

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**

*Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de mestrado, defendida por Simone da Silva Machado e aprovada pela comissão julgadora em 28 de junho de 1995.*



*Profª. Dra. Luzia Koike*

*(presidente da banca)*

**“ Aspectos Moleculares das Frações Neutra e Ácida de Petr6leos da Bacia de Sergipe- Alagoas. Síntese de Biomarcadores Aromáticos Derivados de Ester6is.”**

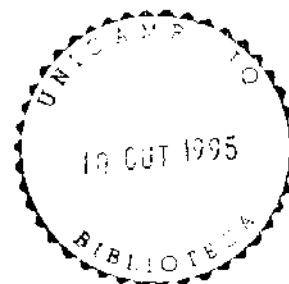
**Simone da Silva Machado**

**Dissertação de Mestrado**

**Orientadora: Profª. Dra. Luzia Koike**



**Campinas, JUNHO 1995.**



Q M.00076751.2

|             |    |
|-------------|----|
| UNICAMP     | IQ |
| RECEBIDO A: |    |
| DATA        |    |
| Nº          |    |
| 25629       |    |
| 433/95      |    |
| DATA        |    |
| 22/04/95    |    |
| Nº CPD      |    |

Machado, Simone da Silva

Aspectos moleculares das frações neutras e ácidas de petróleo da bacia de Sergipe-Alagoas  
T/UNICAMP/M18a

(25629/95)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

M18a Machado, Simone da Silva  
Aspectos moleculares das frações neutras e ácidas de petróleo da bacia de Sergipe-Alagoas: síntese de biomarcadores aromáticos derivados de esteróis / Simone da Silva Machado. -- Campinas. [SP : s.n.], 1995.

Orientador: Luiza Koike.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Petróleo. 2. Biomarcadores. 3. Esteróis. I Koike, Luiza. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Aos meus pais  
Carlos Eduardo e Edí

As minhas irmãs  
Patrícia, Andrea e Ana Cristina

*A você Cláudio...*

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Luzia Koike pela excelente orientação e constante atenção durante o desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

Aos colegas Iris, Arildo, Sandro, Carlos, Sahori e Baraçal pelo apoio e amizade.

À Ilza, Daniela, Giani e Elaine pela colaboração com serviços imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao corpo técnico da PETROBRAS- CENPES- SEGEQ e em especial à Paulo Cesar Gaglianone e Carla Viviane Araújo pelo fornecimento de amostras para análise.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio e bolsa concedidos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa (FAPESP) pelo auxílio concedido.

Ao Prof. Francisco Reis pelo empréstimo de reagentes necessários para conclusão deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química que através de seus conhecimentos, contribuíram para a realização desta Dissertação.

## ÍNDICE GERAL

|   |    |
|---|----|
| 1- Introdução.  |    |
| 1.1- Objetivo.  | 1  |
| 1.2- Levantamento bibliográfico   | 1  |
| 1.2.1- Formação, migração e acumulação do petróleo.   | 1  |
| 1.2.2- Processos de alteração do petróleo.  | 9  |
| 1.2.3- Biomarcadores.   | 10 |
| 1.2.4- Parâmetros de correlações de biomarcadores.  | 17 |
| 1.2.4.1- Parâmetros relacionados aos <i>n</i> - alcanos.  | 18 |
| 1.2.4.2- Parâmetros relacionados aos isoprenóides.  | 19 |
| 1.2.4.3- Parâmetros relacionados aos esteranos e<br>diasteranos.  | 22 |
| 1.2.4.4- Parâmetros relacionados aos esteróis<br>aromatizados.  | 25 |
| 1.2.4.5- Parâmetros relacionados aos terpanos.  | 28 |
| 1.2.5- Fração ácida.  | 34 |
| 2- Sumário Geológico da Bacia Sergipe- Alagoas.   | 36 |
| 3- Amostras.  | 39 |
| 4- Análise dos hidrocarbonetos das frações alifáticas e aromáticas de<br>três óleos e um extrato de rocha geradora da Bacia Sergipe- Alagoas. | 41 |
| 4.1- Análise da fração neutra alifática ( F1, P1).  | 43 |
| 4.2- Análise da fração neutra aromática ( F1, P2).  | 45 |
| 4.3- Parte Experimental   | 46 |
| Análise da fração neutra ( alifática e aromática).  | 46 |
| 4.3.1- Tratamento dos solventes.  | 46 |
| 4.3.2- Tratamento da sílica.  | 47 |
| 4.3.3- Coluna cromatográfica.   | 47 |
| 4.3.4- Cromatografia em camada espessa.   | 48 |
| 4.3.5- Análise por cromatografia gasosa.  | 48 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.6- Análise por cromatografia gasosa acoplada<br>à espectrometria de massas. | 49  |
| 5- Resultados e discussões.   | 50  |
| 5.1- Análise da fração neutra alifática.  | 50  |
| 5.1.1- Terpanos.  | 54  |
| 5.1.1.1- Serquiterpanos bicíclicos.   | 55  |
| 5.1.1.2- Terpanos tricíclicos.  | 62  |
| 5.1.1.3- Terpanos pentacíclicos.  | 68  |
| 5.1.2- Esteranos.   | 80  |
| 5.2- Análise da fração neutra aromática.  | 94  |
| 5.2.1- Esteróis monoaromáticos.   | 94  |
| 5.2.2- Esteróis triaromatizados.  | 105 |
| 6- Conclusão do estudo da fração neutra.  | 115 |
| 7- Análise da fração ácida de três óleos da Bacia Sergipe- Alagoas.             | 118 |
| 7.1- Parte Experimental   | 119 |
| Análise da fração ácida.  | 119 |
| 7.1.1- Preparação da sílica.  | 119 |
| 7.1.2- Coluna cromatográfica.   | 120 |
| 7.1.3- Purificação da fração ácida.   | 120 |
| 7.1.4- Esterificação da fração ácida.   | 121 |
| 7.1.5- Análise por cromatografia gasosa acoplada<br>à espectrometria de massas. | 121 |
| 8- Resultados e discussões.   | 122 |
| 8.1- Ésteres derivados de ácidos lineares.                                      | 122 |
| 8.2- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos.                                   | 126 |
| 8.2.1- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos bicíclicos.                      | 127 |
| 8.2.2- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos tetracíclicos.                   | 131 |
| 8.2.3- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos pentacíclicos.                   | 138 |
| 8.3- Ésteres carboxi esteranos.   | 141 |
| 8.3.1- Ésteres 3-carboxi esteranos saturados e ésteres metílicos                |     |

|  |     |
|--|-----|
| do ácido $\alpha$ ( 3- colestano) acético.   | 141 |
| 8.3.2- Ésteres 3-carboxi esteranos aromatizados no anel C.   | 151 |
| 8.3.3- Ésteres derivados de ácidos colânicos.  | 156 |
| 9- Conclusão do estudo da fração ácida.  | 166 |
| 10- Correlações entre as frações neutra e ácida dos óleos AI-A, AI-B e AI-C.   | 170 |
| 11- Síntese de biomarcadores derivados de esteróis.  | 174 |
| 11.1- Preparação de padrões colesteróis triaromáticos.   | 174 |
| 11.2- Preparação de padrões ergosteróis monoaromáticos.  | 189 |
| 11.3- Parte experimental.  | 195 |
| Preparação de biomarcadores derivados de esteróis.   | 195 |
| 11.3.1- Preparação de 3'- metil- 3'- isoctil- 1,2- ciclopenteno<br>fenantreno e 3'- metil- 3'- isoctil- 1,2- ciclopenteno-<br>4- metil fenantreno. | 195 |
| 11.3.2- Preparação do 5, 7, 9 ergostatrieno.   | 205 |
| 12- Conclusões sobre as sínteses de biomarcadores.   | 207 |
| 13- Conclusões gerais.   | 208 |
| 14- Referências bibliográficas.  | 209 |
| 15- Anexos.  |     |
| Anexo 1.   | 217 |
| Anexo 2.   | 218 |
| Anexo 3.   | 220 |
| Anexo 4.   | 222 |
| Anexo 5.   | 224 |
| Anexo 6.   | 226 |
| Anexo 7.   | 230 |



## ABREVIATURAS

AA: Aminoácidos

AR: Alta resolução

CH: Carbohidratos

CPI: Índice preferencial de carbono

DEPT: Ressonância magnética nuclear de  $C^{13}$  totalmente acoplado com inversão em dois ângulos ( $90^\circ$  e  $180^\circ$ )

F: Fitano

FA: Ácidos fáticos

FID: Detector de ionização de chama

G: Gamacerano

GC: Cromatografia gasosa

GC/MS: Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas

HA: Ácidos húmicos

HC: Hidrocarbonetos

Ik: Índice de Kovat

Ir: Índice de retenção

IR: Infravermelho

L: Lignina

MA: Monoaromático

MO: Matéria Orgânica

P: Pristano

PB: Pico base

RIC: Cromatograma da corrente iônica reconstruída

RMN: Ressonância magnética nuclear

SIM: Monitoramento do íon seletivo

TA: Triaromático

TIC: Cromatograma da corrente iônica total

TLC: Cromatografia em camada delgada

Tm:  $C_{27} 17\alpha(H) 22, 29, 30$ - trisnorhopano

Ts: C<sub>27</sub> 18 $\alpha$ ( H) 22, 29, 30- trisnorneohopano

## ÍNDICE DE ESTRUTURAS

|   |    |
|---|----|
| <u>1</u> - Bacteriohopanotetrol   | 12 |
| <u>2</u> - Esteróis   | 12 |
| <u>3</u> - Clorofila-a  | 13 |
| <u>4</u> - Hopanos  | 12 |
| <u>5</u> - Esteranos  | 12 |
| <u>6</u> - Porfirinas   | 13 |
| <u>7</u> - Pristano   | 13 |
| <u>8</u> - Fitano   | 13 |
| <u>9</u> - 25- norhopano  | 14 |
| <u>10</u> - Diasteranos   | 14 |
| <u>11</u> - Esterano monoaromático ( série m/z 253)                             | 14 |
| <u>12</u> - Esterano triaromático ( série m/z 231)                              | 14 |
| <u>13</u> - $\alpha$ - Tocoferol  | 20 |
| <u>14</u> - C <sub>27</sub> 17 $\alpha$ ( H) 22, 29, 30- trisnorhopano ( Tm)    | 29 |
| <u>15</u> - C <sub>27</sub> 18 $\alpha$ ( H) 22, 29, 30- trisnorneohopano ( Ts) | 29 |
| <u>16</u> - Gamacerano  | 30 |
| <u>17</u> - C <sub>30</sub> , Tetrahymanol                                      | 30 |
| <u>18</u> - 8 $\beta$ (H)- drimano  | 56 |
| <u>19</u> - 8 $\beta$ (H)- homodrimano  | 56 |
| <u>20</u> - Ácido abiético  | 63 |
| <u>21</u> - Terpanos tricíclicos  | 66 |
| <u>22</u> - Metil esteranos   | 87 |
| <u>23</u> - Alquil esteranos  | 87 |
| <u>24</u> - Esterol monoaromático ( série m/z 239)                              | 94 |

|   |     |
|---|-----|
| <b><u>25</u></b> - Esterol monoaromático ( série m/z 267)   | 94  |
| <b><u>26</u></b> - Esterol triaromático ( série m/z 245)  | 105 |
| <b><u>27</u></b> - Esterol triaromático ( série m/z 259)  | 105 |
| <b><u>28</u></b> - Ésteres lineares ( série m/z 74)   | 122 |
| <b><u>29</u></b> - Ésteres terpênicos bicíclicos ( série m/z 109)   | 127 |
| <b><u>30</u></b> - Ésteres terpênicos bicíclicos ( série m/z 181)   | 127 |
| <b><u>31</u></b> - Ésteres terpênicos tetracíclicos ( séries m/z 235 e 249)   | 131 |
| <b><u>32</u></b> - Ésteres terpênicos tetracíclicos ( série m/z 191)  | 131 |
| <b><u>33</u></b> - Ésteres terpênicos pentacíclicos ( série m/z 191)  | 138 |
| <b><u>34</u></b> - Ésteres 3-carboxi esteranos saturados e ésteres metílicos do ácido<br>$\alpha$ ( 3- colestano) acético ( séries m/z 275 e 289) | 142 |
| <b><u>35</u></b> - 5 $\alpha$ (H), 3-carboxi colestano  | 147 |
| <b><u>36</u></b> - 5 $\beta$ (H), 3-carboxi colestano   | 147 |
| <b><u>37</u></b> - Ésteres carboxi esteranos monoaromáticos ( séries m/z 311, 325 e 339)  | 152 |
| <b><u>38</u></b> - Ésteres colânicos saturados ( séries m/z 217 e 231)  | 157 |
| <b><u>39</u></b> - Ésteres colânicos monoaromáticos ( série m/z 253)  | 157 |
| <b><u>40</u></b> - 3, 5- colestadieno   | 175 |
| <b><u>41</u></b> - Colestano diaromático  | 175 |
| <b><u>42</u></b> - 3'-metil - 3'- isocetil- 1, 2- ciclopenteno fenantreno   | 175 |
| <b><u>43</u></b> - 2, 5- colestadieno   | 176 |
| <b><u>44</u></b> - colesterol monoaromático no anel A   | 179 |
| <b><u>45</u></b> - metil colesterol triaromatizado  | 186 |
| <b><u>46</u></b> - 5 $\alpha$ (H)- colestano  | 178 |
| <b><u>47</u></b> - $\alpha$ - metil naftaleno   | 182 |
| <b><u>48</u></b> - $\beta$ - metil naftaleno  | 182 |
| <b><u>49</u></b> - trialquil benzeno  | 182 |
| <b><u>50</u></b> - colestano 3-ol   | 178 |
| <b><u>51</u></b> - ergosterol monoaromático no anel C   | 190 |
| <b><u>52</u></b> - 3, 5, 7 ergostatrieno  | 191 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>53-</b> 5, 7, 9, 22 ergostatetraeno       | 191 |
| <b>54-</b> ergostano monoaromático no anel B | 191 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |     |
|---|-----|
| FIGURA 01: Eventos importantes ligados à evolução da vida na história da Terra.   | 3   |
| FIGURA 02: Ciclo do carbono orgânico.   | 4   |
| FIGURA 03: Processos pelos quais passa a MO após a sedimentação.  | 5   |
| FIGURA 04: Formação do petróleo.  | 7   |
| FIGURA 05: Migração do petróleo.  | 8   |
| FIGURA 06: Coluna estatigráfica da Bacia Sergipe- Alagoas.  | 37  |
| FIGURA 07: Mapa contendo a região aproximada da localização dos poços estudados.  | 40  |
| FIGURA 08: Estrutura do ácido abiético.   | 63  |
| FIGURA 09: Estrutura proposta para os terpanos tricíclicos.   | 66  |
| FIGURA 10: Estruturas propostas para os metil esteranos e alquil esteranos.   | 87  |
| FIGURA 11: Séries de esteróis monoaromáticos encontrados nos óleos.   | 94  |
| FIGURA 12: Séries de esteróis triaromáticos encontrados nos óleos.  | 105 |
| FIGURA 13: Estruturas de ésteres lineares.  | 122 |
| FIGURA 14: Estruturas propostas para ésteres terpânicos bicíclicos  | 127 |
| FIGURA 15: Estruturas propostas para ésteres terpânicos tetracíclicos.  | 131 |
| FIGURA 16: Estruturas propostas para ésteres triterpânicos pentacíclicos.   | 138 |
| FIGURA 17: Estruturas propostas para 3-carboxi esteranos saturados e ésteres metílicos do ácido $\alpha$ ( 3- colestano) acético. | 142 |
| FIGURA 18: Estruturas propostas para 3-carboxi esteróis monoaromáticos.   | 152 |
| FIGURA 19: Estruturas propostas para ésteres derivados de ácidos colânicos.   | 157 |

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

|   |     |
|---|-----|
| ESQUEMA 01: Biomarcadores derivados de hopanóis e esteróis.   | 11  |
| ESQUEMA 02: Biomarcadores derivados da clorofila- a.  | 13  |
| ESQUEMA 03: Formação de pristano e fitano.  | 20  |
| ESQUEMA 04: Origem dos diasteranos.   | 24  |
| ESQUEMA 05: Formação de esteróis triaromáticos.   | 26  |
| ESQUEMA 06: Craqueamento da cadeia lateral de esteranos mono- e triaromáticos provocado pela maturação. | 27  |
| ESQUEMA 07: Origem dos hopanos.   | 28  |
| ESQUEMA 08: Mecanismo de fragmentação dos sesquiterpanos.   | 57  |
| ESQUEMA 09: Mecanismo proposto para fragmentação dos terpanos em geral.                                 | 67  |
| ESQUEMA 10: Origem dos hopanos desmetilados.  | 76  |
| ESQUEMA 11: Origem dos esteranos.   | 81  |
| ESQUEMA 12: Mecanismo proposto para fragmentação dos esteranos.   | 90  |
| ESQUEMA 13: Mecanismo proposto para fragmentação dos esteróis monoaromáticos.                           | 102 |
| ESQUEMA 14: Mecanismo proposto para fragmentação dos esteróis triaromáticos.                            | 111 |
| ESQUEMA 15: Mecanismo proposto para fragmentação de ésteres lineares.                                   | 126 |
| ESQUEMA 16: Origem dos ácidos colânicos.  | 163 |
| ESQUEMA 17: Preparação de padrões colesteróis triaromáticos.  | 175 |
| ESQUEMA 18: Aromatização total do colesterol diaromático.   | 186 |
| ESQUEMA 19: Preparação de padrões ergosteróis monoaromáticos.   | 191 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| TABELA 01: Características das amostras de óleos estudadas.   | 39  |
| TABELA 02: Solventes utilizados no fracionamento dos óleos através de cromatografia líquida em coluna.                    | 44  |
| TABELA 03: Fracionamento cromatográfico.  | 50  |
| TABELA 04: Cromatografia preparativa ( 10% de AgNO <sub>3</sub> em silicagel GF 254).                                     | 51  |
| TABELA 05: Parâmetros calculados.   | 53  |
| TABELA 06: Origem e maturidade.   | 54  |
| TABELA 07: Comparação entre os índices de Kovat calculados e os da literatura em relação aos sesquiterpanos do óleo Al-A. | 60  |
| TABELA 08: Índices de Kovat dos sesquiterpanos bicíclicos.  | 60  |
| TABELA 09: Índices de Kovat dos terpanos tri- e pentacíclicos.  | 72  |
| TABELA 10: Identificação dos terpanos.  | 73  |
| TABELA 11: Índices de Kovat dos terpanos tri- e pentacíclicos desmetilados.   | 79  |
| TABELA 12: Índices de Kovat dos esteranos.  | 84  |
| TABELA 13: Identificação dos esteranos.   | 85  |
| TABELA 14: Índices de Kovat de metil esteranos encontrados no óleo Al-A.  | 89  |
| TABELA 15: Índices de Kovat dos esteróis monoaromáticos no anel C ( série m/z 239).                                       | 96  |
| TABELA 16: Índices de Kovat de esteróis monoaromáticos no anel C ( série m/z 253).  | 98  |
| TABELA 17: Identificação de esteróis monoaromáticos ( série m/z 253).   | 99  |
| TABELA 18: Índices de Kovat metil esteróis monoaromáticos ( série m/z 267).   | 101 |
| TABELA 19: Índices de Kovat de esteróis triaromáticos.  | 107 |
| TABELA 20: Identificação de esteróis triaromáticos ( série m/z 231).  | 108 |
| TABELA 21: Índices de Kovat de esteróis triaromáticos preparados a partir do colesterol.                                  | 114 |

|   |     |
|---|-----|
| TABELA 22: Parâmetros de correlações.   | 115 |
| TABELA 23: Índices de retenção de ésteres lineares.   | 124 |
| TABELA 24: Índices de retenção de ésteres terpânicos bicíclicos.  | 129 |
| TABELA 25: Índices de retenção de ésteres terpânicos tetracíclicos.   | 135 |
| TABELA 26: Índices de retenção de ésteres triterpânicos pentacíclicos.  | 140 |
| TABELA 27: Índices de retenção de 3-carboxi esteranos saturados e de ésteres metílicos do ácido $\alpha$ ( 3- colestano) acético.                   | 145 |
| TABELA 28: Comparação entre índices de retenção dos padrões 3- carboxi colestanos preparados e o índice de retenção do éster presente no óleo Al-B. | 148 |
| TABELA 29: Índices de retenção de ésteres 3-carboxi esteranos monoaromáticos.   | 155 |
| TABELA 30: Índices de retenção de ésteres derivados de ácidos colânicos.  | 162 |
| TABELA 31: Compostos encontrados na fração ácida dos óleos Al-A, Al-B e Al-C.   | 167 |
| TABELA 32: Correlações entre as frações neutra e ácida dos óleos Al- A, Al-B e Al-C.  | 170 |
| TABELA 33: Índices de Kovat dos ergosteróis monoaromáticos.   | 195 |
| TABELA 34: Deslocamentos dos carbonos da molécula de colestadieno.  | 197 |
| TABELA 35: Deslocamentos dos carbonos da molécula de colesterol monoaromático.  | 200 |
| TABELA 36: Deslocamentos dos carbonos da molécula de colesterol diaromático.  | 202 |

## ÍNDICE DE ESPECTROS

|  |     |
|--|-----|
| ESPECTRO 01: Espectro na região do ultravioleta do hexano tratado.                   | 217 |
| ESPECTRO 02: Espectro na região do ultravioleta do hexano comercial.                 | 217 |
| ESPECTRO 03: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-A.               | 218 |
| ESPECTRO 04: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-B.               | 218 |
| ESPECTRO 05: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-C.               | 219 |
| ESPECTRO 06: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-D.               | 219 |
| ESPECTRO 07: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-A.               | 220 |
| ESPECTRO 08: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-B.               | 220 |
| ESPECTRO 09: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-C.               | 221 |
| ESPECTRO 10: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-D.               | 221 |
| ESPECTRO 11: Espectro de massas característico de sesquiterpanos<br>bicíclicos.      | 62  |
| ESPECTRO 12: Espectro de massas característico de terpanos pentacíclicos.            | 75  |
| ESPECTRO 13: Espectro de massas de esteranos regulares ( série m/z 217).             | 91  |
| ESPECTRO 14: Espectro de massas de metil esteranos ( série m/z 231).                 | 92  |
| ESPECTRO 15: Espectro de massas de dimetil ou etil esteranos ( série<br>m/z 245).    | 92  |
| ESPECTRO 16: Espectro de massas de trimetil ou propil esteranos<br>( série m/z 259). | 93  |
| ESPECTRO 17: Espectro de massas de esteróis monoaromáticos<br>( série m/z 239).      | 103 |
| ESPECTRO 18: Espectro de massas de esteróis monoaromáticos<br>( série m/z 253).      | 103 |
| ESPECTRO 19: Espectro de massas de esteróis monoaromáticos<br>(série m/z 267).       | 104 |
| ESPECTRO 20: Espectro de massas de esteróis triaromáticos ( série<br>m/z 231).       | 109 |



|   |     |
|---|-----|
| ESPECTRO 21: Espectro de massas de esteróis triaromáticos ( série m/z 245).   | 109 |
| ESPECTRO 22: Espectro de massas de esteróis triaromáticos ( série m/z 259).   | 109 |
| ESPECTRO 23: Espectro na região do infravermelho dos ésteres de Al-A.   | 222 |
| ESPECTRO 24: Espectro na região do infravermelho dos ésteres de Al-B.   | 222 |
| ESPECTRO 25: Espectro na região do infravermelho dos ésteres de Al-C.   | 223 |
| ESPECTRO 26: Espectro de massas característico de ésteres lineares.   | 125 |
| ESPECTRO 27: Espectro de massas característico de ésteres terpânicos bicíclicos ( série m/z 109).                               | 130 |
| ESPECTRO 28: Espectro de massas característico de ésteres terpânicos bicíclicos ( série m/z 181).                               | 130 |
| ESPECTRO 29: Espectro de massas de ésteres terpânicos tetracíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).                              | 136 |
| ESPECTRO 30: Espectro de massas de ésteres terpânicos tetracíclicos do óleo Al-C ( série m/z 235).                              | 136 |
| ESPECTRO 31: Espectro de massas de ésteres terpânicos tetracíclicos do óleo Al-B ( série m/z 249).                              | 137 |
| ESPECTRO 32: Espectro de massas característico de ésteres triterpânicos pentacíclicos do óleo Al-A.                             | 140 |
| ESPECTRO 33: Espectro de massas característico de 3- carboxi esteranos ( série m/z 275).  | 146 |
| ESPECTRO 34: Espectro de massas característico de ésteres metílicos do ácido $\alpha$ ( 3- colestano) acético ( série m/z 289). | 147 |
| ESPECTRO 35: Espectro de massas do éster $5\alpha(H)$ , 3- carboxi esterano preparado por um colega do nosso grupo de pesquisa. | 150 |
| ESPECTRO 36: Espectro de massas do éster $5\beta(H)$ , 3- carboxi esterano preparado por um colega do nosso grupo de pesquisa.  | 150 |
| ESPECTRO 37: Espectro de massas característico de carboxi esteróis monoaromáticos no anel C.                                    | 156 |

|   |     |
|---|-----|
| ESPECTRO 38: Espectro de massas de ésteres derivados de ácidos colânicos<br>( série m/z 217).             | 164 |
| ESPECTRO 39: Espectro de massas de ésteres derivados de ácidos colânicos<br>( série m/z 231).             | 165 |
| ESPECTRO 40: Espectro de massas de ésteres derivados de ácidos colânicos<br>( série m/z 253).             | 165 |
| ESPECTRO 41: Espectro de massas do colestadieno.  | 177 |
| ESPECTRO 42: Espectro na região do infravermelho do colesterol.   | 224 |
| ESPECTRO 43: Espectro na região do infravermelho do colestadieno.   | 224 |
| ESPECTRO 44: Espectro RMN <sup>13</sup> C do colestadieno.  | 225 |
| ESPECTRO 45: DEPT do colestadieno.  | 225 |
| ESPECTRO 46: Espectro de massas do colesterol monoaromático no anel A.                                    | 180 |
| ESPECTRO 47: Espectro na região do infravermelho do produto de reação<br>de diaromatização do colesterol. | 226 |
| ESPECTRO 48: Espectro RMN <sup>1</sup> H do colesterol monoaromático no anel A.                           | 226 |
| ESPECTRO 49: Espectro RMN <sup>13</sup> C do colesterol monoaromático no anel A.                          | 227 |
| ESPECTRO 50: DEPT do colesterol monoaromático no anel A.  | 227 |
| ESPECTRO 51: Espectro de massas do colesterol diaromático nos anéis A e B.                                | 184 |
| ESPECTRO 52: Espectro RMN <sup>1</sup> H do colesterol diaromático nos anéis A e B.                       | 228 |
| ESPECTRO 53: Espectro RMN <sup>13</sup> C do colesterol diaromático nos anéis A e B.                      | 228 |
| ESPECTRO 54: DEPT do colesterol diaromático nos anéis A e B.  | 229 |
| ESPECTRO 55: Espectro de massas do colesterol triaromático.   | 187 |
| ESPECTRO 56: Espectro de massas do metil colesterol triaromático.   | 188 |
| ESPECTRO 57: Espectro de massas do 17β(CH <sub>3</sub> )- 8, 11, 13- colestatrieno.                       | 189 |
| ESPECTRO 58: Espectro de massas do 17α(CH <sub>3</sub> )- 8, 11, 13- colestatrieno.                       | 189 |
| ESPECTRO 59: Espectro de massas do 3, 5, 7 ergostatrieno.   | 192 |
| ESPECTRO 60: Espectro de massas do 5, 7, 9, 22 ergostatetraeno.   | 193 |
| ESPECTRO 61: Espectro de massas do 5, 7, 9 ergostatrieno.   | 194 |
| ESPECTRO 62: Espectro na região do infravermelho do produto da<br>monoaromatização do ergosterol.         | 230 |

## ÍNDICE DE CROMATOGRAMAS

|  |    |
|--|----|
| CROMATOGRAMA 01: Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides de Al-A.                              | 52 |
| CROMATOGRAMA 02: Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides de Al-B.                              | 52 |
| CROMATOGRAMA 03: Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides de Al-C.                              | 52 |
| CROMATOGRAMA 04: Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides de Al-D.                              | 52 |
| CROMATOGRAMA 05: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do óleo Al-A ( série m/z 123).         | 58 |
| CROMATOGRAMA 06: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do óleo Al-B ( série m/z 123).         | 58 |
| CROMATOGRAMA 07: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do óleo Al-C ( série m/z 123).         | 59 |
| CROMATOGRAMA 08: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do óleo Al-D ( série m/z 123).         | 59 |
| CROMATOGRAMA 9a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).   | 64 |
| CROMATOGRAMA 10a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo Al-B ( série m/z 191).  | 64 |
| CROMATOGRAMA 11a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo Al-C ( série m/z 191).  | 65 |
| CROMATOGRAMA 12a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo Al-D ( série m/z 191).  | 65 |
| CROMATOGRAMA 9b: Cromatograma em SIM do terpanos pentacíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).  | 68 |
| CROMATOGRAMA 10b: Cromatograma em SIM do terpanos pentacíclicos do óleo Al-B ( série m/z 191). | 69 |
| CROMATOGRAMA 11b: Cromatograma em SIM do terpanos pentacíclicos do óleo Al-C ( série m/z 191). | 69 |
| CROMATOGRAMA 12b: Cromatograma em SIM do terpanos pentacíclicos do óleo Al-D série m/z 191.    | 70 |

|   |     |
|---|-----|
| CROMATOGRAMA 13: Cromatograma em SIM dos terpanos pentacíclicos desmetilados do óleo Al-A ( série m/z 177). | 77  |
| CROMATOGRAMA 14: Cromatograma em SIM dos terpanos pentacíclicos desmetilados do óleo Al-B ( série m/z 177). | 78  |
| CROMATOGRAMA 15: Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo Al-A ( série m/z 217).                           | 82  |
| CROMATOGRAMA 16: Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo Al-B ( série m/z 217).                           | 82  |
| CROMATOGRAMA 17: Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo Al-C ( série m/z 217).                           | 83  |
| CROMATOGRAMA 18: Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo Al-D ( série m/z 217).                           | 83  |
| CROMATOGRAMA 19: Cromatograma em SIM dos diasteranos do óleo Al-A ( série m/z 218).                         | 86  |
| CROMATOGRAMA 20: Cromatograma em SIM de metil esteranos do óleo Al-A ( série m/z 231).                      | 88  |
| CROMATOGRAMA 21: Cromatograma em SIM de dimetil ou etil esteranos do óleo Al-A ( série m/z 245).            | 88  |
| CROMATOGRAMA 22: Cromatograma em SIM de trimetil ou propil esteranos do óleo Al-A ( série m/z 259).         | 89  |
| CROMATOGRAMA 23: Cromatograma em SIM de esteróis monoaromáticos do óleo Al-A ( série m/z 239).              | 95  |
| CROMATOGRAMA 24: Cromatograma em SIM de esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 239).              | 95  |
| CROMATOGRAMA 25: Cromatograma em SIM de esteróis monoaromáticos do óleo Al-A ( série m/z 253).              | 97  |
| CROMATOGRAMA 26: Cromatograma em SIM de esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 253).              | 98  |
| CROMATOGRAMA 27: Cromatograma em SIM de metil esteróis monoaromáticos do óleo Al-A ( série m/z 267).        | 100 |

|   |     |
|---|-----|
| CROMATOGRAMA 28: Cromatograma em SIM de metil esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 267).          | 100 |
| CROMATOGRAMA 29: Cromatograma em SIM de esteróis triaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 231).                 | 106 |
| CROMATOGRAMA 30: Cromatograma em SIM de esteróis triaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 245).                 | 106 |
| CROMATOGRAMA 31: Cromatograma em SIM de esteróis triaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 259).                 | 107 |
| CROMATOGRAMA 32: Cromatograma em SIM do padrão colesterol triaromático ( monitoramento do ion m/z 231).       | 112 |
| CROMATOGRAMA 33: Cromatograma em SIM do padrão colesterol triaromático ( monitoramento do ion m/z 344).       | 112 |
| CROMATOGRAMA 34: Cromatograma em SIM do padrão metil colesterol triaromático ( monitoramento do ion m/z 245). | 113 |
| CROMATOGRAMA 35: Cromatograma em SIM do padrão metil colesterol triaromático ( monitoramento do ion m/z 358). | 113 |
| CROMATOGRAMA 36: Coinjeção do padrão metil colesterol triaromático com o óleo Al-B.                           | 114 |
| CROMATOGRAMA 37: Cromatograma em SIM de ésteres lineares do óleo Al-A ( série m/z 74).                        | 123 |
| CROMATOGRAMA 38: Cromatograma em SIM de ésteres lineares do óleo Al-C ( série m/z 74).                        | 123 |
| CROMATOGRAMA 39: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos bicíclicos do óleo Al-C ( série m/z 109).          | 128 |
| CROMATOGRAMA 40: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos bicíclicos do óleo Al-C ( série m/z 181).          | 128 |
| CROMATOGRAMA 41: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-B ( série m/z 235).       | 132 |
| CROMATOGRAMA 42: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-C ( série m/z 249).       | 132 |

|  |     |
|--|-----|
| CROMATOGRAMA 43: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).                            | 133 |
| CROMATOGRAMA 44: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-B ( série m/z 191).                            | 133 |
| CROMATOGRAMA 45: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-C ( série m/z 191).                            | 134 |
| CROMATOGRAMA 46: Cromatograma em SIM de ésteres triterpênicos pentacíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).                         | 139 |
| CROMATOGRAMA 47: Cromatograma em SIM de ésteres triterpênicos pentacíclicos do óleo Al-B ( série m/z 191).                         | 139 |
| CROMATOGRAMA 48: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteranos do óleo Al-A ( série m/z 275).   | 143 |
| CROMATOGRAMA 49: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteranos do óleo Al-B ( série m/z 275).   | 143 |
| CROMATOGRAMA 50: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteranos do óleo Al-C ( série m/z 275).   | 144 |
| CROMATOGRAMA 51: Cromatograma em SIM de ésteres metílicos do ácido $\alpha$ ( 3- colestano) acético do óleo Al-A ( série m/z 289). | 144 |
| CROMATOGRAMA 52: Cromatograma em SIM de ésteres metílicos do ácido $\alpha$ ( 3- colestano) acético do óleo Al-A ( série m/z 289). | 145 |
| CROMATOGRAMA 53: Cromatograma em SIM do padrão $5\alpha(H)$ , 3-carboxi esterano ( monitoramento do ion m/z 275).                  | 149 |
| CROMATOGRAMA 54: Cromatograma em SIM do padrão $5\alpha(H)$ , 3-carboxi colestano ( monitoramento do ion m/z 430).                 | 149 |
| CROMATOGRAMA 55: Cromatograma em SIM do padrão $5\beta(H)$ , 3-carboxi colestano ( monitoramento do ion m/z 275).                  | 149 |
| CROMATOGRAMA 56: Cromatograma em SIM do padrão $5\beta(H)$ , 3-carboxi colestano ( monitoramento do ion m/z 430).                  | 149 |
| CROMATOGRAMA 57: Coinjeção do padrão $5\beta(H)$ , 3- carboxi colestano com o óleo Al-A.   | 151 |

|  |     |
|--|-----|
| CROMATOGRAMA 58: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 311).     | 153 |
| CROMATOGRAMA 59: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteróis monoaromáticos do óleo Al-A ( série m/z 325).     | 153 |
| CROMATOGRAMA 60: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 325).     | 154 |
| CROMATOGRAMA 61: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 339).     | 154 |
| CROMATOGRAMA 62: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-A ( série m/z 217). | 158 |
| CROMATOGRAMA 63: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-B ( série m/z 217). | 158 |
| CROMATOGRAMA 64: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-C ( série m/z 217). | 159 |
| CROMATOGRAMA 65: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-A ( série m/z 231). | 159 |
| CROMATOGRAMA 66: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-B ( série m/z 231). | 160 |
| CROMATOGRAMA 67: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-C ( série m/z 231). | 160 |
| CROMATOGRAMA 68: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-A ( série m/z 253). | 161 |
| CROMATOGRAMA 69: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-B ( série m/z 253). | 161 |
| CROMATOGRAMA 70: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-C ( série m/z 253). | 162 |
| CROMATOGRAMA 71: Injeção do colestadieno em GC/MS.   | 176 |
| CROMATOGRAMA 72: Injeção do colesterol monoaromático no anel A em GC/MS.                                     | 180 |

|  |     |
|--|-----|
| CROMATOGRAMA 73: Injeção do colesterol diaromático nos anéis A e B em GC/MS. | 183 |
| CROMATOGRAMA 74: Injeção do colesterol triaromático em GC/MS.                | 187 |
| CROMATOGRAMA 75: Injeção do metil colesterol triaromático em GC/MS.          | 188 |
| CROMATOGRAMA 76: Injeção do 3, 5, 7 ergostatrieno em GC/MS.                  | 192 |
| CROMATOGRAMA 77: Injeção do 5, 7, 9, 22 ergostatetraeno em GC/MS.            | 193 |
| CROMATOGRAMA 78: Injeção do 5, 7, 9 ergostatrieno em GC/MS.                  | 194 |

## ÍNDICE DE QUADROS

|   |     |
|---|-----|
| QUADRO 01: Biomarcadores derivados de hopanos e esteranos regulares e biomarcadores aromáticos.         | 14  |
| QUADRO 02: Diferenças na estrutura de Tm em relação a Ts.   | 29  |
| QUADRO 03: Estruturas do gamacerano e do tetrahymanol.  | 30  |
| QUADRO 04: Estruturas propostas para sesquiterpanos bicíclicos.   | 56  |
| QUADRO 05: Estruturas dos compostos encontrados nas frações neutra e ácida dos óleos Al-A, Al-B e Al-C. | 172 |



Autores: Simone da Silva Machado ( orientada)

Luzia Koike ( orientadora)

Endereço: IQ-Unicamp. CP 6154- CEP 13083-970- FAX- ( 0192)-3805- Campinas-SP.

## RESUMO

Este trabalho consiste no estudo de duas amostras de óleos de origem marinho- evaporítico, uma amostra de óleo do tipo lacustre- salino, e um extrato orgânico de rocha geradora depositado em ambiente lacustre- salino. Todas estas amostras pertencem à Bacia Sergipe- Alagoas.

O estudo dos óleos foi feito utilizando a técnica de Cromatografia gasosa/ Espectrometria de massas ( GC/ MS), incluindo padrões sintetizados em nosso laboratório.

Os óleos foram estudados dividindo-os em duas frações principais: a fração neutra ( hidrocarbonetos) e a fração ácida. Na fração neutra foram identificados importantes classes de compostos que não tinham sido estudadas até então, tais como, sesquiterpanos bicíclicos, esteranos mono- e triaromatizados, alquil esteranos e alquil esteranos monoaromatizados. A fração ácida destes óleos nunca tinha sido objeto de estudo, e nesta foram analisadas várias classes de compostos que foram comparados com a fração neutra. A fração ácida de petróleo não biodegradado apresenta biomarcadores característicos de matéria orgânica depositada em ambiente lacustre salino.

Os padrões sintetizados, esteranos mono-, di- e triaromatizados, foram identificados através de espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e outros métodos físicos usuais de análise e a seguir foram analisados nas amostras de óleos.

Authors: Simone da Silva Machado ( author)

Luzia Koike ( advisor)

Address: IQ-Unicamp- CP: 6245- CEP 13083-970- FAX: ( 0192)-393805- Campinas- SP.

## ABSTRACT

This thesis presents the study of two oil samples derived from marine-evaporitic source rocks, a sample of the saline- lacustrine type oil and one source rocks organic extract of saline-lacustrine depositional environment. All samples are from the Sergipe-Alagoas Basin.

The crude oils were studied by the GC/MS technique using synthetic biomarker standards synthesized in our laboratory.

The oils were separated into two main fractions: the neutral ( hydrocarbon) and acidic fractions. Some important classes of compounds were identified in the neutral fractions such as, bicyclic sesquiterpanes, mono and triaromatized steranes, alkyl steranes and monoaromatized alkyl steranes. With in the acidic fractions, which has not been previously studied, different classes of compounds which were identified and compared to those of the neutral fraction. The acidic components of non biodegraded petroleum contained biomarkers typical of lacustrine saline source rocks.

The synthetic sterane biomarkers, steranes 1-, 3-, 5- cholestatriene ( monoaromatic cholestane in ring A) and 1-, 3-, 5-, 6-, 8-, 13- cholestaheptaene ( diaromatic cholestane in rings A/B) and the biomarkers in the oil samples were identified by <sup>13</sup>C NMR and other usual physical methods.

# 1- INTRODUÇÃO

## 1.1- Objetivo.

Este trabalho tem como objetivo a análise por GC e GC/MS das frações neutra, aromática e ácida de três óleos ( AI-A, AI-B e AI-C) e um extrato orgânico de rocha geradora ( AI-D) da Bacia Sergipe- Alagoas. As frações aromática e ácida destes óleos se constituem em um estudo novo e cujos resultados são promissores a contribuir com as informações sobre exploração de óleos. Faz parte deste estudo a preparação de biomarcadores aromáticos derivados de esteranos, para serem utilizados como padrões em análise por GC/MS.

## 1.2- Levantamento bibliográfico.

### 1.2.1- Formação, migração e acumulação do petróleo.

Os pré-requisitos necessários para existência de rocha geradora de petróleo são quantidade, qualidade da matéria orgânica ( MO) e maturação adequada, juntamente com os processos de produção, acumulação e preservação da matéria orgânica não degradada. A MO é constituída de moléculas orgânicas na forma monomérica ou polimérica derivada direta ou indiretamente dos organismos vivos. Inicialmente a MO é sintetizada por organismos vivos e então depositada e preservada em sedimentos. A matéria orgânica ou biomassa tem como principais contribuintes para sua formação as plantas superiores, as bactérias ( aeróbicas e anaeróbicas), o fitoplâncton e o zooplâncton ( especialmente as algas). Dependendo de eventos geológicos pós- deposicionais, a subsidência pode tornar a MO madura e esta pode ser transformada em petróleo [ 1]. Um sumário de eventos geológicos que são considerados importantes na formação da MO está apresentado na FIGURA 01.

O processo básico para produção da MO é a fotossíntese. O processo fotossintético resumidamente é a produção da glucose e oxigênio a partir da água e CO<sub>2</sub>.

Utilizando a glucose, organismos autotróficos podem sintetizar os polissacarídeos como por exemplo celulose, amido, etc... que são constituintes necessários para a formação da biomassa [ 1].

Para sistematizar a formação da MO normalmente se usa o ciclo do carbono orgânico na natureza ( FIGURA 02). Nesta figura, o ciclo I possui meia-vida de dias até 10 anos. O ciclo II é o que mais nos interessa, pois inclui a formação do petróleo. Nota-se que a matéria orgânica se deposita nos sedimentos e fica sujeita a aumento de temperatura e pressão com o soterramento até a transformação em petróleo [ 1].

O tipo de biomassa depositada e incorporada nos sedimentos depende da associação natural dos vários grupos de organismos presentes no ambiente deposicional. Do ponto de vista da formação do petróleo, os ambientes mais propícios a produção, deposição e preservação da matéria orgânica são ambientes lacustres e marinhos [ 2].

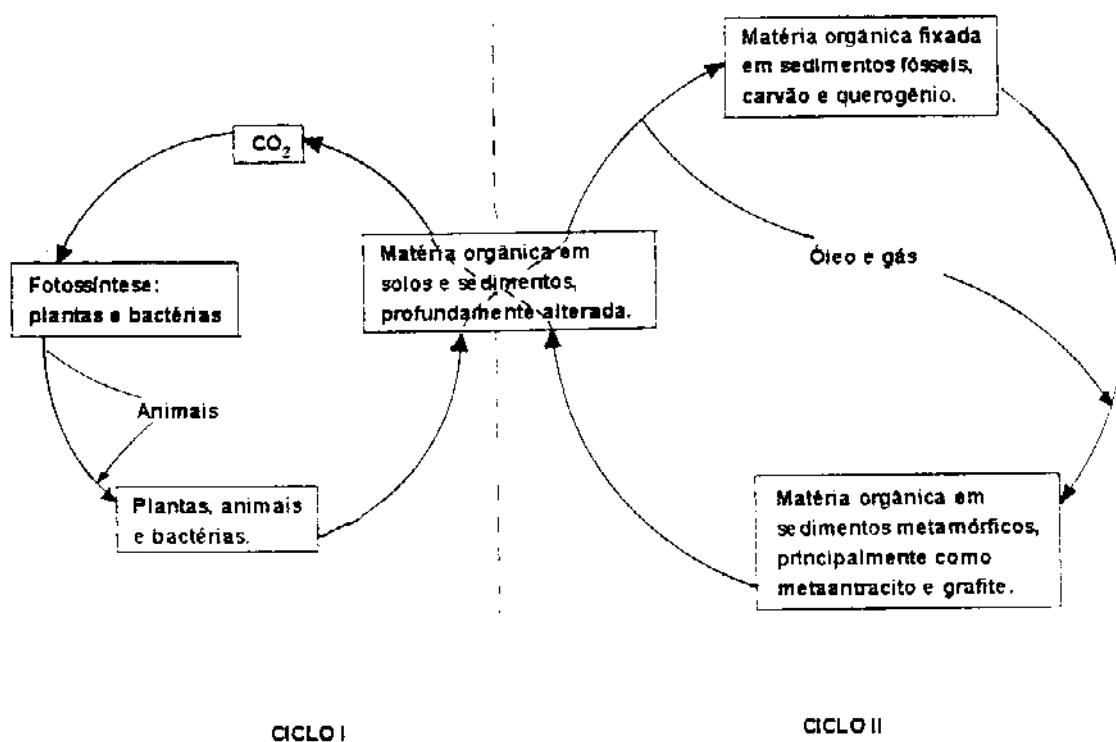
Todos os organismos presentes em lagos, mares e continentes, basicamente são compostos dos mesmos constituintes químicos, tais como, lipídeos, proteínas, carboidratos e ligninas ( encontradas principalmente em plantas superiores). Existem porém, diferenças fundamentais destes constituintes dependendo do ambiente deposicional de origem, como por exemplo em ambientes marinhos há deposição de matéria orgânica proveniente do fitoplâncton e zooplâncton e em ambientes continentais há deposição da MO proveniente de plantas e animais continentais. Uma vez depositada, a matéria orgânica é submetida a três fases principais de evolução: diagênese, catagênese e metagênese [ 2].

FIGURA 01: Eventos importantes ligados à evolução da vida na história da Terra.

| Tempo em milhões de anos | Era Geologica  | Eventos importantes durante a historia da Terra          |  |
|--------------------------|--|--|--|
| -66,4                    | Cenozoico  | Mamíferos  | AUMENTO<br>ATMOSFERICO<br>O <sub>2</sub> |
| -245                     | Mesozoico  | Plantas  |  |
| -578                     | Paleozoico   | Vertebrados  |  |
| -1000                    | P<br>R<br>O<br>T<br>E<br>R<br>O<br>Z<br>O<br>I<br>C<br>O | Metazoa  | AUMENTO<br>ATMOSFERICO<br>O <sub>2</sub> |
| -1500                    |  |  |  |
| -2000                    | M<br>E<br>D<br>I<br>O                                    | Fotossíntese   | AUMENTO<br>ATMOSFERICO<br>O <sub>2</sub> |
| -2500                    |  |  |  |
| -3000                    | E<br>O   | Bactéria e alga primitiva<br>Evolução química abiológica | AUMENTO<br>ATMOSFERICO<br>O <sub>2</sub> |
| -3500                    |  |  |  |
| -4000                    | E<br>O   | Grande quantidade de água na superfície da Terra         | AUMENTO<br>ATMOSFERICO<br>O <sub>2</sub> |
| -4500                    |  |  |  |
| -5000                    |  | Origem da Terra  | AUMENTO<br>ATMOSFERICO<br>O <sub>2</sub> |

modificado da referência [ 1].

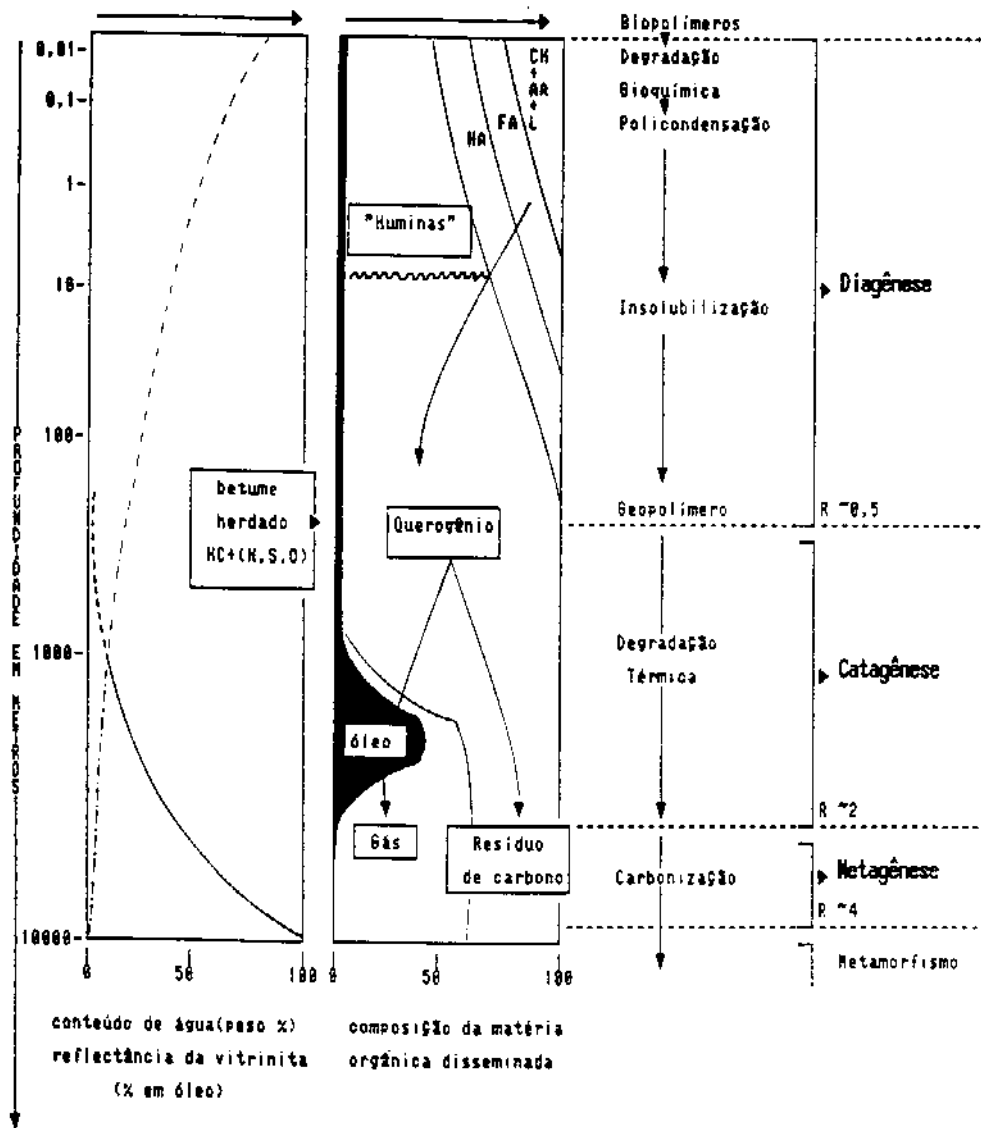
FIGURA 02: Ciclo do carbono orgânico.



modificado da referência [ 1].

A diagênese começa em sedimentos depositados recentemente ( FIGURA 03) onde a atividade microbiana é um dos principais agentes de transformação e podem ocorrer rearranjos químicos tais como: policondensação e insolubilização até o final desta fase, onde a MO encontra-se na forma querogênio [ 2].

FIGURA 03: Processos pelos quais passa a MO após a sedimentação.



modificado da referência [ 1].

Após a **diagênese**, com maior soterramento, ocorre um aumento na temperatura em bacias sedimentares. Nesta fase, denominada **catagênese**, a degradação térmica do querogênio é responsável pela geração da maioria dos hidrocarbonetos, ou seja, óleo e gás [ 2].

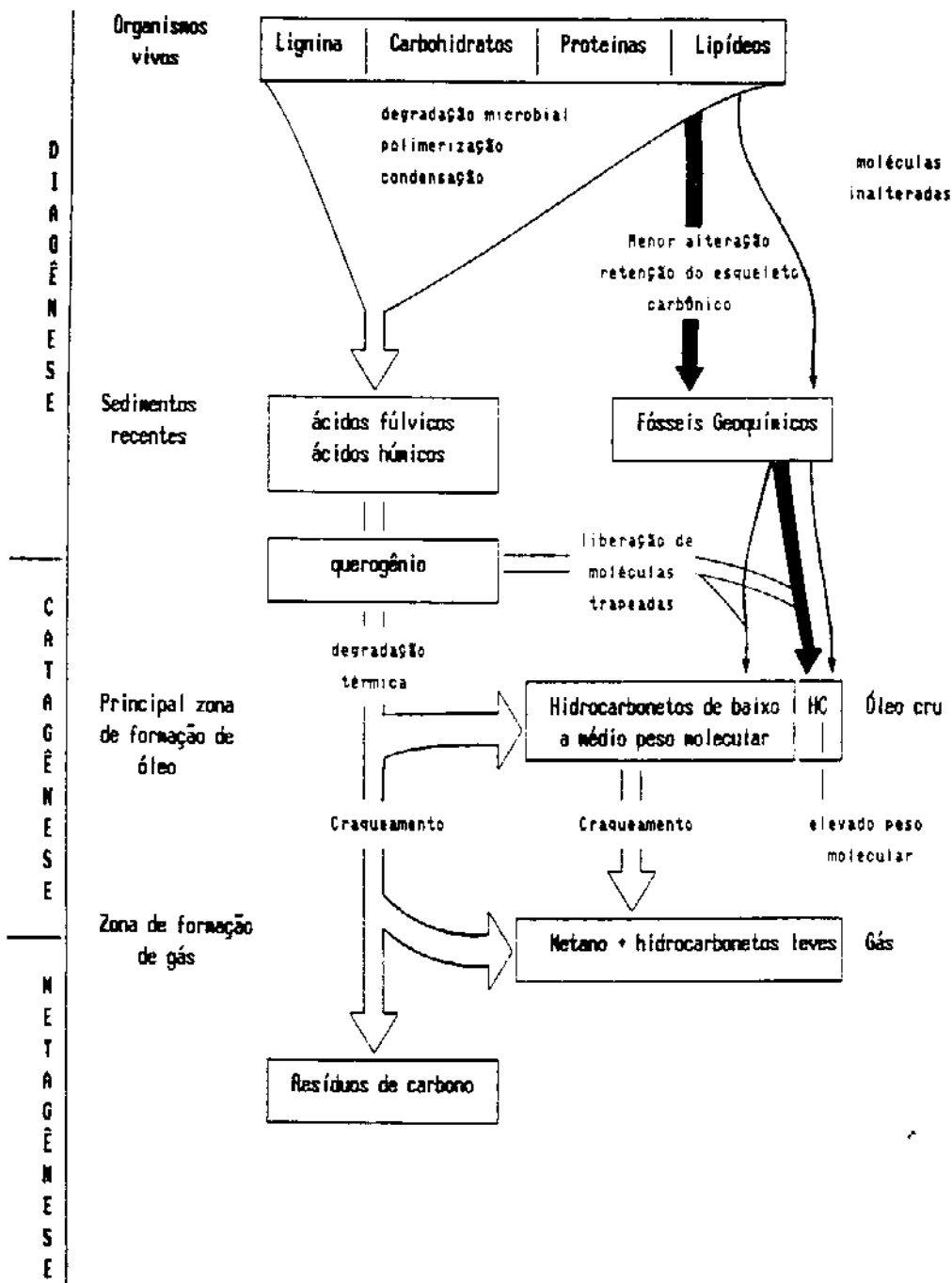
A fase de **metagênese** só é atingida a grandes profundidades. E neste último estágio de evolução, começa o processo de carbonização [ 1].

Desse modo, vimos que o melhor período de formação de óleo é durante a **catagênese** ( FIGURA 04) [ 1].

A geração do petróleo causa um aumento de pressão na rocha geradora, levando a expulsão para rochas mais porosas e permeáveis ( migração primária). Nas rochas carreadoras o petróleo migra devido a sua menor densidade em relação a água que preenche os poros, até ser trapeado por uma rocha capeadora ( migração secundária) FIGURA 05 (A e B). Estas rochas para onde os óleos migram são rochas permoporosas que se caracterizam pela forma convexa de sua parte superior, em combinação com uma rocha reservatório porosa, que tem, acima, uma rocha relativamente impermeável, denominada rocha capeadora [ 2].

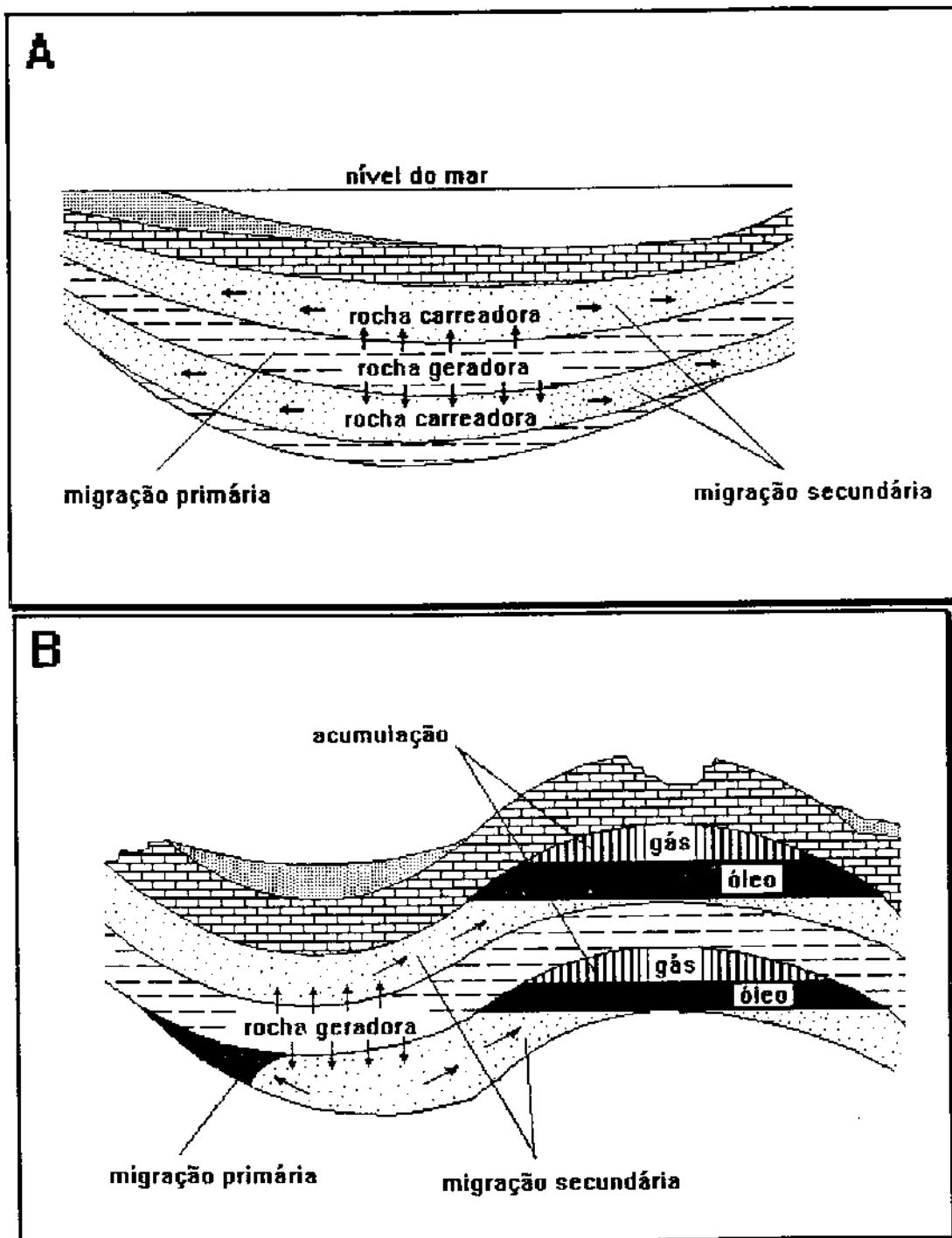


FIGURA 04: Formação do petróleo.



modificado da referência [ 1].

FIGURA 05: Migração do petróleo.



### 1.2.2- Processos de alteração do petróleo.

A composição química do petróleo pode ser modificada após a acumulação no reservatório. Óleos crus tendem sofrer modificações que alteram o valor econômico e mascarando os estudos de correlação. Entre os mais importantes processos de alteração estão maturação térmica, desasfaltização e degradação [ 2].

A desasfaltização é a precipitação de asfaltenos provenientes do óleo cru devido a dissolução de grandes quantidades de hidrocarbonetos gasosos no óleo e/ou outros hidrocarbonetos leves [ 2].

A maturação térmica ocorre quando o óleo depositado sofre ação de aumento da temperatura. Este fenômeno associado ao tempo de residência nesta temperatura, torna o óleo mais leve devido às quebras dos compostos pesados a mais leves e gases [ 2].

A biodegradação é a alteração seletiva de determinados tipos de hidrocarbonetos por bactérias presentes no reservatório. Águas meteóricas arrastam certos microrganismos ao reservatório junto com  $O_2$  (g) e nutrientes. A remoção seletiva dos hidrocarbonetos por bactérias parece ocorrer na seguinte sequência: n-alcenos, isoprenóides, alcenos de baixo número de anéis e aromáticos. A biodegradação pode alterar a matéria orgânica original, e muitos pesquisadores consideram que a bactéria aeróbica é o principal agente de degradação do petróleo na subsuperfície. Bactérias anaeróbicas, assim como as redutoras de sulfato, podem oxidar hidrocarbonetos, mas provavelmente são muito mais lentas do que as aeróbicas. Bactérias anaeróbicas aparentemente requerem as aeróbicas para iniciar a degradação do petróleo [ 3]. Bactérias aeróbicas podem biodegradar óleos somente se várias condições são satisfeitas: acesso à superfície com contribuição de águas contendo oxigênio; temperaturas não maiores do que 65 à 80°C; como também o óleo deve ser livre de  $H_2S$ , o qual elimina a bactéria. Lavagem por águas meteóricas frequentemente acompanha a biodegradação do petróleo e resulta em uma perda seletiva de hidrocarbonetos especialmente benzeno, tolueno e outros aromáticos mais solúveis. Essa perda resulta em um aumento de compostos com enxofre, nitrogênio e oxigênio ( compostos-NSO), aumentando os asfaltenos [ 4].

### 1.2.3- Biomarcadores.

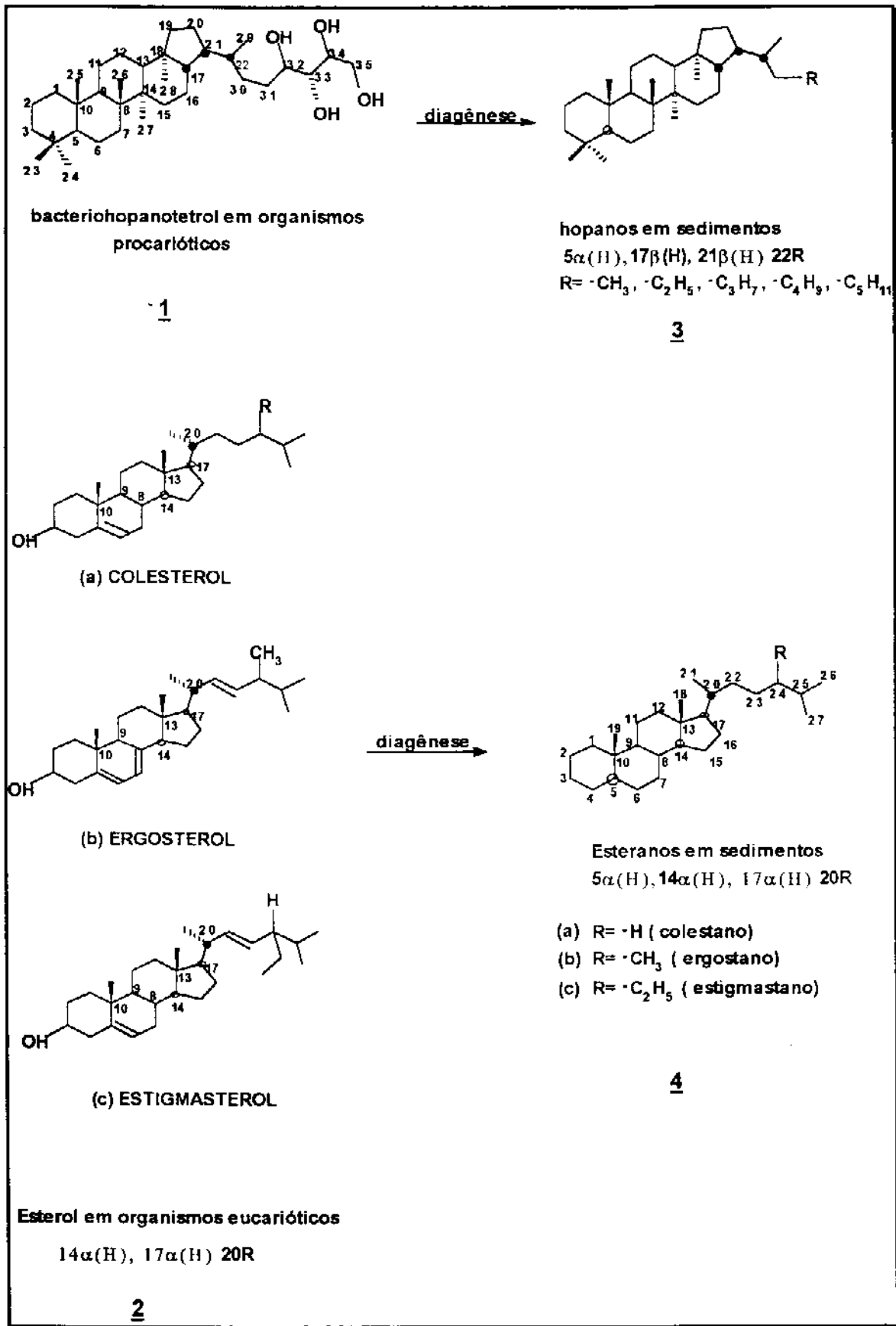
Material biogênico em rochas sedimentares é continuamente alterado através de processos diagenéticos e convertido em misturas complexas de grande número de compostos químicos. Alguns desses compostos possuem relação direta com compostos que ocorrem em organismos vivos a partir dos quais o óleo foi gerado. Como resultado, estes compostos são capazes de transmitir informações específicas a respeito da origem da matéria orgânica sedimentar e de sua evolução térmica. Estes compostos são chamados de biomarcadores ou fósseis geoquímicos ( FIGURA 04).

A correta elucidação estrutural dos biomarcadores de ambientes geológicos pode dar informações úteis sobre a origem e processos de alteração da matéria orgânica e óleos crus. Um exemplo é o esqueleto esteroidal que suporta vários caminhos de degradação durante a sedimentação. Mudanças adicionais ocorrem durante a maturação devido ao efeito catalítico de argilas minerais [ 4].

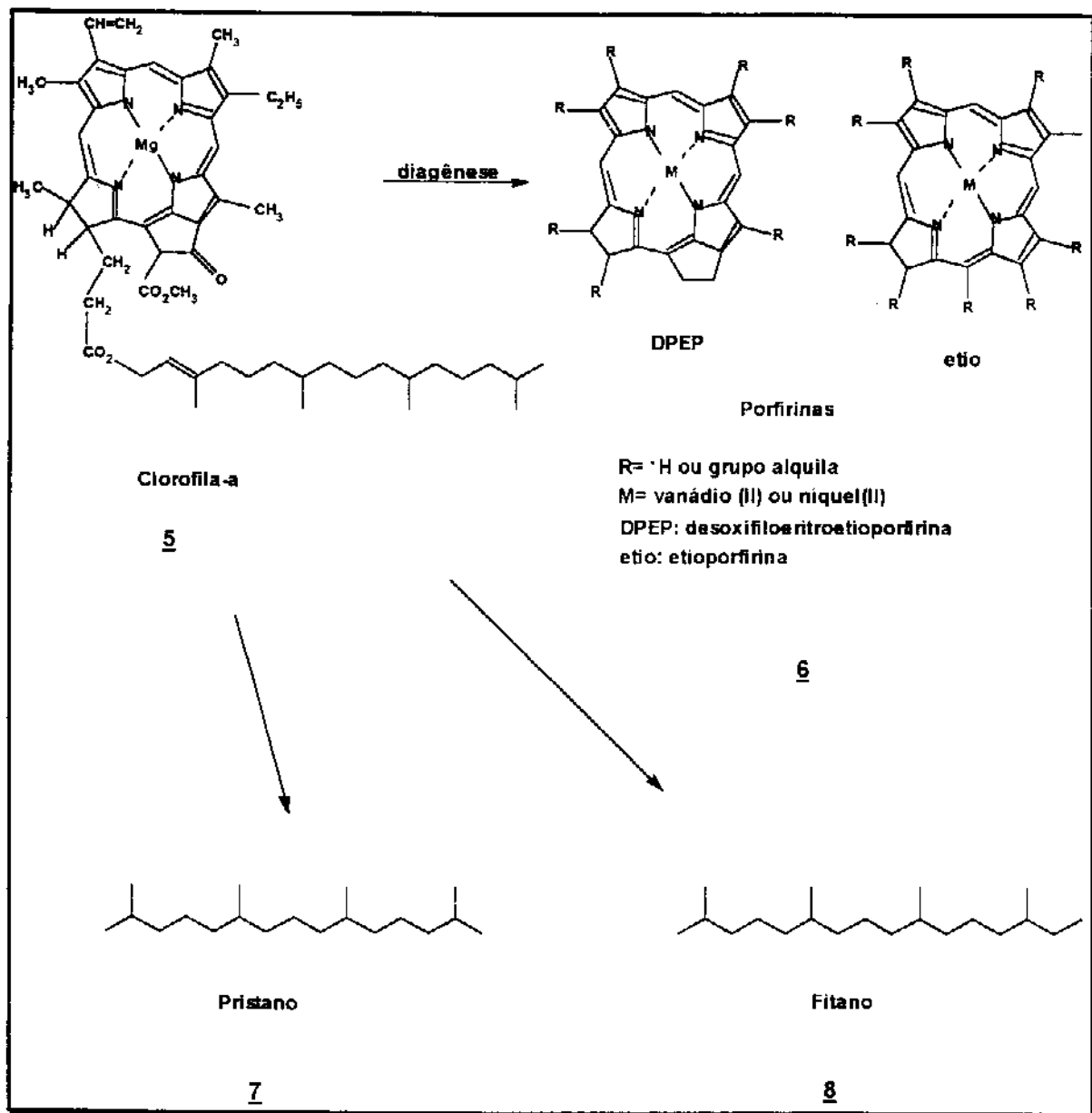
Durante a catagênese, biomarcadores sofrem mudanças estruturais que podem ser usadas para definir a extensão do aquecimento de seus sedimentos ou óleos migrados. Em temperaturas de aproximadamente 150-200°C, moléculas orgânicas são craqueadas na fase evolutiva chamada de metagênese. Os biomarcadores têm suas concentrações severamente reduzida ou zerada devido a sua instabilidade mediante estas condições [ 4].

Embora os biomarcadores sejam componentes traços em petróleos, eles geralmente representam os compostos de estruturas definidas em muitos estudos. O bacteriohopanotetrol **1** ( um hopanóide), colesterol **2a** ( um esteróide), e clorofila **5** ( um pigmento tetrapirrol) são três exemplos de compostos complexos presentes em organismos vivos que são transformados durante a diagênese originando biomarcadores amplamente utilizados nas análises do petróleo. Entre outros compostos, o bacteriohopanotetrol é convertido a hopanos **3**, colesterol a colestano **4a** e clorofila a porfirinas **6**, pristano **7** e fitano **8** ( ESQUEMAS 01 e 02).

ESQUEMA 01: Biomarcadores derivados de hopanóis e esteróis.

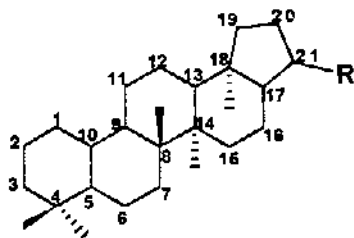


ESQUEMA 02: Biomarcadores derivados da clorofila- a.



modificado da referência [ 4].

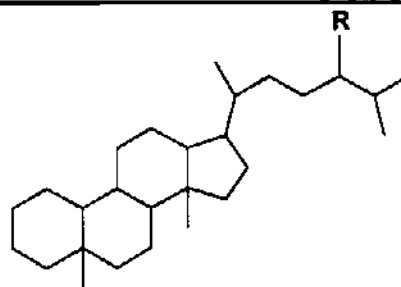
QUADRO 01: Biomarcadores derivados de hopanos e esteranos regulares e biomarcadores aromáticos.



25-norhopanos

R= -H, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.....-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

9



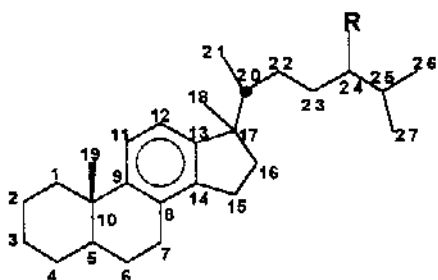
diasteranos

R= -H ( diacolestano)

R= -CH<sub>3</sub> ( diaergostano)

R= -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( diaestigmastano)

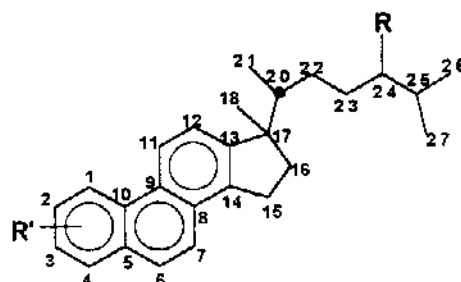
10



Esteróis monoaromatizados

R= -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

11



Esterol triaromatizado

R= -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R'= -H, -CH<sub>3</sub>

12

A composição de biomarcadores pode ser usada para distinguir óleos de diferentes rochas geradoras. Desde que os biomarcadores em uma rocha representam um grupo fixo de organismos contribuintes, sua distribuição em um betume aparece como uma efetiva impressão digital da rocha geradora, que pode ser usada para relacioná-la ao óleo migrado o qual pode estar muitos quilômetros distante. A importância dos biomarcadores está então no seu potencial de fornecer informações detalhadas sobre a rocha geradora, ambiente deposicional e maturidade térmica [ 4].

Os biomarcadores são poderosas ferramentas geoquímicas, principalmente porque suas estruturas são altamente resistentes à biodegradação. A literatura [ 4] mostra que em geral a ordem seguida pela biodegradação é: *n*-parafinas (mais susceptíveis) {1} > isoprenóides acíclicos{2} > hopanos 3 ( presença de 25-norhopanos 2) {3} ≥ esteranos 4 {4} > hopanos 3 ( ausência de 25-norhopanos 2 [ 5]) {5} ~diasteranos 10 {6} > esteranos aromáticos 11, 12 {7} > porfirinas 6 ( menos susceptíveis){8} ( ESQUEMAS 01 e 02, QUADRO 01).

{1} *n*-parafinas de baixo peso molecular são mais susceptíveis do que seus homólogos de elevado peso molecular.

{2} nenhum trabalho foi publicado sobre a biodegradação de isoprenóides de cadeia longa ( >C<sub>20</sub>). Pristano (C<sub>19</sub>) , fitano (C<sub>20</sub>), e outros isoprenóides acíclicos parecem ser completamente degradados preferencialmente aos biomarcadores policíclicos.

{3,4} quando 25-norhopanos 2 ( QUADRO 01) estão presentes, o ataque bacteriano parece favorecer C<sub>31</sub>> C<sub>32</sub> > C<sub>33</sub> > C<sub>34</sub> > C<sub>35</sub> 17α(H)- hopanos [ 5]. Para a degradação dos esteranos é favorecido 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20R e 5α(H), 14β(H), 17β(H) 20R > 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20S e 5α(H), 14β(H), 17β(H) 20S e C<sub>27</sub>>C<sub>28</sub>>C<sub>29</sub>>C<sub>30</sub> [ 4, 6].

{4,5} quando 25-norhopanos estão ausentes, ataque das bactérias favorece C<sub>35</sub>> C<sub>34</sub>> C<sub>33</sub>> C<sub>32</sub>> C<sub>31</sub>> C<sub>30</sub>> C<sub>29</sub>> C<sub>27</sub> e 22R> 22S. Para degradação dos esteranos é favorecido 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20R ( C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>)> 5α(H), 14α(H), 17α(H) 20S ( C<sub>27</sub>)> 5α(H), 14α(H),



$17\alpha(\text{H})\ 20\text{S} (C_{28}) > 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H})\ 20\text{S} (C_{29}) \geq 5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$   
( $20\text{S}+20\text{R}$ ) ( $C_{27}-C_{29}$ ) [ 6].

{6} degradação favorece  $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ .

{7} degradação favorece  $C_{20}-C_{21}$  triaromáticos 12 ( QUADRO 01)  $> C_{27}-C_{29}$   
monoaromáticos 11 ( QUADRO 01)  $\sim C_{26}-C_{28}$  20R triaromáticos  $> C_{21}, C_{22}$   
monoaromáticos [ 4].

{8} nenhuma evidência foi estudada mostrando alguma biodegradação de porfirinas [ 4].

Devido a sua resistência diferenciada à biodegradação, comparações das quantidades relativas dos tipos de biomarcadores podem ser usadas para classificar óleos conforme a extensão do fenômeno de biodegradação.

Os biomarcadores são comumente analisados usando a Cromatografia Gasosa-AR, Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas ( GC/MS) e as técnicas de obtenção do cromatograma da corrente iônica total ( TIC), do monitoramento do íon seletivo ( SIM) e a técnica da corrente iônica reconstruída ( RIC). Um cromatograma de massas de um óleo menos maduro é relativamente mais simples do que o de um óleo maduro. Isto ocorre principalmente devido a estereoisomerização induzida termicamente nos componentes "biológicos" dos vários biomarcadores provenientes de organismos para uma mistura mais complexa incluindo epímeros "geológicos". Por exemplo, os esteróis  $C_{27}$  a  $C_{29}$  em betumes são dominados pela estereoquímica 20R, com a maturidade estes compostos resultam em uma mistura complexa de epímeros ( 20R e 20S) [ 4, 7].

As baixas concentrações de biomarcadores de todos os tipos, indicam aumento de maturidade e indica que especial cuidado deve ser tomado na interpretação dos resultados. Principalmente quando a abundância dos biomarcadores é baixa o cromatograma de massas deve ser examinado para verificar quantitativamente as razões dos picos dos biomarcadores [ 4].

#### 1.2.4- Parâmetros de Correlações de biomarcadores.

Atualmente, as frações neutra e aromática dos petróleos tem sido muito estudadas e vários parâmetros para correlacionar óleos com óleos e óleos com rochas geradoras têm sido calculados. Estes parâmetros são geralmente baseados nos perfis obtidos para as várias classes de compostos encontradas e também se baseiam em cálculos onde utiliza-se a área do pico no cromatograma, correspondente a determinados componentes de várias séries de compostos. Estes parâmetros fornecem informações sobre o ambiente deposicional, maturação e biodegradação do óleo ou extrato orgânico de rocha geradora em estudo.

Correlações genéticas de petróleos estão baseadas no princípio de que a composição dos componentes orgânicos em uma rocha geradora é transmitida para o óleo [ 4].

Indiferente aos parâmetros usados, uma regra básica se aplica a todas as correlações, uma correlação positiva não é necessariamente prova de que as amostra estão relacionadas. Por exemplo, diferentes rochas geradoras, podem mostrar um conjunto de características similares quanto aos biomarcadores, até novas análises mostrarem que outros betumes de diferentes extratos são mais similares ao mesmo óleo. Por outro lado, uma correlação negativa é uma forte evidência para quebrar as relações entre amostras [ 4].

As correlações rocha-óleo, óleo-óleo entre amostras se tornam mais confiáveis quanto mais parâmetros são utilizados. Os parâmetros geoquímicos baseados nas razões de biomarcadores homólogos são excelentes exemplos para avaliar as fontes, enquanto alguns dos parâmetros mais utilizados para avaliar a maturidade estão baseados nas razões de estereoisômeros [ 4].

Correlações óleo-rocha geradora estão baseadas em conceitos de que certos parâmetros composicionais de um óleo migrado não diferem significativamente daqueles de betumes que permanecem na sua rocha geradora [ 4].

A análise dos aspectos moleculares entre os biomarcadores tais como, distribuição, modificação estrutural ( epimerização, migração de grupos) como também as relações com o produto natural, produzem importantes informações para a geoquímica

orgânica. No entanto, quando estas análises são correlacionadas aos aspectos geológicos e paleontológicos da rocha geradora e/ou sedimentar de óleos, produzem o que chamamos de parâmetros de correlação.

No decorrer dos últimos vinte anos, a geoquímica orgânica vem acumulando inúmeras informações dos mais diferentes tipos de óleos e extratos orgânicos. Estas informações só foram possíveis com o advento da cromatografia gasosa de alta resolução (colunas capilares). Deste modo, um cromatograma da fração neutra de um óleo pode fornecer informações sobre a origem, ambiente deposicional, grau de maturação, grau de biodegradação, etc...

#### 1.2.4.1-Parâmetros relacionados aos *n*- alcanos.

- **Ambiente deposicional.**

A análise direta de uma distribuição de hidrocarbonetos lineares e isoprenóides de um cromatograma de uma amostra de óleo, pode traduzir a origem da MO.

A distribuição dos hidrocarbonetos lineares revelam um importante parâmetro, o CPI ( índice preferencial de carbono). Existem vários modos de se calcular o CPI [ 1, 4 e 8], um exemplo, é obtê-los através da concentração dos compostos com número par e ímpar de carbonos presentes na amostra [ 1]:

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \frac{C_{25} - C_{33} \text{ (ímpares)}}{C_{24} - C_{32} \text{ (pares)}} + \frac{C_{25} - C_{33} \text{ (ímpares)}}{C_{26} - C_{34} \text{ (pares)}}$$

Os resultados obtidos mostram o ambiente deposicional do óleo e a MO original. Por exemplo, se os hidrocarbonetos lineares mais abundantes estiverem centrados na região de C<sub>15</sub> a C<sub>19</sub> e o CPI < 1,0 (predomínio de *n*- alcanos de número par de carbonos), este óleo possui uma origem marinha. Por outro lado, se estiverem centrados na região de C<sub>26</sub> a C<sub>31</sub> e CPI entre 2,0 e 5,5 (predomínio de *n*- alcanos de número ímpar de carbonos), denota presença de contribuição de MO continental. Uma distribuição bimodal

pode tanto mostrar uma mistura de MO marinha e continental como também uma contribuição específica de matéria orgânica marinha [ 1].

- **Maturação térmica.**

A abundância relativa de *n*- parafinas com número ímpar de carbonos pode também ser usado para obter uma estimativa da maturidade térmica do petróleo.

Valores acima ou abaixo de 1,0 indicam que o óleo ou extrato é termicamente imaturo e valores próximos ou iguais a 1,0 sugerem, mas não provam, que o óleo ou extrato é termicamente maturo [ 1].

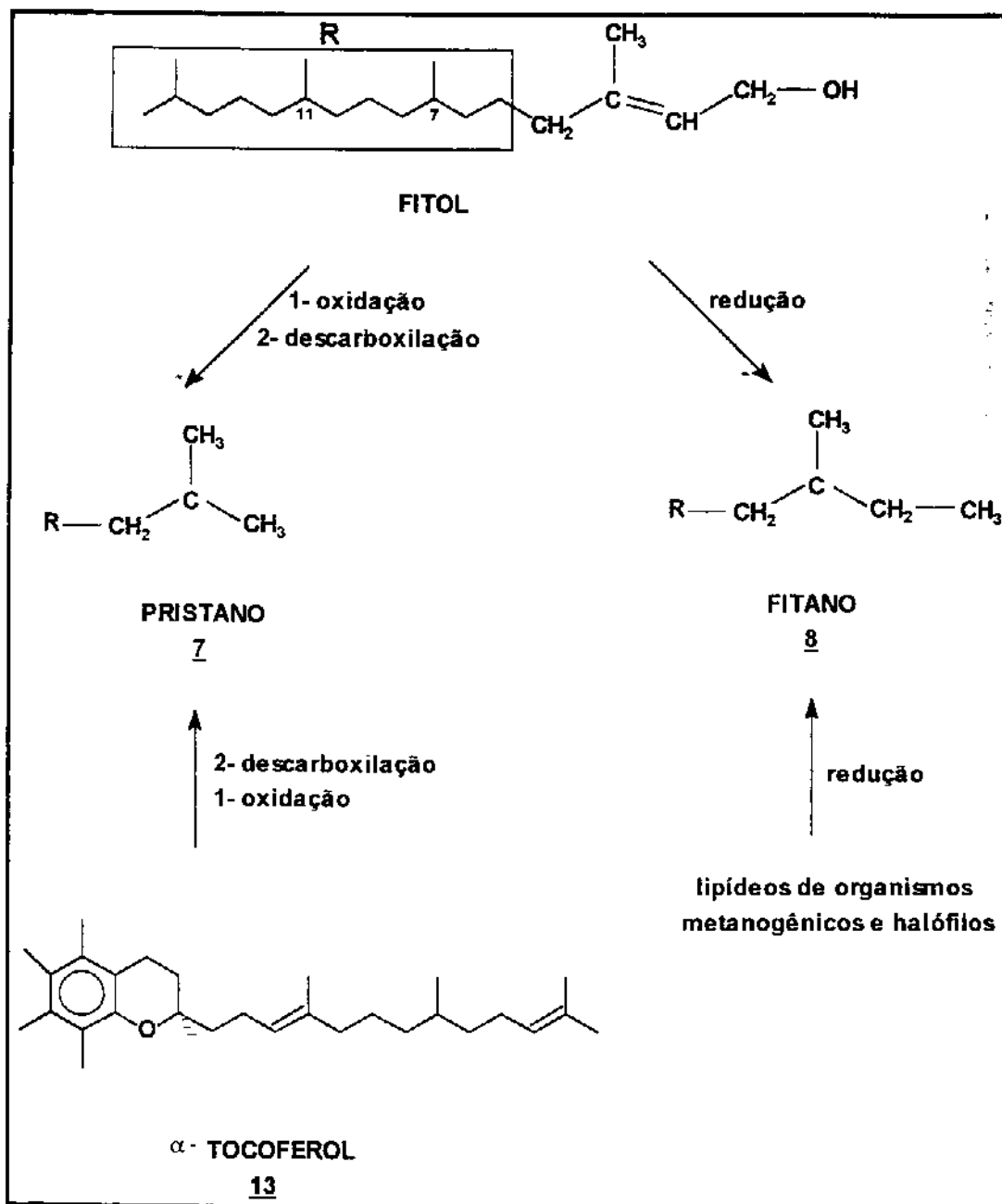
#### 1.2.4.2- Parâmetros relacionado aos isoprenóides.

