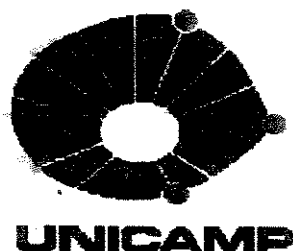


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA



***DETALHES DA HISTÓRIA GEOLÓGICA DO CAMPO
DE ALBACORA - BACIA DE CAMPOS A PARTIR
DE BIOMARCADORES ÁCIDOS***

X

LÍDIA REGINA NASCIMENTO
TESE DE DOUTORADO

X

ORIENTADORA - PROF^a DR^a ANITA JOCELYNE MARSAIOLI

1996

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

Nascimento, Lidia Regina
N17d Detalhes da história geológica do campo de Albacora -
Bacia de Campos a partir de biomarcadores ácidos. / Lidia
Regina Nascimento. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientadora: Anita Jocelyne Marsaioli.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Petróleo. 2. Ácidos naftênicos. 3. Ácidos carboxí-
licos. 4. Bacia de Campos. I. Marsaioli, Anita Jocelyne.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Quími-
ca. III. Título.

UNIDADE	BC
INSTITUTO	UNICAMP
CLASSIFICAÇÃO	N17d
V.	Ex.
TEMPERATURA	BC/ 28.222
PREC.	667/96
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13/08/96
N.º CPD	0.00092021-3

Resumo

A análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) de oito petróleos do Campo de Albacora - Bacia de Campos (RJ), através do estudo de biomarcadores ácidos evidenciaram a sensibilidade desta fração a fenômenos geológicos ocorridos durante o período de preenchimento dos reservatórios.

Através de estudos multidisciplinares foi sugerido que os óleos dos reservatórios de Albacora são misturas de dois pulsos de óleos com diferente evolução térmica.

Através da análise dos respectivos cromatogramas reconstruídos de íons dos ésteres metílicos e dos correspondentes hidrocarbonetos derivatizados dos ácidos hopanóicos, (RIC m/z 191 e m/z 219), pudemos destacar as diferenças na evolução térmica das amostras estudadas. Através da análise dos ácidos lineares pudemos detectar a ocorrência de geocromatografia entre dois poços (A e B) e principalmente reconhecer na distribuição dos ácidos lineares de cadeia longa do óleo F as características bastante preservadas do óleo gerado no primeiro pulso. Salientamos que estas observações só foram possíveis com o estudo das frações ácidas.

A coinjeção do padrão 1-(3',7' dimetil-nonanil) 2,2,6 trimetil - cicloexano auxiliou na detecção da série que apresenta o fragmento característico m/z 125 e orientou na atribuição da cadeia lateral da série majoritária como sendo linear.

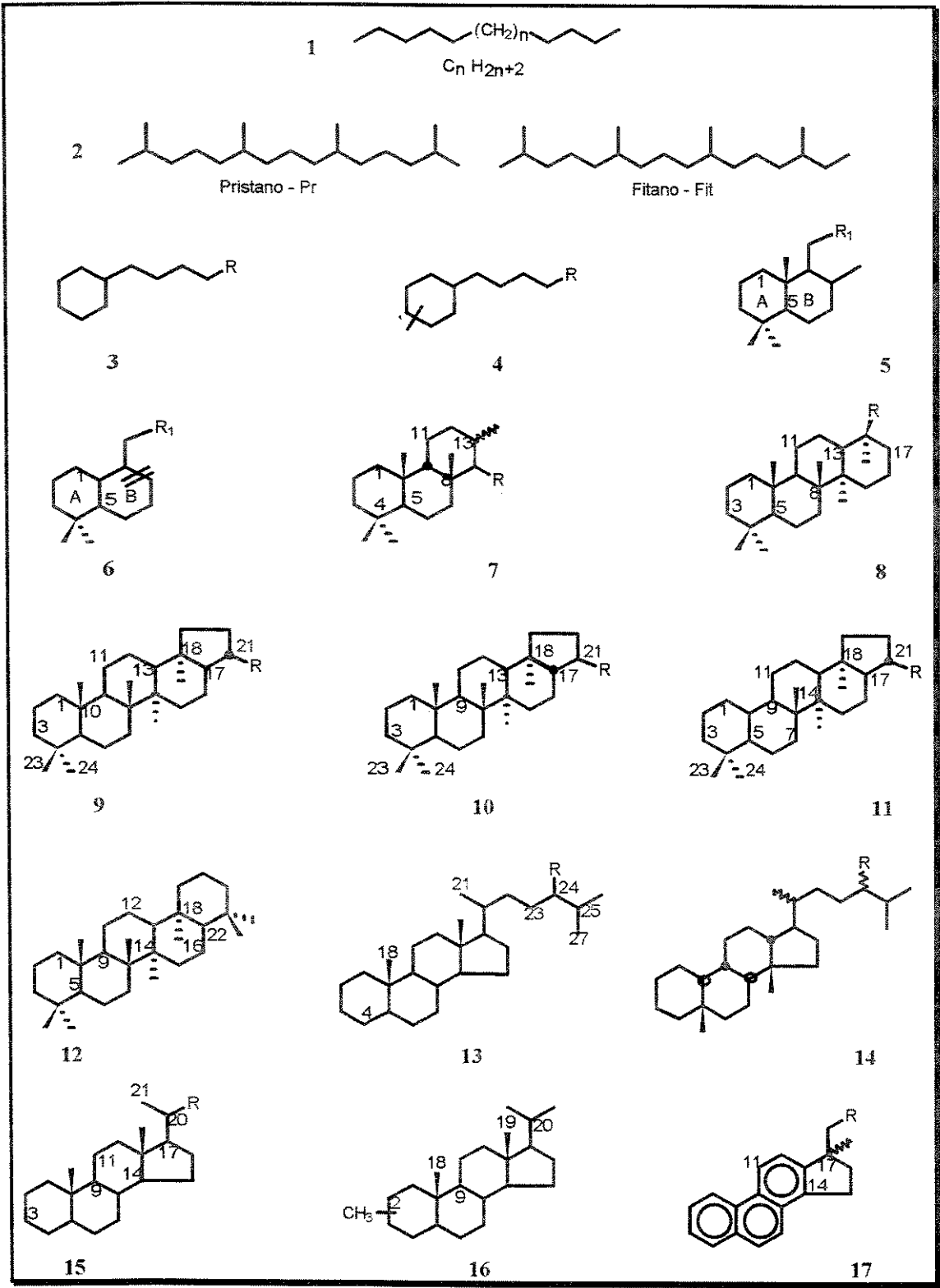
Nosso estudo na fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos de oito amostras de óleos de seis reservatórios resultou na identificação de 16 classes de compostos ácidos.

Na fração neutra, estudada com intuito de obter parâmetros para comparação com a fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos identificamos 17 classes de compostos normalmente identificados em petróleos. Foi confirmada pela coinjeção de padrões sintéticos com o óleo H a presença de $8\alpha(H)$ drimano na fração neutra. A identificação deste composto nas outras amostras de óleo foi por comparação dos respectivos espectros e massas e índice de retenção.

Relação dos compostos identificados neste trabalho:

• 17 classes de compostos na fração neutra

1. hidrocarbonetos lineares (C_{11} a C_{33})
2. hidrocarbonetos isoprenóides (Pristano e Fitano)
3. n-alkil-cicloexano (C_{11} a C_{25})
4. metil-n-alkil-cicloexano (C_{12} a C_{25})
5. terpanos bicíclicos da classe dos drimanos (C_{14} a C_{19})
6. terpanos bicíclicos da classe dos drimanos rearranjados (C_{14} a C_{16})
7. terpanos tricíclicos do tipo queilantano (C_{19} a C_{29})
8. terpano tetracíclico (C_{24})
- terpanos pentacíclicos:
 9. - da classe dos hopanos (C_{27} a C_{34})
 10. - da classe dos moretanos (C_{30})
 11. - da classe dos 25 nor-hopanos (C_{27} a C_{33})
 12. - gamacerano (C_{30})
13. esteranos (C_{27} a C_{29})
14. diasteranos (C_{27} a C_{28})
15. pregnanos (C_{21} a C_{22})
16. metil pregnanos (C_{22})
17. pregnanos aromáticos (C_{19} a C_{20})

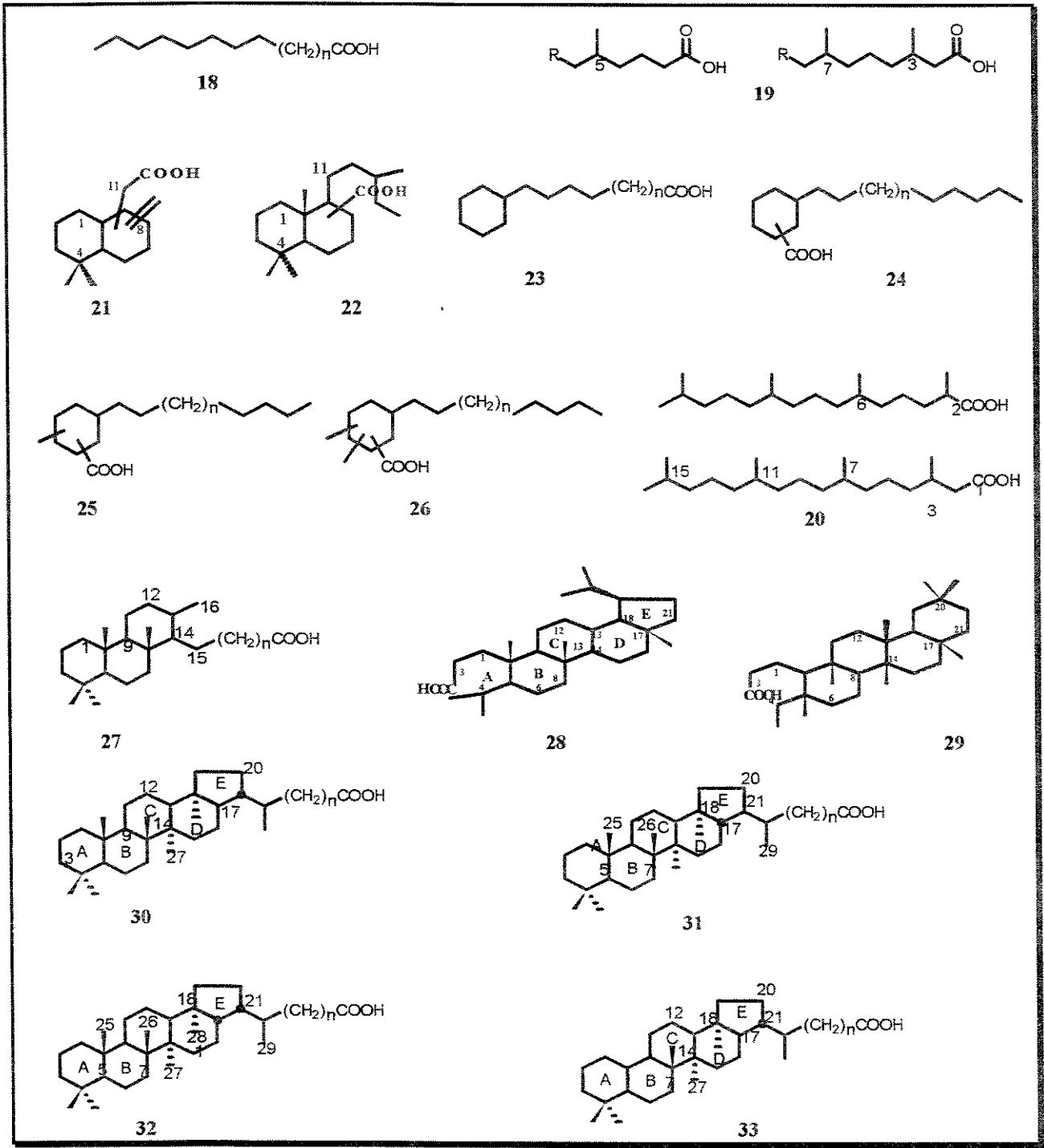


Classe de compostos identificados na fração neutra dos óleos estudados.

- 16 classes de compostos na fração ácida (Ex, EHx, EDx)

18. ácidos lineares (C_{11} a C_{34})
19. ácidos lineares ramificados (C_{10} a C_{23})
20. ácidos pristanóico e fitanóico
21. ácido bicíclico (C_{16})
22. ácidos da classe dos labdanos (C_{19} a C_{21})
23. ácidos ω -cicloexil alcanóico (C_{16} a C_{19})*
24. ácidos n-alquil-cicloexanóico (C_{16} a C_{20})*
25. ácidos n-alquil-metil-cicloexanóico (C_{15} a C_{23})*
26. ácidos n-alquil-dimetil-cicloexanóico (C_{16} a C_{24})*
27. ácidos tricíclicos do tipo queilantano (C_{21} - C_{24} - C_{26})
28. ácido 3,4-seco-lupanóico (C_{30})
29. ácido 3,4 seco-friedelanóico (C_{30})
30. ácidos hopanóicos $\alpha\beta$ (C_{30} a C_{33})
31. ácidos hopanóicos $\beta\alpha$ (C_{30} a C_{33})
32. ácidos hopanóicos $\beta\beta$ (C_{30} a C_{33})
33. ácidos 25-nor-hopanóicos (C_{29} a C_{32})

(* série de compostos inéditos)



Classe de compostos identificados na fração ácida dos óleos estudados.

Abstract

Details of the Albacora Field - Campos Basin Geological Story based on Acidic Biomakers Evidences.

Lídia Regina Nascimento

Anita Jocelyne Marsaioli

Instituto de Química, UNICAMP, C. P. 6154, Campinas, 13081-970, SP, Brasil

The GC/MS biomarker analyses of eight oils from Albacora Field - Campos Basin(RJ), revealed that the acidic fossil molecules are sensitive to geological phenomena connected with the formations of the reservoirs.

It was suggested some years ago that the reservoirs in Albacora Field were mixtures of two oil pulses of different thermal evolution. This hypothesis was based on the study of hydrocarbon biomarkers.

In our study we have first reinvestigated the neutral biomarkers to retrace the former hypothesis and then searched for more details through the study of other fossil molecules, neutral and acidic. The analysis of the reconstructed ion chromatograms of the hopanoic acid methyl esters and their corresponding hydrocarbons (RIC m/z 191 e m/z 219) revealed different thermal evolution among the samples under analysis. Fatty acids were particularly helpful to detect a geochromatographical variation between well A and B. The fatty acids present in oil F had an even predominance which was taken as the first oil pulse characteristics.

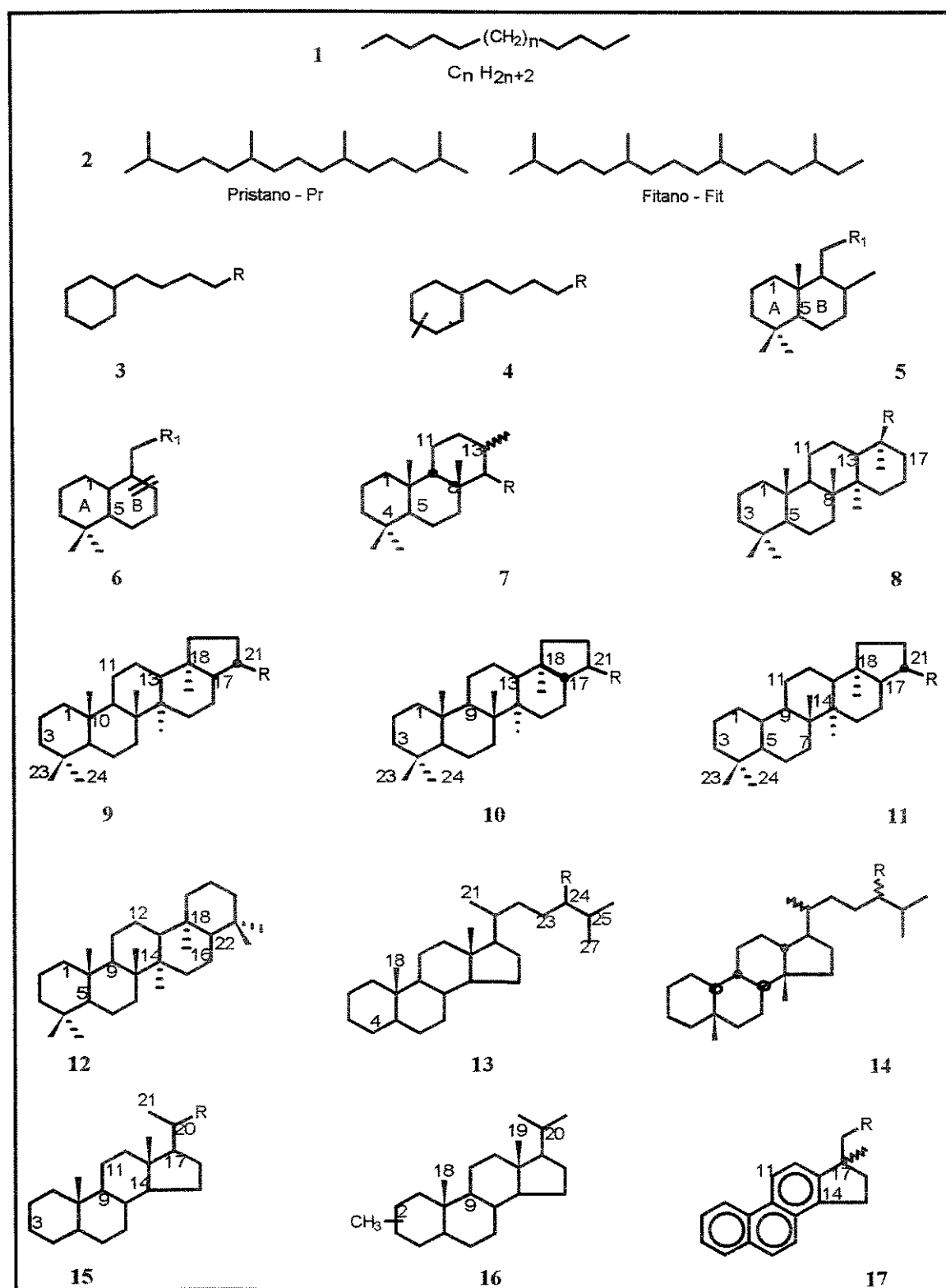
Coinjection of standard 2,2,6 - trimethyl - (3',7' - dimethyl-nonanyl)-cyclohexane with oil D (acidic fraction derivatized to hydrocarbon) revealed the

presence of these monocyclic acids (beta-carotene has been suggested as their precursors) as a minor homologous series and that the predominant homologous series of monocyclic acids are very similar to the standard but possessing a non-branched lateral chain.

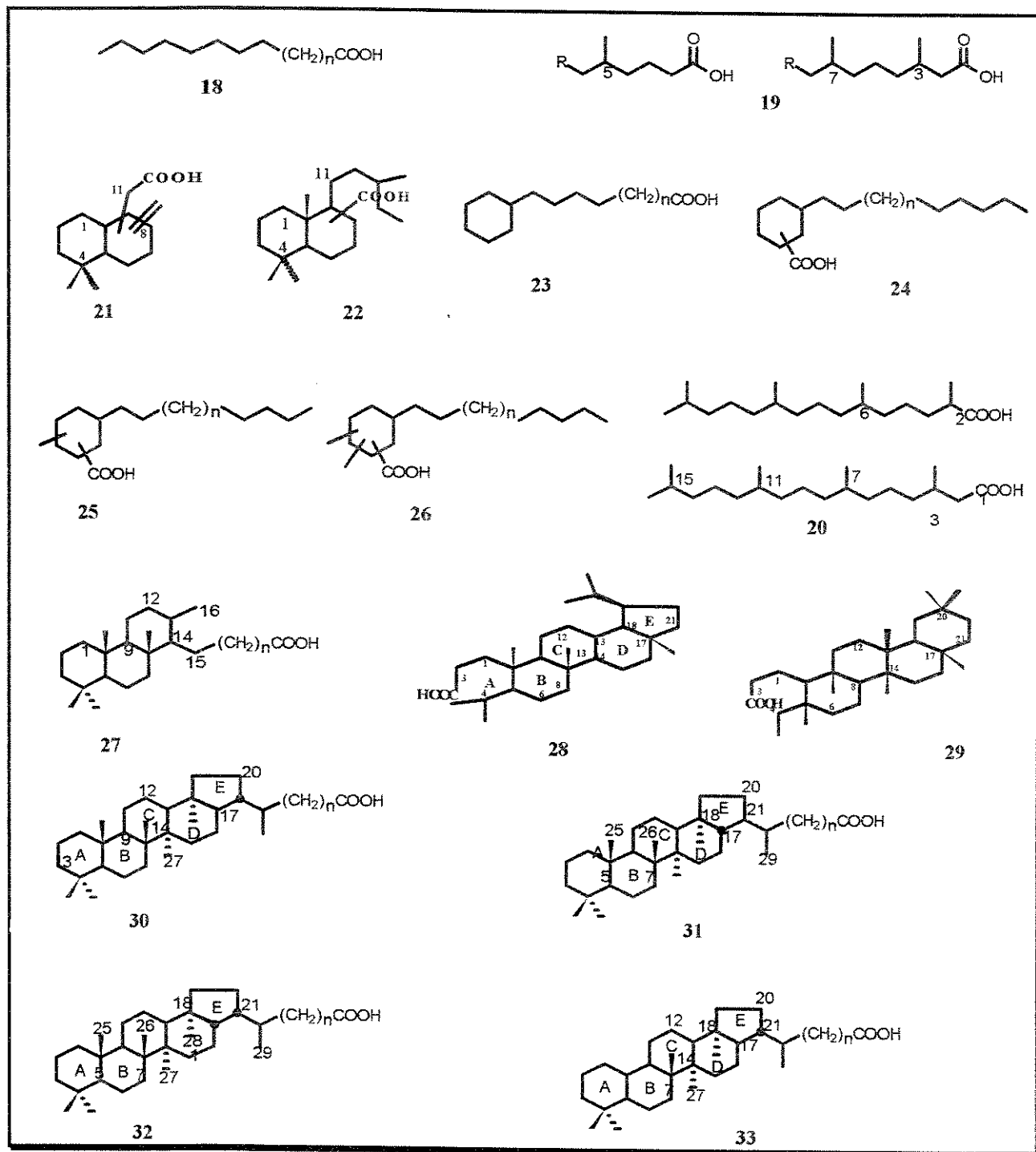
We have detected 16 different classes of biomarkers in the hydrocarbon fractions obtained from the reduction of the acidic fossil molecules in the studied oils. A 8 α (H) drimane synthetic standard was coinjected to oil H neutral fraction) thus confirming its presence in this oil. The presence in other oils was also inferred from this experiment by comparison MS spectra and RI.

- Classes of compounds detected in the neutral fractions : linear hydrocarbons (C₁₁ a C₃₃), isoprenoid hydrocarbons (C₁₉ a C₂₂), n-alkyl-cyclohexanes (C₁₁ a C₂₅), methyl-n-alkyl-cyclohexanes (C₁₂ a C₂₅), bicyclic terpanes (drimanes) (C₁₄ a C₁₉), bicyclic terpanes (rearranged drimanes, C₁₄ a C₁₆), tricyclic terpanes (queilantanes, C₁₉ a C₂₉), tetracyclic terpanes (C₂₄), hopanes (C₂₇ a C₃₄), moretanes (C₃₀), 25 nor-hopanos (C₂₇ a C₃₃), gammacerane (C₃₀), esteranes (C₂₇ a C₂₉), diasteranes (C₂₇ a C₂₈), pregnanes (C₂₁ a C₂₂), metil pregnanos (C₂₂), aromatic pregnanes (C₁₉ a C₂₀).
- Classes of compounds detected in the acidic fractions (**Ex**, **EHx**, **Edx**): linear acids (C₁₁ a C₃₄), branched linear acids (C₁₀ a C₂₃), pristanoic and fitanoic acid, bicyclic acids (C₁₆), labdanoic acids (C₁₉ a C₂₁), ω -cyclohexyl alkanoic acids (C₁₆ a C₁₉)*, n-alkyl-cyclohexanoic acids (C₁₆ a C₂₀)*, n-alkyl-methyl-cyclohexanoic acids (C₁₅ a C₂₃)*, n-akyl-dimethyl-cyclohexanoic acids (C₁₆ a C₂₄)*, tricyclic terpanoic acids (queilantanes, C₂₁ -C₂₄ - C₂₆), 3,4-seco-lupanoic acid (C₃₀), 3,4-seco-friedelanoic acid (C₃₀), hopanoic acids ($\alpha\beta$) (C₃₀ a C₃₃), hopanoic acids ($\beta\alpha$) (C₃₀ a C₃₃) hopanoic acids $\beta\beta$ (C₃₀ a C₃₃), 25-nor-hopanoic acids (C₂₉ a C₃₂).

(* unpublished serie of compounds)



Classes of compounds detected in the neutral fraction of the investigated oils.



Classes of compounds detected in the acidic fractions of the oils under investigation.

