

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE PETRÓLEOS DO CAMPO ALBACORA,
BACIA DE CAMPOS E SÍNTESE DE BIOMARCADORES

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por *Lucia Maria Cunha Rebouças* e aprovado pela comissão julgadora no dia 26 de agosto de 1992.

Comissão julgadora:

M. Marraiolli
Anita Jocelyne Marraiolli (Orientadora)

Francisco M. Concha (Petrobrás - RJ)

Fernando M. Lanças (USP - S. Carlos)

Paulo M. Imamura (UNICAMP)

Raquel M. Braga (UNICAMP)

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE PETRÓLEOS DO CAMPO ALBACORA,
BACIA DE CAMPOS E SÍNTESE DE BIOMARCADORES

Lucia Maria Cunha/Rebouças *lv*

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Anita Jocelyne/Marsaioli *t*

Agosto de 1992

À memória de minha mãe

Ao meu pai, e

À família Cunha Rebouças

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli, pela orientação, pela atenção e extraordinário desempenho em fornecer infra-estrutura para a realização deste trabalho.

À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela bolsa de estudos.

Ao corpo técnico do Setor de Geoquímica, CENPES, Petrobrás, em especial a Marcio R. Melo, Ana Lucia Soldan, Francisco Concha, M. Fátima G. Meniconi e J. R. Cerqueira, pelo apoio e pelas amostras fornecidas para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. James McChesney, The University of Mississippi, pela bolsa concedida e pela oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa durante dois anos e meio, os quais contribuíram significativamente para a minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Walter Michaelis e Hans H. Richnow, Universität Hamburg, pela orientação e atenção durante o treinamento no estudo do petróleo, o qual foi fundamental para a realização deste trabalho.

Aos Profs. Dr. Paulo Imamura e Dr. Roberto Rittner, pelos empréstimos de reagentes nas horas críticas durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sinnwell, Universität Hamburg, pelos espectros de RMN¹H e RMN¹³C (250 MHz).

Aos Profs. e colegas do bloco em geral, pela amizade e pela convivência agradável.

Aos colegas do laboratório, pela amizade e apoio durante esses quatro anos, especialmente à Andréa Arruda, aluna de iniciação científica.

À Dona Nena e Maria, pelo grande suporte de base e de energia positiva.

À Norma de Vasconcellos, pelo trabalho de digitação.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo o estudo de ácidos naf-tênicos de petróleos e síntese de biomarcadores. Estudamos quatro petróleos A, B, C e D, sendo o petróleo A em fase de comercializa-ção, o qual foi utilizado como treinamento nas técnicas de isola-mento e detecção de biomarcadores. Detectamos, por CG/EM, a pre-sença de 24 classes de compostos, normalmente utilizados como pa-râmetros geológicos para determinar origem, maturação e biodegrada-ção do petróleo. Dentro destas classes, detectamos quatro clas-ses de ácidos carboxílicos inéditas como biomarcadores ácidos em petróleo, as quais podem ser descritas como: a) de idados oxida-dos do β -carotano (função carboxílica do anel cicloexânico), ca-racterizadas pelos íons m/z 112 e m/z 126, dos seus respectivos hidrocarbonetos deutерados (encontrados no petróleo C); b) terpa-nos bicíclicos do tipo labdanos, norlabdanos e homodrimanos com grupo carboxílico em C_8 , que apresentam íons característicos m/z 123 (petróleo D e C), terpano bicíclico do tipo rearranjado com grupo carboxílico em C_{14} com íon característico em m/z 191 (petró-leo C). A identificação destes compostos foi feita com base na in-terpretação dos espectros de massas. Dos petróleos estudados, o petróleo C apresenta o maior número de biomarcadores ácidos inéditos, o que nos leva a sugerir um grau de biodegradação distinto de B e D ou uma nova rocha geradora.

Sintetizamos 20 compostos, dos quais cinco são citados na li-teratura como biomarcadores, dentre eles 36 e 62 foram detecta-dados nos petróleos A, B, C e D. Quatro compostos foram sintetiza-dos pela primeira vez 44, 50, 53 e 54 e detectamos no petróleo D, homólogos dos compostos 44 e 50.

ABSTRACT

The present work describes the study of the naphthenic acid composition of four crude oils (A, B, C and D) and the synthesis of biomarkers. The oil A was taken as an introduction to the isolation and identification of biomarkers. From the crude oils B, C and D, showing different degrees of biodegradation, we have detected by CG/MS a total of twenty four different biomarker classes, that are usually found in petroleum. Four of these are new as carboxylic acid biomarkers in petroleum: 1. monocyclic acids like trimethylcyclohexane (characteristic ion m/z 126 in the deuteriated fraction) and dimethylcyclohexane (characteristic ion m/z 112, deuteriated fraction) from petroleum C; 2. bicyclic terpanes like drimane C_{15} , labdane C_{20} and norlabdane C_{19} with the carboxyl group at C_8 (characteristic ion m/z 123, deuteriated fraction) petroleums C and D; 3. bicyclic terpanes like rearranged labdane C_{20} with the carboxyl group at the C_{14} (characteristic ion m/z 191, ester fraction) petroleum C. The major tool for structural elucidation was the mass spectra of esters and hydrocarbons of these acids. Since petroleum C showed the highest number of new acid biomarker classes, we suggest that this petroleum has a different degree of biodegradation or different rock source.

Twenty compounds were synthesized during this work: five of these have already been mentioned in the literature as biomarkers, 36 and 62 were detected in petroleums A, B, C and D. Four of these were synthesized for the first time: 44, 50, 53 and 54 but only the homologs of compounds 44 and 50 were detected in petroleum D.

INDICE GERAL

INTRODUÇÃO GERAL	xxiv
CAPITULO I - SÍNTESE DE BIOMARCADOR	1
1.1. INTRODUÇÃO	2
1.1.1. Definição e utilização dos compostos orgânicos como biomarcadores	4
1.1.2. Justificativa para a escolha dos compostos orgânicos sintetizados	15
1.1.3. Correlação entre os compostos sintetizados e produtos naturais	19
1.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
1.2.1. Terpanos Bicíclicos, Hidrocarbonetos C ₁₈ (39) e C ₂₀ (36)	25
1.2.2. Éster Metílico Bicíclico (42), (44) e (50)	45
1.2.3. Sesquiterpanos Tricíclicos do tipo Aromadendrano (51), (53) e (54)	69
1.2.4. Queilantanos Tricíclicos (57), (60), (61) e (62) ...	82
1.3. CONCLUSÃO	89
CAPITULO II - ESTUDO DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE PETRÓLEO DO CAMPO ALBACORA, BACIA DE CAMPOS	91
2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PETRÓLEO DO CAMPO ALBACORA	92
2.1.1. Formação do petróleo	92
2.1.2. Migração do petróleo	96

2.1.3. Biodegradação do petróleo	98
2.1.4. Estudo do petróleo	102
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	106
2.2.1. Estudo do petróleo A, campo Albacora, Bacia de Campos	106
2.2.1.1. Estudo das Parafinas - fração HID, petróleo A	107
2.2.1.2. Estudo dos Ácidos Carboxílicos (És- teres ED) e Respectivos Hidrocarbo- netos - HIDEH e HIED, petróleo A ..	117
2.2.2. Estudo dos petróleos B, C e D, campo Albaco- ra, Bacia de Campos	130
2.2.2.1. Estudo das Parafinas - fração HID, petróleos B, C e D	130
2.2.2.2. Estudos dos Ácidos Carboxílicos (És- teres-ED) e Hidrocarbonetos Obtidos por Redução dos Ésteres - HIED e HIDEH, petróleos B, C e D	153
2.2.2.3. Comparação entre Parafinas (HID) e Hidrocarbonetos obtidos a partir dos Ésteres (HIDEH) e (HIED), petróleos B, C e D	215
2.3. CONCLUSÃO	220
CONCLUSÃO GERAL	229
APÊNDICE - Introdução ao Índice de Retenção Comparativo (RC) para o estudo dos ácidos naftênicos de petróleos	231

PARTE EXPERIMENTAL	235
CAPÍTULO I	236
CAPÍTULO II	262
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	276

INDICE DE ESPECTROS (SINTESE)

E1:	Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - composto 36a e 36b	29
E2:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 36a	29
E3:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 36b	31
E4:	Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CCl ₄) - composto 37	31
E5:	Espectro de RMN ¹³ C e DEPT (75 MHz, CCl ₄) - composto 37 ..	35
E6:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 37	35
E7:	Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - composto 37	37
E8:	Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CCl ₄) - composto 38	37
E9:	Espectro de RMN ¹³ C e DEPT (75 MHz, CCl ₄) - composto 38 .	39
E10:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 38	39
E11:	Cromatograma de corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - composto 39a e 39b	42
E12:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 39a	42
E13:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 39b	43
E14:	Espectro de RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) - composto 40	43
E15:	Espectro de DEPT (75 MHz, CDCl ₃) - composto 40	44
E16:	Cromatografia da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 41a e 41b	44
E17:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 41a	49
E18:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 41b	49
E19:	Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 41a, 42a e 42b	52
E20:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 42b	52
E21:	Espectro de massas (CG/EM) - composto 42a	53

E22: Espectro de RMN ¹³ C e DEPT (75 MHz, CDCl ₃) - composto 45 .	53
E23: Espectro de RMN ¹ H (80 MHz, CDCl ₃) - compostos 46a e 46b	56
E24: Espectro de RMN ¹ H (80 MHz, CDCl ₃) - compostos 47a e 47b	56
E25: Espectro de RMN ¹ H (80 MHz, CDCl ₃) - compostos 49a e 49b	58
E26: Espectro de massas (CG/EM) - composto 49a	58
E27: Espectro de massas (CG/EM) - composto 50	61
E28: Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CC1 ₄) - composto 43	61
E29: Espectro de RMN ¹³ C e DEPT (75 MHz, CC1 ₄) - composto 43 .	64
E30: Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CC1 ₄) - composto 44	64
E31: Espectro de RMN ¹³ C e DEPT (75 MHz, CC1 ₄) - composto 44 .	66
E32: Espectro de massas (CG/EM) - composto 44	66
E33: Espectro de massas (CG/EM) - composto 51	71
E34: Espectro de IV (filme) - compostos 52a e 52b	71
E35: Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) - compostos 52a e 52b	72
E36: Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) - compostos 53a e 53b	72
E37: Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 53a e 53b	75
E38: Espectro de massas (CG/EM) - composto 53a	75
E39: Espectro de massas (CG/EM) - composto 53b	76
E40: Espectro de IV (filme) - composto 54	76
E41: Espectro de RMN ¹ H (250 MHz, CDCl ₃) - composto 54	79
E42: Espectro de RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) - composto 54	79
E43: Espectro de massas (CG/EM) - composto 54	80

E44: Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 57a e 57b	80
E45: Espectro de massas (CG/EM) - composto 57	84
E46: Espectro de RMN ¹³ C (75 MHz, CC ₄) - composto 62	84
E47: Espectro de massas (CG/EM) - composto 60	87
E48: Espectro de massas (CG/EM) - composto 61	87
E49: Espectro de massas (CG/EM) - composto 62	88
E44: Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 60, 61 e 62	88

INDICE DE QUADROS

Quadro I: Compostos orgânicos sintetizados	16
Quadro II: Sugestões de fragmentações dos íons m/z 123 e m/z 263 para os compostos 36a e 36b	30
Quadro III: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 137, m/z 204, m/z 244 e m/z 299 do composto 37	36
Quadro IV: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 124, m/z 109 do composto 41b e íons m/z 249, 175 e 190 do composto 41a	50
Quadro V: Sugestões de fragmentação para os íons m/z 177, m/z 95 e m/z 81 do composto 49	59
Quadro VI: Sugestões de fragmentação para os íons m/z 124, m/z 123, m/z 109, m/z 95, m/z 87 e m/z 55 do composto 50	60
Quadro VII: Sugestões para os fragmentos m/z 279, m/z 247, m/z 219, m/z 87, m/z 55 e m/z 69 do composto 44 ..	67
Quadro VIII: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 163, m/z 135, m/z 107, m/z 82 e m/z 95 do aromaden- drano 51	73
Quadro IX: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 221, m/z 161, m/z 133, m/z 105 e m/z 204 para os com- posto 53a e 53b	77
Quadro X: Sugestões para os fragmentos m/z 207, m/z 175, m/z 147, m/z 218 e m/z 190 do composto 54	81
Quadro XI: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 303, 271, m/z 259, m/z 192 e m/z 177 do composto 57	85

Quadro XII: Biomarcadores e íons característicos	104
Quadro XIII: Compostos identificados no petróleo A	129
Quadro XIV: Sugestões de fragmentação para o labdano rearran- jado C ₂₀ 109, petróleo C	205
Quadro XV: Estruturas e principais íons para os compostos iden- tificados no fragmentograma (SIM) m/z 123, petróleo A	222
Quadro XVI: Estruturas e principais íons para os compostos identificados no fragmentograma (SIM) m/z 191, (Fig. 30), tabela 4	223
Quadro XVII: Estruturas e principais íons para os compostos 25-norHopanos identificados no fragmentograma (SIM) m/z 177, (Fig. 31), tabela 5	224
Quadro XVIII: Estruturas e principais íons para os compostos identificados no fragmentograma (SIM) m/z 217, (Fig. 32), tabela 6	225
Quadro XIX: Estruturas e principais íons para os ácidos tricíc- licos e hopanóicos identificados no fragmentogra- ma (SIM) m/z 191, (Fig. 49), tabela 8	226
Quadro XX: Novos biomarcadores ácidos sugeridos como consti- tuintes dos petróleos A, B, C e D, campo Albacora, Bacia de Campos	227
Quadro XXI: Outros compostos identificados nos petróleos B, C e D	228
Quadro XXII: Índice Kovats (IK) e Índice de Retenção Compara- tivo (RC) dos padrões 36, 39, 51, 53, 42, 44, 60 e 62	234

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização da Bacia de Campos e do Campo Albacora	95
Figura 2: Esquema de migração primária, secundária e terciária do petróleo	97
Figura 3: Águas meteóricas nos reservatórios	100
Figura 4: Cromatograma (CG) da fração (HID) (Hidrocarbonetos Saturados) petróleo A	107
Figura 5: Fragmentograma (SCAN) m/z 123 e m/z 208 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados) petróleo A	109
Figura 6: Espectros de massas do pico 3 da figura 5 petróleo A	109
Figura 7: Fragmentograma (SCAN) m/z 123 e m/z 222 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados), petróleo A	110
Figura 8: Espectro de massas do pico 7 da figura 7, petróleo A	110
Figura 9: Fragmentograma (SCAN) m/z 123, m/z 193, m/z 179 para fração HID do petróleo A	111
Figura 10: Fragmentograma (SCAN) m/z 82 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados) petróleo A	112
Figura 11: Fragmentograma (SCAN) m/z 191 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados) petróleo A	113
Figura 12: Espectros de massas dos picos 13 e 20 do fragmentograma m/z 191 (Fig. 11) fração HID do petróleo A ..	115
Figura 13: Fragmentograma (SCAN) m/z 74, Ésteres Totais (ED) do petróleo A	118

Figura 14:	Espectro de massas do pico 50 do fragmentograma m/z 74 (Fig. 13), petróleo A	118
Figura 15:	Fragmentograma (SCAN) m/z 191, Ésteres Totais (ED) do petróleo A	119
Figura 16:	a) Espectro de massas do pico 51, fragmentograma (SCAN) m/z 191 (Fig. 15) petróleo A; b) Espectro de massas do pico 51 deuterado (fração HIDEH), petróleo A	120
Figura 17:	Espectro de massas do homodrimano deuterado da fração HIDEH, petróleo A	121
Figura 18:	Espectro de massas dos compostos 42, 50 e do éster presente na fração ED do petróleo A	123
Figura 19:	Espectro de massas dos padrões 44, 50 e 42	124
Figura 20:	Espectro de massas do n-alcano C ₁₆ deuterado, fração HIDEH do petróleo A	127
Figura 21:	Fragmentograma (SCAN) m/z 91 para compostos aromáticos presentes no petróleo A	127
Figura 22:	Espectro de massas de n-alcenos C ₁₆ obtido da fração HIDEH, petróleo A	128
Figura 23:	Espectro de massas do tricíclico queilantano C ₂₁ (15), da fração HIDEH, petróleo A	128
Figura 24:	Cromatograma gasoso, frações HID dos petróleos B,C, e D	131
Figura 25:	Fragmentograma (SIM) m/z 123 da fração HID dos petróleos B, C, D	133
Figura 26:	Espectro de massas dos picos 1 e 2 presentes no fragmentograma (SIM) m/z 123 e (Fig. 25), fração	

HID, petróleos B e C	135
Figura 27: Espectro de massas dos picos 3, 4, 5, 6 e 7; fragmentograma (SIM) m/z 123 (Fig. 25) fração HID petróleos B, C, e D	137
Figura 28: Fragmentograma (SIM) m/z 123 (40 à 90 min) fração HID para os petróleos B, C e D	140
Figura 29: Fragmentograma (SIM) m/z 191 fração HID para os petróleos B, C e D	141
Figura 30: Fragmentograma (SIM) m/z 191 e m/z 177 da fração HID do petróleo D	145
Figura 31: Fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HID, para os petróleos B, C e D	147
Figura 32: Fragmentograma (SIM) m/z 217 fração HID, petróleo B, C e D	151
Figura 33: Espectro de IV, fração ésteres (ED), petróleos B, C e D	154
Figura 34: Espectro de IV para o álcool (fração F ₃) e hidrocarbonetos (HIDEH) petróleos B, C e D	155
Figura 35: Cromatograma gasoso, fração ésteres (ED) para os petróleos B, C e D	157
Figura 36: a) Fragmentograma (SCAN) m/z 74, fração ED dos petróleos B, C e D; b) Espectro de massas do pico n-C ₁₆ presente no fragmentograma m/z 74 (Fig. 36a	159
Figura 37: Espectro de massas para os compostos ésteres metílicos n-C ₁₀ e i-C ₁₀ presentes no fragmentograma (SCAN) m/z 74, petróleo C	161

Figura 38:Espectro de massas para o n-alcano n-C ₁₆ e n-alcano deuterado n-C ₁₁ , petróleos B e C	163
Figura 39:Fragmentograma (SCAN) m/z 123, fração ED, petróleos B, C e D	164
Figura 40:Fragmentograma (SCAN) m/z 123, fração HIDEH, petróleos B, C e D	166
Figura 41:Espectro de massas para os compostos: Labdano C ₂₀ sintetizado (36), Labdano C ₂₀ (fração HIDEH) e Labdano C ₂₀ deuterado (fração HIDEH) do petróleo C	167
Figura 42:a) Fragmentograma (SCAN) m/z 123, fração HIDEH, petróleo D b) Espectro de massas para os compostos deuterados C ₁₆ (98) e C ₁₉ (97), fração HIDEH, petróleo D	171
Figura 43:Fragmentograma (SCAN) m/z 125 e espectro de massas para os compostos monocíclicos C ₁₉ e C ₂₀ da série m/z 125 e para o n-alcano n-C ₁₀ , fração HIDEH, petróleo C	175
Figura 44:Fragmentograma (SCAN) m/z 126 e espectro de massas dos compostos dos monocíclicos C ₁₉ e C ₂₁ , fração HIDEH, petróleo C	177
Figura 45:Fragmentograma (SCAN) m/z 112 e espectro de massas para os compostos monocíclicos C ₁₅ e C ₁₆ da série m/z 112 e do n-alcano n-C ₁₆ , fração HIDEH, petróleo C	179

Figura 46:Fragmentograma (SCAN) m/z 111 e espectro de massas para os compostos monocíclicos C ₁₇ , C ₁₈ e C ₂₀ da série m/z 111 e do n-alcano n-C ₁₆ , fração HIDEH, petróleo C	180
Figura 47:Fragmentograma (SCAN) m/z 123, fração ED, petróleo B	183
Figura 48:Espectro de massas dos compostos alquilanisol C ₁₁ , C ₂₂ e C ₂₄ , fragmentograma (SIM) m/z 123 (Fig. 47), petróleo B	185
Figura 49:Fragmentograma (SCAN) m/z 191, fração ésteres (ED), petróleos A, B, C e D	187
Figura 50:Fragmentograma (SCAN) m/z 191, fração ésteres (ED), petróleo D e espectro de massas dos picos 59 e 60	190
Figura 51:Fragmentograma (SIM) m/z 191, fração HIDEH, petróleos B, C e D	193
Figura 52:Espectro de massas do composto 103 como hidrocarboneto (HIDEH) e hidrocarboneto deuterado (HIDED) petróleo D	194
Figura 53:Espectro de massas dos tricíclicos queilantanos deuterados C ₂₆ (22R* e 225*) e C ₂₄ , petróleos B, C e D	198
Figura 54:Espectro de massas do hopano C ₃₀ , homohopano C ₃₁ e bishomohopano C ₃₂ deuterados, petróleos B, C e D ..	199
Figura 55:Fragmentograma (SCAN) m/z 191, fração ésteres (ED), petróleo C e padrão 62 coinjetado no petróleo A ...	201

Figura 56:Espectro de massas do composto 109 e hidrocarboneto 110 presentes no petróleo C	202
Figura 57:Fragmentograma (SIM) m/z 191, fração HIDEH, petró- C, padrão bicíclico labdano C ₂₀ (36) e padrão tri- cíclico queilantano C ₂₀ (62)	204
Figura 58:Fragmentograma m/z 191 e m/z 206, fração ésteres (ED), petróleo C e espectro de massas pico 69.....	208
Figura 59:Fragmentograma m/z 191, fração ésteres (ED), petró- leo C e espectro de massas picos 70 e 71	209
Figura 60:Fragmentograma (SCAN) m/z 177, fração ésteres (ED), petróleos B, C e D	211
Figura 61:Fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HIDEH, petró- leos B, C e D	212
Figura 62:Fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HID, petróleo D, fragmentograma (SIM) m/z 177 e m/z 191, fração HIDEH, petróleo D	213
Figura 63:Fragmentograma m/z 191, frações HID e HIDEH, petró- leos B, C e D	216
Figura 64:Fragmentograma m/z 123, frações HIE e HIDEH, petró- leos B, C e D	218



INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais acumulações de petróleos na Bacia de Campos	94
Tabela 2: Identificação dos constituintes da fração HID do petróleo A, fragmentograma (SCAN) m/z 191	114
Tabela 3: Identificação dos terpanos bicíclicos presentes no fragmentograma (SIM) m/z 123 (5,5 a 18 min) da fração HID dos petróleos B, C e D	134
Tabela 4: Identificação dos compostos presentes no SIM m/z 191 das frações HID para os petróleos B, C e D	142
Tabela 5: Identificação dos hopanos desmetilados do tipo 25-norhopanos, fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HID, petróleo D	148
Tabela 6: Identificação dos compostos presentes no fragmentograma (SIM) m/z 217 (Fig. 35) fração HID, petróleos B, C e D	152
Tabela 7: Rendimento dos ésteres (ED), álcoois (A) e hidrocarbonetos (HID) para os petróleos B, C e D	156
Tabela 8: Identificação dos constituintes presentes no íon característico m/z 191, fração ésteres (ED), petróleos B, C e D	189
Tabela 9: Identificação dos constituintes presentes no íon característico m/z 191, fração HIDEH, petróleos B, C e D	196

ABREVIações, SÍMBOLOS E FÓRMULAS

Ac	- acetato
Ac ₂ O	- anidrido acético
AcOEt	- acetato de etila
AgNO ₃	- nitrato de prata
BMS	- borano sulfeto de dimetila
CC	- cromatografia em coluna
CCD	- cromatografia em camada delgada
CG	- cromatografia gasosa
CG/EM	- cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CH ₂ N ₂	- diazometano
CH ₂ Cl ₂	- diclorometano
CHCl ₃	- clorofórmio
CDCl ₃	- clorofórmio deuterado
CuSO ₄	- sulfato de cobre
CCl ₄	- tetracloreto de carbono
d	- dubleto
Diazald	- <u>N</u> -metil- <u>N</u> -nitroso- <u>p</u> -toluenossulfonamida
DEPT	- distortionless enhanced by polarization transfer
E	- espectro
EM	- espectro de massas
Et ₃ N	- trietilamina
ED	- fração dos ésteres
EH	- fração dos ésteres eluída com hexano

EM	- fração dos ésteres eluída com MeOH:CHCl ₃ :H ₂ O
FID	- detector por ionização em chama (flame ionization detector)
HP	- Hewlett Packard
H ₂	- gás hidrogênio
HCl	- ácido clorídrico
H ₂ O ₂	- peróxido de hidrogênio
HID	- fração dos hidrocarbonetos
HIDED	- fração dos hidrocarbonetos obtida a partir dos ésteres com LiAlD ₄
HIDEH	- fração dos hidrocarbonetos obtida a partir dos ésteres com LiAlH ₄
IR	- intensidade relativa
IV	- infravermelho
J	- constante de acoplamento
KBr	- brometo de potássio
KMnO ₄	- permanganato de potássio
LiAlD ₄	- deutereto de lítio alumínio
LiAlH ₄	- hidreto de lítio alumínio
M ⁺	- íon molecular
m/z	- relação massa/carga
m	- multiplete
MeOH	- metanol
MeSO ₂ Cl	- (MsCl) cloreto de mesila
MgSO ₄	- sulfato de magnésio
N ₂ H ₄	- hidrazina
Na ₂ SO ₄	- sulfato de sódio

NaOH	- hidróxido de sódio
NaClO ₂	- clorito de sódio
ppm	- partes por milhão
Pd/C	- paládio sobre carbono
Py	- piridina
PCC	- clorocromato de piridínio
R*	- configuração relativa
RMN ¹ H	- ressonância magnética nuclear de próton
RMN ¹³ C	- ressonância magnética nuclear de carbono treze
RuCl ₄	- tetracloreto de rutênio
RDA	- retro Diels-Alder
s	- singleto
sl	- singleto largo
S*	- configuração relativa
SnCl ₄	- tetracloreto de estanho
SIM	- selected ion monitoring
t	- tripleto
TMS	- tetrametilsilano
TsOH	- ácido p-toluenossulfônico
TIC	- corrente iônica total (total ion current)
THF	- tetrahidrofurano
	- movimento de um elétron
	- movimento de dois elétrons
(•) ou α	- grupos abaixo do plano do anel
(◊) ou β	- grupo acima do plano do anel

INTRODUÇÃO GERAL

A geoquímica orgânica do petróleo teve sua origem nas indústrias petrolíferas e continua crescendo graças ao suporte e interesse destas indústrias.

O estudo dos ácidos naftênicos ainda é um pequeno fragmento dentro da geoquímica orgânica em termos de utilização dos mesmos como parâmetros geológicos.

O desenvolvimento de um grupo de pesquisa na Unicamp, voltado para os ácidos naftênicos de petróleos, tem por objetivo fornecer maiores dados em relação aos constituintes ácidos do petróleo esperando, desta maneira, contribuir com a geoquímica orgânica. Assim sendo, os trabalhos desenvolvidos nesta tese constam de um estudo preliminar numa visão geral dos constituintes orgânicos dos petróleos A, B, C e D e também da síntese de compostos orgânicos (biomarcadores) que possam auxiliar no estudo de determinadas classes de ácidos naftênicos.

Dividimos, assim, nosso trabalho de tese em dois capítulos que serão apresentados separadamente:

1. SÍNTESE DE BIOMARCADORES
2. ESTUDO DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE PETRÓLEOS DO CAMPO ALBACORA, BACIA DE CAMPOS

CAPITULO I

SINTESE DE BIOMARCADORES

Este capítulo intitulado "Síntese de Biomarcadores" descreve os resultados e discussões dos compostos sintetizados, abrangendo rotas sintéticas, interpretação de espectros de massas e RMN de prótons e carbonos (^{13}C), quando possível. Ele contém, também, uma pequena introdução à classe dos biomarcadores mais utilizados em geoquímica orgânica.

1.1. INTRODUÇÃO

Biomarcadores são compostos orgânicos presentes na geosfera (petróleo, fósseis e rochas), cujas estruturas podem ser associadas a produtos naturais. Eles foram, também, denominados fósseis químicos, fósseis geoquímicos, marcadores biológicos ou indicadores geoquímicos moleculares.¹ O termo biomarcador é o mais usado atualmente.

Os biomarcadores auxiliam na prospecção do petróleo, fornecendo informações em relação à paleoecologia, a maturação do petróleo, do sedimento etc. a correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora, a migração, e a biodegradação. Eles também são usados para diagnosticar possíveis vazamentos de petróleo no mar, pelos navios petroleiros. Este diagnóstico é feito pela correlação óleo/óleo.

Os compostos orgânicos, classificados como biomarcadores, pertencem às classes dos hidrocarbonetos: saturados, insaturados e aromáticos; dos compostos oxigenados: álcoois, ácidos e cetonas; dos compostos contendo outros hetero-átomos, tais como nitrogênio e enxofre.

A classe dos hidrocarbonetos saturados é a mais explorada do ponto de vista geoquímico, fornecendo dados importantes para a prospecção do petróleo.¹ Por outro lado, a classe dos ácidos carboxílicos, apesar de ter sido descoberta como constituinte de sedimentos há mais ou menos 100 anos², foi pouco explorada.

Os ácidos carboxílicos, comumente encontrados em petróleo e sedimentos, incluem diferentes tipos de estruturas químicas como, ácidos graxos lineares, ácidos isoprenóicos, ácidos cíclicos satu-

rados ou aromáticos, e compostos bifuncionalizados como α , ω dicarboxílicos. Durante o primeiro estágio de formação do petróleo, diagênese, ocorre tanto a preservação do grupo carboxílico presente na matéria orgânica original como a formação deste a partir de outros grupos funcionais existentes no material de origem. Na diagênese, a matéria orgânica é normalmente submetida a alterações microbiológicas, físicas e químicas. As reações químicas que ocorrem neste estágio são principalmente reações de eliminações que podem ocorrer em baixa temperatura. A água (H_2O) e o dióxido de carbono (CO_2) são os principais produtos destas reações.^{1,2}

A partir de 1965 houve um desenvolvimento considerável nesta classe de compostos em relação à sua utilização como biomarcadores e, atualmente, alguns estudos mostram que os ácidos carboxílicos presentes em petróleos e sedimentos podem ser úteis como biomarcadores de migração^{3,4,5}, e biodegradação.⁷

Nosso trabalho de tese tem como objetivo principal o estudo dos ácidos carboxílicos de petróleos. Este estudo consiste no isolamento dos ácidos livres (com posterior transformação destes para hidrocarbonetos através de reações químicas) e na identificação dos constituintes do petróleo (biomarcadores). A seguir, faremos uma breve introdução nos itens: 1.1.1 - Definição e utilização dos compostos orgânicos como biomarcadores - Hidrocarbonetos e Ácidos Carboxílicos, 1.1.2 - Justificativa para escolha dos compostos orgânicos sintetizados e 1.1.3 - Correlação entre os compostos orgânicos sintetizados e os produtos naturais.

1.1.1. Definição e utilização dos compostos orgânicos como biomarcadores

Os compostos detectados no petróleo podem pertencer a duas séries enantioméricas e nossas condições de trabalho não permitem resolvê-las. Indicamos, pois, neste trabalho a configuração absoluta mais comum na literatura e, por questão de simplificação, as estruturas terão nomes genéricos.

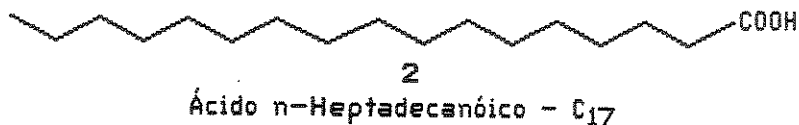
Alcanos Lineares - (n-alcanos ou n-parafinas) - são os compostos geralmente predominantes das amostras geológicas. Eles ocorrem numa grande variedade de plantas e outros organismos e são usados como indicadores da origem da matéria orgânica e de maturação do sedimento ou petróleo.^{1,6}



Os compostos de cadeia longa, que possuem uma predominância, na faixa C₂₅-C₃₅, para n-alcanos com número de carbonos ímpares em relação aos pares, são indicativos da participação de plantas terrestres superiores na origem do petróleo analisado. Por outro lado, a abundância de n-alcanos na faixa C₁₆-C₂₄, com pouca ou nenhuma predominância de números ímpares de carbonos, é indicativo de contribuição bacteriana e de origem marinha.⁶

Os petróleos que contêm predominantemente alcanos são economicamente atrativos. Os alcanos são o principal substrato para as bactérias. A remoção total ou parcial dos mesmos, pelas bactérias, torna o óleo economicamente inviável (óleo biodegradado).

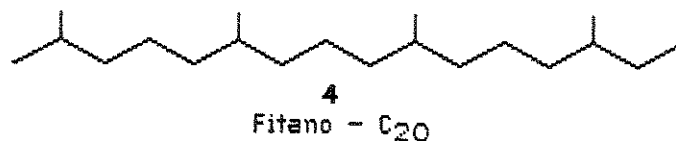
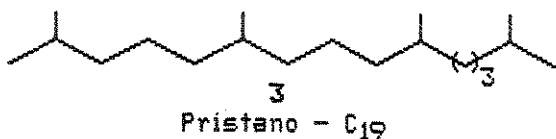
Ácidos Carboxílicos Lineares - (ácidos graxos lineares) - ocorrem em sedimentos desde a era pré-Cambriano, variando o número de átomos de carbonos de C₁₀ a C₃₆. Eles sobrevivem à degradação geoquímica e se incorporam aos sedimentos sendo, assim, responsáveis, em parte, pela formação dos n-alcenos.²



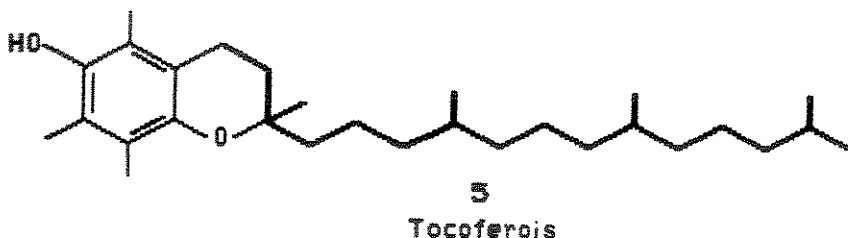
A teoria de que a maioria dos hidrocarbonetos presentes em petróleos foi formada por descarboxilação dos ácidos graxos é um conceito pouco provável, uma vez que não existem ácidos graxos em quantidades suficientes nos sedimentos para justificar os n-alcenos existentes em petróleos.²

A teoria mais aceita entre os geoquímicos é que a relação genética entre hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos não necessariamente implica que um vem do outro mas que ambos têm precursores comuns.²

Alcenos Ramificados - (ou isoparafinas) - a forma mais comum de isoparafinas acíclicas na geosfera são os isoprenóides regulares, os quais incluem pristano (3) e fitano (4).^{1,6}

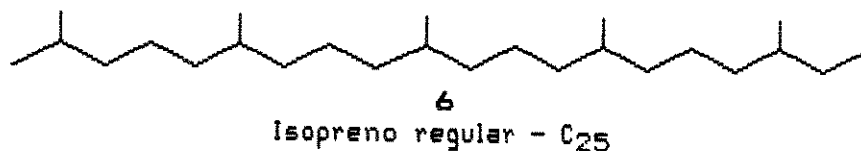


Estes dois compostos são largamente distribuídos na geosfera podendo ser formados a partir da clorofila ou dos tocoferóis. O tocoferol existe em uma variedade de organismos, incluindo algas, cianobactérias e plantas superiores.⁶



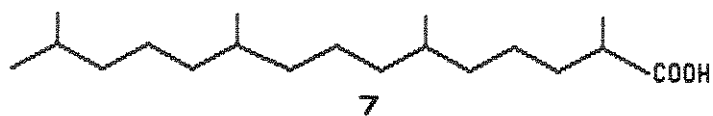
O pristano (3) e fitano (4) são usados nos estudos de petróleos e fósseis para caracterizar o ambiente de depósito e correlacionar óleo/óleo e óleo/rocha geradora. A relação pristano/fitano, maior do que 1, indica ambiente oxidante, já esta mesma relação sendo menor que 1 indica ambiente redutor. Ambiente carbonato marinho tende a ter a relação pristano/fitano menor que 1.

Outro isoprenóide acíclico que tem despertado o interesse dos geoquímicos é o C₂₅ isoprenóide regular (6), principalmente pela associação deste com sedimentos terciários lagoas e salinas.^{6,8}

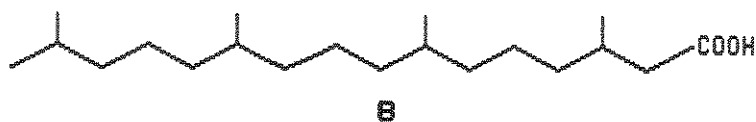


Os isoprenóides são usados, também, para correlacionar óleo/óleo e óleo/rocha geradora.

Ácidos Carboxílicos Ramificados - (ácidos isoprenóicos) - a primeira descoberta de ácidos ramificados em petróleo foi feita por Cason e col., em 1965.⁹ Entre os isoprenóides identificados em petróleos e sedimentos até o momento destaca-se o 2,6,10,14-tetrametilpentadecanóico (ácido pristanóico, C₁₉) e o 3,7,11,15-tetrametilhexadecanóico (ácido fitanóico, C₂₀). Estes ácidos isoprenóicos já foram detectados em óleos imaturos, em sedimentos recentes e antigos, de origem marinha ou terrestre.¹⁰

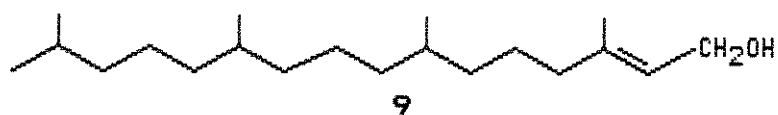


Ácido Pristanóico - C₁₉



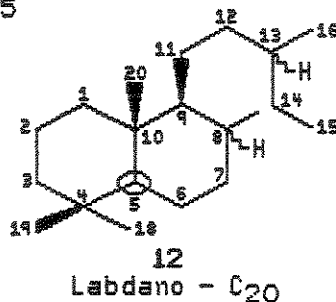
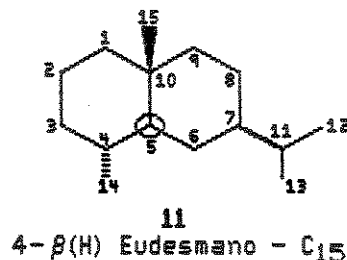
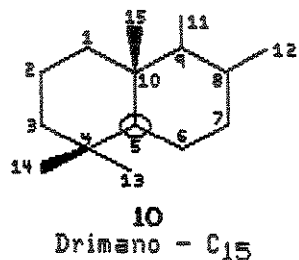
Ácido Fitanóico - C₂₀

Considerando a possível relação genética de ácidos e hidrocarbonetos foi observado por Douglas, em 1966,^{2,10} que a abundância dos hidrocarbonetos isoprênicos C₁₉ (3) e C₂₀ (4) é paralela à abundância dos ácidos isoprenóicos C₁₉ (7) e C₂₀ (8). Desta maneira, uma simples descarboxilação não justifica este paralelismo. A origem destes ácidos isoprenóicos pode ser da oxidação do fitol (9) originado da clorofila ou do tocoferóis (5).



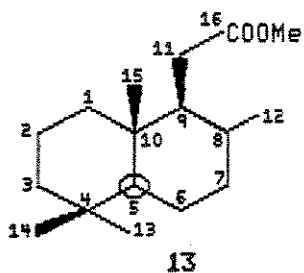
Fitol - C₂₀

Terpanos Bicíclicos - foram estudados por diferentes pesquisadores^{1,11-16} porém, a falta de dados na literatura, em relação a estruturas, fez com que esta classe não fosse bem definida e, conseqüentemente, pouco usada como biomarcador. Entre os vários terpanos bicíclicos, somente os pertencentes à classe dos drimanos (10)^{11,19}, eudesmano (11)¹² e labdanos (12)¹² foram identificados no petróleo e comprovados por síntese.

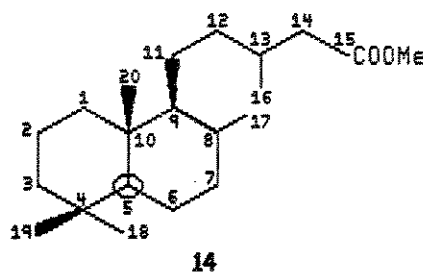


A presença de Bβ(H) drimano (10) em amostras desde a período Cambriano até Ordoviciano indica que plantas superiores não poderiam ser as precursoras, uma vez que houve pouca contribuição de plantas neste período. Os drimanos podem ser originados por biodegradação de hopanos ou outros compostos.¹¹

Ácidos Terpanóicos Bicíclicos - poucos dados como biomarcadores existem para esta classe de compostos. Entre os esqueletos acima mencionados temos o éster metílico do homodrimano (13), registrado na literatura por Strausz em 1984¹⁸, e o composto 15-éster metílico do labdano (14) detectado em sedimentos por Li em 1990.¹⁷



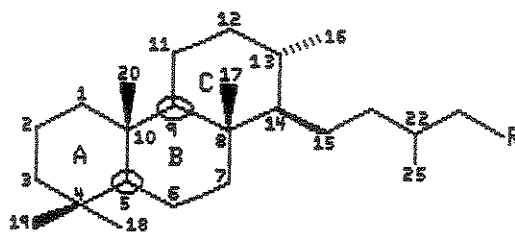
Éster Metílico do Homodrimano - C₁₆



15-Éster Metílico do Labdano C₂₀

Terpanos Tricíclicos - os compostos tricíclicos do tipo queilantanos (15) são os mais frequentes em petróleos e sedimentos.

Sua estrutura foi sugerida por Ekweozor e Strausz em 1982¹⁹ e, mais tarde, provada por síntese por Aquino Neto, 1982²⁰, Heissler, 1984²¹ e Chicarelli, 1988.²² A série homóloga estende-se de C₁₉ a C₄₄²⁹ sendo os compostos C₁₉ a C₂₆ os mais abundantes.

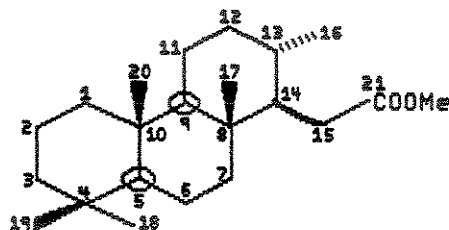


15
Tricíclico Queilantano

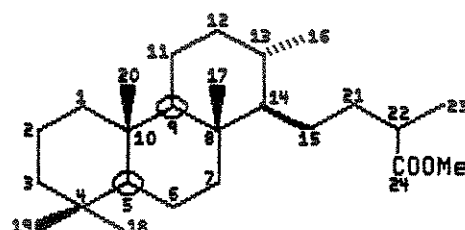
Os tricíclicos do tipo queilantanos (15) ocorrem em petróleos e sedimentos com os anéis ABC fundidos de forma trans-anti-trans. Predomina a estereoquímica do anel C, como 13 β (H), 14 α (H).²⁰ A partir da série homóloga C₂₅, eles se apresentam como mistura de diastereoisômeros (R*, S*),¹ nos carbonos C₂₂ e C₂₇. Eles são usados como biomarcadores de correlação de óleo/óleo e óleo/rocha.

Ácidos Terpanóicos Tricíclicos - Os ácidos terpanóicos tricíclicos do tipo queilantanos com C₂₁ (16) e C₂₄ (17) átomos de carbono foram detectados em petróleos da Califórnia em 1971, constituindo uma das classes mais abundantes deste petróleo², porém suas estruturas e estereoquímicas não foram elucidadas naquela época. Em 1983 Cyr e Strausz²⁴ determinaram a estrutura dos ésteres correspondentes tricíclicos terpanóicos e identificaram a série homóloga de C₂₀ à C₂₆ em amostras de betume.

¹R* e S* são configurações relativas.



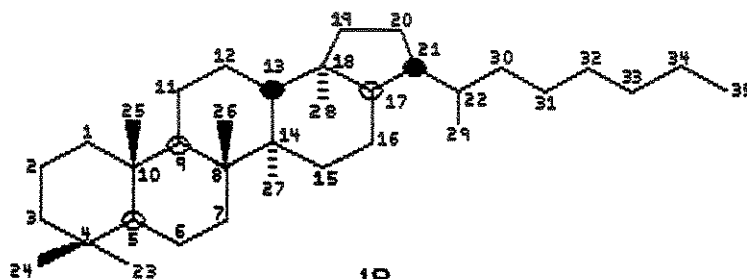
16

Éster Metílico do Queilantano - C₂₁

17

Éster Metílico do Queilantano - C₂₄

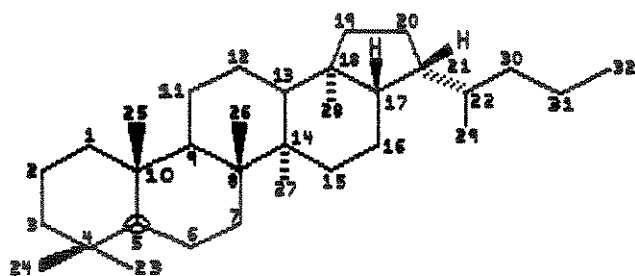
Hopanos - são largamente distribuídos em algas e bactérias e constituem um dos grupos mais usados como biomarcadores no estudo do petróleo.^{1,27,28} Normalmente, ocorrem com 27 e com 29 até 35 átomos de carbono.



18

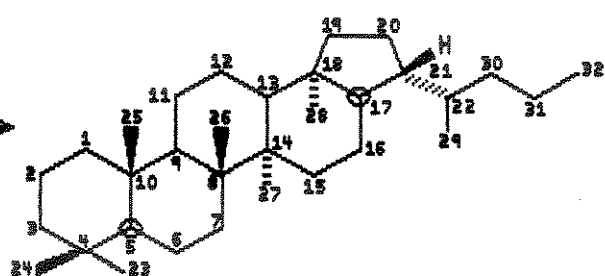
Hopano - C₃₅

A estereoquímica dos carbonos C₁₇ e C₂₁ da estrutura dos hopanos e derivados (18) muda com o grau de maturação do sedimento.^{1,6} Os hopanos presentes em sedimentos imaturos têm estereoquímica 17 β (H), 21 β (H). Com o aumento da maturação a estereoquímica passa para 17 α (H), 21 β (H). Os epímeros 22S* e 22R* estão presentes para a série homóloga acima de C₃₁. A abundância relativa destes isômeros R* e S* é usada como parâmetro de maturação.^{1,6} O isômero S* tem índice de retenção menor que o R* e a relação de 60:40 entre eles é alcançada com a maturação.¹



19

Hopano 17 β (H), 21 β (H) - (sedimento imaturo)

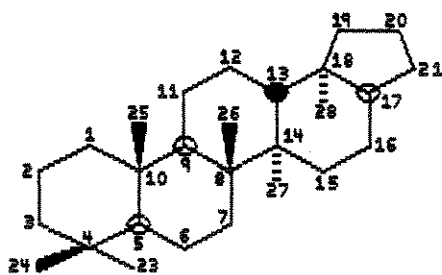


20

Hopano 17 α (H), 21 β (H) - (sedimento maturo)

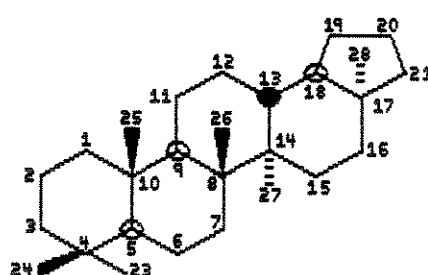
Os compostos com estereoquímica 17 β (H) e 21 α (H) são chamados moretanos. A abundância relativa dos moretanos em relação à dos hopanos é também usada como parâmetro de maturação, ou seja, sua abundância diminui como um resultado do aumento da maturação.⁶

Vários compostos com o esqueleto hopânico modificado têm sido observados em óleos e sedimentos.¹ Como exemplo podemos citar 17(α)-22,29,30-trinorhopano (Tm) (21), 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (22), 18 α (H)-28,30-bisnorhopano (23) e 25-nor-17 α (H)-hopano (24).



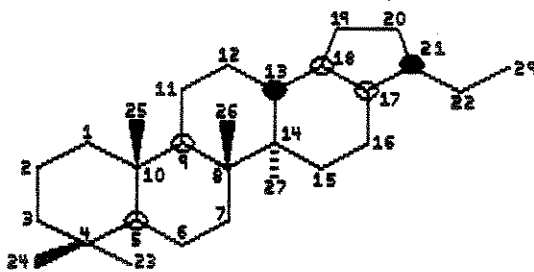
21

17 α (H)-22, 29, 30 Trisnorhopano (Tm)



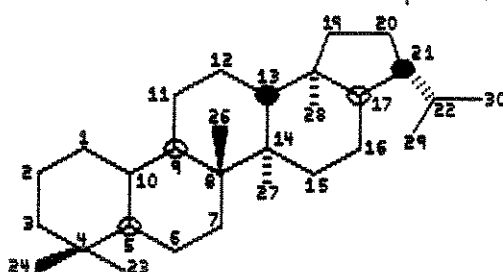
22

18 α (H)-22, 29, 30 Trisnorneohopano (Ts)



23

18 α (H)-28, 30 Bisnorhopano

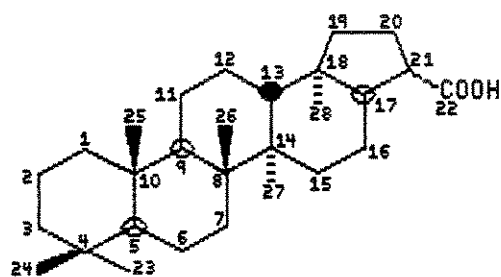


24

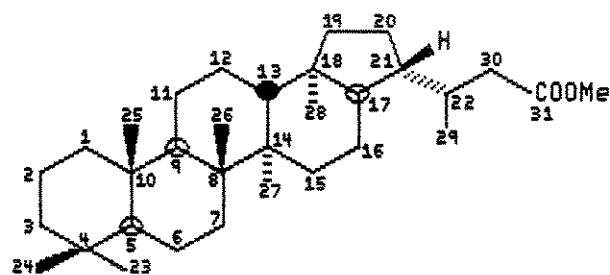
25-nor-17 α (H)-Hopano

A relação Tm/Ts é usada como indicador de maturação, porém, somente para amostras de mesma origem. A concentração relativa de Tm muda com a maturação, no entanto, a concentração relativa de Ts não muda com a maturação.¹ O composto 25-nor-17- α (H)-hopano (24) é indicativo de biodegradação.^{25,26,28}

Ácidos Hopanóicos - os ácidos hopanóicos em amostras geológicas foram relatados por Ensminger, em 1973.¹ Os ácidos correspondentes ao hopano com grupo carboxílico em C₂₁ (25) são freqüentes em sedimentos.²⁹ Outros ácidos hopanóicos identificados em querogênio como mistura de diastereoisômeros 17 α (H), 21 β (H) e 17 β (H), 21 β (H) foram os hopanos com 31 átomos de carbono. Estes compostos foram identificados na forma de ésteres metílicos (26).



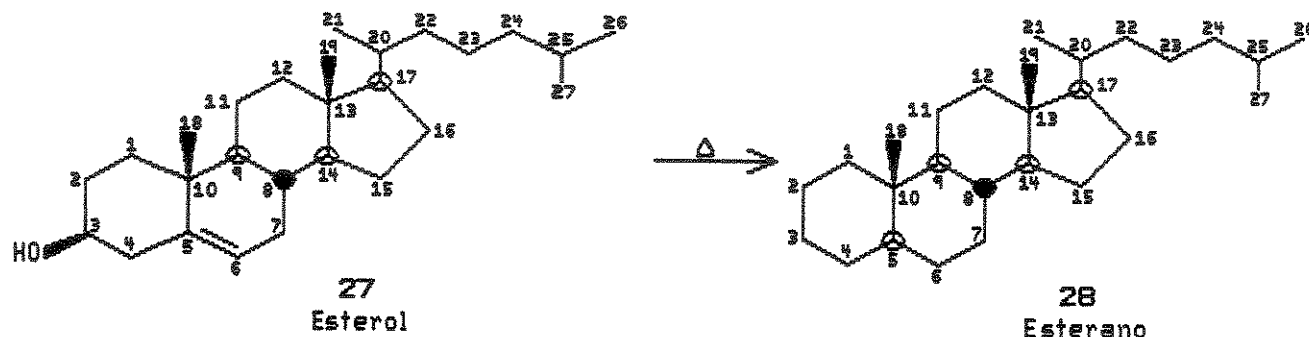
25
Ácido Hopanóico - C₂₈



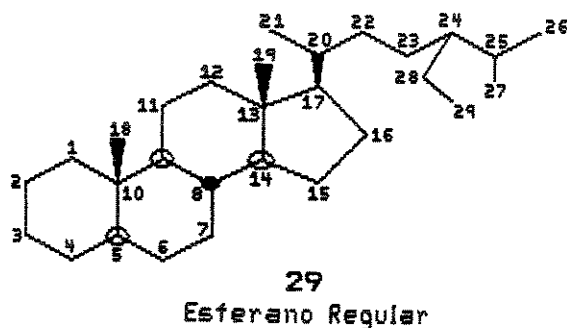
26
Éster Metílico do Hopano - C₃₁

Em sedimentos recentes, os ácidos hopanóicos mais abundantes têm a configuração 17 β (H), 21 β (H). Durante a maturação este isômero se transforma nos isômeros termodinamicamente mais estáveis 17 β (H), 21 α (H) e 17 α (H), 21 β (H), com simultânea epimerização da posição 22.^{29,30}

Esteranos - um grande número de esteróides tem sido registrado como biomarcadores, ocorrendo tanto em sedimentos como petróleos.^{1,6} Os esteróides são derivados do esterol (27) e aqui descrevemos somente sobre os esteranos regulares (29).



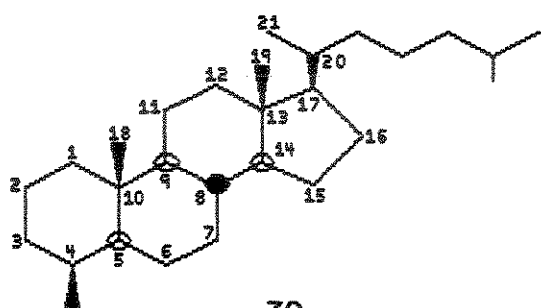
Os esteranos regulares (29) têm vários centros quirais, sendo as configurações relativas $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ ($20S^*$ e $20R^*$) e $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ ($20S$ e $20R$) as mais abundantes.



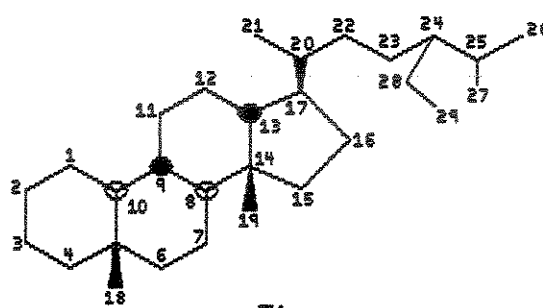
Esteranos com o número de átomos de carbonos variando de C_{27} a C_{30} , normalmente predominam em petróleos e sedimentos. Os esteróides com 27 átomos de carbonos, C_{27} , são abundantes em matéria orgânica marinha e os esteróides com 29 átomos de carbonos, C_{29} , predominam em plantas superiores terrestres. Já o esterano C_{30} é um componente minoritário em matéria orgânica marinha. A abundância relativa dos diferentes isômeros pode ser usada como parâmetro de maturação. Em sedimentos imaturos a abundância dos isômeros é

de 80% para o esterano C_{29} (29) $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ e 20% para o $5\beta(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$. Com o aumento da maturação ambos isômeros passam para $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$. Logo, a abundância relativa dos esteranos $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha$ é usada como parâmetro de maturação.¹⁵⁶ Esteranos regulares desaparecem durante uma biodegradação intensa e são removidos na ordem $C_{27} > C_{28} > C_{29}$.²⁸

Os compostos 4-metilesteranos (30) e esteranos rearranjados (31) (diasteranos) são, relativamente, comuns na geosfera e, particularmente, em sedimentos de lagos.

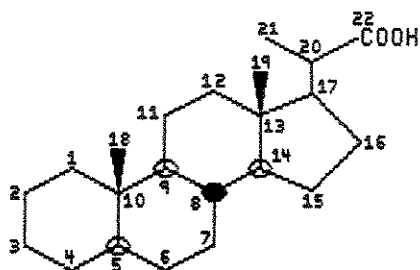


30
4-Metil Esterano

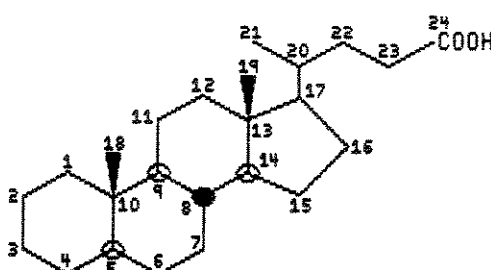


31
Esterano Rearranjado (Diasterano)

Ácidos Esteranóicos - foram identificados em petróleo pela primeira vez em 1971 por Seifert e col.², com a estrutura ácido 5α -pregnano-20-carboxílico (32). Outros compostos pertencentes a esta classe foram identificados, entre eles o ácido 5α -colânico- C_{24} (33).³¹



32
Ácido 5α -Pregnano-20-Carboxílico - C_{22}



33
Ácido 5α -Colânico - C_{24}

A origem destes ácidos esteranóicos em petróleo foi proposta por Seifert² como derivados de algas, plantas, fungos e animais. Para maiores informações sobre os biomarcadores citados e outros, sugerimos as referências 1, 2 e 6.

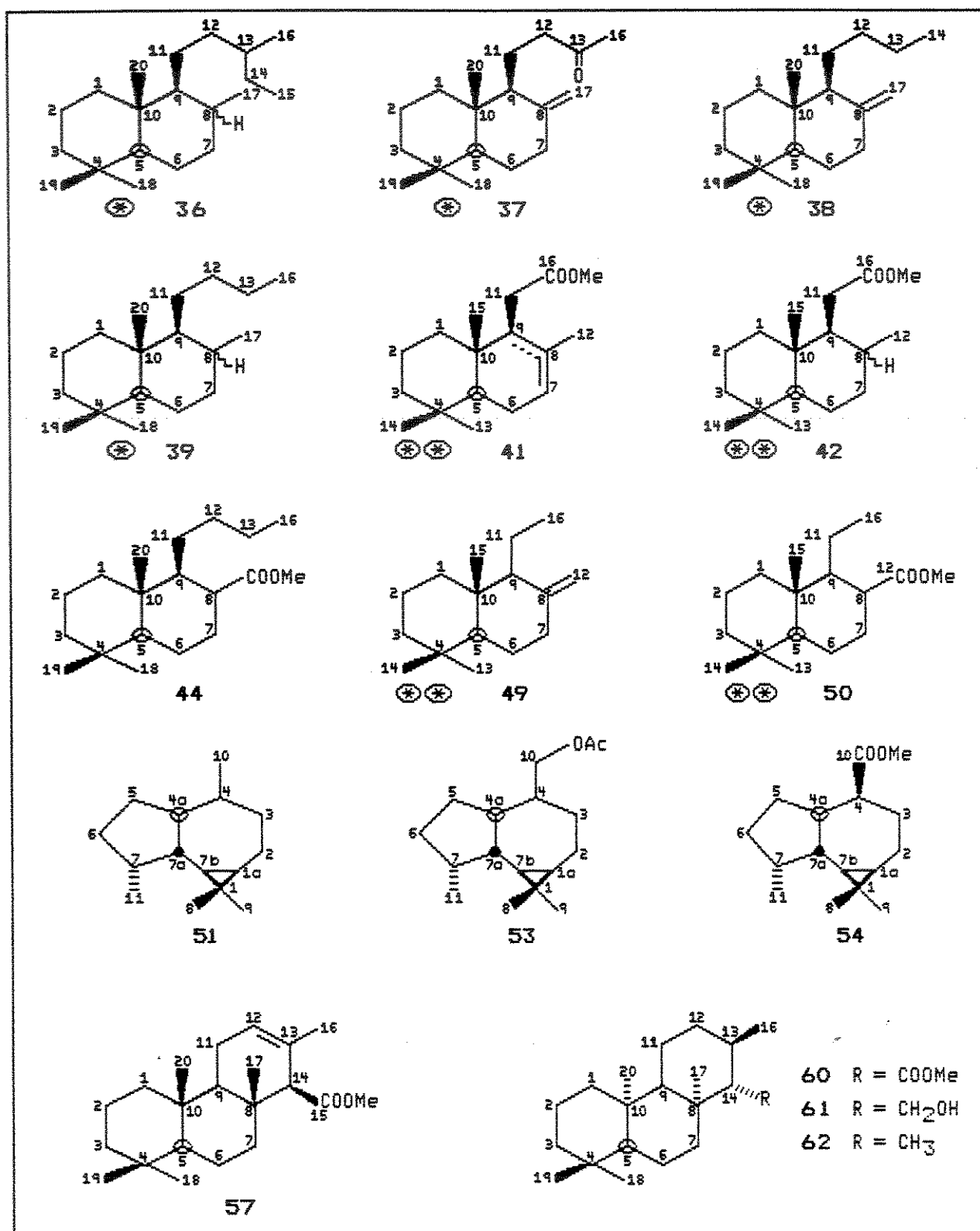
Todos os biomarcadores citados acima devem ser analisados em conjunto, principalmente quando queremos ter informações em relação aos parâmetros de origem do óleo, maturação, migração, biodegradação e correlação óleo/óleo e óleo/rocha.

A informação que um dado biomarcador fornece deve ser associada ao conhecimento geológico da bacia para que as conclusões nos parâmetros acima citados possam ser úteis na prospecção do petróleo. Ou seja, os dados geológicos da história da bacia devem reforçar os resultados encontrados através dos biomarcadores, ou vice-versa.

1.1.2. Justificativa para a escolha dos compostos orgânicos sintetizados

Neste trabalho de tese foram sintetizados os compostos apresentados no quadro I a seguir.

Quadro I - Compostos orgânicos sintetizados



⊗ - numeração de acordo com a estrutura do labdano

⊗⊗ - numeração de acordo com a estrutura do drimano

Sintetizar os compostos orgânicos terpenicos ou derivados faz parte de uma filosofia geral do grupo para montar um banco de dados, em relação ao índice de retenção e espectro de massas. Os padrões sintéticos auxiliam na identificação dos constituintes do petróleo, através da comparação dos índices de retenção e dos seus espectros de massas. Conseqüentemente permitem fazer coeluição com os constituintes de petróleos e sedimentos, com bastante segurança.

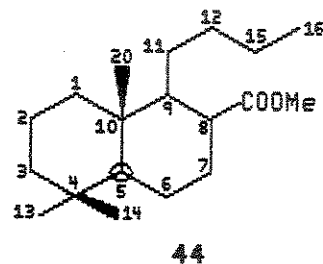
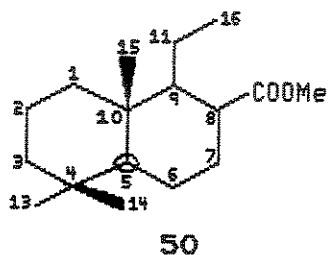
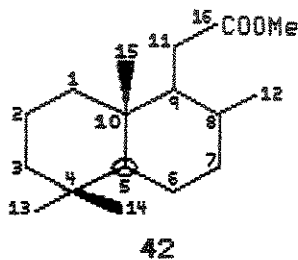
Resolvemos então sintetizar os compostos orgânicos que tivessem sido pouco estudados no petróleo como os Bicíclicos ou que nunca tivessem sido estudados como os esqueletos Aromadendranos ou ainda compostos que apesar de registrados como biomarcadores Tricíclicos do tipo queilantanos, iriam nos auxiliar na calibração das colunas e nas nossas condições de análises. Dentro deste contexto preparamos os compostos indicados no Quadro I.

Os compostos bicíclicos 36 e 39, apesar de terem sido sintetizados e registrados como biomarcadores por Strausz e col.¹⁵ foram preparados neste trabalho para auxiliar na localização desta classe dentro das nossas condições de análises.

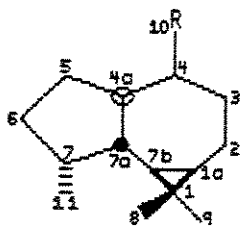
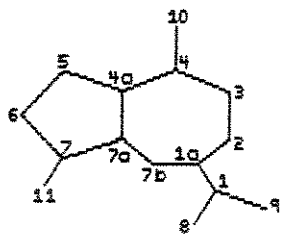
Os compostos bicíclicos 42 e 50 foram sintetizados com o intuito de definir qual dos dois ésteres está presente na fração esterado petróleo A (Cap. II). A sugestão de um esqueleto do tipo homodrimânico, para o composto 50, baseou-se na análise dos espectros de massas dos hidrocarbonetos deuterados correspondentes. (Maiores discussões na definição da estrutura 50 encontra-se no capítulo II; pág.121). Vale a pena comentar que o composto 42, já registrado como biomarcador, teve sua estrutura proposta pela com-

paração dos espectros de massas com o homodrimano.¹⁸ Ahamos válida sua síntese para definir também seu espectro de massas.

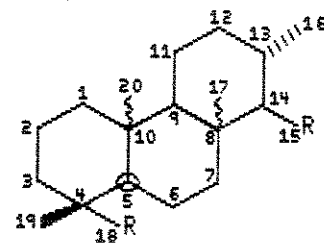
Os compostos bicíclicos 44 e 50 têm como objetivo observar se a série homóloga C₁₆ e C₁₈ com o grupo carbometoxi no carbono C₈ apresenta a mesma feição no espectro de massas.



A classe de compostos pertencentes à família dos aromadendranos 51, 53 e 54 foi escolhida pela semelhança estrutural deste esqueleto com o guaiano (63) (anel de três membros aberto) o qual já foi detectado em petróleo.¹ Levantamos a hipótese de que o aromadendrano poderia ser um precursor do guaiano, com a abertura do anel ocorrendo nos estágios de formação do petróleo como diagênese e/ou catagênese. Outros compostos com anéis de três membros, já registrados no petróleo, pertencem às classes do cicloartano¹ e dos ácidos graxos lineares identificados como éster metílico do ciclopropil.



- 51 R = CH₃
53 R = OAc
54 R = COOM₂



- 57 R = COOMe, 12 en
60 R = COOMe
62 R = CH₃

Em relação aos compostos tricíclicos do tipo queilantanos, 57, 60 e 62, estes esqueletos são relativamente explorados em petróleos e sedimentos^{21,24}, de maneira que o seus índices de retenção nas nossas condições de análise permitem localizar esta e outras classes de compostos que apresentam o mesmo íon característico m/z 191.

Finalmente, gostaríamos de mencionar que os compostos 37, 38, 41, 49 e 61 fazem parte das seqüências sintéticas e foram incluídos no quadro I, porque auxiliam nas etapas de síntese através das sugestões de fragmentações de massas.

1.1.3. Correlação entre os compostos sintetizados e produtos naturais

Na geoquímica orgânica, a identificação de um composto orgânico em petróleos ou sedimentos requer, sempre que possível, uma associação com um precursor. A correlação dos constituintes de petróleos com produtos naturais tais como plantas, algas, bactérias de origem terrestre ou marinha possibilita lançar hipóteses sobre a origem da matéria orgânica para a formação daquele determinado petróleo.

A presença de determinado composto na natureza não justifica a existência de todas as séries homólogas já detectadas em petróleos e sedimentos mas, mesmo assim, levantar hipótese da origem de determinado composto orgânico é extremamente importante para a suposição da origem do petróleo como terrestre ou marinho.

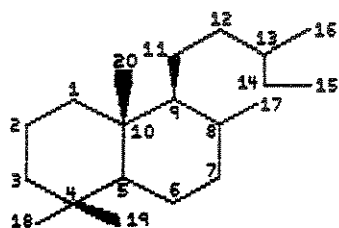
Dentro deste contexto, fizemos uma revisão na literatura para produtos naturais que tivessem o mesmo esqueleto básico

de carbonos que os compostos aqui sintetizados (Quadro I). Claro que nossa intenção não é propor um precursor, mas sim mostrar que aqueles esqueletos já existem como produtos naturais ou podem ser formados a partir de produtos naturais.

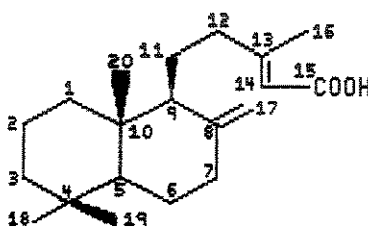
Faremos uma descrição por classe de compostos sintetizados, apresentando alguns exemplos.

Terpanos Bicíclicos, Hidrocarbonetos C₁₈ (39) e C₂₀ (36)

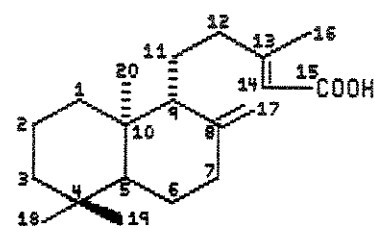
O esqueleto com 20 átomos de carbonos do tipo labdano 36 é comum em plantas; podemos citar como exemplo o ácido copálico (64)³² ou o ácido anticopálico (65).³²



36
Labdano C₂₀

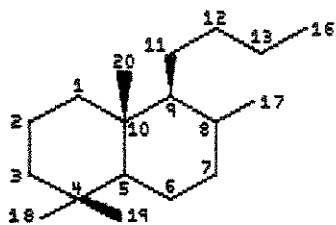


65
Ácido Anticopálico

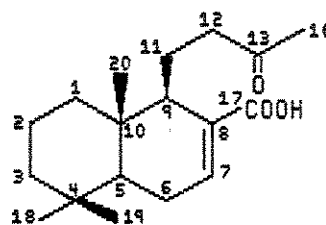


64
Ácido Copálico

Em contrapartida, o esqueleto do tipo 39, C₁₈, não é comum como constituinte de plantas, apesar da literatura citar o ácido 14,15- dinor-7-labden-13-oxo-17-óico (66), isolado de *Halimium viscosum*.³³



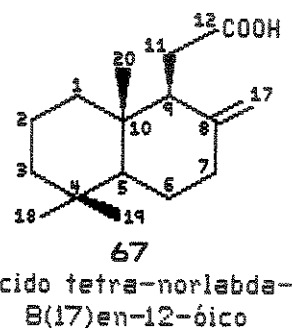
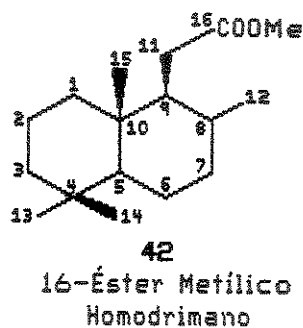
39
Norlabdano C₁₈



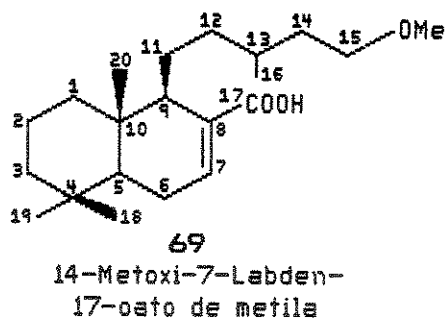
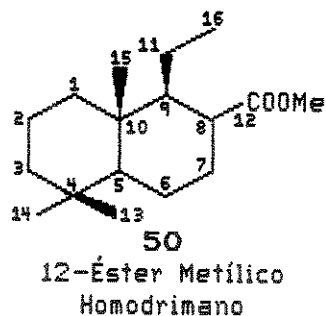
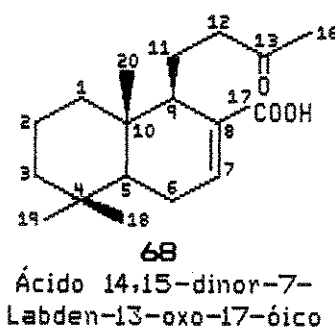
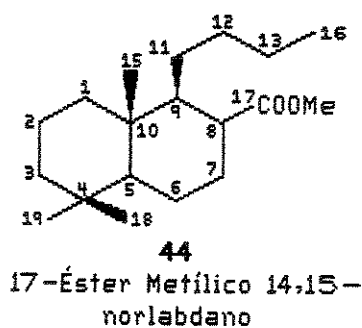
66
Ácido 14,15-dinor-7-labden
13-oxo-17-óico

Éster Metílico Bicíclico 42, 50, 44

O composto bicíclico, éster 42, já foi detectado em petróleos e constitui, assim, um biomarcador. Como produto natural de plantas com o mesmo esqueleto de carbono podemos citar o ácido tetra-nor-labda-8-(17) em 12-óico (67), isolado de *Aristeguelia glutinosa*.³⁴

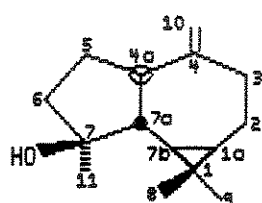


Por outro lado, os ésteres 44 e 50 são inéditos na literatura como biomarcadores, apesar dos esqueletos bicíclicos labdânicos com o grupo carboxílico ligado ao carbono C₈, serem registrados na literatura como produto natural de plantas. Como exemplos, temos o 14-metoxi-7-labden-17-oato de metila (69), isolado de *Baccharis penduruculata*³⁵, *Halimium verticillatum*³⁶ e o ácido 14,15-dinor-7-labden-13-oxo-17-óico (68), isolado de *Halimium viscosum*.³³

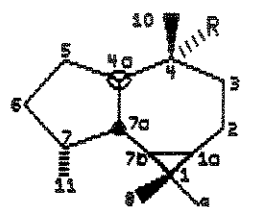


Sesquiterpenóides tricíclicos/Aromadendranos 51, 53 e 54

O esqueleto do tipo aromadendrano é comum em produtos naturais de origem terrestre³⁸, ou marinha.³⁹ Os grupos funcionais apresentados nas figuras abaixo, 70 e 71, são os mais freqüentes. A estereoquímica da função dos anéis A/B pode ser cis ou trans, tanto em composto de origem terrestre como marinha.

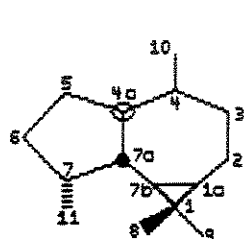


70

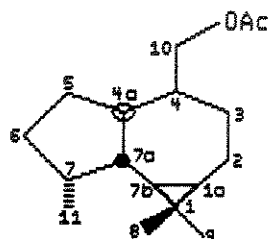


R = NC, NCS, NHCHO

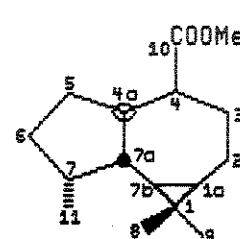
71



51



53

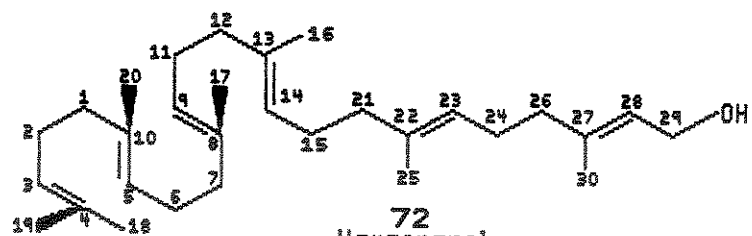


54

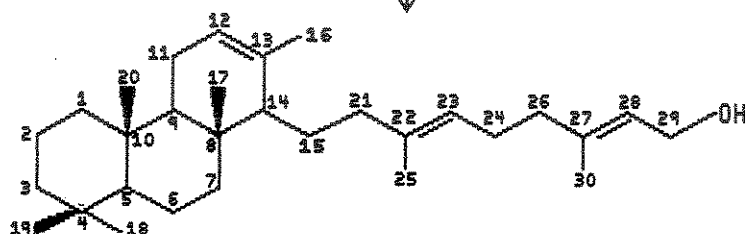
Queilantanos tricíclicos 57, 60 e 62

Dos compostos aqui sintetizados os tricíclicos do tipo queilantanos são os únicos com precursor biológico sugerido pela literatura.²⁰

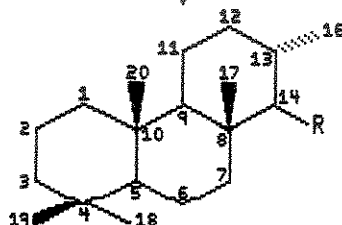
O precursor biológico sugerido para a estrutura do tipo queilantanos é o triciclohexaprenol (73).²⁰ O triciclohexaprenol (73) pode ser formado anaerobicamente a partir do hexaprenol regular (72).



72
Hexaprenol

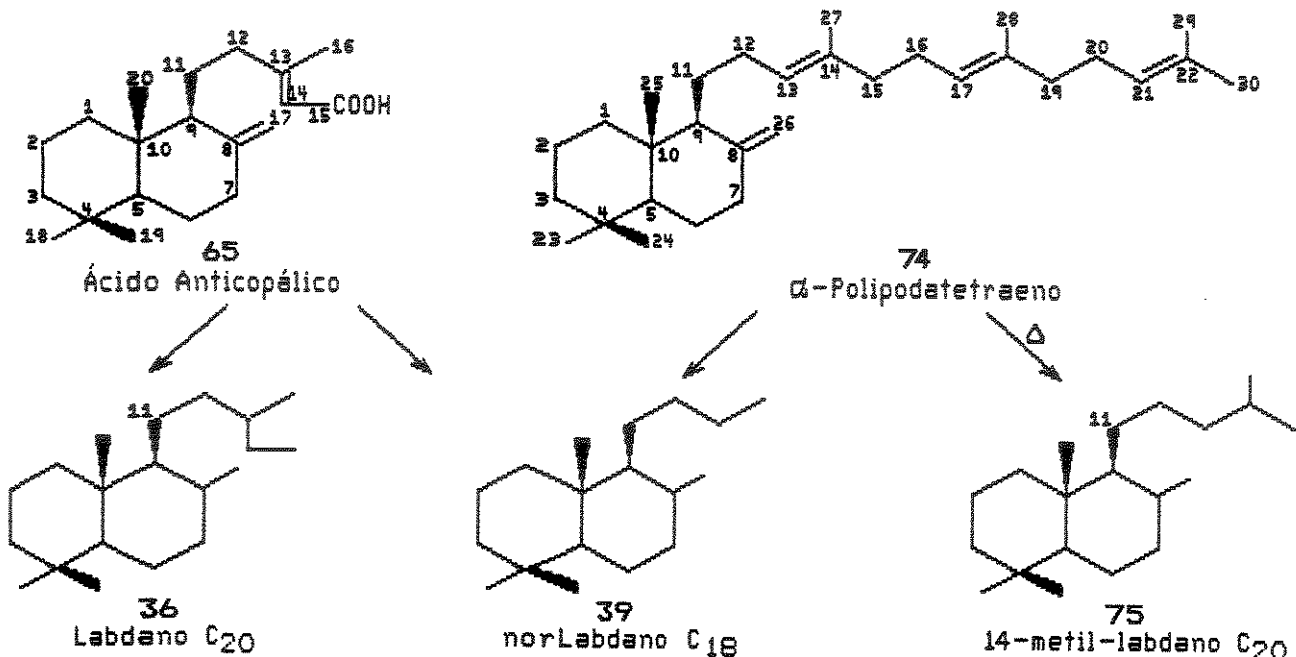


73
Triciclicohexaprenol



57 - R = COOMe, 2 eno
60 - R = COOMe
62 - R = CH₃

Na geoquímica orgânica, muitos dos precursores sugeridos são macromoléculas que são degradadas nos estágios de formação do petróleo, diagênese ou catagênese, dando moléculas menores. Dentro deste raciocínio, podemos supor que o hidrocarboneto, C₁₈ (39), pode ser originado tanto no ácido anticopálico (65) ou copálico (64) como do α -polipodatetraeno C₂₀ (74), o qual é isolado dos gêneros *Polypodium* e *Leumaphyllum*.⁴⁰ Já para o composto bicíclico (36), C₂₀, podemos dizer que ele tem como precursor os compostos do tipo labdânicos (65 ou 64).

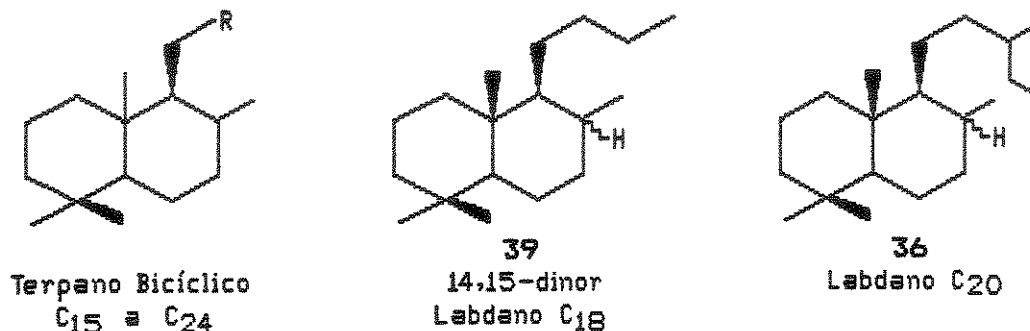


O α-polipodatetraeno (74) pode levar também à formação de um hidrocarboneto com 20 átomos de carbonos, 14-metil-labdano (75), isômero estrutural do labdano C₂₀ (36). O 14-metil-labdano (75) tem junção da unidade isoprênica cauda-cauda no carbono C₁₁ e o composto 36 tem cauda-cabeça, ou seja, os dois têm precursores biogênicos diferentes. Como vimos, a associação com um precursor é tarefa difícil e encontra-se fora dos nossos objetivos. Porém, com o exemplo acima, gostaríamos de mencionar que a proposição de estruturas para os constituintes dos petróleos tendo como base só o estudo dos hidrocarbonetos pode, em alguns casos, levar a situações análogas à descrita para o labdano-C₂₀, (36) e o 14-metil labdano (75), os quais apresentam os mesmos íons não sendo assim distinguidos por espectrometria de massas. Por outro lado, a presença de um grupo funcional nestas moléculas pode distinguir, com segurança, uma estrutura da outra só por espectros de massas, desta maneira o estudo dos ácidos naftênicos poderá também auxiliar na identificação dos constituintes do petróleo.

1.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.2.1. Terpanos Bicíclicos, Hidrocarbonetos C₁₈ (39) e

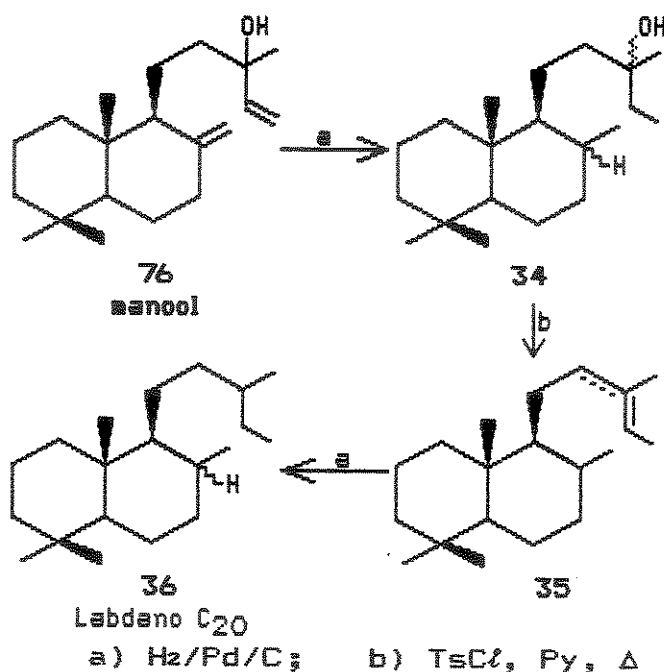
C₂₀ (36)



A série homóloga (C₁₅ à C₂₄) de terpanos bicíclicos foi detectada como biomarcadores por Strausz e col.¹⁵ A identificação da série foi feita através de CG/EM utilizando a técnica SIM (m/z 123 e os íons moleculares). Para auxiliar na detecção, eles sintetizaram os compostos C₁₈ (39) e C₂₀ (36) a partir do manool (76).

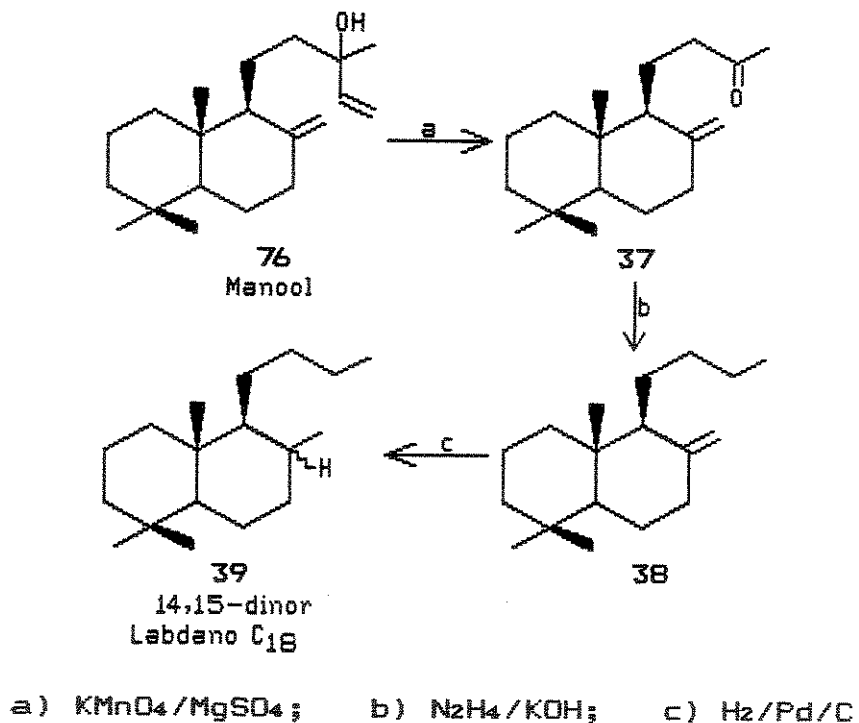
Na tentativa de identificar esta mesma classe de compostos, terpanos bicíclicos, nos petróleos da Bacia de Campos, sintetizamos os hidrocarbonetos C₂₀, 36 (Rota 1) e C₁₈, 39 (Rota 2), também a partir do manool (76), por rotas sintéticas diferentes daquela proposta por Strausz.¹⁵

Rota 1 - Síntese do composto C₂₀, (36)

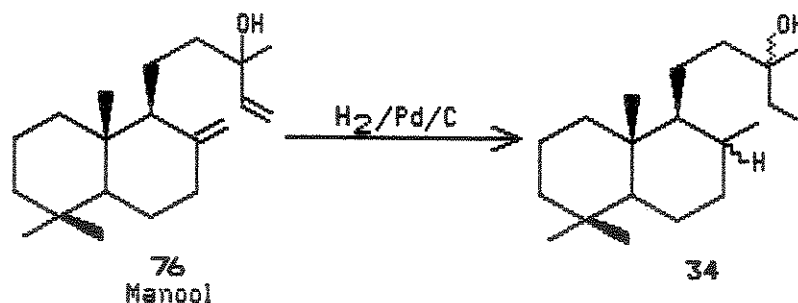


Para a preparação do hidrocarboneto C₁₈, 39, Rota 2, fizemos inicialmente a oxidação do manool (76) com permanganato de potássio (KMnO₄) na presença de sulfato de magnésio (MgSO₄).^{43,44}

Rota 2 - Síntese do composto C₁₈, (39)

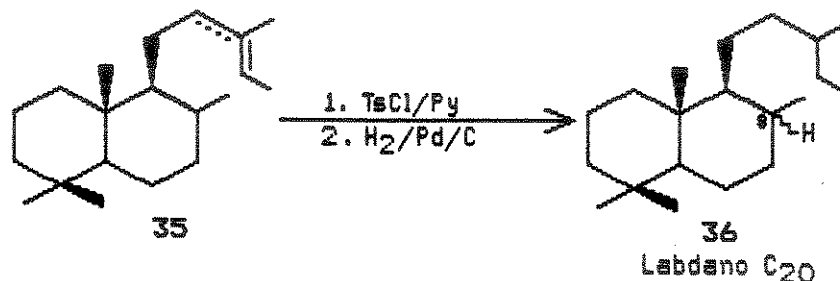


De acordo com a Rota Sintética 1, realizamos inicialmente a hidrogenação do manool (76) com H₂/Pd/C à temperatura ambiente com pressão de 15 psi, e obtivemos o álcool saturado (34). A confirmação que tínhamos o composto saturado foi feita pela análise do RMN¹H o qual apresentou ausência dos sinais correspondentes aos prótons olefínicos do composto de partida (4-6 ppm).

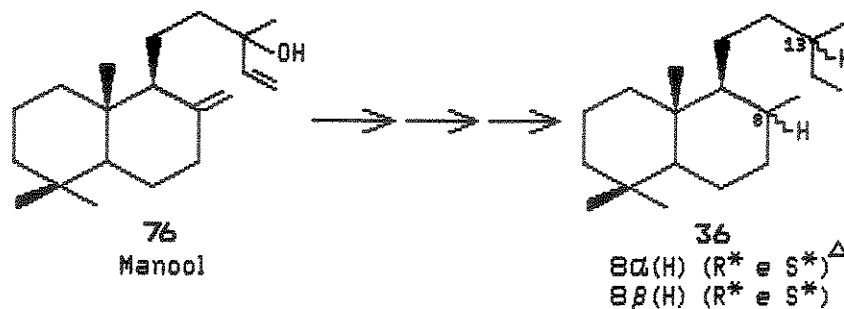


O álcool saturado 34, assim obtido, foi desidratado na presença de cloreto de para-toluenossulfonila e piridina.⁴⁵ O IV do composto 35 confirma a desidratação pela ausência da absorção característica do estiramento da hidroxila, (ν OH, em 3.600 cm⁻¹) presente no substrato.

Hidrogenação do composto 35 com H₂/Pd/C nas condições anteriormente citadas forneceu o composto 36. O cromatograma da corrente iônica total (TIC) do material hidrogenado, composto 36, obtido por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), apresentou dois picos (E-1). Os dois picos na relação 85:100 apresentam os mesmos íons moleculares (m/z 278), pico base m/z 123 e demais fragmentos de massas, (E-2 e 3). A comparação dos espectros de massas destes compostos com a literatura¹⁵ nos deu certeza que estávamos diante do composto labdano C₂₀, 36.



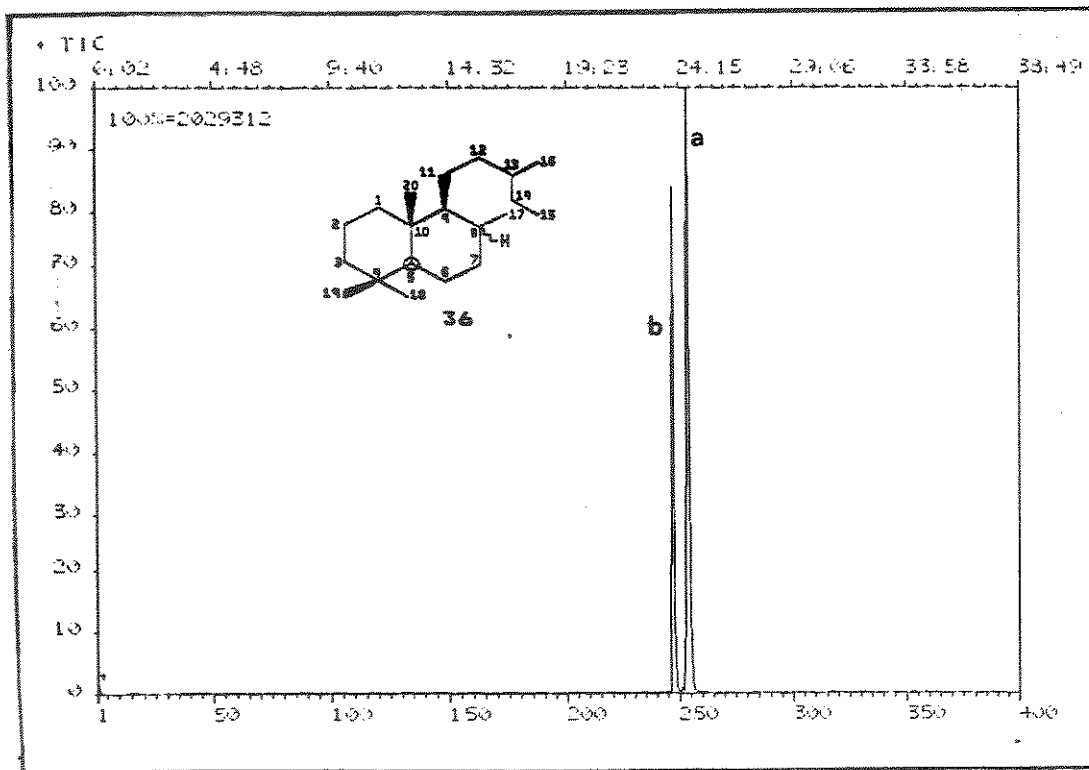
Analisando o material de partida, manool (76), na primeira hidrogenação temos a formação de dois compostos hidrogenados com os hidrogênios sendo adicionados pela face *Re* ou *Si* da dupla ligação exocíclica, levando a uma mistura de diastereoisômeros, $\beta\alpha(\text{H})$ e $\beta\beta(\text{H})$.



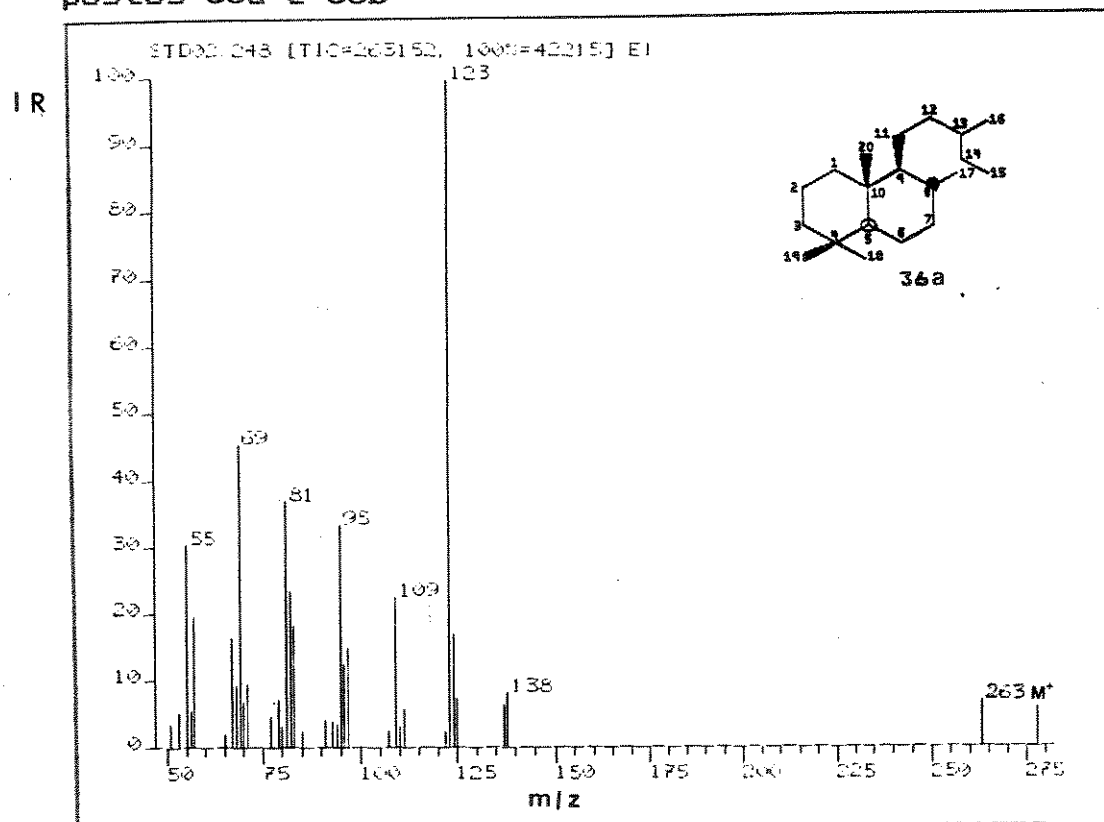
Após desidratação e subsequente hidrogenação, novamente temos ataque pelas fases *Re* e *Si* do C_{13} e criamos mais um centro assimétrico, o carbono C_{13} . Como produto final teríamos quatro possíveis diastereoisômeros, para o composto 36 $\beta\alpha(\text{H}) (\text{R}^* \text{ e } \text{S}^*)^\Delta$ e $\beta\beta(\text{H}) (\text{R}^* \text{ e } \text{S}^*)$, porém nas nossas condições de análise só é possível separar os diastereoisômeros $\beta\alpha(\text{H})$ e $\beta\beta(\text{H})$ normalmente citados na literatura.

Os espectros de massas dos diastereoisômeros 36 ($\beta\alpha(\text{H})$) e 36 ($\beta\beta(\text{H})$) apresentam pico base m/z 123, o qual é justificado pela quebra nas ligações $\text{C}_9\text{-C}_{10}$ e $\text{C}_5\text{-C}_6$ do anel B, deixando o anel A como íon positivo.¹⁹ O pico m/z 263 corresponde à perda de metila. As sugestões de fragmentação para estes íons encontram-se no quadro II.

^Δ R^* e S^* são configurações relativas

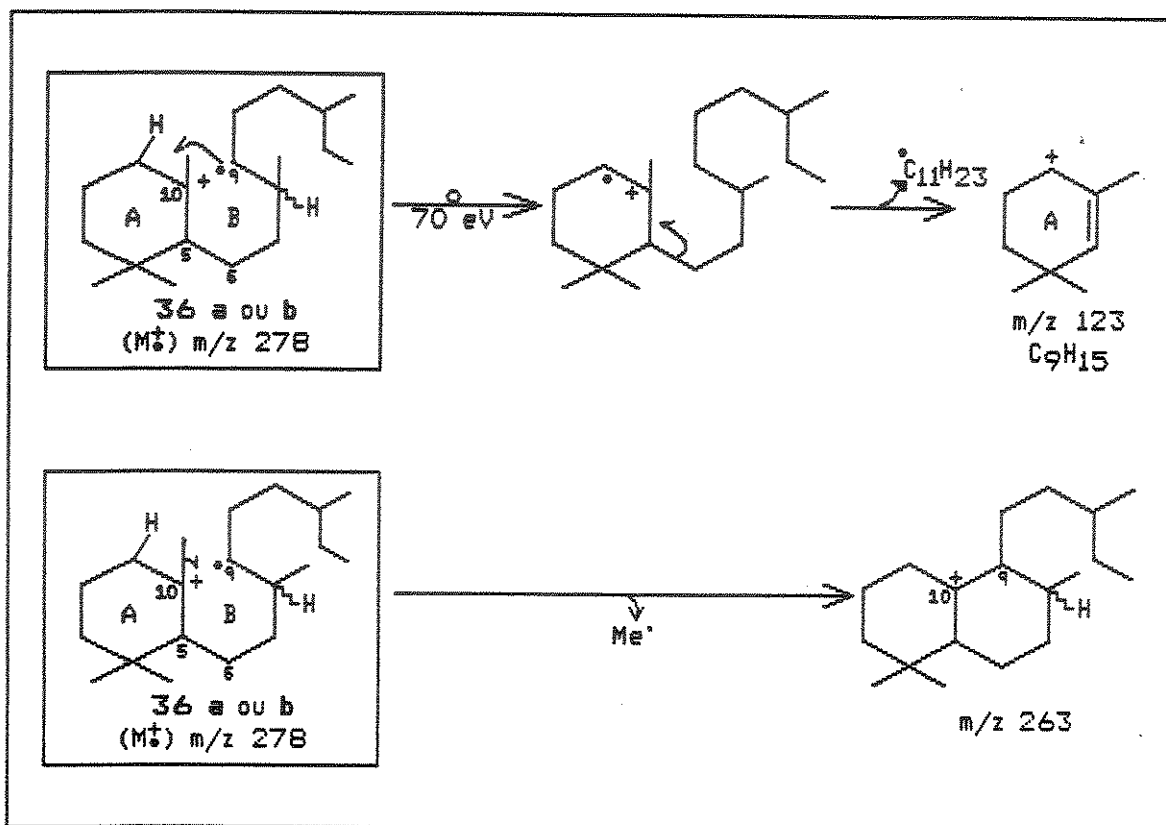


E-1 - Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 36a e 36b



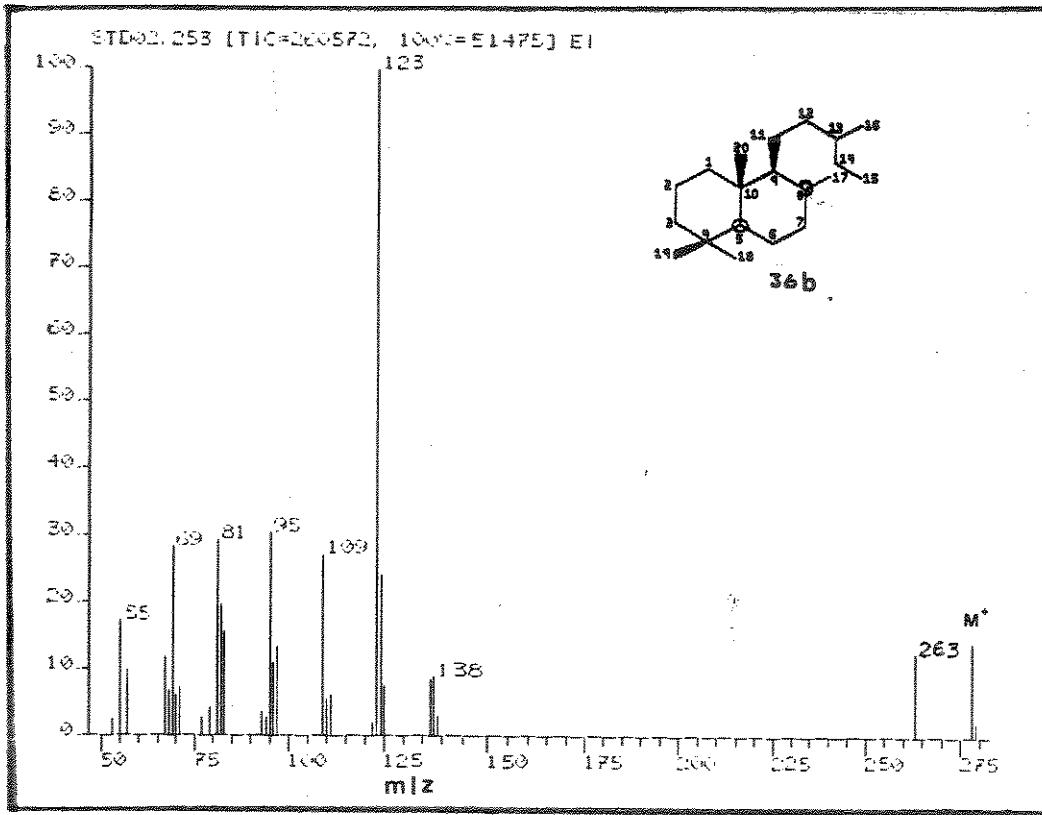
E-2 - Espectro de massas, (CG/EM) - composto 36a

Quadro II: Sugestões de fragmentações dos íons m/z 123 e m/z 263 para os compostos 36a e 36b

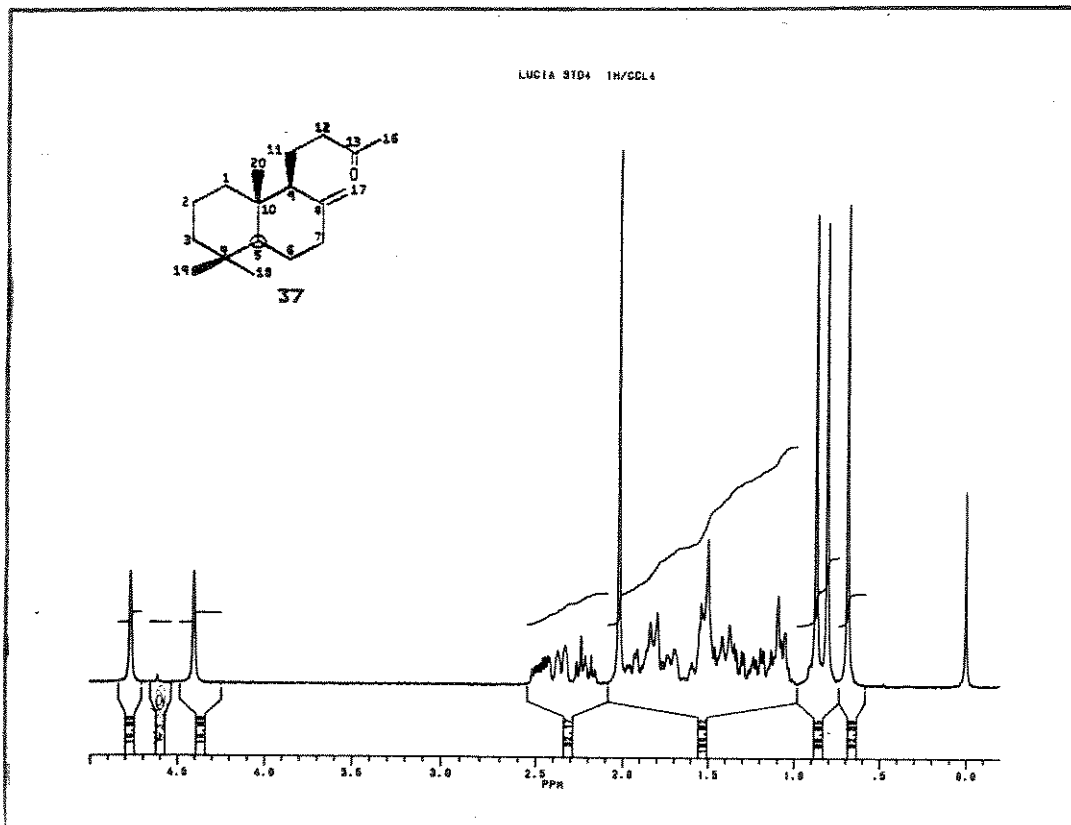


Para determinar qual dos dois diastereoisômeros tem estereoquímica, $C_6\alpha(H)$ ou $C_6\beta(H)$, recorreremos aos trabalhos anteriormente relatados na literatura para estes tipos de terpanos. A literatura mostra que as estruturas; drimânicas C_{15} (10)¹⁶, homodrimânicas C_{16} (77)¹⁶, derivados labdano C_{18} (39)¹⁶ e labdano C_{20} (36)¹⁵, com o grupo metil no carbono C_6 em posição axial tem um maior índice de retenção (IR) que o seu isômero com metil em posição equatorial.