- **Ambiente deposicional.**

Entre os isoprenóides os mais conhecidos são o pristano ( P ) 7 e o fitano ( F ) 8 e a análise destes no cromatograma produzem importantes parâmetros.

A clorofila 5 dos organismos fototróficos é um dos precursores que produzem pristano ( P ) 7 e fitano ( F ) 8, pois possui uma cadeia lateral fitil que mediante condições anóxicas em sedimentos dá o fitol. O fitol por redução produz o fitano 8 e por oxidação o pristano 7 [ 4]. Por outro lado, é conhecido que o pristano também é produzido pela oxidação e descarboxilação do tocoferol ( fitol e tocoferol são abundantes em ambientes de água doce) e o fitano é produzido também pelos organismos metanogênicos e halófilos através da redução de seus lipídeos ( o aumento da salinidade aumenta a população de organismos metanogênicos e halófilos). Por isso, a relação P/F expressa o ambiente deposicional de rochas [ 9] ( ESQUEMA 03).

ESQUEMA 03: Formação de pristano e fitano.



Baixos valores (  $P/F < 2$  ) são indicativos de ambientes deposicionais aquáticos incluindo ambos marinho e água doce e também salobra ( de preferência condições redutoras), valores intermediários ( 2- 4) indica fluoromarinho e costa pantanosa, enquanto elevados valores ( acima de 10) são relacionados a ambientes deposicionais turfa pantanoso ( condições oxidantes) [ 10].

Outros autores tem usado a razão  $P/F$  para indicar o potencial redox dos sedimentos da fonte. De acordo com Didyk et.al. [ 11], razão  $P/F < 1$  indica deposição anóxica, particularmente quando acompanhada por elevada quantidade de porfirinas e enxofre; condições óxicas são indicadas por razão  $P/F > 1$ . A razão  $P/F$  é comumente aplicada , parcialmente devido  $P$  e  $F$  serem facilmente medidos usando cromatografia gasosa [ 11].

As razões  $P/F$ ,  $P/n-C_{17}$  e  $F/n-C_{18}$  , juntamente com outros parâmetros, possibilitam a determinação da procedência dos óleos, ou seja, de um modo simplificado [ 2] temos que:

- a) petróleos com razão  $P/F < 1,4$  são de origem marinho-evaporítico;
- b) petróleos com razão  $P/F > 1,4$  são de origem continental;

- **Maturação térmica.**

A razão  $P/n-C_{17}$  indica a maturidade dos óleos, é importante salientar que maturidade, indica valor comercial do óleo. Portanto quando um óleo apresenta o teor  $P/n-C_{17}$  ou  $F/n-C_{18}$  menor que a unidade indica que os hidrocarbonetos lineares estão em maior proporção que os isoprenóides, traduzindo em um óleo comercialmente maturo. O processo de biodegradação também pode afetar este parâmetro. Portanto, segundo a literatura [ 2]:

- a) petróleos com razão  $P/n-C_{17} > 1,0$  e  $F/n-C_{18} > 1,0$  são imaturos,
- b) petróleos com razão  $P/n-C_{17} < 1,0$  e  $F/n-C_{18} < 1,0$  são maturos.

### 1.2.4.3- Parâmetros relacionados aos esteranos e diasteranos.

Os esteranos **4** ( ESQUEMA 01) também fornecem importantes parâmetros de maturação, origem e biodegradação.

Devido ao grande número de centros assimétricos em esteróis, misturas muito complexas de estereoisômeros são possíveis nos esteranos **5** quando se analisa o petróleo. Entretanto, devido a grande especificidade na biossíntese dos esteróis, somente um estereoisômero existe em organismos vivos. Os esteróis **2** em organismos vivos mostram as seguintes configurações 8  $\beta$ (H), 9  $\alpha$ (H), 10  $\beta$ (CH<sub>3</sub>), 13  $\beta$ (CH<sub>3</sub>), 14  $\alpha$ (H), 17  $\alpha$ (H), 20R **2** ( ESQUEMA 01). Durante a diagênese e a catagênese, as configurações dos centros C-10 e C-13 não podem ser mudados porque os mecanismos de estereoisomerização não permitem. Os centros C-8 e C-9 não isomerizam devido à configuração biológica ser energeticamente favorável [ 4].

As posições C-5 e C-24 em esteróis consistem de misturas dos epímeros  $\alpha$ (H) e  $\beta$ (H). Entretanto, todos os esteróis em organismos vivos parecem mostrar somente a configuração 20R. Quanto ao centro quiral C-24, existem esteróis naturais com ambas as configurações ( R e S). Em sedimentos e petróleos, entretanto, esteróis consistem de misturas de 24R e 24S ergostano C<sub>28</sub> **4b** e stigmasterano C<sub>29</sub> **4c** ( ESQUEMA 01) [ 4].

A dupla entre C-5 e C-6 é reduzida durante a diagênese. Esta hidrogenação dá a mistura 5  $\alpha$ (H) e 5  $\beta$ (H) favorecendo o epímero 5  $\alpha$ (H) numa razão 5  $\alpha$ (H) : 5  $\beta$ (H) de 2:1 a 10:1. Alguns esteróis possuem a posição C-5 saturada, mas estes estão em baixas concentrações em alguns organismos. Os ácidos bilícos ( esteróis secretados pelo fígado), entretanto possuem estereoquímica 5  $\beta$ (H), mas provavelmente contribuem pouco para os óleos. Em petróleos térmicamente maduros os compostos 5  $\beta$ (H) existem somente como traços, porém quando os compostos 5  $\beta$ (H) estão em grande abundância eles podem ser usados como indicativos de baixa maturidade térmica [ 4].

Portanto os centros assimétricos importantes em esteranos do ponto de vista da Geoquímica Orgânica são C-14, C-17 e C-20. Devido ao C-20 se posicionar na cadeia lateral do esterol, é relativamente livre dos efeitos impostos pelo sistema cíclico, o derivado biológico 20R é convertido para uma mistura 20R e 20S. Além disso, a configuração plana

imposta pela estereoquímica 14  $\alpha$ (H), 17  $\alpha$ (H) em esteróis é menos favorável do que a forma termodinamicamente mais estável 14  $\beta$ (H), 17  $\beta$ (H). A isomerização da configuração 5  $\alpha$ (H), 14  $\alpha$ (H), 17  $\alpha$ (H), 20R (denominada de  $\alpha\alpha\alpha$  R para simplificar) provenientes de organismos vivos resulta em um aumento da quantidade de outros possíveis estereoisômeros até a razão de equilíbrio  $\alpha\alpha\alpha$  R,  $\alpha\alpha\alpha$  S,  $\alpha\beta\beta$  R e  $\alpha\beta\beta$  S ser aproximadamente 1:1:3:3 [ 4].

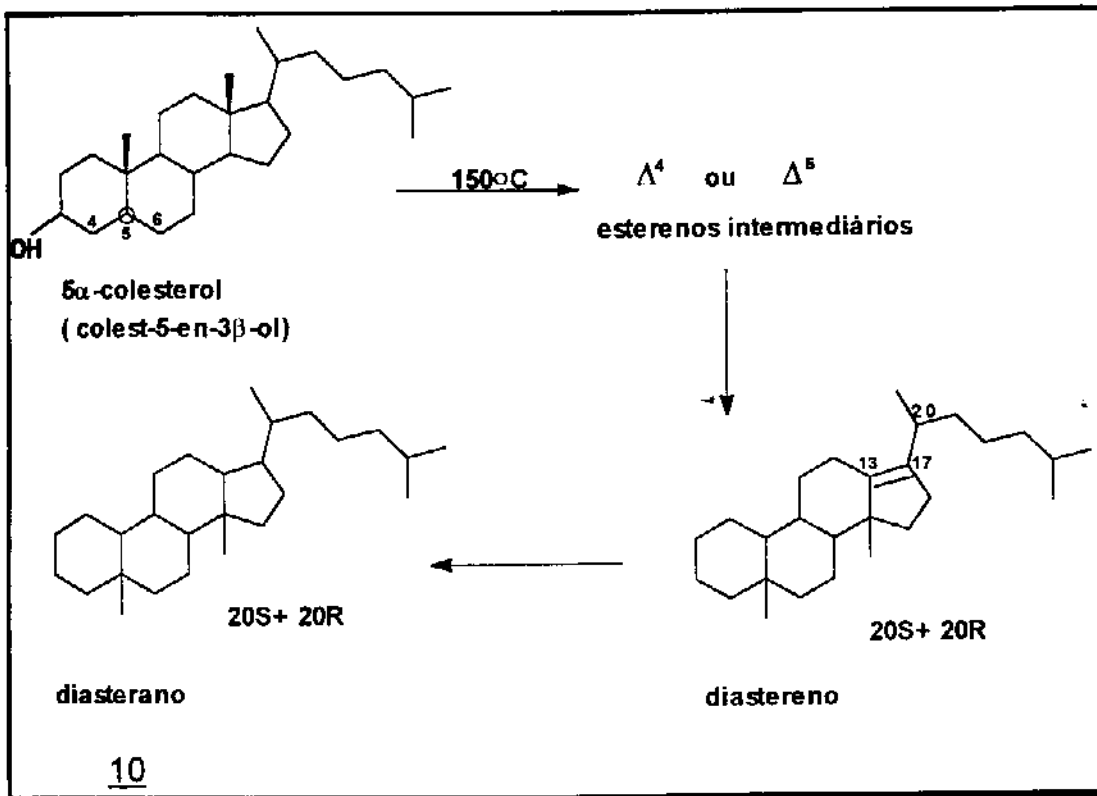
- **Maturação térmica.**

Um parâmetro muito utilizado para a medida da maturação de um óleo, é a razão do colestano **4a** ( ESQUEMA 01) [( 5  $\alpha$ (H), 14  $\alpha$ (H), 17  $\alpha$ (H)] C<sub>20</sub> S/ C<sub>20</sub> S + C<sub>20</sub> R que vai de zero até cerca de 0,5 ( 0,52 a 0,55) [ 4]. Porém cuidados devem ser tomados quando se usa este parâmetro pois o processo de biodegradação altera esta razão para valores maiores que 0,5 indicando alta maturação falsa [ 4].

Outro parâmetro que pode ser utilizado para avaliar a maturidade térmica é a razão 14  $\beta$ (H), 17  $\alpha$ (H) ( 20S + 20R) diasteranos/ 14  $\beta$ (H), 17  $\alpha$ (H) ( 20S + 20R) esteranos. Os diasteranos **10** ( QUADRO 01) são compostos provenientes de rearranjos dos esteranos **4** como mostra o ESQUEMA 04 [ 4]. Porém cuidados devem ser tomados quando os óleos são gerados em sítios argilosos ácidos [ 12] pois estas rochas catalizam os rearranjos não significando maturação térmica.



ESQUEMA 04: Origem dos diasteranos.



modificado da referência [ 4].

Portanto elevadas razões diasterano/ esterano são típicas de petróleos provenientes de rochas geradoras argilosas ( ácidas) ou petróleo de elevada maturidade térmica [ 13], ou elevada biodegradação. Portanto, outros parâmetros também devem ser considerados na classificação das rochas ou óleos.

- **Ambiente deposicional.**

Um parâmetro importante obtido através das diferentes concentrações entre os esteranos **4a**, **4b** e **4c** ( C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> respectivamente) ( ESQUEMA 01), mostra que se a concentração do esterano **4c** ( C<sub>29</sub>) for maior comparada a **4a** ( C<sub>27</sub>) e **4b** ( C<sub>28</sub>) indica que o óleo tem contribuição de plantas superiores, portanto o parâmetro  $\alpha\alpha\alpha$ -C<sub>27</sub> esteranos/  $\alpha\alpha\alpha$ -C<sub>29</sub> esteranos ou  $\alpha\alpha\alpha$ -C<sub>28</sub> esteranos/  $\alpha\alpha\alpha$ -C<sub>29</sub> esteranos menor que a unidade é um indicador de fonte [ 14].

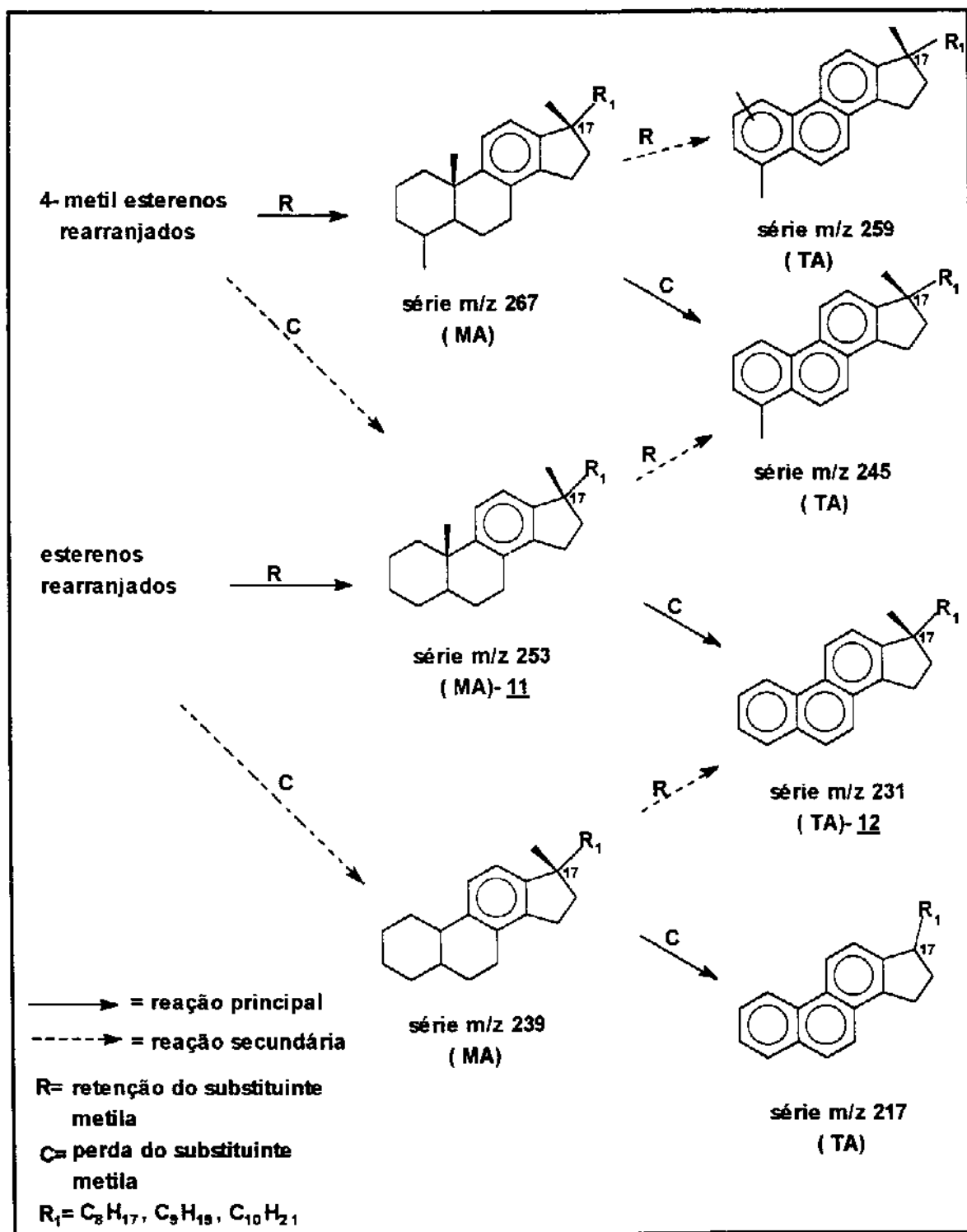
#### 1.2.4.4- Parâmetros relacionados aos esteróis aromatizados.

- **Maturação térmica**

Um parâmetro de maturação utilizado é a aromatização gradativa de um esterano 5 ou de um esterol monoaromático MA 11 ( QUADRO 01) para um esterol triaromático TA 12 ( QUADRO 01), característico de óleos que passaram por uma maturação mais severa. O ESQUEMA 05 mostra uma sugestão de conversão dos esteróis monoaromáticos MA 11 a triaromáticos TA 12 [15, 16, 17]. Um mecanismo de conversão deste tipo é suportado pela concentração de MA 11 e TA 12 presentes em óleos. A razão  $TA / (TA+MA)$  aumenta de 0 a 100% durante a maturação térmica [ 15].

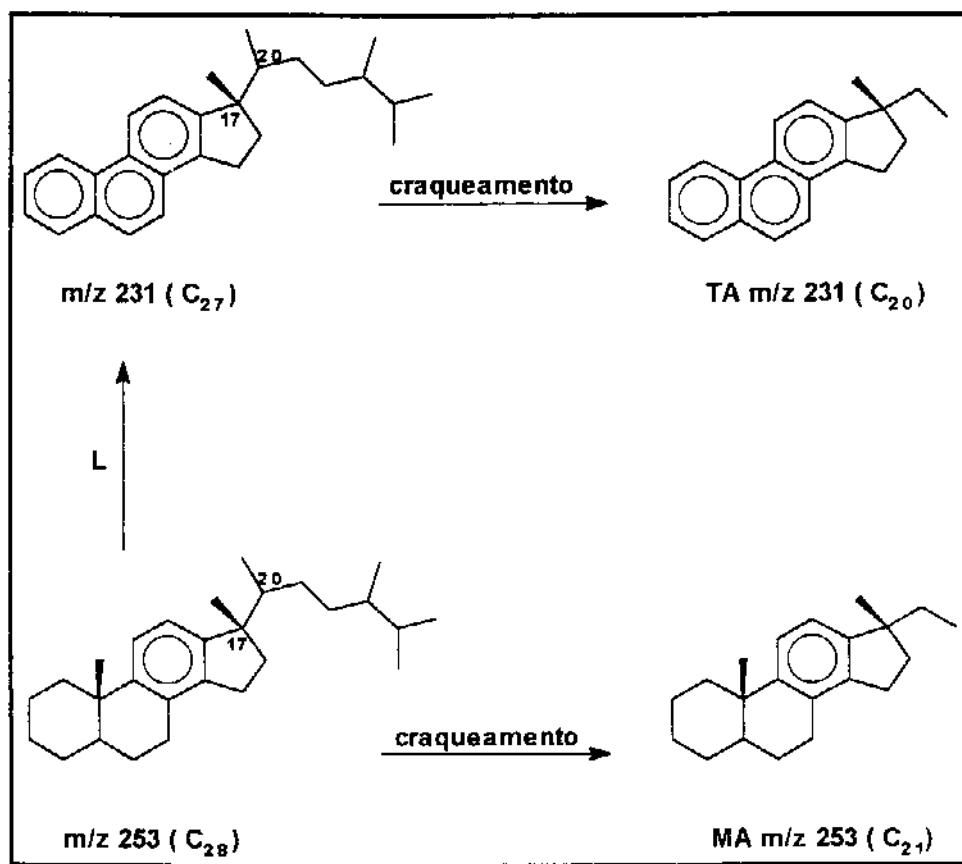
Na literatura existem muitas maneiras de calcular o parâmetro de maturidade  $TA / (TA+MA)$  [ 4]. Um desses modos requer a medida de dois epimeros monoaromáticos  $C_{28}$  (  $5\alpha(H)$ , 20R e  $5\beta(H)$ , 20R) e um triaromático  $C_{27}$  20R [ 15], e o parâmetro calculado é  $C_{27} ( TA) / C_{27} ( TA) + C_{28} ( MA)$ . Valores perto da unidade mostram uma alta maturação térmica. A maturação térmica severa produz quebra da ligação entre C-20 e C-22 como mostra o ESQUEMA 06, produzindo  $C_{21}$  ( MA) e  $C_{20}$  ( TA).

ESQUEMA 05: Formação de esteróis triarômicos.



modificado da referência [ 15].

ESQUEMA 06: Craqueamento da cadeia lateral de esteróis mono- e triaromáticos provocado pela maturação.



modificado da referência [ 15].

As razões  $C_{21} (MA) / C_{28} (MA) + C_{21} (MA)$  e  $C_{20} (TA) / C_{27} (TA) + C_{20} (TA)$  aumentam de zero a 100% com a evolução térmica. No cálculo destas razões geralmente é usada a soma de todos os maiores esteróis ( $C_{26}$  a  $C_{28}$  para os TA e  $C_{27}$  a  $C_{29}$  para os MA), pois estes são dependentes da origem da MO sedimentar, e a soma de  $C_{20} + C_{21}$  (para os TA) e  $C_{21} + C_{22}$  (para os MA), pois estes podem ser derivados de um ou todos ( $C_{26}$  a  $C_{29}$ ) esteróis aromáticos presentes no óleo [ 18].

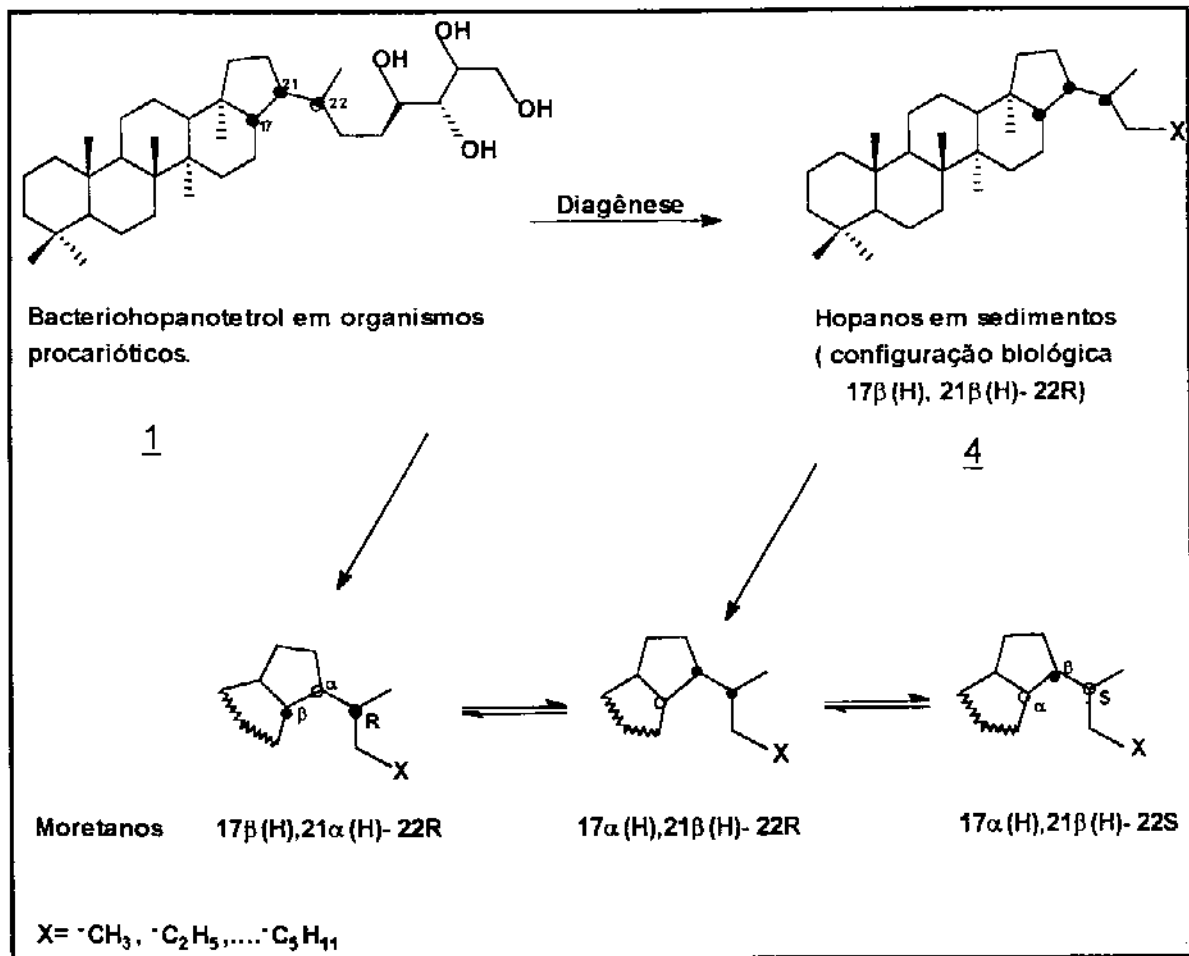
### 1.2.4.5- Parâmetros relacionados aos terpanos.

A classe de biomarcadores terpênicos mais utilizada como parâmetro na geoquímica de óleos são os diterpanos tricíclicos e pentacíclicos **3** (hopanos) (ESQUEMA 07), ambos analisados por GC/MS nos Cromatogramas em SIM, monitorando o íon  $m/z$  191.

Os hopanos são compostos de três séries estereoisoméricas, nomeadas:  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopanos;  $17\beta(H),21\beta(H)$ -hopanos e  $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopanos.

Os compostos da série  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$  são chamados moretanos (ESQUEMA 07).

ESQUEMA 07: Origem dos hopanos.



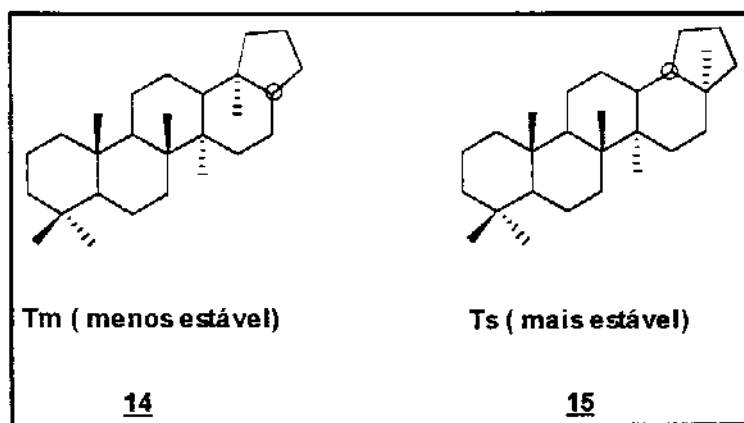
modificado da referência [ 4].

Os hopanos com a configuração  $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$  na faixa  $\text{C}_{27}$  a  $\text{C}_{35}$  são característicos em petróleo devido sua grande estabilidade termodinâmica comparada às outras séries epiméricas ( $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})$  e  $17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$ ). A série  $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})$  não é geralmente encontrada no petróleo devido ser termicamente instável durante a catagênese. Hopanos da série  $17\alpha(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$  não são produtos naturais e é pouco provável que eles ocorram acima do nível de traços no petróleo [ 4].

Os hopanos com mais do que trinta átomos de carbono são chamados homohopanos, o prefixo homo referindo-se aos grupos metileno adicionais cadeia lateral de uma molécula padrão, hopano **3** ( ESQUEMA 07). Os homohopanos comuns mostram uma extensão da cadeia lateral com um centro assimétrico adicional em C-22, o qual resulta em dois picos para cada homólogo ( $22\text{R}$  e  $22\text{S}$ ) no cromatograma de massas para estes compostos, ou seja, dubletes no cromatograma do monitoramento em SIM  $m/z$  191 e este perfil é característico para estas séries [ 4].

Durante a catagênese,  $\text{C}_{27}$   $17\alpha(\text{H})$ - trisnorhopano ( $\text{Tm}$ ) ou  $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30 trisnorhopano **14** mostra estabilidade relativamente menor do que  $\text{C}_{27}$   $18\alpha(\text{H})$ - trisnorhopano ( $\text{Ts}$ ) ou  $18\alpha(\text{H})$ - 22,29,30 trisnorhopano **15**. Não se sabe se a conversão de  $\text{Tm}$  a  $\text{Ts}$  pode também ocorrer [ 4].

QUADRO 02: Diferenças na estrutura de  $\text{Tm}$  em relação a  $\text{Ts}$ .



- **Maturação térmica.**

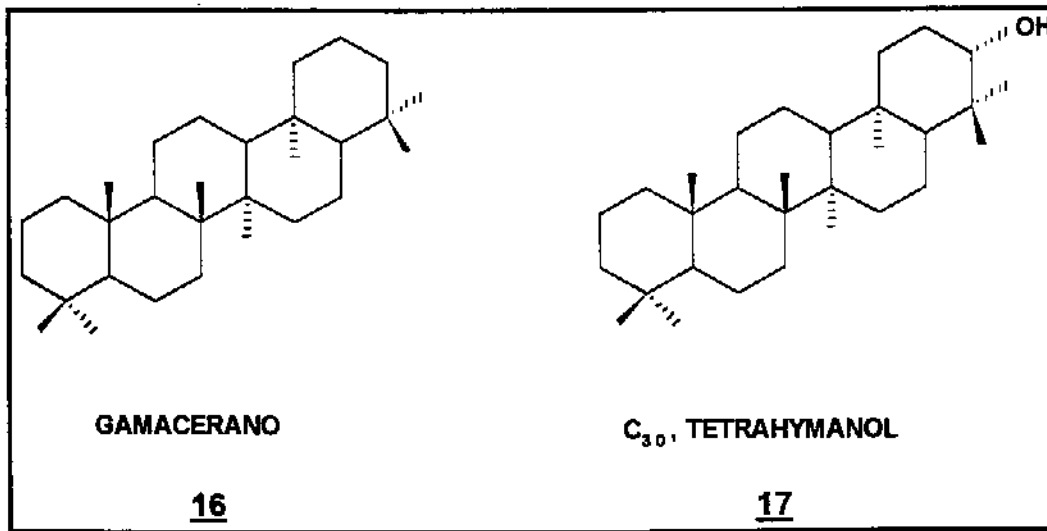
A razão  $Ts/(Ts+Tm)$  ( algumas vezes indicada por  $Ts/Tm$ ) é dependente de ambas maturidade e fonte ( valores próximos de um indicam que o óleo possui elevada evolução térmica).

A razão  $Ts/(Ts+Tm)$  deve ser usada com cautela.  $Tm$  **14** e  $Ts$  **15** comumente coeluem com terpanos tricíclicos ou tetracíclicos no cromatograma de massas  $m/z$  191, resultando em uma razão falsa. Se interferências são suspeitas, quantificação  $Tm$  e  $Ts$  através do  $m/z$  370 pode ajudar [ 4].

- **Ambiente deposicional.**

Óleos crus e rochas geradoras de origem salina e hipersalina tendem a agrupar maior concentração de  $C_{30}$  hopanos do que aqueles de água doce. Os óleos crus de origem salina também possuem elevada razão gamacerano/ $C_{30}$ -hopano em relação àqueles de outros ambientes.

QUADRO 03: Estruturas do gamacerano e do tetrahymanol.



O gamacerano 16 pode ser originário da redução do tetrahymanol 17, um lipídeo que é considerado substituto de esteróides nas membranas de certos protozoários presentes em ambientes salinos (bactérias fototróficas). Embora presentes em pouca quantidade em muitos óleos crus, grande quantidade de gamacerano indica condição altamente redutora, hipersalina durante a deposição da matéria orgânica. Essas condições podem favorecer os organismos que produzem tetrahymanol 17 [ 4].

Deve-se tomar cuidado para quantificar gamacerano usando o m/z 191 no cromatograma de massas. Devido ao seu elevado grau de simetria, dois fragmentos idênticos m/z 191 são gerados no Espectrômetro de Massas a partir do gamacerano 16. Assim, um pico intenso no cromatograma de massas m/z 191 representa uma baixa concentração de gamacerano comparado a outros terpanos, necessitando de uma correção. Além disso, mediante condição de baixo desempenho da coluna, gamacerano 16 pode coeluir com o epímero 22R do C<sub>31</sub>-homohopano cujo ion molecular é m/z 426. A quantificação mais correta do gamacerano 16 é feita usando o m/z 412 ( ion molecular) no cromatograma de massas com a finalidade de reduzir interferências de outros terpanos com o pico do gamacerano 16 no cromatograma m/z 191 [ 4].

Óleos e betumes de maturidade similar que mostraram elevadas concentrações de C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> ou C<sub>35</sub>-homohopanos comparadas aos homólogos inferiores, acredita-se que indicam um ambiente deposicional marinho altamente redutor, sem oxigênio livre. Quando o oxigênio livre está presente, o precursor bacteriohopanotetrol 1 ( ESQUEMA 01) é oxidado a ácido C<sub>32</sub>, seguido pela perda do grupo carboxila até C<sub>31</sub>, ou, se todo o oxigênio é usado, preservação do homólogo C<sub>32</sub>. Este ambiente é chamado subóxico, enquanto que o anterior pode ser óxico ou subóxico dependendo da quantidade de oxigênio e seu acesso a matéria orgânica. Esta situação pode ser complicada pelos precursores bacteriohopanos que tem diferente substituição da hidroxila na cadeia lateral ou longas cadeias laterais. Assim, C<sub>33</sub> e C<sub>34</sub>-homohopanos predominando deve refletir diferentes tipos de entrada bacteriana. Por outro lado, preservação de homólogos intermediários deve indicar leve exposição subóxica no tempo de deposição seguido por oxidação parcial da cadeia lateral do bacteriohopanotetrol 1 ( ESQUEMA 01) [ 4].



Os epimeros 22R do 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)- homohopano são mais susceptíveis a biodegradação do que seus complementares na configuração 22S [ 19, 20, 21].

Assim, todos os parâmetros devem ser considerados conjuntamente, pois como vimos, várias classes de compostos fornecem informações complementares a outras classes sobre a origem, biodegradação e maturação do petróleo. Abaixo são mostrados alguns parâmetros que podem ser determinados por várias classes de compostos encontradas em óleos ou extratos orgânicos de rochas geradoras.

- **Ambiente deposicional.**

De acordo com alguns autores [ 22] uma razão hopano/esterano abaixo de 4 é considerada como baixa e pode implicar ambiente deposicional marinho para a rocha geradora do óleo. Entretanto, uma razão hopano/esterano acima de 7 é considerada elevada e pode, conseqüentemente ser indicativo de um óleo de origem lacustre.

Elevada porcentagem de hidrocarbonetos saturados, presença de C<sub>30</sub> hopanos, nenhum aumento dos C<sub>35</sub>-hopanos em relação aos homólogos C<sub>34</sub>, e nenhuma detecção de gamacerano 16, sugere uma origem mais marinha deltaico para o óleo [ 22].

A baixa abundância de diasteranos pode indicar que este óleo foi derivado de uma rocha geradora com limitada catálise ácida de uma argila mineral [ 10].

Os betumes de ambientes hipersalinos ou evaporíticos são caracterizados por: predomínio par sobre ímpar nas *n*-parafinas, baixa razão P/F, elevado Gamacerano, baixa razão diasteranos/esteranos e preservação preferencial de C<sub>34</sub> e/ou C<sub>35</sub> homohopanos [ 4].

Correlações óleo-rocha geradora fornecem importantes informações sobre a origem e possíveis caminhos de migração dos óleos o que pode levar a exploração de novos poços. Razões de homólogos adjacentes ou compostos de estruturas similares assim como razões entre biomarcadores existentes nas rochas geradoras e reservatórios não mudam do betume para o óleo migrado, como por exemplo a razão C<sub>27</sub>/ (C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub>) esteranos não difere significativamente entre betumes e óleos relacionados [ 4].

- **Maturação térmica.**

Na análise da maturidade normalmente são usados os parâmetros: (  $C_{30}$  moretanos/ hopano+moretano), (  $C_{32}$   $\alpha\beta$ -hopano  $22S/(22S+22R)$ ), (  $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha$ -esterano  $20S/(20S+20R)$ ) e ( TA/TA+MA esteróis) [ 4].

Um problema crítico na geoquímica é distinguir os efeitos da maturidade térmica na composição do petróleo e do ambiente deposicional da rocha geradora. Variações em alguns parâmetros são claramente dominadas pela maturidade ( exemplo:  $20S/(20S+20R)$  esteranos), outros são tipicamente derivados dos organismos precursores ( exemplo:  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ou  $C_{29}$  esteranos versus  $C_{27}$  a  $C_{29}$  esteranos totais) e muitos são afetados por ambos geradora e maturidade ( exemplo: Ts/ (Ts + Tm) ou diasteranos/ esteranos) [ 4].

- **Biodegradação.**

Como a biodegradação pode alterar parâmetros de maturidade, nas correlações é importante que o pesquisador seja consciente da extensão da biodegradação ocorrida em todas as amostras em análise. As relações  $C_{29}$ -esteranos  $20S/(20S+20R)$  estão entre os primeiros parâmetros de maturidade comumente usados que serão afetados. Amostras onde a biodegradação afetou esta razão, normalmente mostram pouca ou nenhuma *n*-parafina, poucos isoprenóides e anômala razão  $20S/(20S+20R)$  (isto é  $> 0,55$ ) devido ao ataque bacterial preferencial ao epímero 20R [ 4].

A estimativa da maturidade baseada nos triterpanos somente começa a ser afetada após severa biodegradação, onde hopanos **3** ( ESQUEMA 07) e moretanos ( ESQUEMA 07) são degradados.

Óleos leves e condensados apresentam um problema especial de correlação. A elevada maturidade destes óleos resultam em um domínio de componentes da série-gasolina e os componentes de elevado peso molecular, incluindo a maioria dos biomarcadores, estão em baixas concentrações nestes óleos, podendo ocultar relações entre estes e óleos menos maduros normais derivados da mesma rocha geradora. Os condensados podem também solubilizar biomarcadores de rochas menos maduras durante a migração.

Devido a concentração de biomarcadores já estar baixa nestes óleos, biomarcadores contaminantes podem desfavoravelmente afetar várias interpretações, incluindo correlações, maturidade térmica e matéria orgânica presente na geradora [ 4].

Antes da correlação óleo-óleo ou óleo-rocha geradora ser determinada é importante os cuidados na coleta da amostra de óleos e extratos orgânicos de rochas geradoras para análise.

### 1.2.3- Fração ácida.

As estruturas moleculares dos ácidos carboxílicos em petróleo tem sido objetivo de investigações nas últimas décadas [ 23]. Uma interessante característica notada nas análises de amostras de diferentes procedências, é que os biomarcadores ácidos possuem estruturas semelhantes aos já conhecidos biomarcadores hidrocarbonetos. Por exemplo, uma amostra possuidora de compostos com um ou dois anéis aromáticos em quantidade relativamente maior entre os compostos aromáticos, do mesmo modo os ácidos carboxílicos mono e diaromáticos predominam entre os compostos polinucleares. Isto implica numa relação genética entre ácidos e hidrocarbonetos [ 24].

Tal hipótese tem sido vista no contexto de que os ácidos carboxílicos naftênicos policíclicos saturados e os ácidos naftenoaromáticos simples prevalecem sobre os ácidos aromáticos policíclicos [ 24]. Este predomínio é indicativo de um lento processo de aromatização de esteróides e terpenóides funcionalizados que são acompanhados pela preservação de um grupo carboxílico originalmente presente ( como por exemplo, os carboxi-esteranos), ou em um estágio muito recente de diagênese, pela formação secundária de um grupo carboxílico proveniente de um grupo funcional presente na MO original. Este processo todo é acompanhado pela clivagem de anéis durante a maturação, o que explica o predomínio de mono e bicíclicos saturados sobre policíclicos saturados e de mono- e diaromáticos sobre ácidos policíclicos totalmente aromatizados. Uma relação genética entre hidrocarbonetos neutros e ácidos não necessariamente implica que uma surgiu da outra mas que ambas possuem precursores comuns. Após introdução de grupos carboxílicos durante

recente estágio de sedimentação, a porção hidrocarboneto do ácido sofre mudanças transformacionais assim como a clivagem do anel e parcial ou total aromatização durante a maturação [ 24].

Os biomarcadores assim como isoprenóides, triterpanos pentacíclicos, diterpanos tricíclicos e esteranos em sedimentos e petróleo tem se tornado identificáveis por métodos modernos de instrumentação enquanto que o progresso no estudo de ácidos carboxílicos tem sido retardado devido a enorme complexidade das misturas e a dificuldade de isolamento e separação.

Em alguns casos, a concentração dos ácidos carboxílicos deve estar correlacionada com a história microbiológica do óleo: abundância relativa elevada de componentes ácidos é indicativo de uma degradação microbiológica relativamente recente e baixa abundância relativa é indicativo de ausência de biodegradação ou que a biodegradação terminou a muito tempo atrás. Em outros casos, a concentração de ácidos não mostrou relação aparente com a extensão da biodegradação do óleo e a distribuição da concentração dos ácidos foi atribuída ao diferencial lavagem por águas meteóricas [ 25].

Um efeito de lavagem por águas meteóricas deve afetar principalmente a distribuição do material polar, assim como os ácidos carboxílicos, os quais são usualmente pobres em amostras maduras, mas ao contrário, abundantes em amostras imaturas e carvão.

Dentre outros compostos a presença de ácidos carboxílicos terpenóides em amostras geológicas tem sido bem determinada. Embora a fração ácido carboxílico em sedimentos antigos e óleos crus seja, até o presente momento, não muito usada em estudos de rotina de biomarcadores do petróleo têm sido recentemente mostrado serem totalmente úteis em estudos de maturação, em estudos relativos a biodegradação do petróleo e no estabelecimento do caminho diagenético assumido pelo composto terpenóide em sedimentos recentes e antigos e no petróleo. Deste modo estes tipos de biomarcadores podem ser usados em uma maior base de rotina para exploração e estudo de correlações no futuro [ 26].

## 2- SUMÁRIO GEOLÓGICO DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS.

A Bacia Sergipe-Alagoas está localizada na costa nordeste brasileira, onde ocupa uma área de 42400 Km<sup>2</sup>. Ao sul a bacia se estende até a Bacia de Jacuípe ( Norte da Bahia) da qual é separada pela falha de Vaza Barris. Ao norte o Alto de Continental de Maragogi separa a Bacia de Sergipe- Alagoas da Bacia de Pernambuco.

Em 1890, foi iniciada a exploração desta bacia com uma pesquisa sobre turfas e folhelhos betuminosos. Em 1920, foi perfurado o primeiro poço exploratório para petróleo em Garça Torta, Alagoas, pelo Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil. Em 1957, foi descoberto pela PETROBRÁS o primeiro campo, de Tabuleiro dos Martins em Alagoas. Em 1968 houve a primeira descoberta na plataforma continental brasileira, com o Campo Guaricema [ 27].

Segundo Asmus e Porto ( 1972) a história geológica da Bacia Sergipe-Alagoas evoluiu pelos tipos III e V da classificação de Klemme ( 1971) [ 27]. As colunas estatigráficas da Bacia possuem seqüências sedimentares dos tipos mencionados acima, além de sedimentos da idade permocarbonífera e jurássica, com característica de terem sido depositados em Bacia do tipo I de Klemme ( 1971) [ 27].

A partir do Jurássico, a reativação da sinéclise intracratônica, estabelecida no Paleozóico, deu-se através de um sistema flúvio-lacustre, representado por arenitos e folhelhos depositados sob clima árido [ 27].

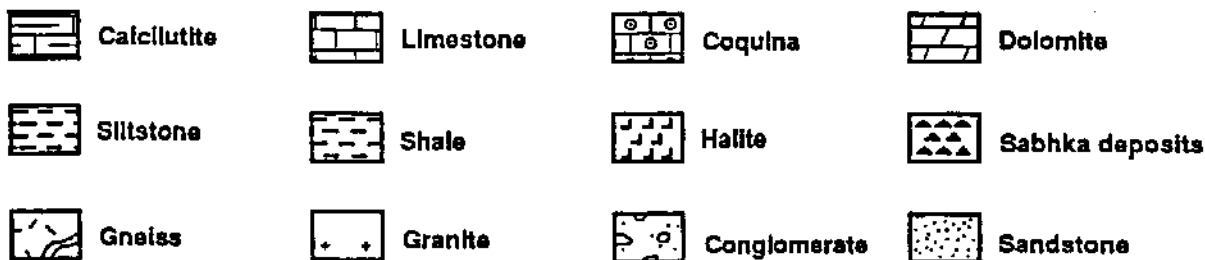
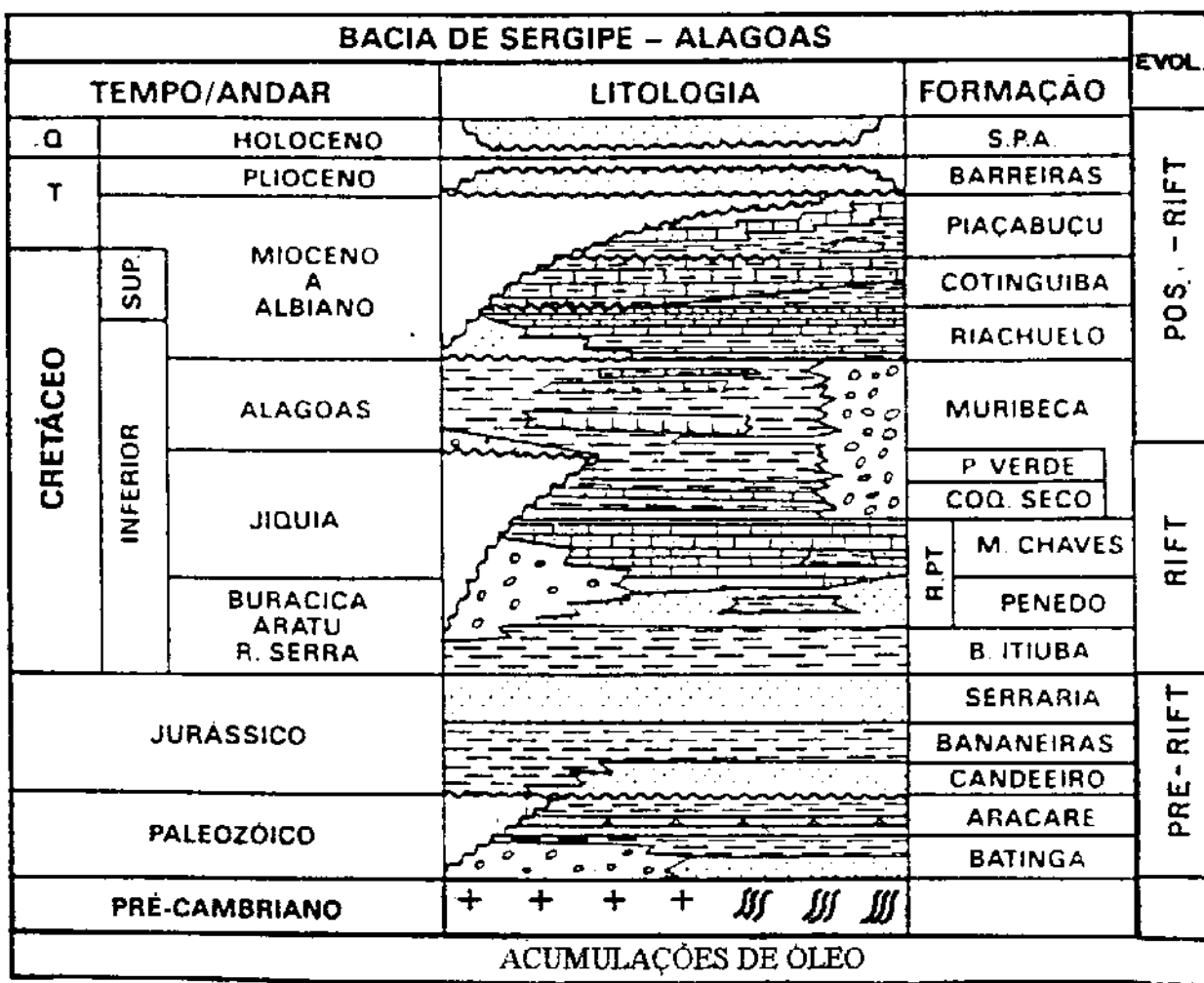
A fase rift neocomiana-barremiana, caracterizou-se pela deposição de sistemas continentais, depositados em uma série de meio-grabens antitéticos, gerados por um sistema de falhamentos de direção principal norte-sul [ 27].

Com a separação continental entre as placas africana e sulamericana a fase pós-rift foi iniciada por sedimentos continentais e marinhos restritos do Andar Alagoas.

O óleo do tipo marinho evaporítico, gerado por sedimentos de idade Alagoas, é predominante na bacia, representando cerca de 93,4% do total dos óleos descobertos. O óleo do tipo lacustre de água doce, gerado por sedimentos pré-Alagoas, representa somente 6,6% desses óleos. O óleo lacustre salino está restrito as ocorrências de

dois poços entre eles o Al-C [ 27]. Na FIGURA 06 é mostrada uma coluna estatigráfica da Bacia Sergipe- Alagoas.

FIGURA 06: Coluna estatigráfica da Bacia Sergipe- Alagoas.



modificado da referência [ 28].

A migração do óleo marinho evaporítico iniciou-se nos blocos profundos da bacia por volta do Alagoas Superior e vem prosseguindo até o presente. As migrações tardias são responsáveis pelas acumulações de alguns poços entre eles o Al-D [ 27].

O volume de óleos lacustres descobertos na bacia ( geradores do pré-Alagoas), em torno de apenas 1% dos hidrocarbonetos gerados, sugere que a relação entre o tempo de geração/ migração e formação de trapas não foi eficaz. Isso pode refletir uma remobilização dos hidrocarbonetos já trapeados, em virtude do intenso tectonismo pós-Jiquiá. Estes óleos foram gerados nos blocos profundos a partir do Alagoas Inferior, por volta de 117 milhões de anos. Nos blocos rasos, a migração vem se iniciando desde o Alagoas Superior até o presente, variando de acordo com a história de soterramento de cada bloco. O alto grau de evolução térmica atingido pela seção pré-Alagoas na área norte da bacia valoriza prospecto para gás. A migração dos óleos gerados pela seção pré-Alagoas é caracteristicamente vertical e a curta distância [ 27].

De um modo geral, os óleos apresentam densidades acima de 25°API, sendo, portanto, do tipo leve. As menores densidades, como Al-A ( 18,5°API) estão relacionadas com a biodegradação, em diferentes estágios. As densidades dos óleos aumentam com o aumento das profundidades das rochas reservatórios, principalmente devido aos processos de migração, onde os compostos de menores peso molecular e polaridade migram preferencialmente aos compostos de maiores pesos moleculares. As temperaturas dos reservatórios variam de 41,6°C ( 264-306m) até 130°C ( 3028-3074m) [ 27].

### 3- AMOSTRAS.

A tabela abaixo mostra os dados fornecidos pelo CENPES [ 27] sobre as amostras e na FIGURA 07 é mostrado o mapa contendo a localização dos campos onde se encontram os poços.

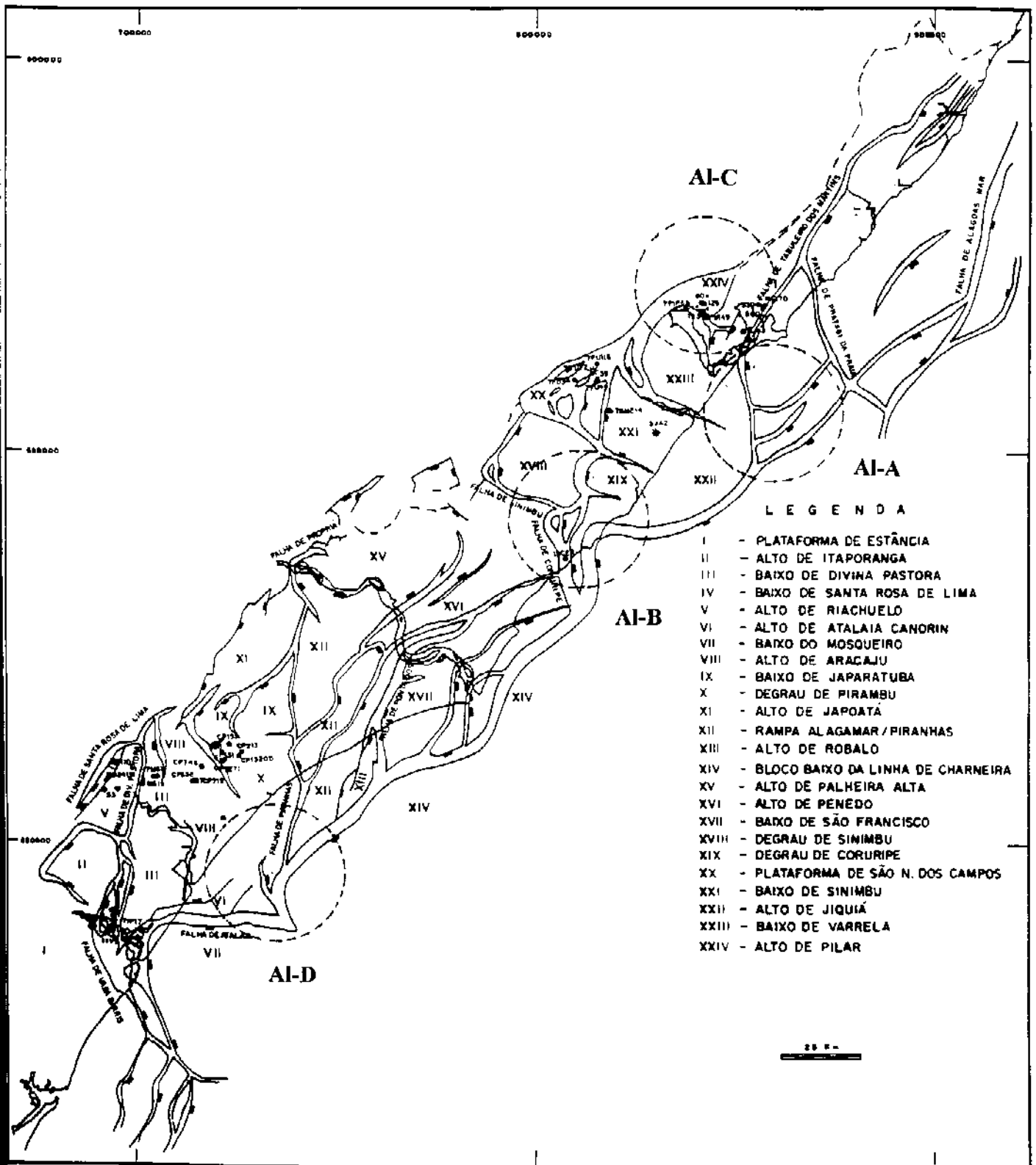
TABELA 01: Características das amostras de óleos/ extrato estudadas.

| Amostras | Profundidade (m) | Característica   |
|----------|------------------|--|
| AI-A     | 605-709          | marinho-evaporítico/óleo                               |
| AI-B     | 1776-1832        | marinho-evaporítico/óleo                               |
| AI-C     | -                | lacustre-salino/óleo                                   |
| AI-D*    | 3108-3115        | marinho evaporítico/extrato orgânico de rocha geradora |

\* Conforme será visto no decorrer deste trabalho, através das análises de diversas classes de compostos presentes na fração neutra do extrato orgânico de rocha geradora, mostramos ser esta amostra de origem lacustre- salino e não marinho evaporítico como apresentado pelo CENPES.



FIGURA 07: Mapa contendo a região aproximada da localização dos poços estudados.



#### 4- ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS DAS FRAÇÕES ALIFÁTICA E AROMÁTICA DE TRÊS ÓLEOS E UM EXTRATO DE ROCHA GERADORA DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS.

Os solventes utilizados neste trabalho são previamente tratados (bidestilados) e secos para que a separação cromatográfica seja eficiente. Portanto, a pureza dos solventes foi controlada por espectros na região ultravioleta como por exemplo o n-hexano ( ESPECTROS 1 e 2 - ANEXO 1). A sílica ( Merck 70-230 mesh) foi ativada e calcinada a 400°C para carbonização total de contaminantes. O trabalho de manipulação foi cuidadoso para evitar contaminações nas amostras.

No ESPECTRO 1 ( ANEXO 1), que corresponde ao espectro do hexano tratado, na região do ultravioleta, nota-se a presença de apenas uma absorção próximo de 232 nm, característica do hexano. No ESPECTRO 2 ( ANEXO 1), que corresponde ao espectro do hexano comercial observa-se a presença de uma banda larga de absorção contendo picos múltiplos ( estrutura fina) entre 240- 274 nm característicos do benzeno e que corresponde a absorção de energia do sistema  $\pi$  de ligações conjugadas na região do ultravioleta, além da absorção característica do hexano, confirmando a presença do benzeno como contaminante.

O tratamento do hexano é necessário para que não seja alterada a ordem de eluição dos diferentes compostos presentes nos óleos, devido a uma variação da polaridade do solvente.

A análise das quatro amostras da bacia Sergipe- Alagoas segue o FLUXOGRAMA 1 de separação cromatográfica.

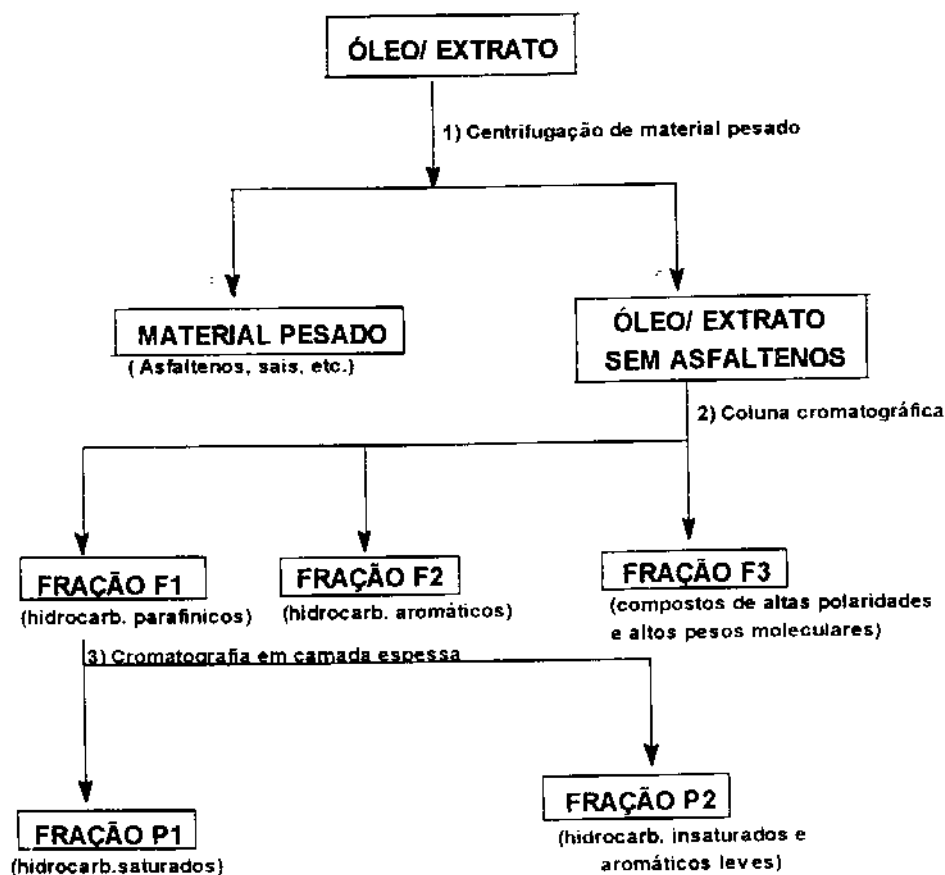
As frações denominadas F1 e P2 ( FLUXOGRAMA 1) contém os compostos aromáticos leves, os quais estamos interessados. Estas frações foram analisadas por GC-AR (cromatografia gasosa alta resolução) e em seguida por GC/MS ( cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, colunas capilares) em equipamentos cujos modelos são respectivamente HP5890A e HP5970B. As análises dos dados se constituíram em trabalho cuidadoso e demorado e foram necessárias várias horas de manipulação na estação de trabalho. Os métodos utilizados foram: a obtenção do cromatograma da corrente iônica

total ( TIC) e a partir deste as análises do cromatograma da corrente iônica reconstruída ( RIC) seguido do monitoramento de ions seletivos ( SIM). No decorrer deste trabalho, foram utilizados nas análises por GC/MS basicamente três programas para análise dos óleos: programa 1 para análise de hidrocarbonetos saturados, programa 2 para análise de hidrocarbonetos aromáticos e programa três para análise de hidrocarbonetos ácidos ( ver parte experimental). Foram utilizados também três colunas capilares, trocadas a medida que perdiam sua eficiência: coluna 1 ( ULTRA 2), coluna 2 ( HP 17- medium performance) e coluna 3 ( ULTRA 2).

Nas análises cromatográficas é comum a determinação do índice de retenção para identificação de compostos, utilizando padrões de hidrocarbonetos lineares obtendo-se o Índice de Kovat ( Ik) ou utilizando ésteres metílicos de ácidos de cadeia longa obtemos o Índice de retenção ( Ir) cuja determinação varia de acordo com o programa de análise.

Assim, em execução aos objetivos propostos, foram obtidas as frações neutras: alifática e aromática, ou seja, as frações F1, P1 e P2 do FLUXOGRAMA 1 através de cromatografia líquida conforme descrito a seguir.

FLUXOGRAMA 1: Extração da fração neutra de petróleos.



#### 4.1- Análise da fração neutra alifática ( F1, P1).

As amostras de óleo e extrato foram fornecidas pelo CENPES já sem os asfaltenos, sendo que a amostra de extrato orgânico foi preparada no CENPES e enviada pronta para o fracionamento cromatográfico. Procedeu-se, então o fracionamento dos óleos e extrato orgânico por eluição em coluna cromatográfica, com gradiente de polaridade da mistura de solventes ( hexano, tolueno e metanol), sendo as frações separadas conforme o volume de solvente adicionado ( TABELA 02). Na TABELA 03 ( Resultados e Discussão) são mostradas as porcentagens encontradas para as principais frações ( F1, F2 e F3) de

cada amostra de óleo e os espectros na região do infravermelho (IR) de F1 das quatro amostras são mostrados nos ESPECTROS 3- 6 ( ANEXO 2).

Estes espectros de um modo geral apresentam bandas em  $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 3421 \text{ cm}^{-1}$  relacionados ao  $\nu$  O-H provavelmente de umidade, bandas em  $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  as  $\text{CH}_3$ ),  $\sim 2925 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  as  $\text{CH}_2$ ),  $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  s  $\text{CH}_3$ ),  $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  as  $\text{CH}_3$ ),  $\sim 1376 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  s  $\text{CH}_3$ ),  $\sim 1263 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 743 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  as  $\text{CH}_2$ ) e bandas em  $\sim 1654 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$  muito fracas, que são indícios da existência de compostos aromáticos nestas frações.

TABELA 02: Solventes utilizados no fracionamento dos óleos através de cromatografia líquida em coluna.

| Amostra                       | Eluente                          | Volume (mL) | Fração |
|-------------------------------|----------------------------------|-------------|--------|
| Cromatografia                 | <i>n</i> -hexano                 | 60          | F1     |
| líquida em coluna             | <i>n</i> -hexano/ tolueno<br>3:2 | 60          | F2     |
| igual para todas as amostras. | tolueno/metanol 3:2              | 60          | F3     |

#### 4.2- Análise da fração neutra aromática ( F1, P2).

Os espectros na região do infravermelho das frações F1 ( ANEXO 2) mostraram a presença de hidrocarbonetos insaturados (  $\sim 1560$  e  $\sim 1654$   $\text{cm}^{-1}$  ), portanto estas frações foram submetidas à cromatografia de camada espessa ( silicagel GF 254, Fluka 60765) impregnada com nitrato de prata ( 10%) e ativadas a  $120^{\circ}\text{C}$  para separação de hidrocarbonetos saturados e insaturados, eluindo com n-hexano. As frações foram separadas visualmente, ( aparecimento de uma faixa branca revelando os hidrocarbonetos saturados) e os resultados estão apresentados na TABELA 04. Nos espectros na região do infravermelho das frações P2 ( ANEXO 3), confirma-se a presença de compostos aromáticos nas amostras de óleos.

As frações P1 e P2 de cada amostra foram então analisadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas HP5970B.

Mais detalhes ver na Parte Experimental.

### 4.3- PARTE EXPERIMENTAL.

#### Análise da fração neutra ( alifática e aromática).

##### 4.3.1- Tratamento dos solventes.

Os solventes utilizados nos trabalhos experimentais foram submetidos a tratamento prévio para que houvesse menor interferência nos resultado finais.

##### - Tratamento do *n*-hexano

Aproximadamente 400 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado foram colocados em um balão de três bocas, em banho de gelo, e 350 mL de HNO<sub>3</sub> foi adicionado vagarosamente através de um funil de adição. Após total mistura adicionou-se o *n*-hexano. A mistura reacional foi deixada sob agitação em uma temperatura de 55°C durante 4 horas. Após este periodo a mistura foi transferida para um funil de separação onde foi feita uma separação da fase orgânica. O *n*-hexano foi deixado em presença de CaCl<sub>2</sub> por 12 horas e em seguida foi destilado 2 vezes. Foi feito um controle de impurezas por análise na região do ultravioleta, sendo em seguida armazenado em um frasco com fita de sódio ( ESPECTROS 1 e 2).

##### - Tratamento do Clorofórmio

Este solvente foi lavado com ácido sulfúrico concentrado até a coloração do ácido perder o tom amarelado, em seguida foi lavado com NaOH até o pH do solvente ficar neutro e em seguida lavado 3 vezes com água destilada fria. O solvente foi seco durante 24 horas com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sendo em seguida destilado por duas vezes e armazenado em um frasco escuro em presença de peneira molecular de 4 Å<sup>o</sup> ativada.

Os demais solventes utilizados: tolueno e metanol foram destilados duas vezes sendo que entre as destilações ( excluindo a água) os solventes foram mantidos durante 24 horas com CaCl<sub>2</sub> anidro.

#### 4.3.2- Tratamento da sílica.

A sílica ( silicagel 60- Merck 9385) foi lavada com clorofórmio em um aparelho Soxhlet por 24 horas e reativada por aquecimento a 400°C por 4 horas. A sílica foi guardada em um dessecador para utilização posterior.

#### 4.3.3- Coluna cromatográfica.

A partir da amostra de petróleo foi feita uma coluna cromatográfica de 1,7 cm de  $\phi$  int., utilizando-se silicagel 60 ( Merck 9385) ativada a 400°C. A coluna foi montada juntamente com a adição de hexano e foi compactada com pequenas batidas na parede da coluna. A amostra foi adsorvida em silicagel com clorofórmio tratado. Proporção amostra sílica = 5: 100. A amostra adsorvida sem solvente ( papa) foi colocada no topo da coluna e iniciou-se a eluição.

Inicialmente foram adicionados 60 mL de n-hexano para solubilizar as parafinas obtendo-se assim a primeira fração ( F1). Em seguida foi adicionado 60 mL de solução n-hexano: tolueno ( 3: 2) para solubilizar os compostos aromáticos, fração ( F2).

Finalmente foram adicionados 60 mL de solução de tolueno: metanol ( 3: 2) para solubilizar as resinas e asfaltenos, fração ( F3).

Após eliminar o solvente, todas as frações foram pesadas.



#### 4.3.4- Cromatografia em camada espessa.

A fração FI de cada amostra foi submetida a uma outra separação cromatográfica, através de cromatografia em camada espessa preparativa. As placas de vidro ( 20 cm x 20 cm) foram cobertas por uma camada de 1mm de silicagel GF 254 ( Fluka 60765) impregnada com AgNO<sub>3</sub> na proporção de 20: 1 e ativadas a 120°C por um período de 12 horas.

As amostras foram aplicadas nas placas e eluidas com n-hexano.

#### 4.3.5- Análise por cromatografia gasosa.

Os hidrocarbonetos correspondentes à fração P1 de todos os óleos foram analisadas através de cromatografia gasosa ( CROMATOGRAMAS 1-4).

Neste trabalho foi utilizado o cromatógrafo gasoso HP 5890 com detector FID. A coluna utilizada foi a ULTRA 2 ( 5% metil fenil silicone) da HP ( Part number 19091 BB-102), com as seguintes características: 25m de comprimento, 0,2 mm de diâmetro interno e 0,33µm de espessura de filme de fase estacionária. A razão de divisor de amostra utilizada foi de 1:100, o gás de arraste foi uma mistura de He, N<sub>2</sub> e ar sintético para queima na seguinte proporção ( 30: 30: 300).

A concentração das amostras injetadas foi de 30 mg de amostra em 1 mL de éter de petróleo, e injetou-se 1µl da solução.

- Programa de injeção:
- Temperatura inicial: 100°C
  - Tempo inicial: 0,89 min.
  - Velocidade: 4,0°C por min.
  - Temperatura final: 300°C
  - Tempo final: 20,0 min.
  - Temperatura do injetor: 280°C
  - Temperatura do detector: 320°C.

#### 4.3.6- Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

As frações P1 e P2 de todas as amostras de óleo, foram analisadas através de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas HP 5970-B, o qual é acoplado a uma "workstation" denominada HP 5970, esta estação de trabalho é baseada na linguagem computacional Pascal. A "workstation" é formada basicamente por três componentes: o computador ( HP 9000/300), o winchester ( HP 7957 B) e o monitor HP, tendo ainda como adicionais a impressora ( HP Think Jet) e a leitora de fitas streamer ( HP 9144).

As colunas utilizadas foram a ULTRA 2, 25m x 0,2mm, 5% metil fenil silicone- coluna capilar HP ( colunas 1 e 3) e HP- 17 medium performance, 25m x 0,2mm, 5% metil fenil silicone- coluna capilar ( coluna 2) sendo que as condições de injeção são mostradas a seguir.

Os programas de injeção utilizados são mostrados abaixo.

- PROGRAMA 1:
- Temperatura inicial: 100°C
  - Tempo inicial: 0,89 min.
  - Velocidade: 3,0°C por min.
  - Temperatura final: 290°C
  - Tempo total: 94,22 min.

Utilizado na análise de hidrocarbonetos saturados derivados de terpanos e esteranos e hidrocarbonetos lineares.

- PROGRAMA 2:
- Nível 1:
- Temperatura inicial: 70°C
  - Tempo inicial: 2,0 min.
  - Velocidade: 30,0°C por min.
  - Temperatura final: 190°C
- Nível 2:
- Velocidade: 1,5°C/ min.
  - Temperatura final: 250°C

- Nível 3: - Velocidade: 2,0°C/ min  
 - Temperatura final: 290  
 - Tempo total: 91,0 min.

Utilizado na análise de hidrocarbonetos aromáticos derivados de esteranos.

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 5.1- Análise da Fração Neutra Alifática.

Embora o estudo da fração neutra seja uma rotina nas companhias petrolíferas do mundo inteiro, a análise desta fração foi necessária para identificação do óleo e comparações com suas frações ácidas bem como para detectar a presença de biomarcadores que não tinham sido identificados anteriormente.

Em execução aos objetivos propostos, foram obtidas as frações neutras alifática e aromática, ou seja, as frações F1, P1, P2 do FLUXOGRAMA 1, através de cromatografia líquida. Os resultados obtidos estão apresentados nas TABELAS 03 e 04, para as amostras de óleo Al-A, Al-B, Al-C e para o extrato orgânico de rocha geradora Al-D.

TABELA 03: Fracionamento Cromatográfico.

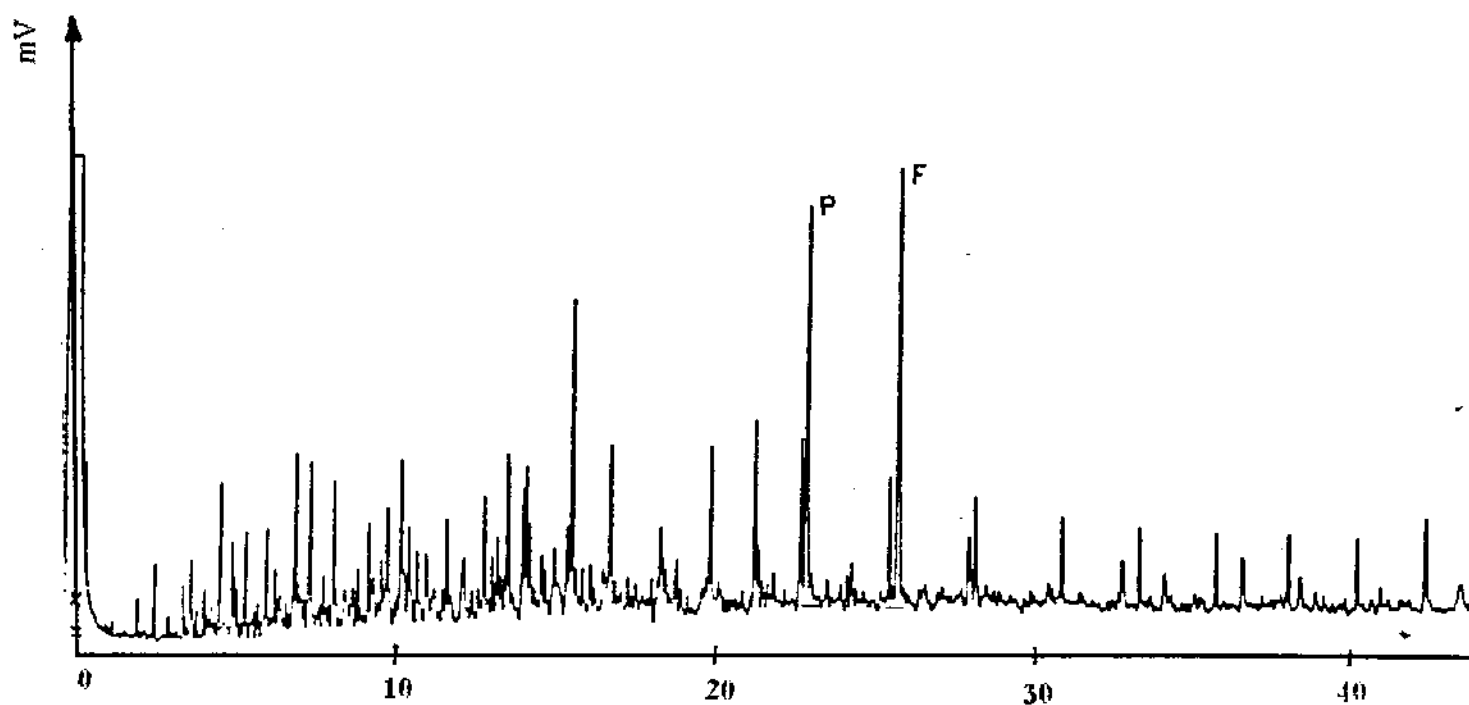
| Óleo/<br>Extrato | Massa<br>(mg) | Fração<br>F1 (mg) | %    | Fração<br>F2 (mg) | %    | Fração<br>F3 (mg) | %    |
|------------------|---------------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
| Al-A             | 2016,4        | 619,2             | 30,7 | 528,0             | 26,2 | 331,8             | 16,5 |
| Al-B             | 2248,7        | 832,3             | 37,0 | 499,3             | 22,2 | 73,0              | 3,2  |
| Al-C             | 2103,8        | 1771,5            | 84,2 | 141,9             | 6,7  | 69,5              | 3,3  |
| Al-D             | 2102,0        | 290,0             | 13,8 | 1240,9            | 59,0 | 13,5              | 0,6  |

TABELA 04: Cromatografia Preparativa ( 10% de AgNO<sub>3</sub> em silicagel GF 254).

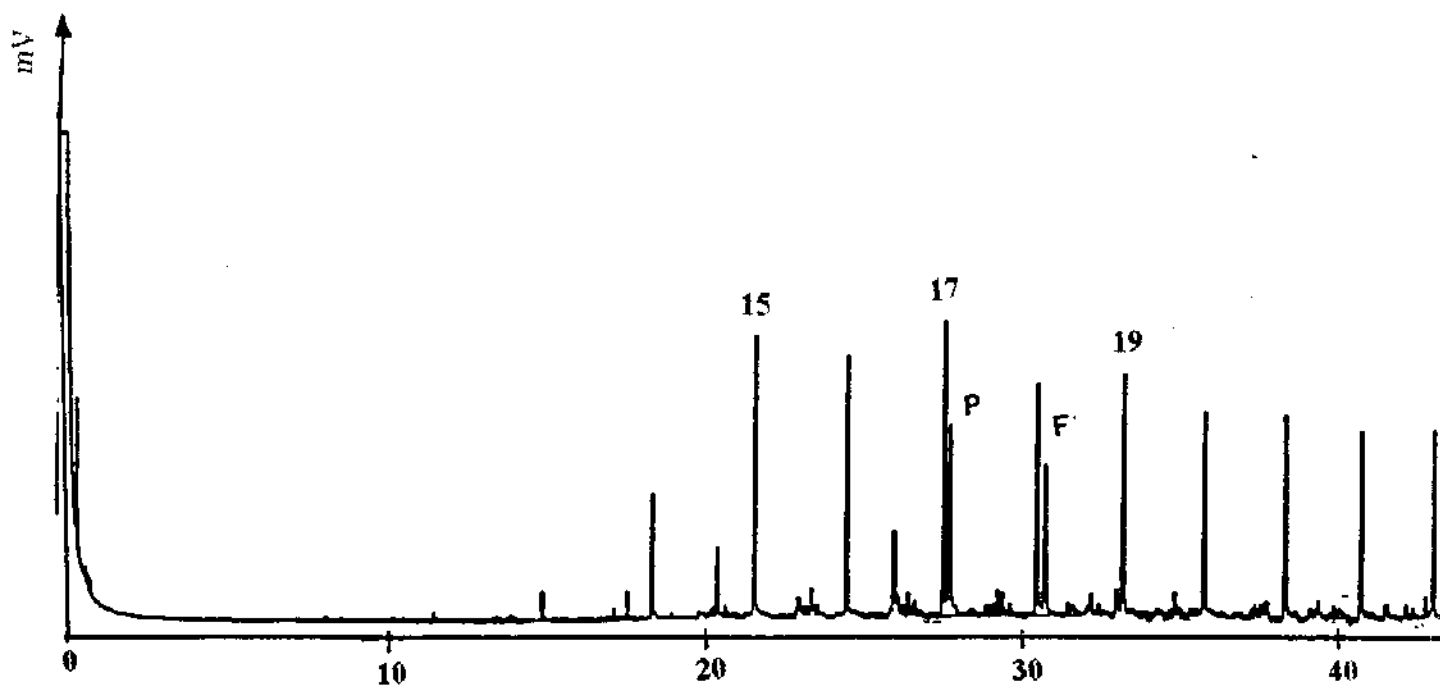
| Fração F1 | Massa (mg) | Fração P1<br>(mg) | %    | Fração P2<br>(mg) | %    |
|-----------|------------|-------------------|------|-------------------|------|
| Al-A      | 72,3       | 52,0              | 71,9 | 10,1              | 14,0 |
| Al-B      | 91,2       | 66,7              | 73,1 | 20,6              | 22,6 |
| Al-C      | 80,7       | 66,0              | 81,8 | 4,8               | 5,9  |
| Al-D      | 99,3       | 59,0              | 59,4 | 33,4              | 33,6 |

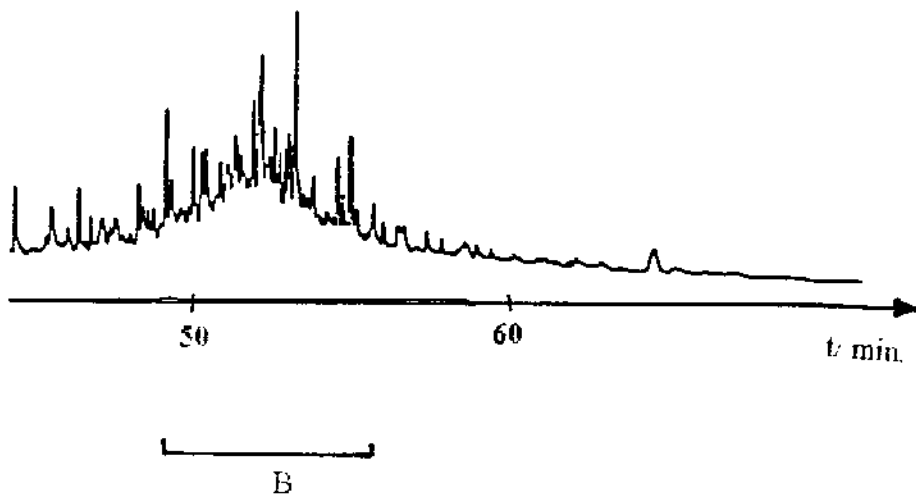
As frações P1 ( FLUXOGRAMA 1) que devem conter somente os hidrocarbonetos saturados, foram injetadas em um cromatógrafo gasoso ( coluna capilar) HP5890A, cujas condições de análise estão apresentadas na Parte Experimental. Os resultados das análises por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama , estão mostrados nos CROMATOGRAMAS 1, 2, 3 e 4.

CROMATOGRAMA 01: Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides de Al-A.

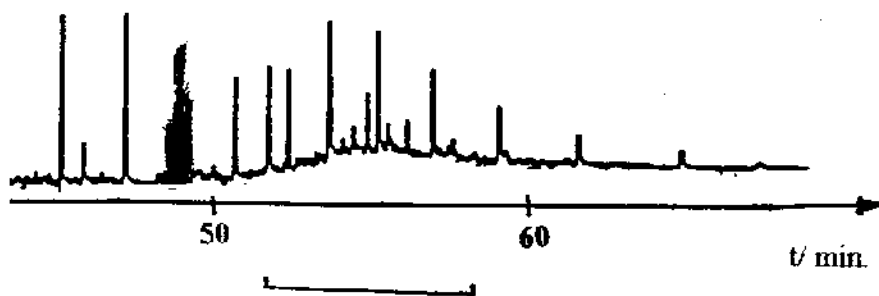


CROMATOGRAMA 02: Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides de Al-B.



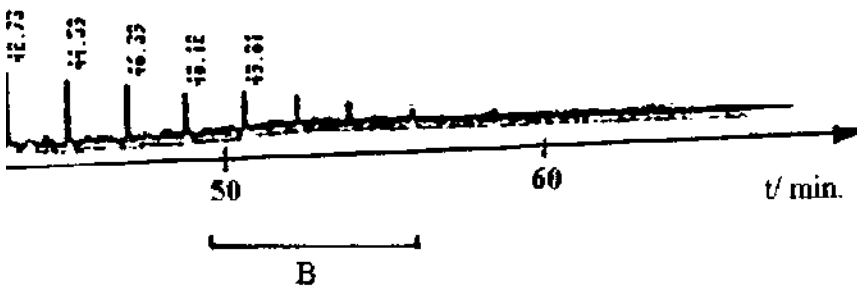
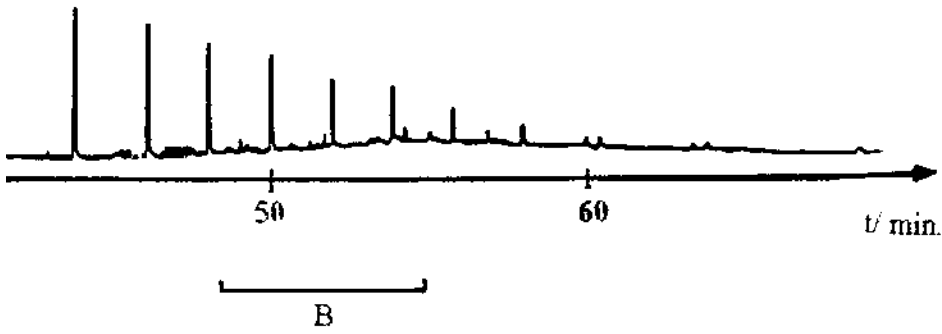


Ti= 80°C  
t ( total)= 75,89 min.





Ti= 100°C  
v= 3°C/ min.  
t ( total)= 87,56 min.





Os cromatogramas dos hidrocarbonetos lineares e isoprenóides são como impressão digital de óleos e fornecem informações sobre a matéria orgânica presente, como por exemplo, se os óleos são de procedência lacustre ou marinha. Em geral, nas análises de óleos que apresentam distribuições bimodais de *n*-parafinas normalmente se entende como uma contribuição de plantas superiores. A amostra Al-C ( CROMATOGRAMA 3) mostra um perfil com características de óleo lacustre salino ( levemente bimodal).

O predomínio de *n*-parafinas com número ímpar de carbonos abaixo de n-C<sub>20</sub> é comum em óleos marinhos e lacustre salinos e a amostra Al-B ( CROMATOGRAMA 2) é um exemplo.

Porém, cuidados devem ser tomados ao observar o perfil quando o óleo é biodegradado. Observando-se a região B ( CROMATOGRAMAS 1- 4) nota-se que a amostra Al-D é um exemplo de extrato não biodegradado, ao contrário do óleo Al-A que mostra um alto grau de biodegradação, onde se nota a diminuição da concentração dos *n*-alcanos e aumento de terpanos policíclicos ( região B). Deve-se salientar que pode haver o consumo de hidrocarbonetos isoprenóides antes que se complete a remoção biodegradativa das *n*-parafinas pois este processo é lento e complexo e não pode ser considerado como uma simples alteração sequencial de classes de compostos. Assim, parâmetros baseados nas concentrações dos isoprenóides não são confiáveis em amostras biodegradadas como Al-A.

Os isoprenóides pristano 7 e fitano 8 que são mais resistentes a biodegradação nos forneceram parâmetros que confirmaram a origem dos óleos Al-B, Al-C e do extrato orgânico de rocha geradora Al-D ( TABELAS 05 e 06).

TABELA 05: Parâmetros calculados.

| Óleos/<br>Extrato | Pristano<br>(cm) | Fitano<br>(cm) | n-C <sub>17</sub><br>(cm) | n-C <sub>18</sub><br>(cm) | Pristano/<br>Fitano | Fitano/<br>n-C <sub>18</sub> | Pristano/<br>n-C <sub>17</sub> |
|-------------------|------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Al-B              | 2,5              | 2,0            | 3,9                       | 3,1                       | 1,3                 | 0,6                          | 0,6                            |
| Al-C              | 2,1              | 0,8            | 3,8                       | 3,1                       | 2,6                 | 0,3                          | 0,5                            |
| Al-D              | 2,1              | 1,6            | 4,7                       | 3,5                       | 1,3                 | 0,5                          | 0,4                            |

TABELA 06: Origem e Maturidade.

| Óleos/ Extrato | Origem           | Maturidade |
|----------------|------------------|------------|
| AI-B           | marinho          | -          |
| AI-C           | lacustre- salino | maturo     |
| AI-D           | marinho          | maturo     |

Finalmente, os perfis cromatográficos 2 e 4 não mostram predomínio de hidrocarbonetos lineares ímpares ou pares, concordando com os dados fornecidos pela Petrobrás de que são óleos maturos (CPI aproximadamente 1,0). Já a amostra AI-C (CROMATOGRAMA 3), apresentou um perfil com leve tendência no predomínio de hidrocarbonetos ímpares (n-C<sub>14</sub>) indicando uma procedência lacustre. A amostra AI-A (CROMATOGRAMA 1) possui um perfil biodegradado portanto não se pode afirmar a sua procedência e o seu grau de maturidade.