AGRADECIMENTOS

- *À PROF^ª DR^ª ANITA JOCELYNE MARSAIOLI PELA ORIENTAÇÃO, DEDICAÇÃO, APOIO E AMIZADE NO DECORRER DESTE TRABALHO.*
- *AO CNPQ POR TER CONCEDIDO A OPORTUNIDADE DE REALIZAR ESTE CURSO.*
- *À FAEP PELO AUXÍLIO CONCEDIDO.*
- *À DIREÇÃO DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS PELAS FACILIDADES CONCEDIDAS.*
- *AO CORPO TÉCNICO DO SETOR DE GEOQUÍMICA , CENPES, PETROBRÁS PELO APOIO E PELAS AMOSTRAS CONCEDIDAS PARA REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO.*
- *À TODOS OS COLEGAS DE LABORATÓRIO PELOS BONS MOMENTOS QUE PASSAMOS JUNTOS.*
- *AO CIDÃO, ELAINE, PAULA, SÔNIA, ZELINDA PELO APOIO TÉCNICO E AMIZADE.*
- *À IARA E A DENISE PELO AUXÍLIO NA SÍNTESE DOS PADRÕES.*
- *À D. NENA E A MARIA PELO APOIO EM TODAS AS HORAS.*
- *À CLEIDE PELA ATENÇÃO, DEDICAÇÃO E AMIZADE, QUE SURTIU DURANTE A DIGITAÇÃO DESTE TRABALHO.*
- *A TODOS OS AMIGOS QUE DIRETA OU INDIRETAMENTE CONTRIBUÍRAM PARA A REALIZAÇÃO DESTE TRABALHO.*

À **FLÁVIA**, AO **FÔ**, PELO CARINHO E AMOR
EM TODOS ESTES ANOS
E A **TODA MINHA FAMÍLIA**, PELO INCENTIVO E TOTAL
ATENÇÃO EM TODOS OS MOMENTOS.

ÍNDICE

1. - OBJETIVOS	1
2. - INTRODUÇÃO	
2.1 - O Petróleo e sua origem	4
2.2 - Biomarcadores	11
2.2.1 - Definição	
2.2.2 - Principais classes de biomarcadores	
2.2.2.1 - Hidrocarbonetos alifáticos	14
2.2.2.2 - Hidrocarbonetos cíclicos	17
2.2.2.3 - Hidrocarbonetos aromáticos	32
2.2.3 - Biomarcadores Ácidos	34
2.3 - Bacia de Campos	43
3. - TRATAMENTO ANALÍTICO	51
4. - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 - Estudo dos hidrocarbonetos	55
4.2 - Estudo dos ácidos-monocarboxílicos	91
4.3 - Contribuições conclusivas para a história geológica do Campo de Albacora a partir de biomarcadores ácidos	148
4.4 - Conclusão	160
5. - APÊNDICE	
5.1 - Obtenção do terpano bicíclico C ₁₅ do tipo drimano	165
5.2 - Obtenção de 1-(3',7'dimetil-nonanil) 2,2,6 trimetil-cicloexano	171
5.3 - Exploração de rotas sintéticas para 6,7-seco-abietanos oxigenados	174
6. - CONCLUSÃO GERAL	187
7. - EXPERIMENTAL	188
8. - ESPECTROS	205
9. - BIBLIOGRAFIA	218

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

Abundância :	abundância relativa
AcOEt :	acetato de etila
CC :	cromatografia em coluna
CCD :	cromatografia em coluna delgada
CCE :	cromatografia em camada espessa
GC/MS :	cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa
CITMS :	clorotrimetilsilano
CNTMS :	cianeto de trimetilsilila
DIBAL :	hidreto de diisobutilalumínio
E :	espectro
Hx :	código fração neutra do petróleo, SCAN, x= reservatórios A-H
HSx :	código fração neutra do petróleo, SIM, x= reservatórios A-H
Ex :	código fração ácida esterificada, SCAN, x= reservatórios A-H
ESIx :	código fração éster do petróleo, SIM, x= reservatórios A-H
EHx :	hidrocarboneto derivatizado dos ácidos, SCAN, x= reserv. A-H
EDx :	hidrocarb deuterado deriv. dos ácidos, SCAN, x= reserv. A-H
EHSx :	código fração derivatizada a hidrocarb. SIM, x= reservatórios A-H
EDSx :	código fração derivatizada a hidrocarb. SIM, x= reservatórios A-H
EM ou MS :	espectrometria de massa ou mass spectrometric
Fit :	fitano
IR :	índice de retenção
IV :	infravermelho
J :	constante de acoplamento
p.f :	ponto de fusão
Pr :	pristano
RMN¹³C :	ressonância magnética nuclear de carbono treze
RMN¹H :	ressonância magnética nuclear de prótons
s :	singleto
sl :	singleto largo
d :	dubleto
dd :	duplo dubleto
t :	triplete
q :	quarteto
Temp :	temperatura
THF :	tetrahidrofurano
t_r :	tempo de retenção
Mist. :	mistura diastereoisomérica
MA :	monoaromático
TA :	triaromático
TIC :	total ion chromatogram (cromatograma de íons totais)
RIC :	cromatograma reconstruído de íons
PIP :	preferência ímpar / par

1 . - Objetivos

O petróleo é conhecido pelas mais antigas civilizações devido às exsudações espontâneas. A Bíblia cita seu uso na calafetação da arca de Noé; os Fenícios utilizavam o “betume” em suas embarcações; na Mesopotâmia e no Egito era usado como argamassa em construções e pavimentação de estradas; os índios pré-colombianos utilizavam-no para impermeabilização de potes de cerâmicas . Os Incas e os Maias utilizavam-no para diversos fins, de remédios a material bélico. Os chineses, no início da era cristã já perfuravam poços de até 1.000 metros em busca de petróleo como fonte de energia (calor e iluminação) (Ferreira, 1986).

As diversas possibilidades de utilização e as ocorrências de petróleo em quase todo o mundo , levaram o homem a questionar a origem deste fluido e várias teorias foram propostas na tentativa de esclarecer sua gênese. As teorias inorgânicas atribuem ao petróleo uma origem exclusivamente abiogênica, a partir de sínteses inorgânicas . As teorias orgânicas atribuem aos organismos vivos, o papel fundamental para seu processo de formação. Com a evolução tecnológica das últimas décadas, principalmente com o desenvolvimento das técnicas analíticas mais sensíveis e sofisticadas, associadas ao grande interesse das companhias petrolíferas, os progressos relativos ao esclarecimento de sua origem são cada vez mais significativos e embora não se conteste a existência de hidrocarbonetos formados inorganicamente na Terra e no espaço exterior, a teoria mais aceita atualmente é a que defende uma origem orgânica para o petróleo (Mello e col., 1986). A matéria orgânica depositada com os sedimentos é convertida por processos bacterianos e químicos, durante o soterramento, num polímero complexo, o querogênio. Este, por sua vez, é convertido em hidrocarbonetos por

craqueamento térmico a maiores profundidades e temperaturas por um longo período de tempo (milhões de anos)(Welte, 1965).

Sendo o petróleo um combustível fóssil, seu estudo é altamente interdisciplinar. A geoquímica orgânica, estabelece ligações entre a Química, Física, Biologia, Geologia, Engenharia, Astronomia, Paleontologia, etc; no estudo de óleos crús, carvões, gás natural, argilas, e o papel das substâncias orgânicas nos ciclos geoquímicos de vários elementos. As pesquisas sobre origem , acumulação , migração e biodegradação dos óleos são de grande importância para a exploração eficaz do petróleo; as avaliações são auxiliadas em grande parte pelos fósseis geoquímicos - os biomarcadores .

Marcadores biológicos ou biomarcadores são compostos relativamente estáveis que guardam dentro de seus esqueletos básicos a identidade genética de seus precursores. São moléculas que estiveram presentes em organismos vivos e que sofreram transformações nos processos geológicos, guardando na sua estrutura a memória da sua origem permitindo formular hipótese quanto à natureza das transformações ocorridas no subsolo (Eglinton e Calvin, 1967).

O óleo cru, petróleo bruto, consiste em uma mistura complexa de inúmeras classes de substâncias que se mantêm solubilizadas devido ao equilíbrio entre compostos polares e não polares e entre compostos de baixo peso molecular e alto peso molecular. Várias classes são classificadas como biomarcadores, na fração neutra temos por exemplo os hidrocarbonetos (saturados, insaturados e aromáticos), compostos de enxofre (tiofenos e derivados); na fração polar, compostos oxigenados (ácidos, álcoois, cetonas), compostos nitrogenados (aminas, piridinas, quinolinas) e compostos de enxofre polares (tiofenóis, sulfóxidos) (Tissot e Welte, 1978).

Os hidrocarbonetos saturados são os componentes principais, os mais abundantes, os mais estudados do ponto de vista geoquímico e os mais utilizados na exploração e produção de petróleo. Os compostos polares podem chegar a predominar em óleos degradados e, dependendo da sua natureza química possuem caráter ácido ou básico. Quando compostos de caráter ácido começam a preponderar, o óleo apresenta a acidez correspondente. Os óleos ácidos são, via de regra, pesados, o que acarreta a diminuição da sua cotação comercial uma vez que seu aproveitamento industrial requer cuidados especiais no refino. O efeito da acidez varia com o tipo de substância ácida que neles predomina (Branco,1981). Os ácidos carboxílicos, são conhecidos como constituintes de sedimentos há mais de cem anos (Engler e Hoefer, 1881), são biomarcadores que se têm mostrado sensíveis a pequenas variações geológicas porém, até o presente não são analisados rotineiramente na exploração de óleo.

O objetivo deste trabalho é o estudo de frações ácidas de petróleos de diferentes reservatórios do Campo Albacora, Bacia de Campos (RJ), e a obtenção de parâmetros mais informativos (biomarcadores ácidos) à história geológica da Bacia que corroborem ou enriqueçam as hipóteses já formuladas, a partir de estudos das frações de hidrocarbonetos, sobre acumulação, migração e biodegradação destes óleos (Soldan e col., 1991).

2. - Introdução

2. 1 - O petróleo e sua origem

O petróleo, semelhante aos demais recursos minerais, está distribuído de forma irregular na crosta terrestre . Para termos acumulações petrolíferas é necessário que algumas condições sejam integralmente satisfeitas. Todo processo começa com a deposição de matéria orgânica principalmente fitoplancton que são algas unicelulares (diatomáceas e dinoflagelados), ricas em lipídios, junto a sedimentos em ambientes favoráveis a sua preservação.

A ausência de oxigênio dissolvido na água é condição básica para ocorrer a preservação pois, principalmente as bactérias aeróbicas degradam rapidamente toda a matéria orgânica depositada. A anoxia é observada em mares fechados ou semi-fechados, lagos e lagunas onde a circulação de água é restrita às regiões mais superficiais; onde no fundo sobrevive apenas a flora anaeróbica. Ocorre assim estratificação da coluna d'água devido a diferença de densidade resultando em regiões anóxicas. Com o aumento da salinidade as águas mais densas se comportam como uma barreira ao oxigênio dissolvido na camada superior da coluna d'água (lago fechado em região árida, golfo marinho). O mesmo ocorre em lagos profundos de água doce onde, no fundo a água mais fria, densa e estagnada preserva a matéria orgânica. Em algumas regiões próximas a plataforma continental ocorre a ressurgência (ascendência de águas frias, ricas em nutrientes, do fundo do oceano) provocando excessiva atividade microbiana em sub-superfície com conseqüente desequilíbrio na demanda de oxigênio, deixando assim anóxica as regiões mais profundas (estratificação da coluna d'agua). Situação semelhante ocorre em região deltaica onde a chegada de rio (rico em matéria orgânica) ao oceano provoca desequilíbrio na demanda de oxigênio e assim anoxia nas regiões mais

profundas. Condições favoráveis à deposição e preservação de sedimentos ricos em carbono orgânico ($\geq 0.5\%$ em peso) são encontradas na plataforma continental, deltas de rios tropicais, mares fechados ou semi-fechados, lagos e lagunas, estuários e golfos e bacias profundas e ambientes lacustres (Demailson e Moore, 1980).

No processo de sedimentação a matéria orgânica afunda continuamente à razão de 5 a 500 metros por milhões de anos, de acordo com seu peso, forma e tamanho (Restlé, 1984).

Com o soterramento progressivo inicia-se a transformação da matéria orgânica, ocorre intensa atividade microbiana onde grupos funcionais começam a ser eliminados e as ligações com heteroátomos são quebradas. A matriz mineral, rica em centros catalíticos, ativa as reações fisicoquímicas (hidrólise, desidratação e desaminação). Neste primeiro estágio evolutivo, chamado de diagênese, ocorre a transformação do biopolímero inicial em geopolímero, querogênio. Querogênio é a fração da matéria orgânica das rochas sedimentares, insolúvel nos solventes orgânicos. Sua composição é controlada principalmente pelo tipo de matéria orgânica inicial e pela natureza e extensão da atividade microbiana na sedimentação. A identificação dos diferentes tipos de querogênio é feita através de exames óticos e análises fisicoquímicas os quais são basicamente de três tipos. O tipo 1 contém muitas cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos, é derivado principalmente de matéria algal lacustre e de matéria orgânica enriquecida de lipídios por ação microbiana, possui baixo teor de enxofre e alto potencial de geração de óleo e gás. O tipo 2 contém maior número de anéis aromáticos e compostos cíclicos (naftênicos), está relacionado à matéria orgânica marinha, pólenes, esporos e cutículas de vegetais superiores depositados em ambientes redutores, de médio a alto teor de enxofre e potencial de geração de óleo e gás menor que o do tipo 1, embora bastante significativo. O tipo 3 possui principalmente, núcleos

poliaromáticos e compostos cíclicos contendo heteroátomos derivados de plantas terrestres superiores e seu potencial de geração de óleo é insignificante, mas ainda pode gerar gás.

No segundo estágio, catagênese, ocorrem processos termoquímicos intensos, transformando o querogênio em quantidades substanciais de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. A qualidade e quantidade de óleo gerado depende do tipo do querogênio e da faixa de temperatura a que foi submetida a rocha geradora durante a evolução geológica da bacia. A faixa ideal de geração de hidrocarbonetos é chamada de “janela de geração de óleo”.

O terceiro estágio, metagênese, é alcançado a grandes profundidades onde temperaturas muito altas e pressões mais elevadas promovem o craqueamento do óleo cru e o rearranjo das moléculas aromáticas, é a fase de geração de gás (Tissot e Welte, 1978). Na figura 1 tem-se de forma esquemática a evolução da matéria orgânica nos sedimentos.

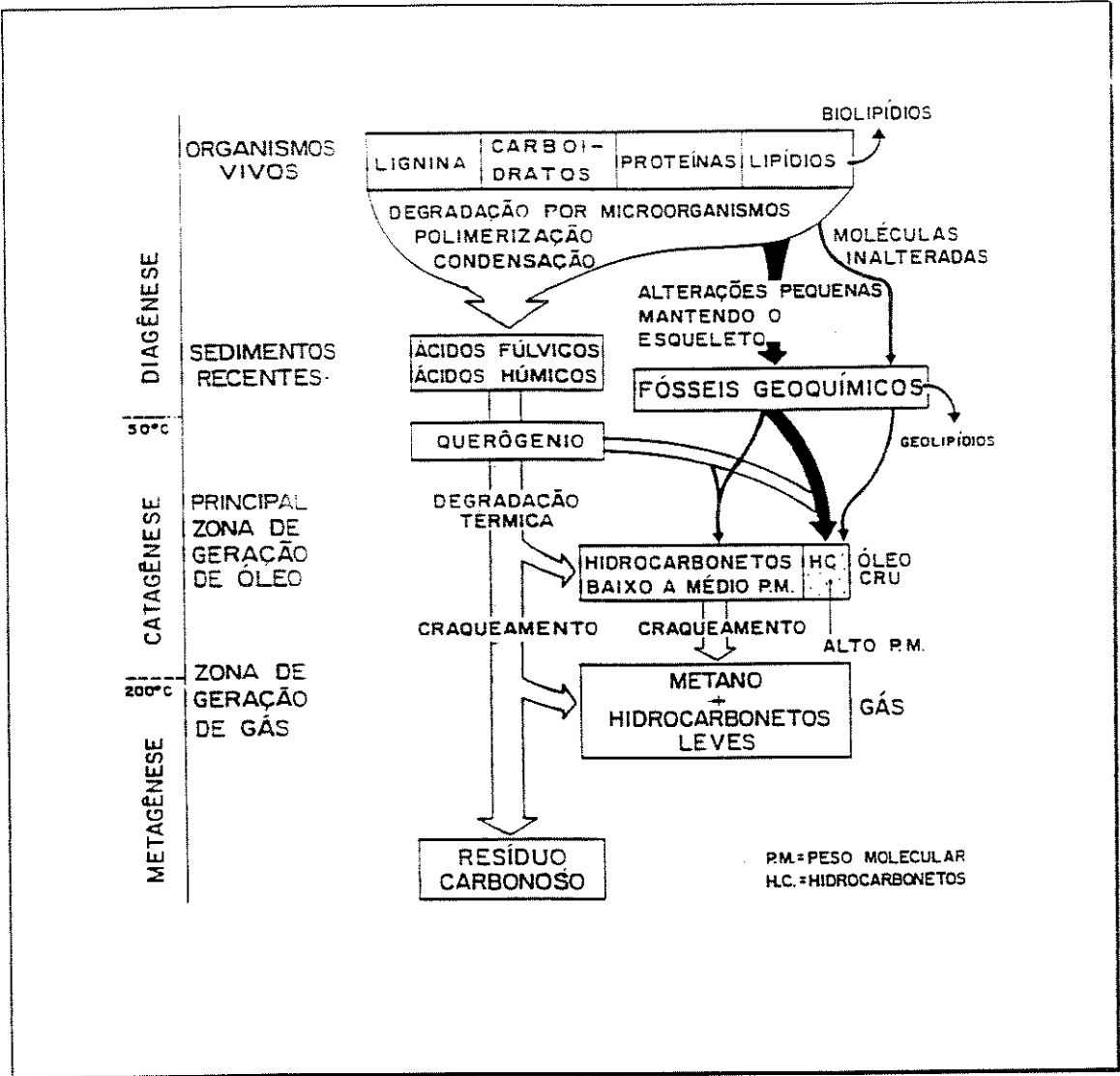


Figura 1 - Evolução da matéria orgânica nos sedimentos (Tissot e Welte, 1984).

A maioria das acumulações de petróleo e gás são encontrados entre a superfície e profundidades de 6.000 a 7.000 m. Com o aumento de profundidade, o aumento da temperatura é consequência da transferência de energia térmica do interior da terra para a superfície onde é dissipado. Embora diferentes gradientes geotérmicos são observados, dependendo acima de tudo da condutividade térmica das rochas, condições regionais de dissipação de calor e movimento de água em subsuperfície, um gradiente geotérmico médio

está em torno de $25\text{ }^{\circ}\text{C Km}^{-1}$. As temperaturas mais altas relacionadas principalmente à fontes de gás estão em torno de $270 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma profundidade de 6.500 a 7.800 m.

A pressão também aumenta com a profundidade, devido ao peso dos sedimentos os quais vão perdendo a porosidade com consequente compactação. Entre 1.000 e 6.000 m de profundidade, óleo e gás devem mover-se através dos poros saturados com água, num intervalo de pressão de fluido entre 100 Kg cm^{-2} e 1.400 Kg cm^{-2} à temperatura de 50 a 250°C . (Tissot e Welte, 1978).

O mecanismo de movimentação dos componentes do petróleo gerados do querogênio, através dos capilares e poros estreitos dentro da rocha geradora é conhecido como migração primária. O movimento do petróleo depois de sua expulsão da rocha geradora através de fraturas, falhas, discordâncias e rochas mais permeáveis e porosas, constitui a migração secundária. Como já foi citado, os poros das rochas sedimentares situadas abaixo do topo do lençol freático, encontram - se saturados de água. Assim sendo, o petróleo migra e por ser menos denso do que a água circundante tende escapar para a superfície, quando encontra uma rocha permoporosa limitada por uma rocha relativamente impermeável (rocha capeadora) em condições de trapa, o óleo é finalmente acumulado (figura 2). A maior parte das acumulações de petróleo está situada em rochas reservatórios compostas de arenitos, siltitos e carbonatos.

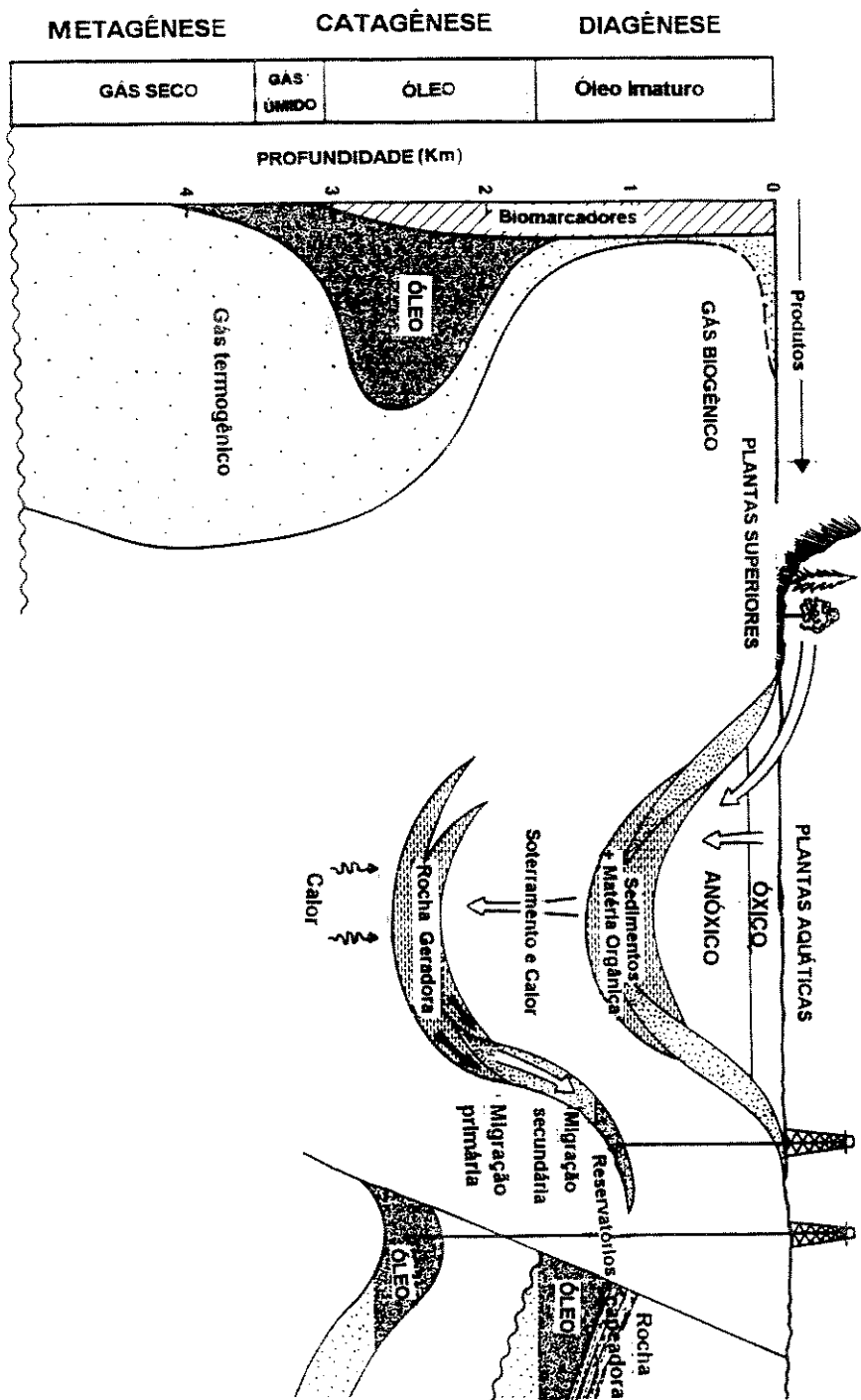


Figura 2 - Esquema de geração, migração e acumulação de petróleo. (Peters e Moldowan, 1993.)

Os óleos podem sofrer alterações após a acumulação, por exemplo, quando o reservatório sofre um aumento de temperatura devido ao soterramento, os petróleos tornam-se mais leves devido ao craqueamento dos componentes mais pesados e ao aumento de seu teor de gás. Quando um reservatório muito próximo à superfície sofre erosão ocorre a evaporação e oxidação do óleo resultando num óleo mais pesado. O mesmo ocorre quando há incursão de água e microrganismos do fluxo hidrodinâmico; os óleos tornam-se mais pesados devido a ação seletiva dos microrganismos (em geral os n-alcenos são degradados primeiro), a biodegradação, e devido ao efeito de solubilização pela água dos componentes mais leves ("Water washing") (Conan e col., 1983).