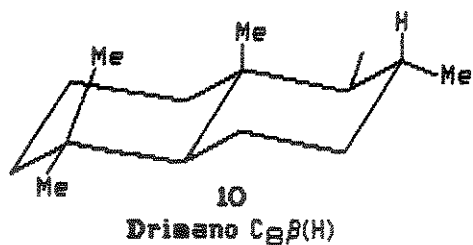
IR



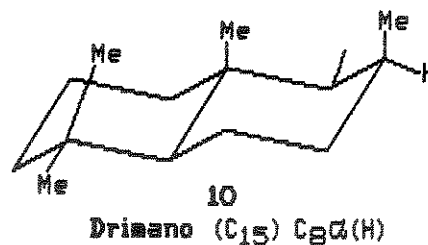
E-3 - Espectro de massas, (CG/EM) - composto 36b



E-4 - Espectro de RMN¹H (300 MHz, CC14) - composto 37

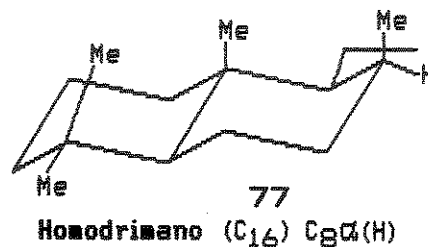


< IR



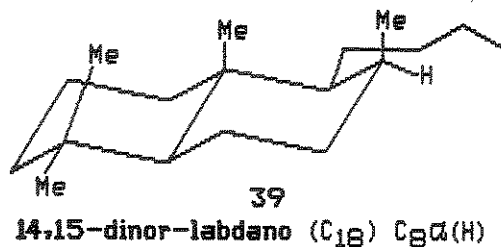
77-C₈β(H)
Homodrimano

< IR



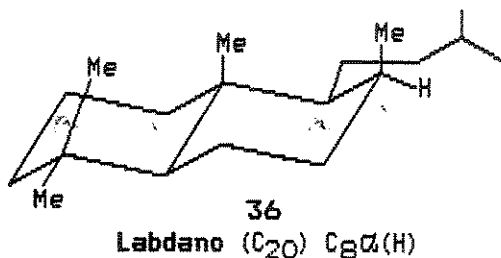
39-C₈β(H)
14,15-dinor-labdano

< IR

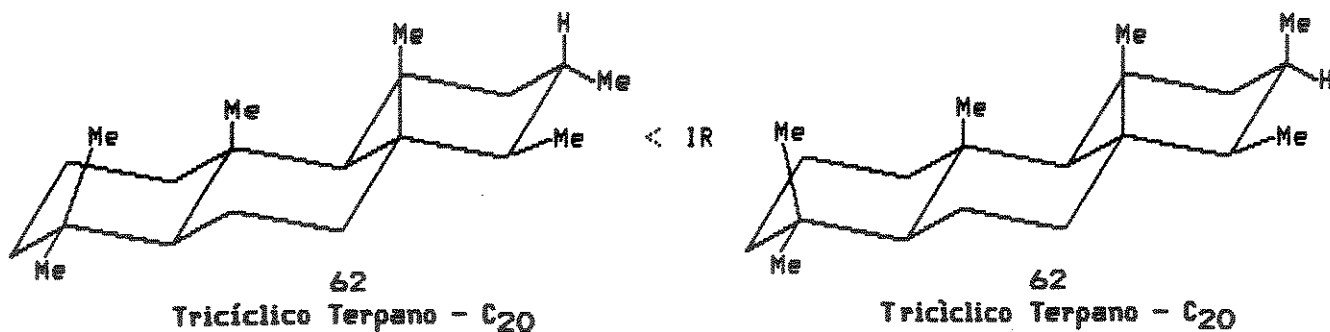


36-C₈β(H)
Labdano

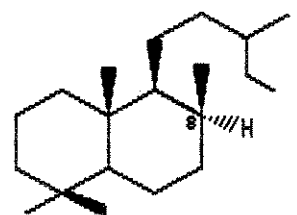
< IR



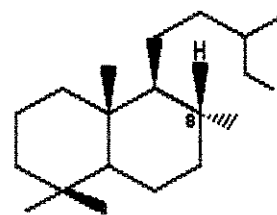
Ainda em relação ao tempo de retenção, gostaríamos de citar o trabalho de Aquino Neto e col.²², os quais explicam que os terpenos tricíclicos C₂₀ (62), com todas as metilas em posição axial, têm maior índice de retenção que os seus isômeros com as metilas em posição equatorial. Acreditam estes autores que ocorra uma maior interação entre o composto (com metil na axial) e a fase estacionária da coluna causando, assim, um maior índice de retenção (IR).



Com base no exposto acima, sugerimos para o composto (36) com maior índice Kovats (1958), a estereoquímica no carbono C₈, definida como C₈α(H), estrutura labdano C₂₀ (36a), e para o composto de menor índice Kovats (1935) a estrutura labdano 36b com a configuração C₈β(H). Em relação à pesquisa deste composto no petróleo, o mesmo deve ser pesquisado pelos íons m/z 123, m/z 263 (M⁺-15) e íon molecular m/z 278. Os compostos 36a e 36b foram detectados nos petróleos estudados (Cap. II).



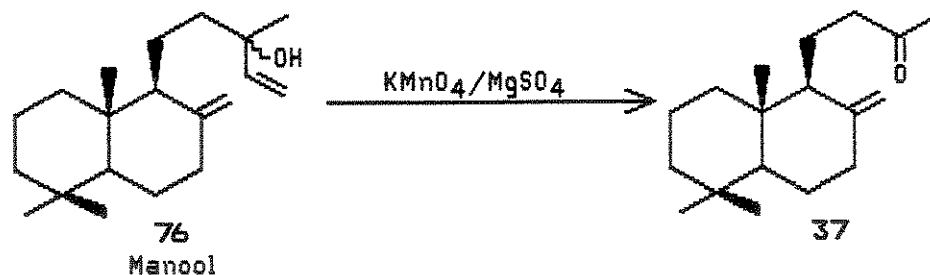
36a
Labdano C₂₀ C₈α(H)



36b
Labdano C₂₀ C₈β(H)

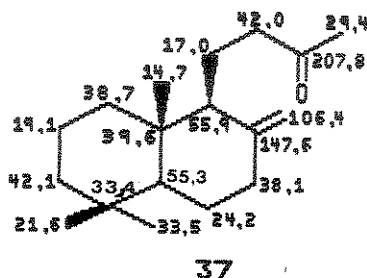
Hidrocarboneto 14,15-dinor-Labdano C₁₈ - 39

Em relação à Rota 2, o composto obtido pela oxidação do manool com permanganato de potássio corresponde à metil cetona insaturada (37) (rend. 50%).⁴⁹

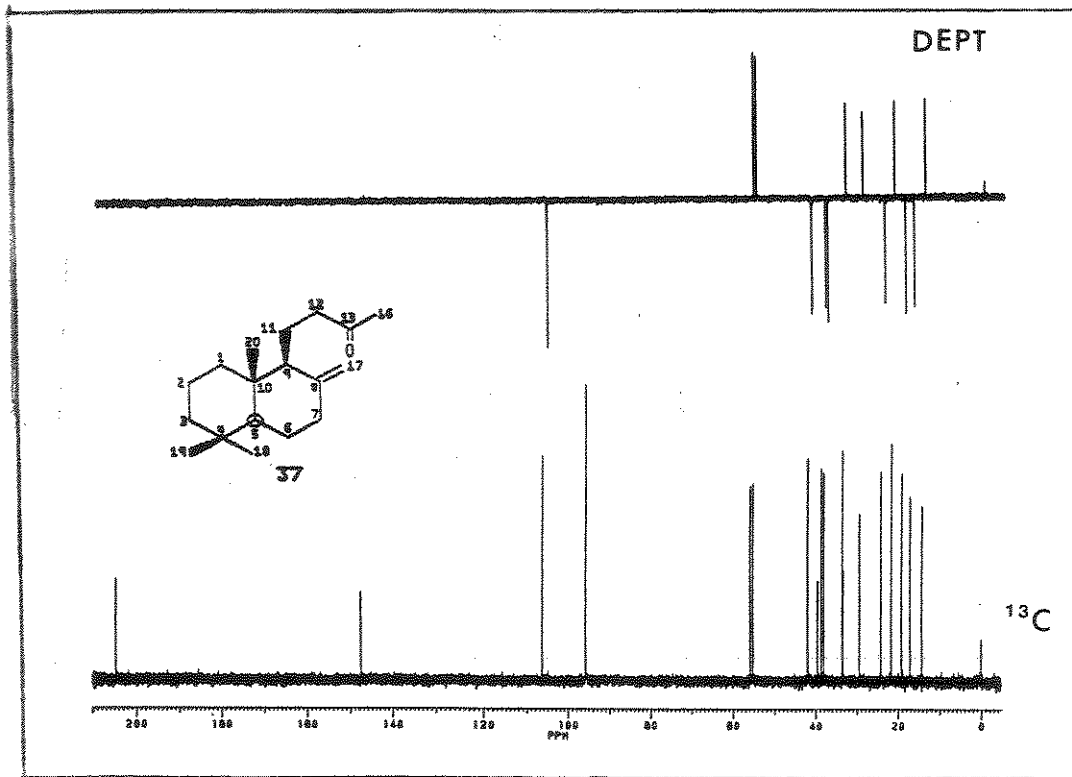


O RMN¹H (E-4) do composto 37 apresenta dois singletos largos em 4,4 ppm e 4,8 ppm atribuídos aos prótons olefínicos da dupla exocíclica. O singlete em 2,0 ppm corresponde ao grupo metil (C16) em posição α a carbonila. Os demais sinais estão em concordância com a literatura⁴⁷ para o composto 37.

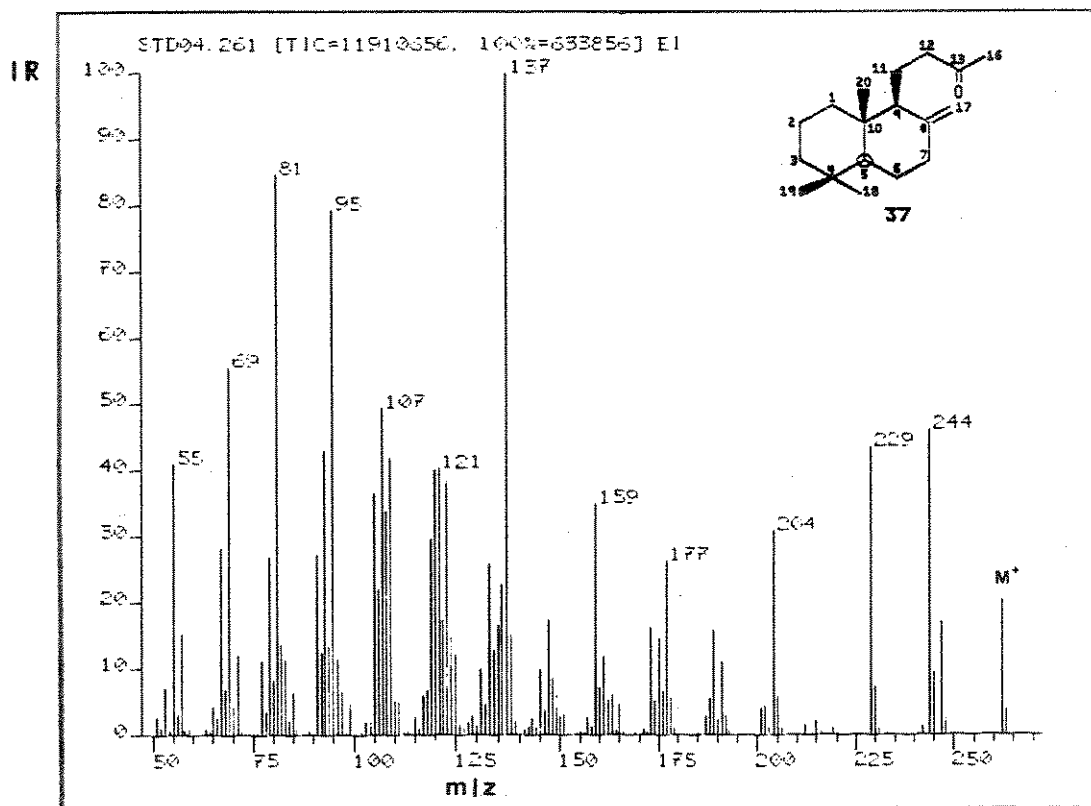
O ¹³CRMN (E-5) apresentou 18 sinais de carbonos. Pela análise do espectro do tipo "DEPT" os carbonos foram classificados como: 8 metilênicos (CH₂), 4 metílicos (CH₃) e 2 metínicos (CH), cujas atribuições estão indicadas abaixo.



O espectro de massas (E-6) do único pico detectado por CG/EM (E-7) apresentou ion molecular em m/z 262 e pico base em m/z 137. A dupla ligação exocíclica favorece a quebra das ligações alílicas (C6-C7 e C9-C10) fornecendo o fragmento m/z 137 como pico mais abundante. Outros fragmentos como m/z 229 e m/z 244 podem ser justificados por rearranjo de próton com perda de água (m/z 244) e perda de metila (m/z 229). Através de um rearranjo do tipo McLafferty podemos ter o fragmento m/z 204. As propostas de fragmentação sugeridas para os picos mencionados estão no Quadro III.

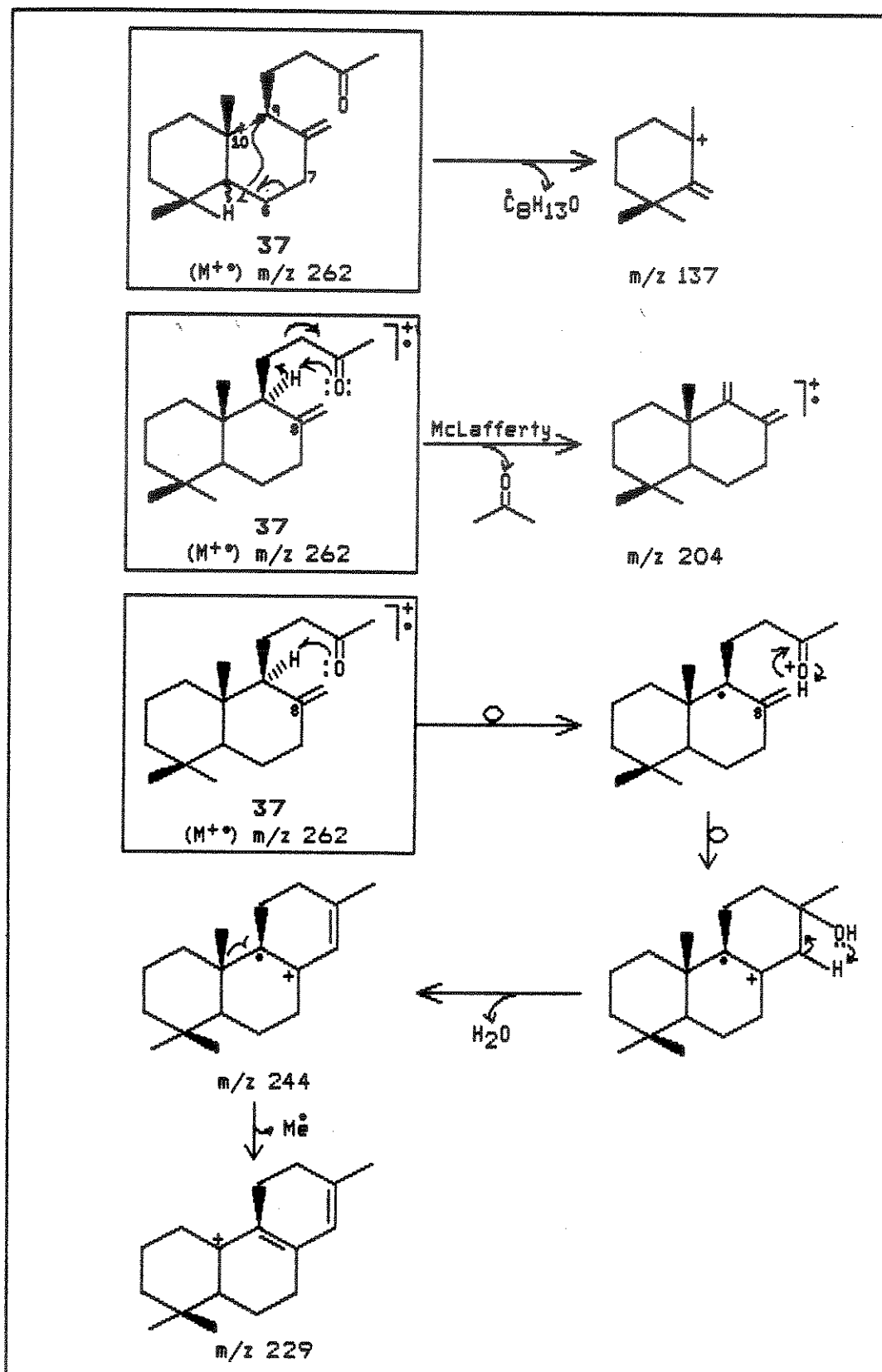


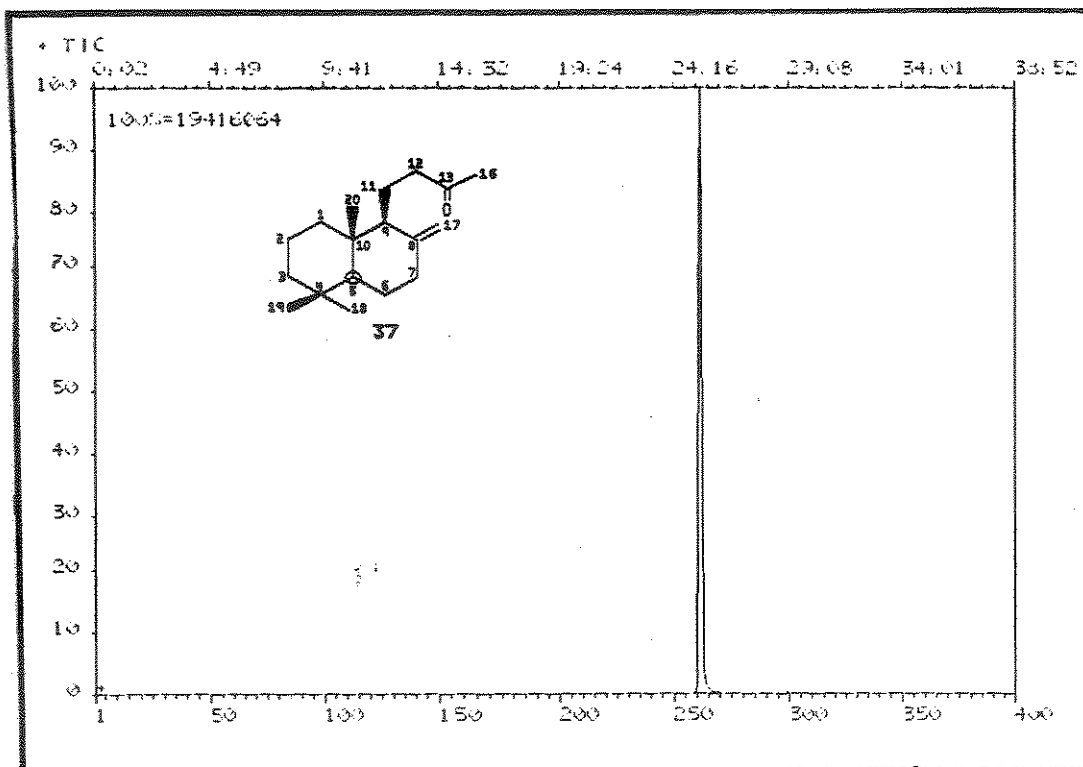
E-5 - Espectro de RMN¹³C e DEPT, (75 MHz, CC14) - composto 37



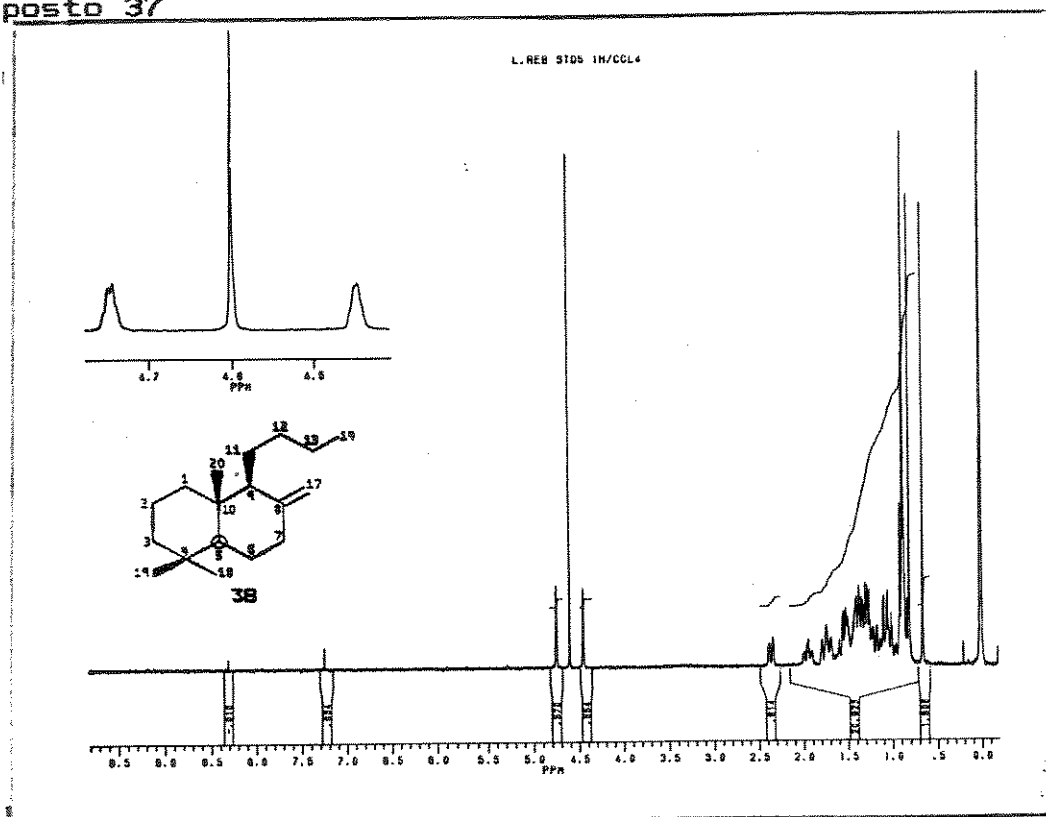
E-6 - Espectro de massas, (CG/EM) - composto 37

Quadro III: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 137, m/z 204, m/z 244 e m/z 299 do composto 37



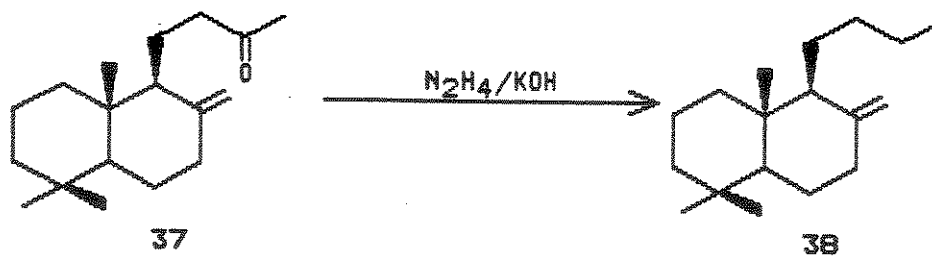


E-7 - Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - composto 37



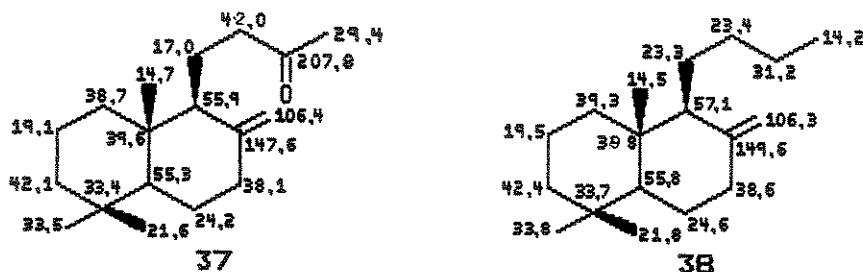
E-8 - Espectro de RMN¹H (300 MHz, CCl₄) - composto 38

A redução da carbonila do composto 37 pelo método de Wolf-Kishner modificado⁴⁹ forneceu o composto 38 em 60% de rendimento.

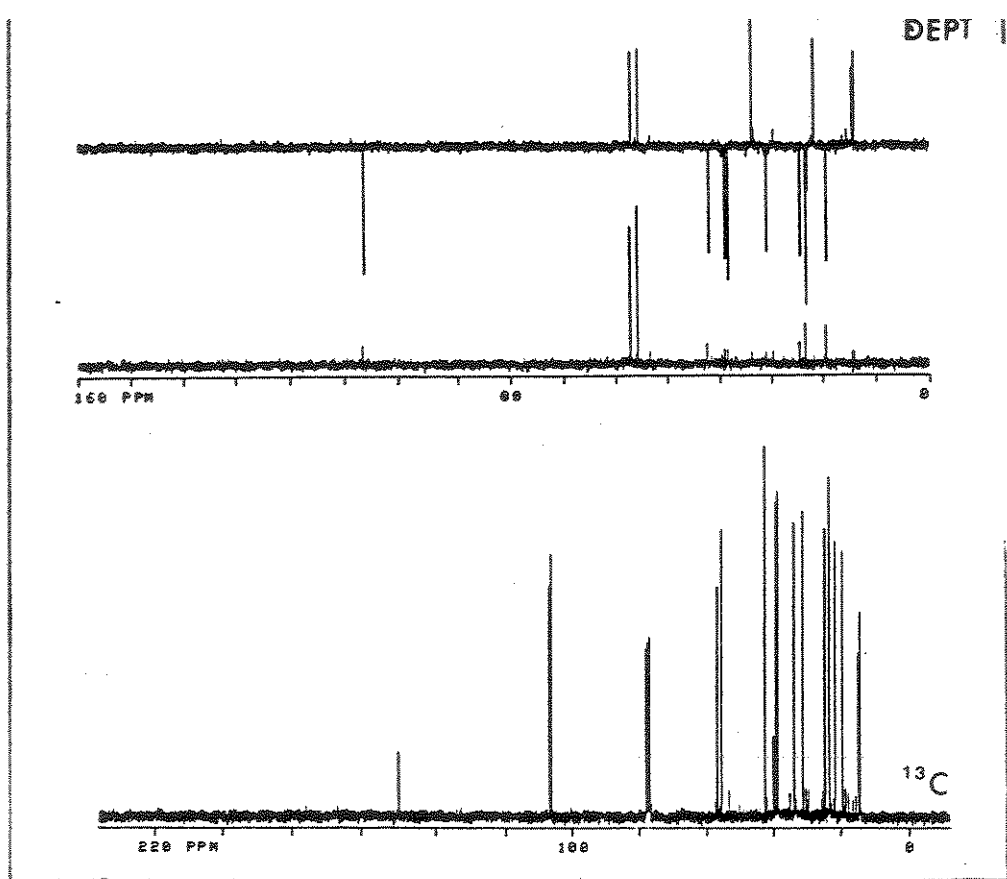


A confirmação da transformação da carbonila para grupo CH₂ foi feita com auxílio do IV, o qual apresenta ausência de estiramento de carbonila em 1720 cm⁻¹. Outra evidência foi sugerida pela ausência no RMN¹H (E-8) do sinal em 2.0 ppm (singlete, 3H) correspondendo ao metil em posição α à carbonila. Estes dois sinais (ν 1720 cm⁻¹ e singlete em 2,0 ppm) estão presentes no composto de partida.

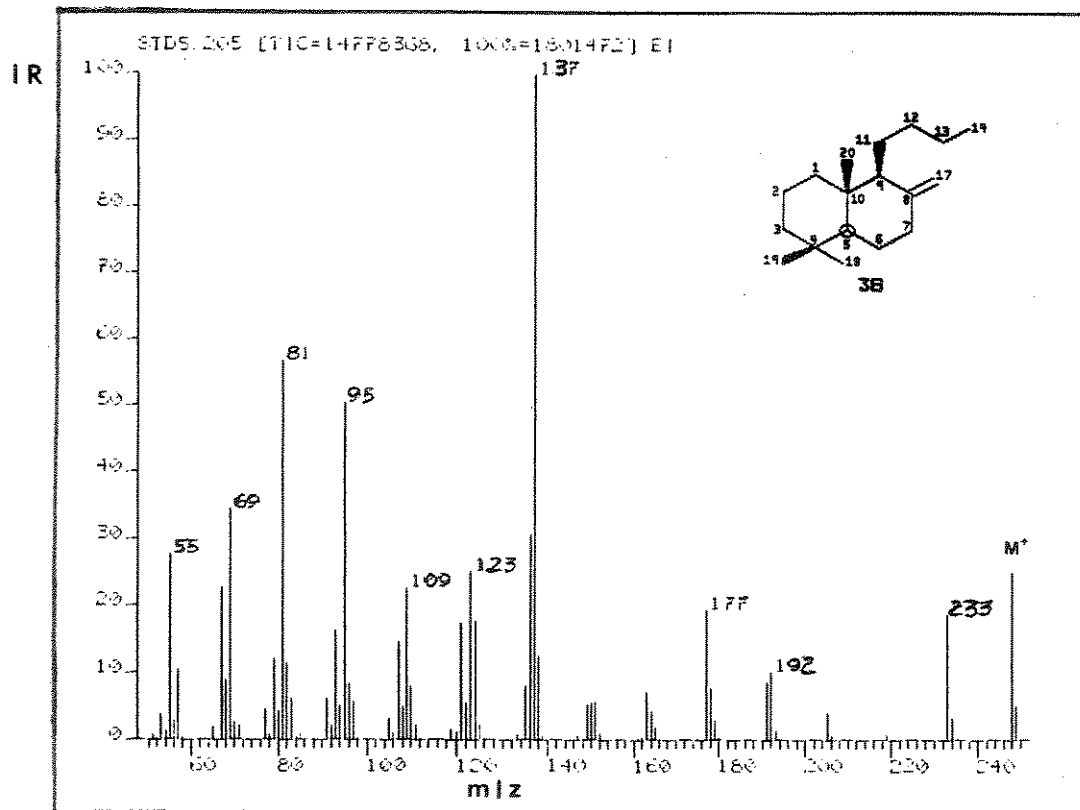
O espectro de RMN de ¹³C do composto 38 (E-9) apresenta ausência de sinal de carbonila de cetona em 207 ppm presente no composto de partida 37. As atribuições dos sinais dos carbonos das estruturas 37 e 38 tiveram como modelo, para as atribuições dos carbonos dos anéis, a estrutura do manool (76).⁵⁰



O espectro de massas mostra ion molecular m/z 248 e pico base m/z 137 (E-10). Como foi proposto anteriormente o fragmento m/z 137 correspondente ao ion positivo do anel A, formado pela clivagem das ligações alílicas em C₉-10 e C₆-7.

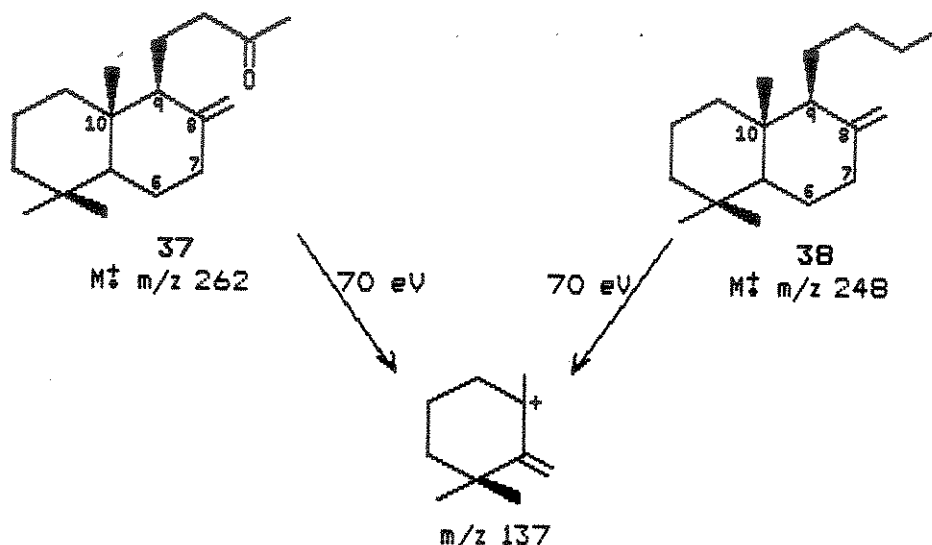


E-9 - Espectro de RMN ¹³C e DEPT (75 MHz, CDCl₃) - composto 38



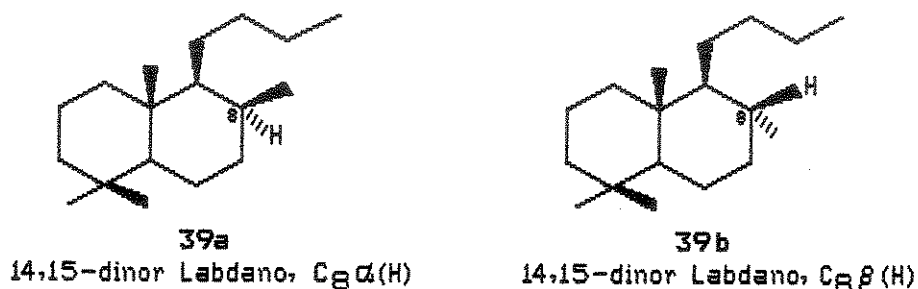
E-10 - Espectro de massas, (CG/EM) - composto 38

A diferença em unidade de massa atômica entre os compostos 37 e 38 é de 14 μ . Gostaríamos de abrir aqui um parêntese para esclarecer que a busca de uma série homóloga no estudo do petróleo é freqüentemente feita monitorando-se o pico base, o íon molecular acrescido de 14 μ e correlacionando-se os índices de retenção. Se compararmos os dados acima para os compostos 37 e 38, os quais foram analisados nas mesmas condições e pelo mesmo equipamento, observamos que eles têm o mesmo pico base (m/z 137), uma diferença de 14 μ entre os íons moleculares e diferentes índices de retenção.

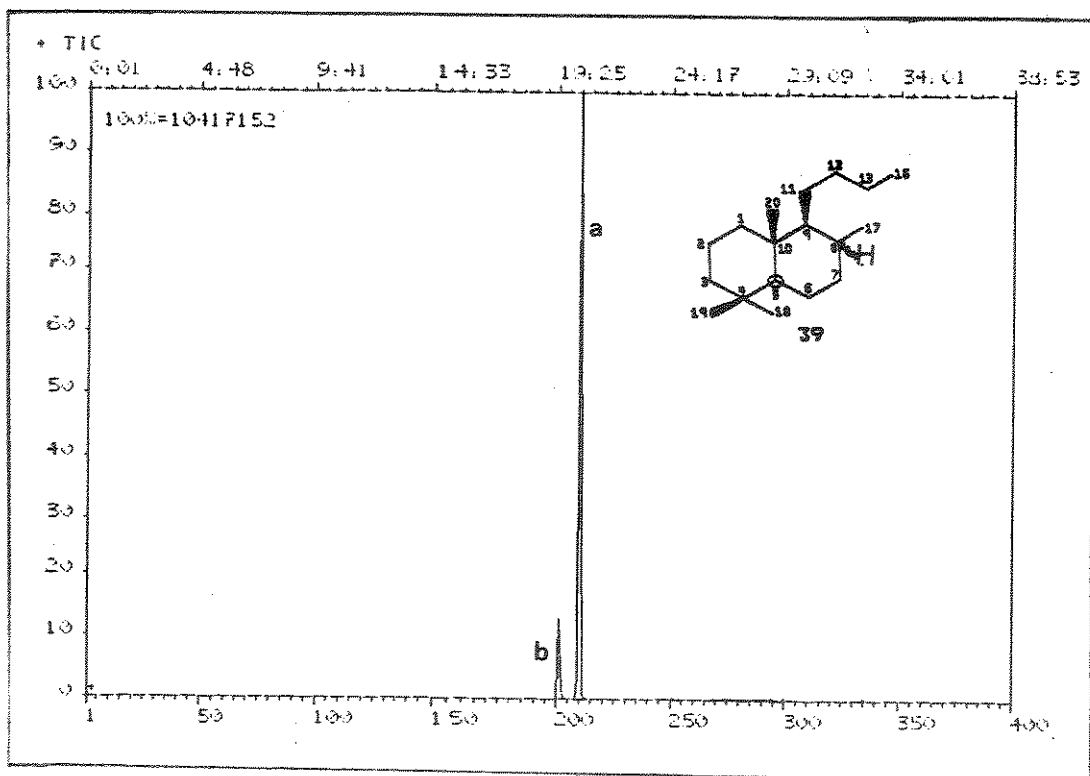


Os dados acima não são suficientes para a conclusão da presença de dois homólogos. Devemos pois, sempre que possível, comparar os espectros de massas de padrões com os compostos presentes no petróleo, principalmente na busca de uma série homóloga. Na comparação dos espectros de massas dos compostos 37 e 38 fica claro que temos dois compostos diferentes.

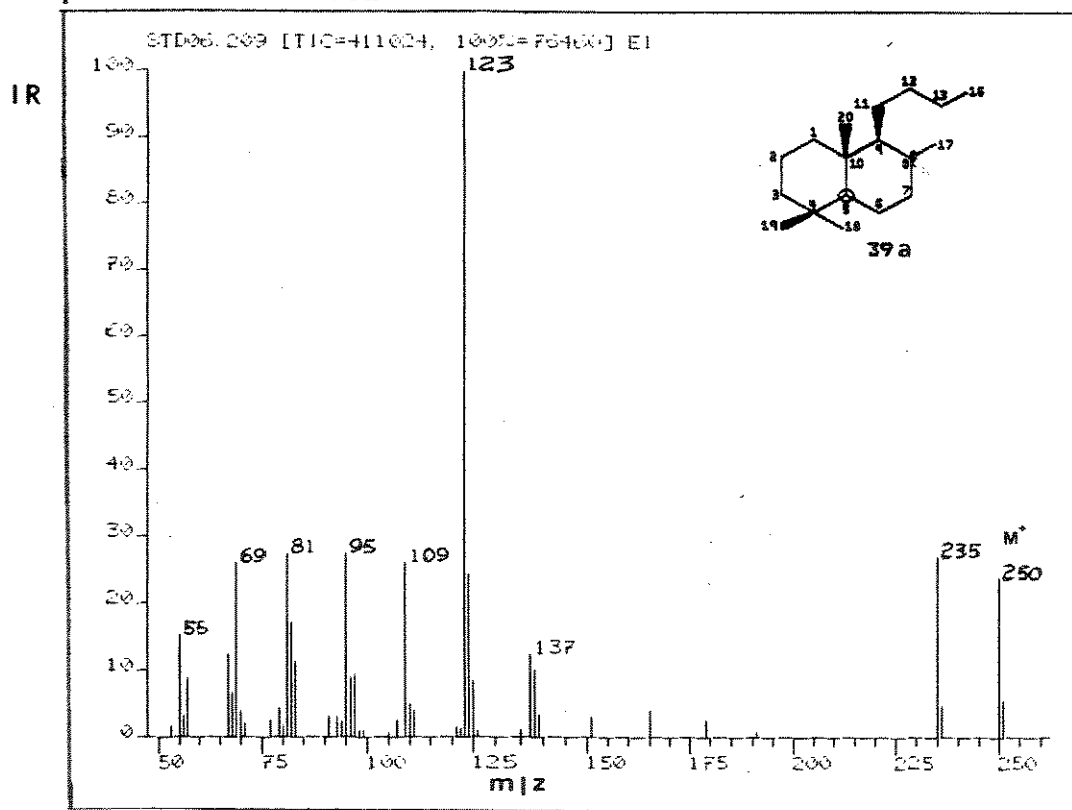
A hidrogenação do composto 38 com $H_2/Pd/C$ forneceu o hidrocarboneto saturado 39 com rendimento em torno de 70%. O TIC deste produto de reação apresentou dois picos na relação de 14:100 (E-11). Os espectros de massas dos respectivos picos apresentam os mesmos íons moleculares m/z 250 e pico base m/z 123 (E-12 e 13). Os demais fragmentos destes espectros de massas são idênticos aos registrados na literatura¹⁵ para estrutura 39. Temos, assim, um par de diastereoisômeros com a estereoquímica do carbono C_8 , podendo ser $C_8\alpha(H)$ e $C_8\beta(H)$.



Para correlacionar a estereoquímica do carbono C_8 com o índice de retenção, fizemos, novamente, analogia com os trabalhos de Dimmler¹⁵, Noble¹⁶ e Aquino Neto²², anteriormente citados. Sugerimos para o pico de menor índice de Kovats (1774) a estrutura $C_8\beta(H)$, 39b, e para o pico de maior tempo de retenção a estrutura $C_8\alpha(H)$, 39a. O composto 39a é formado pela hidrogenação na face *Re* da dupla ligação e encontra-se na proporção de 86% em relação ao composto 39b. Este resultado está de acordo com o que era esperado para uma adição do tipo "Syn", a qual ocorre geralmente pelo lado menos impedido da molécula.



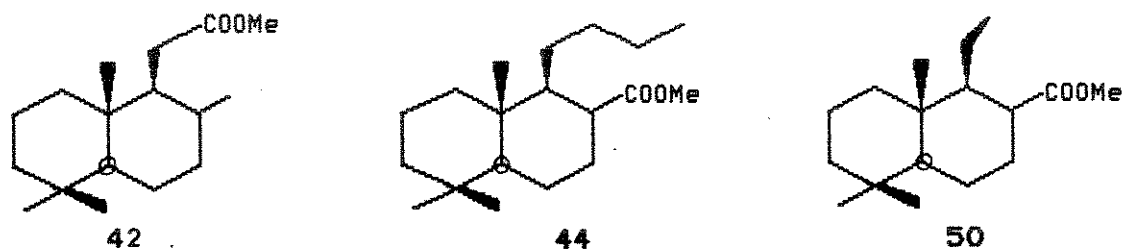
E-11 - Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 39a e 39b



E-12 - Espectro de massas, (CG/EM) - composto: 39a

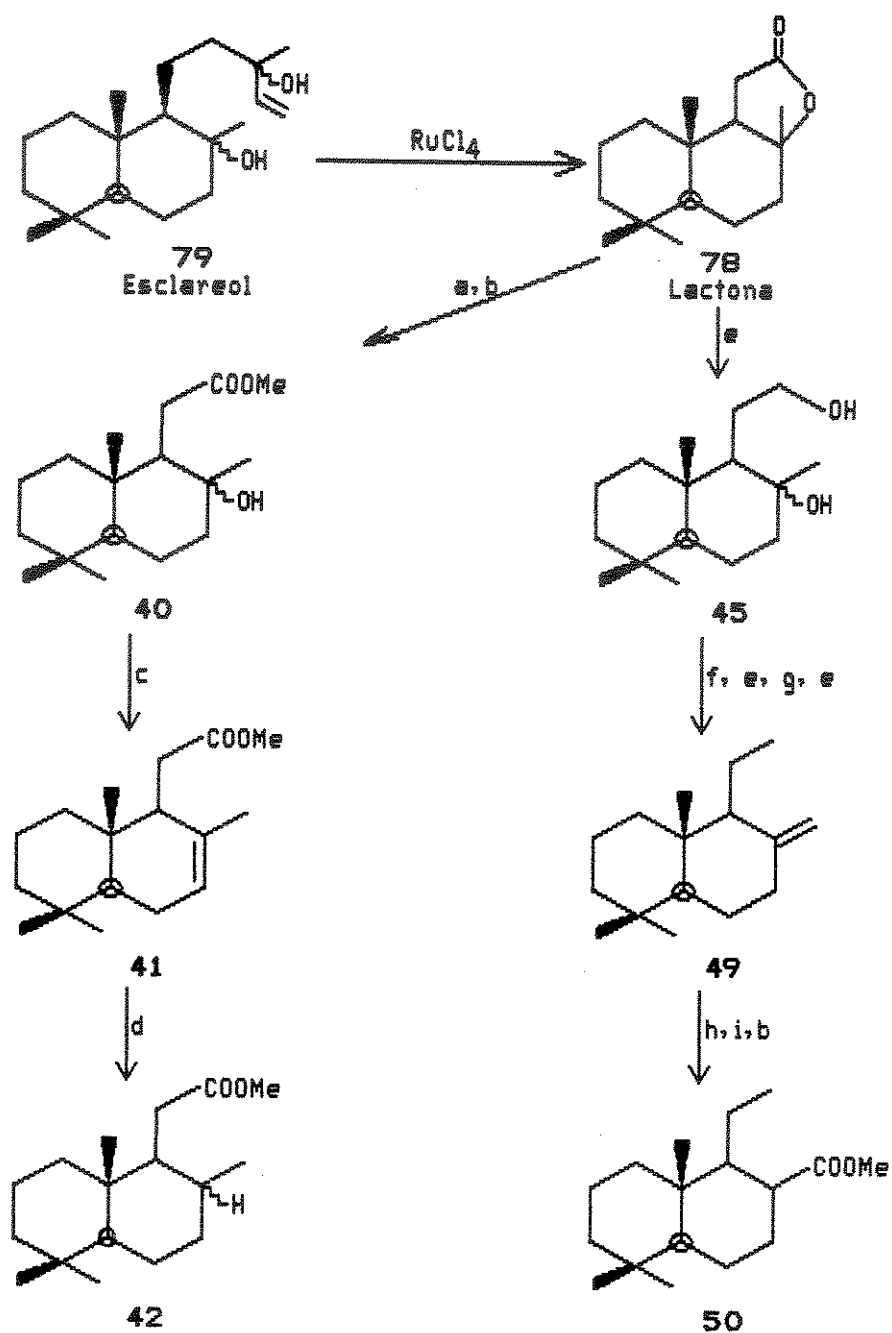
Fica claro, pelos espectros de massas dos compostos aqui sintetizados, 36a, 36b, 39a e 39b, assim como pelos dados da literatura^{15,16,22}, que o fato de dois compostos terem o mesmo espectro de massas não é uma evidência suficiente para a comparação de sua configuração relativa. No caso dos compostos 36a, 36b, 39a e 39b a estereoquímica é definida em relação ao composto de partida manool (76). Em relação ao petróleo, os compostos 39a e b devem ser pesquisados pelos íons m/z 123, m/z 235 ($M^+ - 15$) e íon molecular m/z 250.

1.2.2. Esteres Metílicos Bicíclicos 42, 44 e 50

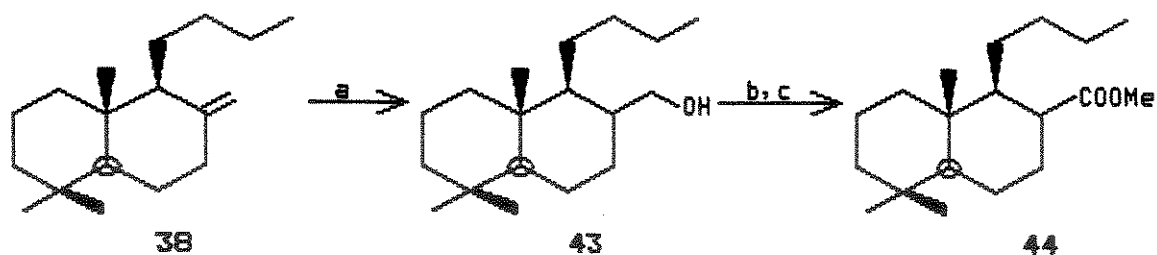


Os compostos 42 e 50 foram sintetizados, segundo Rota 3, tendo como material de partida a lactona obtida pela oxidação do esclareol (79) com $RuCl_4$.^{46,47} Para prepararmos o éster bicíclico, 44 (Rota 4, pág.47), usamos como material de partida o composto 38, anteriormente obtido do manool (76) pela Rota 1.

Rota 3 - Síntese dos ésteres metílicos bicíclicos 42 e 50



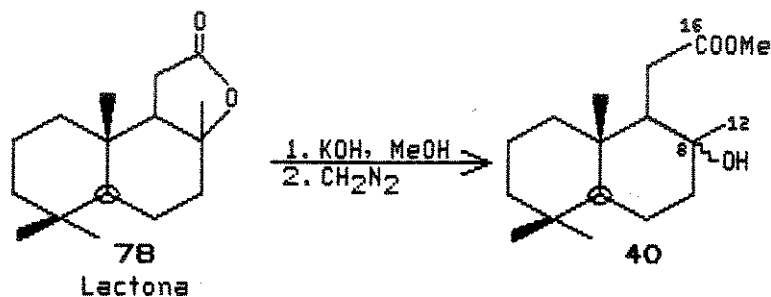
- a) KOH , MeOH , b) CH_2N_2 , c) SnCl_4 , d) $\text{H}_2/\text{Pd/C}$, e) LiAlH_4 ,
 f) Ac_2O , Δ , g) MsCl , Py , h) BMS , H_2O_2 , NaOH , i) PCC



a) BMS/H₂O₂/NaOH; b) PCC; c) CH₂N₂

Éster Metílico Bicíclico 42

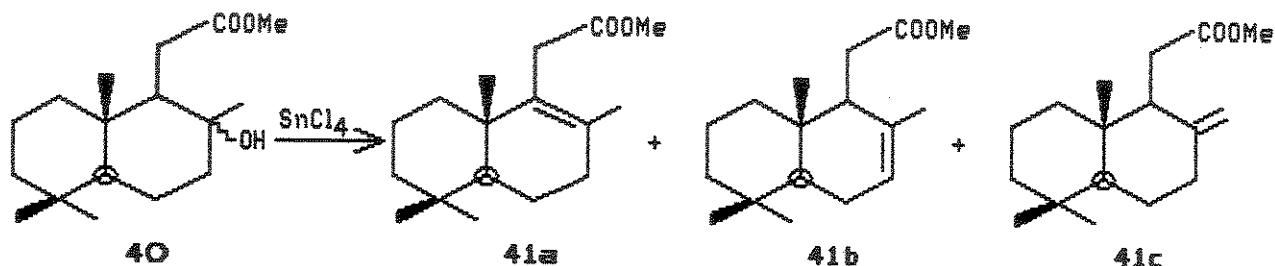
Em relação à rota 3, preparamos o composto 40 pela hidrólise da lactona (78) com KOH e metanol⁵¹, seguida de metilação com diazometano.⁵²



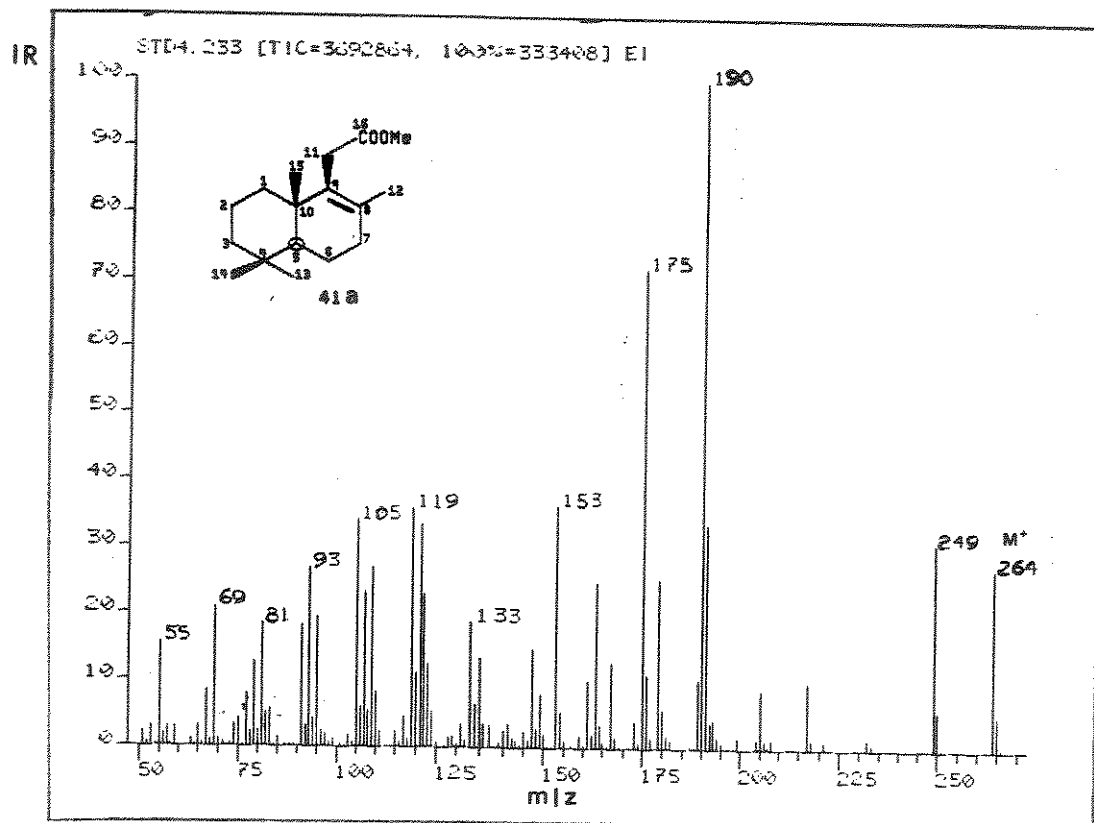
O espectro de RMN¹H do composto 40 apresenta, entre outros sinais, um singlete em 3,6 ppm atribuído à metoxila, do grupo carbometoxi. O singlete em 1,1 ppm corresponde ao metil C₁₂ ligado no carbono carbinólico C₈.

O RMN¹³C (E-14) apresenta um sinal de carbono em 176,0 ppm correspondente ao carbono carboxílico C₁₆ do grupo éster. O sinal em 73,1 ppm foi atribuído ao carbono terciário carbinólico, C₈. Pela análise do DEPT observamos a presença de 5 carbonos metílicos (CH₃), 6 carbonos metilênicos (CH₂) e 2 carbonos metínicos (CH) (E-15).

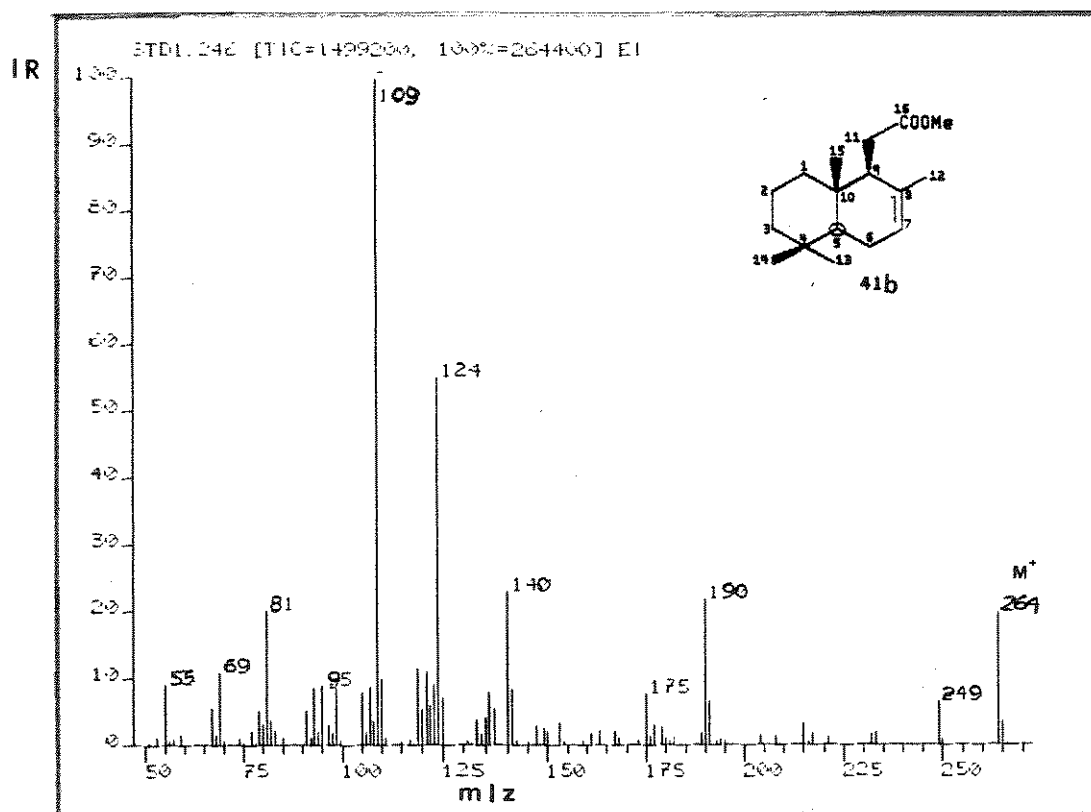
A desidratação do composto 40 com tetracloreto de estanho⁵³ levou ao composto 41 em 54% de rendimento. Pelo RMN¹H observamos a presença de duas metoxilas em torno de 3,6 ppm em uma proporção 2:1, sugerindo uma mistura de ésteres. Analisando o composto de partida em relação aos possíveis produtos de desidratação poderíamos ter os compostos 41a, 41b e 41c.



O TIC desta mistura mostrou dois picos (E-16), os quais apresentam o mesmo espectro de massas com o mesmo íon molecular, m/z 264. Os espectros de massas destes dois compostos apresentam picos base diferentes. O primeiro composto tem pico base m/z 190 (E-17) e o segundo pico base m/z 109 (E-18). O RMN¹H apresenta um sinal largo em 5,4 ppm, o qual foi atribuído ao próton olefínico da dupla trissubstituída. A possibilidade de termos um composto com dupla exocíclica foi descartada pela ausência no RMN¹H de sinais (sl) em 4,55 ppm e 4,7 ppm. Outro dado que reforçou não termos a dupla exocíclica foi indicado pelo espectro de massas. Os compostos com dupla exocíclica como o 37 e 38, anteriormente discutidos, apresentam pico base m/z 137. Sugerimos, portanto, um composto com dupla trissubstituída e o outro tetrassubstituída. A correlação pico/estrutura foi feita pelo espectro de massas, levando-se em consideração o pico base. O composto com dupla ligação trissubstituída 41b pode sofrer retro Diels-Alder (RDA) e formar o fragmento



E-17 - Espectro de massas, (CG/EM) - composto 41a

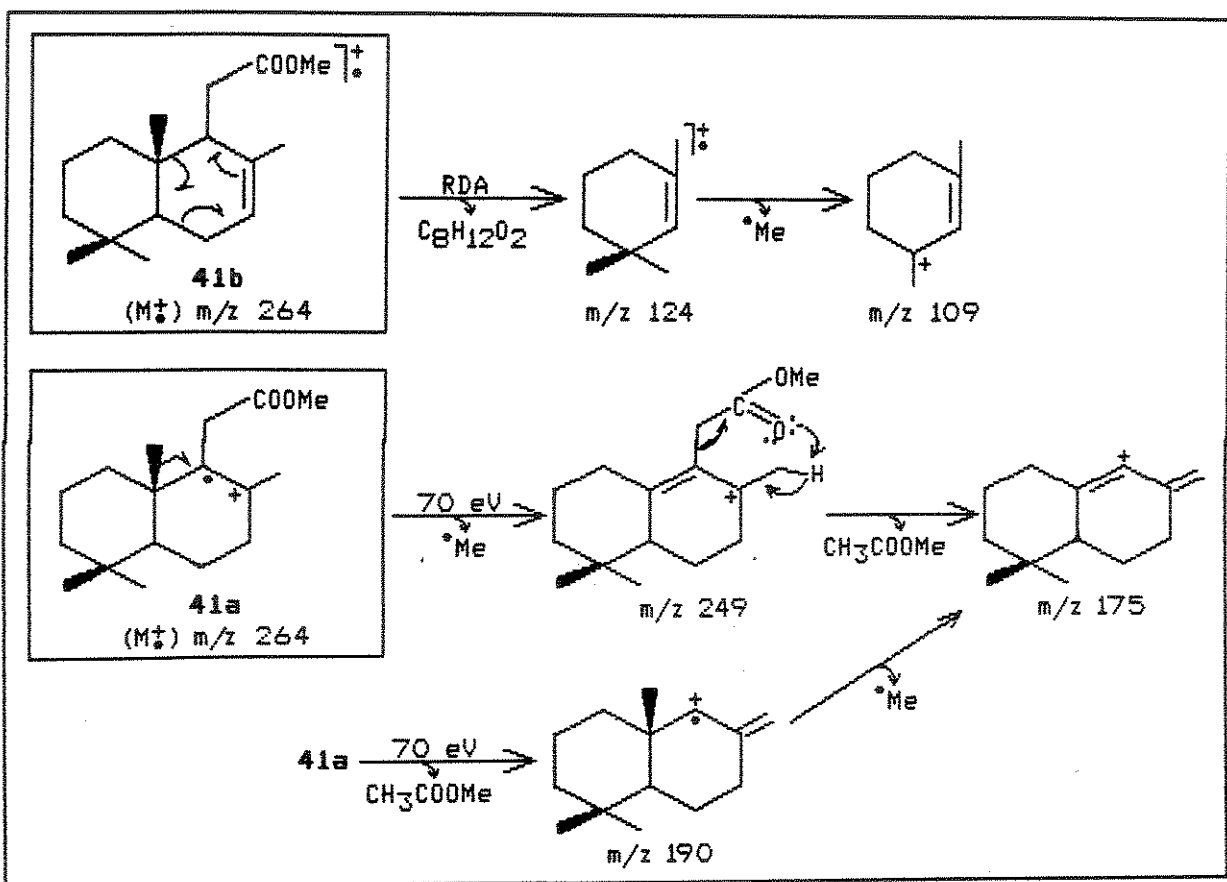


E-18 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 41b

m/z 124. A partir do m/z 124 pode haver perda de radical metila, dando o pico base m/z 109.

A estrutura com dupla tetrassubstituída não formaria facilmente este tipo de fragmento, razão pela qual o fragmento m/z 124 tem uma abundância relativa em torno de 7%. Em contrapartida, o pico base m/z 190 pode ser facilmente justificado na estrutura tetrassubstituída e, conseqüentemente, o fragmento m/z 175 pode ser derivado do m/z 190 por perda de radical metila (Quadro IV).

Quadro IV: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 124, m/z 109 do composto 41b e íons m/z 249, 175 e 190 do composto 41a

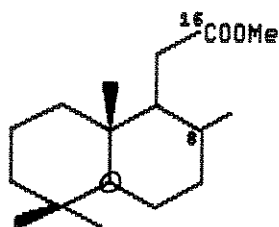


Trabalhos anteriores mostram que a desidratação com tetracloreto de estanho leva à formação da dupla mais substituída em maior rendimento. Com base neste dado e na interpretação dos espectros de massas acima, sugerimos o primeiro pico como o composto tetrassubstituído 41a e o segundo pico como o trissubstituído 41b. Tivemos um rendimento de 50% a mais da dupla tetrassubstituída em relação à dupla trissubstituída.

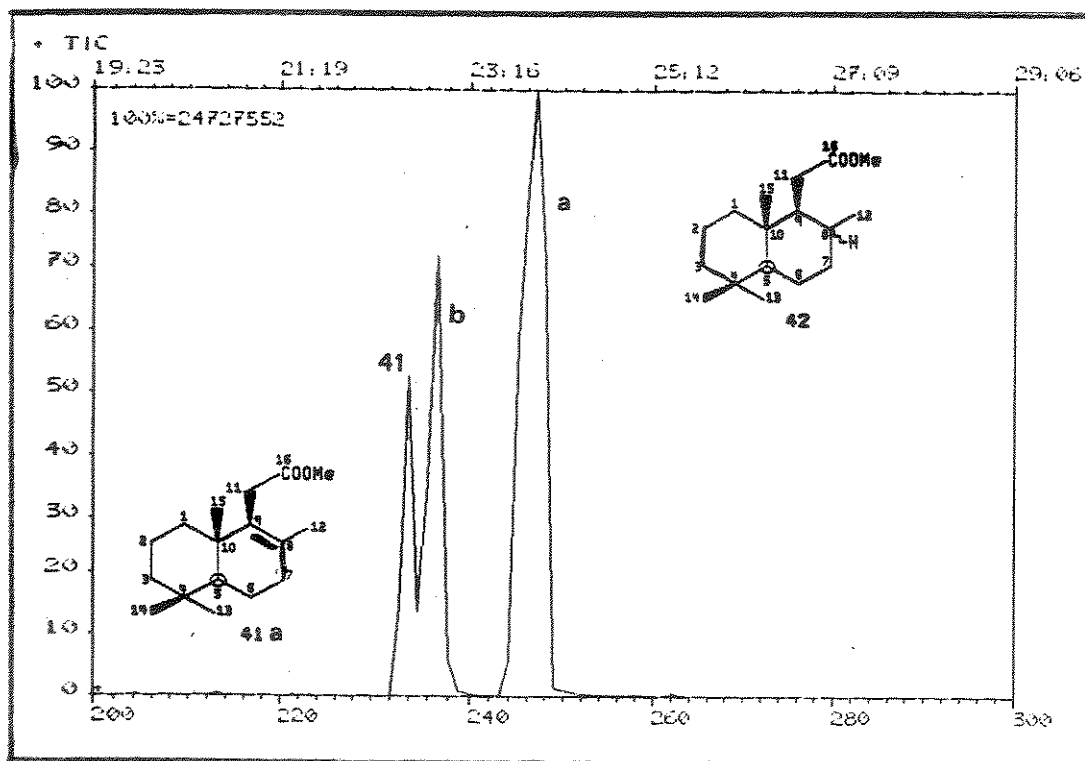
A mistura 41a e 41b foi hidrogenada com $H_2/Pd/C$ ou H_2/PtO_2 em diferentes solventes como: ácido acético⁵⁴, MeOH, MeOH/KOH. Em todas as tentativas tivemos sempre uma mistura dos compostos, hidrogenado 42 e o composto de partida 41a (E-19).

A análise da mistura 42 e 41a foi feita por CG/EM. Após ampliação do espectro de TIC (E-19), observamos 3 picos, os quais apresentam espectro de massas com íon molecular m/z 264 (41a), m/z 266 (42b) m/z 266 (42a) nas respectivas ordens de índices de retenção.

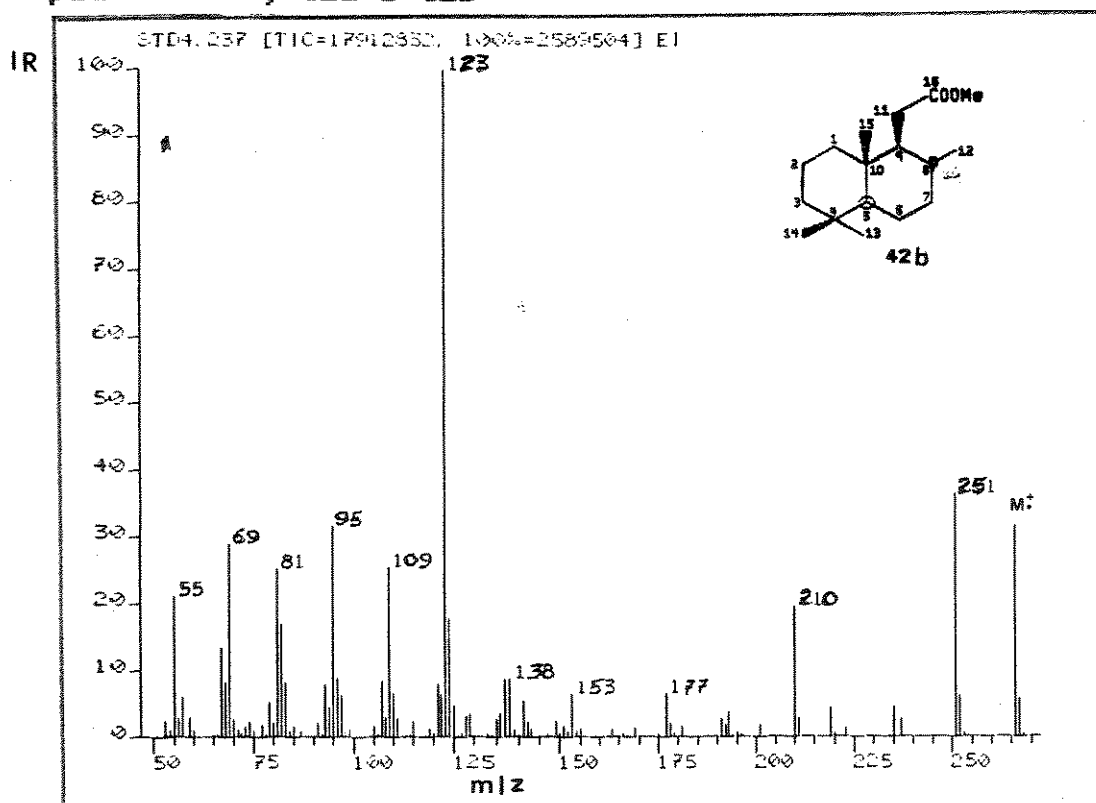
O primeiro pico com íon molecular 264 apresenta pico base m/z 190 e total comparação do espectro com o material de partida 41a (E-17). Já os espectros de massas dos outros dois picos com mesmo íon molecular e pico base m/z 123 estão em concordância com a literatura para a estrutura 42 desejada (E-20 e 21).



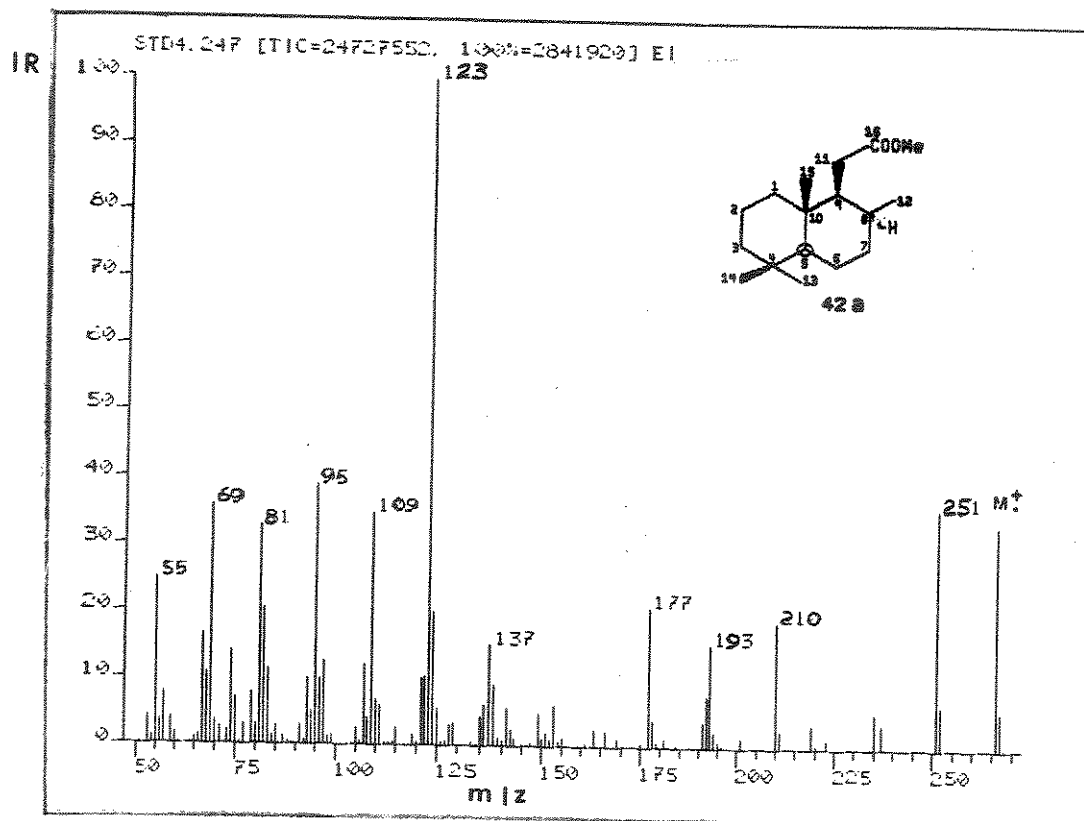
42a $C_{20}H_{32}$
 42b $C_{20}H_{30}$
 16-Éster Metílico
 do Homodrimano



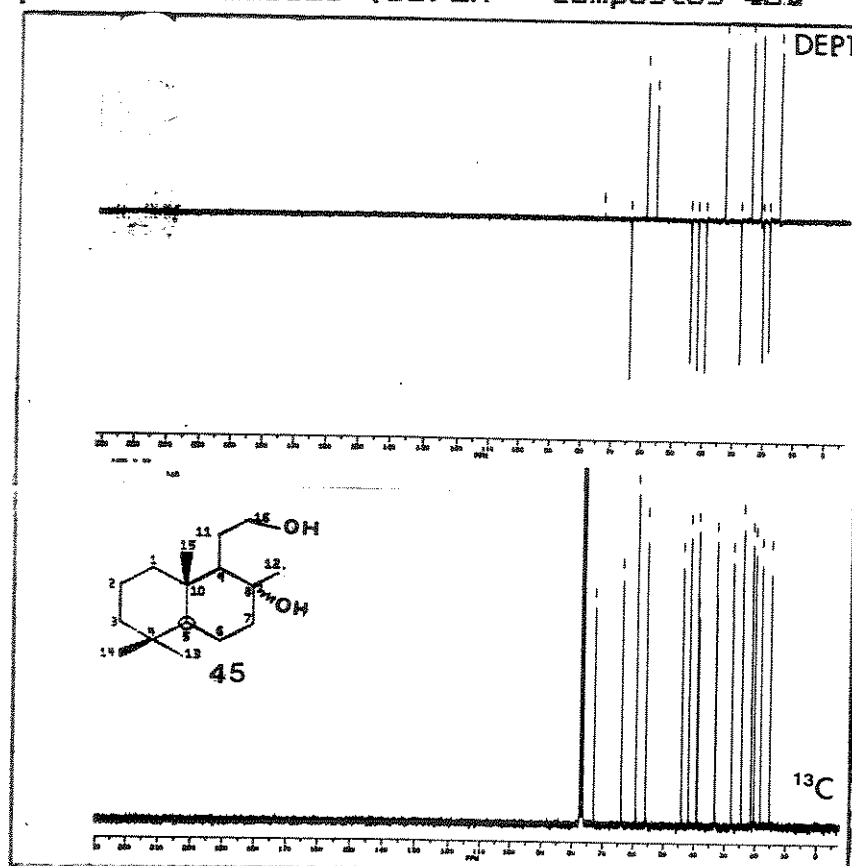
E-19 - Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - compostos 41a, 42a e 42b



E-20 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 42b



E-21 - Espectro de massas (CG/EM - compostos 42's



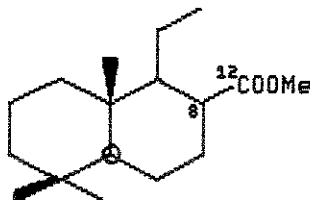
E-22 - Espectro de RMN ¹³C e DEPT (75 MHz, CDCl₃) - composto 45

A literatura não apresenta estudo em relação a tempo de retenção e correlação de estereoquímica no carbono C α para estes diastereoisômeros. Porém, como já foi mencionado que o metil em posição axial tem maior interação com a face estacionária da coluna, podemos sugerir que o composto com maior índice de Kovats (1923) terá configuração C α (H) 42a e o de menor índice de Kovats (1894) C α (H) 42b.

A hidrogenação ocorre, preferencialmente, pela face *Re* da dupla ligação. Este dado reforça a sugestão anterior e o composto com maior índice de Kovats: 42a tem também, neste caso, maior quantidade relativa ao composto 42b, como é de se esperar. Os compostos 42a e 42b não foram detectados nos petróleos estudados (Cap. II).

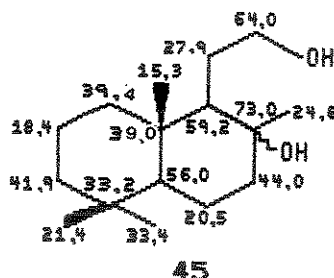
Éster Metílico Bicíclico 50

Na tentativa de provar, por espectrometria de massas, a hipótese de que o éster 50 seria o biomarcador presente no petróleo A, preparamos o composto 50 pela Rota 3 (pág.46). Apesar desta rota ter várias etapas, todas as reações já tinham sido usadas em outras rotas, de maneira que podíamos trabalhar com pequenas quantidades e chegarmos ao composto desejado. Caso estivéssemos certos em nossa hipótese, tentaríamos outra rota sintética, uma vez que a lactona (78) disponível não seria suficiente para grandes manipulações e caracterizações dos intermediários.

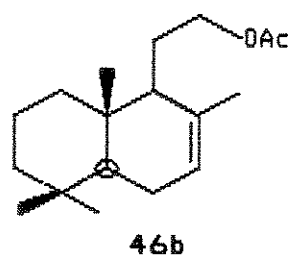
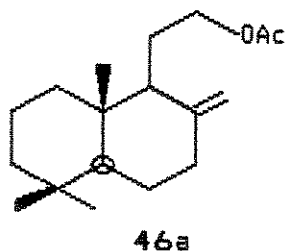


50
12-Éster Metílico
do Homodrimano

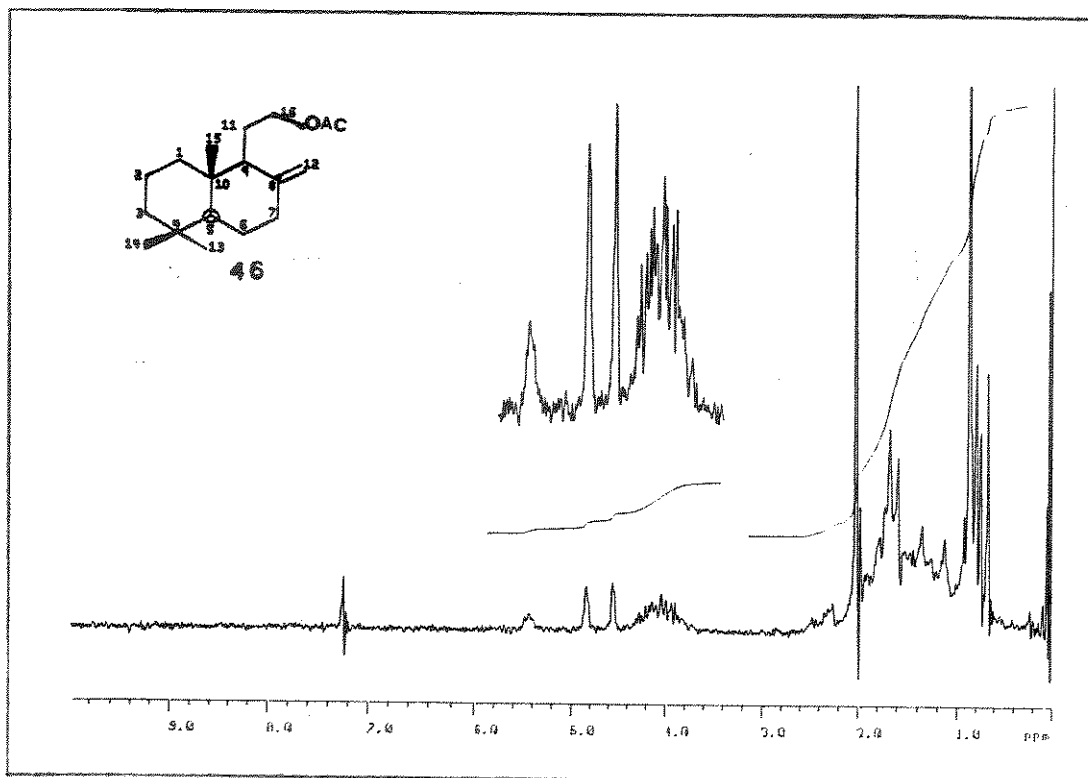
A primeira etapa da rota 3 (pág.46), para preparar o composto 50, foi a redução da lactona (78) com LiAlH_4 ⁵⁵, fornecendo o diol 45. Este diol foi caracterizado por RMN^1H e RMN^{13}C (E-22). O espectro de RMN^{13}C apresenta 16 sinais de carbonos, onde temos os carbonos carbinólicos em 73,0 ppm (Ca) e em 64,0 ppm (Cb). Os demais carbonos foram atribuídos, utilizando-se como modelo o esclareol (79).⁵⁰



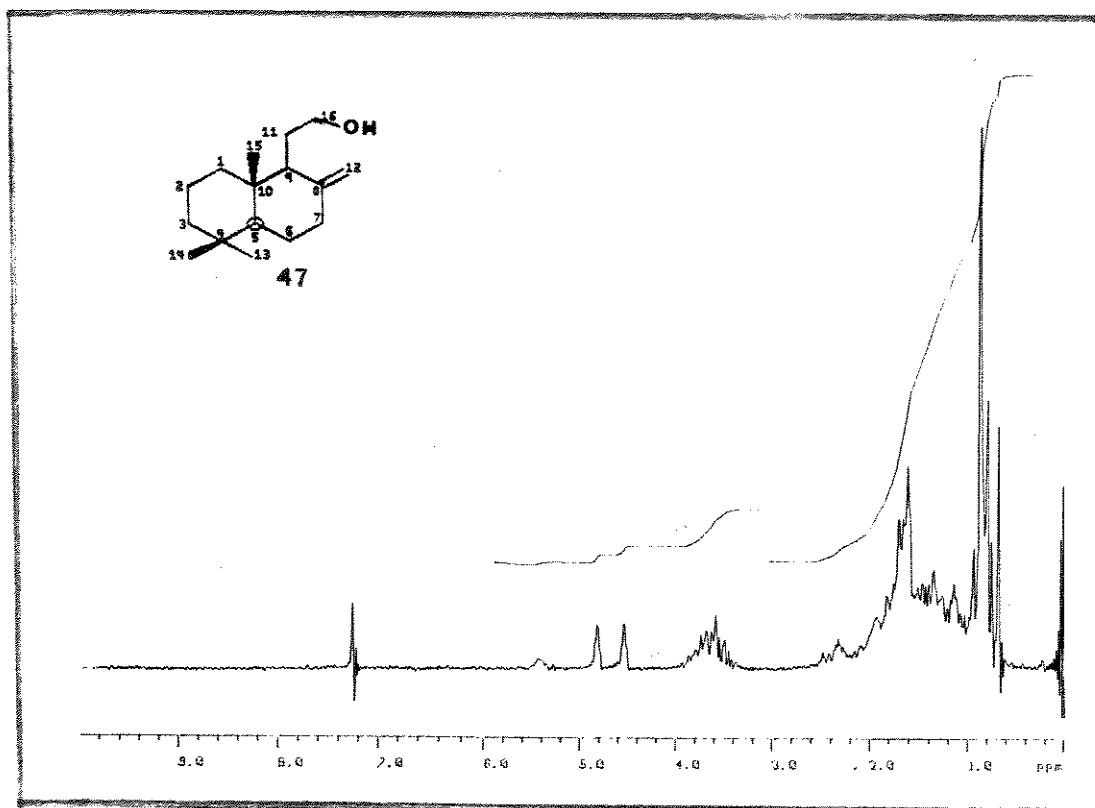
A reação seguinte de acetilação e desidratação^{57,56} levou a uma mistura de compostos desidratados, como mostra o RMN^1H (E-23). Os singletos largos 4.5, 4.8 ppm são indicativos de dupla exocíclica e o sinal largo (multiplete) em 5,4 ppm é atribuído à dupla endocíclica. O singlete em 2,0 ppm indica que estamos com uma predominância dos compostos acetilados 46a e 46b.



Esta mistura foi submetida à reação com LiAlH_4 , dando o álcool correspondente.^{56,57} Pelo RMN^1H (E-24) continuamos a observar

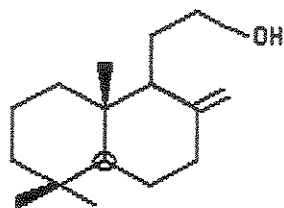


E-23 - Espectro de RMN¹H (80 MHz, CDCl₃) - compostos 46a e 46b

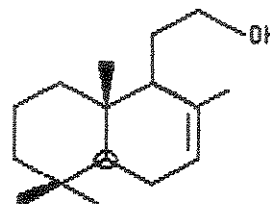


E-24 - Espectro de RMN¹H (80 MHz, CDCl₃) - compostos 47a e 47b

os sinais das duplas ligações, exocíclicas e endocíclicas. O sinal em 3,6 ppm (multiplete) corresponde aos prótons carbinólicos, os quais absorvem um campo mais alto que os correspondentes do derivado acetilado.

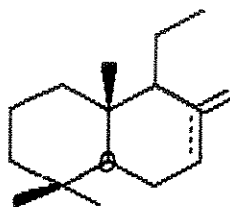


47a



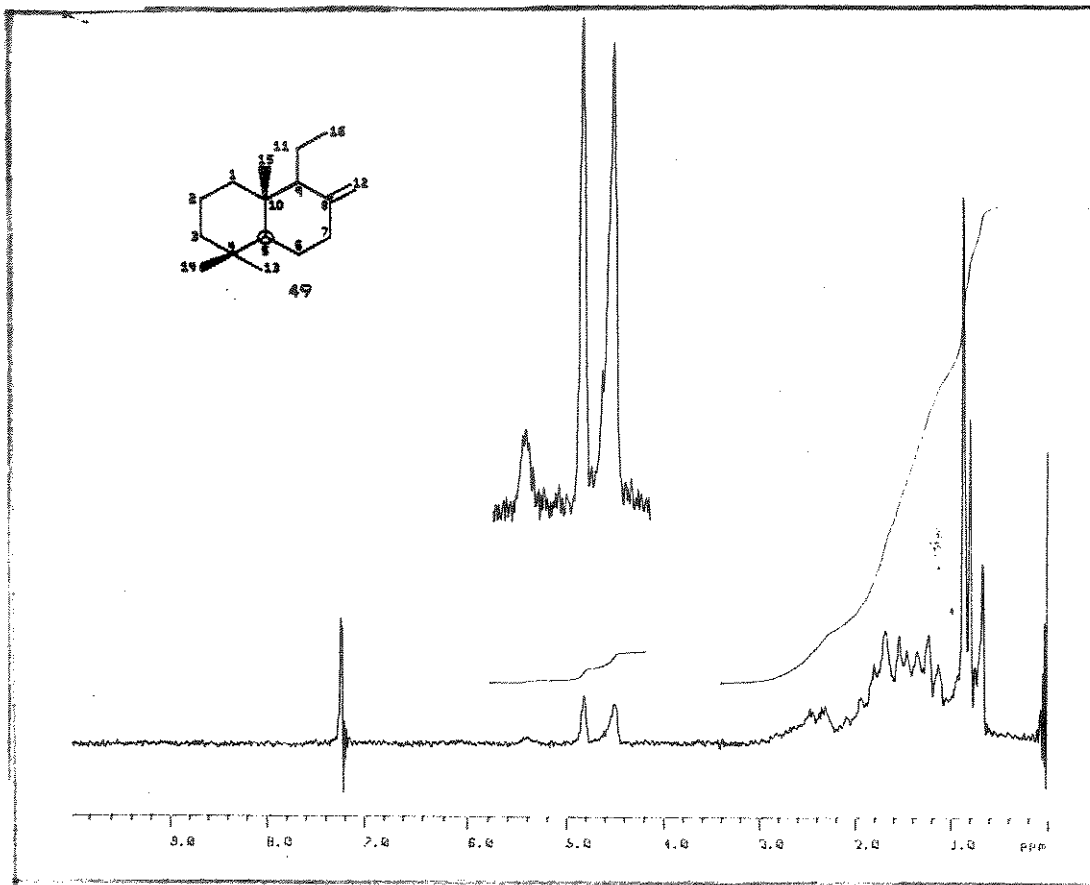
47b

A mistura dos álcoois foi mesilada com cloreto de mesila em piridina⁵⁸ e, em seguida, reduzida com LiAlH_4 ⁵⁵, fornecendo o composto bicíclico insaturado 49, o qual foi analisado por RMN^1H e

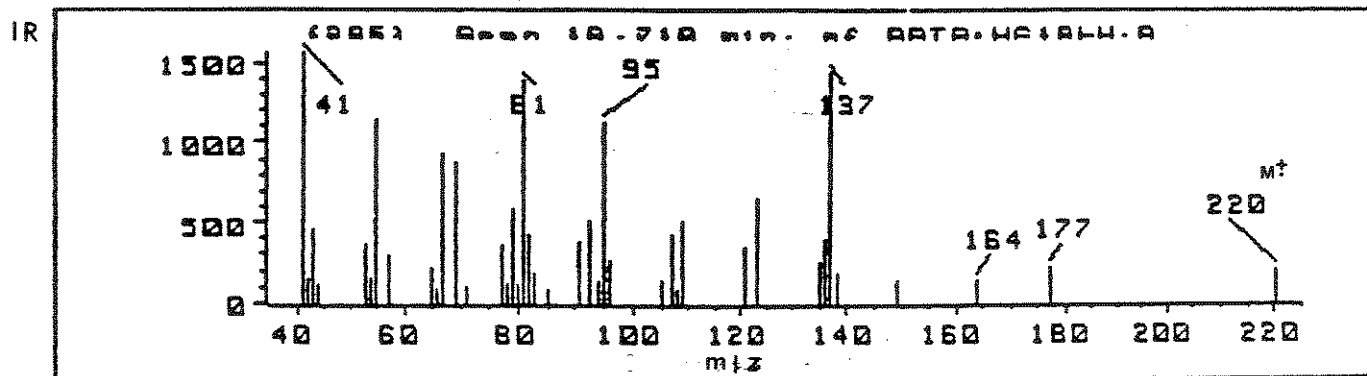
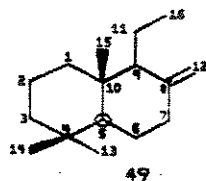


49

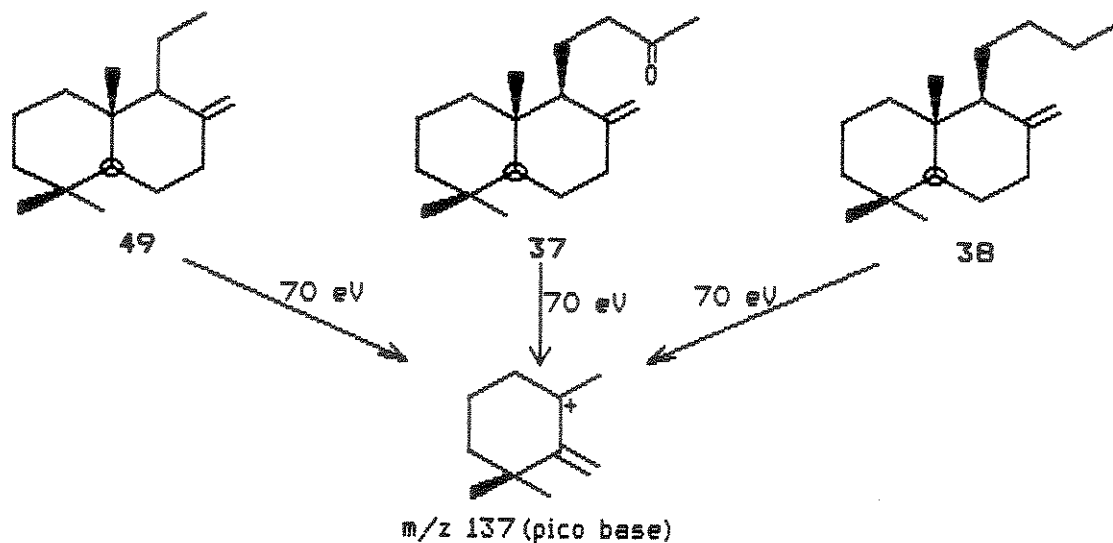
CG/EM. O RMN^1H (E-25) apresentou sinal de dupla exocíclica, a qual foi confirmada pela análise do espectro de massas que apresentou pico base m/z 137 (E-26). Este fragmento é característico de compostos bicíclicos com dupla exocíclica como os compostos 37 e 38, anteriormente preparados (Rotas 1 e 2).



E-25 - Espectro de RMN¹H (80 MHz, CDCl₃) - compostos 49a e 49b

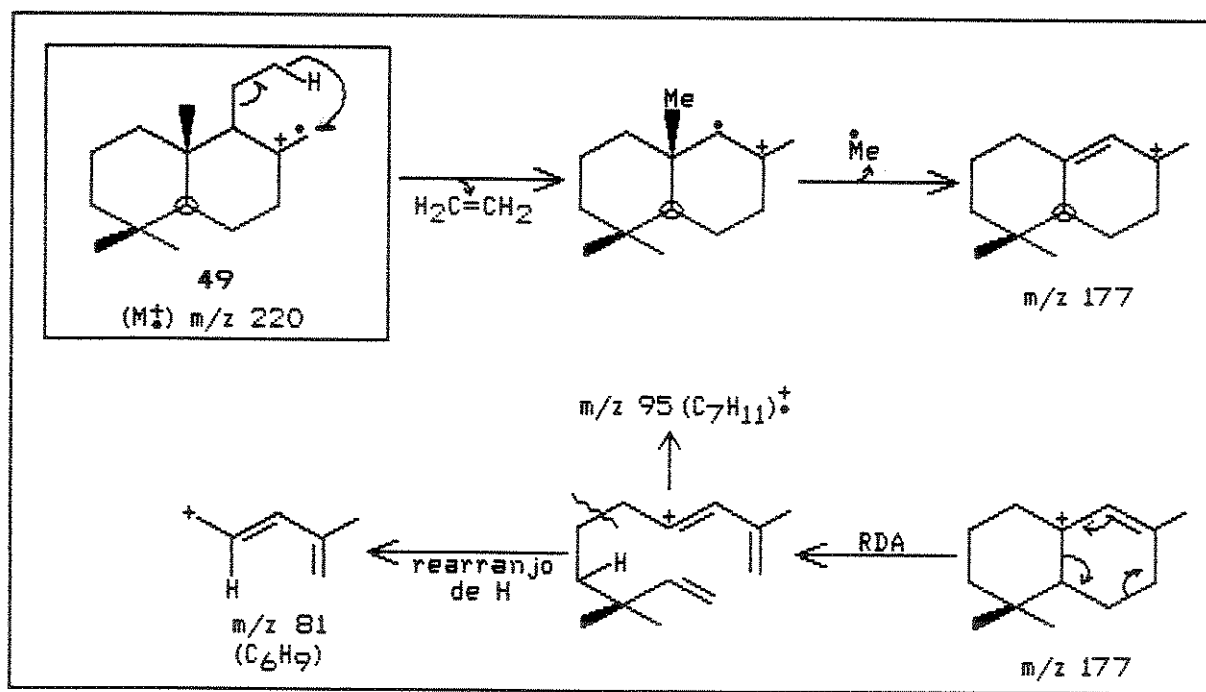


E-26 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 49a



O composto 49 apresentou íon molecular m/z 220, e fragmentos m/z 177, 95, 81, entre outros. O fragmento m/z 177 pode ser justificado por rearranjo de próton e perda de etileno e radical metila. Através de uma quebra via retro Diels-Alder no fragmento m/z 177 podemos justificar os fragmentos m/z 95 e m/z 81 (Quadro V).

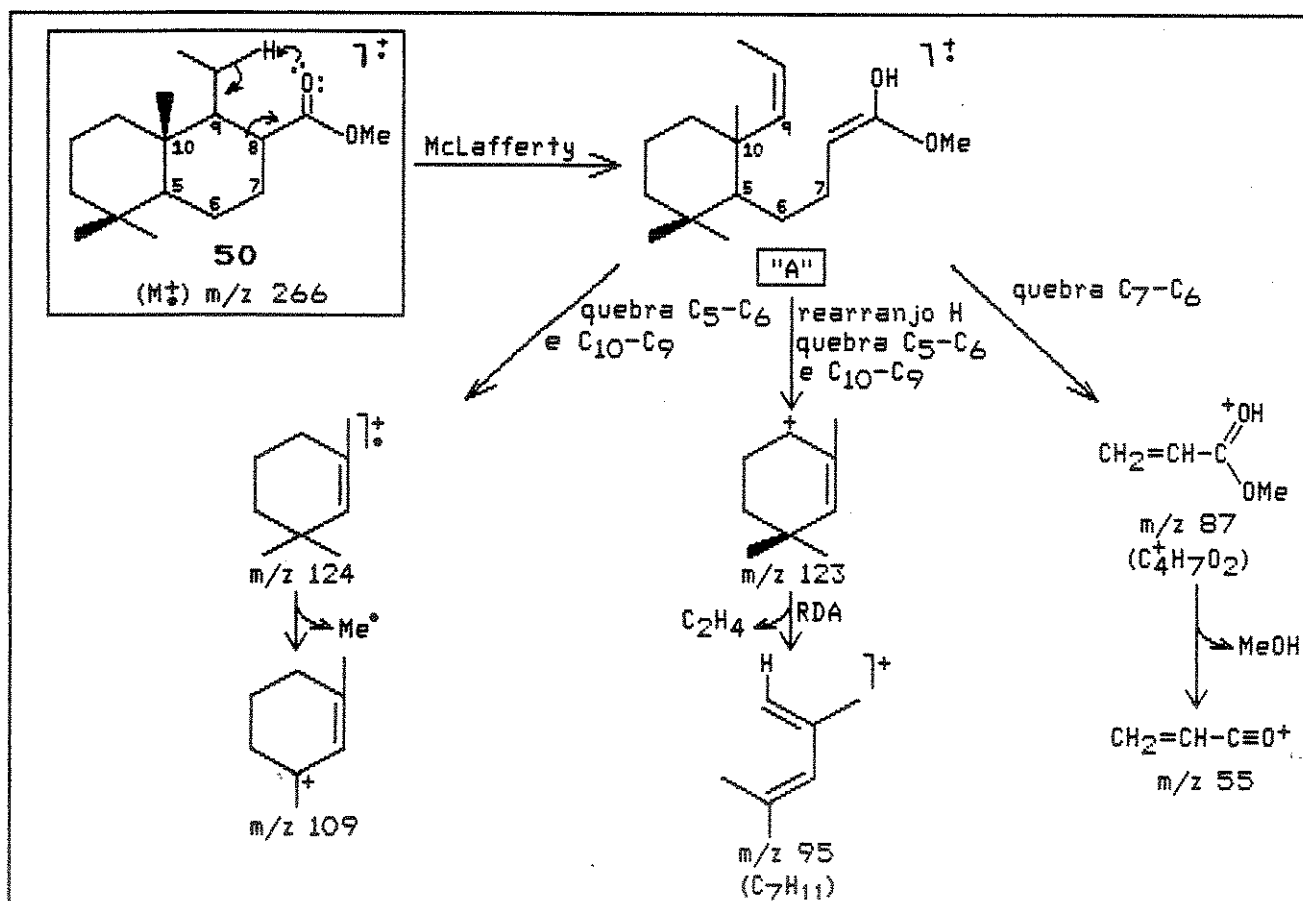
Quadro V: Sugestões de fragmentação para os íons m/z 177, m/z 95 e m/z 81 do composto 49

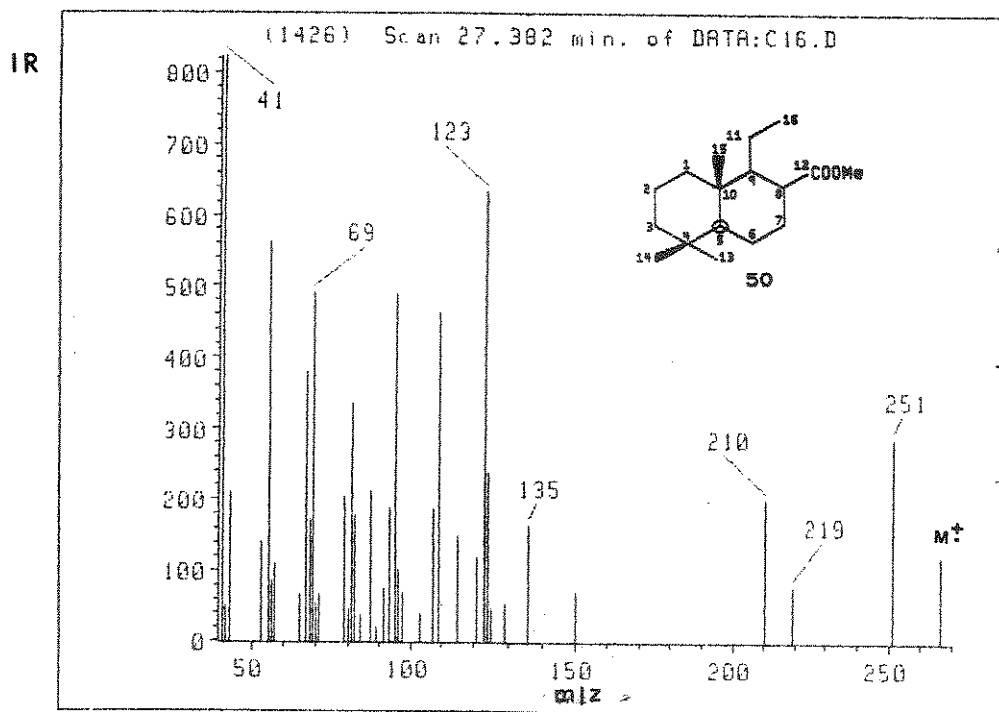


As reações seguintes de hidroboração, oxidação do álcool primário a ácidos carboxílicos^{60, 61} e esterificação com diazometano⁵² nos forneceu o composto 50, o qual, após análise por CG/EM, apresentou um espectro de massas com ion molecular m/z 266 e pico base m/z 123 (E-27). Os fragmentos m/z 55 e m/z 69 estão presentes em abundâncias relativas altas quando comparados ao pico base m/z 123.

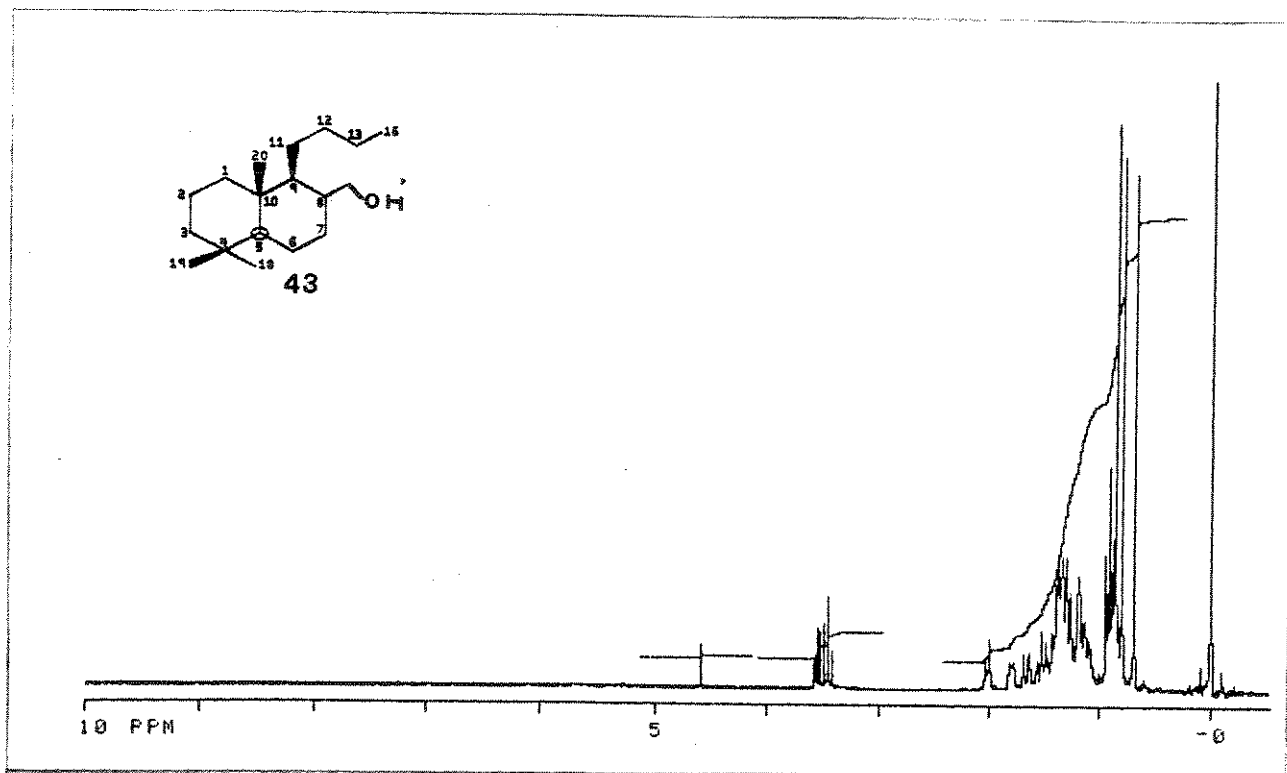
Podemos justificar os fragmentos de massas para o composto 50 (E-27) através de um rearranjo do tipo McLafferty e a partir da espécie rearranjada, que chamaremos de "A", podemos justificar os fragmentos m/z 87, m/z 55, m/z 123, m/z 95, m/z 124 e m/z 109 (Quadro VI).

Quadro VI: Sugestões de fragmentação para os ions m/z 124, m/z 123, m/z 109, m/z 95, m/z 87 e m/z 55 do composto 50





E-27 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 50



E-28 - Espectro de RMN¹H (300 MHz, CCl₄) - composto 43

A abundância relativa do fragmento m/z 55 pode ser justificada pela estabilidade deste íon através das estruturas de ressonâncias.

Estruturas de ressonâncias

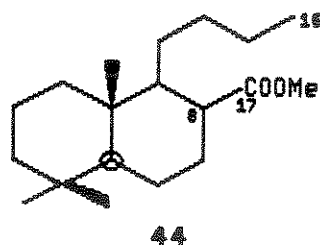


Comparando os espectros de massas dos compostos 42a e 42b (E-20 e 21) com o composto 50 (E-27), observamos que no composto 42 todos os fragmentos com a relação massa/carga menor que m/z 123 estão em torno de 40%. No entanto, estes mesmos fragmentos encontram-se em torno de 76% no espectro de massas do composto 50. Logo, é possível distinguir o composto 42 do composto 50 só pela feição do espectro de massas.

A sua síntese por outra rota sintética está sendo efetuada para que possamos caracterizar o composto por outras análises espectroscópicas. Este composto foi sugerido pela primeira vez como biomarcador nos petróleos estudados (Cap. II).