#### 5.1.1- Terpanos.

Os terpanos são um dos biomarcadores mais importantes no estudo das frações neutras de óleos e sedimentos. Muitos dos terpanos em petróleos são originários de membranas lipídicas de bactérias (procarióticos). Estes terpanos constituem as diferentes séries homólogas tais como os tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (hopanos). Os perfis dos terpanos refletem a rocha geradora, ou seja, o seu ambiente deposicional. Devido a presença de bactérias em todos os sedimentos, os terpanos estão presentes em quase todos os óleos. E estes, provenientes de diferentes rochas geradoras depositados em condições similares, podem mostrar perfis semelhantes em relação aos terpanos.

Várias séries homólogas de terpanos foram analisados em nossos óleos e suas estruturas foram identificadas, comparando-se com os padrões fornecidos pelo CENPES bem como os com seus índices de Kovat (Ik) conforme mostrado nas tabelas que seguem. Os Ik foram calculados com base na literatura [29, 30], para programação linear, onde:

$$I_{ri} = 100n + 100\Delta n \left( \frac{t_{ri} - t_{rn}}{t_{rm} - t_{rn}} \right)$$

$n$  = número de carbonos do HC linear anterior  
 $m$  = número de carbonos do HC linear posterior  
 $\Delta n = m - n$   
 $I_{ri}$  = índice de retenção do pico  
 $t_{ri}$  = tempo de retenção do pico  
 HC = hidrocarbonetos

Foram utilizados para o cálculo, os hidrocarbonetos lineares encontrados na própria amostra, no mesmo programa de injeção.

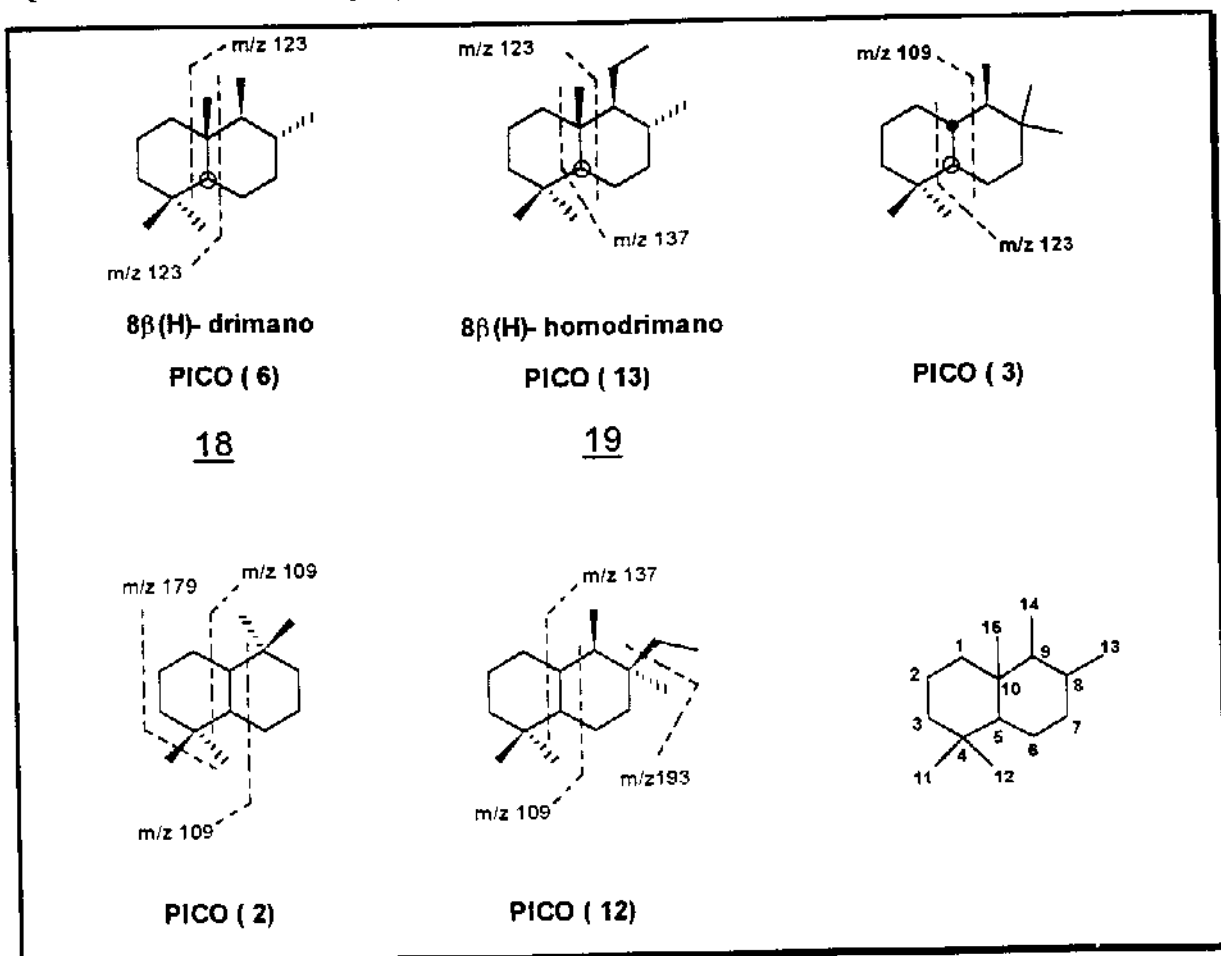
As séries de terpanos foram analisadas na fração P1 (FLUXOGRAMA 1) na qual foram encontrados os sesquiterpanos cujas fragmentações resultam nos seguintes picos base:  $m/z$  109, 123, 137, 179 e 193; os terpanos tri- e tetracíclicos, cujas fragmentações resultam no íon  $m/z$  191 e os terpanos pentacíclicos (hopanos), cujas fragmentações resultam nos íons  $m/z$  177 e 191 como fragmentos mais abundantes. As análises das séries dos terpanos serão feitas separadamente a seguir.

#### 5.1.1.1- Sesquiterpanos bicíclicos.

A série sesquiterpano em óleos crus é muito discutida na literatura [ 4], porém nos óleos marinhos e lacustre da Bacia Sergipe-Alagoas em estudo, esta série não tinha sido analisada. Em GC/MS as frações P1 de cada óleo (FLUXOGRAMA 1) a qual contém os sesquiterpanos foram analisadas utilizando-se os fragmentos moleculares mostrados no QUADRO 04.

O monitoramento do íon  $m/z$  123 foi o que apresentou cromatogramas mais expressivos na série sesquiterpano e uma sugestão para formação deste fragmento está mostrada no ESQUEMA 08. O estudo do perfil dos Cromatogramas em SIM ( 5- 8) de  $m/z$  123 mostrou-se muito semelhante ao da literatura [ 4].

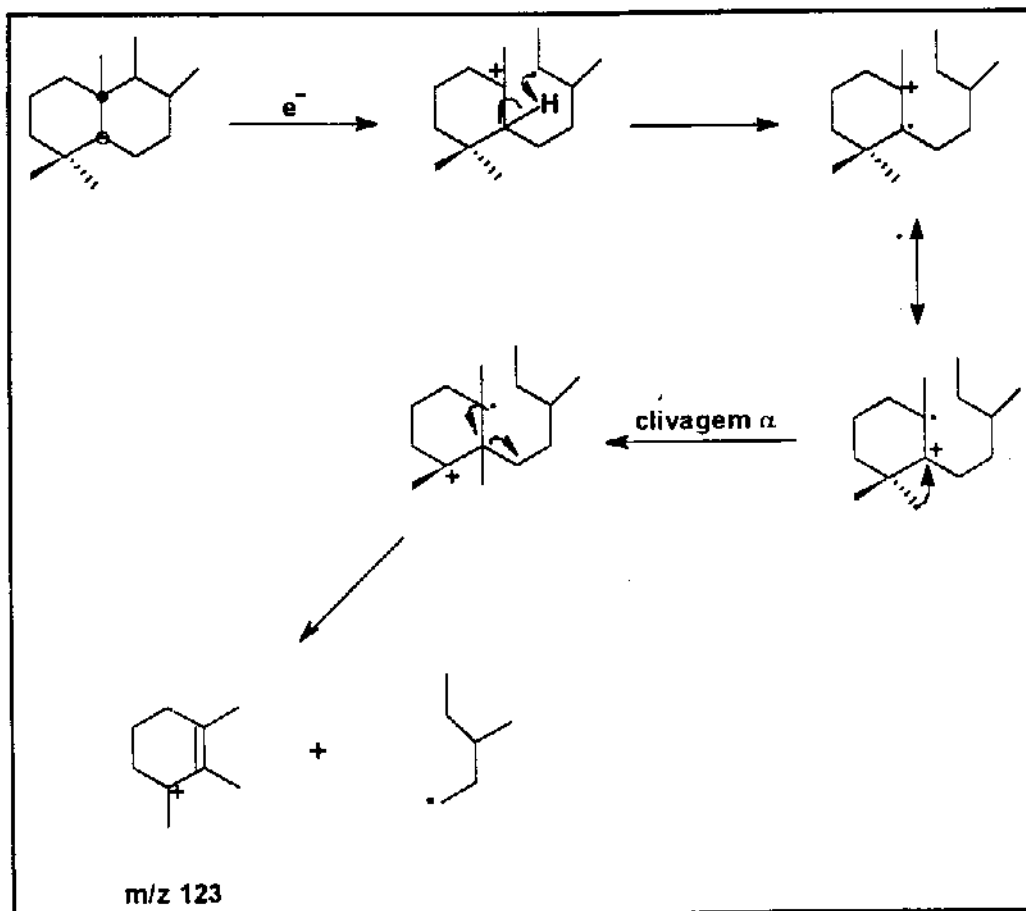
QUADRO 04: Estruturas propostas para sesquiterpanos bicíclicos.



Entre os óleos marinho- evaporíticos ( Al-A, Al-B e Al-D), o óleo Al-B é o mais rico nesta série, sendo os componentes 8β( H)- drimano ( pico 6) e 8β( H)- homodrimano ( pico 13) os mais abundantes ( CROMATOGRAMAS 5- 8, QUADRO 04). Observa-se muitas semelhanças entre os CROMATOGRAMAS 5 e 6 que correspondem a amostras de óleos marinho- evaporíticos.

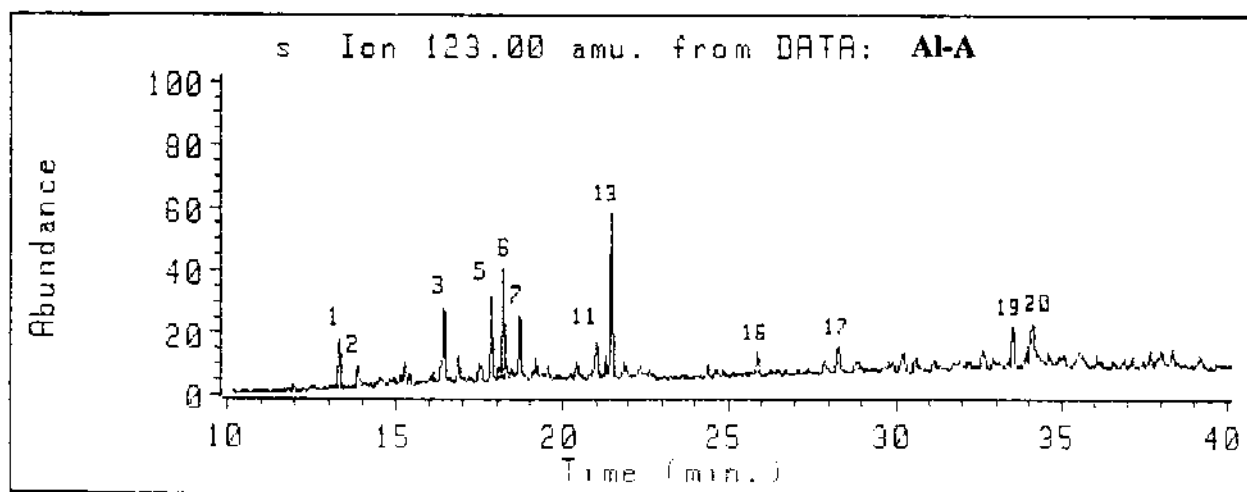
O óleo lacustre salino ( Al-C) ( CROMATOGRAMA 7) apresenta esta série em maior concentração em relação aos óleos marinhos e também mostra diferenças nas abundâncias de seus componentes. Observa-se que os picos 3 e 13 são os mais intensos, de modo similar a amostra do extrato orgânico de rocha geradora ( Al-D) ( CROMATOGRAMAS 7 e 8, QUADRO 04)

ESQUEMA 08: Mecanismo de fragmentação dos sesquiterpanos [ 31].



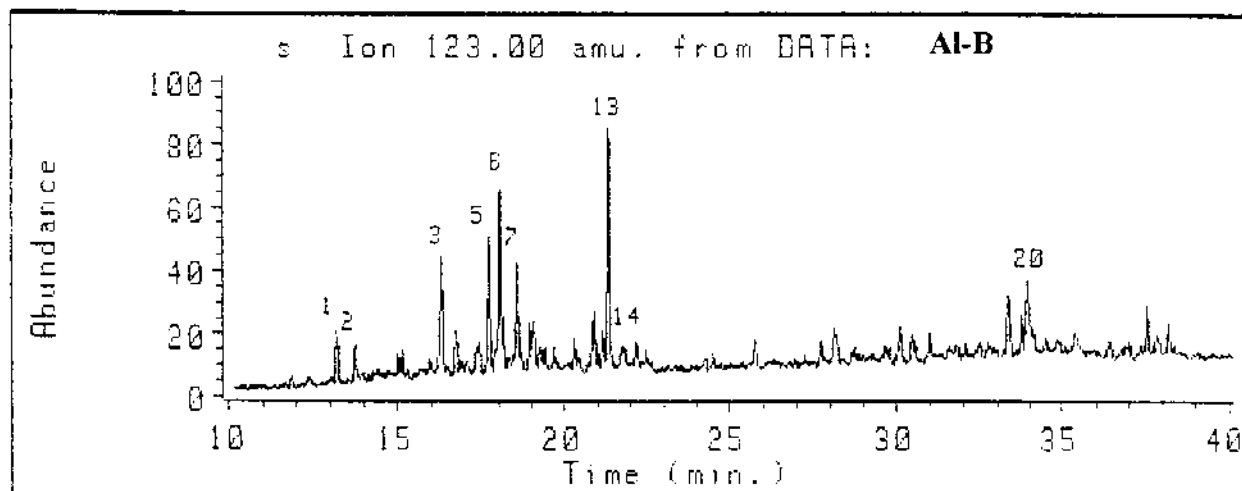
Neste mecanismo ( ESQUEMA 08) ocorre a ionização da ligação entre os carbonos 9 e 10, migração de H de C-5 para C-9 facilitada pela formação de um anel de seis membros ( rearranjo de hidrogênio) seguida da migração de uma metila de C-4 para C-5 formando um carbocátion terciário o qual possibilita a formação de uma dupla ligação estabilizada por ressonância com a perda do radical  $\cdot C_6H_{12}$  e formação do ion alílico  $m/z$  123 característico em sesquiterpanos.

**CROMATOGRAMA 5: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do óleo Al-A**  
( série m/z 123).



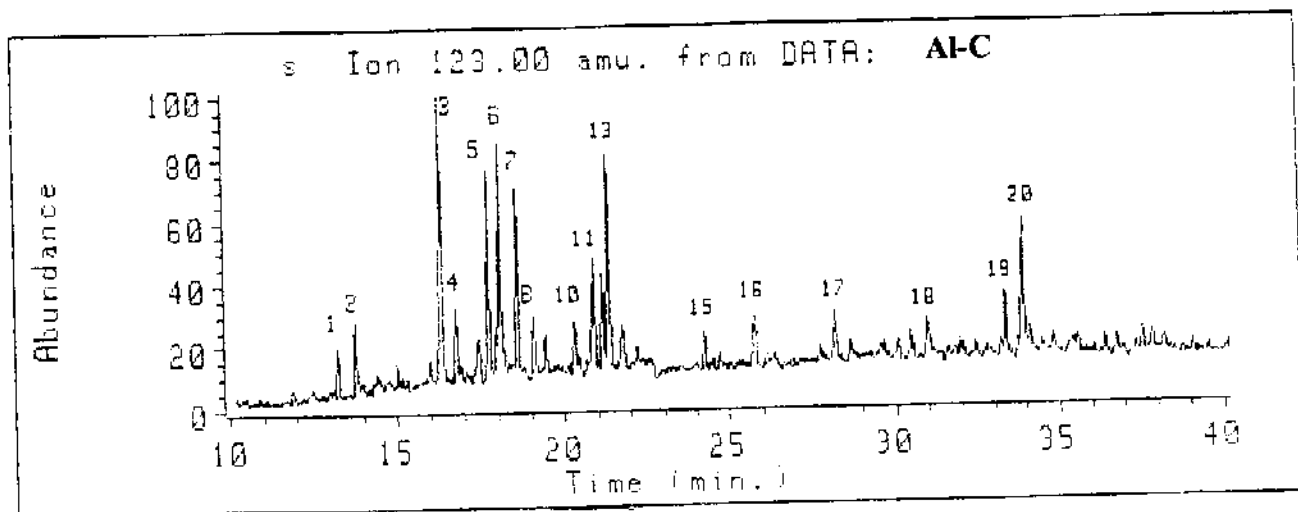
Programa 1, coluna 1

**CROMATOGRAMA 6: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do óleo Al-B**  
( série m/z 123).



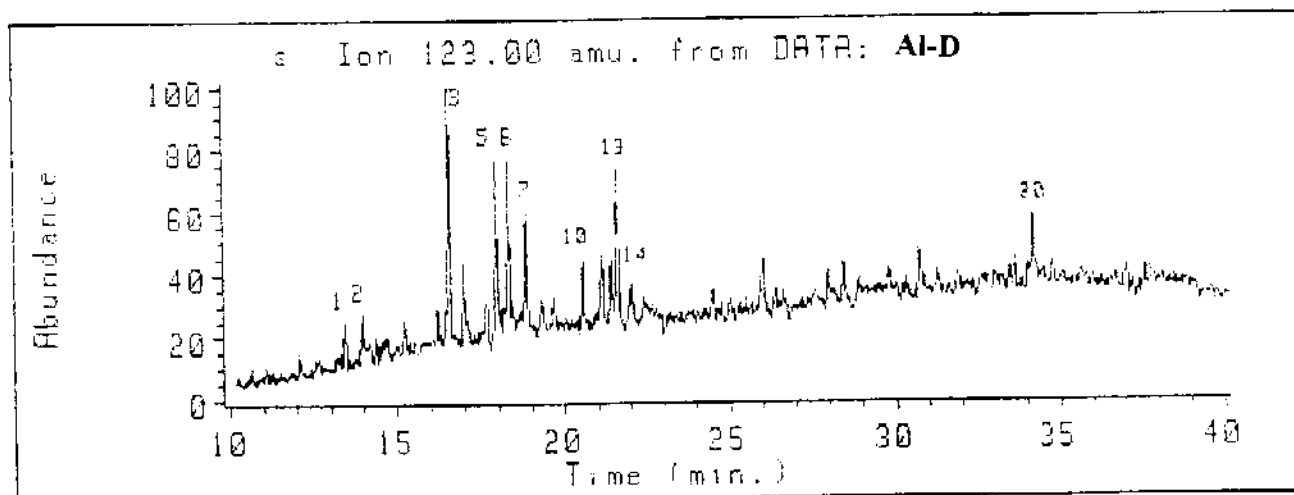
Programa 1, coluna 1

CROMATOGRAMA 7: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do óleo Al-C  
(série m/z 123).



Programa 1, coluna 1

CROMATOGRAMA 8: Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos do extrato Al-D  
(série m/z 123).



Programa 1, coluna 1

Nossos dados foram comparados com a literatura [ 32] e embora tenhamos utilizado colunas diferentes, notamos que os Ik possuem valores muito próximos ( TABELA 07).

TABELA 07: Comparações entre os Índices de Kovat calculados e os da literatura em relação aos sesquiterpanos do óleo Al-A.

| Pico | Índice de Kovat<br>( literatura [ 32]) | Índice de Kovat<br>( calculado) |
|------|--|---------------------------------|
| 6    | 1493 <sup>1</sup> / 1459 <sup>2</sup>  | 1478,75 <sup>3</sup>            |
| 13   | 1582 <sup>1</sup> / 1546 <sup>2</sup>  | 1563,77 <sup>3</sup>            |

1: coluna 50m x 20mm WCOT cross-linked. 5% fenil metil silicone ( coluna capilar HP).

2: coluna 50m x 0.3mm. WCOT OV-1 ( coluna capilar HP).

3: coluna 25m x 0.2mm e 0.33µm ULTRA-2. 5% fenil metil silicone ( coluna capilar HP).

Os índices de Kovat dos demais componentes desta série estão apresentados na TABELA 08. Estes compostos foram também analisados utilizando o monitoramento do íon dos correspondentes pesos moleculares que são mais um dado em relação à estrutura destes componentes.

TABELA 08: Índices de Kovat dos sesquiterpanos bicíclicos.

| Pico | Índices de Kovat |         |         |         | Fórmula<br>Molecular            | Peso<br>Molecular |
|------|------------------|---------|---------|---------|---------------------------------|-------------------|
|      | Óleos/ Extrato   |         |         |         |                                 |                   |
|      | Al -A            | Al -B   | Al -C   | Al -D   |                                 |                   |
| 1    | 1349,25          | 1348,92 | 1348,22 | 1348,62 | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> | 194               |
| 2    | 1363,77          | 1363,30 | 1362,39 | 1363,56 | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> | 194               |
| 3    | 1432,87          | 1432,62 | 1431,48 | 1432,64 | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | 208               |
| 4    | 1443,85          | 1443,54 | 1442,46 | 1443,54 | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | 208               |
| 5    | 1469,19          | 1468,73 | 1467,81 | 1468,69 | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | 208               |
| 6    | 1478,75          | 1478,24 | 1477,40 | 1478,23 | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | 208               |

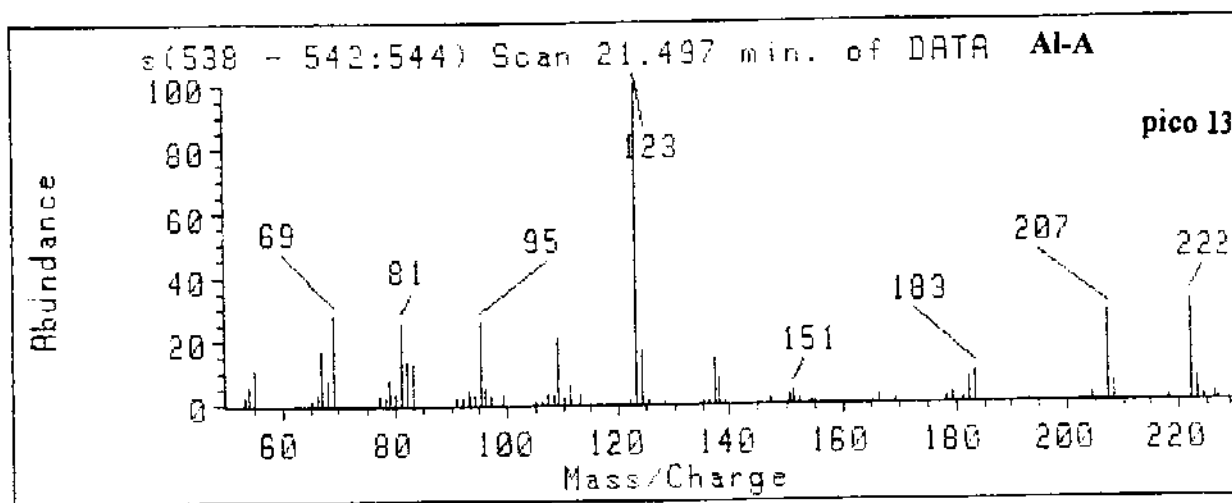


Tabela 08: continuação

|    |         |         |         |         |                                 |     |
|----|---------|---------|---------|---------|---------------------------------|-----|
| 7  | 1491,79 | 1491,14 | 1490,43 | 1491,83 | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | 208 |
| 8  | 1504,81 | 1500,71 | 1502,70 | 1504,08 | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | 208 |
| 9  | -       | 1503,40 | 1512,24 | 1512,88 | C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | 208 |
| 10 | 1536,41 | 1535,78 | 1534,82 | 1536,15 | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> | 222 |
| 11 | 1552,11 | 1551,48 | 1550,41 | 1551,79 | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> | 222 |
| 12 | 1558,95 | 1558,30 | 1557,20 | 1558,62 | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> | 222 |
| 13 | 1563,77 | 1563,09 | 1561,95 | 1563,35 | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> | 222 |
| 14 | 1574,70 | 1574,05 | 1572,84 | 1574,88 | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> | 222 |
| 15 | -       | -       | 1638,88 | 1640,28 | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> | 236 |
| 16 | 1675,83 | 1680,54 | 1678,45 | 1679,87 | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> | 236 |
| 17 | 1737,64 | 1745,26 | 1745,56 | 1746,68 | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> | 250 |
| 18 | -       | 1824,82 | 1823,02 | 1809,03 | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> | 250 |
| 19 | 1891,79 | 1891,64 | 1890,64 | 1892,67 | C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> | 264 |
| 20 | 1909,78 | 1908,67 | 1907,59 | 1908,70 | C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> | 264 |

No QUADRO 04 são mostradas as estruturas propostas para alguns dos sesquiterpanos, com base na literatura [ 4] e no ESPECTRO 11 é mostrado um espectro de massas do 8 $\beta$ (H)- homodrimano o qual é típico para esta classe de compostos.

## ESPECTRO 11: Espectro de massas característico de sesquiterpanos bicíclicos.



Programa 1, coluna 1

Neste espectro observa-se a presença do fragmento correspondente ao peso molecular (ion molecular =  $M^+$ )  $m/z$  222 e o pico correspondente a perda de um grupo metila ( $M^+ - 15$ )  $m/z$  207 de média intensidade e o pico base (mais intenso)  $m/z$  123 que caracterizam os sesquiterpanos [4].

Esta classe de compostos fornece informações importantes sobre a origem ou ambiente deposicional de petróleos, visto que foi possível correlacionarmos pela simples observação dos perfis cromatográficos obtidos, as amostras Al-A com Al-B (marinho-evaporíticos) e Al-C com Al-D (lacustre-salinos).

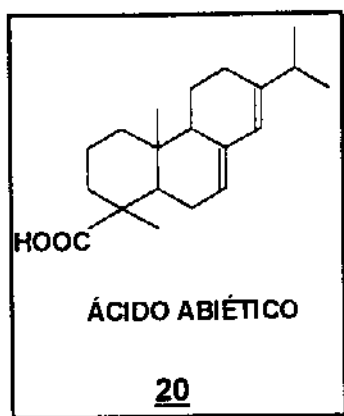
### 5.1.1.2- Terpanos tricíclicos.

Os terpanos tricíclicos (FIGURA 09) e hopanos os quais são monitorados pelos ion  $m/z$  191, não constituem um estudo novo, porém foi necessário esta análise para fazer uma comparação com a fração ácida.

Os terpanos tricíclicos se estendem do  $C_{19}$  até menos de  $C_{45}$  devido suas cadeias laterais isoprenóides. Os tricíclicos  $C_{28}$  e  $C_{29}$  têm sido amplamente utilizados em

correlações de óleos e betumes [ 33, 34, 35], e alguns deles são biomarcadores que indicam origem terrestre. Acredita-se que os terpanos tricíclicos C<sub>15</sub> a C<sub>20</sub> sejam derivados de diterpenóides como por exemplo o ácido abiético **20** ( FIGURA 08), um ácido diterpênico presente em resinas de plantas, que sob redução produz o hidrocarboneto correspondente. A literatura mostra que em óleos e extratos de rochas geradoras de ambientes salinos há presença de terpanos tricíclicos, com cadeia lateral extensa sendo o C<sub>23</sub> o componente dominante na maioria dos óleos [ 34, 36].

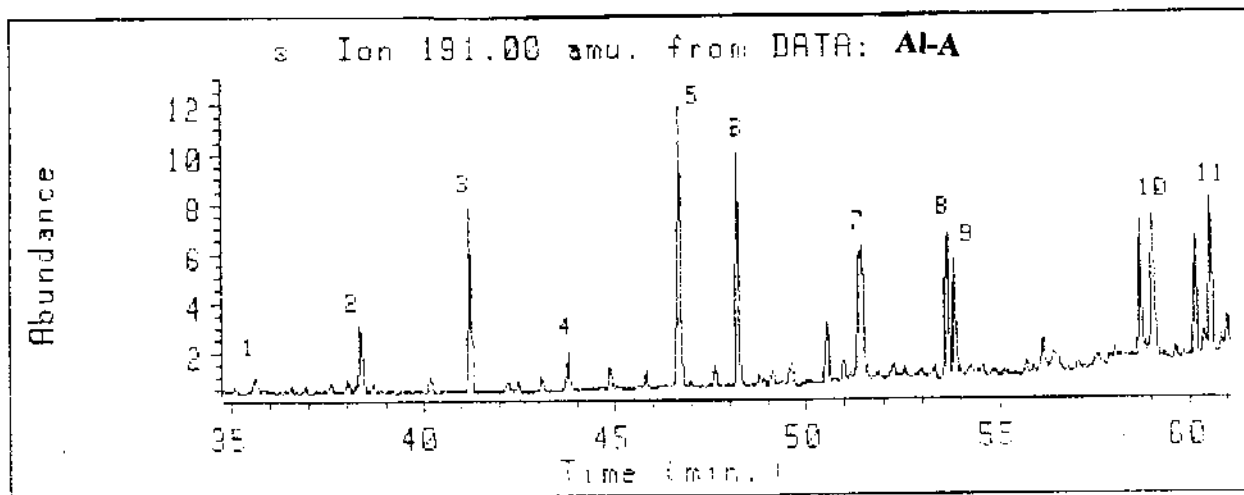
FIGURA 08: Estrutura do ácido abiético.



No monitoramento do ion  $m/z$  191, observa-se a presença de duas séries principais, a série dos terpanos tricíclicos na faixa de 35- 61 min. ( CROMATOGRAMAS 09-12a) e a série dos terpanos pentacíclicos na faixa de 62- 80 min. ( CROMATOGRAMAS 09-12b).

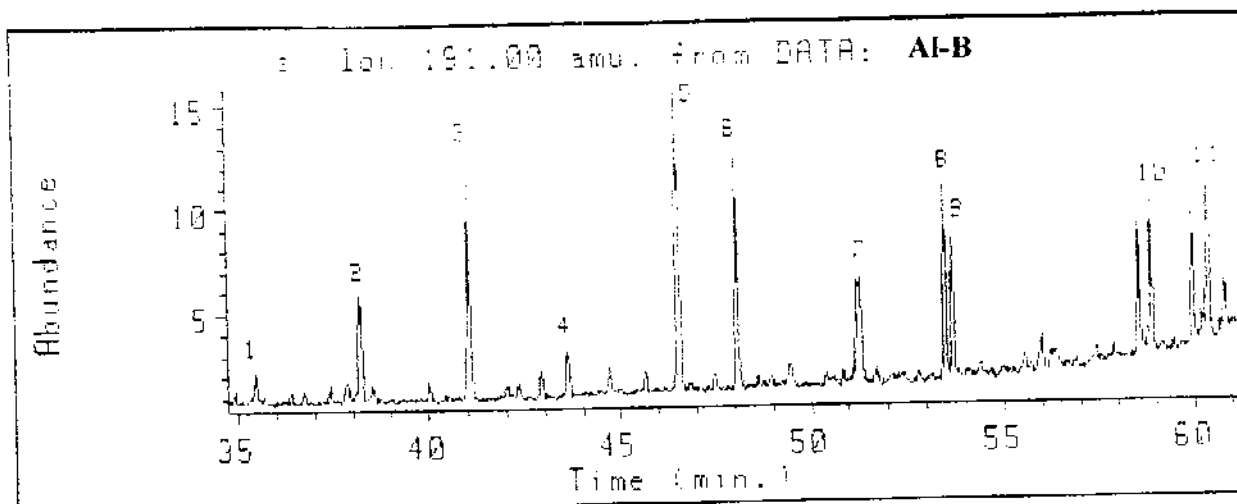
Comparando-se os CROMATOGRAMAS 09-12a, observa-se uma abundância menor da série dos terpanos tricíclicos nos óleos marinho-evaporíticos ( Al-A e Al-B). Já no óleo lacustre salino ( Al-C) a abundância de terpanos tricíclicos é maior e há um aumento significativo do pico 3, correspondente ao terpano tricíclico. A abundância dos terpanos tricíclicos no extrato de rocha geradora ( Al-D) é similar ao do óleo lacustre salino, o que contribui para classificarmos esta amostra como sendo de origem lacustre salina e não marinho evaporítico.

**CROMATOGRAMA 09a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo Al-A**  
( série m/z 191).



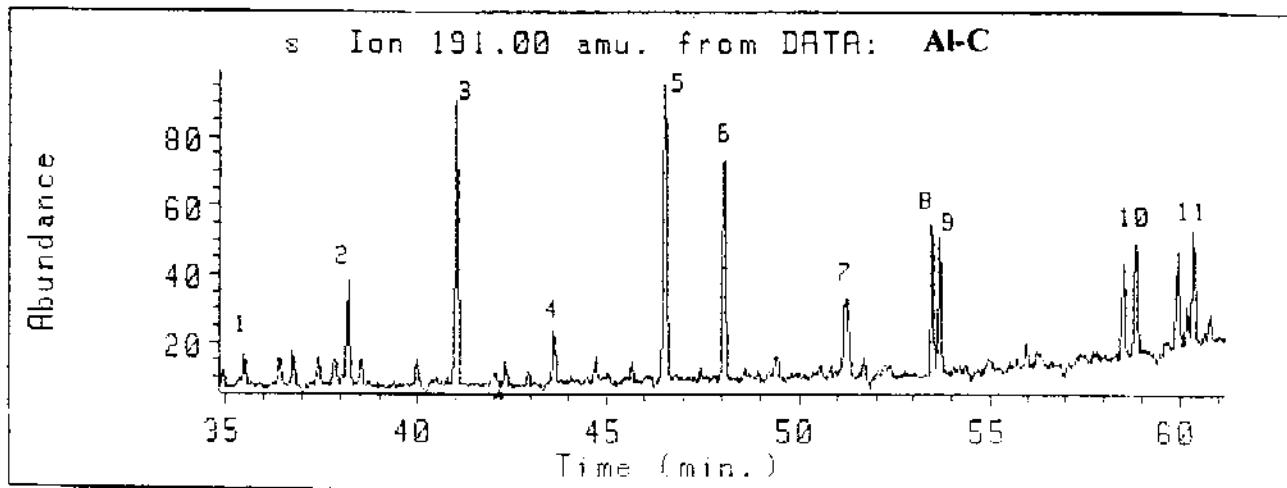
Programa 1. coluna 1

**CROMATOGRAMA 10a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo Al-B**  
( série m/z 191).



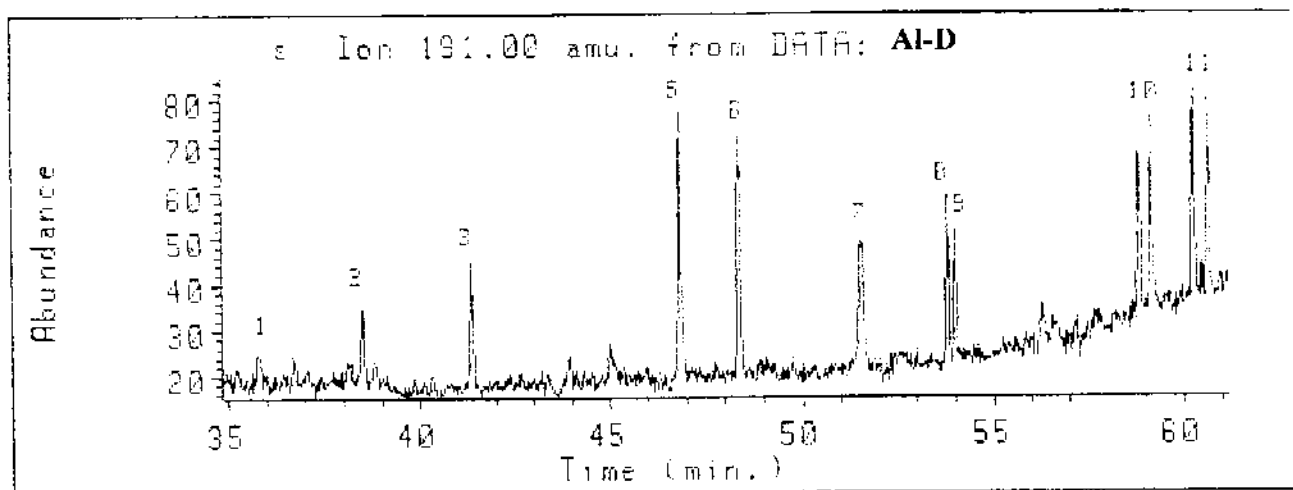
Programa 1. coluna 1

CROMATOGRAMA 11a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo AI-C  
( série m/z 191).



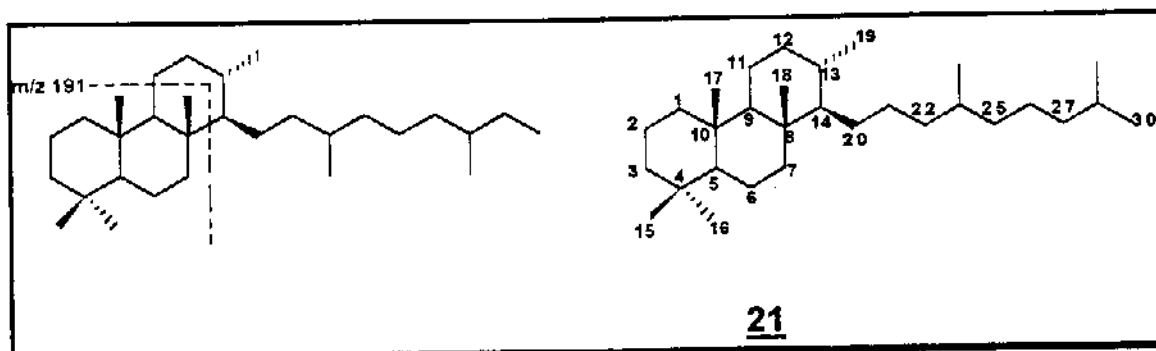
Programa 1, coluna 1

CROMATOGRAMA 12a: Cromatograma em SIM dos terpanos tricíclicos do óleo AI-D  
( série m/z 191).



Programa 1, coluna 1

FIGURA 09: Estrutura proposta para os terpanos tricíclicos.

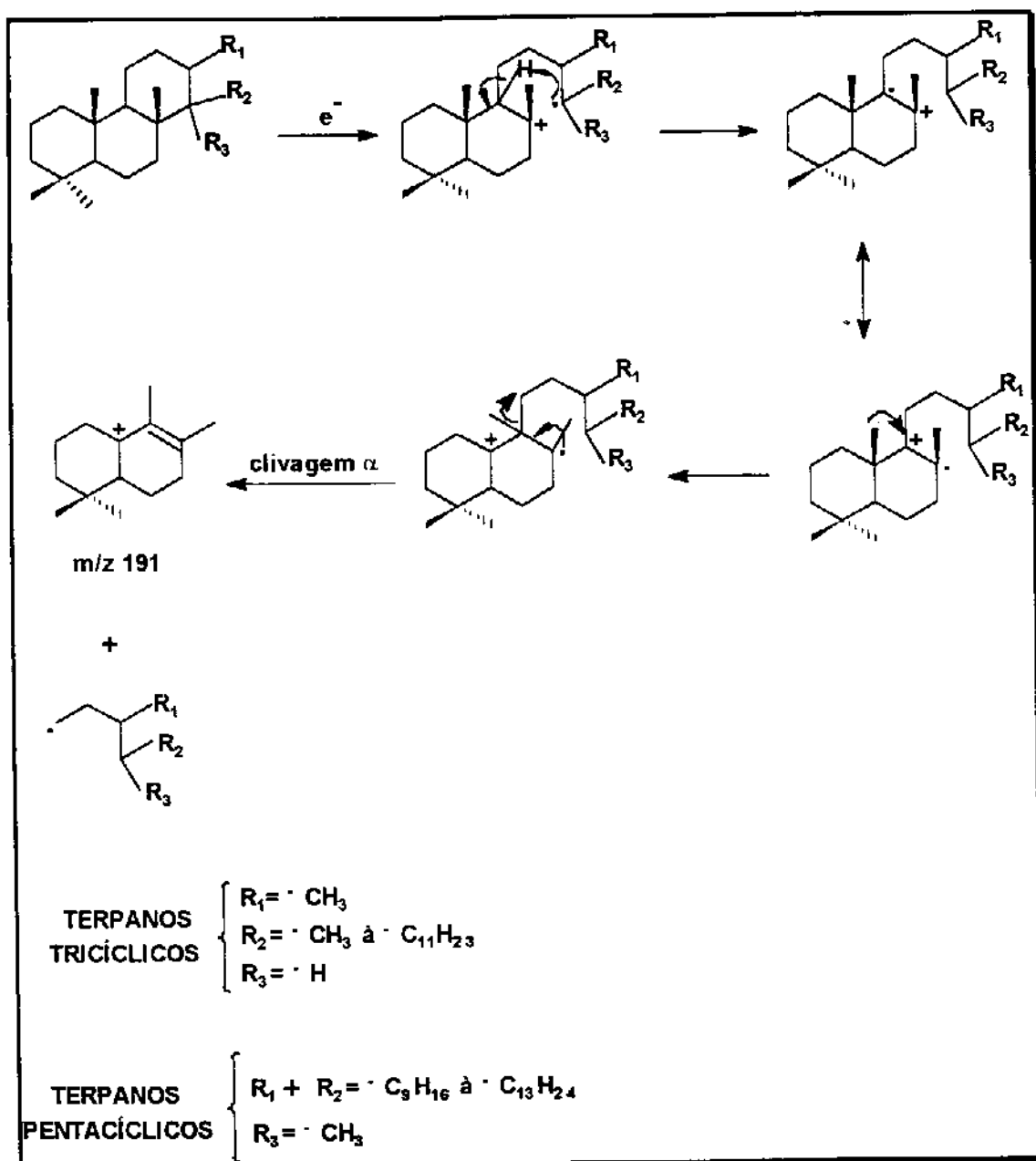


Os terpanos tricíclicos 21 normalmente são utilizados em correlações óleo-rocha geradora e óleo-óleo. Através do tamanho da cadeia lateral, ou seja o predomínio de terpanos tricíclicos de pesos moleculares menores, mais evoluído é o petróleo [ 4]. Para correlações entre óleos e óleos e rocha-geradora, simplesmente o perfil do Cromatograma em SIM do ion  $m/z$  191 é o suficiente.

No ESQUEMA 09 é mostrada a proposta de mecanismo de fragmentação dos terpanos em geral ( tri- e pentacíclicos). Com a ionização da ligação entre os carbonos 8 e 14, há uma migração do hidrogênio do C-9 para o C-14, seguido da migração do grupo metila ligado no C-10 para o C-9 possibilitando a formação de uma dupla ligação entre os carbonos 8 e 9 e conseqüentemente um cátion alílico estabilizado por ressonância (  $m/z$  191).

Na TABELA 09 são mostrados os índices de Kovat dos terpanos tricíclicos encontrados no monitoramento do ion  $m/z$  191 ( Cromatogramas em SIM 09-12a). Estes compostos foram identificados comparando-se com dados Cromatográficos em SIM de padrões fornecidos pelo CENPES.

ESQUEMA 09: Mecanismo proposto para fragmentação dos terpanos em geral [ 31].



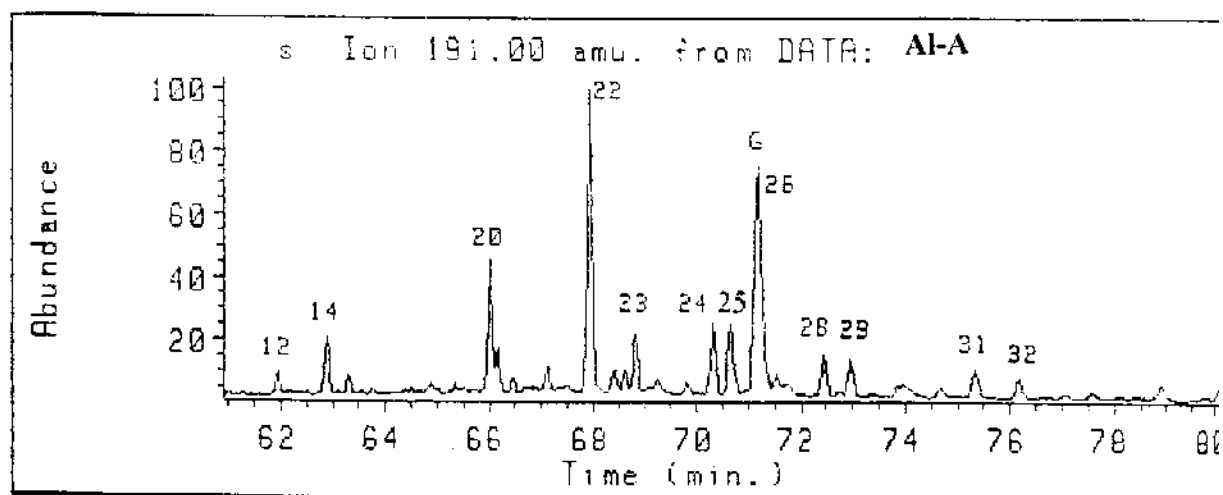
### 5.1.1.3- Terpanos pentacíclicos.

Os hopanos ( ESQUEMA 10) são triterpanos pentacíclicos comumente contendo 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica composta de quatro anéis de seis membros e um anel de cinco membros. A origem dos hopanos está fundamentada nos precursores existentes em membranas de bactérias, como por exemplo, o bacteriohopanotetrol 1 ( ESQUEMA 07) e acredita-se que estes sejam sintetizados por ciclização de precursores como o esqualeno [ 4].

Hopanos com trinta átomos de carbonos ou menos mostram centros assimétricos no C<sub>21</sub> e em todas as junções de anel ( C-5, C-8, C-9, C-10, C-13, C-14, C-17, C-18) ( ESQUEMA 10).

Os homohopanos ( C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>) supostamente são derivados de bacteriohopanotetrol 1 e outros hopanóides polifuncionais C<sub>35</sub> comuns em microrganismos procarióticos ( ESQUEMA 07).

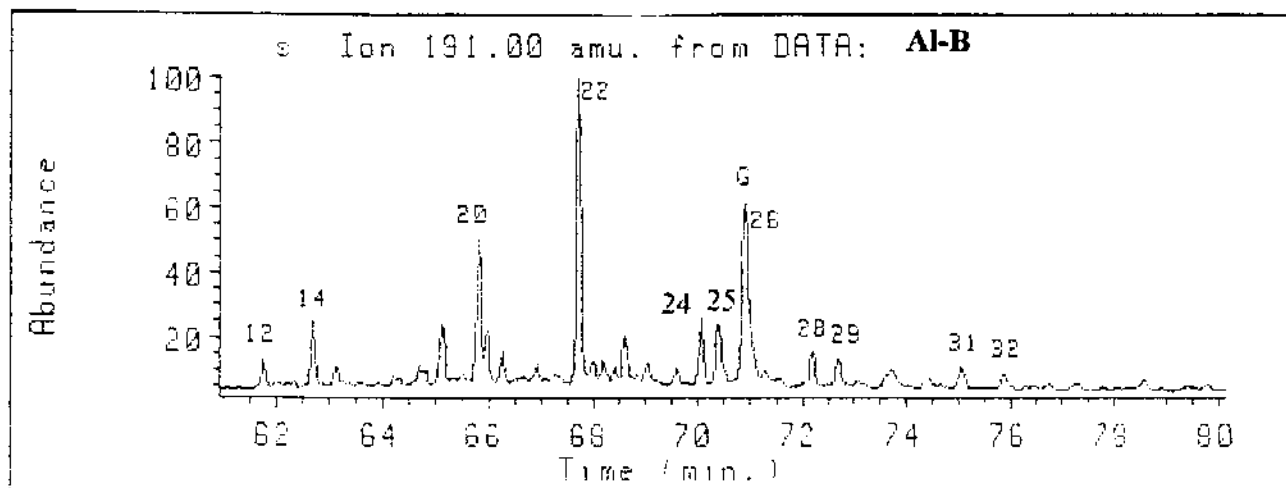
CROMATOGRAMA 09b: Cromatograma em SIM dos terpanos pentacíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).



Programa 1. coluna 1

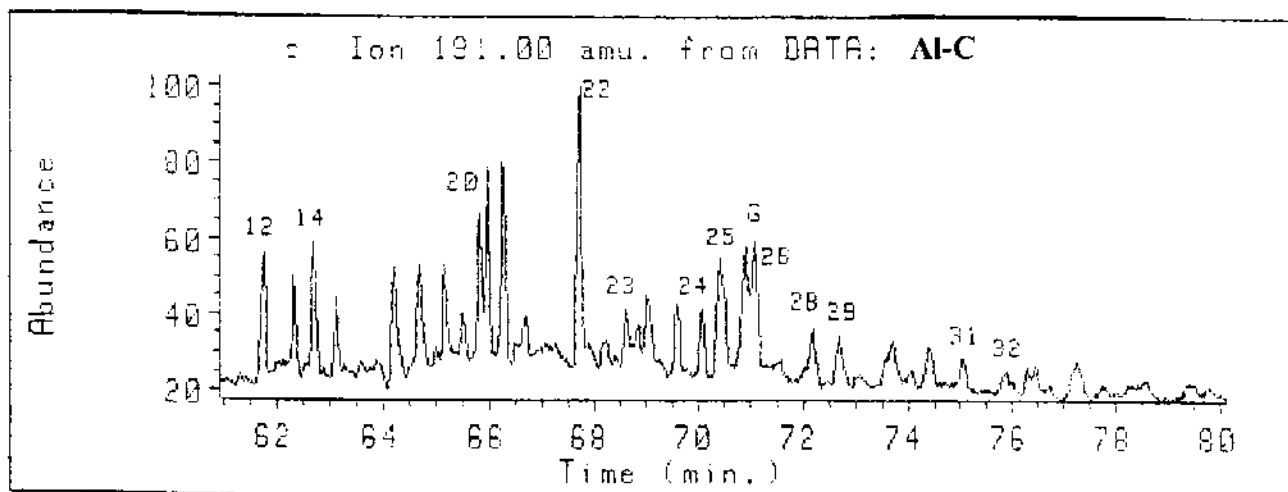


CROMATOGRAMA 10b: Cromatogramas em SIM dos terpanos pentacíclicos do óleo  
Al-B ( série m/z 191).



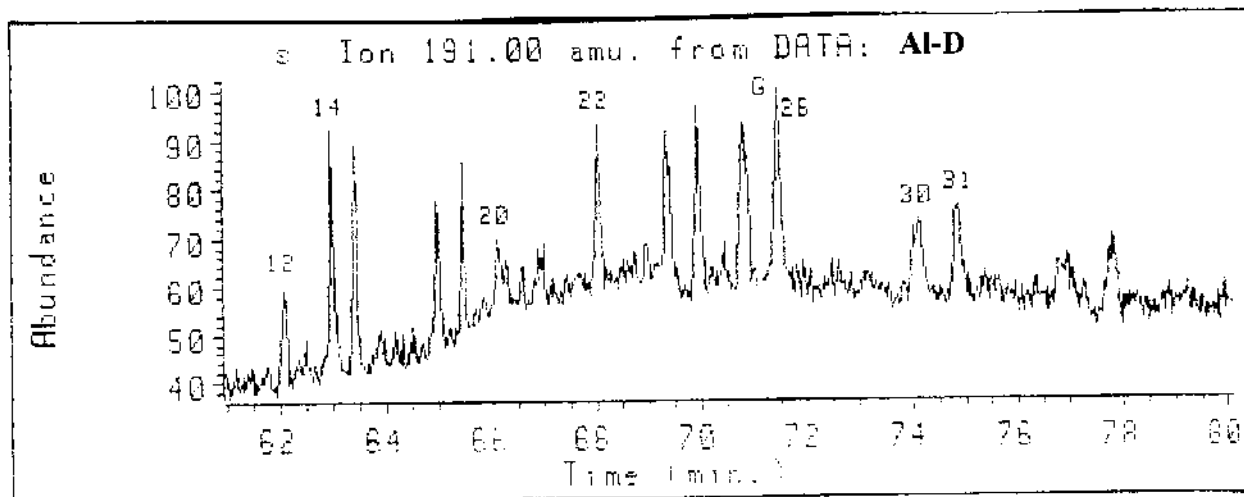
Programa 1, coluna 1

CROMATOGRAMA 11b: Cromatogramas em SIM dos terpanos pentacíclicos do óleo  
Al-C ( série m/z 191).



Programa 1, coluna 1

**CROMATOGRAMA 12b: Cromatogramas em SIM dos terpanos pentacíclicos do extrato Al-D ( série m/z 191).**



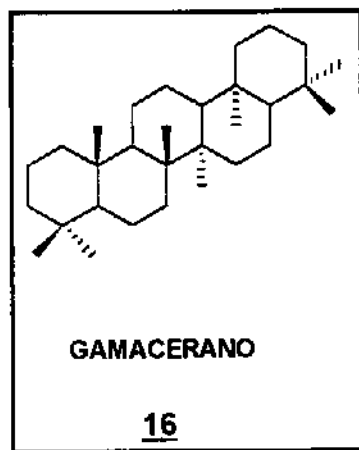
Programa 1. coluna 1

A série dos terpanos pentacíclicos que eluem entre 61 e 80 min. no monitoramento do ion m/z 191 ( CROMATOGRAMAS 09- 12b) foi encontrada em maior abundância nos óleos marinho-evaporíticos ( Al-A e Al-B) em relação ao óleo lacustre salino ( Al-C) e ao extrato de rocha geradora ( Al-D). Observa-se grande similaridade somente entre os óleos marinho-evaporíticos ( Al-A e Al-B) com predomínio do 17 $\alpha$  ( H), 21 $\beta$  ( H)- hopano ( pico 22) e presença de gamacerano 16 ( FIGURA 06). Um pico abundante ( pico 26- G) que caracteriza o ambiente deposicional marinho evaporítico ( CROMATOGRAMAS 09- 12b). No óleo lacustre salino ( Al-C) observa-se também o predomínio do pico 22 no CROMATOGRAMA 11b, mas o gamacerano ( pico 26- G) já se encontra em uma concentração mais reduzida, assim como apresenta uma maior variedade de componentes desta série neste óleo. No extrato de rocha geradora ( Al-D) os componentes desta série são encontrados em baixa abundância relativa ( CROMATOGRAMA 12b).

Observando-se os Cromatogramas em SIM m/z 191 ( 09-12b), nota-se a presença do pico 26 que corresponde ao Gamacerano ( G) 16 ( FIGURA 06). O

gamacerano é um triterpano-C<sub>30</sub> que representa um marcador biológico de elevada salinidade [ 28].

FIGURA 06: Estrutura do gamacerano.



Nos óleos Al-C e no extrato orgânico Al-D ( CROMATOGRAMAS 11 e 12b) os componentes Ts 15 ( pico 12, TABELA 10) e Tm 14 ( pico 14, TABELA 10) encontram-se em maior abundância quando comparados aos outros componentes da série. Estes componentes são muito utilizados em correlações para determinação da maturidade do óleo [ 4, 37]. Para o cálculo deste parâmetro, é utilizada a área destes picos quando monitorado o íon m/z 370 que corresponde aos seus pesos moleculares, evitando-se assim erros devido a coeluição com terpanos tri- e pentacíclicos que ocorre quando se monitora o íon m/z 191 ( CROMATOGRAMAS 09- 12b).

Os homohopanos ( picos 24, 25, 28, 29, 31 e 32) ( CROMATOGRAMAS 09-12b) aparecem como dubletes nos cromatogramas, correspondentes aos epimeros 22R e 22S principalmente nos óleos marinho-evaporíticos Al-A e Al-B ( CROMATOGRAMAS 09 e 10b).

Na TABELA 09 estão mostrados os índices de Kovat dos terpanos tri- e pentacíclicos encontrados nas três amostras de óleos e no extrato orgânico de rocha geradora. Na TABELA 10 estes terpanos são identificados com base em Cromatogramas em SIM do íon m/z 191 fornecidos pelo CENPES.

TABELA 09: Índices de Kovat dos terpanos tri- e pentacíclicos.

| Pico | Índices de Kovat |         |         |         | Fórmula Molecular               | Peso Molecular |
|------|------------------|---------|---------|---------|---------------------------------|----------------|
|      | Óleos/ Extrato   |         |         |         |                                 |                |
|      | Al-A             | Al-B    | Al-C    | Al-D    |                                 |                |
| 1    | 1955,44          | 1955,40 | 1954,34 | 1956,53 | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> | 262            |
| 2    | 2038,63          | 2038,23 | 2037,09 | 2070,28 | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> | 276            |
| 3    | 2128,58          | 2127,09 | 2126,16 | 2128,57 | C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> | 290            |
| 4    | 2212,24          | 2211,11 | 2209,79 | -       | C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> | 304            |
| 5    | 2311,58          | 2311,31 | 2309,41 | 2311,48 | C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> | 318            |
| 6    | 2366,31          | 2364,98 | 2364,55 | 2365,60 | C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> | 332            |
| 7    | 2491,46          | 2480,49 | 2477,43 | 2481,53 | C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> | 346            |
| 8    | 2565,20          | 2564,09 | 2561,85 | 2565,12 | C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> | 360            |
| 9    | 2571,97          | 2570,82 | 2569,65 | 2571,85 | C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> | 360            |
| 10   | 2765,33          | 2764,16 | 2764,15 | 2765,38 | C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> | 388            |
|      | 2779,44          | 2778,28 | 2776,91 | 2779,47 | C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> | 388            |
| 11   | 2823,99          | 2823,99 | 2822,34 | 2825,05 | C <sub>29</sub> H <sub>54</sub> | 402            |
|      | 2841,33          | 2841,37 | 2839,50 | 2842,08 | C <sub>29</sub> H <sub>54</sub> | 402            |
| 12   | 2901,35          | 2900,00 | 2898,65 | 2901,37 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> | 370            |
| 13   | -                | -       | 2923,59 | -       | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> | 370            |
| 14   | 2942,48          | 2942,44 | 2940,25 | 2941,68 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> | 370            |
| 15   | -                | -       | 2959,66 | 2961,07 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> | 370            |
| 16   | -                | -       | 3007,11 | -       | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> | 370            |
| 17   | -                | -       | 3029,72 | 3030,91 | C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> | 384            |
| 18   | 3051,11          | 3049,48 | 3050,97 | 3051,98 | C <sub>28</sub> H <sub>52</sub> | 384            |
| 19   | -                | -       | 3066,56 | -       | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> | 398            |
| 20   | 3080,96          | 3080,58 | 3080,74 | 3082,66 | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> | 398            |
| 21   | 3087,92          | 3087,69 | 3086,36 | 3089,31 | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> | 398            |
| 22   | 3170,89          | 3167,61 | 3168,46 | 3168,87 | C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> | 412            |

Tabela 09: continuação

|    |         |         |         |         |                                 |     |
|----|---------|---------|---------|---------|---------------------------------|-----|
| 23 | 3212,48 | 3208,63 | 3209,80 | 3211,00 | C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> | 412 |
| 24 | 3272,01 | 3269,18 | 3268,33 | 3272,03 | C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> | 426 |
| 25 | 3285,41 | 3282,73 | 3283,98 | 3286,61 | C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> | 426 |
| 26 | 3306,37 | 3304,20 | 3310,61 | 3311,33 | C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> | 412 |
| 28 | 3352,41 | 3349,50 | 3350,05 | -       | C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> | 440 |
| 29 | 3370,54 | 3382,46 | 3368,08 | -       | C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> | 440 |
| 30 | 3405,75 | 3402,56 | 3403,55 | 3403,63 | C <sub>33</sub> H <sub>58</sub> | 454 |
| 31 | 3446,90 | 3442,72 | 3444,56 | -       | C <sub>33</sub> H <sub>58</sub> | 454 |
| 32 | 3471,82 | 3467,67 | 3468,57 | -       | C <sub>33</sub> H <sub>58</sub> | 454 |

TABELA 10: Identificação dos terpanos [ 27].

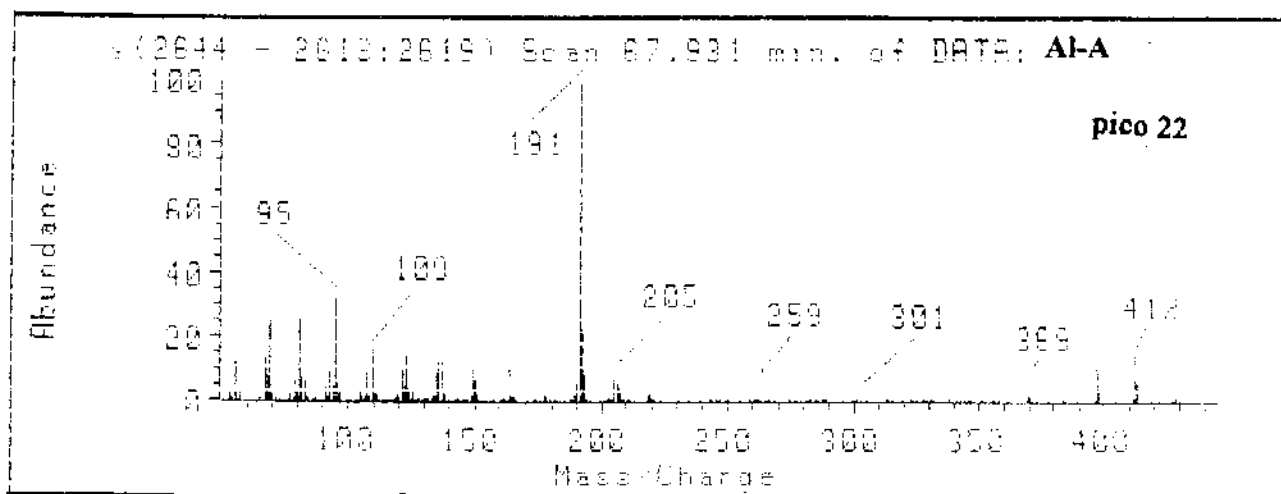
| Pico | Identificação   |
|------|---|
| 1    | Terpano tricíclico C19  |
| 2    | Terpano tricíclico C20  |
| 3    | Terpano tricíclico C21  |
| 4    | Terpano tricíclico C22  |
| 5    | Terpano tricíclico C23  |
| 6    | Terpano tricíclico C24  |
| 7    | Terpano tricíclico C25  |
| 8    | Terpano tricíclico C24 ( S e R)   |
| 9    | Terpano tricíclico C26 ( S e R)   |
| 10   | Terpano tricíclico C28 ( S e R)   |
| 11   | Terpano tricíclico C29 ( S e R)   |
| 12   | 18 $\alpha$ (H)- 22,29,30- trisnorhopano ( Ts)                              |
| 13   | 17 $\alpha$ (H). 18 $\alpha$ (H). 21 $\beta$ (H)- 25,28,30<br>trisnorhopano |
| 14   | 17 $\alpha$ (H) - 22,29,30- trisnorhopano ( Tm)                             |

Tabela 10: continuação

|    |  |
|----|--|
| 15 | 17 $\beta$ (H), 18 $\alpha$ (H), 21 $\alpha$ (H)- 25,28,30<br>trisinormoretano |
| 16 | 17 $\beta$ (H) - 22,29,30- trisinorhopano                                      |
| 17 | 17 $\alpha$ (H) - C28 desmetilado no anel A/B                                  |
| 18 | 17 $\alpha$ (H)- C28 desmetilado no anel A/B                                   |
| 19 | 17 $\alpha$ (H)- C29 desmetilado no anel A/B                                   |
| 20 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)- 30- norhopano                                 |
| 21 | 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)- normoretano                                   |
| 22 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)- hopano  |
| 23 | 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)- moretano                                      |
| 24 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30- homohopano ( 22S)                          |
| 25 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30- homohopano ( 22R)                          |
| 26 | Gamaccrano   |
| 28 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)- 30,31- bishomohopano<br>( 22S)                |
| 29 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)- 30,31- bishomohopano ( 22R)                   |
| 31 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31,32-trishomohopano<br>( 22S)              |
| 32 | 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)- 30,31,32-trishomohopano(22R)                  |

No ESQUEMA 09 foi mostrado o mecanismo fragmentação típico de terpanos e no ESPECTRO 12 o espectro de massas do 17 $\alpha$  (H), 21 $\beta$  (H)- hopano que apresenta as fragmentações características destes compostos.

**ESPECTRO 12: Espectro de massas característico de terpanos pentacíclicos ( pico 22).**



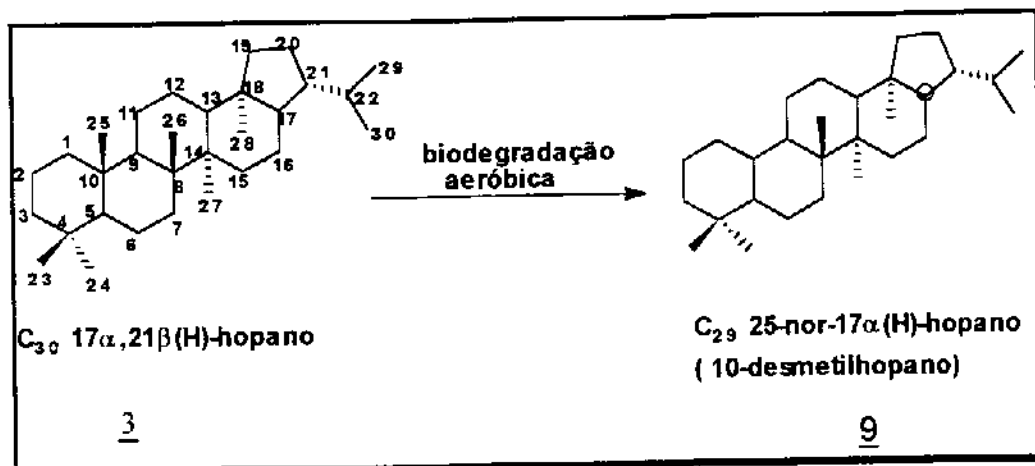
Programa 1, coluna 1

Neste espectro nota-se a presença do íon molecular ( $M^+$ )  $m/z$  412 e do íon ( $M^+ - 15$ )  $m/z$  397 de baixa abundância e a presença do pico base  $m/z$  191 de elevada intensidade, que caracterizam a presença de terpanos.

Existe uma outra série de terpanos pentacíclicos que resultam da biodegradação dos terpanos pentacíclicos regulares que são os 25-norhopanos.

Os 25-norhopanos (10-desmetilhopanos) (ESQUEMA 10) são uma série de compostos típicos de muitos, mas não todos, óleos com alta biodegradação. Estes compostos parecem resultar da remoção do grupo metila no C-10 de hopanos regulares por bactérias. Tem sido proposto que 25-norhopanos estão presentes em alguns óleos em baixa concentração, mas não é observado até que os  $17\alpha(H)$ -hopanos **3** (ESQUEMA 10) sejam removidos por elevada biodegradação [ 21, 38]. Assim, o fragmento principal que contém os anéis A e B ( $m/z$  191) dos hopanos passa a ser o  $m/z$  177 nos 25-norhopanos.

ESQUEMA 10: Origem dos hopanos desmetilados.

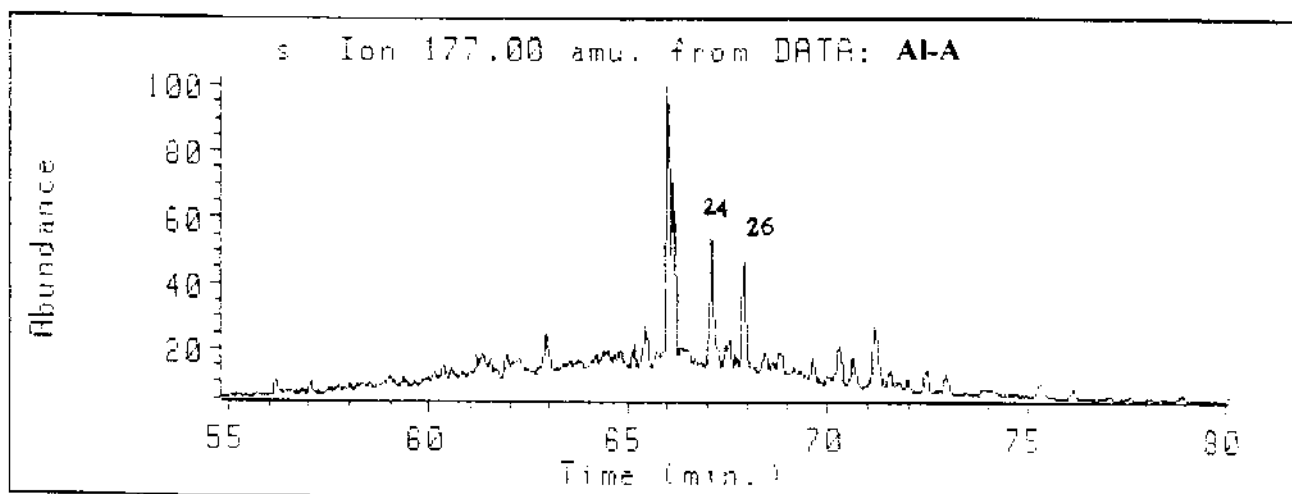
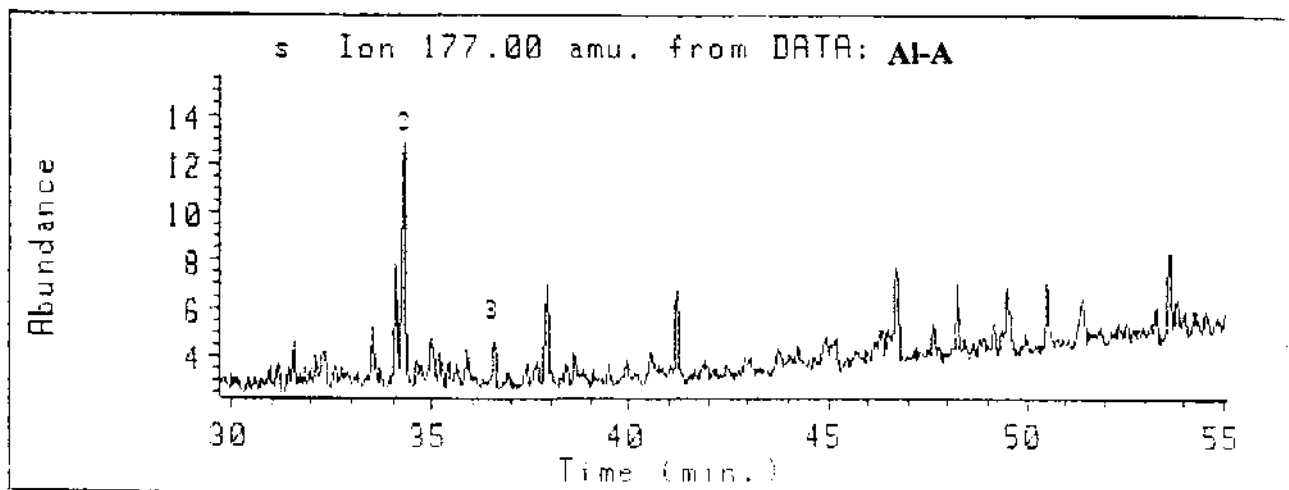


modificado da referência [ 4].

O Cromatograma em SIM m/z 177 para os óleos Al-A e Al-B com graus diferentes de biodegração mostram uma série de 25-norhopanos 9 derivados dos compostos da série  $C_{30}$  17 $\alpha$ (H)-hopano ( m/z 191) pela perda de um grupo metila para formar o  $C_{29}$  17 $\alpha$ (H)- 25-nor-hopano (m/z 177) ( ESQUEMA 10) ( Cromatogramas em SIM 13 e 14).

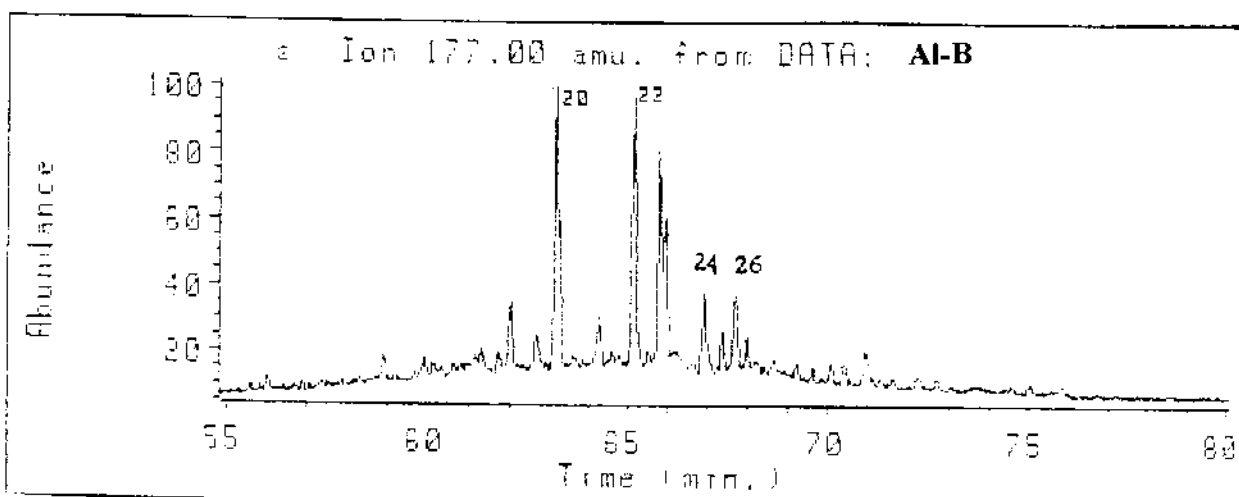
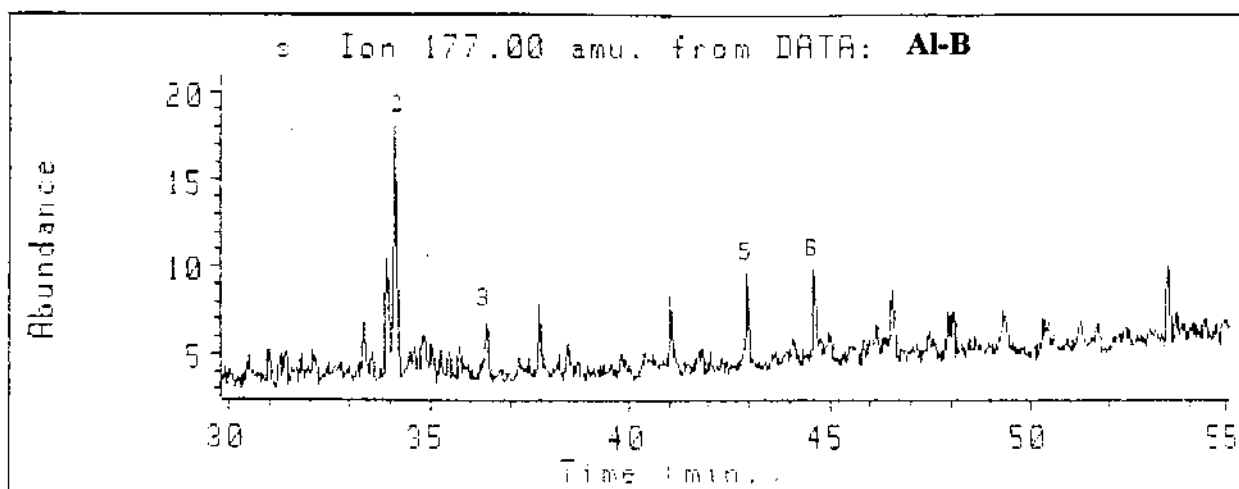


**CROMATOGRAMA 13: Cromatograma em SIM dos terpanos pentacíclicos desmetilados do óleo Al-A ( série m/z 177).**



Programa 1, coluna 1

**CROMATOGRAMA 14: Cromatograma em SIM dos terpanos pentacíclicos desmetilados do óleo Al-B ( série m/z 177).**



Programa 1. coluna 1

A numeração dos picos nestes cromatogramas corresponde à numeração dos picos no monitoramento do íon  $m/z$  191. A diferença entre os componentes correspondentes ao mesmo número de pico é de 14 daltons, equivalentes a perda de um grupo metila ligado ao carbono 10 do terpano pentacíclico regular ( hopanos) o que faz com que o tempo de retenção dos 25- norhopanos seja menor do que o dos hopanos.

Na TABELA 11 é mostrada a identificação e os índices de Kovat dos terpanos pentacíclicos desmetilados.

TABELA 11: Índices de Kovat dos terpanos tri- e pentacíclicos desmetilados.

| Pico | Índices de Kovat |         | Fórmula Molecular | Peso Molecular |
|------|------------------|---------|-------------------|----------------|
|      | Óleos/ Extrato   |         |                   |                |
|      | Al-A             | Al-B    |                   |                |
| 2    | 1919,30          | 1910,40 | $C_{19}H_{34}$    | 262            |
| 3    | 1988,55          | 1979,55 | $C_{20}H_{36}$    | 276            |
| 5    | -                | 2184,44 | $C_{22}H_{40}$    | 304            |
| 6    | -                | 2239,09 | $C_{23}H_{42}$    | 318            |
| 20   | -                | 2954,77 | $C_{28}H_{52}$    | 384            |
| 22   | -                | 3042,41 | $C_{29}H_{54}$    | 398            |
| 24   | 3131,20          | 3122,30 | $C_{30}H_{56}$    | 412            |
| 26   | 3168,46          | 3159,36 | $C_{29}H_{54}$    | 398            |

Estes compostos somente foram encontrados nos óleos marinho-evaporíticos analisados ( Al-A e Al-B) e em maior número de componentes no óleo Al-B, que é menos biodegradado em relação a Al-A. Este fato reforça a idéia de que provavelmente existem dois mecanismos de biodegradação para os hopanos, explicando a ausência de 25-norhopanos em alguns óleos altamente biodegradados [ 4]. O pico 22 (  $C_{29}$ ) do íon  $m/z$  177 se correlaciona ao componente mais abundante seu precursor ( CROMATOGRAMA 10b, pico 22) de íon  $m/z$  191 [ 38].

### 5.1.2- Esteranos.

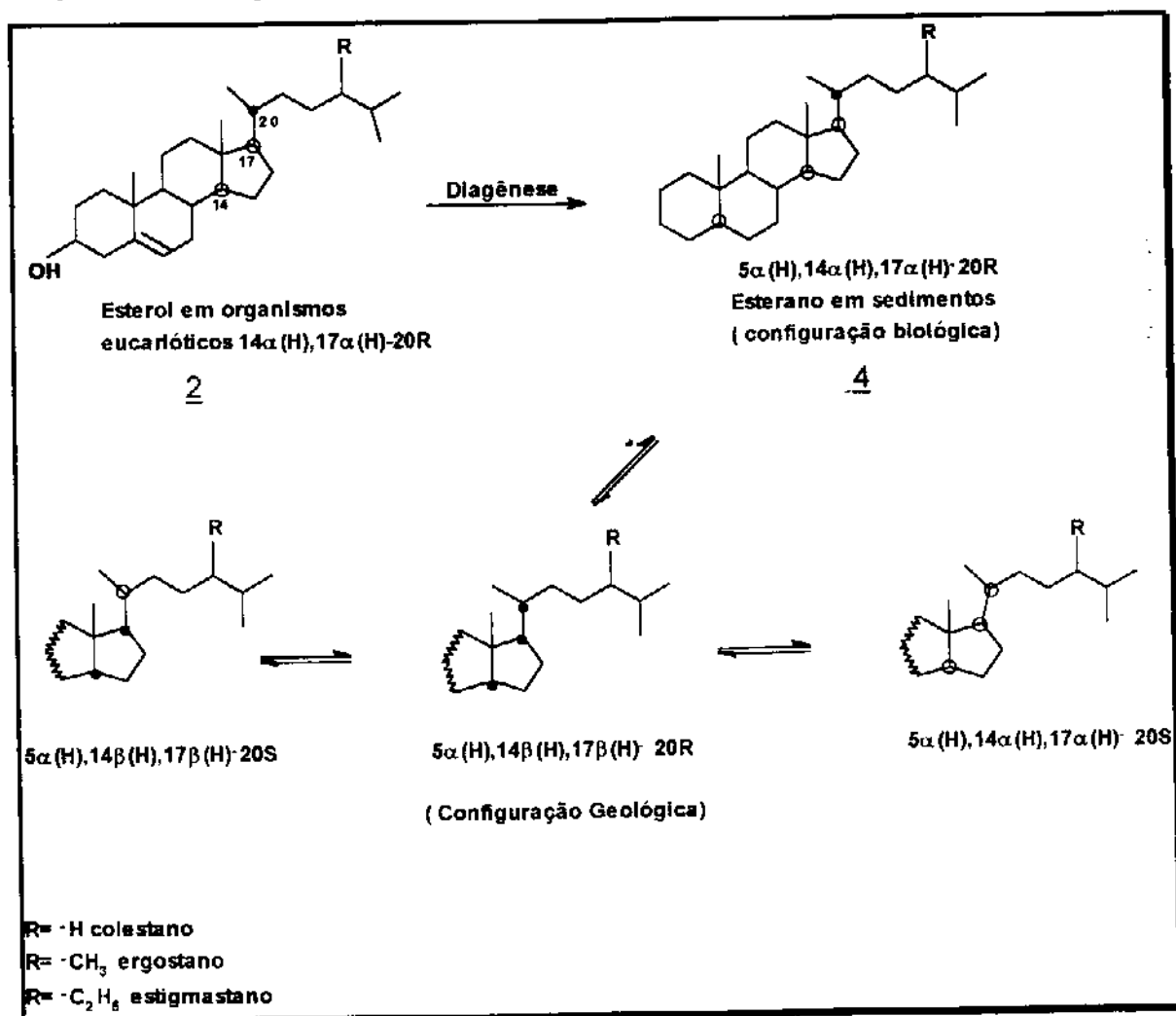
Os esteranos **4** ( ESQUEMA 11) são também um dos biomarcadores mais importantes utilizados em Geoquímica Orgânica e seus precursores naturais são os esteróis **2**.

Em sedimentos recentes os esteranos possuem os centros assimétricos C 14 $\alpha$ (H), C 17 $\alpha$ (H) e C 20R, que são iguais aos esteróis naturais. Após diagênese e catagênese estes centros assimétricos se epimerizam produzindo diversos diastereoisômeros. O ESQUEMA 11 ilustra a transformação mais comum que sofrem os esteróis produzindo os diferentes diastereoisômeros.

Nas amostras Al-A, Al-B, Al-C e no extrato orgânico Al-D, as análises em GC/MS, de esteranos foram feitas na fração P1 ( FLUXOGRAMA 1) utilizando o monitoramento do ion seletivo m/z 217 para esteranos ( Cromatogramas em SIM 15-18) e m/z 218 para diasteranos **10**.

Assim como os hopanos **3**, os esteranos **4** destas amostras já foram objeto de estudos porém esta classe foi reexaminada para correlacionar com a fração ácida.

ESQUEMA 11: Origem dos esteranos.



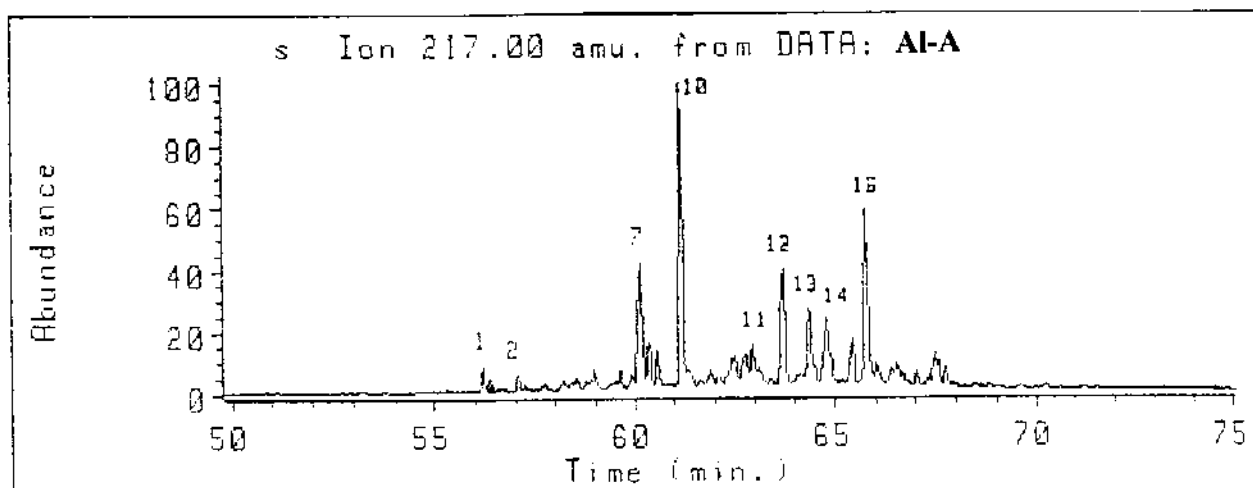
modificado da referência [ 4].

Os Cromatogramas em SIM 15-18 e as TABELAS 12 e 13 mostram a identificação dos esteranos de ion base  $m/z$  217. Esta série de compostos foi encontrada em maior abundância nos óleos Al-A e Al-B que são de origem marinho-evaporíticos em relação ao óleo lacustre salino. Nestes dois óleos observa-se um perfil muito semelhante, com o predomínio do componente correspondente ao pico 10 ( CROMATOGRAMAS 15 e 16, TABELA 13).

No óleo lacustre salino e no extrato de rocha geradora, a série dos esteranos está em menor abundância em relação aos óleos marinho evaporíticos

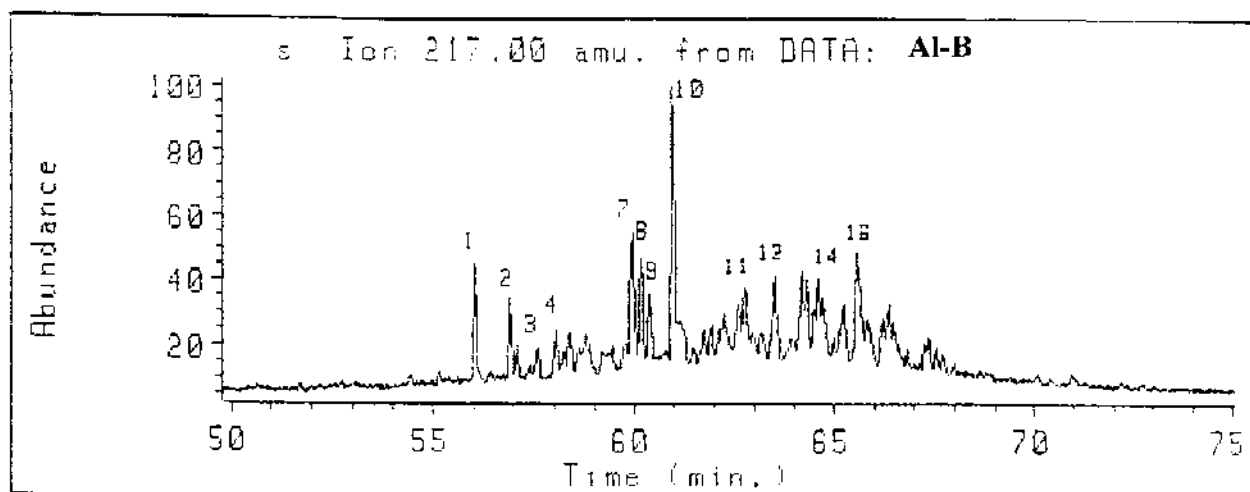
( CROMATOGRAMAS 17 e 18) e seus perfis cromatográficos são semelhantes entre si, com predomínio dos compostos correspondentes aos picos 1 e 8 ( TABELA 13), o que reforça a proposição de que o extrato orgânico Al-D seja de origem lacustre salino e não marinho- evaporítico.