A utilização sistemática do entendimento da geração, migração, acumulação e biodegradação do petróleo pode ajudar a reduzir a incerteza na predição da ocorrência de acumulações significativas de petróleo.

2. 2 - Biomarcadores

2. 2. 1 - Definição

Biomarcadores são moléculas orgânicas presentes na geosfera cujas estruturas permitem estabelecer o elo de ligação entre produtos naturais constituintes de organismos vivos, os quais sofreram os processos diagenéticos e catagenéticos, e os vários eventos ocorridos em tempos geológicos. A especificidade dos produtos naturais possibilita o reconhecimento de certas famílias, classes ou gêneros de organismos originalmente depositados com sedimentos e, as condições deposicionais no período (Eglinton e Calvin 1967).

As informações obtidas através do estudo dos biomarcadores são de vital importância para a indústria petrolífera mundial, pois permitem estabelecer a origem e o ambiente deposicional da matéria orgânica, sua paleoecologia, a evolução térmica, vias de migração, correlações entre óleos e rochas geradoras e, biodegradação. O conjunto destas informações podem sinalizar para novas ocorrências de óleos ou ainda auxiliar nas avaliações de vazamentos de petróleo no mar.

A complexidade típica da distribuição dos biomarcadores nas amostras geológicas, que mesmo após tratamento geralmente continuam tendo centenas de compostos e muitos em baixíssima concentração, é simplificada pela combinação da técnica de cromatografia e espectrometria de massas GC/MS, LC/MS e GC/MS/MS (Gas Chromatography-GC, Liquid Chromatography-LC, Mass Spectrometry-MS). Particularmente o desenvolvimento de sistemas CG-MS computadorizados, tem sido responsabilizado pelo crescente avanço no estudo de biomarcadores (Philp, 1985 e Moldowan e col., 1985).

Os compostos orgânicos fragmentam-se no espectrômetro de massa (impacto eletrônico - 70 eV) de forma sistemática e frequentemente previsível. Na tabela 1 temos os íons característicos para algumas classes de biomarcadores, os quais serão discutidos em seguida.

Nota: Todas as estruturas de compostos ou de classes de compostos apresentadas neste trabalho indicam a configuração relativa dos mesmos.

Tabela 1 - Biomarcadores e seus íons característicos em espectrometria de massa.

Classes de Biomarcadores	Íon m/z característico	Principais Fontes	Referências
<u>n-alcenos</u> .cadeia pequena (C ₁₅ - C ₁₇) .cadeia média (C ₁₆ a C ₂₄) PIP>1 .cadeia longa PIP > 1 PIP >>> 1	85, 99	Algas Bactérias Algas de água doce Plantas superiores	Gelpi e col., (1970) Didyk e col., (1978) McKird e col., (1986) Tissot e Welte(1984)
<u>Isoprenóides</u> . Pristano C ₁₉ . Fitano C ₂₀ C ₂₅ (2, 6, 10, 14, 18 pentametilicosano) . i-C ₃₀ Esqualano	113, 183 183, 253	Organismos fototróficos (Fitol e Tocoferol) Organismos fototróficos ou archaeobactéria Archaeobactéria Archaeobactéria	Didyk e col., (1978) Goossens e col., (1984) ten Haven e col., (1985) (1987) Mello e col., 1988 a ten Haven e col., (1985)
<u>Carotenos</u>	125	Algas, bactérias	Murphy e col., (1967) Mello e col., (1988 a)
<u>Bicíclicos</u> . Drimanos . Eudemanos, cadi-nanos, labdanos	109, 123, 137	Bactérias Plantas superiores	Philp e col., (1981) Alexander e col., (1983)
<u>Tricíclicos</u> . Queilantanos . Pimaranos, podocarpanos . Abietanos	191 123 219	Bactérias Plantas superiores Plantas superiores	Aquino Neto e col., (1982) (1983) Noble e col., (1986) Moldowan e Seifert (1983)
<u>Tetracíclicos</u> . 17-22 seco-hopanos . 8-14 seco-hopanos . beiranos, filocladanos e kauranos	191 123, 245, 259	Bactérias, plantas superiores Bactérias (Biodegradação) Plantas superiores	Anders e Robinson (1971) Trendel e col., 1982 Schimtter e col., (1982) Noble e col., (1985)(1986)
<u>Pentacíclicos</u> . Hopanos . Olearanos . Gamacerano . 25-nor hopanos	191, 148 + R 177	Bactérias Plantas superiores Protozoários, bactérias Bactéria (biodegrdação)	Ensminger e col., (1974) Ekweozer e col., (1979) ten Haven (1987) Seifert e Moldowan (1979)
<u>Esteróides</u> . Esteranos . Diasteranos . 4-metil Esteranos . Dinosteranos	217, 218 217, 259 231 98, 231	Algas, plantas superiores dinoflagelados e algumas bactérias dinoflagelados	Volkman (1986) Rubinstein e col., 1975 Summons e col., (1987) Goodwin (1988)

2. 2. 2 - Principais classes de biomarcadores e suas aplicações

2. 2. 2. 1 - Hidrocarbonetos alifáticos

a) n-Alcanos

São compostos que geralmente predominam em amostras geológicas. Ocorrem num grande número de plantas e outros organismos, junto com n-alquenos, n-álcoois, n-alcanonas e ácidos graxos os quais são geralmente desfuncionalizados durante a deposição e diagênese da matéria orgânica

O perfil cromatográfico da distribuição dos n-alcanos pode ser um parâmetro importante para caracterizar o meio ambiente, quando se tem indicações da origem biológica da matéria orgânica. Frequentemente óleos e sedimentos relacionados a ambientes lacustres e marinhos deltaicos apresentam predominantemente alcanos de cadeia longa (C_{22} - C_{35}) com preferência ímpar/par (a maturidade térmica diminui o valor da razão) que indicam maior contribuição de lipídios de cadeia longa de plantas superiores e algas de água doce. Em contraste, a matéria orgânica depositada em ambientes verdadeiramente marinhos (mar aberto, marinho hipersalino e marinho carbonático) onde a principal contribuição é do fitoplankton marinho e das bactérias, tende a resultar em óleos e extratos de sedimentos que apresentam uma distribuição de n-alcanos com 12 a 20 átomos de carbono sendo que a predominância pode ser de constituintes possuindo número par ou ímpar de carbonos dependendo do ambiente deposicional. Pode ser notado, uma certa predominância de número par de carbono, em óleos e sedimentos oriundos de ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos (evaporitos) a origem deste fato ainda não está esclarecida, pode ser atribuída a redução dos precursores algal marinhos (ácidos, graxos e alcóois) sob condições anóxicas (Grimald e col., 1985). A figura 3 mostra uma série de cromatogramas gasosos de extratos de rochas e óleos das bacias marginais brasileiras (Mello e col., 1988).

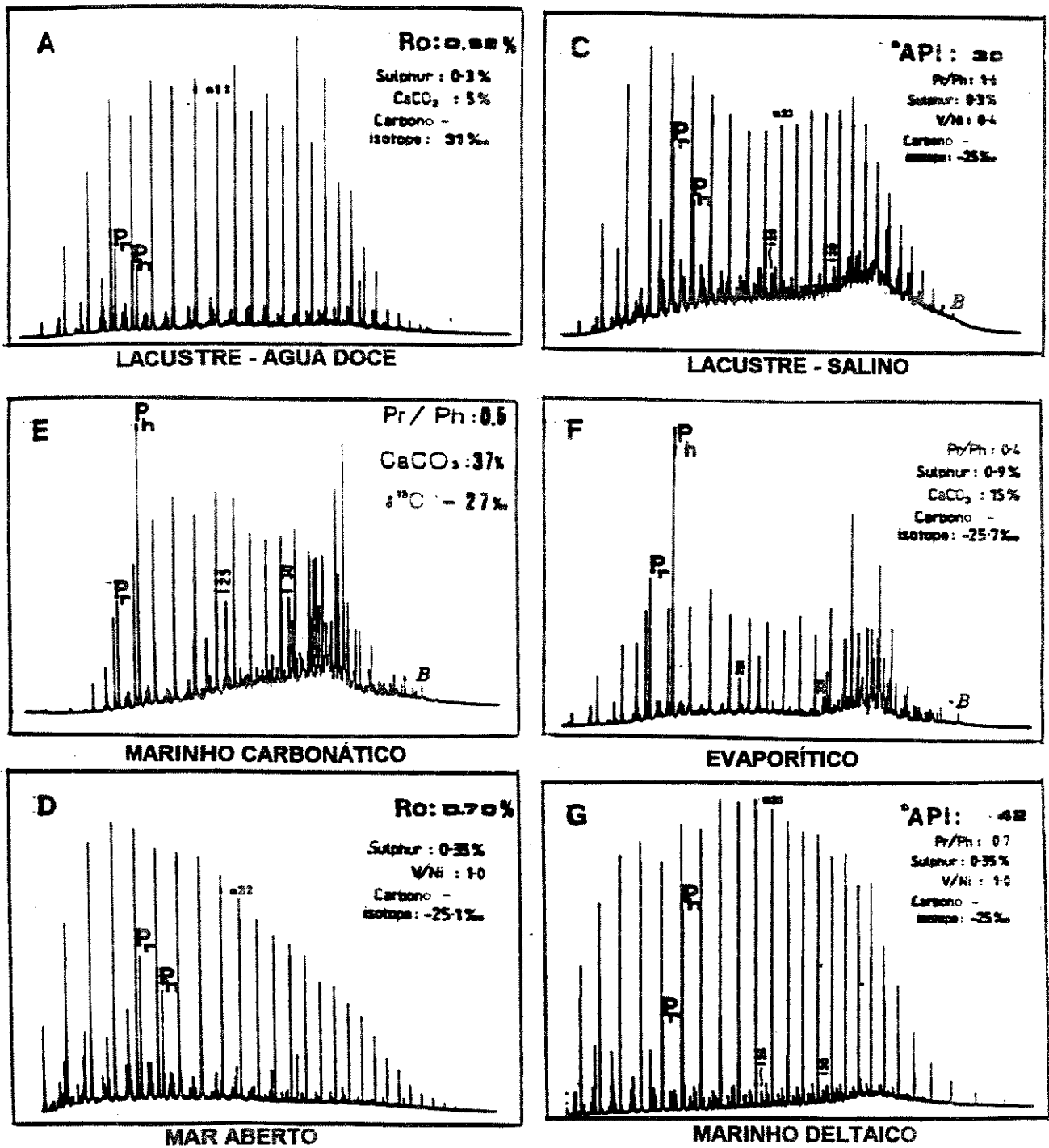
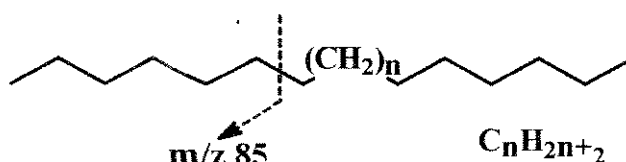


Figura 3 - Cromatogramas de alcanos totais com parâmetros elementares de extratos de rochas e óleos de diferentes ambientes deposicionais (Mello e col., 1988).

A interpretação da distribuição dos n-alcanos como avaliação do meio deposicional deve levar em consideração a extensão da maturação (diminuição da preferência ímpar ou par), as vias de migração (hidrocarbonetos menores podem migrar mais) e a ocorrência de biodegradação (remoção preferencial dos n-alcanos).

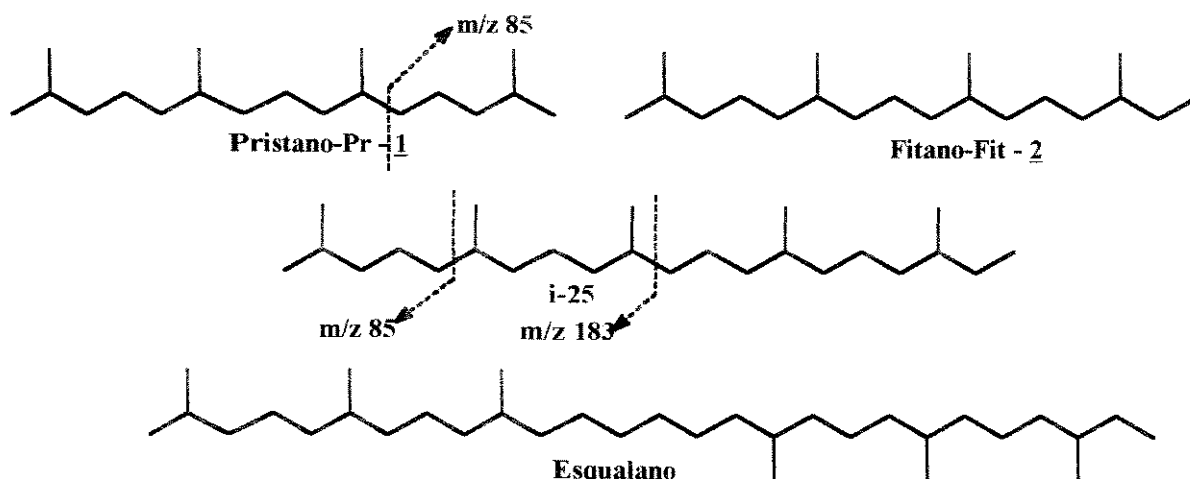


b) Isoprenóides alicíclicos

Os alcanos isoprenóides mais comuns na geosfera são os "regulares" (unidades de isopreno ligados cabeça-cauda), entre eles, pristano (C_{19}) e fitano (C_{20}) são os mais abundantes. Inicialmente foi sugerido que pristano é formado preferencialmente a partir de transformações da cadeia lateral da clorofila em ambientes oxidante, enquanto fitano, em ambiente redutor (Brooks e col., 1969). Mais recentemente verificou-se que o pristano pode ser derivado do fitol (Didyk e col., 1978) e/ou do tocoferol (Goossens e col., 1984) de organismos fotossintéticos e de organismos metanogênicos (Rowland e col., 1990). O fitano teria origem no fitol ou alternativamente produzidos pela archaeobactéria lipídica (metanogênica e halofílica) (ten Haven e col., 1985, 1987). A abundância desses organismos está relacionada a condições de salinidade (paleoambiente deposicional) por exemplo, em ambientes de água doce ou com moderada salinidade, espera-se maior abundância de organismos fotossintéticos contendo fitol e tocoferóis ($Pr / Fit > 1$). Com relação a ambiente salino ou hipersalino, potencialmente favorável ao incremento de archaeobactérias halofílicas precursoras de fitano, observa-se para a razão Pr/Fit

valores menores que a unidade de ($\text{Pr}/\text{Fit} < 1$), ambiente tipicamente anóxico (ten Haven e col., 1985, 1987 - Mello e col., 1988). Valores altos para a razão Pr/Fit , maior 3,0, indicam contribuição de matéria orgânica depositada sob condições óxicas (Peters e Moldowan, 1993).

Isoprenóides de cadeia longa ($> \text{C}_{20}$) tem sido usados em avaliações paleoecológicas. Particularmente, C_{25} (2, 6, 10, 14, 18) pentametilicosano) e C_{30} (esqualano) indicam contribuições bacterianas e suas respectivas concentrações refletem diferenças na salinidade do meio deposicional (maior salinidade, maior abundância $i\text{-C}_{25}$ e $i\text{-C}_{30}$) (ten Haven e col., 1985 e Mello e col., 1988).

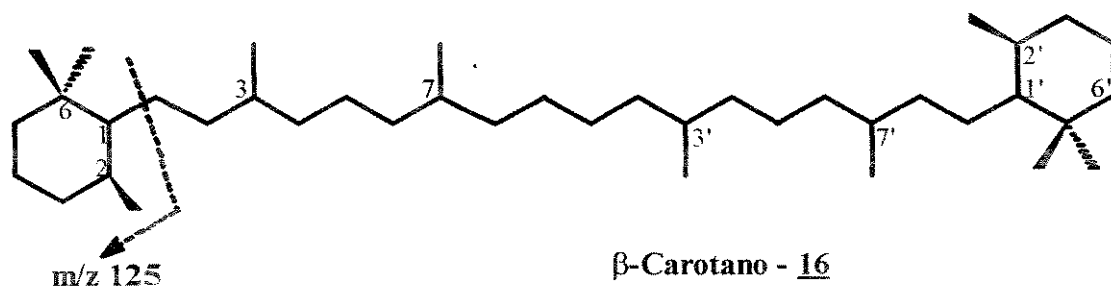


2. 2. 2. 2 - Hidrocarbonetos cíclicos

Os hidrocarbonetos cíclicos são auxiliares particularmente importantes no estudo do petróleo em função da variedade e complexidade de suas estruturas. Apresentamos algumas classes de biomarcadores cíclicos de interesse na geoquímica orgânica.

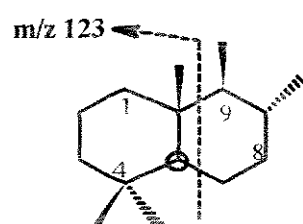
a) β -carotano

β -carotano ($C_{40}H_{78}$) é o alceno bicíclico saturado correspondente ao β -caroteno ($C_{40}H_{56}$) o qual é abundante em plantas terrestres, lacustres e algas marinhas. Sua presença e abundância está relacionada com condições de salinidade dos meios deposicionais. (Mello e col., 1988).

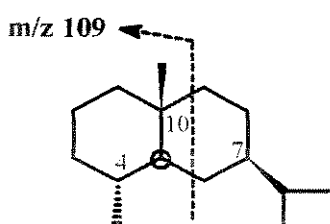


b) Terpenos bicíclicos

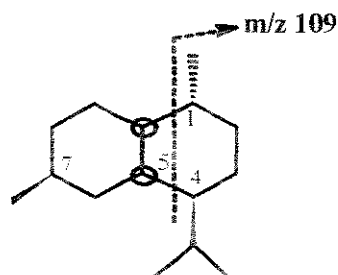
Poucas classes de terpenos bicíclicos foram comprovadamente identificadas em petróleo e suas origens são muito questionadas. Dentre as classes identificadas, a dos drimanos é largamente distribuída nas amostras geológicas do Cambriano e Ordoviciano, onde a contribuição de plantas superiores é pouco significativa. Neste caso, foi sugerida uma origem microbiana, provavelmente por alterações biológicas dos precursores hopanóides durante a diagênese. A presença de compostos da classe dos eudesmanos, cadinanos e labdanos é indicativa de contribuição de matéria orgânica terrestre-plantas superiores (Tabela 1). Observa-se um incremento na abundância relativa dos compostos bicíclicos com a biodegradação, este fato pode ser devido à remoção de constituintes mais abundantes inicialmente ou sua formação como produto da biodegradação. De forma geral os terpanos bicíclicos, embora pouco utilizados como biomarcadores, podem ser indicativos de fonte de matéria orgânica (Philp e col., 1981 e Alexander e col., 1983, 1984).



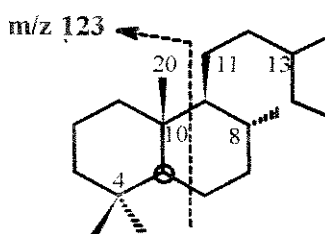
8β (H) drimano



4β (H) eudesmano



4α (H) cadinano

labdano C₂₀

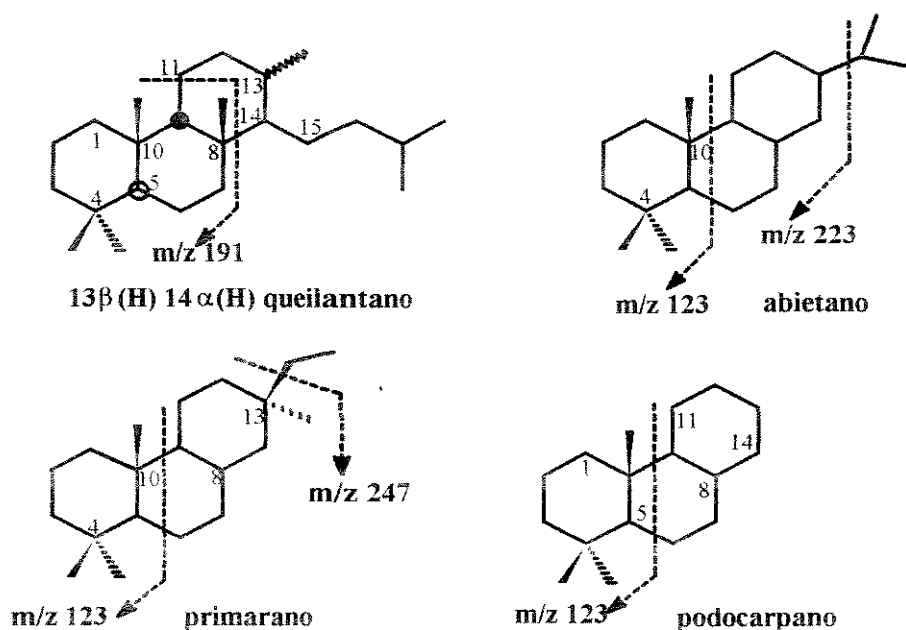
c) Terpanos tricíclicos

Dentre os compostos tricíclicos presentes em óleos e sedimentos, os do tipo queilantano são os mais frequentes, C₁₉ inicia a série homóloga que se estende até C₄₅, onde os

homólogos até C₂₆ são os mais abundantes. Apresentam junção dos anéis A, B e C *trans-trans-trans* onde predomina a estereoquímica 13β(H) e 14α(H) (Aquino Neto e col., 1983).

Com o aumento da cadeia isoprênica lateral (acima de C₂₅) ocorrem como mistura de diastereoisômeros (20R* e 20S*). Estudos realizados por Ourisson e col., (1982) indicaram que estes compostos poderiam ser derivados tricloprenois via provável ciclização do hexaprenol, um constituinte da membrana celular em organismos procarióticos e algas primitivas (tasmanitas).

Outros diterpanos tricíclicos encontrados fossilizados em petróleos possuem esqueletos tipo abietano, pimarano, podocarpano e são indicativos de contribuição de matéria orgânica continental (Noble e col., 1986). A análise da distribuição e abundância dos compostos tricíclicos pode ser diagnóstico de migração, de correlação óleo/óleo, óleo/rocha geradora e indicativo de fonte de matéria orgânica (Seifert e Moldowan, 1978 e 1981). Investigações mais recentes correlacionam-os também a ambientes deposicionais (ausência em condições hipersalinas) (Mello e col., 1988).

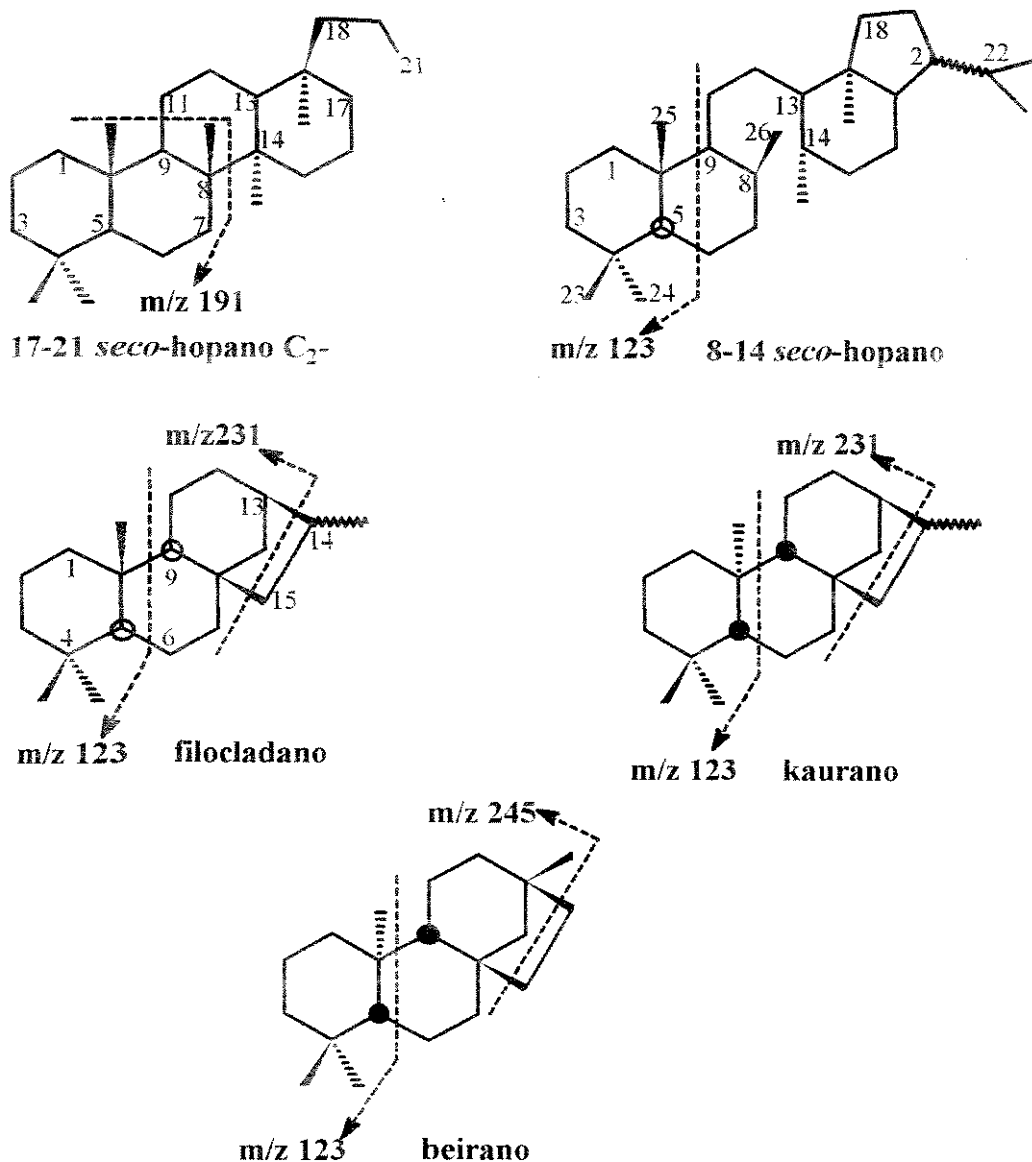


d) Terpanos tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos com estrutura análoga à dos hopanos presentes em óleos e sedimentos de uma variedade de ambientes deposicionais, compõem uma série restrita de homólogos, C_{24} a C_{27} . Trendal e col., (1982) propôs que a origem destes compostos seria através de degradação termocatalítica ou microbiana dos precursores hopânicos com abertura do anel E dos hopanóides (17 - 21 seco-hopanos).