Éster Metílico Bicíclico, 44

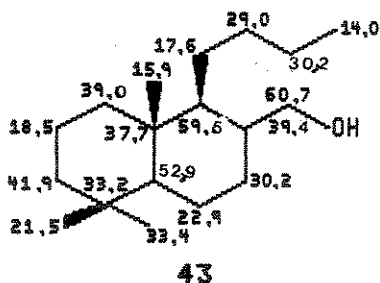
A preparação do bicíclico éster 44, o qual é inédito como produto sintético, Rota 4 (pág.47) envolve três etapas de mudança de grupo funcional. Na primeira etapa temos a reação de hidroboração⁵⁰ e formação do álcool primário 43. Na segunda etapa, oxidação do álcool primário a ácido carboxílico^{60,61} e na terceira etapa temos a esterificação do ácido com diazometano.⁵²

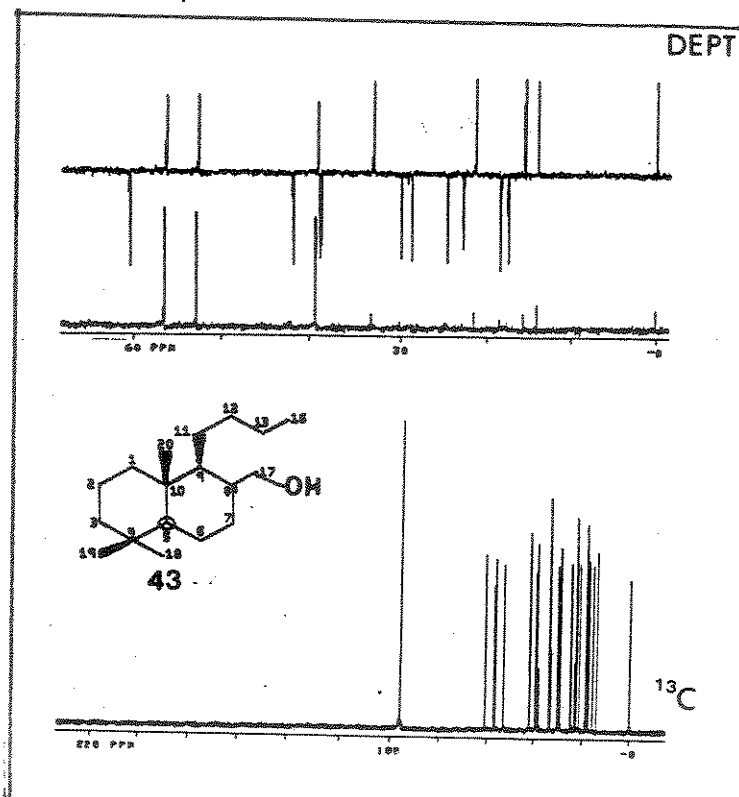


Todas estas etapas da Rota 4 (pág. 47) foram acompanhadas por IV. Os compostos foram caracterizados por RMN¹H, RMN¹³C, sendo o composto 44 caracterizado, também, por espectro de massas. Discutiremos apenas alguns sinais importantes na caracterização dos compostos 43 e 44.

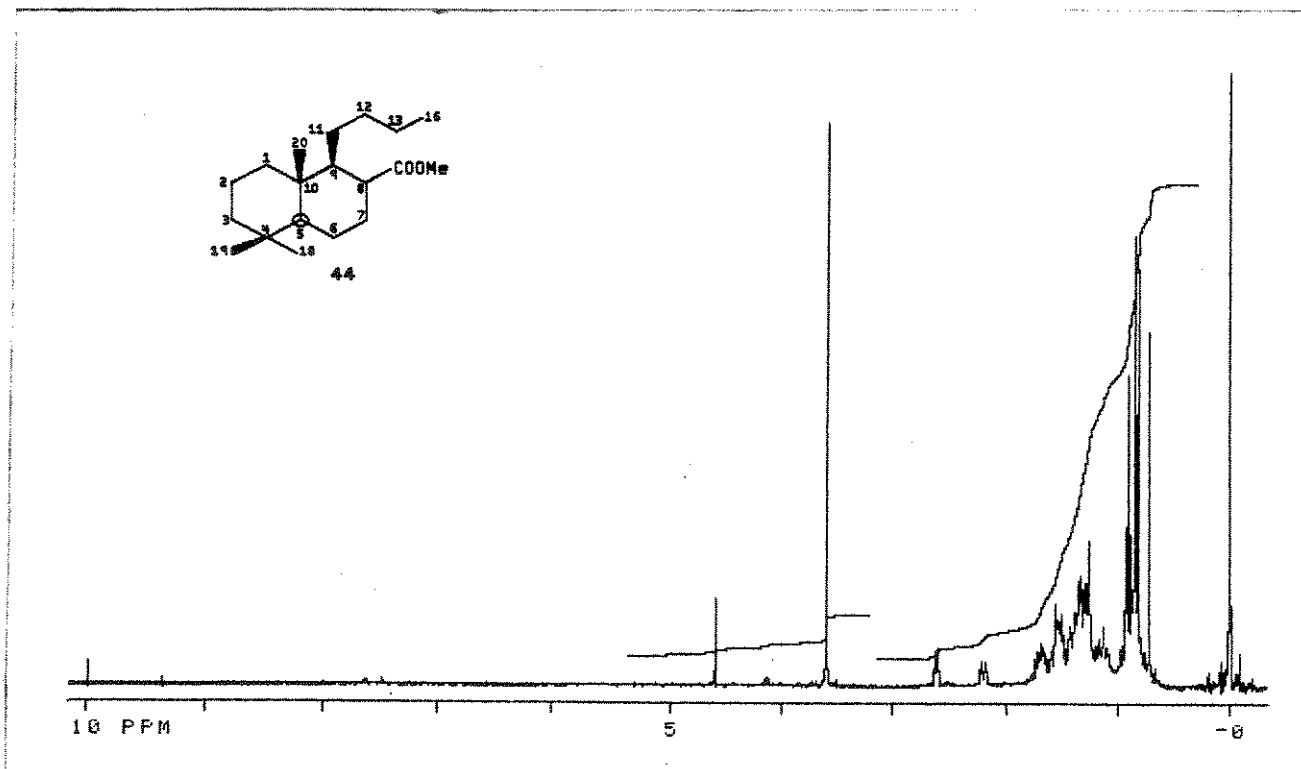
O RMN¹H do composto 43 (E-28) apresentou os prótons não equivalentes do carbono carbinólico (Ha e Hb) centrados respectivamente em 3,4 ppm e 3,5 ppm. Os prótons carbinólicos formam, com o C α -H, um sistema de 3 spins do tipo ABX.

O ¹³CRMN do composto 43 (E-29) apresenta 18 carbonos. A análise do espectro do tipo DEPT permite classificar os carbonos em: 5 metilenos (CH₂), 4 metilas (CH₃) e 3 metinos (CH). O sinal de carbono em 60,7 ppm, corresponde ao carbono carbinólico, C₁₇. Os demais sinais de carbono foram atribuídos com auxílio de modelos da literatura.⁵⁰





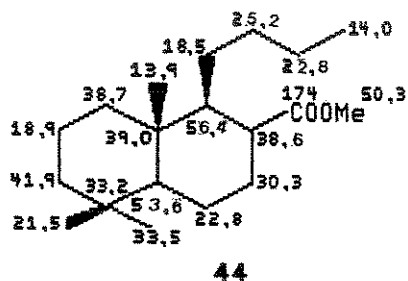
E-29 - Espectro de RMN¹³C e DEPT (75 MHz, CCl₄) - composto 43



E-30 - Espectro de RMN¹H (300 MHz, CCl₄) - composto 44

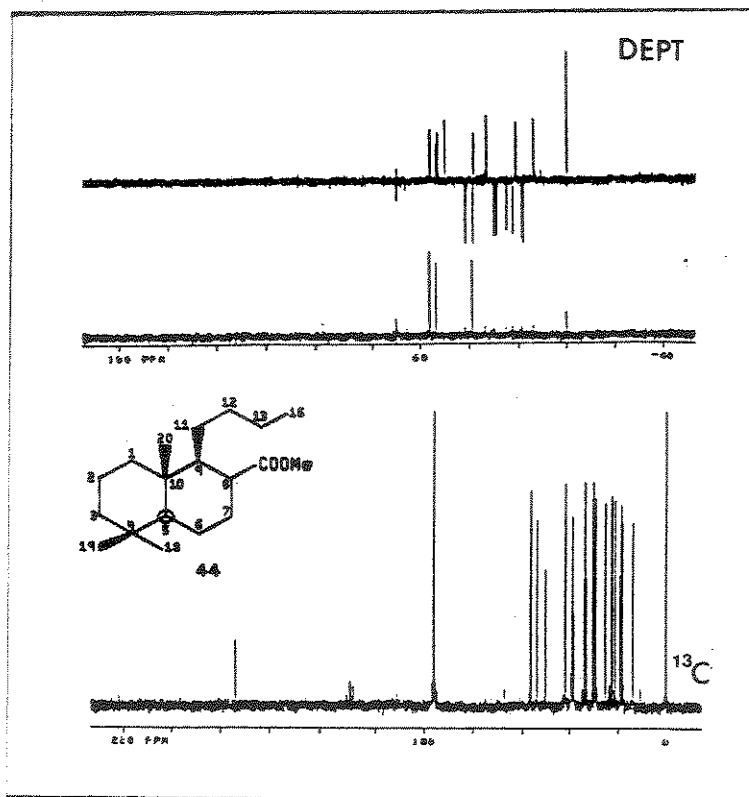
O álcool assim caracterizado foi submetido à reação de oxidação com PCC por 12 horas.^{60, 61} O baixo rendimento desta reação (43%) foi atribuído ao agente oxidante, PCC. Este reagente é normalmente, usado para oxidação do álcool a aldeído.⁶⁰ O ácido foi metilado com diazometano⁵², fornecendo o éster 44 em 75% de rendimento.

O éster bicíclico 44 apresenta no IV estiramento característico de carbonila do grupo carbometoxi em 1730 cm^{-1} . O RMN^1H mostra, entre outros sinais, um singlete em 3,6 ppm correspondendo ao grupo metoxila (E-30). O grupo carbometoxi foi também confirmado pelo sinal da carbonila em 174 ppm no espectro de RMN^{13}C (E-31), assinalado abaixo.

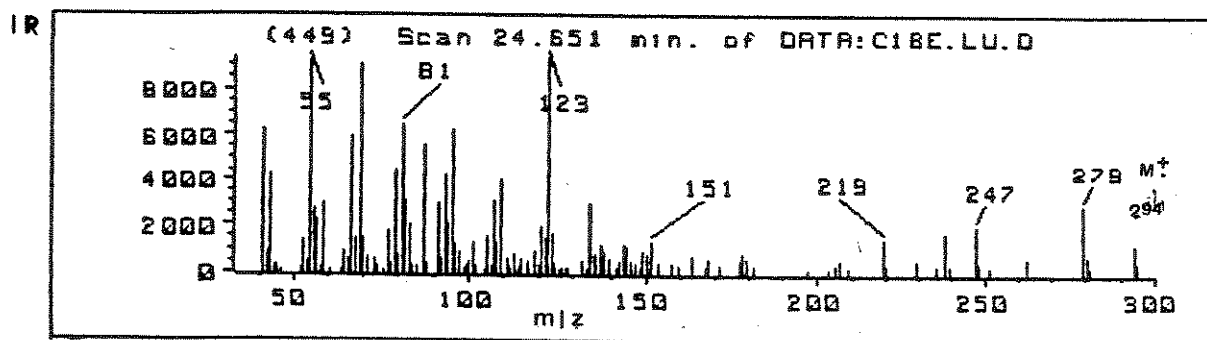
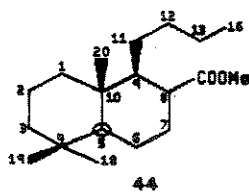


Em relação ao espectro de massas do éster 44, (E-32), observamos o íon molecular m/z 294 e pico base m/z 123. Outros fragmentos de massas como m/z 55 (94%) e m/z 69 (94%) encontram-se em abundâncias relativas próximas ao pico base. Tentamos justificar estas abundâncias altas, levando-se em consideração a estabilidade do fragmento e a facilidade com que o mesmo é formado.

O éster 44 pode sofrer um rearranjo do tipo McLafferty, fornecendo a espécie do tipo "A" (Quadro VII). Os fragmentos m/z 55 e m/z 69 podem ser facilmente deduzidos desta espécie "A". A quebra



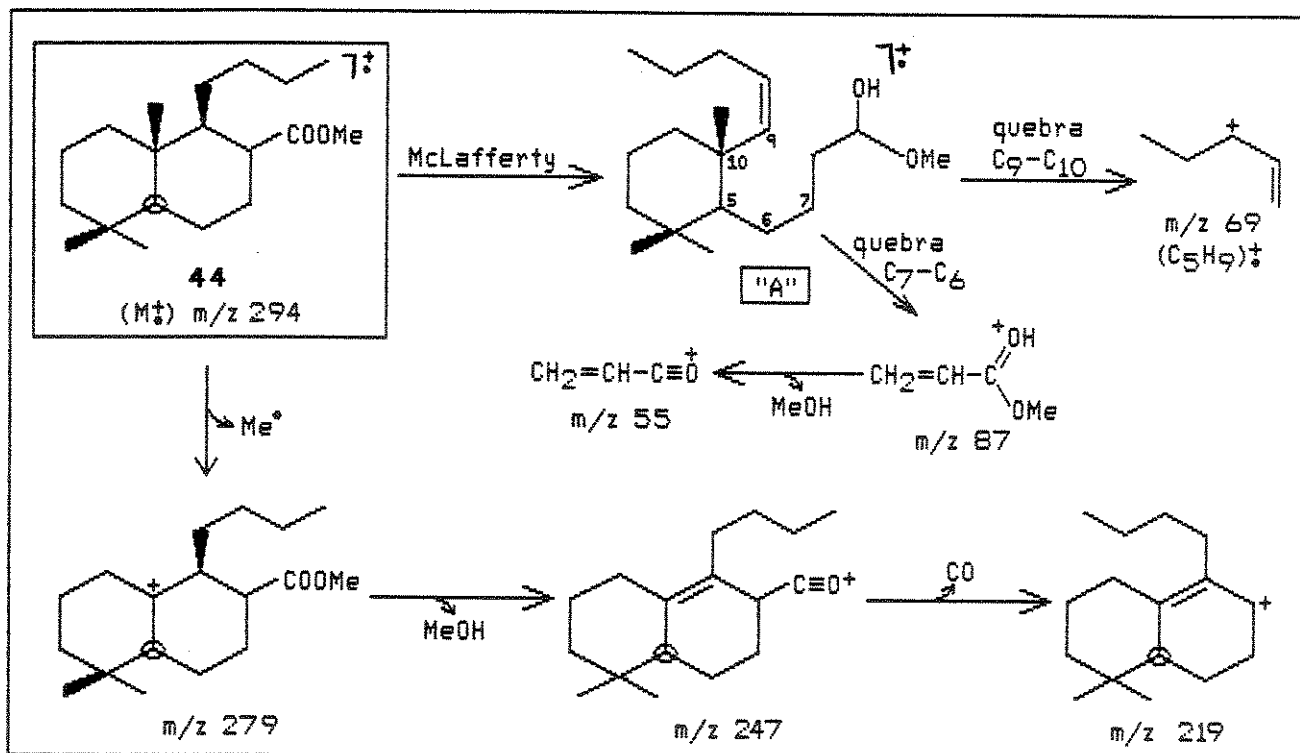
E-31 - Espectro de RMN¹³C e DEPT (75 MHz, CCl₄) - composto 44



E-32 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 44

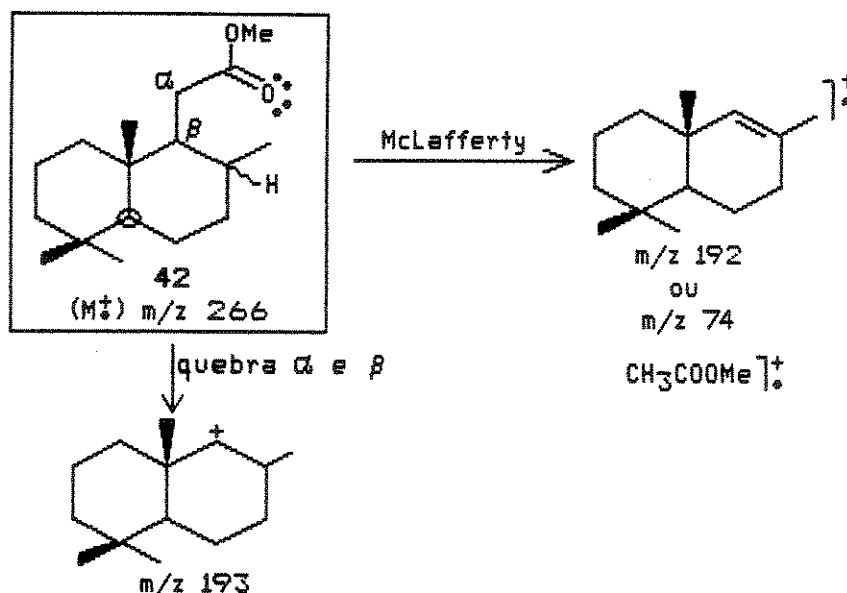
das ligações C6 - C7 fornece o fragmento m/z 87. Com a perda de metanol do fragmento m/z 87 temos o fragmento m/z 55, o qual é estabilizado por ressonância, justificando assim sua abundância relativa alta (Quadro VII). O fragmento m/z 69 corresponde ao íon $C_5H_9^+$ e pode ser facilmente deduzido da espécie "A" pela quebra nos carbonos C9 e C10. Ainda a partir da espécie "A", podemos deduzir os fragmentos m/z 124 e m/z 123. A partir do m/z 124 teremos o m/z 109 pela perda de radical metila. E pelo fragmento m/z 123, através de uma retro Diels-Alder (RDA), teremos o m/z 95 (Quadro VI). Outros fragmentos do espectro podem ser deduzidos como referidos no Quadro VII.

Quadro VII: Sugestões para os fragmentos m/z 279, m/z 247, m/z 219, m/z 87, m/z 55 e m/z 69 do composto 44



Pelas propostas de fragmentação dos ésteres 44 e 50 levantamos a hipótese de que o rearranjo McLafferty foi um fator que contribuiu para o aumento da abundância relativa dos picos de massas/cargas menores que m/z 123.

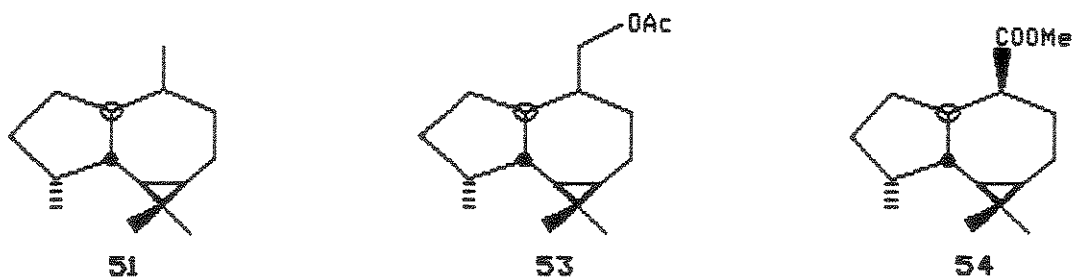
Outro dado que reforçou a hipótese da importância do rearranjo McLafferty nesta estrutura foi a comparação dos espectros de massas dos ésteres 42, 44 e 50. No éster 42 a abundância relativa destes mesmos fragmentos massa/carga menores que m/z 123, encontram-se em torno de 40% do pico base m/z 123. A estrutura 42 se sofresse um rearranjo do tipo McLafferty teria fragmentos m/z 192 ou m/z 74. Estes dois fragmentos não são observados no espectro do composto 42. No entanto, observa-se o m/z 193, o qual corresponde à uma quebra na ligação α - β do grupo carbometoxi e concluímos, assim, que para o éster 42 este tipo de fragmentação é preferível ao rearranjo McLafferty.



O composto 44 deve ser pesquisado no petróleo pelos íons m/z 123, m/z 251 ($M^+ - 15$), m/z 193 e m/z 177. O composto 44 não foi detectado nos petróleos estudados Cap II.

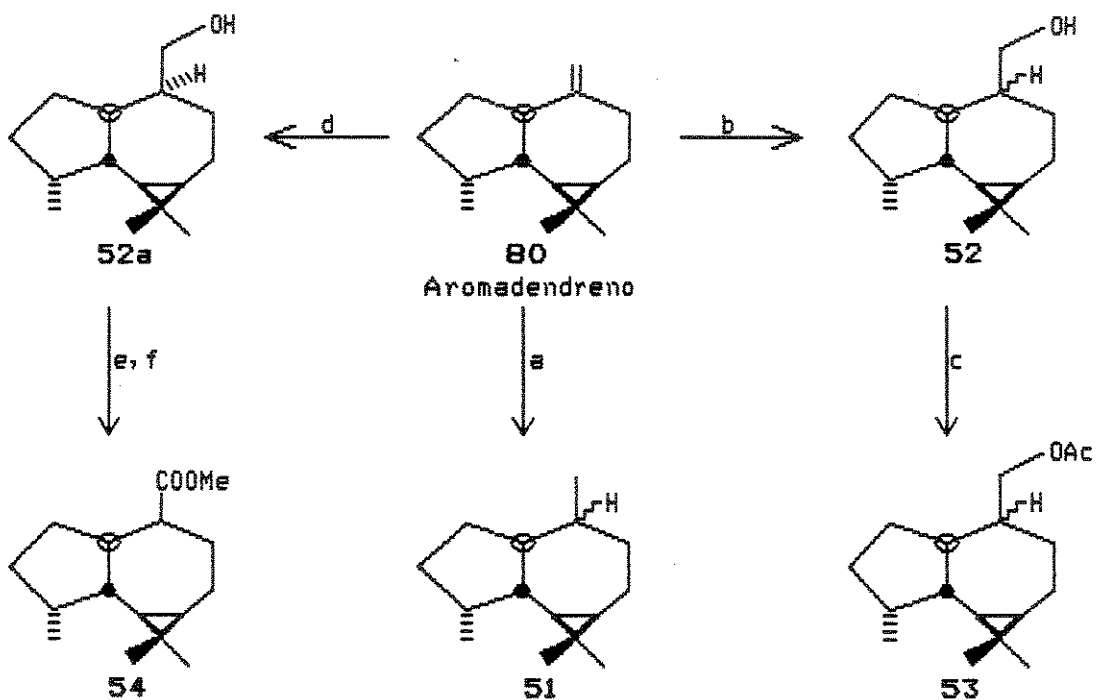
1.2.3. Sesquiterpanos Tricíclicos do tipo Aromadendrano,

51, 53 e 54



Para sintetizar os compostos com esqueleto aromadendrano 51, 53 e 54 partimos do aromadendreno comercial, de acordo com a Rota 5.

Rota 5: Síntese dos compostos 51, 53 e 54



a) $H_2/Pd/C$, b) BMS/ H_2O_2 , c) Ac_2O , Py,

d) IPC_2BH/H_2O_2 , e) PCC, f) CH_2N_2

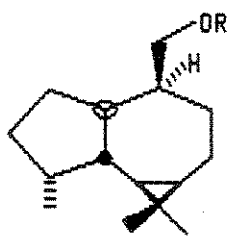
Aromadendrano 51

A hidrogenação do aromadendreno (80) com $H_2/Pd/C$ levou à formação de uma mistura de dois isômeros do composto 51. Estes isômeros foram detectados pela análise de CG/EM, onde temos dois picos com o mesmo espectro de massas (E-33).

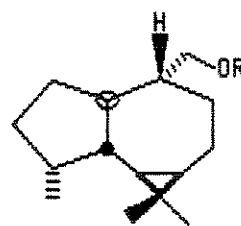
Os fragmentos m/z 163, m/z 135, m/z 107 e m/z 82 podem ser explicados a partir de um rearranjo de prótons com subsequentes perdas de etileno ou do radical etino (Quadro VIII). Já os fragmentos m/z 150, m/z 122 e m/z 95 foram sugeridos pela quebra no anel de cinco membros, como está indicado no Quadro VIII.

Aromadendranos 53

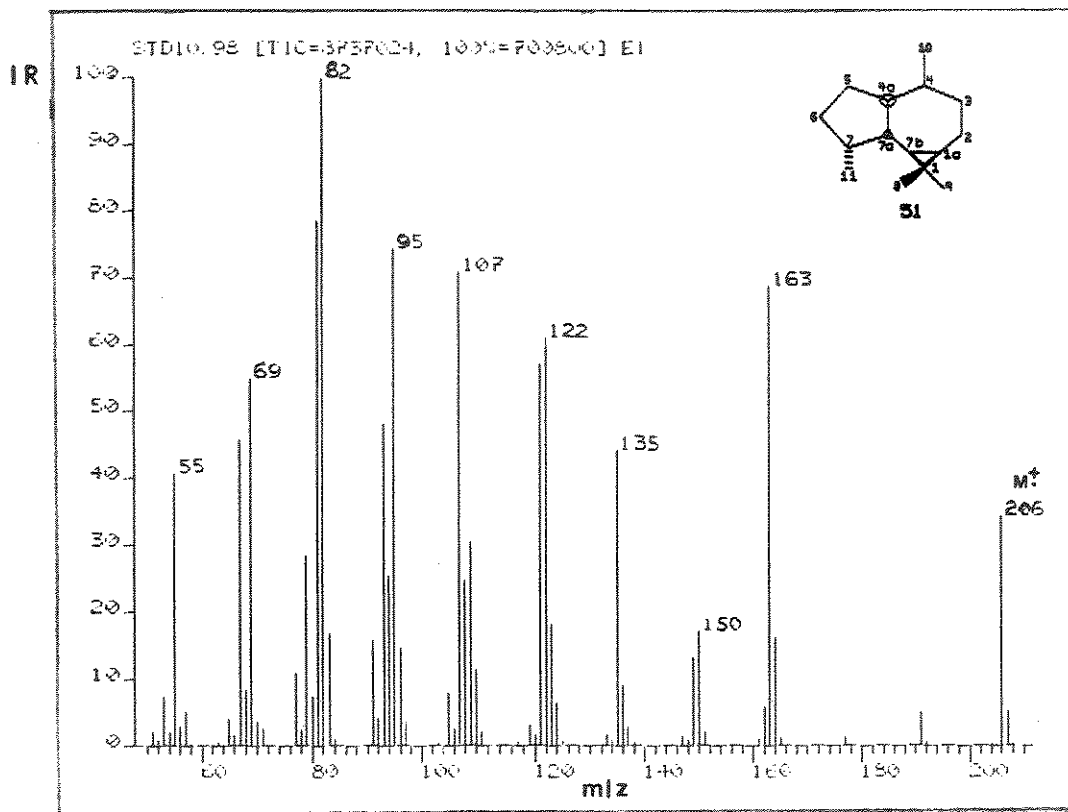
Para prepararmos o composto 53, inicialmente fizemos a hidroboração do aromadendreno com BMS, $H_2O_2^{59}$ e obtivemos o álcool primário 52. Este álcool foi caracterizado por espectrometria (IV (E-34) $RMNH^1$, (E-35) $RMN^{13}C$). O $RMN^{13}C$ apresentou sinais característicos de uma mistura de diastereoisômeros na proporção aproximada de 3:1, os quais foram definidos como 52a e 52b.



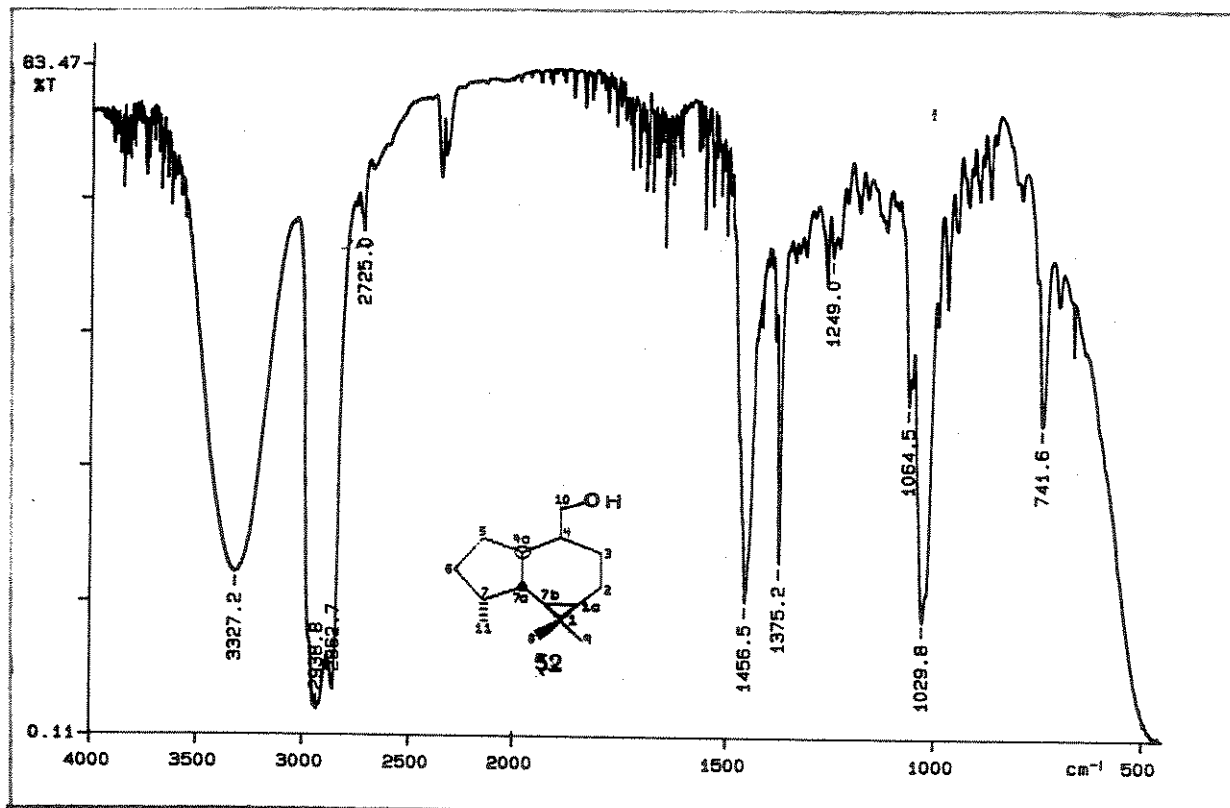
52a R = H
53a R = Ac



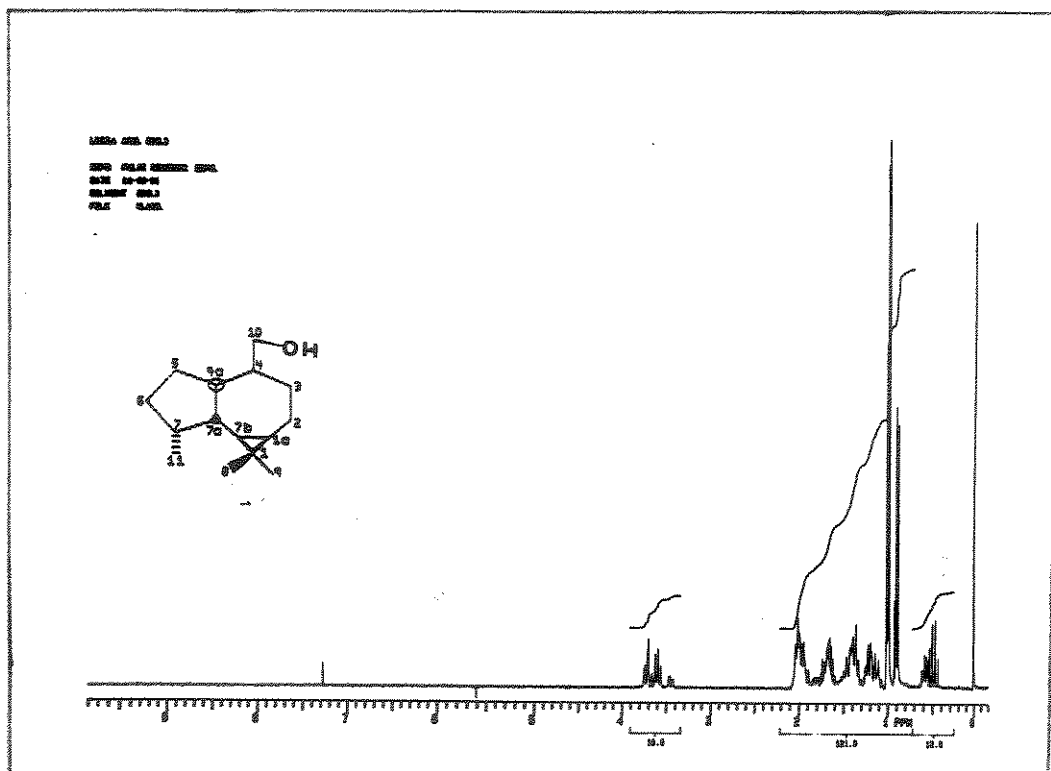
52b R = H
53b R = Ac



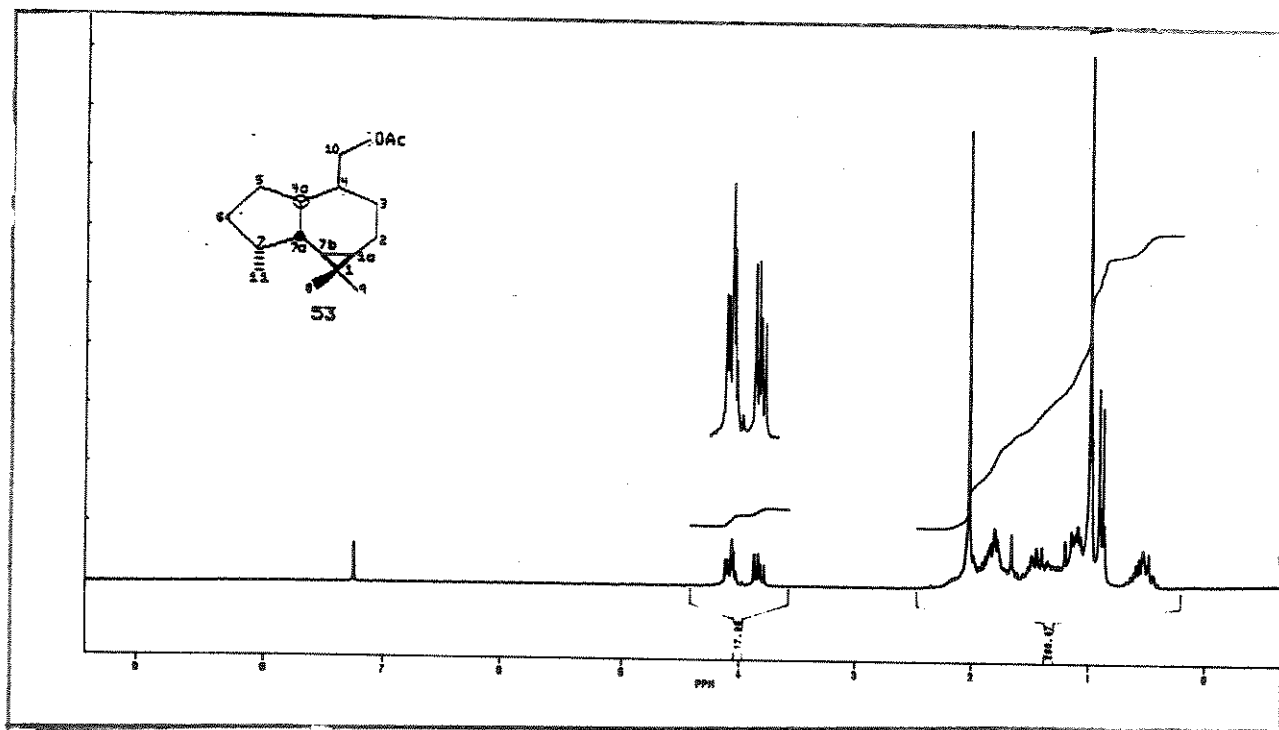
E-33 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 51



E-34 - Espectro de IV (filme) - compostos 52a e 52b

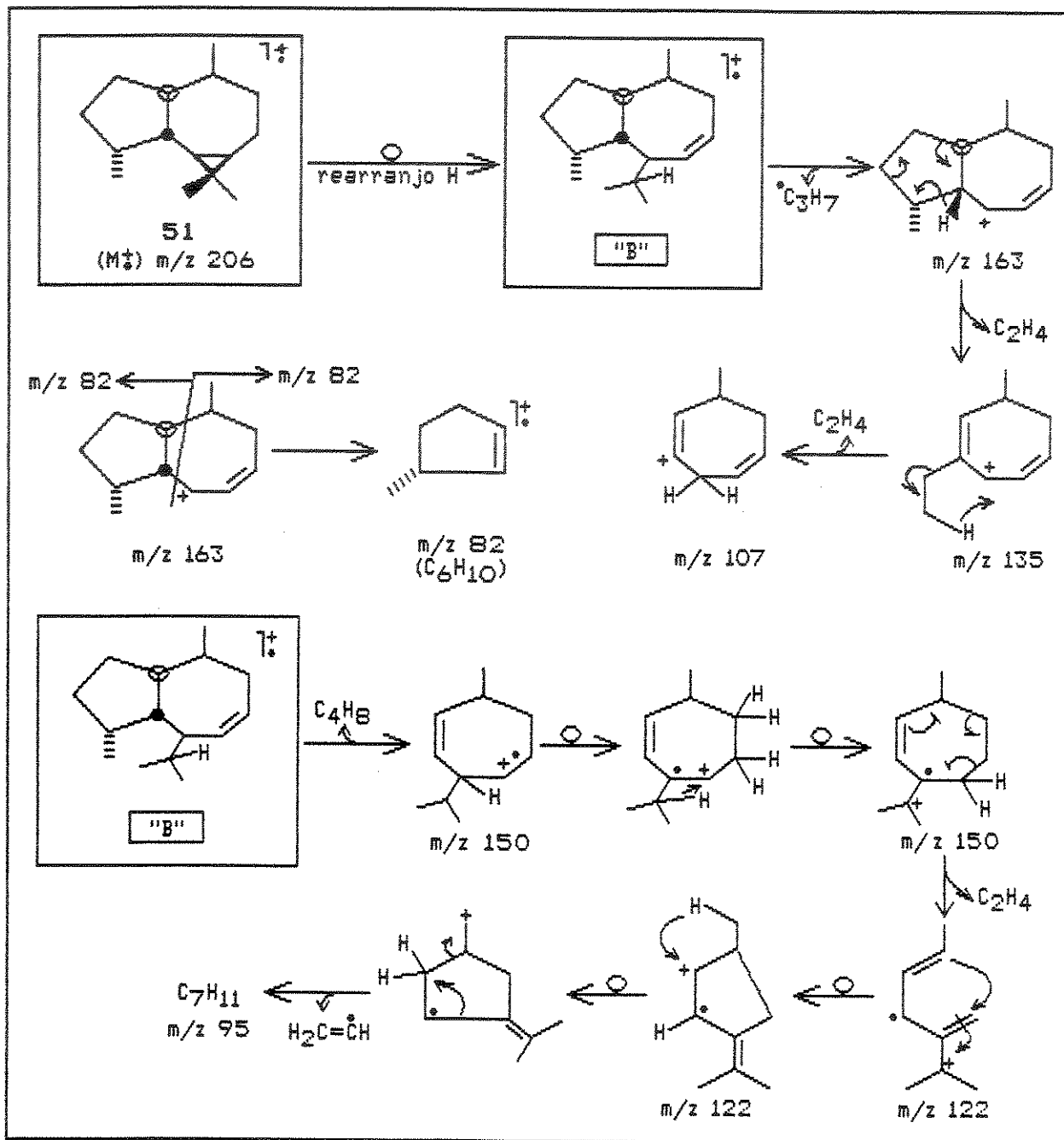


E-35 - Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) - compostos 52a e 52b



E-36 - Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) - compostos 53a e 53b

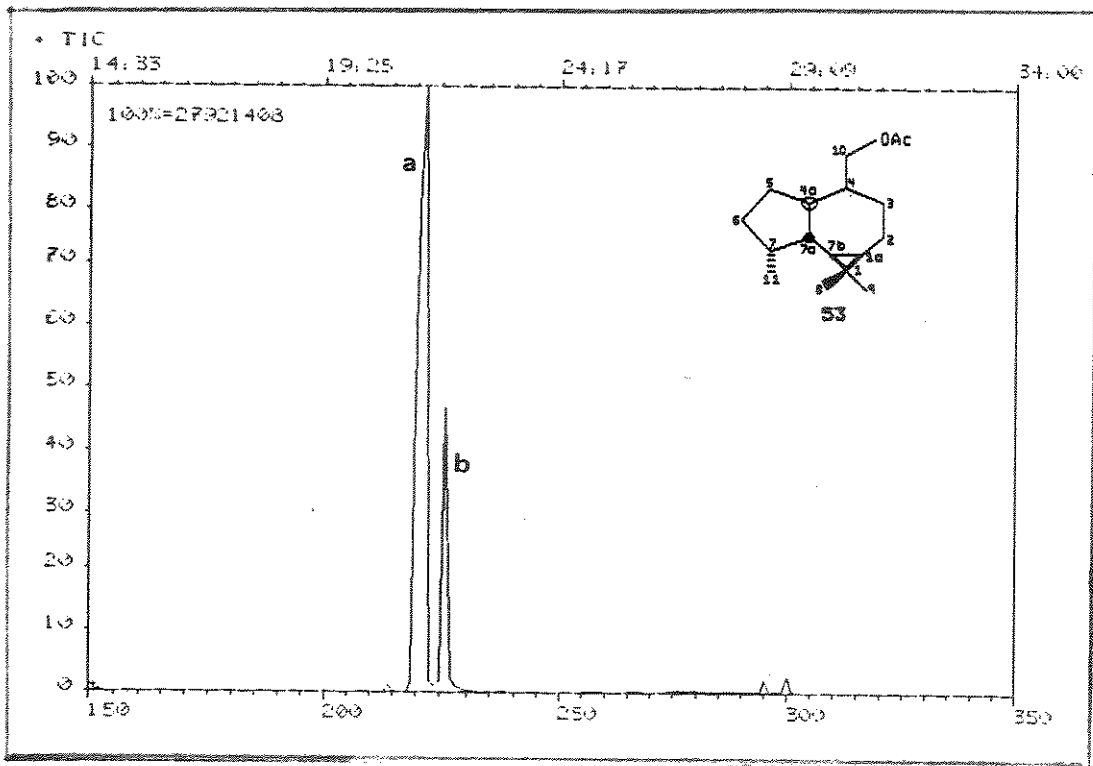
Quadro VIII: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 163, m/z 135, m/z 107, m/z 82 e m/z 95 do aromadendrano 51



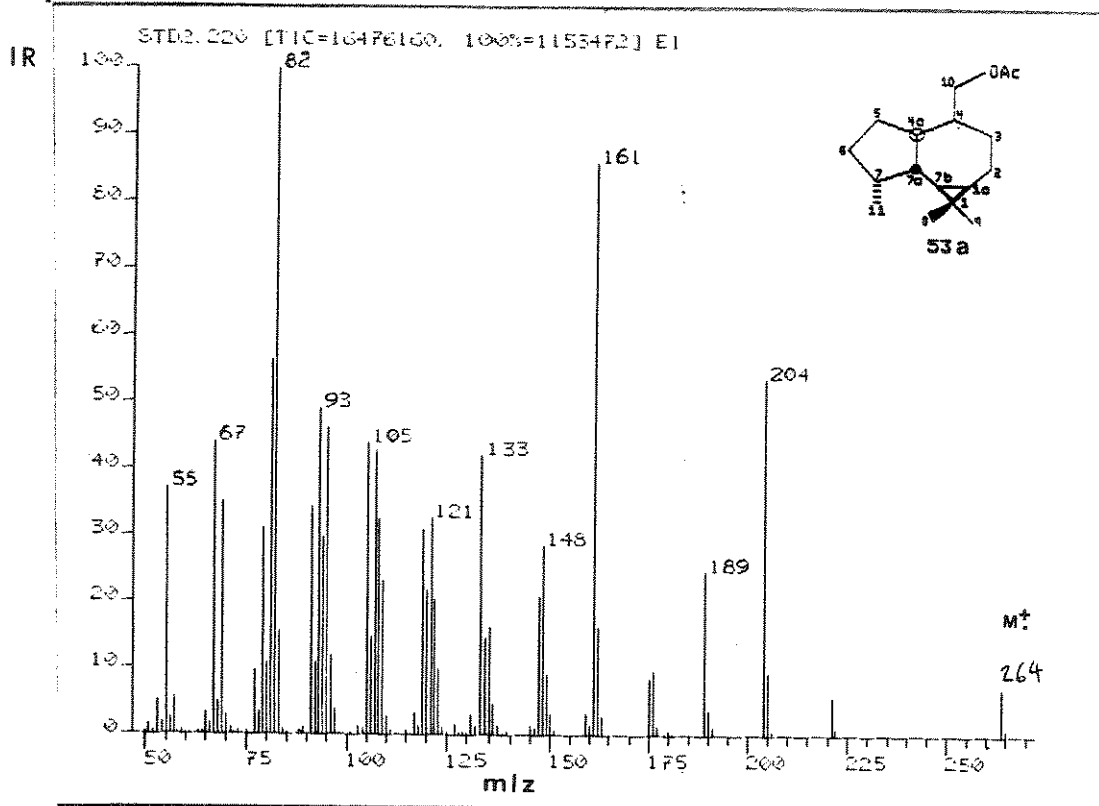
A acetilação dos álcoois 52a e 52b com anidrido acético em piridina^{62,55} forneceu os compostos 53a e 53b (RMN¹H, E-36), os quais apresentam, por CG/EM, uma relação de 2:1 (E-37). Os espectros de massas destes compostos apresentam íon molecular m/z 264 e picos base m/z 82 e m/z 161, respectivamente (E-38 e 39). A reação de hidroboração geralmente ocorre do lado menos impedido da molécula, de maneira que, teoricamente, espera-se o composto 53a em maior proporção que o composto 53b.



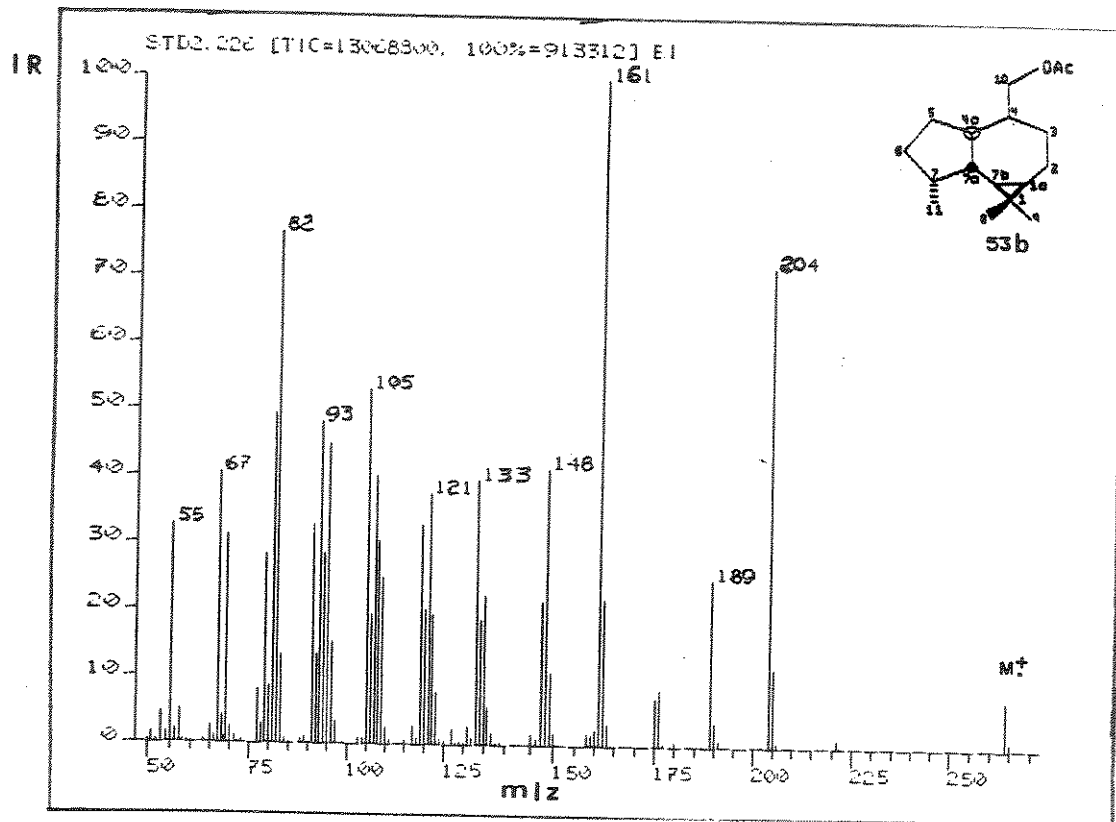
O espectro de massas do primeiro composto (pico base m/z 82) apresenta o fragmento m/z 221 em torno de 8% (intensidade relativa). Este fragmento corresponde à perda de 43 μ . No segundo composto (pico base m/z 161) este fragmento encontra-se em torno de 1,5%. Admitimos que no composto 53a, o impedimento estérico entre os grupos acetil e ciclopropil favorece a abertura do anel de três membros e, conseqüentemente, ocorre perda de 43 μ . Na estrutura 53b não temos este impedimento estérico de maneira que o rearranjo McLafferty ocorre preferencialmente (Quadro IX). Apesar destes compostos apresentarem picos bases diferentes, todos os outros fragmentos apresentam a mesma relação massa/carga. A razão de termos o fragmento m/z 82 como pico base no composto 53a deve-se à possibilidade de formação deste íon por caminhos diferentes (Quadro VIII).



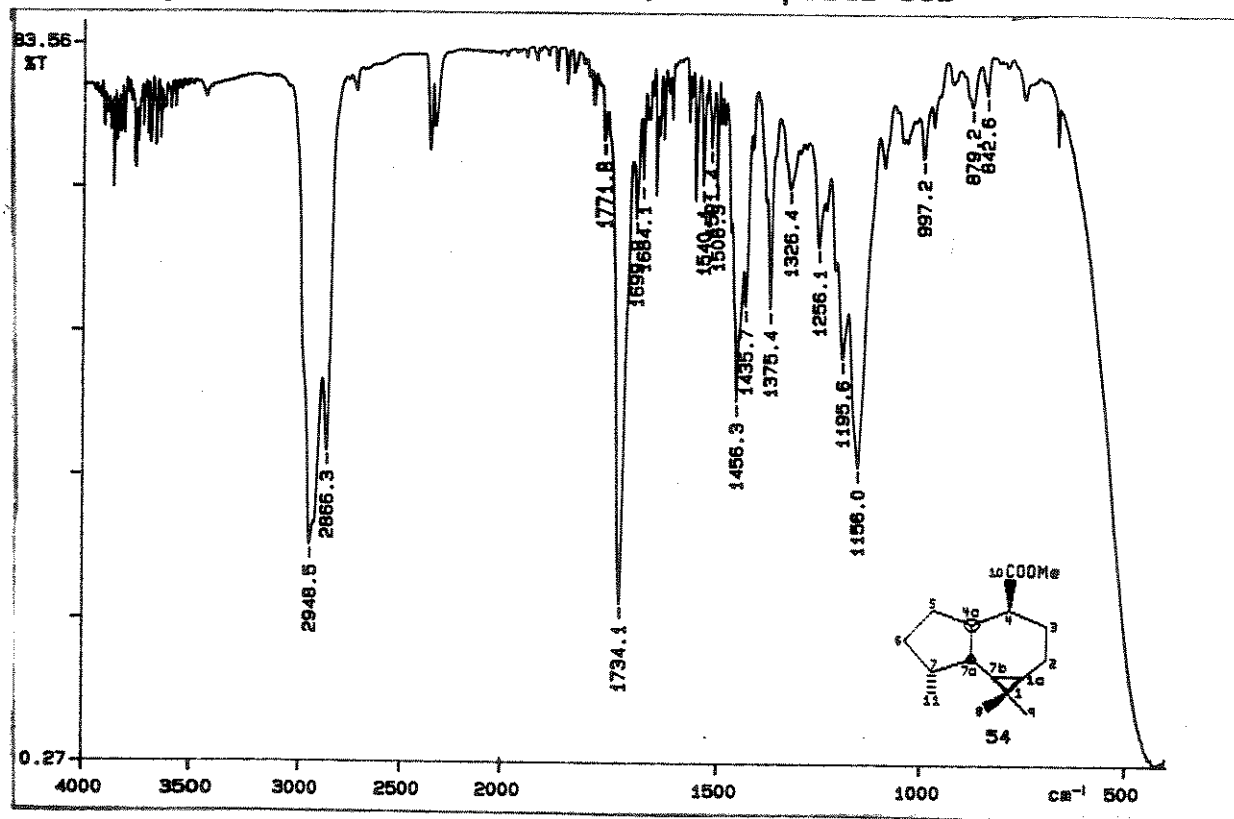
E-37 - Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG/EM) - composto 53a e 53b



E-38 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 53a

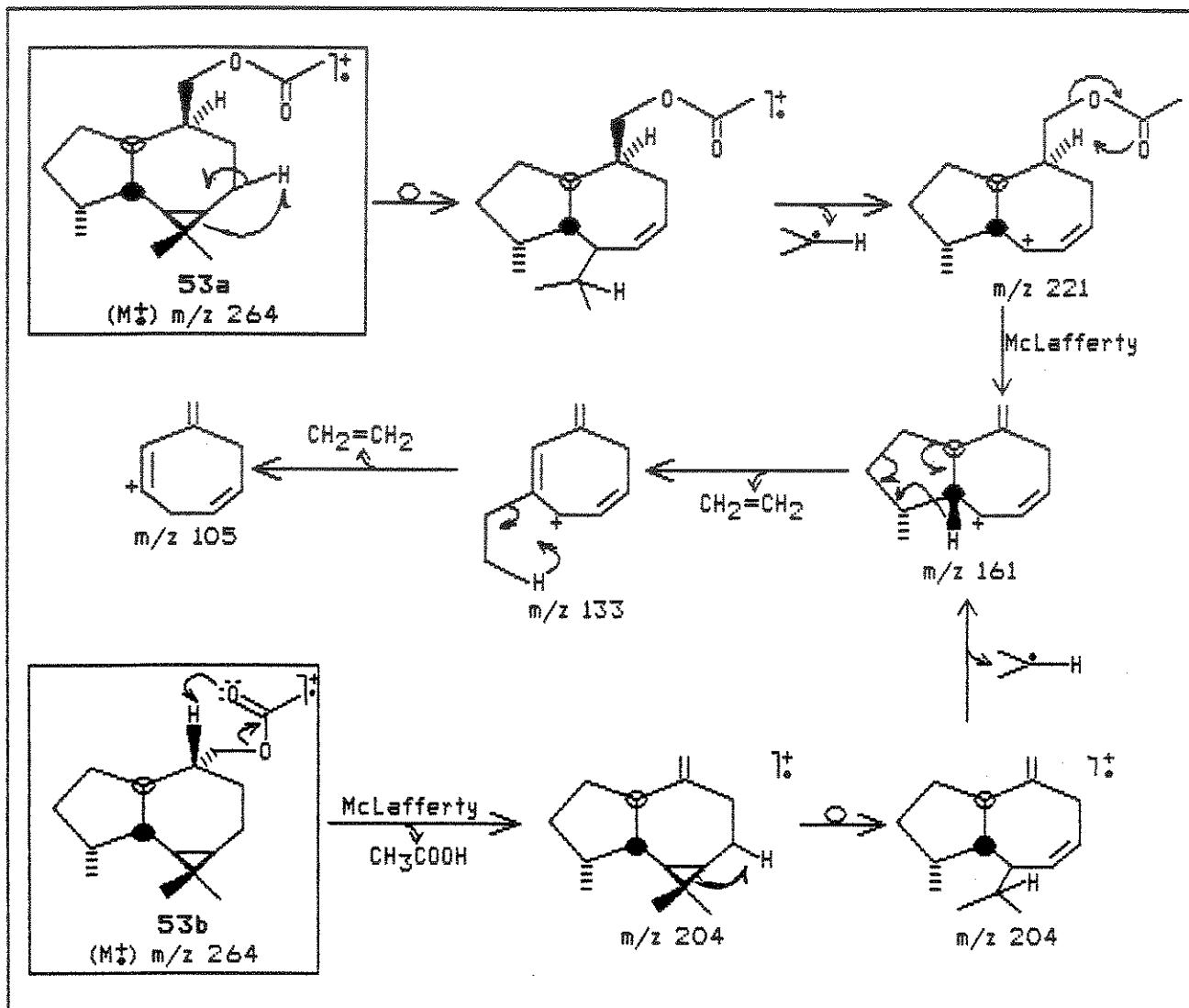


E-39 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 53b



E-40 - Espectro de IV (filme) - composto 54

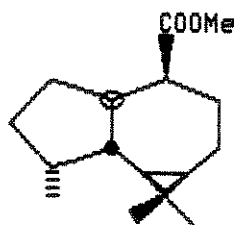
Quadro IX: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 221, m/z 161, m/z 133, m/z 105 e m/z 204 para os compostos 53a e 53b



Aromadendrano 54

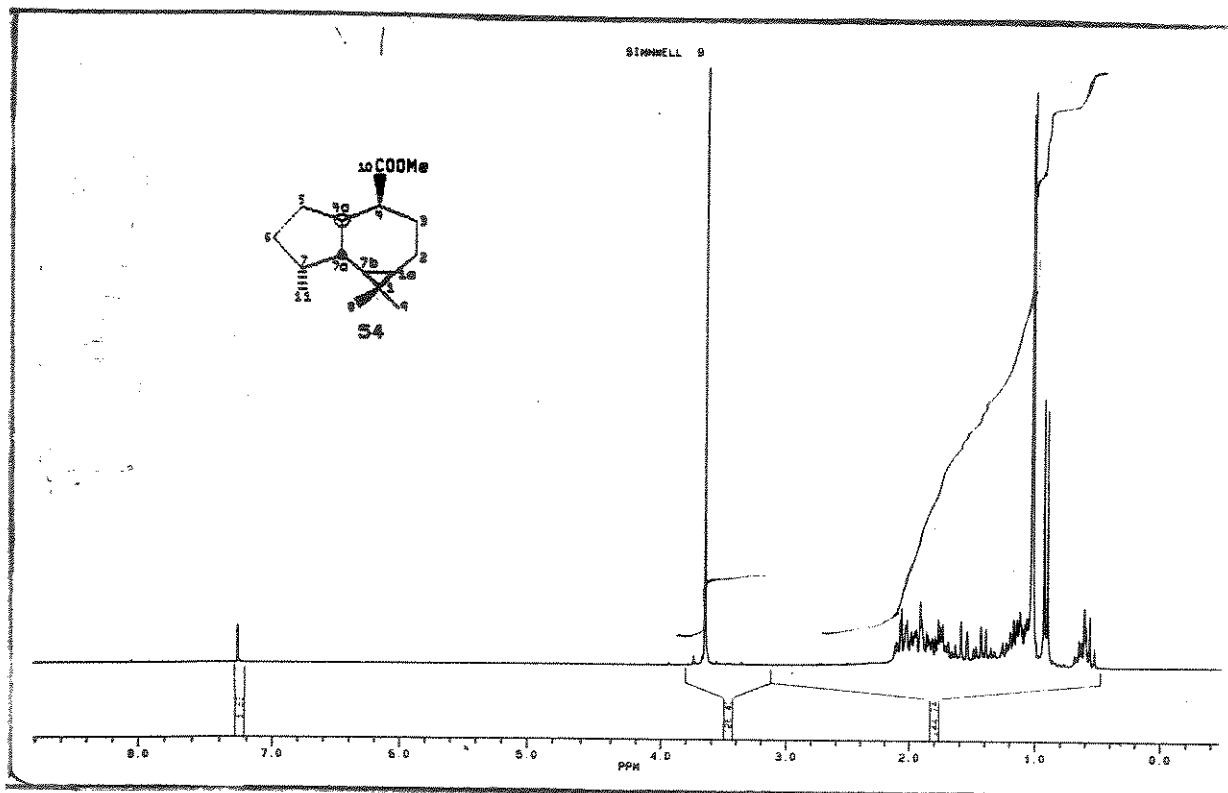
Na tentativa de prepararmos um só diastereoisômeros, fizemos a reação do aromadendreno com o complexo α -pineno-BMS (diisopinocanfílboraço, IPC_2BH).^{64,63} O espectro de RMN^1H apresentou sinais centrados em 4,0 ppm e 3,0 ppm, os quais foram atribuídos aos prótons carbinólicos do isopineol e do álcool 52, respectivamente. O espectro no IV confirma a formação do grupo funcional álcool pela absorção em 3320 cm^{-1} . A oxidação com PCC^{61,60} dessa mistura de álcoois por 24 horas seguida de metilação do ácido com diasometano⁵² forneceu o éster 54 que apresenta, após purificação por coluna cromatográfica de sílica, espectros no IV (E-40), RMN^1H (E-41), RMN^{13}C (E-42) e massa (E-43), condizentes com a estrutura 54.

O espectro de massas deste composto apresenta íon molecular m/z 250 e pico base m/z 147. As propostas de fragmentação são apresentadas no Quadro X, para os íons m/z 207, m/z 175, m/z 218, m/z 190 e m/z 147. Os demais fragmentos são deduzidos como nas estruturas 51 (Quadro VIII) e 53 (Quadro IX).

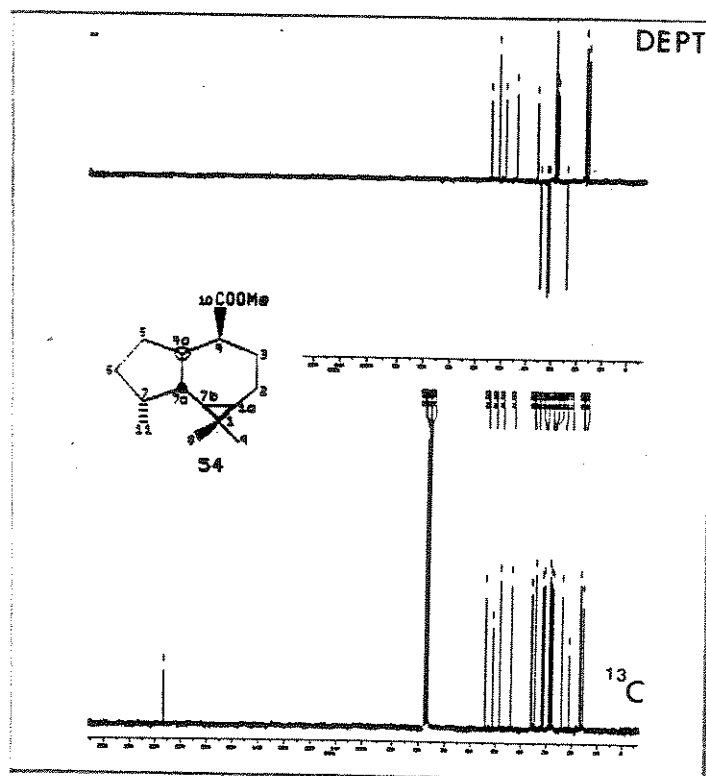


54

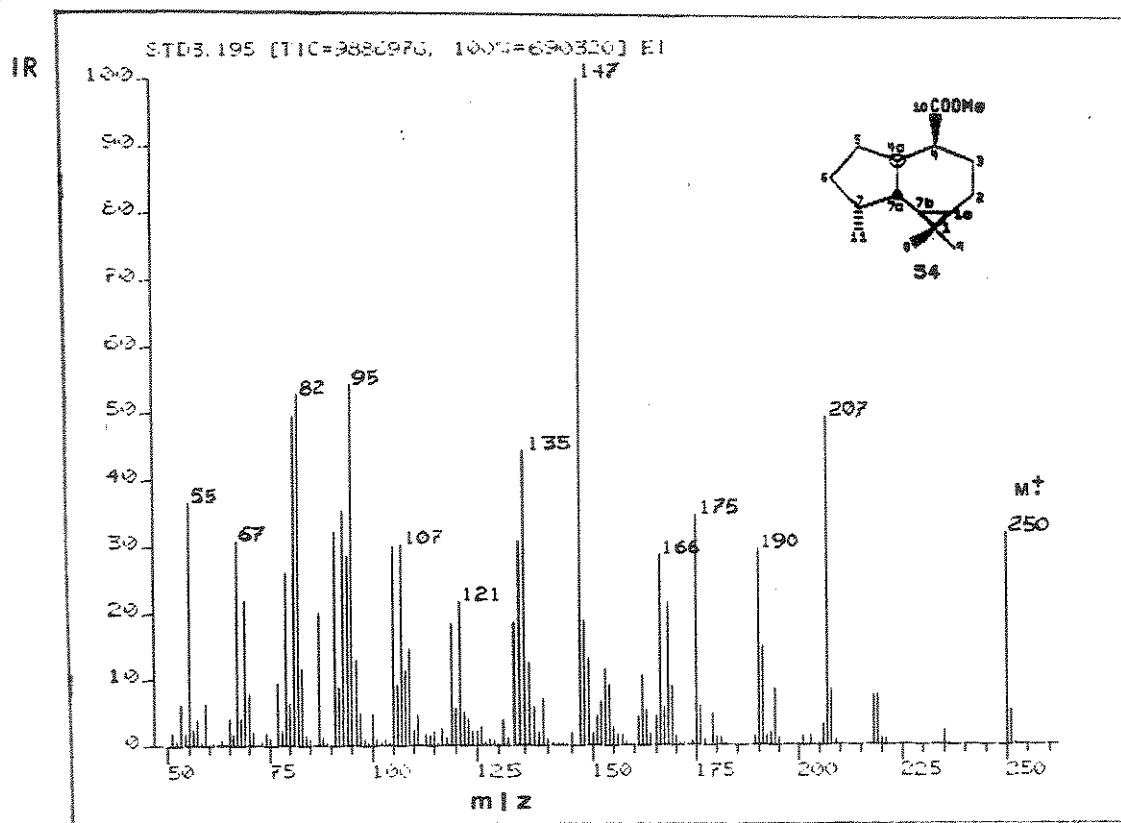
O espectro de RMN^{13}C apresentou 16 sinais de carbonos: 4 metilenos (CH_2), 4 metilas (CH_3) e 6 metinos (CH), classificados com base na análise do espectro do tipo DEPT (fig. 42). Por comparação com dados da literatura⁶⁵, foi possível atribuímos os prótons e carbonos do composto 54.



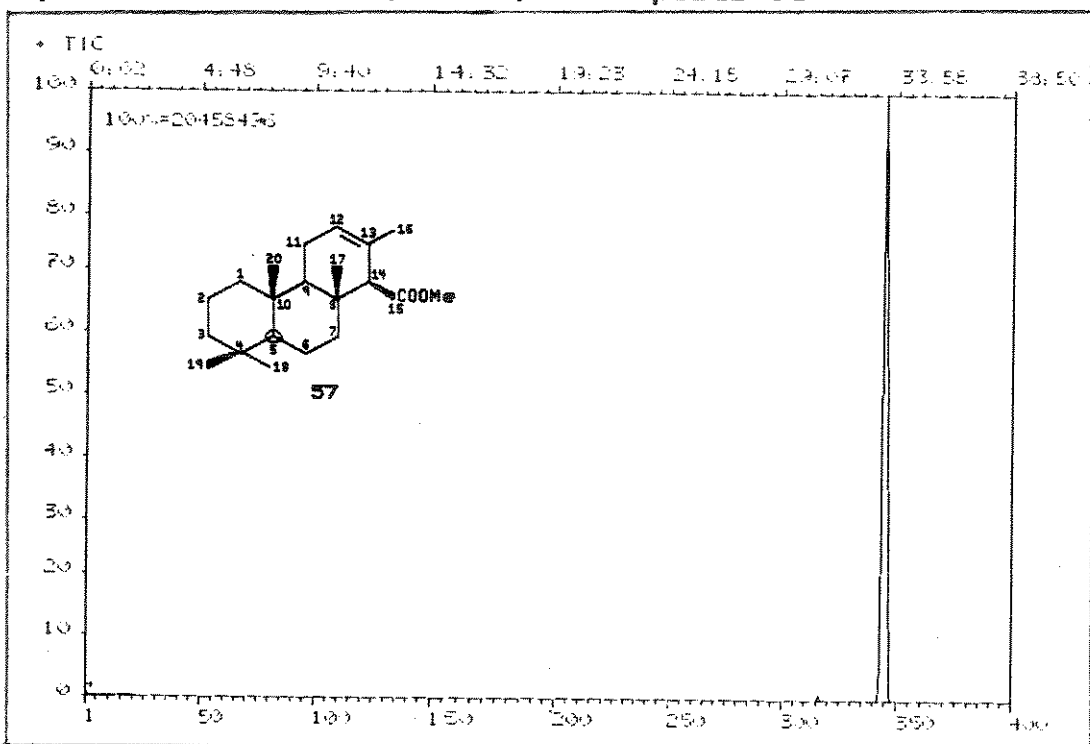
E-41 - Espectro de RMN¹H (250 MHz, CDCl₃) - composto 54



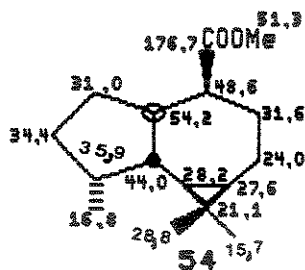
E-42 - Espectro de RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) - composto 54



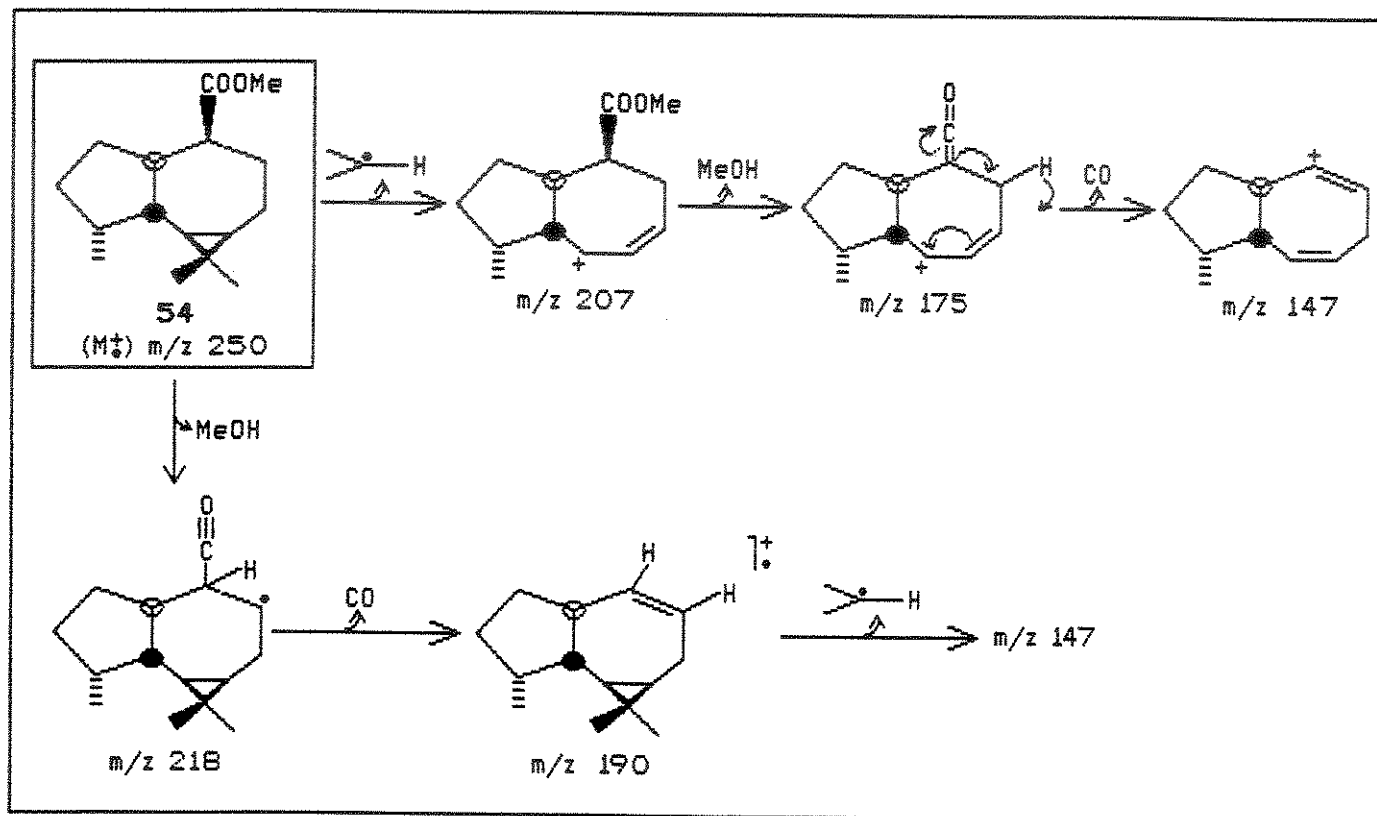
E-43 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 54



E-44 - Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG, EM) - com postos 57a e 57b



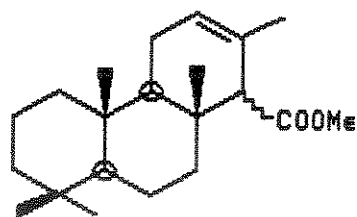
Quadro X: Sugestões para os fragmentos m/z 207, m/z 175, m/z 147, m/z 218 e m/z 190 do composto 54



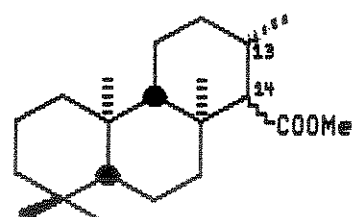
Desta maneira, podemos dizer que a reação do aromadendreno com diisopinocampilborano, IPC_2BH , forneceu um só diastereoisômero do composto 54. Sugerimos a configuração $4\alpha(\text{H})$, uma vez que a face *Re*, teoricamente, é a menos impedida.

Em relação à pesquisa dos compostos 51, 53 e 54 em amostras de petróleo e sedimento, devemos monitorar os íons m/z 82, m/z 161 e m/z 147, os quais correspondem, respectivamente, aos picos base destes compostos. Estes compostos não foram detectados nos petróleos estudados (Cap. II).

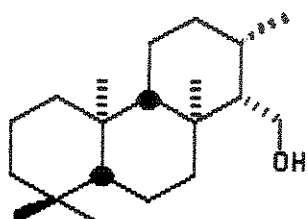
1.2.4 - Queilantanos Tricíclicos 57, 60, 61 e 62



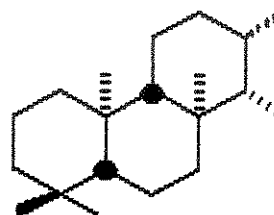
57



60

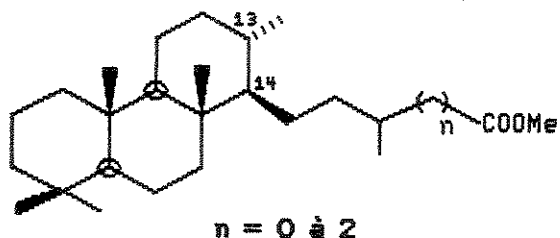


61

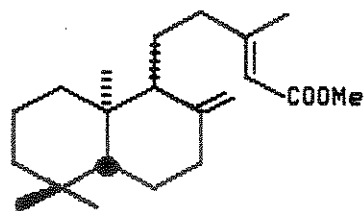


62

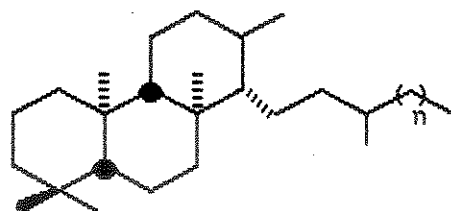
Os terpanos tricíclicos do tipo $13\beta H$, $14\alpha H$ queilantanos pertencentes à série homóloga C_{20} à C_{26} já foram identificados a partir do betume por Cyr e Strausz, em 1983.²⁴



Albrecht e col.²¹, em 1984, sintetizaram a série homóloga 13α , $14\beta H$ queilantanos tendo como material de partida o copalato de metila (81).



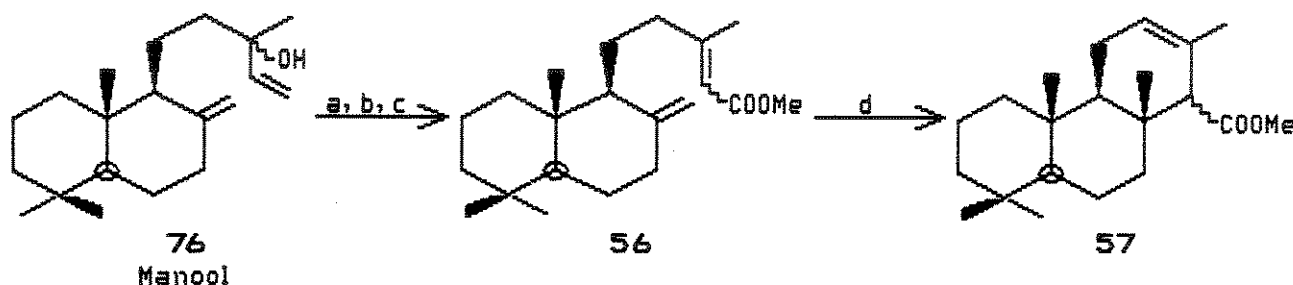
81
Copolato de Metila



n = 0 à 4

Estes dois esquemas sintéticos têm uma etapa em comum que é a ciclização estéreo-seletiva do tipo "eno" para formação do anel de seis membros na presença de ácido fórmico.⁶⁶ Esta ciclização foi também utilizada por nós para prepararmos o composto 57 a partir do manool (76) (Rota 6).

Rota 6- Preparação do composto 57

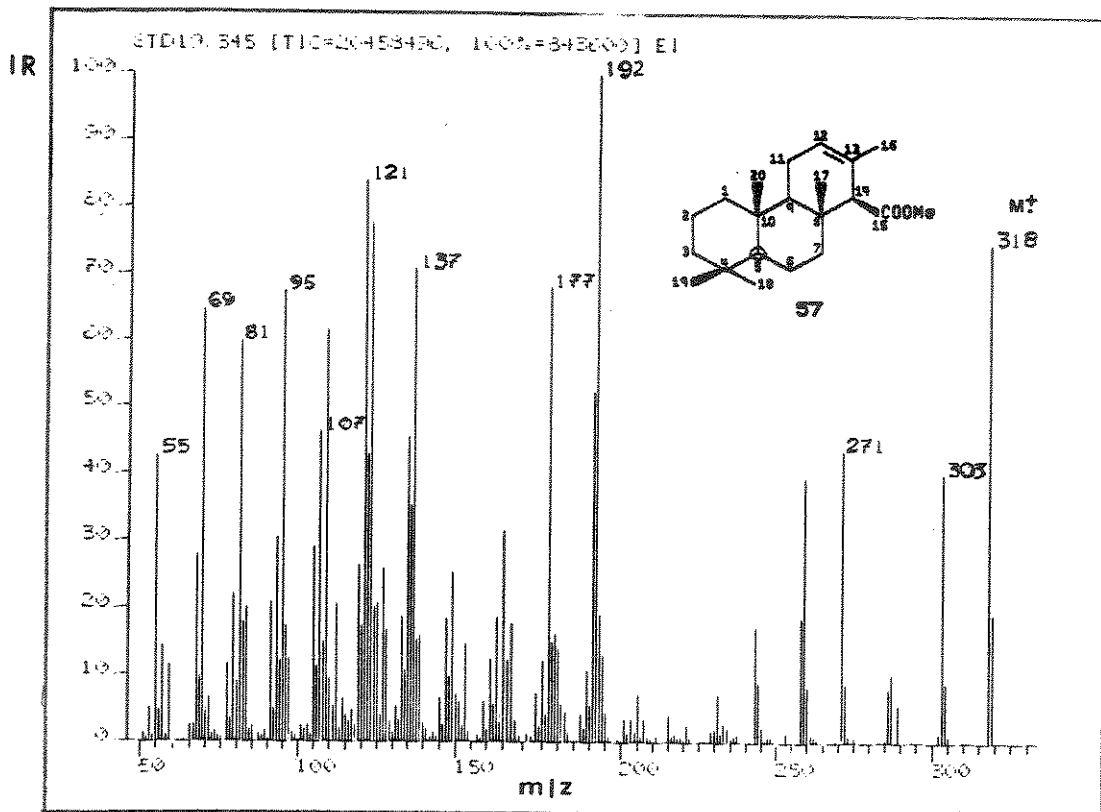


a) PCC, b) NaClO₂, c) CH₂N₂, d) HCOOH, Δ

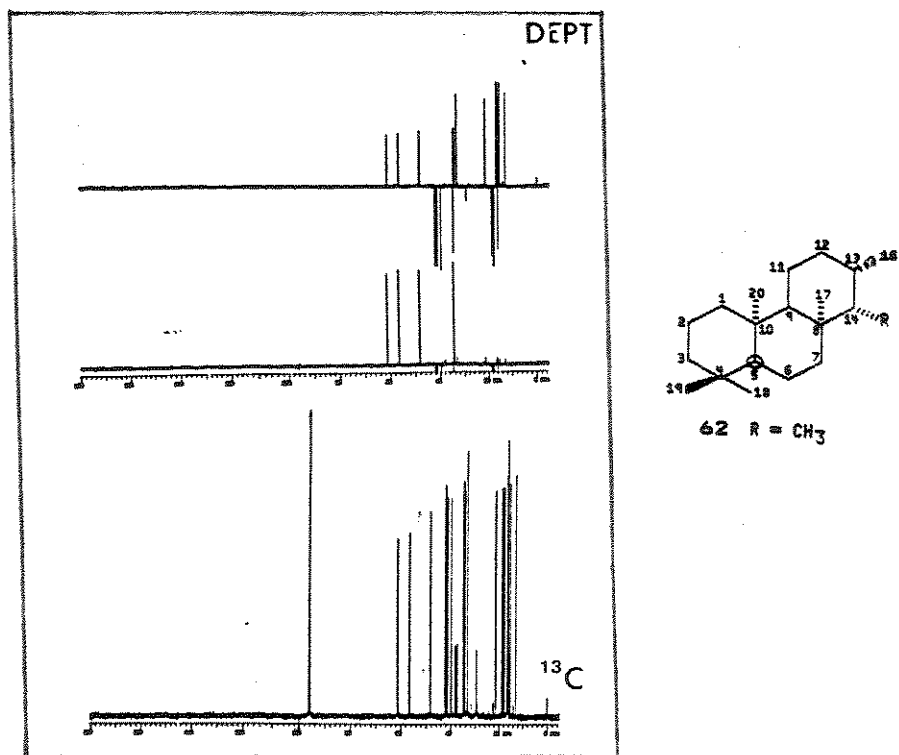
As etapas para preparar o composto 57 envolvem duas reações de oxidação^{60, 67} seguida de ciclização com ácido fórmico.⁶⁶

O composto 57 foi caracterizado por RMN¹H, onde temos nitidamente dois singletos em 3,6 ppm atribuídos ao grupo metoxila dos diastereoisômeros, 57a e 57b.

A análise por CG/EM apresentou um só pico no TIC (E-44). O monitoramento do espectro de massas nos deu íon molecular m/z 318 e pico base m/z 192 (E-45). A literatura⁴⁸ sugere quebra via retro Diels-Alder para o fragmento m/z 192. A partir deste temos o m/z



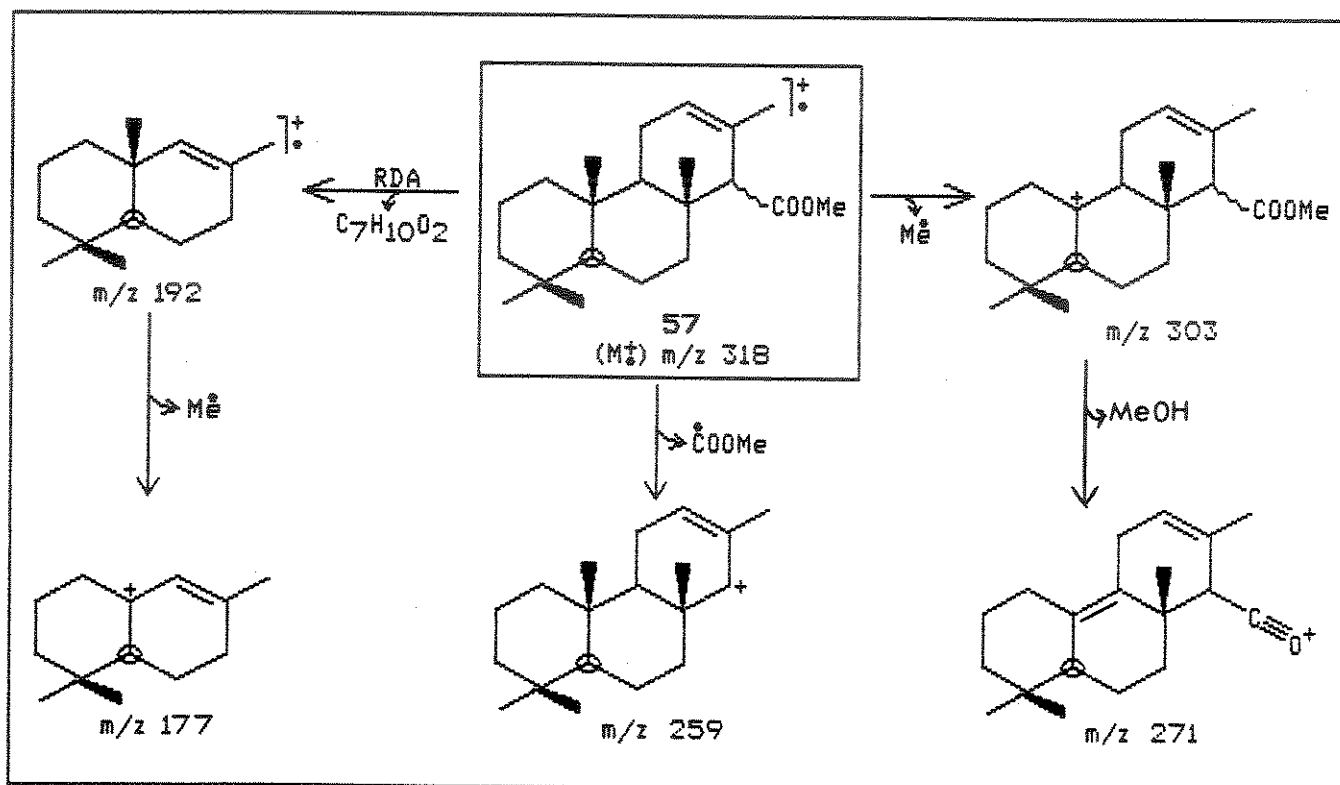
E-45 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 57



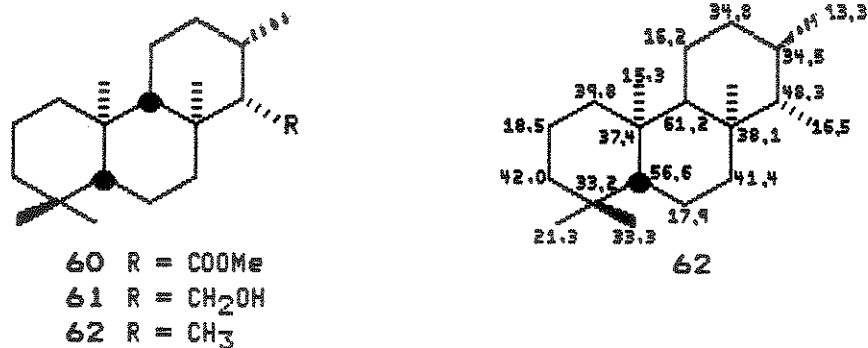
E-46 - Espectro de RMN¹³C (75 MHz, CCL₄) - composto 62

177 pela perda do radical metila. Observa-se também m/z 303 ($M^+ - 15$), m/z 259 ($M^+ - 59$) e m/z 271. Os mecanismos de fragmentação para estes picos são sugeridos no Quadro XI.

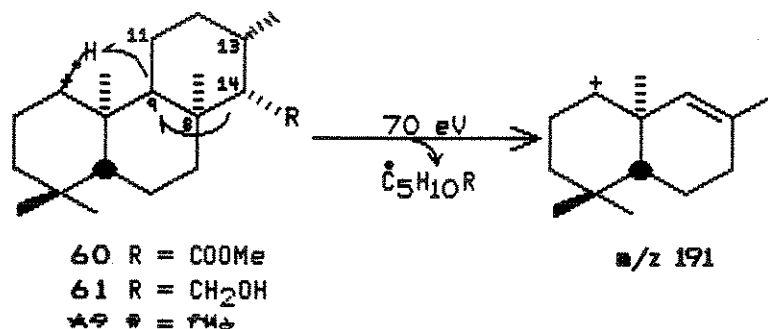
Quadro XI: Sugestões de fragmentações para os íons m/z 303, m/z 271, m/z 259, m/z 192 e m/z 177 do composto 57



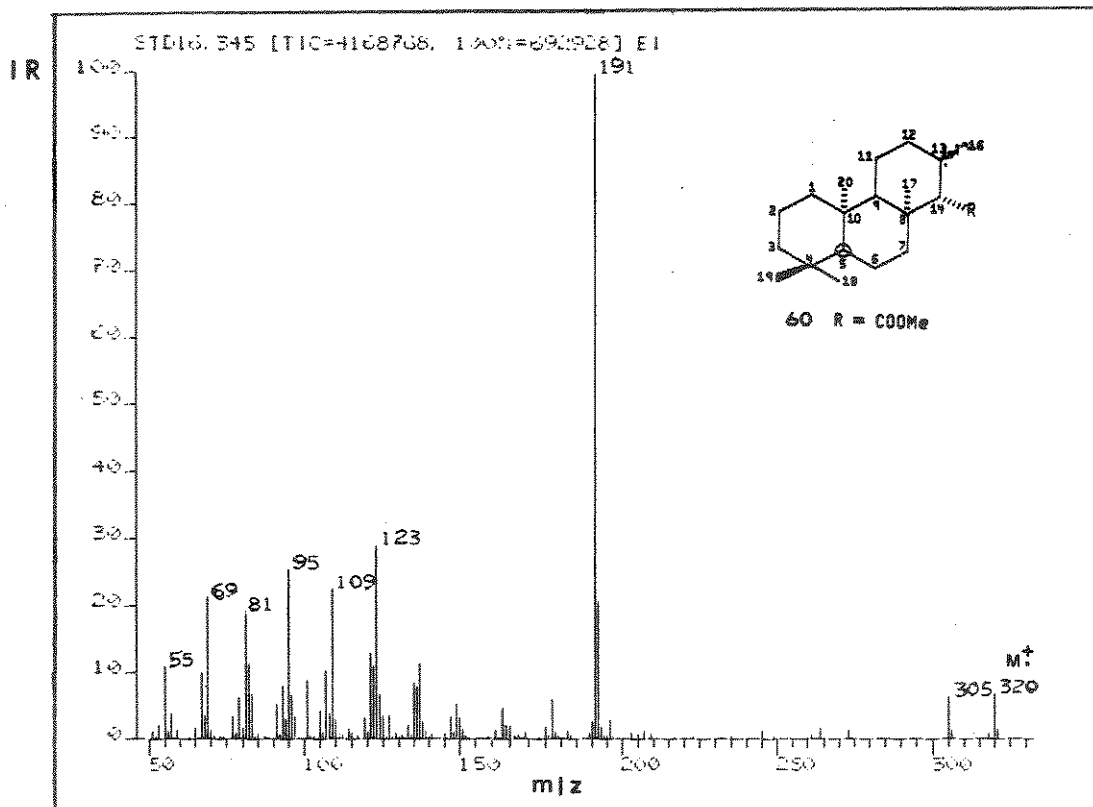
Os compostos 60, 61 e 62 foram preparados através da mesma reação de ciclização do ácido copálico 64 em presença do ácido fórmico. As etapas seguintes de hidrogenação, 60, redução do grupo carbometoxi, 61 e redução a hidrocarboneto, 62, já tinham sido bastante manipuladas por nós, de maneira que resolvermos só analisar os espectros de massas dos compostos 60, 61 e 62, já existentes no grupo. Do composto 62 analisamos, também, o espectro de $RMN^{13}C$ (E-46).



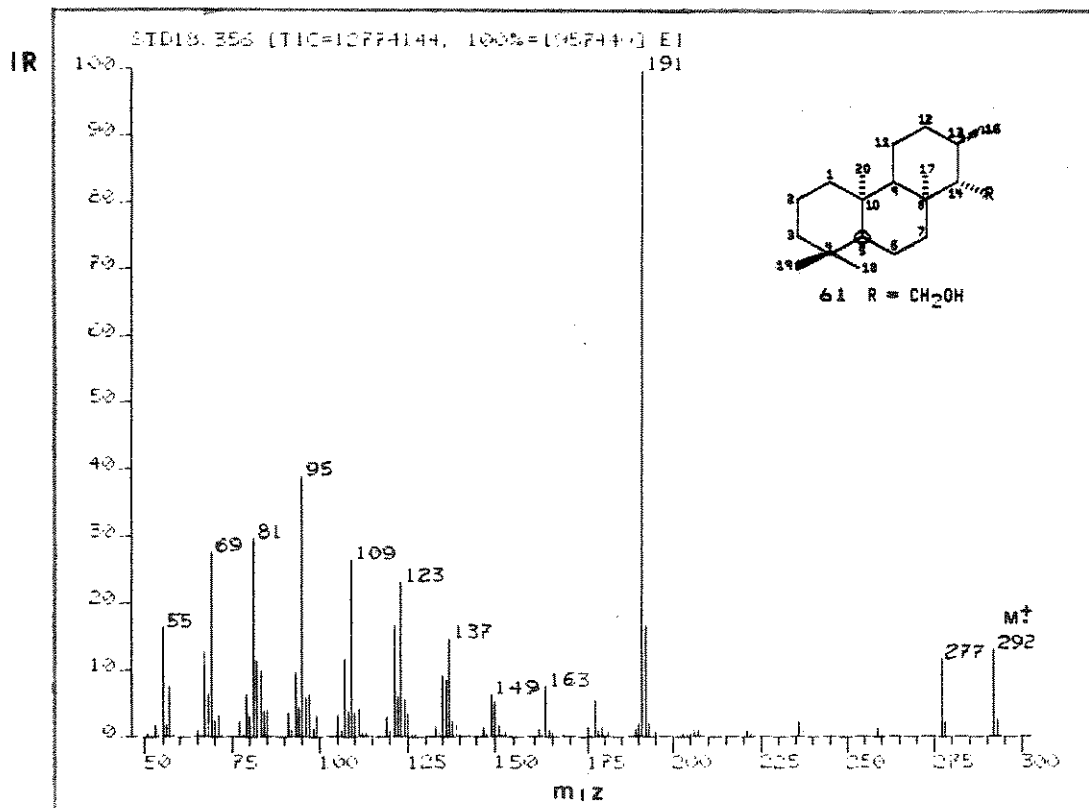
Os espectros de massas do composto 60 (E-47), 61 (E-48) e 62 apresentam íon molecular m/z 320, m/z 292 e m/z 276, respectivamente e com pico base m/z 191. Um arranjo de próton seguido de quebra nos carbonos C₈-C₁₄ e C₉-C₁₁, como mostrado abaixo, pode explicar o pico base m/z 191. É comum neste tipo de esqueleto tricíclico a perda de radical metila, 60 (M⁺-15) m/z 305, 61 (M⁺-15) m/z 277 e 62 (M⁺-15) m/z 261 (E-47, 48 e 49).



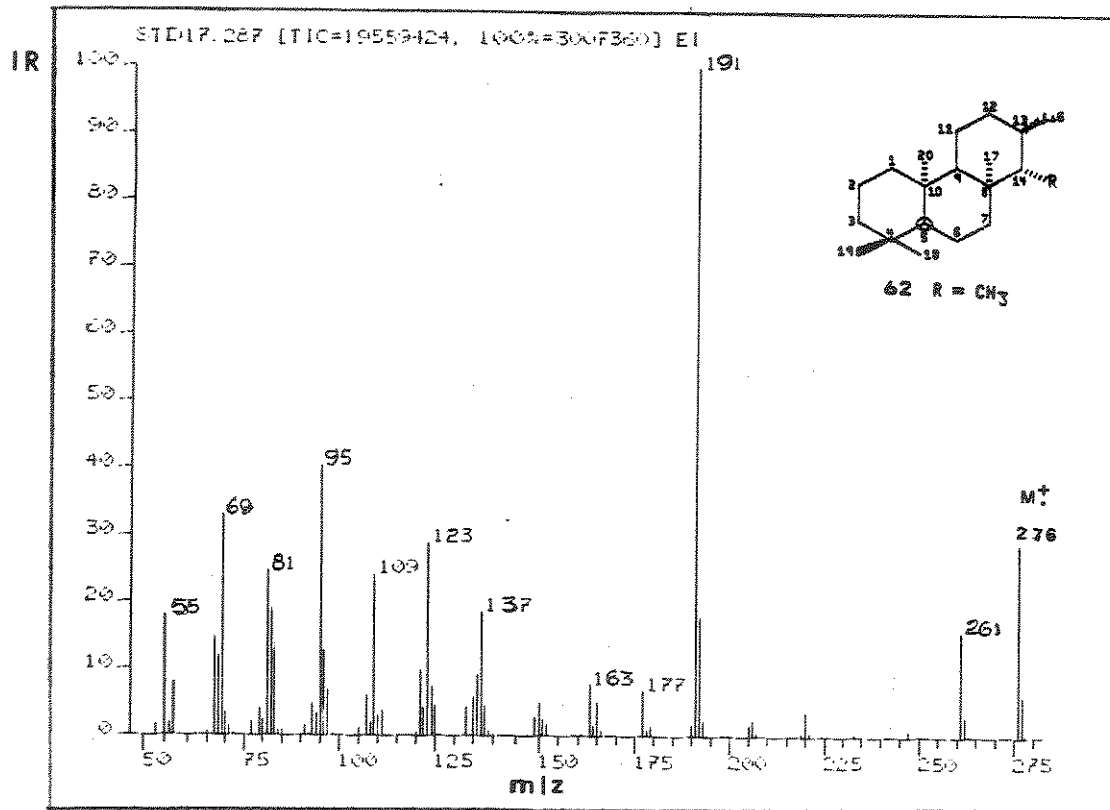
Observamos que os espectros de massas dos compostos 60, 61 e 62 todos apresentam as mesmas fragmentações com basicamente a mesma abundância relativa. Desta maneira, a distinção entre estes compostos é feita pelo íon molecular e pelo índice de retenção. O qual nas nossas condições de análises encontra-se na ordem crescente de 62 < 60 < 61 (E-50). O composto 62 foi detectado nos petróleos estudados (Cap. II).



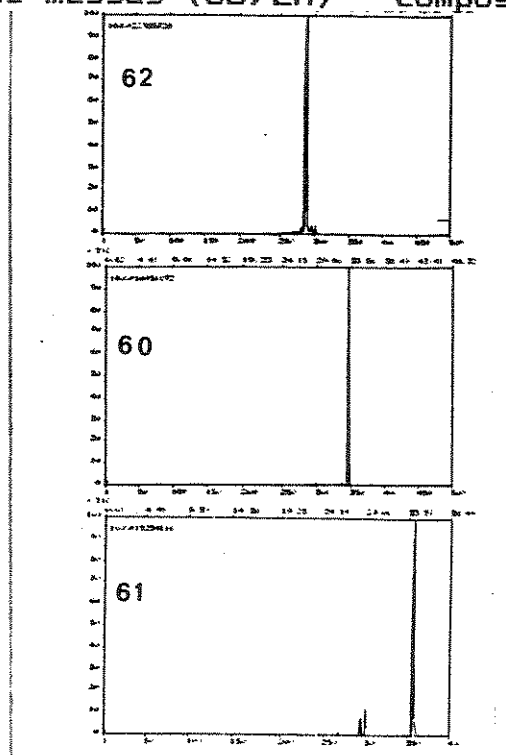
E-47 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 60



E-48 - Espectro de massas, (CG/EM) - composto 61



E-49 - Espectro de massas (CG/EM) - composto 62

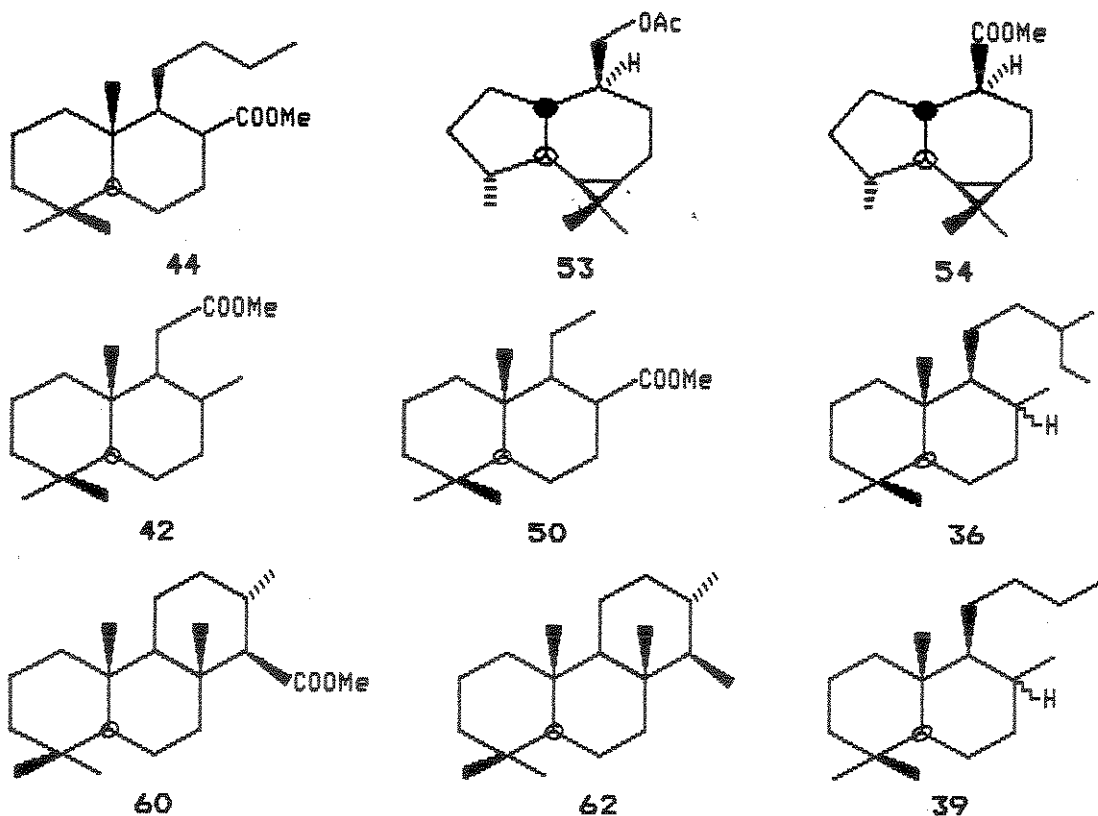


E-50 - Cromatograma da corrente iônica total (TIC), (CG, EM) - com
postos 60 , 61 e 62

1.3. CONCLUSÃO

Entre os compostos sintetizados neste capítulo - Síntese de Biomarcador, gostaríamos de destacar:

- i.* os compostos 36 e 62, já registrados na literatura como biomarcadores e detectados nos petróleos A, B, C e D;
- ii.* os compostos 42 e 60, registrados na literatura como biomarcadores, porém não detectados nos petróleos A, B, C e D;
- iii.* o composto 50, sugerido como biomarcador nos petróleos A e D e sintetizado pela primeira vez;
- iv.* os compostos 44, 53 e 54, sintetizados pela primeira vez, porém não detectados nos petróleos A, B, C e D;
- v.* os compostos 42 e 50, que apresentam espectros de massas com os mesmos fragmentos, porém com intensidades relativas diferentes podendo, desta maneira, serem distingüidos por espectro de massas;
- vi.* os compostos 50 e 44, que apresentam espectros de massas com os mesmos fragmentos e intensidade relativas;
- vii.* os diastereoisômeros 53 ($4\alpha(H)$ e $4\beta(H)$), que apresentam espectros de massas diferentes e, finalmente
- viii.* os diastereoisômeros 36 e 39 ($8\alpha(H)$ e $8\beta(H)$), que apresentam os mesmos espectros de massas.



Dos 20 compostos aqui discutidos (Quadro I) tivemos um total de 5 compostos (36,39,42, 60 e 62) já mencionados como biomarcadores e detectados nos petróleos estudados (36 e 62) e 4 compostos sintetizados pela primeira vez (44, 50, 53 e 54), porém só os homólogos dos compostos 44 e 50 foram detectados no petróleo D estudado (Cap. II).

CAPITULO II

ESTUDO DOS ACIDOS NAFTENICOS DE PETROLEO DO CAMPO ALBACORA, BACIA DE CAMPOS

Este capítulo apresenta o estudo de quatro petróleos de diferentes poços e reservatórios do campo Albacora destacando o estudo das frações: Parafinas (HID), Ácidos Naftênicos Livres na forma de Ésteres (ED) e Hidrocarbonetos obtidos por Redução dos Ésteres (HIDEH) e (HIDED).