CROMATOGRAMA 15: Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo Al-A  
( série m/z 217).



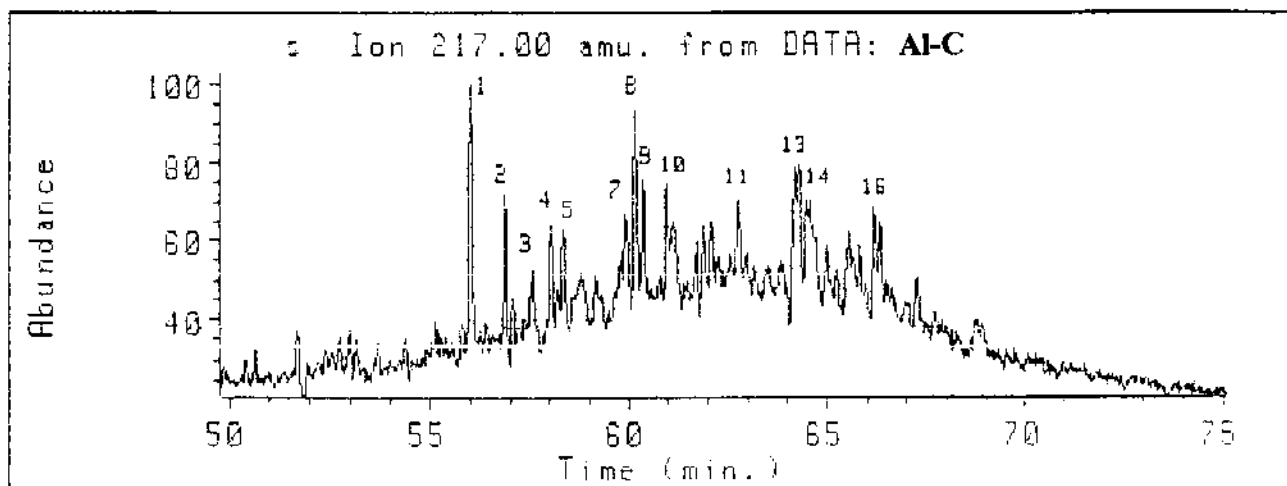
Programa 1. coluna 1

CROMATOGRAMA 16: Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo Al-B  
( série m/z 217).



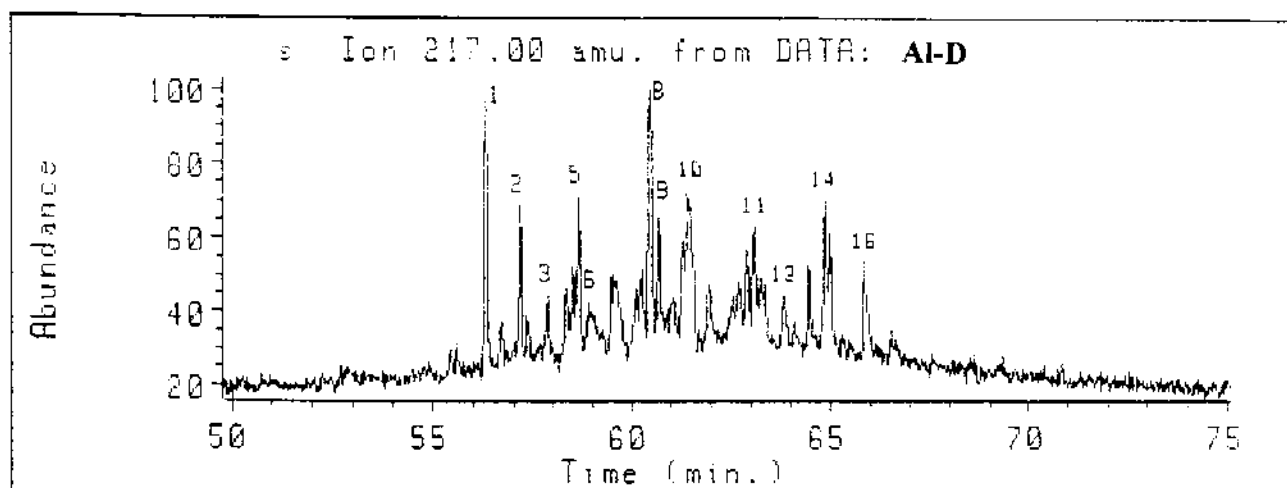
Programa 1. coluna 1

**CROMATOGRAMA 17:** Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo Al-C  
( série m/z 217).



Programa 1. coluna 1

**CROMATOGRAMA 18:** Cromatograma em SIM dos esteranos do extrato Al-D  
( série m/z 217).



Programa 1. coluna 1

TABELA 12: Índices de Kovat dos esteranos ( m/z 217).

| Pico | Índices de Kovat |         |         |         | Fórmula Molecular               | Peso Molecular |
|------|------------------|---------|---------|---------|---------------------------------|----------------|
|      | Óleos/ Extrato   |         |         |         |                                 |                |
|      | Al-A             | Al-B    | Al-C    | Al-D    |                                 |                |
| 1    | 2663,92          | 2662,99 | 2661,40 | 2664,02 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 2    | 2698,73          | 2697,51 | 2696,29 | 2698,77 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 3    | -                | 2725,61 | 2724,36 | 2726,91 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 4    | -                | 2743,55 | 2743,56 | -       | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 5    | -                | 2757,76 | 2756,40 | 2758,99 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 6    | 2775,61          | 2774,38 | 2774,36 | 2767,96 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 7    | 2825,31          | 2823,99 | 2822,34 | 2825,05 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 8    | 2834,63          | 2833,40 | 2832,94 | 2834,22 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 9    | 2842,60          | 2842,69 | 2840,76 | 2843,42 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 10   | 2867,95          | 2866,64 | 2865,80 | 2873,73 | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> | 372            |
| 11   | 2945,14          | 2945,15 | 2944,42 | 2947,22 | C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> | 386            |
| 12   | 2978,02          | 2978,03 | -       | 2980,56 | C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> | 386            |
| 13   | 3005,74          | 3007,06 | 3005,66 | 3007,05 | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400            |
| 14   | 3025,60          | 3025,44 | 3019,80 | 3026,68 | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400            |
| 15   | 3055,40          | 3055,18 | -       | -       | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400            |
| 16   | 3071,01          | 3070,71 | 3069,41 | 3070,26 | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400            |

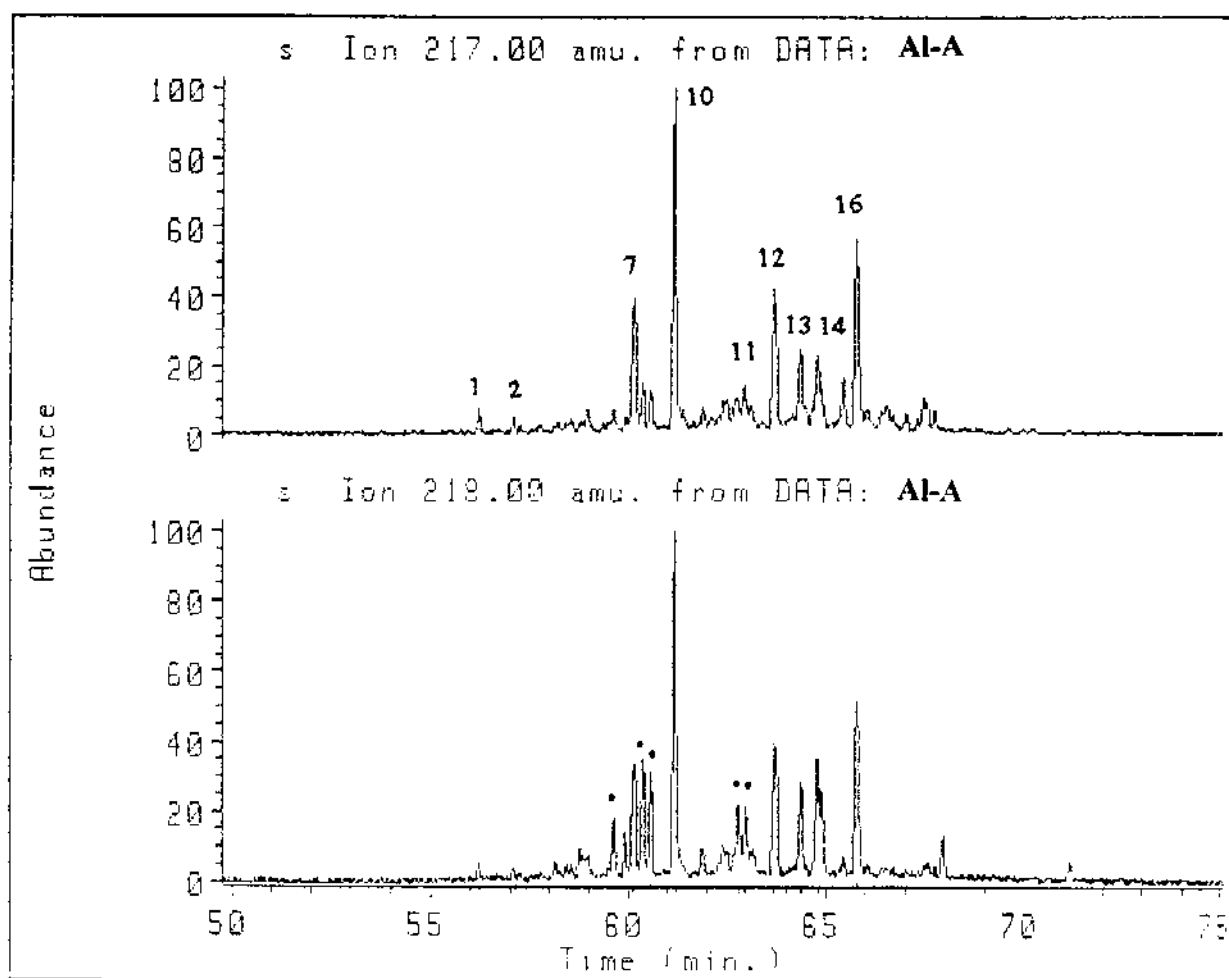


TABELA 13: Identificação dos esteranos [ 27].

| Pico | Identificação  |
|------|--|
| 1    | 13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)- diacolestano ( 20S)   |
| 2    | 13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)- diacolestano ( 20R)   |
| 3    | 13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H)- diacolestano ( 20S)   |
| 4    | 13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H)- diacolestano ( 20R)   |
| 7    | 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)- colestano ( 20S)   |
| 8    | 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)- colestano ( 20R) +<br>13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)-24 -etil diacolestano ( 20S)   |
| 9    | 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)- colestano ( 20S) +<br>13 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H)-24 -metil diacolestano ( 20R)  |
| 10   | 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)- colestano ( 20R) +<br>13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)-24 -etil diacolestano ( 20R) |
| 11   | 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)- 24-metil colestano<br>( 20S)   |
| 12   | 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)- 24-metil colestano<br>( 20R)   |
| 13   | 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)- 24-etil colestano<br>( 20S)  |
| 14   | 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)- 24- etil colestano<br>( 20R)   |
| 16   | 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)- 24-etil colestano<br>( 20R)  |

Os biomarcadores diasteranos 10 são analisados utilizando o ion  $m/z$  218, porém comparando os Cromatogramas em SIM 15 e 19 notamos que a concentração de toda a série de diasteranos é mínima, o que pode indicar que estes óleos não foram submetidos a altas temperaturas, o que provocaria um rearranjo dos grupos metilas ligados aos carbonos 10 e 13 nos esteranos regulares 4 para os carbonos 5 e 14, respectivamente, nos esteranos rearranjados 10 ( diasteranos,  $m/z$  218) [ 4]. Como o rearranjo pode também ser provocado pela ação de catalisadores provenientes de argilas ( minerais), outros parâmetros devem também ser considerados na avaliação da maturação de petróleos.

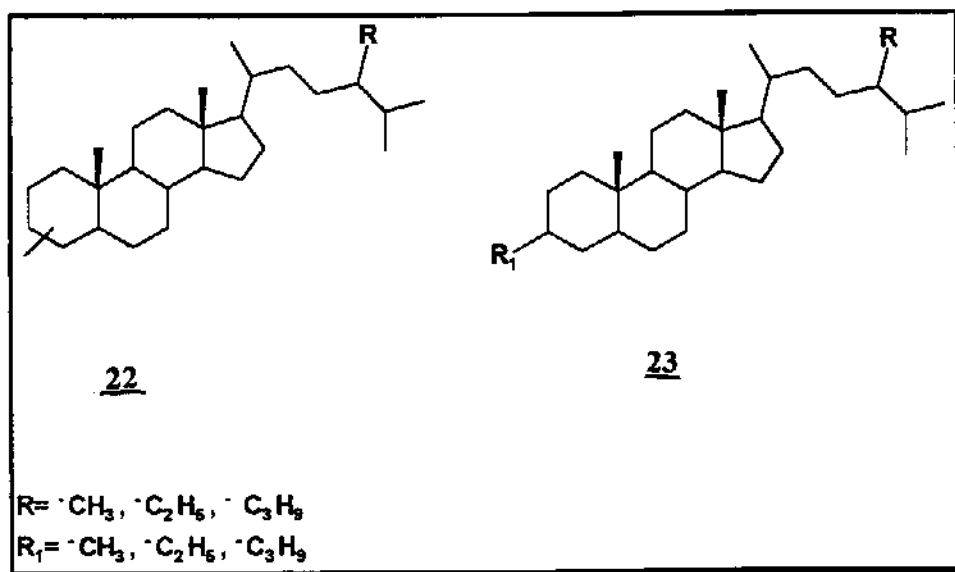
**CROMATOGRAMAS 15 e 19: Cromatogramas em SIM de esteranos e diasteranos  
( séries m/z 217 e 218 respectivamente).**



Programa 1. coluna 1

A análise da fração P2 ( FLUXOGRAMA 1) da amostra Al-A foi feita na busca de esteranos aromatizados, porém uma análise minuciosa mostrou uma série de alquil esteranos cuja proposição de estrutura encontra-se na FIGURA 10.

FIGURA 10: Estruturas propostas para metil esteranos e alquil esteranos.

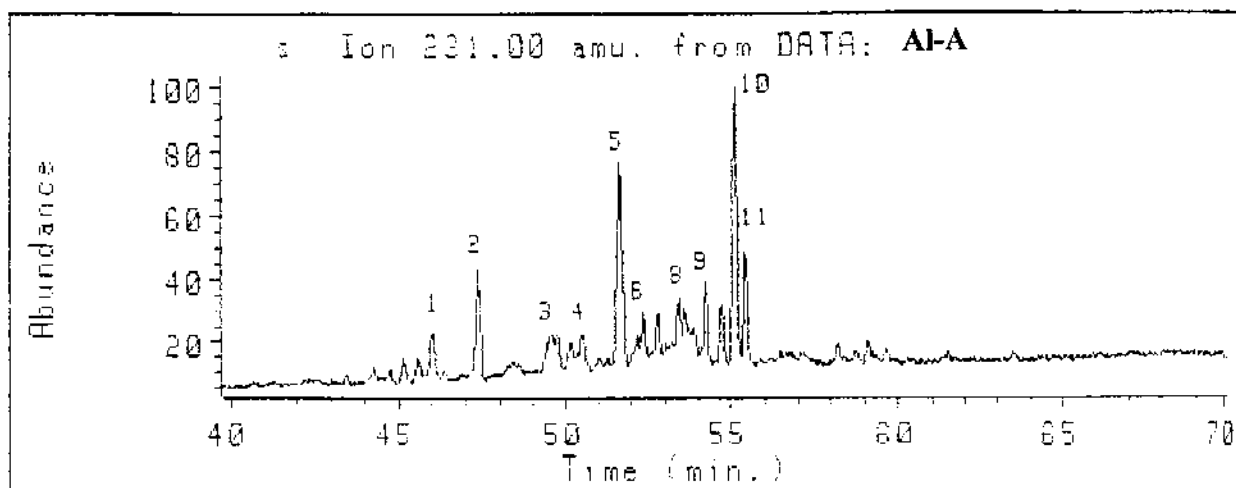


Os 4-metil esteranos 22 já haviam sido encontrados em outros óleos desta bacia [ 28] e existem vários trabalhos publicados que indicam serem estes compostos provenientes de algas (dinoflagelados ou dinosterol) [ 4, 39]. Os 3-alquil esteranos 23 foram encontrados na bacia de Potiguar por Lopes, J. A.S. ( IQ- UNICAMP, Tese de doutorado em preparação) e acredita-se que estes compostos sejam provenientes da síntese por bactérias [ 40].

Entre os óleos analisados, somente o óleo Al-A ( CROMATOGRAMAS 20-22) apresentou compostos deste tipo, sendo que três séries foram encontradas. A primeira, a dos metil esteranos que possuem como pico base o íon m/z 231 está presente em maior concentração quando comparada às outras duas e possui o componente correspondente ao pico 10 ( TABELA 14) como predominante, esta série elui entre 45- 56 min.. A segunda série correspondente aos dimetil ou etil esteranos, possui como pico base o íon m/z 245 e está presente em menor concentração neste óleo quando comparada às outras duas. Esta série elui entre 50- 60 min. e a série que possui como pico base o íon m/z 259, os trimetil ou propil esteranos, foi também detectada em baixa concentração e possui o componente correspondente ao pico 8 ( TABELA 14) como predominante no CROMATOGRAMA 22.

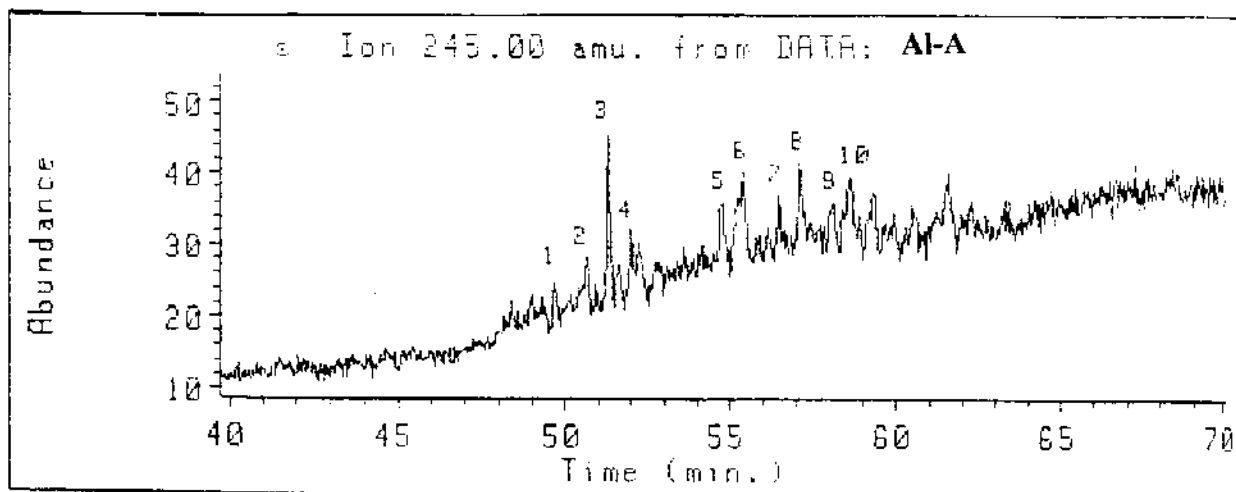
As proposições estruturais dos metil esteranos foram baseadas nos valores encontrados para seus índices de Kovat. A síntese de padrões destes compostos será necessária para confirmação da correta estrutura molecular destes esteranos.

**CROMATOGRAMA 20:** Cromatograma em SIM de metil esteranos no óleo AI-A  
( série m/z 231).



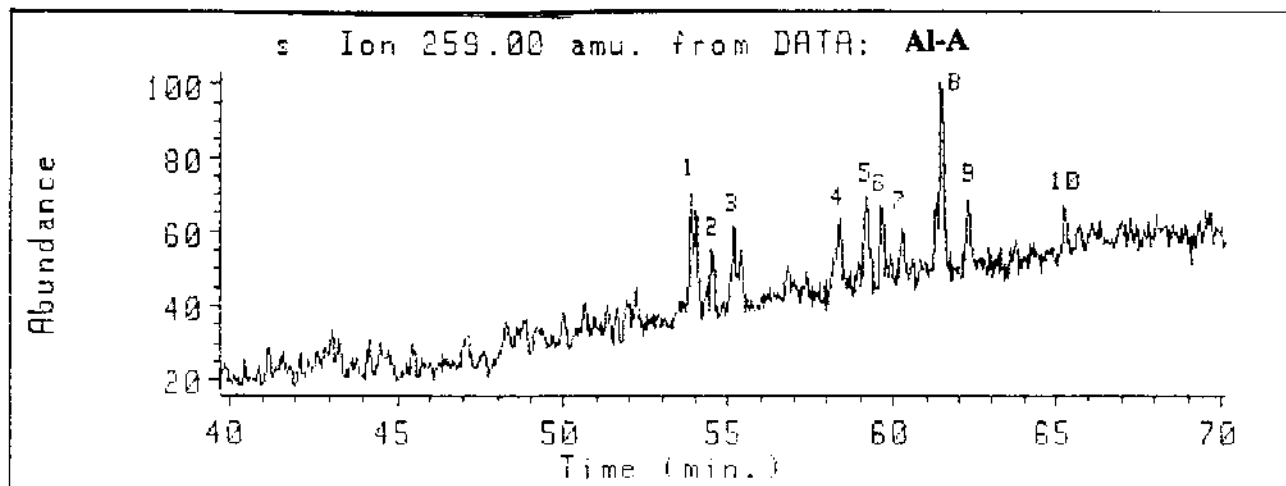
Programa 2, coluna 3

**CROMATOGRAMA 21:** Cromatograma em SIM de dimetil ou etil esteranos no óleo AI-A  
( série m/z 245).



Programa 2, coluna 3

**CROMATOGRAMA 22:** Cromatograma em SIM de trimetil ou propil esteranos no óleo Al-A ( série m/z 259).



Programa 2. coluna 3

**TABELA 14:** Índices de Kovat de alquil esteranos encontrados no óleo Al-A ( m/z 231, 245 e 259).

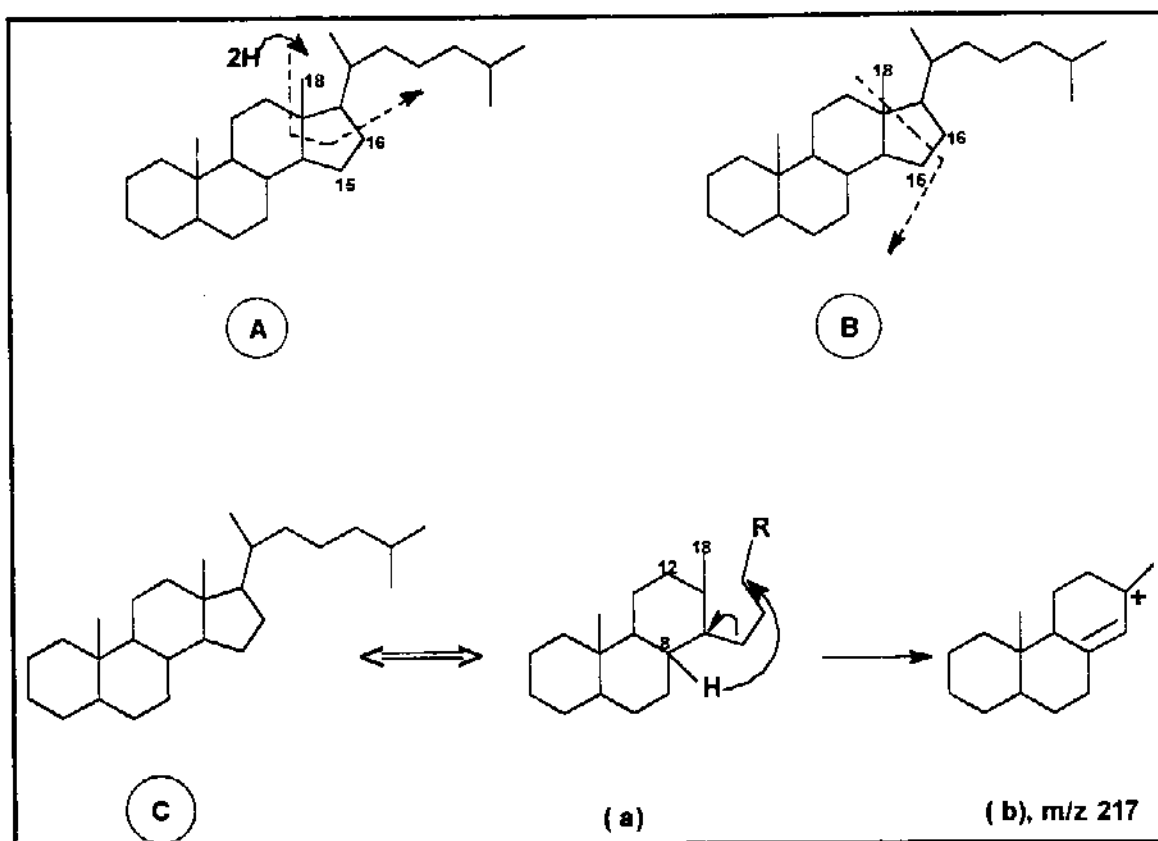
| Pico | Índice Kovat | Fórmula Molec.                  | Peso Molec. | Índice Kovat | Fórmula Molec.                  | Peso Molec. | Índice Kovat | Fórmula Molec.                  | Peso Molec. |
|------|--------------|---------------------------------|-------------|--------------|---------------------------------|-------------|--------------|---------------------------------|-------------|
|      | m/z 231      |                                 |             | m/z 245      |                                 |             | m/z 259      |                                 |             |
|      | AL-A         |                                 |             | AL-A         |                                 |             | Al-A         |                                 |             |
| 1    | 2866,99      | C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> | 386         | 2950,38      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 3057,86      | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414         |
| 2    | 2898,51      | C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> | 386         | 2973,80      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 3075,47      | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414         |
| 3    | 2952,40      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 2990,03      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 3093,15      | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414         |
| 4    | 2976,94      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 3007,84      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 3183,53      | C <sub>31</sub> H <sub>56</sub> | 428         |
| 5    | 3005,45      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 3082,36      | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414         | 3206,61      | C <sub>31</sub> H <sub>56</sub> | 428         |
| 6    | 3026,05      | C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> | 400         | 3099,04      | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414         | 3219,83      | C <sub>31</sub> H <sub>56</sub> | 428         |

Tabela 14: continuação

|    |         |                                 |     |         |                                 |     |         |                                 |     |
|----|---------|---------------------------------|-----|---------|---------------------------------|-----|---------|---------------------------------|-----|
| 7  | 3035,99 | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414 | 3128,88 | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414 | 3239,53 | C <sub>31</sub> H <sub>56</sub> | 428 |
| 8  | 3052,74 | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414 | 3146,40 | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414 | 3274,74 | C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> | 442 |
| 9  | 3075,70 | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414 | 3175,28 | C <sub>31</sub> H <sub>56</sub> | 428 | 3300,00 | C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> | 442 |
| 10 | 3099,34 | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414 | 3189,69 | C <sub>31</sub> H <sub>56</sub> | 428 | 3391,96 | C <sub>33</sub> H <sub>60</sub> | 456 |
| 11 | 3109,08 | C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> | 414 | -       | -                               | -   | -       | -                               | -   |

Existem pelo menos três propostas de fragmentação para os esteranos, conforme mostrado na figura abaixo [ 41].

ESQUEMA 12: Mecanismo de fragmentação dos esteranos.



modificado da referência [ 41].

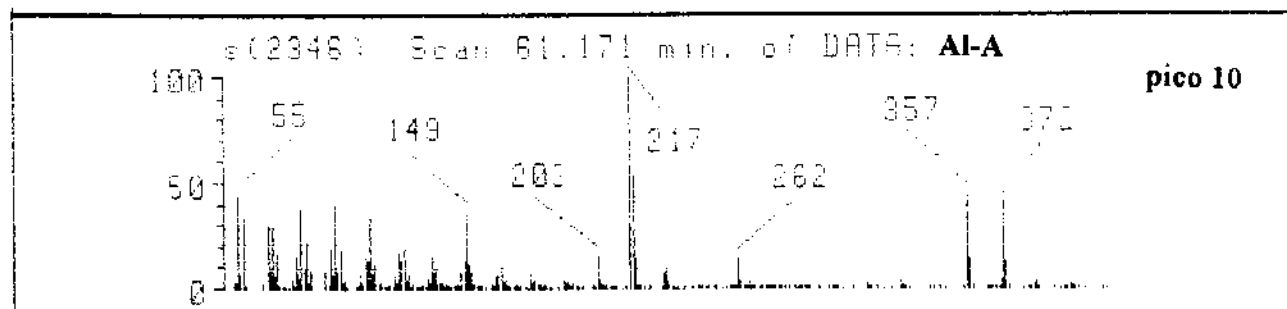
As fragmentações A e B são desfavoráveis pois possuem a clivagem de duas ligações conectadas a um átomo de carbono, um processo o qual é raro em espectrometria de massas e cuja ocorrência pode ser geralmente associada à grande possibilidade de haver alguma reação de rearranjo.

A proposta estrutural C, implica que o hidrogênio do C-8 é transferido durante o processo de quebra. Esta proposta mostra o fragmento de massa 217 como um íon de carbônio alílico ( b). Entretanto recentes trabalhos mostram que a transferência de hidrogênio do C-12 através de um anel de seis membros ou C-18, ao contrário do C-8, deve explicar melhor a formação do carbocátion alílico altamente favorecido.

Assim, se A estiver correta, substituintes de ambos C-15 e C16 devem ser retidos no fragmento ionizado, enquanto conforme o B, somente o substituinte C-15 deve permanecer. A fragmentação de C, por outro lado implica na completa perda do anel D mas a retenção do grupo metila angular C-18, o qual é eliminado em ambos A e B.

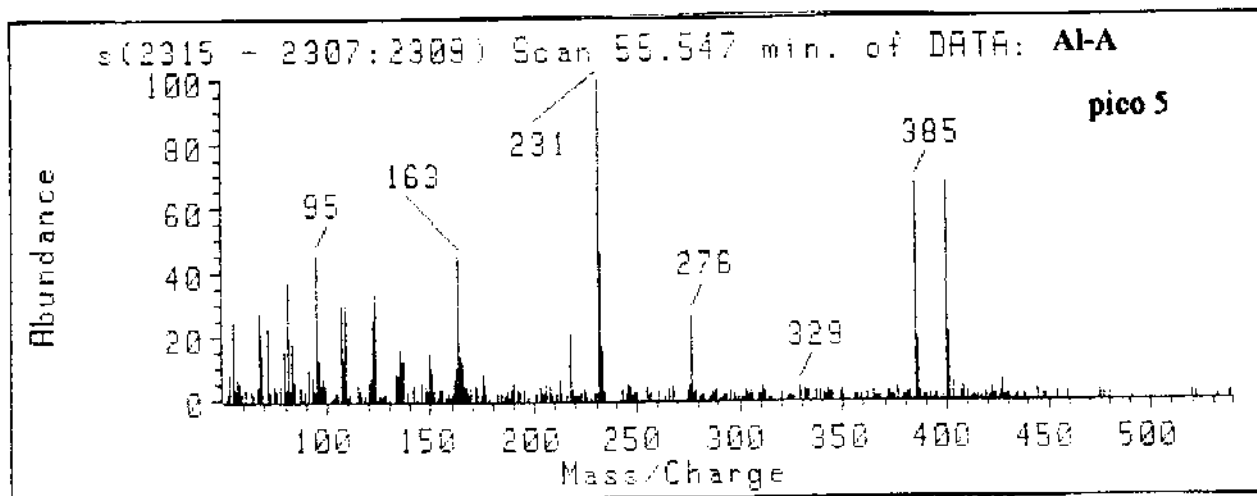
A seguir mostramos espectros de massas com as fragmentações típicas de esteranos.

ESPECTRO 13: Espectro de massas de esteranos regulares ( pico 10- série m/z 217).



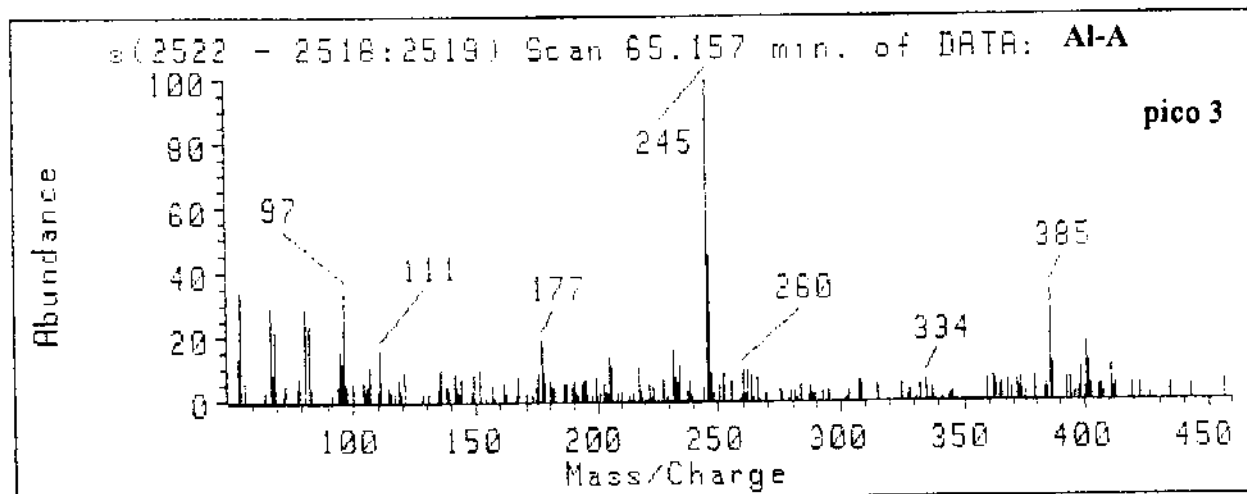
Programa 1, coluna 1

ESPECTRO 14: Espectro de massas de metil esteranos ( pico 5- série m/z 231).



Programa 2, coluna 1

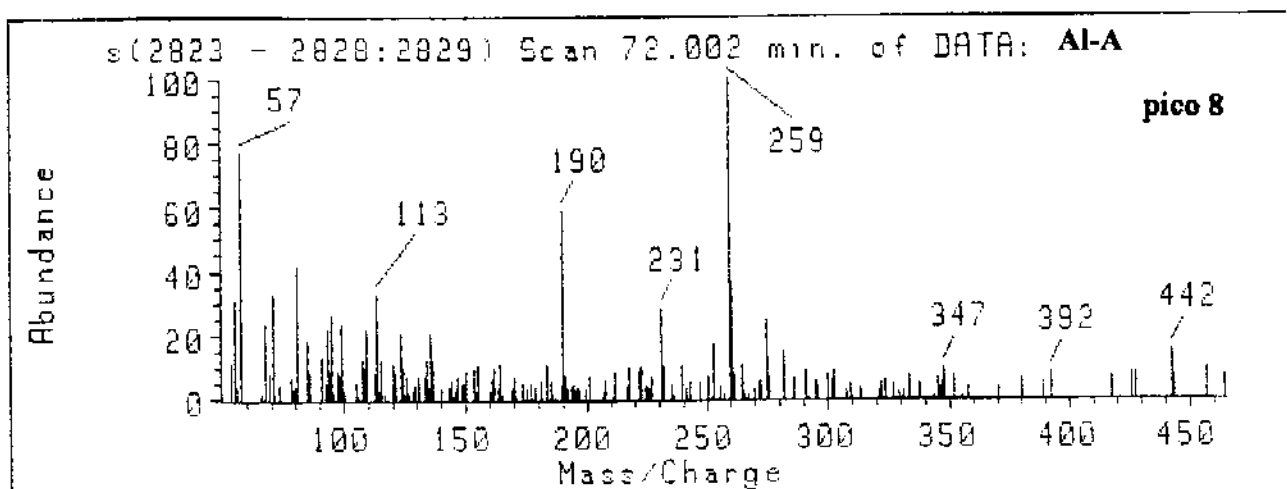
ESPECTRO 15: Espectro de massas de dimetil ou etil esteranos ( pico 3- série m/z 245).



Programa 2, coluna 1



**ESPECTRO 16:** Espectro de massas de trimetil ou propil esteranos ( pico 8- série m/z 259).



Programa 1. coluna 1

Nestes espectros ( ESPECTROS 13- 16) estão presentes os ions correspondentes ao peso molecular ( $M^+$ ),  $M^+ - 15$  e o pico base caracteristico de cada uma das séries. Os espectros 13 e 14 estão mais nítidos, pois as séries m/z 217 e 231 foram encontradas em uma grande concentração nestes óleos, ao contrário das outras duas séries, cujas abundâncias são muito baixas.

Através da análise desta classe de compostos, observamos sua ausência no óleo lacustre salino ( Al-C) e no extrato orgânico de rocha geradora ( Al-D) o que nos sugere que os alquil esteranos possam ser utilizados como indicadores de ambientes deposicionais: estão presentes em ambientes deposicionais marinhos e ausentes em ambientes deposicionais lacustre salinos. Pode-se considerar também, que esta classe de compostos indica grau de maturação de petróleos, uma vez que foram encontrados alquil esteranos na amostra marinho evaporítico menos matura ( Al-A) e na amostra marinho evaporítico mais matura ( Al-B) estes compostos não foram encontrados. Estas considerações só podem ser confirmadas após a análise de maior número de amostras.

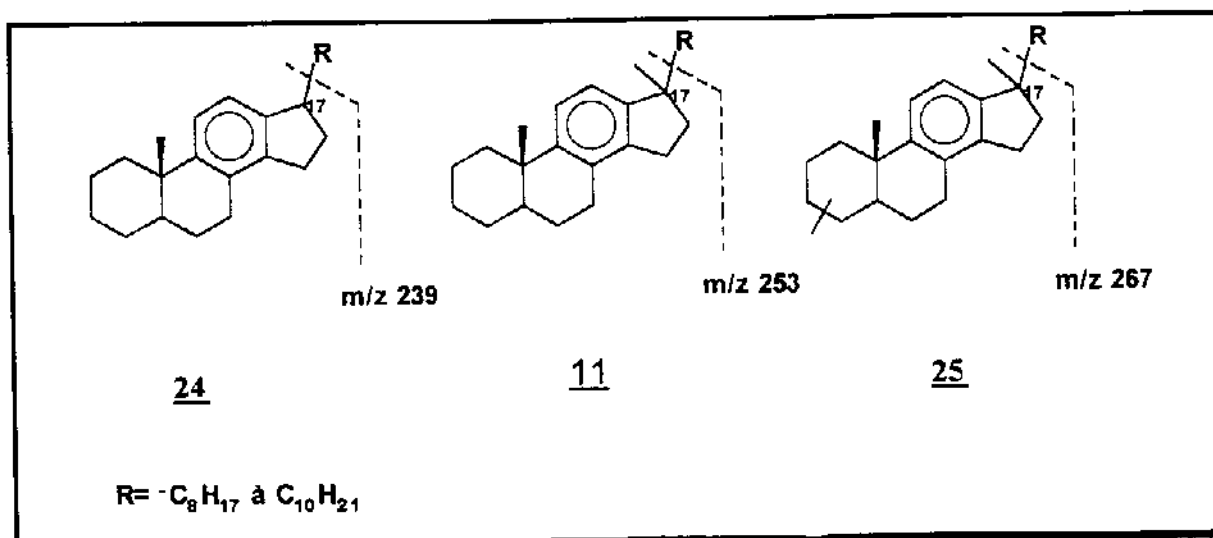
## 5.2- ANÁLISE DA FRAÇÃO NEUTRA AROMÁTICA ( F1, P2).

### 5.2.1- Esteróis monoaromáticos.

Os esteróis monoaromáticos se constituem em um estudo novo nas amostras de óleos Al-A, Al-B, Al-C e no extrato orgânico de rocha geradora Al-D. O aparecimento destes compostos em petróleos está diretamente ligado à exposição da MO à elevadas temperaturas durante a diagênese, resultando na redução de compostos derivados de esteróis. Na análise de esteróis aromáticos foi utilizada a fração P2 de F1 (FLUXOGRAMA 1) que foi injetada em GC/MS ( ver Parte Experimental).

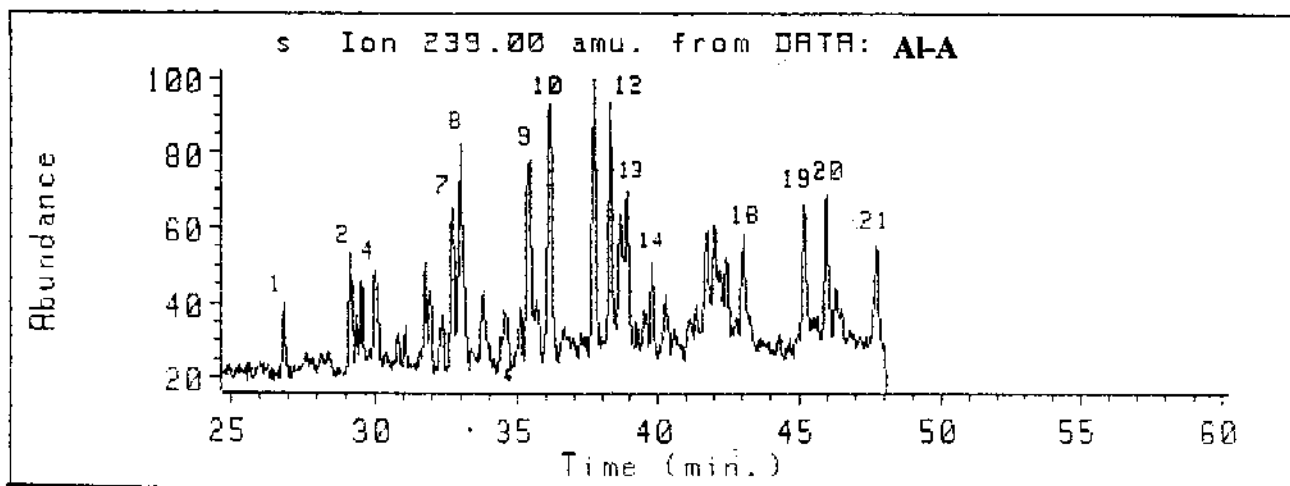
Foram encontrados em nossos óleos, três séries principais ( FIGURA 11), que possuem como pico base os ions  $m/z$  239,  $m/z$  253 e  $m/z$  267.

FIGURA 11: Séries de esteróis monoaromáticos encontrados nos óleos.



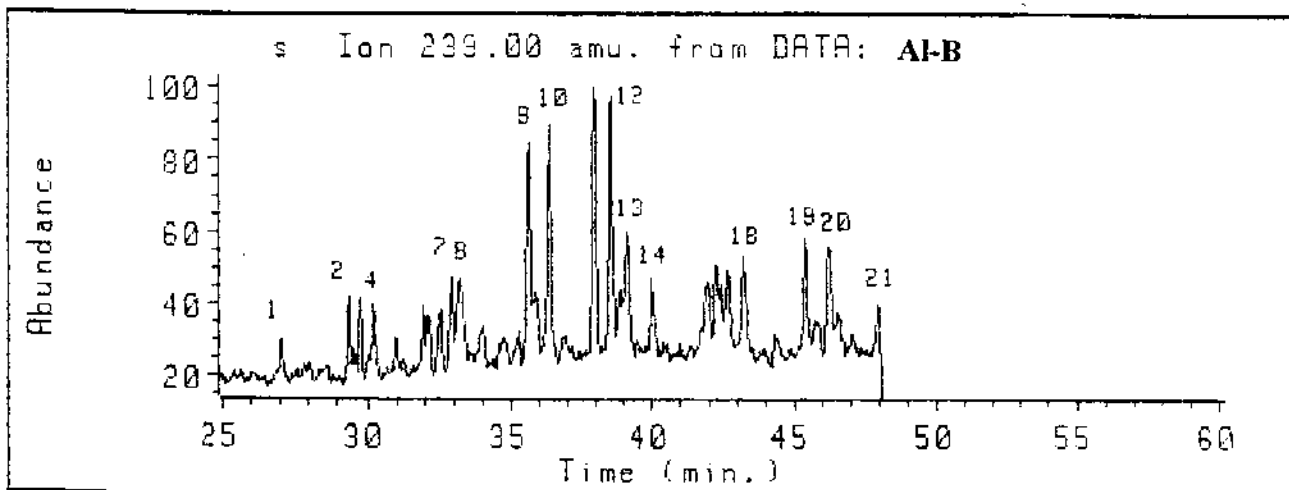
Os Cromatogramas em SIM 23 e 24 mostram os perfis da série esteróis monoaromáticos no anel C que possuem como pico base o ion  $m/z$  239. Esta série somente foi encontrada nos óleos marinho-evaporíticos Al-A e Al-B. Na TABELA 15 vemos a identificação de cada pico do cromatograma com base em seus índices de Kovat.

**CROMATOGRAMA 23:** Cromatograma em SIM de esteróis monoaromáticos do óleo Al-A ( série  $m/z$  239).



Programa 2, coluna 3

**CROMATOGRAMA 24:** Cromatograma em SIM de esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série  $m/z$  239).



Programa 2, coluna 3

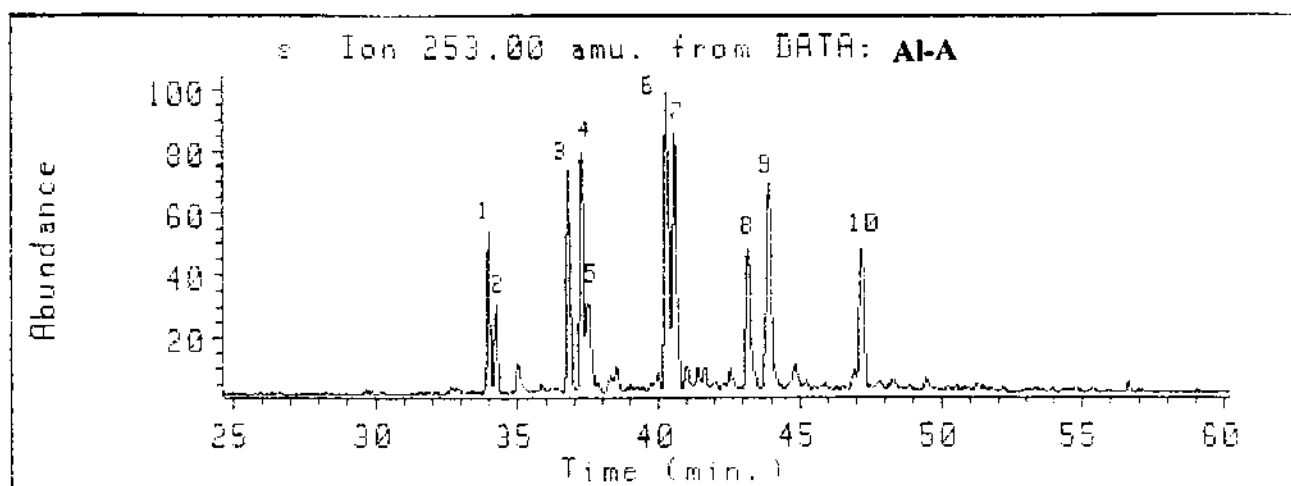
TABELA 15: Índices de Kovat de esteróis monoaromáticos no anel C ( série m/z 239).

| Pico | Índice de Kovat |         | Fórmula<br>Molecular            | Peso Molecular |
|------|-----------------|---------|---------------------------------|----------------|
|      | Óleos           |         |                                 |                |
|      | Al-A            | Al-B    |                                 |                |
| 1    | 2414,46         | 2418,24 | C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> | 338            |
| 2    | 2471,23         | 2475,99 | C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> | 352            |
| 3    | 2479,90         | 2484,66 | C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> | 352            |
| 4    | 2491,45         | 2496,07 | C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> | 352            |
| 5    | 2533,32         | 2537,87 | C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> | 352            |
| 6    | 2547,22         | 2551,80 | C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> | 352            |
| 7    | 2555,55         | 2560,11 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366            |
| 8    | 2562,03         | 2567,50 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366            |
| 9    | 2618,19         | 2623,54 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366            |
| 10   | 2635,43         | 2639,90 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366            |
| 11   | 2670,91         | 2676,26 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366            |
| 12   | 2685,43         | 2690,78 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 13   | 2699,08         | 2704,39 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 14   | 2719,82         | 2724,24 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 15   | 2764,80         | 2769,19 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 16   | 2770,22         | 2775,51 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 17   | 2780,16         | 2785,46 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 18   | 2793,68         | 2798,97 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 19   | 2842,73         | 2848,08 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 20   | 2861,83         | 2867,16 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 21   | 2900,96         | 2907,65 | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> | 408            |

Os Cromatogramas em SIM 25-27 mostram o perfil e identificação ( TABELAS 16 e 17) de esteróis monoaromáticos que possuem como pico base o íon m/z 253 encontrados nos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas. Um fato interessante foi notado

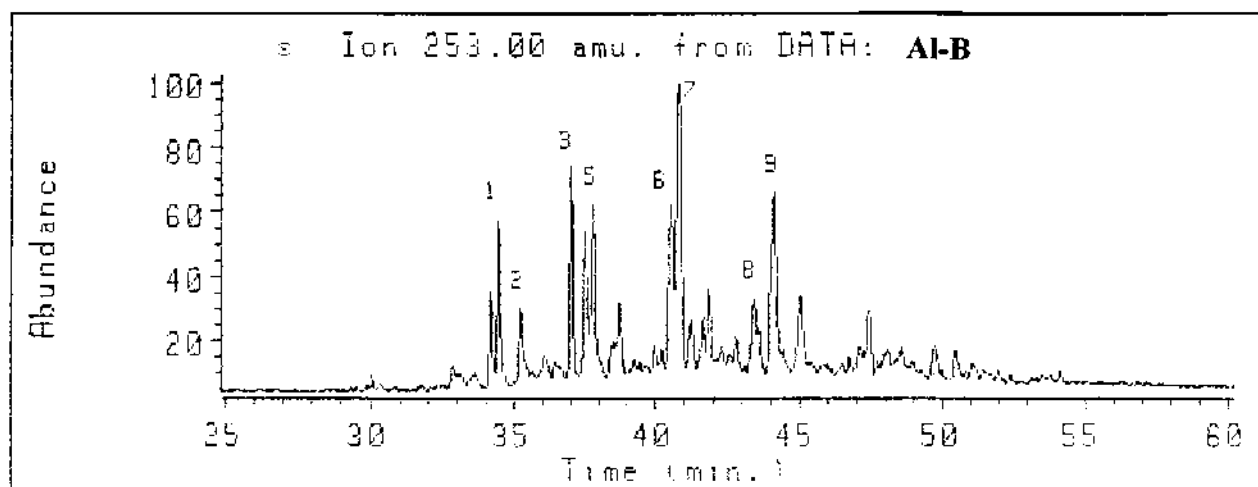
quando se analisou o íon  $m/z$  253 ( FIGURA 11). No óleo Al-C não observou-se presença de esteróis monoaromatizados no anel C, e no extrato orgânico de rocha geradora Al-D, observa-se um perfil muito pobre nesta série de compostos. A ausência destes biomarcadores pode mostrar uma correlação do óleo Al-C ( lacustre-salino) com o extrato orgânico Al-D conforme sugerido por outros parâmetros. Por outro lado, o óleo Al-A mais biodegradado mostra um perfil cujos componentes são abundantes.

**CROMATOGRAMA 25:** Cromatograma em SIM dos esteróis monoaromáticos do óleo Al-A ( série  $m/z$  253).



Programa 2, coluna 3

**CROMATOGRAMA 26: Cromatograma em SIM dos esteróis monoaromáticos do óleo  
Al-B ( série m/z 253).**



Programa 2. coluna 3

**TABELA 16: Índices de Kovat de esteróis monoaromáticos no anel C ( série m/z 253).**

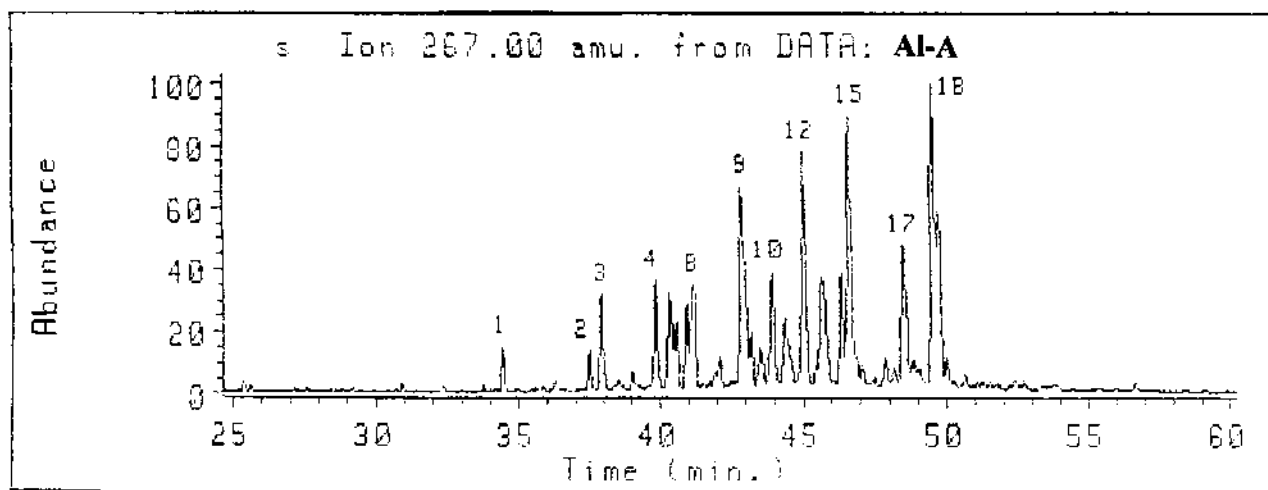
| Pico | Índices de Kovat |         | Formula<br>Molecular            | Peso<br>Molecular |
|------|------------------|---------|---------------------------------|-------------------|
|      | Óleos            |         |                                 |                   |
|      | Al-A             | Al-B    |                                 |                   |
| 1    | 2587,63          | 2603,97 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366               |
| 2    | 2593,67          | 2609,58 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366               |
| 3    | 2653,44          | 2669,16 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366               |
| 4    | 2663,73          | 2680,40 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366               |
| 5    | 2670,53          | 2687,92 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366               |
| 6    | 2732,87          | 2749,95 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380               |
| 7    | 2742,27          | 2758,09 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380               |
| 8    | 2801,90          | 2819,18 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394               |
| 9    | 2818,02          | 2835,25 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394               |
| 10   | 2893,79          | -       | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394               |

TABELA 17: Identificação de esteróis monoaromáticos ( série m/z 253) [ 4].

| Pico | Identificação   |
|------|---|
| 1    | 5 $\beta$ - colestano 20S ( C27)  |
| 2    | diacolestano 20S ( C28)   |
| 3    | 5 $\beta$ - colestano 20R + diacolestano 20R ( C27)                       |
| 4    | 5 $\alpha$ - colestano 20S ( C27)   |
| 5    | 5 $\beta$ - ergostano 20S + diaergostano 20S ( C28)                       |
| 6    | 5 $\alpha$ - ergostano 20S ( C28)   |
| 7    | 5 $\beta$ - ergostano 20R + diaergostano 20R ( C28)                       |
| 8    | 5 $\alpha$ - estigmastano 20S ( C29)                                      |
| 9    | 5 $\alpha$ - ergostano 20R + 5 $\beta$ - estigmastano 20R<br>( C28 + C29) |
| 10   | 5 $\alpha$ - estigmastano 20R ( C29)                                      |

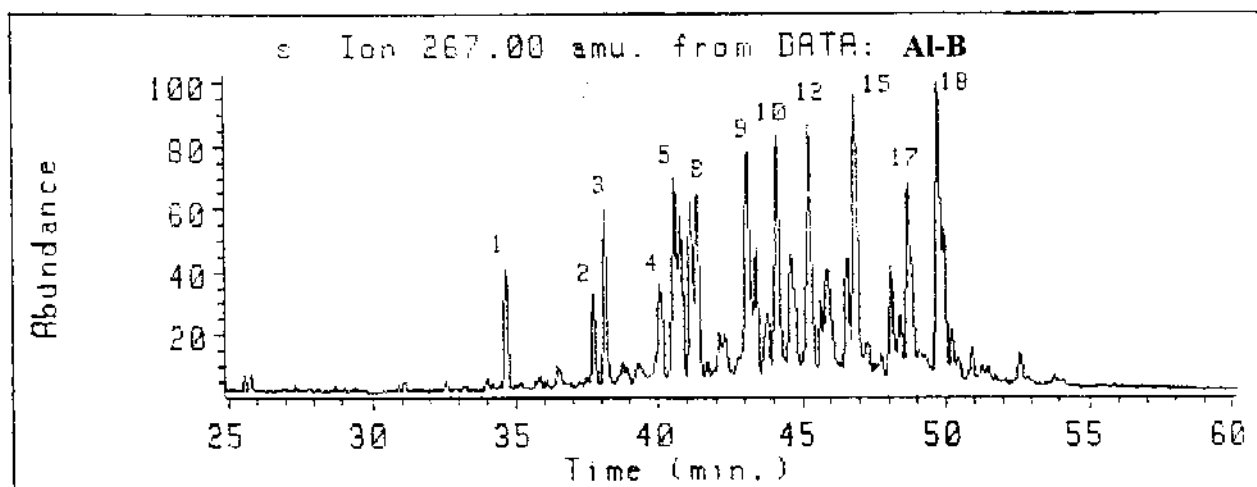
Nos Cromatogramas em SIM 27 e 28 pode-se observar o perfil de monoaromáticos metil esteróis ( série m/z 267 - FIGURA 11). Somente os óleos marinho-evaporíticos ( Al-A e Al-B) apresentaram estes tipos de compostos. Esta série foi identificada somente através de seus índices de Kovat ( TABELA 18) e espectros de massas.

**CROMATOGRAMA 27:** Cromatograma em SIM dos metil esteróis monoaromáticos do óleo Al-A ( série m/z 267).



Programa 2, coluna 3

**CROMATOGRAMA 28:** Cromatograma em SIM dos metil esteróis monoaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 267).



Programa 2, coluna 3



TABELA 18: Índices de Kovat de metil esteróis monoaromáticos ( série m/z 267).

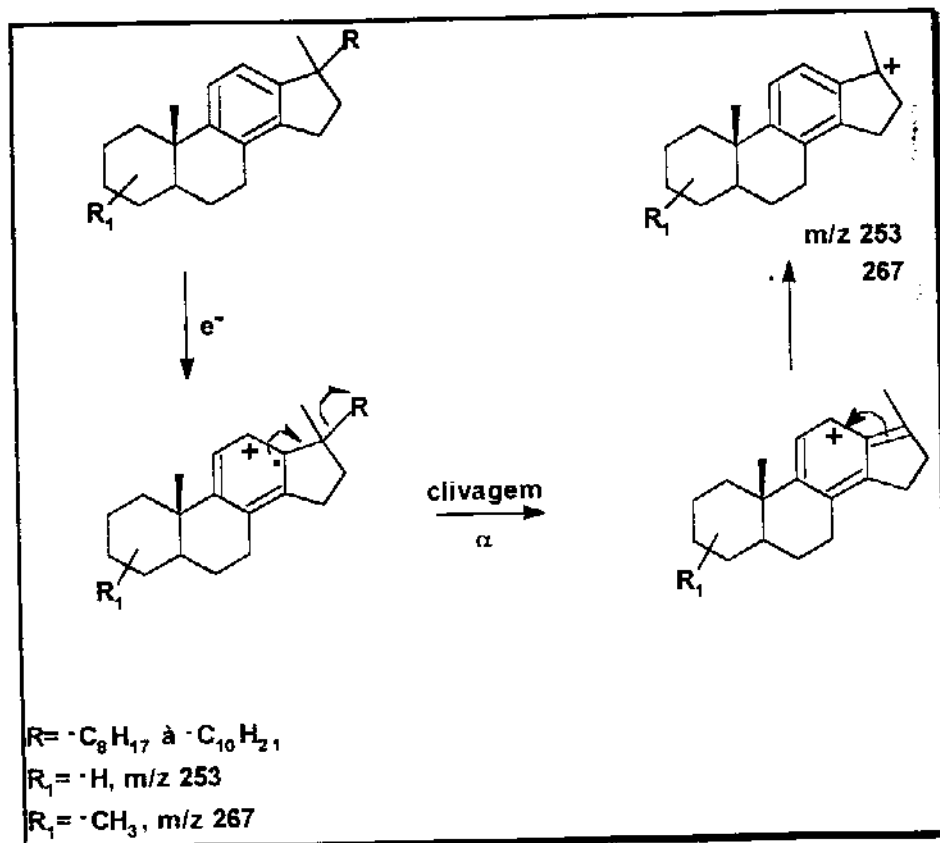
| Pico | Índice de Kovat |         | Fórmula Molecular               | Peso Molecular |
|------|-----------------|---------|---------------------------------|----------------|
|      | Óleos           |         |                                 |                |
|      | Al-A            | Al-B    |                                 |                |
| 1    | 2596,31         | 2600,83 | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 366            |
| 2    | 2666,34         | 2670,82 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 3    | 2676,37         | 2680,80 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 4    | 2720,74         | 2725,89 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 5    | 2731,43         | 2736,71 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 6    | 2736,85         | 2742,11 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 7    | 2744,98         | 2749,37 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 8    | 2750,38         | 2755,69 | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 9    | 2790,07         | 2795,38 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 10   | 2813,65         | 2819,00 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 11   | 2823,64         | 2829,91 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 12   | 2839,11         | 2844,44 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 13   | 2854,57         | 2859,92 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 394            |
| 14   | 2869,97         | 2876,22 | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> | 408            |
| 15   | 2876,31         | 2881,66 | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> | 408            |
| 16   | -               | 2910,51 | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> | 408            |
| 17   | 2919,66         | 2925,88 | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> | 408            |
| 18   | 2945,87         | 2951,15 | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> | 408            |

A série presente em maior concentração em nossos óleos foi a que possui como pico base o íon m/z 267 e a menos abundante a m/z 239, quando comparados os cromatogramas RIC obtido a partir do TIC.

Novamente encontramos similaridades entre o óleo Al-C e o extrato de rocha geradora Al-D, pois estes possuem poucos esteranos MA e ausência de esteróis triaromáticos.

O ESQUEMA 13 mostra a fragmentação característica dos esteróis monoaromatizados.

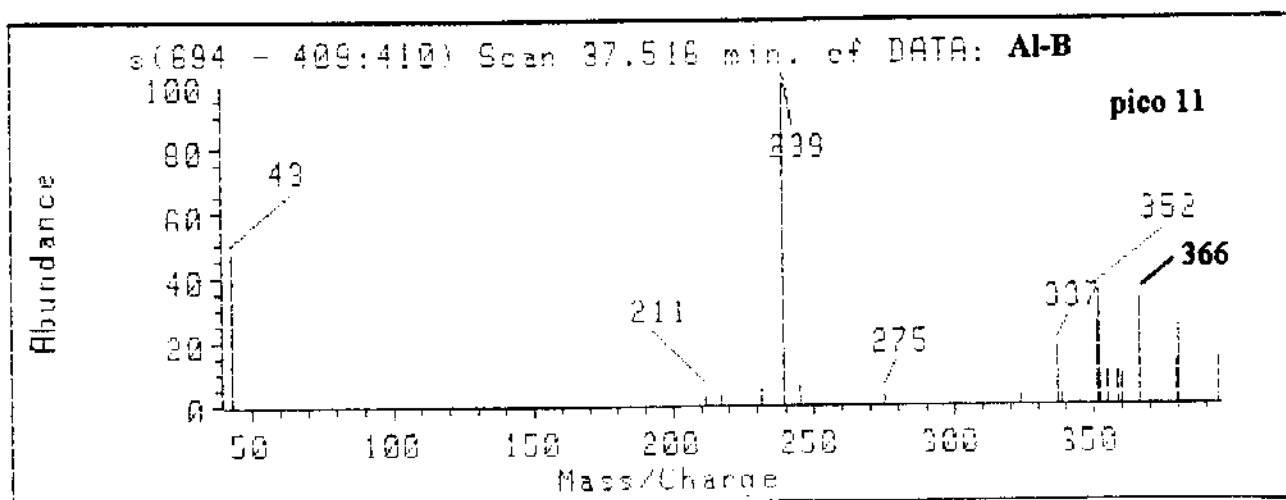
ESQUEMA 13: Mecanismo proposto para fragmentação de esteróis monoaromáticos.



Observa-se a ionização de uma das duplas ligações do anel e formação de um cátion alílico após a clivagem  $\alpha$  que leva à perda da cadeia lateral ( $R$ ). A dupla ligação formada no anel D (cinco membros) se desloca para o anel C restabelecendo a aromaticidade da molécula, resultando em um cátion alílico estabilizado por ressonância.

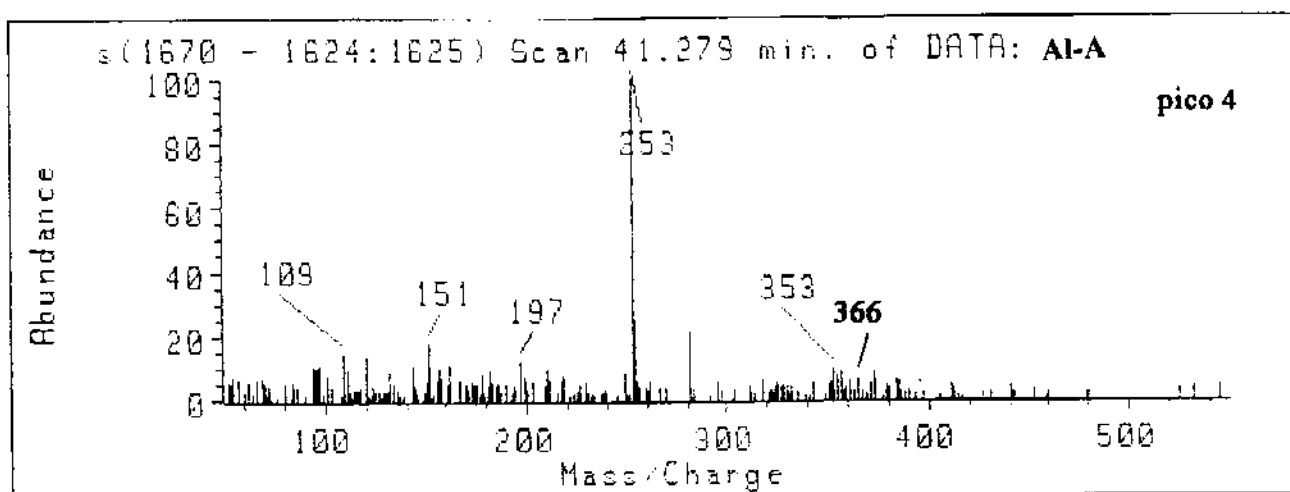
Nos ESPECTROS 17- 19 são mostrados espectros de massas característicos de esteróis monoaromáticos.

ESPECTRO 17: Espectro de massas de esteróis monoaromáticos (pico 11- série m/z 239).



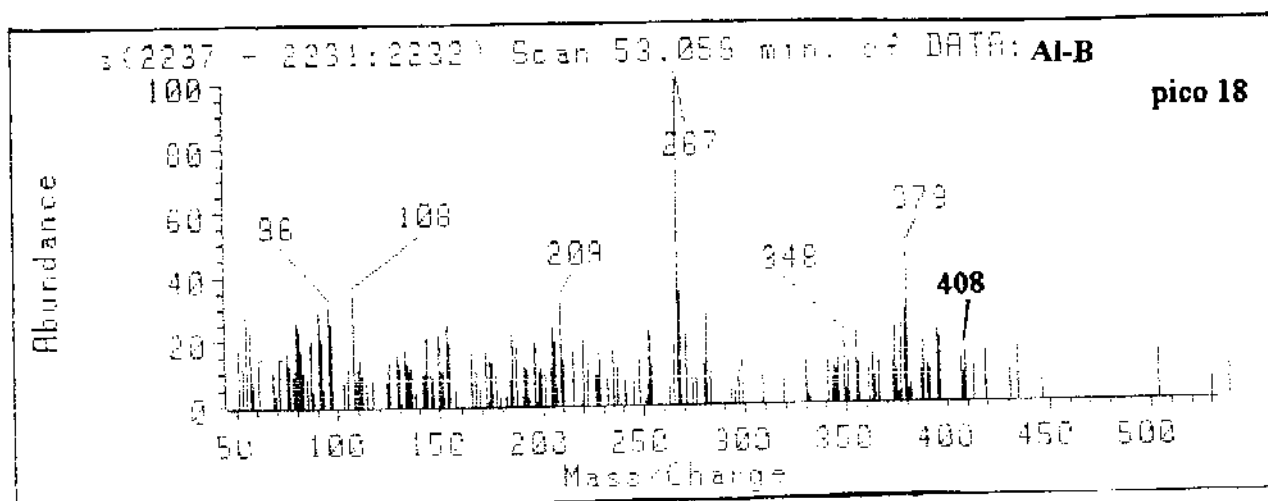
Programa 2, coluna 3

ESPECTRO 18: Espectro de massas de esteróis monoaromáticos (pico 4- série m/z 253).



Programa 2, coluna 1

ESPECTRO 19: Espectro de massas de esteróis monoaromáticos (pico 18- série m/z 267).



Programa 2, coluna 1

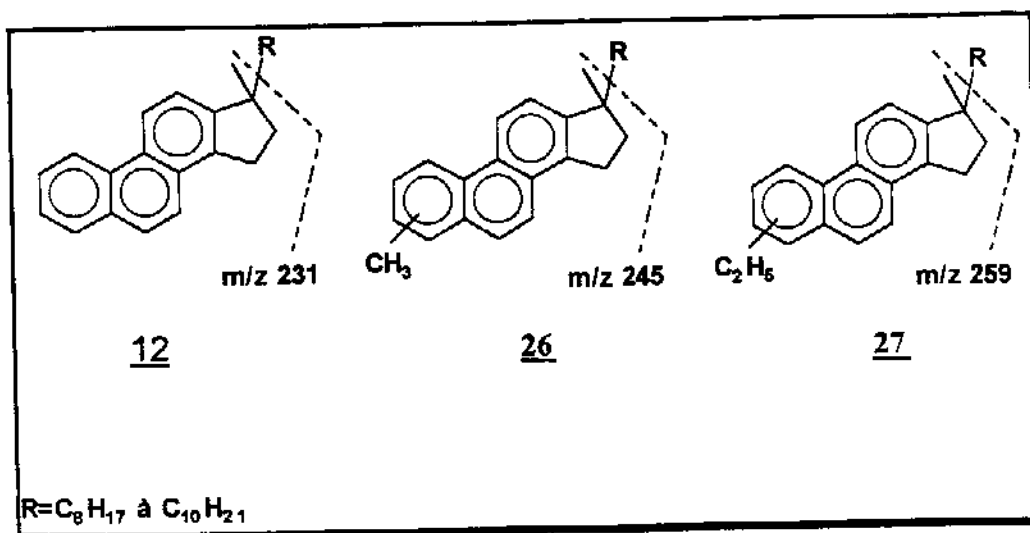
Nos espectros de massas de esteróis monoaromáticos, observa-se um íon molecular ( $M^+$ ) e  $M^+ - 15$  de baixa abundância e o íon correspondente ao principal fragmento (pico base) bastante intenso (ESPECTROS 18 e 19). A confirmação do peso molecular do composto é feita com o monitoramento do fragmento correspondente ao seu peso ( $M^+$ ). No ESPECTRO 17 observa-se a presença de poucos fragmentos por ser este um espectro em SIM, apresentado devido a baixa concentração dos compostos de fragmento principal m/z 239 nos óleos, o que dificultou a análise desta série que possui o íon molecular pouco intenso nos cromatogramas da corrente iônica total (TIC).

### 5.2.2- Esteróis triaromatizados

A aromatização dos esteróis monoaromático no anel C para esteróis triaromáticos nos anéis ABC envolve a perda de um grupo metila na junção dos anéis A/B e a perda do centro assimétrico no C-5 (ESQUEMA 05) o que torna o cromatograma destes compostos mais simples [ 4, 42, 43, 44].

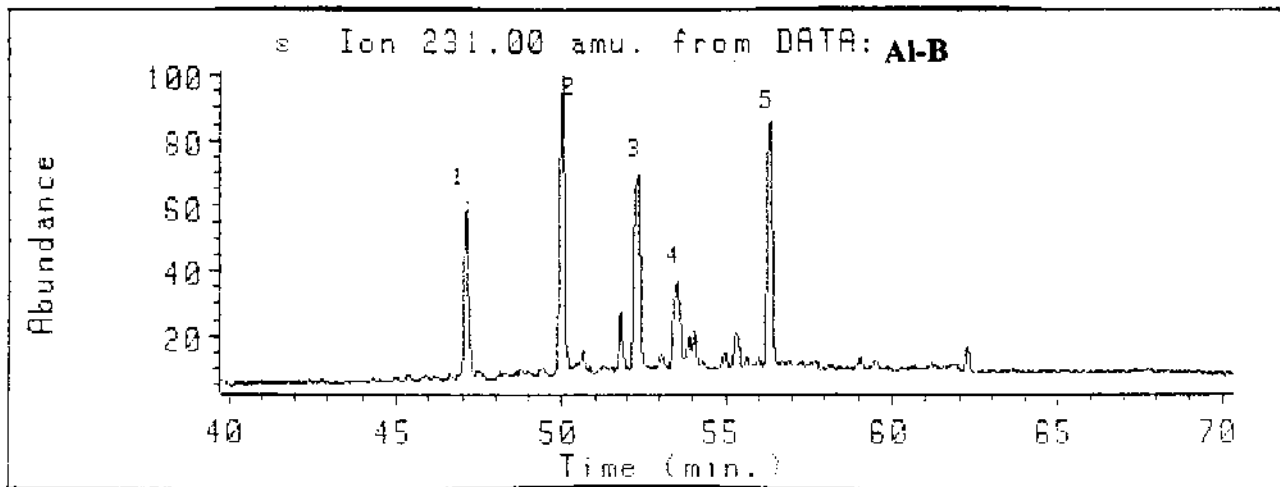
Somente em uma das amostras de óleos estudadas foram encontrados esteróis triaromáticos, esta amostra de origem marinho-evaporítico ( Al-B) apresentou três séries destes compostos, ou seja,  $m/z$  231,  $m/z$  245 e  $m/z$  259 ( FIGURA 12).

FIGURA 12: Séries de esteróis triaromáticos encontradas nos óleos.



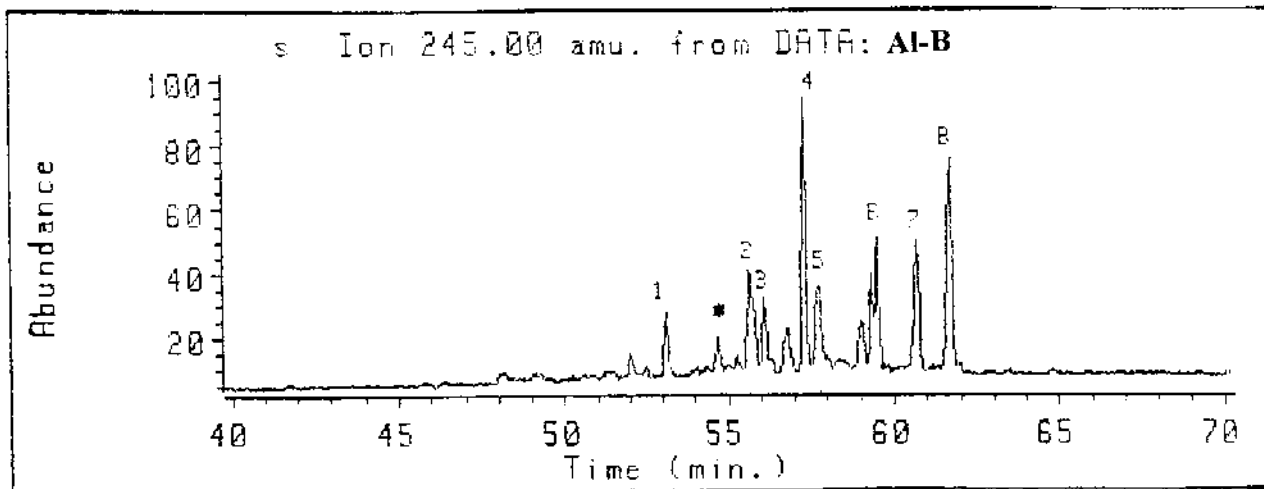
Nos Cromatogramas em SIM 29- 31 observa-se os monitoramentos de esteróis triaromáticos ( ions  $m/z$  231, 245 e 259) do óleo Al-B. Na TABELA 19 são mostrados os índices de Kovat da série esteróis triaromáticos  $m/z$  231 encontrada e sua identificação conforme literatura [ 4] ( TABELA 20) e os índices de Kovat das séries  $m/z$  245 e  $m/z$  259.

CROMATOGRAMA 29: Cromatograma em SIM dos esteróis triarômáticos do óleo Al-B ( série m/z 231).



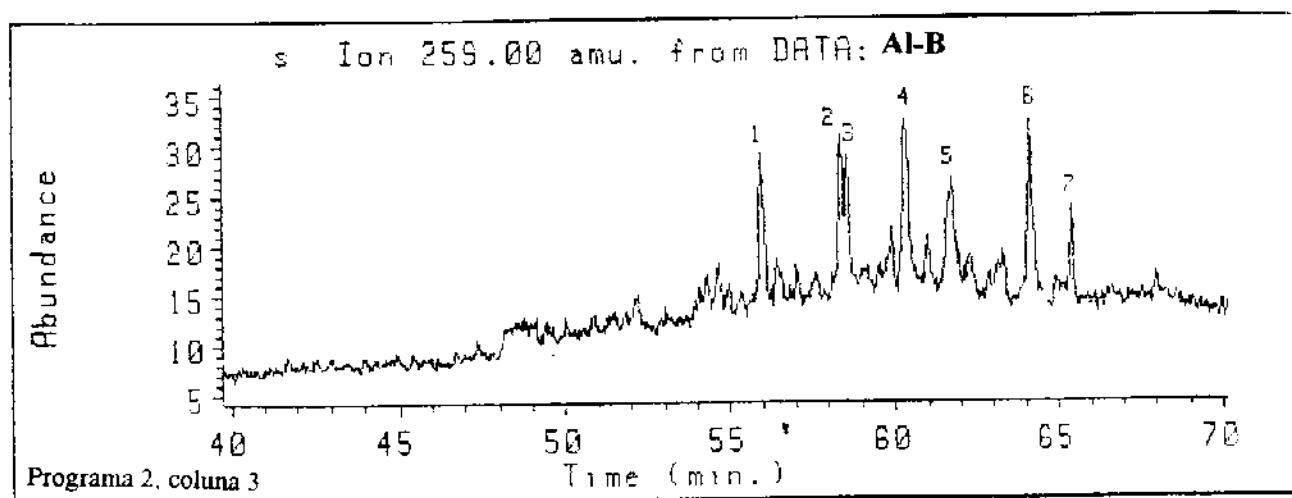
Programa 2, coluna 3

CROMATOGRAMA 30: Cromatograma em SIM dos esteróis triarômáticos do óleo Al-B ( série m/z 245).



Programa 2, coluna 3

**CROMATOGRAMA 31:** Cromatograma em SIM dos esteróis triaromáticos do óleo Al-B ( série m/z 259).



A série encontrada em maior abundância relativa nos óleos estudados é a que possui como pico base o ion m/z 231 ( CROMATOGRAMA 29) e a menos abundante é a que possui o ion m/z 259 como principal fragmento ( CROMATOGRAMA 31).

TABELA 19: Índices de Kovat de esteróis triaromáticos.

| Pico | Índice           | Fórmula Molec.                  | Peso Molec. | Índice           | Fórmula Molec.                  | Peso Molec. | Índice           | Fórmula Molec.                  | Peso Molec. |
|------|------------------|---------------------------------|-------------|------------------|---------------------------------|-------------|------------------|---------------------------------|-------------|
|      | de Kovat m/z 231 |                                 |             | de Kovat m/z 245 |                                 |             | de Kovat m/z 259 |                                 |             |
|      | Al-B             |                                 |             | Al-B             |                                 |             | Al-B             |                                 |             |
| 1    | 2888,03          | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> | 344         | 3037,11          | C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> | 358         | 3115,31          | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 372         |
| 2    | 2958,38          | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> | 344         | 3106,02          | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 372         | 3183,33          | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 386         |
| 3    | 3017,48          | C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> | 358         | 3118,38          | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 372         | 3188,48          | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 386         |
| 4    | 3048,83          | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 372         | 3151,41          | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 372         | 3240,40          | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 386         |
| 5    | 3125,62          | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 372         | 3164,81          | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 386         | 3283,30          | C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> | 400         |
| 6    | -                | -                               | -           | 3215,23          | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 386         | 3357,28          | C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> | 400         |
| 7    | -                | -                               | -           | 3251,43          | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 386         | 3397,52          | C <sub>31</sub> H <sub>42</sub> | 414         |
| 8    | -                | -                               | -           | 3281,10          | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 386         | -                | -                               | -           |

TABELA 20: Identificação de esteróis triaromáticos ( série m/z 231).

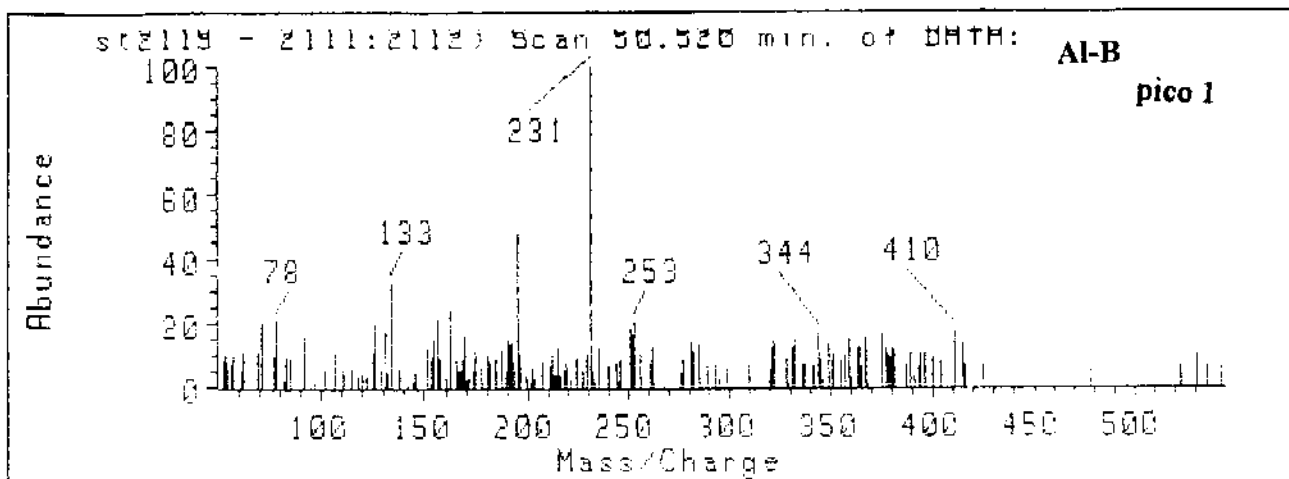
| Pico | Identificação [ 4]                             |
|------|--|
| 1    | colestano 20S ( C26)                           |
| 2    | colestano 20R + ergostano 20S ( C26 + C27)     |
| 3    | ergostano 20R ( 24- metilcolestano 20R) ( C27) |
| -4   | 24- n-propil colestano 20S ( C29)              |
| 5    | stigmastano 20R ( C28)                         |

Não foram encontrados esteróis aromatizados no óleo lacustre salino Al-B e no extrato orgânico de rocha geradora Al-C, o que pode indicar que esta classe de compostos é característica de ambientes deposicionais marinhos. Por outro lado, a série esteróis triaromatizados somente foi encontrada na amostra marinho evaporítico mais matura ( Al-B), mostrando que esta série pode indicar grau de maturação em petróleos.

Nos ESPECTROS 23- 25 são mostrados os espectros de massas típicos das séries de esteróis triaromáticos encontradas no óleo marinho-evaporítico.

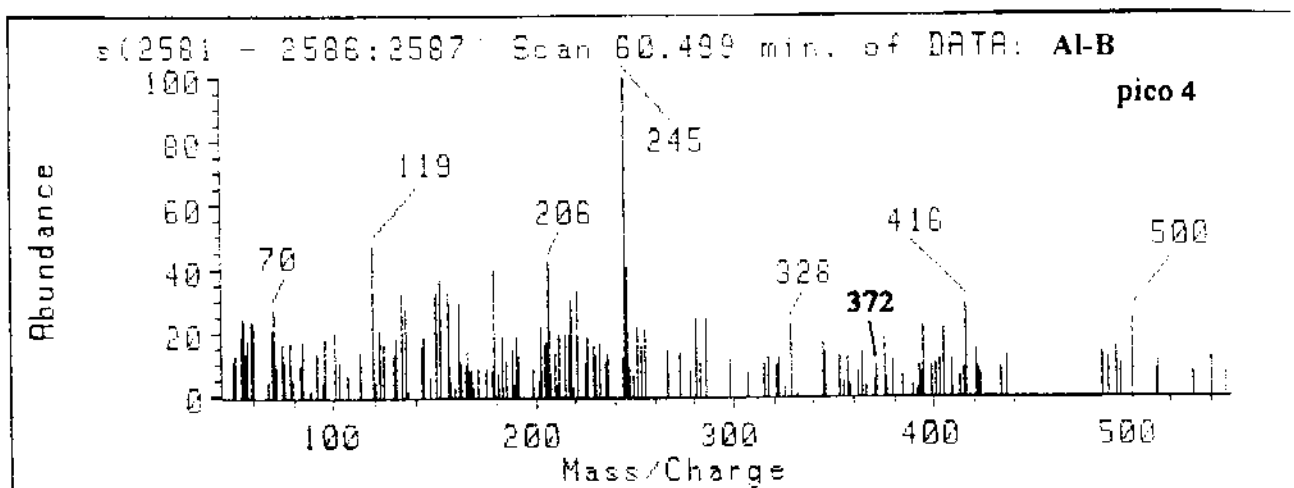


ESPECTRO 20: Espectro de massas característico de esteróis triaromáticos  
( pico 1- série m/z 231).