Com o resultado dos estudos das bacias marginais brasileiras, foi observado uma abundância relativa maior desses compostos em ambientes lacustre e marinho deltaico portanto, relacionados com organismos terrestres (Mello e col., 1988). Os compostos 8 -14 seco-hopanos são também terpanos tetracíclicos, porém com o anel C aberto (Schmitter e col., 1982). Há várias especulações em relação a sua origem que ainda continua incerta, contudo pelo número de isômeros que esta classe apresenta, foi sugerido seu uso em estudos de correlações óleo/óleo e óleo/rocha geradora (Fazzelat e col., 1994).

A presença de compostos tetracíclicos das classes dos beiranos, filocladanos e kauranos em petróleos e sedimentos indica contribuição de matéria orgânica terrestre (Noble e col., 1985, 1986).



e) Triterpanos pentacíclicos

A classe dos hopanos é particularmente importante em razão da riqueza de informações que a diversidade de estereoquímica de suas estruturas podem fornecer. Ocorrem em sedimentos, óleos crus e óleos biodegradados

numa série homóloga, C_{27} a C_{35} (C_{28} ausente) nas configurações $17\alpha(H)$ e $21\beta(H)$ - $\alpha\beta$ hopanos, $17\beta(H)$ e $21\alpha(H)$ - $\beta\alpha$ hopanos ou moretanos e $17\beta(H)$ e $21\beta(H)$ - $\beta\beta$ hopanos e $22R^*$ ou $22S^*$ para homólogos acima de C_{31} . Geralmente o padrão de distribuição dos hopanos em sedimentos e óleos é bastante semelhante, sua significância como marcadores biológicos está na abundância relativa dos componentes da série, os quais estão presentes em todas as épocas geológicas relacionadas à formação de petróleo, indicando assim origem bacteriana (Ensminger e col., 1974).

O principal precursor para os hopanos é o bacteriohopanotetrol, um importante constituinte da membrana celular de bactérias que apresenta estereoquímica biológica $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ (Ourisson e col., 1982). Esta estrutura é termodinamicamente instável e quando submetida a reações termicamente induzidas, durante diagênese/catagênese é convertida na classe dos hopanos $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ e na classe dos moretanos $17\beta(H)$ $21\alpha(H)$ (Fig.4). Na figura 5, pode-se observar que com o aumento da energia, as barreiras $\square G_1$ e $\square G_2$ são vencidas e os $\beta\beta$ hopanos são transformados em $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ hopanos (Fig. 5). Através da relação $C_{30} \alpha\beta / C_{30} \alpha\beta + C_{30} \beta\alpha$ hopanos obtém-se um parâmetro que avalia a evolução térmica da amostra, o qual atinge seu valor máximo antes de entrar no pico da janela de geração do óleo (Ensminger e col., 1977). Óleos maduros apresentam razões entre 0,15 e 0,05 (Mackenzie e col., 1980, Seifert e Moldowan 1980).

Simulações feitas em laboratórios mostraram que o aumento na abundância do hopano $\alpha\beta$ em sedimentos mais maduros poderia ser próprio de remoção seletiva, degradação, do isômero $\beta\beta$, termodinamicamente mais instável que por sua isomerização (Larcher, 1987), portanto a presença de hopano $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ é indicativa de imaturidade.

Figura 4 - Origem da classe dos hopanos (Peters e Moldowan, 1993).

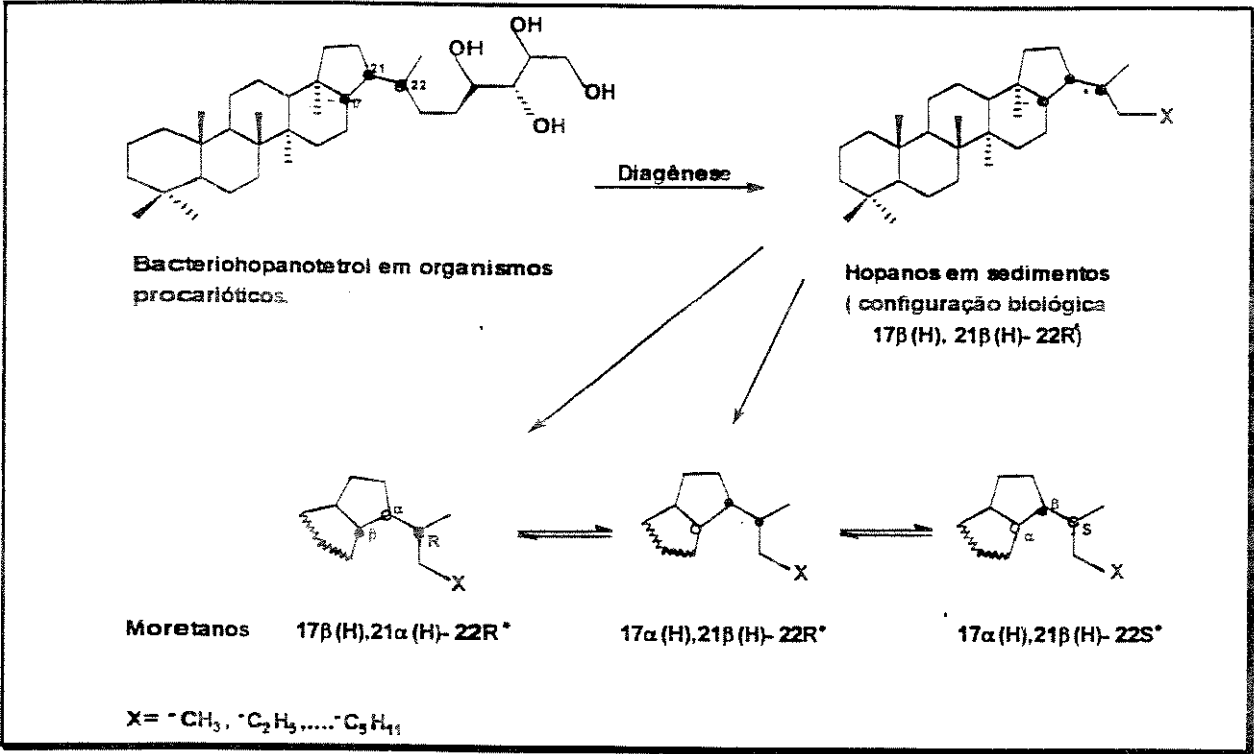
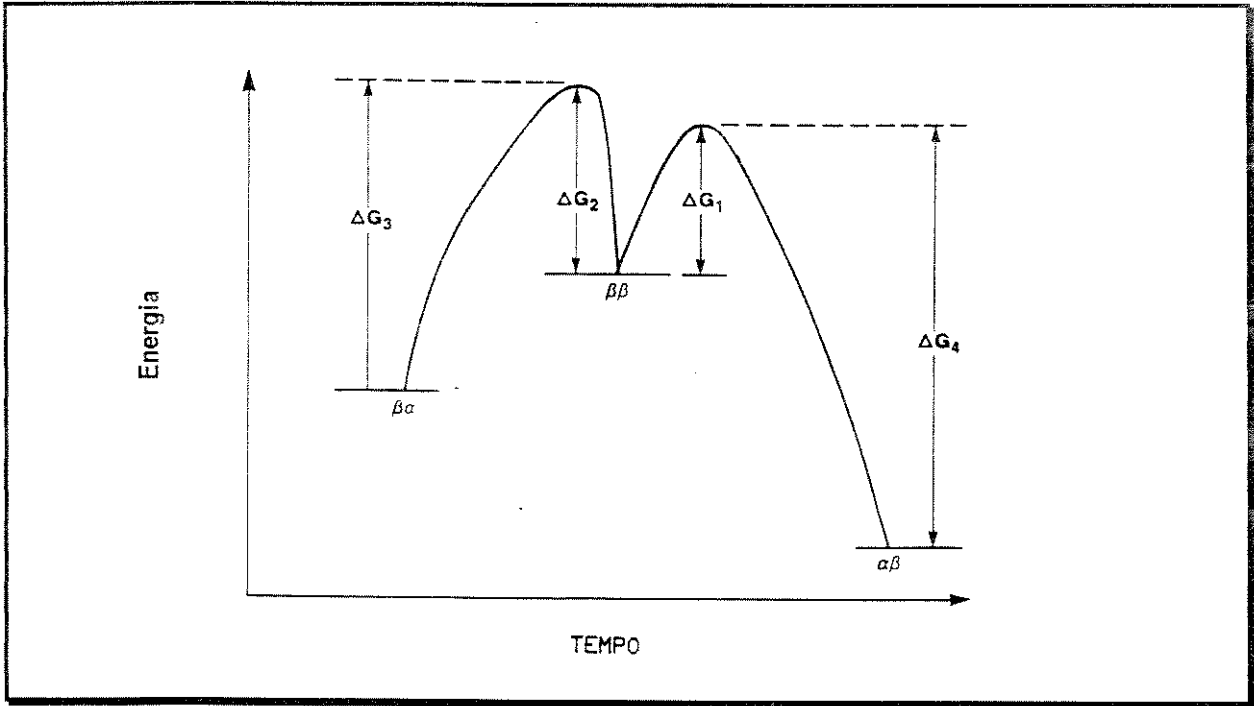


Figura 5 - Relações de estabilidade entre as três principais classes de hopanos em petróleos (Seifert e Moldowan, 1980).

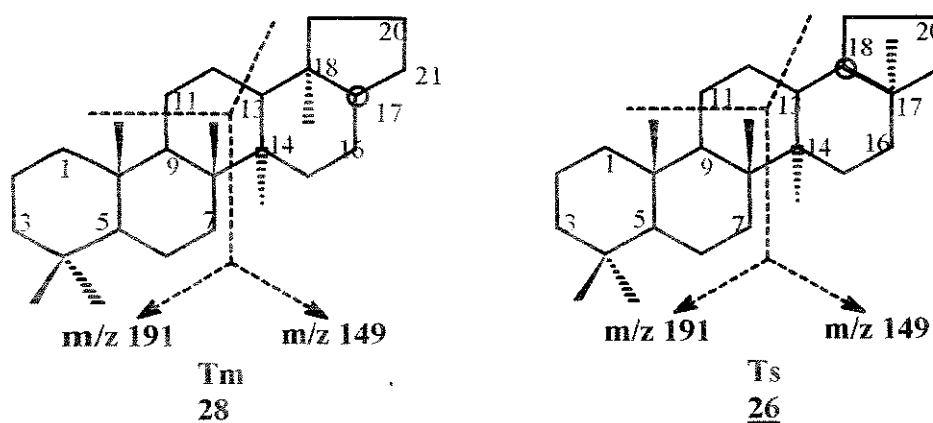


Com o aumento da maturidade ocorre a perda da preferência pela configuração biológica 22R* em homólogos superiores ($>C_{31}$) em função da maior estabilidade térmica do isômero 22S*.

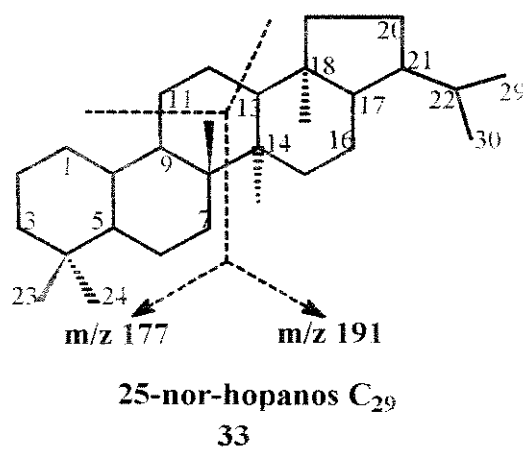
A razão $22S^* / (22S^* + 22R^*)$ hopano avalia a extensão da epimerização no carbono C_{22} e tem seu valor máximo em torno de 0,6 dentro da principal fase de geração de óleo (Seifert e Moldowan 1980; Mackenzie e col., 1980).

Há relatos na literatura de um número limitado de casos, onde o tipo de contribuição de matéria orgânica e o ambiente deposicional da mesma poderiam mascarar o estabelecimento destes parâmetros. Foi observado por exemplo, maior abundância de $C_{35} \alpha\beta$ em relação a $C_{34} \alpha\beta$ hopanos em ambientes marinho carbonático e hipersalino e, predominância da configuração biossintética 22R* em sedimentos maduros oriundos de ambientes hipersalinos (ten Haven e col., 1986). A preferência microbiana pelo epímero 22R* também altera as relações entre os isômeros 22R* e 22S* (Seifert e col., 1984).

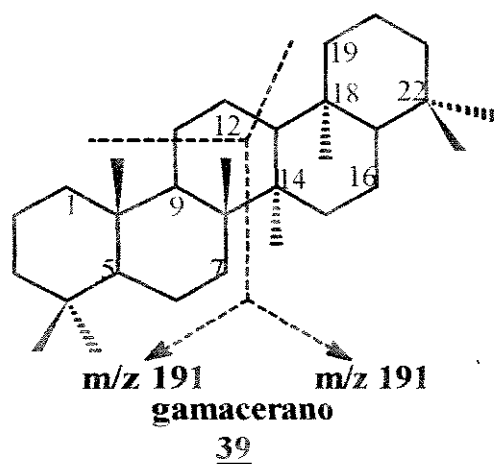
O triterpano $C_{27} 17\alpha(H)$ trisnor-hopano, 30 (Tm) e o isômero $18\alpha(H)$ trisnor-neo-hopano, 28 (Ts) guardam uma relação de estabilidade frente aos estresse térmico sofrido durante a catagênese, onde a concentração de Ts aumenta com a evolução térmica e de Tm tende a zero no pico geração de óleos. A maturidade é avaliada pela relação $Ts/(Ts+Tm)$ a qual depende da natureza da matriz mineral da fonte de matéria orgânica. Portanto esta razão deve ser aplicada a amostras de mesma origem (Seifert e Moldowan, 1986).



Outra série de triterpenos pentacíclicos muito representativa é a dos 25-norhopanos (C_{26} a C_{34}). Estes compostos aparecem como resultado da remoção do grupo metila na posição C-10 de hopanos regulares, por bactérias (Volkman e col., 1983). São indicativos de biodegradação.

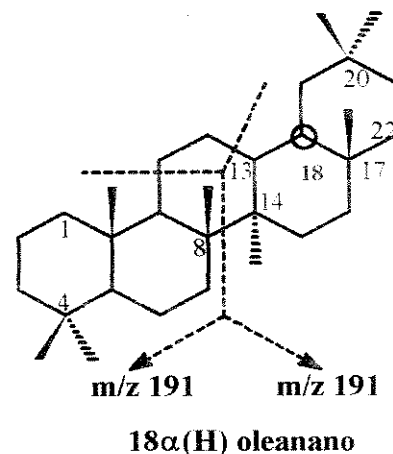


Gamacerano é um triterpeno C_{30} , não hopanóide que pode ser derivado do tetraimanol, um lipídio que substitui esteróis em membranas de certos protozoários fototróficos e possivelmente de outros organismos. Grandes quantidades de gamacerano estão geralmente associadas a condições hipersalinas altamente redutoras no período de produção/deposição da matéria



orgânica. Condições estas que poderiam ter induzido os microorganismos a produzirem mais tetraimanol (Mello 1988). Gamacerano, por ser mais resistente a biodegradação que os hopanos, pode caracterizar um ambiente hipersalino mesmo em óleos muito biodegradados (Zhang e col., 1988).

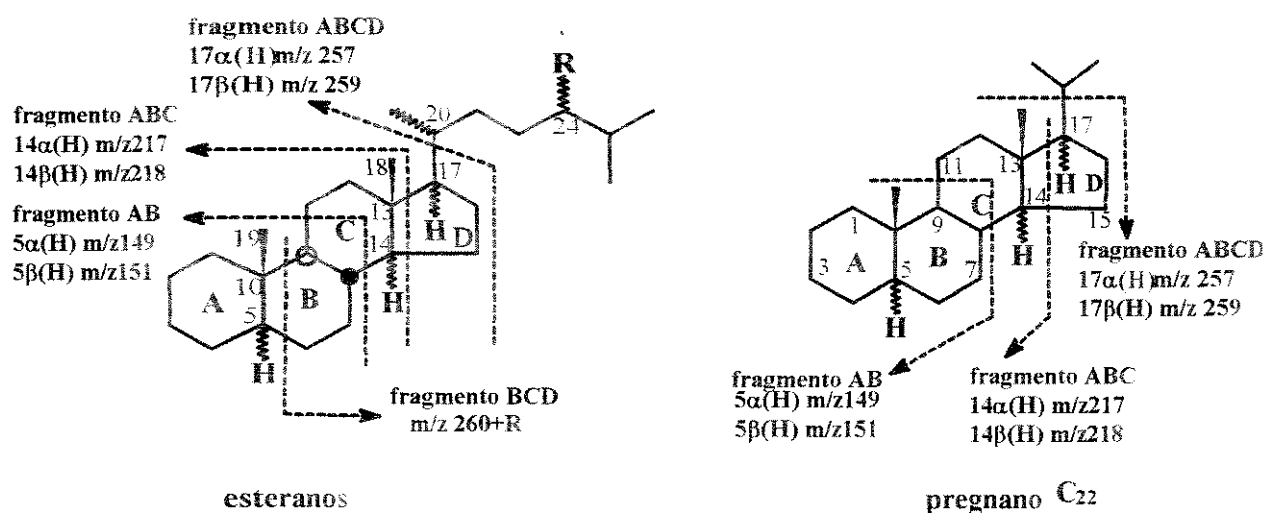
O $18\alpha(\text{H})$ -oleanano é também um triterpeno pentacíclico extremamente característico, é um marcador biológico inequívoco na indicação de contribuição de plantas terrestres depositadas no Cretáceo ou em idades mais recentes (Ekweozor e col., 1979).



f) Esteranos

Um grande número de marcadores biológicos da classe dos esteranos tem sido encontrado em rochas sedimentares e óleos crus. São diageneticamente derivados de esteróis (figura 6) presentes em organismos eucarióticos, principalmente plancton e, em menor extensão, plantas superiores.

Os esteranos mais comumente encontrados apresentam 27 a 29 átomos de carbono e vários centros quirais (8 a 9) embora componentes da série de baixo peso molecular também ocorram (C_{21} - C_{22}) (pregnanos) (Mackenzie e col., 1982).



A difusão biossintética desses compostos pelos organismos restringe severamente sua aplicação para avaliação do paleoambiente deposicional; a abundância relativa de seus componentes é muito utilizada como parâmetro geoquímico (Volkman, 1986).

Estudos feitos em óleos e rochas sedimentares ricas em matéria orgânica das bacias brasileiras (Mello e col., 1988) evidenciaram que as diferenças nas concentrações de esteranos estão relacionadas com os diferentes ambientes deposicionais, sendo baixa em situações lacustres de água doce e salina e alta em ambientes marinhos e hipersalinos.

Os esteróis presentes nos organismos vivos apresentam configuração $8\beta(H)$, $9\alpha(H)$, $10\beta(CH_3)$, $13\beta(CH_3)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20R^*$. As

variações estruturais do esqueleto básico encontrados fossilizados são resultados das transformações que ocorrem durante a diagênese e catagênese. Assim a isomerização da configuração biológica para as configurações termodinamicamente mais estáveis são úteis na avaliação térmica de óleos e sedimentos. Com o aumento da maturidade térmica, a abundância dos esteranos $5\alpha(H)$ $14\alpha(H)$ $17\alpha(H)$ $20R^*$ decresce gradualmente em relação ao isômero $20S^*$. A razão $20S^*/(20S^*+20R^*)$ tem seu valor máximo em torno 50 a 55%. Este valor é atingido antes do pico da janela de geração de óleo ser alcançado. Geralmente a geração de óleo está associada a valores em torno de 40% (Mackenzie e col., 1980,1981). Amostras termicamente evoluídas derivadas de ambiente hipersalinos apresentam maiores abundâncias relativas do isômero $20R^*$ em relação ao $20S^*$, alterando o valor desta razão (Rullkötter e col., 1984 e Mello e col., 1988).

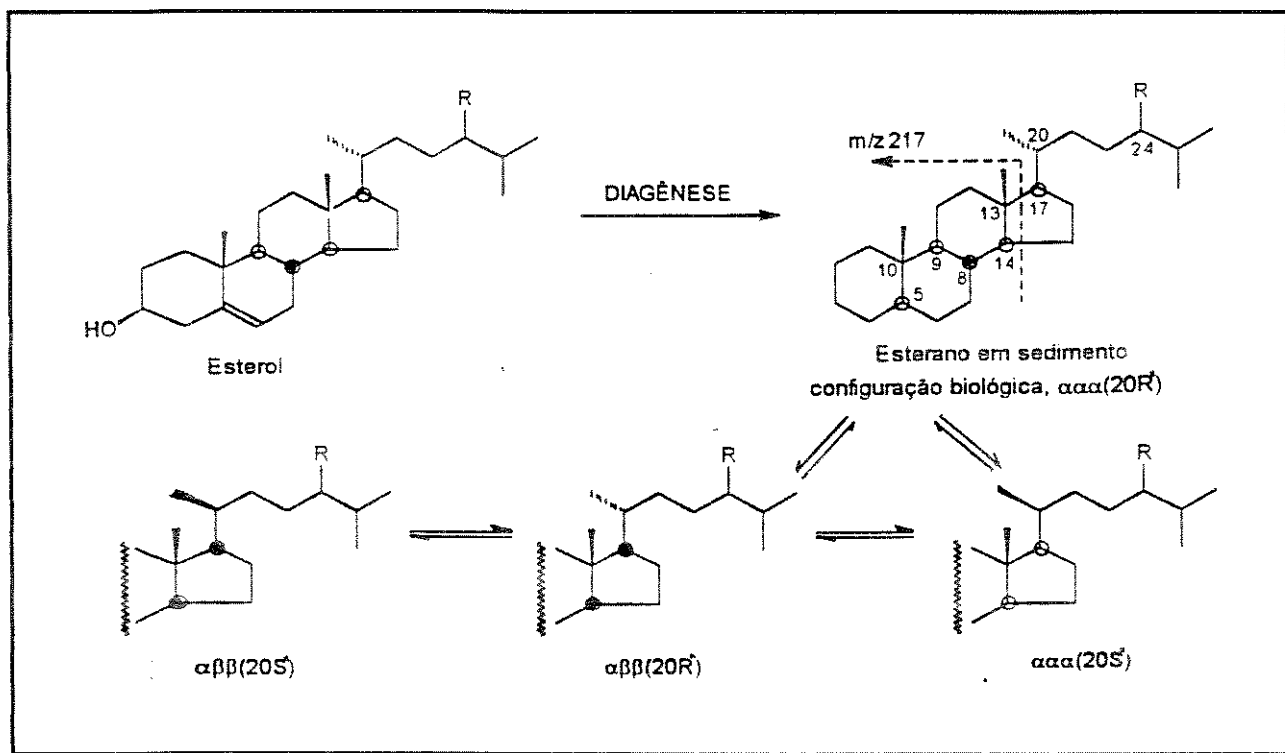


Figura 6 - Origem dos esteranos (Mackenzie e col., 1982).

A extensão da isomerização dos esteranos nas posições 14 e 17($20R^*+20S^*$) também é usada para avaliar a evolução térmica, sendo $5\alpha(H)$ $14\beta(H)$ $17\beta(H)$ o isômero termodinamicamente mais estável. O valor máximo para a razão $\alpha\beta\beta / \alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$ fica em torno 65 a 75% , antes do pico de geração do óleo (Mackenzie e Maxwell, 1981; Tissot e Welte, 1984).