2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PETRÓLEO DO CAMPO ALBACORA

2.1.1. Formação do Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos de diferentes classes como: hidrocarbonetos saturados; com cadeias normais, ramificadas ou cíclicas (naftênicos); hidrocarbonetos aromáticos e compostos contendo heteroátomos como nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O). Entre estes compostos os hidrocarbonetos constituem a principal classe e sua geração envolve no mínimo três estágios evolutivos: diagênese, catagênese e metagênese.⁶⁸

A evolução dos estágios acima ocorre em rochas sedimentares, chamadas rochas geradoras. As rochas sedimentares potencialmente geradoras de petróleo são aquelas cujo conteúdo de matéria orgânica, hidrogênio e carbono, encontra-se na faixa de 1% a 20% de seu peso.^{68, 69} Os quatro contribuintes mais importantes da matéria orgânica dos sedimentos para formação do petróleo são: o fitoplâncton, o zooplâncton, as plantas superiores e as bactérias. O fitoplâncton é a principal fonte de matéria orgânica aquática e é constituído por algas unicelulares dos tipos, diatomáceas e dinoflagelados.^{68, 69}

No processo de sedimentação a matéria orgânica afunda continuamente à razão de 0,10 metros a 5 metros por dia, dependendo da sua forma, tamanho e peso. Em geral, as condições favoráveis à deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica são encontradas na plataforma continental, em águas calmas e protegidas, tais como lagunas, estuários e bacias profundas, com circulação restrita.⁶⁹

O primeiro estágio evolutivo para a formação do petróleo, diagênese, é considerado como o estágio da atividade microbiológica onde ocorre a transformação da matéria bioorgânica em uma massa orgânica chamada querogêneo. Durante a diagênese muitos grupos funcionais são eliminados e as ligações hetero-atômicas são quebradas. Uma rocha neste estágio é considerada imatura. No segundo estágio, catagênese, devido ao aumento da profundidade e da temperatura ocorre a degradação térmica do querogêneo e forma-se o petróleo. Finalmente, no último estágio, metagênese, o qual encontra-se em altas temperaturas e grandes profundidades, somente os gases (metano) são formados.^{68,69}

O querogêneo é classificado em tipos I, II e III de acordo com o seu teor de matéria orgânica. O tipo I contém muitas cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos cuja matéria orgânica provém de algas lacustre e bactérias. O tipo II contém maior número de anéis aromáticos e naftênicos formado por matéria orgânica marinha, pólenes, esporos e cutículas de vegetais superiores. Já o tipo III contém principalmente grupos funcionais poliaromáticos e oxigenados com poucas cadeias alifáticas constituído de matéria orgânica de plantas superiores terrestre.^{68,69}

A Bacia de Campos, Rio de Janeiro, é hoje a mais prolífera bacia Brasileira com mais de 60% da produção de petróleo do Brasil. O interesse exploratório nesta bacia nas duas últimas décadas deve-se aos avanços tecnológicos nos campos da prospecção geológico e da engenharia, os quais permitiram a descoberta de campos de petróleos em áreas com profundidade de 250m à 2000m.^{70,71}

As principais acumulações de petróleos na Bacia de Campos estão localizadas em toda a coluna estratigráfica, com reservatórios variando desde o Neocomiano até a Mioceno. Estas acumulações de petróleo encontram-se em diferentes topografias tais como arenito, calcáreos, coquinas e rochas vulcânicas (Tabela 1). Para maiores informações sobre a história geológica da Bacia de Campos sugerimos os trabalhos de Mello et al.^{70,71} e Soldam et al.⁷³

Tabela 1: Principais acumulações de petróleos na Bacia de Campos⁷⁰

Idade Geológica/Topografia	Campo
Mioceno-Oligoceno/arenito	Enchova Oeste, Bonito, Moréia, Marlim, <u>Albacora</u>
Eoceno/arenito	Enchova, Bonito, Bicudo, Chérne, Bagre, Viola, Vermelho, Parati, Anequim, Garoupinha
Eoceno Inferior-Paleoceno	Pirauna, Marimbá, Corvina, Malhado,
Cretaceous Superior/arenito	Pargo, Carapeba
Cenomariano-Albiano/arenito	Namorado, Bagre, RJS-150, RJS-211, <u>Albacora</u>
Albiano/calcáreo	Pampo, Enchova, Bonito, Bicudo, Garoupa
Neocomiano fraturado/ rochas vulcânicas	Badejo, Linguado

Pela tabela 1 observamos que o campo Albacora teve acumulações de petróleo em duas eras geológicas Miocena-Oligocena e Cenomariano-Albiano. O campo Albacora tem aproximadamente 235 km² de área com acumulação de petróleo estimada em torno de 45 bilhões de barris e encontra-se localizado na região nordeste da Bacia de Campos (Figura 1) aproximadamente a 100 km do cabo de São Tomé.

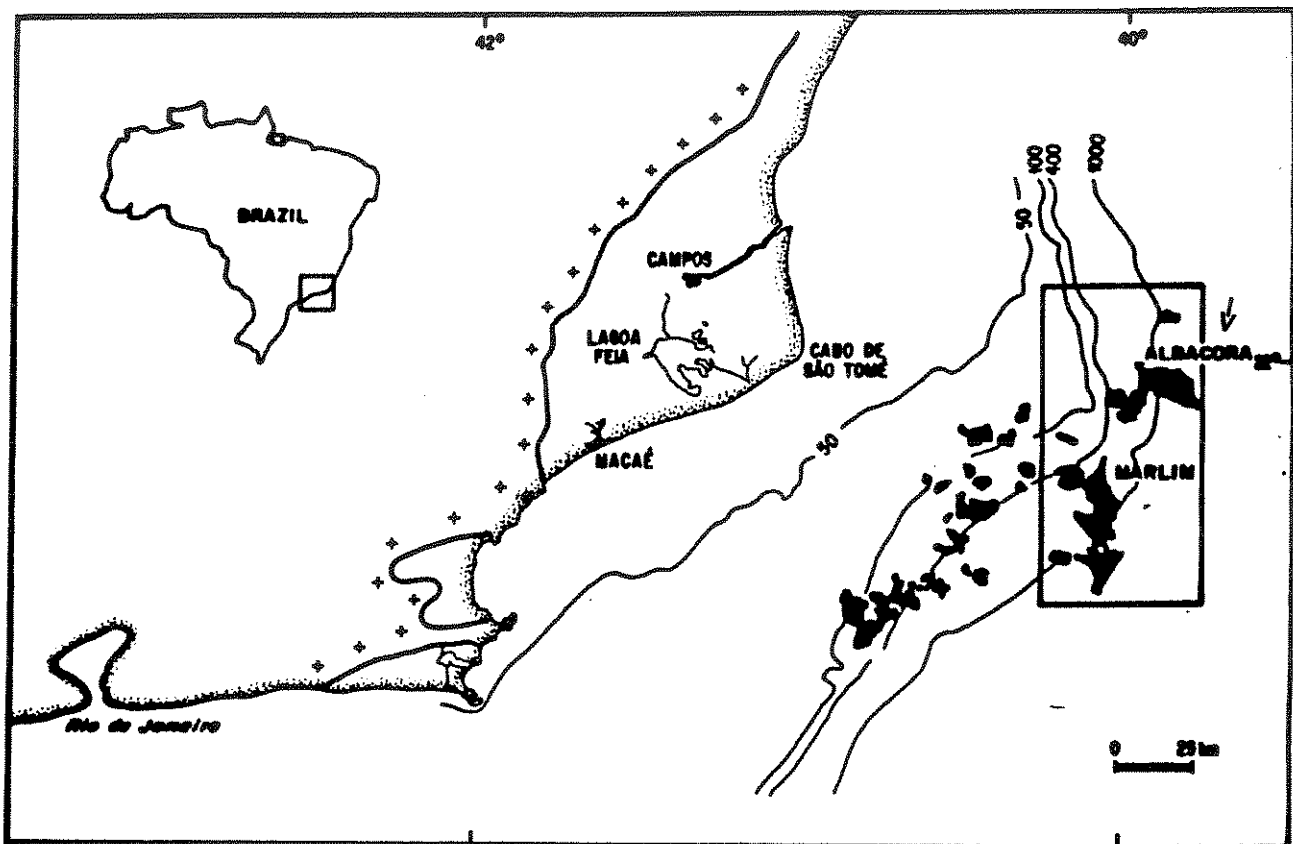


Figura 1: Mapa de localização da Bacia de Campos e do Campo Albacora

A sedimentação da formação Lagoa Feia, que ocorreu no Neocomiano superior, tem sido identificada como a rocha geradora que forneceu petróleo para as acumulações de petróleo no campo Albacora.⁷² O calcáreo rico em matéria orgânica da formação Lagoa Feia foi depositado em condições anóxicas em ambiente lacustre fechado, com águas de afinidade alcalinas variando de salobras a salinas.

As condições extremas de anóxicidades neste ambiente lacustre favoreceu um depósito de finas camadas de calcáreo ricas em matéria orgânica, com baixo teor de enxofre formando assim um querogênio de tipo I, derivado de matéria orgânica de algas e bactérias.

Através dos dados de isótopo de carbono e de modelo cinético⁷² foi concluído que a formação Lagoa Feia rica em matéria orgânica depositada no Neocomiano superior, alcançou a janela de geração do óleo em torno do Santomiano/Comiciano e encontra-se ainda gerando óleo. Este fato faz com que seja economicamente viável a perfuração de poços dentro desta Bacia, assim como a prospecção de novos reservatórios. O grande volume de óleo acumulado no campo Albacora, junto com ligeiras diferenças no aspecto geoquímico levou a um estudo detalhado da composição química destes óleos, pela Petrobrás, para uma maior compreensão do seu processo de geração, migração e acumulação.

2.1.2. Migração do Petróleo

A migração é o movimento que o petróleo sofre dentro da rocha geradora (migração primária) ou o caminho que o petróleo faz da rocha geradora até o reservatório (migração secundária) ou ainda o movimento de um reservatório para outro (migração terciária) (Fi-

gura 2). A migração primária ocorre através de capilares e poros da rocha geradora. Tanto a migração secundária como a terciária ocorre através de fraturas, falhas e discordâncias. Em geral, o petróleo migra das rochas mais antigas para as mais novas e das partes mais profundas para as mais rasas.⁶

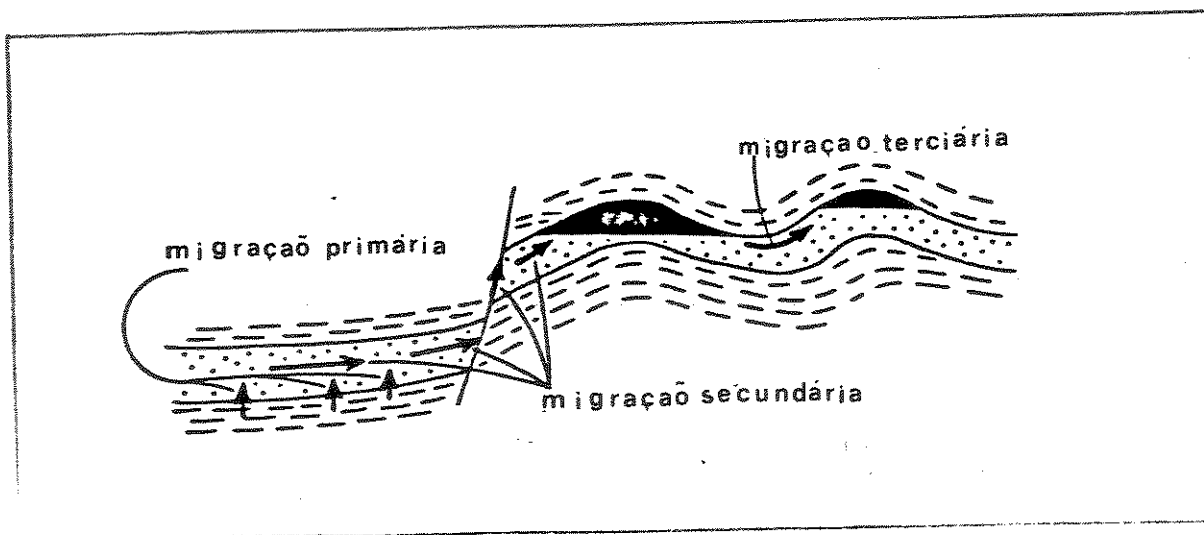


Figura 2: Esquema de migração primária, secundária e terciária do petróleo

Na migração secundária o petróleo migra até encontrar uma rocha impermeável (rocha capeadora ou selante), formando assim as acumulações de petróleos. Essas acumulações são chamadas reservatórios.^{68, 69, 6} Conseqüentemente os compostos orgânicos com a mesma estrutura são encontrados tanto nos sedimentos (rochas geradoras) como no petróleo.

As rochas geradoras formadas na era Neocomiana da Bacia de Campos encontram-se separadas do Campo Albacora por uma camada de sal.⁷² O óleo para migrar da rocha geradora para o reservatório precisa de fraturas, falhas em janelas na camada de sal.⁷² Com o

movimento devido ao aumento da sedimentação ocorre a formação destas fraturas e o óleo migra. O movimento do óleo na fase pré-sal, Cretáceo inferior, ocorreu através de poros e falhas até a camada de sal. Após a fase pós-fenda procedeu através da associação das fraturas, que ocorreram com o crescimento da bacia favorecendo a abertura da camada de sal.⁷²

A migração dos petróleos dentro do campo Albacora, migração terciária, ocorreu principalmente pelas falhas do campo na direção norte. A multiplicidade de reservatórios neste campo está relacionada a uma maior extensão de fraturas ativas devido ao movimento do sal durante o processo de sedimentação ou acumulação da bacia.⁷²

2.1.3. Biodegradação do Petróleo

Biodegradação é um termo aplicado na degradação de um óleo por bactérias. A biodegradação pode ocorrer quando a acumulação de petróleo está exposta, quando o óleo migra até a superfície ou próximo desta ou quando a água é introduzida nos reservatórios pelo fluxo hidrodinâmico. Desta maneira as bactérias aeróbicas ou anaeróbicas são introduzidas no óleo. Em geral os n-alcenos são os primeiros a serem degradados e em seguida vem os ramificados e eventualmente os alcenos cíclicos. Hopanos e compostos tricíclicos desmetilados tem sido encontrados em muitos óleos biodegradados.

A bactéria cessa sua atividade quando a temperatura do reservatório aumenta. Um valor de 60°C a 90°C é normalmente considerado suficiente para efetivamente cessar a atividade da bactéria.⁶

O valor de API (American Petroleum Institute - densidade) para um óleo não biodegradado é em média em torno de 25°API, já para

um óleo extremamente biodegradado este valor passa para um mínimo de 10°API.^{72,6}

Na Bacia de Campos foi observado que os óleos encontrados nos reservatórios acima da camada de sal apresentavam, por cromatografia gasosa, predominância de n-alcanos, decréscimo nos componentes de alto peso molecular, variação de 1,5 a 2,0 para a relação pristano:fitano e presença de isopenóides.⁷²

Os óleos acumulados desde a era Albiana inferior até Oligocena na megasequência marinha, tem sido objetos de alteração bacteriana e "water washing" (water washing é um processo de remoção dos componentes solúveis pela água) e estas alterações resultam em óleos mais pesados. A biodegradação tem causado também nestes óleos uma diminuição na proporção de hidrocarbonetos saturados e um aumento na proporção de compostos em nitrogênio, enxofre e oxigênio. As parafinas diminuem de 80% para 30%. As resinas e asfaltos aumentam de 10 a 60%. A abundância relativa de triterpanos para diterpanos é relativamente alta, porém o gamacerano é relativamente baixo.

De um modo geral, a biodegradação também tem um significativo efeito na distribuição dos hopanos. A série dos hopanos desmetilados pode resultar da transformação de α, β -hopanos durante a biodegradação do óleo no reservatório levando a formação dos derivados de 25-norhopanos.^{25,26}

A presença de n-alcanos e estruturas de tipo 25 norhopanos ao mesmo tempo é observado para óleos do campo Albacora.⁷² Volkman, em 1983⁷³, propõe que os 25-norhopanos não são formados enquanto o óleo não estiver severamente biodegradado e todos os n-alcanos te-

nam desaparecido. Logo, a presença de n-alcanos e 25-norhopanos em um óleo pode ser indicativo de uma mistura de óleo biodegradado com óleo não biodegradado.

No campo Albacora a relação 25-norhopano com hopanos apresentam boa correlação⁷², como indicação de biodegradação, a qual foi ocasionada pela infiltração de águas meteóricas através das fraturas e falhas.

Estudos hidrodinâmicos e hidrogeoquímicos mostram que grande penetração de águas meteóricas ocorreram no passado como uma consequência na queda do nível do mar (Fig. 3). A água penetrou grandes profundidade e ao tentar sair encontrou as fraturas e penetrou nos reservatórios que estavam parcialmente preenchidos.⁷²

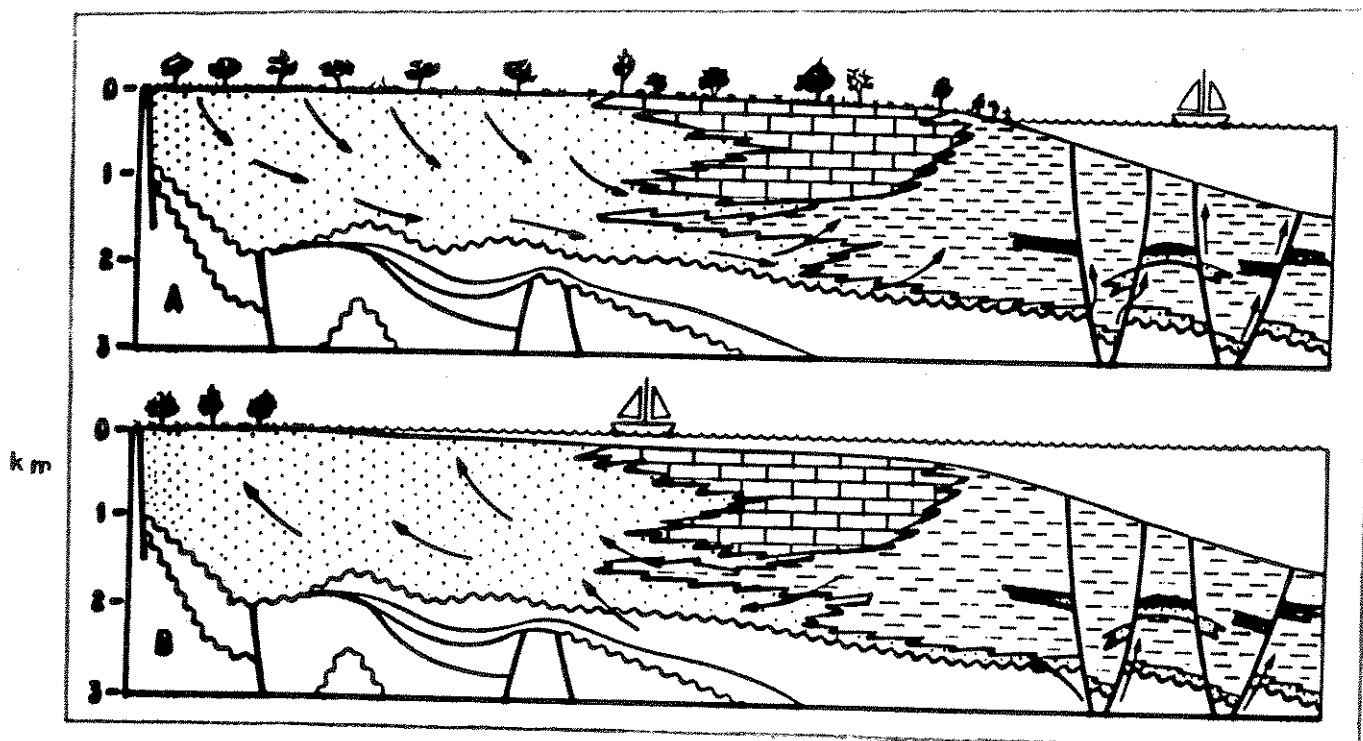


Figura 3: Águas meteóricas nos reservatórios

Esta água rica em nutrientes e bactérias causou a biodegradação do óleo já existente no reservatório. Esta situação temporariamente cessou e nova migração de óleo foi observada, levando assim a uma mistura de óleo biodegradado com óleo "novo" não biodegradado. Este processo de mistura dos óleos depende da eficiência de preenchimento dos reservatórios durante os pulsos de migração do petróleo. Desta maneira, a circulação de águas meteóricas associadas com a variação do nível do mar criou condições para biodegradação e o petróleo do campo Albacora é uma mistura de petróleos biodegradados e não biodegradados.

Os vários reservatórios deste campo apresentam diferentes graus de biodegradação ou da mistura de óleo biodegradado e não biodegradado e conseqüentemente diferentes teores de acidez. O índice de acidez em óleos inalterados (não biodegradado) é em torno de 0.1 à 0.3 mg KOH/g. No entanto, em óleos biodegradados este teor pode chegar até 1.5 mg KOH/g.

O estudo feito pela Petrobrás em termos de biomarcadores para os reservatórios do campo Albacora concentra-se no estudo da fração hidrocarbonetos do petróleo. Acreditamos que o estudo dos ácidos naftênicos pode fornecer informações que venham a reforçar os dados já existentes e adicionar novas informações, principalmente em relação à composição química destes óleos.

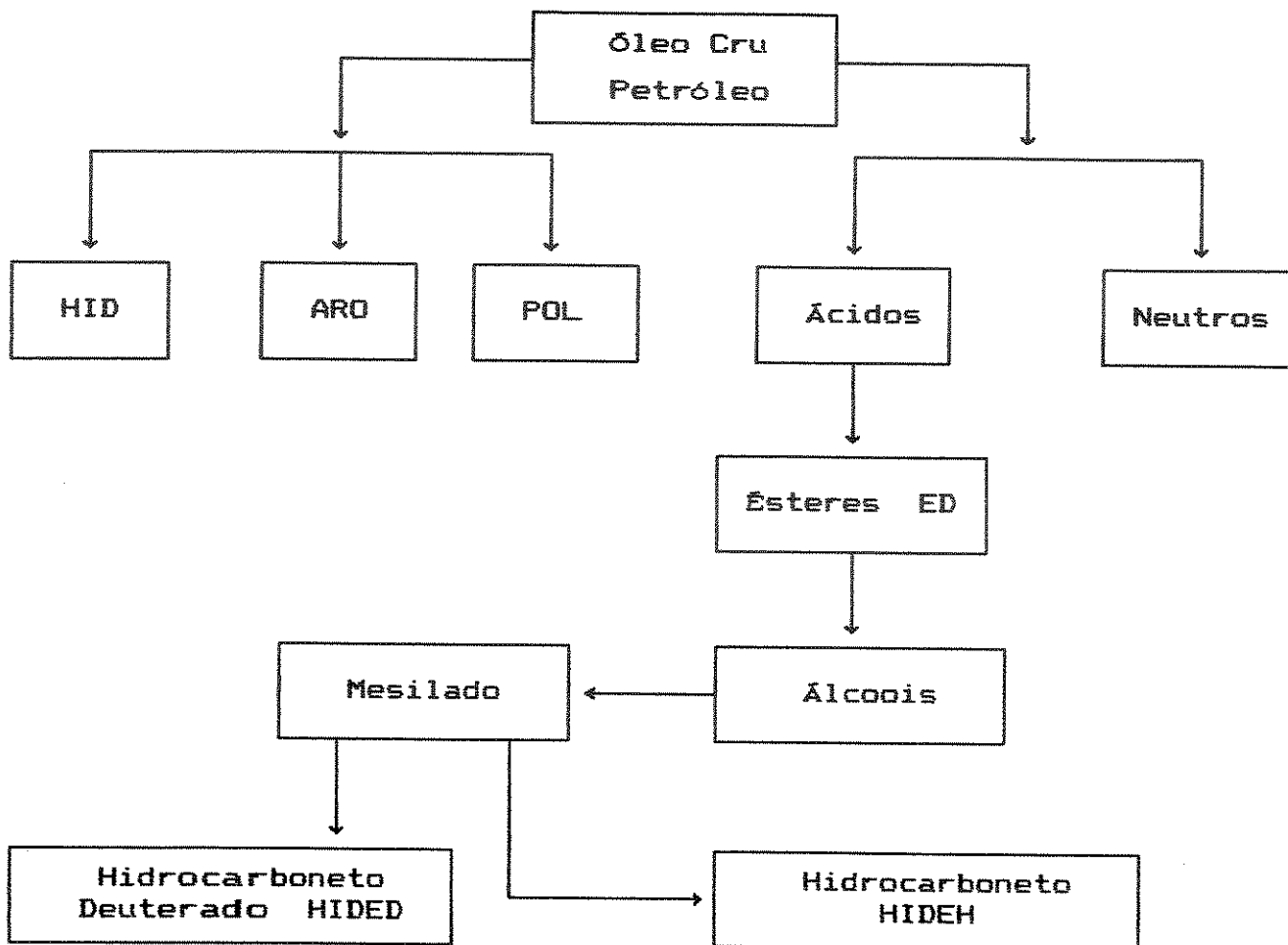
Dentro deste contexto, um dos objetivos do nosso trabalho de tese é traçar um perfil dos ácidos naftênicos presentes em petróleos do campo Albacora. Desta maneira, estudamos os petróleos A, B, C e D localizados em diferentes reservatórios do campo Albacora e como critério de amostragem foram escolhidos petróleos com dife-

rentes teores da mistura óleo biodegradado e óleos não biodegradado. O petróleo B representa um poço com maior contribuição de petróleo não biodegradado, o petróleo C representa uma situação intermediária e o petróleo D é totalmente biodegradado. O petróleo A representa um poço já em produção.

2.1.4. Estudo do petróleo

O petróleo é normalmente fracionado por cromatografia em coluna de sílica gel ou alumina e através do gradiente de polaridade dos solventes são obtidas as frações parafinas, aromáticos e polares, (Fluxograma 1).⁴ A fração ácida é isolada por cromatografia de coluna em sílica gel impregnada com hidróxido de potássio.¹¹ Devido aos poucos dados na literatura sobre ácidos carboxílicos, principalmente no que se refere a espectro de massas, tivemos que transformar estes em hidrocarbonetos através de reações químicas para uma melhor comparação da fração dos ácidos com a fração hidrocarbonetos (HID) (Fluxograma 1).

Fluxograma 1 - Isolamento dos constituintes do petróleo nas diferentes classes



HID - Parafinas, ARO - Aromático, POL - Polar, ED - Ésteres, HIDEH - Hidrocarboneto deuterado dos Ésteres HIDEH - Hidrocarboneto dos Ésteres

A distribuição dos n-alcanos é normalmente analisada por cromatografia gasosa (CG). Pelo perfil destes compostos é possível distinguir entre os tipos de matéria orgânica, as alterações de biodegradação, os efeitos de migração e maturação, como foi citado no item 1.1.1, Cap. I. Por outro lado, os biomarcadores do tipo esteranos, terpanos e tricíclicos necessitam técnicas de maior

sensibilidade, uma vez que estes compostos normalmente estão presentes em baixas concentrações. Estas técnicas envolvem o uso de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), ou cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas/espectrometria de massas CG/EM/EM.^{1,75}

Os compostos orgânicos fragmentam-se no espectrômetro de massas (70 eV) dando íons característicos, Quadro XII. Estes íons característicos são usados na obtenção de cromatograma de íons específicos, os quais facilitam o estudo dos constituintes presentes em baixas concentrações.

Quadro XII - Biomarcadores e íons característicos¹

Classe de Biomarcadores	Íon característico m/z	Método de detecção
<u>n-Alcanos</u>	71, 85, 99	CG, CG/EM
<u>Isoprenóides</u>	183, 197, 85	CG, CG/EM
<u>Sesquiterpenóides</u>	109, 123, 163	CG/EM
<u>Diterpenóides</u>	191, 163	CG/EM
<u>Triterpenóides</u>		
Hopanos	191, 148 + R	CG/EM
Moretano	191, 148 + R	CG/EM
<u>Esteranos</u>		
regular	149, 217, 231, 218	CG/EM
rearranjado	259	CG/EM
metilesterano	231, 232	CG/EM

* para outras classes de biomarcadores sugerimos a ref. 1

O cromatograma de íons específico, o qual é normalmente denominado de fragmentograma, pode ser obtido por duas técnicas distintas. A técnica SIM (monitoramento seletivo de um íon) na qual o detector monitora um ou mais íons específicos e a técnica SCAN onde o fragmentograma é obtido da extração de íons específicos a partir do cromatograma da corrente iônica total obtido por sua varredura contínua de massas (faixa de 50 a 550 para o petróleo). Para a obtenção de fragmentogramas a técnica SIM apresenta maior sensibilidade e resolução do que a técnica SCAN. Como a comparação dos espectros de massas é fundamental na identificação dos compostos do petróleo, devemos fazer duas análises para cada amostra estudada, uma do tipo SCAN e outra SIM, principalmente quando estamos analisando biomarcadores pouco estudados ou novos. Para hidrocarbonetos já existe uma vasta literatura em relação a espectro de massas, de maneira que é bastante confiável a identificação dos constituintes do petróleo por CG/EM.

Neste trabalho adotaremos a nomenclatura fragmentograma (SIM) e fragmentograma (SCAN), respectivamente para o cromatograma obtido da análise SIM ou por extração do TIC de uma análise SCAN. Vários nomes são usados para este tipo de espectro porém, o termo fragmentograma ainda é o mais usado pelo geoquímico apesar de termos conhecimento da nova nomenclatura em uso pela Sociedade Americana de Espectrometria de Massas.⁹⁰

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já havíamos mencionado, nosso trabalho de tese envolve análise de quatro petróleos; A, B, C e D do Campo Albacora. O petróleo A pertence a um poço já em comercialização e, portanto, será discutido separadamente dos outros três petróleos B, C e D. Os petróleos B, C e D pertencem a poços que não foram explorados economicamente e representam mistura de óleos biodegradados e não biodegradados. Dividiremos este tópico Resultados e Discussões em dois itens: 2.2.1 - Estudo do petróleo A e 2.2.2 - Estudo dos petróleos B, C e D, fazendo, sempre que possível, uma comparação entre eles.

2.2.1. Estudo do petróleo A, campo Albacora, Bacia de Campos

O petróleo A foi estudado por nós no Geologisch - Paleontologisches Institut und Museum, Hamburg, com o objetivo de treinamento nas técnicas de fracionamento do petróleo e de análise dos biomarcadores por CG/EM. Como este óleo já é explorado economicamente não será feita nenhuma conclusão em relação aos parâmetros obtidos pelos biomarcadores. Para efeito de comparação e padronização das nossas condições de análise, repetimos na UNICAMP o isolamento e a análise por CG/EM das frações HID e ED.

O estudo do petróleo A, Campo Albacora, Bacia de Campos, baseia-se no estudo das Parafinas (item 2.2.1.1) e dos Ácidos Carboxílicos (na forma de Ésteres) e respectivos Hidrocarbonetos, (item 2.2.1.2).

2.2.1.1. Estudo dos parafinas - Fração HID, Petróleo A

A separação dos hidrocarbonetos, tendo como referência a tese de doutorado de Sylvie Trifilieff⁷⁷, foi feita através de coluna cromatográfica de sílica gel com eluição de hexano, conforme fluxograma 2. Obtivemos uma fração chamada F1N que foi em seguida aplicada em placa preparativa impregnada com AgNO₃ e eluída em n-hexano. O material adsorvido do front à metade da placa foi considerado hidrocarbonetos saturados, (HID). O cromatograma da figura 4 (fração HID), mostra que há predominância de número de carbono par para os n-alcanos acima de n-C₂₆ e impar para os n-alcanos abaixo de n-C₂₆ (1).

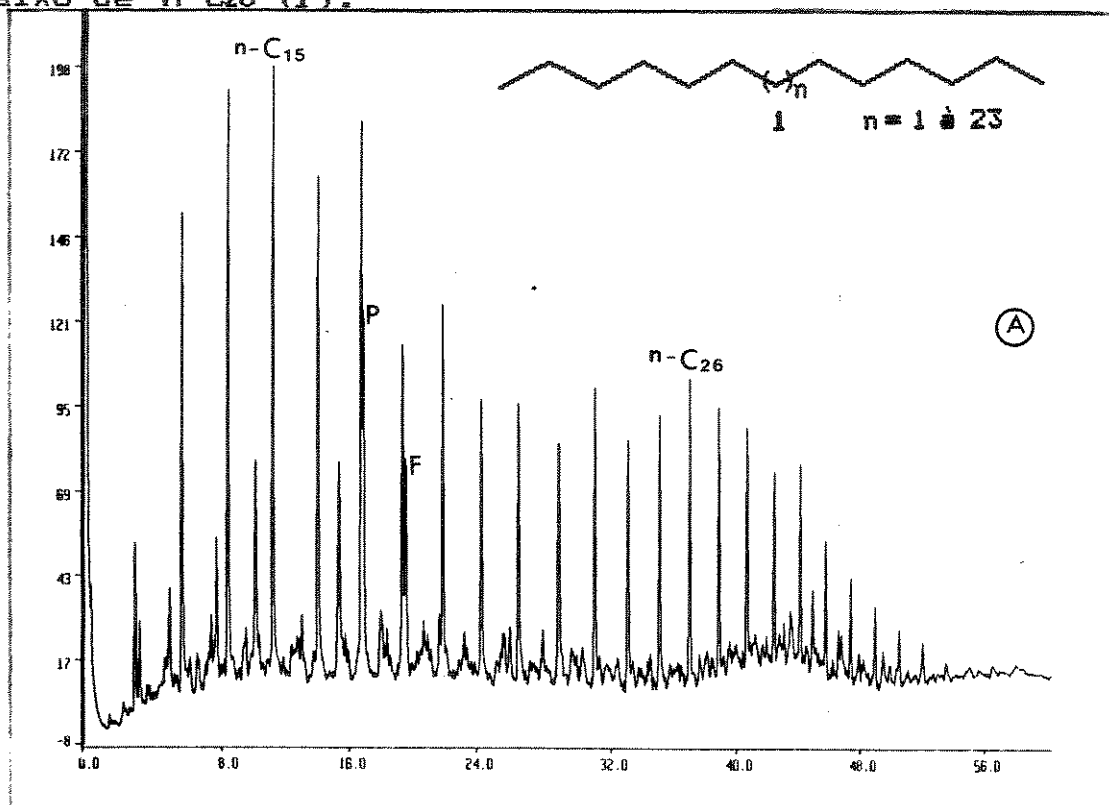
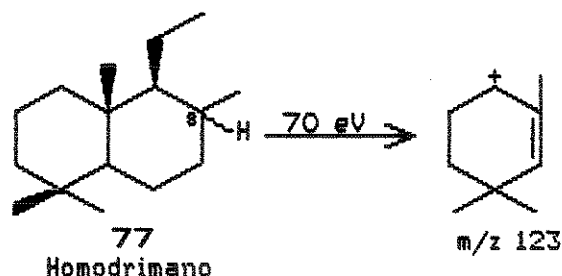


Figura 4: Cromatograma (CG) da fração (HID) (Hidrocarbonetos Saturados) petróleo A

Na tentativa de simplificar o cromatograma e localizar os compostos de baixa concentração usamos a técnica de extração de íon do cromatograma da corrente iônica total (TIC), o qual foi obtido de uma análise SCAN. Para determinar se algum Bicíclico alcano estava presente na fração (HID), foi monitorado o íon m/z 123, comum na determinação de esqueletos drimânicos,^{11,12,18} e os íons moleculares 208 e 222. O fragmentograma (SCAN) m/z 123 e 208 (Figura 5) apresenta para o pico 3 um espectro de massas com íon intenso m/z 193 (Figura 6). A literatura¹⁹ propõe para alcanos bicíclicos com íon molecular m/z 208 e pico base m/z 193, as estruturas drimânicas rearranjadas (82 e 83).

O fragmentograma (SCAN) m/z 123 e 222 (Figura 7) apresenta para o pico 7 um espectro de massas com fragmentos característicos de terpano do tipo drimano, chamado homodrimano (77) com pico base m/z 123, m/z 207 ($M^+ - 15$) e (M^+) m/z 222¹⁹ (Figura 8).



A sobreposição do espectro de massas do pico 7 com os já citados na literatura para o composto homodrimano¹⁹ (77) foi um dado importante na tentativa de localizar outros compostos homólogos, usando a pesquisa pelo íon molecular acrescido de 14 μ . Infelizmente, não foi possível detectar outros compostos desta série. Porém, quando analisamos, na UNICAMP, a fração HID do petróleo A pela técnica SIM fazendo um monitoramento dos íons m/z 123, m/z 193,

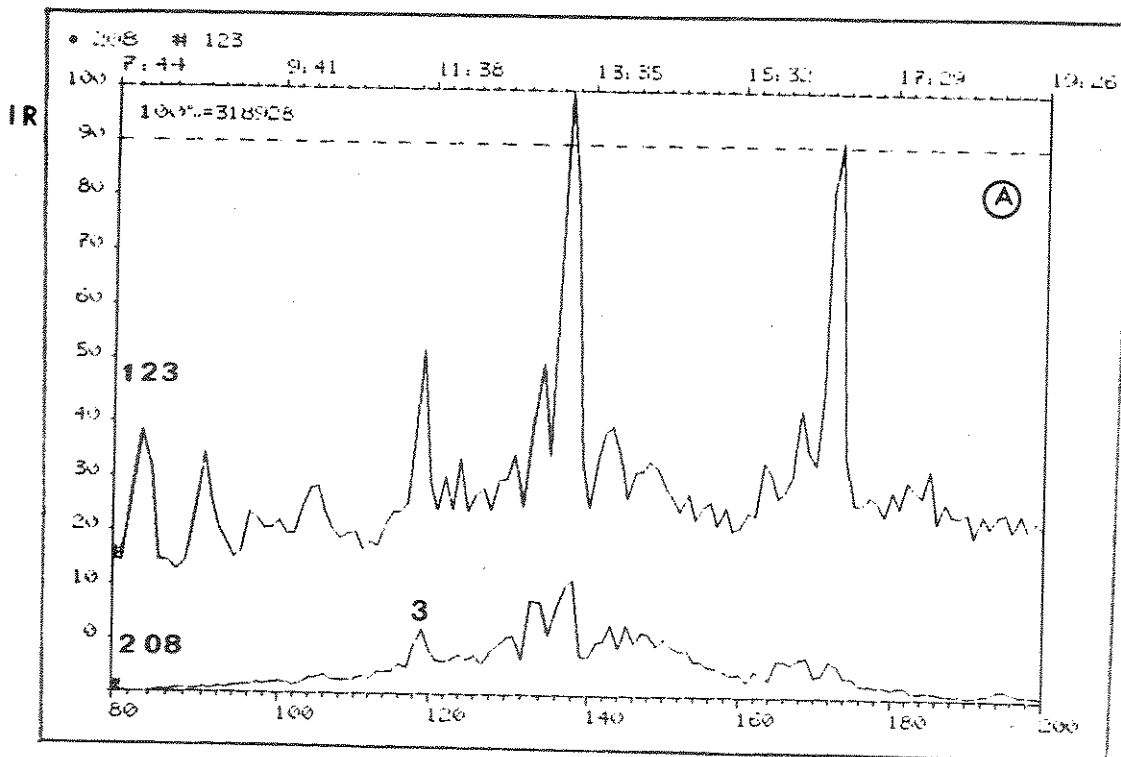


Figura 5: Fragmentograma (SCAN) m/z 123 e m/z 208 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados) petróleo A

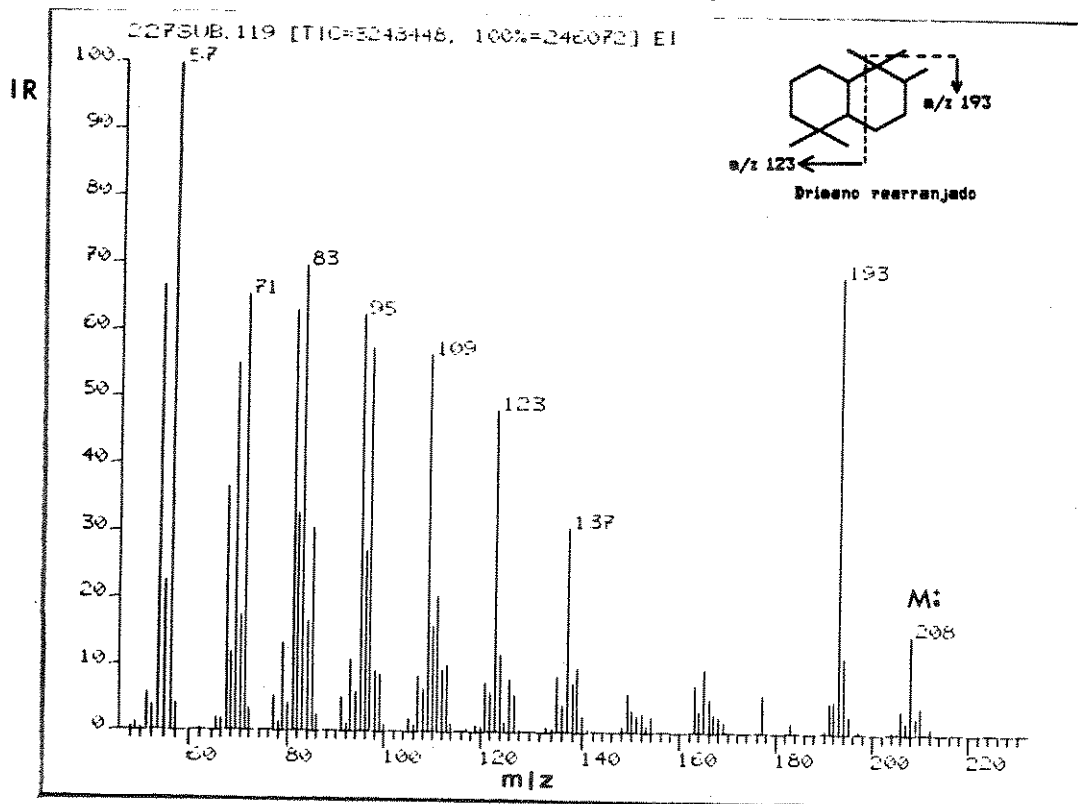


Figura 6: Espectro de massas do pico 3 da Figura 5, petróleo A

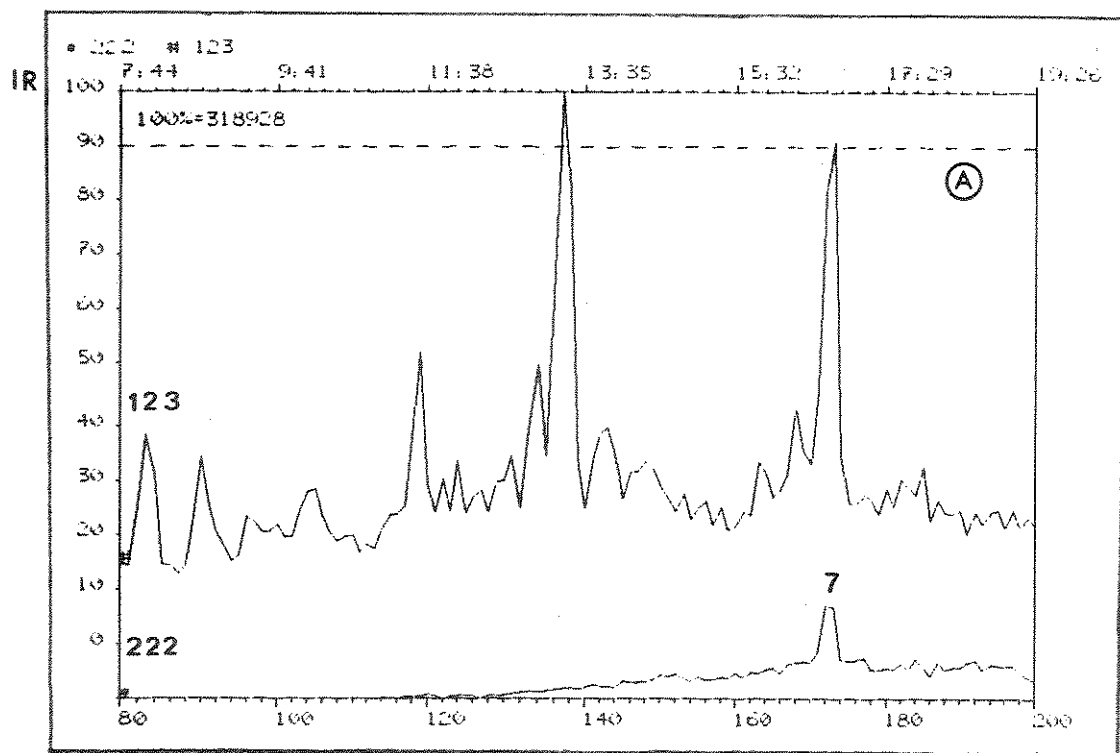


Figura 7: Fragmentograma (SCAN) m/z 123 e m/z 222 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados), petróleo A

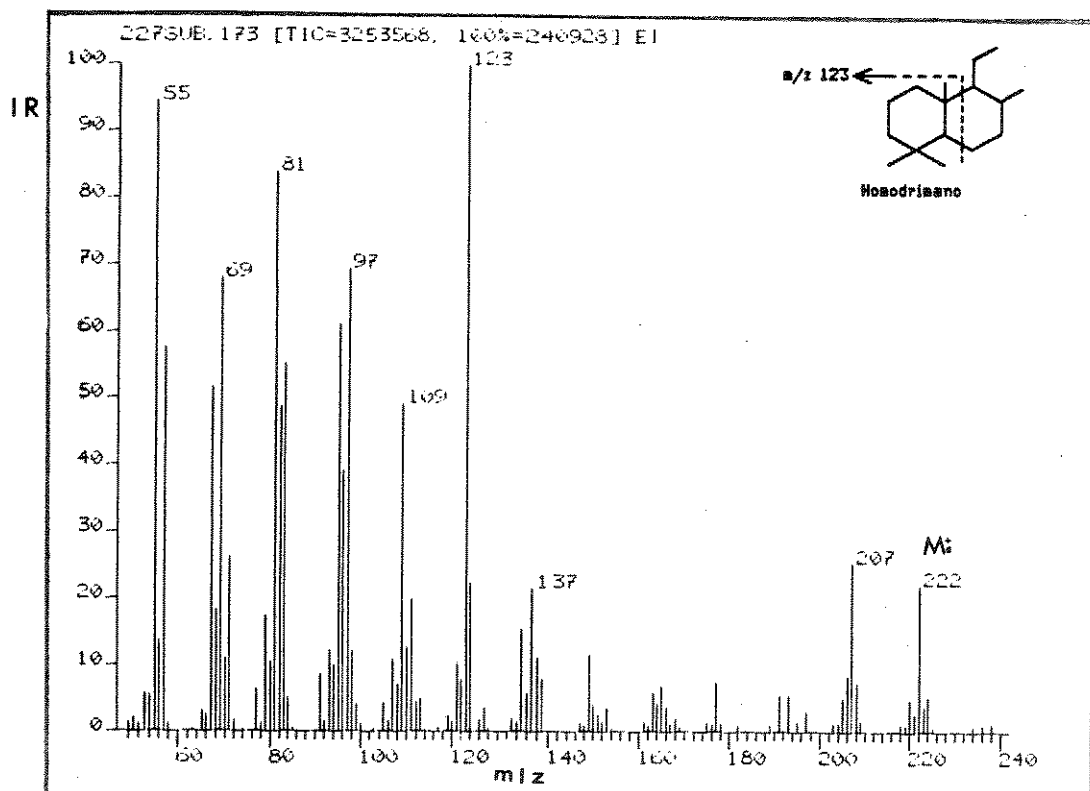


Figura 8: Espectro de massas do pico 7 da Figura 7, petróleo A

m/z 179 e respectivos íons moleculares dos bicíclicos desejados, foi possível identificar dois compostos com pico base m/z 123 (drimano e homodrimano), dois compostos bicíclicos com pico base m/z 193 (drimano rearranjado (82 ou 93)) e dois compostos (picos 1 e 2) com íon molecular m/z 194 (nordrimano (85 ou 86)) (Figura 9). Estes compostos bicíclicos variando de C₁₄ à C₁₆ átomos de carbono têm tempo de retenção entre os n-alcenos C₁₃ e C₁₇, e seus espectros de massas e índices Kovats estão apresentados no item 2.2.2 (Tabela 3, Figuras 27 e 28).

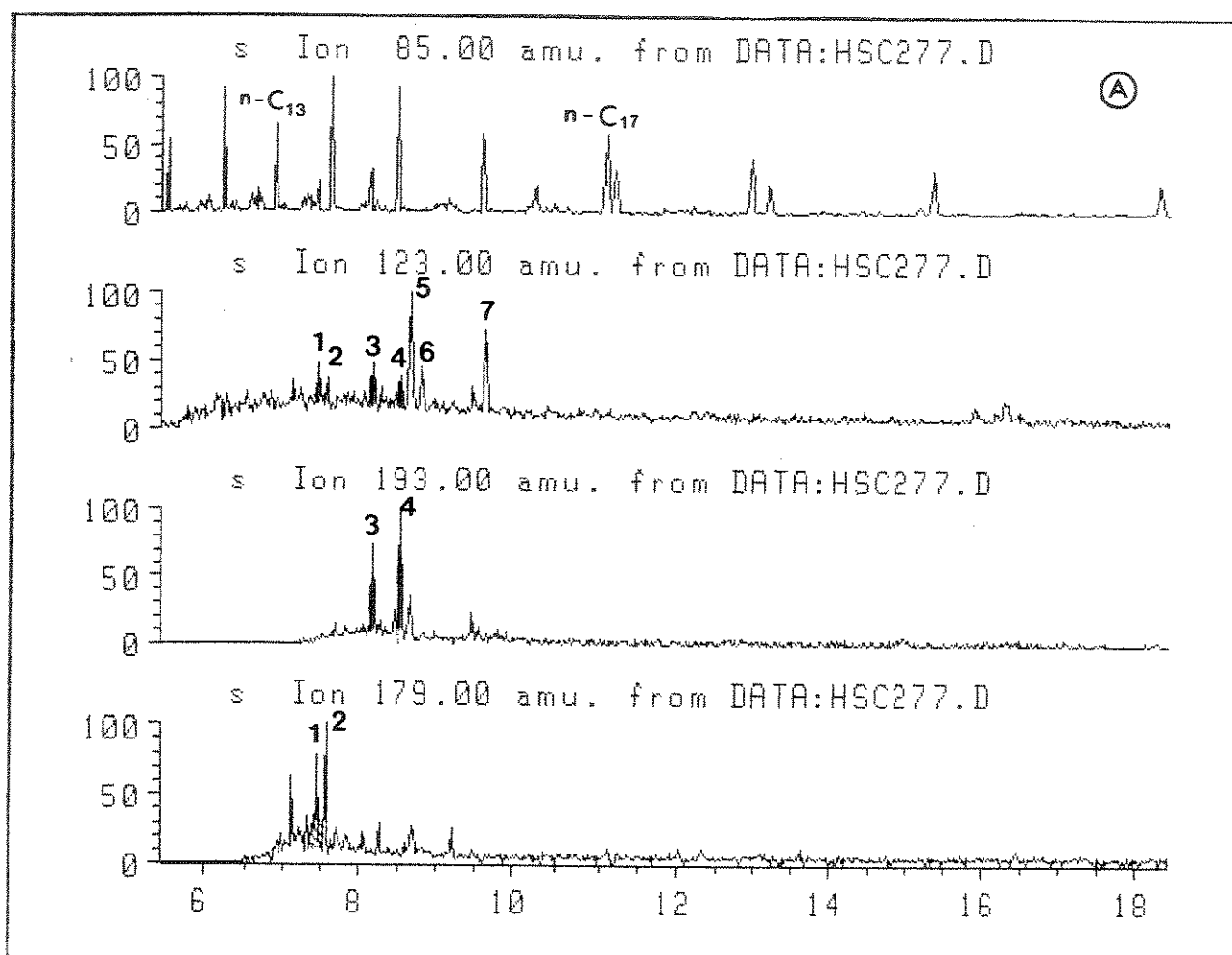


Figura 9: Fragmentograma (SCAN) m/z 123, m/z 193 e m/z 179 para a fração HID do petróleo A

Outra classe estudada no petróleo A foram os derivados cicloexânicos. Monitoramos o íon m/z 82, o qual é característico da classe cicloexano¹ e com o auxílio da ampliação do íon molecular pelo computador detectamos a série homóloga C_{13} à C_{25} para possíveis derivados de cicloexânicos (87) (Figura 10).

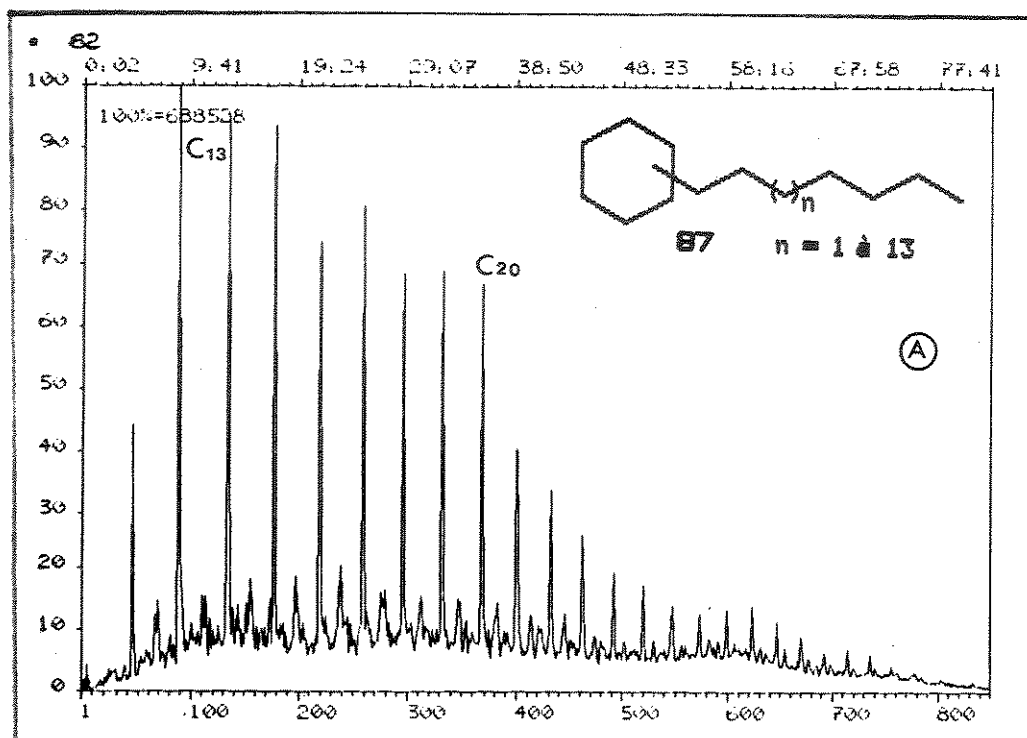


Figura 10: Fragmentograma (SCAN) m/z 82 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados) petróleo A

A importância de terpanos tricíclicos e hopanos como biomarcadores é bastante documentada na literatura^{21,27} e tem sido sugerido por trabalhos anteriores que os mesmos são detectados pelo íon característico m/z 191. (Figura 11). A identificação dos constituintes presentes no fragmentograma (SCAN) m/z 191 para o petró-

leo A foi feita por comparação dos espectros de massas com a literatura^{1,21,27} (Tabela 2). Apresentaremos na figura 12 somente os espectros de massas representativos de cada classe de compostos identificados no fragmentograma m/z 191 dos tipos terpanos tricíclicos queilantanos (15) e hopanos (18).

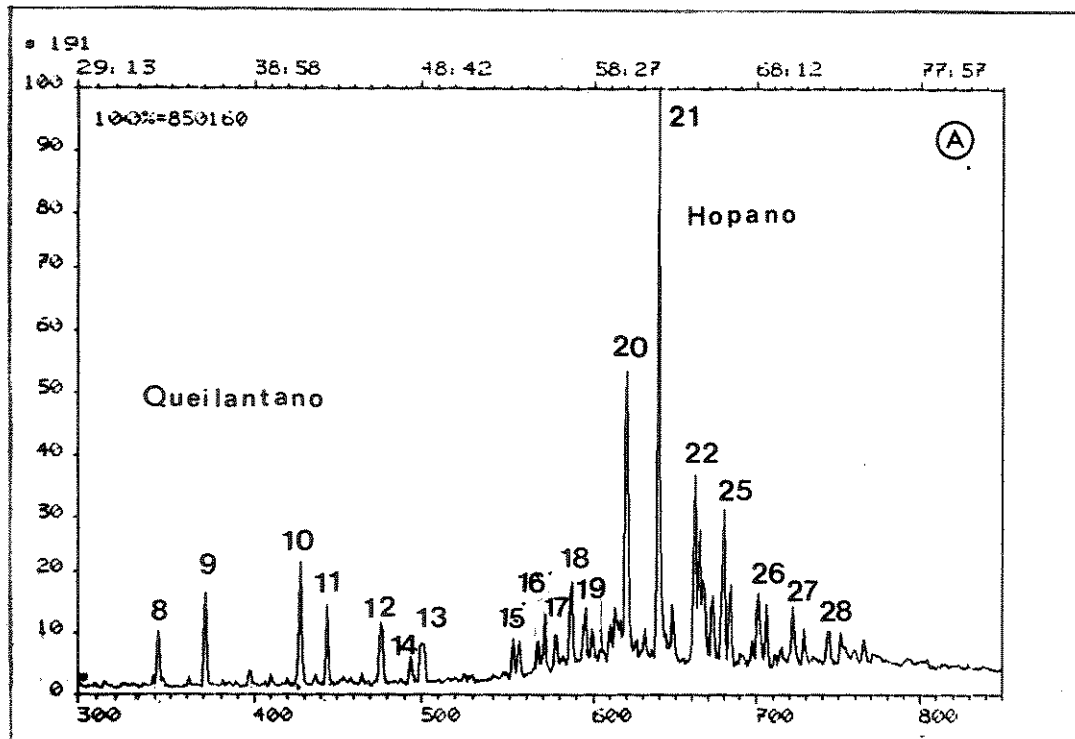
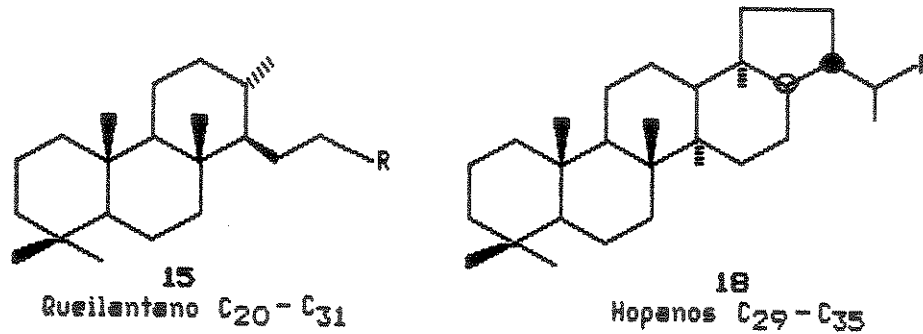
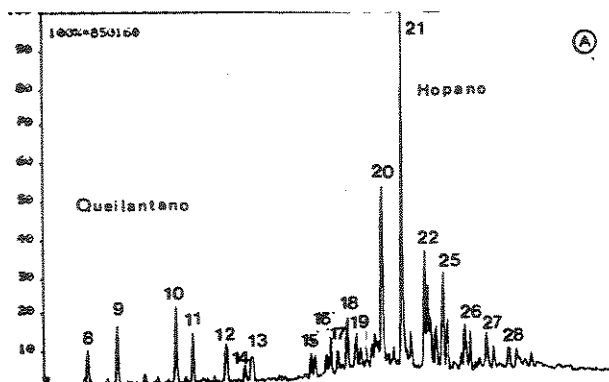


Figura 11: Fragmentograma (SCAN) m/z 191 da fração HID (Hidrocarbonetos Saturados), petróleo A

Tabela 2: Identificação dos constituintes da fração HID do petróleo A, fragmentograma (SCAN) m/z 191



Pico	Nome do composto	Peso Molecular μ
8	terpano tricíclico queilantano C ₂₀	276 (C ₂₀ H ₃₆)
9	terpano tricíclico queilantano C ₂₁	290 (C ₂₁ H ₃₈)
10	terpano tricíclico queilantano C ₂₉	318 (C ₂₃ H ₄₂)
11	terpano tricíclico queilantano C ₂₄	332 (C ₂₄ H ₄₄)
12	terpano tricíclico queilantano C ₂₅	346 (C ₂₅ H ₄₆)
13	terpano tricíclico queilantano C ₂₆	360 (C ₂₆ H ₄₈)
14	tetracíclico C ₂₄	330 (C ₂₄ H ₄₂)
15	terpano tricíclico queilantano C ₂₆	388 (C ₂₆ H ₅₂)
16	terpano tricíclico queilantano C ₂₇	402 (C ₂₇ H ₅₄)
17	Ts-18 α (H) trisnorhopano C ₂₇	370 (C ₂₇ H ₄₆)
18	Tm-17 α (H) trisnorhopano C ₂₇	370 (C ₂₇ H ₄₆)
19	terpano tricíclico queilantano C ₃₁	430 (C ₃₁ H ₅₈)
20	17 α (H), 21 β (H) norhopano C ₂₉	398 (C ₂₉ H ₅₀)
21	17 α (H), 21 β (H) hopano C ₃₀	412 (C ₃₀ H ₅₂)
22	Homohopano C ₃₁ (R* e S*)	426 (C ₃₁ H ₅₄)
25	bishomohopano C ₃₂ (R* e S*)	440 (C ₃₂ H ₅₆)
26	trishomohopano C ₃₃ (R* e S*)	454 (C ₃₃ H ₅₈)
27	tetrabishomohopano C ₃₄ (R* e S*)	468 (C ₃₄ H ₆₀)
28	pentatrishomohopano C ₃₅ (R* e S*)	482 (C ₃₅ H ₆₂)

R* e S* configuração relativa

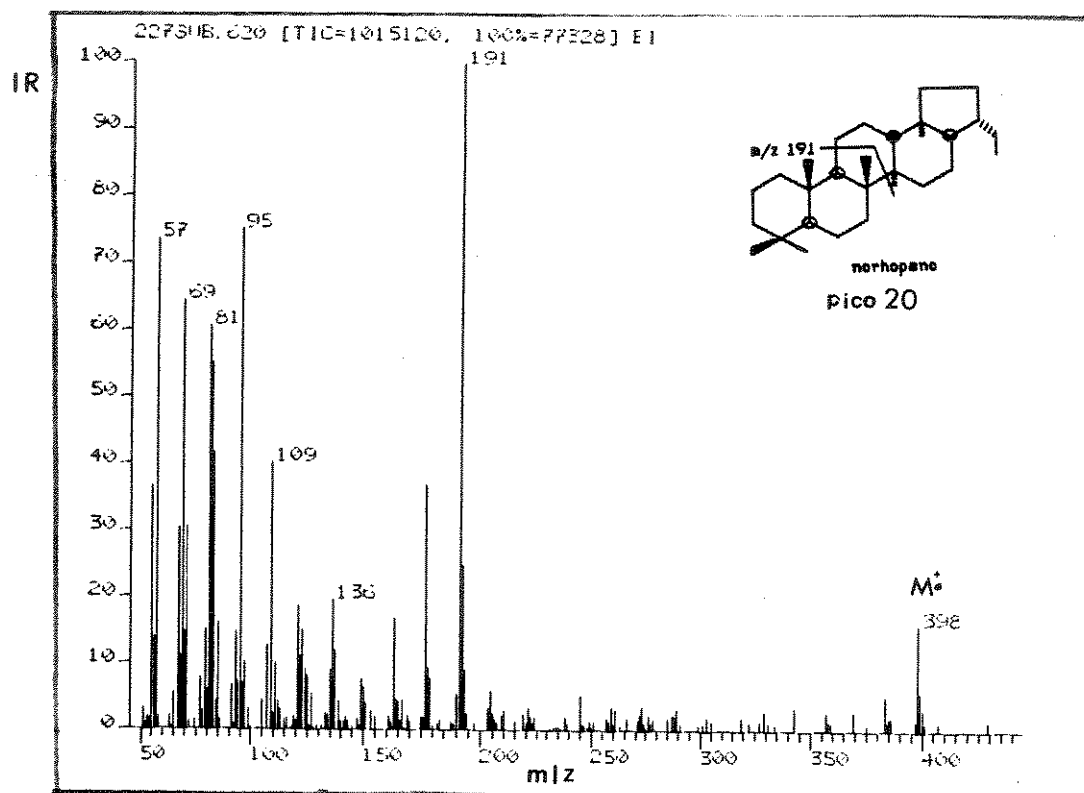
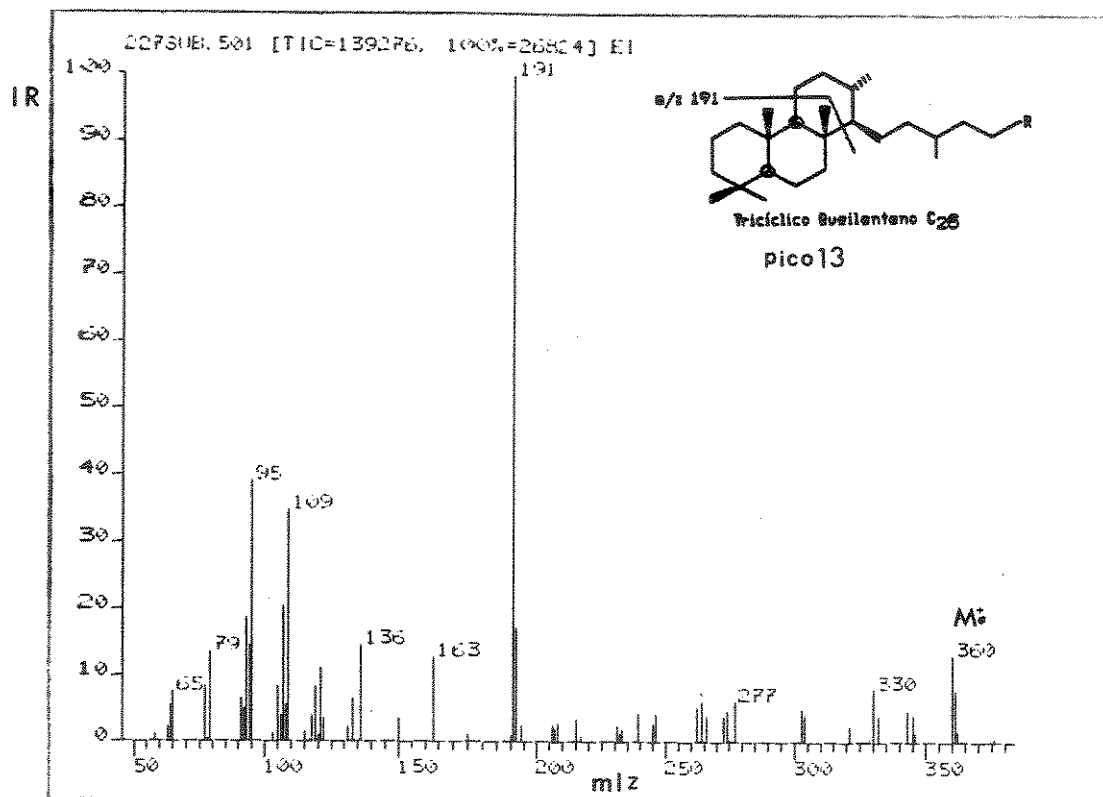
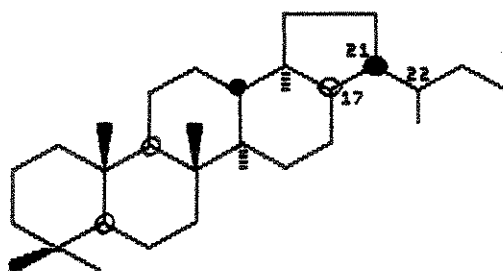


Figura 12: Espectros de massas dos picos 13 e 20 do fragmentograma m/z 191 (Figura 11), fração HID do petróleo A

Os hopanos C₃₁ (88) e seus homólogos ocorrem naturalmente na configuração R* no carbono C₂₂. Com o aumento da maturação, a configuração é convertida na mistura 22S* e 22R*¹. A predominância de 22S* em relação a 22R* em torno de 60:40 é uma indicação de maturação.¹ O óleo A apresentou uma relação 22S* e 22R* para o composto hopano C₃₁ em torno de 60:40 coerente com os petróleos termicamente evoluídos (maduros).

Todos os compostos orgânicos presentes em petróleos podem ser pesquisados e identificados através de seus íons característicos e da comparação dos seus espectros de massas com a literatura ou padrões. Nem todos os biomarcadores já registrados na literatura e normalmente utilizados pelo geoquímico orgânico foram pesquisados neste treinamento. Uma vez que a técnica já tinha sido absorvida passamos ao estudo dos constituintes ácidos carboxílicos, do petróleo, o qual constitui o objetivo principal do nosso trabalho de tese.



88
Homohopano C₃₁

2.2.1.2. Estudo dos Ácidos Carboxílicos (Ésteres ED) e Respectivos Hidrocarbonetos - HIDEH e HIDEH, petróleo A

Os ácidos carboxílicos livres foram isolados do petróleo através de coluna de sílica gel impregnada com KOH segundo McCarthy e col.⁷⁴ usando como eluente éter etílico e ácido fórmico 2% a 5%. Os ácidos brutos foram metilados com diazometano⁵², e cromatografados em coluna de sílica com diclorometano como eluente. O material adsorvido em placa preparativa acima da origem (2 cm) foi considerado ésteres totais e submetidos à cromatografia preparativa com AgNO₃, 10%. A fração que contém os ésteres totais saturados (fração ED) foi analisado por CG/EM (Fluxograma 3, parte experimental).

O fragmentograma (SCAN) m/z 74 (Figura 13) característico da classe dos ésteres metílicos de cadeia longa normal apresenta dois picos principais. O pico 50 foi identificado como o éster metílico C₁₈ linear com íon molecular m/z 298 (Figura 14) e o pico 49, identificado como éster metílico C₁₆ linear com íon molecular m/z 270.¹⁸

O ácido carboxílico terpenóide mais abundante no SIM m/z 191 (Figura 15) do petróleo A, pico 51, foi identificado como o éster metílico queilantano C-21 (16). O seu espectro de massas (Figura 16) é composto principalmente de [M⁺] 334, [M⁺-15] 319, m/z 191 (pico base) e está completamente em concordância com o éster tricíclico registrado por Strausz.¹⁸

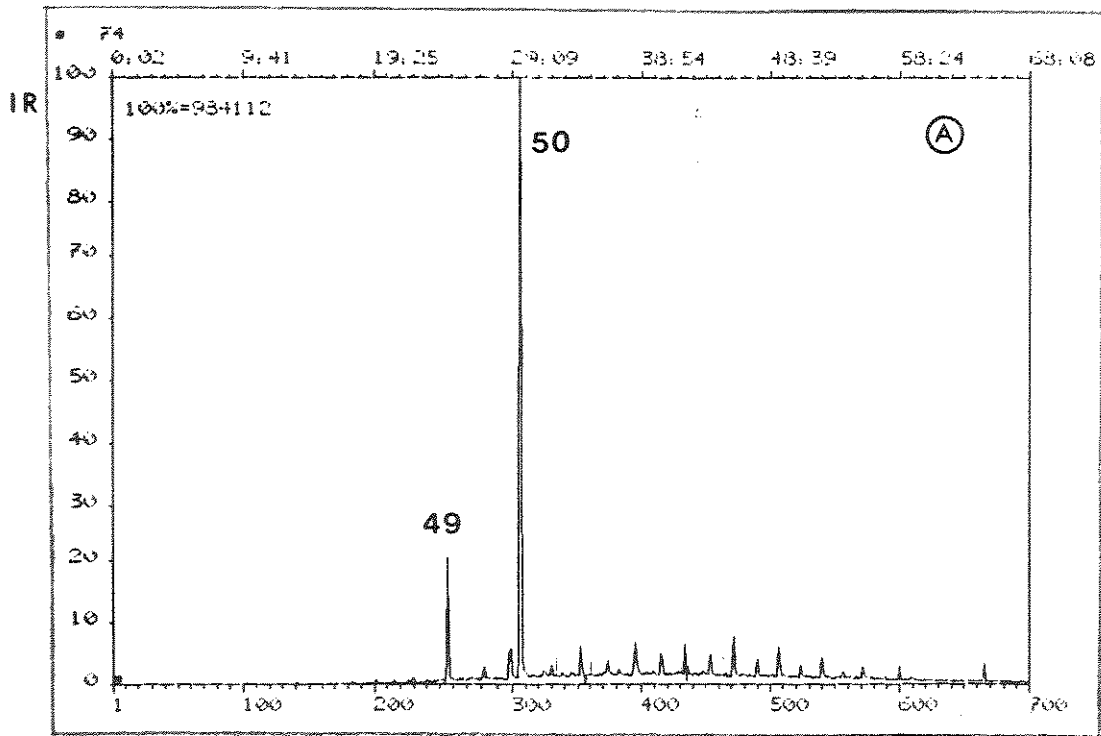


Figura 13: Fragmentograma SCAN m/z 74, Ésteres Totais (ED) do petróleo A

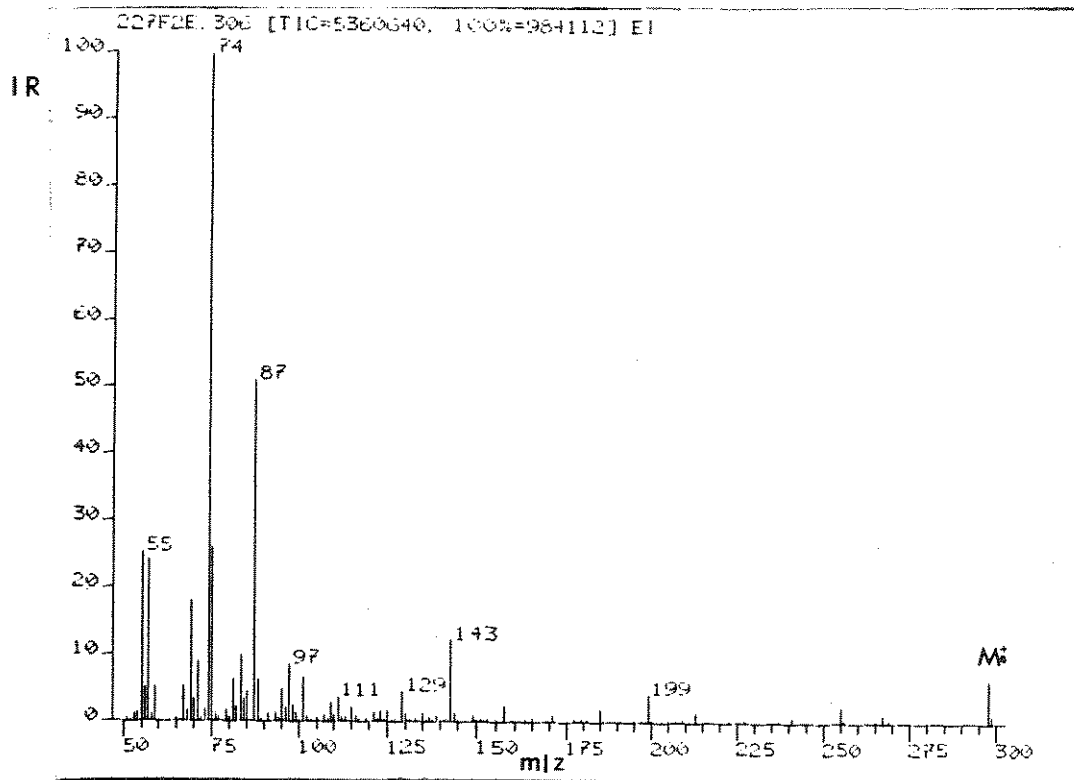


Figura 14: Espectro de massas do pico 50 do fragmentograma m/z 74 (Figura 13), petróleo A

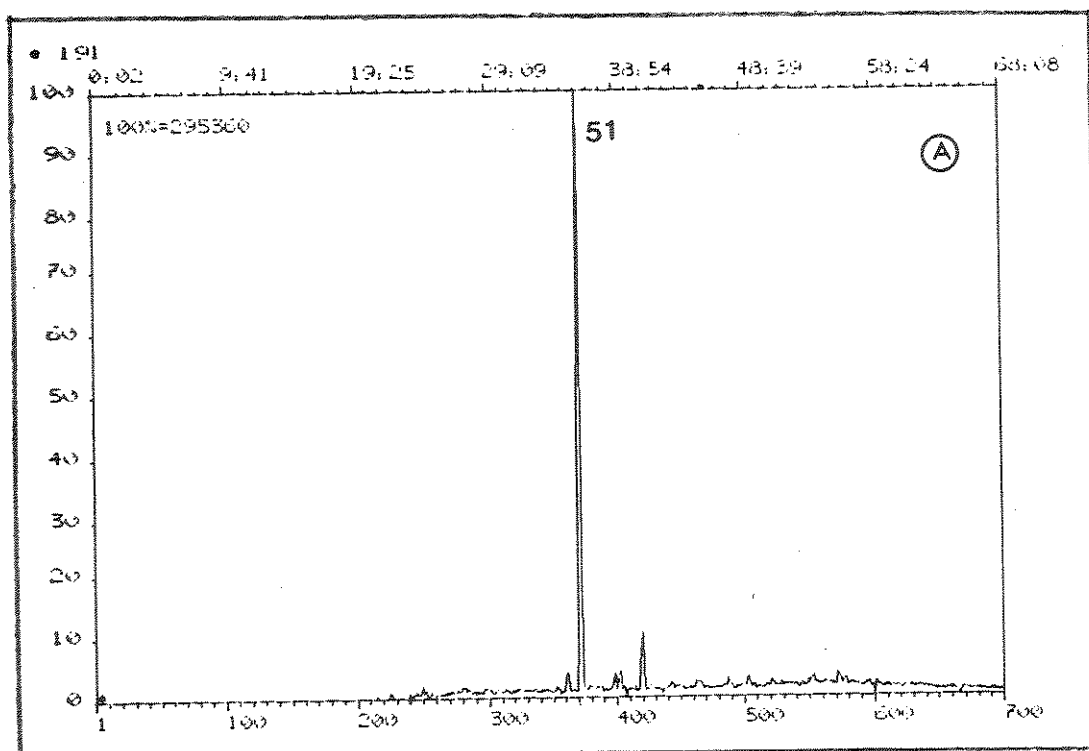


Figura 15: Fragmentograma (SCAN) m/z 191, Ésteres Totais (ED) do petróleo A

Os ésteres totais foram reduzidos a álcoois, mesilados e, em seguida, reduzidos com LiAlH_4 (HIDEH) e LiAlD_4 (HIDED), conforme Fluxograma 4 (parte experimental).

Os hidrocarbonetos HIDEH e HIDED foram cromatografados em coluna de sílica, aplicados em placa preparativa com AgNO_3 e analisados por CG/EM. O espectro de massas do pico 51 da fração ED mostra incorporação de um átomo de deutério no íon molecular m/z (M^+) 291 (Fig. 16). Este dado confirma a presença do composto tricíclico, queilantano C_{21} como ácido carboxílico livre no petróleo A.

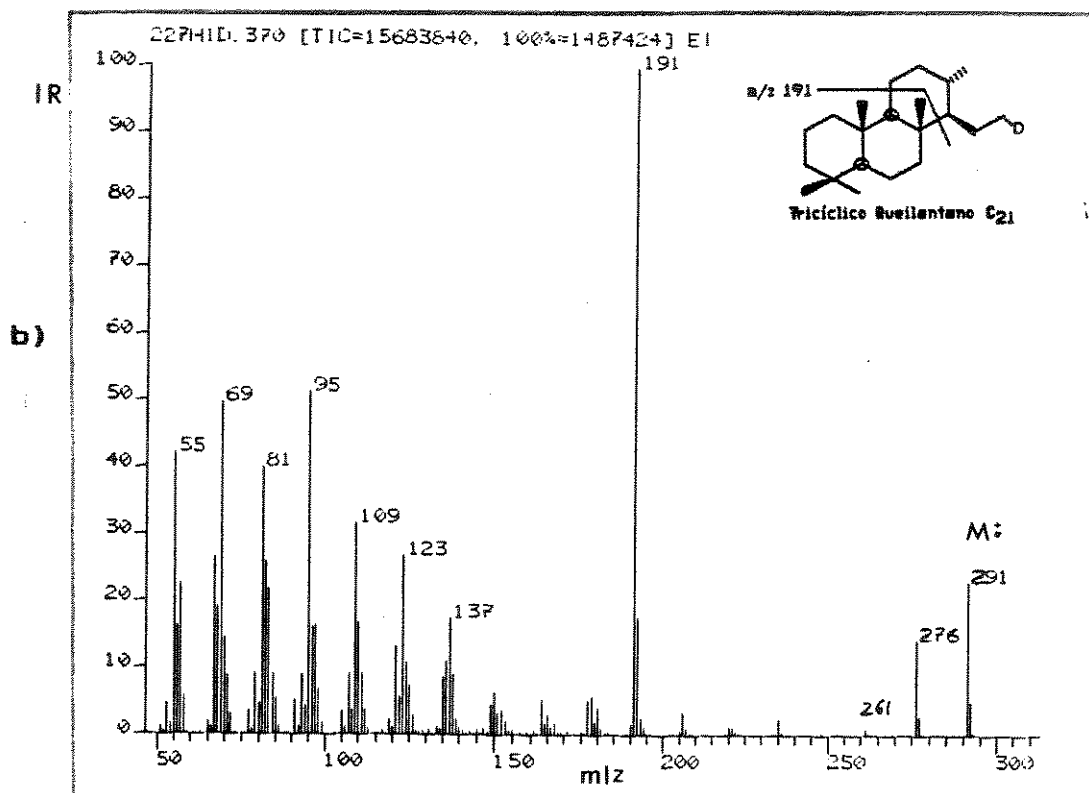
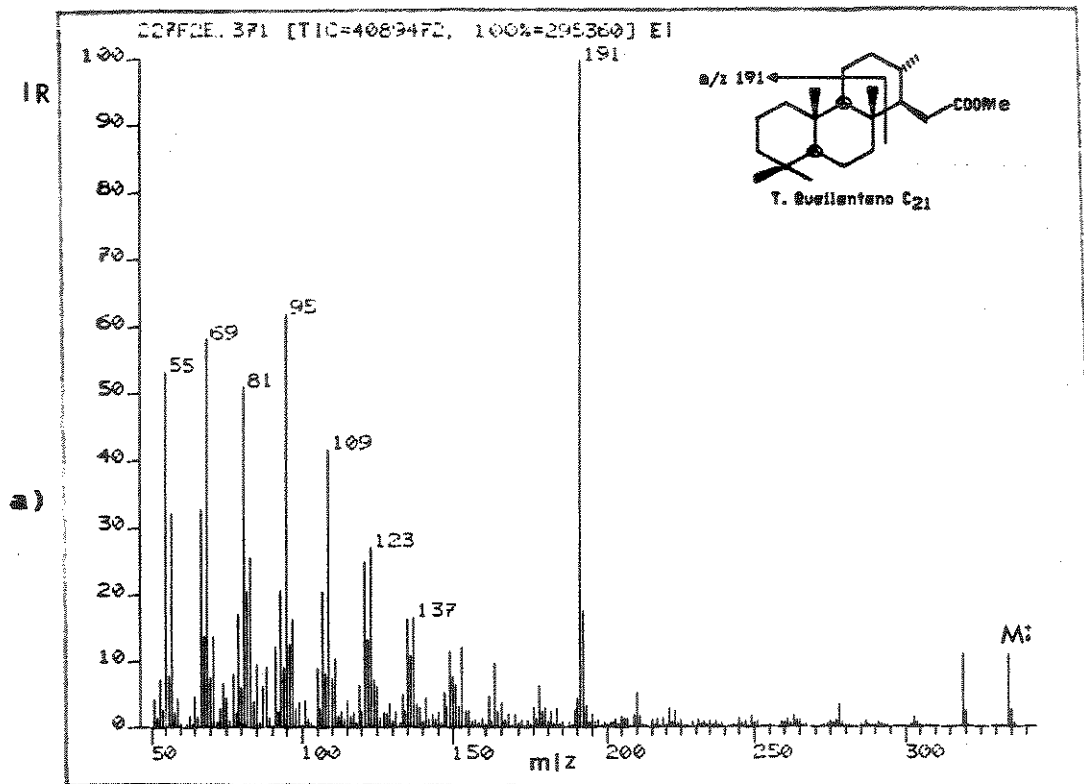


Figura 16: a) Espectro de massas do pico 51, fragmentograma (SCAN) m/z 191 (Fig. 15), petróleo A; b) Espectro de massas do pico 51 deuterado (fração H1DED), petróleo A

O fragmentograma (SCAN) m/z 123 dos ésteres reduzidos deuterados (HIDED) apresenta um pico com espectro de massas semelhante ao homodrimano (77)¹⁹, porém com íon molecular m/z 223 (Figura 17) sugerindo assim a incorporação de um átomo de deutério na molécula. Este dado leva a hipótese de um éster com esqueleto do tipo homodrimano (77) na fração dos ésteres (ED), homodrimano deuterado (98).

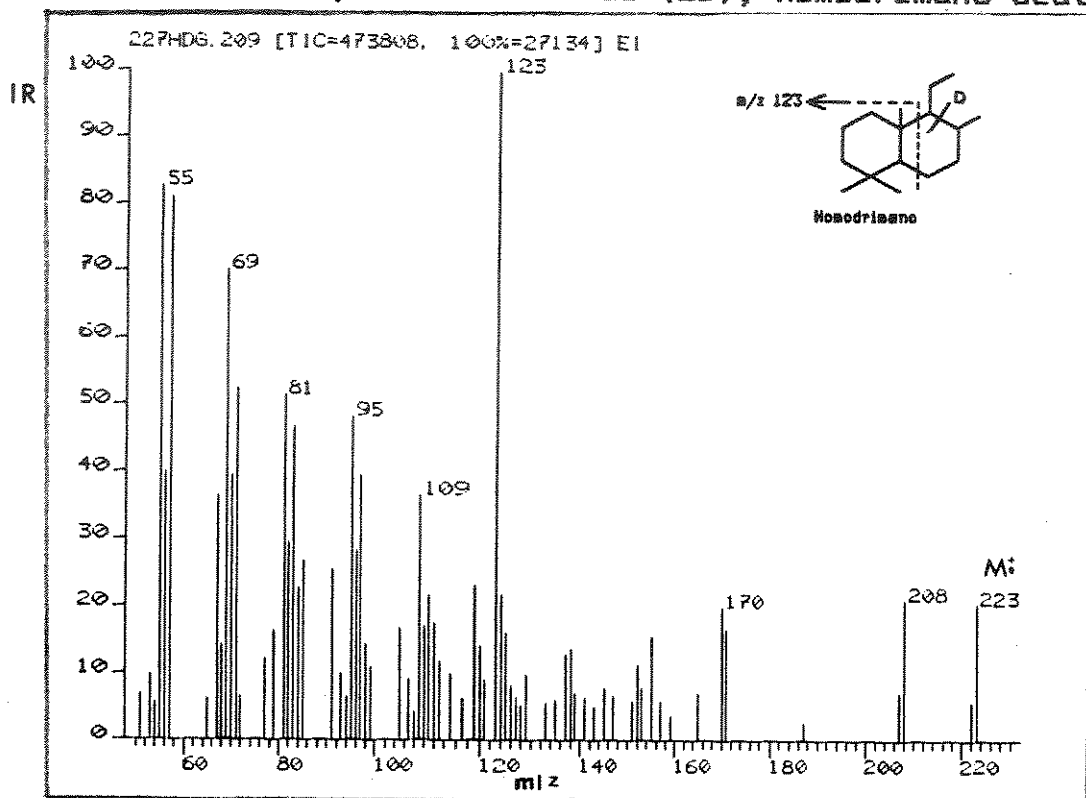
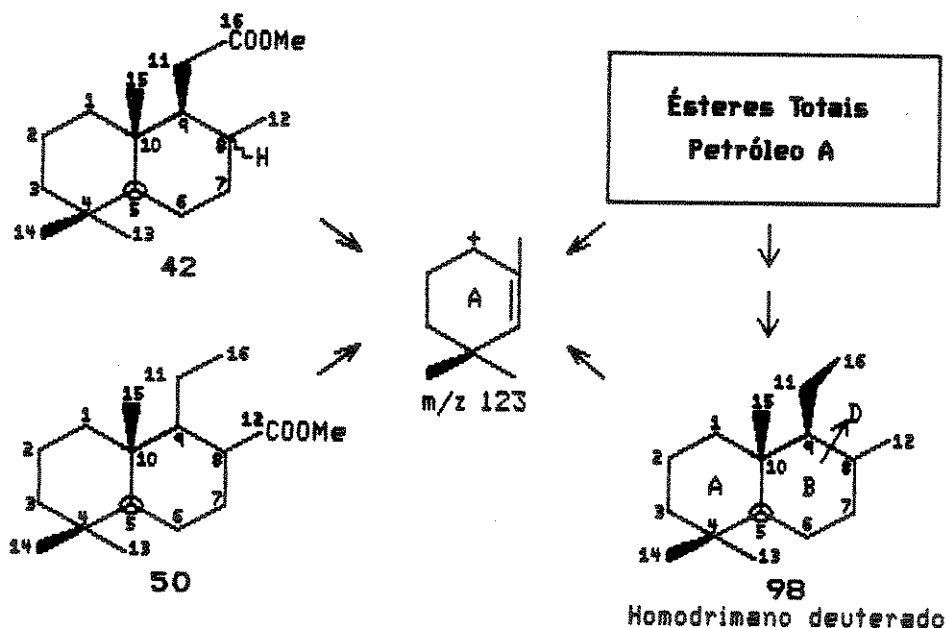


Figura 17: Espectro de massas do homodrimano deuterado da fração HIDED, petróleo A

O padrão 42 com íon molecular m/z 266, pico base m/z 123 e já registrado como biomarcador direcionou a pesquisa, no petróleo A, para tentar localizar o éster com esqueleto do tipo homodrimano (77). Através dos fragmentogramas (SCAN) m/z 266 e m/z 123 encontramos na fração ésteres do petróleo A um composto contendo íon molecular m/z 266 e fragmento m/z 123. O índice Kovats deste composto 1652, é aproximadamente igual ao índice Kovats do padrão 42,

1673. Esta diferença nos índices Kovats pode ser justificada por se tratar de duas injeções diferentes, porém comparando o espectro de massas do composto presente no petróleo A com o padrão 42 (Fig. 18) observamos que os fragmentos de massa/carga, menores do que m/z 123, para estes dois compostos, apresentam intensidades relativas diferentes. No éster presente no petróleo A estes fragmentos têm intensidade em torno de 60%, enquanto no padrão 42 temos 40%. Mesmo admitindo que parte desta abundância pode vir da contaminação de outros compostos presentes no petróleo, sugerimos que o éster presente no petróleo A fosse um isômero do composto 42.

Analisando o espectro de massas do homodrimano deuterado (98) (Figura 17), vimos que a possibilidade do grupo carbometoxi estar no anel A do esqueleto homodrimano (77) seria pouco provável (Fig. 17) porque continuamos a observar o pico base m/z 123. Se o deutério estivesse no anel A teríamos o pico base m/z 124. Logo, pelos dados acima, como isômero do padrão 42, temos somente a possibilidade do grupo carbometoxi estar no carbono C₈, conforme estrutura 50.



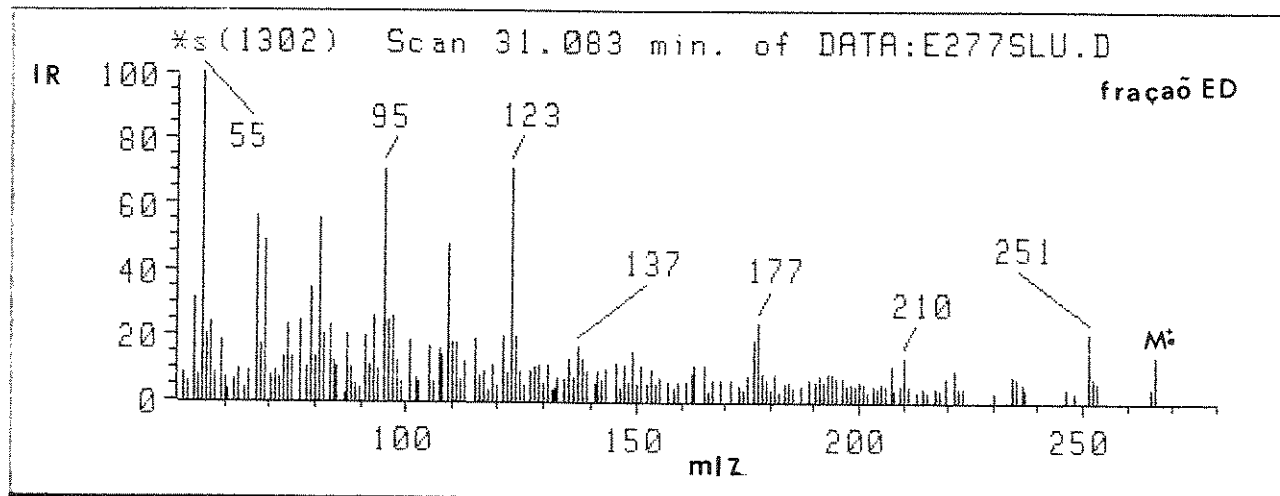
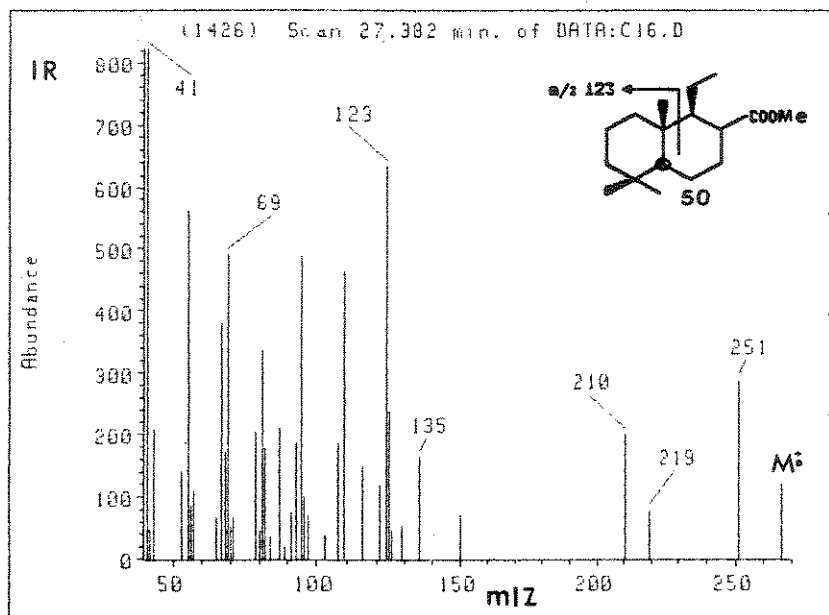
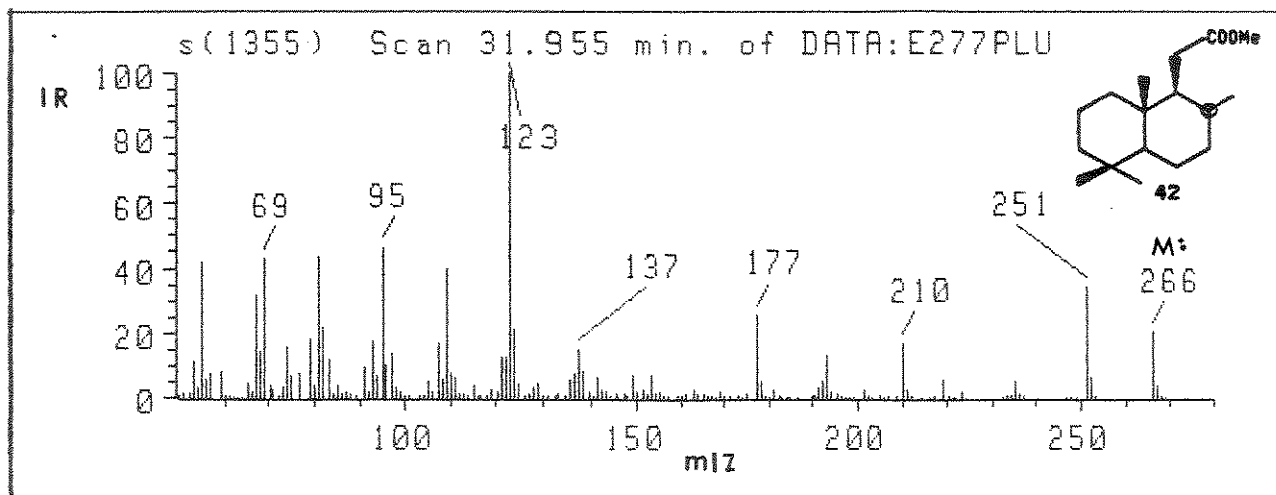


Figura 18: Espectro de massas dos compostos 42, 50 e do éster presente na fração ED do petróleo A

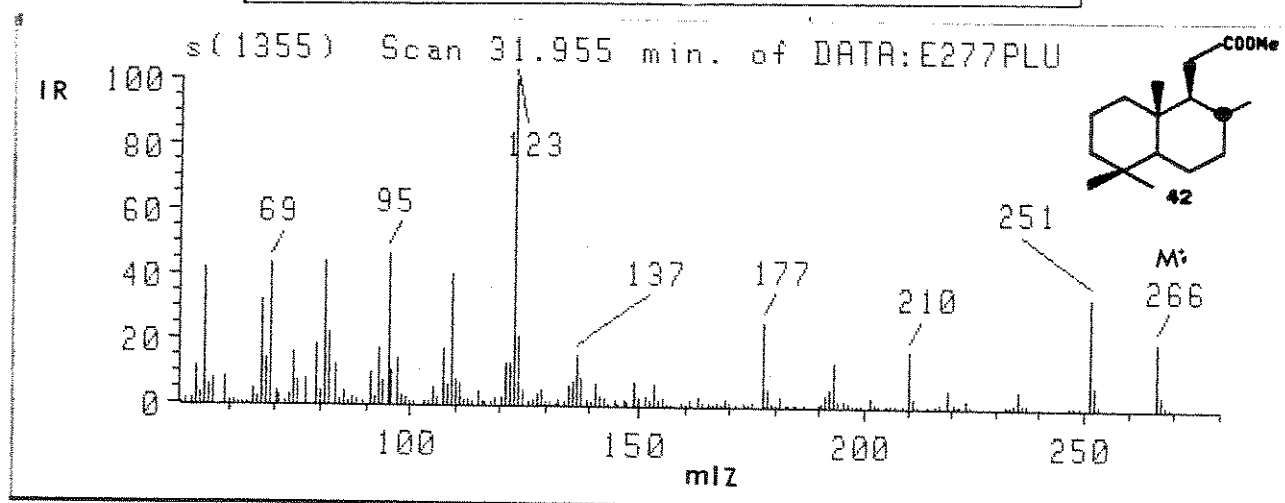
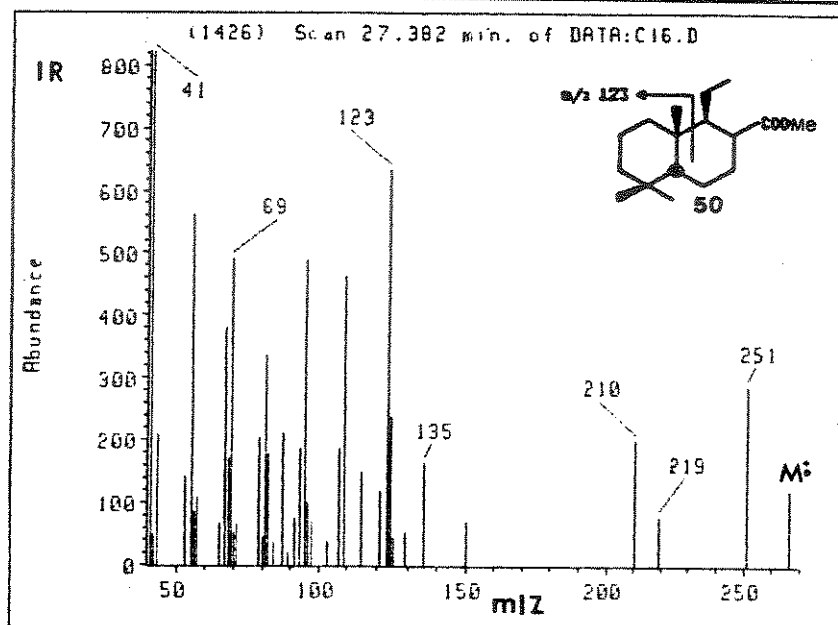
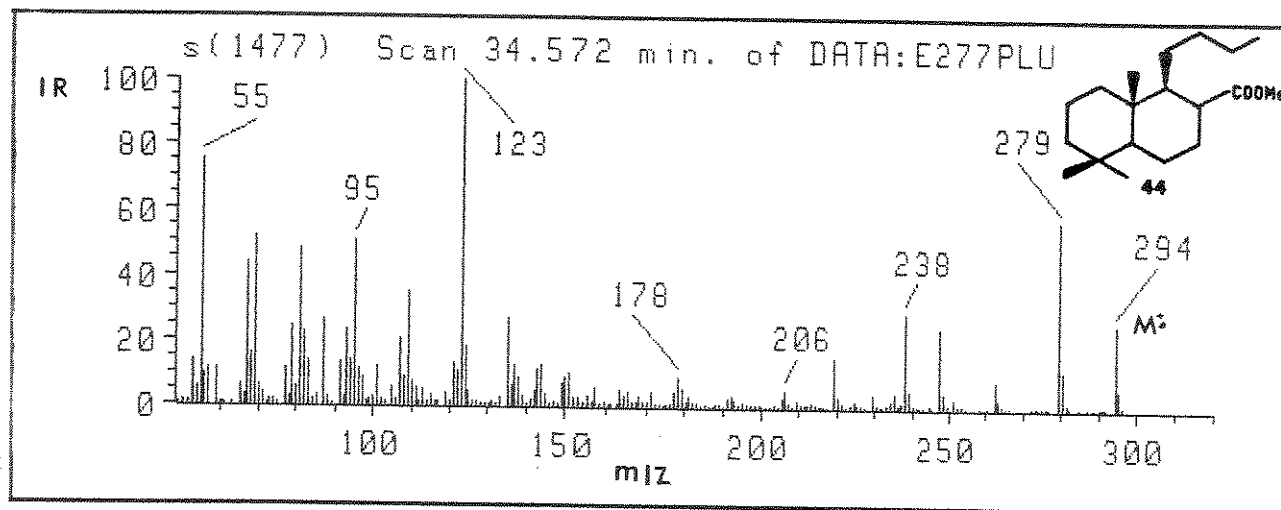
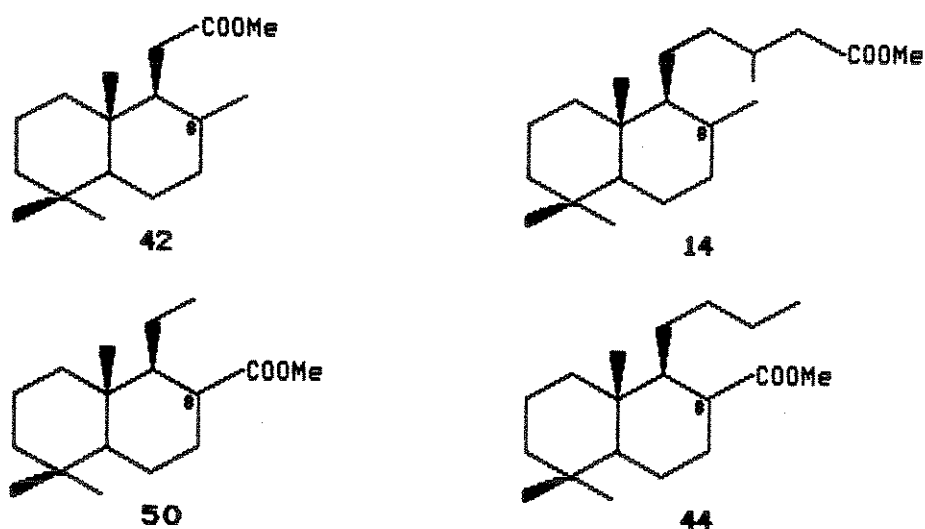


Figura 19: Espectro de massas dos padrões 44, 50 e 42

Analisando os espectros de massas dos padrões 44 e 50 (Figura 19) observamos a mesma feição espectral, ou seja, a mesma intensidade relativa para os fragmentos com intensidades relativas menores do que m/z 123 (Fig. 19). Este mesmo comportamento de intensidade relativa é observado para os compostos da série homóloga do padrão 42 como o éster metílico do labdano C_{20} (14).¹⁷ Desta maneira, apesar do espectro de massas do composto 50 não ser de boa qualidade, o espectro de massas do padrão 44 nos dá respaldo para admitirmos que o composto presente no petróleo A encontra-se mais em concordância com o padrão 50 do que com o padrão 42 (Fig. 19).

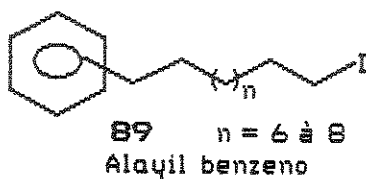
O composto 50 é uma proposta nova como biomarcador, de maneira que a sua caracterização através de outros dados espectrométricos encontra-se em fase de conclusão no grupo.

Compostos drimânicos oxidados no carbono C₆ como a estrutura 50, não são comuns na natureza, acreditamos que este composto pode ser formado pela degradação de moléculas maiores por bactérias durante a diagênese ou nos reservatórios.



A distribuição de n-alcenos foi observada pelo íon característico m/z 85. A presença do deutério foi indicada pelo íon molecular ímpar. O espectro de massas (Figura 20) obtido da fração HIDEH, com íon molecular m/z 227 e feição de n-alcenos é uma indicação da presença de ácidos carboxílicos de cadeia linear (2) no petróleo A devido à incorporação de um átomo de deutério.

Na tentativa de localizar hidrocarbonetos aromáticos na fração HIDEH analisamos o fragmentograma m/z 91 (Figura 21). Foi possível detectar a série C_{17} à C_{19} com um deutério na cadeia lateral, para o alquil benzeno (89), picos 52, 53 e 54 (Fig. 21).



Para a fração parafinas, obtida por redução com $LiAlH_4$ (HIDEH), apresentamos só o espectro do n-alceno C_{16} (Figura 22) e do queilantano C_{21} (15) (Fig. 23). Todos os outros compostos aqui mencionados para o petróleo A foram detectados na fração HIDEH.

Como conclusão deste treinamento no estudo petróleo A, e tendo como objetivo a identificação de compostos orgânicos pela comparação dos espectros de massas com a literatura,¹ identificamos nas frações Parafinas, Ésteres e Hidrocarbonetos dos Ésteres, os compostos apresentados no Quadro XIII. Como havíamos mencionado, inicialmente, esta etapa constitui um treinamento ao estudo do petróleo e sendo o petróleo A um petróleo explorado economicamente, não cabe aqui analisar os parâmetros normalmente estudados pelos geoquímicos, como maturação, biodegradação, etc.