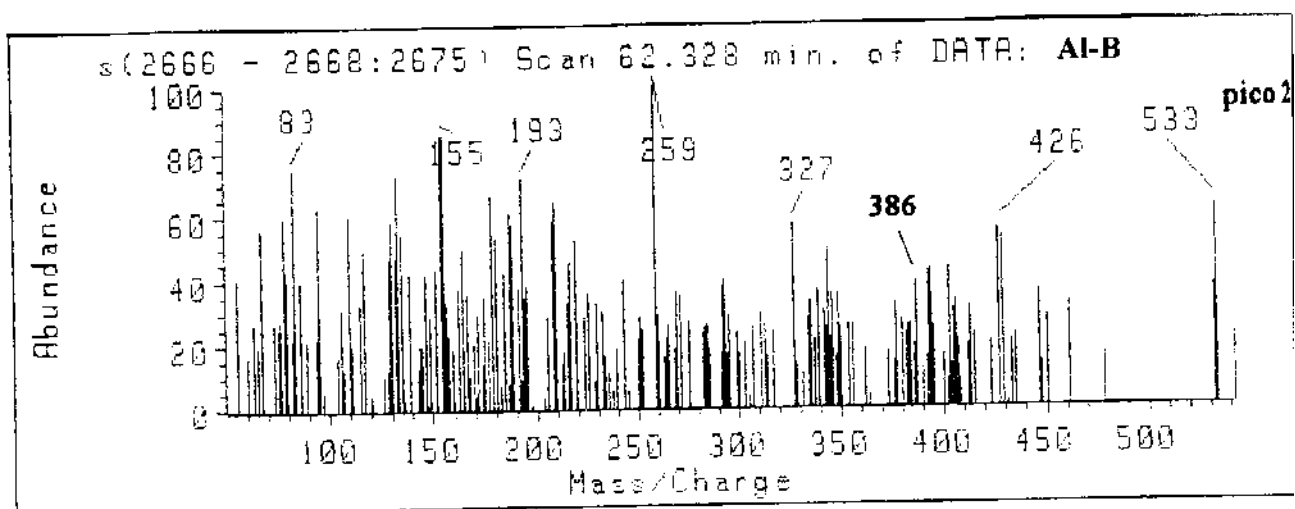
Programa 2. coluna 1

ESPECTRO 21: Espectro de massas característico de esteróis triaromáticos  
( pico 4- série m/z 245).



Programa 2. coluna 1

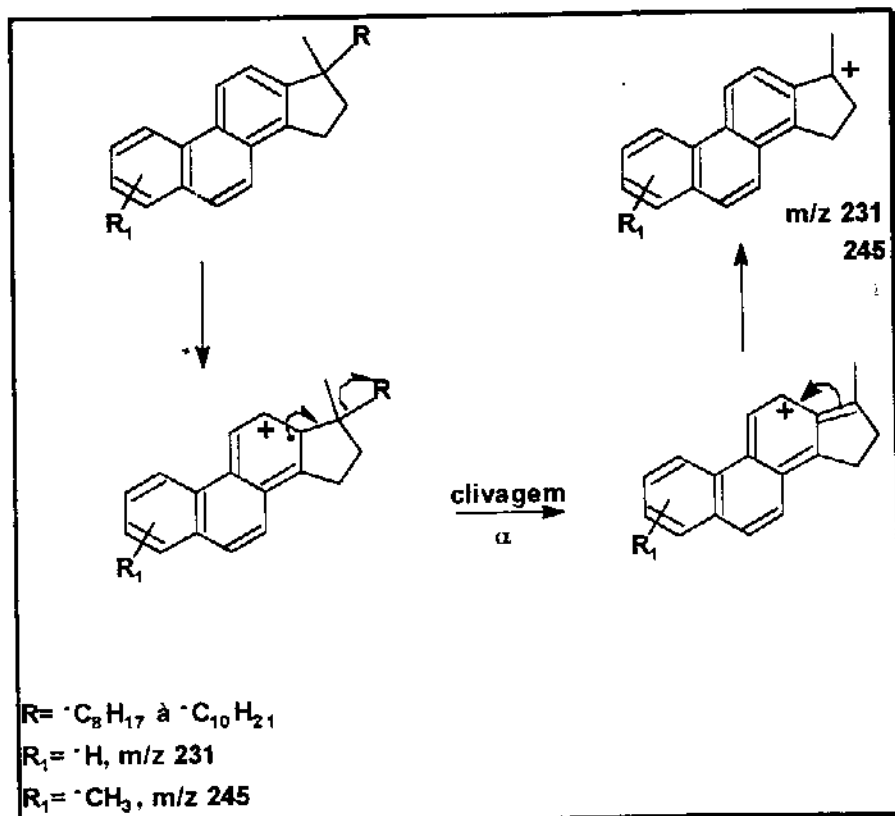
ESPECTRO 22: Espectro de massas característico de esteróis triaromáticos  
( pico 2- série m/z 259).



Programa 2. coluna 1

No ESQUEMA 14 é mostrado uma proposta de mecanismo de fragmentação de esteróis triaromáticos. Observa-se, como nos esteróis monoaromáticos, a ionização de uma das ligações duplas do anel C, perda da cadeia lateral na forma de radical livre e restauração da aromaticidade da molécula com formação de um cátion alílico estabilizado por ressonância.

ESQUEMA 14: Mecanismo proposto para fragmentação dos esteróis triarômicos.

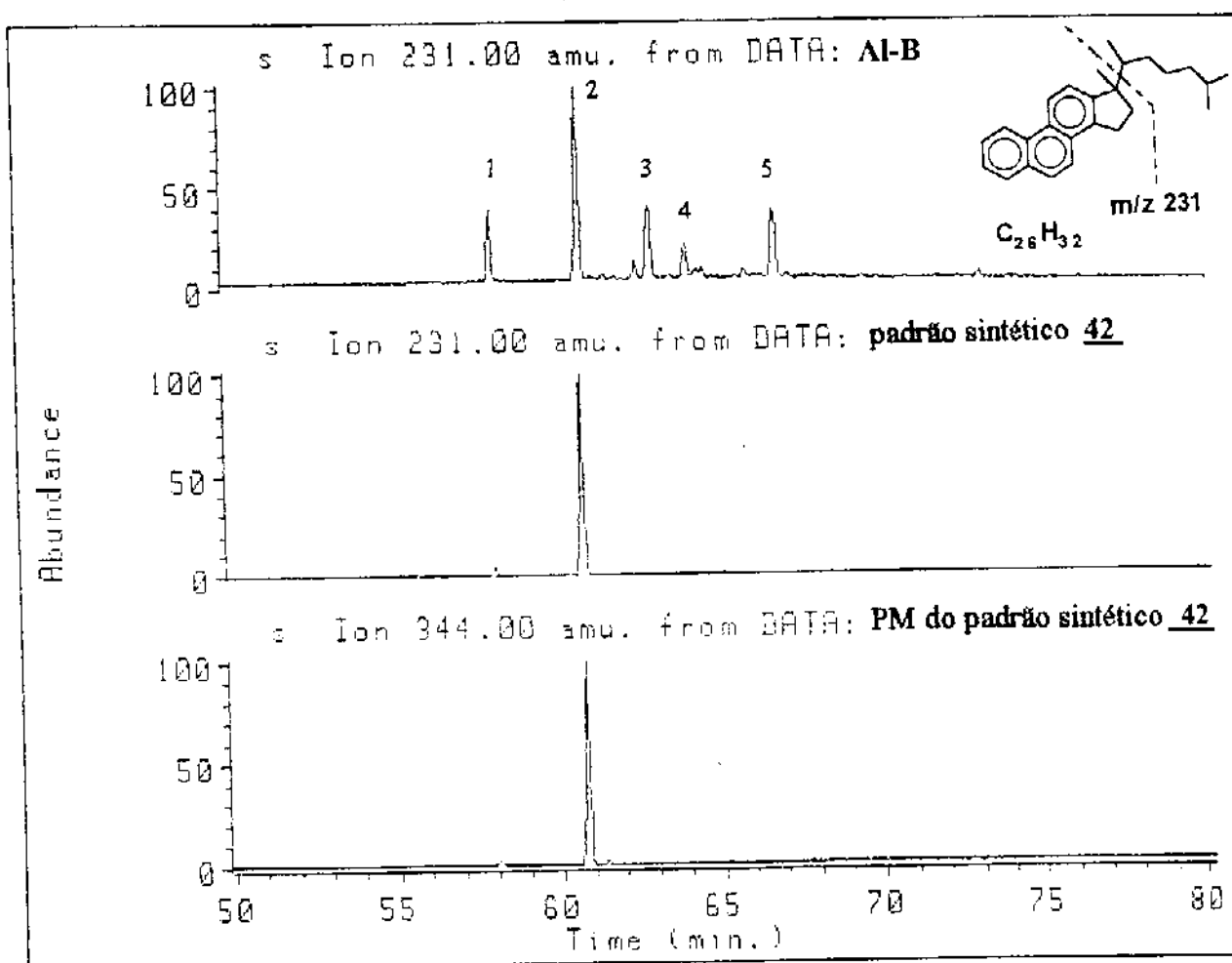


Para identificação de esteróis triarômicos foram preparados padrões, os quais foram injetados em GC/MS no mesmo programa utilizado para análise da fração neutra aromática dos petróleos ( ver Parte Experimental). Nos CROMATOGRAMAS 29, 32 e 33 são mostrados os perfis dos esteróis triarômicos no óleo Al-B, do padrão preparado (  $m/z$  231) e do peso molecular (  $m/z$  344), respectivamente, confirmando a estrutura deste composto que também é o mais abundante no óleo Al-B. Nos CROMATOGRAMAS 30, 34 e 35 são mostrados os perfis cromatográficos dos esteróis triarômicos no óleo Al-B, do padrão sintético 45 (  $m/z$  245) e o pico do do peso molecular (  $m/z$  358), respectivamente. Observa-se que este padrão encontra-se em uma concentração muito baixa neste óleo.

Notou-se através da comparação das análises em GC/MS ( CROMATOGRAMAS 29- 33) que o esterol triaromatizado proveniente do colestano, está

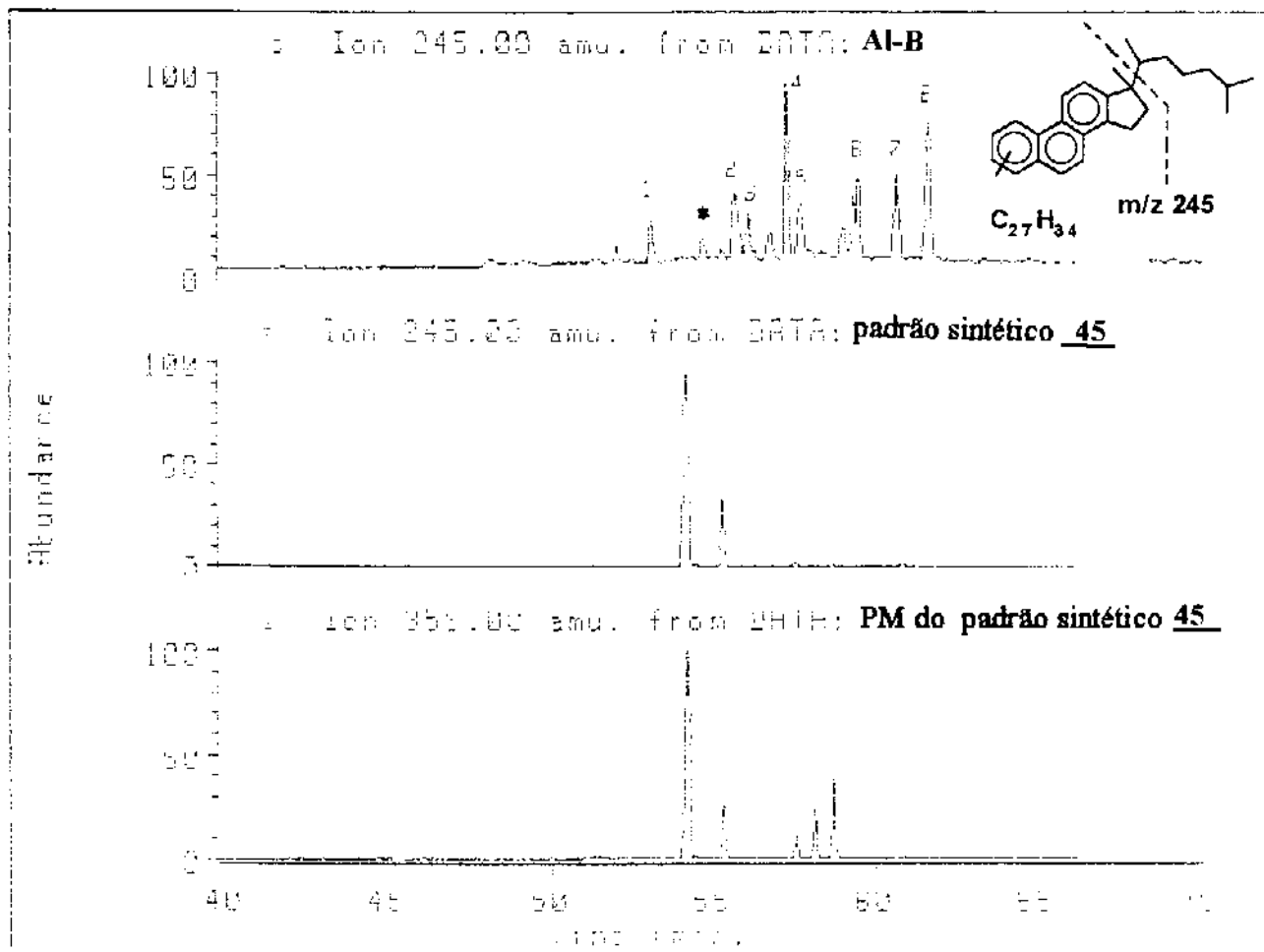
em maior abundância no óleo Al-B. A coinjeção do padrão **45** com a amostra Al-B (CROMATOGRAMAS 30, 34, 35 e 36) mostrou que o metil colesterol triaromatizado **45** se apresenta em baixa concentração. Finalmente, o índice de Kovat deste composto nos permitiu sua identificação.

CROMATOGRAMAS 29, 32 e 33: Comparação entre os Cromatogramas em SIM de esteróis triaromáticos presentes em óleos com o padrão sintético (monitoramento dos ions  $m/z$  231 e 344).



Programa 2, coluna 2

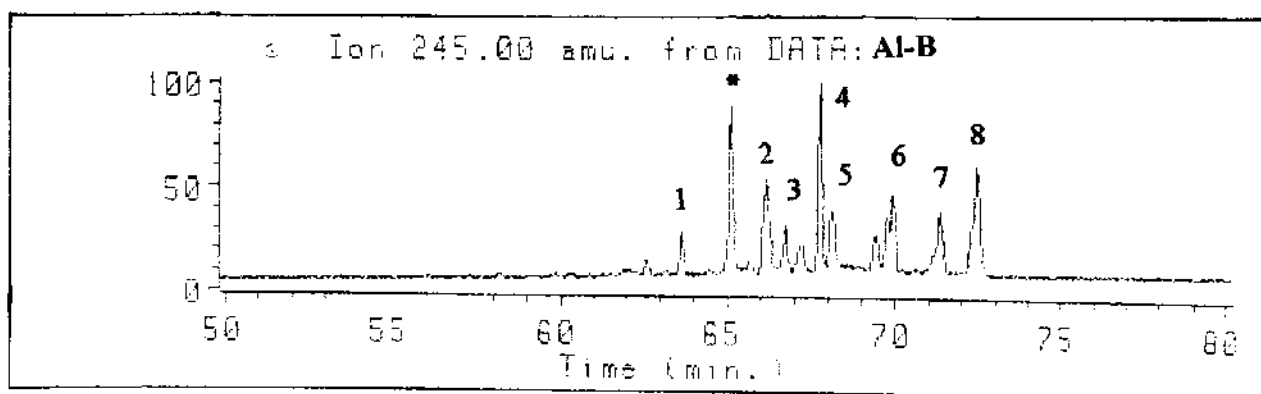
CROMATOGRAMAS 30, 34 e 35: Comparação entre os Cromatogramas em SIM de esteróis triarômáticos presentes em óleos com o padrão sintético ( monitoramento dos ions  $m/z$  245 e 358).



Programa 2, coluna 3

Foi preparada uma solução contendo o padrão **45** ( $m/z$  245) em diclorometano para coinjeção com o óleo. Observou-se um enriquecimento do pico marcado em (\*) cujo índice Kovat é 3101,28 no CROMATOGRAMA 30, o que confirma a presença do metil colesterol triarômático em óleos ( CROMATOGRAMA 36).

CROMATOGRAMA 36: Coinjeção do padrão metil colesterol triaromático com o óleo Al-B.



Programa 2. coluna 2

Na TABELA 21 é mostrada uma comparação entre os índices de retenção dos padrões triaromáticos sintetizados e os índices de retenção do correspondente composto triaromático encontrado no óleo Al-B.

TABELA 21: Índices de Kovat de esteróis triaromáticos preparados a partir do colesterol.

| Íon Monitorado | Pico | Índice de Kovat Al-B | Índice Kovat do padrão sintético | Fórmula Molecular               | Peso Molecular |
|----------------|------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 231            | 2    | 2958,38              | 2958,38                          | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> | 344            |
| 245            | *    | 3101,28              | 3101,28                          | C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> | 358            |

## 6- CONCLUSÃO DO ESTUDO DA FRAÇÃO NEUTRA

Considerando-se todas as classes de compostos analisadas nestes três óleos da Bacia Sergipe- Alagoas ( Al-A, Al-B e Al-C) e no extrato orgânico de rocha geradora ( Al-D), e todo o estudo em torno destas classes, foi possível calcular os parâmetros de correlações sumarizados na TABELA 22, através da interpretação dos cromatogramas em GC/MS.

TABELA 22: Parâmetros de correlações.

| Nº | Parâmetro<br>(áreas dos picos)   | Óleos/ Extrato |      |      |      |
|----|--|----------------|------|------|------|
|    |  | Al-A           | Al-B | Al-C | Al-D |
| 1  | * C <sub>33</sub> αβ-<br>homohopano<br>22S/22S+22R                         | 0,58           | 0,54 | 0,56 | --   |
| 2  | G/ C <sub>30</sub> αβ-<br>hopano   | 0,59           | 0,38 | 0,22 | 0,07 |
| 3  | Ts/ Tm   | 0,43           | 0,54 | 0,76 | 0,79 |
| 4  | hopanos totais/<br>esteranos totais  | 1,13           | 0,69 | 0,94 | 0,78 |
| 5  | esteran. regul./<br>17α(H),<br>21β(H)- hopan.                              | 0,97           | 1,29 | 0,92 | 1,09 |
| 6  | C <sub>29</sub> -esteranos<br>20S/ 20S+20R                                 | 0,28           | 0,41 | 0,38 | 0,25 |
| 7  | esteróis C <sub>27</sub><br>TA/ C <sub>27</sub> TA +<br>C <sub>28</sub> MA | -              | 0,61 | -    | -    |

onde: P= pristano

F= fitano

TA= triaromático

MA= monoaromático

G= gamacerano

T<sub>s</sub>= 18 $\alpha$  (H)- trisnorneohopano

T<sub>m</sub>= 17 $\alpha$  (H)- trisnorhopano

\* C<sub>32</sub> ( picos 28 e 29- CROMATOGRAMAS 9, 10, 11 e 12b, pode também ser utilizado no cálculo deste parâmetro.

Como estes parâmetros são afetados por diversos fatores, entre eles a biodegradação, observou-se certa alteração nos resultados obtidos para o óleo Al-A ( que é bastante biodegradado). Os resultados obtidos para a amostra Al-D também foram alterados, devido a baixa concentração de compostos nesta, por se tratar de um extrato orgânico de rocha geradora.

De um modo geral observa-se que os parâmetros de maturação 1, 3, 6 e 7 formam um conjunto, indicando que nenhum dos óleos passou por uma maturação severa, sendo o óleo Al-B um dos mais maturos entre as amostras estudadas. O grau de maturação pode ser determinado através destes parâmetros do seguinte modo:

- a) Com o aumento da maturação, ocorre a conversão do isômero biológico 22R nos hopanos para uma mistura dos epimeros R e S, aumentando a concentração de S e portanto, elevando a razão para valores acima de 0,6. Foi feito um estudo estatístico com 27 amostras de baixa maturidade, encontrando-se valores de 0,55 a 0,59 [ 3 ] para o parâmetro 1.
- b) Conforme já foi visto anteriormente, T<sub>s</sub> possui uma estereoquímica termodinamicamente mais estável que T<sub>m</sub>. Com aumento da temperatura, encontram-se valores elevados para a razão referente ao parâmetro 3 ( T<sub>s</sub>/ T<sub>m</sub>), indicando maturação das amostras Al-B, Al-C e Al-D.
- c) No parâmetro 6 do mesmo modo que o parâmetro 1, ocorre conversão do isômero 20R nos esteranos para uma mistura de R e S com o aumento da maturação, fazendo com que a razão referente a este parâmetro seja perto de 0,5 quanto mais maturo é o óleo.
- d) Quanto ao parâmetro 7, com o aumento da temperatura e pressão, há conversão de esteranos monoaromáticos em triaromáticos fazendo com que óleos que passaram por uma maturação severa tenham valores próximos de 1.



Quanto aos parâmetros de fonte 2, 4 e 5, observa-se que os óleos Al-A e Al-B são de origem marinho- evaporítico confirmadas através de elevados índices de Gamacerano ( Parâmetro 2) e concentrações de esteranos relativamente maior do que a de hopanos ( Parâmetros 4 e 5).

O parâmetro 4 mostra que o óleo Al-B dentre os óleos estudados é o que possui maior concentração de esteranos. Ao contrário do óleo Al-B, o óleo Al-A mostrou uma variação de concentração nos esteranos na maioria dos parâmetros analisados, esta irregularidade foi atribuída a biodegradação desta amostra.

As análises dos hidrocarbonetos lineares e terpenóides alifáticos nos levaram a indicar que os óleos Al-A e Al-B são de origem marinha e o óleo Al-C de origem lacustre salino. As comparações dos Cromatogramas em SIM  $m/z$  123,  $m/z$  191 e  $m/z$  217 assim como as comparações dos parâmetros de correlações mostram que este extrato orgânico se correlaciona à um óleo lacustre salino e não à um óleo marinho evaporítico, comprovando ser a amostra Al-D de origem lacustre salino, contrariando com dados fornecidos pelo CENPES sobre esta amostra.

A amostra de óleo marinho ( Al-A) mostrou ser biodegradada, portanto os parâmetros relacionados à maturação não são confiáveis.

Nas análises dos hidrocarbonetos aromáticos ( esteróis aromatizados), o óleo Al-B apresentou parâmetro (  $TA/ TA+ MA= 0,61$ ), indicando uma evolução térmica média, pois em óleos de alta evolução térmica este parâmetro chega a unidade.

Três séries de biomarcadores que não tinham sido anteriormente vistos, foram analisadas:

- sesquiterpanos: fornecem informações sobre ambiente deposicional.
- alquil esteranos: fornecem informações sobre ambiente deposicional.
- esteróis aromáticos: fornecem informações sobre ambiente deposicional e grau de maturação.

## 7- ANÁLISE DA FRAÇÃO ÁCIDA DE TRÊS ÓLEOS DA BACIA SERGIPE- ALAGOAS.

A importância da identificação de ácidos carboxílicos que ocorrem naturalmente em petróleo é que estes ácidos são considerados os precursores dos hidrocarbonetos do petróleo, e o conhecimento das suas estruturas moleculares pode fornecer importantes informações sobre a origem do óleo [ 45]. A análise da fração ácida de óleos fornece também informações sobre os graus de maturação e de biodegradação através dos perfis obtidos em GC/MS de ácidos aromáticos encontrados e no predomínio de ácidos bi- e tricíclicos sobre pentacíclicos devido a processos de clivagem de anéis durante a diagênese. Por exemplo, os ácidos formados através de MO esteroídica aromatizada fornecem informações sobre a maturação e evolução térmica e a concentração relativa entre os ácidos terpênicos com dois e três anéis sobre ácidos terpênicos com cinco anéis poderão fornecer importantes parâmetros de biodegradação.

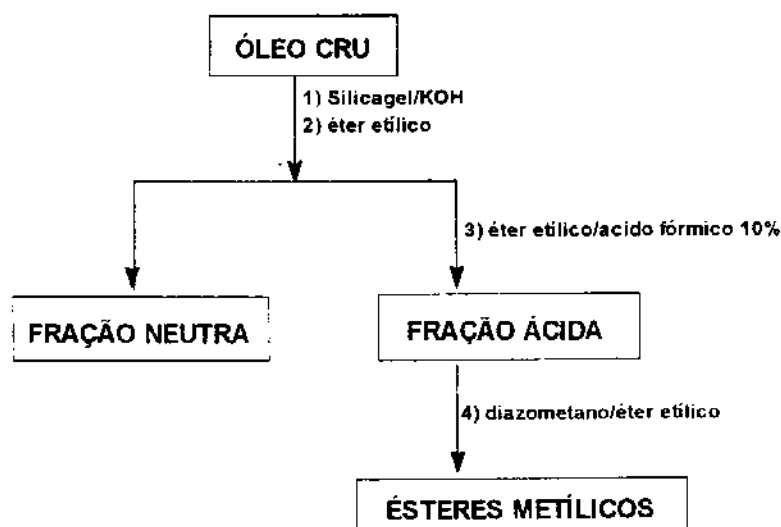
Na busca de correlações entre as frações neutra e ácida, foram analisados três óleos da bacia Sergipe-Alagoas, dois deles de origem marinho-evaporíticos com diferentes graus de biodegradação ( Al-A e Al-B) e o terceiro de origem lacustre-salina (Al-C).

A análise das três amostras de óleo segue o FLUXOGRAMA 2 de separação cromatográfica. Os óleos foram eluídos através de uma coluna de silicagel impregnada com KOH e após a extração da fração neutra na qual utilizou-se como eluente o hexano, extraiu-se a fração ácida com uma solução de ácido fórmico 10% em éter etílico [ 46]. Os ácidos foram então metilados, analisados através dos espectros na região do infravermelho ( ESPECTROS 23 à 25, ANEXO 4) e analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas ( GC/MS), conforme está descrito na Parte Experimental.

Os solventes utilizados foram previamente tratados e secos. Os ésteres obtidos foram analisados por GC/MS, utilizando-se o equipamento HP5970B. As colunas capilares utilizadas foram as ULTRA 2 ( colunas 1 e 3, ver parte experimental) e as análises dos cromatogramas obtidos foram feitas utilizando-se: o cromatograma da corrente iônica total ( TIC), o cromatograma da corrente iônica reconstruída ( RIC) e o monitoramento do

ion seletivo ( SIM). Para a identificação prévia dos compostos foram feitos os cálculos dos índices de retenção, utilizando-se como padrão uma mistura de ésteres metílicos graxos lineares, os espectros de massas obtidos em GC/MS e a injeção de padrões preparados.

FLUXOGRAMA 2: Extração da fração ácida de petróleos [ 46].



## 7.1- PARTE EXPERIMENTAL

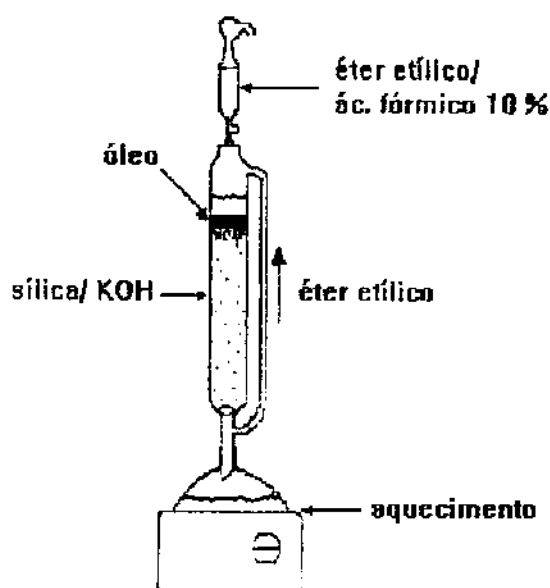
### Análise da fração ácida.

#### 7.1.1- Preparação da sílica.

A sílica ( silicagel 60- Merck 9385) foi ativada a 400°C por 4h. Adicionou-se 100g da sílica ativada a uma solução saturada de KOH em isopropanol bidestilado ( proporção: 50g de KOH para 300 mL de isopropanol). Montou-se a coluna com este material e passou-se 1l de clorofórmio até diluir o isopropanol.

### 7.1.2- Coluna Cromatográfica

No topo da coluna cromatográfica contendo a sílica preparada foram colocados 30g do óleo. Extraíu-se os hidrocarbonetos neutros com clorofórmio ( refluxo 24h), em seguida os ácidos foram extraídos com eluição em aproximadamente 1l de uma solução de éter etílico/ ácido fórmico 10% ( reciclado por 6h, sob refluxo).



### 7.1.3- Purificação da fração ácida.

No topo de uma coluna cromatográfica contendo sílica ativada ( 3g), foram colocados 200mg da fração ácida extraída anteriormente. Foram eluidos o restante dos hidrocarbonetos neutros com benzeno ( 300 mL), seguido da eluição dos ácidos com diclorometano ( 300 mL). As frações obtidas foram monitoradas por cromatografia em camada delgada ( c.c.d.), utilizando-se como eluente o benzeno.

#### **7.1.4- Esterificação da fração ácida.**

As frações ácidas foram metiladas com diazometano em banho de gelo durante 48h. Esta reação foi monitorada também por c.c.d. , seguido de análises na região do infravermelho. Após a esterificação executou-se uma purificação dos ésteres, eluindo-os por uma coluna de sílica com diclorometano. Foram obtidos os espectros na região do infravermelho para cada óleo ( ESPECTROS 23- 25, ANEXO 4 ) .

#### **7.1.5- Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.**

As frações esterificadas de cada óleo foram analisadas através de um GC/MS ( HP 5970B), utilizando a coluna ULTRA 2, 25mm x 0,2mm, 5% metil fenil silicone ( coluna capilar HP).

O programa de injeção utilizado está indicado abaixo.

**PROGRAMA 3:**

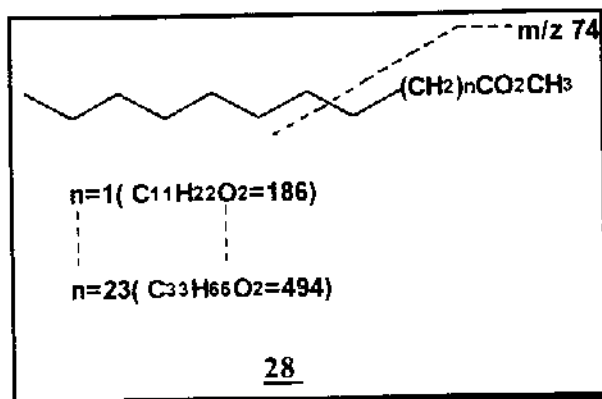
- Temperatura inicial: 100°C
- Tempo inicial: 0,89 min.
- Velocidade: 2,5 °C/ min.
- Temperatura final: 320°C
- Tempo total: 118,89 min.

## 8- RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 8.1- Ésteres derivados de ácidos lineares.

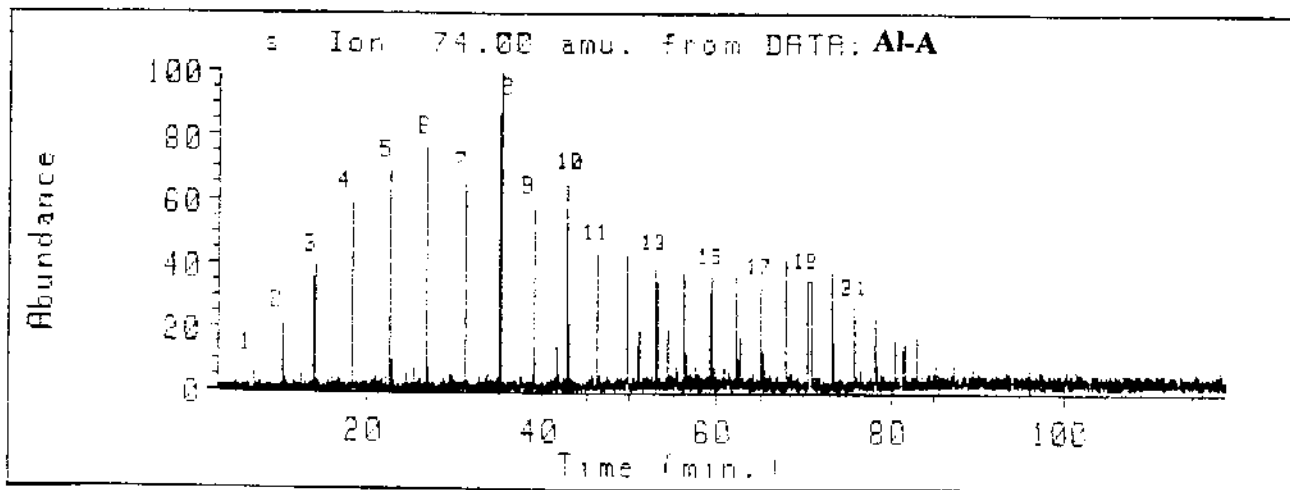
Nos óleos Al-A e Al-B e Al-C foram detectados ésteres derivados de ácidos lineares não ramificados 28 cujo íon característico é  $m/z$  74 ( FIGURA 13, TABELA 23 ). Em ésteres metílicos não ramificados o pico base é  $m/z$  74 devido ao íon resultante do rearranjo de Mc Lafferty [  $\text{CH}_3\text{-O-C(OH)=CH}_2$  ]+. Já nos ésteres 2-metil substituídos, o íon rearranjado carrega o grupo metila e o pico base aparece em  $m/z$  88 [ 47]. No óleo Al-A, estes compostos estavam em grande concentração (  $\text{C}_{11}$  à  $\text{C}_{33}$  ) e foram portanto, utilizados como padrões para os cálculos dos índices de retenção de todos os outros ésteres encontrados nas amostras de óleos

FIGURA 13: Estrutura de ésteres lineares.



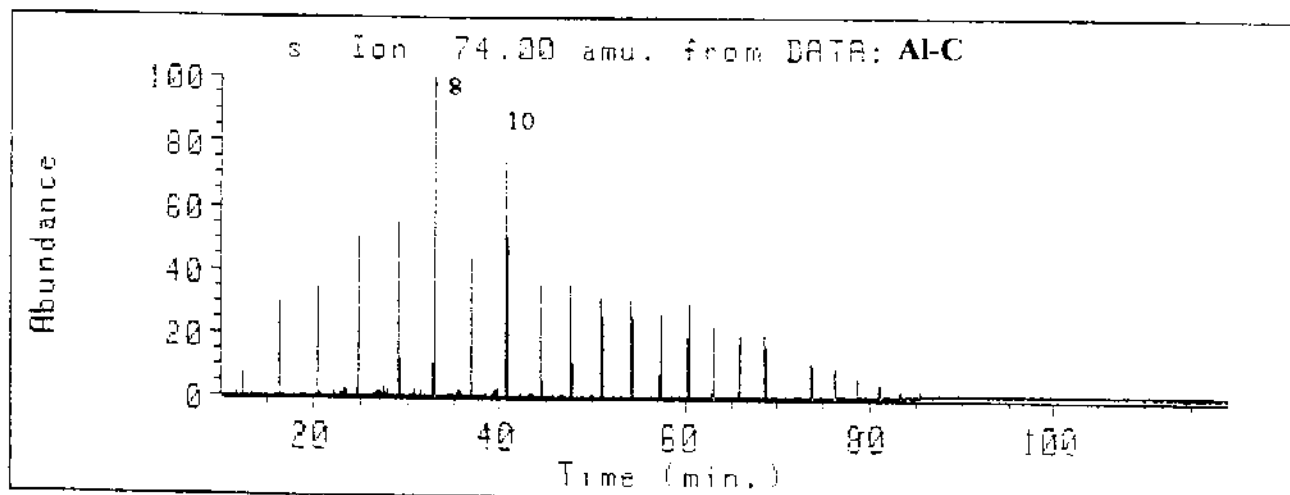
Nos Cromatogramas em SIM 37 e 38 são mostrados os perfis destes compostos em duas das amostras Al-A, cuja origem é marinha e Al-C, cuja origem é lacustre salina.

**CROMATOGRAMA 37:** Cromatograma em SIM de ésteres lineares do óleo Al-A  
( série m/z 74).



Programa 3. coluna 1

**CROMATOGRAMA 38:** Cromatograma em SIM de ésteres lineares do óleo Al-C  
( série m/z 74).



Programa 3. coluna 3

Como estas injeções foram feitas em diferentes colunas, do mesmo tipo ( ULTRA 2), observa-se uma diferença em torno de três minutos entre componentes dos óleos que possuem a mesma estrutura molecular.

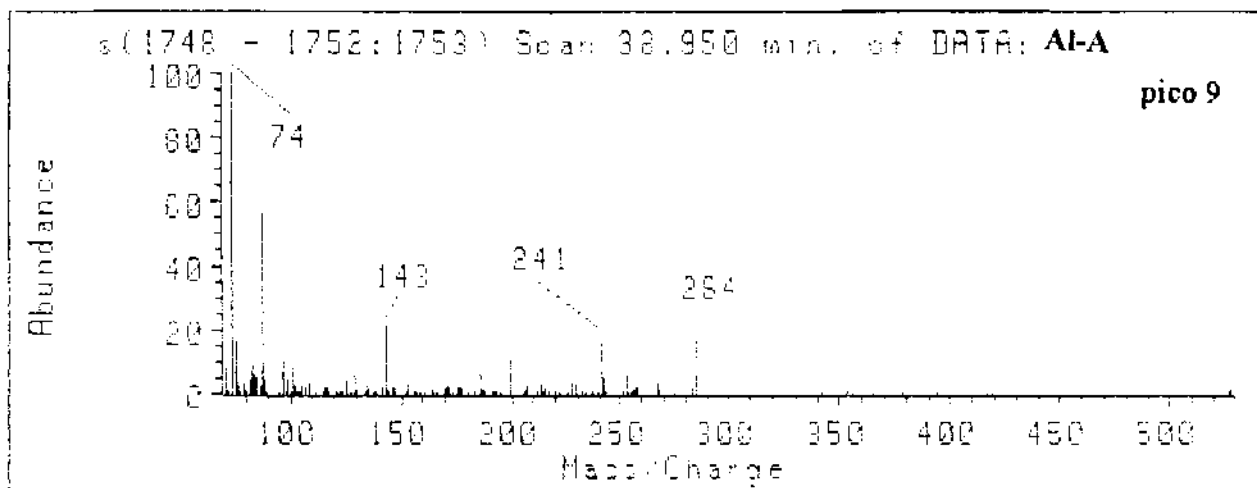
TABELA 23: Índices de retenção de ésteres lineares.

| Pico | Índice de retenção |         |         | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular |
|------|--------------------|---------|---------|--|----------------|
|      | Óleos              |         |         |  |                |
|      | Al-A               | Al-B    | Al-C    |  |                |
| 2    | 1095,19            | -       | -       | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 186            |
| 3    | 1198,22            | -       | -       | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 200            |
| 4    | 1300,28            | -       | 1297,67 | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 214            |
| 5    | 1401,01            | -       | 1399,02 | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 228            |
| 6    | 1501,68            | 1509,47 | 1501,38 | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> | 242            |
| 7    | 1602,12            | 1610,37 | 1601,53 | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 256            |
| 8    | 1701,79            | 1712,18 | 1701,39 | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 270            |
| 9    | 1801,93            | 1812,43 | 1802,11 | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 284            |
| 10   | 1902,25            | 1912,83 | 1902,06 | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> | 298            |
| 11   | 2001,72            | 2013,33 | 2002,18 | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> | 312            |
| 12   | 2101,95            | -       | 2101,86 | C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 326            |
| 13   | 2202,55            | -       | 2201,71 | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 340            |
| 14   | 2300,98            | -       | 2301,85 | C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 354            |
| 15   | 2402,41            | -       | 2402,04 | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> | 368            |
| 16   | 2499,89            | -       | 2501,21 | C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> | 382            |
| 17   | 2604,78            | -       | 2602,07 | C <sub>27</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 396            |
| 18   | 2699,77            | -       | 2702,16 | C <sub>28</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> | 410            |
| 19   | 2802,13            | -       | 2802,65 | C <sub>29</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub> | 424            |
| 20   | 2900,64            | -       | -       | C <sub>30</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub> | 438            |
| 21   | 3002,11            | -       | 3002,43 | C <sub>31</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub> | 452            |
| 22   | 3101,70            | -       | 3102,47 | C <sub>32</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub> | 466            |



No ESPECTRO 26 observa-se um espectro de massas característico de ésteres lineares.

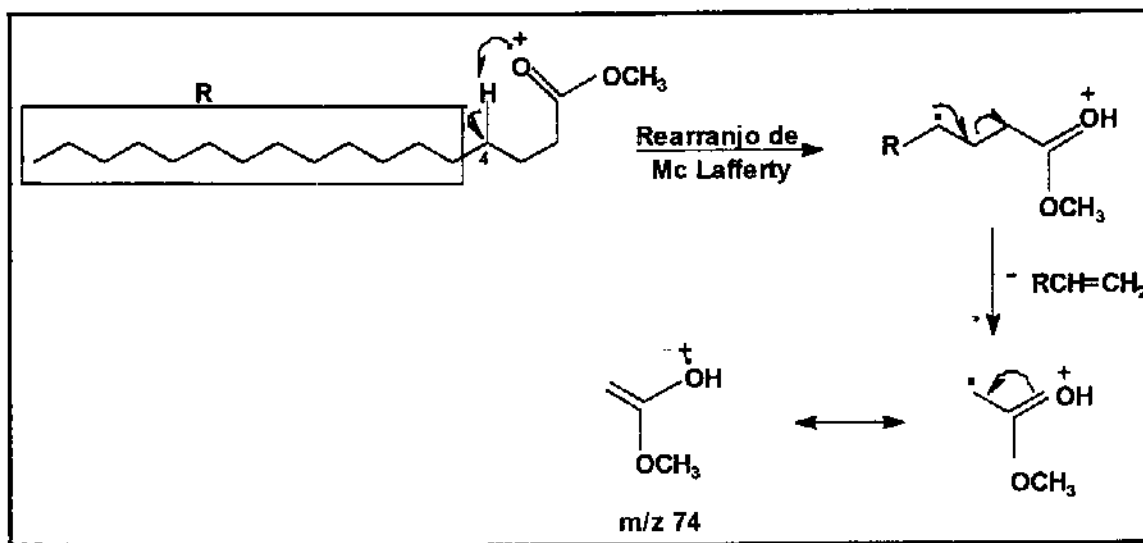
ESPECTRO 26: Espectro de massas característico de ésteres lineares ( pico 9- série m/z 74).



Programa 3. coluna 1

Observa-se a presença do pico correspondente ao peso molecular ( $M^+$ ) em m/z 284, a presença do pico correspondente ao fragmento principal m/z 74 cujo mecanismo está mostrado no ESQUEMA 15.

ESQUEMA 15: Mecanismo proposto para fragmentação de ésteres lineares [ 47].



## 8.2- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos.

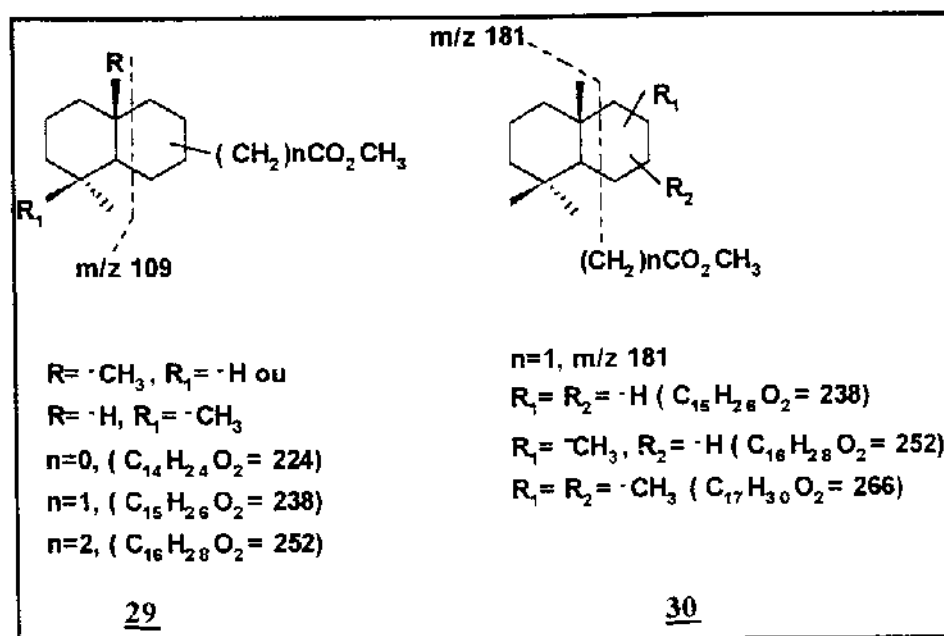
Dos ácidos terpanóicos cíclicos, os mais comumente encontrados são aqueles derivados dos 3-oxo-triterpenóides de plantas superiores, pela abertura do anel A, e os ácidos triterpenóicos pentacíclicos da série hopano de origem procariótica os quais são comuns em amostras geológicas. Em sedimentos imaturos o mais abundante desses ácidos hopanóicos ( C<sub>32</sub>) tem a configuração 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H). Durante a maturação este isômero é gradualmente transformado nos isômeros termodinamicamente mais estáveis 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) e 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H), com simultânea epimerização da posição C-22 [ 26].

Em paralelo com estas transformações, a geração de 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-moretanos é observada em temperaturas elevadas [ 48].

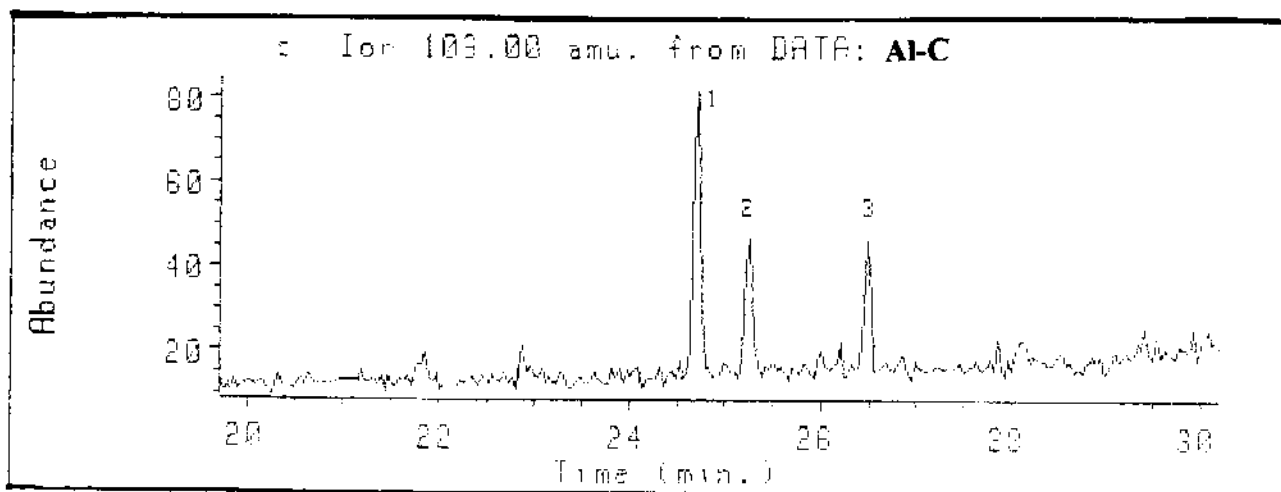
### 8.2.1- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos bicíclicos.

No óleo Al-C encontrou-se principalmente ésteres derivados de terpanos bicíclicos ( drimanos e eudesmanos) cujos ions característicos são  $m/z$  109 e 181 ( FIGURA 14, TABELA 24, Cromatogramas em SIM 39 e 40) os quais são característicos de ambientes lacustres, por serem provenientes de plantas superiores. Estes ésteres não foram encontrados nas amostras de óleos marinho-evaporítico ( Al-A e Al-B).

FIGURA 14: Estruturas propostas para ésteres terpanóicos bicíclicos.

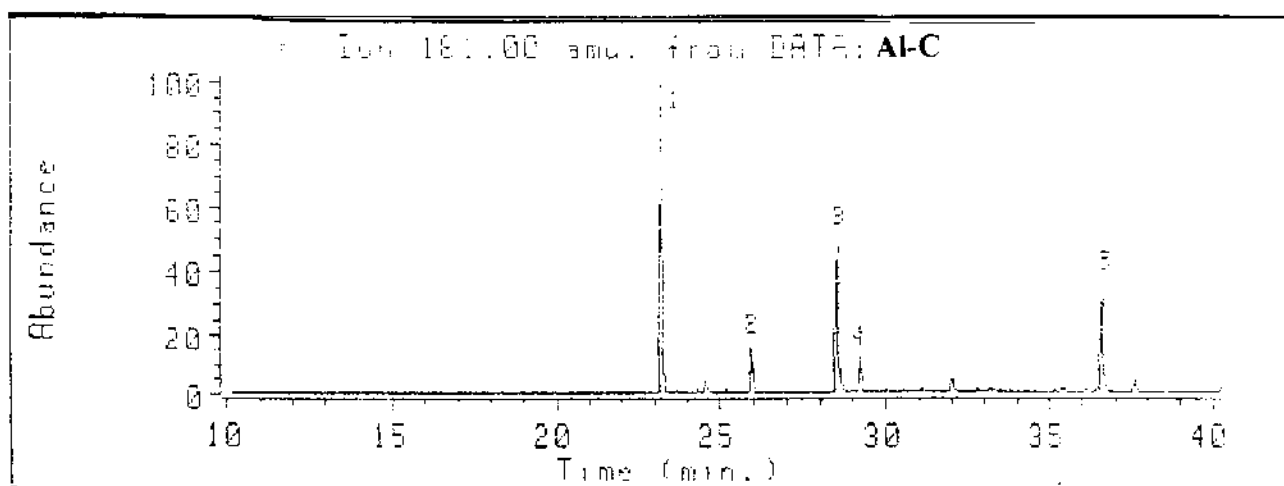


CROMATOGRAMA 39: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos terpanóicos bicíclicos do óleo Al-C ( série m/z 109).



Programa 3, coluna 3

CROMATOGRAMA 40: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos terpanóicos bicíclicos do óleo Al-C ( série m/z 181).



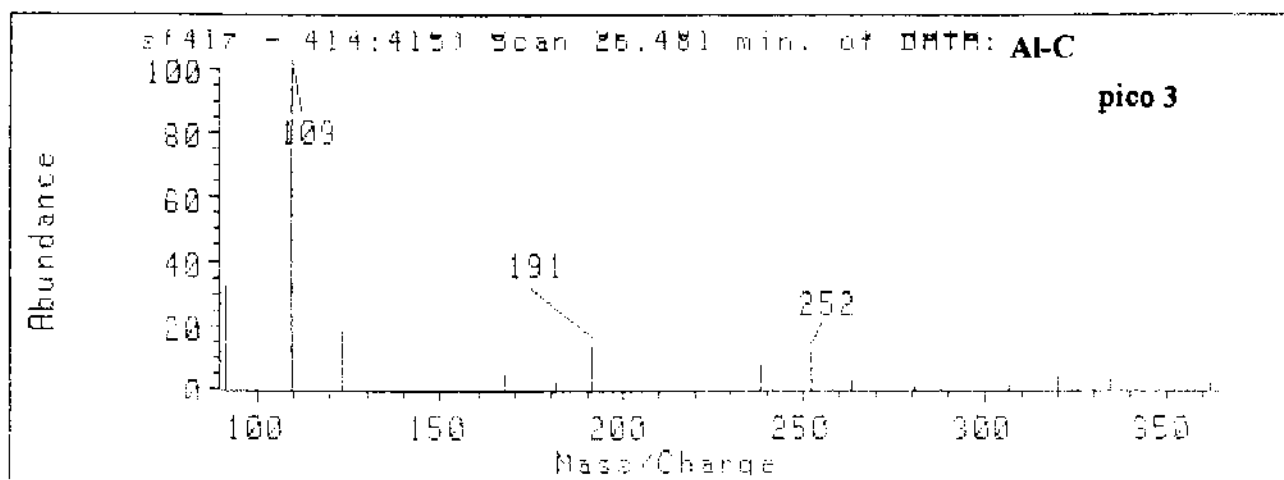
Programa 3, coluna 3

TABELA 24: Índice de retenção de ésteres terpanóicos bicíclicos.

| Pico | Íon Monitorado | Índice de retenção Óleo Al-C | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular |
|------|----------------|------------------------------|--|----------------|
| 1    | 109            | 1499,09                      | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 238            |
| 2    |                | 1512,24                      | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 238            |
| 3    |                | 1541,46                      | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 252            |
| 1    | 181            | 1463,27                      | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 238            |
| 2    |                | 1529,22                      | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 238            |
| 3    |                | 1591,44                      | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 252            |
| 4    |                | 1607,74                      | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> | 252            |
| 5    |                | 1793,93                      | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 280            |

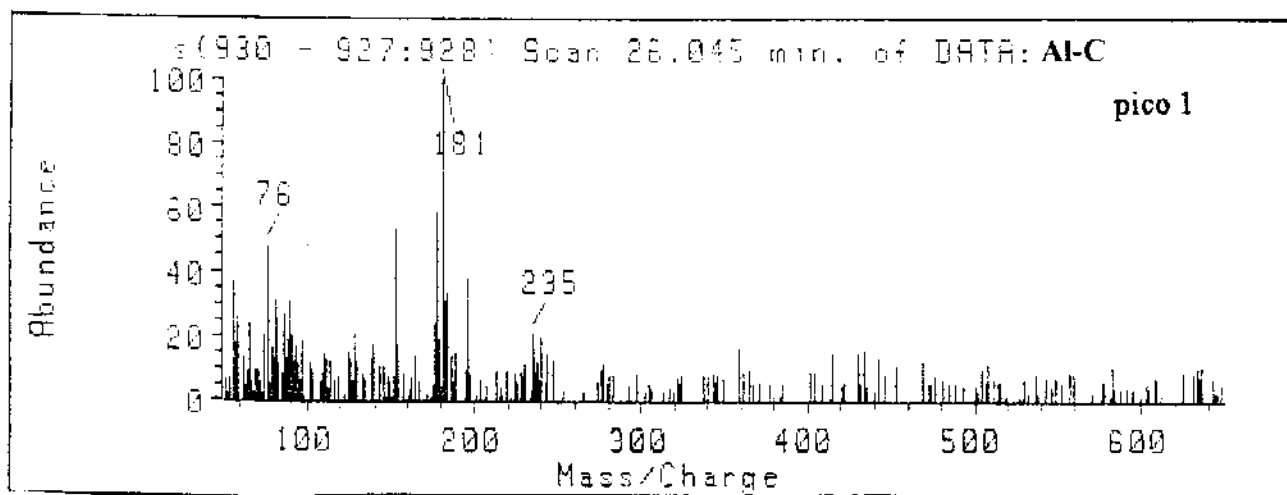
Nos ESPECTROS 27 e 28 observam-se espectros de massas típicos de ésteres derivados de ácidos terpanóicos bicíclicos cujo grupo carboxi encontra-se ligado na ramificação do anel A, encontrado no óleo Al-B.

ESPECTRO 27: Espectro de massas característico de ésteres terpênicos bicíclicos ( série  
m/z 109.



Programa 3, coluna 3

ESPECTRO 28: Espectro de massas característico de ésteres terpênicos bicíclicos ( série  
m/z 181.



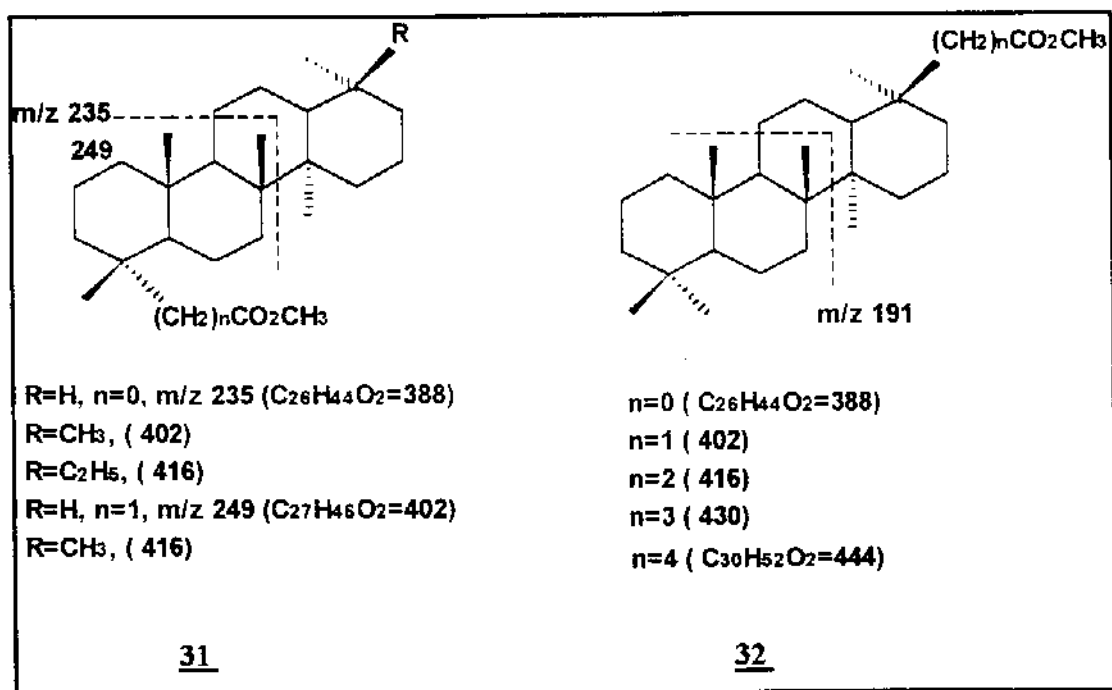
Programa 3, coluna 1

Observa-se a presença de somente um pico em grande abundância em cada espectro, o correspondente aos picos base (  $m/z$  109 e 181).

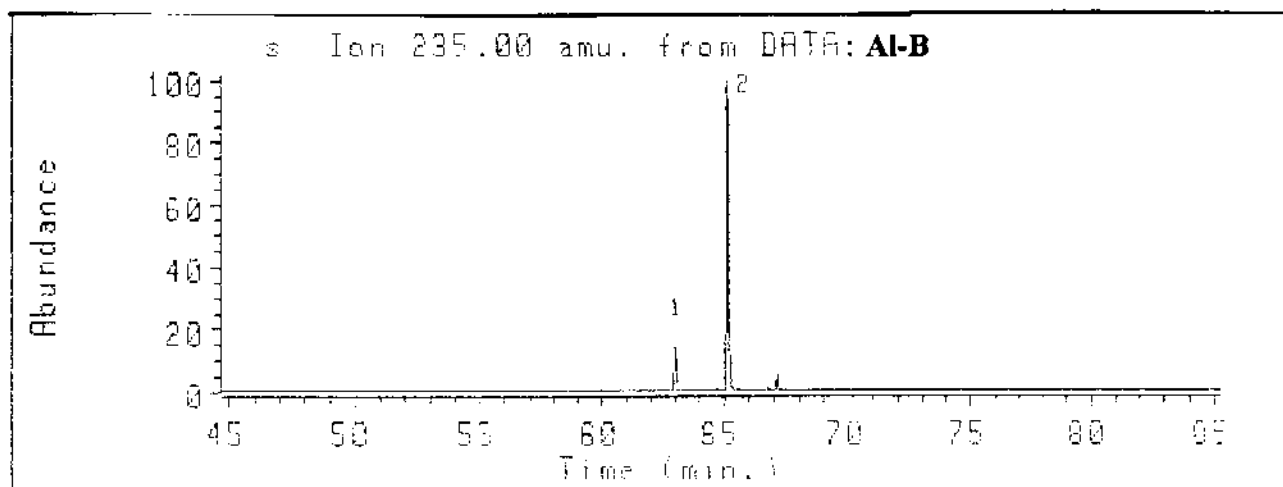
### 8.2.2- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos tetracíclicos.

Nos óleos Al-A e Al-B cuja origem é marinho-evaporítica assim como no óleo Al-C de origem lacustre salina, encontrou-se ésteres relacionados a ácidos triterpano tetracíclicos cujos ions característicos são  $m/z$  191, 235 e 249 ( FIGURA 15, TABELA 25, Cromatogramas em SIM 41- 45).

FIGURA 15: Estruturas propostas para ésteres terpanícos tetracíclicos.

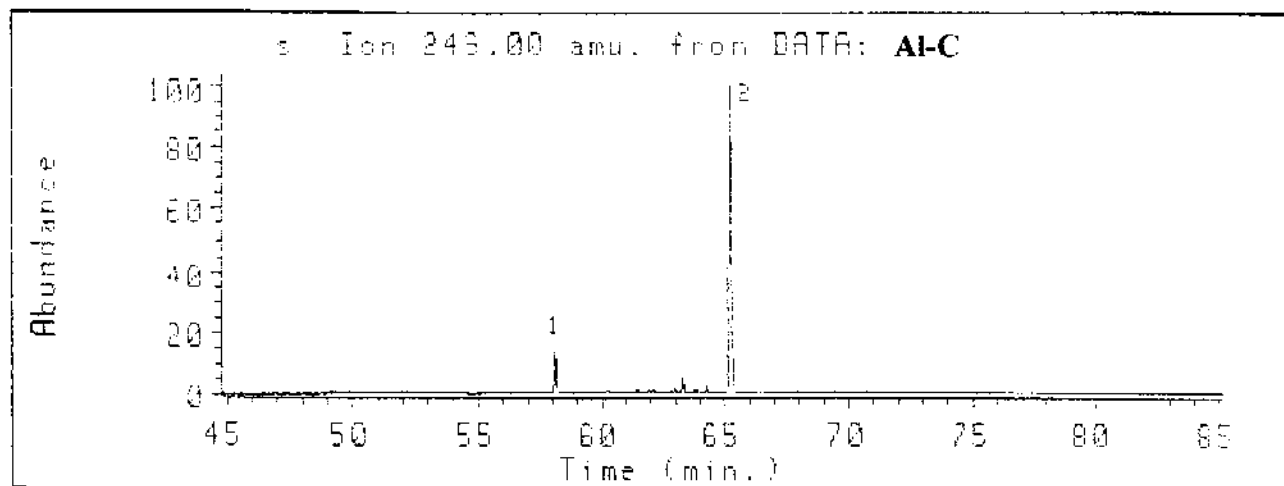


**CROMATOGRAMA 41: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-B ( série m/z 235).**



Programa 3. coluna 3

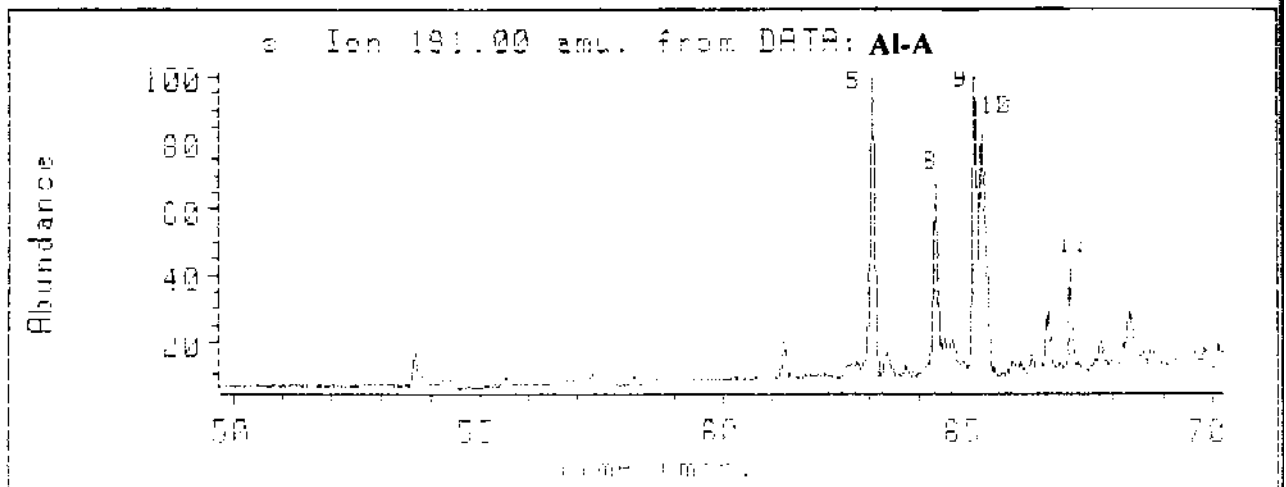
**CROMATOGRAMA 42: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-C ( série m/z 249).**



Programa 3. coluna 3

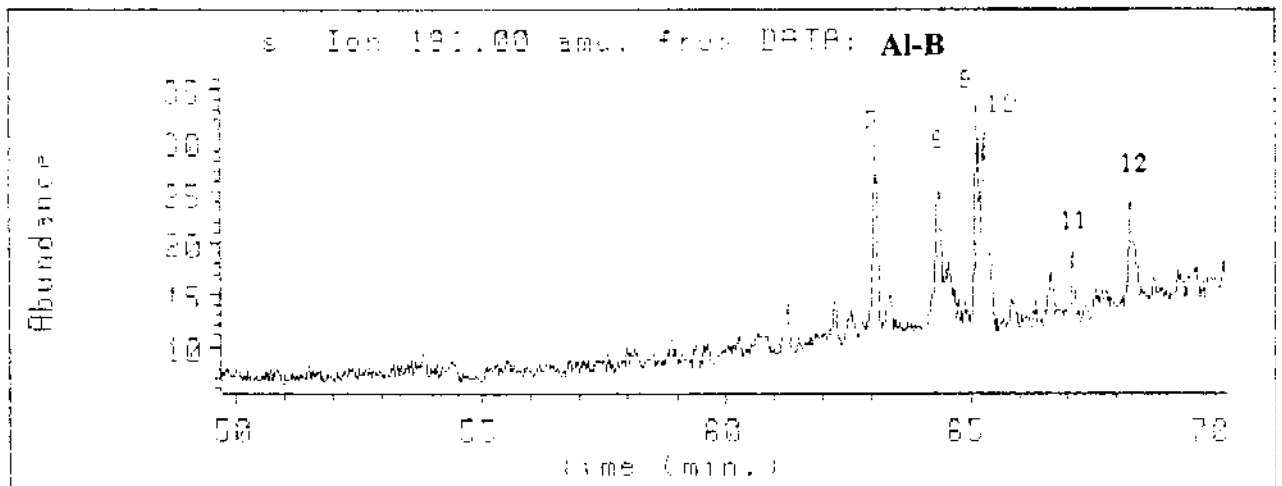


CROMATOGRAMA 43: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).



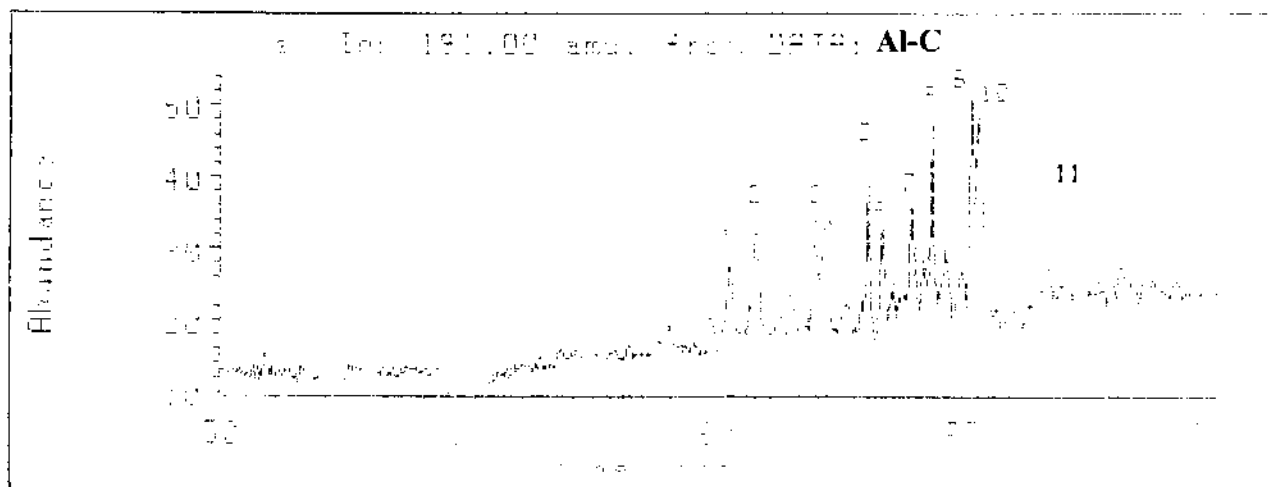
Programa 3, coluna 3

CROMATOGRAMA 44: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-B ( série m/z 191).



Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 45: Cromatograma em SIM de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-C ( série m/z 191).**



Programa 3, coluna 3

Observa-se uma grande similaridade entre os Cromatogramas em SIM relativos aos monitoramentos dos ions  $m/z$  235 e 249 dos três óleos analisados

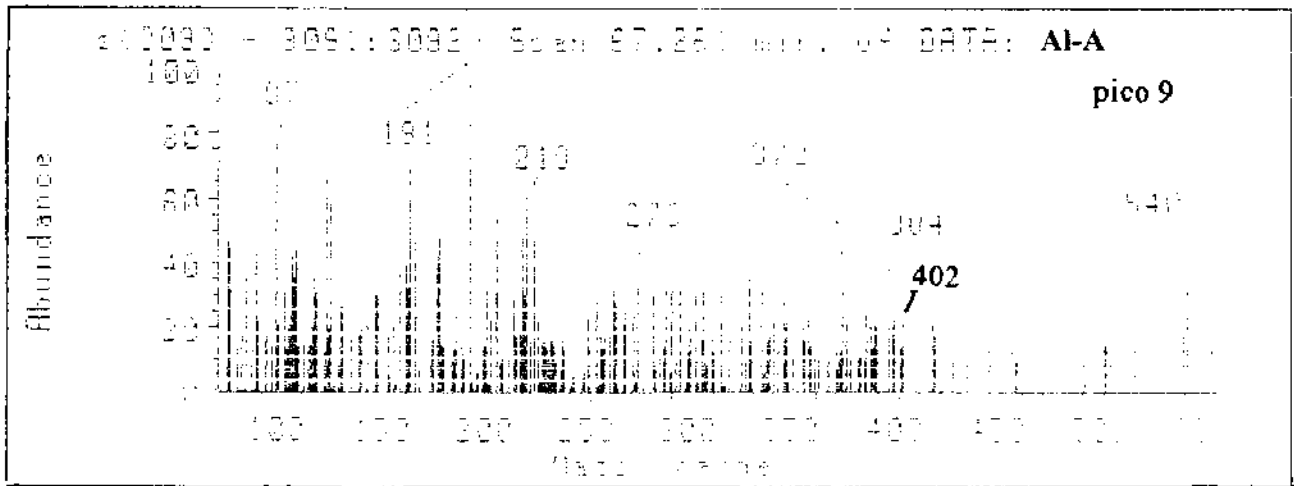
Quando o ion  $m/z$  191 é monitorado ( CROMATOGRAMAS 43- 45 ), nota-se uma maior variedade de compostos no óleo Al-C, mas em baixa concentração. Os ésteres derivados de ácidos terpênicos tetracíclicos cujo pico base é  $m/z$  191 foram encontrados em maior abundância no óleo Al-A, cuja origem é marinho- evaporítico

Apesar destes compostos possuírem os mesmos fragmentos iônicos característicos dos ésteres derivados de ácidos hopanóicos, a faixa de tempo de retenção característica dos ésteres derivados de esteranos está entre 55- 68 min., ao contrário dos ésteres hopanóicos que se encontram entre 70- 85 min. nas condições de análise utilizadas. Além disto, ao contrário dos ésteres hopanóicos, os ésteres terpênicos tetracíclicos que possuem como principal fragmento em seu espectro de massas os ions  $m/z$  235 ou  $m/z$  249 não possuem como fragmento o ion  $m/z$  191 em grande abundância ( ESPECTROS 30, 31 e 32).

TABELA 25: Índice de retenção de ésteres terpênicos tetracíclicos.

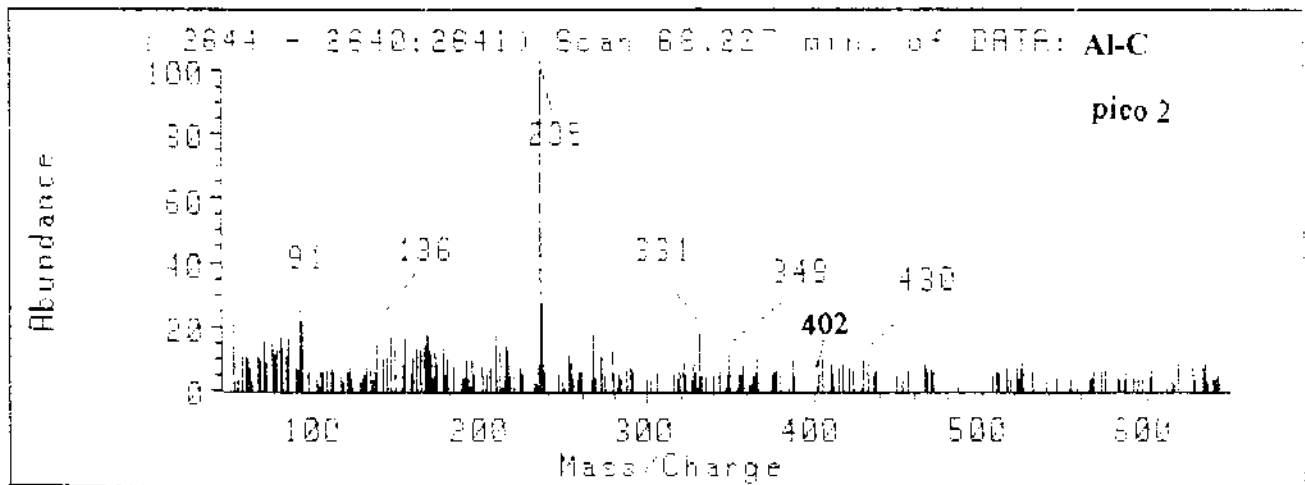
| Pico | Íon Monitorado | Índices de retenção |         |         | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular |
|------|----------------|---------------------|---------|---------|--|----------------|
|      |                | Óleos               |         |         |  |                |
|      |                | Al-A                | Al-B    | Al-C    |  |                |
| 1    | 191            | -                   | -       | 2495,93 | C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 374            |
| 2    |                | -                   | -       | 2514,74 | C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 374            |
| 3    |                | -                   | -       | 2555,27 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 4    |                | -                   | -       | 2560,71 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 5    |                | 2594,49             | 2594,49 | 2560,71 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 6    |                | -                   | -       | 2602,66 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 7    |                | -                   | -       | 2622,40 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 8    |                | 2640,74             | 2640,78 | 2637,94 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 9    |                | 2668,88             | 2668,88 | 2666,08 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |
| 10   |                | 2674,52             | 2674,52 | 2671,68 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |
| 11   |                | 2742,43             | 2742,43 | 2739,51 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |
| 12   |                | -                   | 2786,66 | -       | C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> | 416            |
| 1    | 235            | 2593,11             | 2593,11 | 2590,39 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 2    |                | 2668,88             | 2668,88 | 2666,08 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |
| 1    | 249            | 2428,91             | 2428,87 | 2428,89 | C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> | 360            |
| 2    |                | 2674,51             | 2674,51 | 2674,49 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |

ESPECTRO 29: Espectro de massas de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-A  
( série m/z 191).



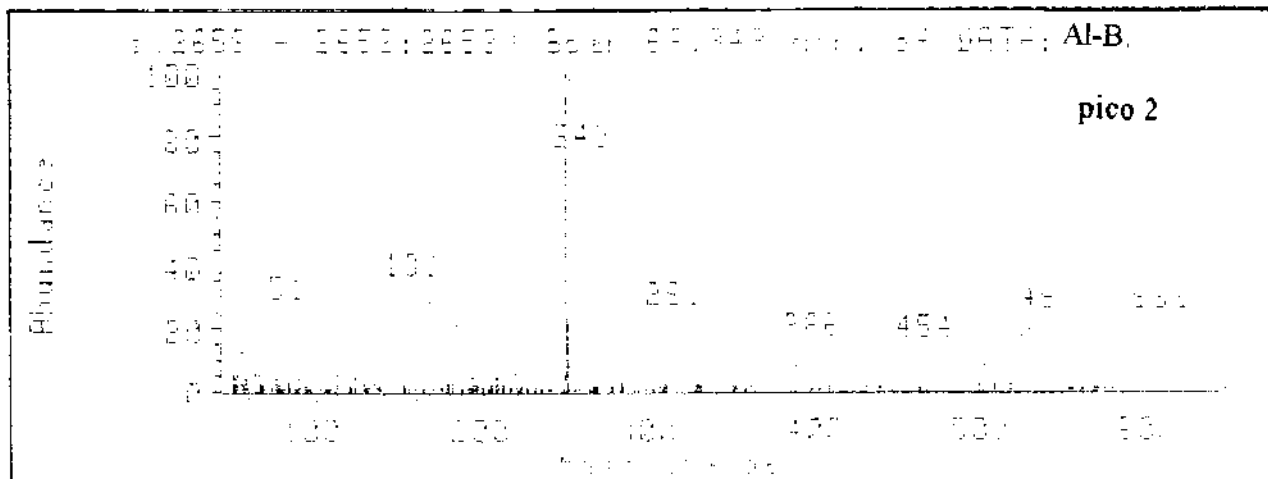
Programa 3, coluna 1

ESPECTRO 30: Espectro de massas de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-C  
( série m/z 235).



Programa 3, coluna 1

ESPECTRO 31: Espectro de massas de ésteres terpênicos tetracíclicos do óleo Al-B  
 ( série m/z 249).



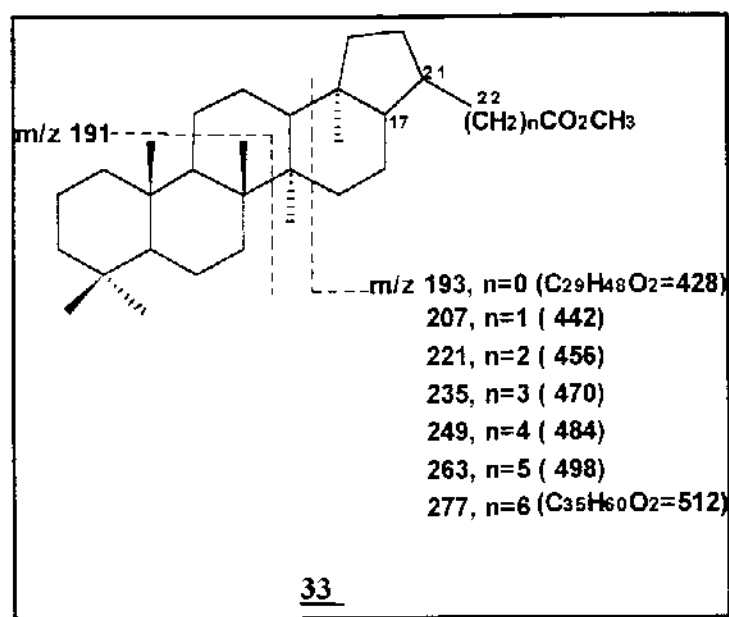
Programa 3, coluna 1

Nos ESPECTROS 29 à 31 observam-se os espectros de massas de ésteres terpênicos tetracíclicos, nota-se a presença do pico base característico de cada série em elevada abundância ao contrário dos outros fragmentos, inclusive o ion molecular, que possuem picos de baixa intensidade. Uma observação interessante que se deve salientar é a elevada concentração de ácidos tetracíclicos e a baixa concentração dos ácidos hopanóicos nestas amostras.

### 8.2.3- Ésteres derivados de ácidos terpanóicos pentacíclicos.

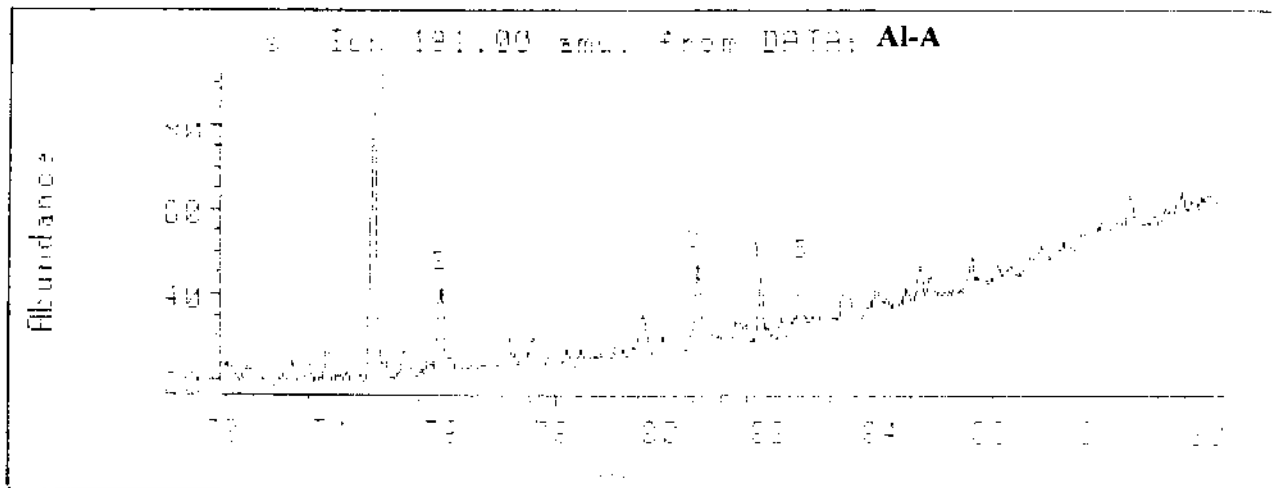
Nos óleos Al-A e Al-B cuja origem é marinho-evaporítica, encontrou-se ésteres relacionados a ácidos triterpanóicos pentacíclicos ( ions característicos m/z 191, 235 e 249) ( FIGURA 16, TABELA 26).

FIGURA 16: Estruturas propostas para os ésteres triterpânicos pentacíclicos.



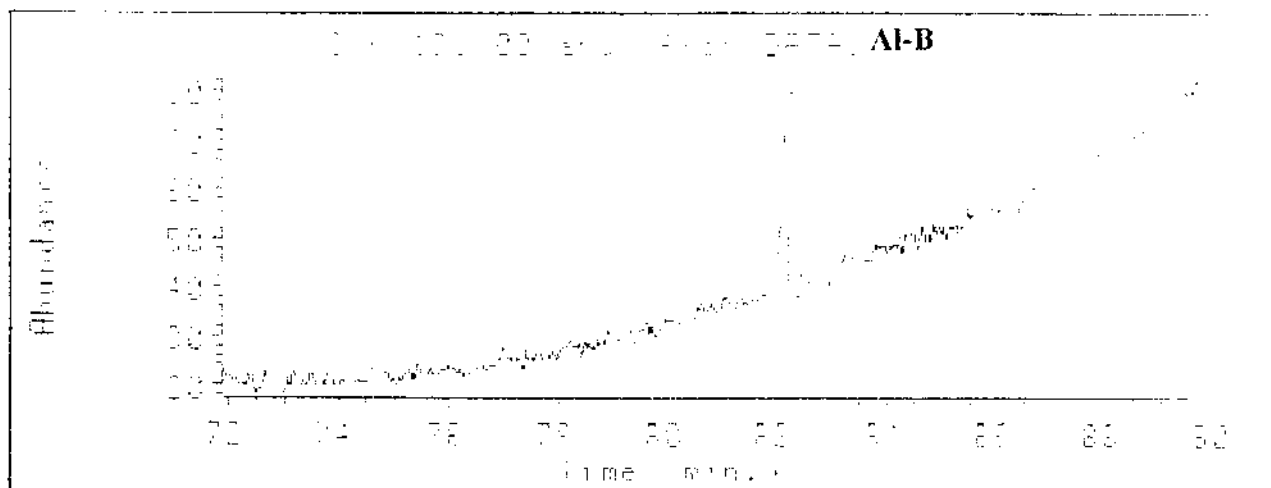
Nos Cromatogramas em SIM 46 e 47 são mostrados os perfis destes ésteres. que possuem como pico base o ion  $m/z$  191.

**CROMATOGRAMA 46: Cromatograma em SIM de ésteres triterpênicos pentacíclicos do óleo Al-A ( série m/z 191).**



Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 47: Cromatograma em SIM de ésteres triterpênicos pentacíclicos do óleo Al-B ( série m/z 191).**



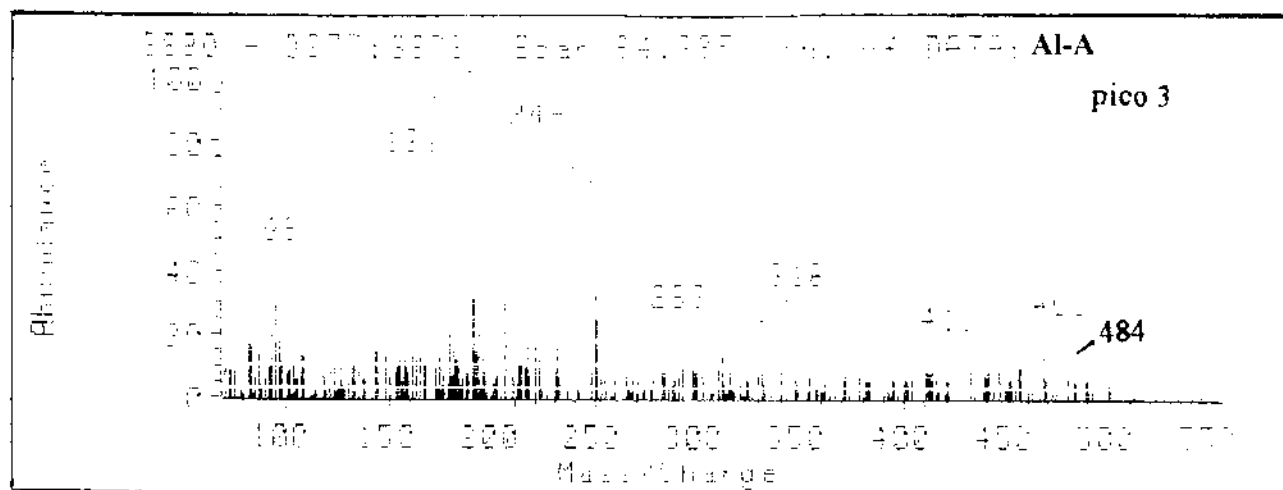
Programa 3, coluna 3

TABELA 26: Índices de retenção de ésteres triterpânicos pentacíclicos.

| Pico | Íon Monitorado | Índice de retenção Óleos |         | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular |
|------|----------------|--------------------------|---------|--|----------------|
|      |                | Al-A                     | Al-B    |  |                |
| 1    | 191            | 3034,91                  | 3034,91 | C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> | 470            |
| 2    |                | 3085,68                  | -       | C <sub>33</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub> | 484            |
| 3    |                | 3283,15                  | -       | C <sub>33</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub> | 484            |
| 4    |                | 3333,32                  | -       | C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub> | 498            |
| 5    |                | 3363,36                  | 3348,34 | C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> O <sub>2</sub> | 498            |

No ESPECTRO 32 é mostrado um espectro de massas característico destes ésteres terpânicos pentacíclicos.