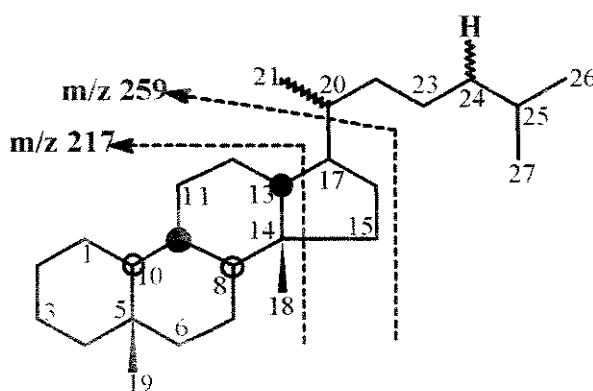
Alguns autores sugerem que o aumento na abundância do componente termodinamicamente mais estável pode ser devido ao efeito de concentração onde o isômero menos estável foi seletivamente degradado. (Peakman e col., 1986).

A determinação desses parâmetros moleculares, muitas vezes é dificultada por problemas de coeluição com outros compostos e pela variedade de estruturas. Outra limitação para as relações citadas acima é o efeito da biodegradação na série-remoção bacteriana seletiva de $\alpha\alpha\alpha 20R^*$

$C_{27} > C_{28} > C_{29}$. Seifert e Moldowan (1981) propuseram que a relação $\alpha\beta\beta$ 20R*/ $\alpha\alpha\alpha$ 20R* poderia ser usada como índice de migração para amostras de mesma origem e maturidade, já que eles observaram que esta relação aumenta com a distância e a relação $\alpha\alpha\alpha$ 20S*/ $\alpha\alpha\alpha$ 20R* permanece constante.

g) Diasteranos

Os esteranos rearranjados, diasteranos, apresentam como componentes principais C_{27} a C_{29} $13\beta(H)$, $17\alpha(H)$ 20S* e 20R* e são provavelmente formados pela catálise ácida da matriz mineral, que promovem o rearranjo dos esteranos. Rubinstein e col., 1975 e Sieskind e col., 1979, verificaram a alta eficiência de argilas no processo de catálise ácida na obtenção de esteranos rearranjados em relação a carbonatos. Portanto diasteranos são marcadores biológicos que indicam o ambiente mineral deposicional. São característicos de ambientes lacustres, de água doce, salinos e marinhos, deltaicos e estão praticamente ausentes em ambientes hipersalinos e carbonáticos. Diasteranos são mais resistentes a biodegradação que os esteranos (Seifert e Moldowan 1979).



13 β (H) 17 α (H) diasterano C_{28}

h) Alquil esteranos

Atualmente 4 classes de alquil esteranos são conhecidas: 2α metil, 3β metil, 4 (α ou β) metil esteranos e C_{30} dinosteranos (4α , 23, 24 trimetil esteranos)(Tabela 1).

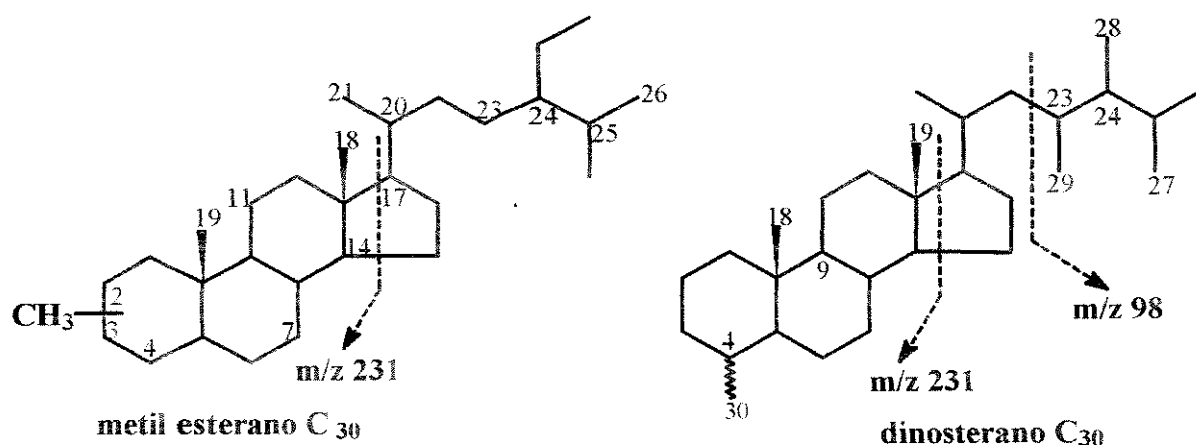
As classes 2α e 3β metil esteranos foram recentemente identificadas (Dahl e col., 1992) em petróleos. Foi observado que a série 3β metil esteranos predomina com uma razão constante sobre 2α metil esteranos, independentemente da idade e das condições ambientais da rocha geradora. Foi observado também que a distribuição destes é semelhante a dos esteranos na mesma amostra. Para estas evidências foi sugerido uma origem, via processo bacteriano (Summons e Capon, 1991 e Dahl e col., 1992).

Estas séries são biomarcadores em potencial para época geológica, pois no pré-Mesosóico estão presentes frente a ausência ou quase ausência de 4-metil-esteranos, em outras épocas, a série é escassa e incompleta.

Embora a origem dos 4-metil-esteranos ainda não seja clara, pode ser principalmente de 4α -metil-esteróis (dinosterol) dos dinoflagelados (Wolff e col., 1986). Este esterol também foi encontrado na microalga prymnesiophyta (gênero *Povlova*) (Volkman e col., 1990).

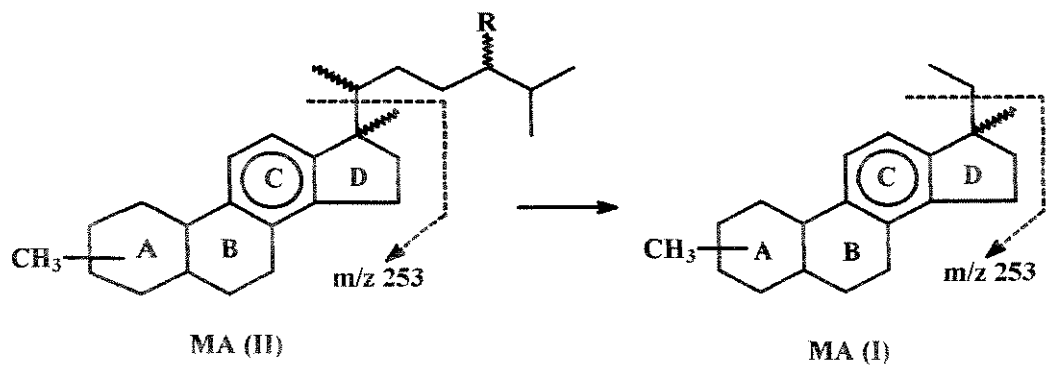
Dinoflagelados são organismos presentes na maioria dos ambientes aquáticos (marinho e lacustre). A investigação do padrão de distribuição dos constituintes dos óleos em relação aos isômeros estruturais C_{30} , 4-metil-esteranos, revelou que 4-metil-24-etil-colestano está presente em sedimentos ricos em matéria orgânica lacustre enquanto que ambos, 4-metil-24-etil-colestano e 4α , 23, 24-trimetil-colestano(dinosterano), estão presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica marinha. Portanto os 4-metil-esteranos são marcadores biológicos para a diferenciação entre ambientes marinhos e não marinhos. São também indicadores moleculares de período geológico pois

biomarcadores fósseis de dinoflagelados são evidentes a partir do Triássico. (Summons e col., 1987).

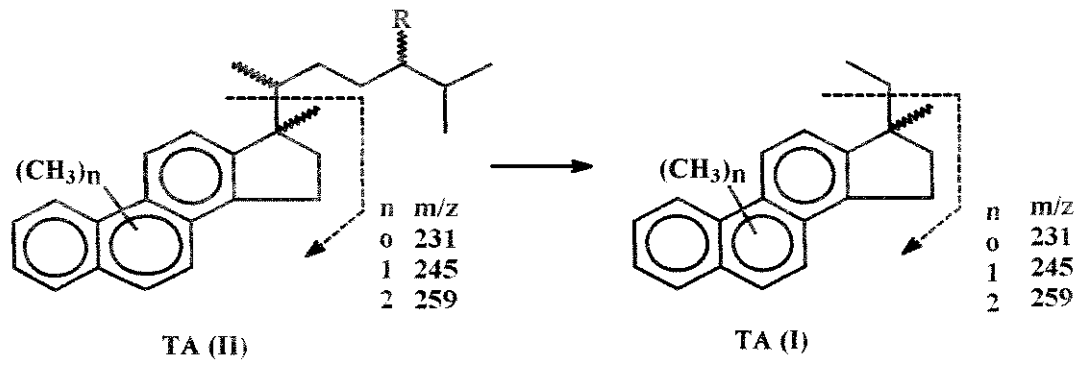


2. 2. 2. 3 - Hidrocarbonetos aromáticos

O estudo dos marcadores biológicos aromáticos é complexo dado a variedade de compostos e seus padrões de fragmentação (em alguns casos ausência do íon molecular), os mais usados são esteranos monoaromáticos (MA), indicadores de fonte (espécies eucarióticas) úteis em estudos de correlação e na avaliação de estresse térmico com (cisão da cadeia lateral (MA(I) / MA(I+II)). (Moldowan e col., 1986).



Esteranos triarômáticos também podem servir para avaliar a maturidade através de cisão da cadeia lateral (TA(I) / TA(I)+II)) ou em relações com monoarômáticos (TA / (MA+TA)), e podem ainda orientar quanto a ocorrência de migração pois são compostos mais polares, portanto mais sensíveis a este fenômeno. Estes biomarcadores são mais resistentes a biodegradação (Peters e Moldowan, 1993).



Alguns marcadores biológicos são diagnósticos de algum evento específico (presença 18 α (H) oleanano indica ambiente deposicional deltaico; ausência de C₃₀ esteranos e dinosteranos indica ambiente deposicional não marinho) porém, em sua maioria, apresentam limitações. Para prover critérios para o estabelecimento da paleoecologia, maturidade, correlações, vias de migração e biodegradação de uma bacia sedimentar devem ser levados em consideração o estudo dos diversos indicadores em conjunto, entrelaçando estas informações com as avaliações multidisciplinares (geologia, física, biologia, engenharia, etc).

2. 2. 3 - Biomarcadores Ácidos-monocarboxílicos

Ácidos monocarboxílicos são os principais constituintes dos lípidios de muitos organismos vivos e, embora pouco estudados pois compõem misturas complexas de difícil separação, estão presentes como fósseis geoquímicos em sedimentos e óleos crus. As classes mais conhecidas (do ponto de vista geoquímico) até o momento são:

a) ácidos n-alquílicos (ácidos graxos)

Os ácidos mais abundantes e mais intensamente estudados são os lineares, ácidos graxos, os quais foram encontrados em rochas sedimentares desde o pré-Cambriano (Kvenvolden, 1967). Na natureza em sedimentos recentes, os ácidos lineares com número par de carbono são predominantes. Em sedimentos antigos a relação par/ímpar aproxima-se da unidade.

De modo geral a distribuição e as abundâncias relativas dos ácidos lineares e de n-alcanos são semelhantes, se considerarmos um carbono a menos. Esta relação sugere de imediato que as n-parafinas são derivados dos ácidos graxos via descarboxilação porém, este processo não explica, por exemplo, a série de n-parafinas com preferência de número par de carbono, em óleos e sedimentos oriundos de matéria orgânica depositadas em ambiente marinho carbonático. Atualmente é sugerido que os ácidos graxos são, em grande parte, responsáveis pela origem dos n-alcanos, por uma combinação de processos químicos e geoquímicos.

Independente da matéria orgânica e do ambiente deposicional, os ácidos lineares apresentam distribuição bimodal semelhante com máximos entre $C_{14}-C_{18}$ e $C_{24}-C_{28}$ (Kvenvolder, 1970, Eglinton e col., 1974). Surdan e col., (1984) localizou o máximo da geração dos ácidos de cadeia pequena com relação a janela de geração do óleo entre 0,4% e 0,5% R_o e Kawamura e col., (1986), os ácidos de cadeia longa entre 0,5% e 0,6% R_o (índice de reflectância da vitrinita) (Figura 7).

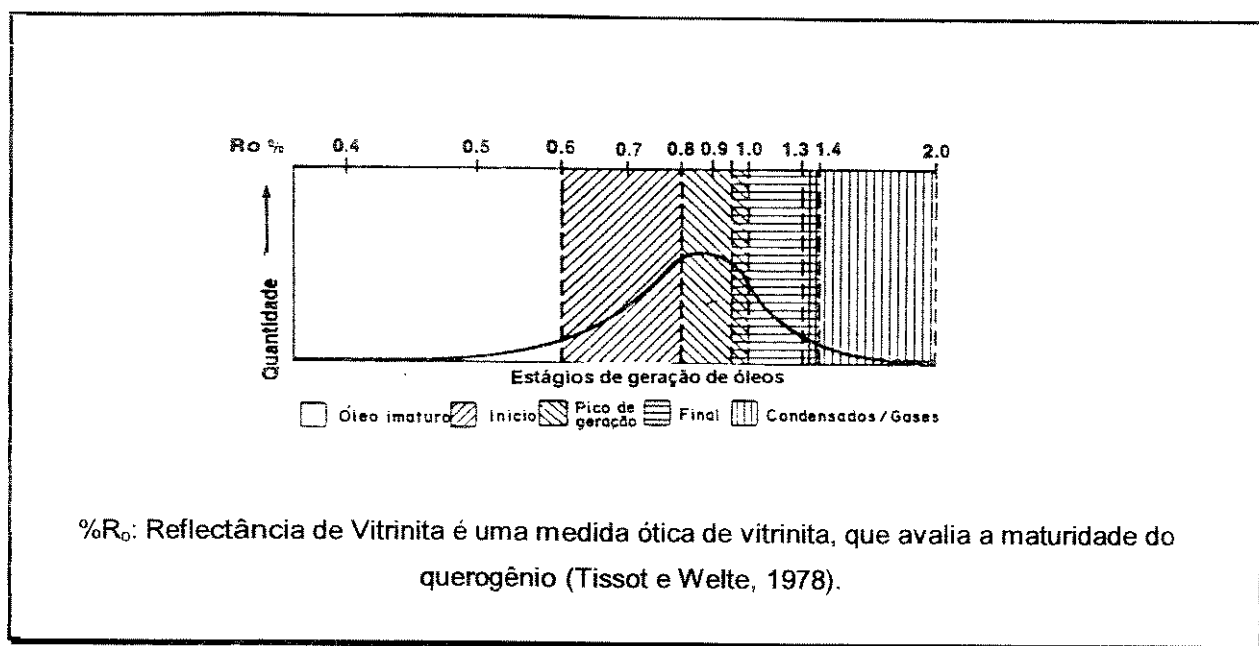


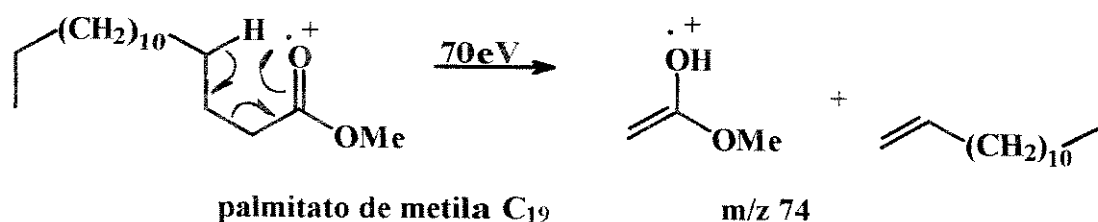
Figura 7 - Estágios da geração do óleo (Mackenzie e Maxwell, 1981).

Estes estudos sugerem que a geração dos ácidos podem ajudar a migração do óleo, através do aumento de porosidade e permeabilidade da rocha sedimentar (Tissot e Welte (1978). Durante a migração secundária, dois processos controlam a distribuição destes biomarcadores: a solubilização que envolve a incorporação da matéria orgânica, matura ou imatura das rochas relacionadas ao percurso do óleo e a geocromatografia, onde diferentes compostos se movem diferentemente via rochas permoporosas, da rocha

geradora até alcançar os reservatórios. A solubilização pela água também altera o perfil da série, carregando os ácidos menores.

Análogo à classe dos n-alcanos, a biodegradação se inicia pelos ácidos lineares; porém independente dos estágios de biodegradação que se encontra o óleo, os ácidos lineares, C_{16} e C_{18} são sempre os mais abundantes. Mackenzie e col., (1983) responsabilizou este fato ao processo de neoformação destes ácidos pelos microrganismos.

De forma geral, esta classe de compostos pode auxiliar em estudos de migração, evolução térmica e biodegradação e é detectada na forma de éster metílico sendo melhor visualizada através do monitoramento do íon m/z 74.

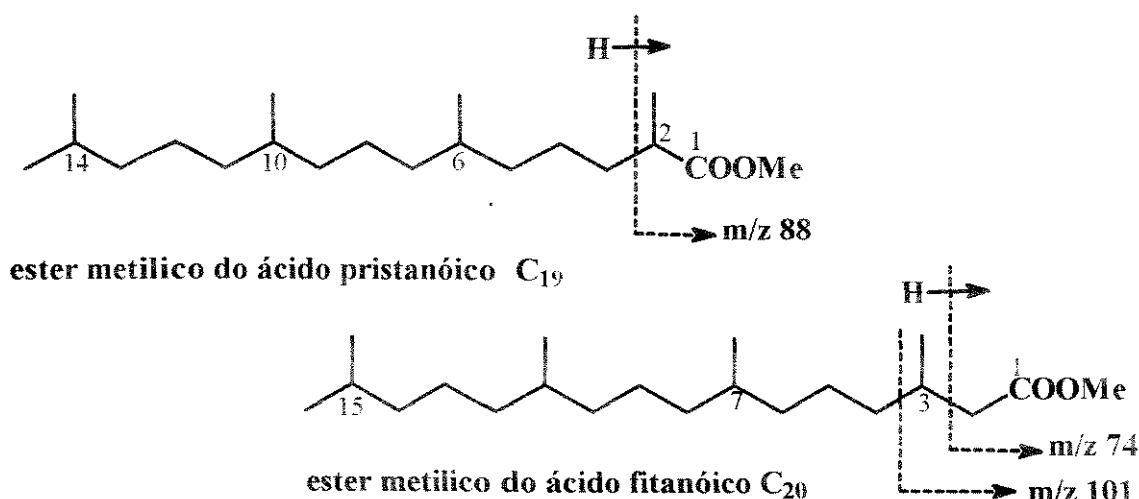


Rearranjo de McLafferty

b) Ácidos isoprenóides

Já foram identificados ácidos isoprenóides homólogos (C_{10} a C_{25}) onde C_{19} e C_{20} , ácido pristanóico e fitanóico, são os mais abundantes tanto na fração ácida como na fração hidrocarboneto (Douglas e col., 1966). Esta observação sugere a ambos um precursor comum, pois uma simples descarboxilação levaria ao pristano ($i-C_{19}$) e norpristano ($i-C_{18}$) com abundâncias relativas semelhantes. Estudos anteriores são consistentes indicando o fitol como precursor do ácido pristanóico e fitanóico (Maclean e col., 1968 e Mackenzie e col., 1980). A relação entre os ácidos isoprenóicos e os ácidos

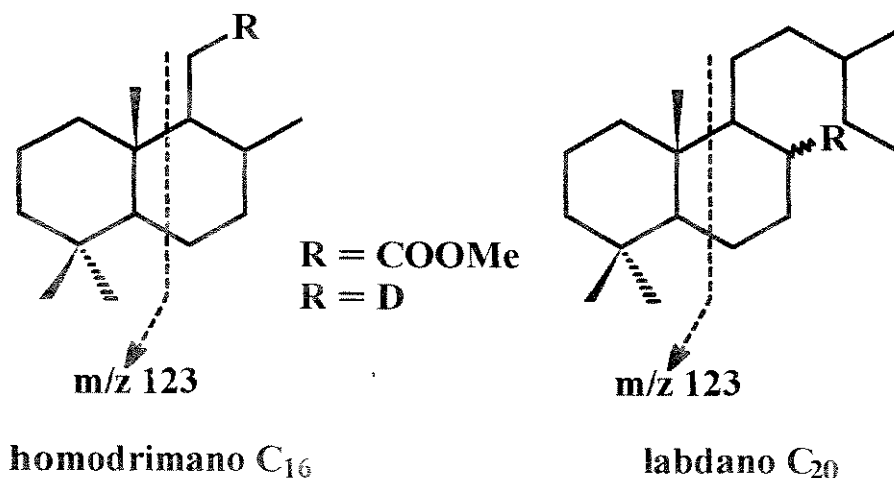
lineares são úteis na avaliação de migração de óleos. Estes ácidos são detectados em GC/MS na forma de ésteres metílico - monitorando os íons m/z 74, m/z 88 e m/z 101.



c) Ácidos terpanóicos bicíclicos

Há poucos relatos na literatura sobre estes compostos. Cyr e Strauss (1984) detectaram o éster bicíclico do tipo drimânico C_{16} em sedimentos de Athabasca. O mesmo éster ou seu diastereoisômero foram detectados nas suas formas reduzidas a hidrocarbonetos em óleos do Campo de Albacora (Bacia de Campos) por Koike e col., (1992). Ácidos do tipo labdânicos foram identificados como uma série homóloga (C_{22} - C_{34}) por Li e col., (1990) em amostras de carvão (resinitas, pólenes - matéria orgânica terrestre).

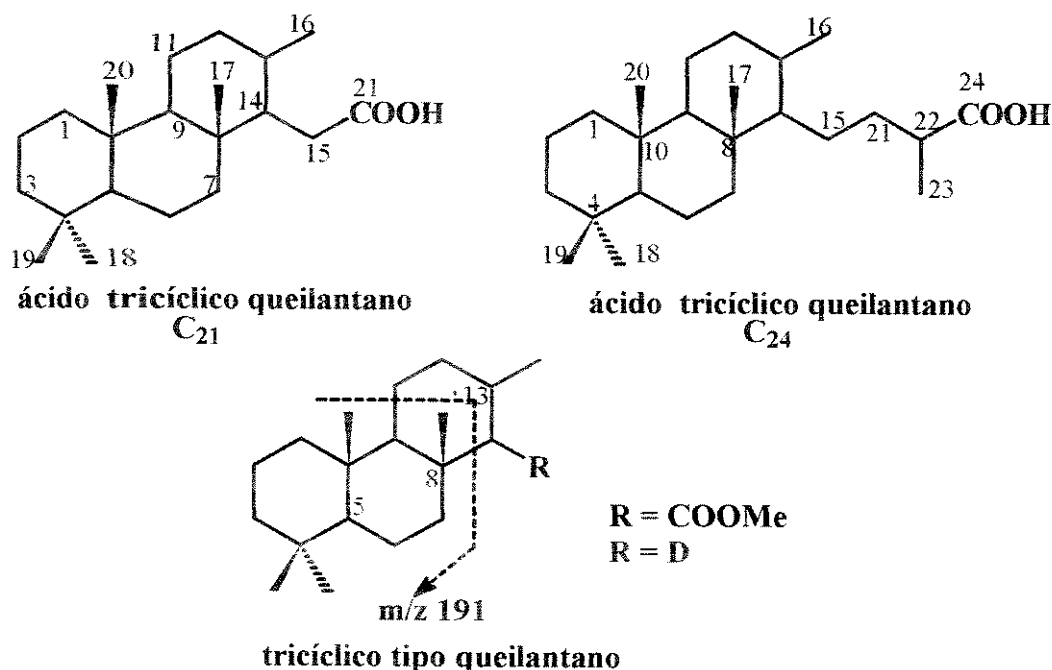
Nota 2: Ao contrário dos ácidos alicíclicos, geralmente os ácidos cíclicos são detectados na forma de seus respectivos hidrocarbonetos deuterados onde o átomo de deutério ocupa a posição anteriormente ocupada pela carboxila.



d) Ácidos terpênicos tricíclicos

Dentre os ácidos cíclicos, os tricíclicos tipo queilantano estão entre os mais frequentes em óleos e sedimentos. São precursores geoquímicos potenciais para os hidrocarbonetos tricíclicos. Apresentam-se como uma pseudosérie C₂₀-C₂₆ ($\geq$ C₂₄, R* e S*), onde C₂₁, C₂₄ e C₂₆ são os mais abundantes e sua distribuição e concentração relativa pode ser atribuída a processos de biodegradação. (Beher e Albrecht, 1984; Cyr e Strauss, 1984).

Azevedo e col., (1994) observou em Tasmanitas (algas primitivas) imaturas de Tasmania (Permiano - 220-275 milhões de anos) a série homóloga C₂₀ - C₄₀ predominando os esteroisômeros $\beta\alpha$ e $\alpha\alpha$ para C₂₀ - C₂₆ ($\geq$ C₂₄R* e C₂₄S* $\beta\alpha$). A extensão da série pode ser um indicador útil de fontes para certas matérias orgânicas marinhas.