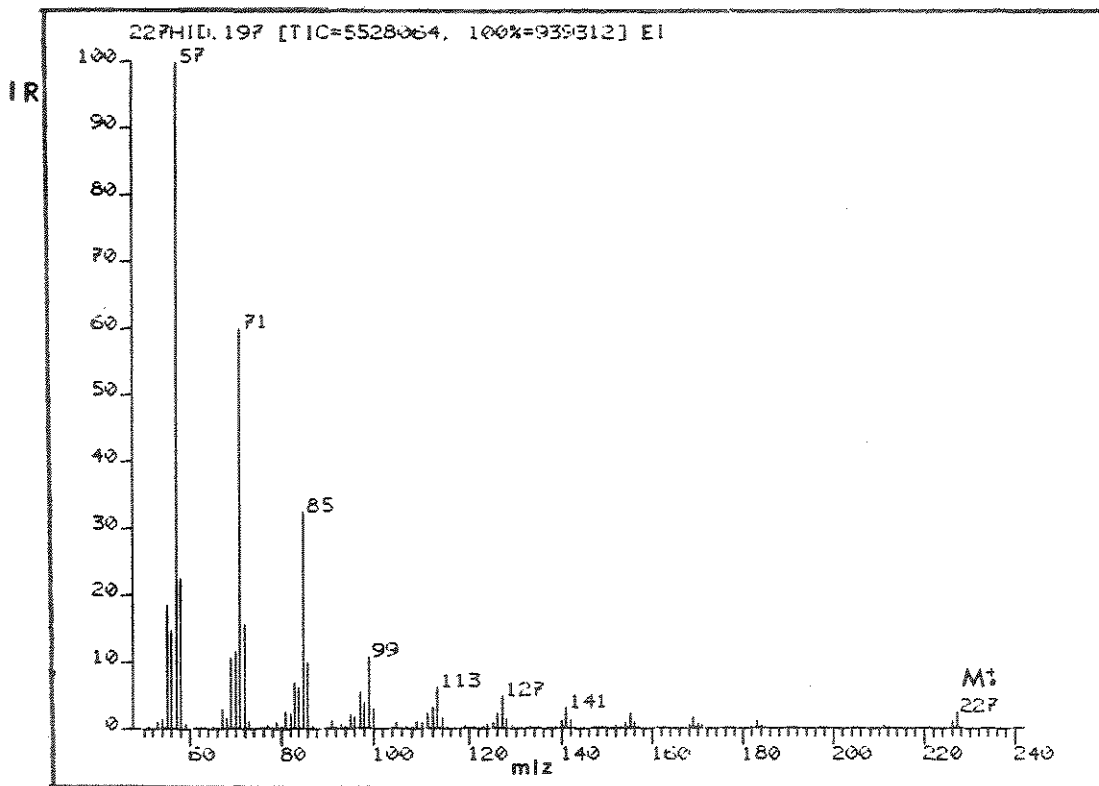


Figura 20: Espectro de massas do n-alcano C_{16} deuterado, fração HIED do petróleo A

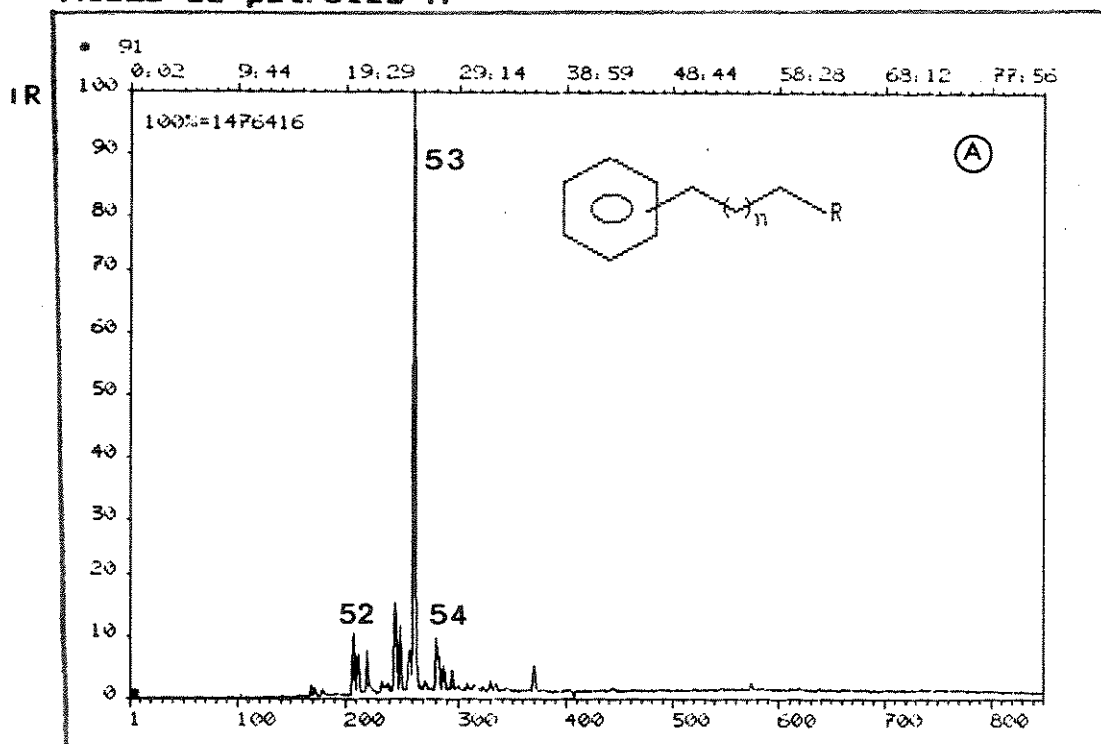


Figura 21: Fragmentograma (SCAN) m/z 91 para compostos aromáticos presentes no petróleo A

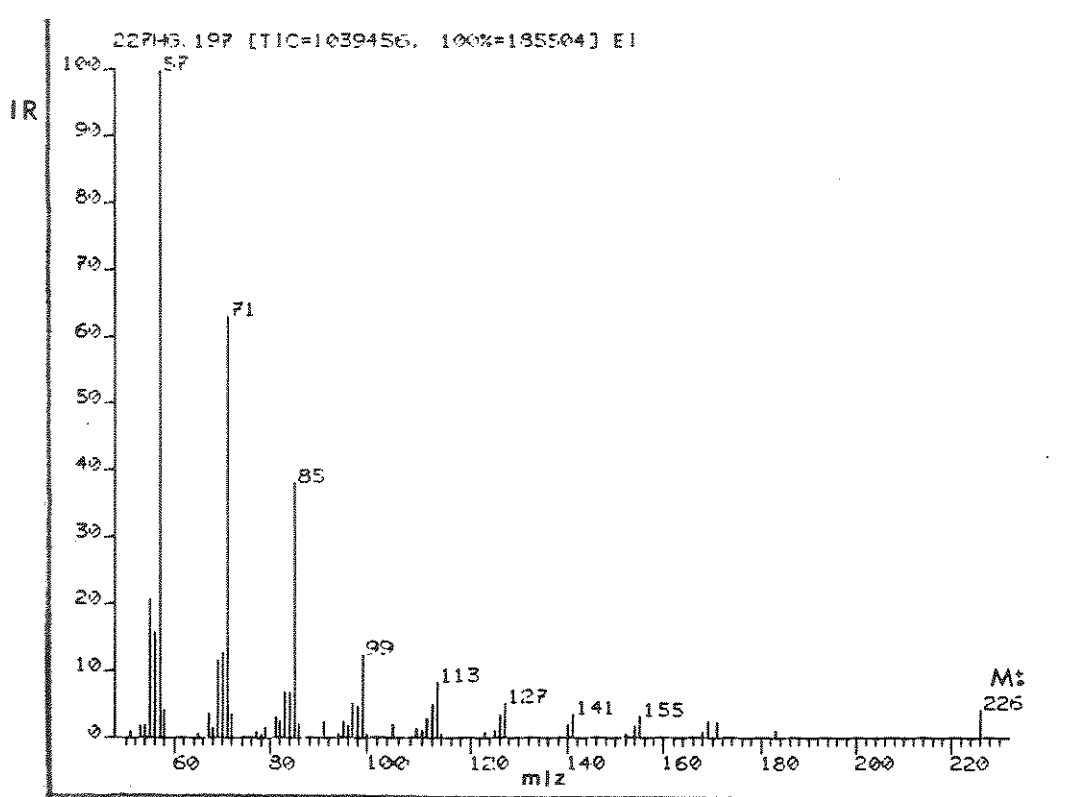


Figura 22: Espectro de massas de n-alcenos C_{16} obtido da fração HIDEH, petróleo A

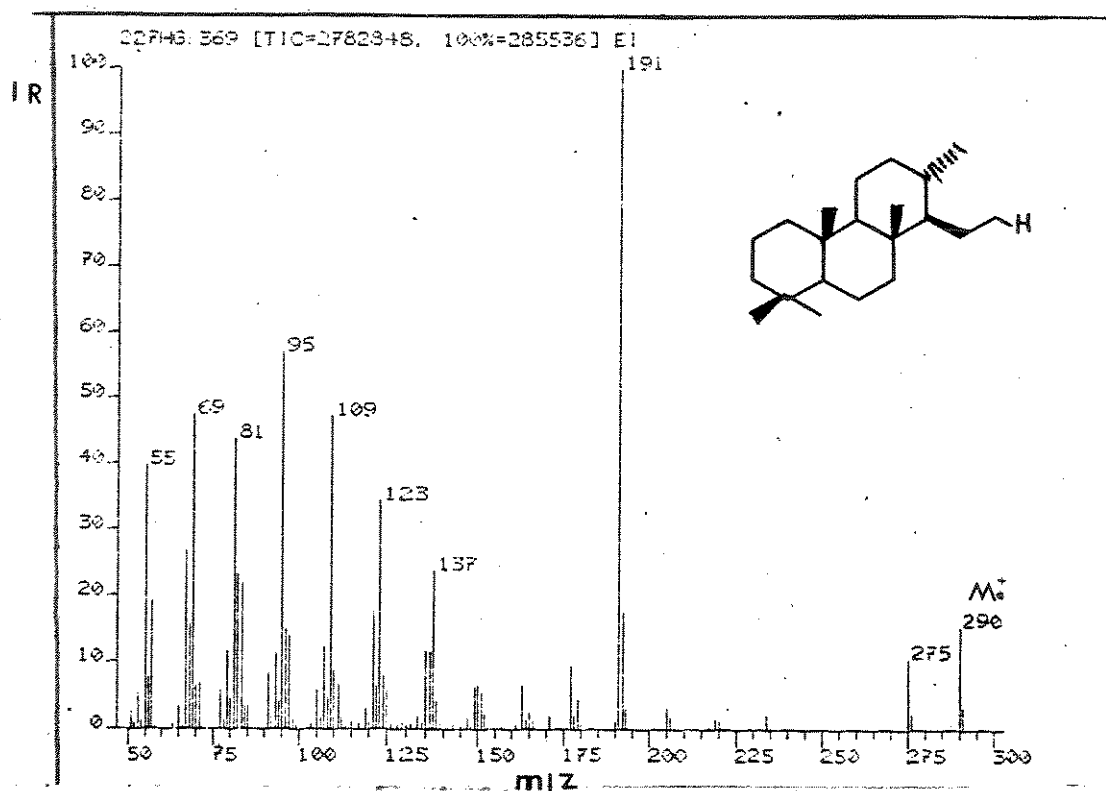
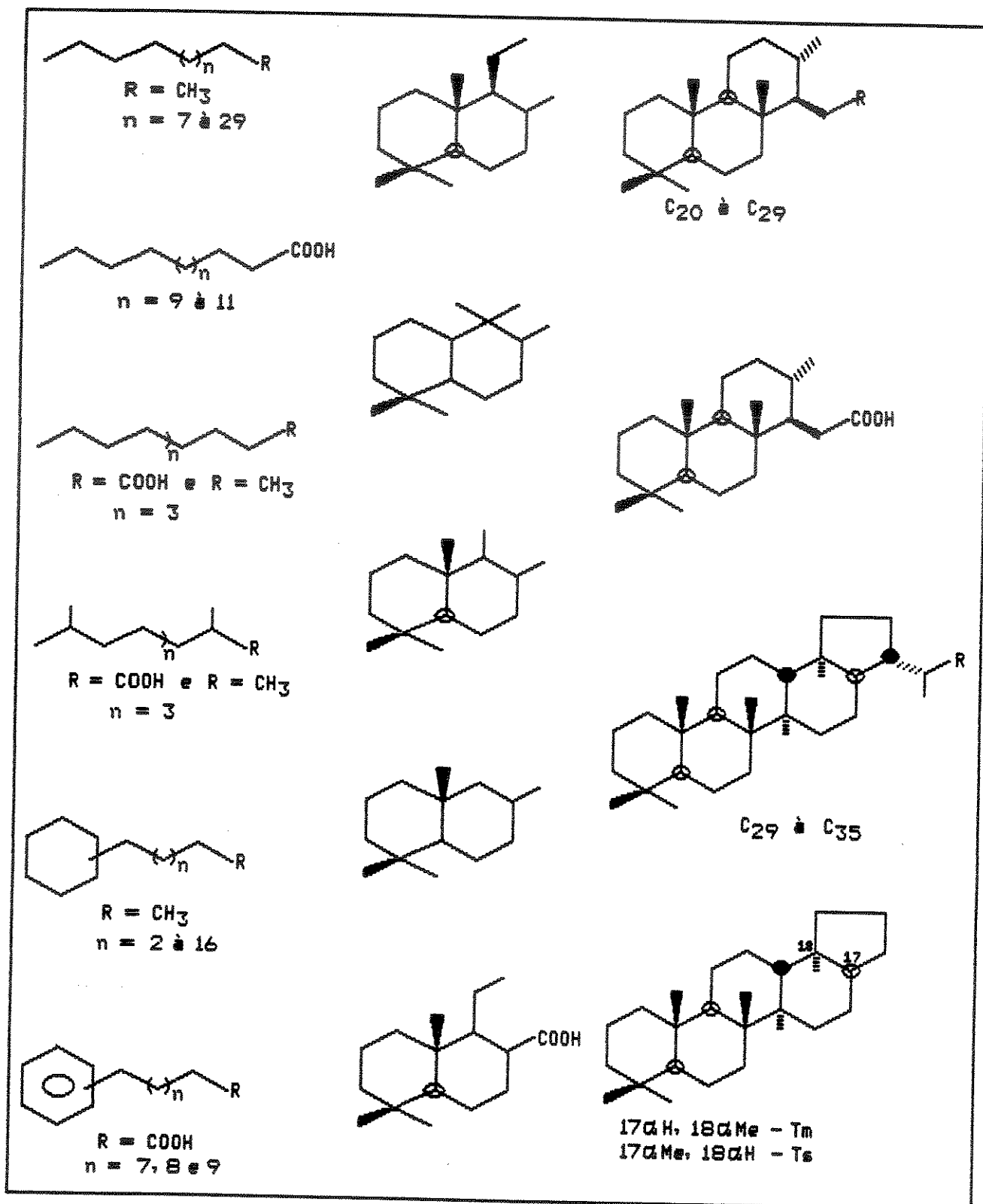


Figura 23: Espectro de massas do tricíclico queilantano C_{21} (15), da fração HIDEH, petróleo A

Quadro XIII - Compostos identificados no petróleo A



2.2.2. Estudo dos petróleos B, C e D, campo Albacora, Bacia de Campos

Os petróleos B, C e D representam diferentes reservatórios do campo Albacora e foram estudados através das frações Parafinas (HID), Ácidos Carboxílicos Livres como Ésteres (ED) e Hidrocarbonetos obtidos por redução dos ésteres com LiAlH_4 (HIDEH) e LiAlD_4 (HIDED), conforme fluxogramas 2 a 4 (parte experimental).

Apesar das frações parafinas (HID) destes petróleos já terem sido analisadas em relação aos biomarcadores, pela Petrobrás, repetimos estas análises para efeito de comparação destes com os hidrocarbonetos obtidos a partir dos ésteres.

Discutiremos, inicialmente, o estudo da fração Parafinas (2.2.2.1), em seguida o estudo dos Ácidos Carboxílicos como Ésteres (ED) e hidrocarbonetos obtidos por redução dos ésteres - HIDEH e HIDED (2.2.2.2) e para finalizar faremos uma comparação entre as frações parafinas (HID) e hidrocarbonetos obtidos dos ésteres - HIDEH e HIDED (2.2.2.3).

2.2.2.1. Estudo das Parafinas - fração HID, Petróleos B, C e D

Para a análise das parafinas (HID) utilizamos a metodologia empregada pela Petrobrás no lugar da metodologia utilizada para estudo do petróleo A, no Geologisch-Paleontologisches Institut und Museum, Hamburg. Razão para esta troca de metodologia deve-se ao pequeno consumo de sílica gel e solventes empregados na metodologia da Petrobrás. O petróleo A foi fracionado também por esta metodologia e os resultados são equivalentes aos encontrados

em Hamburg. Mudamos os solventes em relação à Petrobrás, por uma questão de disponibilidade, mas com certeza em relação à fração dos hidrocarbonetos (HID) esta não apresentou diferença nos constituintes aqui analisados quando usamos pentano ou hexano como eluentes.

As frações HID dos petróleos B, C e D foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). Observamos, pelos cromatogramas (Figura 24), uma série homóloga C₁₀ à C₃₀, para n-alcenos (1) no petróleo B. Os petróleos C e D não apresentam série homóloga para os n-alcenos, confirmando assim a informação fornecida pela Petrobrás de que temos um óleo aparentemente não biodegradado (óleo B - maior contribuição de óleo não biodegradado), um óleo intermediário (óleo C) e um óleo totalmente biodegradado (óleo D).

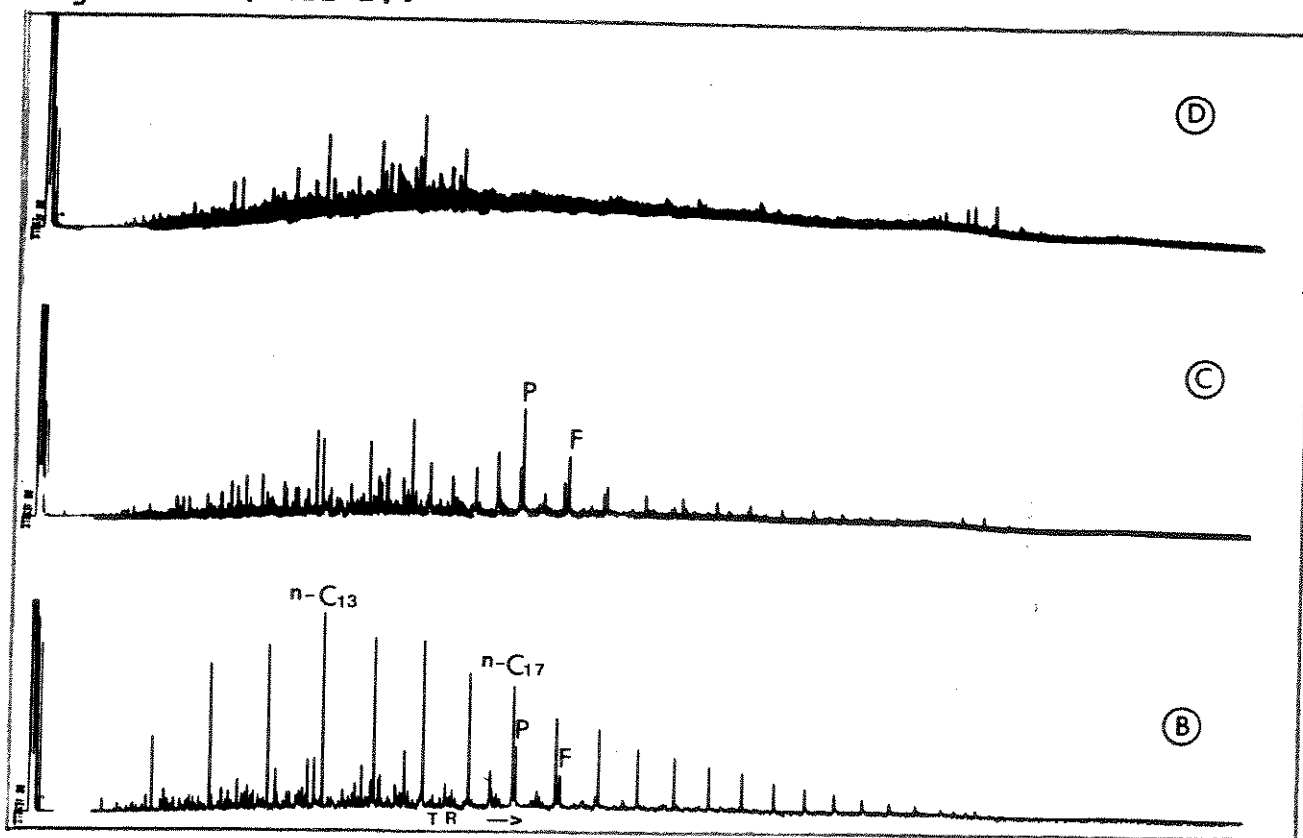


Figura 24: Cromatograma gasoso, frações HID dos petróleos B, C e D

A distribuição de n-alcenos no petróleo B varia de C₁₀ à C₃₀, com um máximo na região de C₁₁ à C₁₇. Esta predominância de componentes de baixo peso molecular reflete uma contribuição marinha para este óleo. Os petróleos C e D não apresentam distribuição linear de n-alcenos e, desta maneira, podemos dizer que estes petróleos estão biodegradados.⁶

A relação pristano (3)/fitano (4) (P/F) é normalmente obtida de um cromatograma gasoso e representa as condições do ambiente como oxidante ou redutor.^{7º} Valores maiores do que 1 (P/F > 1) indicam ambiente oxidante e valores menores do que 1 (P/F < 1) ambiente redutor.⁶ Esta relação é usada como parâmetro de correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora. No petróleo B este valor encontra-se em torno de 1.9 indicando, assim, ambiente oxidante.

A relação pristano (P)/n-C₁₇ é determinada a partir de um cromatograma gasoso e é usado como parâmetro de ambiente. O n-C₁₇ alceno é geralmente atribuído a material de algas. Este valor é também usado para indicar maturação, migração e biodegradação. Valores em torno de 0.5 indicam uma rocha geradora madura. Em óleos moderadamente biodegradados e em rochas imaturas pristano é mais abundante que n-C₁₇ e estes valores podem ser maiores do que 1.⁶ O petróleo B apresenta a relação pristano/n-C₁₇ em torno de 0.5 sendo considerado só por instância neste parâmetro como um óleo maduro. Com certeza que uma conclusão mais precisa deve envolver outros parâmetros.

As análises dos biomarcadores presentes em baixa concentração foram feitas por CG/EM utilizando as técnicas SIM e SCAN. Os resultados destas análises serão discutidas por classe de biomarcadores, fazendo comparação entre os petróleos B, C e D.

Terpenos Bicíclicos (ion característico m/z 123) - fração
HID, petróleos B, C e D

O fragmentograma (SIM) m/z 123 (Figura 25) apresenta a mesma distribuição qualitativa para bicíclicos com C₁₄-C₁₆ átomos de carbonos (estruturas 82 à 86 e 77) dos petróleos B e C. No entanto, em relação ao petróleo D (biodegradado) observamos ausência dos constituintes de menor peso molecular C₁₄ (85 ou 86). Os compostos bicíclicos 82 à 84 e 77 têm tempo de retenção entre n-C₁₅ e n-C₁₇ dos n-alcenos.

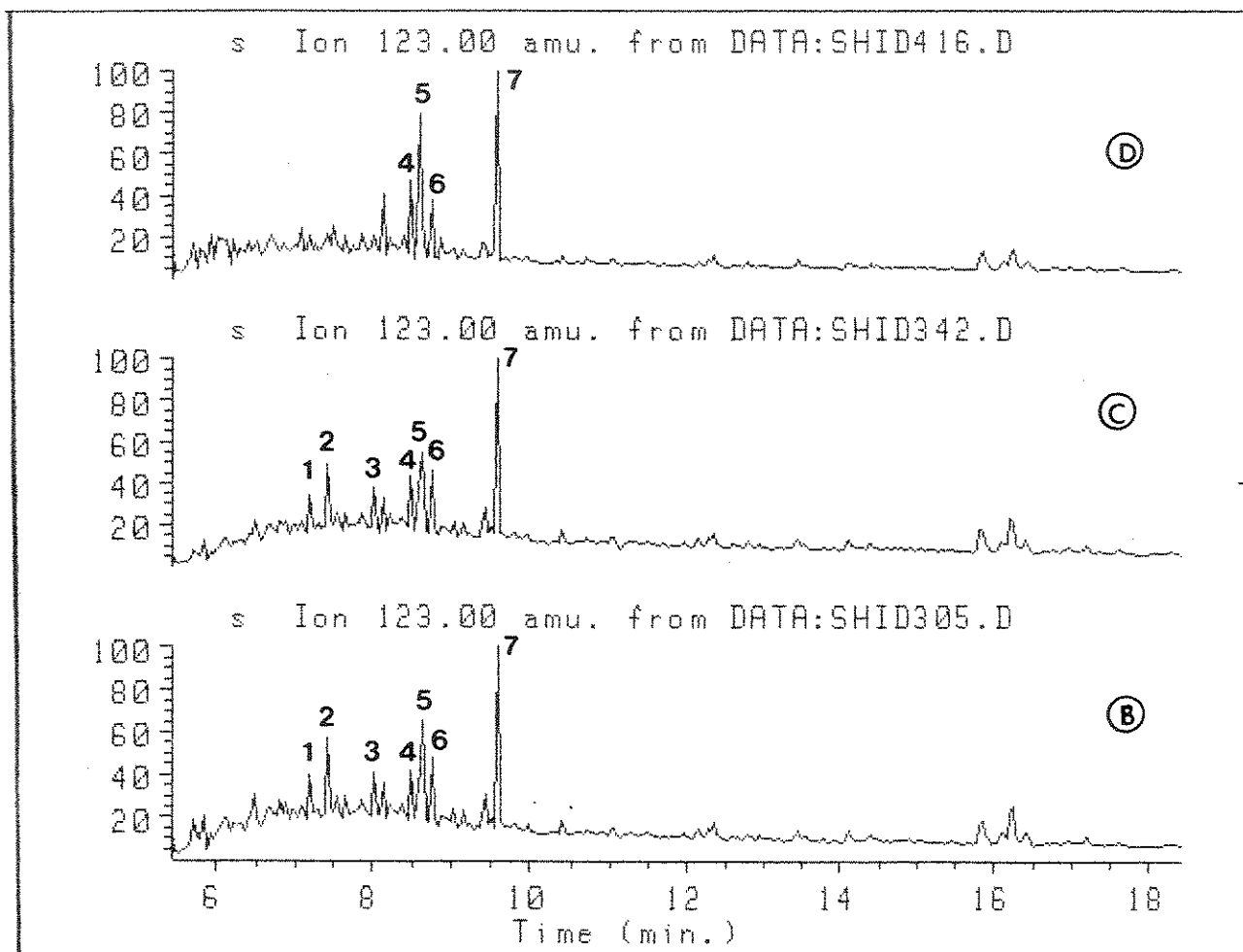
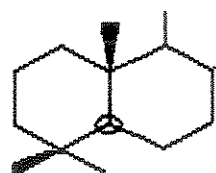
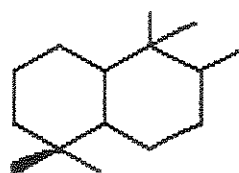


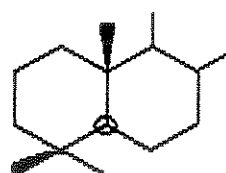
Figura 25: Fragmentograma (SIM) m/z 123 da fração HID dos petróleos B, C e D



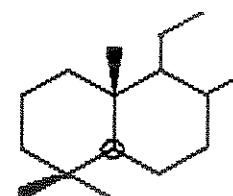
85(86)
nordrimano
picos 1 e 2



82(83)
drimano rearranjado
picos 3 e 4



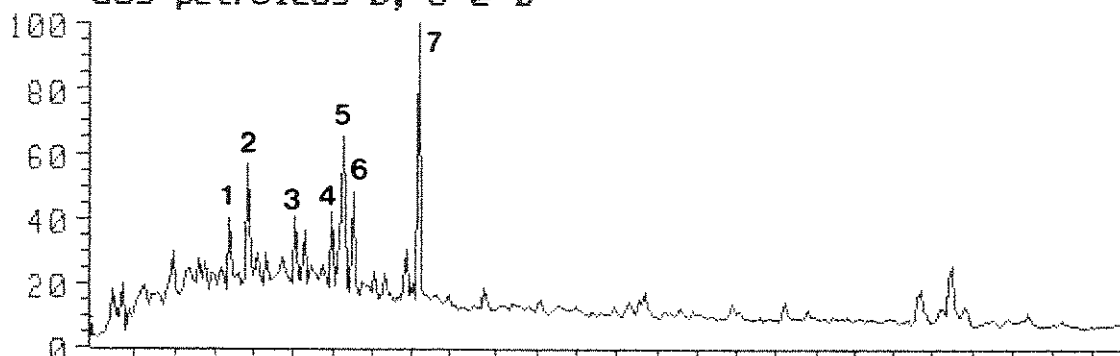
84
drimano
picos 5 e 6



77
homodrimano
pico 7

A identificação dos picos de 1 a 7, presentes no fragmentograma (SIM) 123, foi feita por comparação dos seus espectros de massas com a literatura (Figura 26), tabela 3. As estruturas encontram-se no Quadro XV, pág. 222.

Tabela 3: Identificação dos terpanos bicíclicos presentes no fragmentograma (SIM) m/z 123 (5,5 a 18 min.) da fração HID dos petróleos B, C e D



Pico	Composto Nome	Peso Molecular μ	Íon característico m/z	Índice Kovats
1	nordrimano	194 (C ₁₄ H ₂₆)	179	1334
2	nordrimano	194 (C ₁₄ H ₂₆)	179	1386
3	drimano rearranjado	208 (C ₁₅ H ₂₈)	193	1466
4	drimano rearranjado	208 (C ₁₅ H ₂₈)	193	1506
5	drimano	208 (C ₁₅ H ₂₈)	123	1517
6	drimano	208 (C ₁₅ H ₂₈)	123	1529
7	homodrimano	222 (C ₁₆ H ₃₀)	123	1604

Os compostos 85 e 86 (picos 1 e 2) com ion molecular m/z 194 ($C_{14}H_{26}$) apresentam no espectro de massas (Figura 26) um ion m/z 179 intenso, resultante da perda de 15 daltons, ou seja, de um grupo metílico. Outros fragmentos de massas presentes neste espectro de massas e relevantes para a estrutura proposta, nordrimano (85 e 86), são os fragmentos m/z 109 e m/z 123. Segundo a literatura, estes compostos podem ser formados a partir dos ácidos hopanóicos durante diagêneses. Estas estruturas são propostas sem padrões sintéticos na literatura.¹⁹

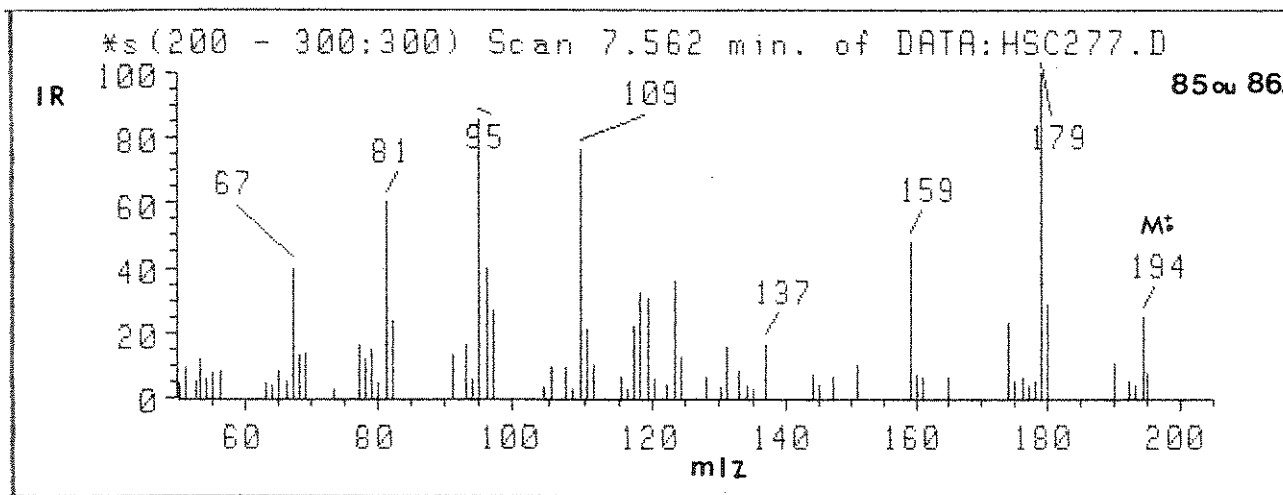
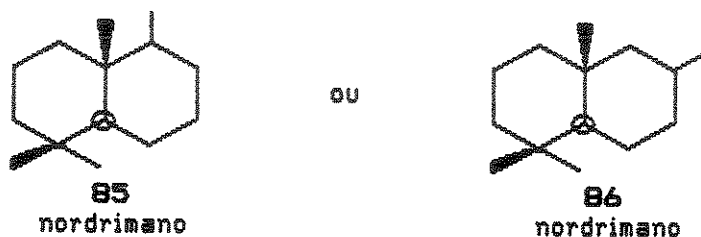
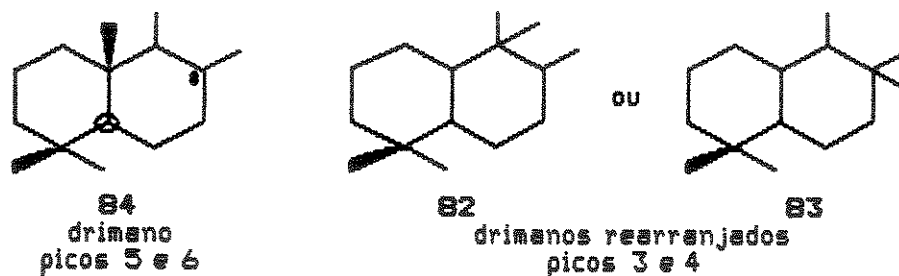
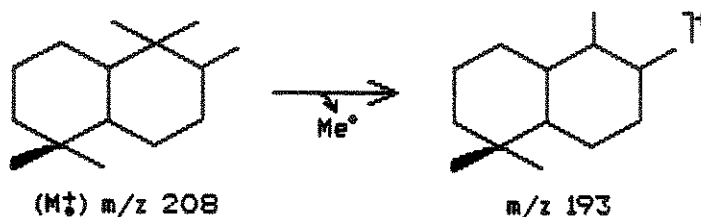


Figura 26: Espectro de massas dos picos 1 e 2 presentes no fragmentograma (SIM) m/z 123 (Fig. 25), fração HID, petróleos B e C



Os compostos 82, 83 e 84 (picos 3,4 e 5,6) têm íon molecular m/z 208 ($C_{15}H_{28}$), porém seus espectros de massas (Figura 27) apresentam fragmentos m/z 193 e m/z 123 com intensidades relativas diferentes. Nos compostos 82 e 83 o fragmento m/z 193 encontra-se em uma abundância relativa entre 70 e 80% e o m/z 123 entre 30 e 50%. Por outro lado, nos compostos 84 (α ou β) temos o inverso, o fragmento m/z 123 em torno de 90% e o m/z 193 em torno de 30%. Estes dois compostos são isômeros e a distinção entre eles é feita exatamente pela intensidade destes fragmentos e dos respectivos índices Kovats (Tabela 3).

O fragmento m/z 193 corresponde à perda de 15μ . É facilmente justificado, pela estrutura do tipo drimano rearranjado, a perda de um radical metila.



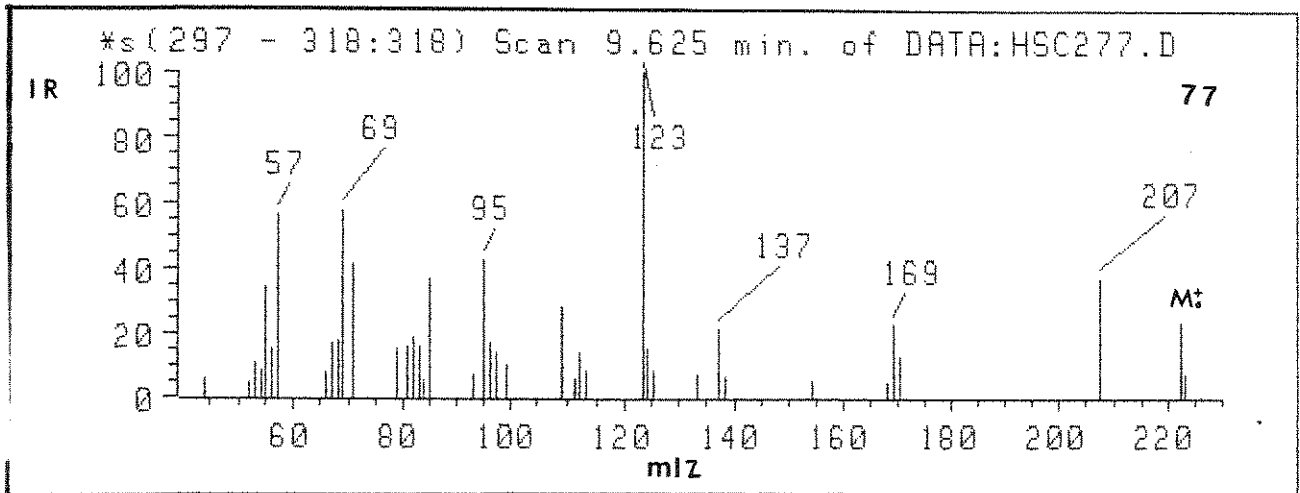
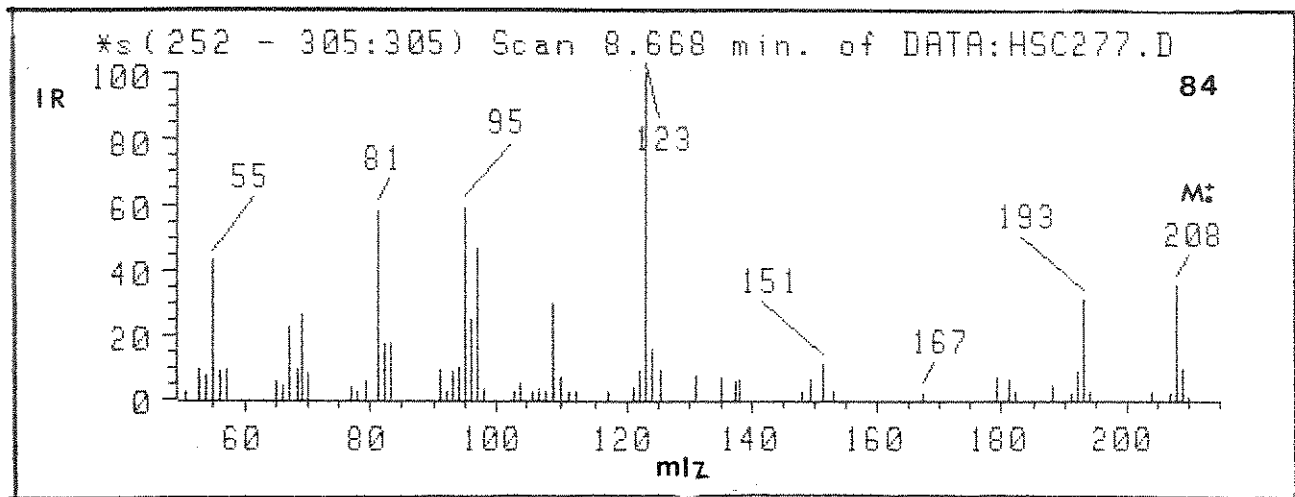
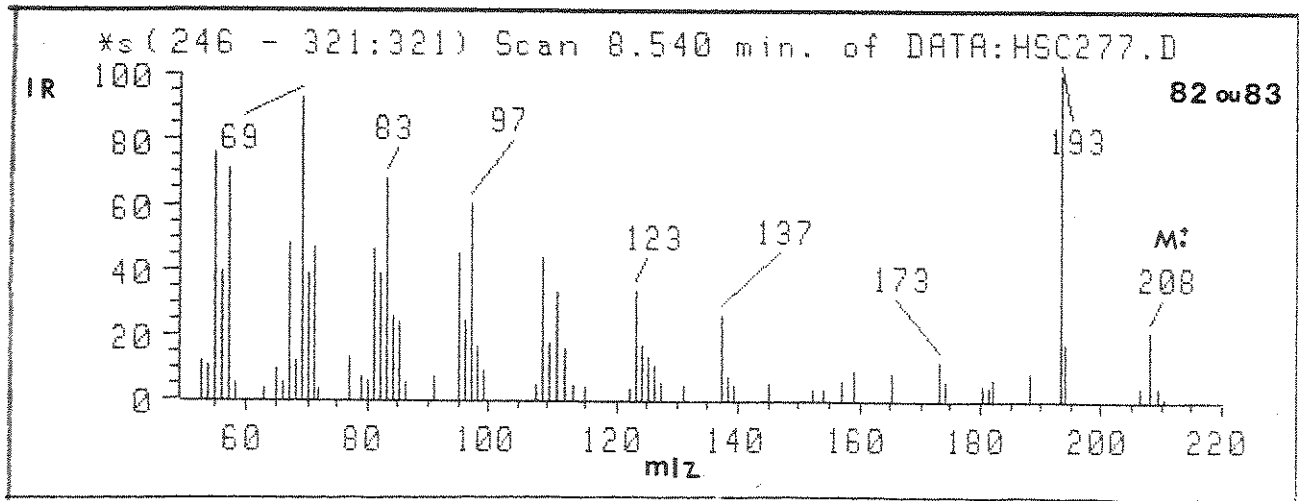


Figura 27: Espectro de massas dos picos 3, 4, 5, 6 e 7; fragmento-grama (SIM) m/z 123 (Fig. 25), fração HID, petróleos B, C e D

A presença deste mesmo fragmento m/z 193 na estrutura do tipo drimano (84) (Fig. 27) é também justificado pela perda de radical metila, porém na estrutura drimano rearranjado (82 ou 83) a perda do radical metila deve ocorrer com tanta facilidade que o fragmento m/z 193 torna-se um íon abundante. Na estrutura drimânica (84) o pico base é o fragmento m/z 123, já justificado no Capítulo I desta tese. O composto homodrimano (77) apresenta este mesmo pico base.¹³

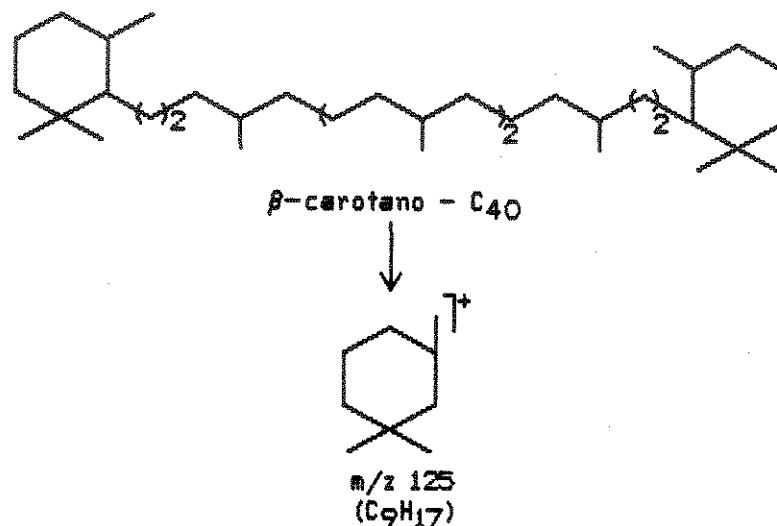
A presença dos compostos nordrimanos (85 ou 86) nos petróleos B e C e sua ausência no petróleo D, o qual é intensamente biodegradado, sugere que estes compostos são formados durante a diagênese e são resistentes, em parte, à biodegradação (petróleo C) porém num estágio mais avançado da biodegradação eles podem também ser eliminados. Isto é o que observamos para o petróleo D.

Os compostos drimanos rearranjados, 82 e 83, parecem ser resistentes à biodegradação, uma vez que são encontrados também no petróleo D.

Em relação aos compostos drimânico, 84, e homodrimânico, 77, eles estão presente nos três óleos B, C e D. No óleo intensamente biodegradado (D) sua concentração relativa (drimano (84) versus homodrimano (77)) aumenta consideravelmente em torno de 3:4 para o petróleo D, 1,5:3,5 no petróleo C e 2,2:4,0 para o petróleo B. Podemos dizer que eles são resistentes à biodegradação e sua concentração elevada no petróleo D pode ser interpretada de duas maneiras: os outros compostos bicíclicos foram eliminados e eles passa-

ram a ser os constituintes principais no SIM m/z 123, ou durante o processo de biodegradação no reservatório eles foram formados "de novo". Como a concentração relativa do drimano ((84), pico 5) versus homodrimano ((77), pico 7) (Fig. 26) é maior, sugerimos que só o drimano foi formado "de novo".

Na outra região do fragmentograma (SIM) m/z 123, que vai de 40 min à 90 min (Figura 28) para os três petróleos B, C e D só foi possível identificar o β -carotano (pico 55). O ion característico para o β - carotano é o m/z 125, o qual corresponde ao fragmento trimetil ciclohexano.



O β -carotano é um isoprenóide irregular formado por oito unidades de isopreno e ocorre em plantas e algas, ele é usado como indicador de ambiente e, freqüentemente, ocorre em extratos e óleos derivados de matéria orgânica lacustrina. De uma maneira geral, ele é considerado um biomarcador específico para condições salinas em ambientes lacustres e marinhos. ^{80,6}

Ainda no fragmentograma (SIM) m/z 123 observamos a região entre 50 a 70 min e em comparação com o SIM m/z 191 concluímos que estes picos correspondem aos derivados hopanos identificados pelo fragmentograma (SIM) m/z 191 (Figura 29) os quais são discutidos a seguir.

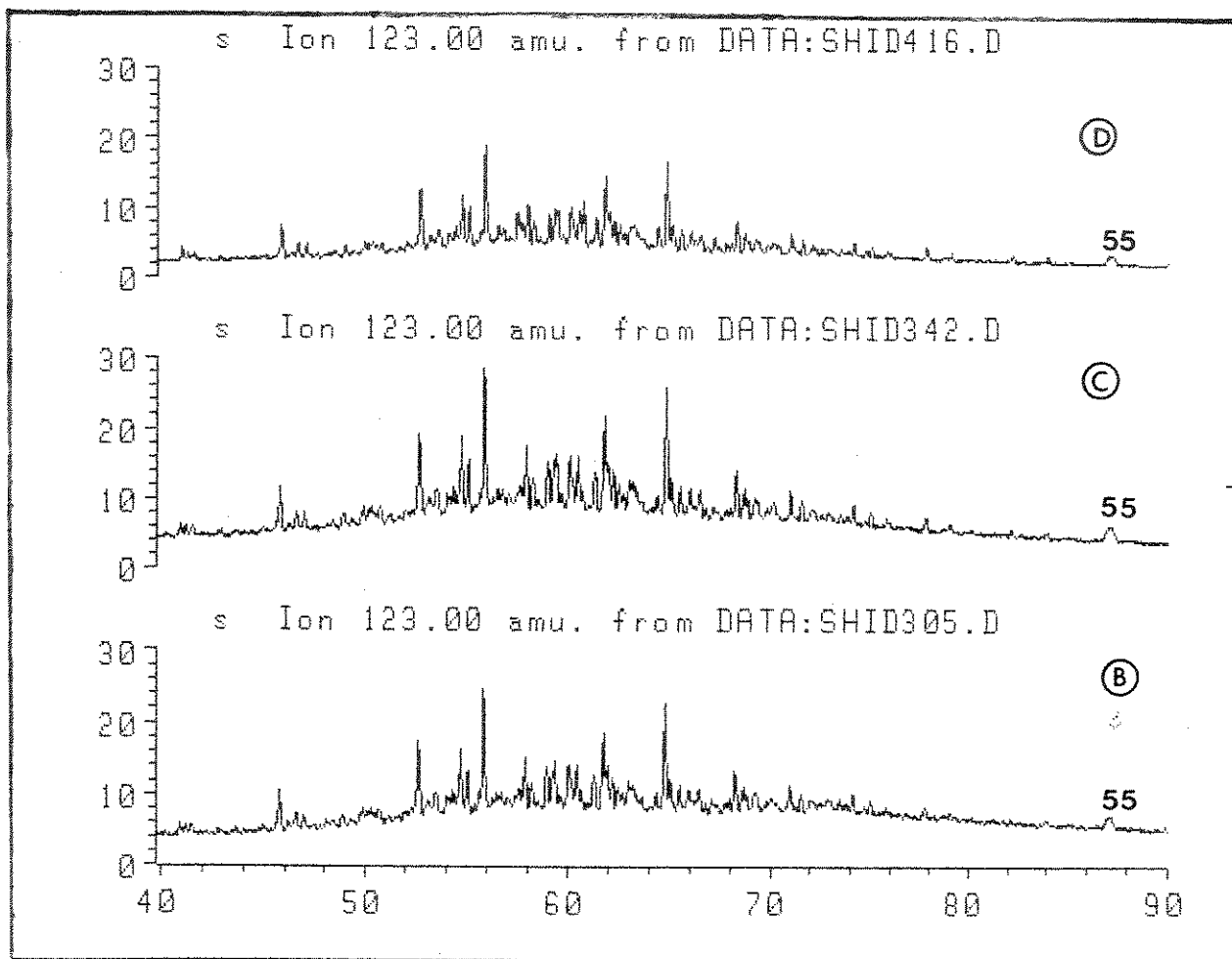


Figura 28: Fragmentograma (SIM) m/z 123 (40 a 90 min), fração HID para os petróleos B, C e D

Terpanos Tricíclicos e Hopanos (ion característico m/z 191) -
fração HID, petróleos B, C e D

O fragmentograma (SIM) m/z 191 das frações HID para os petróleos B, C e D (Figura 29) apresenta uma distribuição similar para os compostos tricíclicos e hopanos. O pico 31 (petróleo D) foi identificado como um composto desmetilado.

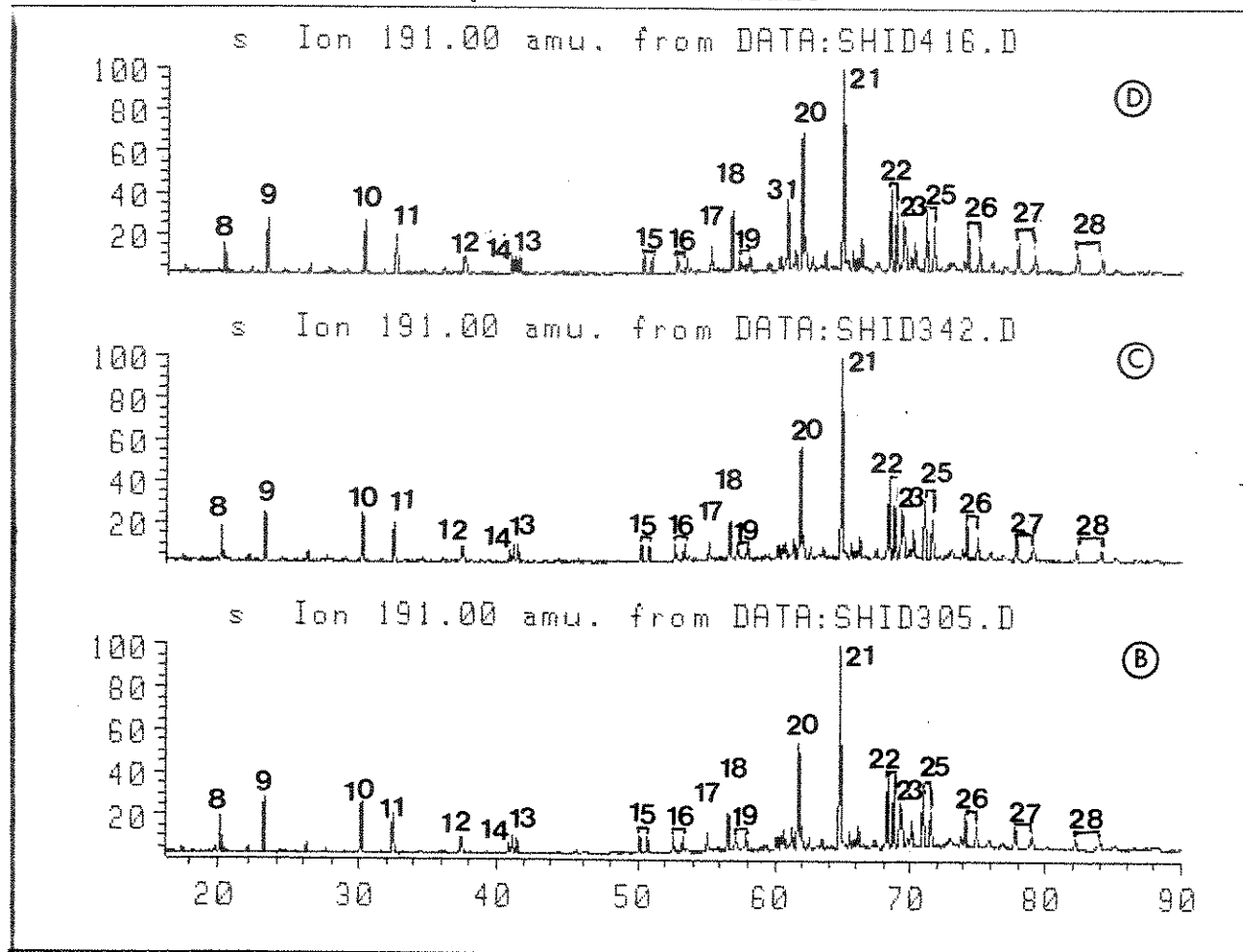
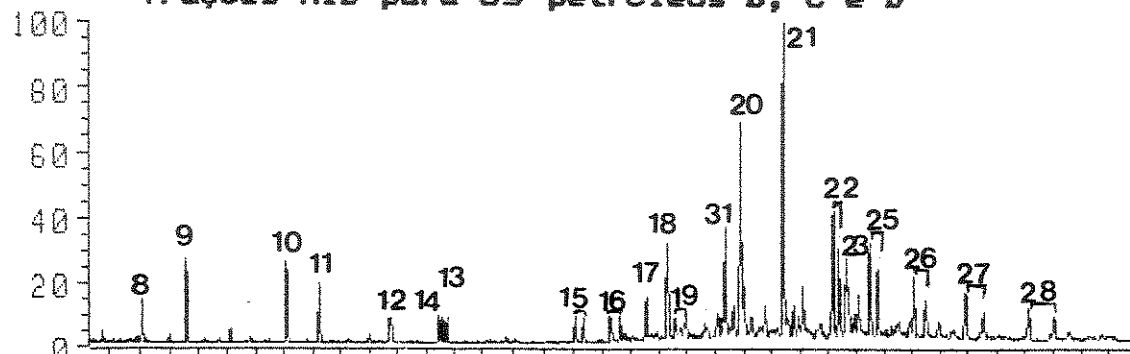


Figura 29: Fragmentograma (SIM) m/z 191, fração HID para os petróleos B, C e D

A identificação dos constituintes do fragmentograma (SIM) m/z 191 (Tabela 4) foi feita por comparação dos tempos de retenção relativos dentro do mesmo fragmentograma e também pela comparação dos espectros de massas destes compostos com os da literatu-

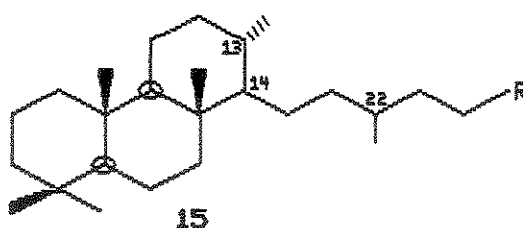
ra. 1, 27, 21, 23 As estruturas dos compostos identificados na tabela 4 encontram-se no Quadro XVI.

Tabela 4: Identificação dos compostos presentes no SIM m/z 191 das frações HID para os petróleos B, C e D

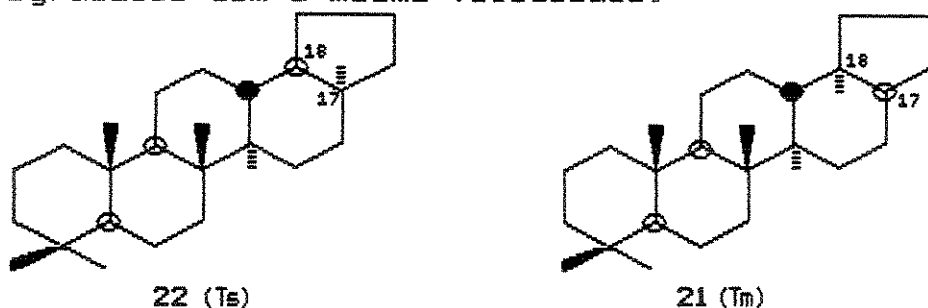


Pico	Nome do composto	Peso Molecular μ
8	terpano tricíclico queilantano C ₂₀	276
9	terpano tricíclico queilantano C ₂₁	290
10	terpano tricíclico queilantano C ₂₃	318
11	terpano tricíclico queilantano C ₂₄	332
12	terpano tricíclico queilantano C ₂₅	346
13	terpano tricíclico queilantano C ₂₆	360
14	tetracíclico C ₂₄	330
15	terpano tricíclico queilantano C ₂₈	388
16	terpano tricíclico queilantano C ₂₉	402
17	Ts-18 α (H) trisnorneohopano C ₂₇	370
18	Tm-17 α (H) trisnorhopano C ₂₇	370
19	terpano tricíclico queilantano C ₃₁	430
31	25-norhopano C ₂₉	412
20	17 α (H), 21 β (H) norhopano C ₂₉	398
21	17 α (H), 21 β (H) hopano C ₃₀	412
22	17 α (H), 21 β (H) homohopano C ₃₁ (R* e S*)	424
23	Gamacerano C ₃₀	412
25	bishomohopano C ₃₂	438
26	trishomohopano C ₃₃	442
27	tetrakishomohopano C ₃₄	456
28	pentakishomohopano C ₃₅	468

Os terpanos tricíclicos queilantanos apresentam a mesma abundância relativa nos três petróleos B, C e D aqui estudados. A série homóloga identificada (Tabela 4) contém compostos variando de C₂₀ a C₃₁ átomos de carbonos com exceção dos compostos C₂₂, C₂₇ e C₃₀. A partir de 25 átomos de carbonos, queilantano de C₂₆ observamos a mistura R* e S* no fragmentograma (SIM) m/z 191 como por exemplo picos 13, 15 e 16, para os tricíclicos do tipo queilantanos (15). Este fato deve-se à presença do carbono assimétrico C₂₂.^{2,9}

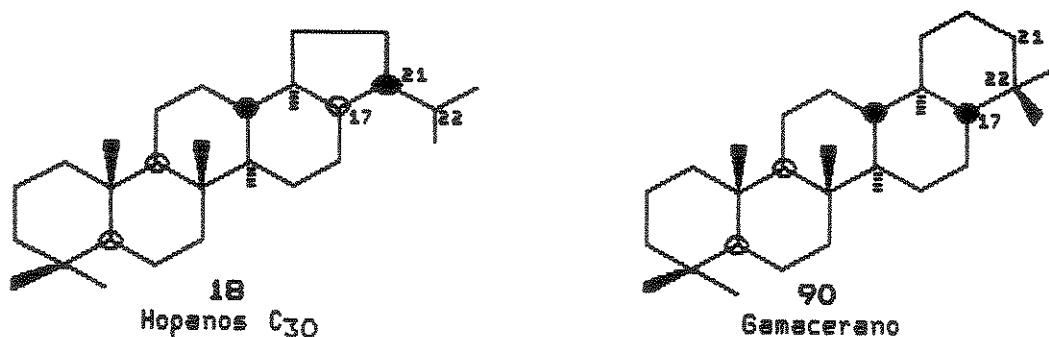


A predominância do Tm (21), pico 18, em relação ao Ts (22), pico 17, é observado para os três óleos (B, C e D) (Figura 29). Nos petróleos B, C e D esta relação é a mesma em torno de 2.0 indicando, assim, que estes compostos são resistentes à biodegradação, ou são biodegradados com a mesma velocidade.^{8,2}



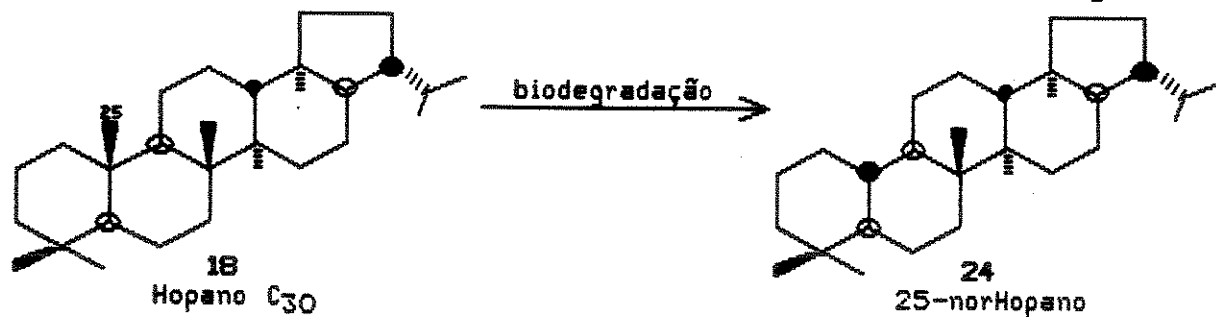
Outros compostos identificados nos três óleos B, C e D, através do fragmentograma (SIM) m/z 191 (Figura 29), foi o Gamacerano 90. Este composto é um terpano pentacíclico não hopanóico que apresenta o mesmo íon molecular e mesmo espectro de massas que o hopano C₃₀ (18), porém com índice de retenção diferente do hopano C₃₀ (18). Sua abundância relativa comparada com 17 α (H), 21 β (H)-hopano

Cso e expressa em percentagem é chamada índice de Gamacerano.⁶ Altas concentrações de Gamacerano são indicativas de ambiente lacustrino hipersalino.^{6,83}



Como o gamacerano está presente em diversos ambientes como: lacustrino de água doce, lacustrino de água salgada, carbonato marinho e hipersalino, seu valor como indicador de ambiente está associado com sua abundância. Nos petróleos B, C e D o índice de Gamacerano encontra-se em torno de 25%, sendo considerado um valor relativamente baixo.

O composto 25-norhopano (24) pico 31 do fragmentograma (SIM) 191 (Figura 29) está presente só no petróleo D com intensidade relativa em torno de 38%. Este composto é formado diretamente pela biodegradação de hopanos regulares, onde ocorre a desmetilação na junção dos anéis A/B.^{25,81} A presença de hopanos desmetilados sugere que o óleo foi severamente biodegradado, uma vez que estes compostos aparecem somente após completa remoção de parafinas e isoprenóides.^{79,25,81} Esta nova classe será analisada a seguir.



Hopanos Desmetilados (ion característico m/z 177)) - fração
HID, petróleos B, C e D

O pico 31 presente no fragmentograma m/z 191 (Figura 30) do petróleo D foi atribuído ao composto 25, norhopano (24), tendo como base o seu espectro de massas, o qual apresenta total identidade com o relatado por Rullkotter.⁸¹

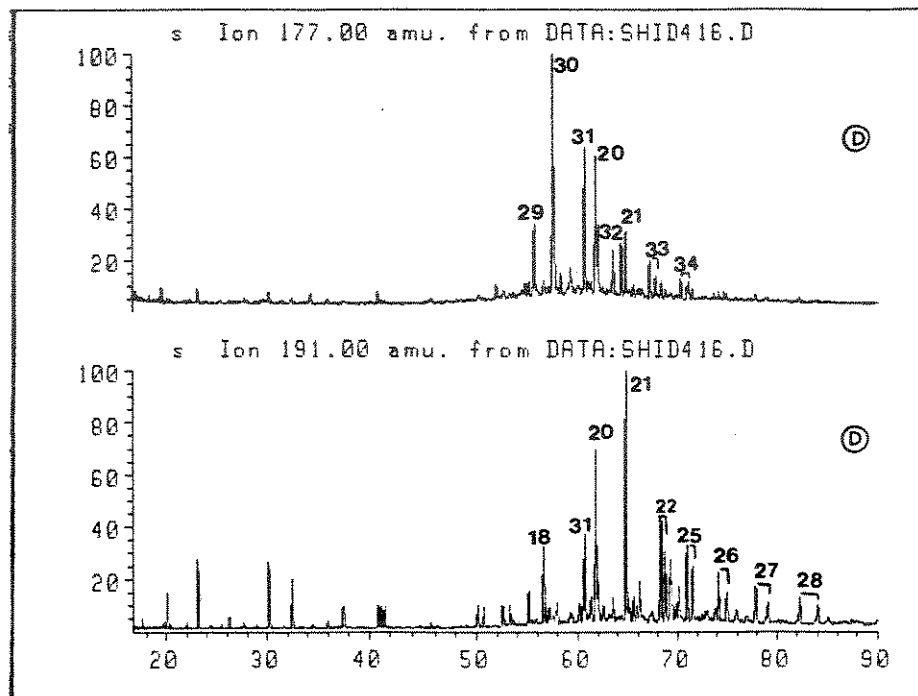
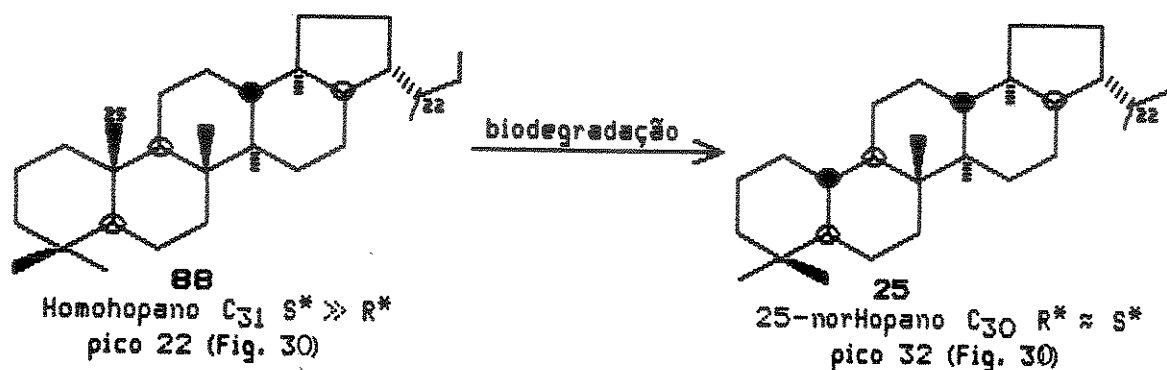


Figura 30: Fragmentograma (SIM) m/z 191 e m/z 177 da fração HID do petróleo D

O fragmentograma (SIM) m/z 177 para os petróleos B e C apresenta a mesma distribuição e mesma quantidade relativa para os compostos 25-norhopanos (24) com C₂₈, C₂₉ e C₃₀ átomos de carbonos. Porém, em relação ao petróleo D a quantidade relativa destes compostos são comparativamente maiores, significando que o petróleo D é mais biodegradado (Figura 31).

A intensidade relativa para os diastereoisómeros 22-S* e 22-R* do composto homohopano (pico 22) C₃₁ (Fig. 30) no fragmentograma (SIM) m/z 191 para o petróleo D encontra-se na razão de 1,2:0,9. Admitindo que o C₃₀ - 25-norhopano desmetilado (25) vem da biodegradação dos hopanos C₃₁, é sugerido na literatura¹⁹ que o C₃₁, com configuração R*, é desmetilado primeiro que o S*. Este fato é então observado para o petróleo D (Figura 31), o qual apresenta a relação de aproximadamente 1:1 para os diastereoisómeros S* e R* do pico 32.



Estes dados reforçam a hipótese de que os petróleos B, C e D estão em níveis diferentes de biodegradação sendo o petróleo D o que encontra-se em um nível mais elevado de biodegradação. Segundo a literatura²⁵, a biodegradação que ocorre nos reservatórios dependem das condições do reservatório e do tipo de microrganismo.

A identificação dos compostos presentes no fragmentograma (SIM) m/z 177 foi feita por comparação com os dados de literatura^{19,55} em relação ao tempo de retenção relativo no fragmentograma, e pela comparação dos espectros de massa (Tabela 5).

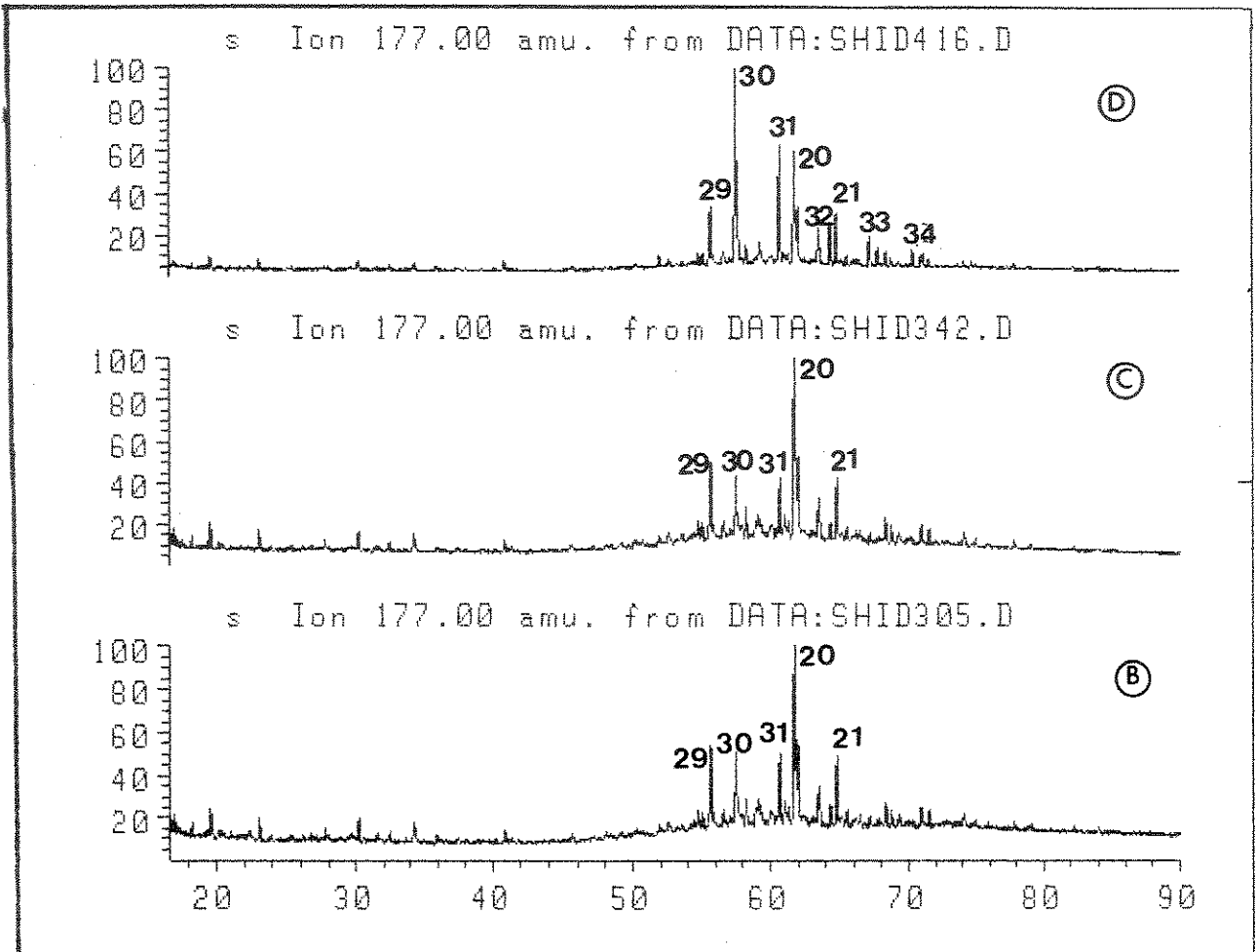
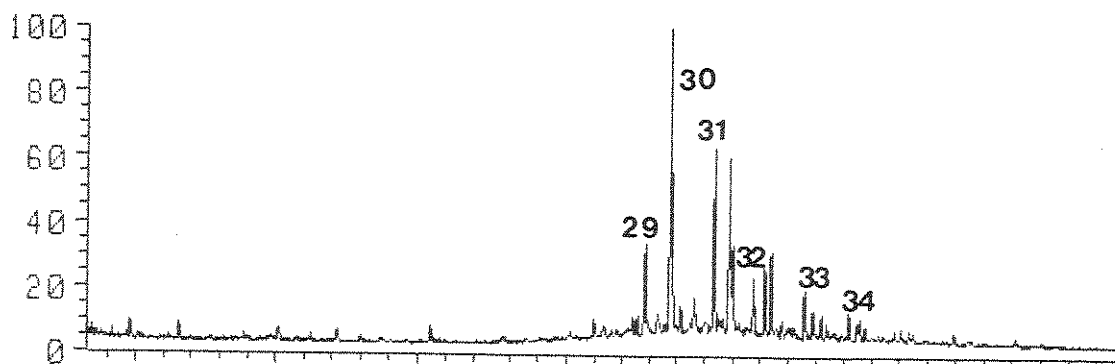
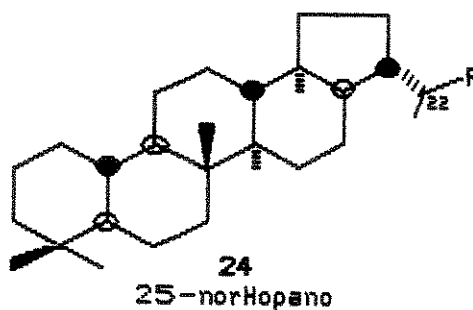


Figura 31: Fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HID, para os petróleos B, C e D

Tabela 5: Identificação dos hopanos desmetilados do tipo 25-norhopanos, fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HID, petró-

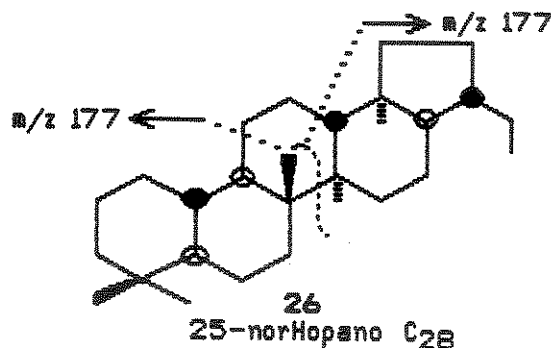


Pico	Nome do Composto
29	17 α (H), 18 α (H), 21 β (H), 25, 28, 29-trisnorhopano C ₂₇
30	17 α (H), 21 β (H), 25, 28-bisnorhopano C ₂₈
31	17 α (H), 21 β (H), 25-norhopano C ₂₉
32	17 α (H), 21 β (H), 25-norhomohopano C ₃₀
33	17 α (H), 21 β (H), 25-norbishomohopano C ₃₁
34	17 α (H), 21 β (H), 25-nortrishomohopano C ₃₂



A partir do composto C₃₀, 17 α (H), 21 β (H) 25-norhomohopano, pico 32, temos um centro assimétrico no carbono C₂₂ com possibilidade de configuração R* e S* (24). Conseqüentemente observa-se no fragmentograma (SIM) m/z 177 (Figura 31) um par de diastereoisômeros para a série dos hopanos desmetilados de C₃₀ à C₃₂.

No fragmentograma (SIM) m/z 177 do petróleo D temos o pico 30 (26) (28 átomos de carbonos) com abundância relativa maior do que o pico 31 (29 átomos de carbonos). Este fato deve-se, em parte, à abundância deste composto na amostra e a possibilidade de termos dois íons m/z 177 nos dois lados da molécula levando a uma abundância relativa alta para o íon m/z 177.²⁶



A presença de tricíclicos do tipo queilantanos desmetilados no carbono C₁₀ já foi registrada por Howell e col. em 1984²⁴. Mais tarde em 1990 Zhusheng e col.²⁶ detectaram tricíclicos desmetilados de C₁₉ à C₂₈ e sugeriram que estes compostos fossem desmetilados a partir dos tricíclicos queilantanos por ação microbiana no reservatório. Nos petróleos B, C e D se estes compostos estão presentes devem estar em quantidades tão pequenas que não foi possível serem detectados nas nossas condições de análises.

Esteranos (íon característico m/z 217) - fração HID, petró-
leos B, C e D

Os fragmentogramas (SIM) m/z 217 (Figura 32) são idênticos em relação a alguns compostos para os petróleos B, C e D. Os constituintes normalmente identificados em petróleos, no fragmentograma m/z 217, pertencem às classes dos esteranos regulares, esteranos rearranjados (diasteranos) e metilesteranos, os quais encontram-se distribuídos na tabela 6 em ordem decrescente de tempo de retenção.^{6,69} Nos petróleos B, C e D foi possível detectar através da comparação dos espectros de massas com a literatura somente os compostos: 4-metil 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) homopregnano C₂₂ (90) (íons característicos m/z 231, 232, 217 e m/z (M⁺) 302, pico 36), o esterano rearranjado, 13 β (H), 17 α) dicolestano C₂₇ (91) (íons característicos m/z 217, 259 e m/z (M⁺) 372, picos 37 e 38) o esterano regular, 5 α , 14 α , 17 α colestano 20R C₂₇ (92) (íons característicos m/z 217 e m/z (M⁺) 372, pico 41) e o 4-metil esterano, 24-etil-4-metil colestano C₃₀ (93) (íons característicos m/z 231 e m/z (M⁺) 414 pico 48). As estruturas para os compostos da tabela 6 encontram-se no quadro XVIII, pág. 225.

A semelhança entre os três fragmentogramas (SIM) m/z 217 para os petróleos B, C e D não permite fazer nenhuma distinção em termos de diferença na biodegradação entre estes petróleos.

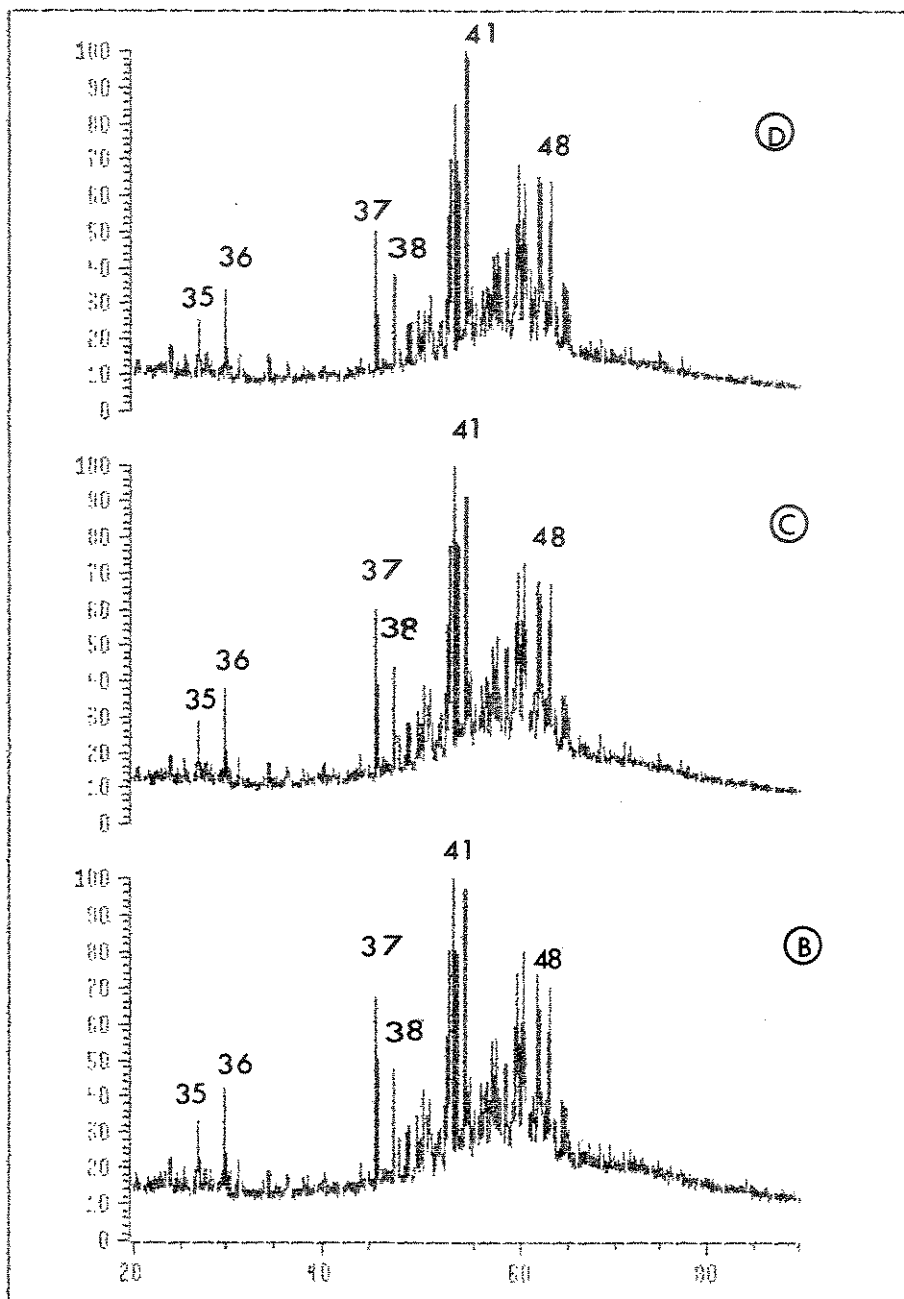
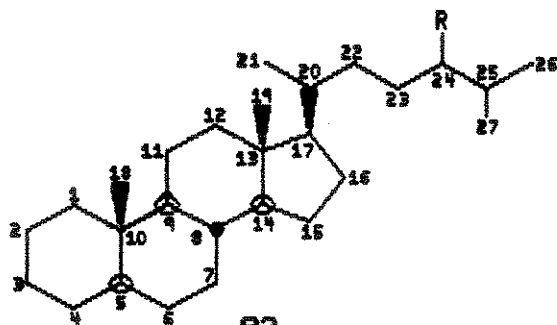


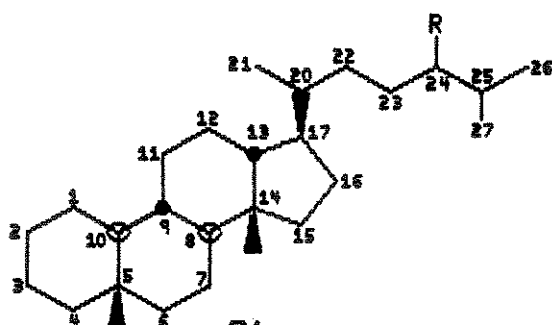
Figura 32: Fragmentograma (SIM) m/z 217, fração HID, petróleos B, C e D

Tabela 6: Identificação dos compostos presentes no fragmentograma (SIM) m/z 217 (Fig. 33), fração HID, petróleos B, C e D

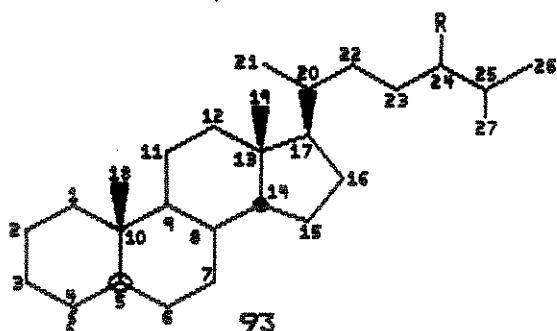
Pico	Nome do Composto
35	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) + 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) pregnano C ₂₁
36	4 α -metil-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) + 4 α -metil-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) homopregnano C ₂₂
37	13 β (H), 17 α (H) - diacolestano (20S) C ₂₇ H ₄₈ (diasterano)
38	13 β (H), 17 α (H) - diacolestano (20R) C ₂₇ H ₄₈ (diasterano)
39	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) - colestano (20S) C ₂₇ H ₄₈
40	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) - colestano (20S) e (20R) C ₂₇ H ₄₈
41	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) - coletano (20R) C ₂₇ H ₄₈
42	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) - metilcolestano 20S C ₂₈ H ₅₀
43	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) - metilcolestano (20S) + 20S C ₂₈ H ₅₀
44	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) - metilcolestano (20R) C ₂₈ H ₅₀
45	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) - etilcolestano (20S) C ₂₉ H ₅₂
46	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) - etilcolestano (20R) + (20S) C ₂₉ H ₅₂
47	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) - etilcolestano (20R) C ₂₉ H ₅₂
48	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) - 24-metil-4-metilcolestano C ₃₀ H ₅₄



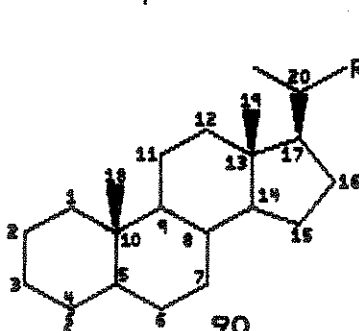
92
Esterano regular (Colestano)
pico 41



91
Esterano rearranjado (diasterano)
picos 37 e 38



93
4-metil-esterano
pico 48



90
Metilpregnano
pico 36

2.2.2.2. Estudo dos Ácidos Carboxílicos (Ésteres - ED) e Hidrocarbonetos Obtidos por Redução dos Ésteres - HIED e HIDEH, petróleos B, C e D

Os ácidos carboxílicos livres foram isolados pelo método de McCarthy⁷⁴; usando sílica gel impregnada com KOH em uma relação amostra:sílica de 1:20 (10g:200). O gradiente de polaridade do solvente éter etílico:ácido fórmico variando de 5 a 20% (Fluxograma 3).

Os ácidos livres foram metilados com diazometano⁵² e fracionados em coluna cromatográfica com os solventes: Hexano, CH₂Cl₂/CHCl₃ e MeOH. Através da análise por IV observamos que a fração eluída com CHCl₂/CHCl₃ (ED) continha absorções características de éster (Figura 33). Os espectros de IV das frações ED dos petróleos B, C e D (Figura 34) apresentam as mesmas absorções para o grupo carbometoxi 1732 cm⁻¹ e 1264 cm⁻¹, os quais correspondem respectivamente aos estiramentos da carbonila (ν ,C=O) e da ligação carbono-oxigênio (ν ,C-O). No petróleo D estas absorções são mais intensas e este petróleo apresenta maior rendimento para a fração ED em comparação com os outros B e C (Tabela 7).

A fração eluída com hexano (EH) só apresenta absorções de hidrocarbonetos e a fração eluída com metanol (EM) apresenta absorção de carbonila de ésteres e de hidroxila possivelmente trata-se de hidroxí-ésteres. Só a fração ED foi analisada por CG e CG/EM.

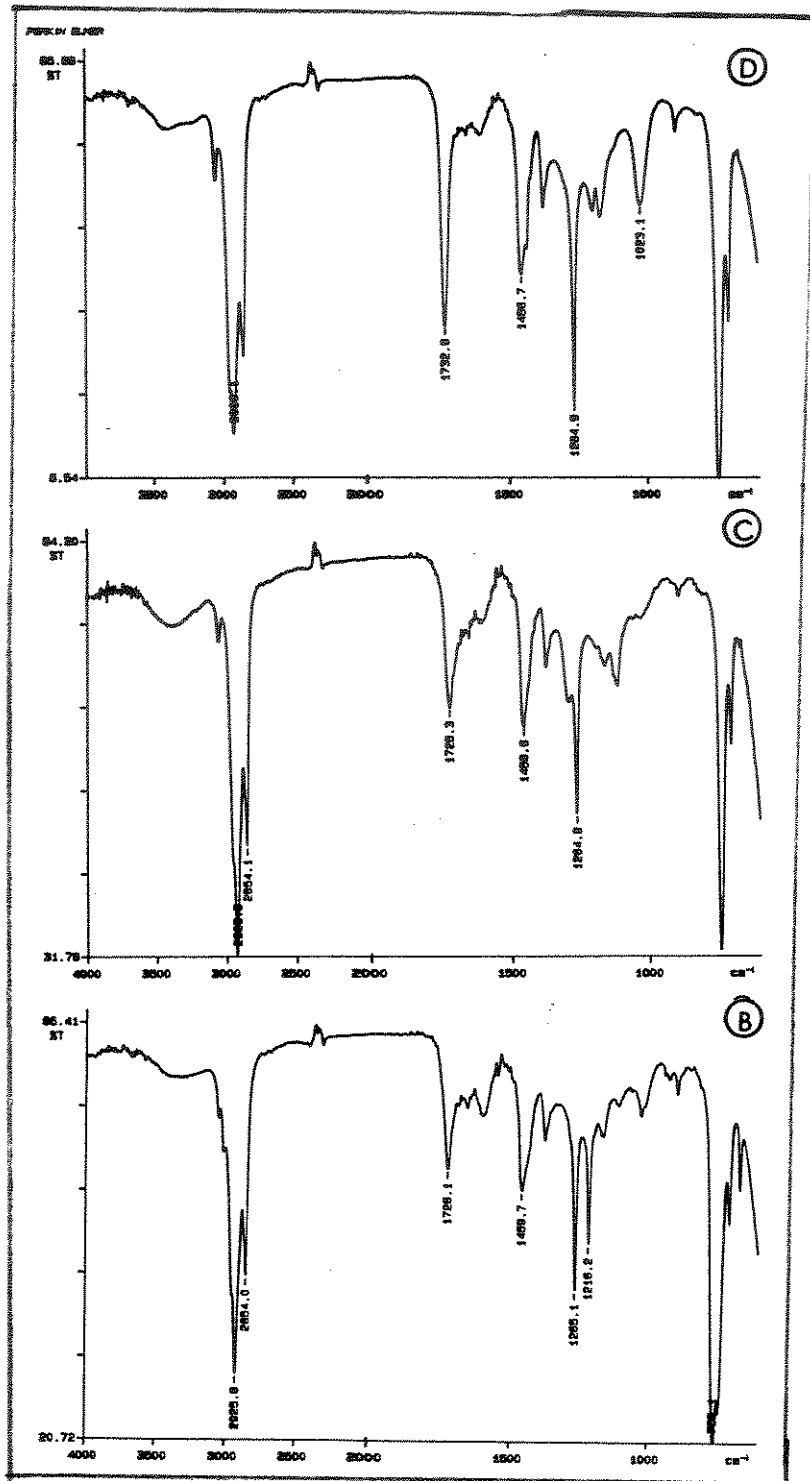


Figura 33: Espectro de IV, fração ésteres (ED), petróleos B, C e D

A absorção intensa em 758 cm^{-1} corresponde ao diclorometano usado para auxiliar na preparação do filme.

Tabela 7: Rendimento dos Ésteres (ED), Álcoois (A) e Hidrocarbonetos HID para os petróleos B, C e D

Petróleo/fração	(%) ED* (Éster)	(%)* A (Álcool)	(%) HID** (Hidrocarboneto)
B	1.0	1.0	56
C	1.5	1.5	58
D	3.0	2.0	39

* rendimento em relação a 10 g petróleo

** rendimento em relação a 100 mg petróleo

Os hidrocarbonetos HIDEH e HIDEH (Fluxograma 4.) foram obtidos a partir dos ésteres correspondentes (ED) através de três etapas; redução dos ésteres a álcoois (LiAlH_4), mesilação dos álcoois ($\text{MeSO}_2\text{Cl}/\text{Et}_3\text{N}$) e redução dos compostos mesilados a hidrocarbonetos (LiAlH_4 - HIDEH) e (LiAlD_4 - HIDEH). Os rendimentos destas etapas encontram-se na tabela 7. Cada etapa foi cromatografada em coluna com sílica gel, obedecendo a relação amostras:sílica de 1:100 e analisadas por IV (Figura 34).

Os hidrocarbonetos HIDEH e HIDEH foram submetidos à cromatografia de coluna usando o mesmo procedimento para os hidrocarbonetos HID (Fluxograma 2). As frações eluídas com hexano foram analisadas por CG/EM.

Poucas informações foram obtidas do cromatograma gasoso (Fig. 35...) para as frações ésteres (ED), de maneira que recorreremos a análise por CG/EM iniciando pelas classes de biomarcadores já exploradas pelo geoquímico orgânico e descritas na fração hidrocarbonetos (HID). Para a identificação dos constituintes ácidos tive-

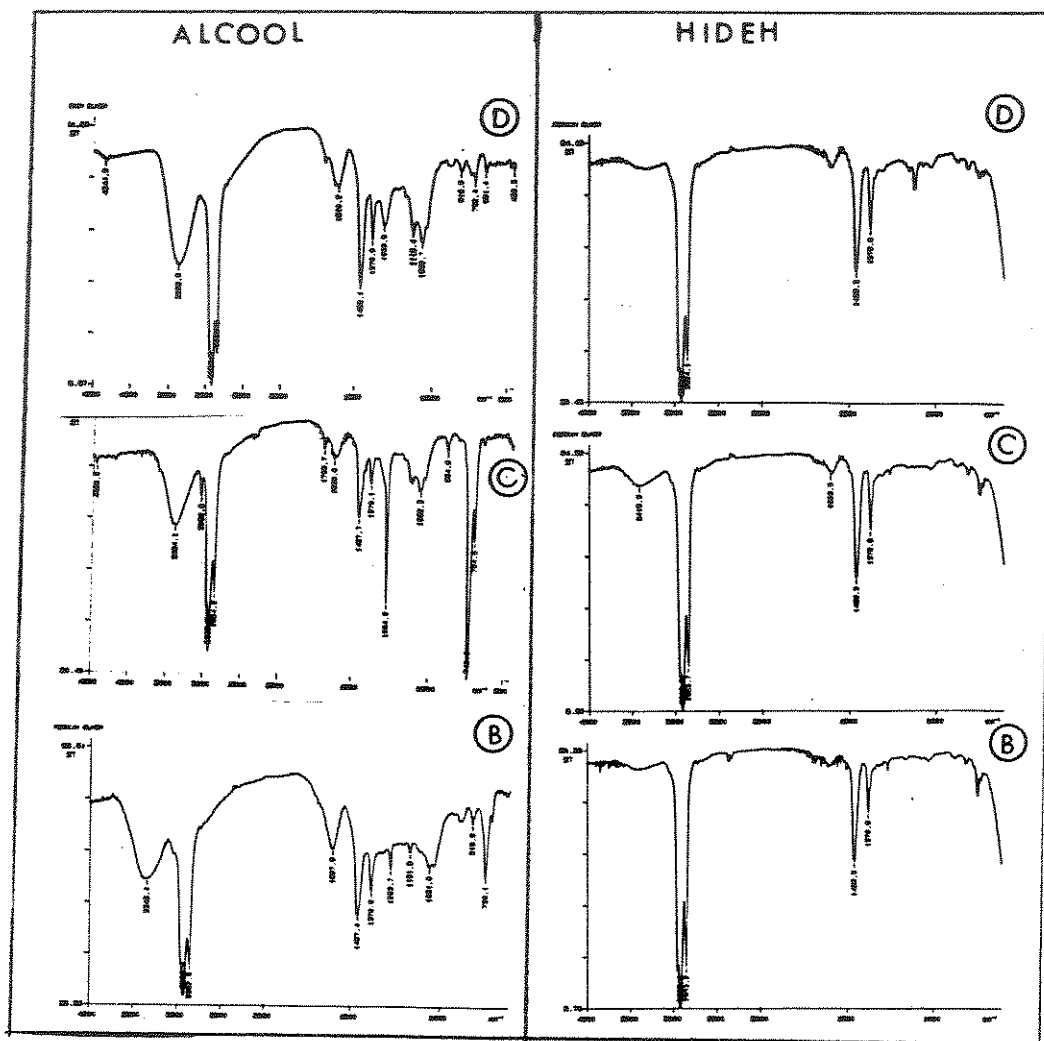


Figura 34: Espectro de IV para o álcool (fração Fs) e hidrocarboretos (HIDEH), petróleos B, C e D

mos como suporte as frações HIDEH e HIED. Apresentaremos os resultados do estudo por CG/EM, petróleos B, C e D, para cada classe de composto analisado fazendo, inicialmente, a análise da fração ésteres (ED) e, em seguida, da fração hidrocarbonetos obtida a partir dos ésteres (HIDEH e HIED).

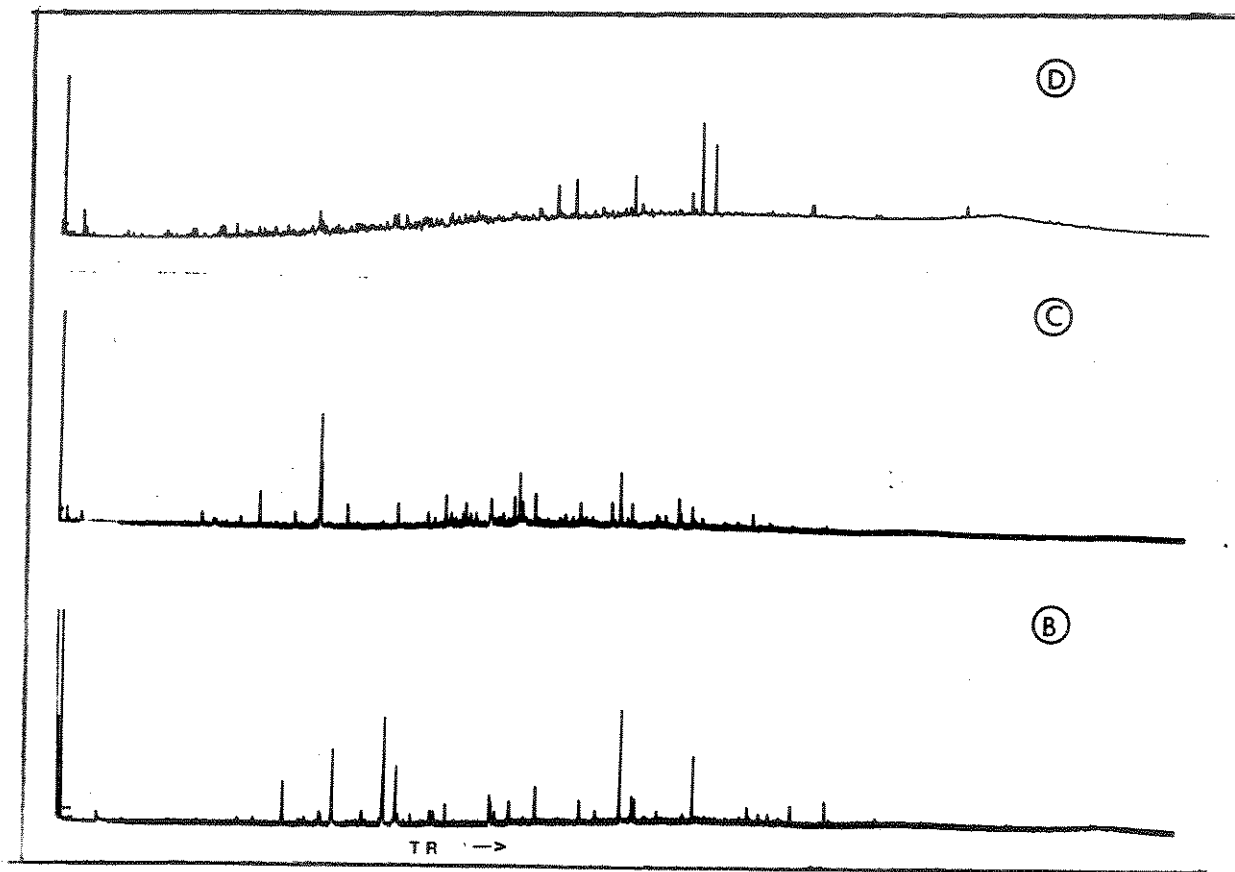
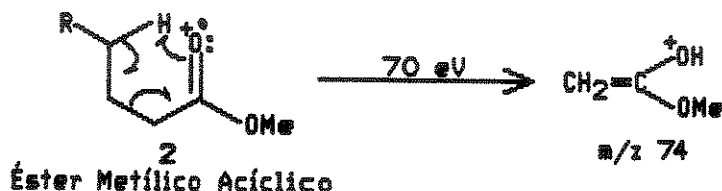


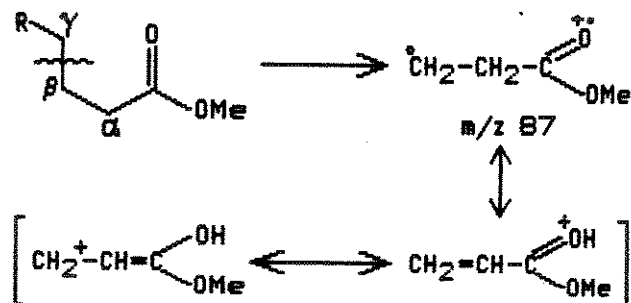
Figura 35: Cromatograma gasoso, fração ésteres (ED) para os petróleos B, C e D

Ésteres Metílicos Acíclicos (ion característico m/z 74) -
fração ésteres (ED), petróleos B, C e D

Os ésteres lineares ou ésteres metílicos acíclicos (2) foram analisados pelo SIM m/z 74 e identificados através dos seus espectros de massas. Nestes compostos é comum o fragmento m/z 74, o qual corresponde a um rearranjo do tipo McLafferty.⁹⁵



Outro fragmento característico de ésteres lineares é o ion m/z 87. Este fragmento corresponde à quebra nas ligações β -Y e a sua abundância relativa alta deve-se à possibilidade de formação de uma espécie estabilizada por ressonância.



Os fragmentogramas (SCAN) m/z 74 das frações ED, petróleos B, C e D apresentam diferentes distribuições para os ésteres metílicos acíclicos (2) (Figura 36).

No petróleo B temos uma série homóloga n-C₉ à n-C₂₅ com os compostos n-C₁₀ e n-C₁₂ sendo os predominantes. O espectro de massas (Fig. 36) apresenta pico base m/z 74 e demais fragmentos compatíveis com a série linear n-ésteres metílicos (2).

No petróleo C temos duas séries homólogas; a primeira C₁₁ à n-C₂₅ tem o mesmo espectro de massas (Figura 36) que os compostos

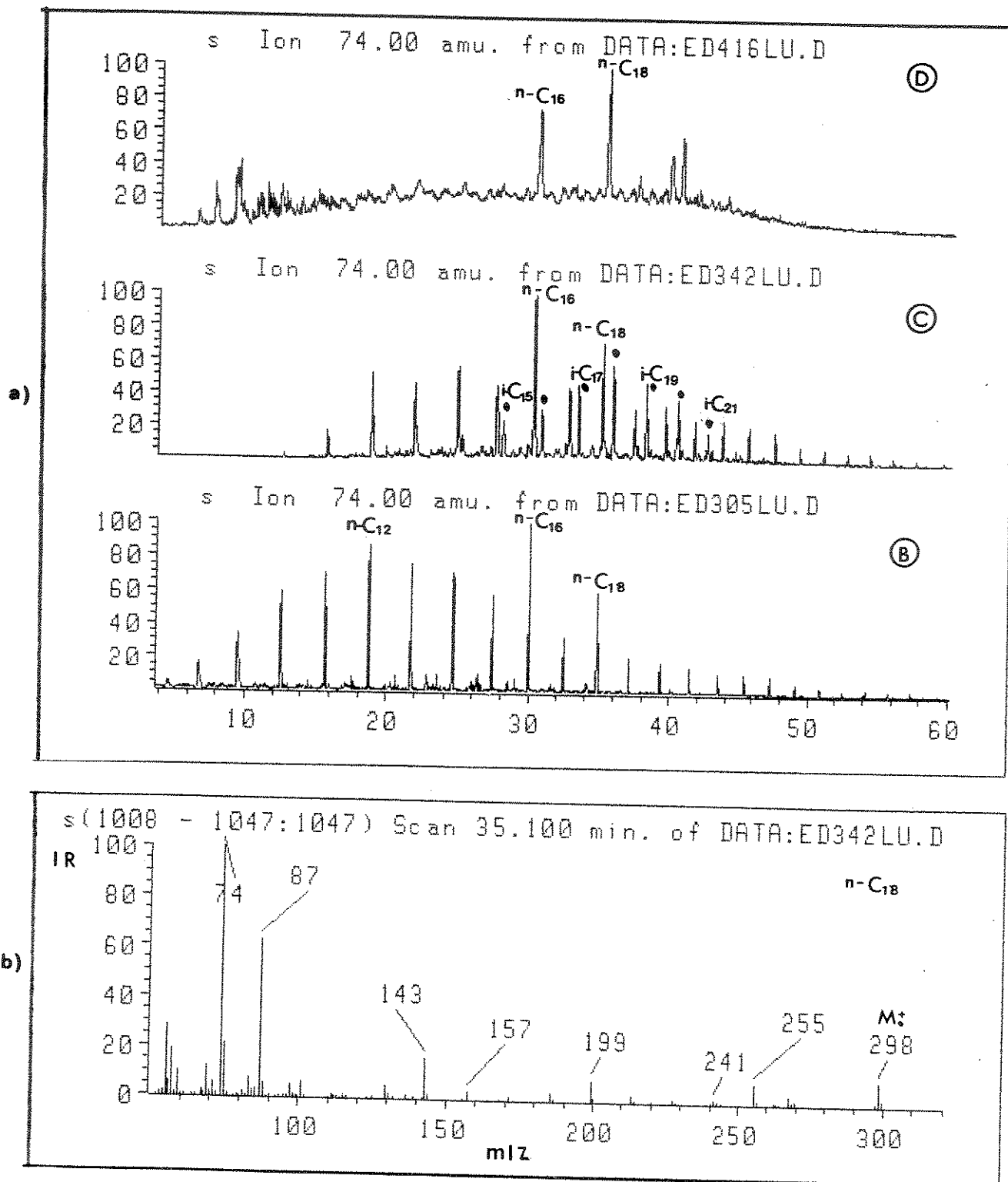


Figura 36: a) Fragmentograma (SCAN) m/z 74, fração ED dos petró-
leos B, C e D; b) Espectro de massas do pico $n\text{-C}_{18}$ pre-
sente no fragmentograma m/z 74 (Fig. 36a)

presentes no petróleo B, nesta série os compostos n-C₁₆ e n-C₁₈ são predominantes. A segunda série homóloga de i-C₁₅ à i-C₂₂ (94) apresenta pico base m/z 74, ausência do fragmento m/z 87 e ion molecular com 2 unidades μ a menos que o composto correspondente saturado da primeira série homóloga (Figura 37).

Sugerimos a presença de uma dupla ligação ou de um anel na cadeia linear para a série homóloga i-C₁₅ à i-C₂₂ insaturada (94). Os espectros de massas registrados por Strausz¹⁶ para ésteres lineares monoinsaturados ou com ciclo propano na cadeia linear não estão compatíveis com os espectros de massas encontrados no petróleo C para a série homóloga i-C₁₅ à i-C₂₂.