ESPECTRO 32: Espectro de massas característicos de ésteres triterpânicos pentacíclicos do óleo Al-A.



Programa 3, coluna 3



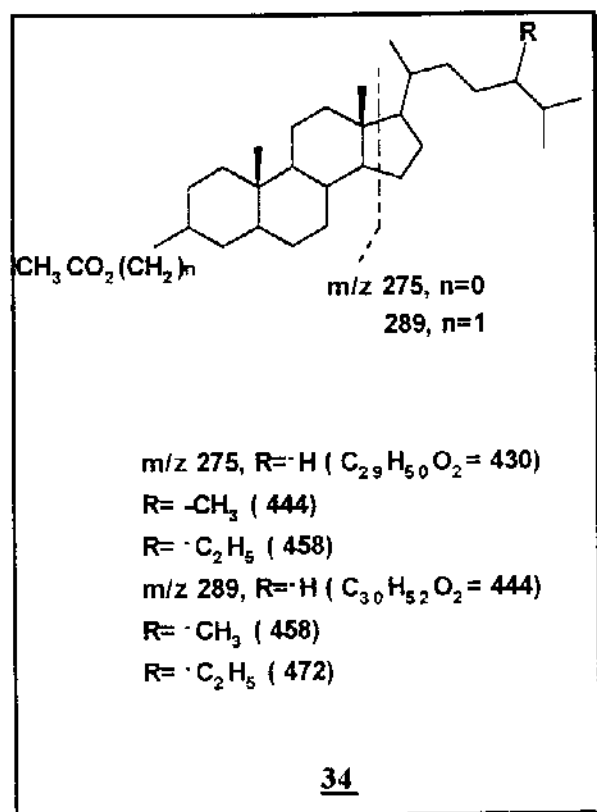
### **8.3- Ésteres carboxi esteranos**

Nas amostras que contêm matéria orgânica proveniente de algas ou uma situação intermediária com matéria de ambas origens, algácea e continental, a fração ácida contém predominantemente compostos derivados de esteróides.

#### **8.3.1- Ésteres metílicos 3-carboxi esteranos e ésteres metílicos do ácido $\alpha$ ( 3-colestano) acético saturados.**

Em um dos óleos marinho-evaporítico estudados ( Al-A) e no óleo lacustre salino ( Al-C) foram encontradas duas séries principais destes compostos. séries estas que possuem como pico base os ions  $m/z$  275 e 289 respectivamente e como ions moleculares 430, 444 e 458 daltons como mostra a FIGURA 17.

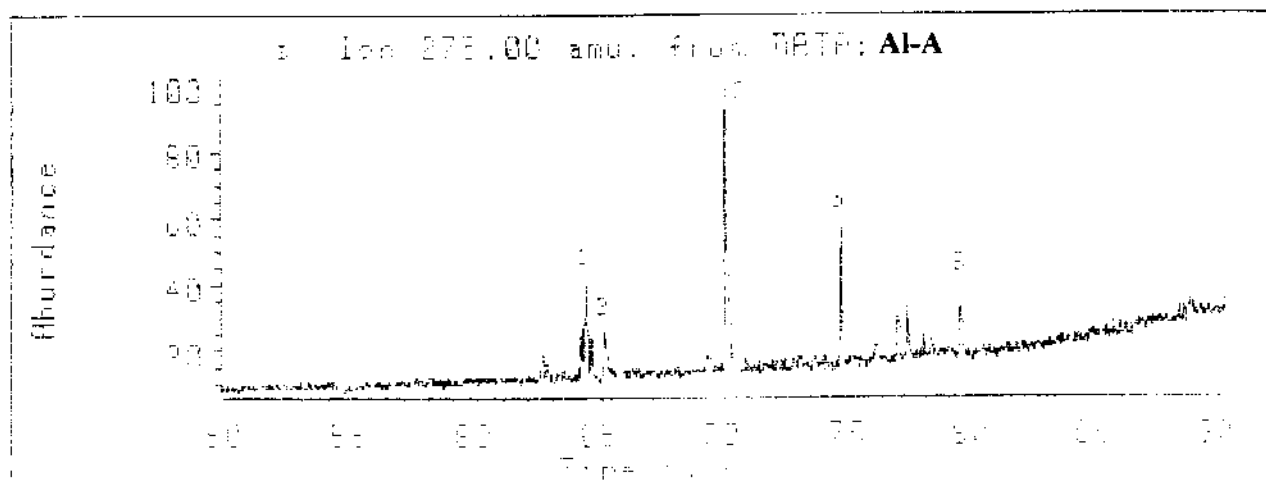
FIGURA 17: Estruturas propostas para 3-carboxi esteranos saturados e ésteres metílicos do ácido  $\alpha$ (3-colestano) acético saturados.



Os Cromatogramas em SIM 48 a 52 mostram os perfis característicos destes compostos que estão presentes em maior abundância nos óleos e a TABELA 27 mostra a identificação destes ésteres, baseado em seus índices de retenção e seus espectros de massas ( ESPECTROS 33 e 34) e por comparação com padrões carboxi-esteranos sintetizados por Carvalho, I.N. ( IQ- UNICAMP, Tese de doutorado em andamento) ( TABELA 28 e CROMATOGRAMAS 49, 53, 54, 55 e 56).

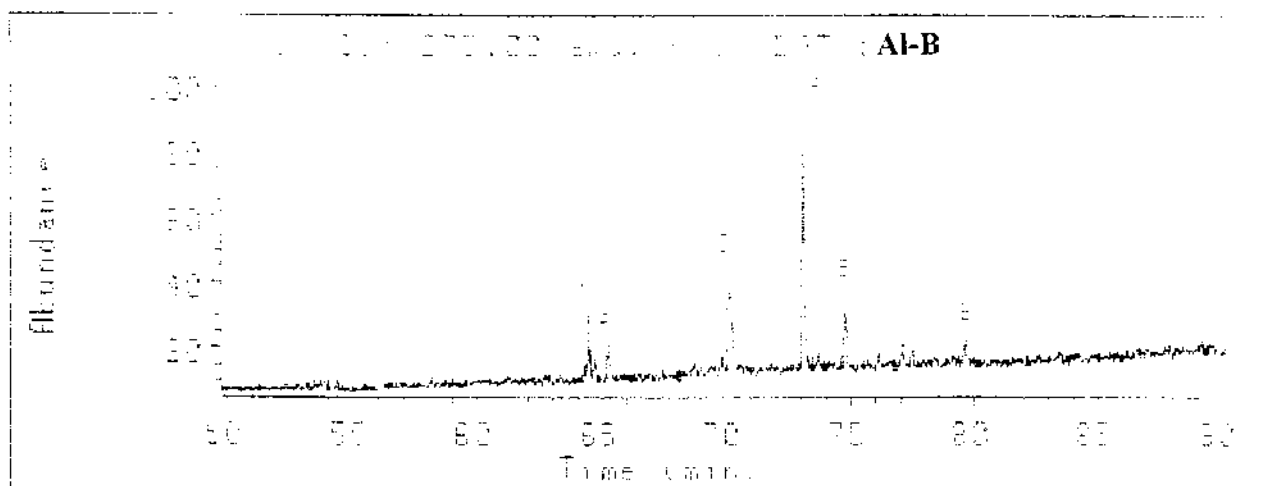
Nas amostras Al-A e Al-C ( de origem marinho- evaporítico e lacustre- salino respectivamente), foram identificados ésteres metílicos do ácido  $\alpha$ (3-colestano) acético saturado, que possuem como íon base  $m/z$  289, cuja sugestão de estrutura foi mostrada na FIGURA 17.

**CROMATOGRAMA 48: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteranos do óleo Al-A  
( série m/z 275).**



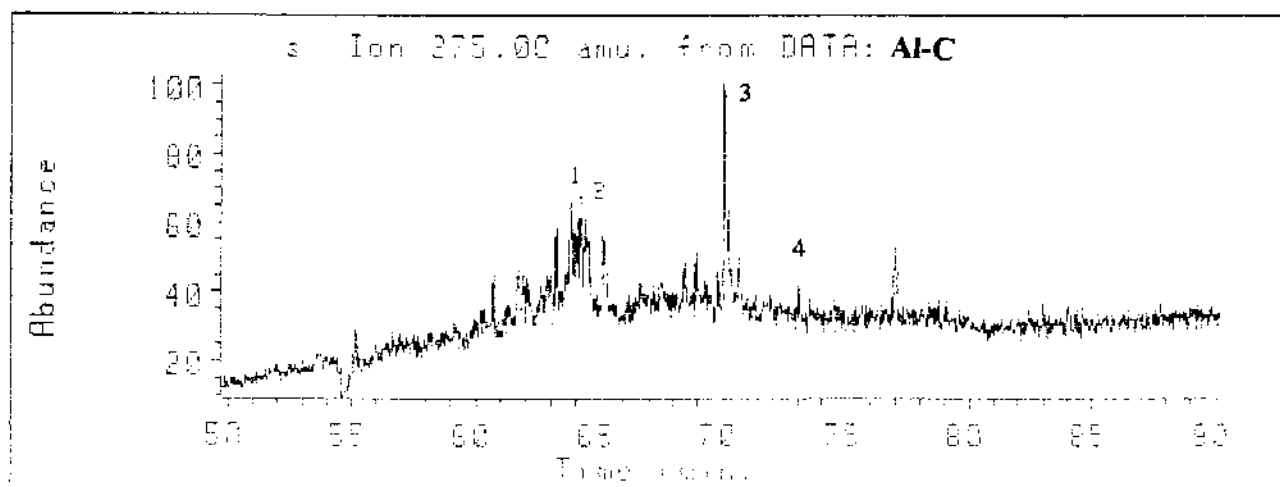
Programa 3. coluna 3

**CROMATOGRAMA 49: Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteranos do óleo Al-B  
( série m/z 275).**



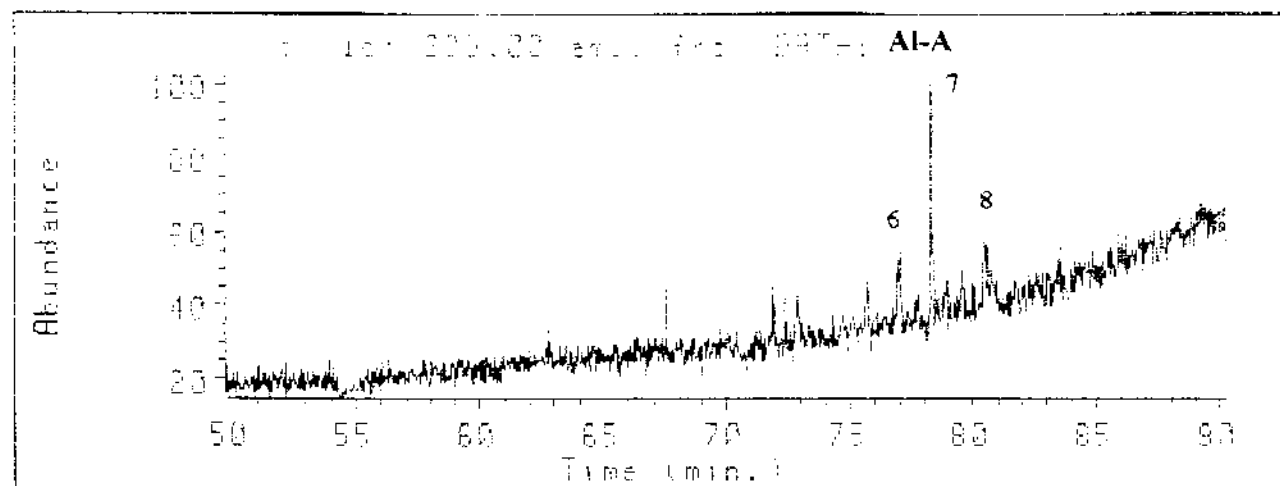
Programa 3. coluna 3

**CROMATOGRAMA 50:** Cromatograma em SIM de 3-carboxi esteranos do óleo AI-C  
( série m/z 275).



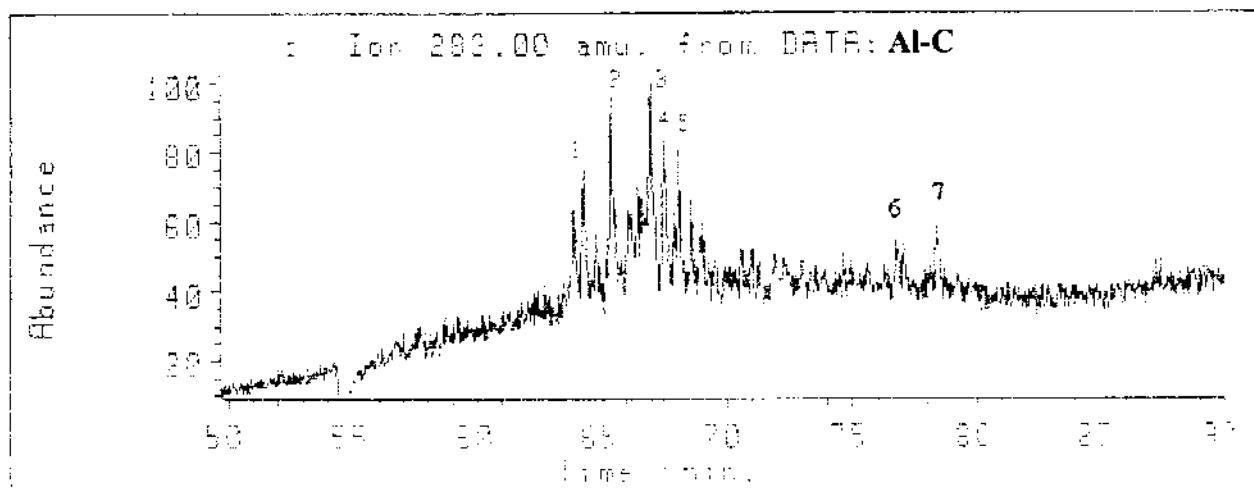
Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 51:** Cromatograma em SIM de ésteres metílicos do ácido  $\alpha$ (3-colestano) acético do óleo AI-A ( série m/z 289).



Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 52:** Cromatograma em SIM de ésteres metílicos do ácido  $\alpha$ (3-colestano) acético do óleo Al- C ( série m/z 289).



Programa 3, coluna 3

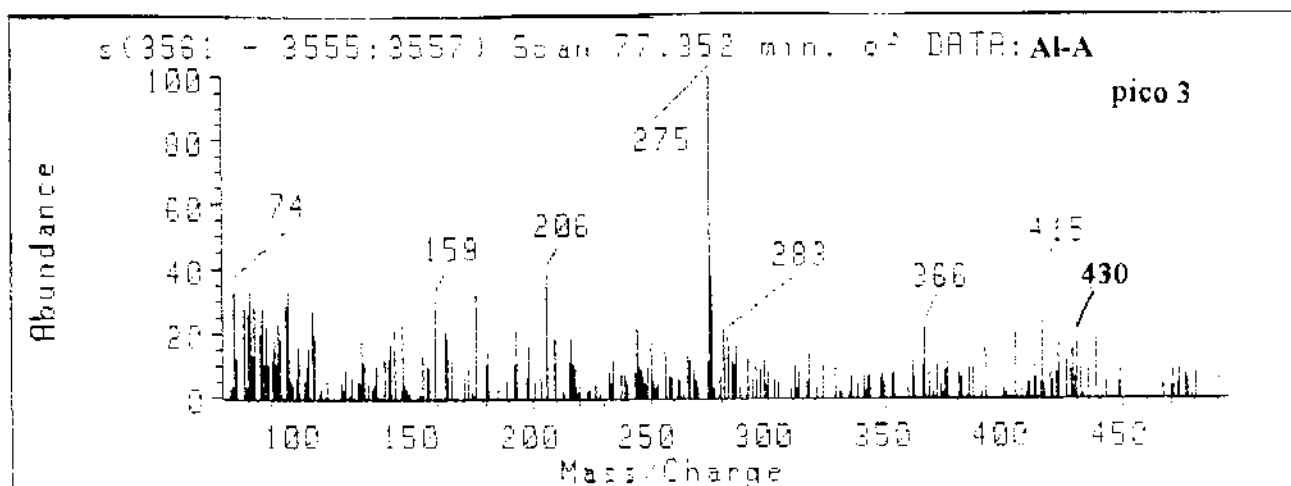
**TABELA 27:** Índices de retenção de 3-carboxi esteranos saturados e de ésteres metílicos do ácido  $\alpha$ (3-colestano) acético.

| Pico | Ion Monitorado | Índice de retenção |         |         | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular |
|------|----------------|--------------------|---------|---------|--|----------------|
|      |                | Óleos              |         |         |  |                |
|      |                | Al-A               | Al-B    | Al-C    |  |                |
| 1    | 275            | 2639,81            | 2643,79 | 2637,15 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 2    |                | 2668,09            | 2672,07 | 2670,89 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |
| 3    |                | 2852,76            | 2855,64 | 2854,40 | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> | 430            |
| 4    |                | -                  | 2972,00 | -       | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> | 430            |
| 5    |                | 3034,04            | 3038,37 | -       | C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 430            |
| 6    |                | 3235,83            | 3242,17 | -       | C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub> | 472            |
| 1    | 289            | -                  | -       | 2637,15 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 2    |                | -                  | -       | 2677,67 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |
| 3    |                | -                  | -       | 2737,59 | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 402            |

Tabela 27: continuação

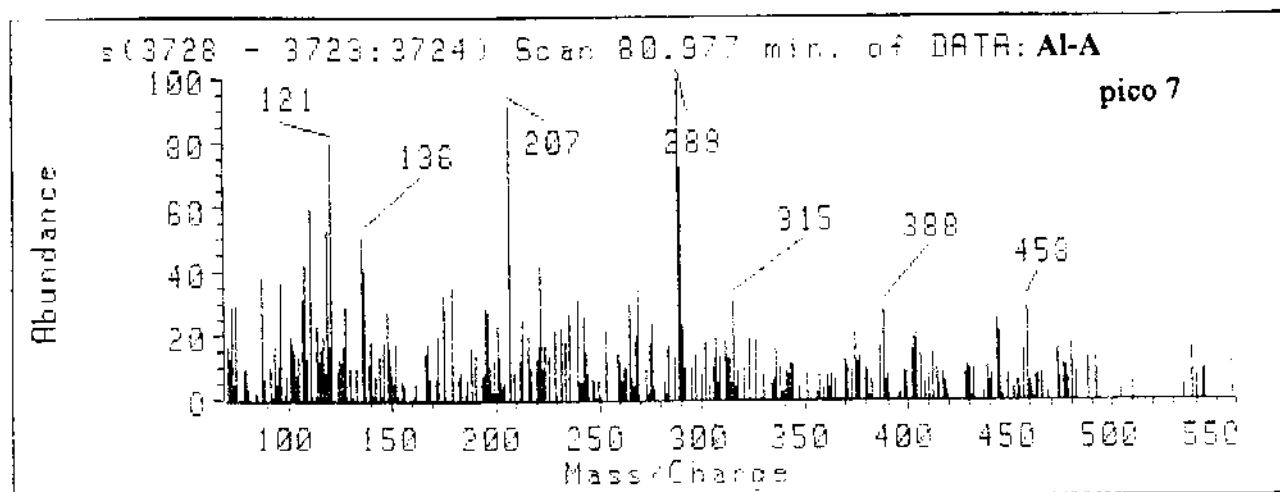
|   |         |   |         |  |     |
|---|---------|---|---------|--|-----|
| 4 | -       | - | 2757,42 | C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> | 416 |
| 5 | -       | - | 2778,63 | C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> | 416 |
| 6 | 3103,61 | - | -       | C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> | 458 |
| 7 | 3143,06 | - | -       | C <sub>31</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub> | 458 |
| 8 | 3189,64 | - | -       | C <sub>32</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub> | 472 |

ESPECTRO 33: Espectro de massas característico de 3-carboxi esteranos (série m/z 275).



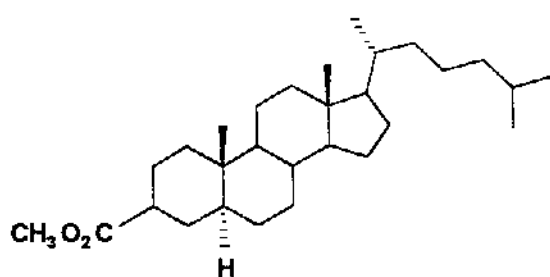
Programa 3. coluna 1

ESPECTRO 34: Espectro de massas característicos de ésteres metílicos do ácido  $\alpha$ (3-colestano) acético ( série m/z 289).



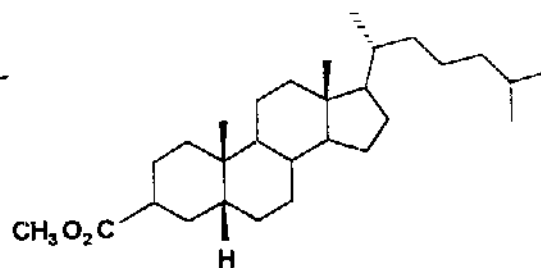
Programa 3. coluna 1

Carvalho, I. N. ( IQ- UNICAMP, Tese de doutorado em andamento), preparou o 3- carboxi-  $5\alpha$ (H) colestano 35 e o 3-carboxi-  $5\beta$ (H) colestano 36.



3- carboxi-  $5\alpha$ (H) colestano

35



3- carboxi-  $5\beta$ (H) colestano

36

Estes padrões foram utilizados para identificação desta série de compostos ( TABELAS 27 e 28- CROMATOGRAMAS 49- 51, 53 e 55), bem como a ausência do composto 36 na amostra AI-A nos levou a coinjetá-lo ( CROMATOGRAMA 56).

Um fato pouco comum nos chamou atenção pois o padrão 36, normalmente não é encontrado nos petróleos e este foi detectado no petróleo AI-B. Isto pode indicar uma baixa maturidade da amostra, pois quando um petróleo passa pelo processo de diagênese, produz o composto termodinamicamente mais estável 35.

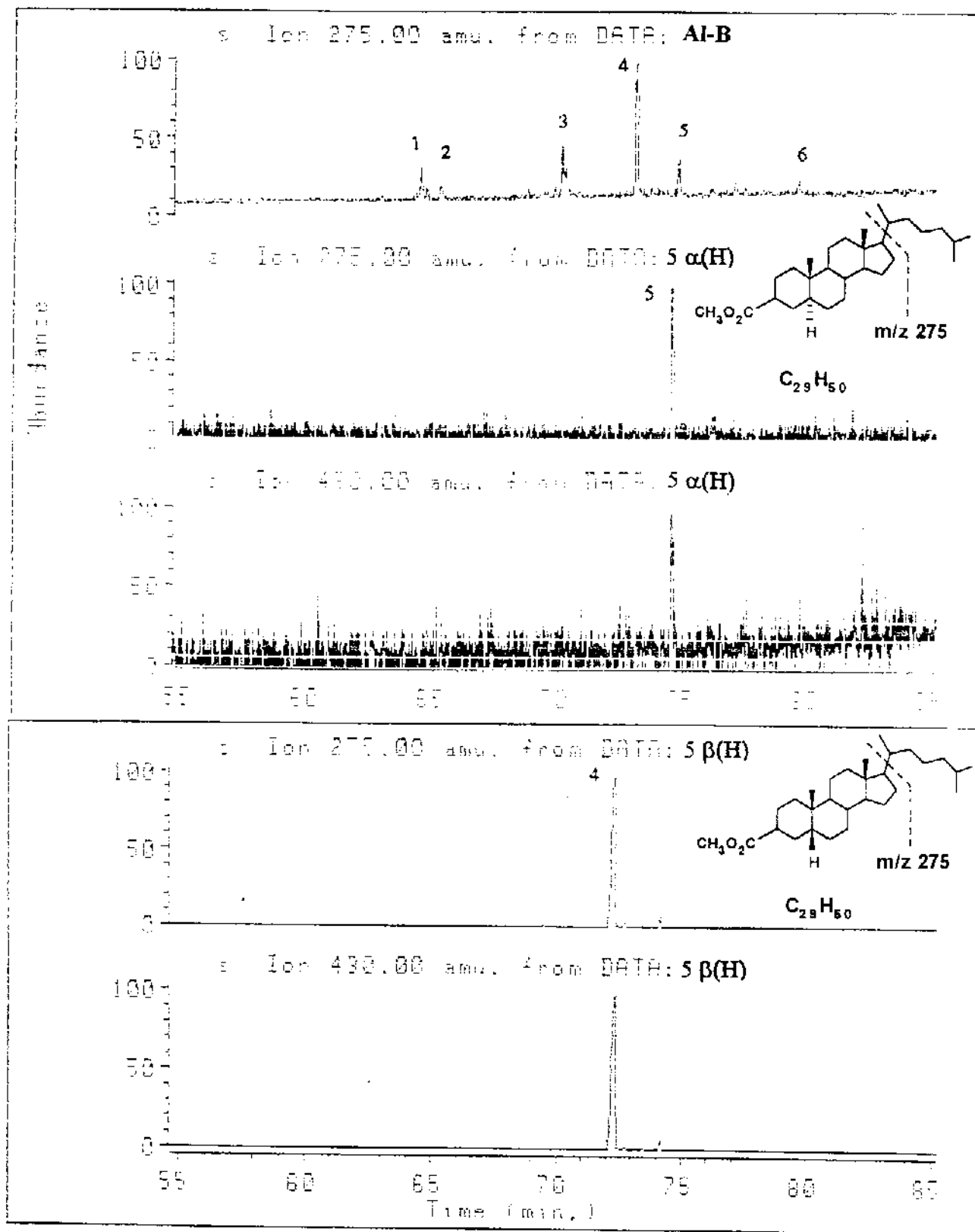
TABELA 28: Comparação entre índice de retenção dos padrões 3- carboxi colestano preparados e o índice de retenção do éster presente no óleo AI-B.

| Pico | Índice de retenção no óleo AI-B | Índice de retenção do padrão sintetizado | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular | Identificação   |
|------|---------------------------------|--|--|----------------|-----------------|
| 4    | 2972,00                         | 2942,83                                  | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> | 430            | β ( <u>36</u> ) |
| 5    | 3038,37                         | 3029,21                                  | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> | 430            | α ( <u>35</u> ) |

Embora os índices de Kovat dos padrões sintetizados sejam muito próximos dos valores encontrados para compostos presentes nos óleos, ao analisarmos os respectivos espectros de massas, observamos diferenças nas abundâncias relativas dos fragmentos iônicos correspondentes ao peso molecular ( M<sup>+</sup>) e M<sup>+</sup> - 15, o que nos leva a propor que em petróleos estejam presentes os carboxi esteranos cujo grupo carboxila está ligado na posição 4 da molécula ( ESPECTROS 33, 35, 36).

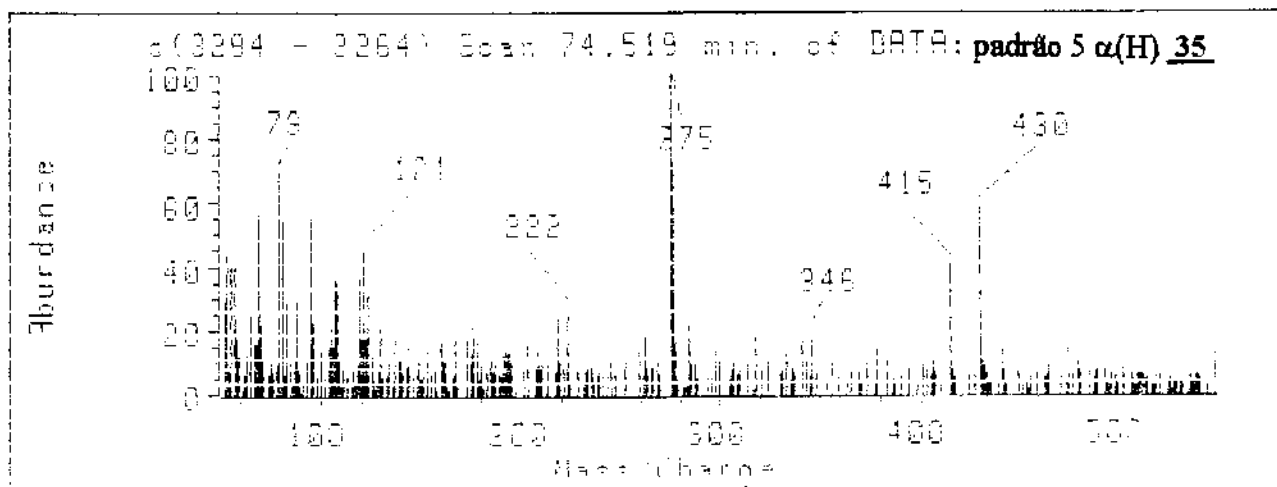


CROMATOGRAMAS 49, 53, 54, 55 e 56: Comparação entre os perfil dos carboxi esteranos no óleo Al-B com os padrões sintéticos.



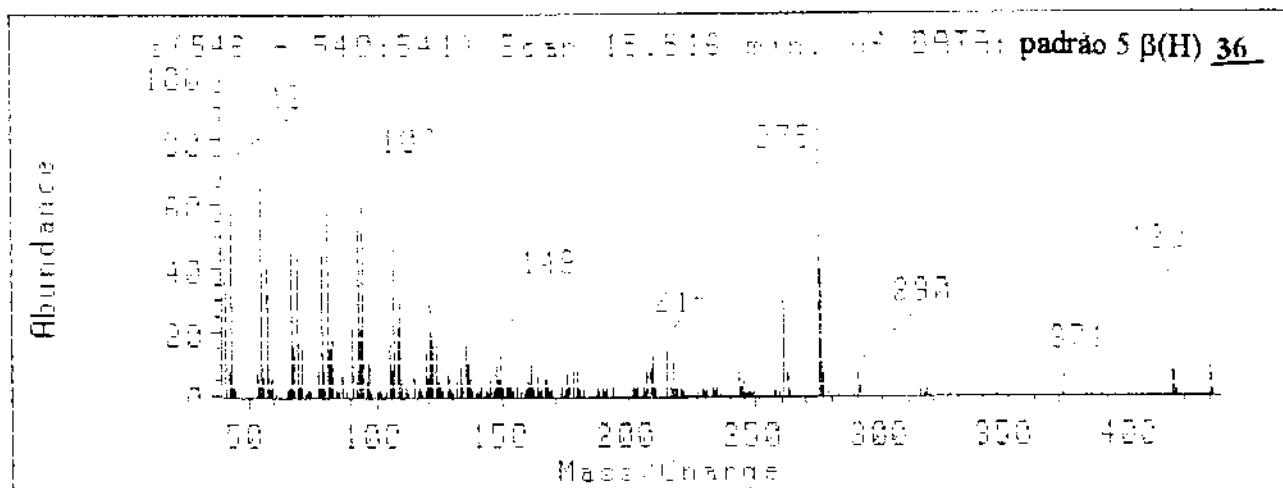
Programa 3, coluna 3

ESPECTRO 35: Espectro de massas do éster 5 $\alpha$ (H), 3-carboxi colestano preparado por um colega do nosso grupo de pesquisa.



Programa 3, coluna 3

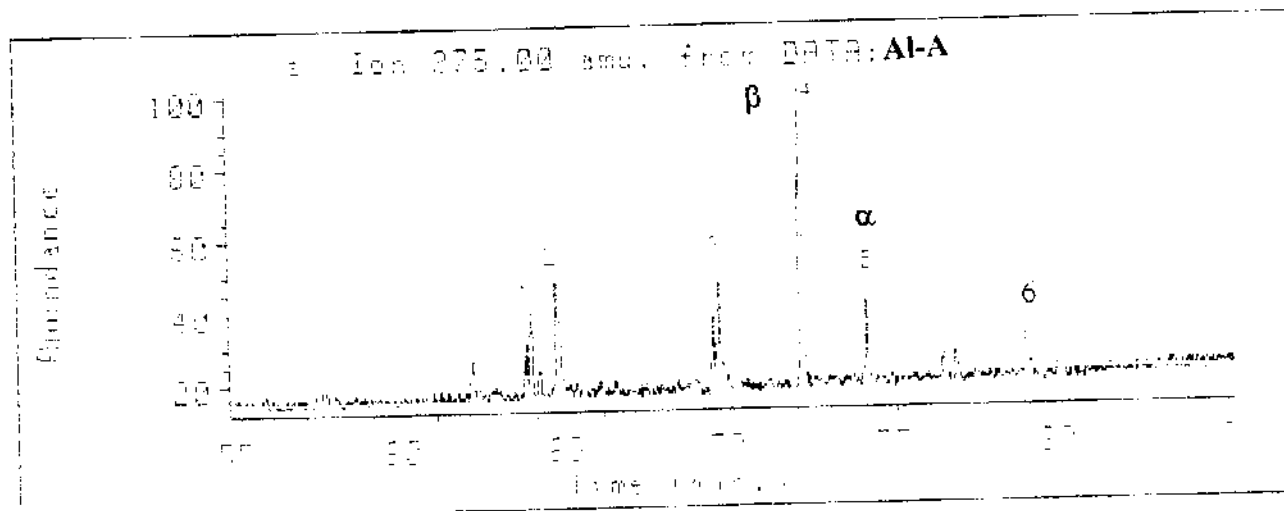
ESPECTRO 36: Espectro de massas do éster 5 $\beta$ (H), 3-carboxi colestano preparado por um colega do nosso grupo de pesquisa.



Programa 3, coluna 3

Através da coinjeção do padrão **36** ( CROMATOGRAMAS 55, 56 e 57), notou-se que o pico 4 provavelmente corresponde ao  $5\beta$ , 3-carboxi colestano, cujos índices de retenção estão comparados na TABELA 28.

CROMATOGRAMA 57: Coinjeção do padrão  $5\beta$ , 3-carboxi-colestano ( pico 4) com o óleo Al-A.

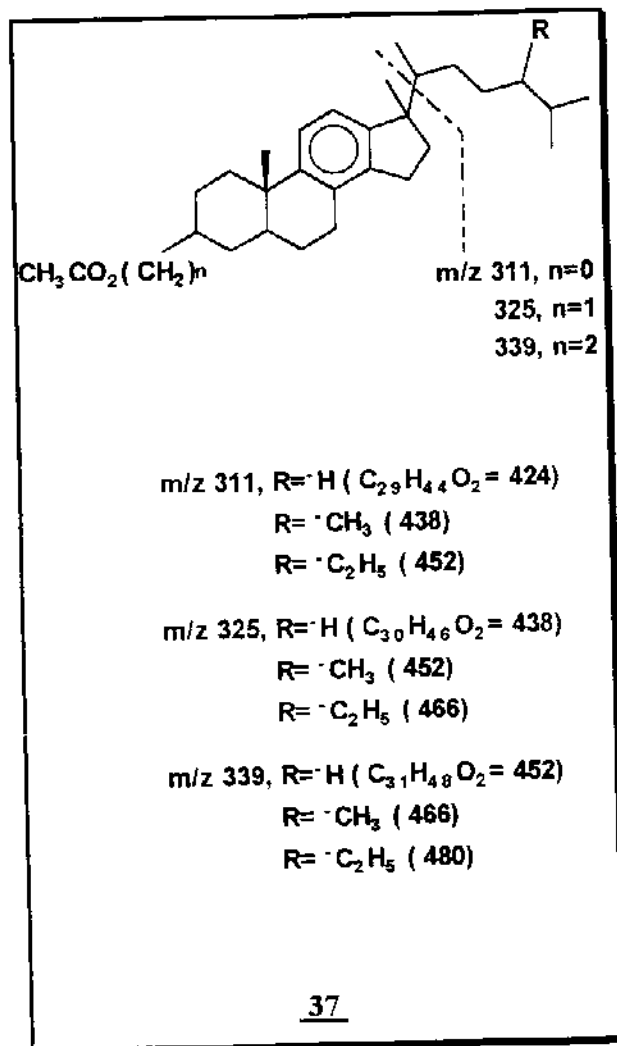


Programa 3. coluna 3

### 8.3.2- Ésteres 3-carboxi esteranos aromatizados no anel C.

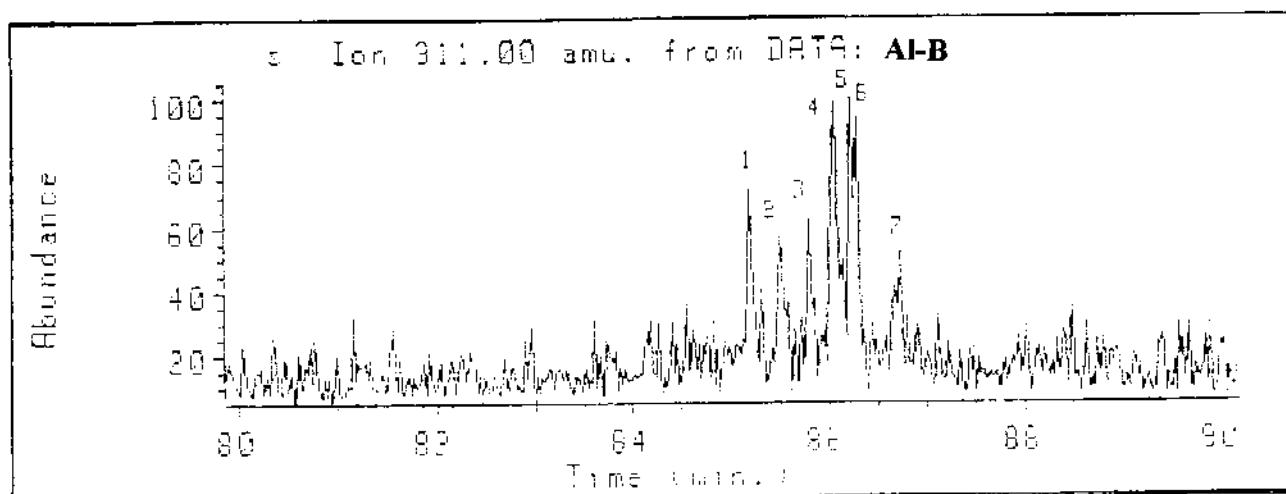
No óleo marinho-evaporítico Al-B foi encontrada três séries destes ésteres. Acreditamos que estes sejam os 3-carboxi esteranos monoaromáticos **37** os quais possuem como pico base os ions  $m/z$  311, 325 e 339 e como ions moleculares 438, 452, 466 e 480 daltons conforme pode-se observar na FIGURA 18.

FIGURA 18: Estruturas propostas para 3-carboxi esteranos monoaromáticos.



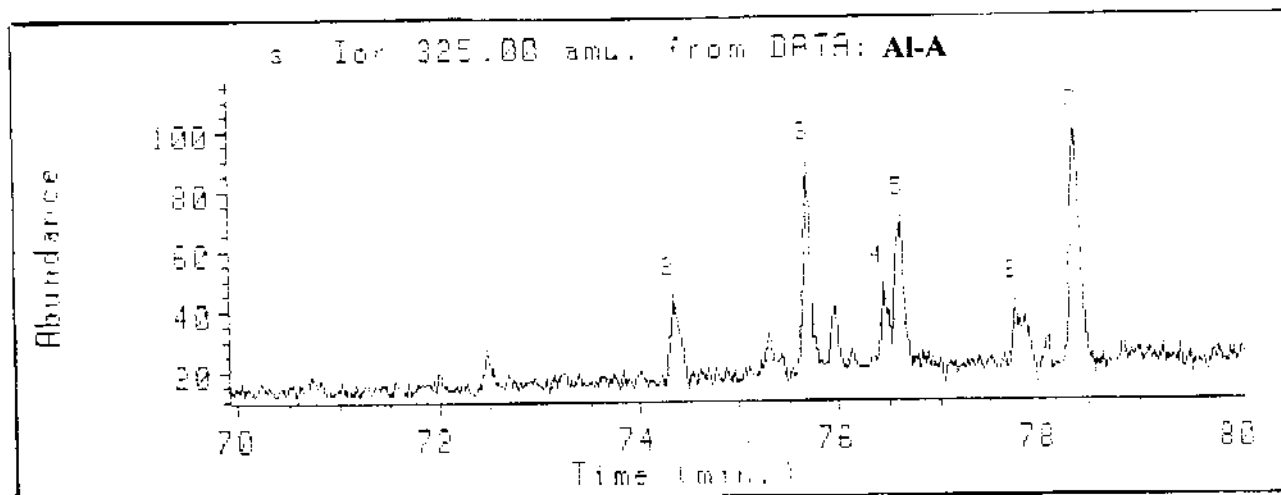
Nos Cromatogramas em SIM 58- 61 é mostrado o perfil destes compostos nos óleos estudados. Nota-se que as séries de fórmula geral 37 ( FIGURA 18) foram encontrados no petróleo Al-B, enquanto que no petróleo Al-A só foi identificada a série onde  $n=1$  ( $m/z$  325).

CROMATOGRAMA 58: Cromatograma em SIM de 3- carboxi esteranos MA do óleo AI-B ( série m/z 311).



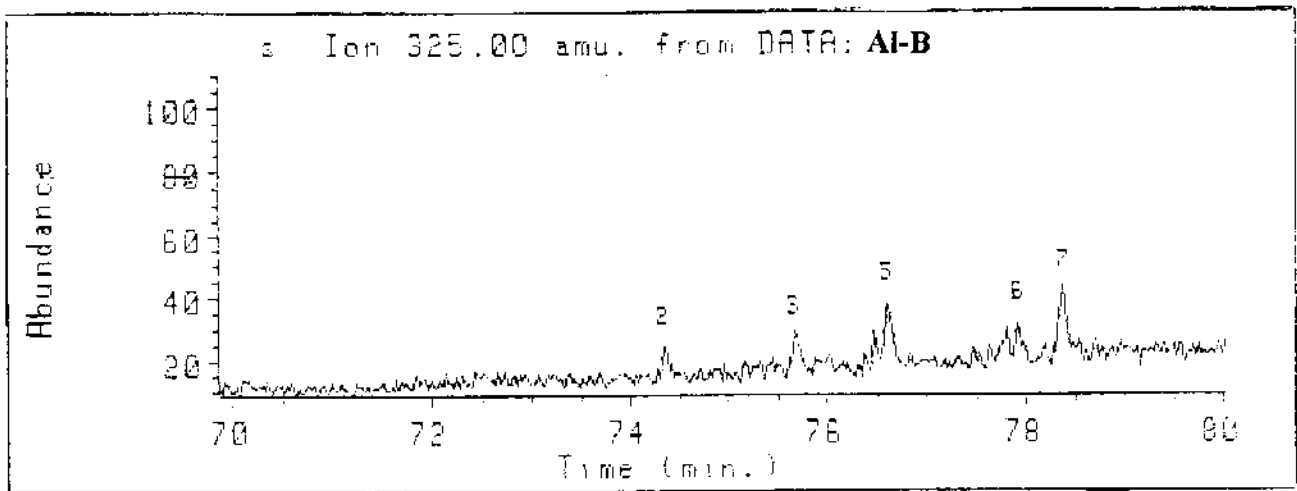
Programa 3. coluna 1

CROMATOGRAMA 59: Cromatograma em SIM de 3- carboxi esteranos MA do óleo AI-A ( série m/z 325).



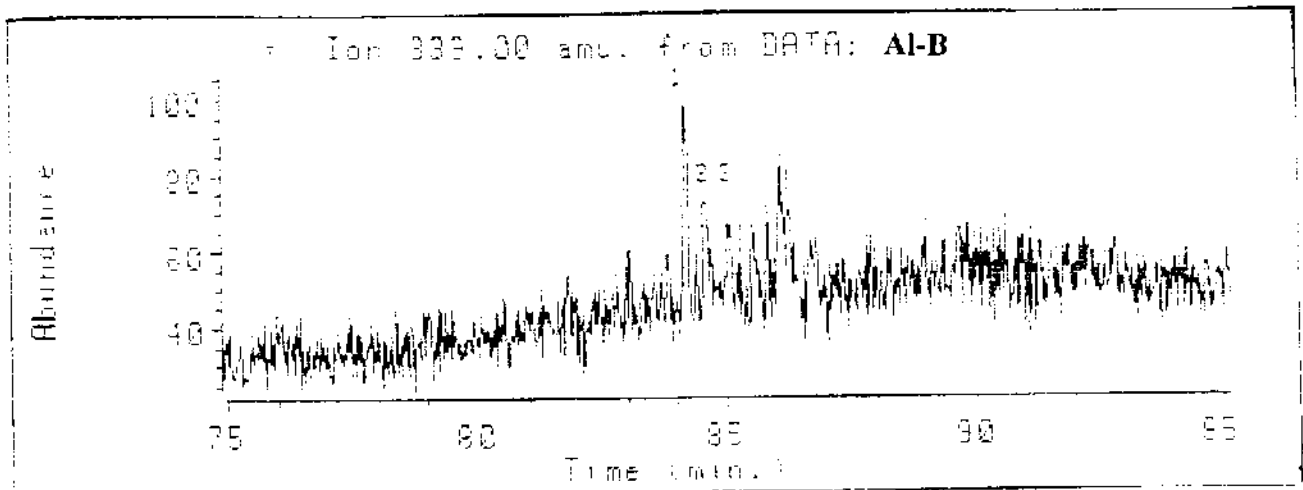
Programa 3. coluna 1

CROMATOGRAMA 60: Cromatograma em SIM de 3- carboxi esteranos MA do óleo  
Al-B ( série m/z 325).



Programa 3. coluna 1

CROMATOGRAMA 61: Cromatograma em SIM de 3- carboxi esteranos MA do óleo  
Al-B ( série m/z 339).



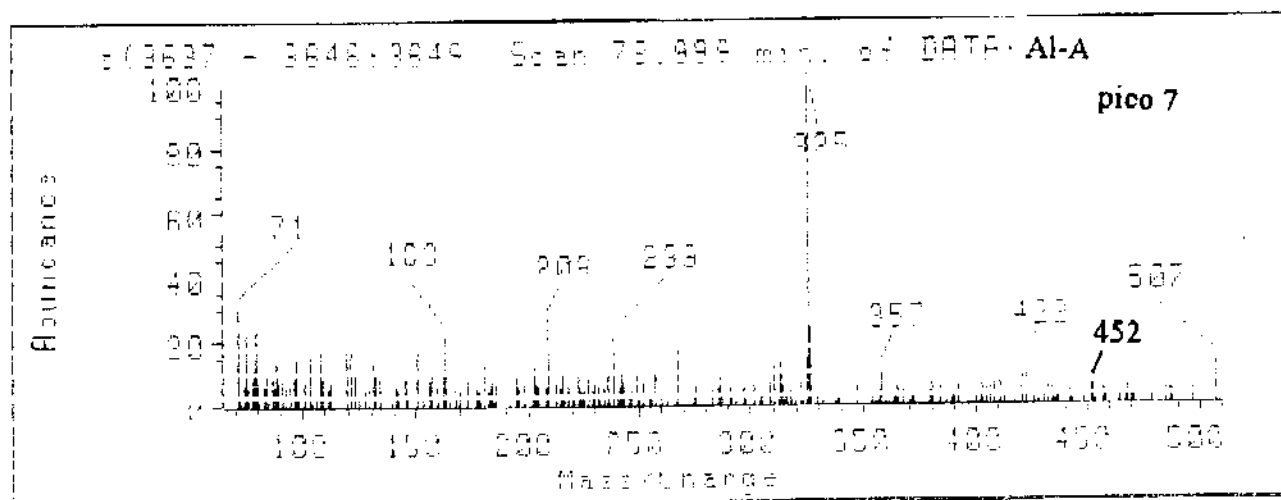
Programa 3. coluna 1

Na TABELA 29 apresentamos os índices de retenção de 3- carboxi esteranos monoaromáticos no anel C e sua identificação com base também em seu espectro de massas (ESPECTRO 37).

TABELA 29: Índices de retenção de ésteres 3- carboxi esteranos monoaromáticos.

| Pico | Íon Monitorado | Índice de retenção |         | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular |
|------|----------------|--------------------|---------|--|----------------|
|      |                | Óleos              |         |  |                |
|      |                | Al-A               | Al-B    |  |                |
| 1    | 311            | -                  | 3393,14 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| 2    |                | -                  | 3402,95 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| 3    |                | -                  | 3414,12 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| 4    |                | -                  | 3424,72 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| 5    |                | -                  | 3431,23 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| 6    |                | -                  | 3433,10 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| 7    |                | -                  | 3449,87 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| 1    | 325            | -                  | 2404,54 | -  | -              |
| 2    |                | 2966,80            | 2967,72 | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 438            |
| 3    |                | 3020,46            | 3019,49 | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 438            |
| 4    |                | 3051,30            | -       | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 438            |
| 5    |                | 3058,18            | 3058,18 | C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> | 438            |
| 6    |                | 3104,61            | 3098,65 | C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> | 452            |
| 7    |                | 3130,26            | 3131,32 | C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> | 452            |
| -    | 339            | -                  | 3359,74 | C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> | 480            |
| -    |                | -                  | 3371,43 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |
| -    |                | -                  | 3387,70 | C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> | 494            |

ESPECTRO 37: Espectro de massas característico de 3-carboxi esteranos MA no anel C.



Programa 3, coluna 1

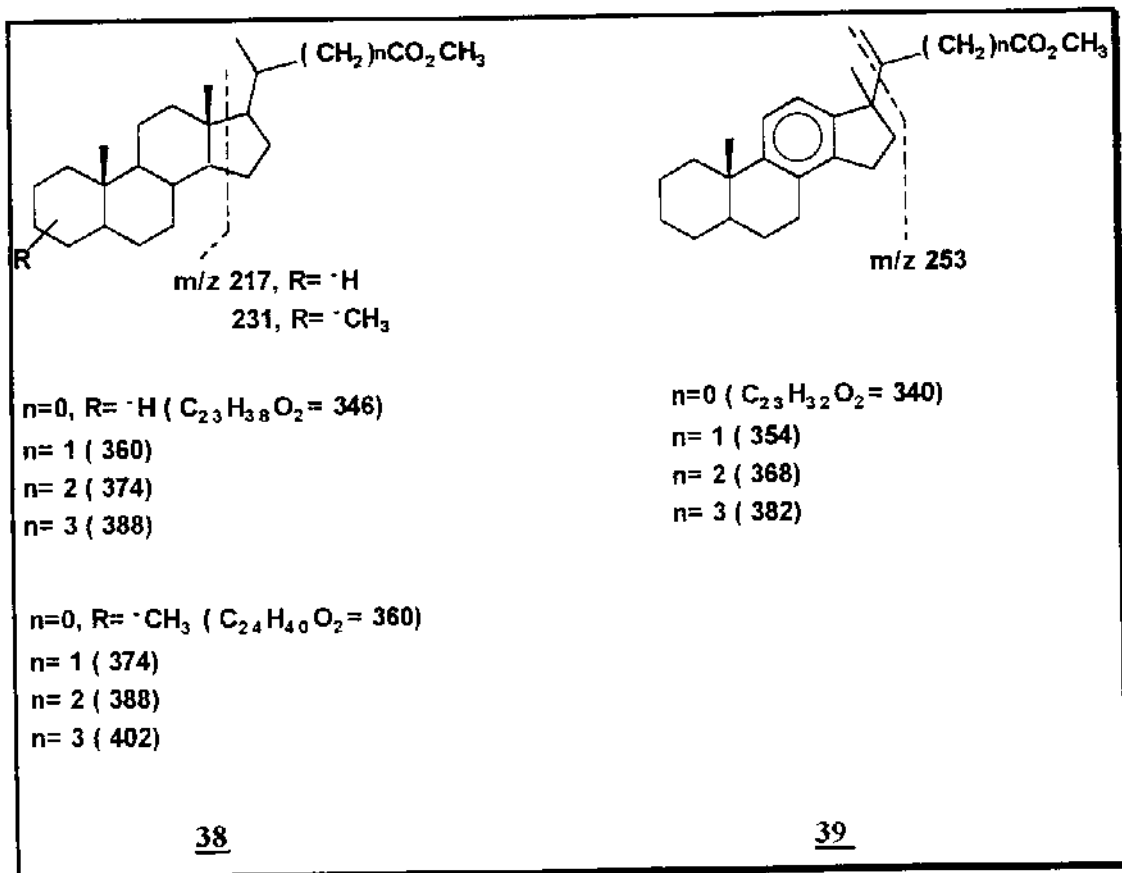
Os compostos desta série não foram objeto de síntese até o momento, e nosso grupo de pesquisa está desenvolvendo esta síntese à partir do colesterol, portanto para a identificação nas amostras de óleo é necessário a síntese destes compostos.

### 8.3.3- Ésteres derivados de ácidos colânicos

Nos dois óleos marinho- evaporíticos ( Al-A e Al-B) e no óleo de origem lacustre salino ( Al-C) foram encontrados ésteres derivados de ácidos colânicos que possuem como pico base os ions  $m/z$  217, 231 e 253 ( monoaromático no anel C) cujos ions moleculares são 346, 360, 374 e 388 daltons para os que são saturados e 340, 354, 368 e 382 para os monoaromáticos no anel C, conforme pode-se observar na FIGURA 19.



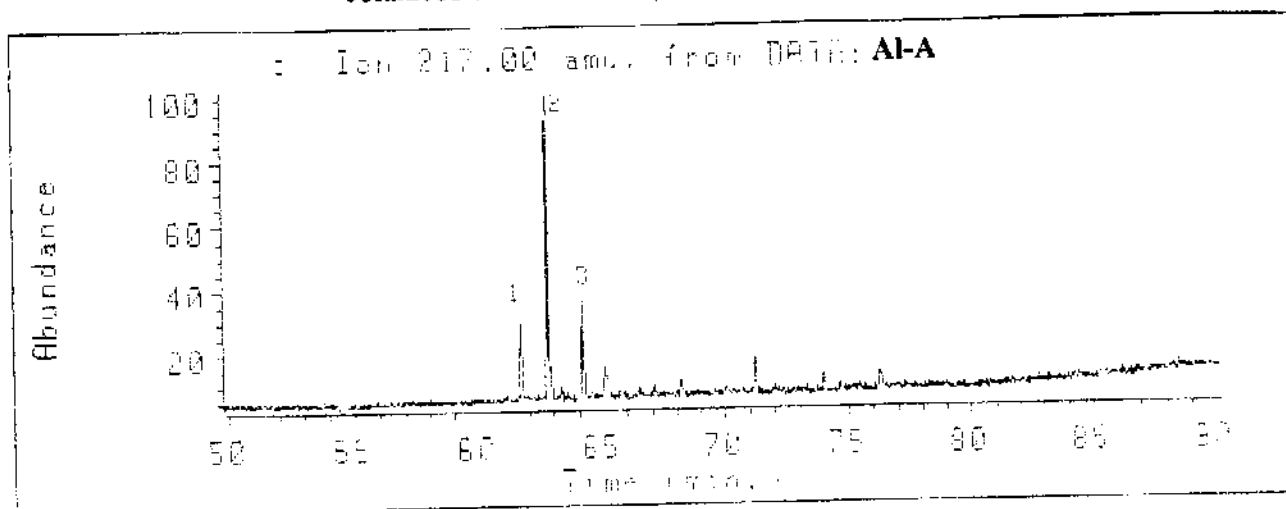
FIGURA 19: Estruturas propostas para ésteres derivados de ácidos colânicos.



Nos Cromatogramas em STM 62- 64 observam-se os perfis destes ésteres que possuem como pico base o íon  $m/z$  217. Nota-se a presença de maior número de compostos em Al-C ( lacustre salino) em relação aos óleos marinho evaporíticos.

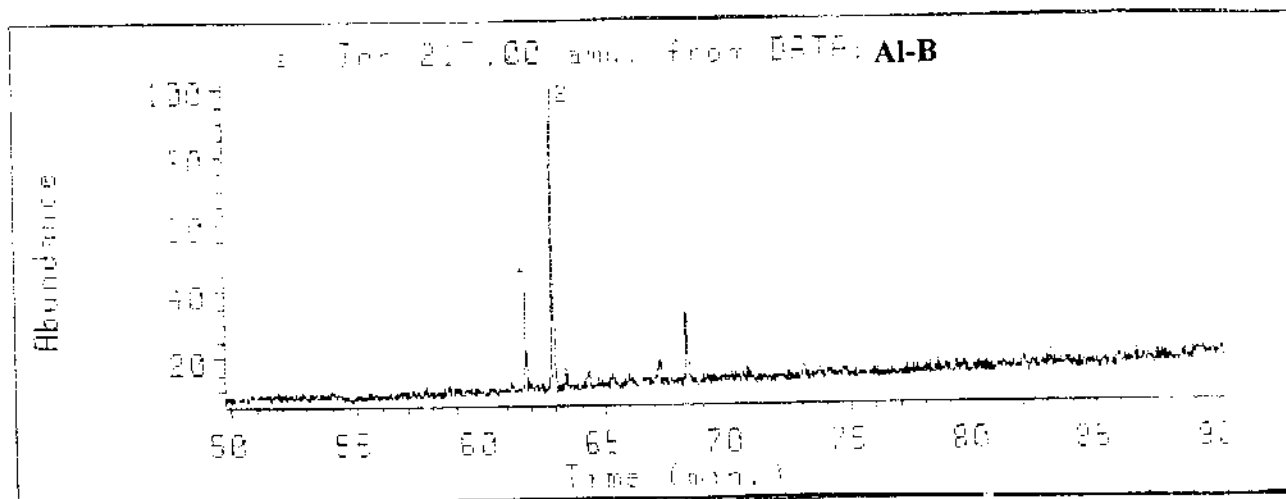
Os demais perfis,  $m/z$  231, 253 são semelhantes para os três óleos.

**CROMATOGRAMA 62: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-A ( série m/z 217).**



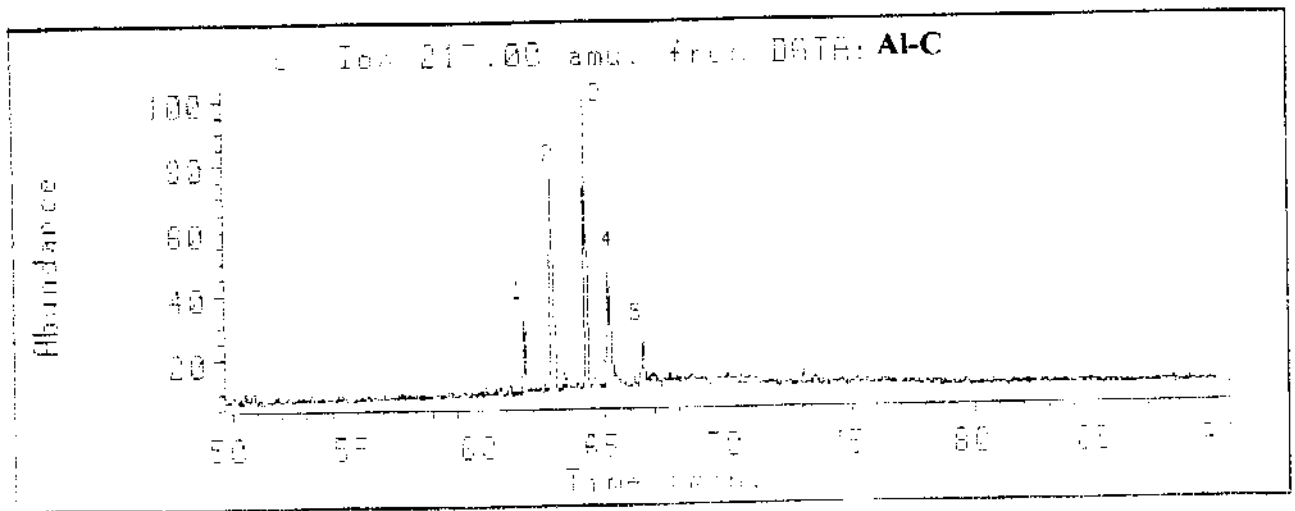
Programa 3. coluna 3

**CROMATOGRAMA 63: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-B ( série m/z 217).**



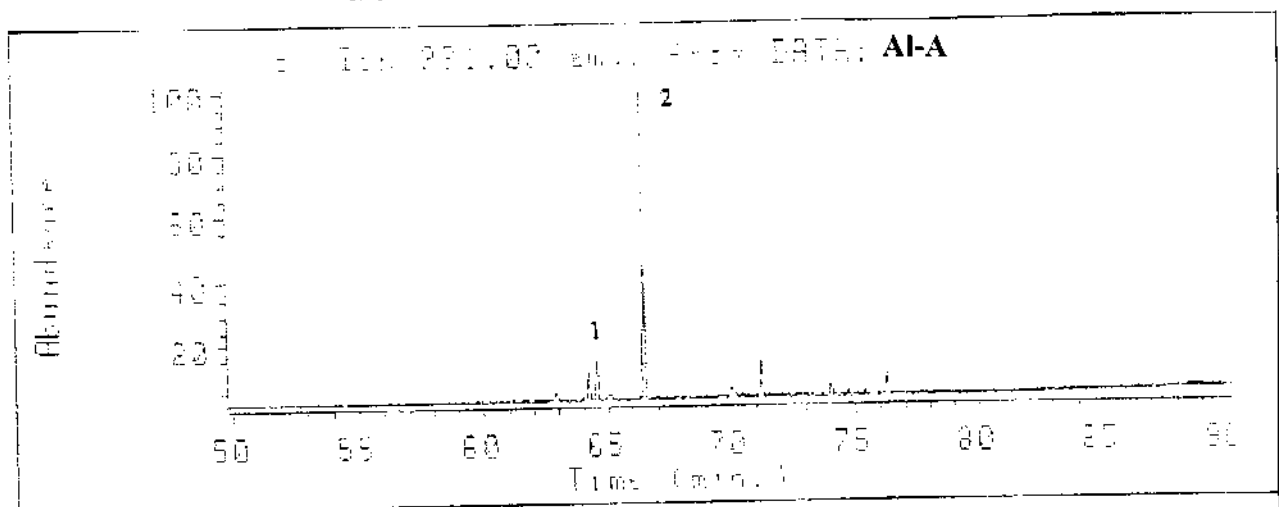
Programa 3. coluna 3

CROMATOGRAMA 64: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos do óleo Al-C ( série m/z 217).



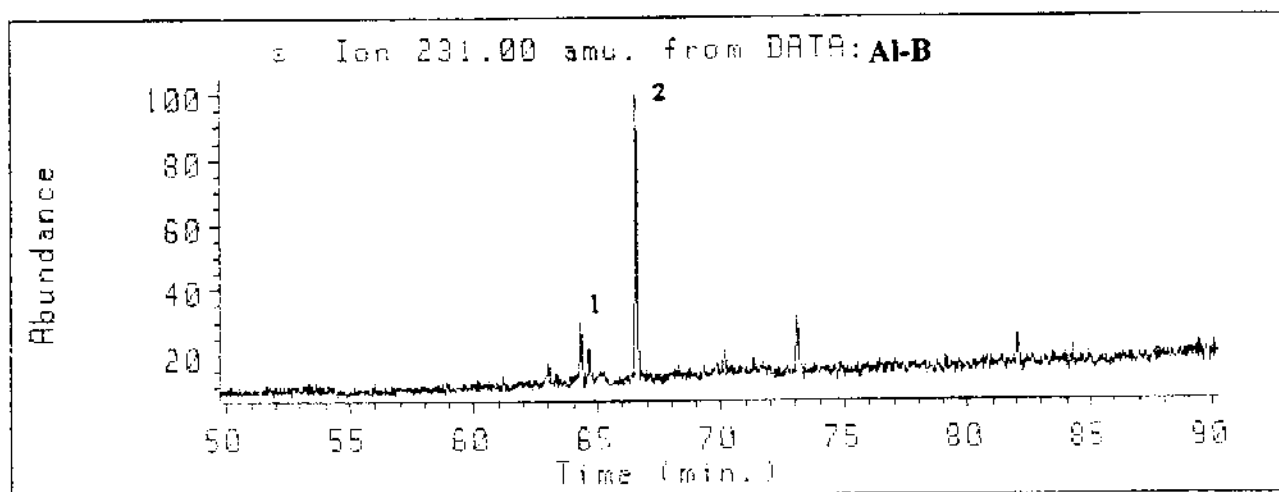
Programa 3, coluna 3

CROMATOGRAMA 65: Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos metil- colânicos do óleo Al-A ( série m/z 231).



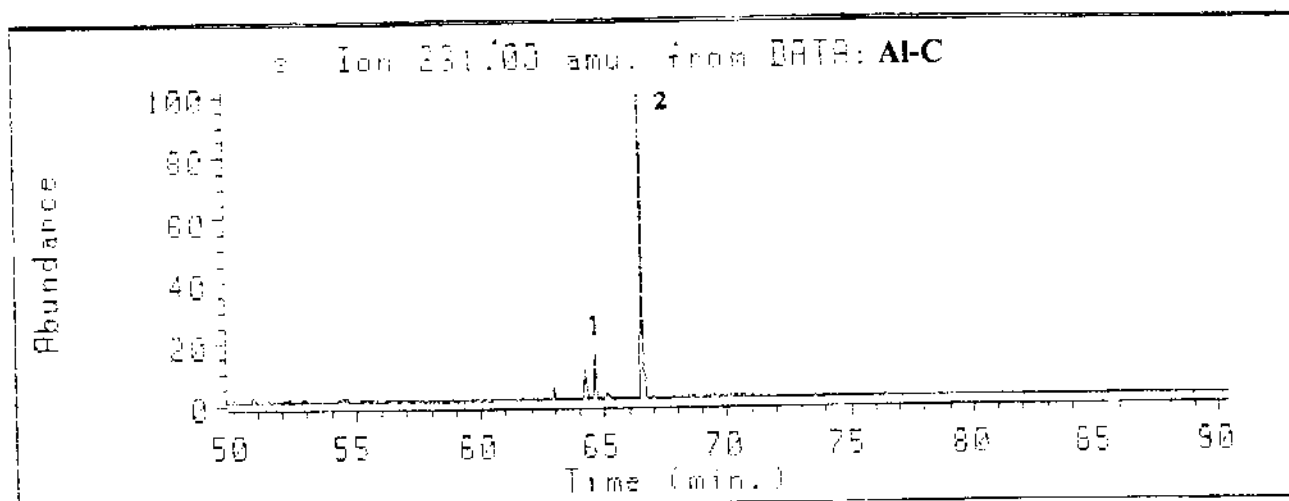
Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 66:** Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos metil- colânicos do óleo Al-B ( série m/z 231).



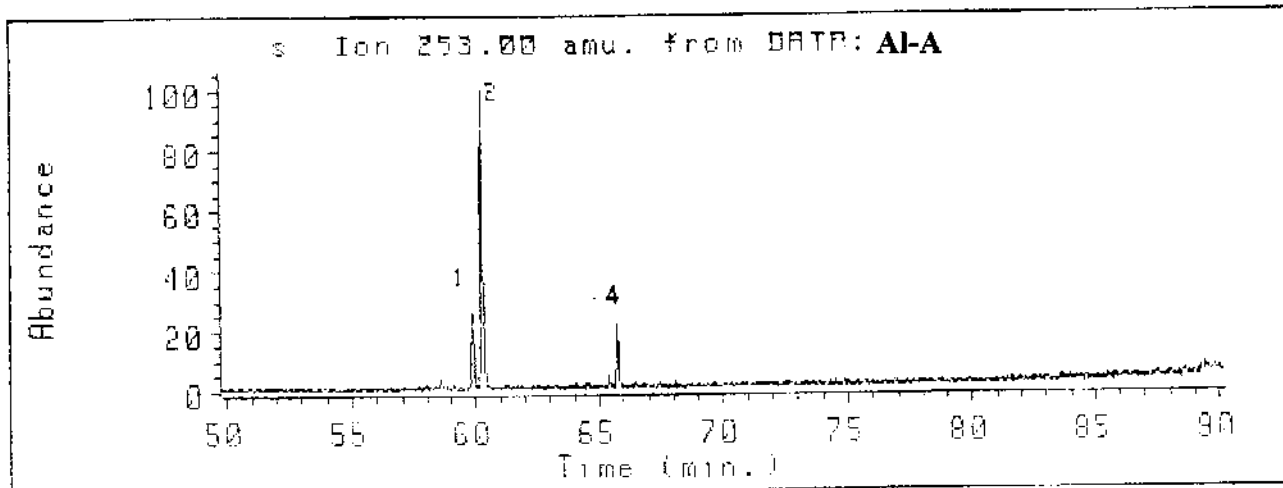
Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 67:** Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos metil- colânicos do óleo Al-C ( série m/z 231).



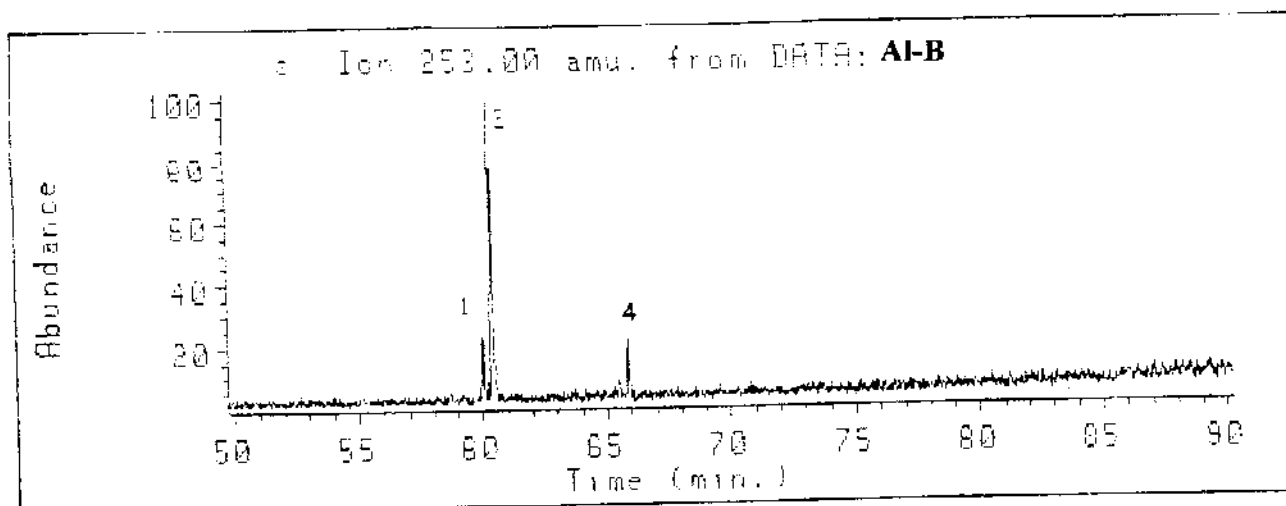
Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 68:** Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos monoaromáticos do óleo AI-A ( série m/z 253).



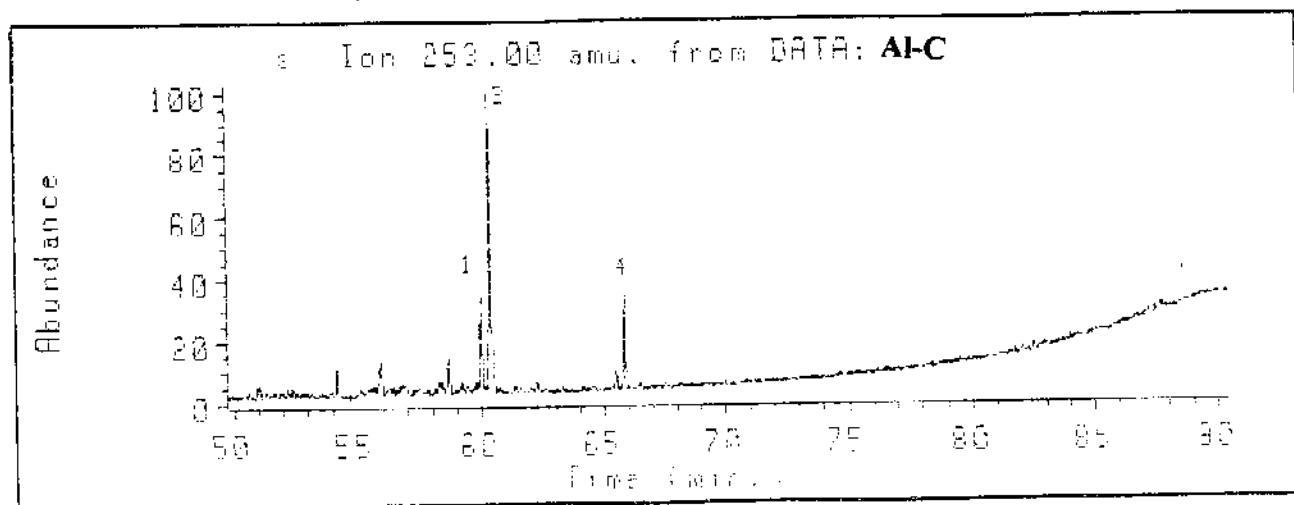
Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 69:** Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colânicos monoaromáticos do óleo AI-B ( série m/z 253).



Programa 3, coluna 3

**CROMATOGRAMA 70:** Cromatograma em SIM de ésteres derivados de ácidos colônicos monoaromáticos do óleo Al-C ( série m/z 253).



Programa 5, coluna 3

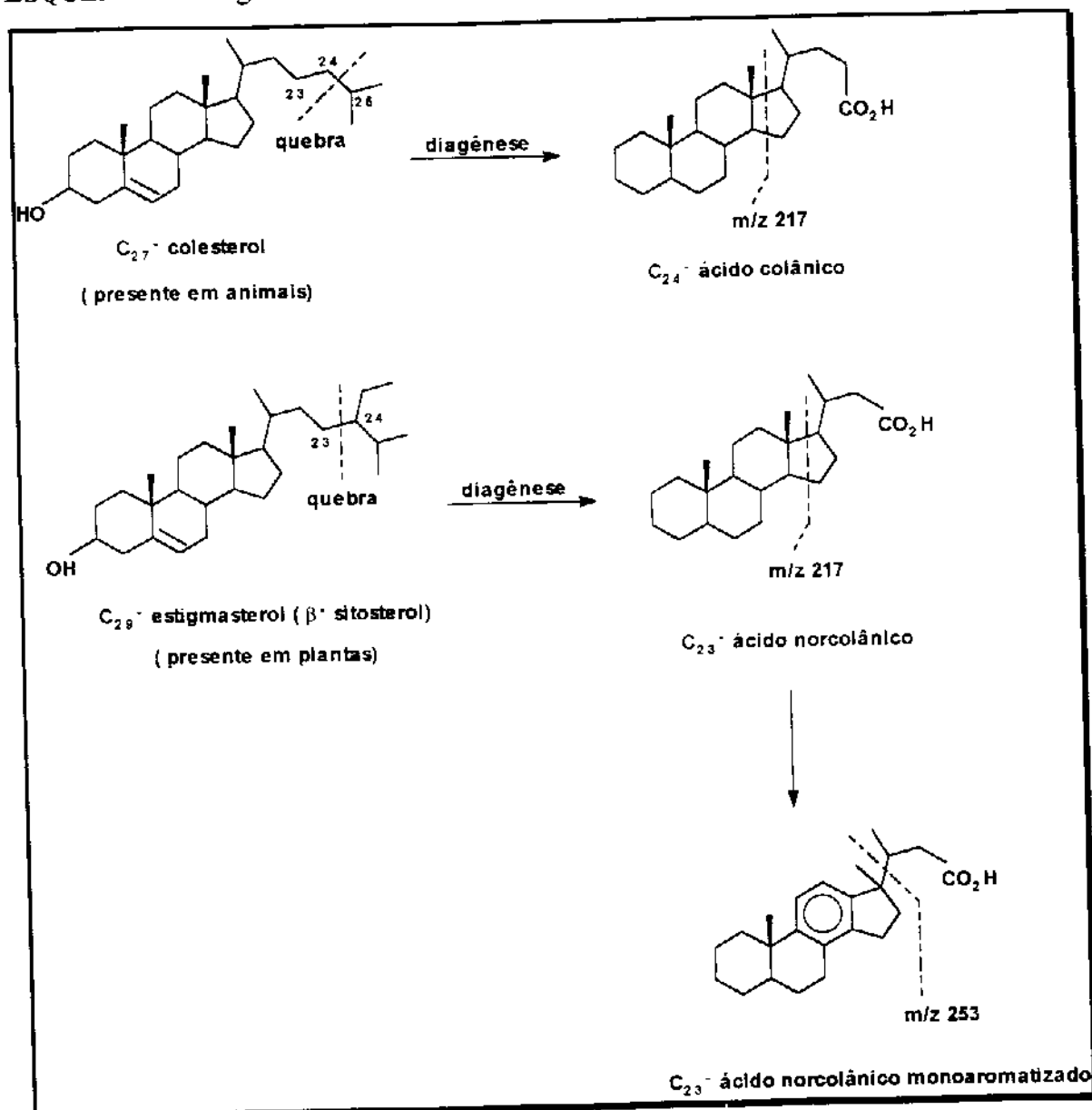
**TABELA 30:** Índices de retenção de ésteres derivados de ácidos colônicos.

| Pico | Íon Monitorado | Índices de retenção |         |         | Fórmula Molecular                              | Peso Molecular |
|------|----------------|---------------------|---------|---------|--|----------------|
|      |                | Óleos               |         |         |  |                |
|      |                | Al-A                | Al-B    | Al-C    |  |                |
| 1    | 217            | 2545,76             | 2549,66 | 2548,66 | C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> | 360            |
| 2    |                | 2584,81             | 2588,64 | 2586,47 | C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> | 360            |
| 3    |                | 2634,35             | -       | 2636,61 | C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> | 360            |
| 4    |                | -                   | -       | 2670,39 | C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 374            |
| 5    |                | -                   | 2786,96 | 2720,58 | C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 374            |
| 1    | 231            | -                   | -       | 2650,72 | C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> | 374            |
| 2    |                | 2717,62             | 2721,85 | 2720,58 | C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> | 388            |
| 1    | 253            | 2485,01             | 2488,77 | 2488,23 | C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 354            |
| 2    |                | 2498,96             | 2502,82 | 2501,31 | C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 354            |
| 4    |                | 2691,13             | 2695,12 | 2694,12 | C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 368            |

Na TABELA 30 estes compostos são identificados conforme seus índices de retenção e seus espectros de massas ( ESPECTROS 38- 40).

Ao analisarmos o íon  $m/z$  217 para ésteres metílicos do ácido colânico do tipo estrutural **38** ( FIGURA 19), pode-se observar que a amostra Al-C é a que contém maior variedade destes compostos devido ao input continental. A contribuição dos esteróis do tipo  $C_{27}$  é também acentuada e resulta após a diagênese no ácido colânico  $C_{24}$  como mostrado na ESQUEMA 16.

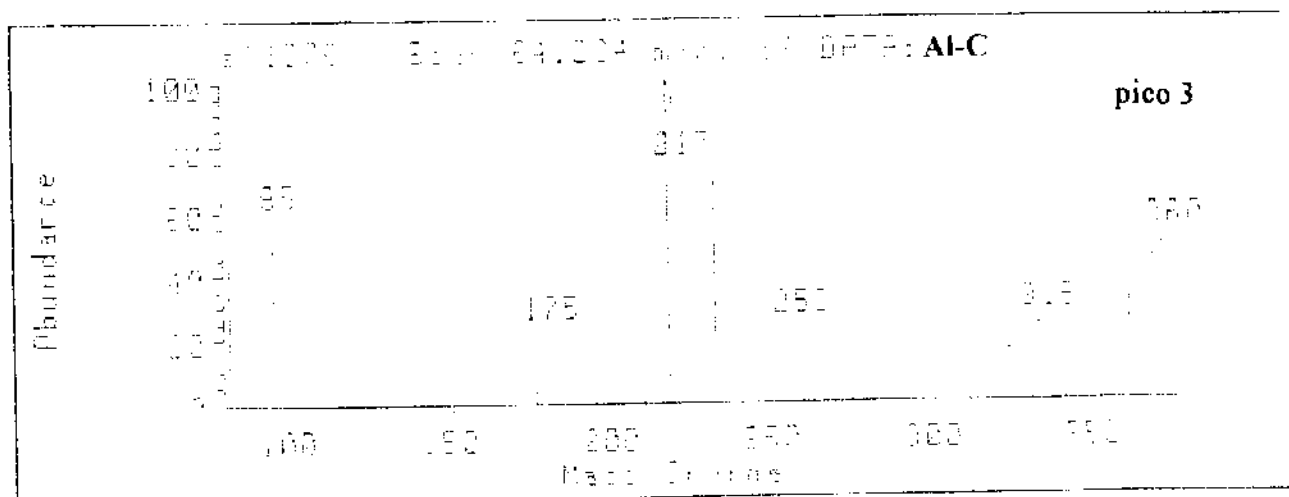
ESQUEMA 16: Origem dos ácidos colânicos.



Por outro lado, a análise do ion  $m/z$  231 revelou nas três amostras, quantidade relativamente igual do ácido metil- colânico C<sub>25</sub>, que pode ser proveniente da quebra da ligação C<sub>24</sub>- C<sub>25</sub> do colesterol, revelando que os metil esteróis são compostos presentes na origem do óleo, pois a maturação ou a biodegradação dos metil- colestanos produziu os ácidos metil- colânicos **38**.

A análise do ion  $m/z$  253 ou seja ácidos colânicos aromatizados no anel C nos mostrou somente a presença dos ácidos colânicos monoaromáticos do tipo **39**, indicando estar esta presente em maior concentração nos óleos.

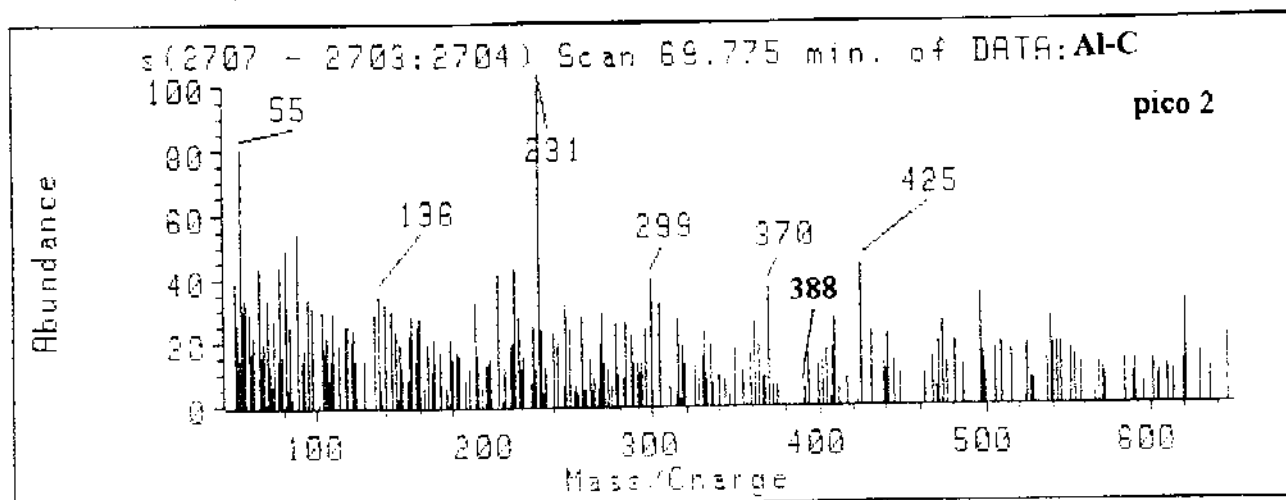
ESPECTRO 38: Espectro de massas de ésteres derivados de ácidos colânicos ( série  $m/z$  217).



Programa 3, coluna 3

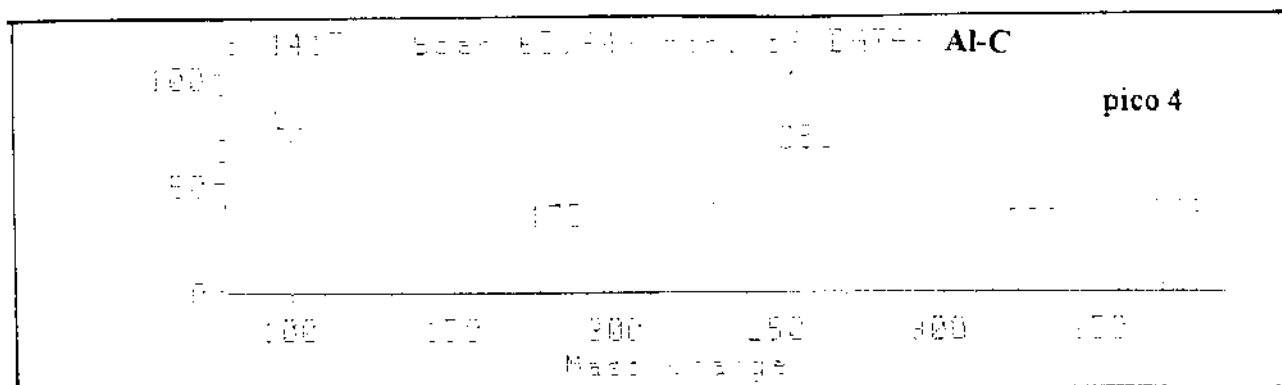


ESPECTRO 39: Espectro de massas de ésteres derivados de ácidos metil-colônicos  
( série m/z 231).



Programa 3, coluna 1

ESPECTRO 40: Espectro de massas de ésteres derivados de ácidos colônicos  
monoaromáticos ( série m/z 253).



Programa 3, coluna 3

## 9- CONCLUSÃO DO ESTUDO DA FRAÇÃO ÁCIDA.

Um fator importante a salientar inicialmente, se concentra no fato que as análises dos componentes ácidos destes petróleos nunca tinham sido feitas anteriormente.

Os óleos de origem marinho-evaporítico mostraram a presença clara de pelo menos duas séries de ácidos derivados de esteranos ( ions  $m/z$  275 e 325 como pico base), os quais são característicos de matéria orgânica proveniente de algas.