A detecção de diterpenóides ácidos com esqueleto abietano, podem indicar contribuição ou contaminação de uma matéria orgânica de origem continental (resinas, pólenes) (Simoneit 1977).

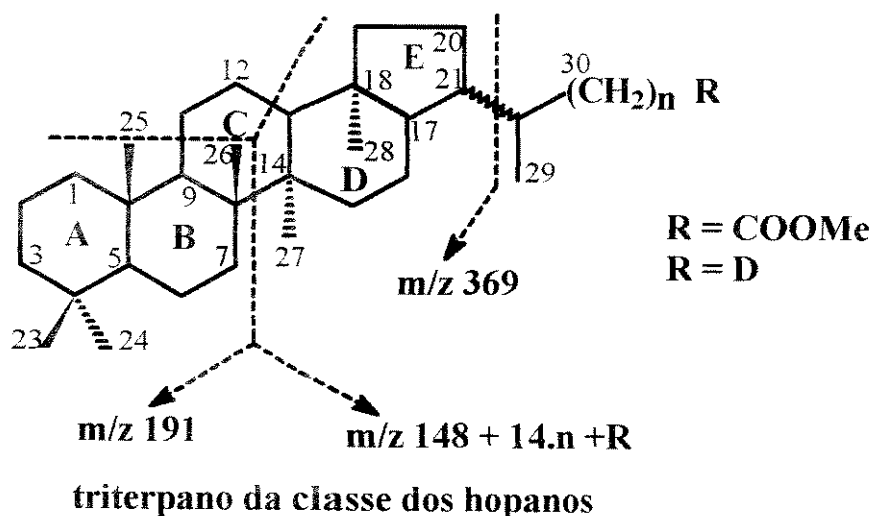
e) Ácidos triterpênicos pentacíclicos

Os ácidos da classe dos hopanos foram encontrados em amostras geológicas inicialmente por Ensminger e col., (1974/1977). Estão presentes em óleos crus de várias origens (Schmitter e col., 1978 e Behar e Albrecht, 1984). A distribuição dos ácidos hopanóicos e seus isômeros em óleos e sedimentos é uma fonte de informação sobre migração, evolução térmica e estágio de biodegradação das amostras em estudo.

A relação entre os ácidos estereoisoméricos $\beta\beta\ 22R^*$, configuração biológica (menos estável) e $\alpha\beta$ e $\beta\alpha\ 22R^*/S^*$, pode auxiliar na avaliação da evolução térmica de um sedimento. A mesma relação ao ser usada para óleos

crus pode ressaltar a maturidade da amostra e/ou incorporação de matéria orgânica imatura lixiviada de sedimentos durante a migração até o reservatório. Esta hipótese é baseada na indicação de que os ácidos são gerados antes de se alcançar a zona de máxima geração de óleo (Surdan e col., 1984; Kawamura e col., 1986; Jaffe e col., 1988).

Investigações sobre o comportamento dos ácidos hopanóicos como indicadores de biodegradação, evidenciaram sua maior resistência em relação aos hopanos e esteranos, contudo apresentaram-se mais susceptíveis a biodegradação que os ácidos tricíclicos para os quais estudos feitos até o momento indicam que estes são os mais resistentes ao ataque microbiológico. Assim a relação ácidos tricíclicos/ácidos pentacíclicos pode diferenciar óleos bastante biodegradados ou ainda, evidenciar misturas de óleos (Jaffe e Gallardo, 1993).



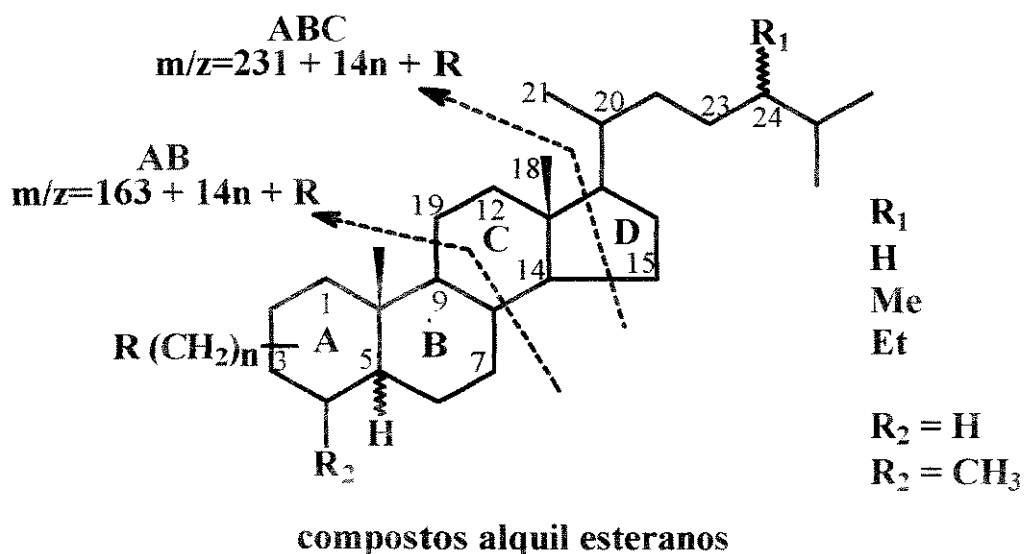
f) Ácidos esteranóicos

Os primeiros compostos ácidos do tipo esteranos detectados em óleos crus, foram os 5α -pregnano-20 ε -carboxílico e o ácido 5α -colanóico (Seifert e col., 1971).

O primeiro relato de ocorrência de compostos ácidos carboxílicos com esqueleto esterânico, ácidos (3 β -esteranil) metanóicos, ocorreu em 1990 (Danny e col., 1990). Em 1992, Dahl e col., comunicaram a ocorrência da série dos ácidos ω -(3 β -esteranil) alcanóico de configuração 5α (H), paralelamente com a apresentação de parte do trabalho de Tese de Lopes (Lopes e col., 1992) no III Congresso Latino Americano de Geoquímica Orgânica em Manaus- (AM), com a identificação em petróleo das séries dos ácidos ω -(3-esteranil) alcanóico com configuração 5α (H) e 5β (H) e extensão da cadeia principal (ligada a C-3) de 1 a 6 carbonos e, cadeia lateral, ligada ao carbono C-24, hidrogênio (série dos colestanos), metila (série dos metil colestanos) ou etila (série dos etil colestanos).

Shaeffer e col., em 1993 descreveu as séries dos ácidos ω -[3 β (4 α -metilesteranil)] alcanóico para colestanos, ergostanos e estigmastanos com configuração α (H) no carbono C₅ e derivados ácidos e cetônicos, alquil esteranóicos aromáticos em rochas carbonáticas.

A origem destes compostos é desconhecida. Até o presente não se sabe de nenhum organismo que contenha estas moléculas como tal em seus esqueletos. Há sugestões de que eles podem estar relacionados a ambientes evaporíticos, principalmente com alto conteúdo de matéria orgânica de origem microbiana depositada. Mais uma vez gostaríamos de destacar que estes compostos são analisados como esteres metílicos e principalmente como seus respectivos hidrocarbonetos deuterados.



O conhecimento da estrutura molecular exata, a origem, o modo de ocorrência e a distribuição dos ácidos nas rochas sedimentares é de fundamental importância para elucidação dos processos metabólicos complexos que atuam ou atuaram na matéria orgânica depositada. Portanto relacionar origem e distribuição dos ácidos é uma tarefa muito difícil pois reflete a combinação de muitos processos. Se microorganismos estão utilizando o óleo no presente como fonte de carbono, então certos hidrocarbonetos estarão se convertendo em ácidos. Sendo assim uma fração ácida de óleo cru pode conter:

- 1 - Ácidos originais do processo diagenético, catagenético;
- 2 - Variação da composição dos ácidos devido a migração e biodegradação dos óleos;
- 3 - Ácidos biossintetizados "de novo" pelos microorganismos;

O estudo dos ácidos pode fornecer informações complementares à história geológica de uma bacia sedimentar petrolífera como também conduzir a uma valorização e aproveitamento de óleos ácidos.

2.3 - Bacia de Campos

A formação das bacias marginais brasileiras está diretamente relacionada com a separação das placas continentais da América do Sul e África (figura 8). O estudo multidisciplinar dos sedimentos ricos em matéria orgânica permitiu a caracterização do ambiente deposicional relativo a cada evento geológico. Na figura 9 pode-se observar a localização das bacias marginais Brasileiras e respectivos ambientes deposicionais propostos para os sedimentos ricos em matéria orgânica. (Mello, 1998).

A Bacia de Campos (figura 10) situa-se na margem leste da placa continental Brasileira entre os cabos de São Tomé e Cabo Frio. É uma típica bacia marginal passiva e é caracterizada por 3 acontecimentos tectono-estratigráficos: 1º, "rift", com sedimentação lacustre-formação da Lagoa Feia (Neocomiano); 2º, transicional (proto-oceânico), com depósitos evaporíticos e carbonáticos-formação da Lagoa Feia (Aptiano); 3º oceânico, com sedimentação marinha - formações Macaé, Ubatuba, Carapebus e Emboré - (Albiano em diante).

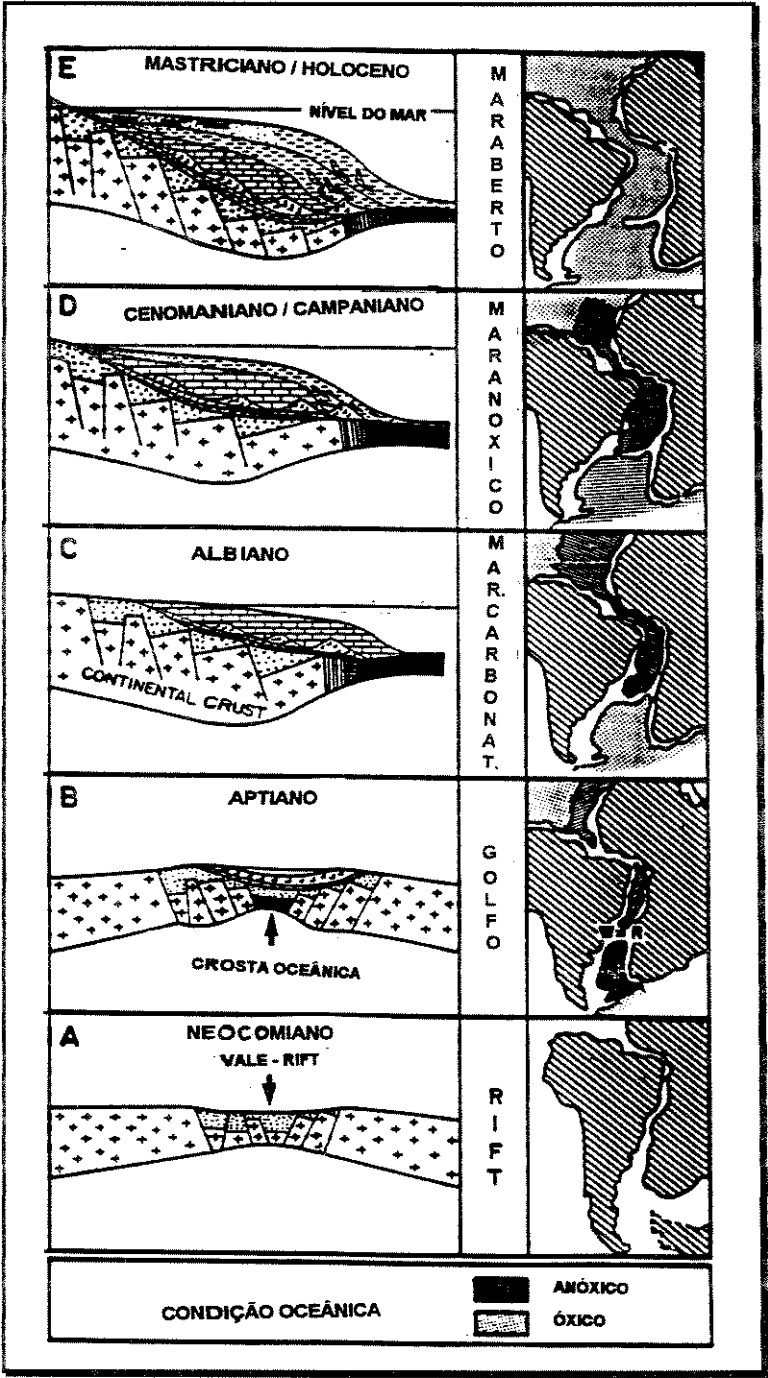


Figura 8 - Evolução das Bacias Marginais Brasileiras
(Modificado de Mello, 1988)



Figura 9 - Localização das Bacias Marginais Brasileiras e a distribuição de sedimentos ricos em matéria orgânica, de acordo com os ambientes deposicionais propostos (Mello, 1988).

As acumulações de óleo estão distribuídas por toda coluna estratigráfica do Neocomiano até o Mioceno. (Mohriak, col., e referências citadas, 1990). (Tabela II).

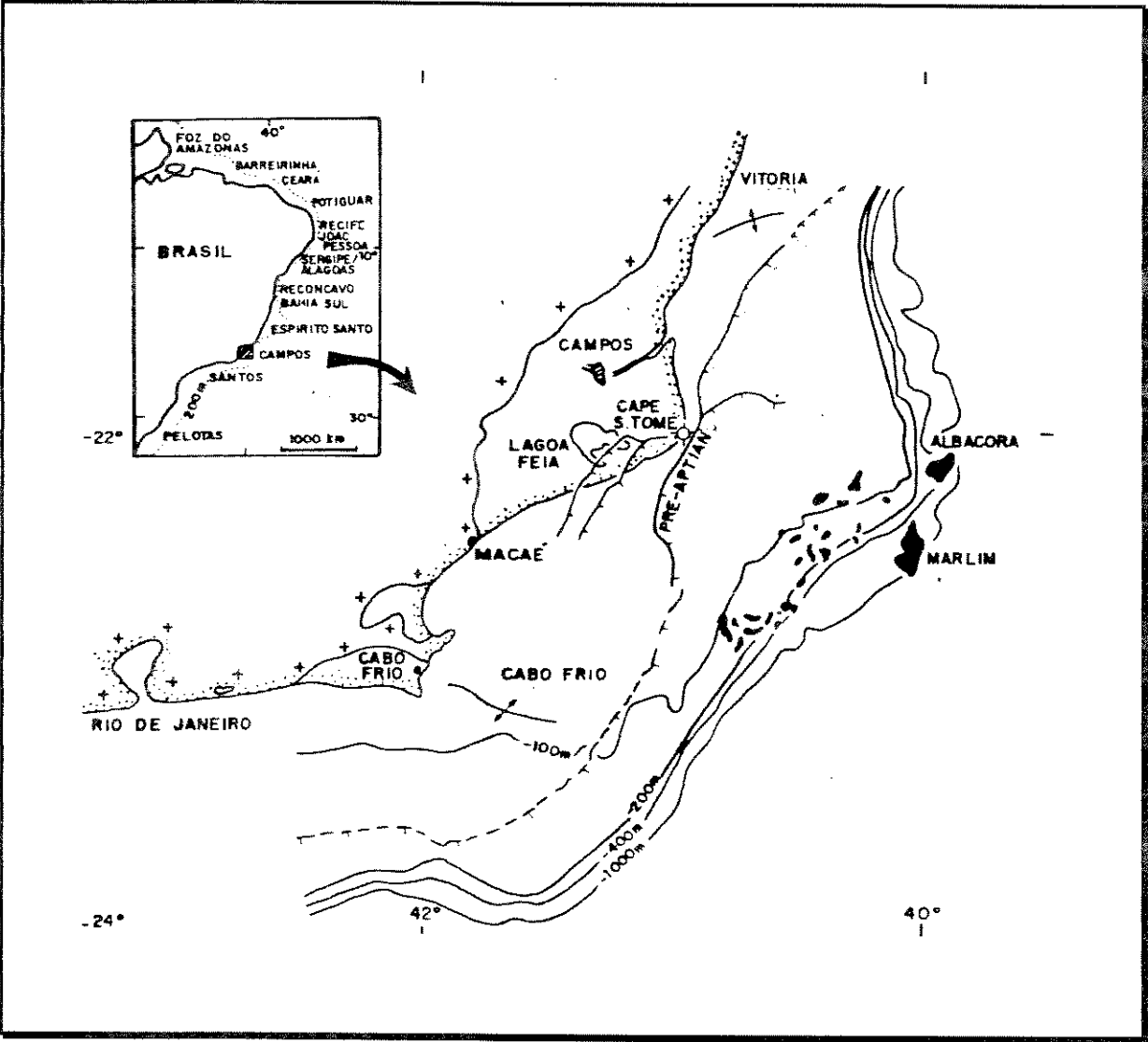


Figura 10 - Localização do Campo de Albacora na Bacia de Campos (Mohriak e col., 1990).

Tabela II - Principais acumulações de petróleo na Bacia de Campos
(Mohriak e col., 1990)

Idade geológica/ tipo de rocha	Campo
Mioceno Oligoceno/ arenito	Enchova Oeste, Bonito, Moréia, Marlim, Albacora.
Eoceno/ arenito	Enchova, Bonito, Bicudo, Cherne, Bagre, Viola, Vermelho, Parati, Anequim, Garoupinha.
Eoceno Inferior / Paleoceno - Cretaceous Superior / arenito	Piraúna, Marimbá, Corvina, Malhado, Pargo, Carapeba
Cenomaniano-Albiano/arenito	Namorado, Bagre, RJS-150, RJS-211, Albacora
Albiano / calcáreo	Pampo, Enchova, Bonito, Bicudo, Garoupa
Neocomiano / coquinas	Pampo, Bandejo, Linguado, Trilha
Neocomiano fraturado/rochas vulcânicas	Badejo, Linguado

Os eventos tectônicos relativos ao afastamento dos continentes (movimentos horizontais e verticais das placas continentais, afinamento da crosta, formação de falhas, incursão de massa ígnea e variação do nível do mar) conferiram diferentes características à Bacia.

Basicamente todo óleo da região de Campos foi gerado pelos sedimentos da formação Lagoa Feia, argilas calcáreas escuras com alta quantidade de matéria orgânica depositadas em condições anóxicas em situação lacustre fechada, com águas moderadamente salinas e de afinidade alcalina. As condições de extrema anoxidade neste acontecimento lacustre, resultou num depósito de argilas finas e bem laminadas, ricas em matéria orgânica de alta qualidade (algas e bactérias), com baixo teor de enxofre - querogênio do tipo I. A janela de geração de óleo foi alcançada a 85 milhões de anos (Santoniano/ Coniciano) e não atingiu a sobrematuração (baixa ocorrência

de gás associado, gás termogênico). Estudos de modelos cinéticos e razões isotópicas de carbono, sugerem que a Formação Lagoa Feia ainda continua gerando óleo (Bertani e col., 1985; Dias e col., 1987; Mello e col., 1988).

Campos gigantes estão localizados na porção nordeste da bacia, em águas profundas. O campo de Albacora possui uma área de 235 Km² com acumulação estimada de cerca de 4,5 bilhões de barris de petróleo (Soldan e col., 1991).

A rocha geradora - Formação Lagoa Feia - encontra-se separada do campo de Albacora por uma camada de sal. O principal caminho de migração do óleo até os reservatórios, depois de atravessar a camada de sal (com fraturas devido ao afinamento da camada e compactação de sedimentos) é a falha que se localiza a oeste e norte do Campo. Embora o campo de Albacora apresente poucas falhas significativas do ponto de vista geológico (figura 11), as diferenças entre os óleos de seus reservatórios são grandes e podem ser explicadas pela hipótese formulada pela Petrobrás, baseada em estudos hidrodinâmicos e hidrogeoquímicos, os quais indicam que houve períodos de incursão de água meteórica no passado, como resultado da variação do nível do mar (figura 12), que criou condições para a biodegradação dos óleos (Trindade e Carminatti, 1987).

O estudo geoquímico multidisciplinar realizado pela Petrobrás revelou que alguns reservatórios foram totalmente preenchidos e outros parcialmente, com óleos gerados num primeiro pulso de migração os quais sofreram efeito "water washing", ou seja solubilização dos seus constituintes e biodegradação pela entrada de água meteórica nestes reservatórios. Os reservatórios totalmente preenchidos não puderam receber novos pulsos de óleo e são reservatórios com óleo biodegradado. Os reservatórios que se encontravam parcialmente preenchidos, sofreram biodegradação porém, numa segunda migração de óleo, foram completados pelo óleo não biodegradado.

A mistura de processos sucessivos que ocorreu no reservatório preenchido em estágios, estabeleceu o perfil e as características finais do óleo.

Estas hipóteses foram formuladas a partir das observações de diversos parâmetros geológicos entre eles os obtidos a partir dos biomarcadores. A ocorrência de hopanos desmetilados no carbono C-10 (característicos de óleos biodegradados -Volkman, 1983) na fração dos hidrocarbonetos dos óleos aparentemente inalterados (série dos n-alcanos), foi o indício chave da paleobiodegradação e, a ocorrência de óleos mistos nestes reservatórios .

As densidades dos óleos em Albacora variam de 30°API para óleos inalterados a 16°API para óleos mais biodegradados, o índice de acidez de 0,1 a 1,5 mg de KOH/ g respectivamente (Guardado e col., 1990). Como o modelo de migração e preenchimento de alguns reservatórios sugere misturas de óleos em diferentes proporções e a princípio sabemos que com a biodegradação há um aumento na proporção de compostos oxigenados acreditamos que com um estudo mais detalhado da fração ácida destes reservatórios permita o acesso a mais dados sobre a origem, composição, distribuição dos óleos e se possível a previsão de modificações durante a vida útil do campo.

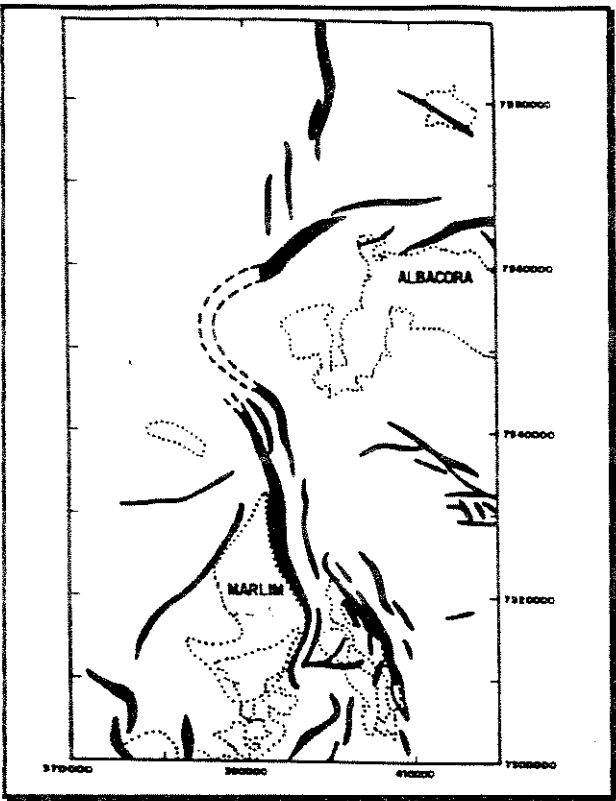


Figura 11 - Principais falhas em áreas de águas profundas (Soldan e col., 1991)

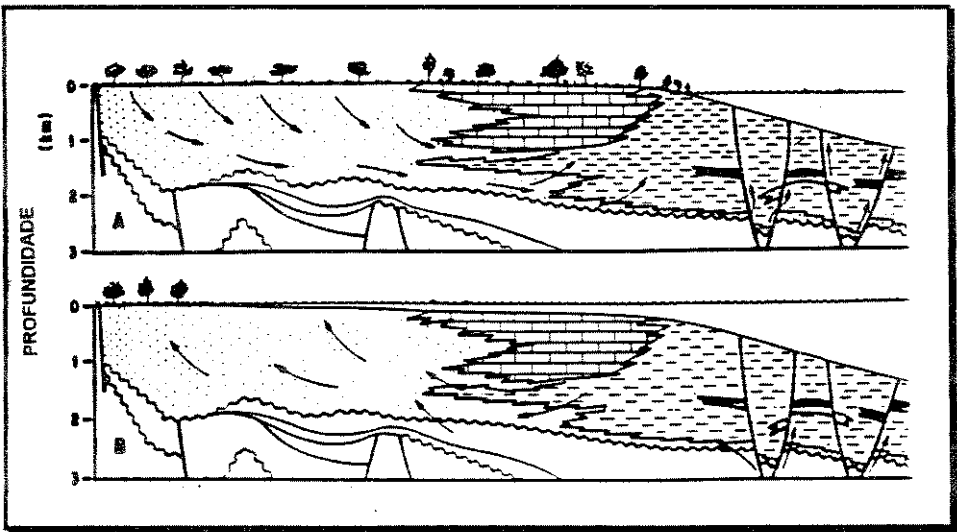


Figura 12 - Modelo da circulação de água durante o Pleistoceno - 1,6 milhões de anos (A) e hoje (B). (Soldan e col., 1991)

3 . - Tratamento Analítico

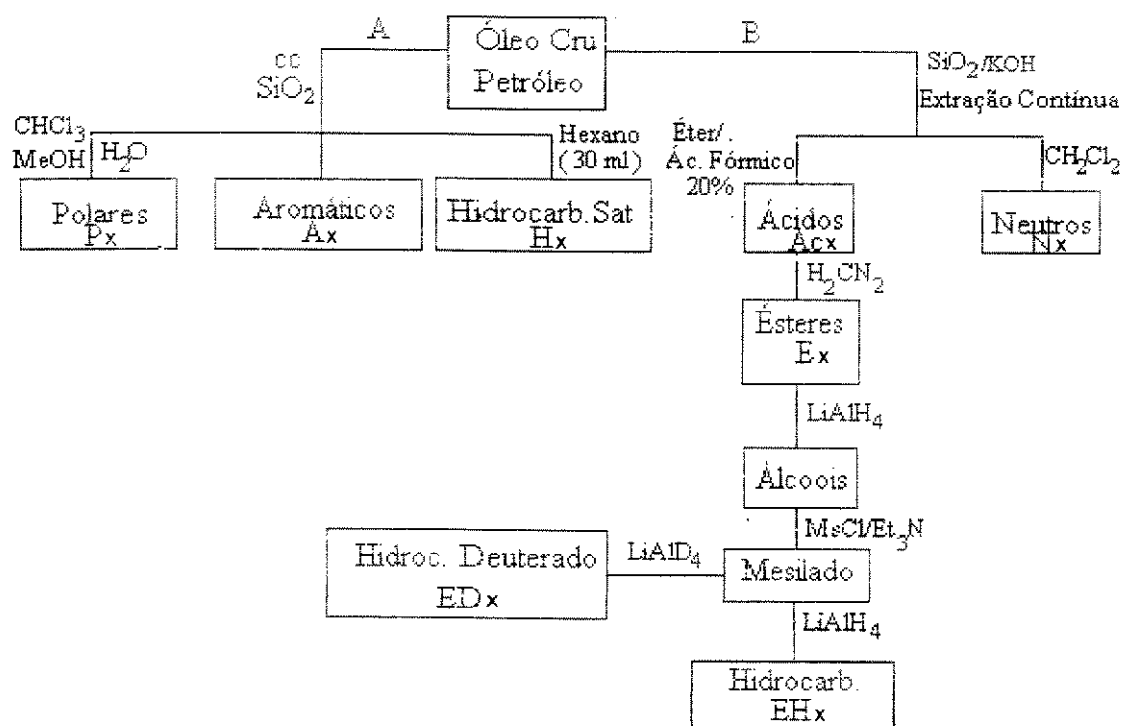
Devido a sua complexidade, as amostras geológicas precisam ser fracionadas antes de serem analisadas.