Uma vez que estes autores não localizam a posição da dupla ligação na cadeia linear, é possível que a série encontrada no petróleo C tenha a dupla ligação em outra posição, distanciada de no mínimo 3 grupos metilênicos, a partir do grupo carboxílico.⁹⁷ Acreditamos na presença de uma série insaturada com dupla ligação pela intensidade dos picos C_nH_{2n-1} e C_nH_{2n+1} onde os primeiros são mais intensos. Por exemplo, nos fragmentos m/z 136 e m/z 135 (C_nH_{2n-1}) para o composto i-C₁₆ o m/z 135 é bem mais intenso que o m/z 136 (Figura 37).⁸⁵

Se admitirmos uma série insaturada (94) no petróleo C, devemos dizer que é muito pouco provável que estes compostos tenham vindo da matéria orgânica original, uma vez que os ácidos graxos insaturados são transformados nos primeiros estágios de sedimentação.^{2,88} A presença de ácidos graxos insaturados em bactérias tem sido reportado por vários autores.^{86,87} Logo, a série insaturada do petróleo C pode ser originada dos microrganismos que degradaram

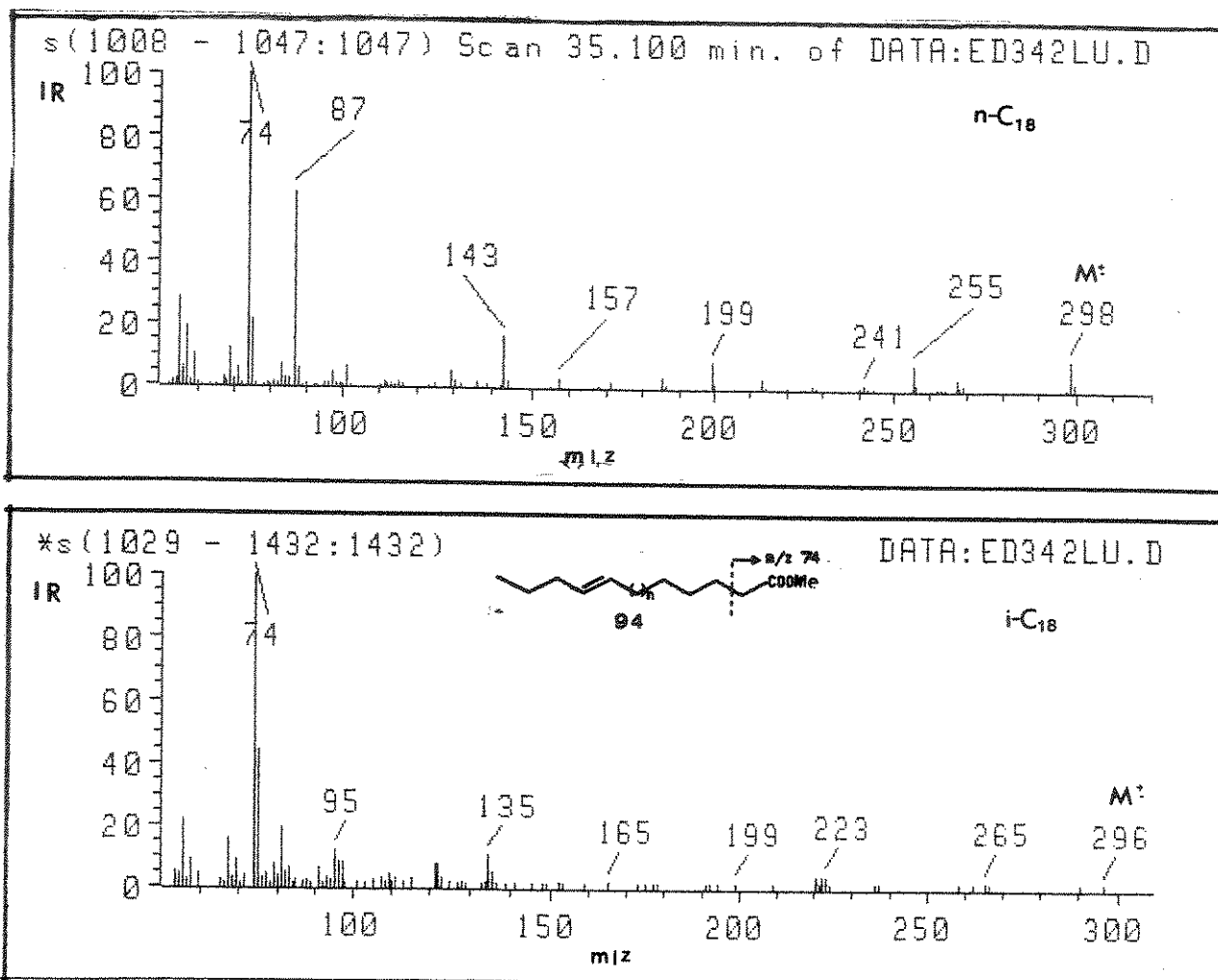


Figura 37: Espectro de massas para os compostos ésteres metílicos n-C₁₈ e i-C₁₈ presentes no fragmentograma (SCAN) m/z 74, petróleo C

o óleo no reservatório. Este dado reforça a informação fornecida pela Petrobrás, que este reservatório teria sido preenchido com óleo novo e novamente biodegradado.

No petróleo D não observamos uma série homóloga, mas a presença dos compostos n-C₁₆ e n-C₁₈ ésteres metílicos lineares (2) com espectros de massas coincidentes com os compostos identificados no petróleo B (Figura 36), ou seja, ésteres metílicos lineares (2).

Vários autores relatam a predominância do n-C₁₆ e n-C₁₈ para os ésteres metílicos lineares presentes em petróleos.⁸⁹ A literatura também cita que os ácidos lineares são removidos mais rapidamente que os hidrocarbonetos correspondentes e que, em um estágio avançado de biodegradação, estes compostos são removidos pela própria bactéria ou "water washing".⁸⁹ Desta maneira, a falta de ácidos lineares no petróleo D é mais um dado em concordância com o fato do petróleo D estar em um estágio mais avançado de biodegradação que os petróleos B e C.

A presença da série homóloga linear, ésteres metílicos n-C₁₁ à n-C₂₅ no petróleo C sugere que estes compostos, ácidos lineares, foram formados no processo de biodegradação do óleo no reservatório. Os ácidos lineares em petróleos não biodegradados estão em quantidade muito pequenas, que muitas vezes não são detectadas.⁸⁹ A presença da série homóloga de ésteres metílicos lineares n-C₉ à n-C₂₅, no petróleo B pode ser interpretada como contaminação no óleo ou formação durante o processo de biodegradação do petróleo no reservatório.

Os espectros de massas representativos de n-alcanos n-C₁₆ e n-alcanos deuterados n-C₁₈ obtidos pela redução dos ésteres (Flu-xograma 4) estão apresentados na figura 3B. A incorporação de deutério foi observada para toda a série, confirmando a presença de ácidos carboxílicos lineares livres (2) nos petróleos B e C.

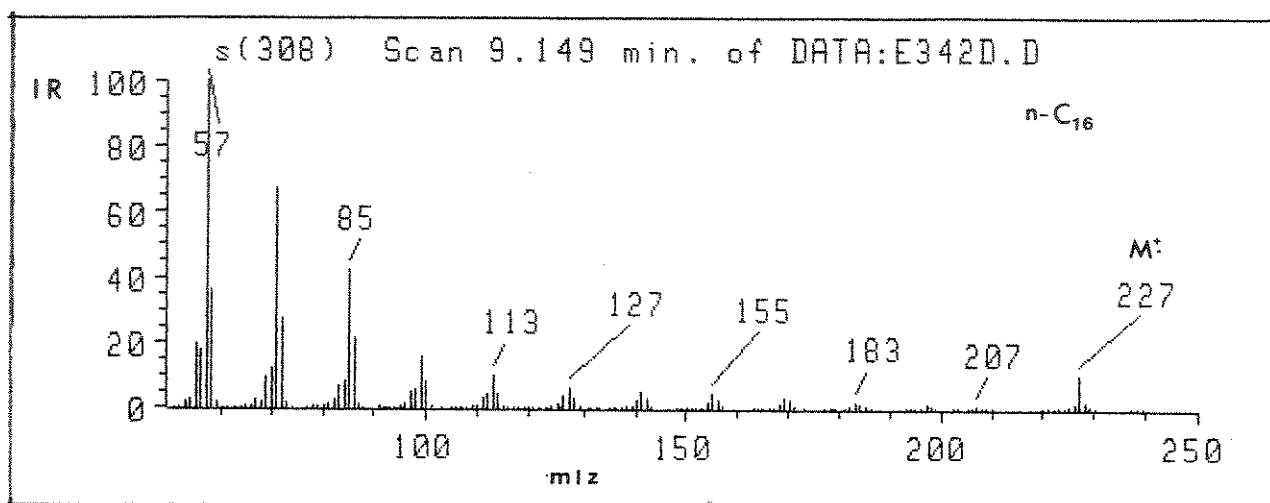
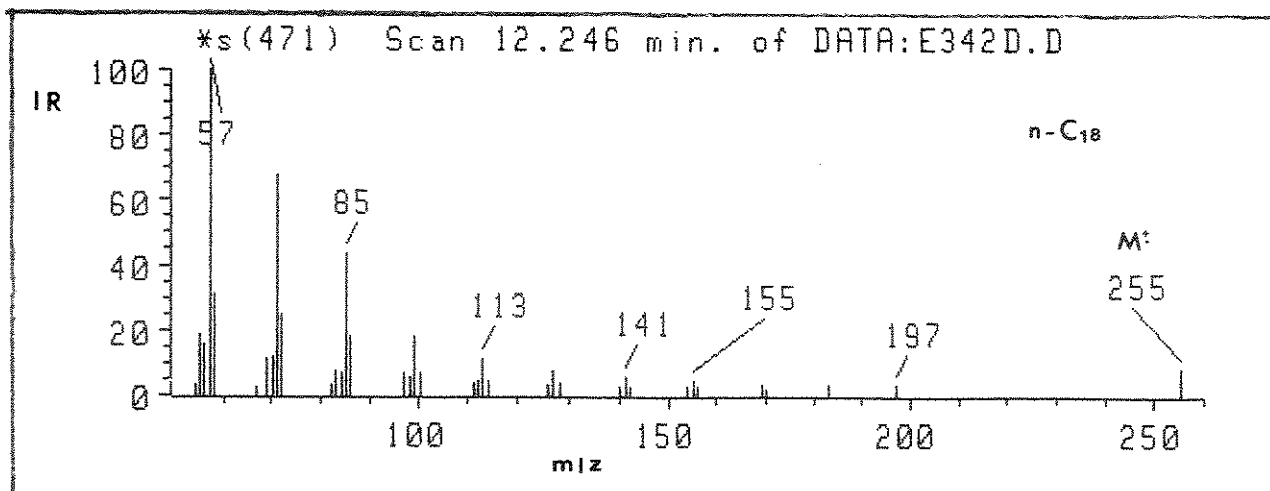


Figura 38: Espectro de massas para o n-alcano n-C₁₆ e n-C₁₈ deuterado, petróleos B e C

Terpanos Bicíclicos (Ion característico m/z 123) - fração ésteres (ED), petróleos B, C e D

Os fragmentogramas (SCAN) m/z 123 obtidos das frações ED, petróleos B, C e D são completamente diferentes (Figura 39) e não foi possível detectar na fração ésteres as classes que normalmente são citadas como biomarcadores com pico base m/z 123. A série homóloga visível no fragmentograma (SCAN) m/z 123 do petróleo B será discutido na pág.183. Por esta razão, passamos à análise dos terpanos bicíclicos nas frações HIDEH e HIED.

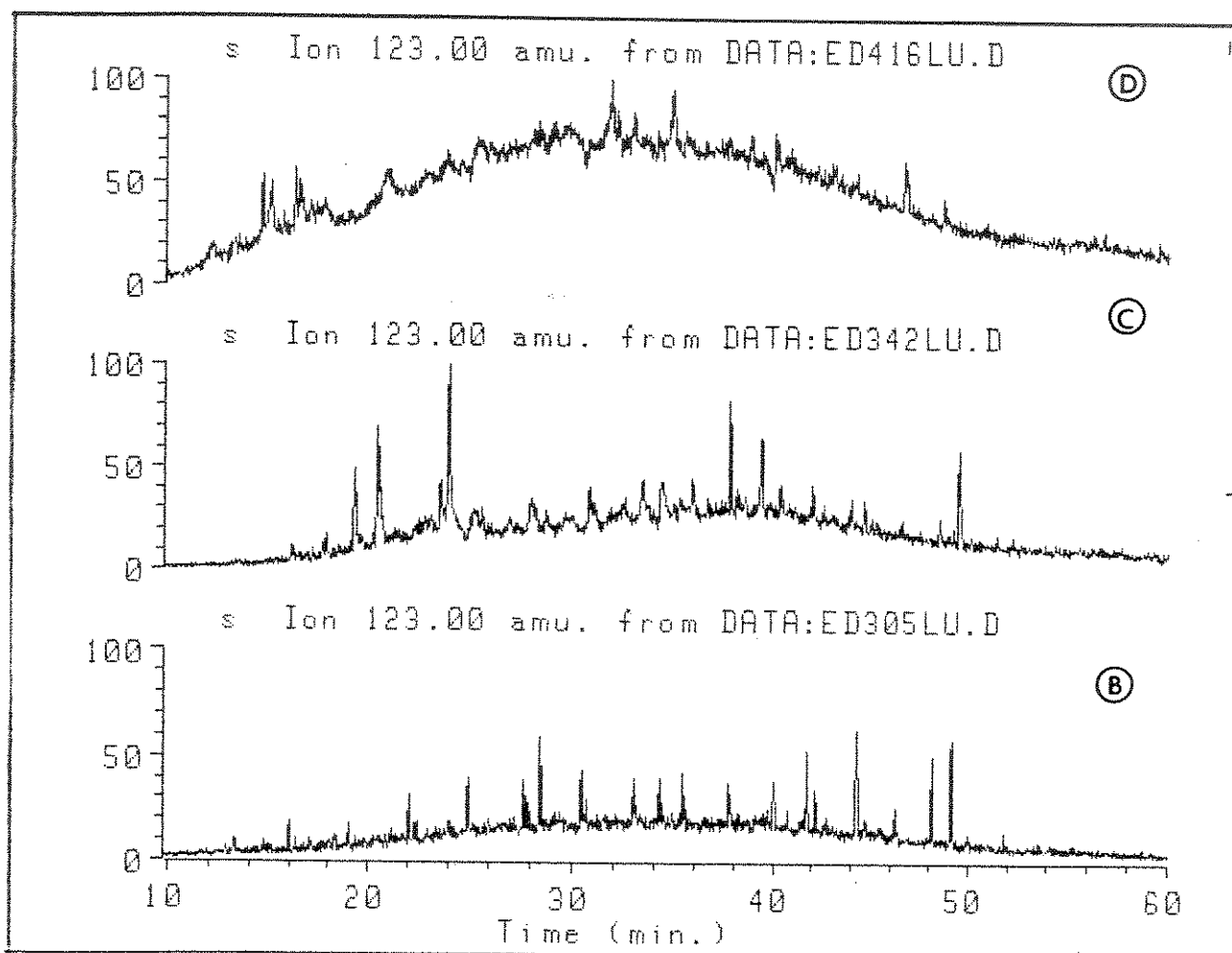
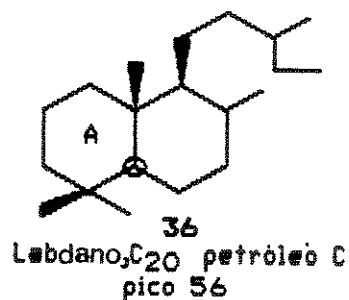
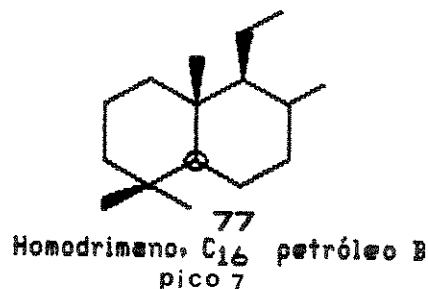


Figura 39: Fragmentograma (SCAN) m/z 123, fração ED, petróleos B, C e D

Terpanos Bicíclicos (ion característico m/z 123), frações
HIDEH e HIED, petróleos B, C e D

Os fragmentogramas (SIM e SCAN) m/z 123 para os petróleos B, C e D (Fig. 40) mostra que no petróleo B somente através da técnica SIM foi possível detectar o composto do tipo homodrimano C₁₆ (77). Porém não conseguimos detectar na fração deuterada se este composto tinha incorporado átomos de deutério. A sua identificação foi feita só pelos fragmentos m/z 123 (pico base) e íon molecular m/z 222. Esta dificuldade de detecção é um reflexo da quantidade reduzida deste composto no petróleo B como ácido carboxílico livre. Na fração dos hidrocarbonetos HID para o petróleo B (Fig. 25) este composto (77) foi facilmente detectado como também o seu espectro de massas (Figura 23).

Em relação ao petróleo C, fração HIDEH, identificamos um composto (pico 56) (Fig. 40) com o mesmo tempo de retenção e espectro de massas que o labdano C₂₀ sintetizado por nós, estrutura 36 - Cap. I (Fig. 41). Na fração deuterada (HIED) este composto apresenta íon molecular m/z 279 e pico base m/z 123, donde conclui-se que o deutério não se encontra no fragmento m/z 123 do anel A, e que este composto está presente no petróleo na forma de ácidos carboxílicos livres (Figura 41).



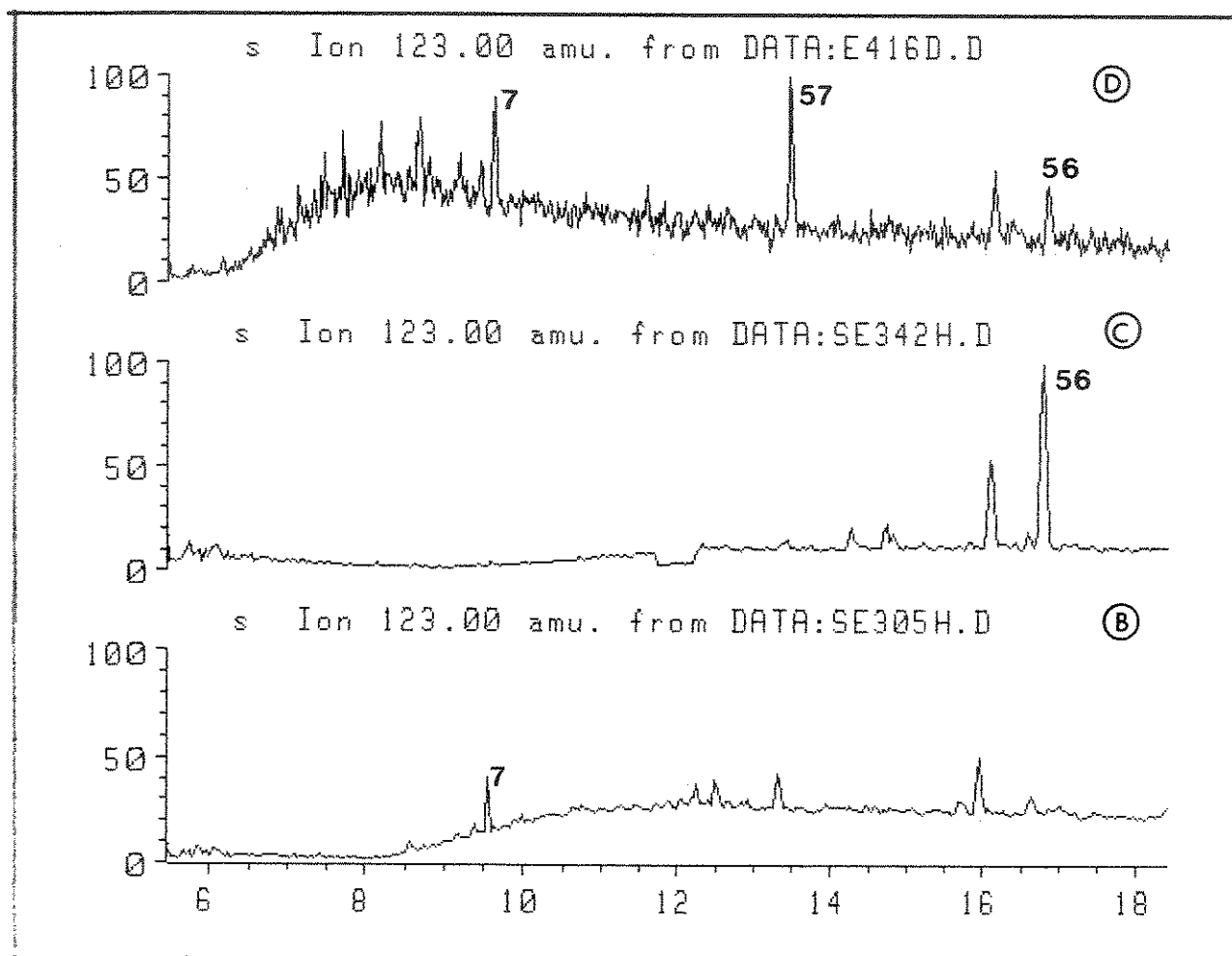


Figura 40: Fragmentograma (SIM) m/z 123, fração HIDEH, petróleos B, C e D,

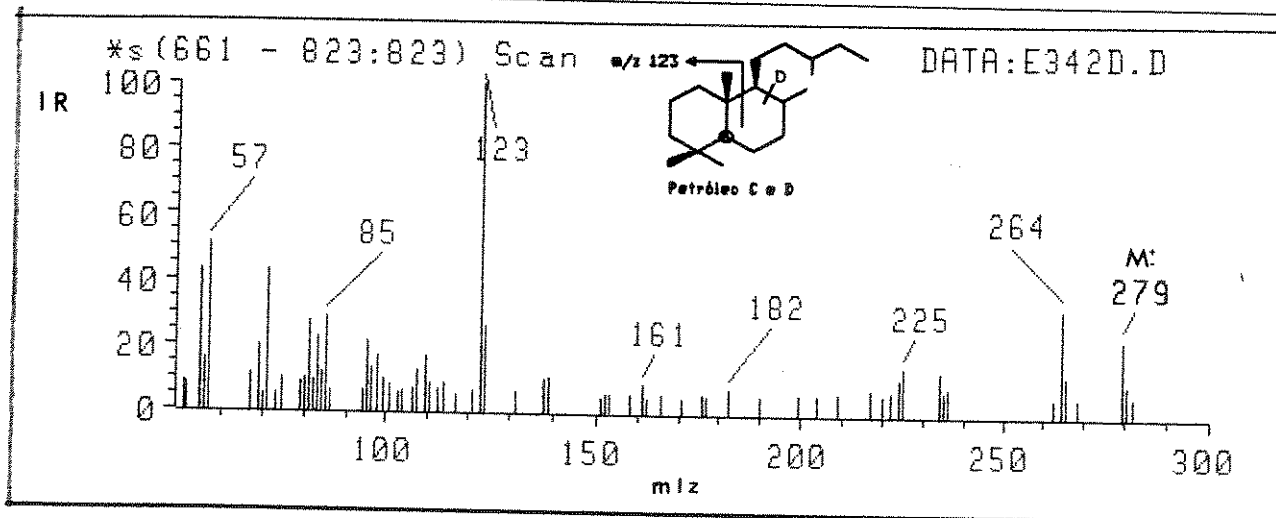
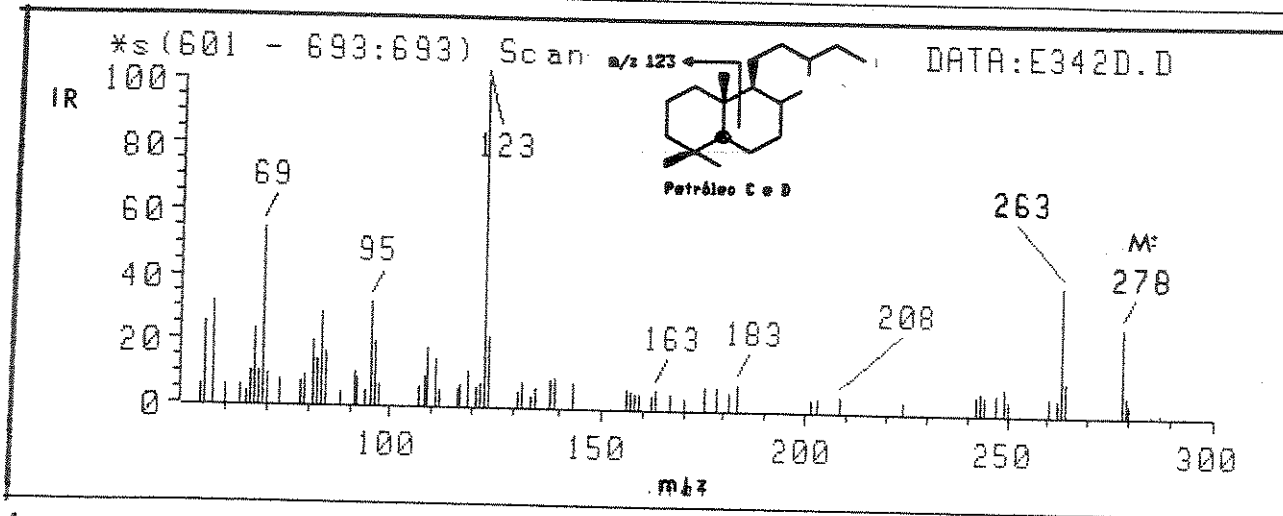
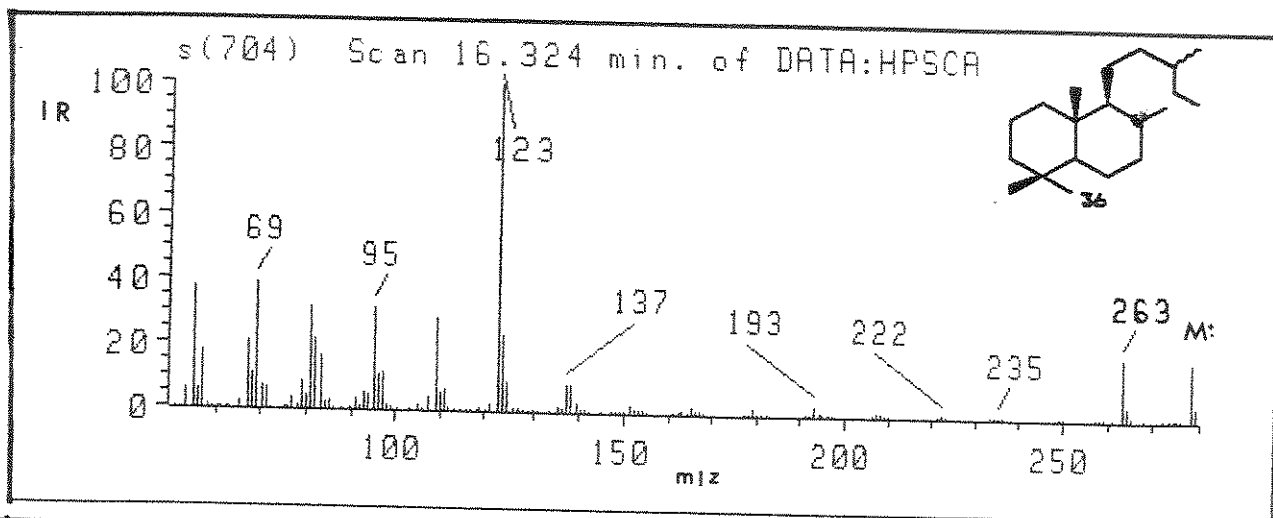
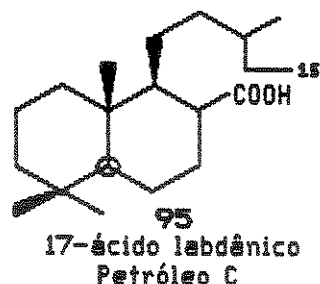
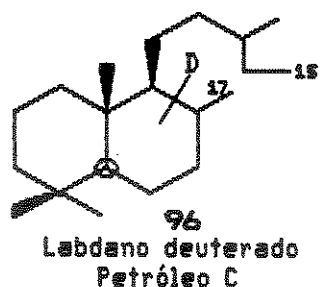
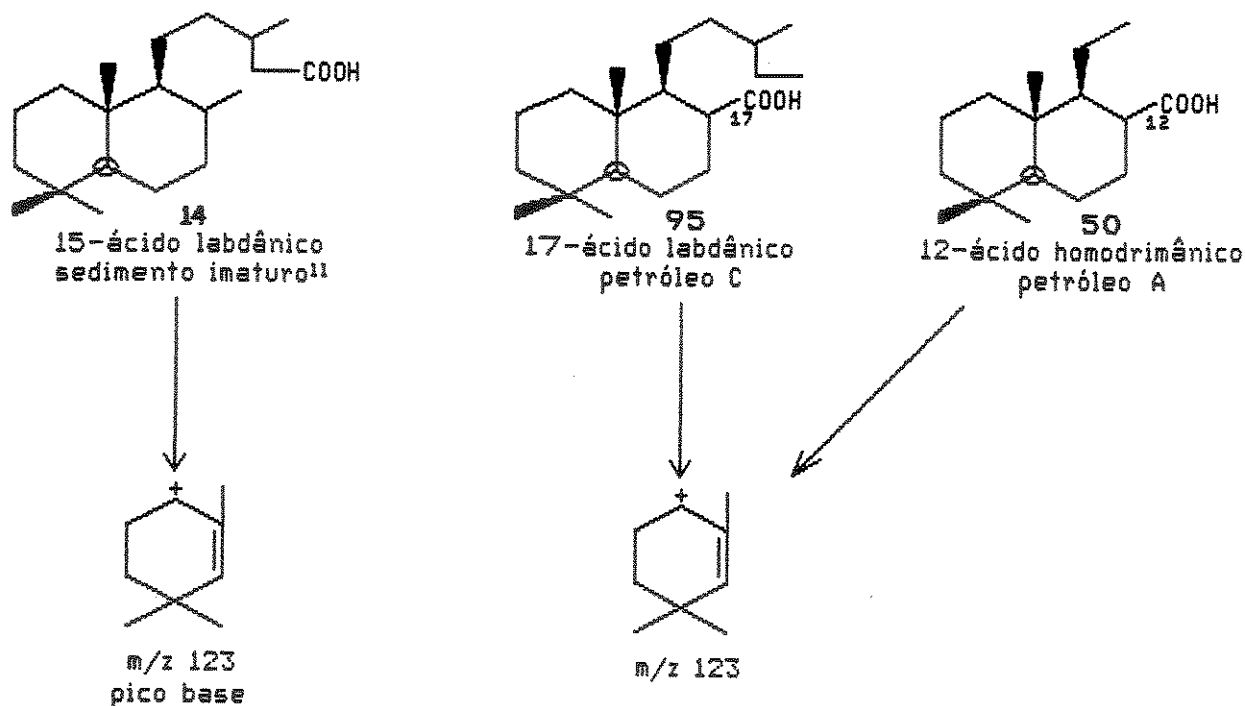


Figura 41: Espectro de massas para os compostos: labdano Czo (sintetizado 36), labdano Czo (fração HIDEH) e labdano deuterado (fração HIDEH), petróleo C

Observa-se no espectro de massas, do labdano C₂₀-deuterado (96) (M⁺ 279) (Fig. 41), perda de metila (M-CH₃) levando ao fragmento m/z 264, o qual contém o átomo de deutério. Foi extremamente difícil localizar o átomo de deutério na molécula, uma vez que temos os mesmos fragmentos de massas para o composto deuterado ou não deuterado (Figura 41). Temos assim um ácido carboxílico livre no petróleo C, com o grupo carboxílico nos carbonos C₁₇ ou C₁₅ (96).



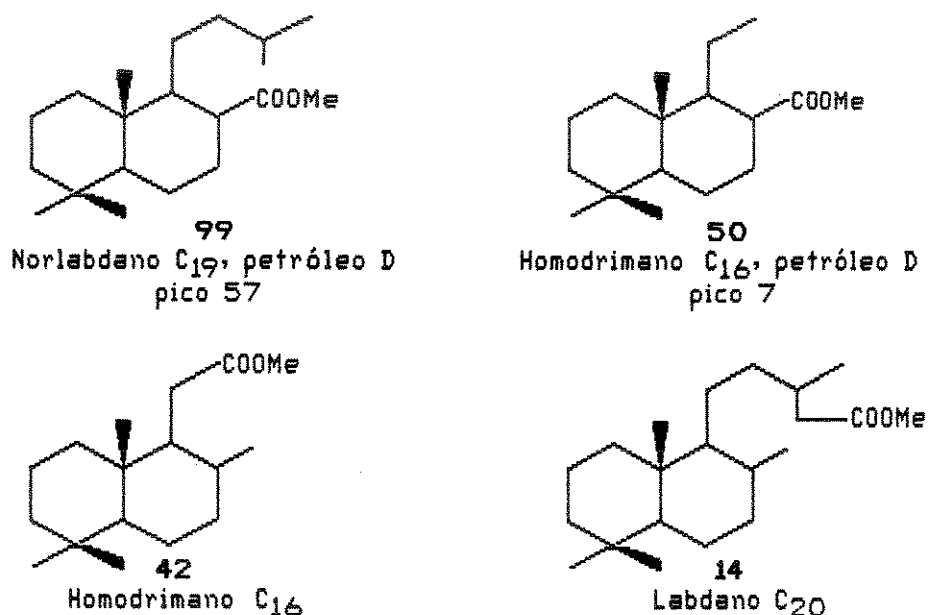
Como não detectamos na fração ésteres um composto com espectro de massas coincidente com o labdano C₂₀ (14) citado por Li¹⁷ novamente estamos propondo o grupo carboxílico no carbono C₁₇ (95). Este ácido é novo como biomarcador e pertence à classe do ester. 50 já sugerido por nós no petróleo A. Padrões sintéticos devem ser preparados para confirmar estas propostas.



No petróleo D, observamos vários compostos no fragmentograma m/z 123, fração HIDEED (Fig. 42). Detectamos os compostos bicíclicos C₁₆ (98) e o bicíclico C₁₉ (97) sugerido como um composto do tipo norlabdano, com incorporação de 90% do átomo de deutério. Já o composto bicíclico C₂₀ (95) incorporou um átomo de deutério somente em torno de 50%. Outros compostos do tipo drimanos rearranjados (m/z 193) (82 ou 83) e nordrimano (m/z 179) (85 ou 86) são observados também para estes petróleos, com incorporação do átomo de deutério.

O espectro de massas do composto norlabdano C₁₉ (97) (Fig. 42) apresenta perda de metila dando m/z 250 e pico base m/z 123.

No composto homodrimano deuterado, C_{16} (98), o fragmento m/z 208 corresponde à perda de metila, deixando o fragmento correspondente com o deutério. A falta de compostos com pico base m/z 123 na fração ésteres, os quais apresentam o grupo carbometoxi na cadeia lateral, como por exemplo o éster metílico C_{16} (42) e o éster metílico C_{20}^{17} (14), associada à presença do fragmento m/z 123 e não m/z 124 que indicaria o grupo carbometoxi no anel A, novamente sugerimos que temos o grupo carbometoxi no carbono C_8 (estruturas 99 e 50) para os ácidos bicíclicos correspondentes, identificados como compostos deuterados picos 7 e 57 do fragmentograma m/z 123 (Fig.42).



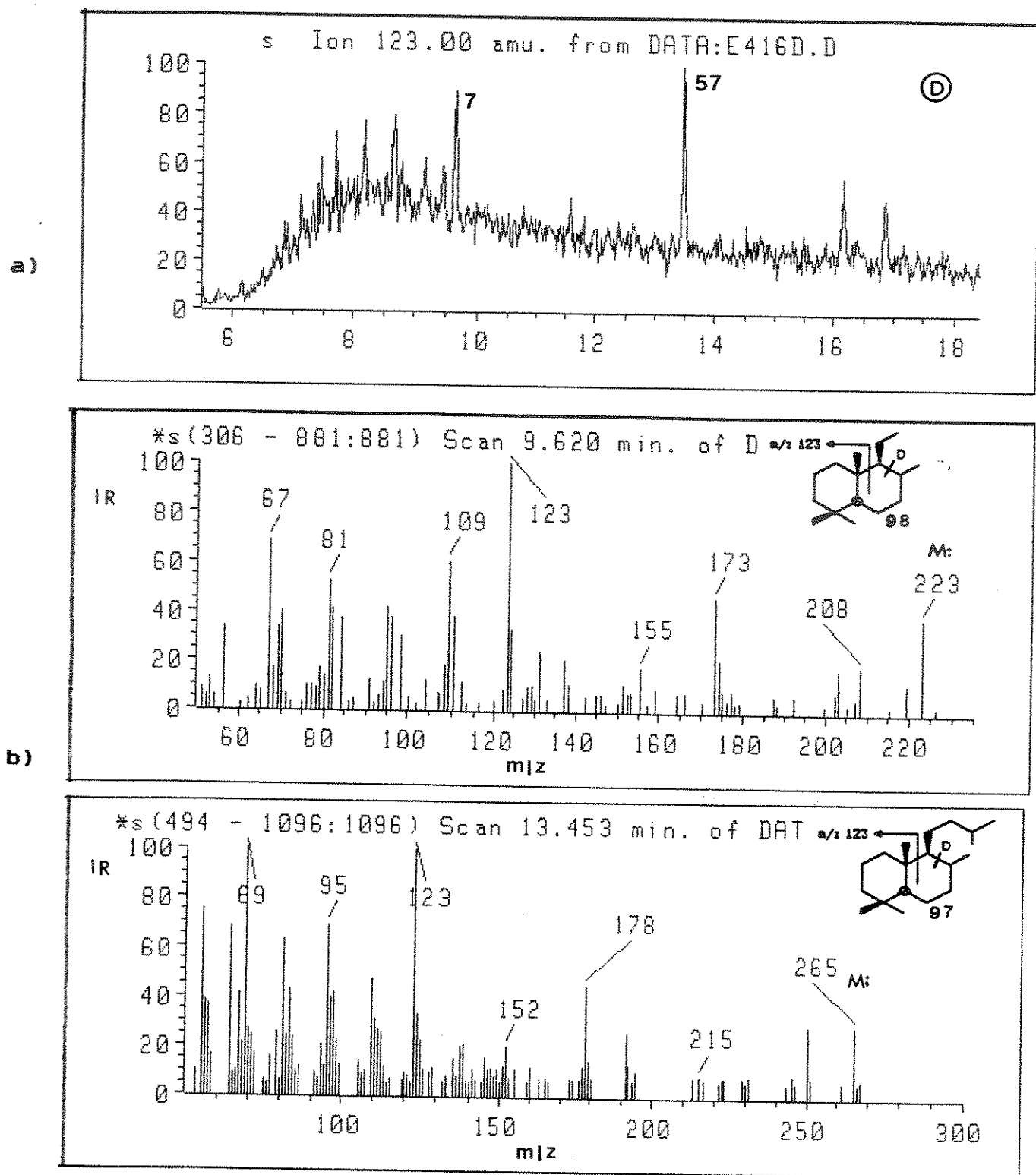


Figura 42: a) Fragmentograma (SCAN) m/z 123, fração HIVED, petróleo D; b) Espectro de massas para os compostos deutera- dos C_{16} (98) e C_{16} (97), fração HIVED, petróleo D

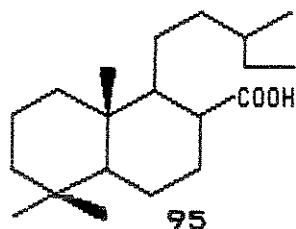
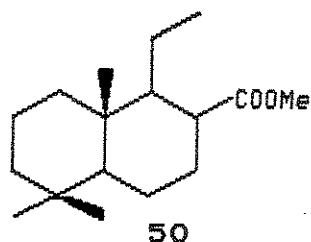
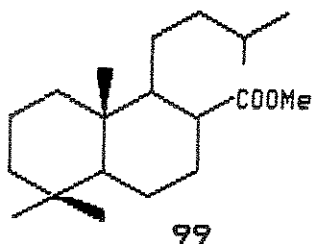
A presença de compostos bicíclicos do tipo drimânico (84), homodrimânico (77), labdanos (36) e derivados é registrada por vários autores em petróleos biodegradados ou não, de diferentes regiões. As sugestões da origem destes compostos são bastante variados. Os membros da série com C₁₅ e C₁₆ átomos de carbonos do tipo drimano (84) e homodrimano (77) foram sugeridos por Alexander e col.¹³ como derivados da degradação de hopanos por microrganismos durante a diagênese. Os compostos com C₁₆ a C₂₄ átomos de carbonos com ion característico m/z 123 foram sugeridos por Dimmler e col.¹⁵ como prováveis produtos da degradação de terpanos tricíclicos por microrganismos. Zhusheng e col.²⁶ sugerem que a presença de drimanos e derivados labdanos em vários óleos biodegradados indica que a sua resistência à biodegradação é mais provável que sua formação por biodegradação.

O petróleo D, aqui estudado, é o petróleo mais biodegradado, conclusão esta fornecida por vários parâmetros, entre eles podemos citar ausência de n-alcenos no cromatograma da fração hidrocarbonetos (HID) (Fig. 24) e presença de compostos desmetilados m/z 177 como o 25 norhopano (pico 31) (Fig. 31). A presença neste petróleo dos compostos bicíclicos homodrimanos (77) e drimano (84) na fração hidrocarbonetos (HID) (Fig. 25) e dos compostos C₁₆ (98), C₁₉ (97) e C₂₀ (96) na fração hidrocarbonetos deuterados obtidos dos ésteres (Fig. 42) reforça a hipótese de Zhusheng²⁶, ou seja, estes compostos são resistentes à biodegradação mas ao mesmo tempo não podemos descartar a possibilidade destes bicíclicos serem formados durante o processo de biodegradação, principalmente os compostos

com grupo carboxílico no carbono C₈, como os compostos C₁₆ (50), C₁₉ (99) e C₂₀ (95). Em contrapartida, a presença do ácido carboxílico C₁₆ (50) no petróleo A o qual é um petróleo rico em hidrocarbonetos, petróleo economicamente explorado, não reforça a hipótese de que os compostos com grupo carboxílico no carbono C₈ sejam produtos de biodegradação.

A presença do ácido carboxílico C₂₀ (95) no petróleo C, o qual é um petróleo em estágio de biodegradação intermediário, pode sugerir que os ácidos bicíclicos C₁₆ (50) e C₁₉ (99) presentes no petróleo D vieram da biodegradação do bicíclico C₂₀ (95). O ácido bicíclico C₂₀ (95) encontra-se no petróleo D, porém em percentagem muito pequena se comparado aos ácidos correspondentes aos ésteres 99 e 50.

Acreditamos que muitos estudos devem ser feitos em relação aos terpanos bicíclicos ácidos com íon característico m/z 123 para que possamos compreender melhor a origem e estrutura destes compostos.

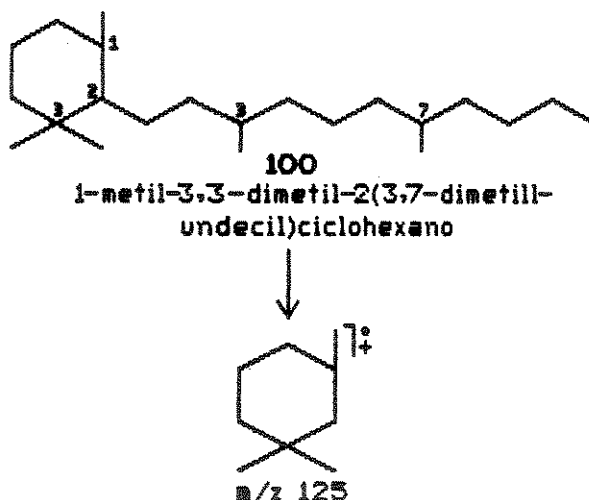


Terpanos Monocíclicos Tetrassubstituídos (Ions característicos m/z 125 e m/z 126 - frações HIDEH e HIED, petróleo C

Durante a pesquisa de compostos bicíclicos com ion característico m/z 123 no fragmento (SCAN) m/z 123, da fração HIDEH, detectamos a presença de uma série homóloga C₁₈ à C₂₁, com ion característico m/z 125 (Fig. 43). Para uma melhor localização da série, passamos a analisar o fragmentograma (SCAN) m/z 125. O ion molecular para toda a série homóloga m/z 125 apresenta uma diferença de 2 unidades de massas em relação ao ion molecular do alcano saturado da série n-alcenos (Fig. 43).

Este dado indica grau de insaturação 1 para a série m/z 125 e, como estamos trabalhando com petróleo, sugerimos a presença de um anel na molécula em vez de uma dupla ligação.

A similaridade no espectro de massas do composto 1-metil-3,3-dimetil-2-(3',7'-dimetilundecil) cicloexano (100), o qual já foi citado como biomarcador em depósitos lacustrinos, com os espectros de massas obtidos para a série m/z 125 sugere esta mesma estrutura monocíclica para os compostos presente na fração HIDEH com ion característico m/z 125 (estrutura 100).



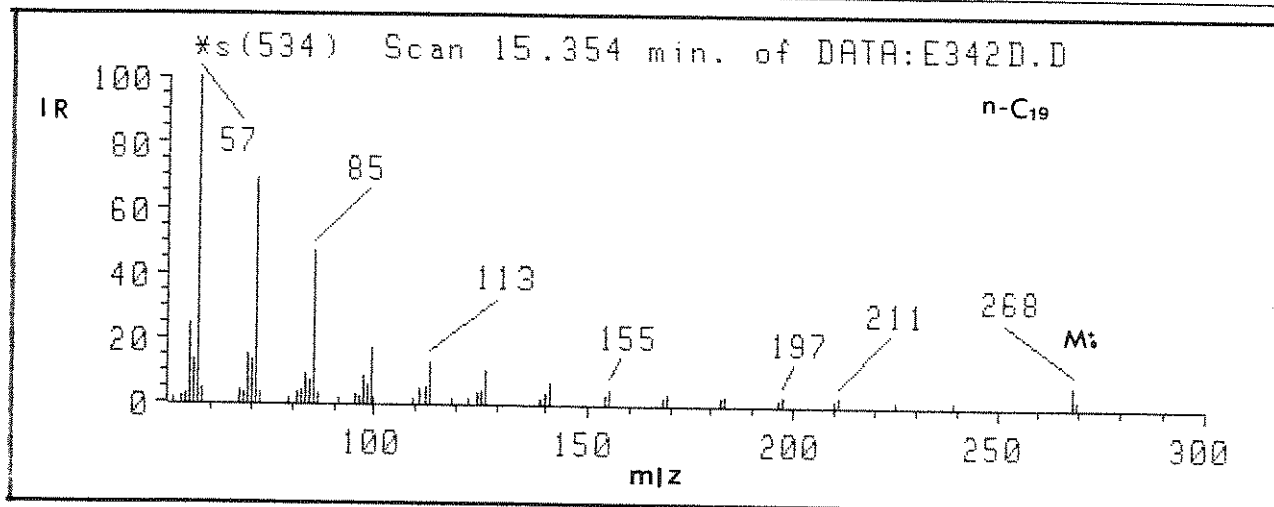
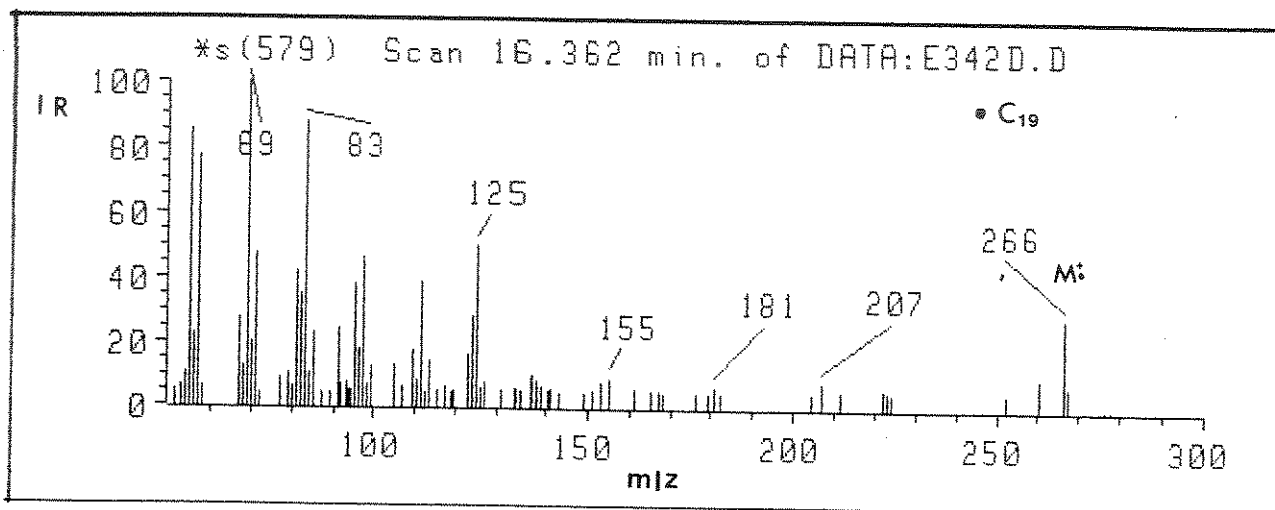
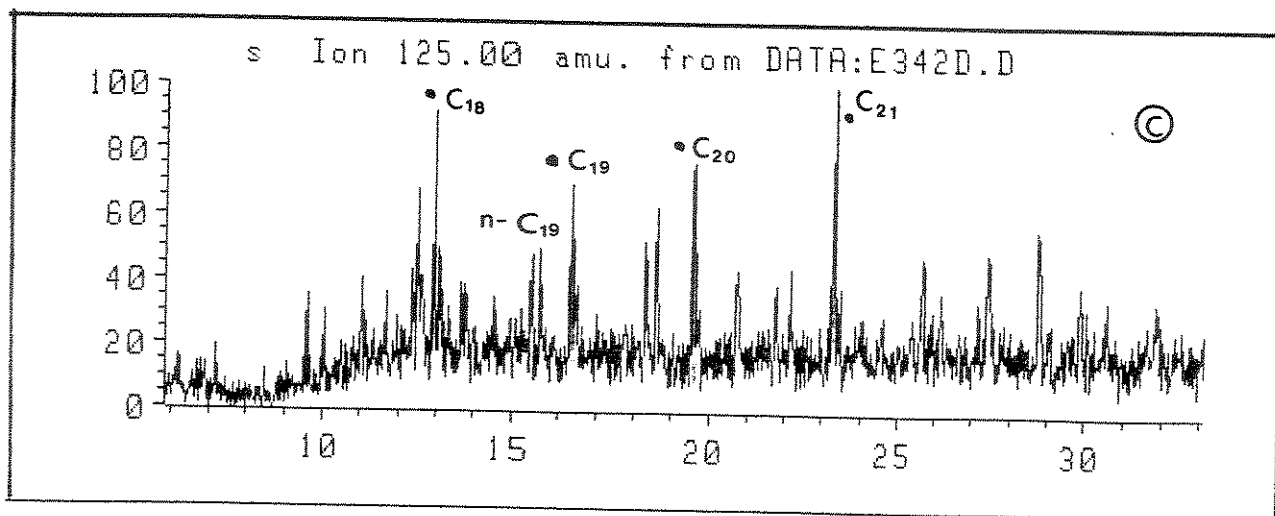
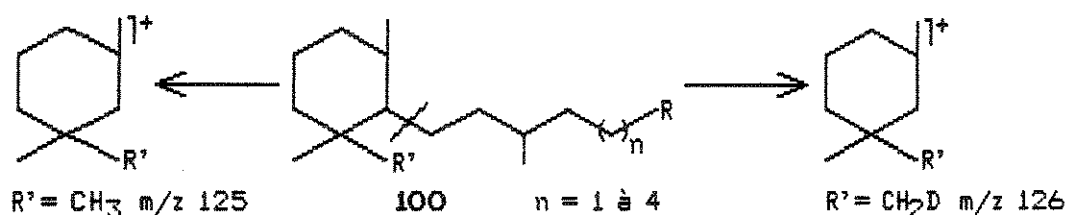


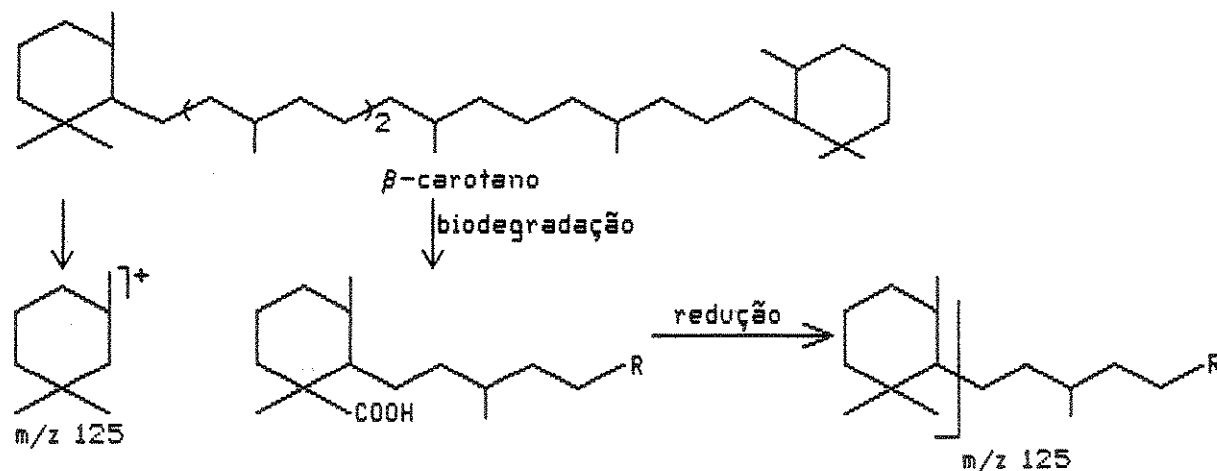
Figura 43: Fragmentograma (SCAN) m/z 125 e espectro de massas para os compostos monocíclicos C_{19} e C_{20} da série m/z 125 e para o n-alcano $n-C_{19}$. fração HIDEH, petróleo C

O fragmentograma m/z 126, fração HIEDO do petróleo C, apresenta a série homóloga com C_{18} à C_{21} átomos de carbonos. O espectro de massas destes compostos mostra a incorporação de um átomo de deutério tanto no fragmento m/z 126 como no íon molecular, o qual apresenta unidade de massas ímpar (Fig. 44).

A presença de β -caroteno no petróleo C levou à hipótese de que a série homóloga C_{18} à C_{21} de íon característico m/z 125 pode ser formada a partir do β -caroteno durante o processo de biodegradação. A sugestão de que o grupo carbometoxi está no anel deve-se à incorporação do átomo de deutério no anel A, dando origem ao fragmento m/z 126, uma vez que o fragmento que incorpora o anel ciclohexano com três metilas apresenta m/z 125. Em qual metila do anel ciclohexano deve estar o grupo carbometoxi não pode ser definido com os dados aqui apresentados.



Esta série é citada como ácido pela primeira vez e sugerimos sua formação a partir do β -caroteno, o qual apresenta pico base m/z 125.



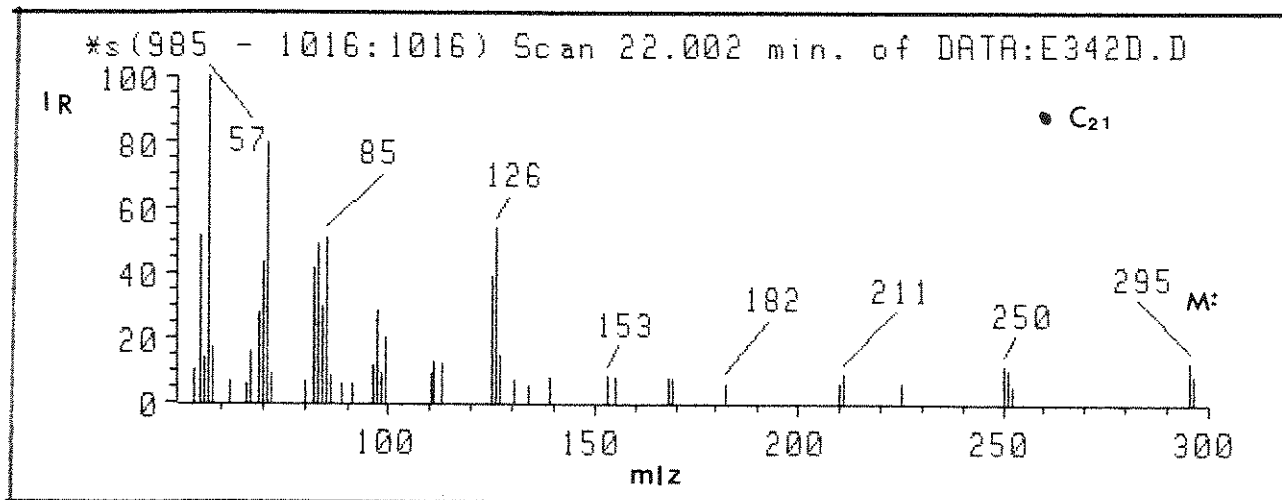
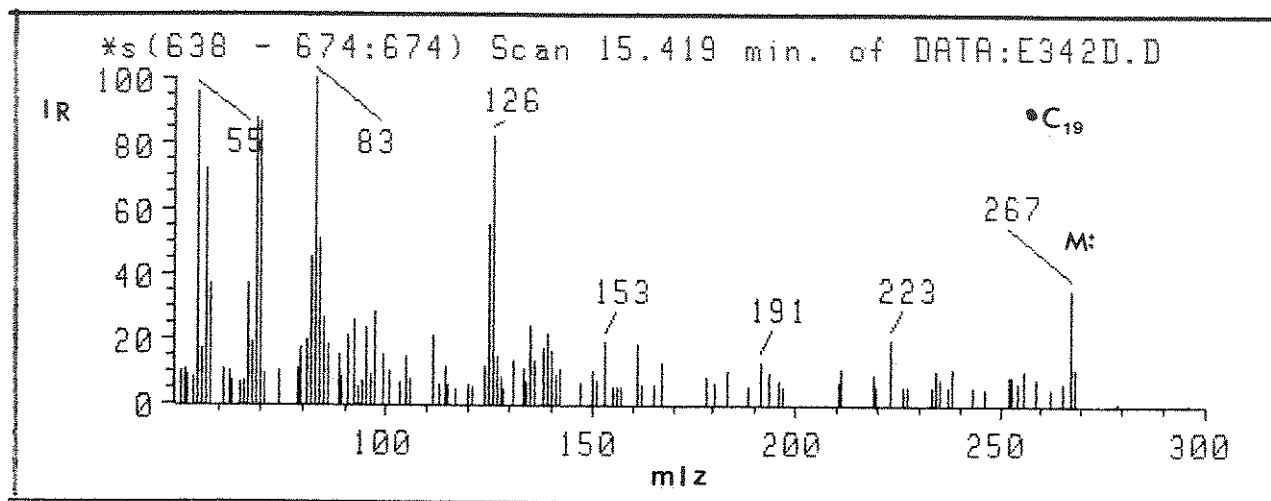
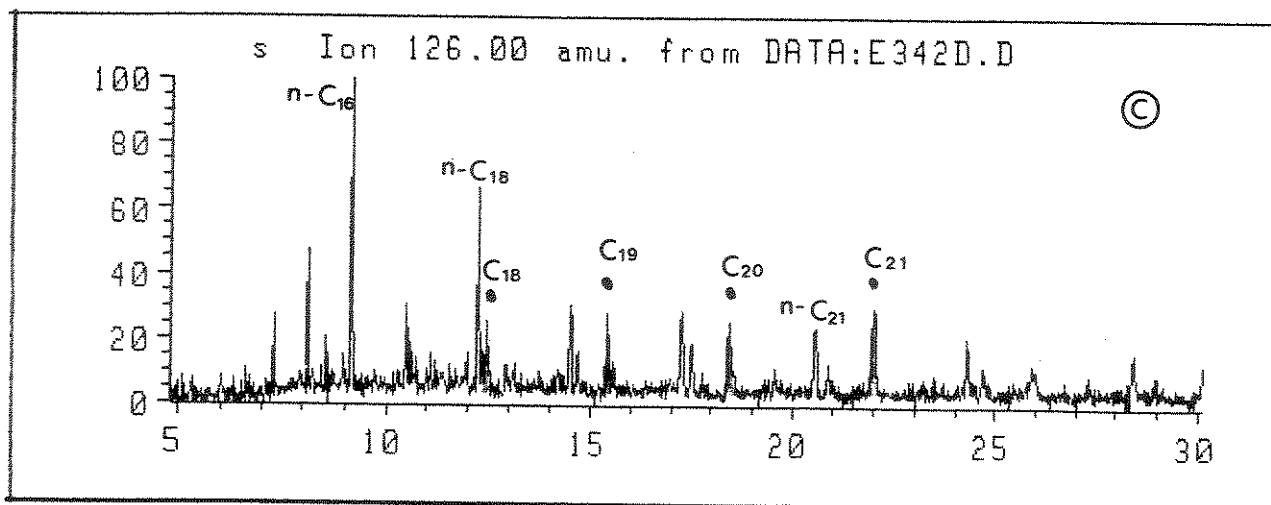


Figura 44: Fragmentograma (SCAN) m/z 126 e espectro de massas dos compostos C₁₉ e C₂₁, fração HIED, petróleo C

Terpanos Monocíclicos (ion característico m/z 111 e m/z 112),
fração HIDEH e HIDEED, petróleo C

Novamente, outra série foi inicialmente detectada no fragmentograma (SCAN) m/z 123, a série de ion característico m/z 112.

O fragmentograma m/z 112, fração HIDEED, do petróleo C apresenta uma série homóloga C₁₅ à C₂₀ átomos de carbonos com fragmento característico m/z 112 (Fig.45). Observa-se, pelo espectro de massas, que o composto desta série C₁₆ elue logo após o alcano linear n-C₁₆ e apresenta duas unidades de massa atômica a menos que o n-C₁₆ (Fig. 45). Toda a série comporta-se de maneira análoga em relação à eluição relativa aos n-alcenos correspondentes. A incorporação de um átomo de deutério, tanto na série alcenos lineares (n-alcenos) como na série m/z 112 foi confirmada pelo ion molecular, o qual apresenta valor ímpar para todos os compostos do fragmentograma m/z 112. Este dado sugere a presença de ácidos carboxílicos livres no petróleo C, com o esqueleto de carbono também com uma insaturação. Estes mesmos compostos foram detectados na fração HIDEH com fragmento característico m/z 111 (Fig. 46).

A diferença em unidade de massa atômica entre os fragmentos característicos m/z 125 (série terpanos monocíclicos tetrassubstituídos) e m/z 111 é de 14 μ . Este dado indica perda de uma unidade CH₂ no fragmento característico. Tendo como base o grau de insaturação 1 e a diferença de 14 μ entre os fragmentos m/z 125 e m/z 111, sugerimos uma série monocíclica como a anteriormente discutida, porém com um grupo metílico a menos, ou seja, anel cicloexano com duas metilas (101). O grupo carbometoxi no anel cicloexano foi

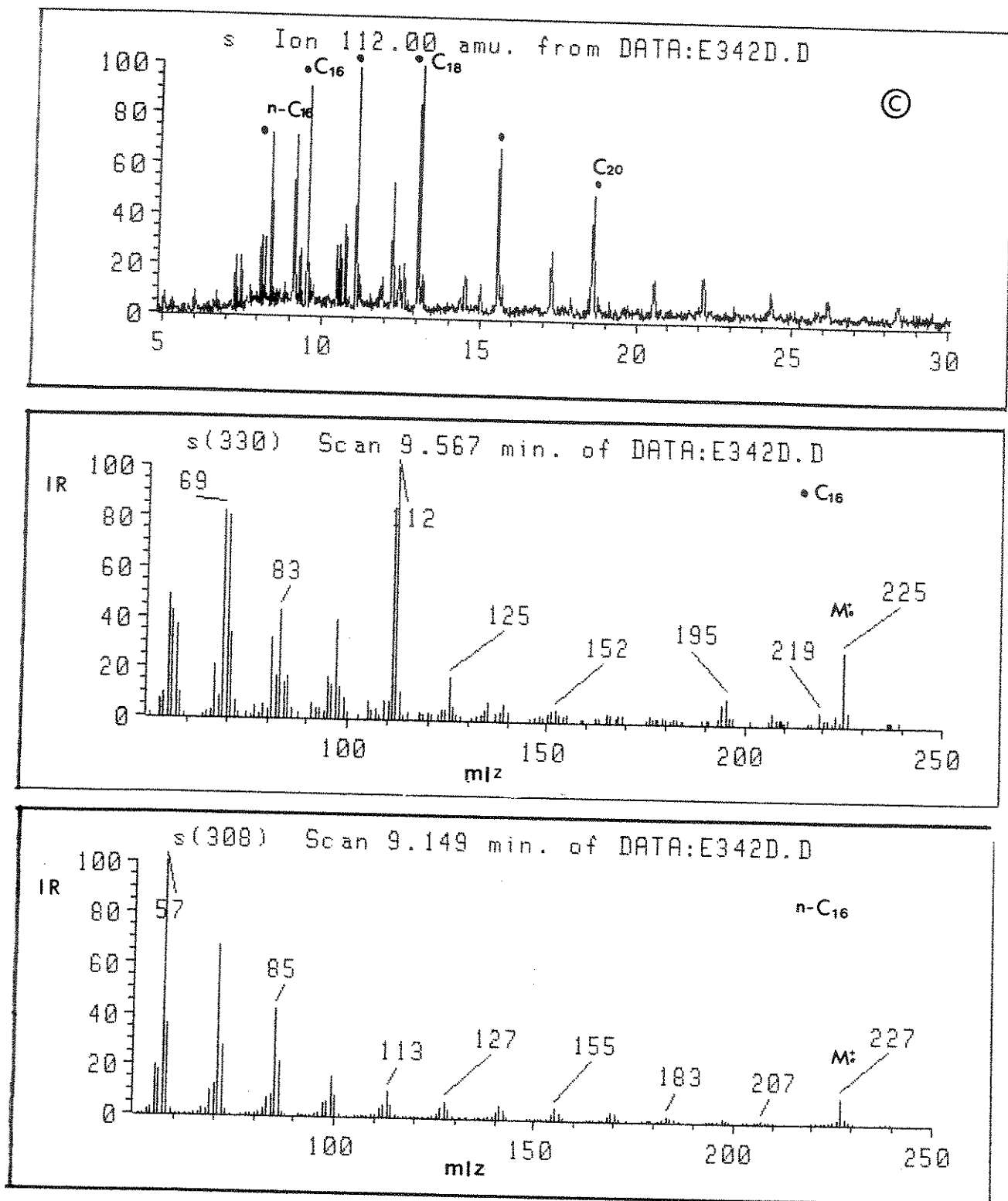


Figura 45: Fragmentograma (SCAN) m/z 112 e espectro de massas para o composto monocíclico C₁₆, da série m/z 112 e do n-alcano n-C₁₆, fração HIED, petróleo C

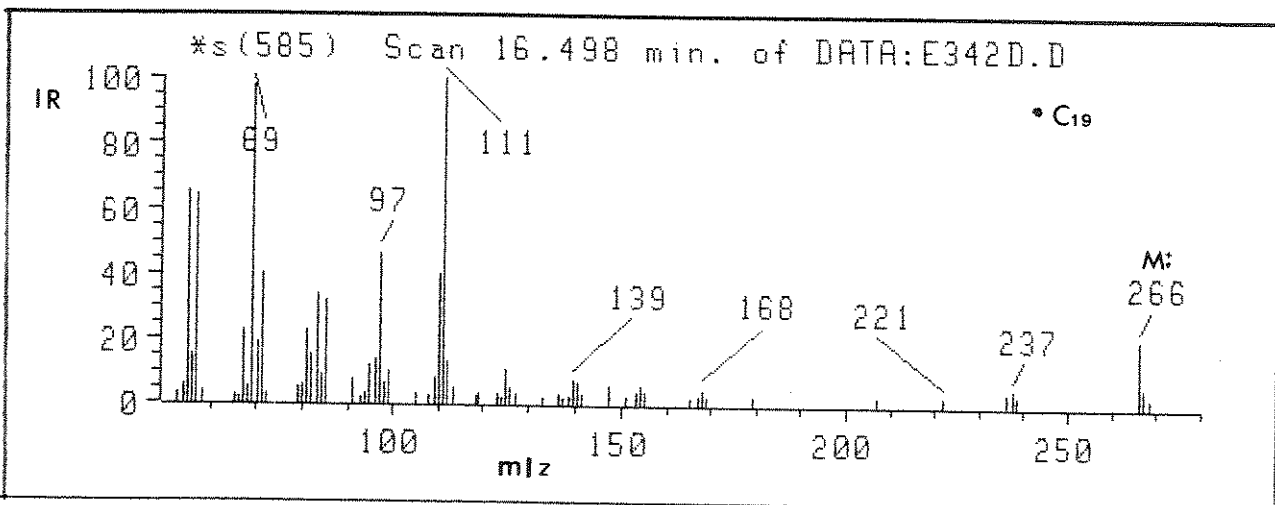
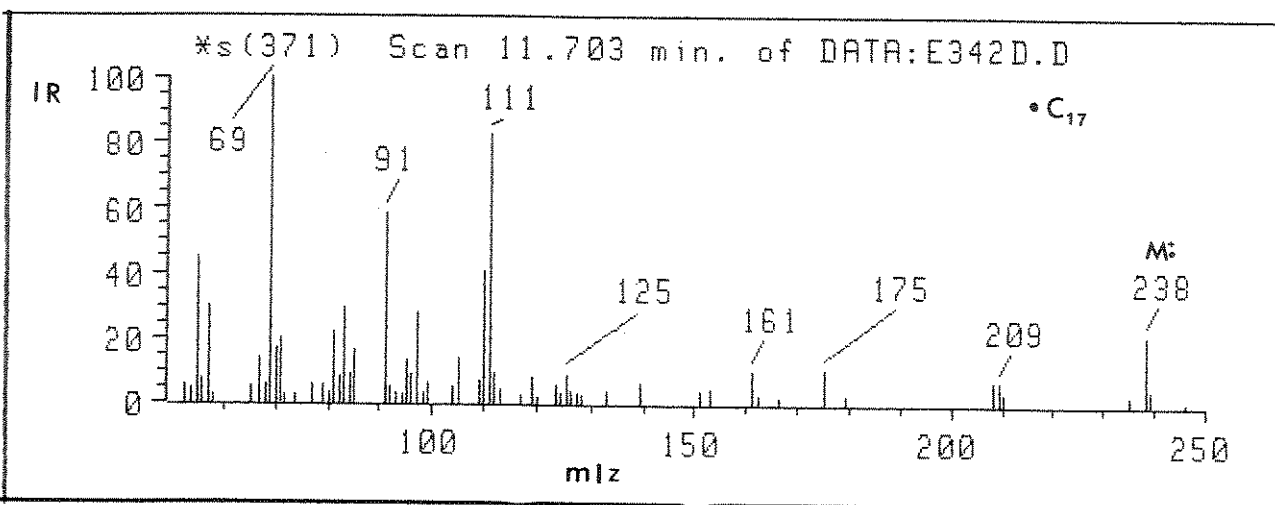
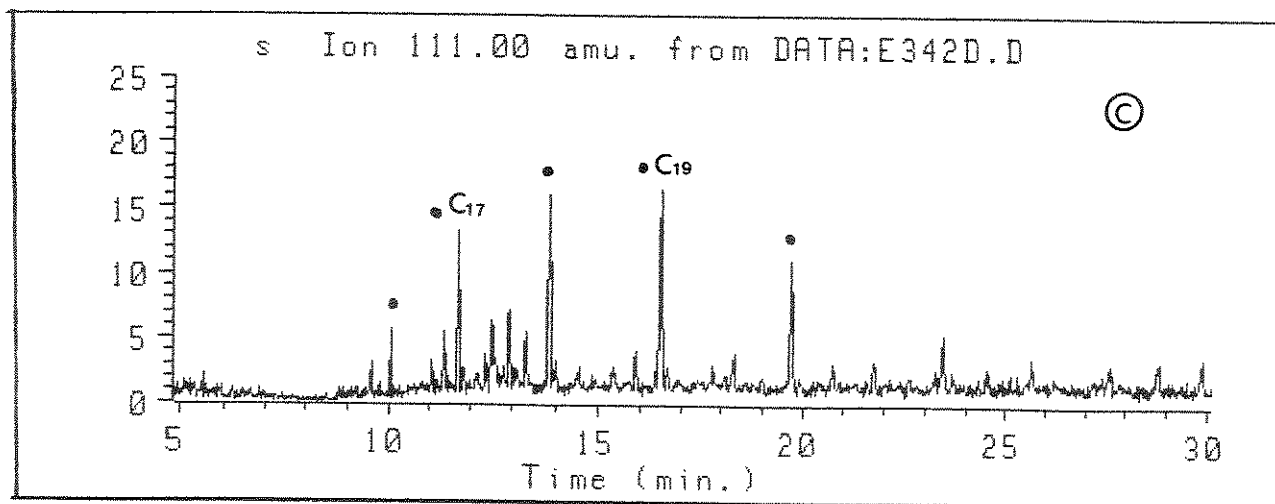


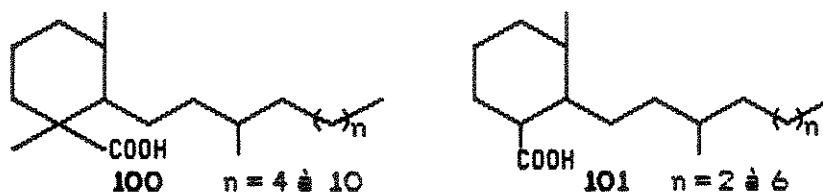
Figura 46: Fragmentograma (SCAN) m/z 111 e espectro de massas para os compostos monocíclicos C₁₇ e C₁₉, da série m/z 111, fração HIDEH, petróleo C

As séries com fragmentos característicos em m/z 111 e m/z 125 e compostos deuterados correspondentes não foram detectados nos petróleos B e D. Interpretamos este fato através de três hipóteses:

- i.* O petróleo B tem grande contribuição de petróleo não biodegradado de maneira que se estes compostos estão presentes encontram-se tão diluídos que não podem ser detectados.
- ii.* Hidrocarbonetos com íons característicos m/z 112 e m/z 126, sugerem a presença de seus ácidos carboxílicos correspondentes (101) e (100) no petróleo C. Estes ácidos seriam formados por biodegradação no reservatório e não durante o processo de diagênese, caso contrário, teríamos detectado os mesmos no petróleo B.
- iii.* A ausência destes compostos no petróleo D deve-se ao fato deles serem eliminados num processo de biodegradação mais intensa.

Acreditamos que os dados geológicos vão nos direcionar para a hipótese mais provável que justifique a diferença nos constituintes até então identificados nos petróleos B, C e D.

O petróleo C em relação aos biomarcadores até aqui analisados é o petróleo que mais apresenta diferença em constituintes, e, até onde a nossa biblioteca permite os compostos monocíclicos (100) e (101) como ácidos livres são considerados como novos biomarcadores.



Alquil Anisol (ion característico m/z 122) - fração ED, petróleo B

No fragmentograma (SCAN) m/z 123 para o petróleo B (fração ésteres), localizamos uma série homóloga C₁₁ à C₂₄ com pico base m/z 122 (Fig. 47)

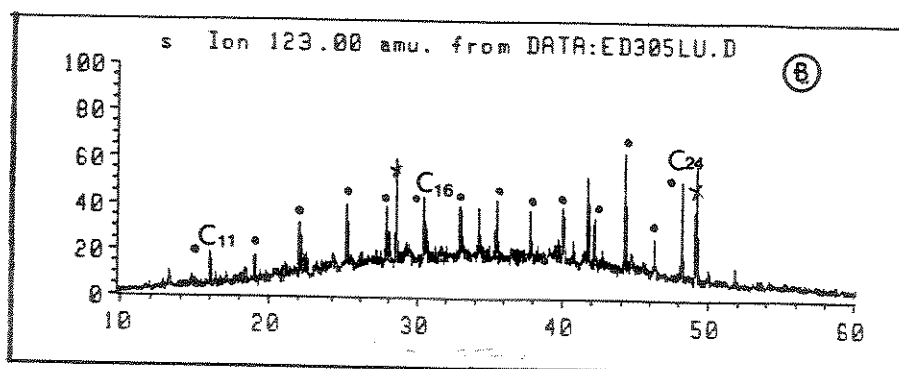
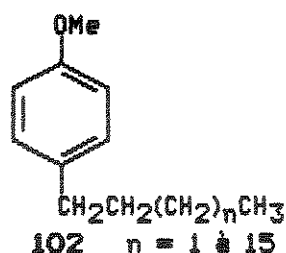


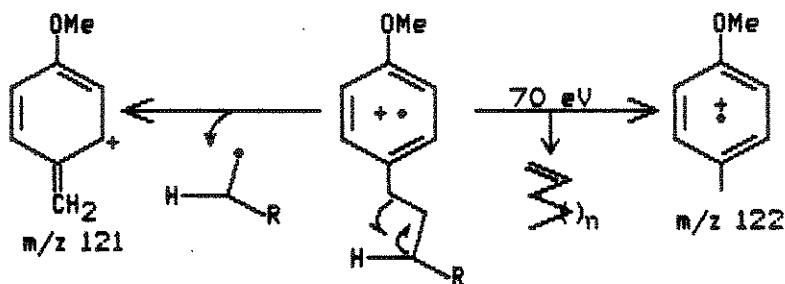
Figura 47: Fragmentograma (SCAN) m/z 123 fração ED, petróleo B

O primeiro pico desta série tem íon molecular m/z 164 (Fig. 47). A literatura⁸⁵ sugere, entre outros, uma fórmula molecular C₁₁H₁₆ para o íon molecular 164 μ . Esta fórmula tem grau de insaturação 4, logo um anel aromático seria razoável. O anisol tem pico base m/z 122 que, neste caso, corresponde também ao íon molecular.⁸⁵ A falta de fragmento m/z 74 no espectro de massas desta série (pico base 122) presente no petróleo B, eliminou a possibilidade de termos um grupo carbometoxi ligado em cadeia linear. Se o grupo carbometoxi estivesse ligado no anel aromático não teríamos o fragmento m/z 122. Desta maneira, a proposta de termos uma série aromática do tipo alquil anisol com a cadeia linear ligada ao anel aromático parecia correta. A literatura cita o p-alquil-anisol como um constituinte de degradação química de macromoléculas de origem geológica (asfaltenos, querogénio, etc.).⁹¹

O método de análise utilizado por nós para isolar os ácidos carboxílicos do petróleo permite também isolar compostos fenólicos e a metilação com diazometano tanto metila ácidos carboxílicos como fenóis. De maneira que tendo como base os dados acima, sugerimos uma série homóloga C₁₁ à C₂₄ para os compostos presentes no petróleo B do tipo p- alquil-anisol (102). A posição do grupo alquil em para foi sugerido pela comparação dos espectros com os da literatura para orto, meta e para-anisóis.⁹⁷



Os espectros de massas desta série alquil anisol (Figura 48) apresentam a mesma feição espectral. O pico base m/z 122 pode ser justificado como mostrado abaixo. Os fragmentos m/z 91 e 77 com abundância relativa em torno de 30% é comum para anéis aromáticos e o fragmento m/z 121 em torno de 50% reforça a proposta acima de um composto aromático para-substituído.⁹⁷



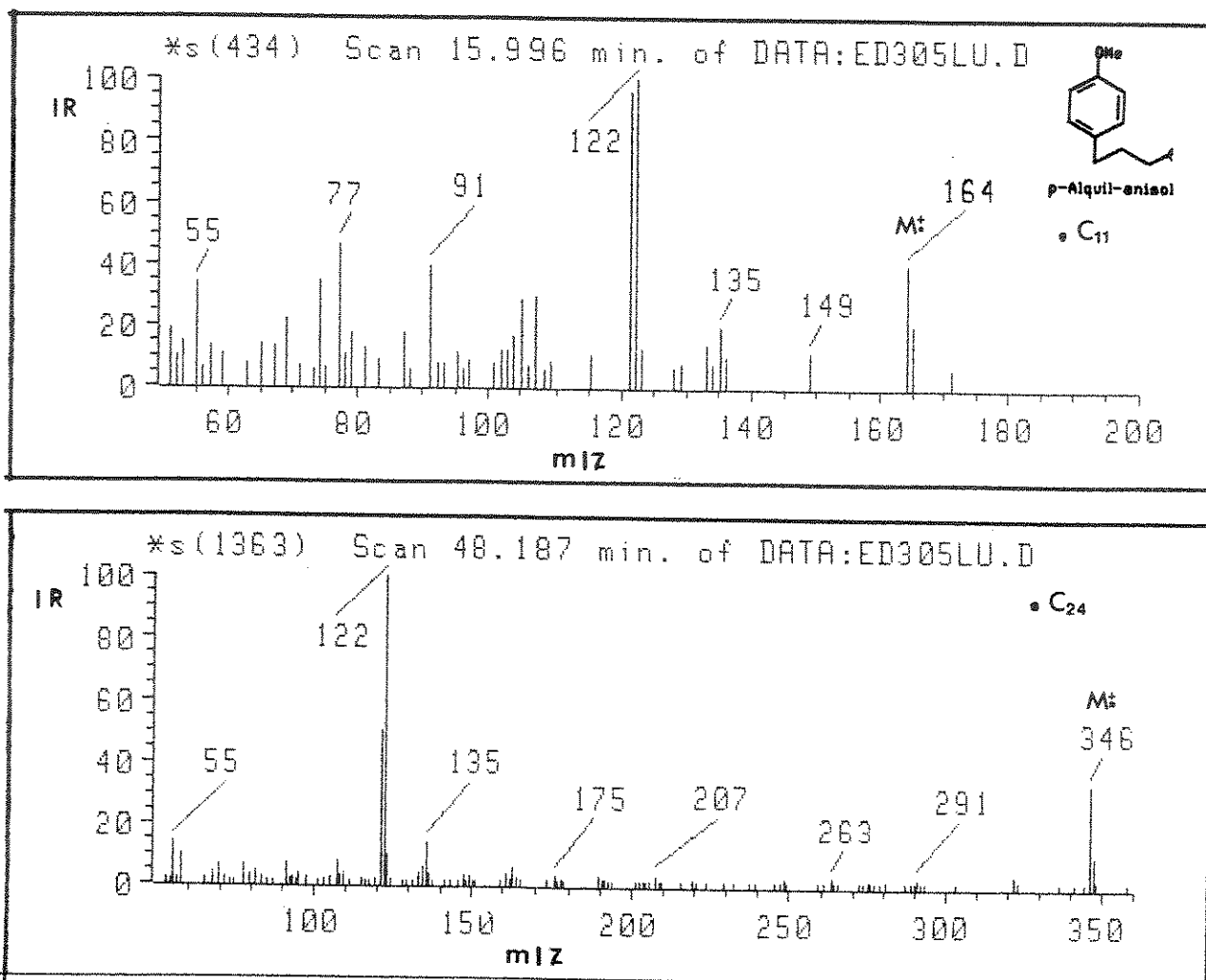


Figura 48: Espectro de massas composto alquil-anisol C₁₁ e C₂₄, fragmentograma (SIM) m/z 123 (Fig. 47), petróleo B

Os outros compostos presentes neste fragmentograma (SCAN) m/z 123 (Figura 47) correspondem, respectivamente, a ftalato (o qual deve vir possivelmente de contaminação), composto desconhecido e o queilantano C₂₁.

Se os terpanos bicíclicos do tipo drimano ou labdanos estão presentes no petróleo B, devem estar em quantidades muito pequenas que foram mascarados pelos compostos acima citados. A série homóloga de pico base 122 não foi detectada nos petróleos C e D.

Terpanos Tricíclicos e Hopanos (ion característico m/z 191),
Fração Ésteres (ED), petróleos B, C e D

Os fragmentogramas m/z 191 das frações ED para os petróleos B, C e D apresentam diferenças significativas para os compostos tricíclicos e derivados hopanos (Fig. 49). Em comparação com o petróleo A, anteriormente analisado (item 2.2.1), onde detectamos o éster tricíclico do tipo queilantano-C₂₁ (16), pico 51, observamos que os petróleos A e B apresentam neste fragmentograma o composto 16 como o constituinte principal e, por outro lado, os petróleos C e D apresentam praticamente ausência deste constituinte. No petróleo C temos como constituinte principal o pico 58, o qual apresenta no seu espectro de massas o pico base m/z 191 e ion molecular m/z 320. Este espectro de massas não é compatível com o queilantano C₂₀ sintetizado por nós (Cap. I). Já no petróleo D, temos como constituinte principal dois compostos (pico 59) com basicamente o mesmo tempo de retenção, ion molecular m/z 376 e pico base m/z 191 (Fig. 50), o qual foi sugerido ter a estrutura do composto tricíclico queilantano C₂₄ (103), por comparação com a literatura.²⁴

Em relação aos hopanos e seus derivados (106), como ésteres, só o petróleo D apresenta uma série homóloga definida na fração ED (fragmentograma m/z 191, Fig. 49). A identificação dos ésteres metílicos hopânicos teve como base os íons m/z 235, m/z 249 e m/z 263 presentes nos espectros de massas, os quais correspondem ao fragmento dos anéis D e E, conforme estrutura 106.³⁰

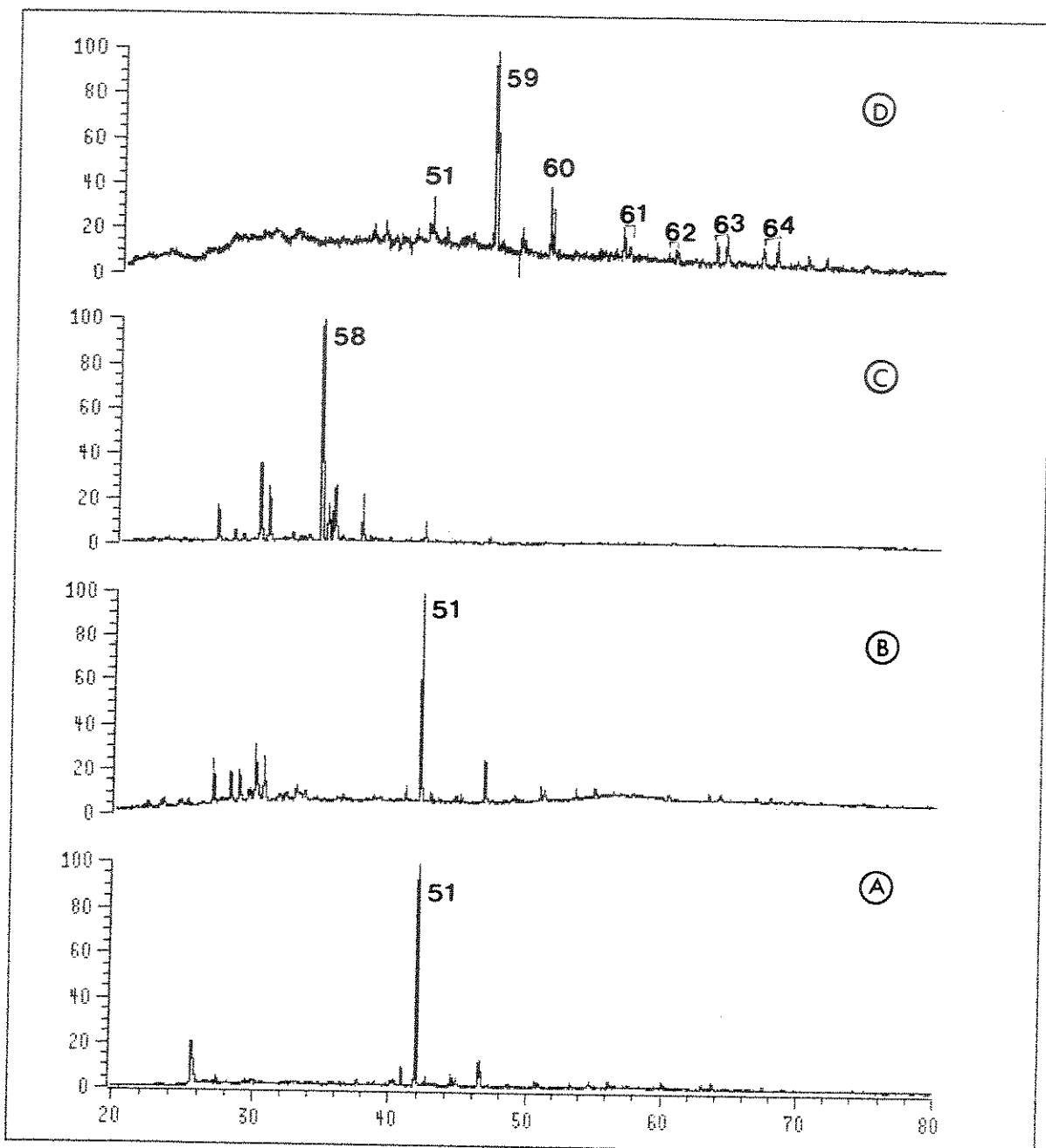
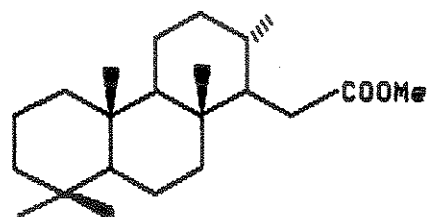
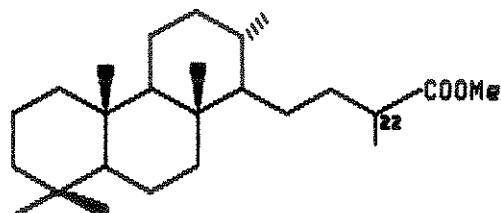


Figura 49: Fragmentograma (SCAN) m/z 191, fração ésteres (ED), petróleos A, B, C e D

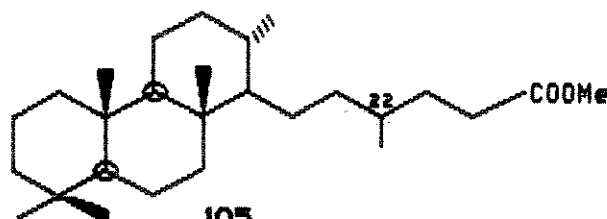


16
Queilantano C₂₁
Petróleo B, A

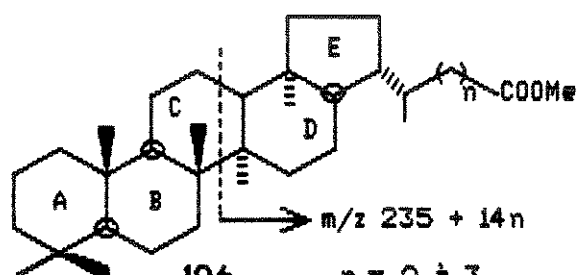


103
Queilantano C₂₄
Petróleo D

O pico 60 (Fig. 50) apresenta ion molecular m/z 404 e pico base m/z 191 com o espectro de massas compatível com a estrutura do tipo queilantano C₂₆ (105). O par de diastereiosômeros observados (Figura 50), tanto para os compostos do pico 59 como 60, deve-se à presença do carbono assimétrico C₂₂, onde temos as configurações 22R* e 22S*.



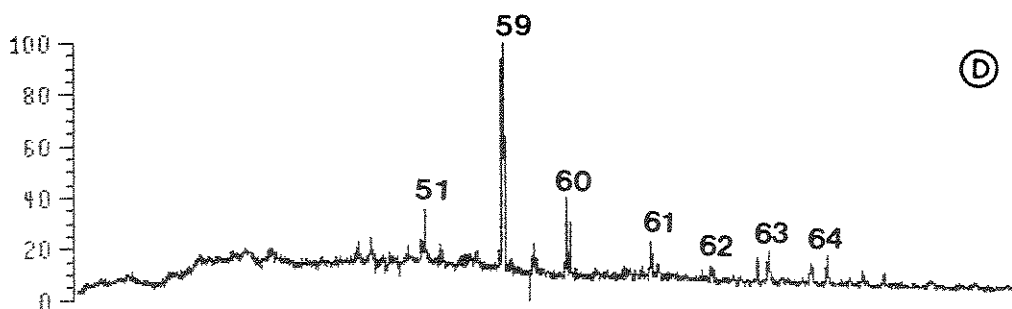
105
Queilantano C₂₆
Petróleo D



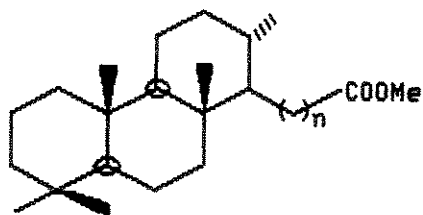
106
Hopano
Petróleo D

A identificação dos Ésteres Metílicos tricíclicos e hopanos para os petróleos B, C e D encontra-se na tabela 8. Esta identificação tem como base os dados da literatura^{24,30} em relação a espectro de massas, dos ésteres e dos hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados obtidos dos ésteres, as quais serão discutidas a seguir.

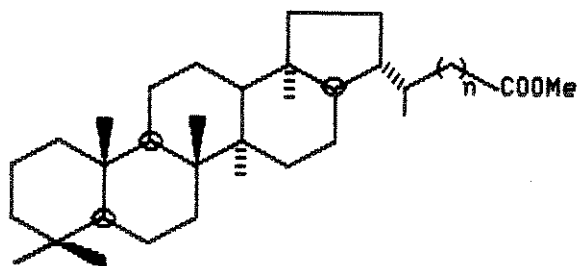
Tabela B: Identificação dos constituintes presentes no íon característico m/z 191, fração ésteres, petróleos B, C e D



Pico	Nome do Composto
51	éster metílico tricíclico queilantano C ₂₁
59	éster metílico tricíclico queilantano C ₂₄
60	éster metílico tricíclico queilantano C ₂₆
61	éster metílico hopano C ₃₀
62	éster metílico homohopano C ₃₁
63	éster metílico bishomohopano C ₃₂
64	éster metílico trishomohopano C ₃₃



Queilantano C₂₁, C₂₄, C₂₆



Hopano C₃₀, C₃₁, C₃₂, C₃₃

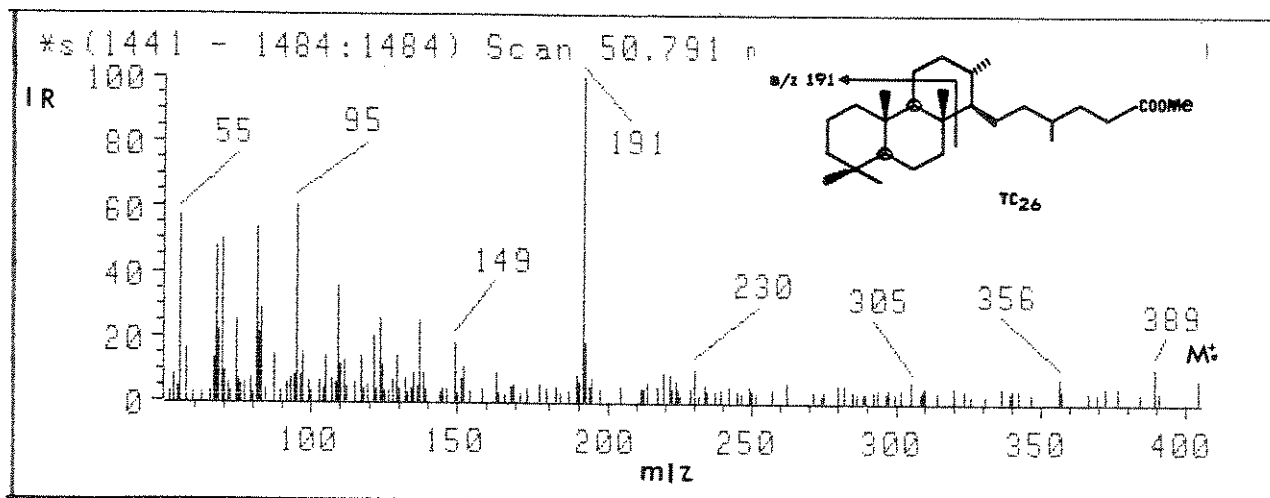
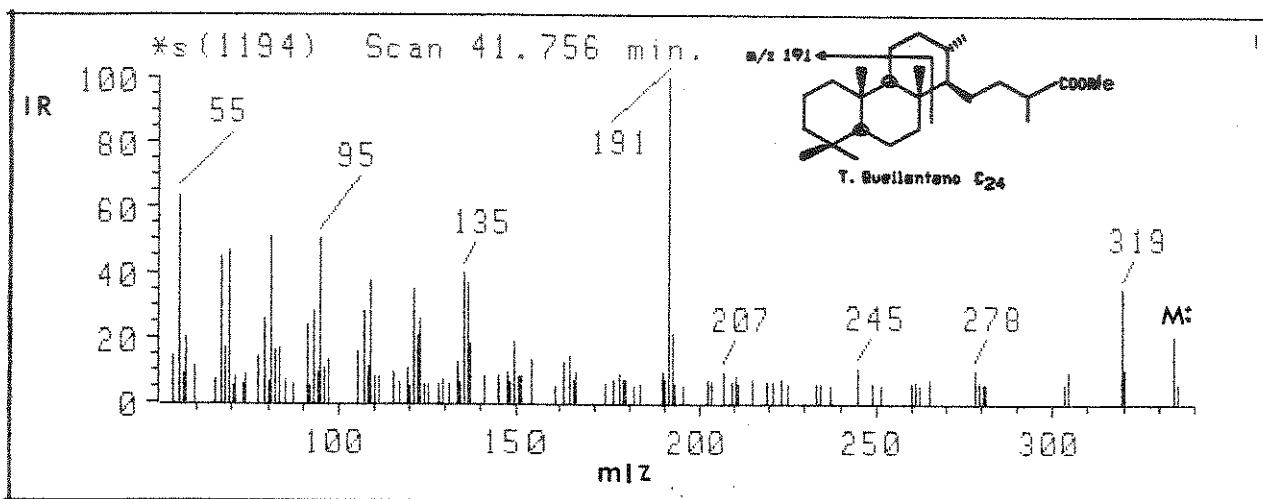
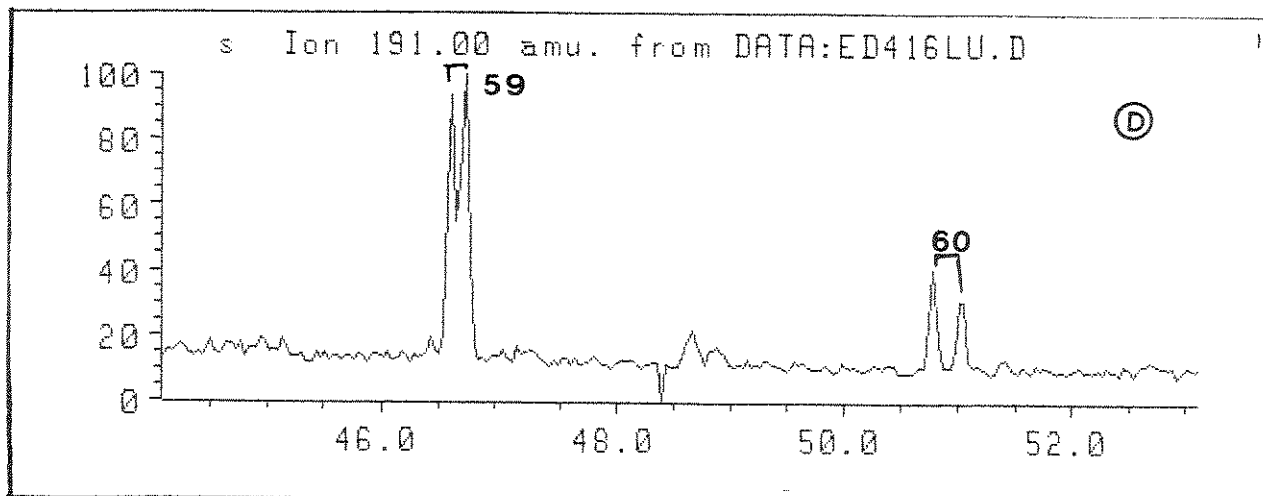


Figura 50: Fragmentograma (SCAN) m/z 191, fração ésteres (ED) petróleo D, Espectro de massas dos picos 59 e 60

O composto do tipo éster metílico queilantano C₂₁ (16), já foi detectado por Strausz¹⁸ como o constituinte principal em betume. Nos petróleos A, B este composto é também o constituinte principal e como estes dois petróleos são ricos em hidrocarbonetos não biodegradados sugerimos a sua formação durante o processo de diagênese. Por outro lado, o composto 103 desta mesma classe, éster metílico queilantano, foi identificado por Albrecht⁸⁹ em petróleos biodegradados constituindo o éster principal do petróleo severamente biodegradado. O petróleo D, também severamente biodegradado, apresenta este constituinte como principal. Sugerimos, assim, que este composto seja formado durante o processo de biodegradação e, por outro lado, seja também resistente à biodegradação.

Terpanos Tricíclicos e Hopanos (ion característico m/z 191,
frações HIDEH e HDED, petróleo B, C e D

O fragmentograma (SIM) m/z 191 para os petróleos B, C e D das frações HIDEH (Fig. 51) apresenta para o petróleo B o tricíclico queilantano C₂₁ (pico 9) com ion molecular m/z 290 e 291 (deuterado) anteriormente interpretado (pág.). Para o petróleo D temos o queilantano C₂₄ (Fig. 51, pico 11) como constituinte principal. Observamos que nestes dois petróleos (B e D) temos uma reprodução da feição do fragmentograma tanto nos ésteres como hidrocarbonetos obtidos a partir dos ésteres (HIDEH) (Figuras 49 e 51). Por outro lado, no petróleo C temos os constituintes tricíclicos e hopanos praticamente na mesma proporção (Fig. 51).

A localização grupo carbometoxi na molécula está associada à localização do átomo de deutério. No esqueleto do tipo queilantano C₂₄ (104), localizamos o átomo de deutério com base na análise dos espectros de massas para o hidrocarboneto deuterado e não deuterado correspondente (fração HIDEH e HDED) (Fig. 52). Os fragmentos m/z 277 (fração HIDEH) e o correspondente m/z 276 (fração HIDEH) foi justificado através do rearranjo de deutério ou próton, respectivamente.