O óleo de origem lacustre-salino mostrou a presença principalmente de ácidos derivados de terpenóides bicíclicos (  $m/z$  109) derivados de plantas superiores ( triterpenóides) e de tetracíclicos, os quais provavelmente são originários de procaríotes ( ion 191), e também de ácidos 3- carboxi esteranos e colânicos derivados de esteróides, o que pode ser explicado pela sua origem salina ( ions  $m/z$  217 e 231)

As estruturas propostas nas FIGURAS 14, 15, 16, 17, 18 e 19 são sugestões baseadas no índice de retenção obtidos em relação aos ésteres metílicos dos ácidos lineares, análise dos espectros de massas e semelhanças estruturais com os biomarcadores hidrocarbonetos ( fração neutra do petróleo).

Observando-se as TABELAS 24, 25, 26, 27, 29 e 30, nota-se para o óleo Al-A um predomínio de compostos derivados de esteranos em relação aos derivados de terpanos, conforme já se esperava devido a sua origem marinha. Neste óleo também foram encontrados ésteres derivados de ácidos 3(  $\alpha$  colestano) acético  $m/z$  289 os quais diferem em 14 daltons em relação aos compostos de  $m/z$  275. Esta série homóloga em relação ao grupamento carboxila, provavelmente deve ser proveniente de síntese por bactérias pois estes compostos não têm relação com compostos naturais. Os ésteres derivados de esteranos monoaromáticos no anel C de  $m/z$  311 os quais diferem em 14 daltons em relação aos compostos de  $m/z$  325 e  $m/z$  339 foram encontrados somente no óleo Al-B mas suas concentrações são muito baixas. Estas séries de compostos também foram encontradas por Shaeffer, P. et. al. em trabalho recente [ 49].

No óleo Al-A, somente foi encontrada a série de compostos derivados de esteranos monoaromáticos no anel C  $m/z$  325 ( FIGURA 18, TABELA 29).

O óleo Al-C, ao contrário dos anteriores, possui uma abundância equivalente tanto de compostos derivados de esteranos ( foram encontrados ésteres derivados de ácidos colânicos e 3- carboxi esteranos), como de ésteres derivados de terpenóides que se constituem em evidências importantes para classificação de óleos de origem lacustre- salina.

TABELA 31: Compostos encontrados na fração ácida dos óleos Al-A, Al-B e Al-C.

| Ésteres derivados<br>de:                     | Óleos                        |                              |                              |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|  | Al-A                         | Al-B                         | Al-C                         |
| ácidos lineares                              | série m/z 74                 | série m/z 74                 | série m/z 74                 |
| ácidos terpanóicos<br>bicíclicos             | ---                          | ---                          | séries m/z 109 e 181         |
| ácidos terpanóicos<br>tetracíclicos          | séries m/z 191, 235<br>e 249 | séries m/z 191, 235<br>e 249 | ---                          |
| ácidos terpanóicos<br>pentacíclicos          | série m/z 191                | série m/z 191                | série m/z 191                |
| ácidos 3- carboxi<br>esteranos saturados     | séries m/z 275 e 289         | série m/z 275                | séries m/z 275 e 289         |
| ácidos 3- carboxi<br>esteranos<br>aromáticos | série m/z 325                | séries m/z 311, 325<br>e 339 | ---                          |
| ácidos colânicos                             | séries m/z 217, 231<br>e 253 | séries m/z 217, 231<br>e 253 | séries m/z 217, 231<br>e 253 |

Na TABELA 31, observa-se a ausência de ácidos terpanóicos pentacíclicos no óleo Al-C, enquanto que a concentração destes compostos nos óleos Al-A e Al-B são muito baixas. Este fato sugere uma tendência de biodegradação dos óleos nestes poços, levando a ácidos terpanóicos de menor peso molecular ( tetra- e tricíclicos) devido a presença de uma grande variedade e abundância de ésteres tetracíclicos nos três óleos analisados.

Pela análise dos ácidos, podemos notar no óleo de origem lacustre (Al-C), não biodegradado, a presença de ácidos bicíclicos característicos, onde os íons monitorados são  $m/z$  109 e 181. Ao passo que nos óleos marinho-evaporíticos, os compostos bicíclicos são monitorados pelo íon  $m/z$  123. Esta pode ser uma característica importante que os óleos lacustres apresentam que só pode ser vista na fração ácida, pois na fração neutra destes óleos os biciclanos ( QUADRO 3, CROMATOGRAMAS 5, 6, 7, 8) são monitorados pelo íon  $m/z$  123 característico de homodrimanos.

A série dos terpanos tetracíclicos  $m/z$  191 encontrada nos três óleos, mostrou-se mais rica em componentes no óleo lacustre ( Al-C, TABELA 31), e uma sugestão é que estes podem ser provenientes da quebra da ligação entre os carbonos C-17 e C-21 dos ácidos hopanóicos ( CROMATOGRAMAS 43- 45). Já as séries  $m/z$  235 e 249, se comprovado por injeção de padrão, se constituem em uma série nova de biomarcadores de origem bacteriana, não analisada até então.

Os ácidos 3- carboxi 5 $\alpha$ (H)- colestano constituem em uma série de compostos que foi recentemente identificada pelo grupo do Prof. Reis, em nosso Instituto e de Dahl et. al. [ 22] ao mesmo tempo. Esta é uma série interessante pois, além de ser nova na literatura, ela nos leva a crer que os compostos são provenientes de síntese de bactérias pois estes não possuem correlação com produtos naturais.

A análise de compostos alquil esteranos na posição C-3 nos leva a sugerir que quando o substituinte está na posição C-3, normalmente existe uma série homóloga na carboxila.

Outra classe interessante de compostos são os ácidos colânicos e norcolânicos ( ESQUEMA 16, TABELA 30). Esta classe também se constituem em biomarcadores característicos de óleos lacustres, pois estes são ricos no esterol típico de plantas (  $\beta$ - sitosterol) que por quebra da ligação entre os carbonos C-23 e C-24 produzem os ácidos C<sub>23</sub> ( nor colânicos). Já os óleos marinho- evaporíticos foram mais ricos em esteróis presentes em animais e algas ( colesterol), produzindo os ácidos colânicos pela quebra da ligação entre os carbonos C-24 e C-25, por não possuírem substituinte na posição C-24.

Outra importante observação na TABELA 31 é a presença de ácidos aromáticos somente no óleo Al-B, o que comprova a maior evolução térmica deste óleo em

relação a Al-A. Como a abundância de ésteres derivados de esteranos era muito baixa no óleo Al-C, ao contrário de Al-A, a ausência de ésteres aromáticos neste óleo não implica necessariamente em que este seja menos maturo do que os outros dois óleos, pois ao levarmos em consideração conjuntamente todos os outros parâmetros de maturação ( fração neutra), nota-se que o óleo Al-C não pode ser considerado imaturo.

**10- CORRELAÇÕES ENTRE AS FRAÇÕES NEUTRA E ÁCIDA DOS ÓLEOS  
AI-A, AI-B E AI-C.**

Na TABELA 32 é feita uma correlação entre os compostos presentes nas frações neutra e ácida das três amostras de óleo analisadas. Um resumo das estruturas propostas para os principais componentes de cada fração é apresentado no QUADRO 5.

TABELA 32: Correlações entre as frações neutra e ácida dos óleos AI-A, AI-B e AI-C.

| Óleos | Fração neutra | Fração ácida  | Estruturas           |
|-------|---------------|---------------|----------------------|
|       | série m/z     | série m/z     | série m/z            |
| AI-A  | 57            | 74            | <u>26</u>            |
|       | 191           | 191, 235, 249 | <u>4, 29, 30, 31</u> |
|       | 217           | 217           | <u>5, 36</u>         |
|       | 231           | 231, 275      | <u>20, 32, 36</u>    |
|       | 245           | 289           | <u>32</u>            |
|       | 253           | 253           | <u>11, 37</u>        |
|       | 267           | 325           | <u>23, 35</u>        |
| AI-B  | 57            | 74            | <u>26</u>            |
|       | 191           | 191, 235, 249 | <u>4, 29, 30, 31</u> |
|       | 217           | 217           | <u>5, 36</u>         |
|       | ---           | 231, 275      | <u>20, 32, 36</u>    |
|       | 253           | 253, 311      | <u>11, 35, 37</u>    |
|       | 267           | 325           | <u>23, 35</u>        |
| AI-C  | 57            | 74            | <u>26</u>            |
|       | 123           | 109, 181      | <u>27, 28</u>        |
|       | 191           | 191, 235, 249 | <u>4, 29, 30, 31</u> |
|       | 217           | 217           | <u>5, 36</u>         |
|       | ---           | 231, 275      | <u>20, 32, 36</u>    |
|       | ---           | 289           | <u>32</u>            |
|       | 253           | 253           | <u>11, 37</u>        |

Observa-se que a maioria dos compostos presentes nas frações ácidas possuem estruturas similares a compostos presentes nas frações neutras de cada óleo, comprovando que as frações ácidas, que são pouco estudadas atualmente devido a sua baixa concentração e conseqüentemente de trabalhosa manipulação, podem também fornecer importantes parâmetros de fonte, biodegradação e evolução térmica.

Algumas observações importantes, obtidas após análise das frações neutras e ácidas dos óleos estudados devem ser salientados:

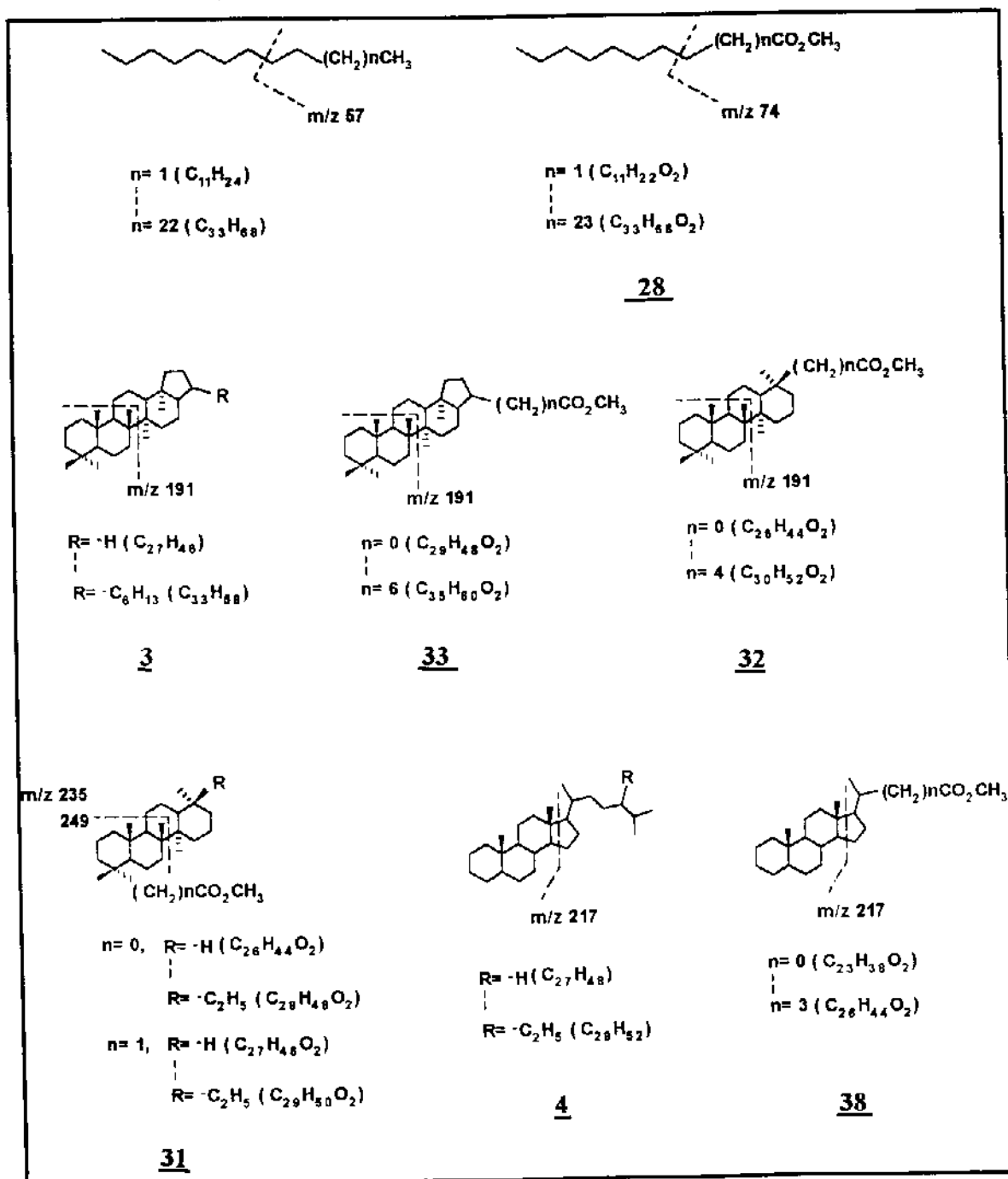
- Os ácidos bicíclicos de estruturas **29** e **30** ( QUADRO 4), só foram encontrados na fração ácida e suas estruturas não possuem similaridades com as da fração neutra **18** e **19** ( QUADRO 3). Por outro lado, foram analisados terpanos tricíclicos **21** na fração neutra e compostos ácidos de estruturas semelhantes não foram encontrados na fração ácida. Este fato nos leva a sugerir que os ácidos bicíclicos do tipo **29** sejam provenientes da oxidação do triciclano **21** ( FIGURA 9) e hopanos **3**. E os ácidos bicíclicos do tipo **30** sejam provenientes dos ácidos tetracíclicos **31**.
- A fração neutra apresentou compostos do tipo hopano **3**, porém na fração ácida esta série se apresentou em baixa concentração. A fração neutra não apresentou compostos da série terpanos tetracíclicos, por outro lado, a fração ácida mostrou a série com clareza. Sugerimos que os ácidos tetracíclicos sejam provenientes de hopanos neutros **3**.

Amostras de óleos muito biodegradadas, são as que possuem maior concentração de ácidos ( Al-A), o que pode indicar que parte dos ácidos são provenientes da biodegradação de compostos similares da fração neutra.

Os óleos que possuem maior evolução térmica ( Al-B), também na fração ácida apresentam maior concentração de compostos aromatizados, como por exemplo os compostos 3- carboxi esteranos monoaromatizados encontrados nas frações ácidas de Al-A e principalmente de Al-B, que estão correlacionados aos esteranos monoaromáticos no anel C das frações neutras de cada óleo.

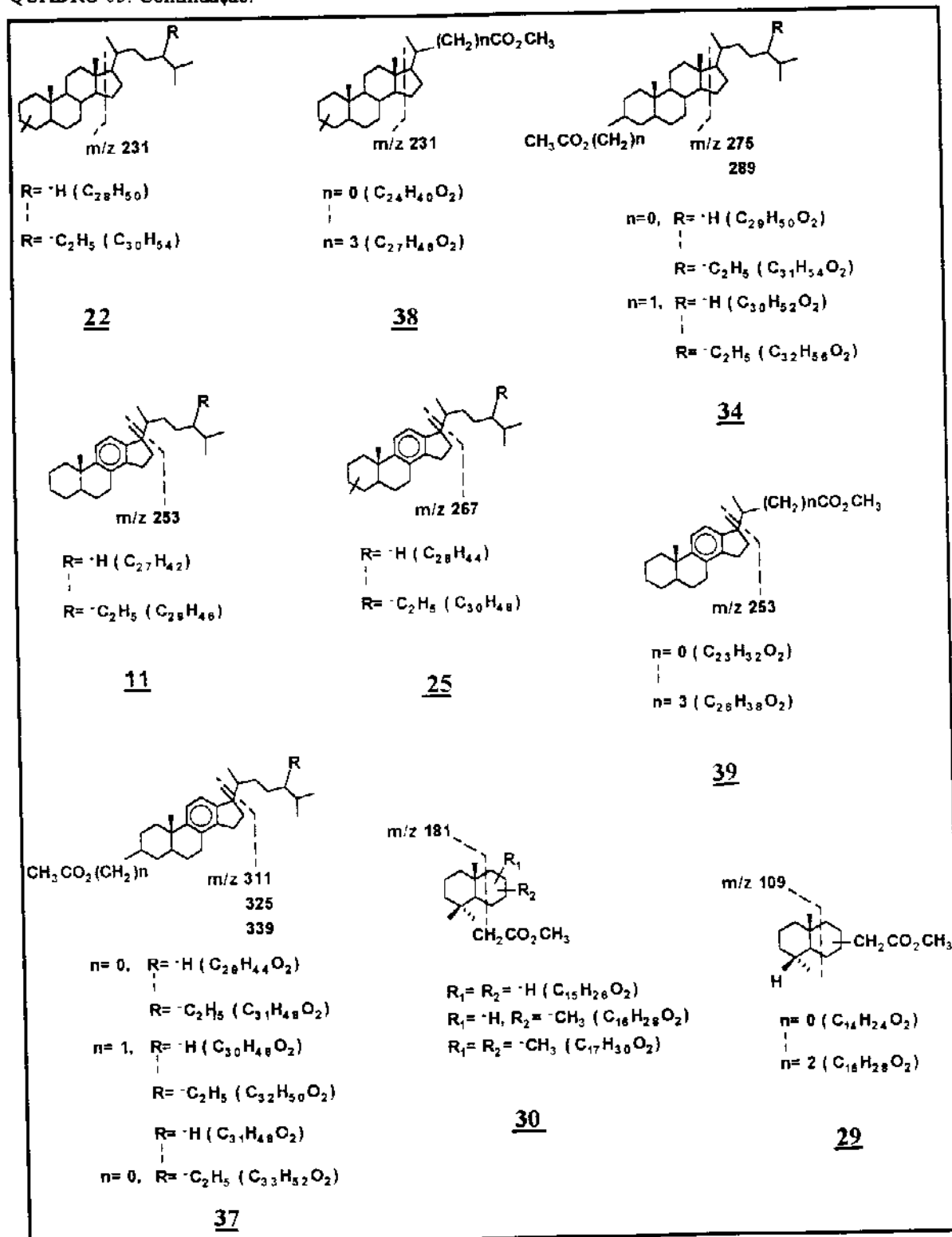
Portanto, importantes dados podem também ser obtidos através da análise das frações ácidas de petróleos, que podem confirmar parâmetros obtidos das frações neutras se constituindo, conjuntamente, em uma análise mais completa dos componentes de cada óleo.

QUADRO 05: Estruturas dos compostos encontrados nas frações neutra e ácida dos óleos Al-A, Al-B e Al-C.





QUADRO 05: Continuação.



## 11- SÍNTESE DE BIOMARCADORES DERIVADOS DE ESTERÓIS.

As análises por GC/MS de quatro amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas, mostraram conter tanto na fração neutra como ácida, variadas classes de compostos que foram identificados pelos seus espectros de massas. Estas análises permitiram os cálculos dos índices de retenção, utilizando-se os padrões hidrocarbonetos lineares, ésteres metílicos dos ácidos graxos de cadeia longa e amostras contendo hidrocarbonetos derivados de esteranos e terpanos ( padrões provenientes da Petrobrás).

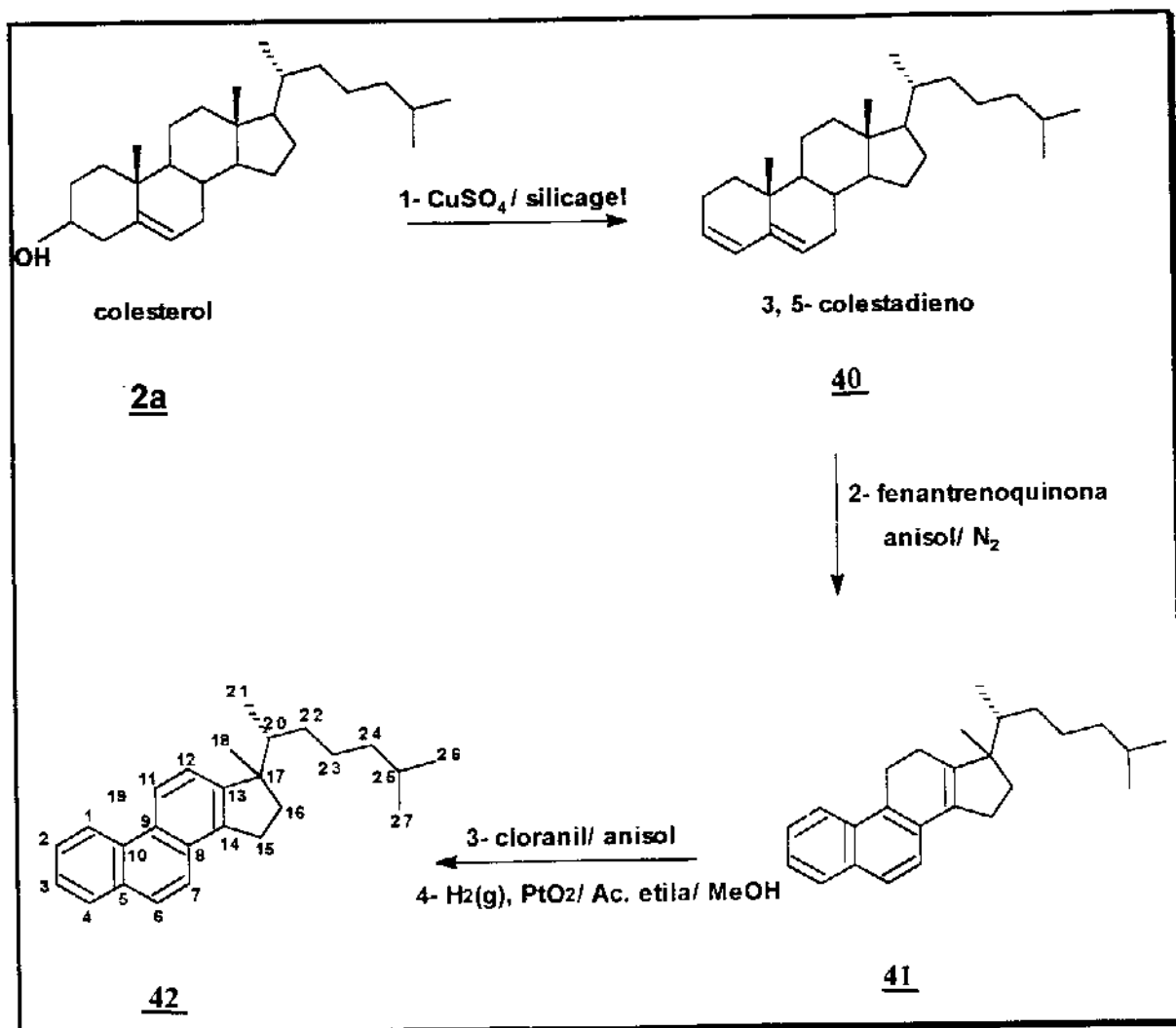
Porém, para identificação de algumas classes novas de compostos que não haviam sido analisados é necessária a utilização de padrões sintéticos tanto para os cálculos de índice de retenção como para coinjeção. Uma classe de hidrocarbonetos aromáticos proveniente de esteróis reduzidos como por exemplo 3- metil -3'- isooctil- 1,2- ciclopenteno fenantreno **42**, cuja nomenclatura utilizada em Geoquímica Orgânica normalmente é esterol triaromatizado C<sub>26</sub> ou C<sub>27</sub> ( colestano), C<sub>27</sub> ou C<sub>28</sub> ( ergostano), C<sub>28</sub> ou C<sub>29</sub> ( estigmastano) como mostra o ESQUEMA 17, foi objetivo de análise nas amostras dos óleos estudadas, portanto para identificar com clareza estes compostos, resolveu-se preparar alguns destes padrões.

### 11.1- Preparação dos padrões colesteróis triaromáticos.

A detecção de biomarcadores derivados de esteróis monoaromatizados no anel C e triaromatizados nos anéis A, B e C foram feitas nos petróleos Al-A e Al-B. A necessidade de padrões para identificá-los nas amostras de óleos analisadas, levou-nos à prepará-los.

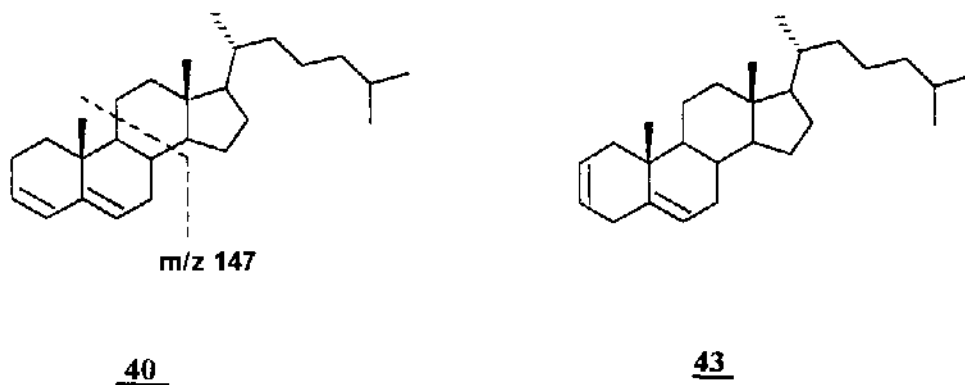
A preparação do colesterol triaromatizado **42** foi realizada em 1963 por Dannenberg e Newmann [ 50]. Portanto seguindo esta referência bibliográfica fizemos várias tentativas até obtermos o composto **42** à partir do colesterol **2a** seguindo o ESQUEMA 17.

ESQUEMA 17: Preparação de padrões colesteróis triaromáticos.

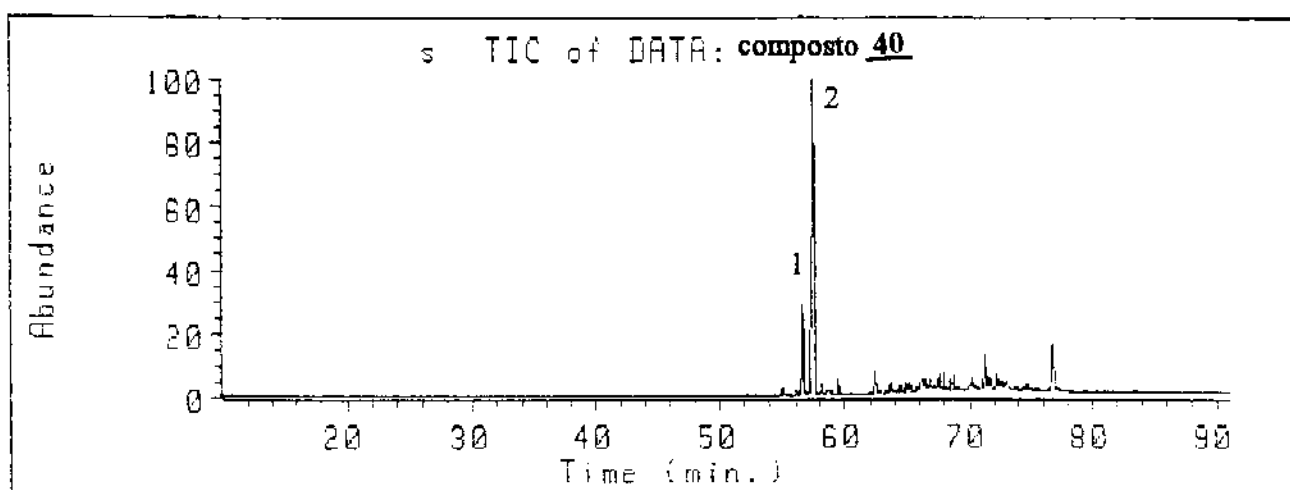


O 3, 5- colestadieno **40** foi preparado a partir da desidratação do colesterol, utilizando-se sais de cobre impregnados em silicagel ( 70- 230 mesh) [ 51]. Esta reação não foi a mesma utilizada na referência [ 50] porque os rendimentos para a obtenção do composto **40** ( 80%) foram melhores. O produto da reação para obtenção de **40** foi submetido à purificações em cromatografia de camada delgada e espessa e a seguir analisado em GC/MS ( CROMATOGRAMA 71) onde mostrou dois picos principais, ambos os picos ( picos 1 e 2) corresponderam a compostos de pesos moleculares  $M+ 368$ . A desidratação do álcool **2a** deve produzir o produto conjugado **40** termodinamicamente mais estável,

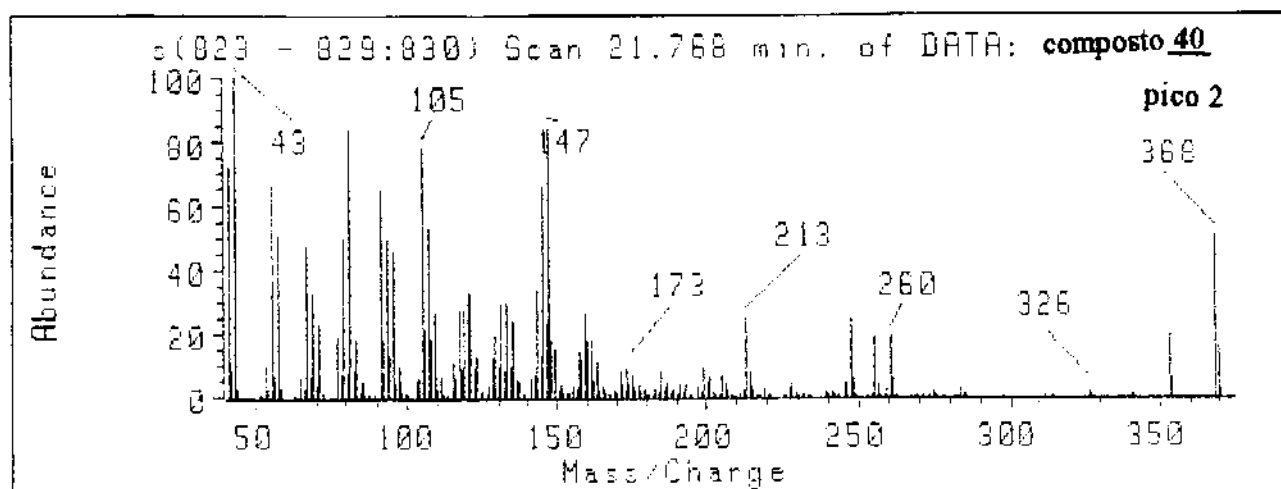
porém o catalisador pode interagir com a dupla ligação do colesterol **2a** e produzir também o composto **43**.



CROMATOGRAMA 71 : Injeção do colestadieno em GC/MS.

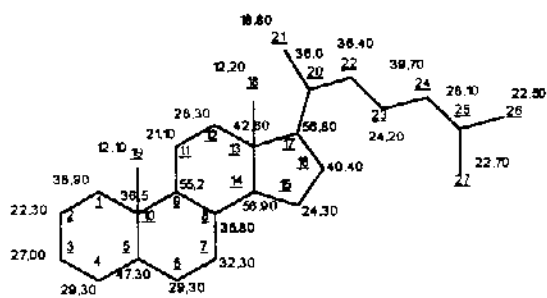


ESPECTRO 41: Espectro de massas do colestadieno.



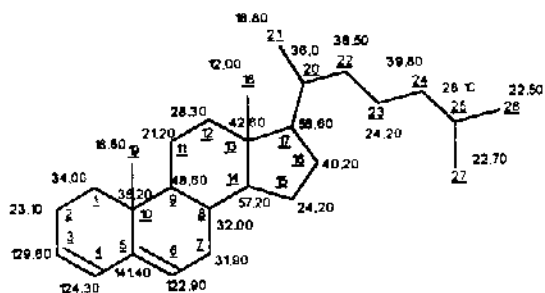
O espectro na região do infravermelho mostrou que a reação se processou com o desaparecimento da banda  $\delta$  C-O em  $1056\text{ cm}^{-1}$  ( ESPECTRO 42, ANEXO 5) e o aparecimento das bandas  $\nu$  C-H  $3017\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  C=C  $1652\text{ cm}^{-1}$  ( ESPECTRO 43, ANEXO 5). A banda no ESPECTRO 43  $\nu$  O-H  $3445\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à presença de umidade. O ESPECTRO de RMN  $^{13}\text{C}$  mostrou a presença de dois compostos com estruturas semelhantes ( ESPECTRO 44, ANEXO 5), principalmente na região dos carbonos  $\text{sp}^2$  ( 100 a 150 ppm).

A atribuição dos carbonos observados por RMN  $^{13}\text{C}$ , foi feita com base nas referências bibliográficas [ 52], [ 53] e [54], onde os seguintes valores de deslocamento são fornecidos.



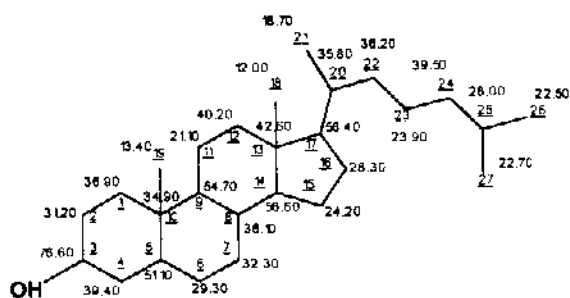
5α- colestano [ 54]

46



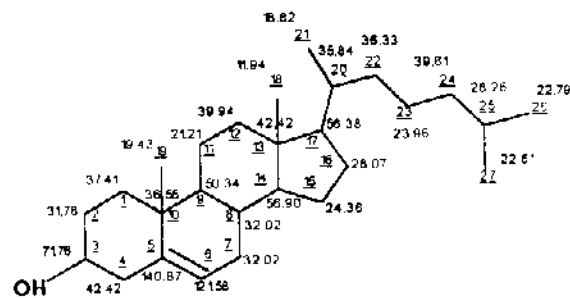
colesta 3, 5- dieno [ 54]

40



referência [ 52]

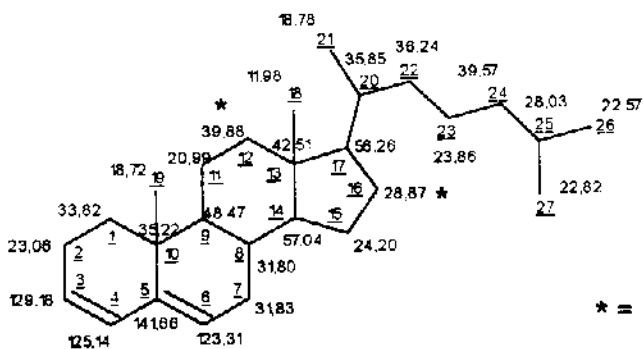
50



colesterol [ 53]

1a

Comparando-se estes valores com os ESPECTROS 44 e 45 do colestadieno, pôde-se fazer a seguinte atribuição para os carbonos do composto 40:



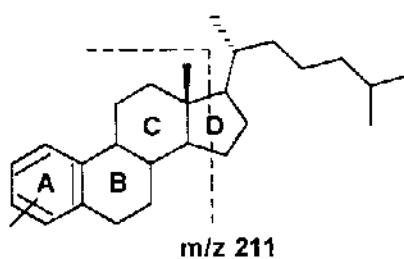
colesta 3, 5- dieno

40

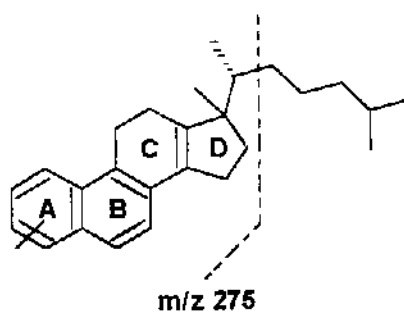
\* = podem estar trocados

Prosseguiu-se na preparação do composto **42**, visto que o próximo passo seria a aromatização, portanto não se preocupou com a posição das duplas ligações bem como com a mistura obtida na reação anterior.

A segunda etapa correspondeu à oxidação do composto **40** para se obter uma mistura complexa de hidrocarbonetos aromáticos ( 60 % de rendimento), impossível de separar através de métodos cromatográficos comumente utilizados no laboratório. Portanto, na tentativa de isolar compostos desta mistura, utilizou-se placas preparadas de sílica de fase reversa ( RP- 8/ 40- 63  $\mu$ m, Merck) eluída em acetonitrila/ benzeno ( 40%) com duas eluições sucessivas. Deste modo, conseguiu-se separar do produto da reação dois compostos puros. Um monoaromático **44** (  $R_f= 0,797$ ) e outro diaromático **41** (  $R_f= 0,814$ ) e ainda restou uma mistura de hidrocarbonetos de difícil separação.

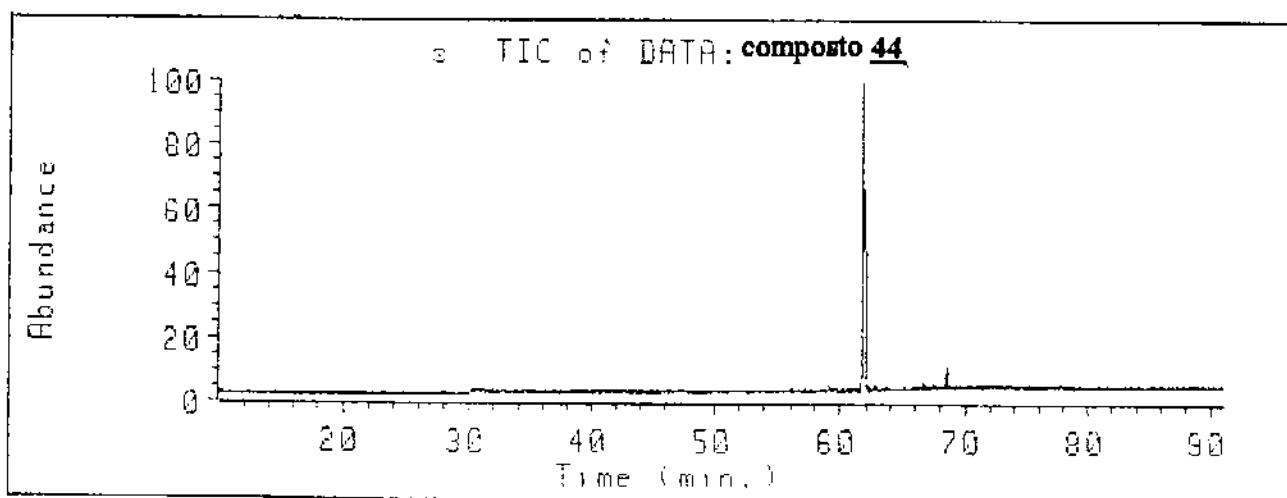


**44**

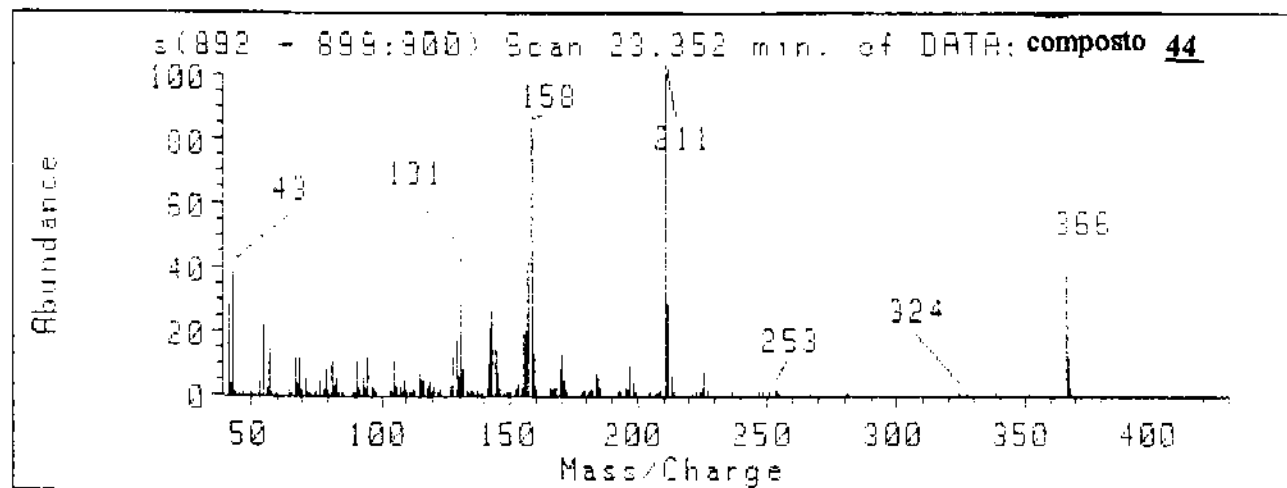


**41**

CROMATOGRAMA 72: Injeção do colesterol monoaromático no anel A (**44**) em GC/MS.

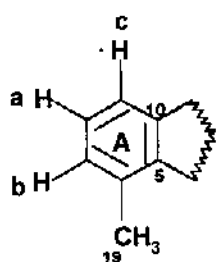


ESPECTRO 46: Espectro de massas do colesterol monoaromático no anel A.

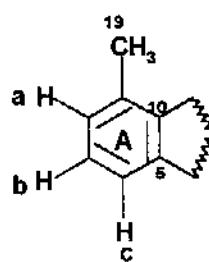




O composto **44** foi analisado em GC/MS apresentou um único pico de peso molecular 366 ( CROMATOGRAMA 72, ESPECTRO 46). Este composto apresentou um espectro de RMN  $^1\text{H}$  com integração de prótons aromáticos: alifáticos de 1: 14 ( 1: 14 teórico). Os prótons aromáticos mostraram acoplamentos do tipo mostrado nas estruturas **44I** e **44II**. Notou-se também neste espectro a presença da metila (  $^{19}\text{CH}_3$ ) sobre o anel aromático a  $\delta$  2,25 ppm ( ESPECTRO 48).



**44I**



**44II**

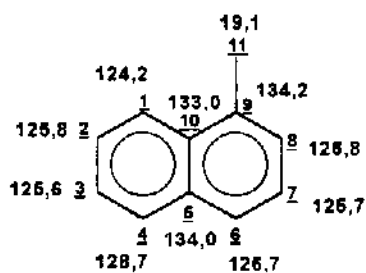
Ha di orto

Hb orto

Hc orto

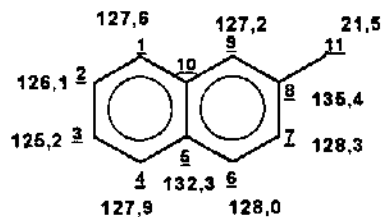
O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( ESPECTROS 49 e 50, ANEXO 6) do composto **44** apresentou três carbonos  $\text{sp}^2$  não ligados a hidrogênio, a saber, dois carbonos da junção do anel A e B e o carbono no qual está ligado a metila (  $^{19}\text{CH}_3$ ). A presença de três carbonos do tipo  $\text{sp}^2$  ligados a hidrogênios e carbonos  $\text{sp}^3$  6  $\text{CH}$ , 9  $\text{CH}_2$  e 5  $\text{CH}_3$ , confirmando a proposição da estrutura **44**, porém permanece a dúvida entre I e II no anel A.

Com a suposição de que o anel A deste composto seja do tipo **44I** foi analisado o espectro de ressonância magnética nuclear, utilizando os modelos **46** [ 54] ( visto anteriormente), **47** e **48** [ 55] (  $\alpha$  e  $\beta$  metil- naftalenos respectivamente) e **49** [ 56] ( trialkil benzeno), pôde-se atribuir os carbonos sem maiores dificuldades.



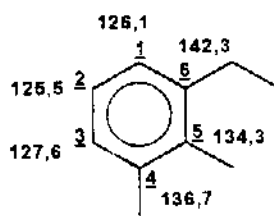
$\alpha$ - metil naftaleno

47



$\beta$ - metil naftaleno

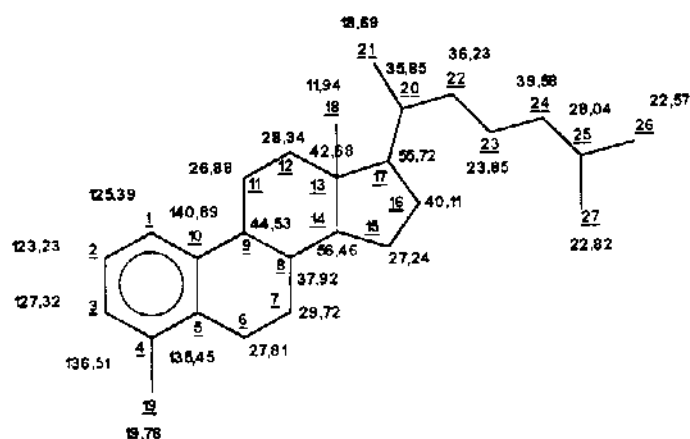
48



trialquil benzeno

49

Obteve-se a seguinte atribuição de carbonos para o esteroide monoaromático no anel A, após análise dos ESPECTROS 49 e 50:

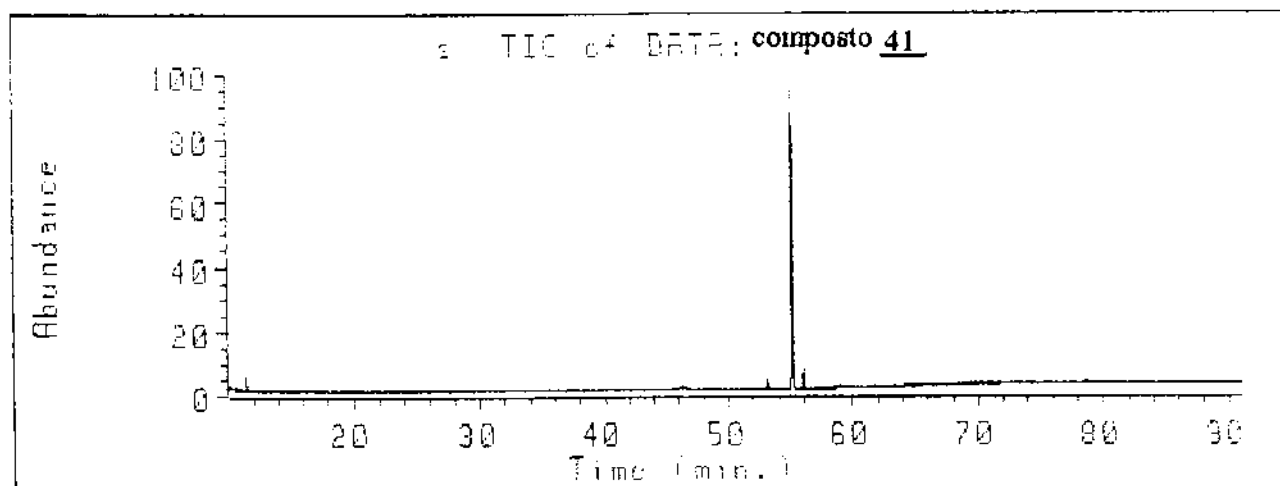


colestano MA no anel A

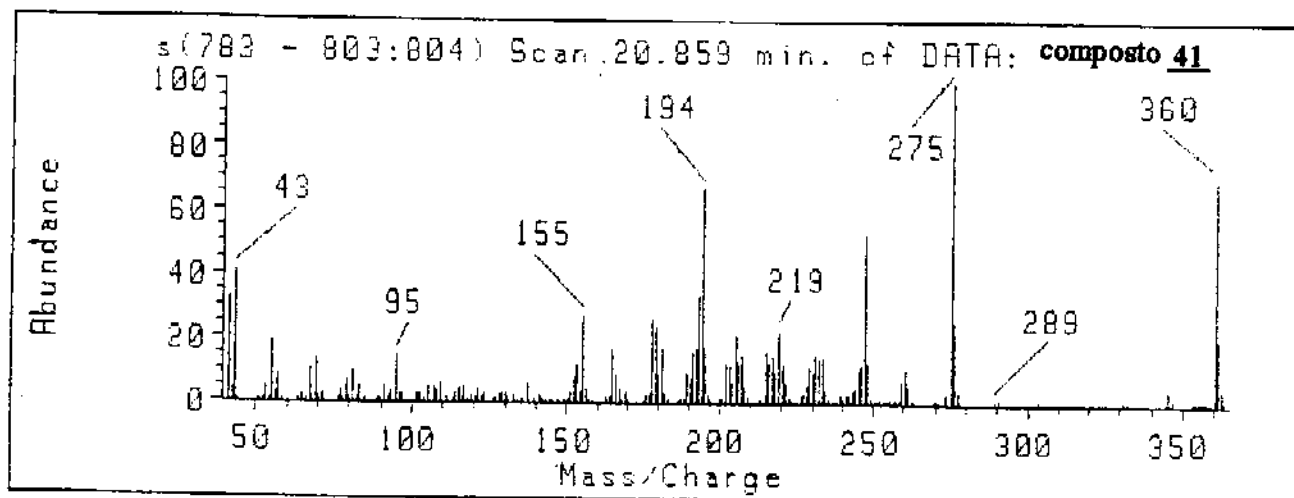
44

O composto de  $R_f = 0,814$ , analisado em GC/MS ( CROMATOGRAMA 73, ESPECTRO 51) de peso molecular  $M^+ 360$ , nos sugeriu a estrutura 41

CROMATOGRAMA 73: Injeção do colesterol diaromático nos anéis A e B em GC/MS.



ESPECTRO 51: Espectro de massas do colesterol diaromático nos anéis A e B.



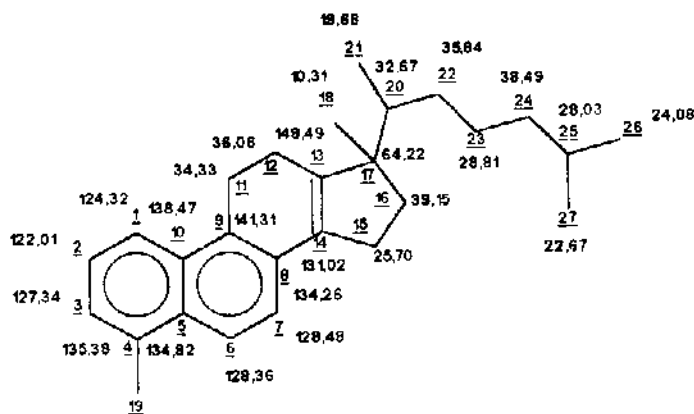
O composto **41**, mostrou no espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( ESPECTRO 52, ANEXO 7) uma relação entre prótons aromáticos: alifáticos de 1: 8 ( 1: 7 teórico).

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( ESPECTROS 53 e 54, ANEXO 7) apresentou sete carbonos  $\text{sp}^2$  não ligados à hidrogênio, cinco carbonos  $\text{sp}^2$  ligados à hidrogênio, dois carbonos  $\text{sp}^3$  CH, cinco carbonos de grupo metila e sete carbonos  $\text{sp}^3$   $\text{CH}_2$ , totalizando em vinte e sete carbonos, indicando que a estrutura mais adequada é a **41**. Nesta estrutura não conseguimos posicionar a metila sobre o anel A e por analogia ao composto **44** sugerimos esta se posicionar no carbono 1 ou 4 da molécula ( anel A).

Os compostos **44** e **41** são importantes pois o **44** principalmente já foi encontrado em óleos e o **41** é um forte candidato a biomarcador. Foram também feitos estudos sobre o composto **41** na referência [ 57].

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos dois compostos **44** e **41** nunca tinham sido publicados anteriormente. Por este motivo o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  foi discutido e a seguir vamos analisar os carbonos do composto **41**. A análise do espectro totalmente acoplado com a inversão ( DEPT) em dois ângulos (  $90^\circ$  e  $180^\circ$ ), bem como a utilização dos modelos

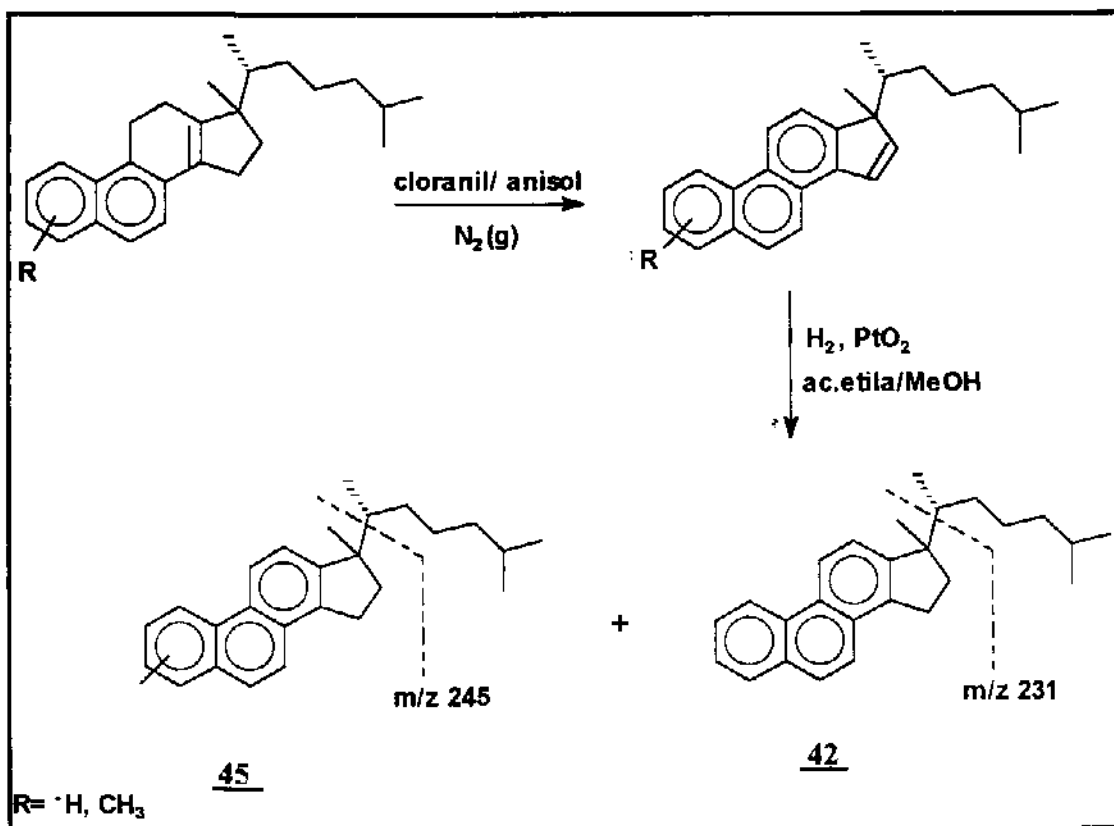
**46** [ 54], **47**, **48** [ 55] e **49** [ 56] nos permitiram atribuir os carbonos, ficando dúvidas em alguns CH<sub>2</sub> ( \*) e a metila C-19 foi considerada estar sobre o C-4.



## 41

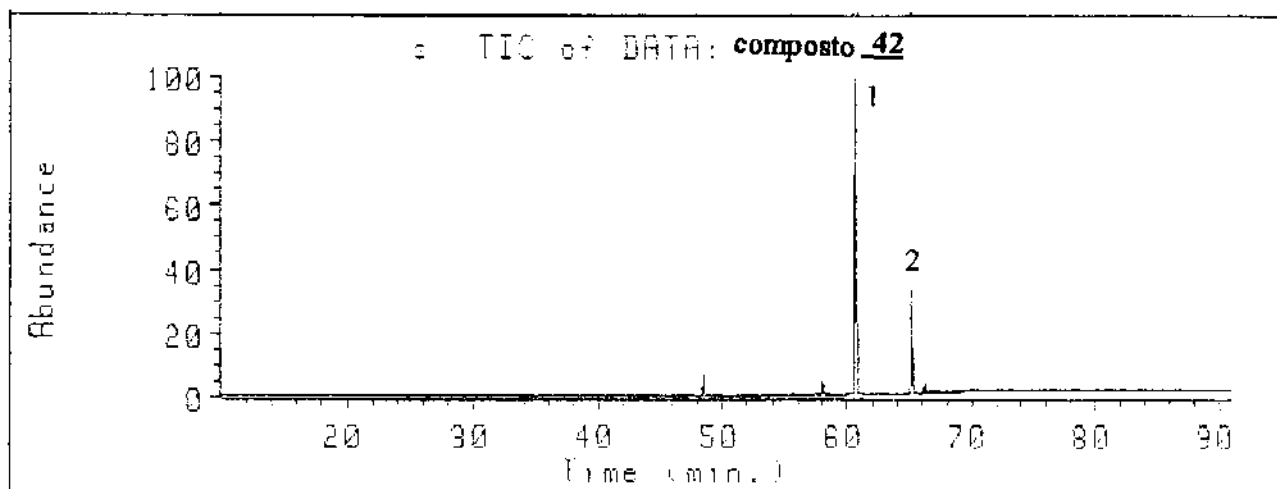
Para prosseguir com a preparação do composto **42**, reagiu-se a mistura da reação anterior com cloranil/ anisol/ tolueno para aromatização total ( ESQUEMA 18). Após purificação em coluna cromatográfica, utilizou-se o GC/MS para selecionar a fração mais rica em compostos triaromatizados e a seguir procedeu-se a hidrogenação catalítica. A fração hidrogenada foi purificada várias vezes em fase reversa utilizando-se como solvente acetonitrila: benzeno ( 30%) e obteve-se duas frações, uma mais rica em um esteroide triaromático ( 3'- metil, 3'- isoctil- 1, 2- ciclopenteno fenantreno **42** ( 4,1 mg) e outra rica em 3'- metil, 3'-isoctil -1, 2- ciclopenteno- 4- metil fenantreno **45** ( 7,3 mg).

ESQUEMA 18: Aromatização total do colesterol diaromático.

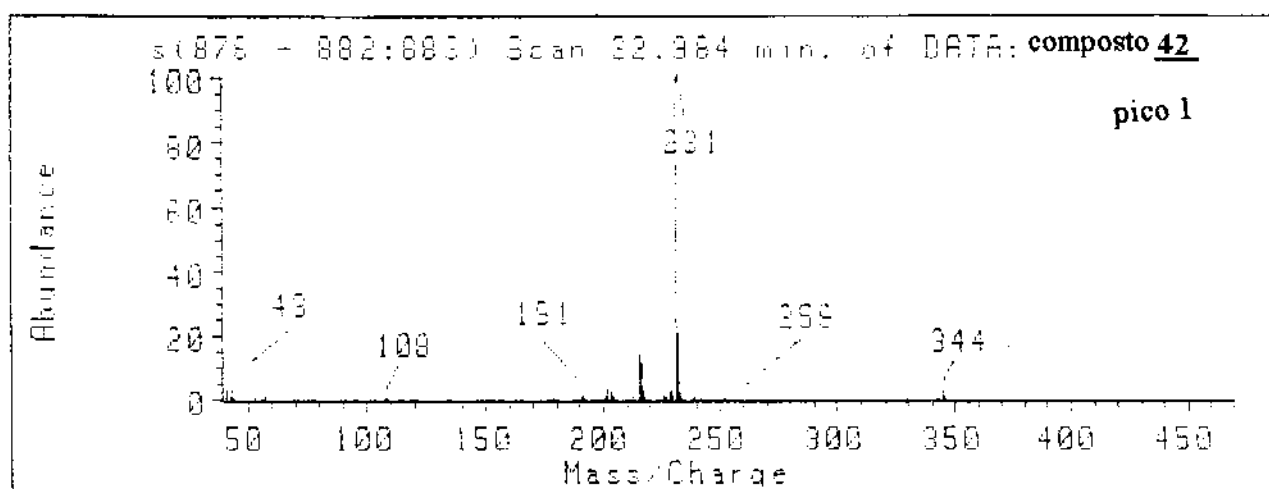


A fração rica no composto 42 apresentou um cromatograma em GC/MS (CROMATOGRAMA 74) com dois picos. O pico 1 de ion molecular  $M^-$  344 daltons e pico base característico em m/z 231 e o pico 2 de ion molecular  $M^+$  358 daltons com ion base característico em m/z 245.

CROMATOGRAMA 74: Injeção do colesterol triaromático em GC/MS.

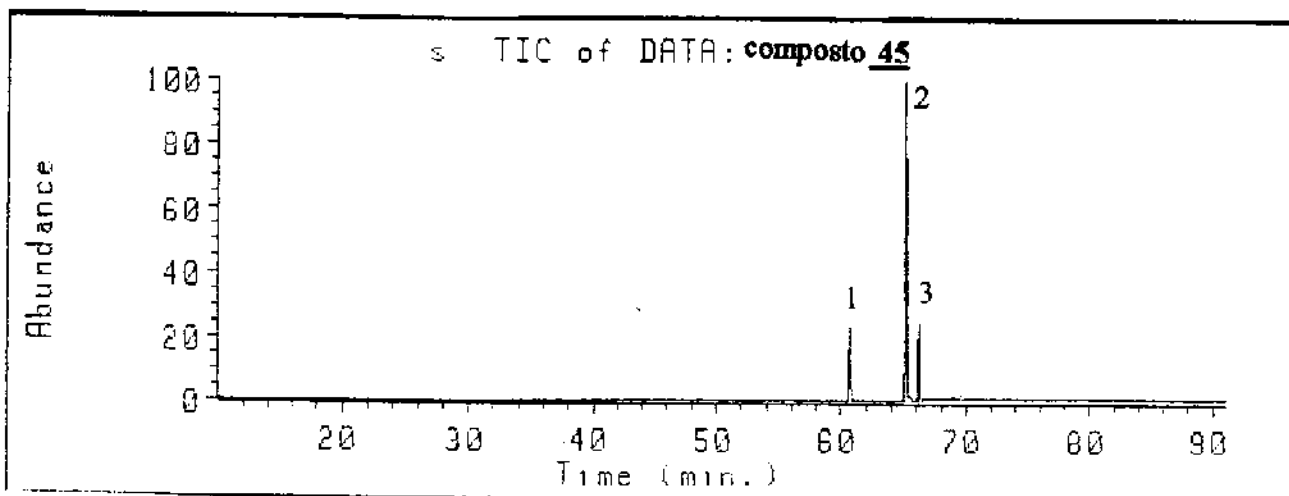


ESPECTRO 55: Espectro de massas do colesterol triaromático.

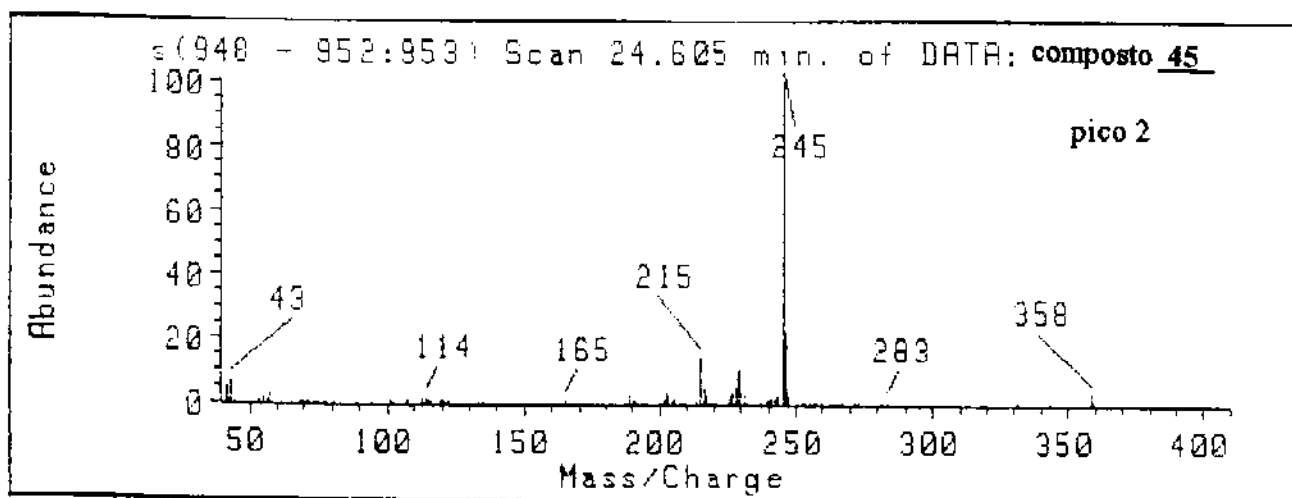


A fração rica no composto 45 ( CROMATOGRAMA 75) apresentou os mesmos picos 1 e 2 vistos no CROMATOGRAMA 74 e um segundo isômero do composto 45. Estes espectros são idênticos aos da literatura [ 8], e como estas frações não se apresentaram puras não foram obtidos outros dados espectrais.

CROMATOGRAMA 75: Injeção do metil colesterol triaromático GC/MS.



ESPECTRO 56: Espectro de massas do metil colesterol triaromático.



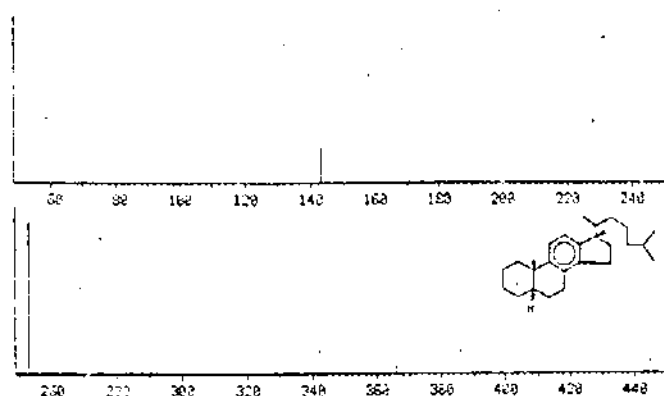
O composto **45** foi coinjetado com uma amostra de óleo ( Al-B) e houve um aumento relativo deste no CROMATOGRAMA 36, comprovando assim a presença de colesterolis triaromáticos em óleos.



## 11.2- Preparação de padrões ergosteróis monoaromáticos

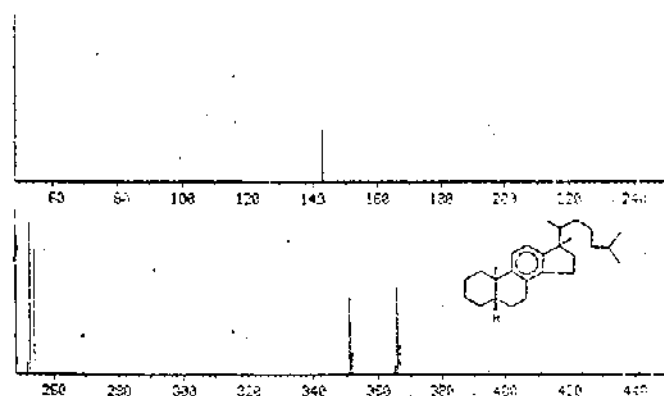
O esteroi monoaromático **51** bastante analisado na literatura [ 4, 16, 17], apresenta um espectro de massas com ion molecular intenso, ion característico  $M^+ - 15$  e pico e pico base em  $m/z$  253. Na literatura são mostrados os espectros de massas de alguns esteróis monoaromáticos no anel C [ 8]. Observa-se que há uma variação da intensidade relativa dos picos característicos ( picos referentes ao peso molecular  $M^+$  e  $M^+ - 15$ ) conforme a estereoquímica da molécula ( ESPECTROS 57 e 58).

ESPECTRO 57: Espectro de massas do  $17\beta(\text{CH}_3)$ - 8, 11, 13 colestatrieno.



359- Esterol monoaromático ( anel C)- C27  
PM 366 C<sub>27</sub>H<sub>42</sub> Pico base:  $m/z$  253 70 eV GC/MS  
Sedimentos, óleo cru.

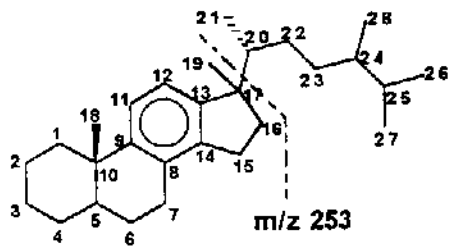
ESPECTRO 58: Espectro de massas do  $17\alpha(\text{CH}_3)$ - 8, 11, 13 colestatrieno.



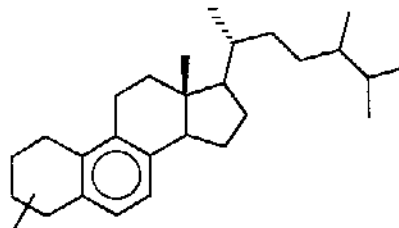
361- Esterol monoaromático ( anel C)- C27  
PM 366 C<sub>27</sub>H<sub>42</sub> Pico base:  $m/z$  253 70 eV GC/MS  
Óleo cru, rochas geradoras.

Por uma curiosidade, decidiu-se obter o composto monoaromático no anel B **54** e analisar seu espectro de massas para ver a diferença entre **51** e **54**. Assim foi montada a rota de síntese do composto **54** que não havia sido preparado anteriormente.

A preparação partiu-se do ergosterol **2b** (ESQUEMA 18).

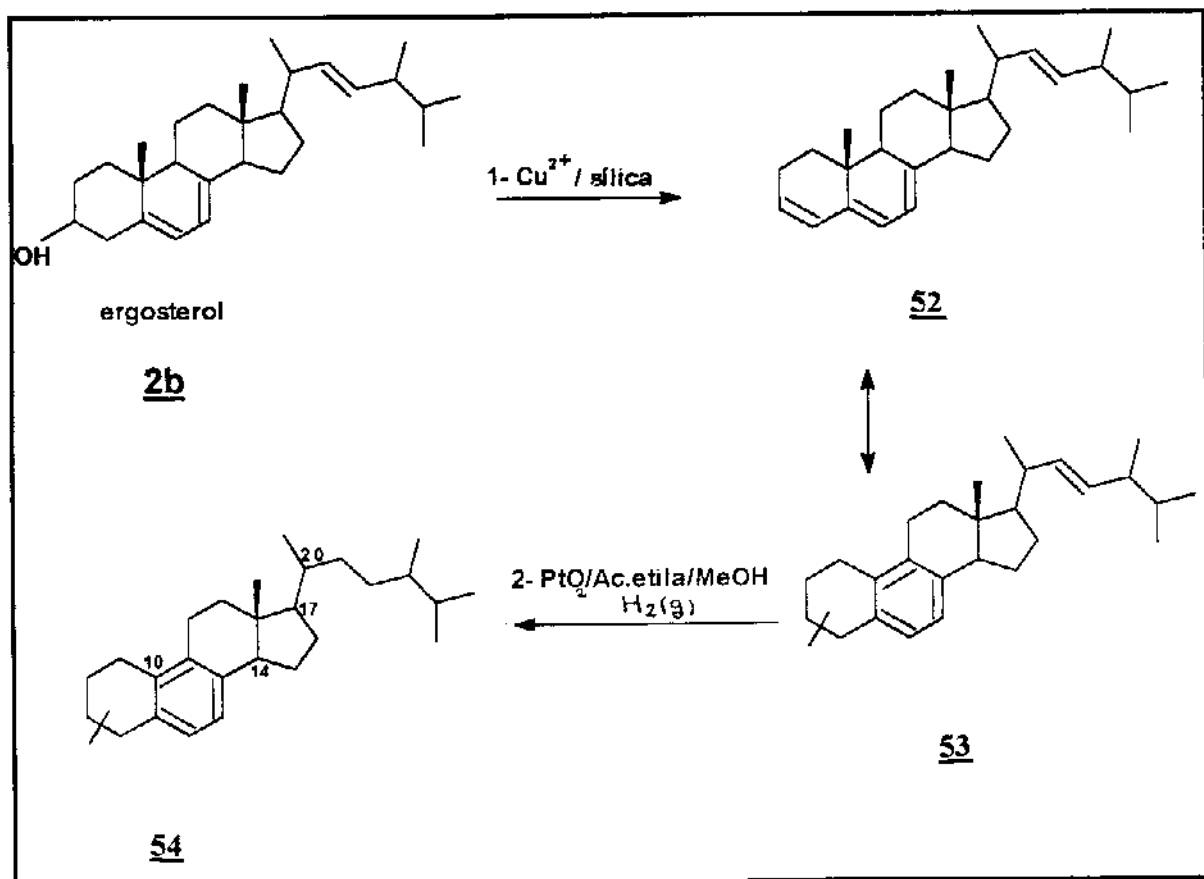


**51**



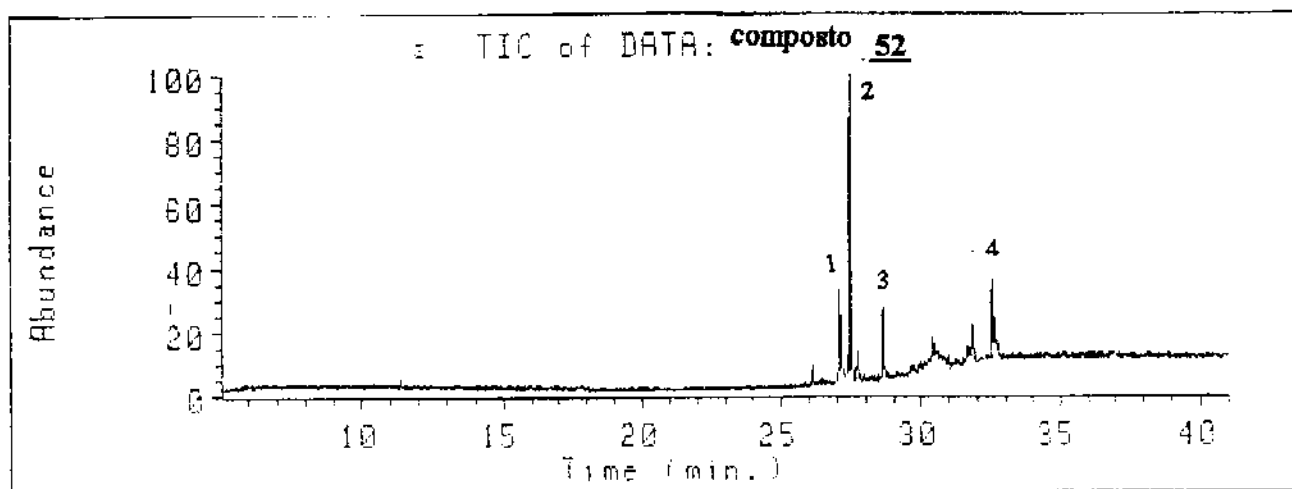
**54**

ESQUEMA 19: Preparação de padrões ergosteróis monoaromáticos.

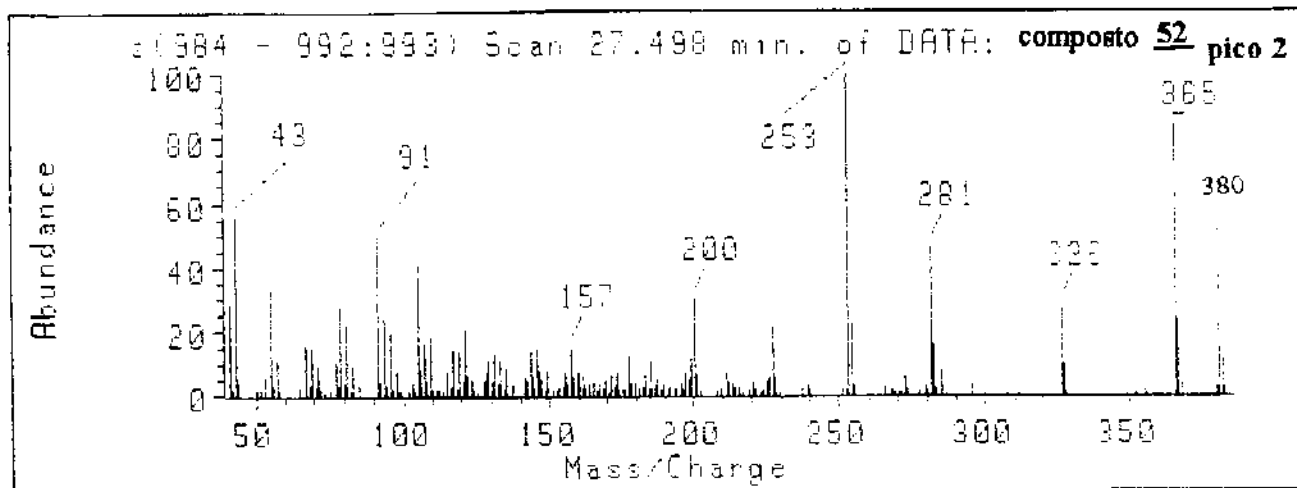


A desidratação produziu uma mistura complexa de compostos que foi eluída através de uma coluna utilizando-se o tolueno como eluente, obtendo-se F1 e F2. Em F1 encontrou-se principalmente o composto **52** ( CROMATOGRAMA 76, ESPECTRO 59) e em F2 uma mistura de compostos de mesmo peso molecular, estando entre eles o composto **53** ( CROMATOGRAMA 77, ESPECTRO 60) Com a posterior redução de F2 obteve-se o composto **54**, cuja análise em GC/MS utilizando o mesmo programa para análise do composto **51** apresentou um índices de Kovat muito próximos dos valores encontrados para os compostos do tipo **51**. ( CROMATOGRAMA 78, ESPECTRO 61, TABELA 33).

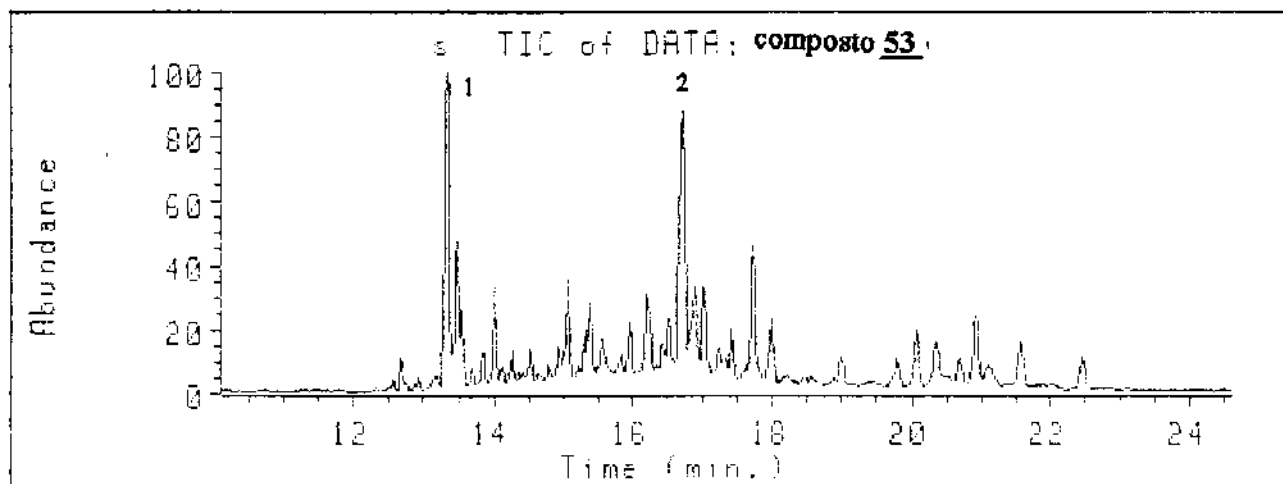
CROMATOGRAMA 76: Injeção do 3, 5, 7 ergostatrieno 52 em GC/MS.



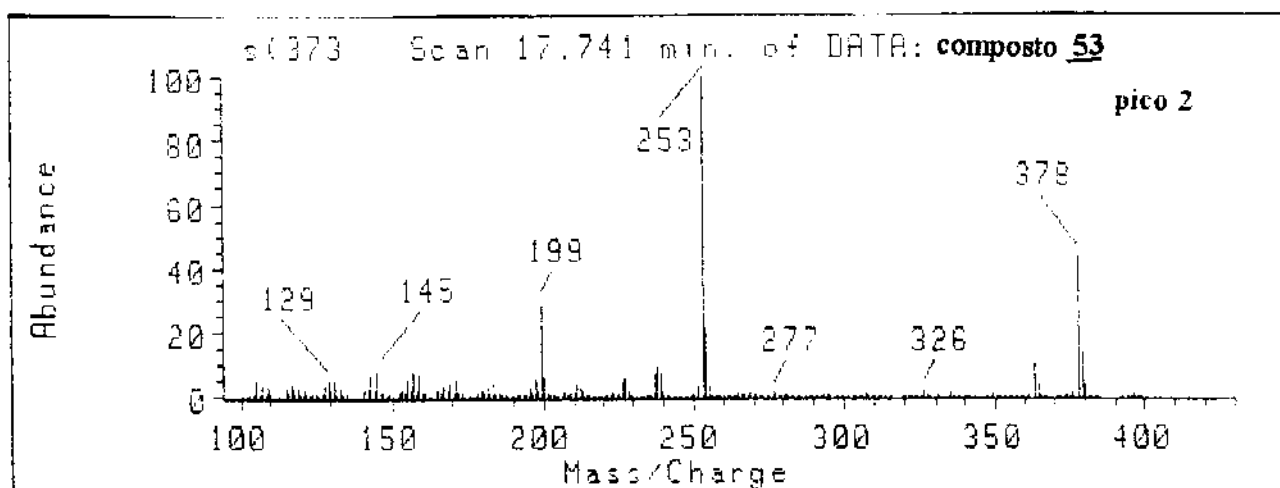
ESPECTRO 59: Espectro de massas do 3, 5, 7 ergostatrieno.



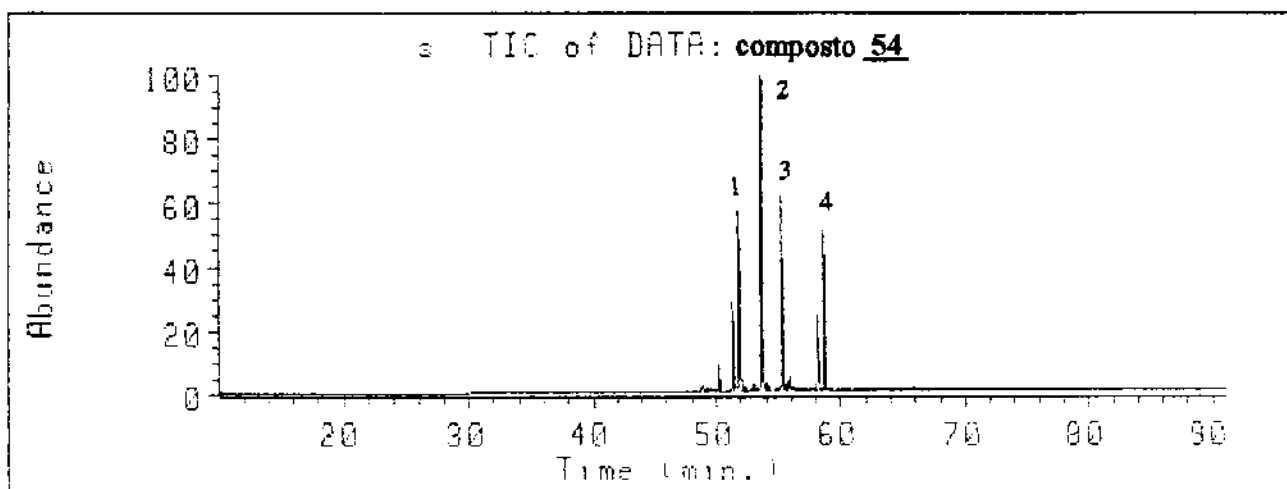
CROMATOGRAMA 77: Injeção do 5, 7, 9, 22 ergostatetraeno **53** em GC/MS.



ESPECTRO 60: Espectro de massas do 5, 7, 9, 22 ergostatetraeno.



CROMATOGRAMA 78: Injeção do 5, 7, 9 ergostatrieno 54 em GC/MS.



ESPECTRO 61: Espectro de massas do 5, 7, 9 ergostatrieno.

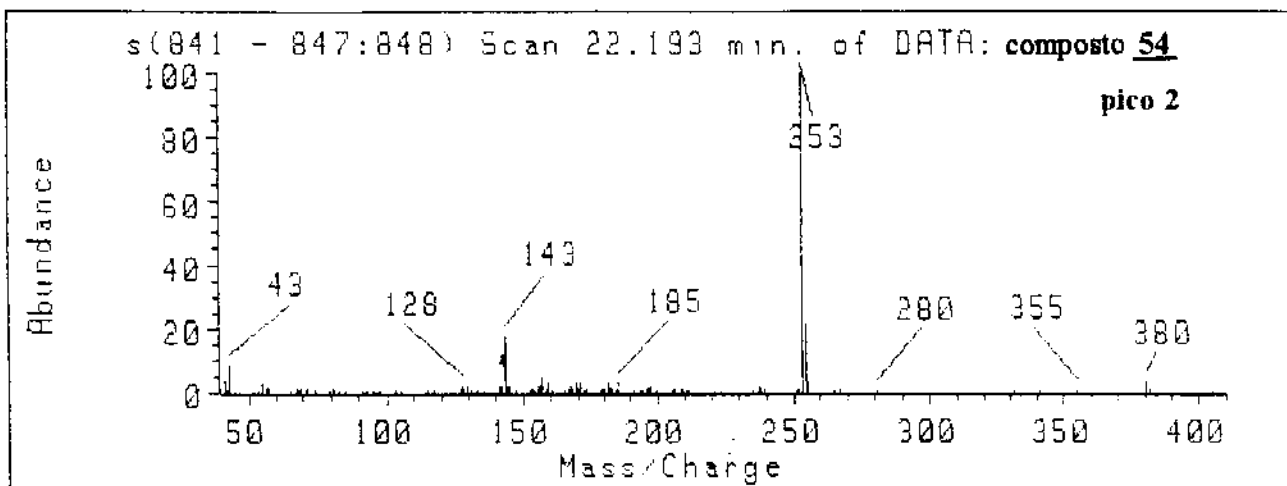


TABELA 33: Índices de Kovat dos ergosteróis monoaromáticos.

| Pico | Índice de Kovat | Fórmula Molecular               | Peso Molecular |
|------|-----------------|---------------------------------|----------------|
| 1    | 2728,77         | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 2    | 2772,10         | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 3    | 2810,08         | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |
| 4    | 2897,37         | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 380            |

A análise deste produto tornou possível a constatação de que estes compostos eluem na mesma faixa de retenção de compostos monoaromáticos em óleos. Sugerimos, portanto, que existe a possibilidade destes esteranos monoaromáticos no anel B estarem também presentes em petróleos e os espectros de massas são idênticos aos já publicados [ 8].

### 11.3- PARTE EXPERIMENTAL.

#### Preparação de biomarcadores derivados de esteranos.

##### 11.3.1- Preparação de 3'-metil- 3'- isocetil- 1,2-ciclopenteno fenantreno

42 e de 3'-metil- 3'- isocetil- 1,2-ciclopenteno- 4-metil fenantreno 45.

A) Preparação da sílica impregnada com CuSO<sub>4</sub> ( II) [ 51].

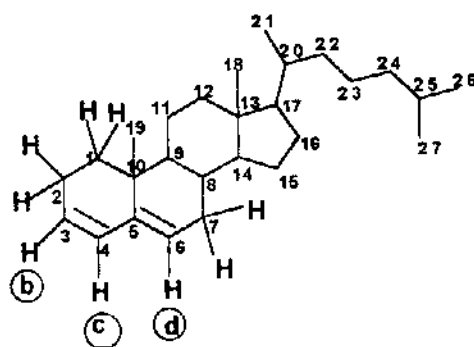
Ativou-se a 400°C, silicagel ( 230- 400 mesh). Misturou-se a silicagel com CuSO<sub>4</sub> aquoso e removeu-se o solvente mediante pressão reduzida e aquecimento ( 200°C). Proporção de reagentes utilizados: 7,5g de CuSO<sub>4</sub>/ 30g de silicagel.