A fração hidrocarboneto (fração **Hx**) foi obtida através do uso de metodologia empregada pela Petrobrás (fluxograma I), onde fizemos a substituição do solvente inicial pentano, por hexano, devido a maior disponibilidade deste último em nosso laboratório e tendo-se a certeza que esta substituição não alteraria a composição e distribuição dos componentes.

A fração dos compostos-alvos deste estudo, os ácidos monocarboxílicos, foi obtida através da adaptação dos métodos de McCarty e Duthie(1962), Ramijak e col., (1977) e Schmitter e col., (1978). Utilizou-se uma coluna de sílica impregnada com KOH onde a amostra foi absorvida e submetida a uma extração contínua com solventes adequados. Os componentes ácidos ficaram retidos, a fração dos neutros(fração **Nx**) foi separada pela eluição com diclorometano. Em seguida a fração dos ácidos (fração **Acx**) foi recuperada pela eluição com éter/ácido fórmico 20%, esterificada e purificada (fração **Ex**). Os ésteres foram analisados principalmente na sua forma reduzida a hidrocarbonetos onde se tem a maior quantidade de dados disponíveis na literatura (fração **EHx** e **EDx**).

Os ésteres cíclicos foram identificados nos hidrocarbonetos reduzidos e com o auxílio da fração deuterada foi possível a localização do grupo funcional (-COOH) (Fluxograma I). Durante todo o procedimento até a obtenção dos hidrocarbonetos reduzidos as frações foram purificadas em coluna de sílica-gel, acompanhadas por CCD e analisadas por I.V.

Fluxograma I



As frações obtidas, após a aplicação desta metodologia, continuam apresentando centenas de compostos e muitos, em baixíssima concentração, de modo que seu estudo foi feito pela combinação da cromatografia gasosa e espectrometria de massas, através de duas técnicas distintas de aquisição de dados. Em primeiro lugar utilizou-se a técnica Scan onde se obtém o cromatograma total de íons (TIC) que corresponde a aquisição de dados por varredura de todos os íons produzidos dentro de uma faixa de massas (m/z) pré-determinada. A extração de um ou mais íons característicos do TIC é uma simplificação muito útil que produz um cromatograma reconstituído de íons (RIC). Posteriormente utilizou-se a técnica

SIM (monitoramento seletivo de íons) onde a aquisição de dados é seletiva, com o monitoramento de um ou mais íons apropriadamente selecionados que reproduzirá um cromatograma com um aumento da sensibilidade para os compostos monitorados minimizando problemas com coeluição (Burlingame e col., 1980; Watson, 1985).

Neste trabalho de tese analisamos oito amostras de óleo cru as quais foram assim identificadas A, B, C, D, E, F, G e H.

Na primeira parte, fizemos um estudo dos hidrocarbonetos e cálculo de alguns parâmetros (Tabela III) na segunda parte, analisamos os ácidos carboxílicos transformados dos seus respectivos hidrocarbonetos reduzidos e nos seus hidrocarbonetos deuterados correspondentes. Embora a Petrobrás tenha uma análise completa dos biomarcadores nas parafinas, repetimos este estudo com a finalidade de se tentar estabelecer um paralelo entre os hidrocarbonetos e os hidrocarbonetos obtidos da redução dos ésteres.



DEPENDENDO DA TEMPERATURA E PRESSÃO,

SOU → SÓLIDO
→ LÍQUIDO
→ GASOSO



HESSER/93

4. - Resultados e Discussão

4.1 - Estudo dos Hidrocarbonetos.

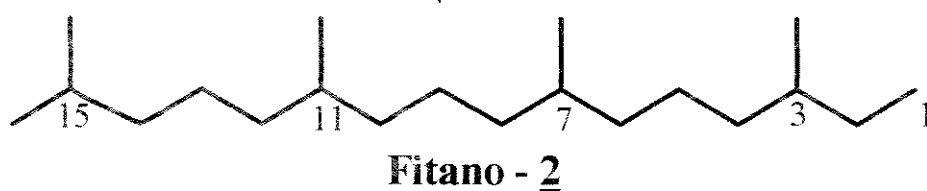
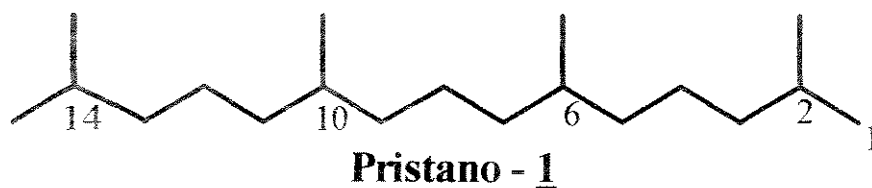
a) Hidrocarbonetos Lineares (RIC m/z 85)

A distribuição dos n-alcanos nos reservatórios como já foi citado, reflete a matéria orgânica de origem, a evolução térmica, o processo de expulsão-migração do óleo gerado, a extensão da biodegradação e a composição da possível mistura de óleos.

Na figura 13 e 14 temos respectivamente os cromatogramas totais de íons (TIC) e os cromatogramas reconstituídos de íons m/z 85 (RIC-m/z 85) para os óleos estudados. Em relação às amostras A, B, C e E, podemos notar uma distribuição bimodal, predominando os n-alcanos C_{15}/C_{17} com valores para a relação Pristano/ nC_{17} entre 0,52 a 0,57 refletindo maior contribuição de matéria orgânica marinha ($< 0,5$ origem marinha, > 1 origem continental). Observa-se uma discreta preferência de n-alcanos ímpares sobre pares.

Os óleos D, F, G e H apresentam o perfil cromatográfico da distribuição de n-alcanos alterado, em diferentes estágios de biodegradação. A formação de uma mistura complexa de compostos, com a biodegradação provoca um afastamento da linha base do TIC principalmente na região dos terpanos tetracíclicos e pentacíclicos (acima de $IR = 2.500$ e $t_r = 48$ minutos) (Rubinstein e col., 1977).

Como os óleos estudados são da mesma origem, o valor da razão Pr/nC_{17} (0,80) para o óleo F já evidencia uma alteração na série de n-alcanos e a ausência dos de menor peso molecular ($< C_{14}$). Para o óleo D, a série está bastante dilapidada ($Pr/nC_{17} = 2,69$). Os óleos G e H são os mais biodegradados, sendo que em G, ainda predominam os hidrocarbonetos isoprenóides ($Pr/nC_{17} = 2,61$ e $Pr/nC_{17} = 0,77$).



Apoiando-se nos estudos já citados, sobre a relação entre os isoprenóides pristano -1 e fitano -2 os valores obtidos para esta razão ($\text{Pr} / \text{Fit} = 1,10$ a $1,48$), estão de acordo com um ambiente deposicional anóxico, lacustre moderadamente salino.

A abundância relativa dos n-alcenos com número ímpar de carbono sobre os de número par apresentou valores ligeiramente acima da unidade ($1,02$ a $1,06$) (Tabela III).

Figura 13a - Cromatograma de íons totais (TIC) dos óleos (H-A a H-D).

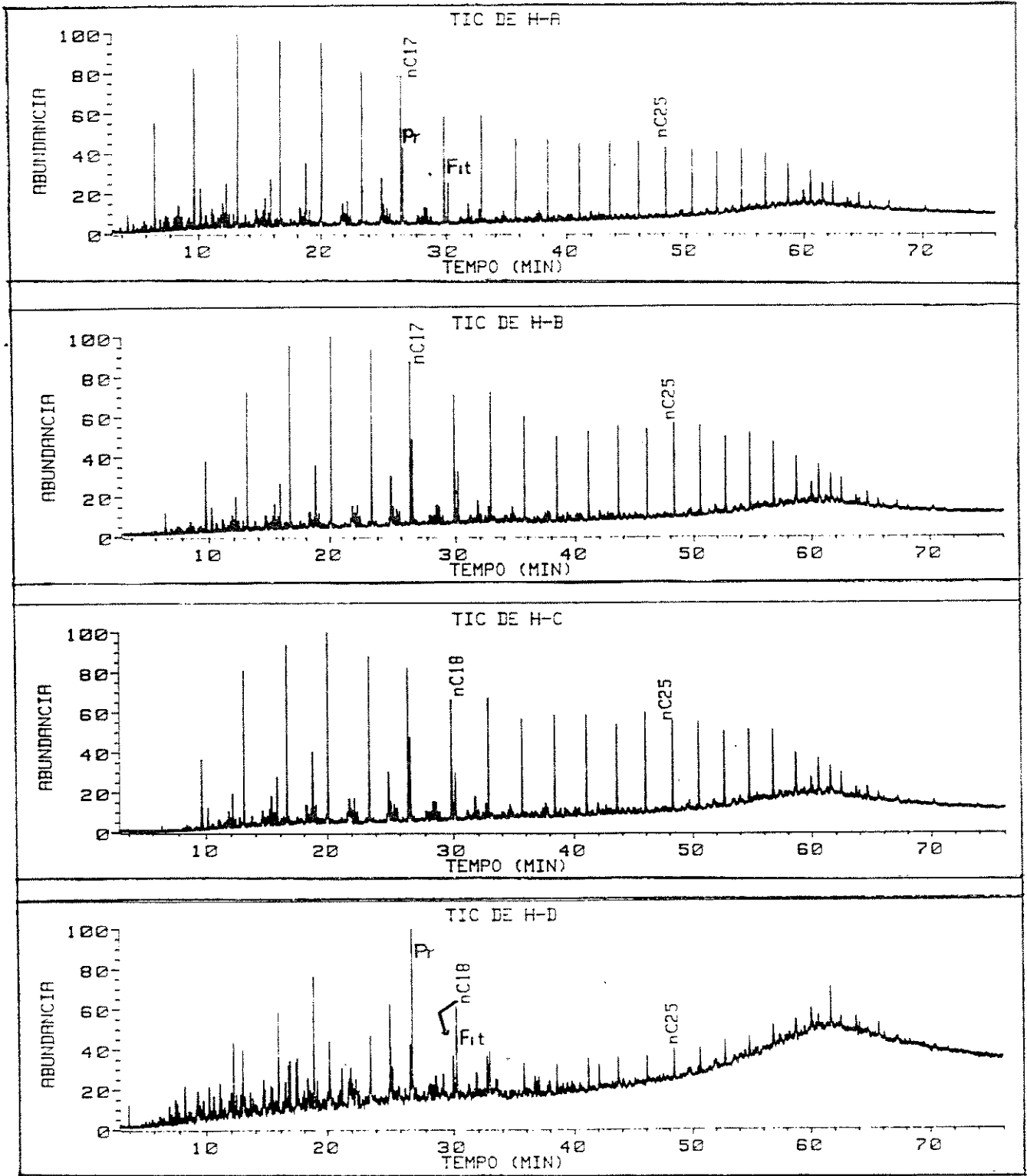


Figura 13b - Cromatograma de íons totais (TIC) dos óleos (H-E a H-H)

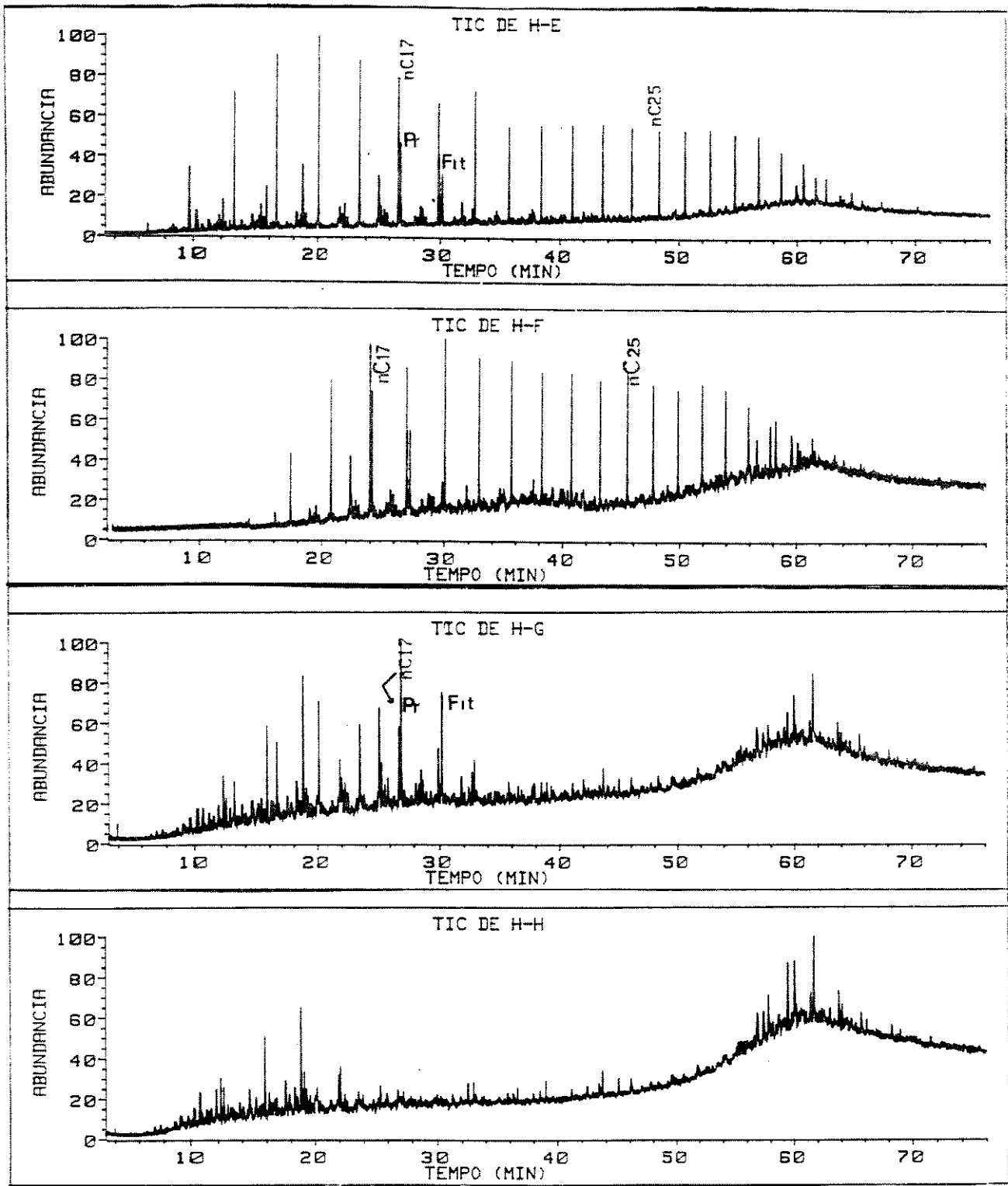


Figura 14a - Cromatograma reconstruído de íons $m/z85$ dos óleos (H-A a HD) (RIC $m/z85$).

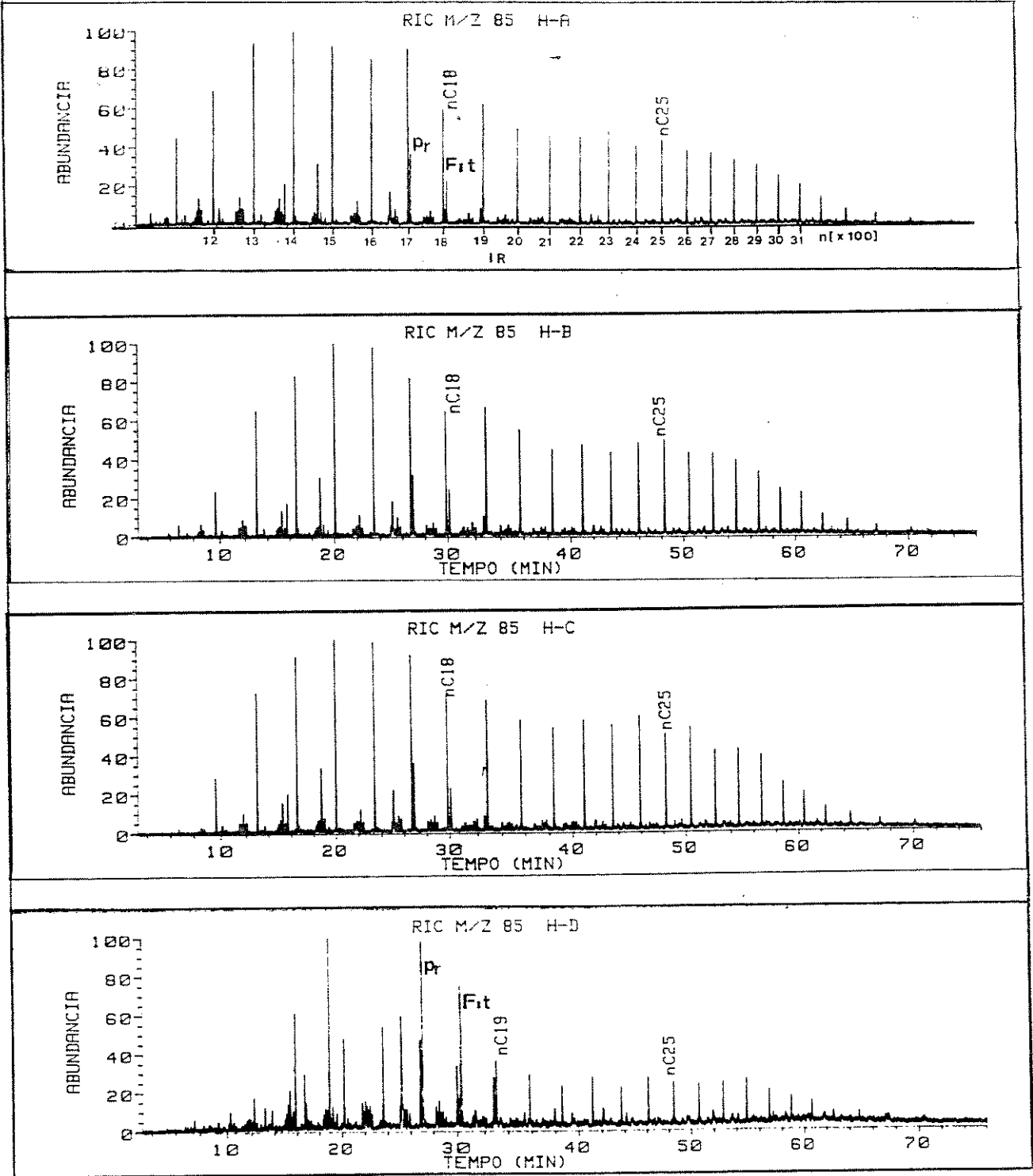
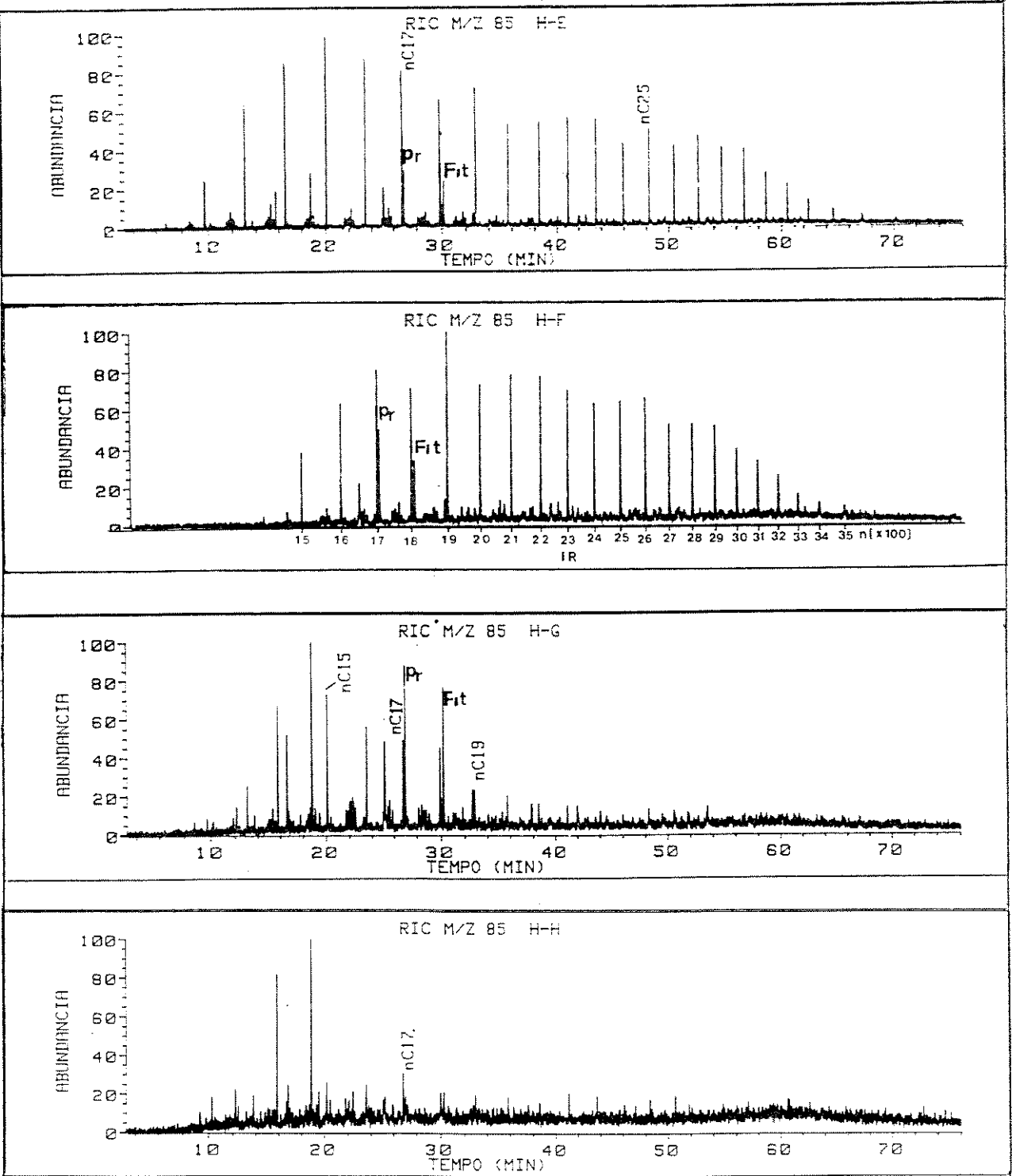


Figura 14b - Cromatograma reconstruído de íons m/z85 dos óleos (H-E a H-H) (RIC m/z 85).



b) Hidrocarbonetos Monocíclicos

Identificamos uma série homóloga através do pico base m/z 82/83 e duas outras isoméricas através do íon m/z 97. Todas as séries apresentaram íon molecular com duas u.m.a. a menos que o hidrocarboneto saturado correspondente, condizente com monociclos ou uma insaturação na cadeia linear. Estamos trabalhando com óleos que não são classificados como imaturos portanto a hipótese de insaturação foi descartada. A fragmentação é característica de alquil-cicloexano e metil-alquil-cicloexano respectivamente.