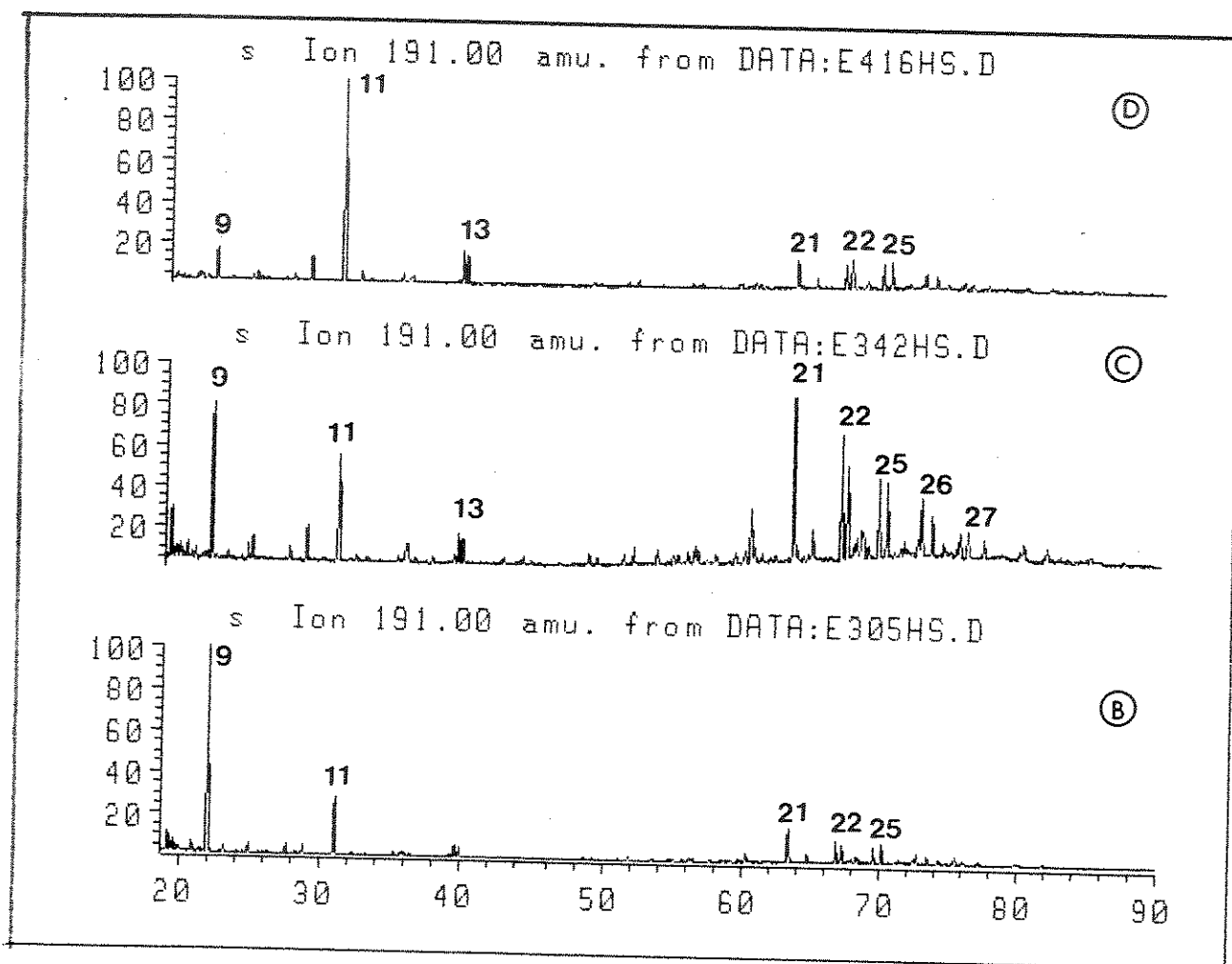


Figura 51: Fragmentograma (SIM) m/z 191, fração HIDEH, petróleos B, C e D

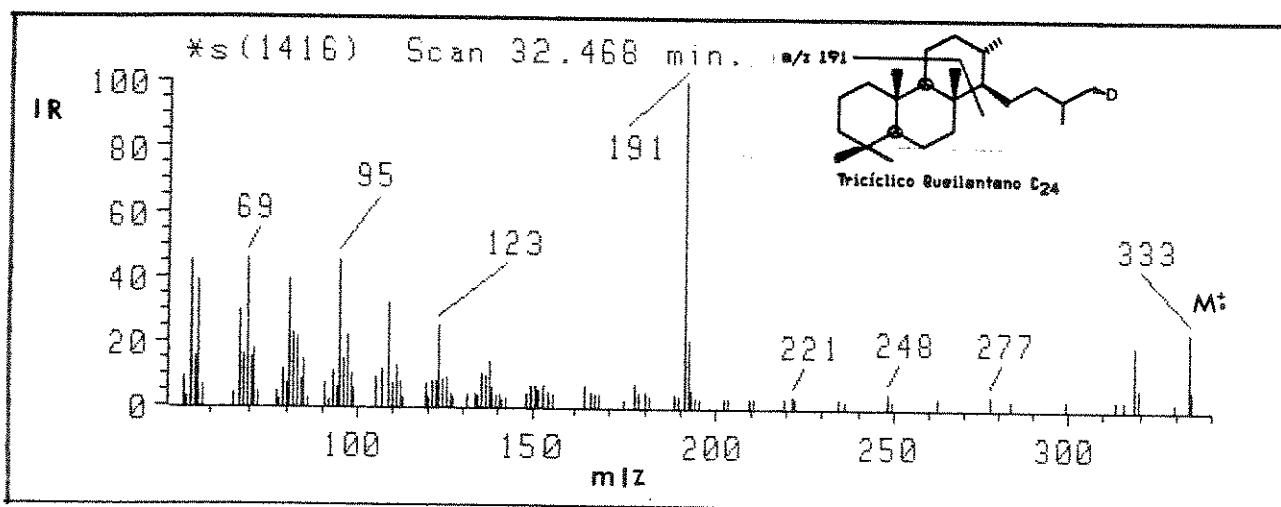
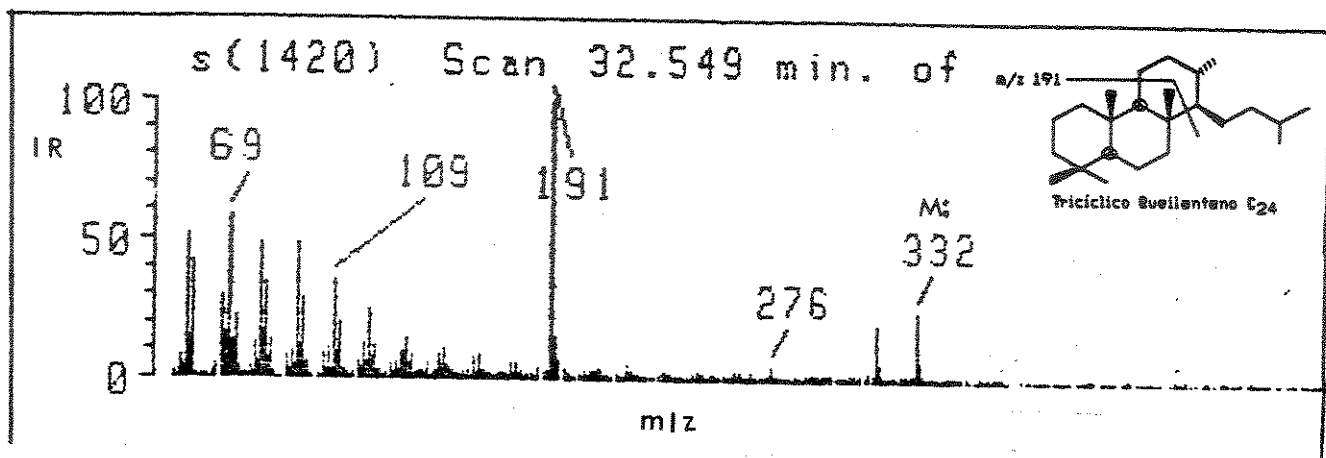
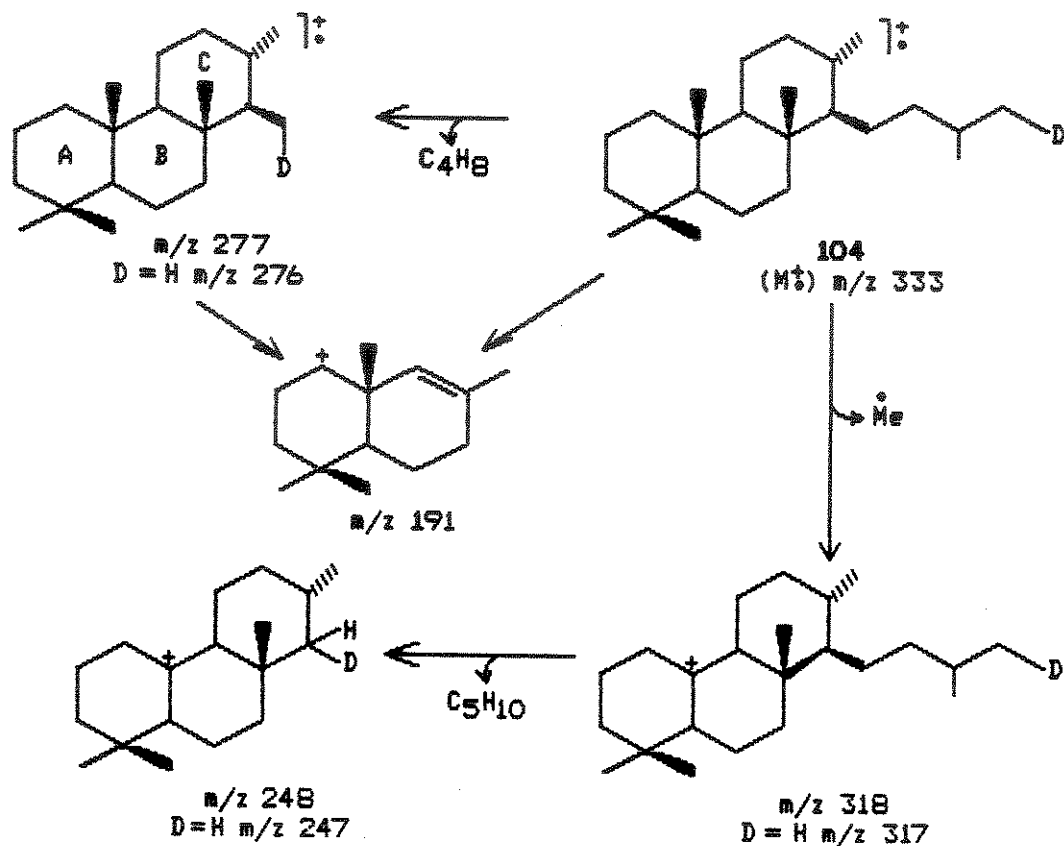


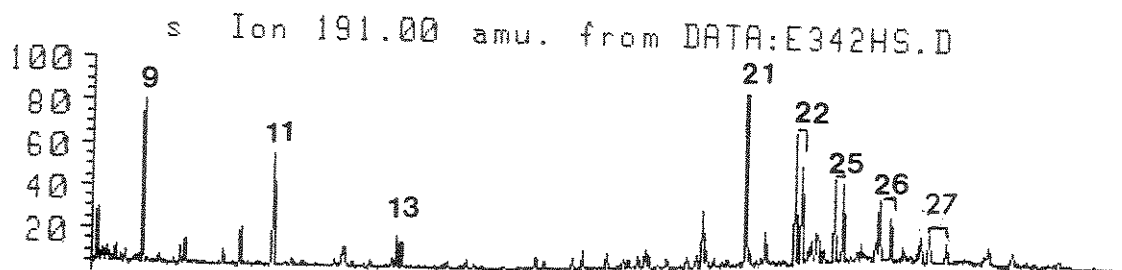
Figura 52: Espectro de massas do composto 103 como hidrocarboneto e hidrocarboneto deuterado (HIDED), petróleo D

Outro dado que reforça a posição do grupo carboxílico na cadeia lateral é a presença de um só queilantano C₂₄ (104) na fração HIDEH. Como hidrocarboneto, o tricíclico queilantano C₂₄ perde o carbono assimétrico C₂₂, o qual está presente no éster metílico correspondente (103) justificando a presença de dois picos 59 na figura 50.



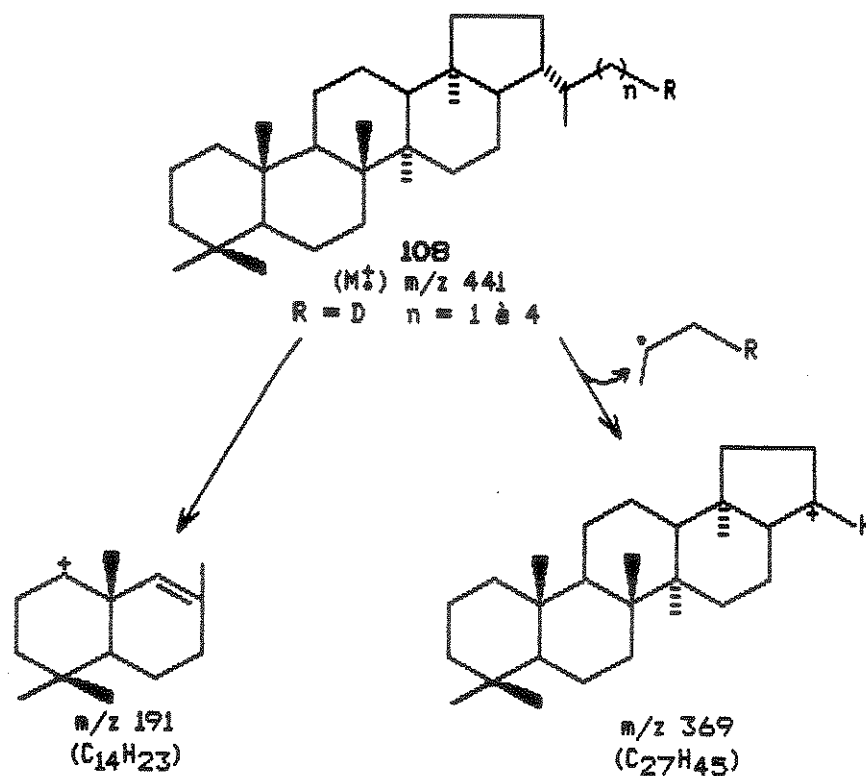
A série homóloga dos tricíclicos queilantanos e hopanos, presentes no fragmentograma m/z 191 (Fig. 51) (Tabela 9), foi definida pela comparação do tempo de retenção relativo destes compostos no fragmentograma m/z 191, fração HID (Fig. 29) e pelos espectros de massas dos hidrocarbonetos correspondentes deuterados (Figuras 53 e 54) e não deuterados.

Tabela 9: Identificação dos constituintes presentes no íon característico m/z 191, fração HIDEH, petróleos B, C e D



Pico	Nome do Composto
9	Terpano tricíclico C ₂₁
11	Terpano tricíclico C ₂₄
13	Terpano tricíclico C ₂₆ (S* e R*)
21	17α(H), 21β(H) Hopano C ₃₀
22	17α(H), 21β(H) Homohopano C ₃₁ (S* e R*)
25	17α(H), 21β(H) bishomohopano C ₃₂ (S* e R*)
26	17α(H), 21β(H) trishomohopano C ₃₃ (S* e R*)
27	17α(H), 21β(H) tetrabishomohopano C ₃₄ (S* e R*)

As frações deuteradas (HIDEH) para os três petróleos B, C e D apresentam incorporação do átomo de deutério (íon molecular ímpar) para todos os compostos citados na tabela 9. A partir do C₃₀ hopano (108) observamos no espectro de massas fragmento m/z 369 (Fig. 54). Este fragmento indica que o átomo de deutério encontra-se na ramificação e conseqüentemente também o grupo carboxílico.



Segundo Albrecht⁸⁹, os terpanos tricíclicos são mais resistentes à biodegradação e suas quantidades relativas aumentam com o grau de biodegradação. Este aumento deve-se à preferência na remoção de outras moléculas durante o processo de biodegradação ou, como já mencionamos, a formação "de novo" durante a biodegradação.

Os hopanos pentacíclicos como hidrocarbonetos em geral resistem mais à biodegradação que os seus ácidos correspondentes. Podemos observar que a fração hidrocarboneto (HID) (Fig.29 ,pág.141) dos três petróleos B, C e D é rica em constituintes do tipo hopanos pentacíclicos, já a fração ésteres (Fig.49 ,pág.187) é totalmente pobre nestes constituintes, confirmando assim a afirmação acima.

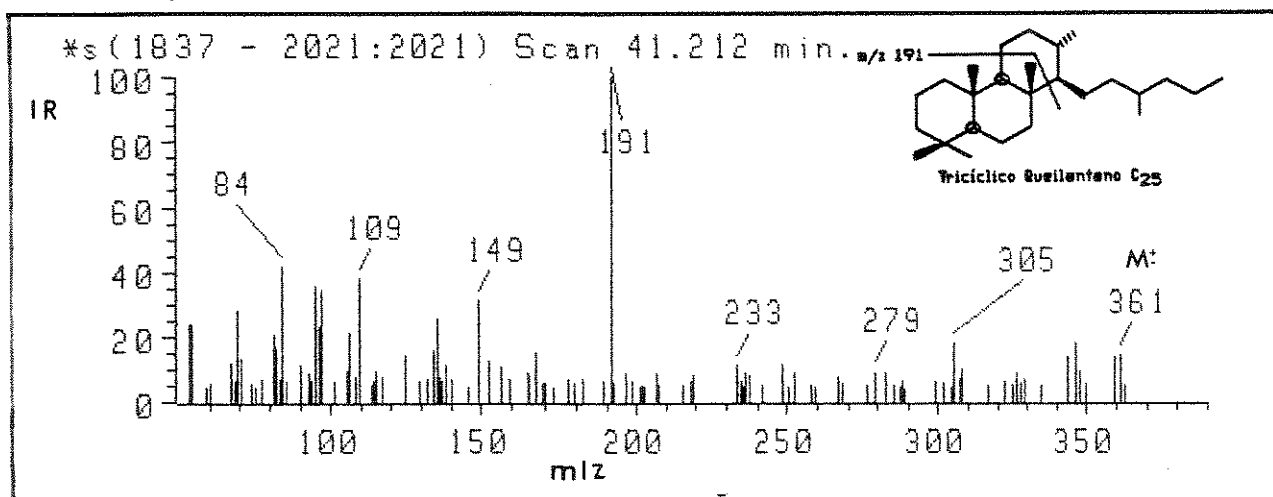
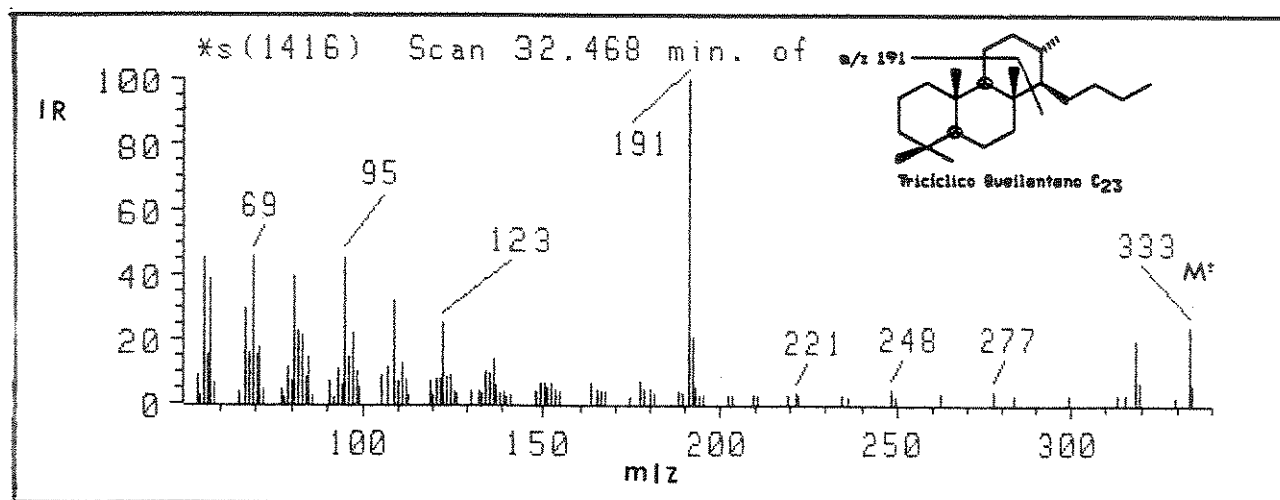


Figura 53: Espectro de massas dos quilantanos deutерados C₂₆ (22R* e 22S* e C₂₄, petróleos B, C e D

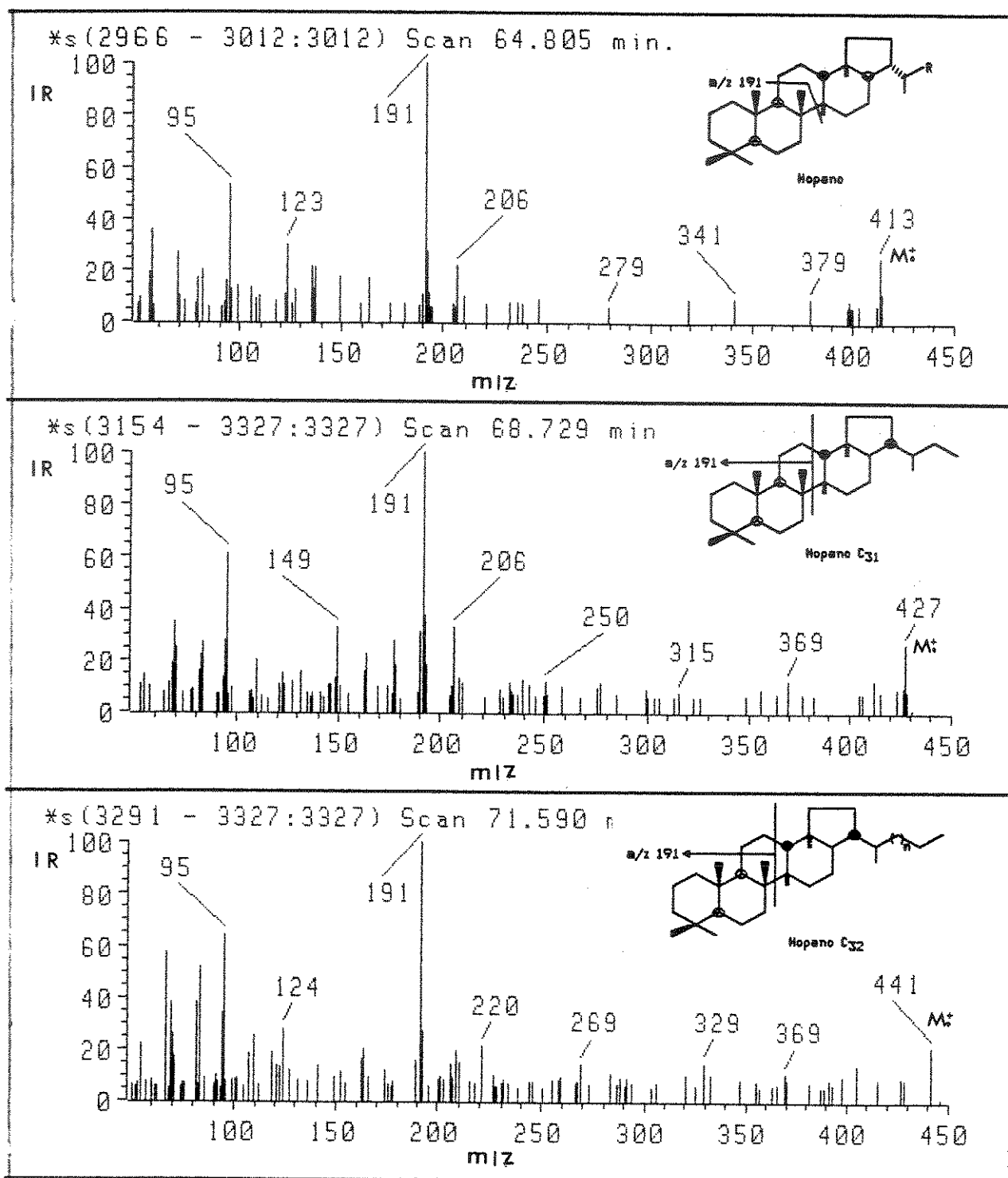
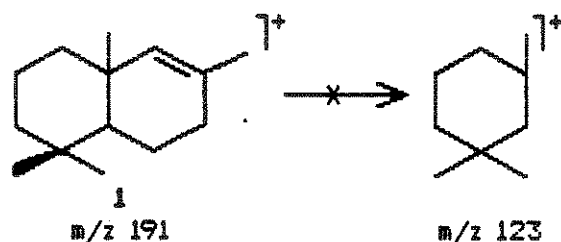


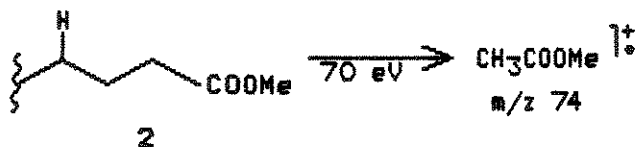
Figura 54: Espectro de massas para os compostos hopano C₃₀, homo-hopano C₃₁ e bishomohopano C₃₂, petróleos D, B e C

Terpano Bicíclico Rearranjado (íon característico m/z 191) -
fração éster (ED), HIDEH e HIED, petróleo C

O pico 58, presente no fragmentograma (SCAN) m/z 191 da fração ésteres para o petróleo C (Fig. 55), com íon molecular m/z 320 e pico base m/z 191, apresenta índice de retenção diferente do padrão éster metílico queilantano C₂₀(60) (Fig. 55). Analisando o espectro de massas do composto correspondente ao pico 58 (Fig. 56), observamos que o fragmento m/z 191 é uma indicação da estrutura do tipo decaidronaftaleno tetrassubstituído. A ausência do fragmento m/z 123 mostra que possivelmente não temos um grupo metila na junção dos anéis A/B. O fragmento m/z 191, normalmente citado na literatura¹, estrutura 1, não é provável devido à ausência do fragmento m/z 123.



O fragmento m/z 74 mesmo com intensidade relativa pequena ($\cong 20\%$) pode indicar um rearranjo do tipo McLafferty e isto nos sugere um grupo carbometoxi em cadeia linear que tenha no carbono γ no mínimo um hidrogênio. Logo, é possível o fragmento 2 abaixo.



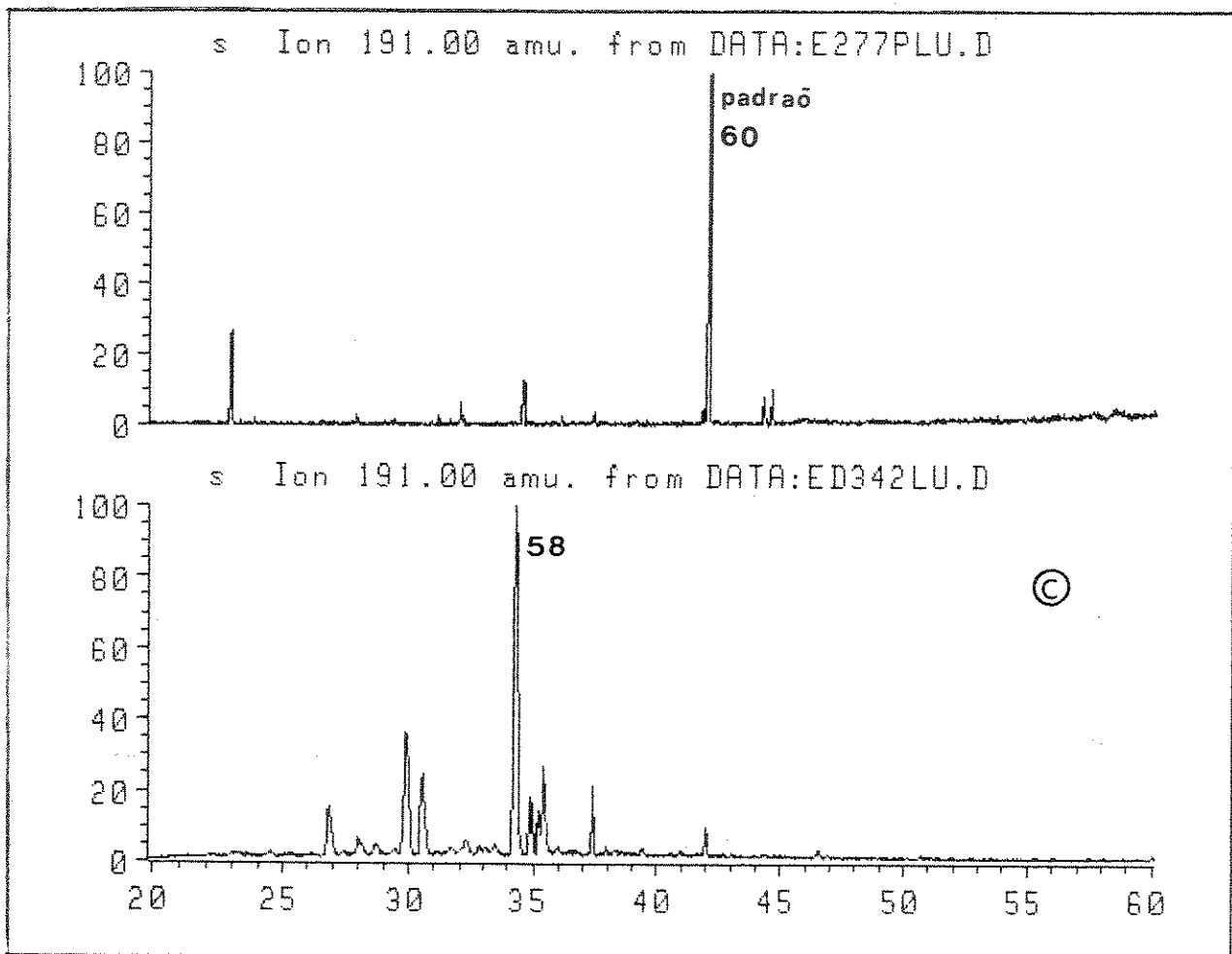
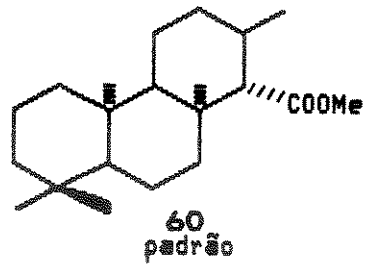


Figura 55: Fragmentograma (SCAN) m/z 191, fração éster (ED), petróleo C e padrão 60 coinjetado no petróleo A

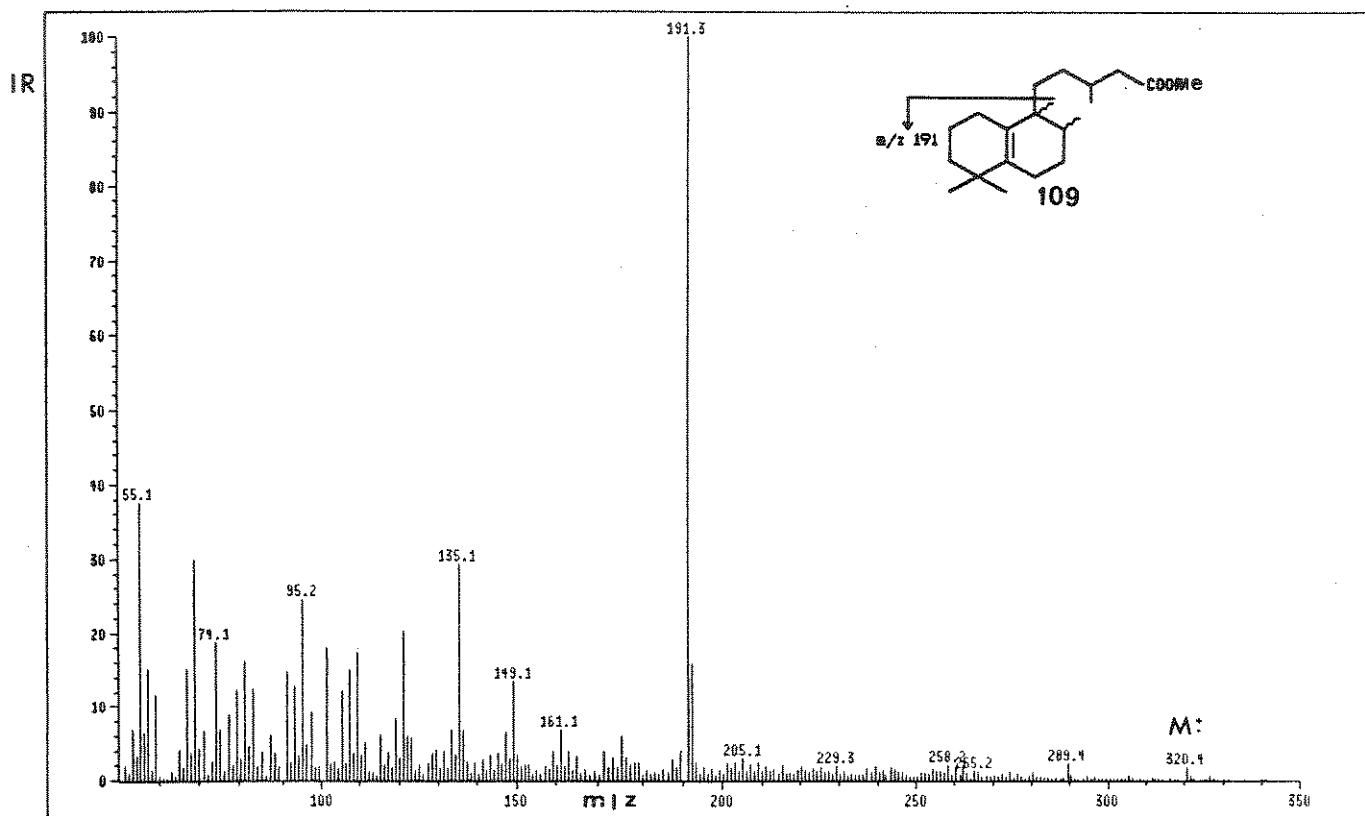
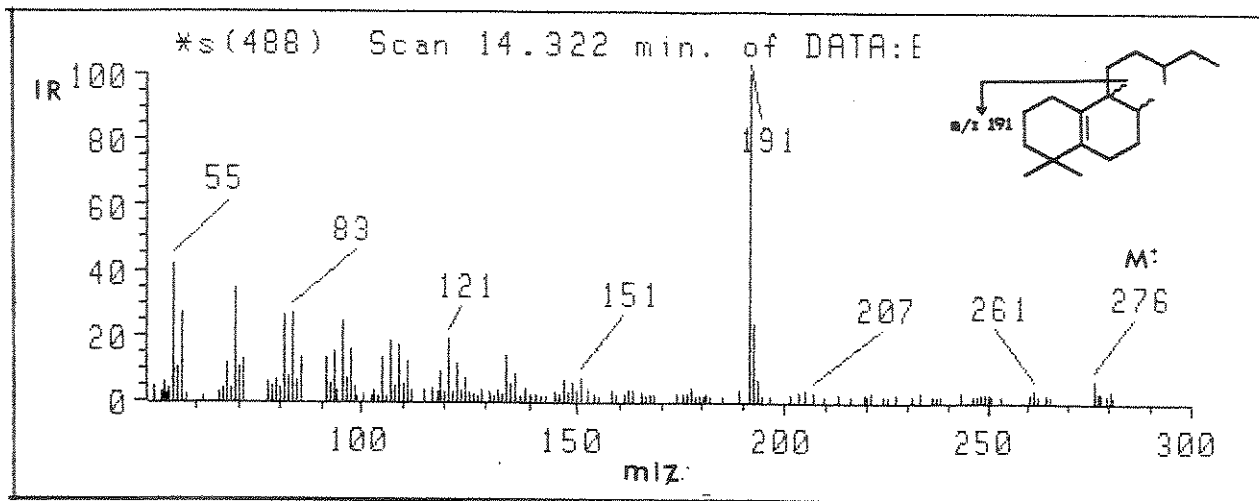
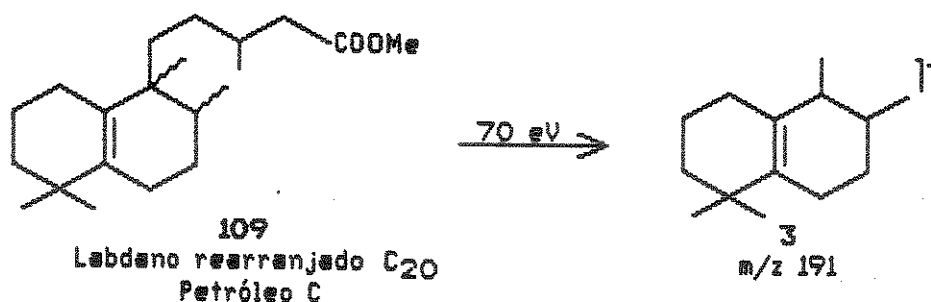


Figura 56: Espectro de massas do composto 109, fração éster (ED) e hidrocarboneto 110, petróleo C

Com base nos dados da literatura⁹¹, onde temos um éster do tipo labdano rearranjado (109) com 20 átomos de carbonos, ion molecular m/z 320 e pico base m/z 191, sugerimos para o composto correspondente ao pico 58 a mesma estrutura do tipo labdano rearranjado 109, porém sem definição da estereoquímica relativa. O fragmento m/z 191 nesta estrutura pode ser justificado pelo fragmento 3. Outras sugestões de fragmentações para o composto 109 são apresentadas no Quadro XIV.



Vários labdanos rearranjados estão presentes em plantas e algas^{92, 99, 91} de maneira que escolher a estrutura correta sem padrão sintético é extremamente difícil. Sua síntese é fundamental para a confirmação desta proposta.

Analisando o fragmentograma (SCAN) m/z 191 para a fração HIDEH obtida a partir dos ésteres do petróleo C, observamos o pico (66) (Fig. 57), o qual apresenta espectro de massas com ion molecular m/z 276 e pico base m/z 191 (Fig. 56).

O ion molecular m/z 276 corresponde a uma estrutura com 3 insaturações, porém o seu tempo de retenção relativo não coincide com o tricíclico do tipo queilantano C_{20} (62) anteriormente sintetizado. Fizemos, então, uma comparação entre os tempos de retenção relativos para os padrões: terpanos tricíclicos do tipo queilanta-

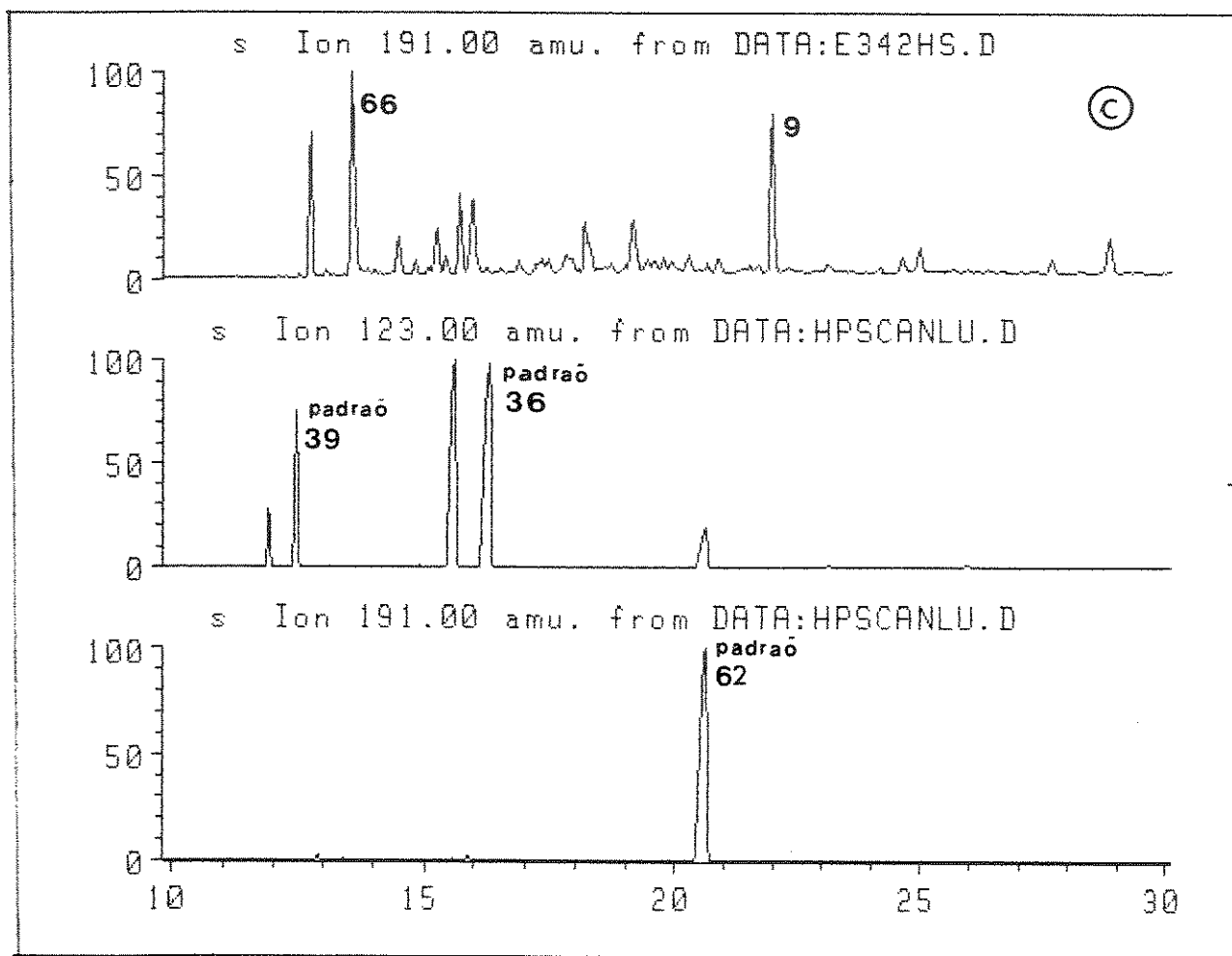
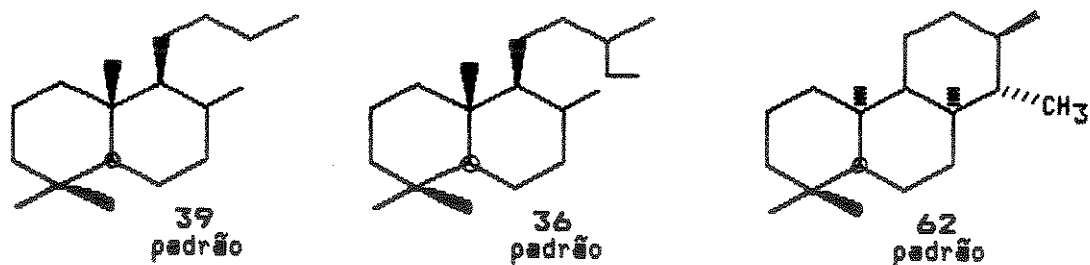
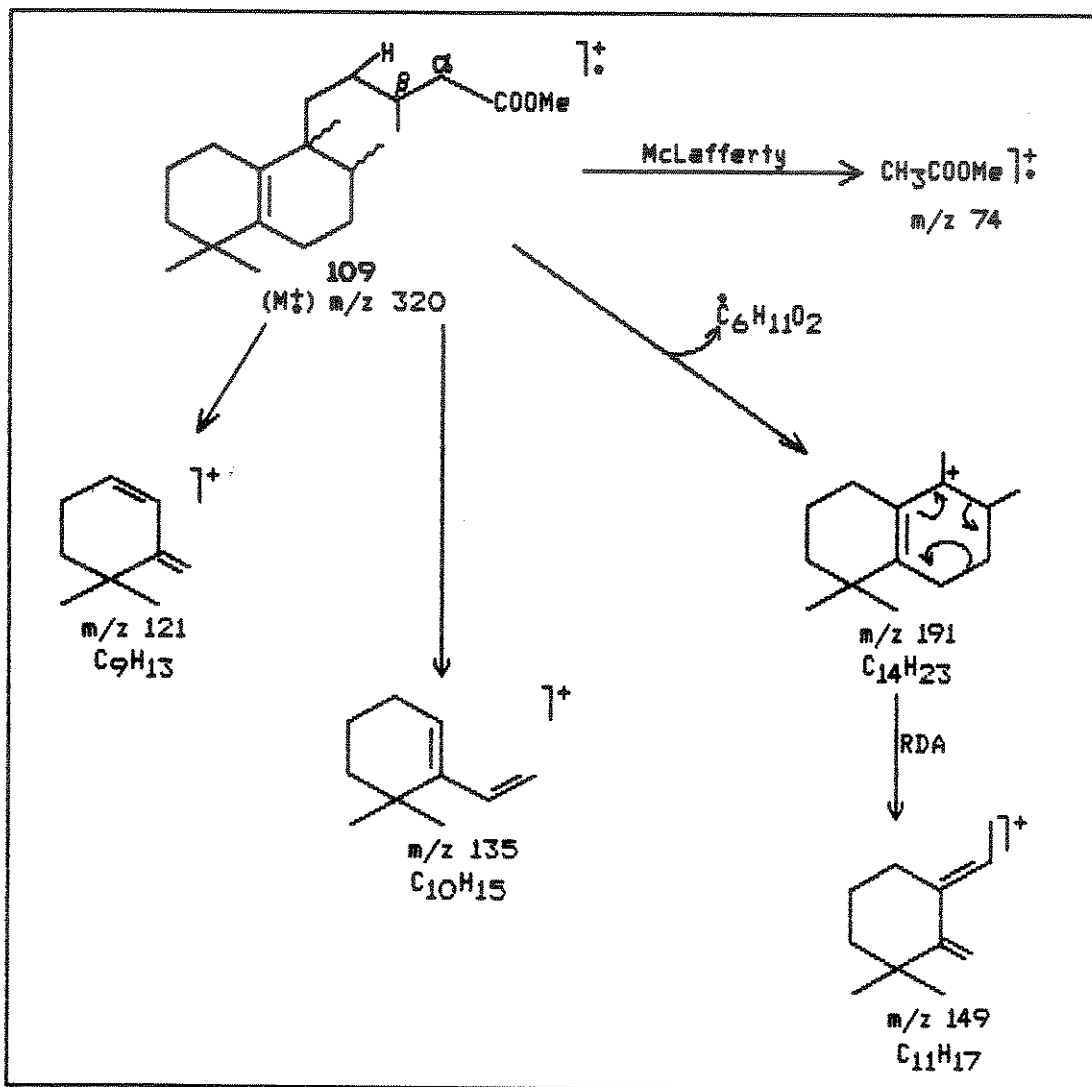


Figura 57: Fragmentograma (SIM) m/z 191, fração HIDEH, petróleo C, padrão bicyclico labdano C₂₀, (36), e padrão tricyclico queilantano C₂₀, (62)

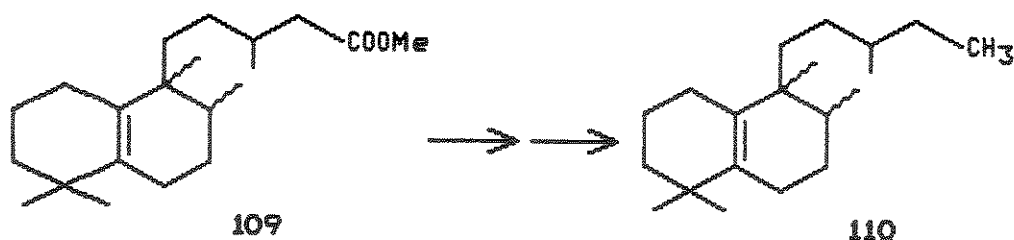
no Czo (62), terpano bicíclico do tipo labdano C₁₈ (39) e Czo (36) com o pico 66 no fragmentograma m/z 191 do petróleo C (Fig. 57). Observamos que o composto presente no petróleo C (pico 66) tem tempo de retenção relativo entre os padrões bicíclicos C₁₈ (39) e Czo (36).

Quadro XIV: Sugestões de fragmentação para o labdano rearranjado Czo 109, petróleo C.

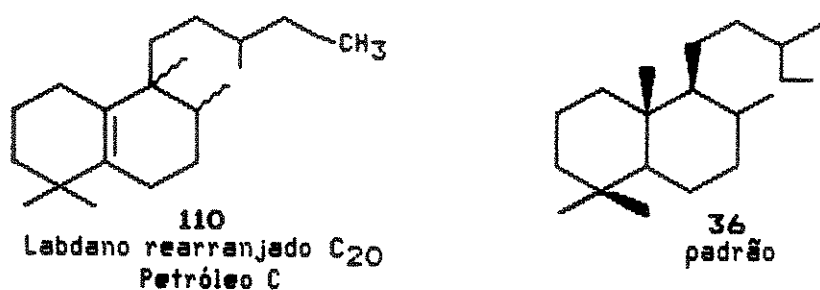


O éster labdânico rearranjado 109, sugerido anteriormente, pode fornecer um hidrocarboneto com ion molecular 276 e pico base

m/z 191. Sugerimos, assim, a estrutura 110 para o hidrocarboneto correspondente ao composto do pico 66.



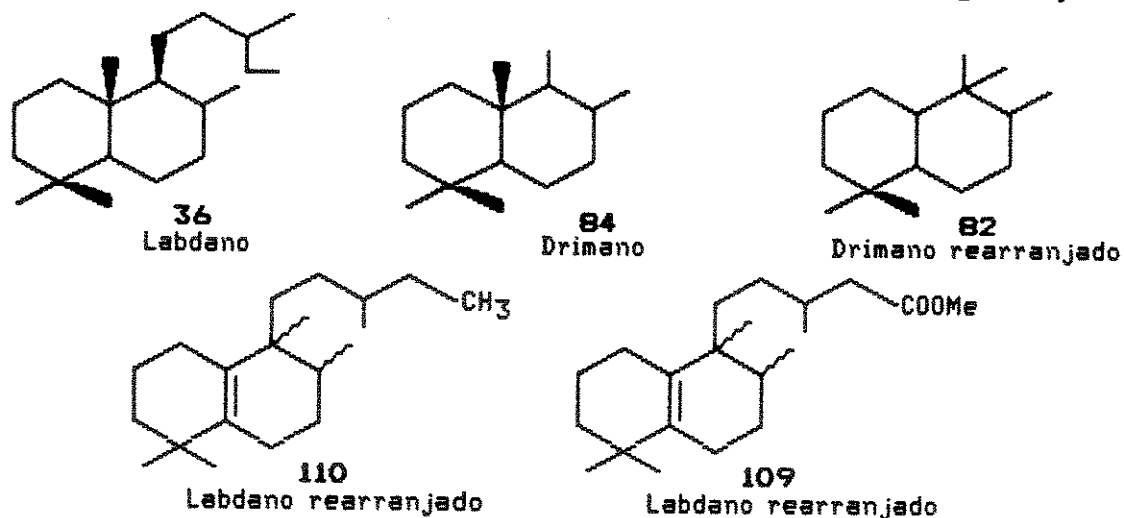
Como hidrocarboneto do tipo labdano com 20 átomos de carbonos este composto 110 apresenta um tempo de retenção relativo menor do que o padrão labdano Czo (36) (Fig. 57). Considerando a interação dos grupos metilas em posição axial com a fase estacionária da coluna (vide discussão pág. 32, Cap. I) e levando em consideração as conformações do tipo cadeira para o composto (36) e pseudo-cadeira para o composto 110, acreditamos que a interação do labdano rearranjado 110 com a fase líquida da coluna deve ser menor que a do labdano 36 e, conseqüentemente, podemos justificar para o labdano rearranjado (110), mesmo tendo 20 átomos de carbonos, um tempo de retenção relativo menor que o do labdano Czo (36).



Este comportamento em relação ao tempo de retenção é também observado para o drimano (84) e drimano rearranjado (82), este último tem tempo de retenção relativo menor que o do drimano (84). Estes dados reforçam a sugestão da estrutura 109 para o composto presente no petróleo C (pico 58). Estas propostas 109 e 110 devem ser confirmadas por síntese.

Fazendo um breve resumo das classes de biomarcadores até aqui analisadas na fração ésteres para os petróleos B, C, e D, destacamos que o petróleo C apresenta uma maior diversidade nos seus constituintes ácidos. Entre estes constituintes o composto 109 não foi encontrado até o momento como biomarcador.

O estudo da fração ácida além de fornecer informações quanto a diferença entre os três petróleos também está fornecendo informações em relação a novos constituintes, que poderão levar a uma maior compreensão do processo de diagênese e/ou biodegradação.



Outros compostos detectados no fragmentograma (SCAN) m/z 191 (Figuras 58 e 59) nas frações ésteres dos petróleos B e C, correspondentes aos picos 67, 68, 69, 80 e 71 terão suas estruturas definidas futuramente.

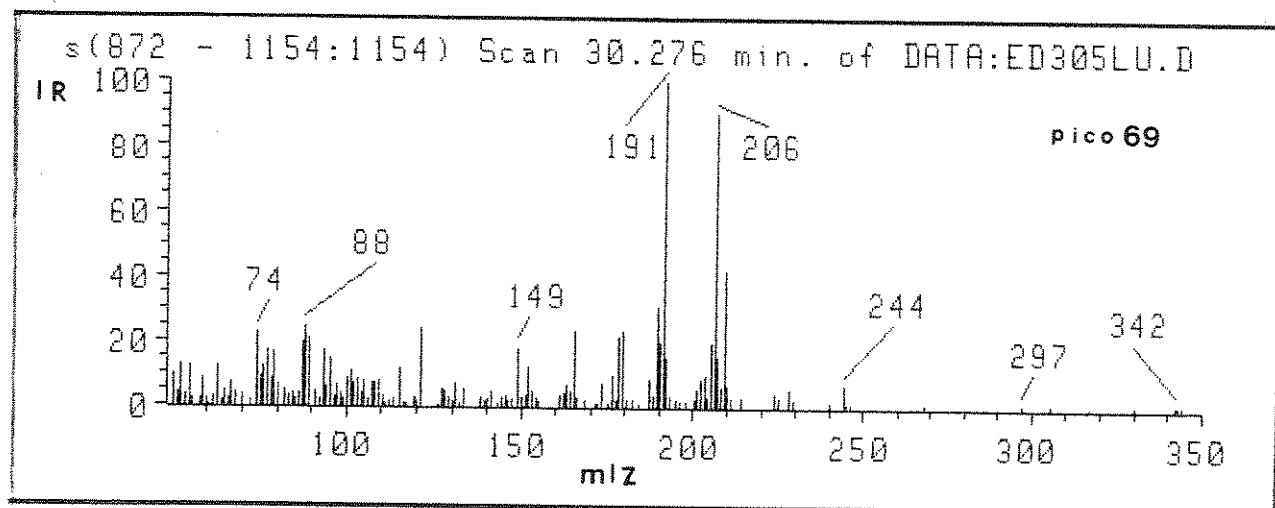
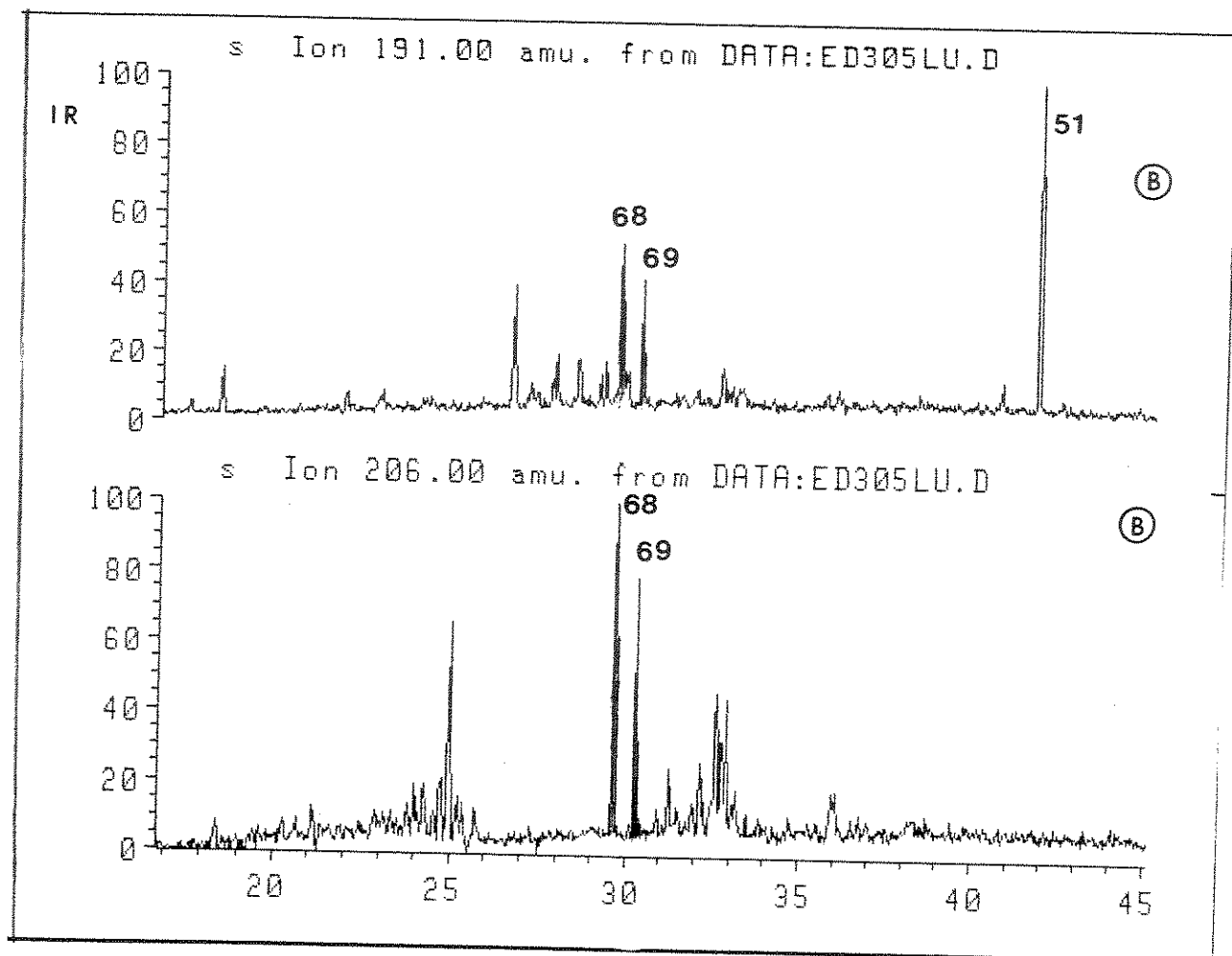


Figura 58: a) Fragmentograma m/z 191 e m/z 206, fração ésteres (ED), petróleo 8; b) espectro de massas pico 69

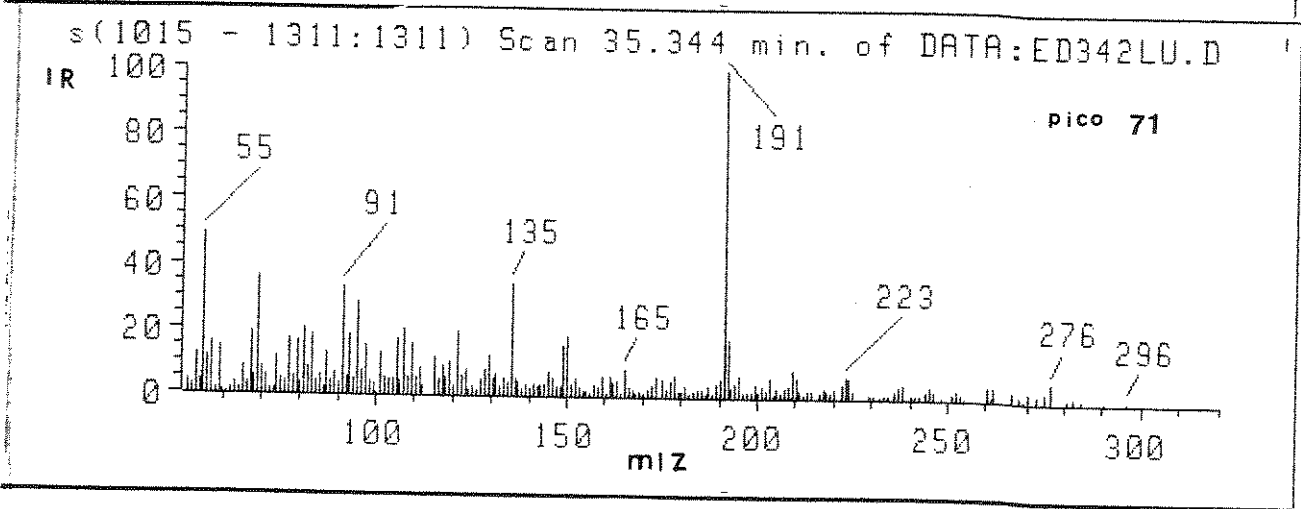
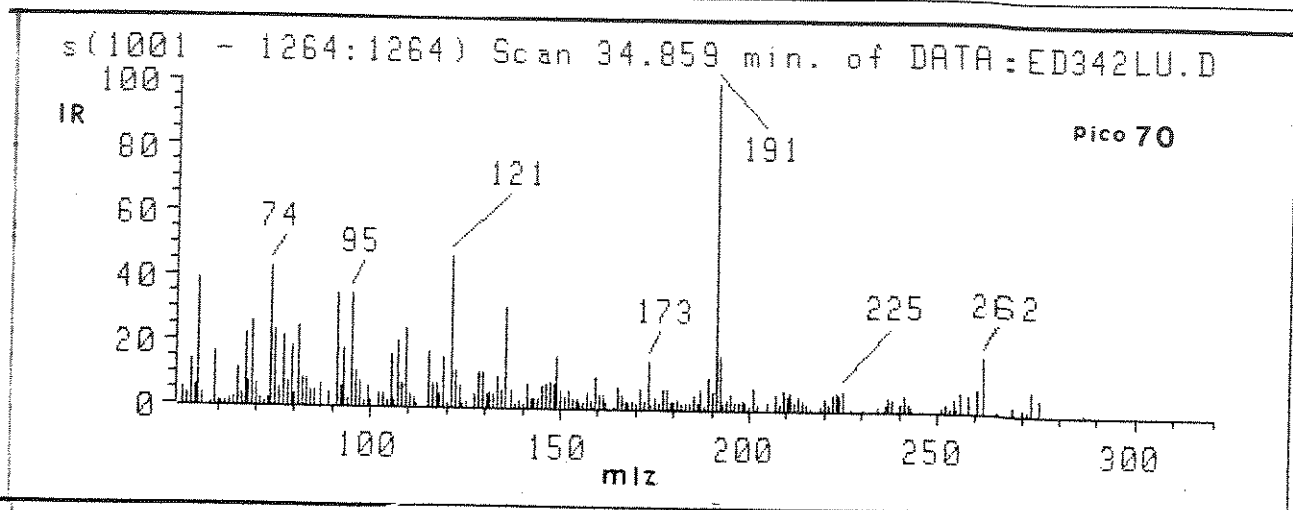
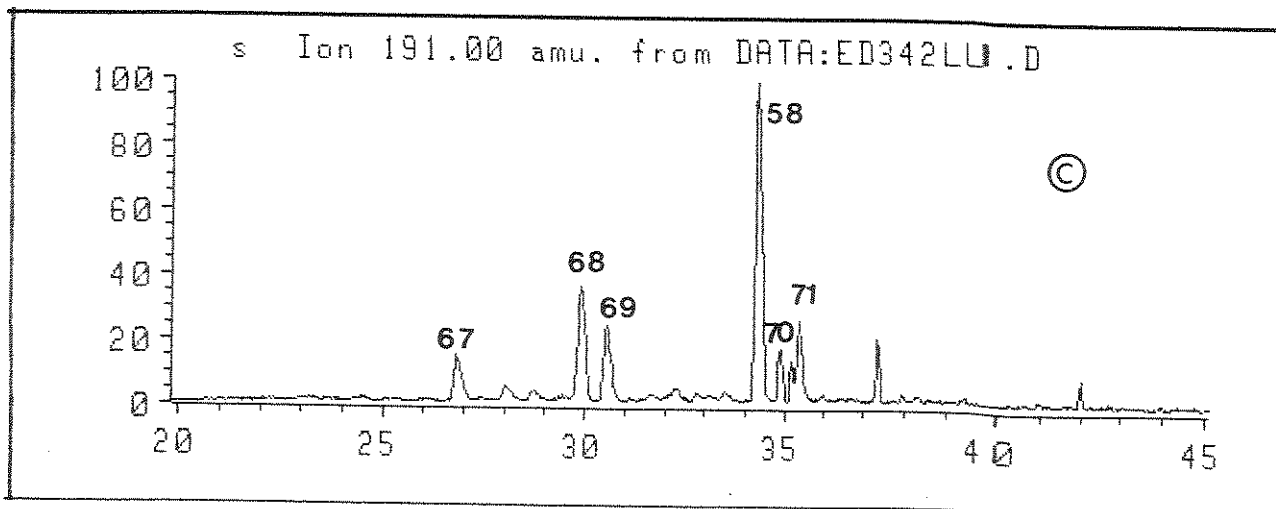


Figura 59: Fragmentograma m/z 191 fração ésteres (ED), petróleo C e espectro de massas pico 70 e71

Hopanos Desmetilados (ion característico m/z 177), fração éster (ED), HIDEH e HIED, petróleos B, C e D

No fragmentograma (Scan) m/z 177, frações ésteres (ED) dos petróleos B, C e D (Fig 60) não foi possível detectar os compostos pertencentes à classe dos hopanos desmetilados do tipo 25-norhopanos normalmente presentes na fração dos hidrocarbonetos (HID) de petróleos biodegradados. Os espectros de massas obtidos não apresentam com clareza a definição de um composto, mas vários compostos sobrepostos. Acreditamos que os hopanos desmetilados como ésteres nos petróleos B, C e D devem estar em quantidades pequenas que nas nossas condições de análises coeluem com outros compostos, não permitindo, assim, identificá-los.

Nas frações HIED e HIDEH, as quais correspondem a fração dos ésteres reduzidos a hidrocarbonetos, observamos no fragmentograma m/z 177 para o petróleo D uma série homóloga a qual foi comparada com o fragmentograma m/z 177 (fração HID) para o petróleo D (Fig. 61). Por comparação dos tempos de retenção relativos entre estes fragmentogramas, sugerimos a presença da série hopanos desmetilada do tipo 25-norhopano (Fig. 62). A identificação é a mesma feita para a fração HID Petróleo D (Tabela 5, Pag. 148). Porém, infelizmente, não conseguimos espectros de massas bem definidos com ion molecular impar que nos indicasse a incorporação do átomo de deutério.

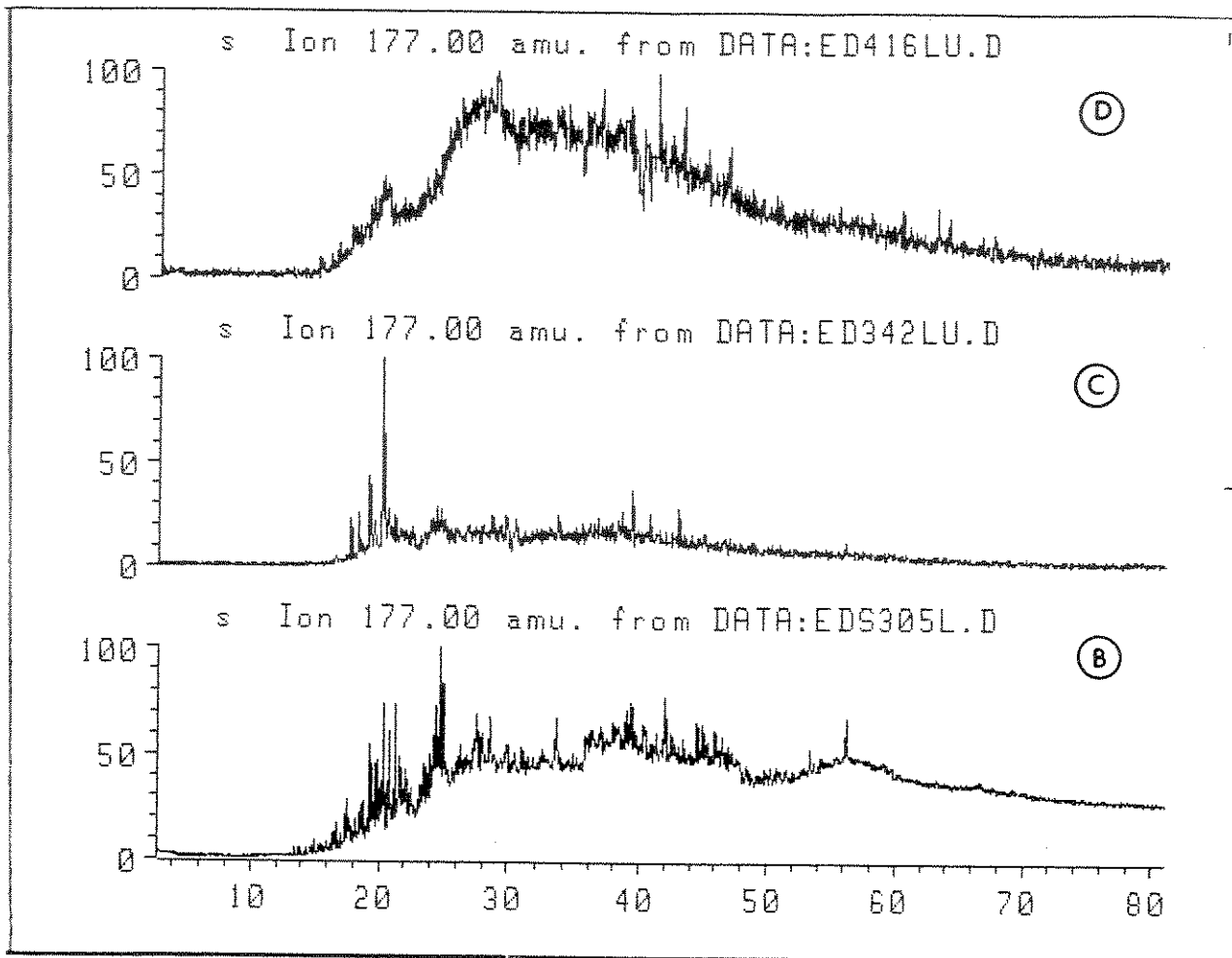


Figura 60: Fragmentograma (SCAN) m/z 177 fração ésteres (ED), petróleos B, C e D.

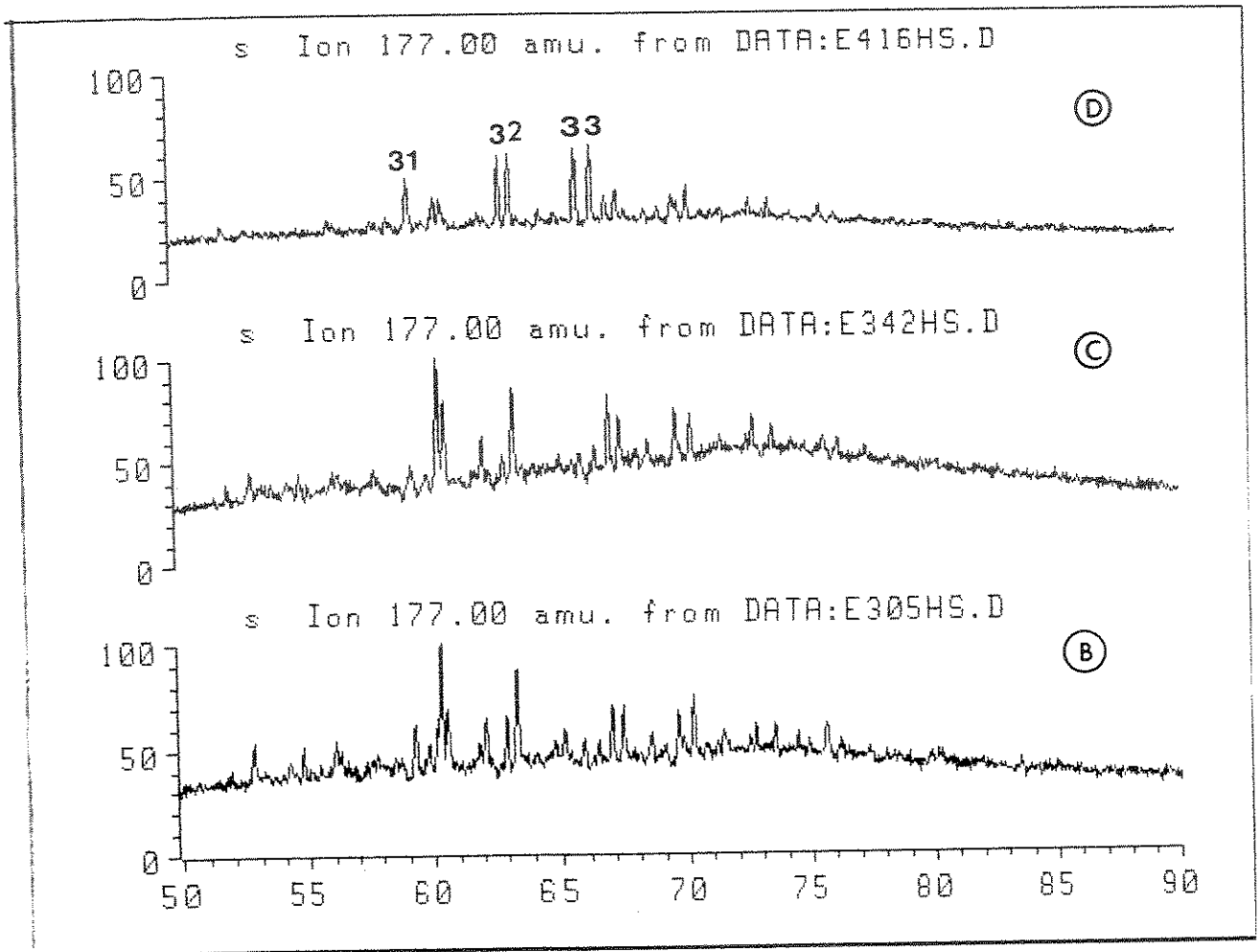


Figura 61: Fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HIDEH, petróleos B, C e D

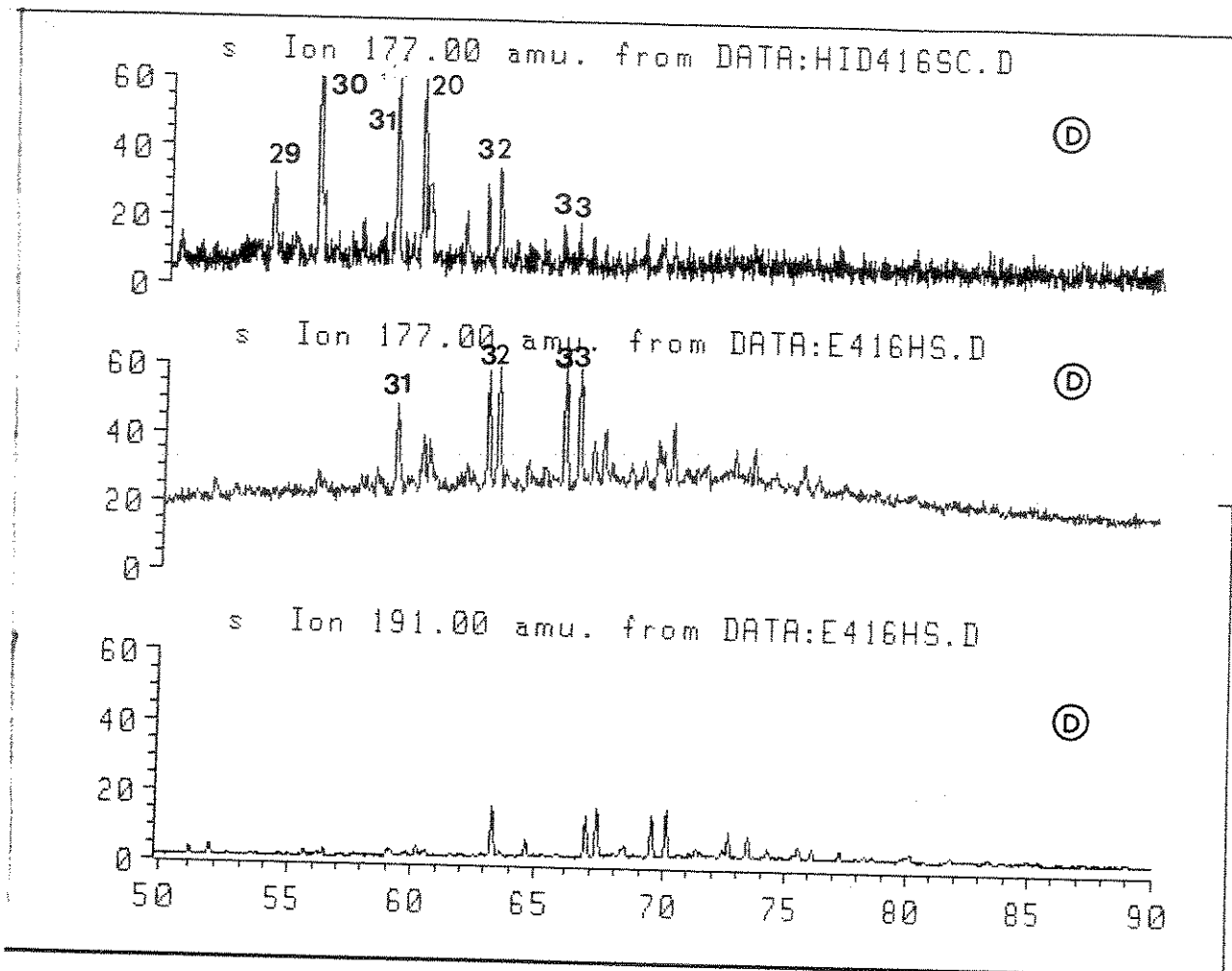


Figura 62: Fragmentograma (SIM) m/z 177, fração HID, petróleo D,
 Fragmentograma (SIM) m/z 177 e m/z 191, fração HIDEH,
 petróleo D

Finalmente, outra classe muito utilizada na geoquímica orgânica são os esteranos, porém não foi possível detectar tanto na fração ésteres (ED) como na fração obtida por redução dos ésteres (HIDEH e HIDEED) para os petróleos B, C e D nenhum composto pertencente à classe dos esteranos, esteranos rearranjados e 4-metil-esteranos.

Durante toda a discussão do capítulo II ficou claro que para a identificação dos constituintes ácidos livres presentes em petróleos tivemos bom suporte à fração dos hidrocarbonetos obtidos a partir dos ésteres, fração HIDEH e fração HIDEED. Achamos, pois interessante fazer na comparação entre as frações hidrocarbonetos (HID) as quais já estão presentes no petróleo, e os hidrocarbonetos (HIDEH) obtidos a partir dos ésteres. Isto permite de uma maneira indireta comparar os constituintes ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos presentes em petróleos. Esta comparação será feita a seguir ítem 2.2.2.3.

2.2.2.3. Comparação entre Parafinas (HID) e Hidrocarbonetos obtidos a partir dos Ésteres (HIDEH) e (HIDED), petróleos B, C e D

Neste item faremos comparação entre os constituintes terpênicos tricíclicos e hopanos (íon característico m/z 191) e terpanos bicíclicos (íon característico m/z 123).

Terpanos Tricíclicos e Hopanos (íon característico m/z 191), frações HID e HIDEH, petróleos B, C e D

Pelos fragmentogramas m/z 191 das frações HID e HIDEH (Fig. 63) não existe paralelismo entre os ácidos carboxílicos livres e hidrocarbonetos para os tricíclicos queilantanos e hopanos

No petróleo B, os ácidos carboxílicos livres fração HIDEH, do tipo queilantanos, predominam em relação aos ácidos hopanóicos. O inverso é observado na fração hidrocarbonetos (HID) deste petróleo. O petróleo B é rico em petróleo não biodegradado, logo, podemos sugerir que os ácidos livres presentes neste petróleo foram formados durante o processo de diagênese ou foram incorporados ao petróleo durante a migração.

No petróleo C temos uma relação quase de 1:1 entre ácidos carboxílicos livres dos tipos queilantanos e hopanos. Novamente na fração hidrocarbonetos deste petróleo, os hopanos predominam em relação ao queilantano. Levando-se em consideração que os petróleos B e C têm a mesma rocha geradora, então podemos sugerir que o tricíclico C_{21} inicialmente presente no petróleo foi degradado por

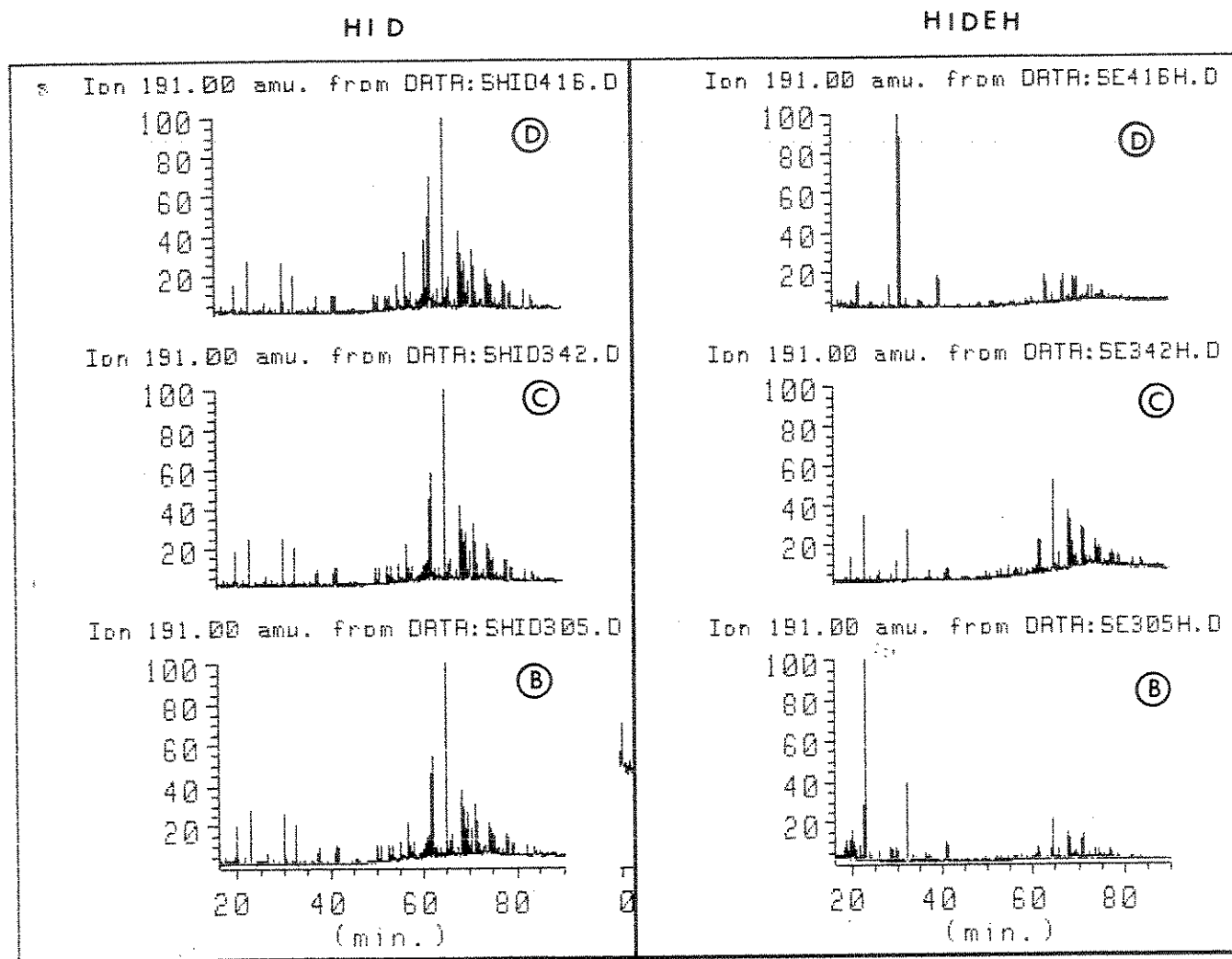


Figura 63: Fragmentograma m/z 191, frações HID e HIDEH, petróleos B, C e D

bactérias neste reservatório. Com o decréscimo na concentração do constituinte queilantano C_{21} a proporção relativa entre os ácidos tricíclicos e hopanólicos passaram a ser praticamente a mesma, ou seja, 1:1. Estamos admitindo que os constituintes ácidos hopanólicos já estavam presentes no petróleo, uma vez que é pouco provável a formação destes constituintes nestas proporções ao mesmo tempo durante o processo de biodegradação.

No petróleo D, temos o composto tricíclico C_{24} como principal constituinte. Os queilantanos na fração hidrocarbonetos para os três petróleos B, C e D, encontram-se em proporções equivalentes. Este dado sugere que o tricíclico C_{24} seja formado por bactérias no reservatório pela degradação de moléculas maiores como hopanos, e não a partir dos queilantanos.

Se o ácido tricíclico queilantado C_{24} fosse formado a partir do hidrocarboneto tricíclico queilantano, observaríamos um decréscimo deste constituinte na fração HID do petróleo D.

Terpanos Bicíclicos (ion característico m/z 123), frações HID, HIDEH, petróleos B, C e D

No fragmentograma m/z 123 das frações HID e HIDEH (Fig. 64) observamos novamente falta de paralelismo entre ácidos e hidrocarbonetos para a classe de compostos bicíclicos do tipo drimano, drimano rearranjado, homodrimano, nordrimano e labdanos.

No petróleo B temos mais constituintes bicíclicos na fração hidrocarbonetos do que na fração ácidos. No petróleo C todos os constituintes da fração hidrocarboneto estão ausentes na fração ácido, por outro lado temos um constituinte ácido do tipo labdano

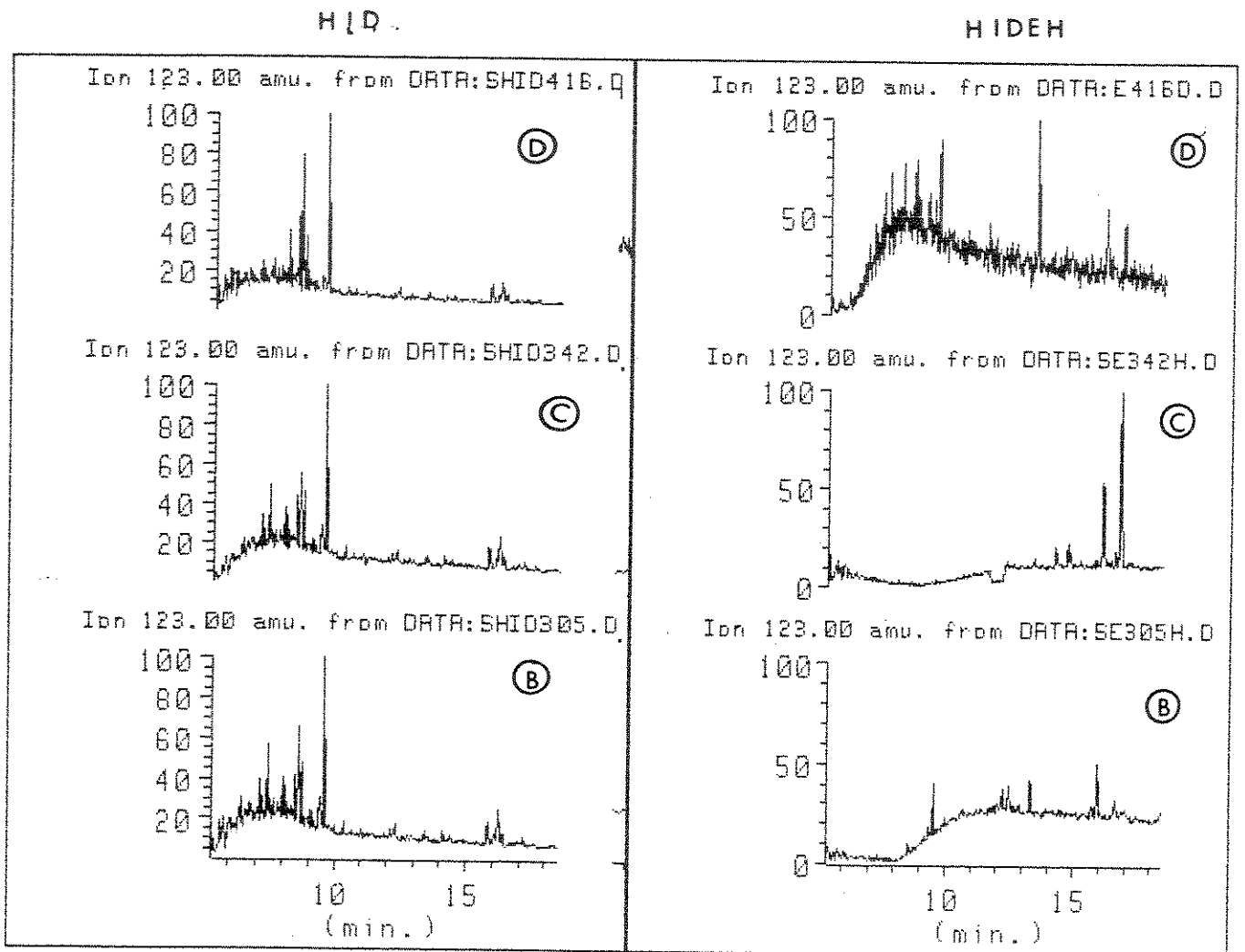


Figura 64: Fragmentograma m/z 123, frações HID e HIDEH, petróleos B, C e D

Czo. Finalmente o petróleo D é o que apresenta maior número de constituintes bicíclicos tanto ácidos como hidrocarbonetos. Temos na fração ácida além dos constituintes presentes na fração hidrocarbonetos também outros compostos pertencentes a classe dos labdanos e norlabdanos.

Pelo exposto acima não podemos dizer que os hidrocarbonetos bicíclicos são formados à partir dos ácidos bicíclicos e vice-versa. Acreditamos que os compostos bicíclicos presentes na fração hidrocarbonetos foram formados durante o processo de diagênese, e que os bicíclicos ácidos são formados por biodegradação de moléculas maiores no reservatório.

2.3 CONCLUSÃO

Nos quatro petróleos aqui estudados foi possível identificar séries homólogas de 24 classes de compostos normalmente detectados em petróleos (Quadros XV à XXI), das quais 4 são novas como biomarcadores ácidos (Quadro XX). Entre estes compostos gostaríamos de destacar:

No petróleo A: o composto bicíclico homodrimano C₁₆ com o grupo carboxílico no carbono C₈ (50)

No petróleo C: 1) um composto do tipo bicíclico labdano C₂₀ com o grupo carboxílico no carbono C₈ (95); 2) uma série homóloga (C₁₉ à C₂₁) de ácidos monocíclicos tetrassubstituídos (100) derivados do β-carotano com o grupo carboxílico no anel cicloexânico; 3) uma série homóloga (C₁₅ à C₂₀) de ácidos monocíclicos trissubstituídos (101) derivados também do β-carotano com o grupo carboxílico no anel cicloexânico; 4) um terpano bicíclico isomérico do tipo labdano rearranjado (109) com o grupo carboxílico na cadeia lateral; e

No petróleo D: um terpano bicíclico do tipo norlabdano C₁₉ (99) com grupo carboxílico no carbono C₈ e cadeia lateral a qual deve ter uma ramificação.

Entre os petróleos B, C e D estudados, o petróleo C apresenta o maior número de biomarcadores ácidos novos (Quadro XX). Para justificar esta diferença nos constituintes dos petróleos A, B, C e D aqui estudados, levantamos várias hipóteses:

i. Os compostos detectados no petróleo C são formados durante o processo de biodegradação do petróleo no reservatório e

não pelo processo de diagênese, caso contrário teríamos detectado os mesmos compostos no petróleo B.

ii. A ausência destes compostos no petróleo D, deve-se ao fato dos mesmos serem eliminados em processo de biodegradação mais intenso, pois o petróleo D encontra-se em estágio de biodegradação avançado.

iii. Os petróleos B, C e D encontram-se em estágios de biodegradação diferentes uma vez que os mesmos são derivados da mesma rocha geradora.

iv. Os compostos ácidos encontrados no petróleo C são produtos de um estágio intermediário de biodegradação.

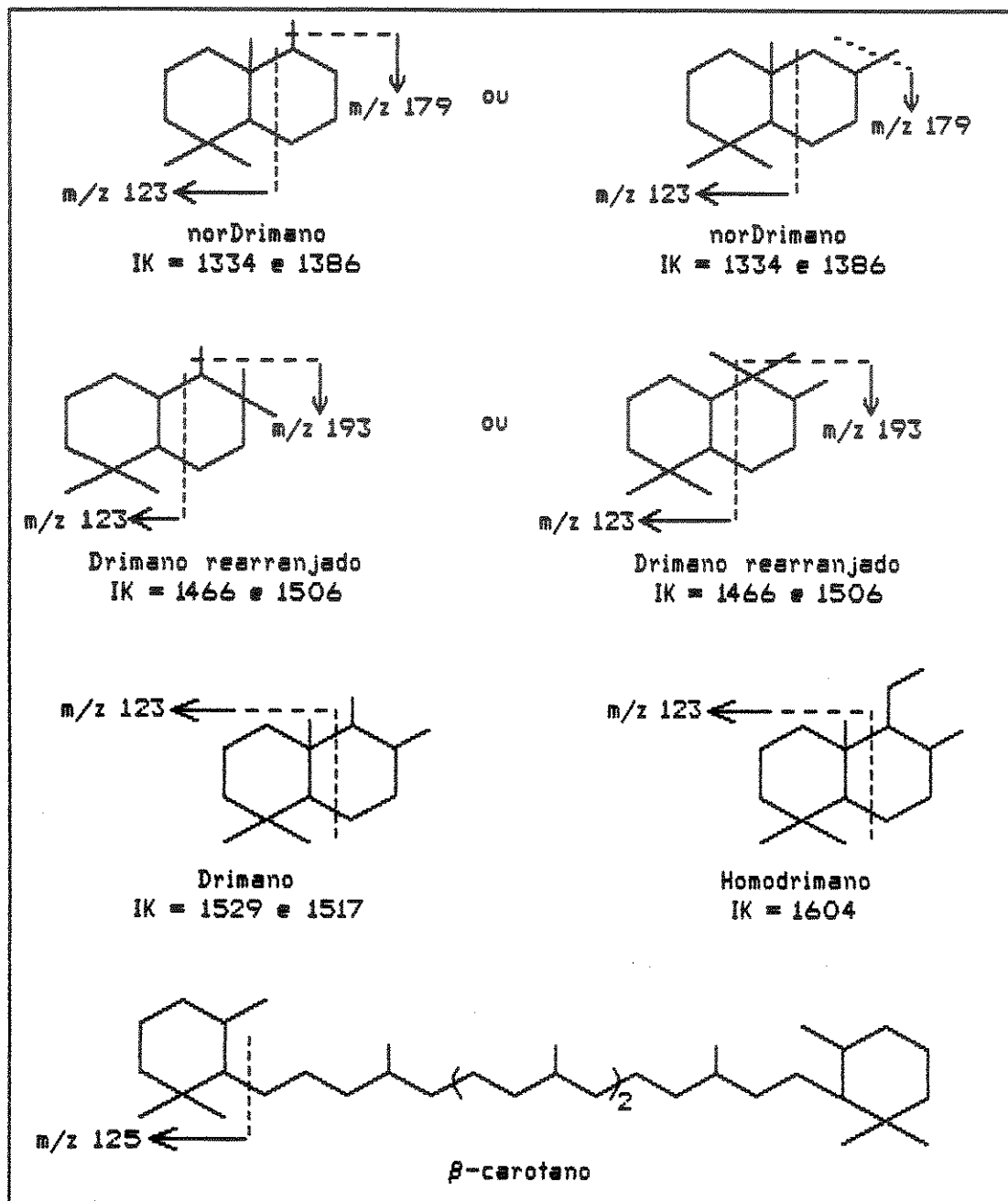
v. O petróleo C pode ter duas rochas geradoras diferentes, principalmente se eliminarmos a possibilidade destes compostos virem de biodegradação.

Acreditamos que os dados geológicos poderão melhor nos direcionar para a hipótese mais provável que deverá justificar as diferenças observadas nos constituintes dos petróleos B, C e D.

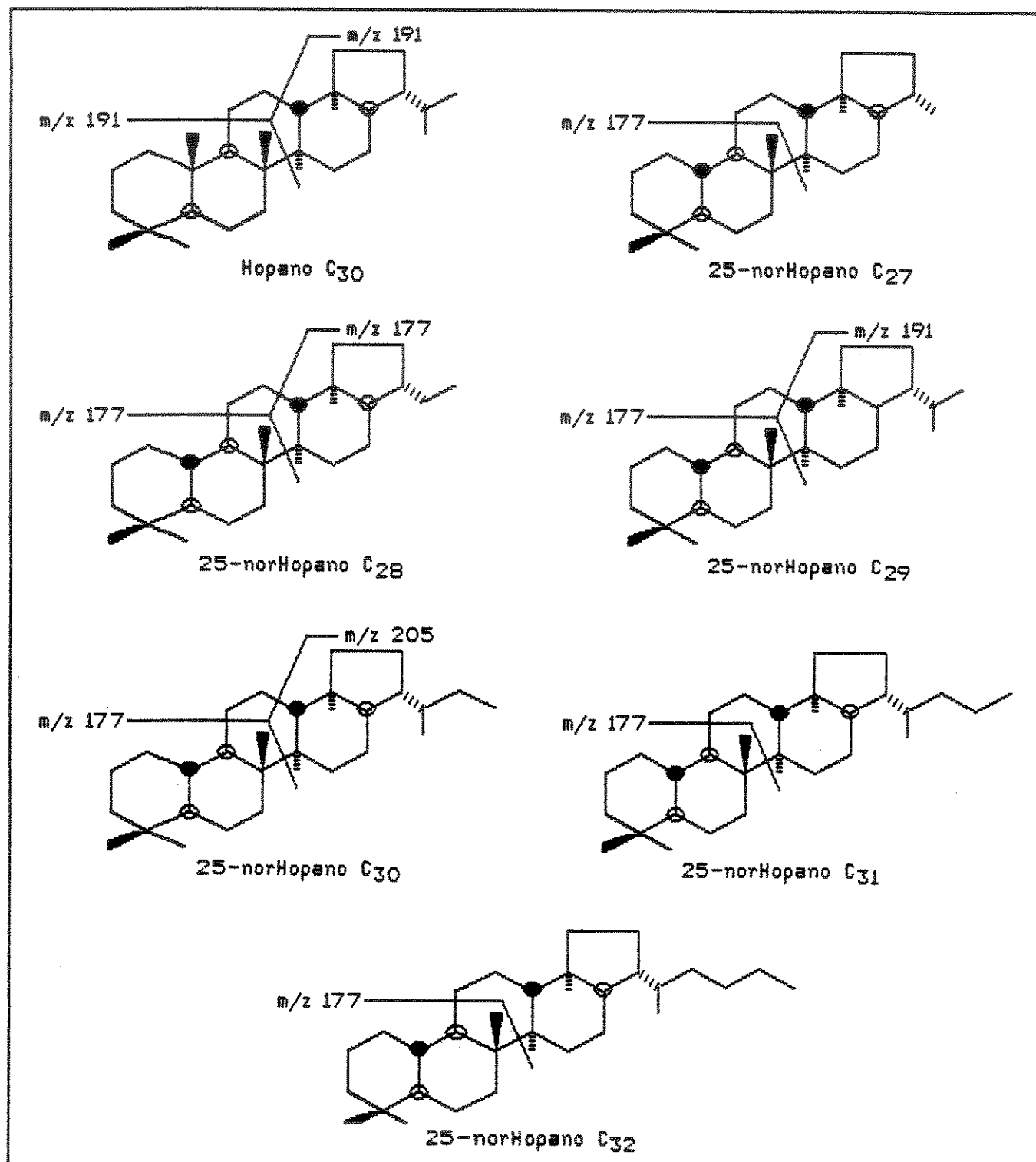
De modo geral não foi observado, neste estudo, um paralelismo entre hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos livres de maneira a justificar o uso dos ácidos naftênicos como parâmetros geológicos em trabalho de rotina.

A grande contribuição do estudo dos ácidos naftênicos que aqui apresentamos está na possibilidade de descobrirmos novos biomarcados, os quais, sem dúvida, poderão auxiliar nas hipóteses da origem da matéria orgânica, levando a uma maior compreensão do processo de diagênese e/ou catagênese e biodegradação.

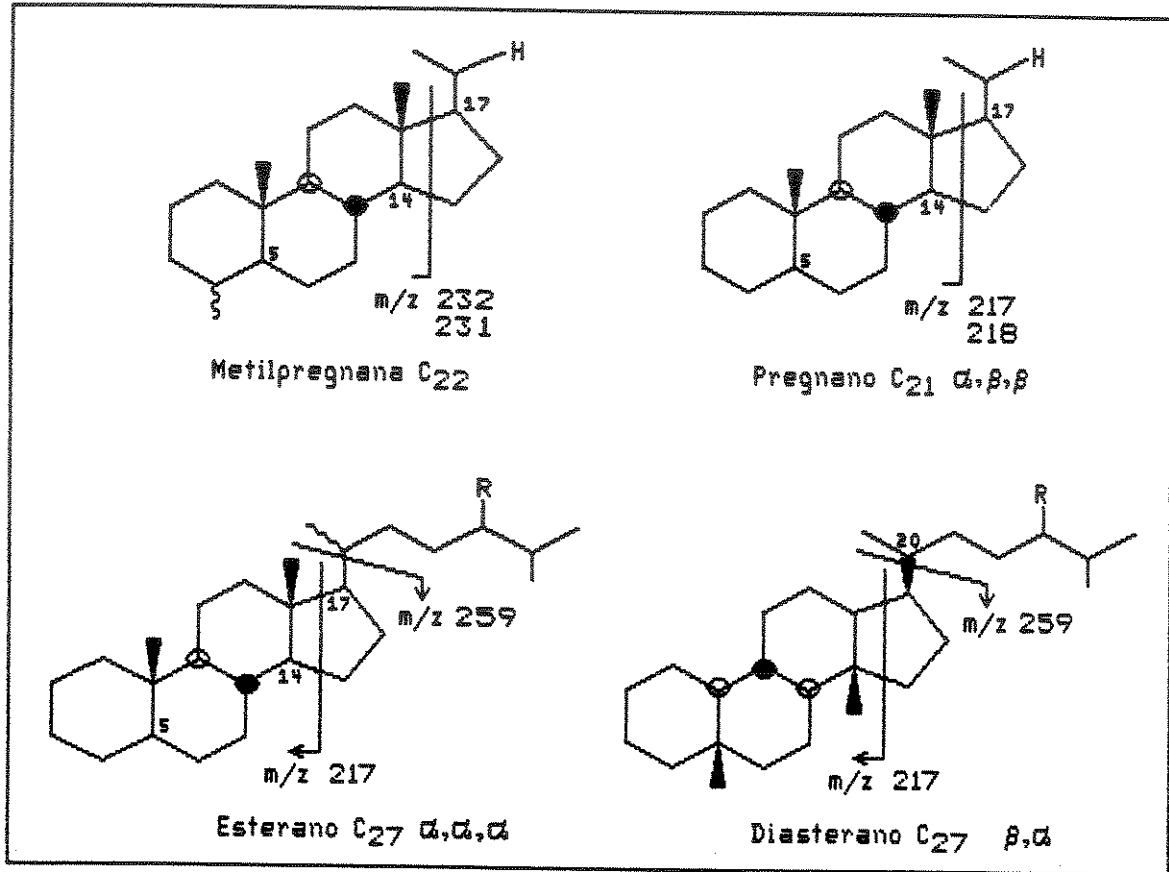
Quadro XV: Estruturas e principais íons para os compostos identificados no fragmentograma (SIM) m/z 123, petróleos A, B, C e D (Fig. 26 e 29)



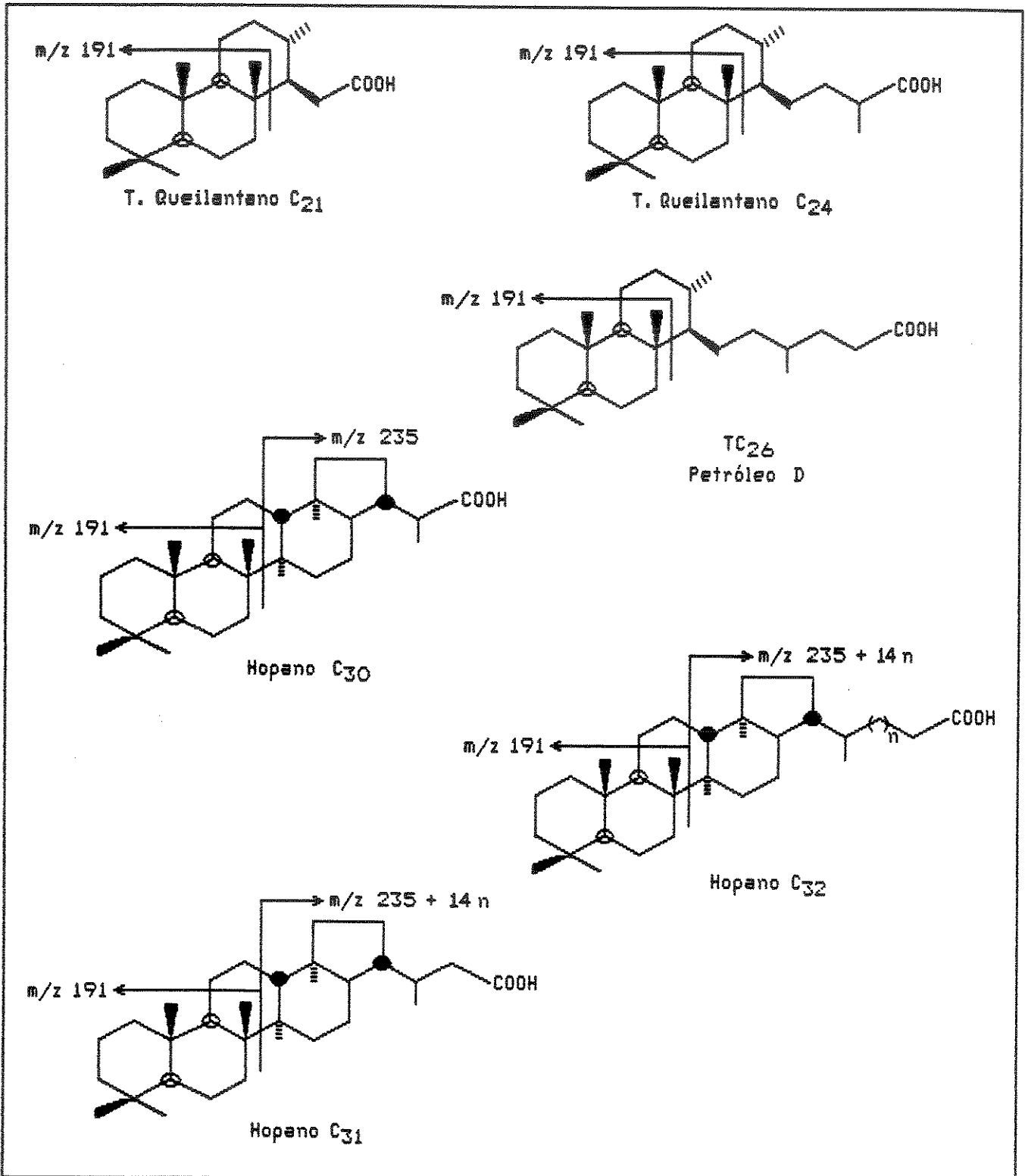
Quadro XVII: Estruturas e principais íons para os compostos 25-nor-Hopanos identificados no fragmentograma (SIM) m/z 177, (Fig. 31), tabela 5



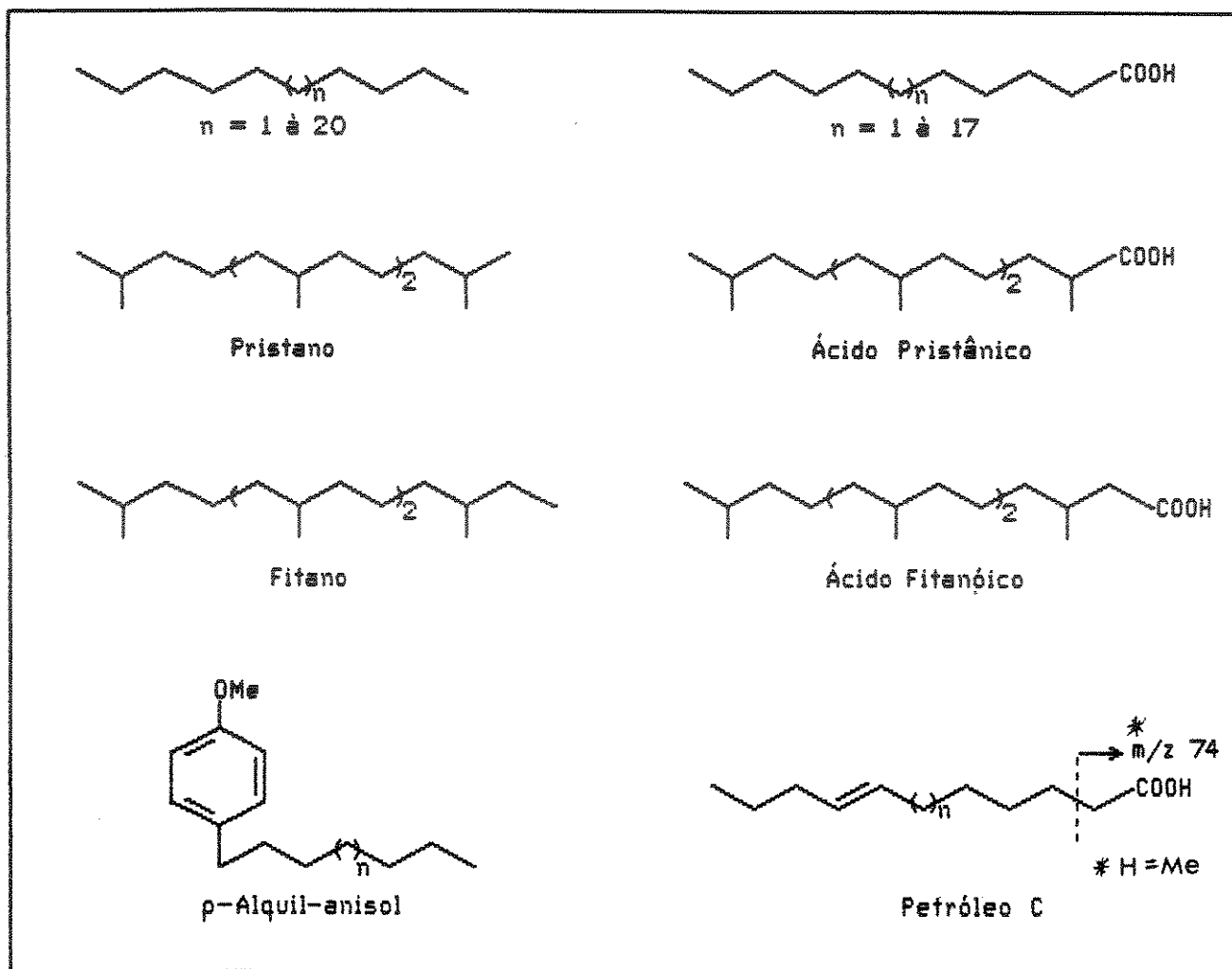
Quadro XVIII: Estruturas e principais íons para os compostos identificados no fragmentograma (SIM) m/z 217 (Fig. 32), tabela 6



Quadro XIX: Estruturas e principais íons para os ácidos tricíclicos e hopanóicos identificados no fragmentograma m/z 191 (Fig 49), tabela 8



Quadro XXI: Outros compostos identificados nos petróleos B, C e D



CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho representa a primeira tese de doutoramento do Instituto de Química em Geoquímica Orgânica direcionada para o estudo do petróleo, visando uma maior compreensão da composição química dos ácidos naftênicos de petróleos.