## B) Desidratação do colesterol 2a.

Aqueceu-se 2,0g do colesterol com 4,7g do catalisador Si/ Cu<sup>2+</sup> mediante refluxo em 10mL de tolueno, com agitação magnética durante 5h. Monitorou-se o decorrer da reação através de cromatografia em camada delgada ( TLC) utilizando-se como solvente eluente hexano/ tolueno 1:1. Rendimento obtido: 1,5g ( 79 %).

Obteve-se: Rf do colesterol= 0,028

Rf do colestadieno= 0,913



### 40

IR: 3444,9 cm<sup>-1</sup> (  $\nu$  O-H) ( água)

1652,6 cm<sup>-1</sup> (  $\nu$  HC=CH)

3017,0 cm<sup>-1</sup> (  $\nu$  H-CHCH)

1374,6 cm<sup>-1</sup> (  $\delta$  CH<sub>3</sub> gem.)

843,3 cm<sup>-1</sup> (  $\delta$  C=C-H)

( ESPECTROS 42 e 43, ANEXO 5).

RMN <sup>13</sup>C  $\Rightarrow$  quatro picos principais entre 123 e 129 ppm, região de carbonos olefinicos.

( ESPECTRO 44, ANEXO 5).



TABELA 34: Deslocamentos dos carbonos da molécula de colestadieno **40**.

| Carbono | Colestadieno | Tipo            |
|---------|--------------|-----------------|
| 1       | 33,82        | CH <sub>2</sub> |
| 2       | 23,06        | CH <sub>2</sub> |
| 3       | 129,20       | CH              |
| -4      | 125,14       | CH              |
| -5      | 141,66       | #C              |
| 6       | 123,31       | CH              |
| 7       | 31,83        | CH <sub>2</sub> |
| 8       | 31,80        | CH              |
| 9       | 48,47        | CH              |
| 10      | 35,22        | #C              |
| 11      | 20,99        | CH <sub>2</sub> |
| 12      | 28,27        | CH <sub>2</sub> |
| 13      | 42,52        | #C              |
| 14      | 57,04        | CH              |
| 15      | 24,20        | CH <sub>2</sub> |
| 16      | 39,88        | CH <sub>2</sub> |
| 17      | 56,26        | CH              |
| 18      | 11,98        | CH <sub>3</sub> |
| 19      | 18,72        | CH <sub>3</sub> |
| 20      | 35,85        | CH              |
| 21      | 18,78        | CH <sub>3</sub> |
| 22      | 36,24        | CH <sub>2</sub> |
| 23      | 23,86        | CH <sub>2</sub> |
| 24      | 39,57        | CH <sub>2</sub> |
| 25      | 28,03        | CH              |
| 26      | 22,57        | CH <sub>3</sub> |
| 27      | 22,82        | CH <sub>3</sub> |

DEPT  $\Rightarrow$  - um carbono quaternário em 141,66 ppm correspondente ao C-5.

- presença de três carbonos olefinicos em 129,20 ppm ( C-3), 125,14 ppm ( C- 4) e 123,31 ppm ( C-6).

( ESPECTRO 45, ANEXO 5).

B) Desidrogenação do colestadieno **40** utilizando-se fenantrenoquinona/ anisol[ 50].

Preparou-se uma solução contendo 1,4g de colestadieno **40** e 5,3g de fenantrenoquinona em 70ml de anisol. Retirou-se o ar do sistema, substituindo-o por  $N_2(g)$ , protegeu-se o sistema da luz e manteve-se a mistura reacional sob refluxo e agitação magnética por 24h.

Eluiu-se a mistura reacional em uma coluna (  $\theta_{int.} = 1,7$  cm) contendo 20g de alumina, utilizando-se como eluente benzeno/ hexano 1:1. Em seguida removeu-se o solvente e eluiu-se a mistura reacional em uma coluna (  $\theta_{int.} = 1,7$  cm) contendo 30g de sílica flash ( 240- 400 mesh), utilizando-se como eluente o benzeno. Removeu-se o solvente. Rendimento: 0,8g ( 60 %).

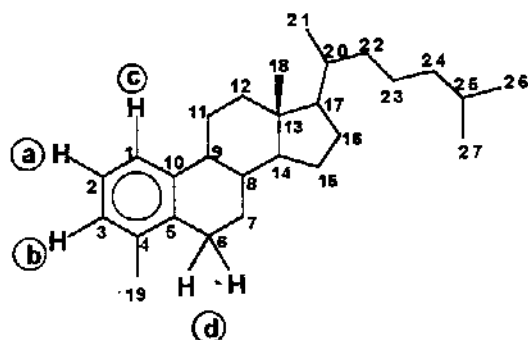
Como produto desta reação obteve-se uma mistura de compostos mono e diaromáticos. Através de cromatografia em camada delgada ( TLC), utilizando-se como eluente o hexano/ tolueno 1:1, observa-se a presença de duas manchas principais, correspondentes aos compostos monoaromáticos (  $R_f = 0,797$ ) e aos compostos diaromáticos (  $R_f = 0,814$ ).

Estes compostos foram purificados através de cromatografia em placa de fase reversa RP-8 ( 40- 63  $\mu m$ ) pré-packet ( Lobar Fertigsauale Grobe B ( 310-25)), utilizando-se como eluente acetonitrila/ benzeno 30% ( duas corridas seguidas).

IR: 1673,7 $cm^{-1}$  (  $\nu$  HC=CH)

1591,3 $cm^{-1}$  (  $\nu$  HC=CH)

( ESPECTRO 47, ANEXO 6).



#### 44

GC/ MS: pico base ( PB) 211

$M^+ 366$

( CROMATOGRAMA 72, ESPECTRO 46)

RMN  $^1\text{H} \Rightarrow$  três prótons aromáticos na região entre 6,9 à 7,3 ppm

- próton a: triplete em 7,02 ppm.
- próton b: dublete em 7,14 ppm.
- próton c: dublete em 6,94 ppm.

prótons alifáticos entre 0 e 4 ppm

( ESPECTRO 48, ANEXO 6).

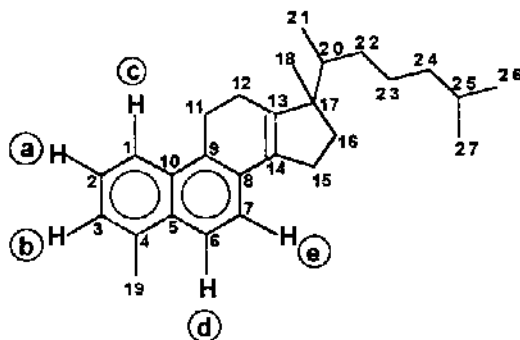
RMN  $^{13}\text{C} \Rightarrow$  seis átomos de carbono na região entre 120 e 142 ppm

( ESPECTRO 49, ANEXO 6).

TABELA 35: Deslocamentos dos carbonos da molécula de colesterol monoaromático.

| Carbono | colesterol MA | Tipo            |
|---------|---------------|-----------------|
| 1       | 125,39        | CH              |
| 2       | 123,23        | CH              |
| 3       | 127,32        | CH              |
| 4       | 136,51        | #C              |
| 5       | 135,45        | #C              |
| 6       | 27,81         | CH <sub>2</sub> |
| 7       | 29,72         | CH <sub>2</sub> |
| 8       | 37,92         | CH              |
| 9       | 44,53         | CH              |
| 10      | 140,89        | #C              |
| 11      | 26,88         | CH <sub>2</sub> |
| 12      | 28,34         | CH <sub>2</sub> |
| 13      | 42,68         | #C              |
| 14      | 56,46         | CH              |
| 15      | 27,24         | CH <sub>2</sub> |
| 16      | 40,11         | CH <sub>2</sub> |
| 17      | 55,72         | CH              |
| 18      | 11,94         | CH <sub>3</sub> |
| 19      | 19,78         | CH <sub>3</sub> |
| 20      | 35,85         | CH              |
| 21      | 18,69         | CH <sub>3</sub> |
| 22      | 36,23         | CH <sub>2</sub> |
| 23      | 23,85         | CH <sub>2</sub> |
| 24      | 39,58         | CH <sub>2</sub> |
| 25      | 28,04         | CH              |
| 26      | 22,57         | CH <sub>3</sub> |
| 27      | 22,82         | CH <sub>3</sub> |

DEPT  $\Rightarrow$  três carbonos quaternários em 135,45 ppm, 136,51 ppm e 140,89 ppm, correspondentes aos carbonos 5, 4 e 10 respectivamente, três -CH aromáticos correspondentes aos carbonos 1, 2 e 3 da molécula.  
( ESPECTRO 50, ANEXO 6).



#### 41

GC/MS: PB 275

$M^+$  360

( CROMATOGRAMA 73, ESPECTRO 51)

RMN  $^1\text{H} \Rightarrow$  prótons na região entre 7,0 e 7,7 ppm

- próton b: dublete em  $\sim$ 7,03 ppm.
- prótons c e a: encobertos pelo pico do solvente (  $\text{CDCl}_3$ ), esperava-se um dublete em 7,17 ppm e um triplete em 7,19 ppm respectivamente.
- próton e: corresponde a um dublete em  $\sim$ 7,6 ppm.
- próton d: corresponde a um dublete em  $\sim$ 7,59 ppm.

( ESPECTRO 52, ANEXO 6).

RMN  $^{13}\text{C} \Rightarrow$  doze carbonos aromáticos entre 120 e 150 ppm referente aos carbonos 1-9, 13 e 14.

( ESPECTRO 53, ANEXO 6).

TABELA 36: Deslocamentos dos carbonos da molécula de colesterol diaromático.

| Carbono | colesterol diaromático | Tipo            |
|---------|------------------------|-----------------|
| 1       | 124,32                 | CH              |
| 2       | 122,01                 | CH              |
| 3       | 127,34                 | CH              |
| 4       | 135,38                 | #C              |
| 5       | 134,82                 | #C              |
| 6       | 128,36                 | CH              |
| 7       | 128,47                 | CH              |
| 8       | 134,26                 | #C              |
| 9       | 141,31                 | #C              |
| 10      | 138,47                 | #C              |
| 11      | 34,33                  | CH <sub>2</sub> |
| 12      | 36,06                  | CH <sub>2</sub> |
| 13      | 148,49                 | #C              |
| 14      | 131,02                 | #C              |
| 15      | 25,70                  | CH <sub>2</sub> |
| 16      | 39,15                  | CH <sub>2</sub> |
| 17      | 64,22                  | #C              |
| 18      | 10,31                  | CH <sub>3</sub> |
| 19      | 22,67                  | CH <sub>3</sub> |
| 20      | 32,67                  | CH              |
| 21      | 19,68                  | CH <sub>3</sub> |
| 22      | 35,84                  | CH <sub>2</sub> |
| 23      | 28,81                  | CH <sub>2</sub> |
| 24      | 38,49                  | CH <sub>2</sub> |
| 25      | 28,03                  | CH              |
| 26      | 24,08                  | CH <sub>3</sub> |
| 27      | 22,67                  | CH <sub>3</sub> |

DEPT  $\Rightarrow$  sete carbonos quaternários entre 130 e 150 ppm, correspondentes aos carbonos 4, 5, 8, 9, 10, 13 e 14 da molécula de colestano diaromático, cinco -CH aromáticos entre 120 e 130 ppm correspondentes aos carbonos 1, 2, 3, 6 e 7 desta molécula e presença de um carbono quaternário em  $\sim$  64,0 ppm, confirmando a migração da metila de C-13 para C-17, o que o torna quaternário ( ESPECTRO 54, ANEXO 6).

C) Desidrogenação da mistura de esteróis diaromáticos obtida na etapa anterior com cloranil/ anisol [ 50].

Preparou-se uma solução contendo 605mg da mistura de diaromáticos em 35ml de anisol e adicionou-se a esta, 2,0g de cloranil. Substituiu-se o ar do sistema por  $N_2$  ( g) e protegeu-se a mistura reacional da luz. Manteve-se sob refluxo e agitação magnética por 20h.

Após a remoção do solvente, extraiu-se o produto várias vezes com éter de petróleo quente e após concentrarmos o produto, eluiu-se a mistura obtida em uma coluna (  $\theta_{int}$ . = 1,7 cm) contendo 13,5g de alumina, utilizando-se como eluente éter de petróleo/ benzeno 1:1. Removeu-se novamente o solvente e eluiu-se o produto obtido em outra coluna (  $\theta_{int}$ . = 1,7 cm) contendo 19g de silicagel ( 70- 230 mesh), utilizando-se como eluente o hexano. Removeu-se o solvente.

Obteve-se com esta reação uma mistura de produtos diaromáticos e triaromáticos ( com uma insaturação a mais no anel D) derivados do esterano.

Este produto foi purificado através de cromatografia em camada espessa ( Preparativa) utilizando-se sílica GF 254 e como solvente eluente o benzeno. Separou-se, assim o produto diaromático ( que não reagiu), do produto triaromático ( com uma insaturação adicional entre os carbonos C-15 e C-16) obtido. Rendimento: 59mg ( 10 %).

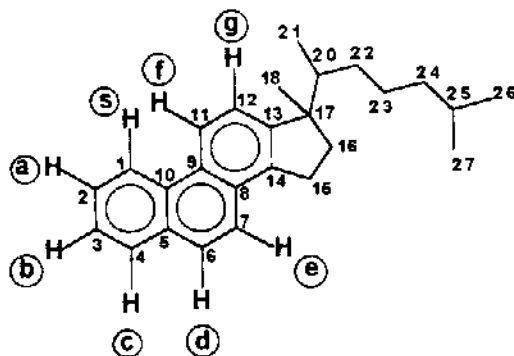
D) Hidrogenação da mistura de esteróis triaromáticos obtida na etapa anterior.

Hidrogenou-se a mistura reacional ( 28mg), utilizando-se como catalisador PtO<sub>2</sub> em uma mistura de solventes acetato de etila/ metanol 5% por 3h utilizando-se um hidrogenador Parr. Rendimento: 12mg ( 42 %).

Purificou-se o produto bruto obtido utilizando-se a cromatografia em placa de fase reversa, a qual também foi utilizada na etapa anterior, utilizando-se como eluente acetonitrila/ benzeno 30% .

Obteve-se como produto final de síntese ( R<sub>f</sub>= 0,792), as seguintes massas.

- 3'-metil- 3'- isooctil-1,2 ciclopenteno fenantreno 42: 4,1 mg
- 3'-metil- 3'- isooctil-1,2 ciclopenteno- 4 metil fenantreno 45: 7,3 mg



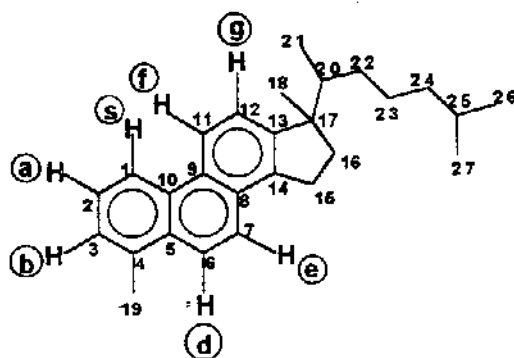
42

GC/MS: PB 231

M<sup>+</sup> 344 daltons

( CROMATOGRAMA 74, ESPECTRO 55)





45

GC/MS: PB 245

M<sup>+</sup> 358 daltons

( CROMATOGRAMA 75, ESPECTRO 56)

### 11.1.2- Preparação do 5, 7, 9 ergostatrieno 54 à partir do ergosterol.

#### A) Desidratação do ergosterol 2b [ 50].

Preparou-se uma solução contendo 2,0g de ergosterol em 70 ml de tolueno e adicionou-se 5,1g do catalisador CuSO<sub>4</sub>/ SiO<sub>2</sub>. Manteve-se a mistura reacional sob refluxo e agitação magnética por 20h.

Eluiu-se o produto obtido por um a coluna (  $\theta_{int} = 1,7\text{cm}$ ) contendo 31g de sílica ( 70- 230 mesh), utilizando-se como eluente o próprio tolueno. Foram separadas duas frações, sendo que estas foram injetadas no GC/MS.

Obteve-se como produto em F1 o trieno do ergosterol ( CROMATOGRAMA 76, ESPECTRO 59).

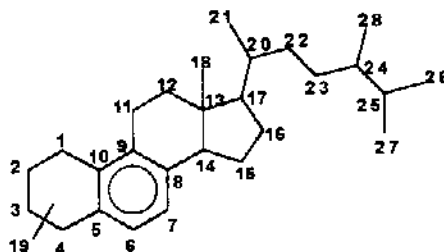
Obteve-se como produto em F2, o esteroi monoaromático no anel B derivado do ergostano ( CROMATOGRAMA 77, ESPECTRO 60).

B) Hidrogenação da mistura de esteróis monoaromáticos obtida na etapa anterior.

Hidrogenou-se 11mg da fração F2 utilizando-se como catalisador o PtO<sub>2</sub> em uma mistura de solventes acetato de etila/ metanol 5%, durante 5h. Rendimento: 3mg ( 27 %).

Obteve-se como produto desta etapa da síntese, uma mistura de estereoisômeros de esteróis monoaromáticos no anel B, que não foi possível purificar através de cromatografia de fase reversa. Não foi possível portanto a obtenção de dados de RMN da mistura.

A injeção em GC/MS deste produto mostra a presença de vários picos entre 51,791 min e 51,713 min que correspondem a estereoisômeros de esteróis monoaromáticos no anel B, com PB 253 e M 380 daltons ( CROMATOGRAMA 78, ESPECTRO 61), R<sub>f</sub>= 0,878.



54

IR: 1654,0 cm<sup>-1</sup>, 1602,3 cm<sup>-1</sup> ( ν HC=CH).  
( ESPECTRO 62, ANEXO 7).

## 12- CONCLUSÕES SOBRE AS SÍNTESES DE BIOMARCADORES.

Os métodos de síntese utilizados produzem uma mistura de compostos, por serem métodos suaves de aromatização. Com todas as dificuldades, foram sintetizados dois biomarcadores mono 44 e diaromatizados 41. Em seguida obteve-se uma mistura de biomarcadores triaromatizados 42 e 45 os quais foram identificados nas amostras.

A síntese do composto 54 ( ESQUEMA 18) mostrou que os esteranos monoaromáticos no anel B possuem mesmo espectro de massas e tempo de retenção na mesma faixa ( 50- 60 min) dos compostos monoaromáticos no anel C 51, indicando que possam estes estarem presentes também em óleos. Para esclarecer esta dúvida é importante sintetizar o composto 51 e analisá-lo em GC/MS.

### 13- CONCLUSÕES GERAIS.

Nas análises das frações neutras de dois óleos marinho- evaporíticos, um óleo lacustre salino e um extrato orgânico de rocha geradora Al-D pertencentes a Bacia Sergipe-Alagoas, foram encontradas novas classes de compostos, ainda não estudadas nestes óleos: A classe dos Sesquiterpanos bicíclicos, que indica ambiente deposicional através do predomínio de determinados componentes no cromatograma; A classe dos alquil esteranos, que indica ambiente deposicional marinho; A classe dos esteróis aromatizados, que indica ambiente deposicional marinho e grau de maturação conforme o predomínio de monoaromáticos ou triaromáticos.

Foram sintetizados os seguintes biomarcadores derivados do colesterol: colesterol monoaromático no anel A, colesterol diaromático nos anéis A e B, colesterol triaromático e metil colesterol triaromático. Estes biomarcadores puderam ser identificados em amostras de óleos. Foram sintetizados também, ergosteróis monoaromáticos no anel B, os quais podem também estar presentes em óleos.

Nas análises das frações ácidas de dois óleos marinho- evaporíticos e um óleo lacustre salino, que é um estudo novo nestes óleos, foram encontradas diversas classes de compostos similares a classes encontradas na fração neutra, e que portanto fornecem importantes informações sobre o ambiente deposicional, maturação e biodegradação dos petróleos, assim como podem confirmar parâmetros obtidos através do estudo da fração neutra, se constituindo, conjuntamente, em uma análise mais completa da composição de cada óleo.

Utilizou-se dois padrões sintéticos de 3- carboxi  $5\alpha(H)$  e  $5\beta(H)$  colestano para a identificação dos ácidos carboxi esteranos presentes em óleos. Embora os tempo de retenção sejam idênticos, quando comparados padrões e óleos, seus espectros de massas revelaram abundâncias diferentes, o que nos leva a sugerir que em óleos esteja presente o composto cujo grupo carboxila está na posição 4 ou 2 do colestano.

## 14- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- (1) Tissot, B.P. and Welte, D.H.; "Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration"; Springer- Verlag Berlin Heidelberg; New York; (1978).
- (2) "Geoquímica do petróleo"; Centro de pesquisas e desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES); Divisão de exploração- setor de geoquímica- PETROBRÁS.
- (3) Jobson, A.M.; Cook, F. D.; Westlake, D.S.; " Interaction of aerobic and anaerobic bacteria in petroleum biodegradation" - Chem. Geology; 24; 355- 365; (1979).
- (4) Peters, K.E; Moldowan, J.M.; " The biomarker guide- Interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments"; Prentice-Hall Inc.; New Jersey; (1993).
- (5) Volkman, J. K.; Alexander, R.; Kagi, R.I. and Woodhouse, G.W.; "Demethylated hopanes in crude oils and their application in petroleum geochemistry."; Geochim. Cosmochim. Acta; 47; 785- 794; (1983).
- (6) Peters, K.E and Moldowan, J.M.; " Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum."; Org. Geochem.; 17; 47- 61. (1991).
- (7) Mackenzie, A. S.; Patience, R. L. and Maxwell, J. R.; and Vandenbroucke M. ; " Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France- I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes."; Geochim. Cosmochim. Acta; 44; 1709- 1721; (1980).

- ( 8) Philp, R.P.; " Fossil fuel biomarkers- Application and spectra methods in geochemistry and geophysics. "; Elsevier, Oxford; ( 1985).
- ( 9) Mello, M.R. and Ganglianone, P.C.; Brassell, S.C. and Maxwell, J.R.; "Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils."; Marine and Petroleum Geology; 5; 205- 223; ( 1988).
- ( 10) Jorgensen, E.; Meyer, T. and Sydnes, L.K.; " Alkyl- substituted cis- bicyclo [3.3.0] octanes, potentially informative crude oils constituents. "- Org. Geochem.; 16; 1039- 1050; ( 1990).
- ( 11) Didyk, B.M.; Simoneit, B.R.T.; Brassell, S.C. and Eglinton, G.; " Organic Geochemical Indicators of Palaeoenvironmental Conditions of Sedimentation."; Nature; 272; 216- 222; ( 1978).
- ( 12) Rubinstein, I.; Sieskind, O. and Albrecht, P.; " Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation."; J. Chem. Soc., Perkin Trans. I; 1833-1836; ( 1975).
- ( 13) Seifert, W.K. and Moldowan, J.M.; " Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils."; Geochim. Cosmochim. Acta; 42; 77- 95; ( 1978).
- ( 14) Czochanska, A.D.; " Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand."; Org. Geochem.; 12; 123- 135; ( 1988).
- ( 15) Mackenzie, A.S.; Hoffmann, C.F. and Maxwell, J.R.; " Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France-III. Changes in aromatic steroids hydrocarbons."; Geochim. Cosmochim. Acta; 45; 1345- 1355; ( 1981).

- (16) Riolo, J.; Ludwig, B. and Albrecht, P., " Synthesis of ring C monoaromatic steroid hydrocarbons occurring in geological samples."; Tetrahedron Lett.; 26; 2697- 2700; (1985).
- (17) Moldowan, J.M. and Fago, F.J.; " Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. "- Geochim. Cosmochim. Acta; 50; 343- 35; (1986).
- (18) Seifert, W. K. and Moldowan, J. M.; " Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils."; Geochim. Cosmochim. Acta; 42; 77- 95; (1978).
- (19) Lin, L.H.; Michael, G.H.; Kovachev, G.; Zhu, H.; Philp, R.P. and Lewis, C.A.; " Biodegradation of far-sands bitumens from the Ardmore and Anadarko Basins."; Org. Geochem.; 14; 511- 523; (1989).
- (20) Barakat, A.O. and Yen, T.F.; "Distribution of pentacyclic triterpenoids in Green River oil shale kerogen."; Org. Geochem.; 15; (3); 299- 311; (1990).
- (21) Rullkötter, J. and Wendisch, D.; " Microbial alteration of 17  $\alpha$ (H)- hopane in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening."; Geochim. Cosmochim. Acta; 46; 1545- 1553; (1982).
- (22) Mello, M.R.; Telnaes, N.; Gangliano, P.C.; Chicarelli, M.I.; Brassell, S.C. and Maxwell, J.R.; " Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian Marginal Basins."; Org. Geochem.; 13; 31- 46; (1988).

- (23) Seifert, W. K.; Gallegos, E. J. and Teeter, R. M.; "Proof of structure of steroid carboxylic acids in a California petroleum by deuterium labeling, synthesis, and mass spectrometry."; J. Am. Chem. Soc.; 94: 16; 5880- 5887; ( 1972).
- (24) Seifert, W.K.; " Carboxylic acids in petroleum and sediments- Progress in the chemistry of organic natural products."; Forts. Chem. Org. Nat; 32; 2- 44; ( 1975).
- (25) Cyr, T.D. and Strausz, O.P.; "Bound carboxylic acids in the Alberta oil sands."; Org. Geochem.; 7; ( 2); 127- 140; ( 1984).
- (26) Jaffe, R.; Albrecht, P.; Oudin, J.L.; "Carboxylic acids as indicators of oil migration- I. Occurrence and geochemical significance of C- 22 diastereoisomers of the ( 17 $\beta$  (H), 21 $\beta$  (H) C<sub>30</sub> hopanoic acids in geological samples."; Org. Geochem.; 13; ( 1-3); 483- 488; ( 1988).
- (27) Ganglione, P.C.; Castro, E.K.; Filho, H.P.A.; Araújo, C.V.; Frota, E.S.T.; Chaves, H.A.F.; Castro, F.C.; Júnior, G.P.H; Silva, B.F.; "Caracterização das novas fronteiras petrolíferas da Bacia Sergipe- Alagoas"; ( 1991).
- (28) Trindade, L.A.F.; "Geochemical assessment of petroleum migration and mixing in the Potiguar and Sergipe- Alagoas basin, Brazil."; Dissertation of doctor of by Stanford University; ( 1992).
- (29) Ciola, R.; " Fundamentos da Cromatografia a Gás."; Edgar Blucher Ltda; 2º ed.; 177; ( 1985).
- (30) Peng, C.T.; "Retrieval of structure information from retention index"; J. of Chromatogr. A; 678; 189-200; ( 1994).



- (31) Azevedo, D.A.; Aquino Neto, F.R. and Simoneit, B.R.T.; Org. Mass Spectrom.; (1994); in press.
- (32) Alexander, R.; Tan Kagi, R.; Noble, R. and Volkman, K.; "Identification of some bicyclic alkanes in petroleum."; Org. Geochem.; 6; 63- 70; (1984).
- (33) Seifert, W.K. and Moldowan, J.M.; "Paleoreconstruction by biological markers."; Geochim. Cosmochim. Acta; 45; 783- 794; (1981).
- (34) Aquino Neto, F.R.; Restle, A.; Comnan, J.; Albrecht, P.; Ourisson, G.; "Novel tricyclic terpanes (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>) in sediments and petroleum."; Tetrahedron Lett.; 23; (19); 2027- 2030; (1982).
- (35) De Grande, S. M. B.; Aquino Neto, F. R.; Mello, M. R.; "Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums."; Org. Geochem.; 20; 7; 1039- 1047; (1993).
- (36) Cyr, T.D. and Strausz, O.P.; "The structures of tricyclic terpenoid carboxylic acids and their parent alkanes in the Alberta oil sands."; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 1028- 1030; (1983).
- (37) Fan Pu; Philp, R.P.; Zhenxi, L.; Xinke, Y. and Guangguo, Y.; "Biomarker distributions in crude oils and source rocks from different sedimentary environments."; Chem. Geology; 93; 61- 78; (1991).
- (38) Philp, R.P.; "Correlation of crude oils from the San Jorge Basin, Argentina."; Geochim. Cosmochim. Acta; 47; 267- 275; (1982).
- (39) Volkman, J. K.; Barret, S. M.; Dunstan, G. A. and Jeffrey, S. W.; "Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4- methyl sterols in a marine diatom."; Org. Geochem.; 20; 1; 7- 15; (1993).

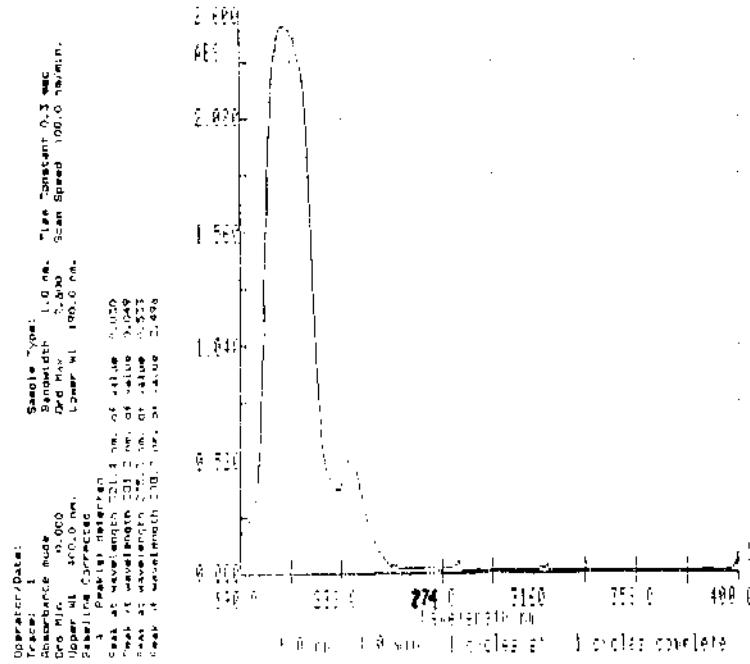
- (40) Dahl, J.; Moldowan, J. M.; Mc Caffrey, M. A. & Lipton, P. A.; "A new class of natural products revealed by 3 $\beta$ - alkyl steranes in petroleum."; Nature; **355**; 154-157; ( 1992).
- (41) Tokés, L.; Jones, G. and Djerassi, C.; " Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CLXI. Elucidation of the course of the characteristic ring D fragmentation of steroids."; J. Am. Chem. Soc.; **90**; 5465; ( 1968).
- (42) Ludwig, B.; Hussler, G.; Wehrung, P. and Albrecht, P.; "C<sub>26</sub>- C<sub>29</sub> triaromatic steroid derivatives."; Tetrahedron. Lett.; **22**; ( 34); 3313- 3316; ( 1981).
- (43) Shaeffe, J.; Ludwig, B.; Albrecht, P. and Ourisson, G.; "Aromatic hydrocarbons from geological sources, VI. New aromatic steroid derivatives in sediments and crude oils"; Tetrahedron Lett.; **43**; 4163- 4166; ( 1978).
- (44) 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).
- (45) Seifert, W.K.; Teeter, R.M.; " Identification of polycyclic naphthenic . mono- and diaromatic crude oil carboxylic acids. "- Anal. Chem.; **42**; ( 2); 180- 189; ( 1970).
- (46) Ramijak, Z.; Solc, A.; Arpino, P.; Schmitter, J.M. and Guiochon, G.; "Separation of acids from asphalts"; Anal. Chem.; **49**; ( 8); 1222; ( 1977).
- (47) Douglas, A.G.; Blumer, M.; Eglinton, G. and Douraghi- Zadeh, K.; " Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of naturally occurring acyclic isoprenoid carboxylic acids."; Tetrahedron; **27**; 1071- 1092; ( 1971).

- ( 48) Barakat, A.O. and Yen, T.F.; " Distribution of pentacyclic triterpenoids in Green River oil shale kerogen."; Org. Geochem.; **15**; ( 3); 299- 311; ( 1990).
- ( 49) Schaeffer, F.; Fache-Dany; Trendel, J.M. and Albrecht, P.- " Polar Constituents of Organic Matter Rich Marls from Evaporitic Series of the Mulhouse Basin."- Organic Geochem.; **20**; 8; ( 1993); p. 1227- 1236.
- ( 50) Dannenberg, H. und Newmann, H.G.; "Abhängigkeit der dehydrierung mit chinonen vom chinon, reaktionsmilieu und steroid"; Liebigs Ann. Chem.; **675**; 109; ( 1964).
- ( 51) Nishiguchi, T.; Machida, N. and Yamamoto, E.; "Dehydration of alcohols catalyzed by copper ( II) sulfate adsorbed on silica gel."; Tetrahedron Lett., **28**; ( 39); 4565- 4568; ( 1987).
- ( 52) Reference data, "Carbon- 13 NMR spectra of some C-4 methylated sterols and their derivatives."; Org. Magn. Reson.; **19**; ( 4); 228; ( 1982).
- ( 53) Readers' service ref. 429; Org. Magn. Reson.; **7**; 248; ( 1975).
- ( 54) Breitmaier, E.; Hass, G.; Voelter, W.; "Atlas of carbon- 13 NMR DATA"; Heyden & Son Ltda; New York; compounds 875, 881; ( 1975).
- ( 55) Berger, S.; "A <sup>13</sup>C <sup>13</sup>C spin-spin coupling matrix for 1- and 2- methyl- naphtalene by the two- dimensional INADEQUATE method. Correlation with  $\pi$ - bond orders."; Org. Reson. Magn.; **22**; ( 1); 47; ( 1984).
- ( 56) Sudmeijer, O.; Wlson, A.E. and Hays, G.R.; "Calculation of <sup>13</sup>C NMR chemical shifts for aromatic carbons in polyalkylated benzenes."; Org. Magn. Reson.; **22**; ( 7); 459; ( 1984).

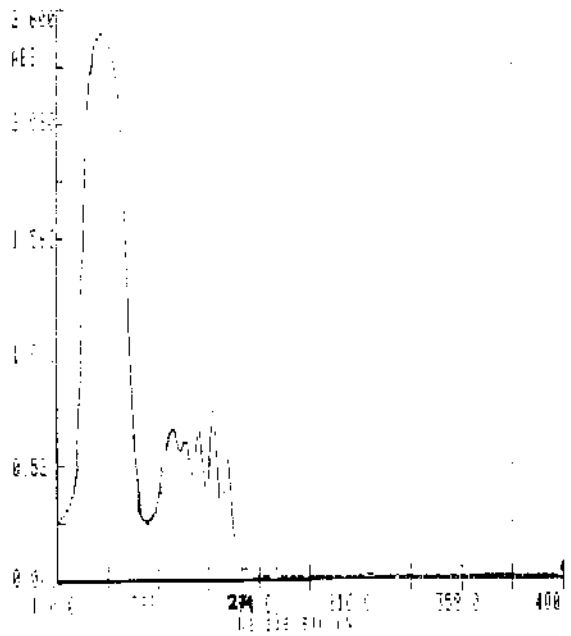
- ( 57) Scofield, A.L.; "Nouveaux marqueurs biologiques de sediments et petroles riches en soufre: identification et mode de formation"; These docteur de L'Universite Louis Pasteur de Strasbourg; 56- 59; ( 1990).

# ANEXO 1

ESPECTRO 01: Espectro na região do ultravioleta do hexano tratado.

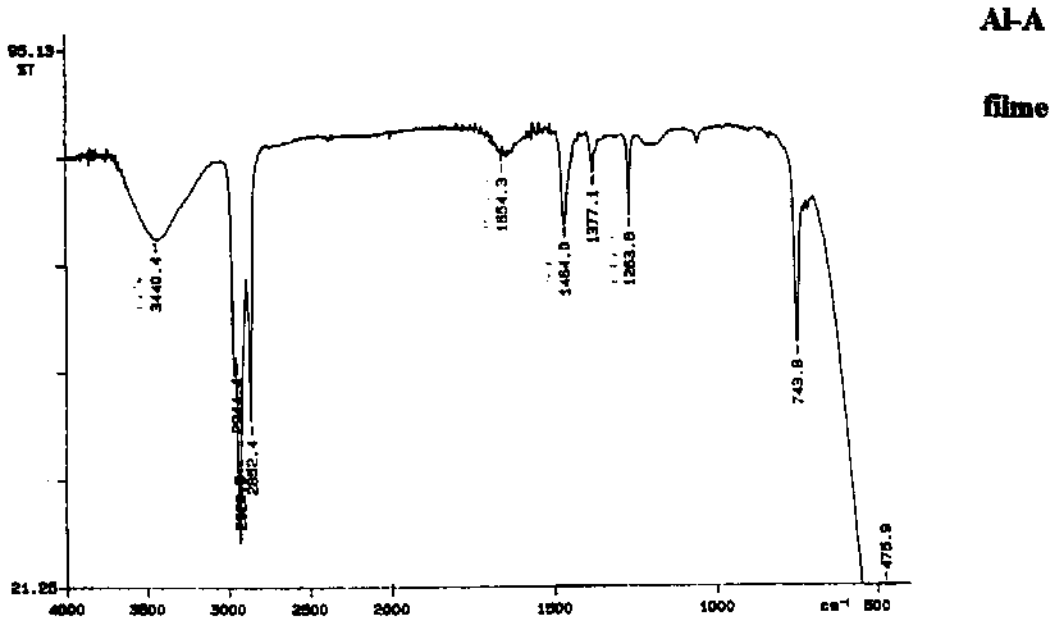


ESPECTRO 2: Espectro na região do ultravioleta do hexano comercial.

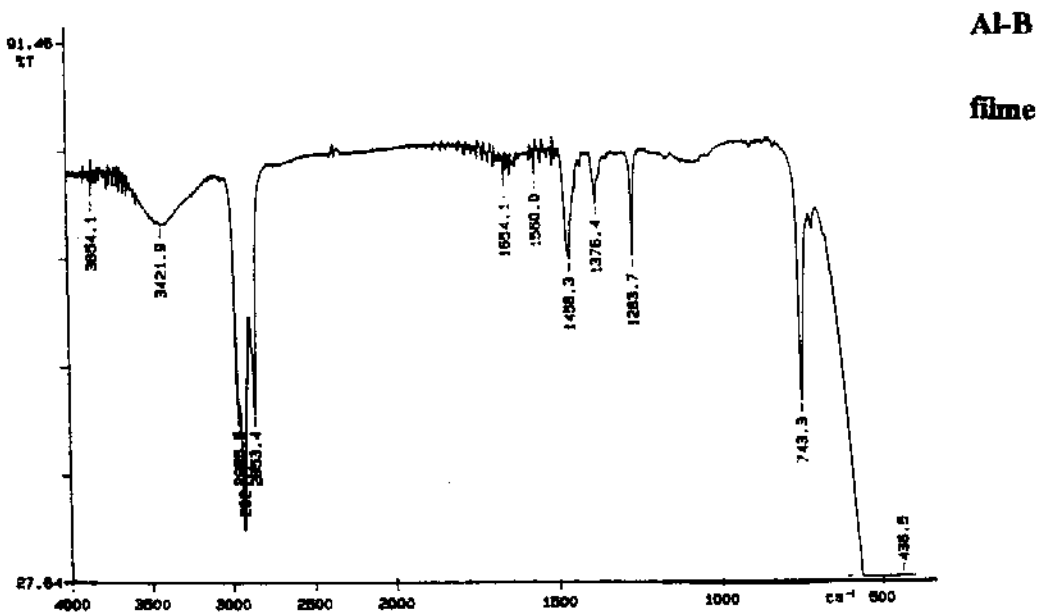


## ANEXO 2

ESPECTRO 03: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-A.

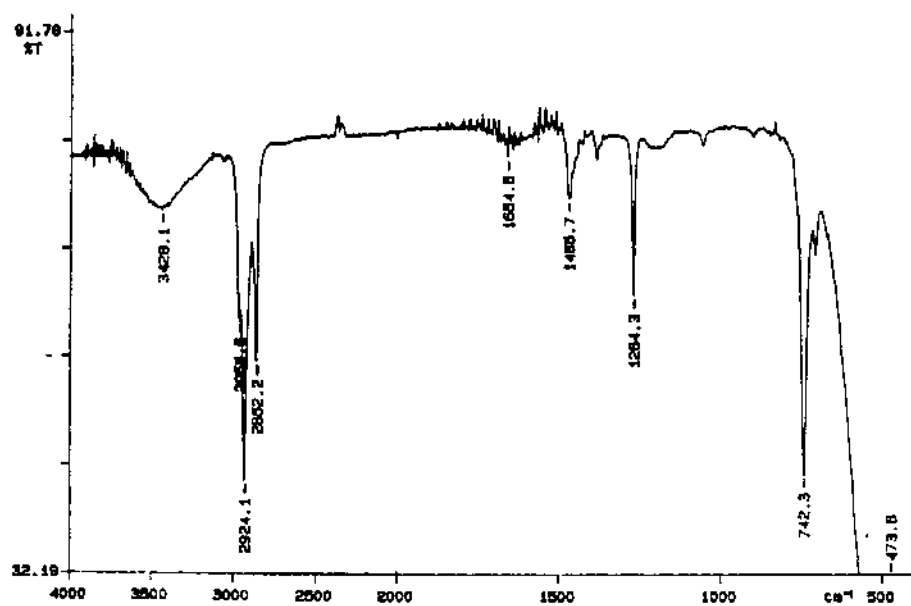


ESPECTRO 04: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-B.



espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000

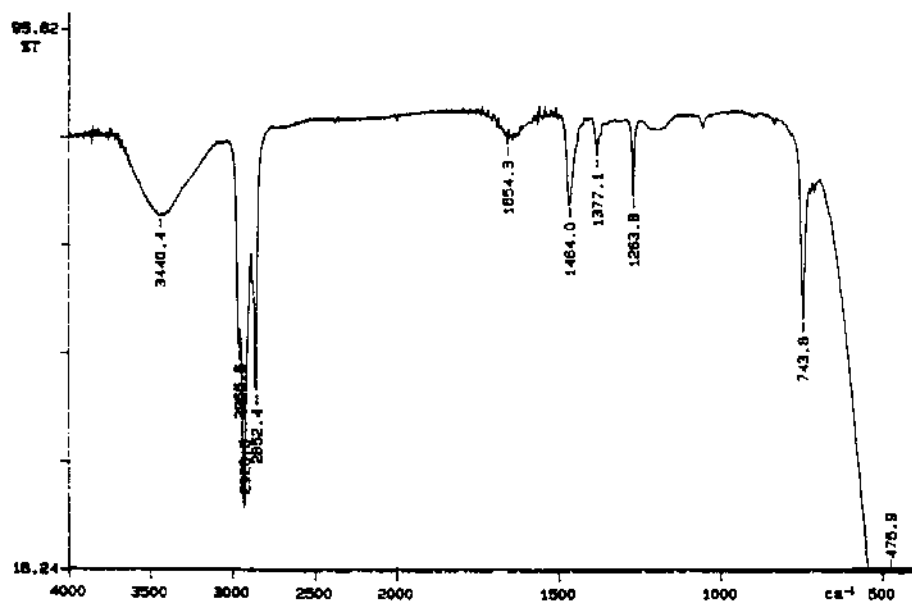
ESPECTRO 05: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-C.



Al-C

filme

ESPECTRO 06: Espectro na região do infravermelho da fração F1 de Al-D.



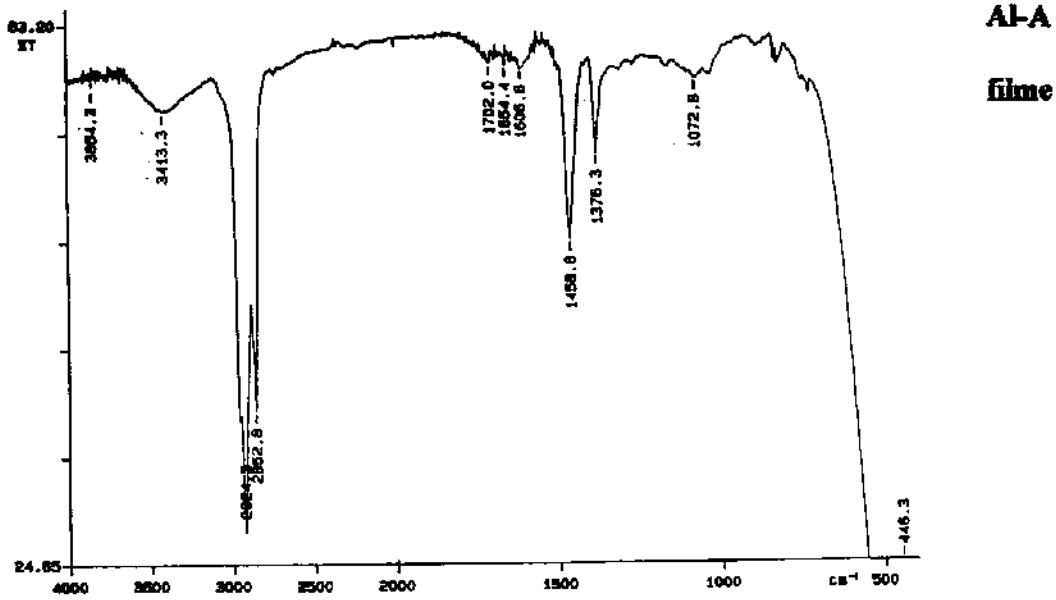
Al-D

filme

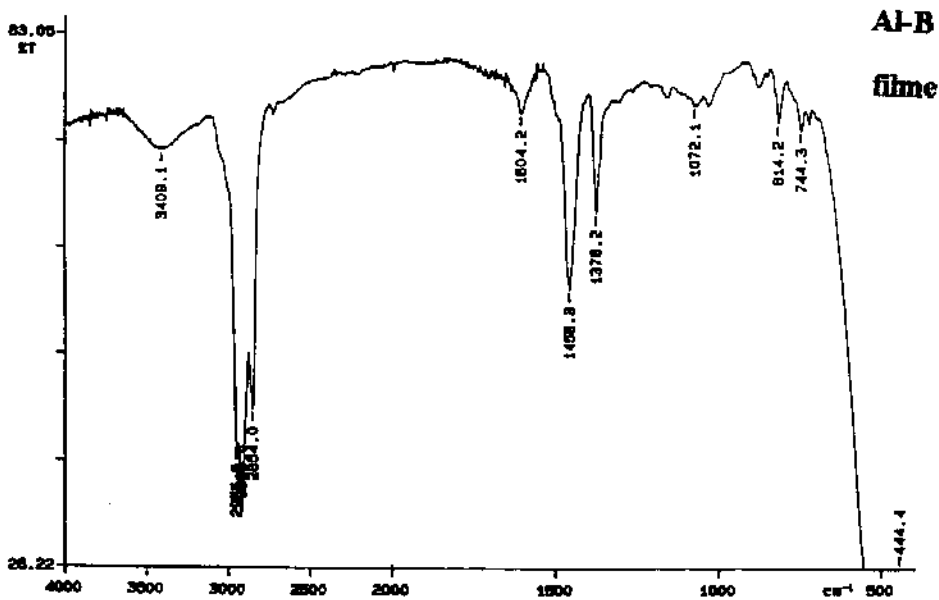
espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000

### ANEXO 3

ESPECTRO 07: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-A.



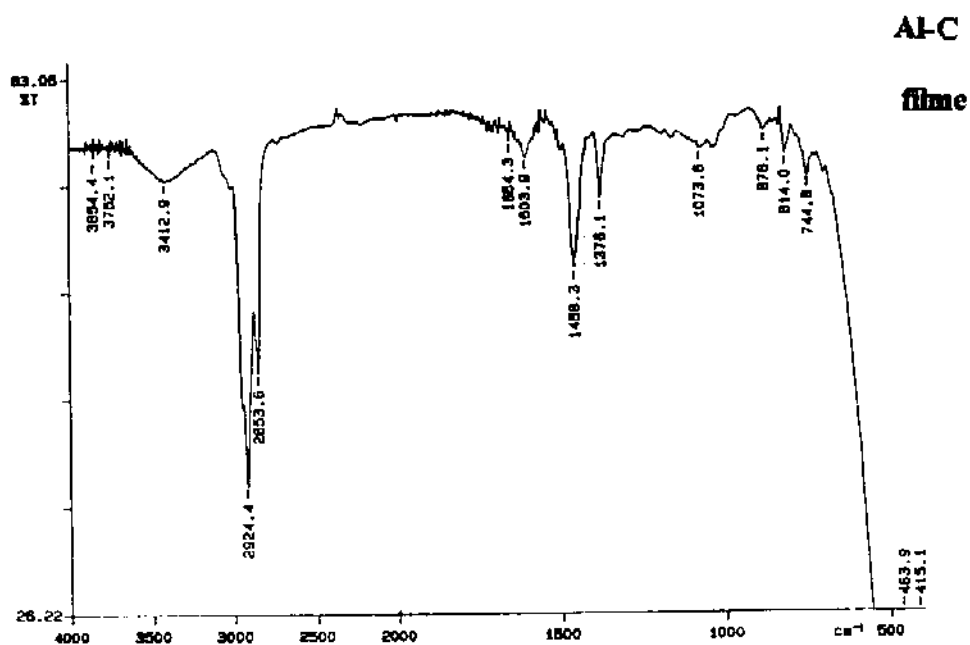
ESPECTRO 08: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-B.



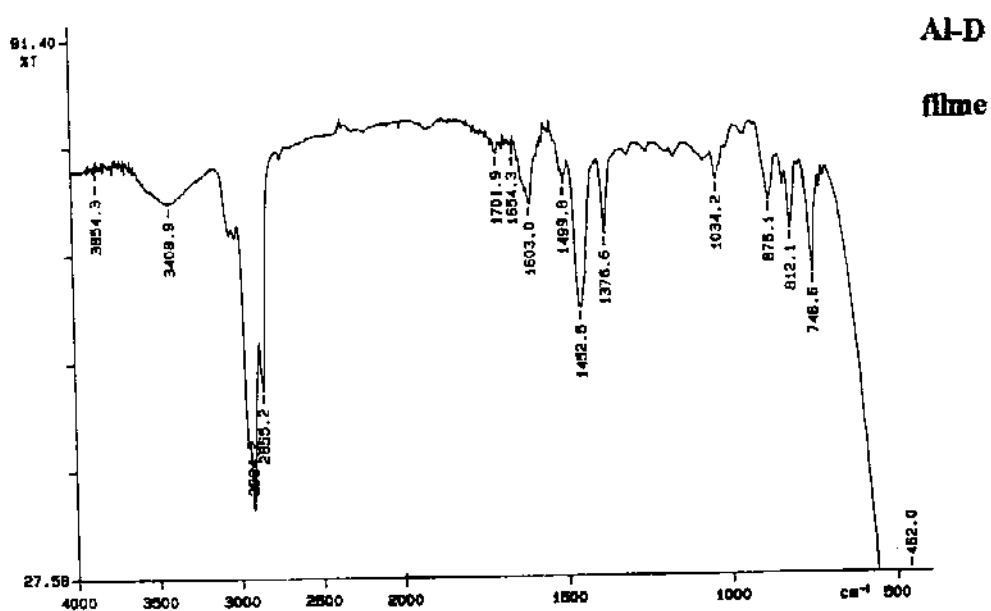
espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000



ESPECTRO 09: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-C.



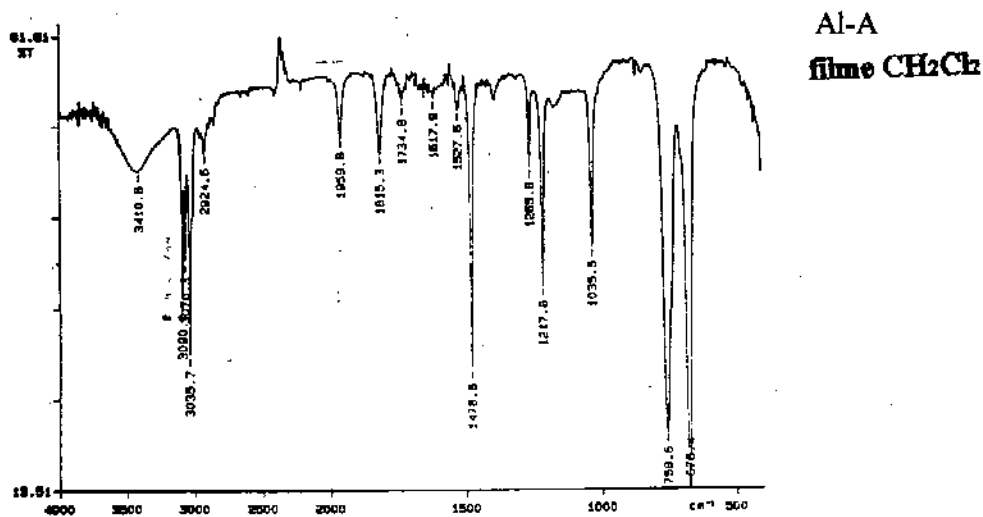
ESPECTRO 10: Espectro na região do infravermelho da fração P2 de Al-D.



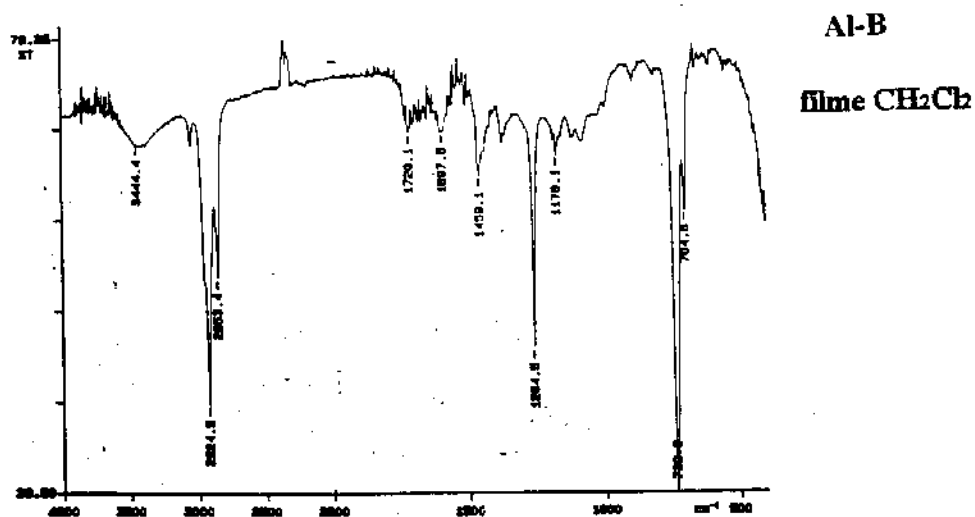
espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000

## ANEXO 4

ESPECTRO 23: Espectro na região do infravermelho dos ésteres de Al-A.

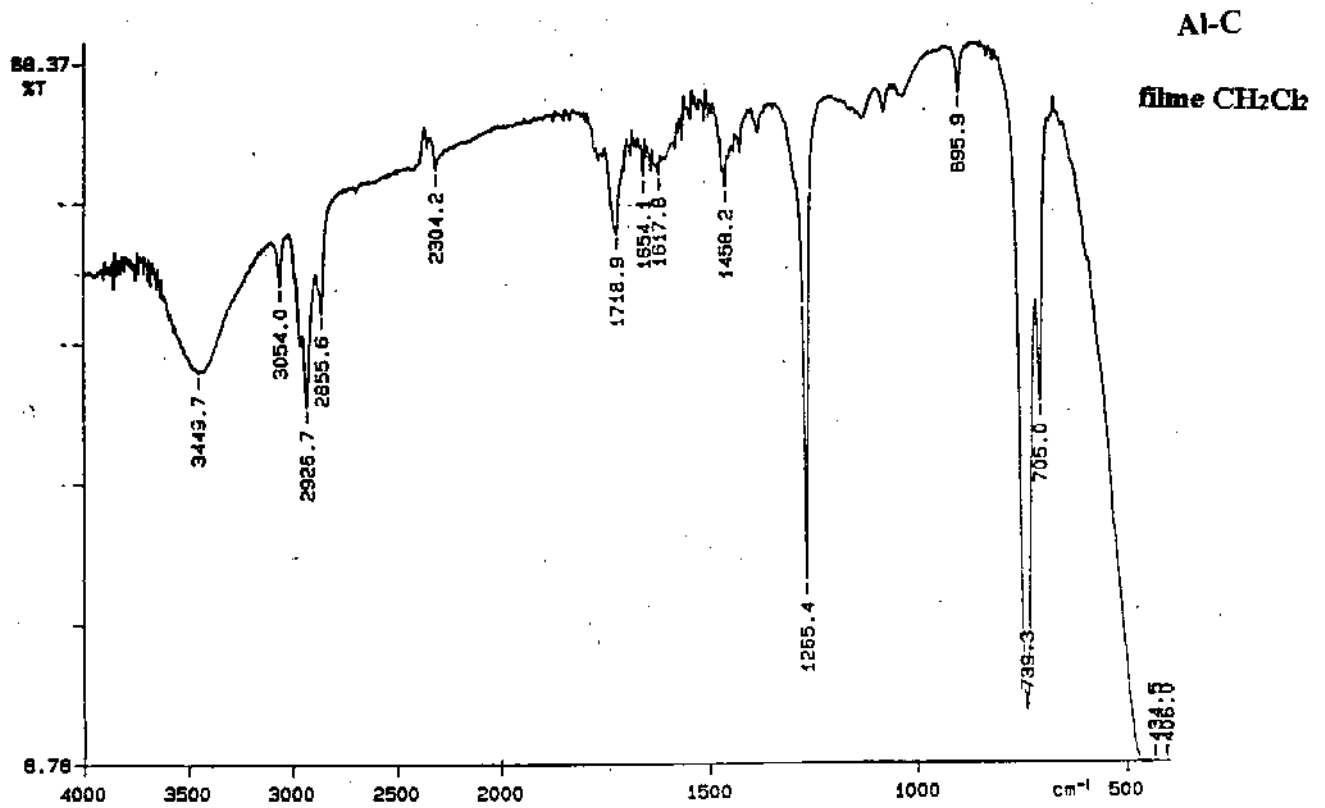


ESPECTRO 24: Espectro na região do infravermelho dos ésteres de Al-B.



espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000

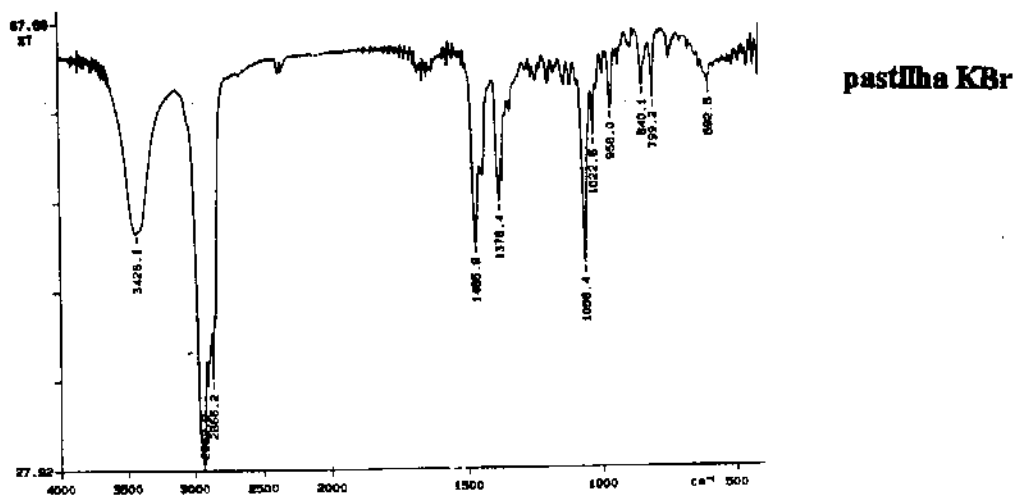
ESPECTRO 25: Espectro na região do infravermelho dos ésteres de Al-C.



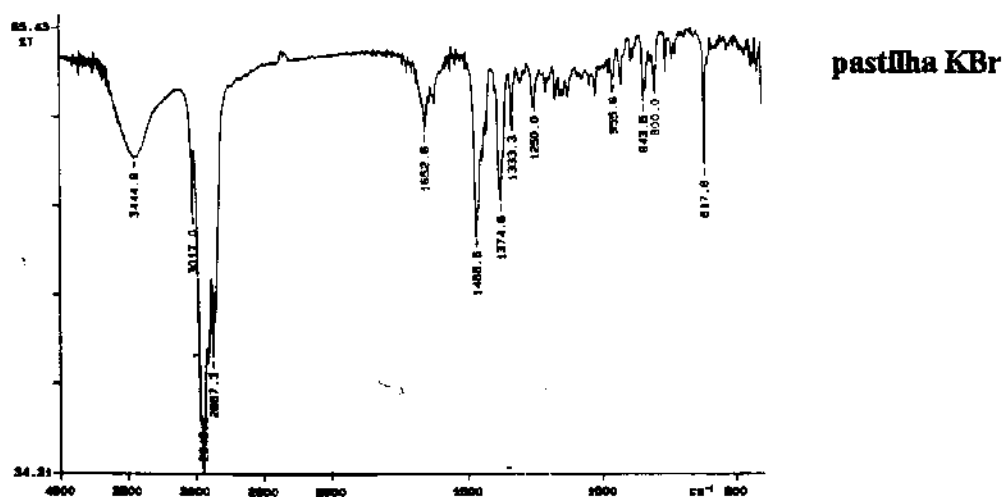
espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000

## ANEXO 5

ESPECTRO 42: Espectro na região do infravermelho do colesterol.

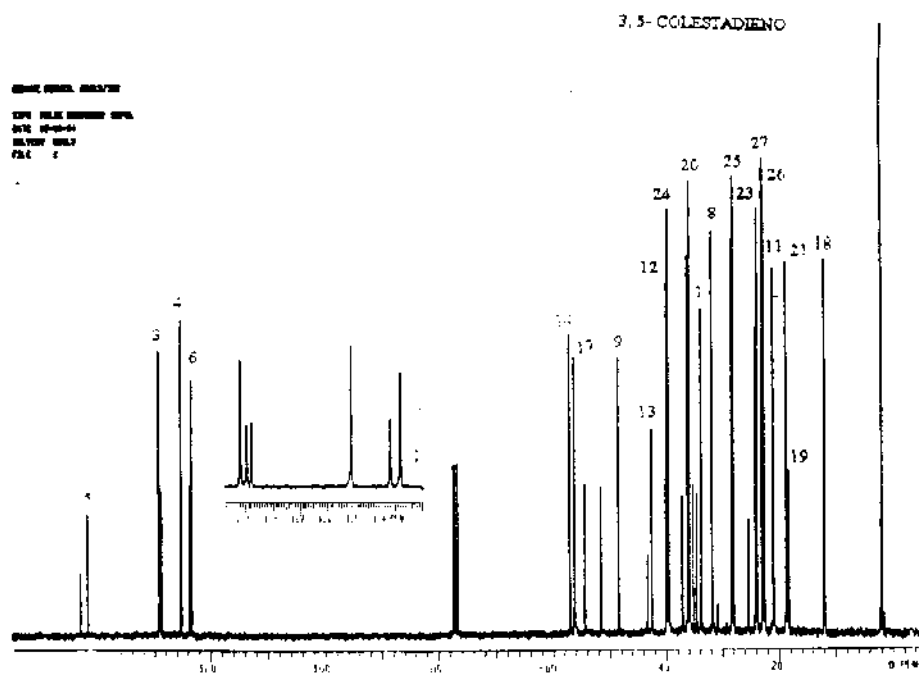


ESPECTRO 43: Espectro na região do infravermelho do colestadieno.

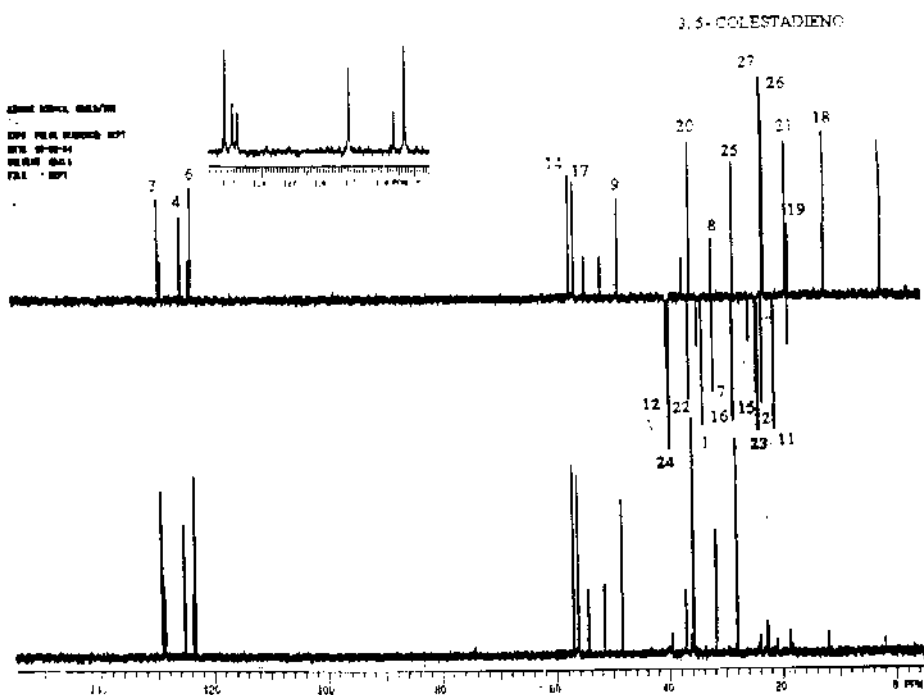


espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000

ESPECTRO 44: Espectro RMN C<sup>13</sup> do colestadieno.



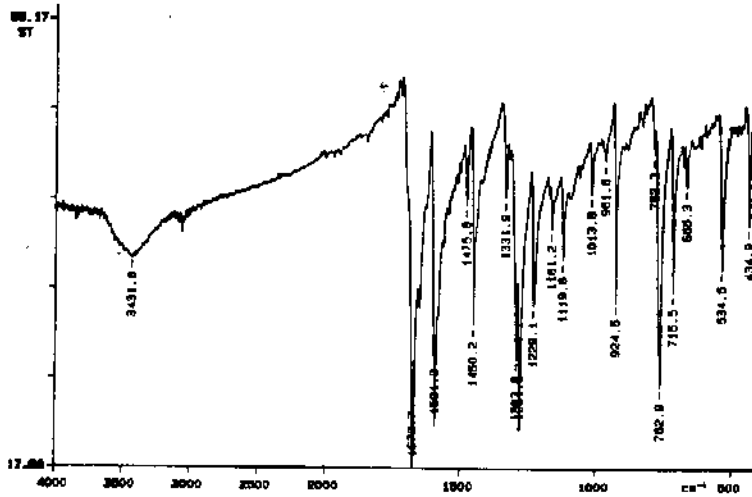
ESPECTRO 45: DEPT do colestadieno.



Varian Associates modelo Gemini 300 (7,5T).

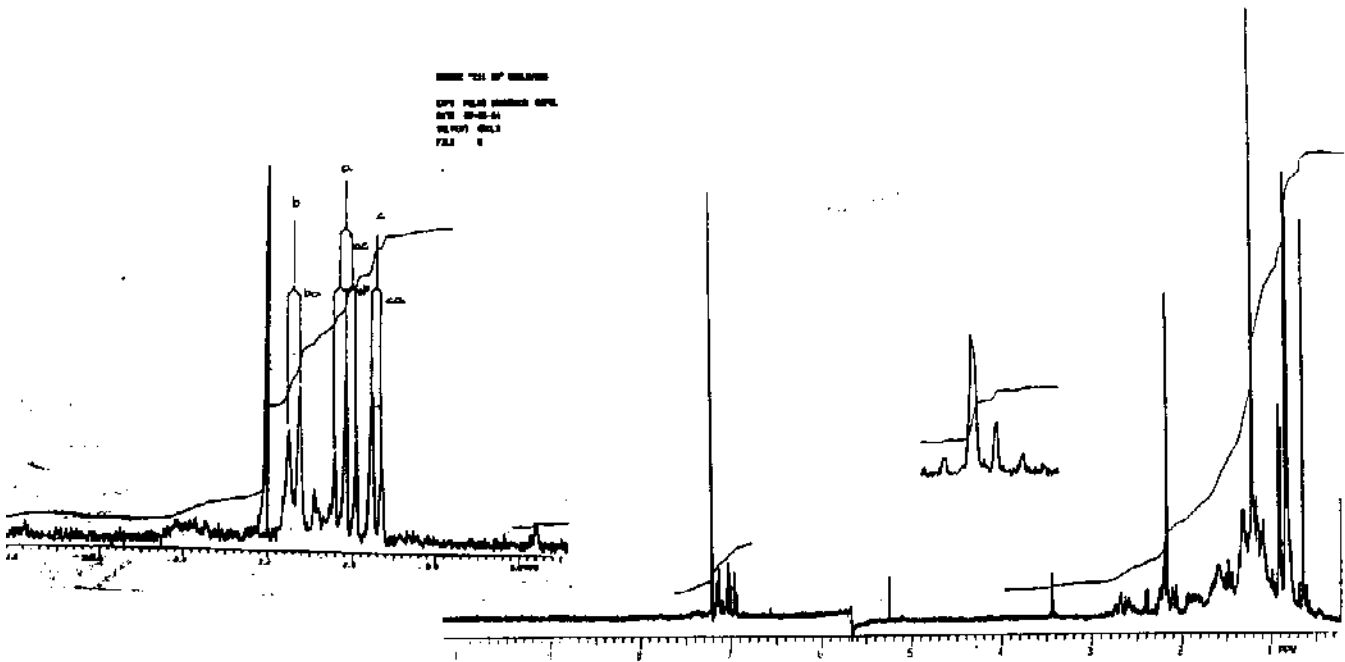
## ANEXO 6

ESPECTRO 47: Espectro na região do infravermelho do produto de reação de diaromatização do colestano.



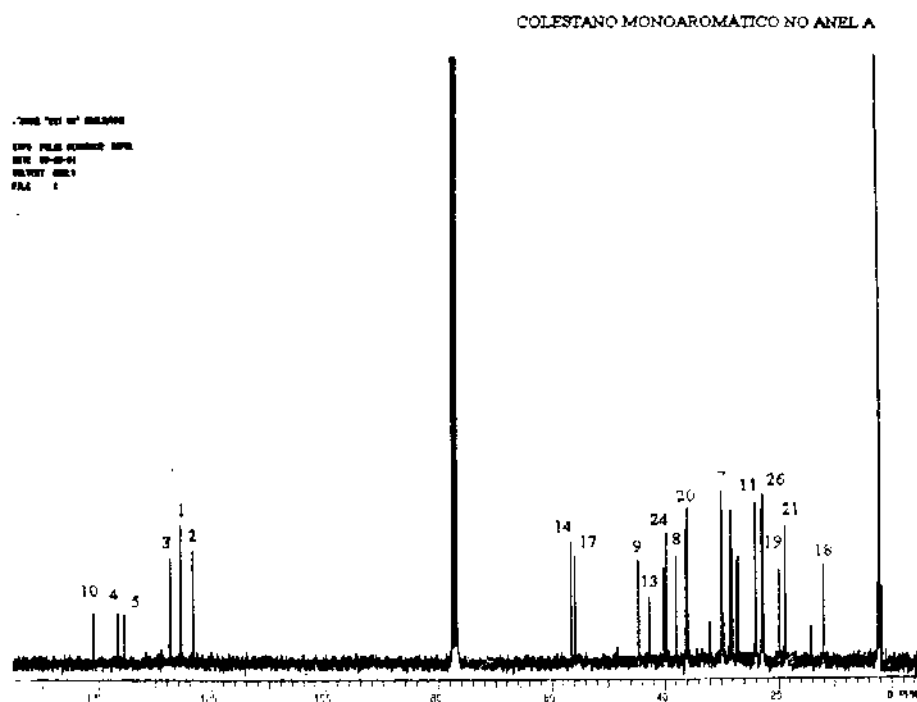
espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000.

ESPECTRO 48: Espectro de RMN  $H^1$  do esteroil monoaromático no anel A.

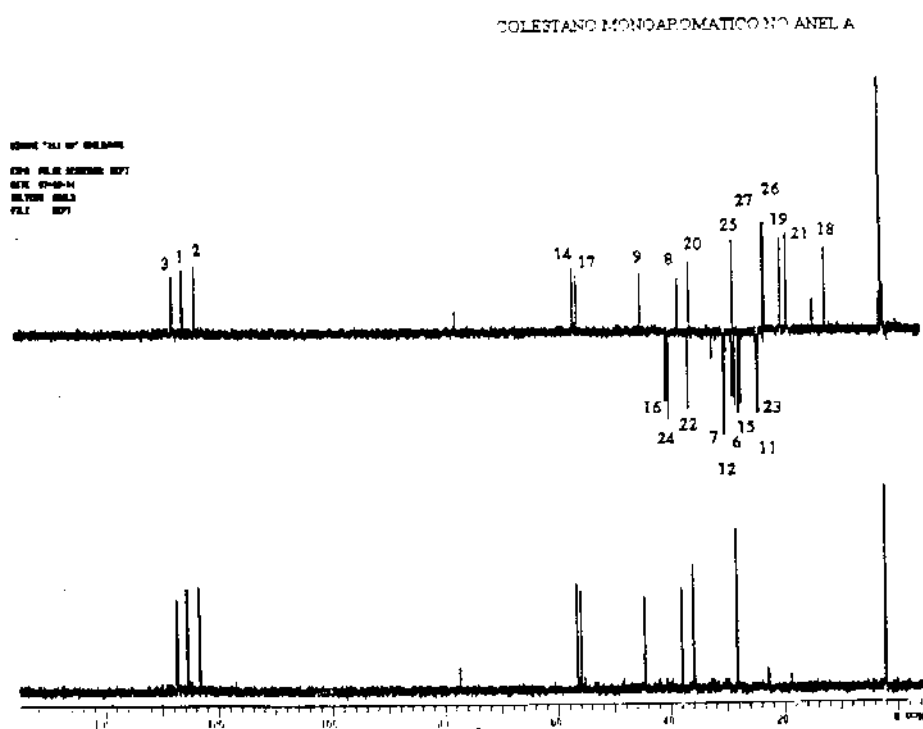


Varian Associates modelo Gemini 300 (7,5T).

ESPECTRO 49: Espectro de RMN C<sup>13</sup> do esteroil monoaromático no anel A.

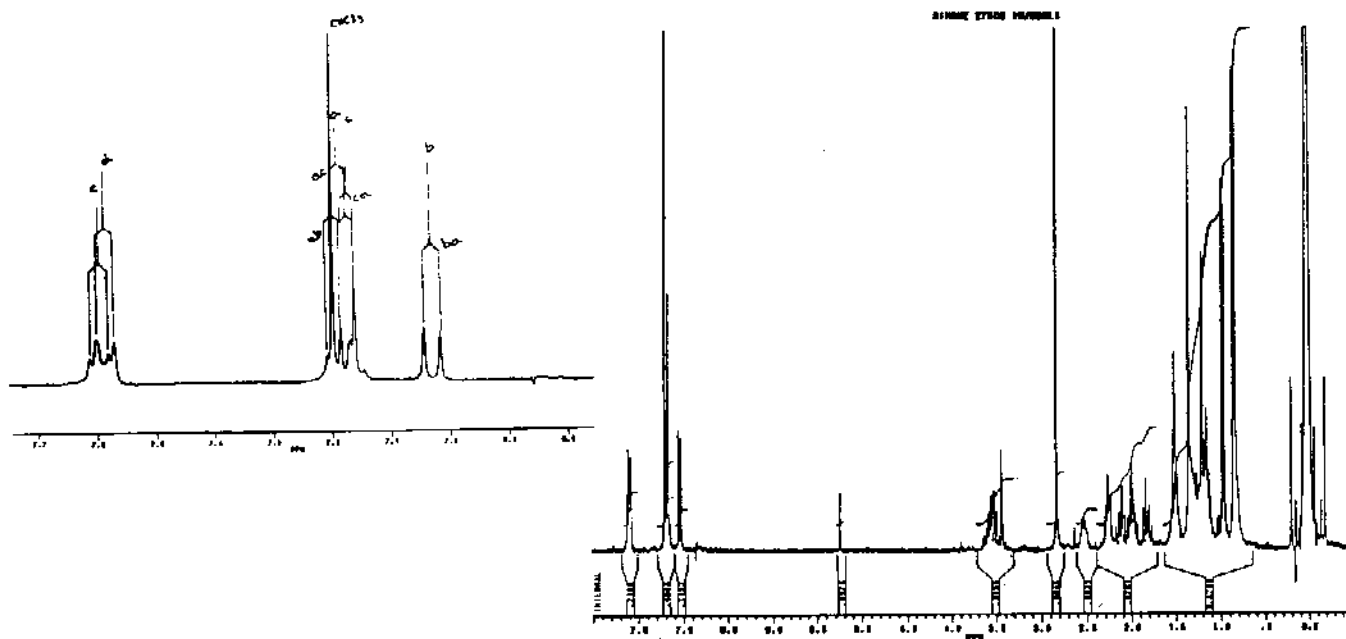


ESPECTRO 50: DEPT do esteroil monoaromático no anel A.

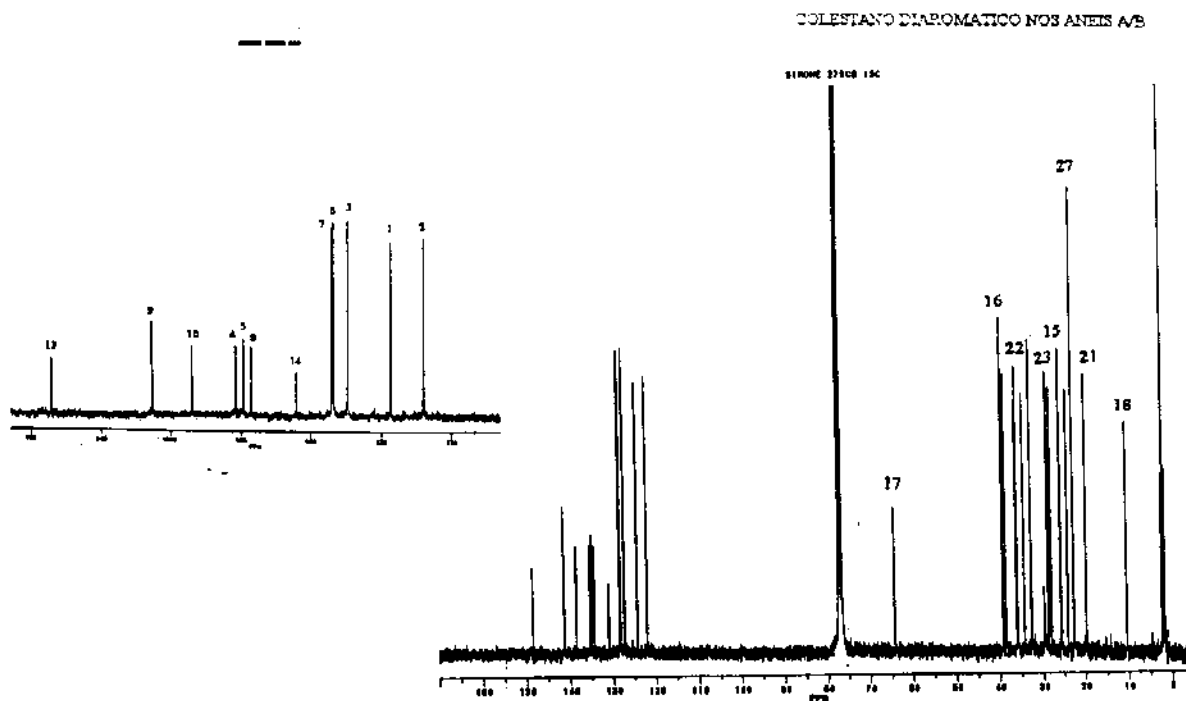


Varian Associates modelo Gemini 300 (7,5T).

ESPECTRO 52: Espectro de RMN  $H^1$  do esteroi diaromático nos anéis A e B.



ESPECTRO 53: Espectro de RMN  $C^{13}$  do esteroi diaromático nos anéis A e B.



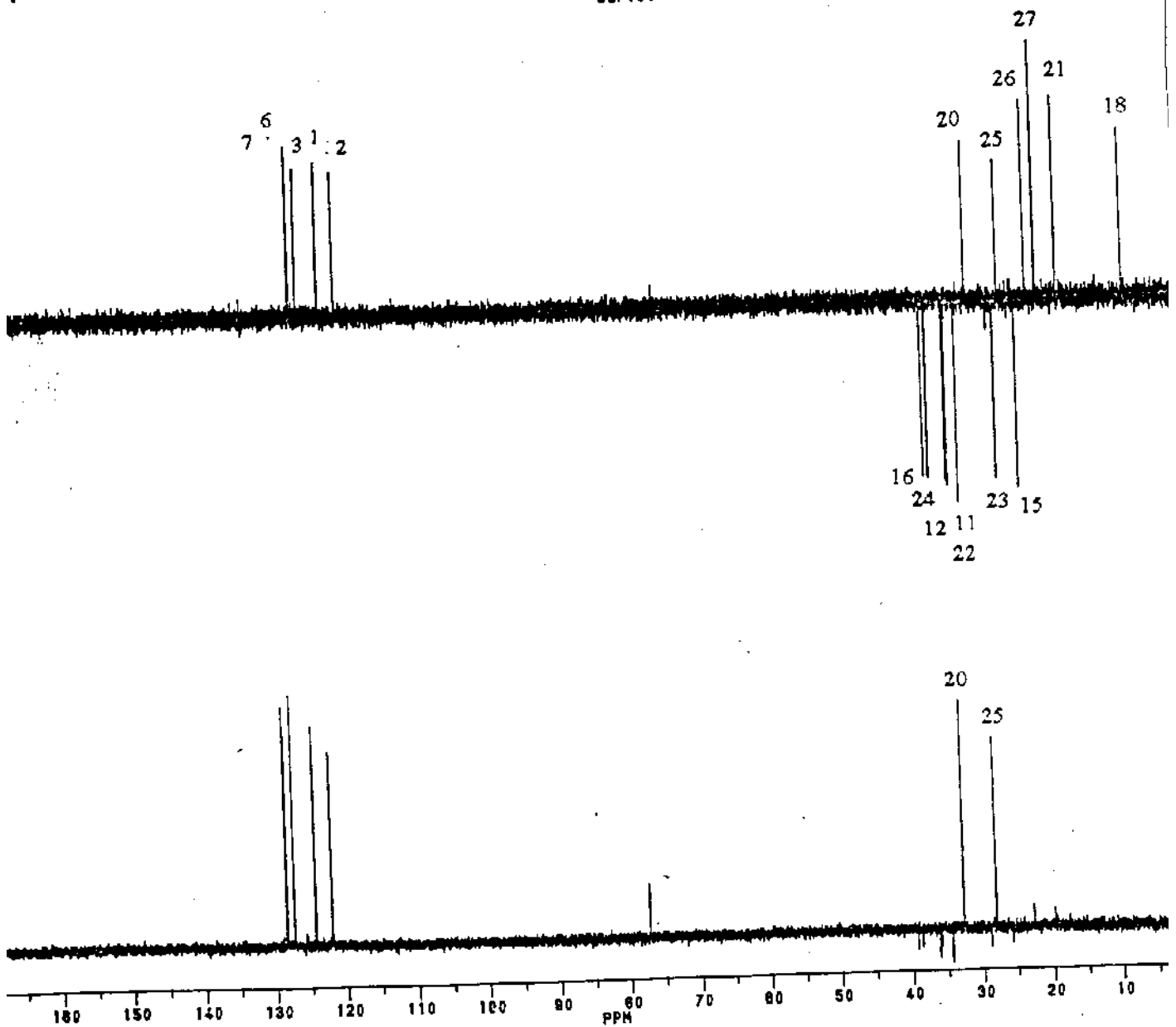
Varian Associates modelo Gemini 300 (7,5T).



ESPECTRO 54: DEPT do esteroi diaromático nos anéis A e B.

COLESTANO DIAROMÁTICO NOS ANÉIS A/B

DEPT80

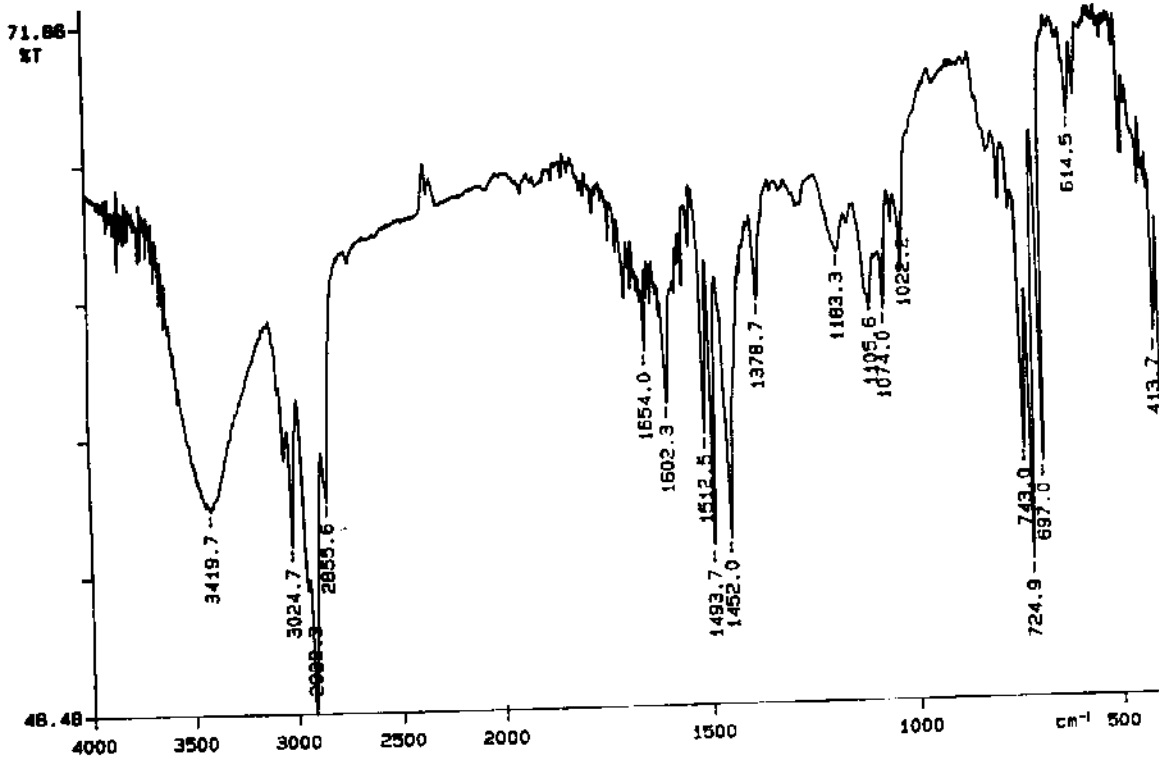


Varian Associates modelo Gemini 300 (7,5T).

## ANEXO 7

ESPECTRO 62: Espectro na região do infravermelho do produto da monoaromatização do ergosterol.

pastilha KBr



espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR série 1000.