Observamos, neste estudo preliminar, que a seqüência lógica que leva a uma maior definição da composição química dos ácidos naftênicos ou do petróleo em geral seria analisar, inicialmente, o petróleo e sintetizar os compostos que por ventura precisem de padrões sintéticos para suas identificações. Porém, como em todo o trabalho pioneiro nem sempre temos a infra-estrutura disponível de maneira a fornecer uma pesquisa na ordem lógica, tivemos que começar com a síntese de alguns biomarcadores, os quais direcionariam nossa pesquisa no petróleo. No último ano desse trabalho de tese tivemos a infra-estrutura (CG/EM) disponível no Instituto de Química da UNICAMP, para o estudo do petróleo.

Como todo trabalho pioneiro, esta tese, com certeza, apresentará muitas falhas, porém acreditamos que os próximos trabalhos irão fortalecer esse novo campo de pesquisa, de maneira a tornar a Geoquímica Orgânica tão familiar aos pesquisadores do Instituto de Química, o quanto o são atualmente a fitoquímica e a síntese orgânica.

Como conclusão geral sobre o estudo dos ácidos naftênicos dos petróleos A, B, C e D e síntese de biomarcador, gostaríamos de mencionar que:

1. foi possível identificar séries homólogas de 24 classes de compostos orgânicos, normalmente detectados em petróleos (Quadros XV à XXI);

2. o petróleo C apresenta maior número de compostos ácidos, destacando: a) terpanos monocíclicos tetrassubstituídos derivados do β -carotano; b) terpanos monocíclicos trissubstituídos derivados do β -carotano; c) terpanos bicíclicos rearranjados (com característico m/z 191) e; d) terpanos bicíclicos do tipo labdano C_{20} , norlabdano C_{19} e homodrimano C_{16} , com o grupo carbometoxi no carbono C_8 (Quadro XX);

3. de uma maneira geral, não foi observado nesse estudo um paralelismo entre hidrocarbonetos e ácidos carboxílicos livres de maneira a justificar o uso dos ácidos naftênicos como parâmetros geológicos em trabalhos de rotina;

4. a grande contribuição do estudos dos ácidos naftênicos, que aqui apresentamos, está na possibilidade de descobrirmos novos biomarcadores, os quais, sem dúvida, poderão auxiliar nas hipóteses da origem da matéria orgânica, levando a uma maior compreensão do processo de diagênese e/ou catagênese e biodegradação.

Dos compostos sintetizados (Cap. I), gostaríamos de destacar:

1. quatro compostos orgânicos sintetizados pela primeira vez (44, 50, 53 e 54), dos quais o composto 50 e seus homólogos C_{19} e C_{20} estão sendo sugeridos como possíveis biomarcadores;

2. cinco compostos (36, 39, 42, 60 e 62), já mencionados como biomarcadores, dos quais os compostos 36 e 62 foram detectados nos petróleos estudados.

APÊNDICE

Introdução ao Índice de Retenção Comparativa (RC) para o estudo dos ácidos naftênicos de petróleos

Durante o estudo dos ácidos naftênicos de petróleos, observamos que muitos dos biomarcadores ácidos já citados na literatura não apresentavam dados em relação à localização dos mesmos na mistura complexa de petróleo. Isto dificultou a localização especialmente porque os ácidos naftênicos não foram muito estudados em petróleos.

Uma das maneiras mais corretas de localizar um determinado composto numa mistura é através de seu Índice de Kovats (IK). O Índice de Kovats relaciona o tempo de retenção do composto desejado com n-parafinas (de uma série homóloga) distanciadas de um átomo de carbono. Em relação aos ácidos naftênicos na forma de ésteres, achamos que seria talvez mais fácil e eficiente se fizéssemos a correlação entre o biomarcador na forma de éster e os ésteres metílicos lineares do que se correlacionássemos os mesmos com as n-parafinas. Uma vez que os primeiros já estão presentes na fração dos ácidos naftênicos (ésteres). Esse Índice modificado, que relaciona n-ésteres metílicos com biomarcadores ésteres, foi chamado por nós Índice de Retenção Comparativo (RC).

Para testarmos a nossa idéia, calculamos o Índice de Kovats e o Índice de Retenção Comparativo para os padrões ésteres e hidrocarbonetos. Para calcularmos estes índices, fizemos coinjeção da fração do petróleo com os padrões da seguinte maneira:

1. fração parafinas (HID) do petróleo mais padrões hidrocarbonetos;

2. fração parafinas (HID) do petróleo mais padrões ésteres;

3. fração ésteres (ED) do petróleo mais padrões ésteres.

Os resultados desse estudo preliminar encontram-se no Quadro XXII e a fórmula usado nos dois índices está expressa abaixo:⁷⁶

$$RC \text{ ou } IK = 100 \frac{T_P - T_{Cn-1}}{T_{Cn} - T_{Cn-1}} + 100 \times Cn-1$$

onde:

T_P = tempo de retenção do padrão

T_{Cn} = tempo de retenção do n-alcano ou n-éster metílico linear que elui após o padrão

T_{Cn-1} = tempo de retenção do n-alcano ou n-éster metílico linear que elui antes do padrão

Pelo Quadro XXII, observamos que existe paralelismo entre os índices Kovats dos padrões hidrocarbonetos e a série homóloga n-alcano com os RC dos padrões ésteres e n-ésteres metílicos lineares.

O Quadro XXII apresenta muitos espaços vazios, onde a correlação éster e hidrocarboneto com a mesma estrutura é feita só entre três padrões. Como uma amostragem, este é um dado pouco preciso, porém achamos que os resultados alcançados são muito bons, valendo, desta forma, um estudo posterior para completar este quadro e explorar melhor o RC. Acreditamos que, no caso dos ácidos naftênicos de petróleos, este será um dado fácil de ser adquirido que,

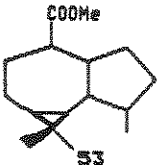
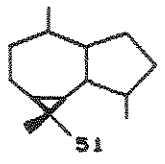
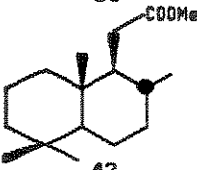
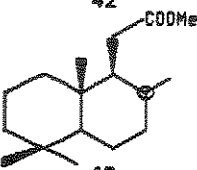
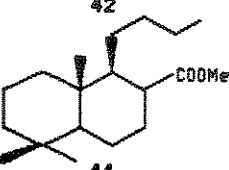
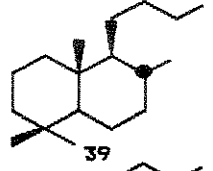
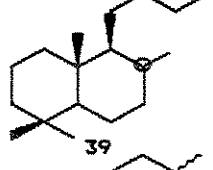
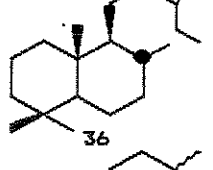
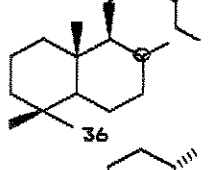
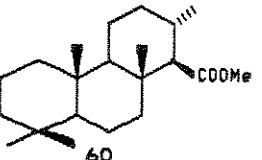
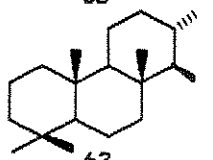
com certeza, ajudará a localizar o biomarcador na mistura complexa dos ácidos naftênicos de petróleos.

Gostaríamos de chamar a atenção para o fato de termos usado programações diferentes de temperatura para IK e RC e, mesmo assim, tivemos valores muito próximos.

Temperatura: IK - 70°C, 0,89, 30°C/min, 190°C, 1,5°C/min,
250°C, 2°C/min, 300°C, 20 min

RC - 80°C, 3 min, 4°C/min, 320°C, 15 min

Quadro XXII: Índice Kovats (IK) e Índice de Retenção Comparativo (RC) dos padrões 36, 39, 51, 53, 42, 44, 60 e 62

Padrão	IK	RC	IK	Padrão
	1619	1335	1476	
	1823	1639	-	-
	1923	1673	-	-
	2021	1779	1758	
-	-	-	1784	
-	-	-	1929	
-	-	-	1954	
	2328	2119	2100	

PARTE EXPERIMENTAL

Cada procedimento experimental e analítico empregado nesta tese será descrito separadamente de acordo com os capítulos I e II.

PARTE EXPERIMENTAL - CAPITULO I

1. INSTRUMENTAÇÃO

1.1. Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho (IV) foram registrados em espectrofotômetro dispersivo Perkin-Elmer, modelo 1430 e espectrômetro Perkin Elmer, modelo 1600 com transformada de Fourier (FT) em filmes sobre cela de KBr, utilizando como referência a absorção de 1601 cm^{-1} de um filme de poliestireno.

1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Próton - RMN¹H

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN¹H) foram registrados em espectrômetros Varian T-60 (60 MHz), Brucker WP-80 (80 MHz), Bruck AC 200 P, Varian XL-100 (100 MHz) ou Varian Gemini 300 (300 MHz), utilizando como solventes tetracloreto de carbono ou clorofórmio deuterado (CDCl₃), tendo como referência interna o tetrametilsilano (TMS). Os deslocamentos químicos (δ) são indicados em ppm, e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

1.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono - RMN¹³C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN¹³C) foram obtidos no aparelho Varian XL-100 (25,2 MHz) ou Varian Gemini 300 (75,1 MHz), utilizando como solventes tetracloreto de carbono [$\delta(\text{Me}_3\text{Si}) = \delta(\text{CCl}_4) + 69,0\text{ ppm}$], clorofórmio [$\delta(\text{Me}_4\text{Si}) = \delta(\text{CHCl}_3) + 77,2\text{ ppm}$] ou clorofórmio deuterado [$\delta(\text{Me}_4\text{Si}) = \delta(\text{CDCl}_3) + 76,9\text{ ppm}$]. Os deslocamentos químicos (δ) são indicados em ppm e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz).

1.4. Espectrometria de Massas (EM)

Os espectros de massa (EM) por impacto de elétrons foram obtidos no espectrômetro Varian Mat-311 (70 eV).

1.5. Cromatografia Gasosa (CG)

As análises por cromatografia gasosa (CG) foram realizadas em aparelhos HP-5890 com injetor split splitless, detector de ionização de chama (FID) com hidrogênio como gás de arraste e equipado com coluna capilar (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária de 5% fenil metil silicone - DB 5 - nas seguintes programações de temperaturas:

Hidrocarboneto: 80°C, 3°/min, 300°C, 15'

Êsteres: 80°C, 4°/min, 320°C, 15'

1.6. Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massas (CG/EM)

As análises por cromatografia gasosa - espectrometria de massas foram feitas usando um espectrômetro MAT acoplado a um cromatógrafo gasoso HP-5988 equipado com um injetor "on-column", e uma coluna (30 m x 0,25 mm) DB 5, Hélio foi empregado como gás de arraste e com energia de ionização de 70 eV. As análises foram feitas em SCAN com massas variando de 50- 550. Todo o estudo de CG/EM para os compostos do capítulo I foi realizado na Universitat Hamburg-Geologisch-Palontologishes Institut und Museum, nas programações de temperaturas descritas no item 1.5.

1.7. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As cromatografias em camada delgada (CCD) foram efetuadas em sílica gel G e PF254 da Merck (na proporção de 1:1), sobre suporte

de vidro (espessura 0,25 mm). A detecção dos compostos foi feita por irradiação com lâmpada ultravioleta a 254 nm e pulverização com solução ácido sulfúrico:metanol (1:1), ou solução ácido acético:ácido sulfúrico:anisaldeído (50:1:0,5) seguido de carbonização numa placa de aquecimento a 100°C.

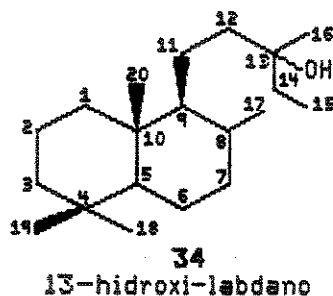
1.8. Cromatografia em Coluna (CC)

As cromatografias em coluna foram realizadas em sílica gel 60 (0,06-0,20 mm) da Merck. A proporção de sílica utilizada foi, aproximadamente, 50 vezes o peso do produto bruto a ser purificado.

2. REAÇÕES E/OU PURIFICAÇÕES

Os solventes utilizados foram previamente destilados e tratados, quando necessário, segundo as técnicas descritas por Perrin et al.³⁹ Toda a evaporação dos solventes sob pressão reduzida foi efetuada em evaporador rotativo. Os materiais de partida como manool e aromadendreno são produtos comerciais. A lactona (78) (item 2.7), disponível em nosso laboratório, foi obtida pela reação do esclareol com tetracloreto de rutênio, RuCl₄.⁴⁰

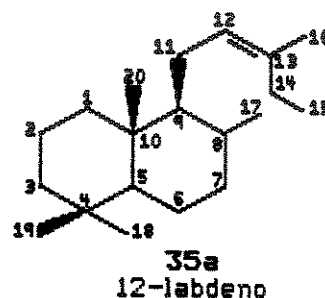
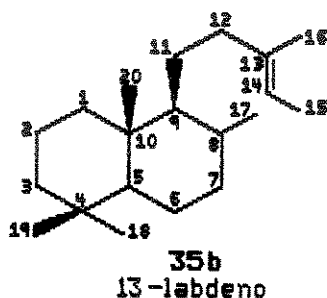
2.1. Hidrogenação do manool (76), composto (34)



O manool (76) (2 g, 6,8 mmol) foi dissolvido em acetato de etila (100 ml) e submetido à pressão de hidrogênio na presença de Pd/C por 4 horas. O término da reação foi observado por RMN¹H. Após filtração em pequena coluna com celite e evaporação do solvente sob pressão reduzida, obtivemos 1,6 g (5,4 mmol) do composto hidrogenado 34 (80% de rendimento).

RMN¹H- (80 MHz, CDCl₃): ppm, 1.06 (s, 3H, Me-16), 1.0-0,9 (sl, 15H, Me-15, Me-17, Me-18, Me-19, Me-20), 1.2-1.9 (m, 19H CH₂,CH).

2.2. Desidratação do álcool (34), composto (35)⁴⁵



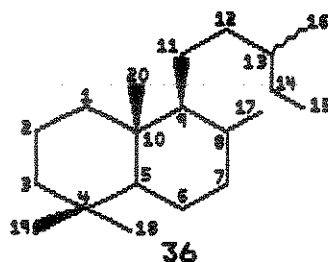
O álcool bruto 34 (1 g, 3,4 mmol) e o cloreto de p-toluenosulfonila (1 g, 5,2 mmol) foram refluxados em piridina (20 ml) por 12 horas. O solvente foi removido por destilação sob pressão reduzida. O resíduo foi dissolvido em éter e lavado várias vezes com ácido clorídrico diluído, e em seguida lavado com água até pH neutro. O resíduo, após evaporação do solvente, foi cromatografado em coluna de sílica gel, eluído com hexano, fornecendo 500 mg da mistura 35a e 35b (55.5% de rendimento).

RMN¹H- (200 MHz, CCl₄): ppm, 5,0-5,2 (m, 1H, H₂ e H₄), 1.6 (sl, 3H, Me-16), 1,0-0,9 (sl, 15H, Me-15, Me-17, Me-18, Me-19, Me-20).

EM (70 eV, m/z): (int. rel. %) 276[M⁺] (12.8), 261(5.7), 206 (51.4), 191(39.3), 136(64.3), 123(100), 109(35.7), 95(41.4), 82 (44.3), 81(50.0), 69(60.7), 55(35.0).

EM (70 eV, m/z): (int. rel. %) 276 [M⁺] (23.2), 261(10.5), 206 (39.5), 191(65.4), 136(65.0), 123(100), 109(51.4), 95(54.8), 82 (50.8), 81(54.6), 69(73.2), 55(51.5).

2.3. Hidrogenação do composto (35), composto (36)



BB(H)-labdano

BB(H)-labdano

O composto 35 (500 mg, 1,8 mmol) foi submetido à hidrogenação catalítica na presença de Pd/C de acordo com o método descrito no item 2.1.

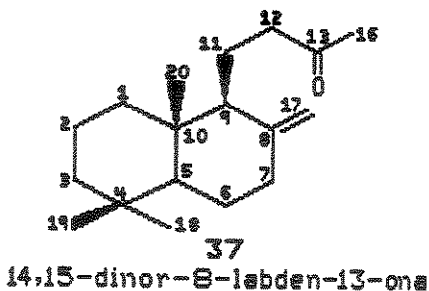
IV- (filme): (cm⁻¹) 2940 (ν, CH₃,CH₂), 1460 e 1382 (σ, CH₃,CH₂).

RMN¹H- (300 MHz, CCl₄): ppm, 0.9-1.0 (s1, 18H, Me-15, Me-16, Me-17, Me-18, Me-19, Me-20), 1.0-1.8 (m, 20H, CH₂, CH).

EM (70 eV, m/z) (E-3): (int. rel. %) 278 [M⁺] (14.3), 263(12.9), 138(7.7), 137(7.5), 123(100), 109(27.1), 95(30.3), 81(29.3), 69(28.6), 55(17.1).

EM (70 eV, m/z) (E-2): (int. rel. %) 278 [M⁺] (5.5), 263(6.0), 138 (7.7), 137(7.5), 123(100), 109(22.5), 95(33.8), 81(35.5), 69 (45.3), 55(30.3).

2.4. Oxidação do manool (76) (KMnO₄/MgSO₄), composto (37)⁴⁹



À uma solução de manool (76) em acetona 2% (2 g, 6,8 mmol, 200 ml) foi adicionada, em pequenas quantidades, de maneira que a temperatura não exceda 20°C, uma mistura de KMnO₄ (4 g, 25 mmol) e MgSO₄ (3 g, 25 mmol). A mistura reacional foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 12 horas. O dióxido de manganês formado foi separado por filtração sobre celite a vácuo e o filtrado concentrado sob pressão reduzida. O produto bruto foi cromatografado em coluna de sílica gel e eluído com hexano-éter etílico 2%, fornecendo 0,9 g (3,4 mmol) do composto 37 (50% rendimento).

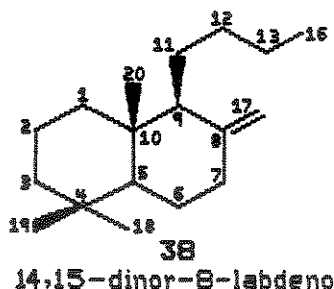
IV- (filme): (cm⁻¹) 1720 (ν, C=O), 1645 (ν, C=C), 3080 (ν, C=CH₂), 890 (σ C=CH₂).

RMN¹H- (300 MHz, CCl₄) (E-4): ppm, 0,68 (s, 3H, Me-20), 0,80 (s, 3H, Me-19), 0,87 (s, 3H, Me-18), 2,2 (s, 3H, Me-16), 4,58 (sl, 1H, CH₂-17), 4,75 (sl, 1H, CH₂-17).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) (E-5): ppm, 38.7 C₁, 19.1 C₂, 42.1 C₃, 33.4 C₄, 55.3 C₅, 24.2 C₆, 38.1 C₇, 147.6 C₈, 55.9 C₉, 39,6 C₁₀, 17.0 C₁₁, 42.0 C₁₂, 207.8 C₁₃, 29.4 C₁₄, 106.4 C₁₇, 33.5 C₁₈, 21.6 C₁₉, 14.1 C₂₀.

EM (70 eV, m/z) (E-6): (int. rel. %) 262 [M^+] (20.0), 247(16.4), 244(46.4), 229(42.8), 204(30.7), 177(25.7), 159(34.3), 137(100), 123(37.8), 121(40.0), 120(39.9), 119(29.4), 107(49.3), 95(78.5), 81(84.3), 69(55.0), 55(40,7).

2.5. Redução da carbonila, (37) (Wolff-Kishner), compos-
to (38)⁴⁹



O composto carbonílico (37) (780 mg, 2,9 mmol) foi dissolvido em 10 ml de dietileno glicol. À solução foram adicionados hidrazina hidratada 85% (0,5 ml, 13 mmol) e hidróxido de potássio (2,0g). A reação foi aquecida para dissolver o KOH e, em seguida, refluxada por 3 horas. Observou-se, por CCD, o desaparecimento do composto de partida. O condensador foi inclinado para destilação, sendo destilada a água e o excesso de hidrazina (170-190°C). O material destilado foi tratado com éter (2 x 20 ml). A fase orgânica foi tratada com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido por destilação sob pressão reduzida. O resíduo foi submetido à cromatografia em coluna e eluído com hexano, fornecendo 450 mg (1,8 mmol) do composto 38 (60% rendimento).

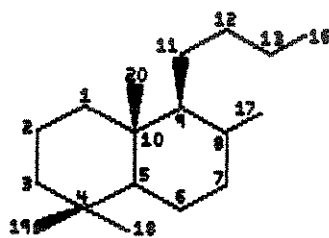
IV- (filme): (cm^{-1}) 2940 (ν , CH_3, CH_2), 1460 e 1382 (σ , CH_3, CH_2).

RMN¹H- (300 MHz, CDCl₃) (E-8): ppm, 0,67 (s, 3H, Me-20), 0,81 (s, 3H, Me-19), 0,87 (s, 3H, Me-18), 0,88 (t, Me-16), 4,4 (sl, 1H, CH₂-17), 4,75 (sl, 1H, CH₂-17).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) (E-9): ppm, 39.3 C₁, 19.5 C₂, 42.4 C₃, 33.7 C₄, 55.8 C₅, 24.6 C₆, 38.6 C₇, 149.6 C₈, 57.1 C₉, 39,8 C₁₀, 23.3 C₁₁, 23.4 C₁₂, 31.2 C₁₃, 14.2 C₁₄, 106.3 C₁₇, 33.8 C₁₈, 21.8 C₁₉, 14.5 C₂₀.

EM (70 eV, m/z) (E-10): (int.rel.%) 248[M⁺] (25.0), 233(19.0), 192 (100), 177(19.0), 137(100), 123(24.0), 124(19.0), 121(18.8), 109 (22.0), 95(50.0), 81(56.0), 69(35.0), 55(28.0).

2.6. Hidrogenação do composto (38), composto (39)



39a - C₈α(H)-14,15-dinor-labdano

39b - C₈β(H)-14,15-dinor-labdano

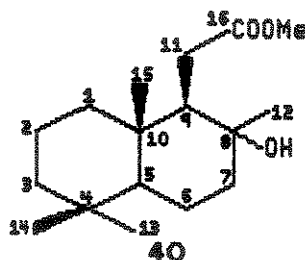
O composto 38 foi hidrogenado de acordo com o item 2.1, na presença de H₂/Pd/C.

RMN¹H- (300 MHz, CCl₄): ppm, 1.9-1.2 (m, 19H, CH₂,CH) 0.9-1.0 (s, 15H, Me-16, Me-17, Me-18, Me-19, Me-20).

EM (70 eV, m/z) (E-12): (int. rel %) 250[M⁺] (23.9), 235(26.7), 137(12.6), 123(100), 109(26.7), 95(27.5), 81(27.5), 69(26,7), 55(15.5).

EM (70 eV, m/z) (E-13): (int.rel. %) 250 [M⁺] (5.6), 235(7.0), 137(10.6), 123(100), 109(28.9), 95(37.0), 81(38.7), 69(48.6), 55(35.0).

2.7. Hidrólise da lactona (78) e Esterificação, compos-
to (40)^{51,52}



8-hidroxi-homodrimen-
16-éster de metila

A hidrólise da lactona (78) (1.8 g, 7,2 mmol) foi efetuada com KOH (0.7 g, 12,5 mmol) e metanol (50 ml) sob refluxo por 6 horas. O metanol foi evaporado e ao resíduo foi adicionado água gelada (150 ml) e feita extração com éter etílico (2 x 30 ml). A fase aquosa foi acidificada com HCl 1N até pH 3, em seguida extraída com éter. A fase orgânica foi tratada com sulfato de sódio anidro e, após evaporação sob pressão reduzida, obteve-se 0,82 g (3,0 mmol) do composto ácido carboxílico (45% rendimento), o qual foi caracterizado por IV.

IV- (filme): (cm⁻¹) 3500-2500 (ν, OH de ácido), 3400 (ν, OH de álcool), 1710 (ν, C=O).

O ácido foi esterificado com diazometano em 2 etapas; adicionou-se diazometano até não haver mais liberação de gás, e deixou-se em repouso por 2 horas. Adicionou-se metade da quantidade ante-

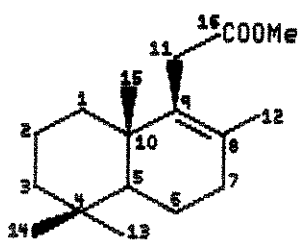
rior e deixou-se em repouso durante 12 horas. O éter foi evaporado sob pressão reduzida e o resíduo foi cromatografado em coluna de sílica gel eluído com hexano:éter etílico 5%, fornecendo 800 mg (2,0 mmol) do composto 40 (93.0% de rendimento em relação ao ácido e 40% em relação à lactona).

IV- (filme): (cm^{-1}) 3500 (γ OH de álcool), 2900 (γ CH_2CH_2), 1720 (γ CO de éter), 1160 (γ C-O)

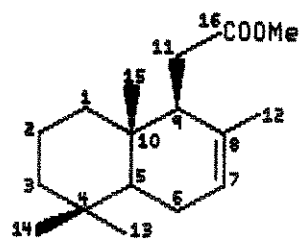
RMN¹H (80 MHz, CDCl_3): ppm, 0.78 (s, 6H, Me-15 e Me-14), 0,87 (s, 3H, Me-13), 1.1 (s, 3H, Me-12), 2.4 (m, 1H, H_{11}), 3.6 (s, 3H, MeO).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl_3) (E-14): ppm, 39.1 C_1 , 18.4 C_2 , 41.7 C_3 , 33.2 C_4 , 55.8 C_5 , 20.5 C_6 , 44.6 C_7 , 73.1 C_8 , 57.9 C_9 , 38,5 C_{10} , 29.7 C_{11} , 176.0 C_{12} , 23.0 C_{17} , 33.3 C_{18} , 21.4 C_{19} , 15.4 C_{20} , 51.8 MeO.

2.8. Desidratação do composto (40), composto (41)⁵⁹



41a
8-homodrimmen-16-
oato de metila



41b
7-homodrimmen-16-
oato de metila

À uma solução do éster (0.5 g, 1,7 mmol) em CH_2Cl_2 (5 mL) recém destilado foi adicionado SnCl_4 (0.5 mmol) a 0°C sob atmosfera de argônio. A reação foi agitada por 5 min e vertida sob gelo/ H_2O (100 mL). As fases foram separadas e a fase orgânica lavada com água, tratada com Na_2SO_4 anidro, filtrada e o solvente evaporado sob pressão reduzida. A purificação do produto (0.37 g) por

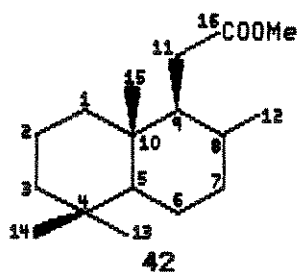
cromatografia em coluna de sílica gel eluída com hexano:éter 5% forneceu 0,20 g (1,7 mmol) do éster 41a e 41b (54% rendimento).

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃): ppm, 3.64 (s, 3H, MeO), 3.65 (s, 3H, MeOH), 3.9 (dd, 2H, J = 12.0, 6.0 Hz), 1.5 (s, 6H, Me-12), temos uma mistura dos ésteres tetra e trissubstituídos.

EM (70eV, m/z) (E-17) 41a: (int.rel. %) 264 [M⁺] (27.5), 249(31.0), 191(33.8), 190(100), 175(71.8), 153(36.6), 133(19.0), 121(33.8), 119(35.9), 105(33.8), 93(26.7), 81(19.7), 69(21.1), 55(15.5).

EM (70 eV, m/z) (E-18) 41b: (int. rel. %) 264 [M⁺] (19.7), 249 (7.0) 190(21.8), 175(7.7), 140(23.2), 124(55.0), 109(100), 95(8.4), 81(20.4), 69(10.6), 55(9.0).

2.9. Hidrogenação dos compostos (41a e 41b), composto (42)⁵⁴



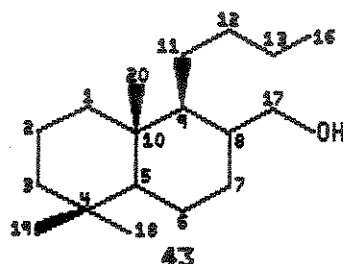
homodriman-16-oato de metila

A reação de hidrogenação dos ésteres 41a e 41b com H₂/Pd/C em ácido acético seguiu o procedimento descrito no item 2.1, de acordo com a referência 54.

EM (70eV, m/z) (E-20) 42a: (int.rel. %) 266 [M⁺] (31.7), 251(36.6), 210(19.7), 177(6.0), 153(6.0), 137(8.4), 123(100), 109(25.3), 95 (31.7), 81(25.3), 69(28.9), 55(21.1).

EM (70 eV, m/z) (E-21) 42b: (int. rel. %) 266 [M^+] (33.8), 251 (35.9), 210(19.0), 193(15.5), 177(21.1), 137(15.5), 123(100), 109 (35.0), 95(38.7), 81(33.0), 69(36.6), 55(24.6).

2.10. Hidroboração do composto (38), composto (43)⁵⁹



17-hidroxi-14,15-dínor-labdano

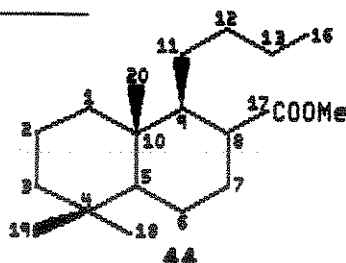
Adicionou-se à uma solução do composto 38 (238 mg, 0,9 mmol) em 10 ml de tetraidrofurano anidro (THF), borano sulfeto de dimetila (0,5 ml), gota à gota, através de um funil de adição pressurizado, à temperatura de 0-5°C e sob atmosfera de nitrogénio. Após a adição (1/2 hora), deixou-se a mistura em agitação, à 25°C por 3 horas e então tratou-se com etanol (5 ml) e com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 3N (1,6 ml). Resfriou-se novamente (0-5°C) e em seguida adicionou-se peróxido de hidrogénio 30% (1,8 ml, 1/2 hora). Manteve-se a mistura sob agitação por 12 horas. Verteu-se o produto sobre água e gelo (50 ml) e extraiu-se com éter etílico (3 x 50 ml). As fases orgânicas reunidas foram tratadas com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido sob pressão reduzida fornecendo 190 mg (0,7 mmol) de 43 (75% rendimento).

RMN¹H (300 MHz, CCl₄) (E-28): ppm, 0.69 (s, 3H, Me-20), 0.80 (s, 3H, Me-19), 0.86 (s, 3H, Me-18), 0.91 (t, 3H, Me-16), 3.5 (m, H₁₇).

IV- (filme): (cm^{-1}) 3340 (ν , OH), 2920 (ν , CHs, CH₂) 1040 (ν , C-O).

RMN¹³C (75 MHz, CCl₄) (E-29): ppm, 39.0 C₁, 18.5 C₂, 41.9 C₃, 33.2 C₄, 52.9 C₅, 22.9 C₆, 39.0 C₇, 39.4 C₈, 56.5 C₉, 37,7 C₁₀, 17.6 C₁₁, 29.0 C₁₂, 30.2 C₁₃, 14.0 C₁₄, 60.7 C₁₇, 33.4 C₁₈, 21.5 C₁₉, 15.6 C₂₀.

2.11. Oxidação do composto (43) e Esterificação, composto (44)^{61,60,52}



14,15-dinorlabdan-17-ato de metila

Adicionou-se à solução do composto 43 em diclorometano [100 mg (0,3 mmol)/10 mL], cerca de 0,2 g de cloro cromato de piridínio (PCC) e controlou-se a reação por CCD. Após 12 horas diluiu-se a mistura com 10 mL de éter etílico e filtrou-se a vácuo (ver item 2.21). Evaporou-se o éter sob pressão reduzida, obtendo-se 45 mg (1,3 mmol) do ácido carboxílico (43% rendimento).

IV - (filme): (cm^{-1}) 1700 (ν , C=O), 3500-2500 (ν , OH de ácido).

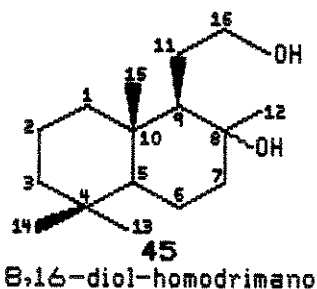
Dissolveu-se o material bruto (40 mg) em éter etílico e metilou-se como no item 2.7, o resíduo foi cromatografado em coluna de sílica gel eluído em hexano:éter etílico 5%. Obteve-se 26 mg (0,09 mmol) do composto 44 (62% rendimento).

RMN¹H (300 MHz, CCl₄) (E-30): ppm, 0.70 (s, 3H, Me-20), 0.82 (s, 3H, Me-19), 0.85 (s, 3H, Me-18), 3.60 (s, 3H, MeO), 0.91 (t, 3H, Me-16) 2.6 (m, 1H, H_a). IV- (filme): (cm⁻¹) 1730 (ν, C=O de éster), 2960 (ν, CH₃, CH₂), 1150 (ν, C-O).

RMN¹³C (75 MHz, CCl₄) (E-31): ppm, 38.7 C₁, 18.9 C₂, 41.9 C₃, 33.2 C₄, 53.6 C₅, 22.8 C₆, 30.2 C₇, 38.6 C₈, 56.4 C₉, 39.0 C₁₀, 18.5 C₁₁, 25.2 C₁₂, 22.8 C₁₃, 14.0 C₁₄, 174.1 C₁₇, 33.5 C₁₈, 21.5 C₁₉, 13.9 C₂₀, 50.3 MeO.

EM (70 eV, m/z) (E-32): (int. rel. %) 294 [M⁺] (14.6), 279(30.9), 247(21.4), 219(16.7), 151(14.3), 123(100), 109(23.8), 95(64.3), 81(66.7), 69(29.8), 55(95.2).

2.12. Redução da lactona (78), composto (45)⁵⁵



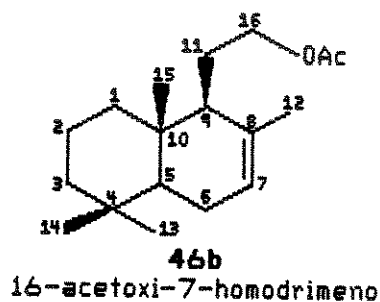
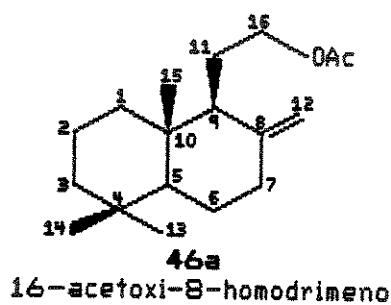
À uma solução da lactona (78) (0,5 g, 2 mmol) em THF_{seco} 50 mL foi adicionado, lentamente, 0,20 g (5,2 mmol) de LiAlH₄ e a mistura foi agitada sob refluxo por 2 horas. O excesso de hidreto foi decomposto à 10°C com uma solução de hidróxido de sódio 2N gota à gota até formação de um precipitado gelatinoso branco. A mistura foi filtrada, o filtrado tratado com sulfato de sódio e evaporado sob pressão reduzida. Após purificação por cromatografia de

coluna, obtivemos 0,4 g (1,6 mmol) de 45, um sólido branco (89% rendimento).

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃): ppm, 0.80 (s, 6H, Me-15 e Me-14), 0.85 (s, 3H, Me-13), 1.10 (s, 3H, Me-12), 3.5 (m, 2H, H₆), 3.8 (m, 1H, OH).

RMN¹³C (62 MHz, CDCl₃) (E-22): ppm, 39.4 C₁, 18.4 C₂, 41.9 C₃, 33.3 C₄, 56.0 C₅, 27.9 C₆, 44.2 C₇, 73.0 C₈, 59.3 C₉, 39.0 C₁₀, 20.5 C₁₁, 24.6 C₁₂, 21.4 C₁₃, 33.4 C₁₄, 15.3 C₁₅, 64.0 C₁₆.

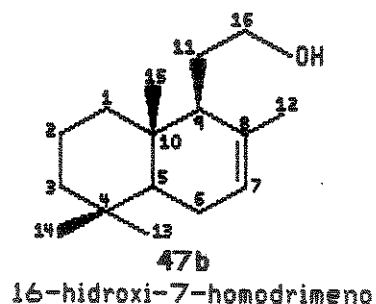
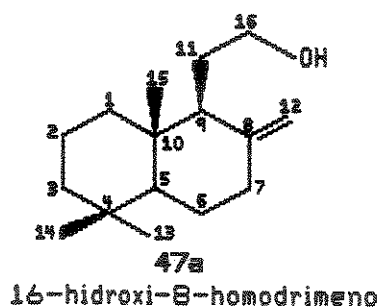
2.13. Desidratação e Acetilação do diol (45), composto (46)^{56,57}



O diol 45 (300 mg, 1,2 mmol) e 20 ml de anidrido acético foram refluxados por 4 horas. O excesso de anidrido foi removido por destilação sob pressão reduzida. A mistura de acetatos foi submetida à coluna cromatográfica de sílica gel e eluída com hexano e hexano:acetato de etila 3%. A fração eluída com hexano:acetato de etila 3% contém 200 mg (0,8 mmol) do composto acetilado 46 (63% rendimento em relação à mistura).

RMN¹H (80 MHz, CDCl₃) (E-23): ppm, 0.6 à 0.8 (s, Me), 2.0 (s, CH₃CO), 4.48 (sl, Hz), 4.82 (sl, Hz), 4.05 (m, Hz), 5.4 (m, Hz) (mistura 46a e 46b).

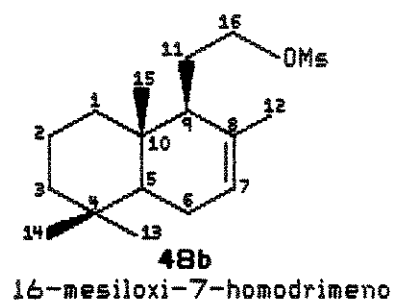
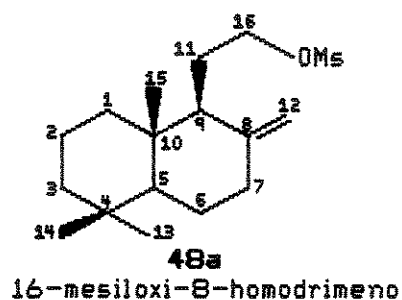
2.14. Redução do composto acetilado (46), composto (47)⁵⁷



A reação de redução com LiAlH₄ foi efetuada como descrito no item 2.12 fornecendo 150 mg do composto 47, de acordo com a referência 57.

RMN¹H (80 MHz, CDCl₃) (E-24): ppm, 0.6 à 0.8 (s, Me), 3.6 (m, Hz), 4.6 (d, Hz), 5.4 (m, Hz).

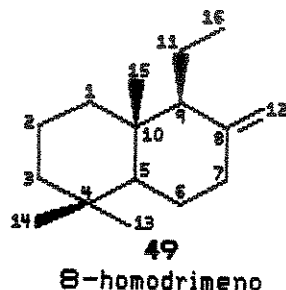
2.15. Mesilação do composto (47), composto (48)⁴¹



À uma solução do composto 47 (150 mg, 0,6 mmol) em THF_{seco} (20 ml) foi adicionado 0,5 ml de MeSO₂Cl à temperatura de 10°C. Após a adição do cloreto de mesila (MeSO₂Cl) adicionou-se 5 ml de

Et₃N (triethyl amina) gota à gota. A mistura foi agitada por 2 dias. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação e extraída com água gelada, seguida de solução de HCl 10% e solução de bicarbonato. O solvente foi tratado com sulfato de sódio anidro e evaporado sob pressão reduzida. O resíduo de destilação foi submetido à coluna cromatográfica de sílica e eluída com hexano e acetato de etila 1% fornecendo 90 mg do composto 48 (45% rendimento).

2.16. Redução do composto mesilado (48), composto (49)⁵⁵

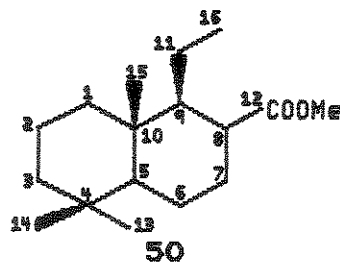


A reação de redução do composto 48 com LiAlH₄ seguiu o procedimento do item 2.12. Obtivemos 50 mg (0,1 mmol) do composto 49 (80% rendimento).

RMN¹H (80 MHz, CDCl₃) (E-25): ppm, 0.6 à 0.8 (s, Me) 4.50 (sl, H₁₂), 4.80 (sl, H₁₂) 5.40 (m, H₇)

EM (70 eV, m/z) (E-26): (int. rel. %) 220 [M⁺] (15.8), 177(15.8), 164(10.5), 137(100), 123(44.7), 109(36.8), 95(78.9), 81(94.6), 67 (65.8), 69(63.1), 55(78.9).

2.17. Hidroboração, Oxidação e Esterificação do composto (49), composto (50)^{59,60,52,61}

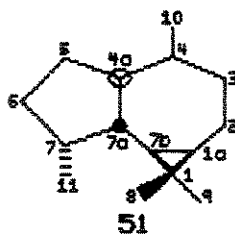


50
homodriman-12-oato de metila

As reações de hidroboração, oxidação e esterificação seguiram os procedimentos dos itens 10 e 11, respectivamente. Após estas etapas de reações, obtivemos 5 mg do composto 50, o qual encontrava-se impuro para análise de RMN¹H e RMN¹³C.

EM (70 eV, m/z) (E-27): (int. rel. %) 266 [M⁺] (19.2) 251(46.2), 219(13.5), 210(32.7), 135(26.9), 123(100%) 109(73.0), 95(76.9), 69(76.9), 55(88.5).

2.18. Hidrogenação do aromadendreno (80), composto (51)

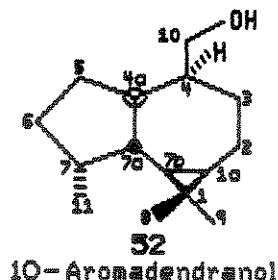


51
Aromadendrano

O aromadendreno (200 mg) foi hidrogenado com H₂/Pd/C e acetato de etila, usando o método descrito no item 2.1.

Em (70 eV, m/z) (E-33): (int. rel. %) 206 [M⁺] (34.6), 163(69.0), 150(17.6), 135(45.0), 122(61.3), 121(59.7), 107(70.4), 95(73.9), 82(100), 81(78.2), 69(55.0), 55(40.8).

2.19. Hidroboração do aromadendreno (80), composto (52)⁵⁹

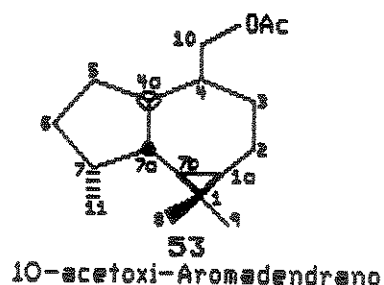
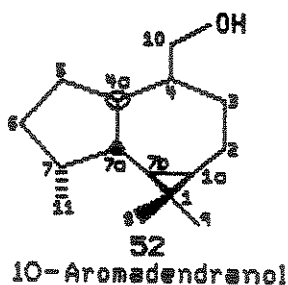


O aromadendreno (1 ml, 4,4 mmol) e hexano (5 ml) foram adicionados, com auxílio de uma seringa, a um sistema completamente seco sob pressão de argônio. O sistema foi resfriado a 9°C com gelo e sal. Com o auxílio de uma agulha de transferência, adicionamos o complexo α -pineno-BMS^{63,64}, mantendo a temperatura a 0°C. A reação foi agitada por 3 horas na temperatura de 5°C. Adicionamos, lentamente, etanol até não haver mais desprendimento de gás, em seguida adicionamos 1,6 ml de NaOH 3N, mantendo a temperatura entre 0-5°C. Nesta mesma temperatura, adicionou-se H₂O₂ 30% (1,9 ml). A reação foi refluxada por 2 horas. O composto orgânico foi isolado como descrito no item 2.10. Após cromatografia em coluna de sílica gel eluída com hexano, seguida de diclorometano, obtivemos os álcoois 52 e isopineol na fração coletada com diclorometano, (76% em relação ao aromadendreno).

IV- (filme) (E-34): (1 cm⁻¹) 3327 (ν , OH), 2938-2862 (ν , CH₃, CH₂), 1029 (ν , C-O), 1456 (σ , CH₂).

RMN¹H (100 MHz, CCl₄) (E-35): ppm, ver espectro, mistura isopineol e álcool 19.

2.20. Hidroboração do Aromadendrano com BMS⁵⁹ e Acetilação, compostos (52) e (53)⁶²



Os álcoois 52a e 52b foram obtidos a partir do aromadendreno com BMS, de acordo com o procedimento 10.

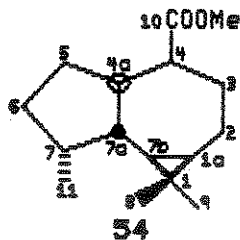
A mistura de álcoois 52a e 52b (180 mg) foi acetilada com anidrido acético (15ml) e piridina (1 ml)⁶², durante uma noite à temperatura ambiente. Após este tempo, adicionou-se éter e extraiu-se o excesso de piridina com solução de HCl 5%. A solução etérea foi tratada com água, sulfato de sódio anidro e evaporada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por coluna cromatográfica eluída com hexano e hexano:acetato de etila 2%. Obtivemos 150 mg do composto 53 (70% rendimento). Várias tentativas de separação dos diastereoisômeros foram efetuadas, porém sem sucesso.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) (E-36): ppm, 3.8 (m, 1H, H₁₀) 4.1 (m, H₁₀), 2.1 (s, 3H, CH₃CO), 0.9 (s, 6H, H₈ e H₉), 0.8 (d, 3H, H₁₁), 0.5 (m, 2H, H_{7a} e H_{7b}) (mistura 53a e 53b)].

EM (70 eV, m/z) (E-39): (int. rel. %) 264 [M⁺] (7.0), 221(1.5), 204(71.8), 189(25.6), 161(100), 148(41.5), 133(39.4), 121(38.7), 119(32.4), 107(40.1), 105(52.8), 95(45.1), 93(48.6), 82(76.0), 81(49.3), 67(40.1), 55(32.4).

EM (70 eV, m/z) (E-38): (int. rel. %) 264 [M⁺] (7.0) 221(5.6), 204(53.5), 189(24.6), 161(85.1), 148(28.2), 133(42.2), 121(32.4), 119(31.0), 107(43.7), 105(45.0), 95(45.8), 93(49.3), 82(100), 81(56.3), 67(44.4), 55(37.3).

2.21. Oxidação e Esterificação do álcool (52), composto (54)^{50,52}



Aromadendran-10-oato de metila

O álcool 52 (580 mg, 1,7 mmol) foi dissolvido em 5 ml de diclorometano e submetido à oxidação com PCC (1,0 g). A reação de oxidação com PCC seguiu o método descrito no item 2.11, mudando-se o tempo de reação para 48 horas. A fase etérea foi extraída com uma solução de NaOH 1N (3 * 30 ml). Acidificou-se a fase aquosa com HCl até pH 3 e extraiu-se com éter etílico (20 ml x 3). A fase orgânica foi lavada com água gelada e seca sobre sulfato de sódio e evaporada em rotaevaporador, fornecendo 350 mg de um material líquido que apresentou por IV abosções características de ácido carboxílico (34% rendimento).

IV- (filme): (cm⁻¹) 3500-2500 (ν , OH de ácido), 1700 (ν , C=O).

A esterificação seguiu o procedimento do item 2.7. O éster 54 foi purificado por coluna cromatográfica de sílica e eluído com

hexano:éster 2%, fornecendo 70 mg (0,28 mmol) do composto 54 puro (51% de rendimento).

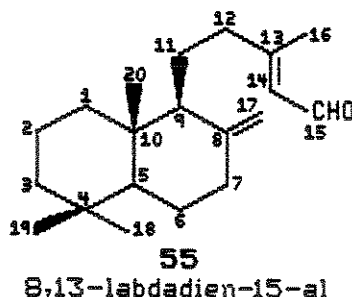
IV- (filme) (E-40): (cm^{-1}) 2948.5-2866.3 (ν , CH_3 , CH_2), 1734.1 (ν , $\text{C}=\text{O}$ éster), 1156 (ν , $\text{C}=\text{O}$).

RMN¹H (250 MHz, CDCl_3) (E-41): ppm, 3.62(s, 3H, CH_3O), 2.18-1.02 (m), 1.02 (s, 6H, H_a e H_b), 0.9 (d, 3H, $J = \text{H}_{11}$), 0.5 (m, 2H, H_{7a} e H_{7b}).

RMN¹³C (62.0, CDCl_3) (E-42): ppm, 21.1 C_1 , 27.6 C_{1a} , 24.0 C_2 31.6 C_3 , 48.6 C_4 , 54.2 C_{4a} , 31.0 C_5 , 34,4 C_6 , 35.8 C_7 , 44.0 C_{7a} , 28.2 C_{7b} , 28.2 C_8 , 15.7 C_9 , 176.7 C_{10} , 16.8 C_{11} , 51.3 MeO.

EM (70 eV, m/z) (E-43): (int. rel. %) 250 [M^+] (31.7) 207(49.3), 190(29.6), 175(34.5), 166(28.9), 147(100), 135(44.4), 121(21.8), 119(18.3), 107(30.3), 105(30), 95(54.9), 82(52.8), 81(49.3), 67(31), 55(36.6).

2.22. Oxidação do manool (78) (PCC), composto (55)¹⁰⁰

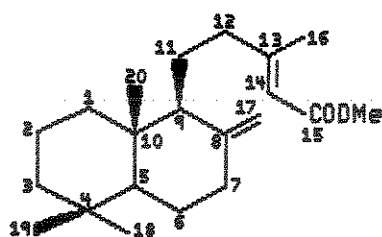


À uma solução de manool em diclorometano [1,0 g (3,4 mmol)/20 mL], foi adicionado, lentamente, 2,0 g de PCC e 0,2 g de acetato de sódio. A reação foi acompanhada por CCD. Após 4 horas, a mistura reacional foi diluída com igual quantidade de éter etílico e filtrada a vácuo. O éter foi evaporado sob pressão reduzida, for-

necendo 800 mg (2,8 mmol) do aldeído (80% de rendimento).

RMN¹H (80 MHz, CDCl₃): ppm, 9.8-10 (H₅), 5.8 e 5.9 (sl, 1H, H₄), 4.8 (sl, 1H, H₇), 4.4 (sl, 1H, H₇), 2.13 (s, 3H, H₆, cis), 1.9 (s, 3H, H₆-trans), 0.86, 0.80, 0.66 (s, 3H cada H₁₈, H₁₉ e H₂₀).

2.23. Oxidação do aldeído (55) (NaClO₂) e Esterificação, composto (56) ^{67,52}



56
8,13-labdadien-15-ato de metila

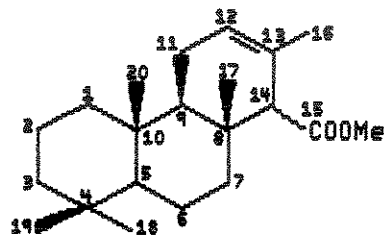
O aldeído (350 mg, 1,2 mmol do material bruto) foi dissolvido em 25 mL de álcool t-butílico e 6 mL de 2-metil-2-buteno. Uma solução de clorito de sódio (1,0 g, 8.3 mmol) e hidrogenofosfato de sódio (1,0 g) em 10 mL de água, foi adicionada, gota à gota, por um período de 10 min. A mistura reacional de coloração amarelo pálido foi agitada à temperatura ambiente por 12 horas. Parte do solvente orgânico foi removido a vácuo sob pressão reduzida. O resíduo foi dissolvido em 30 mL de água e extraído com duas porções de hexano (15 mL). A fase aquosa foi acidificada com HCl até pH 3 e extraída com éter etílico (20 mL * 3). A fase etérea foi lavada com água, seca com sulfato de sódio e evaporada sob pressão reduzida, fornecendo 300 mg (0,98 mmol) de um óleo amarelo pálido com

dados de IV idênticos ao registrado na literatura para o ácido carboxílico (80% rendimento).

IV- (filme): (cm^{-1}) 3500-2500 (ν , OH ácido), 1720 (ν , C=O ácido), 1645 (ν , C=C), 1210 (ν , C-O)

O material bruto ácido (300 mg) foi dissolvido em éter etílico e metilado como no item 7, dando o composto 56 (300 mg, 0,93 mmol), o qual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica e eluído com hexano:éter 5% (95% de rendimento).

2.24. Ciclização do composto (56), composto (57)⁶⁶

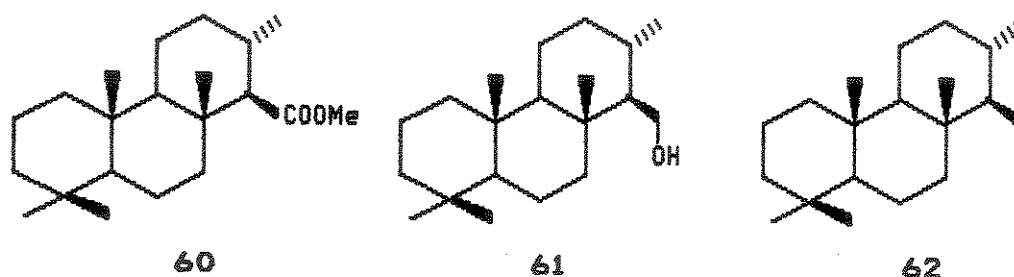


57
12-Queilanten-15-oato de metila

O éster bicíclico 56 (100 mg, 0,3 mmol) foi dissolvido em 15 ml de ácido fórmico e 98% e refluxado por 3 horas. Evaporou-se ao máximo o ácido fórmico e ao resíduo adicionou-se uma solução alcoólica de KOH 10% em metanol (4 ml). Refluxou-se por mais 3 horas. Destilou-se o metanol e adicionou-se água, em seguida extraiu-se com éter etílico (3 * 20 ml). As frações etéreas reunidas foram lavadas com solução saturada de NaCl e tratadas com sulfato de sódio anidro. O material bruto foi cromatografado em coluna de sílica gel e eluído com hexano. Após cristalização em metanol obtivemos 50 mg (0,16 mmol) do composto 57 - p.f. 109-110°C (50% rendimento).

EM (70 eV, m/z) (E-45): (int. rel. %) 318 [M⁺] (74.3), 303(40.0), 271(42.9), 259(39.3), 192(100), 177(67.9), 165(31.4), 149(28.4), 137(65.6), 123(77.1), 121(84.3), 109(61.4), 107(46.4), 105(30.0), 95(67.1), 81(60.0), 69(66.0), 55(42.9).

2.25. Purificação dos compostos 60, 61 e 62



Os compostos foram purificados através de coluna cromatográfica de sílica gel com relação amostra:sílica de 1:50, coletando frações de 10 ml, usando gradiente de polaridade dos solventes.

Composto 60 - Hexano, Hexano:Éter Etilico 2%

Composto 61 - Hexano, Hexano:Ac.Etila 2%, Hexano:Ac.Etila 5%

Composto 62 - Hexano

Composto 62

RMN¹³C (75 MHz, CCl₄) (E-46): ppm 39.8 C₁, 18.5 C₂, 42.0 C₃, 33.2 C₄, 56.6 C₅, 17.9 C₆, 41.4 C₇, 38.1 C₈, 61.2 C₉, 37.4 C₁₀, 16.2 C₁₁, 34.8 C₁₂, 34.5 C₁₃, 48.3 C₁₄, 16.5 C₁₅, 13.3 C₁₆, 16.2 C₁₇, 21.3 C₁₈, 33.3 C₁₉, 15.3 C₂₀.

Composto 60

EM (70 eV, m/z) (E-47): (int. rel. %) (M)⁺ 320(7.0), 305(6.3), 191(100), 192(21.1), 137(11.3), 123(29.6), 109(22.5), 95(25.3), 81(19.0), 69(21.1), 55(10.6).

Composto 61

EM (70 eV, m/z) (E-48): (int. rel. %) (M)⁺ 292(12.7), 277(11.3), 192(16.2), 191(100), 163(7.0), 149(5.6), 137(14.1), 123(22.5), 109(26.0), 95(38.7), 81(29.6), 69(27.5), 55(16.2).

Composto 62

EM (70 eV, m/z) (E-49): (int. rel. %) (M)⁺ 276(28.2), 261(15.5), 192(17.6), 191(100.0), 177(6.3), 163(7.7), 137(18.3), 123(28.2), 109(24.6), 95(40.1), 81(24.6), 69(33.1), 55(18.3).

PARTE EXPERIMENTAL - CAPITULO II

3. INSTRUMENTAÇÃO

3.1. Cromatografia Gasosa (GC)

As análises por cromatografia gasosa (GC) foram realizadas em aparelhos HP 5890 com injetor split/spitless e detector de ionização de chama (FID).

O cromatógrafo foi equipado com coluna capilar (30 m x 0.25 mm) com fase estacionária 5% fenil metil silicone - DB 5 - tendo hidrogênio como gás de arraste. Utilizamos as seguintes programações de temperatura: Petróleo A (estudado em Hamburg).

Hidrocarboneto - 80°C, 3 min, 3°C/min, 300°C, 15 min

Ésteres - 80°C, 3 min, 4°C/min, 320°C, 15 min

Petróleos B, C e D (estudados na Unicamp)

Hidrocarboneto - 40°C, 0,89 min, 4°C/min, 300°C, 15 min

Ésteres - 80°C, 0,89 min, 4°C/min, 320°C, 15 min

3.2. Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas - (CG/EM)

As análises por cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa (CG/EM) foram feitas usando um espectrometro MAT acoplado com um injetor "on-column", e uma coluna capilar DB 5. Hélio foi empregado com gás de arraste com energia de ionização de 70 eV. As análises foram feitas em SCAN com massas variando de 50 a 550 nas programações de temperatura descritas no item 3.1.

No caso onde empregamos CG/EM na UNICAMP (estudo dos petróleos B, C e D), utilizamos aparelho HP 5970 - MSD, acoplado ao cromatógrafo HP- 5890 com coluna capilar (30m x 0,25 mm) do tipo

ultra 2 (5% fenil metil silicone) Hélio foi usado como gás de arraste e a energia de ionização de 70 eV.

As análises foram feitas em SCAN, com massas variando de 50 a 550, e em SIM com quatro grupos com íons característicos de cada classe e íons moleculares dos compostos discutidos no item resultados e discussões cap. II. Utilizamos as seguintes programações de temperatura.

Hidrocarboneto - 70°, 0,89 min, 30°C/min 190°C, 1,5°C/min,
250°C, 2°C/min, 300°C, 20 min.

Ésteres - 80°, 3 min, 4°C/min, 320°C, 15 min.

3.3. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

As cromatografias em camadas delgada analítica foram efetuadas em sílica gel GF 254 da Merck sobre suporte de vidro (espessura 0,25 mm). Os compostos foram detectados por pulverização com revelador ácido sulfúrico:metanol, seguido de aquecimento em placa de aquecimento.

3.4. Cromatografia em Coluna (CC)

As cromatografias em coluna foram realizadas em sílica gel 60 (0,06-0,20 mm) da Merck. A proporção utilizada depende da análise efetuada, ver itens 5.2, 5.4 e 6.1.

3.5. Cromatografia Preparativa com AgNO₃

As cromatografias em escala preparativa foram realizadas em sílica gel GF 254, GF 254 + AgNO₃, (12,5%) com uma espessura de 0,5 mm. A preparação das placas seguiu procedimento usual; mistu-

ra-se a sílica gel à água e a solução de nitrato de prata, e agita-se bastante. Coloca-se sobre placas previamente limpas. Deixa-se secar sobre proteção de papel alumínio, e ativa-se 2 horas antes de utilizar.

4. PRECAUÇÕES PARTICULARES

Para evitar contaminação, as precauções utilizadas em Geoquímica Orgânica foram aplicadas nas análises do petróleo. O algodão, a areia e a sílica são extraídas com clorofórmio em aparelho Soxhlet. A areia e a sílica são colocadas em mufla por 12 horas à 400°C. As placas preparativas são eluídas com éter etílico e ativadas por 2 horas à 120°C. Todos os solventes são redestilados, e a água bidestilada.

Os LiAlH_4 e LiAlD_4 são lavados com hexano (4 vezes) com pressão de nitrogênio e mantidos nos frascos lavadores com hexano. A transferência do LiAlH_4 e LiAlD_4 é feita com pipeta, aspirando com cuidado o LiAlH_4 e LiAlD_4 decantados.

As pipetas são protegidas com algodão, previamente tratado, na extremidade que conecta o bulbo.

Colocar o solvente na coluna com proveta, evitar o máximo o uso de borrachas de sucção (bulbo).

Toda a vidraria deve ser previamente lavada com CHCl_3 e colocada em estufa antes de ser usada.

As placas preparativas são eluídas com éter etílico e eliminado, após a corrida, 1 cm da parte superior, ativando-se em estufa por 2 horas. Após esse tratamento aplica-se a amostra.

5. METODOLOGIA DE FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO A

5.1. Separação de Asfaltenos e Hidrocarbonetos⁷⁷

Seis gramas do petróleo A foram colocados em dois tubos de centrífuga com 1,3 ml de tolueno e 200 ml de n-heptano para cada tubo. A centrifugação a 2500 rpm por 20 min permitiu a separação dos asfaltenos que ficaram retidos no tubo, (14%). Os sobrenadantes foram juntos e evaporados em rotavapor a 30°C com vácuo. A adição de n-heptano e a centrifugação foram repetidas até o n-heptano sair incolor. Todas as frações do n-heptano foram juntas e consideradas como hidrocarbonetos (85,6%).

5.2. Separação de Parafinas, Aromáticos e Compostos Polares⁷⁷ (Fluxograma 2)

A coluna para separação das classes acima utilizou uma relação amostra:sílica de 0,250 g/42 g, petróleo sem asfaltenos numa coluna de 2,5 cm de diâmetro com os seguintes eluentes:

Hexano (300 ml) - Hidrocarbonetos (HID)

Hexano:Eter Etílico 10% (200 ml) - Aromáticos

CHCl₃:MeOH:H₂O (70:28:2), (200 ml) - Compostos Polares

As frações foram evaporadas em rotavapor a 30°C com vácuo.

5.3. Separação dos Hidrocarbonetos e Olefinas⁷⁷ (Fluxograma 2)

Uma alíquota de 50 ml da fração HID foi aplicada em placa preparativa impregnada com AgNO₃ (12%) (previamente eluída com éter e ativada) e eluída com n-hexano. O material adsorvido do "front" até metade da placa foi considerado como hidrocarbonetos e a outra

metade olefinas. A faixa hidrocarbonetos e olefinas foi colocada em coluna tendo como base algodão e areia. O material foi eluído com éter de petróleo, fornecendo 34 mg de material hidrogenado chamado Fração HID, e 10 mg do material olefínico. Só a fração HID foi analisada por CG/EM.

5.4. Separação dos Ácidos^{74,77} (Fluxograma 3)

A separação das frações ditas neutras, ácidas e polares foi realizada segundo a metodologia de McCarthy et al⁷⁴, através de sílica impregnada com KOH, Fluxograma 3.

Uma solução de KOH/isopropanol (25 g/400 ml) foi agitada a 50-60°C até dissolução completa. O adsorvente foi preparado a razão de 5 g de sílica (60 Merck, 63-200 µm) por 10 ml de solução KOH/Isopropanol e 300 ml de éter. A mistura após ser agitada até homogeneização foi deixada em repouso por 10 min, foi transferida para uma coluna cromatográfica. O excesso de KOH e isopropanol foi lavado abundantemente com éter, de 3 a 5 vezes o volume da coluna. Um grama (1 g) do óleo foi depositado sobre a coluna após lavagem com éter. A fração neutra foi eluída com éter numa razão de 1 l/10 g de extrato depositado.

Os ácidos foram separados da coluna com uma solução de ácido fórmico de 2 a 5% em éter etílico, num total de 1,5 l de solvente por 10 gramas de extrato.

Após eluição dos ácidos (280 mg) a sílica ficou com uma forte coloração e a recuperação foi incompleta. Uma mistura de MeOH/CHCl₃/H₂O (25:70:5) permitiu eluir esta última fração chamada de compostos polares. Esta fração não foi analisada.

5.5. Esterificação dos Ácidos⁹⁶ (Fluxograma 3)

Os compostos da fração ácida (280mg) foram solubilizados em éter etílico e um pouco de clorofórmio. A esterificação foi realizada em duas etapas: adicionou-se diazometano até não haver mais liberação de gás, e deixou-se em repouso por duas horas. Após este período, adicionou-se metade da quantidade anterior e deixou-se em repouso durante uma noite. O éter foi evaporado em rotavapor e o resíduo foi submetido a cromatografia de sílica gel e eluído com hexano (200 ml) e CH_2Cl_2 (300 ml). A fração eluída com CH_2Cl_2 forneceu 160 mg de um material que foi considerado Ésteres Totais (ED). Uma alíquota deste material (10 mg) foi submetido a cromatografia preparativa e todo material adsorvido 2 cm acima da origem foi retirado, colocado em coluna sobre areia e eluído com CH_2Cl_2 . Este material, 4 mg, Fração ED, foi analisado por CG e CG/EM.

5.6. Redução dos Ésteres Totais⁹⁶ (Fluxograma 4)

Os ésteres totais (150 mg) obtidos pelo processo acima após cromatografia de coluna, foram dissolvidos em THF (50 ml), adicionado LiAlH_4 (excesso) e deixado sob refluxo por 24 horas. Após este tempo foi adicionado acetato de etila, seguido de ácido clorídrico 6N gota a gota, até dissolução total do material gelatinoso, hidróxido de alumínio. A extração foi feita com éter etílico, e a fase etérea foi lavada com solução de bicarbonato de sódio, (3 x 20 ml) e depois com água bidestilada. A evaporação do éter fornecendo 140 mg de um material que foi submetido à coluna cromatográfica com os seguintes eluentes:

Hexano (100 ml) - fração 1

Diclorometano (100 ml) - fração 2

Acetato de Etila (200 ml) - fração 3

A Comparação por cromatografia de camada delgada das frações 1, 2, 3 e padrões para ésteres e álcoois mostrou que a fração 3 estava na faixa de Rf do padrão para álcool. Consideramos então a fração F3 como álcoois totais, (66 mg).

5.7. Mesilação dos Álcoois⁴¹ (Fluxograma 4)

A fração F₃ foi submetida a reação de mesilação com cloreto de mesila, trietilamina e diclorometano nas seguintes proporções: CH₂CL₂:MsCL:Et₃N, (10:1:5). A reação foi mantida a 10°C sob agitação e em seguida mantida em geladeira por uma noite. A extração do material mesilado seguiu a referência acima⁴¹. O material bruto foi submetido a coluna cromatográfica com os seguintes eluentes: Hexano:Acet. Etila 10% -F₁ e Diclorometano -F₂. A fração F₁ com 55 mg apresentou a mesma faixa de Rf que o padrão mesilado.

5.8. Redução dos Compostos Mesilados com LiALH₄ e LiALD₄

(Fluxograma 4)

O método de redução da fração F₁ mesilada com LiALH₄ e LiALD₄ segue o já descrito para os ésteres totais, item 5.6. O material reduzido com LiALH₄ foi chamado HIDEH e com LiALD₄ foi chamado HIDEED.

As frações HIDEH e HIDEED foram submetidos a cromatografia preparativa impregnada com AgNO₃ conforme item 5.3 e analisadas por cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM).

6. METODOLOGIA DE FRACIONAMENTO DOS PETRÓLEOS B, C e D

6.1. Separação das Parafinas, Aromáticos e compostos Polares⁹⁴ (Fluxograma 2)

6.1.1. Preparação do Cobre Coloidal

Preparamos separadamente uma solução de sulfato de cobre (CuSO₄) 45 g em cerca de 500 ml de água e 15 g de zinco em pó em 25 ml de água. Adicionamos, lentamente, a solução de zinco á solução de cobre até a formação de um precipitado castanho. Lavamos este precipitado com água (3 vezes) e mantivemos o mesmo em geladeira com um volume de água 3 vezes o volume do precipitado.

6.1.2. Preparação da Coluna

Em uma coluna de vidro de 1,2 cm diâmetro e 50 cm de comprimento colocamos algodão extraído e aproximadamente 1 cm de cobre coloidal, o qual deve ser agitado antes de adicionada à coluna deixando o material em suspensão decantar sobre algodão no volume de, aproximadamente, 1 cm da coluna. Lavamos várias vezes a coluna com acetona para retirar água e depois com pentano. Em seguida, colocamos sílica gel (\cong 6 cm) na coluna cheia com n-pentano (10 g de sílica/100 mg de amostra).

6.1.3. Separação das frações Parafinas, Aromáticos Polares⁹⁴

A amostra dos petróleos B, C e D (100 mg) foi dissolvida em 5 ml de cicloexano e transferida para a coluna de sílica gel ante-

riormente preparada. A fração parafinas (HID) foi eluída com 30 ml de hexano. Após recolher toda esta fração adicionamos 30 ml de hexano/éter 10% para eluir os compostos aromáticos. Finalmente, adicionamos 30 ml de uma solução metanol (8,4 ml), CHCl₃ (21 ml) e água (0,6 ml) para eluir os compostos polares. A fração eluída com hexano foi chamada HID, a qual corresponde, na sua grande maioria, a hidrocarbonetos saturados. Esta fração foi analisada por CG e CG/EM.

6.2. Separação dos Ácidos^{74,95} (Fluxograma 3)

A separação das frações ditas neutras, ácidas e polares foi realizada segundo a metodologia de McCarthy et al⁷⁴, através de sílica impregnada com KOH. No caso dos petróleos B, C e D, trabalhamos com 10 g da amostra e KOH/sílica numa relação de 12 g/100 g.

Preparamos uma solução de KOH/Isopropanol (25 g/400 ml) aquecendo à 50°-60°C até a dissolução completa. Adicionamos, lentamente, a sílica gel à solução de KOH/isopropanol (100 g de sílica por 200 ml de solução de KOH/Isopropanol). Após agitação até homogeneização colocamos 300 ml de éter etílico e deixamos em repouso por 24 horas. Transferimos para uma coluna cromatográfica e o excesso de KOH e isopropanol foram lavados abundantemente com éter 5 vezes o volume da coluna (≈ 1000 l). O óleo (10 g) (Petróleos B, C e D) depositado sobre a coluna e a fração neutra foi eluída com éter (≈ 1500 ml) até o eluente sair ligeiramente colorido.

Separamos os ácidos da coluna com uma solução de éter etílico/ácido fórmico nas seguintes proporções: 5% (500 ml), 10% (500 ml) e 20% (500 ml) em éter etílico, num total de 1,5 l de solvente

por 10 g de petróleo. Após evaporação do éter e da remoção do ácido fórmico com Tolueno o material ácido foi dissolvido em HCCL_3 e os sais extraídos com água.⁹⁵

Após a separação das duas fases, evaporamos o clorofórmio e o material retido no balço foi analisado por infra-vermelho (IV) e considerado ácido livre do petróleo.

6.3. Esterificação dos Ácidos^{52,96}

Os compostos da fração ácida (HCCL_3) (em média de 150 a 300 mg) foram solubilizados em éter etílico e um pouco de clorofórmio e esterificados com diazometano conforme item 5.5. Evaporamos o éter, o resíduo obtido foi submetido à cromatografia de sílica e eluído com Hexano (100 ml), diclorometano (100 ml), clorofórmio (100 ml) e uma mistura $\text{HCCL}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$ (70:25:5). As frações eluídas com CH_2Cl_2 e CHCL_3 foram analisadas por IV e CG/EM, sendo consideradas ésteres totais (ED).

IV (filme) (Fig 33): (cm^{-1}) 2900 (ν CH) 1720 (ν , C=O de éster)

6.4. Redução dos Ésteres Totais⁹⁶

Os ésteres totais dos petróleos B, C e D, fração ésteres totais (ED), foram dissolvidos em THF (50 ml) e submetidos à redução com LiAlH_4 , conforme item 5.6.

Após evaporação do solvente de extração, o material foi submetido à coluna cromatográfica de sílica gel com os seguintes eluentes:

Hexano (100 ml) - fração 1

Diclorometano (100 ml) - fração 2

Acetato de etila (200 ml) - fração 3

A análise por IV das frações 1, 2 e 3 mostrou para a fração 3

absorções de estiramento OH de álcool (Fig. 34). Consideramos então a fração F₃ como álcoois totais.

6.5. Mesilação dos Álcoois⁴¹

A fração F₃ foi submetida à reação de mesilação com cloreto de mesila, trietilamina e diclorometano nas seguintes proporções: CH₂Cl₂:MsCl:Et₃N, (10:1:5). A reação foi mantida a 10°C sob agitação e em geladeira por uma noite, conforme item 5.7.

O material bruto foi submetido à coluna cromatográfica com as seguintes eluentes: Hexano:acetato de etila 10% F₁ e CH₂Cl₂ F₂. A fração F₁ forneceu o material mesilado.

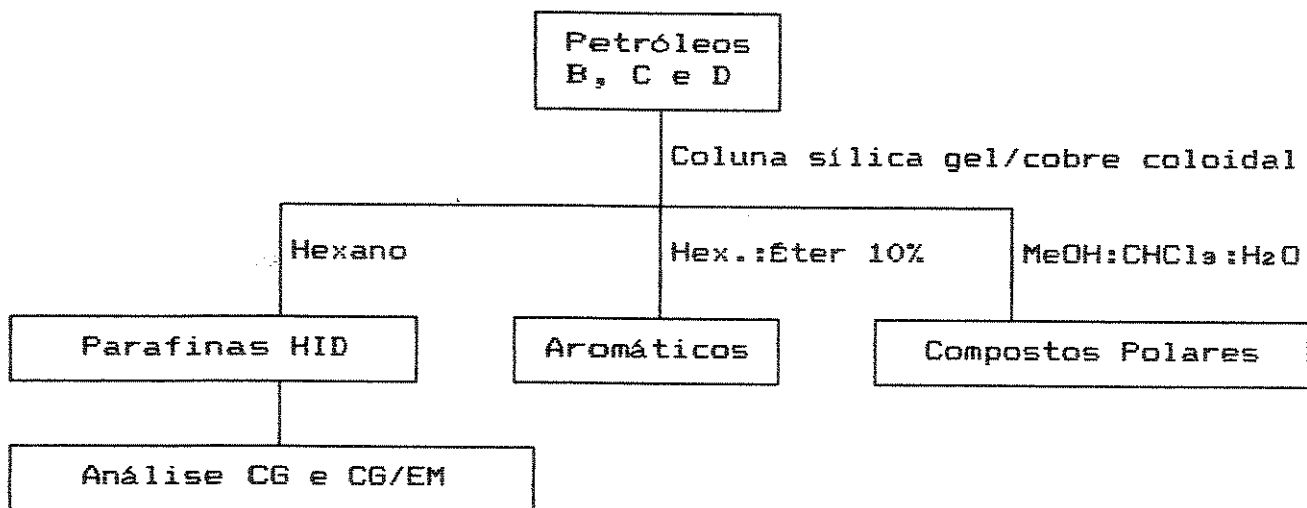
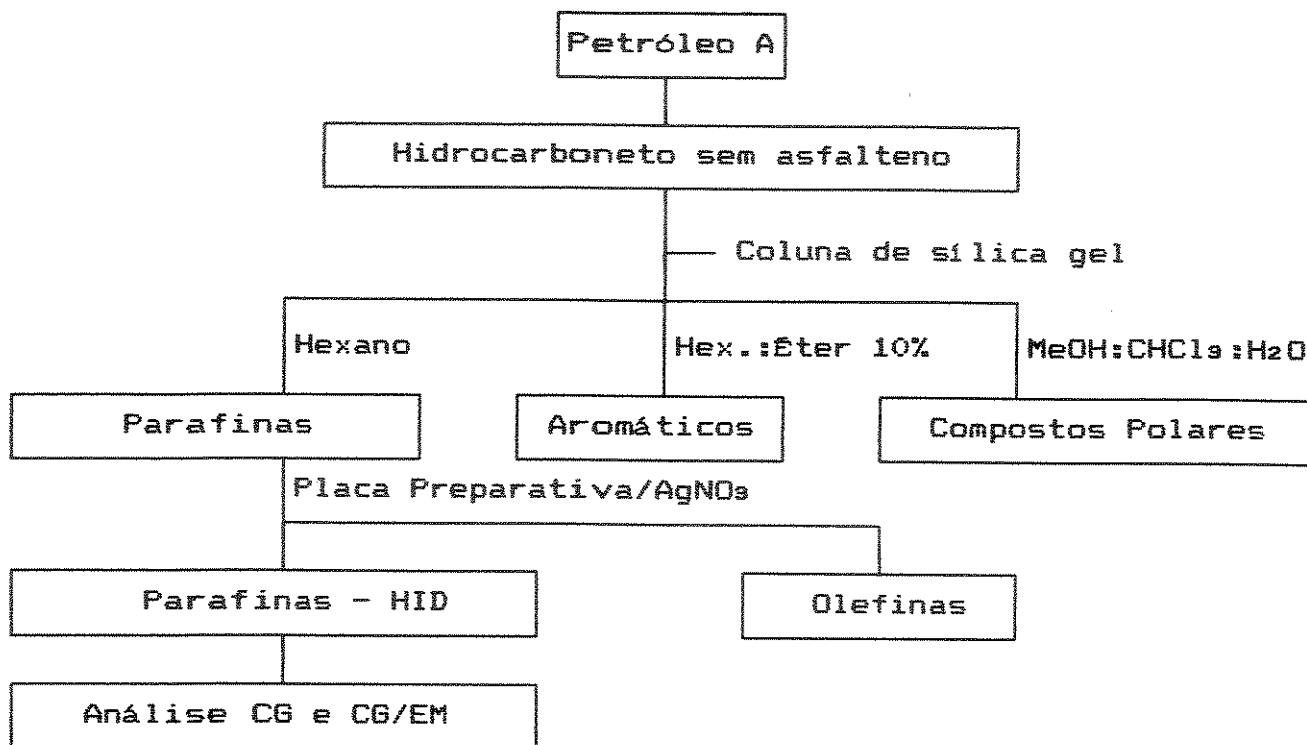
6.6. Redução dos Compostos Mesilados com LiAlH₄ e LiAlD₄

O método de redução segue o já descrito para os ésteres totais, item 5.6. O material reduzido com LiAlH₄ e LiAlD₄ foi chamado, respectivamente, HIDEH e HIDEED e submetidos a colunas cromatográficas adotando a metodologia citada no item 6.1 (Fluxograma 2) para a separação dos compostos hidrocarbonetos (HID) aromáticos (AR) e polares (POL). A fração hidrocarbonetos (HID) foi analisada por CG/EM.

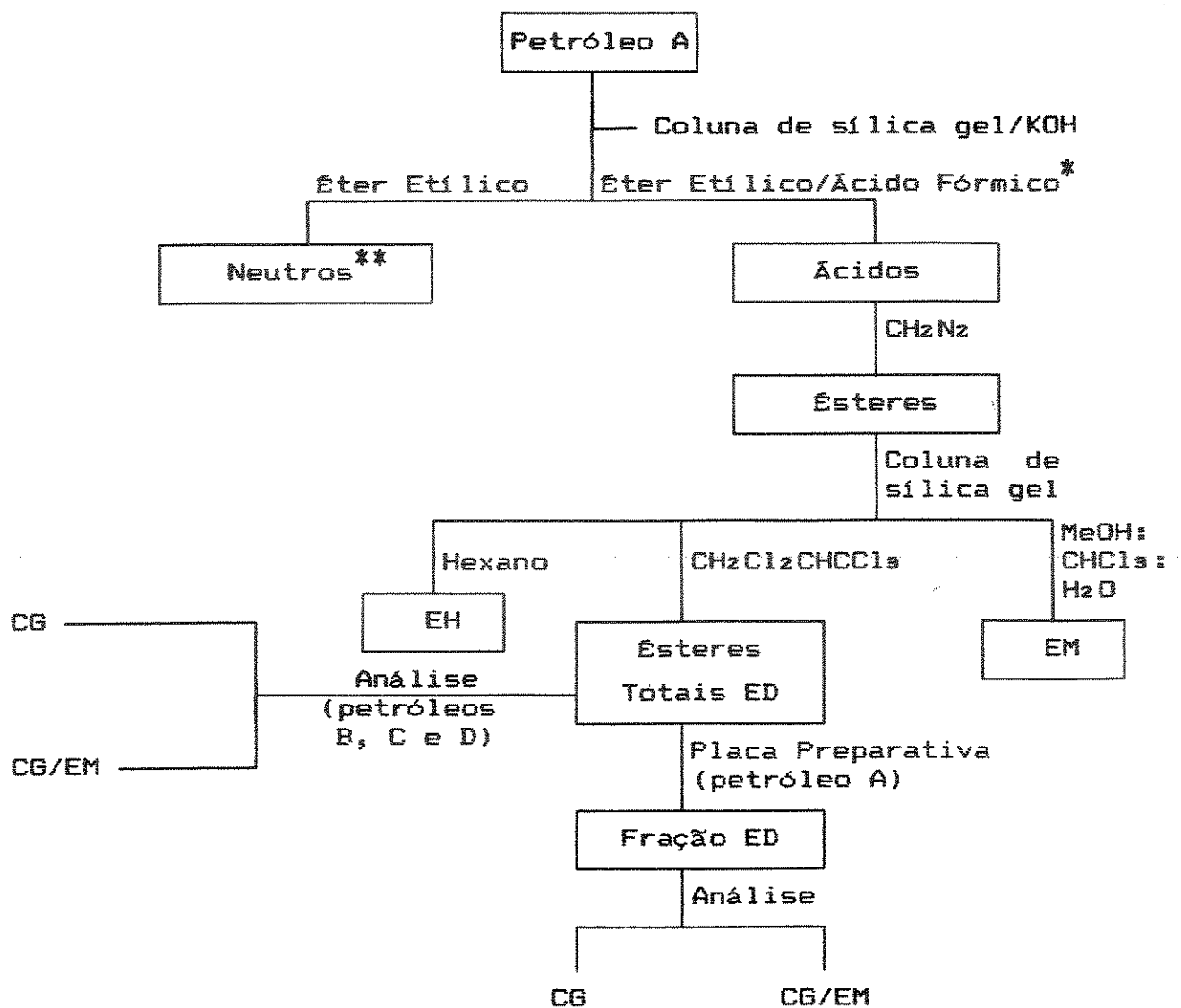
6.7. Preparação de Diazometano⁵²

Adicionamos em um balão de 100 ml acoplado a um funil de adição e a um condensador, 25 ml de etanol 95% e uma solução de 5 g de KOH em 8 ml de água. Aquecemos a 65°C e adicionamos, lentamente, uma solução de Diazald (N-metil-N-nitroso-p-toluenossulfonamida) (21,5 g em 200 ml de éter) através do funil de adição. A velocidade de destilação deve ser aproximadamente a mesma da adição.

Fluxograma 2: Método de fracionamento dos petróleos A, B, C e D, para obtenção das parafinas



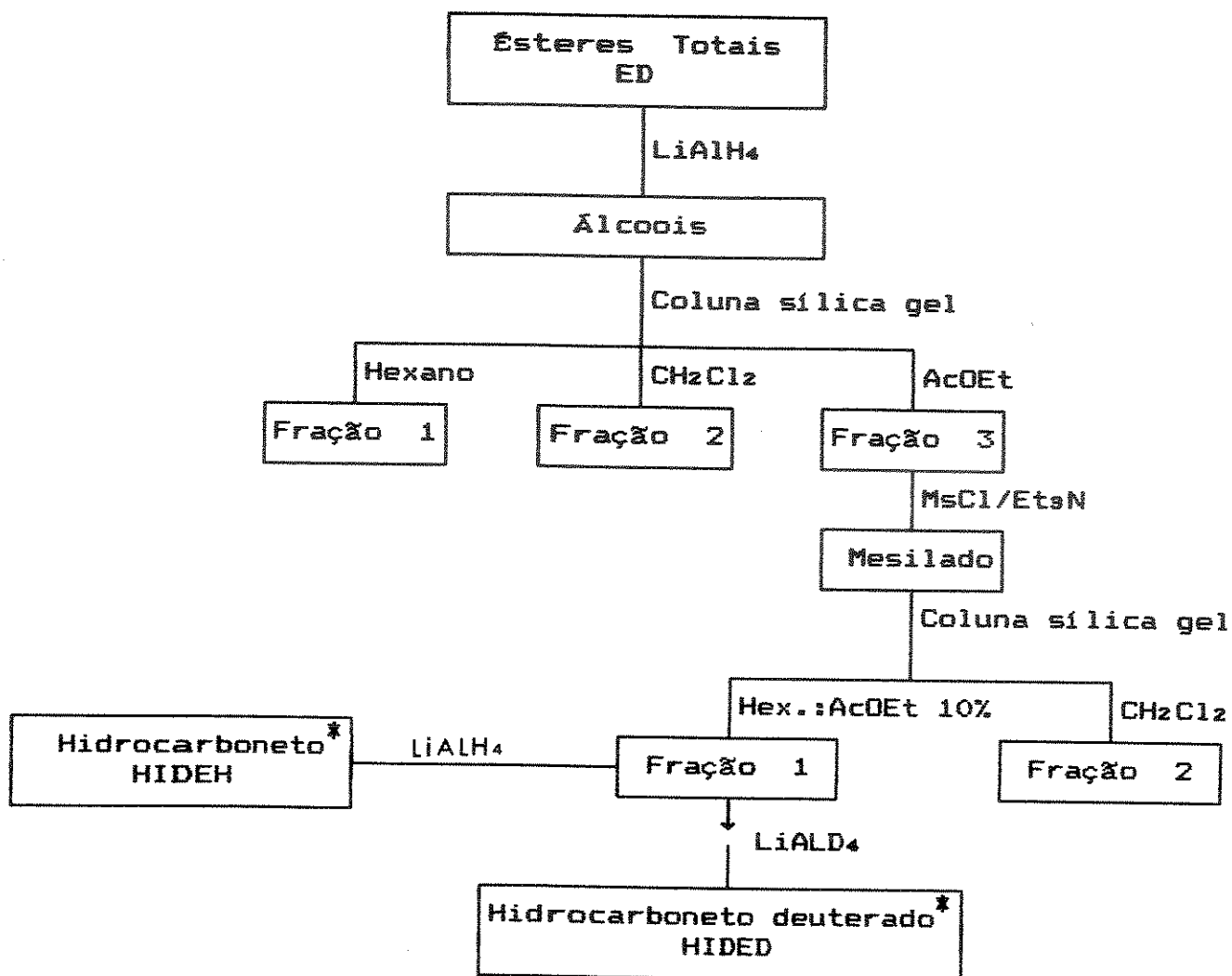
Fluxograma 3: Fracionamento para isolar os ácidos dos petróleos A, B, C e D



* 2 a 5% para o petróleo A e 5 a 20% para os petróleos B, C e D

** Neutros - nesta fração estão incluídos compostos neutros e básicos

Fluxograma 4: Obtenção dos hidrocarbonetos a partir dos ésteres



* Para o petróleo A, estas frações foram submetidas à placa preparativa; para os petróleos B, C e D foram submetidas à coluna com cobre coloidal

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

As referências bibliográficas citadas nos capítulos I e II desta tese encontram-se organizadas em ordem numérica neste tópico.

1. R.P.PHILP. "Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra", Elsevier, New York (1985).
2. W.R.SEIFERT. "Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments", Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Springer Verlag, New York, 32, 1 (1975).
3. R.JAFFE; P.R.GARDINALI. Generation and maturation of carboxylic acids in ancient sediments from the Maracaibo Basin, Venezuela. Org. Geochem. 16, 211 (1990).
4. R.JAFFÉ; P.GARDINALI; G.A.WOLFF. Evolution of alkanes and carboxylic acids in ancient sediments from the Maracaibo Basin. Org. Geochem. 18, 195 (1992).
5. R.JAFFÉ; P.ALBRECHT; J.L.ODDIN. Carboxylic acids as indicators of oil migration: II. Case of the Mahakam Delta, Indonésia. Geochim Cosmochim Acta, 52, 2599 (1988).
6. J.A.MILLES. "Illustrated Glossary of Petroleum Geochemistry", Oxford Science Publications, Oxford, (1988).
7. A.S.MACKENZIE; G.A.WOLFF; J.R.MAXWELL. Fatty acids in some biodegraded petroleums. Possible Origins and Significance. Org. Geochem. 637 (1981).
8. D.W.WAPLES; P.HAUG; D.H.WELTE. Occurrence of a regular C₂₅ isoprenoid hydrocarbon in tertiary sediments representing a lagoonal-type, saline environment. Geochim Cosmochim Acta, 38, 381 (1974).

9. J.CASON; A.I.A.KHODAIR. Isolation of the 11-carbon acyclic isoprenoid acid from petroleum. Mass spectroscopy of its p-phthalimidophenacyl ester. J.Org.Chem. 32, 3430 (1967).
10. A.G.DOUGLAS; M.BLUMER; G.EGLINTON; K.DOURAGHI-ZADEH. Gas chromatographic - mass spectrometric characterization of naturally - occurring acyclic isoprenoid carboxylic acids. Tetrahedron 27, 1071 (1971).
11. R.J.WESTON; R.P.PHILP; C.M.SHEPPARD; A.D.WOOLHOUSE. Sesquiterpanes, diterpanes and other higher terpanes in oils from the Taranaki Basin of New Zealand. Org. Geochem. 14, 405 (1989).
12. R.ALEXANDER; R.KAGI; R.NOBLE. Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 226 (1983).
13. R.ALEXANDER; R.I.KAGI; R.NOBLE; J.K.VOLKMAN. Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. Org.Geochem. 6, 63 (1984).
14. M.G.SIERRA; M.A.LABORDE; E.A.RUVEDA. Alternative and stereoselective synthesis of 8 β (H)-drimane, a bicyclic sesquiterpane of widespread occurrence in petroleums. Synth. Commun. 17, 431 (1987).
15. A.DIMMLER; T.D.CYR; O.P.STRAUSZ. Identification of bicyclic terpenoid hydrocarbons in the saturate fraction of Athabasca oil sand bitumen. Org. Geochem. 7, 231 (1984).

16. R.A.NOBLE; R.ALEXANDER; R.I.KAGI. Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. Org. Geochem. 11, 151 (1987).
17. M.LI; R.B.JOHNES; B.MEI. A study in early diagenesis: Biomarker composition of a suite of immature coals and coaly shales. Org. Geochem. 16, 1067 (1990).
18. T.D.CYR; D.P.STRAUSZ. Bound carboxylic acids in the Alberta oil sands. Org. Geochem. 7, 127 (1984).
19. C.M.EKWEDZOR; D.P.STRAUSZ. 18,19-Bisnor-13 β H, 14 α H-cheilanthane: A novel degraded tricyclic sesterterpenoid-type hydrocarbon from the Athabasca oil sands. Tetrahedron Lett. 23, 2711 (1982).
20. F.R.AQUINO NETO; A.RESTLE; J.CONNAN; P.ALBRECHT; G.DOURISSON. Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleum. Tetrahedron Lett. 23, 2027 (1982).
21. D.HEISSLER; R.OCAMPO; P.ALBRECHT; J.J.RIEHL; G.DOURISSON. Identification of long-chain tricyclic terpene hydrocarbons (C₂₁-C₃₀) in geological samples. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 496 (1984).
22. M.I.CHICARELLI; F.R.AQUINO NETO; P.ALBRECHT. Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpene series in immature Brazilian shales. Geochem. Cosmochim. Acta, 52, 1955 (1988).

23. M.A. KRUGE; J.F. HUBERT; R.J. AKES; P.E. MERINEY. Biological markers in lower jurassic synrift lacustrine black shales, Hartford Basin, Connecticut, U.S.A. Org. Geochem. 15, 281 (1990).
24. T.D.CYR; D.P.STRAUSZ. The structures of tricyclic terpenoid carboxylic acids and their parent alkanes in the Albert oil sands. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1028 (1983).
25. K.E.PETERS; J.M.MOLDOWAN. Effects of source, thermal maturity and biodegradation of the distribution and isomerization of homohopranes in petroleum. Org.Geochem. 17, 47 (1990).
26. J. ZHUSHENG; M.G. FOWLER; C.A. LEWIS; R.P. PHILP. Polycyclic alkanes in a biodegraded oil from the Kelamayi oil field, Northwestern China. Org. Geochem. 15, 35 (1990).
27. G.OURISSON; P.ALBRECHT; M.ROHMER. The microbial origin of fossil fuels. Sci. Am. 251, 44 (1984).
28. W.K.SEIFERT; J.M.MOLDOWAN. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. Geochem. Cosmochim. Acta 43, 111 (1979).
29. J.M.SCHMITTER; P.ARPINO; G.GUIDOCHON. Investigation of high-molecular weight carboxylic acids in petroleum by different combinations of chromatography and mass spectrometry. J. Chromatogr. 167, 149 (1978).

30. A.O.BARAKAT; T.F.YEN. Distribution of pentacyclic triterpenoids in Green River oil shale kerogen. Org. Geochem. 15, 299 (1990).
31. W.K.SEIFERT; E.J.GALLEGS; R.M.TEETER. Proof of structure of steroid carboxylic acids in a California petroleum by deuterium labeling, synthesis, and mass spectrometry. J. Am. Chem. Soc. 94, 5880 (1972).
32. D. F. ZINKEL; J. K. TODA; J. W. ROWE. Gymnospermae pinaceae occurrence of anticopalic acid in pinus monticola. Phytochemistry 10, 1161 (1971).
33. J.P.TEREZA; J.G.URONES; J.S.MARCOS; D.D.MARTIN; V.ALVAREZ. Labdane diterpenoids from halimium viscosum. Phytochemistry 25, 711 (1986).
34. C.ZDERO; F.BOHLMANN; R.M.KING. Diterpenes and norditerpenes from the aristeguetia group. Phytochemistry 30, 2991 (1991).
35. J. JAKUPOVIC; A. SCHUSTER; D. C. WASSHAUSEN. Acetylenes and labdanes from Baccharis pedunculata. Phytochemistry 30, 2785 (1991).
36. J.G.URONES; I.S.MARCOS; D.D.MARTIN; M.C.ALONSO; F.M.S.PALMA; J.M.L.RODILLA. Minor labdane diterpenoids from Halimium verticillatum. Phytochemistry 28, 557 (1989).

37. G.BUCHI; W.HOFHEINZ; J.V.PAUKSTELIS. The synthesis of (-) Aromadendrene and related sesquiterpenes. J. Am. Chem. Soc. 91, 6473 (1969).
38. S.K.PAKNIKAR; C.G.NAIK; N.H.ANDERSEN; Y.OHTA. (-) Aromadendrene (β -diploalbicene) and (+) ent-C₁₀ epiglobulol (diploalbicanol) from genus diplophyllum. Indian J. Chem. 24B, 450 (1985).
39. D.J.FAULKNER. Marine natural products. Nat. Prod. Rep. 613, (1988).
40. K.SHIOJIMA; J.ARAI; K.MASUDA; T.KAMADA; H.AGETA. Fern constituents: polypodatetraenes, novel bicyclic triperpenoids, isolated from polypodiaceous and aspidiaceae plants. Tetrahedron Lett. 24, 5733 (1983).
41. R.K.CROSSLAND; K.L.SERVIS. A facile synthesis of methanesulfonate esters. J. Org. Chem. 35, 3195 (1970).
42. M.STOLL; M.HINDER. Odeur et constitution III. Les substances bicyclohomofarnesique. Helv. Chim. Acta 33, 1250 (1950).
43. D.K.MANH; M.FETIZON; J.P.FLAMENT. Synthese de diterpenes tetracycliques du type hibena. Tetrahedron 31, 1897 (1975).

44. P.SUNDARARAMAN; W.HERZ. Oxidative rearrangements of tertiary and some secondary allylic alcohols with chromium (VI) reagents. A new method for 1,3-functional group transposition and forming mixed aldol products. J.Org.Chem. 42, 813 (1977).
45. O.WINTERSTEINER; M.MOORE. The dehydration of the 7-epimeric 3 (β)-acetoxypocholetanols-7. Some transformation products of γ -cholesterol. J. Am. Chem. Soc. 65, 1507 (1943).
46. H.J.CARLREN; T.K.V.S.MARTIN; K.B.SHARPLESS. A greatly improved procedure for ruthenium tetraoxide catalyzed oxidations of organic compounds. J. Org. Chem. 46, 3936 (1990).
47. A.D.C.E.GOWER. Síntese de indolossesquiterpenos. Tese de Doutorado, UNICAMP, 1990.
48. H.E.AUDIER; S.BORY; M.FETIZON; N.T.ANH. Spectres de masse de terpènes. III. Influence des liaisons éthyléniques sur la fragmentation des diterpènes. Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 4002 (1966).
49. A.I.VOGEL. "Textbook of practical organic chemistry", 4^o edição, Lawgman Group Limited, London, 605 (1978).
50. G.W.J.CHANG; I.FLAMANT; J.A.MATSON; T.NISHIDA; G. ORLOFF; F. W.WEHLI; A.J.WEINHEIMER. "Progress in the chemistry of organic natural products", Springer-Verlag, New York, 36 (1979).

51. E.J.COREY; R.R.SAUERS. The synthesis of pentacyclosqualene (8,8'-cycloonocerene) and the α and β -onoceradienes. J. Org. Chem. 81, 1739 (1959).
52. T.H.BLACK. The preparation and reactions of diazomethane. Aldrichim. Acta 16, 3 (1983).
53. J.D.WHITE; R.W.SKEEAN; G.L.TRAMMELL. Lewis acids and photochemically mediated cyclization of olefinic β -keto esters J. Org. Chem. 50, 1939 (1985).
54. J.A.MARSHALL; N.COHEN; A.R.HOCHSTETLER. Synthetic studies leading to d α -telekin and d α -alantolactone. J. Am. Chem. Soc. 88, 3408 (1966).
55. P.M.IMAMURA; E.A.RUVEDA. The C-13 configuration of the bromine - containing diterpene isoaplysin-20. Synthesis of debromoisoaplysin-20 and its C-13 epimer. J. Org. Chem. 45, 510 (1980).
56. J.H.TUMLINSON; R.C.GUELDNER; D.D.HARDEE; A.C.THOMPSON; P.A.HEDIN; J.P.MINYARD. Identification and synthesis of the four compounds comprising the boll weevil sex attractant. J. Org. Chem. 36, 2616 (1971).
57. R.C.GUELDNER; A.C.THOMPSON; P.A.HEDIN. Stereoselective synthesis of racemic grandisol. J. Org. Chem. 37, 1854 (1972).

58. J.N.MARX; R.R.BIH. Spirocyclic sesquiterpene synthesis via quinone methide coupling reactions. Anhydro- β -rotunol. J. Org. Chem. 52, 336 (1987).
59. C.F.LANE. Organic synthesis using borane - methyl sulfide. The hydroboration - oxidation of alkenes. J. Org. Chem. 39, 1437 (1974).
60. E.J.COREY; W.SUGGS. Pyridinium chlorochromate, an efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. Tetrahedron Lett. 31, 2647 (1975).
61. M.TOYOTA; Y.ASAKAWA; T.TAKEMOTO. Sesquiterpenes from Japanese liverworts. Phytochemistry 20, 2359 (1981).
62. D.K.M.DUC; M.FETIZON; M.KONE. Stéréochimie des additions sur l'isoanticopalate et l'épi-14 isoanticopalate de méthyle. Bull. Soc. Chim. Fr. 9-10, 2351 (1975).
63. H.C.BROWER; B.SINGARAM. Improved procedures for the synthesis of diisopinocampheylborane of high optical purity. J. Org. Chem. 49, 945 (1984).
64. H.C.BROWN; N.M.YOOM. Hydroboration diisopino - campheylborane of high optical purity. Asymmetric synthesis via hydroboration with essentially complete asymmetric induction. Isr. J. Chem. 15, 12 (1976/77).

65. C.M.BEECHAN; C.DJERASSI; H.EGGERT. The sesquiterpenes from the soft coral sinularia mayi. Tetrahedron 34, 2503 (1978).
66. S.BORY; M.FETIZON; P.LASZLO. Stereochimie dans la serie de l'acide agathique. Bull. Soc. Chem. Fr., 2310 (1963).
67. B.S.BAL; W.E.CHILDERS; H.W.PINNICK. Oxidation of α , β -unsaturated aldehydes. Tetrahedron 37, 2091 (1981).
68. a) B.P.TISSOT & D.H.WELTE. "Petroleum formation and occurrence" (2^a edição) Springer-Verlag, Berlin (1978) b) D.W.VAN KREVELEN. Organic geochemistry - old and new. Org. Geochem. 6, 1 (1984).
69. Corpo Técnico da Petrobrás - CENPES, Geoquímica do petróleo - Corpo Técnico da Petrobrás - CENPES, A geoquímica orgânica na exploração do petróleo, Rev. Quím. Industr., 3, .
70. W.U.MOHRIAK, M.R.MELLO; J.F.DEWEY; J.R.MAXWELL. Petroleum geology of the Campos Basin, offshore Brazil, Brooks, J., 50, 119 (1990). Classic Petroleum Provinces, Geological Society Special Publication.
71. W.U.MOHRIAK; M.R.MELLO; G.D.KARNER; J.F.DEWEY; J.R.MAXWELL. Structural and stratigraphic evolution of the Campos Basin, offshore Brazil, , 577 (19).

72. A.L.SOLDAN; J.R.CERQUEIRA; J.C.FERREIRA; L.A.F.TRINDADE; J.C.C.SCARTON; C.A.G.CORA. "Giant deep water oil fields in Campos Basin: A geochemical approach", 15th International Meeting on Organic Geochemistry, Manchester, England, Set. 1991 e referências citadas.
73. J.K.WOLKMAN; R.ALEXANDER; R.I.KAGI; G.W.WOODHOUSE. Desmethylated hopanes in crude oils and their application in petroleum geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 785 (1983).
74. R.D.McCARTHY; A.H.DUTHIE. "A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids". J. Lipid Research, 6, 117 (1962).
75. R.P.PHILP; J.N.DUNG; C.P.YU; S.LEWIS. The determination of biomarker distributions by tandem mass spectrometry. Org. Geochem. 16, 1211 (1990).
76. R.CIOLA. "Introdução à cromatografia em fase gasosa". Ed. E. Brücher, São Paulo, (1973).
77. S.TRIFILIETT. Étudé de la structure des fractions polaires de petroles (resines et asphaltenes) par degradation chimique selectives. Tese de Doutorado. L'Université Louis Pasteur de Strasbourg I, 1987.
78. A.S.MACKENZIE; R.L.PATIENCE; J.R.MAXWELL. Molecular parameters of maturation in the toacian shales, Paris Basin, France - I. Changes in the configurations of acyclic iso-

prenoid alkanes. Steranes and triterpanes. Geoch. Cosmochim. Acta 44, 1709 (1980).

79. R.IKAN; M.J.BAEDECKER; I.R.KAPLAN. Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediment. III. Aliphatic and steroidal alcohols. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 195 (1975).
80. M.P.MELLO; E.A.M.KOUTSOUKOS; M.B.HART. Late cretaceous anoxic events in the Brazilian continental margin. Org. Geochem. 14, 529, 1989.
81. J.RULLKOTTER; D.WENDISCH. Microbial alteration of 17 α (H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1545 (1982).
82. W.K.SEIFERT; J.M.MOLDOWAN; G.J.DEMAISON. Source correlation of biodegraded oils. Org. Geochem. 6, 633 (1984).
83. H.L.TEN HAVEN; M.ROHMER; J.RULLKOTTER; P.BISSERET. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. Geochim. Cosmochem. Acta 53, 3073 (1989).
84. V.J.HOWELL; J.CONNAN; A.K.ALDRIDGE. Tentative identification of demethylated tricyclic terpanes in nonbiodegraded and slightly biodegraded crude oils from the Los Llanos Basin, Colombia. Org. Geochem. 6, 83 (1984).

85. a) F.W.McLAFFERTY. "Interpretation of mass spectra", 2nd ed. W. A. Benjamin, Inc., London (1977); b) R. DAVIS; M. FREARSON. "Mass spectrometry", John Wiley & Sons, New York (1989).
86. G.I.MATSUMOTO; K.WATANUKI. Geochemical features of hydrocarbons and fatty acids in sediments of the inland hydrothermal environments of Japan. Org. Geochem. 15, 199 (1990).
87. G.J.PERRY; J.K.WOLKMAN; R.B.JOHNS; H.J.BAVOR JR. Fatty acid of bacterial origin in contemporary marine sediments. Geochem. Cosmochim. Acta 43, 1715 (1979).
88. S.DERENNE; C.LARGEAN; E.COSADEVALL. Occurrence of tightly bound isoprenoid acids in an algal, resistant biomacromolecule: possible geochemical implications. Org. Geochem. 17, 597 (1991).
89. F.H.BEHAR; P.ALBRECHT. Correlations between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils, Alteration by biodegradation. Org. Geochem. 6, 597 (1984).
90. P.PRICE. Standard definitions of terms relating to mass spectrometry. A report from the committee on measurements and standards of the American Society for Mass Spectrometry. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2, 336 (1991).
91. J.P.TEREZA; J.G.URONES; I.S.MARCOS; F.BERMJO; P.BASABE. A rearranged labdane solmanic acid from cistus laurifolius. Phytochemistry 22, 2783 (1983).

92. R.J.CAPON. Two new norsesterterpene cyclic peroxides from a marine sponge, *Mycale (carmia)* CF. *Spongioso*. J. Nat. Prod. 54, 190 (1991).
93. D.D.PERRIN; W.L.F.ARMAREGO; D.R.PERRIN. "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, Oxford, 1986.
94. Corpo Técnico da Petrobrás - CENPES, Setor Geoquímico, R. J. Petrobrás.
95. M.RIES-KAUTT. Étudé des lipides dan divers types de sols aspects moleculaires. Tese de Doutorado. L'Université Louis Pasteur Strasbourg I, 118 (1986).
96. W.K.SEIFERT; R.M.TEETER; W.G.HOWELLS; M.R.CANTOW. Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons. Anal. Chem. 41, 1638 (1969).
97. H.BUDZIKIEWIEZ; C.DJERASSI. "Mass spectrometry of organic compounds", D.H.Williams Holden - Day, Inc, São Francisco, (1967).
98. J.CASON; K.L.LIAUW. Characterization and synthesis of a monocyclic eleven-carbon acid isolated from a California petroleum. J. Org. Chem. 30, 1763 (1965).
99. P.CIMINIELLO; E.FATTOORUSSO; S.MAGNO; L.MAYOL. New nitrogenous sesquiterpenes based on alloaromadendrane and epi-eudesmane skeletons from the marine sponge *Axinella cannabina*, Can. J. Chem. 65, 518 (1987).

100. L.BANFI; W.CABRI; G.POLI; D.POTENZA; C.SCOLASTICO. Absolute configuration of A-33, 287[conocandin] and total synthesis of its methyl and tert-butyl ester. J. Org. Chem. 52, 5452 (1987)