Há somente relatos isolados na literatura, sobre cicloexanos funcionalizados na natureza. Os ácidos ω -cicloexanil alcanóicos são conhecidos, mas sua ocorrência (somente com dois números de cadeia carbônica) é restrita aos lipídios de uma espécie de bactéria termoacidófila (*Bacillus acidocaldarius*; De Rosa e col., 1971) e a uma não termoacidófila (*Curtobacterium purillum*; Suzuki e col., 1981). Etenilcicloexano foi encontrado em algas (Whelan e col., 1982). A contribuição de matéria orgânica sedimentar oriundas destes organismos específicos não é suficiente para explicar a diversidade geológica de compostos das classes dos alquil-cicloexanos detectados em óleos e sedimentos. Estudos de maturação artificial com ácidos carboxílicos de cadeia linear, comum aos seres vivos, produziram n-alquil-cicloexanos e metil-n-alquil-cicloexanos (Rubinstein e Strausz, 1979).

Hoffmann e col., (1987) estudaram óleos e sedimentos imaturos que tiveram como fonte principal de matéria orgânica depositada com sedimentos no período Ordoviciano, a alga *Gloeocapsamorpha prica*. Observaram que a distribuição da série n-alcanos e n-alquil-cicloexanos apresentava predominância de compostos com número ímpar de carbono enquanto que a série metil-n-alquil-cicloexanos, predominância de número par de carbono. A pirólise do querogênio contendo mais de 95% desta

alga resultou numa distribuição de n-alcanos, n-alkil-alcanos e metil-n-alkil-alcanos semelhante a observada nos óleos e sedimentos estudados. Baseado nos vários estudos e experimentos realizados foi sugerido uma relação genética entre ácidos graxos e cicloexanos, ácidos graxos como uma importante fonte de alkil-cicloexanos e metil-alkil-cicloexanos.

As séries detectadas nos óleos estudados se apresentam como uma curva unimodal (C_{11}/C_{12} a C_{25}), para os alkil-cicloexanos (m/z 82/83) observamos um máximo em C_{15} (figura 15); para a série metil alkil-cicloexano ficou mais difícil atribuir o máximo da curva unimodal pois vemos coeluição com n-alcanos. Além do mais os vários isômeros com estereoquímica *cis*, *trans* e de posição tornam mais complexa a distribuição dos homólogos (figuras 16 e 17). Nestas séries comuns em óleos e sedimentos e os isômeros *cis*-3-metil e *trans*-2-metil-alkil-cicloexanos, mais estáveis termodinamicamente, são geralmente os mais abundantes (Hoffmann e col., 1987 Summons e col., 1988). Observamos que a abundância destes compostos no óleo diminui com a dilapidação das parafinas lineares. Na escala de biodegradação, estes compostos encontram-se em seguida na ordem de prioridade na preferência bacteriana (Connan, 1984).

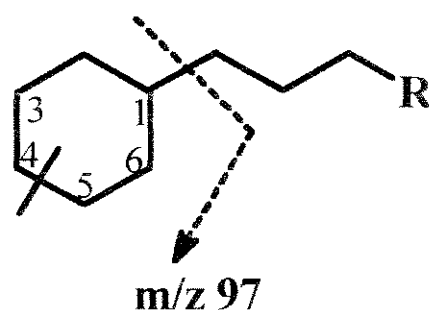
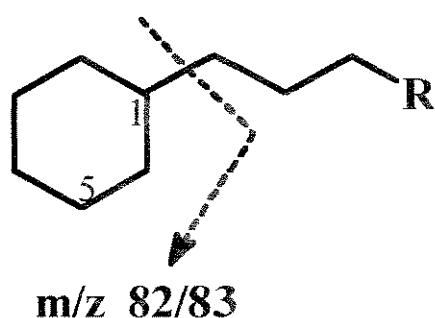


Figura 15 - Perfil cromatográfico (RIC m/z 82/83) da distribuição dos compostos alquil-cicloexano presentes na fração neutra do óleo B (H-B)(A) e os Espectros de massa dos compostos C₁₅ (B) e C₁₆ (C).

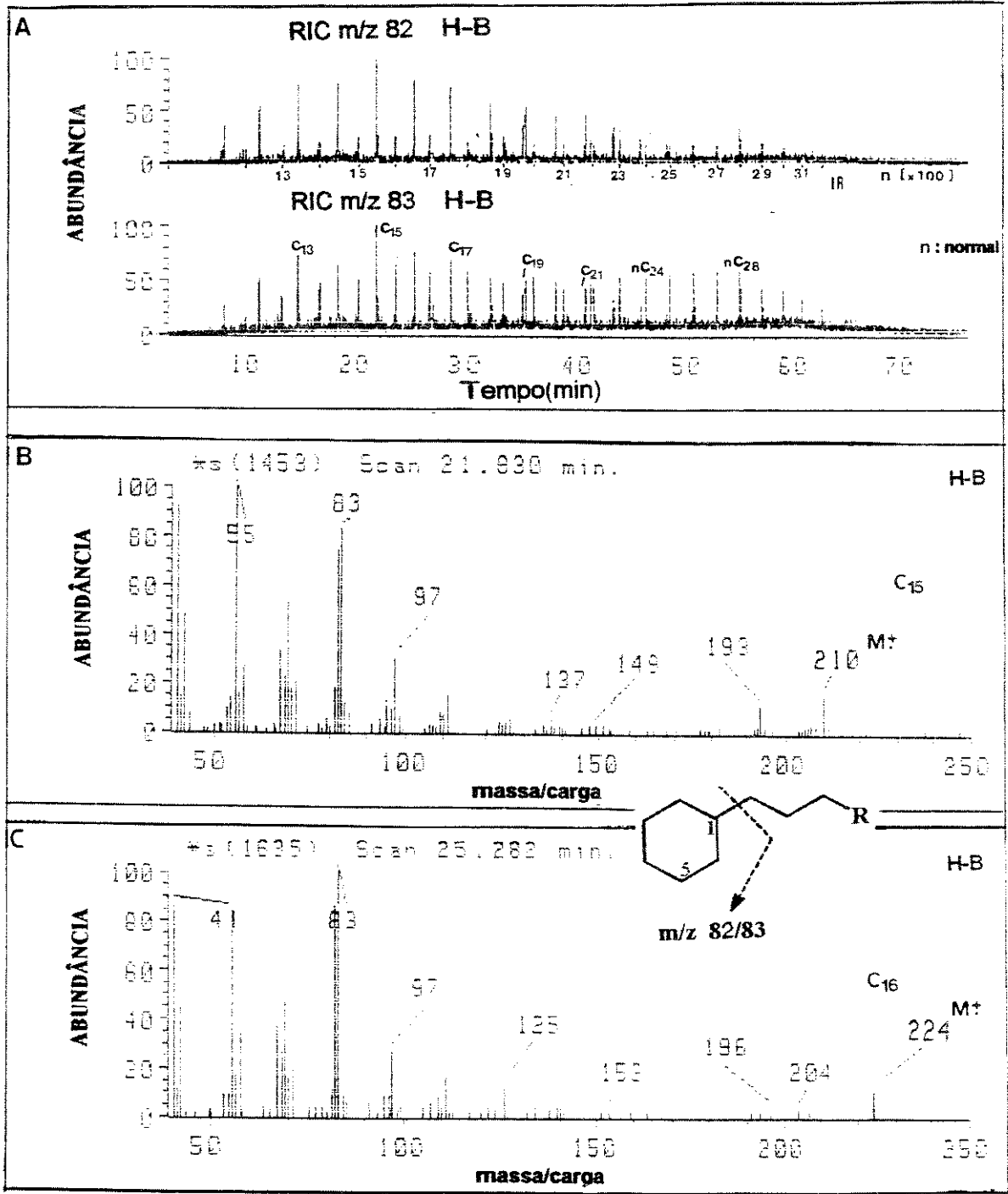


Figura 16 - Perfil cromatográfico (RIC m/z 97) da distribuição dos compostos metil-álquil-cicloexano presentes na fração neutra do óleo B(H-B).

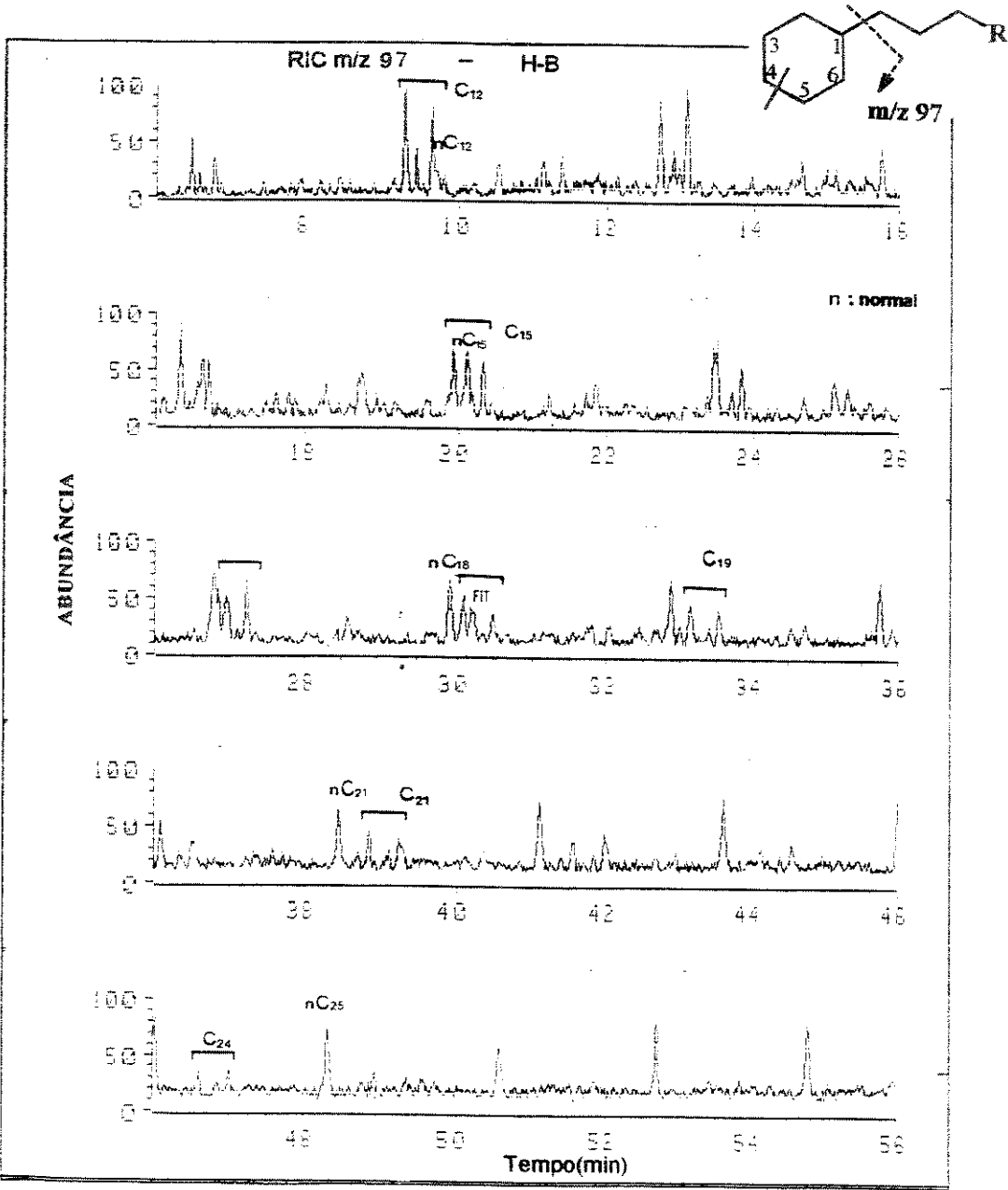
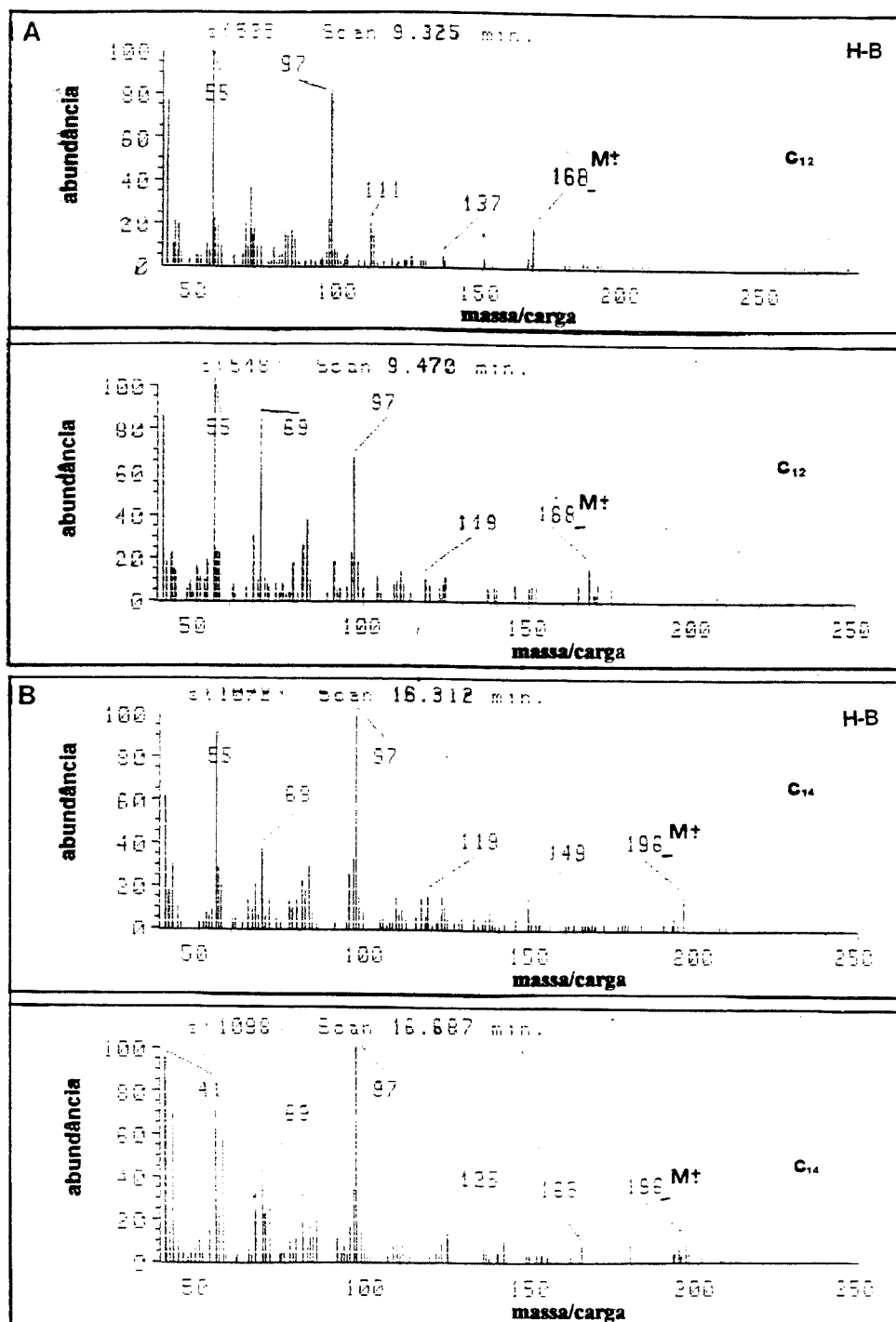


Figura 17 - Espectros de massa dos compostos C₁₂(A) e C₁₄(B).

Hidrocarbonetos monocíclicos - íon característico m/z 97

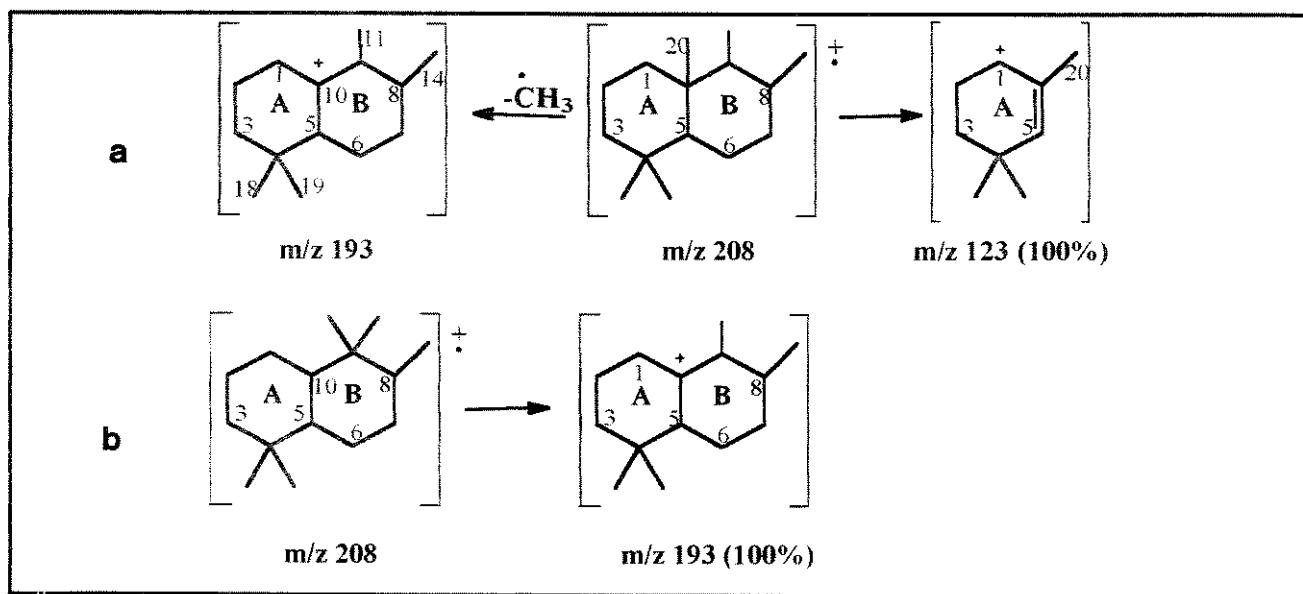
Composto	Peso Molecular (P.M.)	Índice de Retenção
C ₁₂	168	1186
C ₁₃	182	1288
C ₁₄	196	1391/1402
C ₁₅	210	1494/1505
C ₁₆	224	1598/1609
C ₁₇	238	1700/1805
C ₁₈	252	1816/1711
C ₁₉	266	1907/1921
C ₂₀	280	2011/2025
C ₂₁	294	2114/2130
C ₂₂	308	2217/2235
C ₂₃	322	2321/2339
C ₂₄	336	2424/2443
C ₂₅	350	2527/2548
-	-	-
Pristano-C ₁₉	268	1705
Fitano-C ₂₀	282	1808

c) Terpanos Bicíclicos (RIC m/z 123)

Os terpanos bicíclicos foram analisados no RIC m/z 123, íon característico na fragmentação de drimanos. A identificação dos compostos foi através da comparação dos respectivos espectros e índices de retenção com os publicados na literatura (figura 18, Tabela IV).

Compostos drimânicos apresentam como pico base o íon m/z 123 e os íons referentes a perda da metila (M-15) e íon molecular (M^+) com abundâncias relativas em torno de 40% e 20% respectivamente. Ao contrário, drimanos rearranjados apresentam o íon M-15 como pico base (Quadro I).

Quadro I - Principais fragmentos dos drimanos (a) e drimanos rearranjados (b)



O monitoramento do íon m/z 123 mostra o perfil dos compostos bicíclicos até o tempo retenção de 35 minutos, acima de 50 minutos, observa-se a distribuição dos compostos tetracíclicos e pentacíclicos que se fragmentam fornecendo entre outros, o íon m/z 123 e que serão analisados após o monitoramento do íon m/z 191.

Figura 18 - Cromatograma reconstruído de íons m/z 123 representativo dos óleos A a H (óleos E(H-E), G(H-G) e H(H-H)).

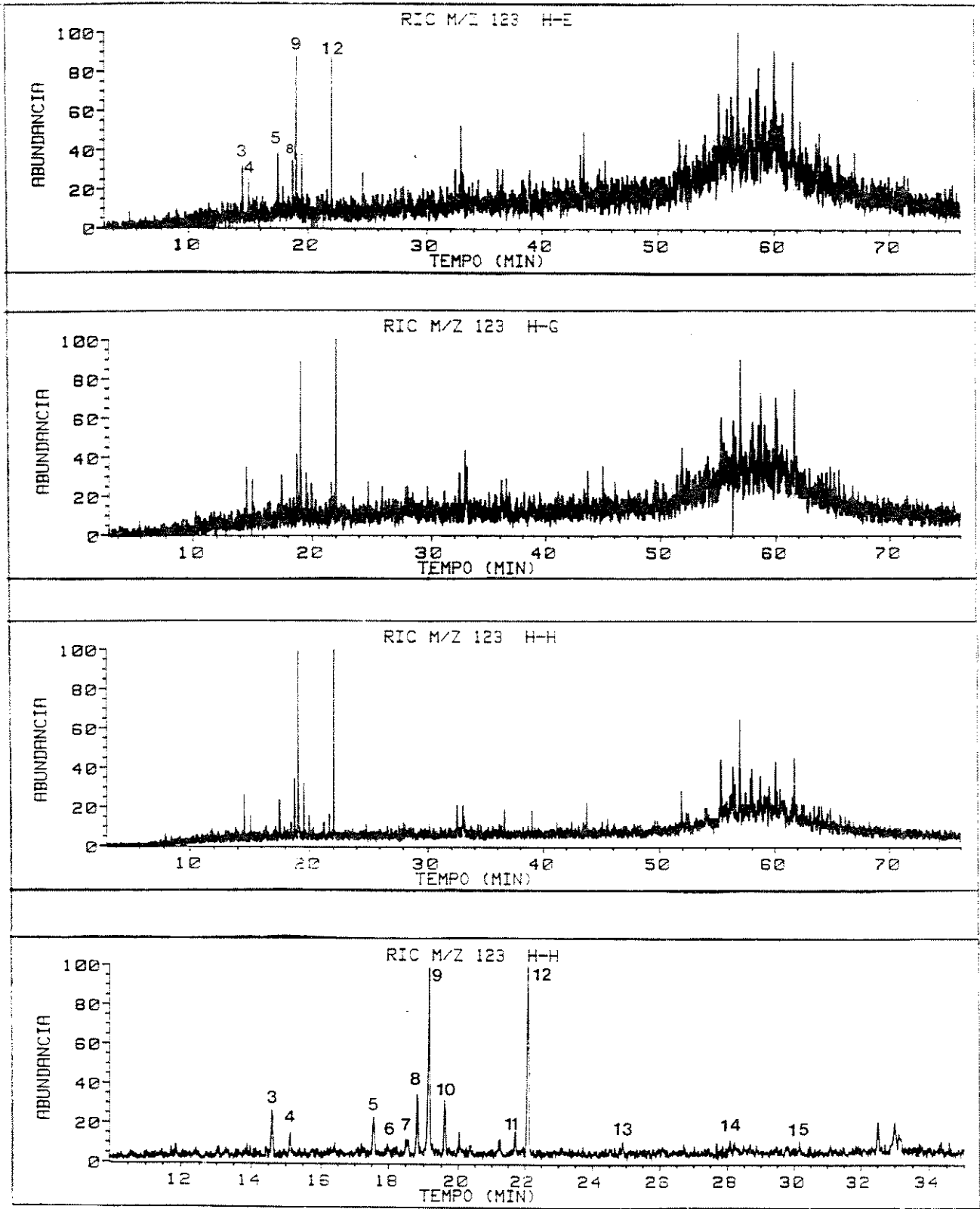


Tabela IV - Compostos bicíclicos identificados.

Pico	Composto	Peso Molecular	Íon característico m/z	Índice de retenção
3	nordrimano	194 (C14H26)	179	1.341
4	nordrimano	194 (C14H26)	179	1.364
5	drimano rearranjado	208 (C15H28)	193	1.424
6	drimano rearranjado	208 (C15H28)	193	1.429
7	drimano rearranjado	208 (C15H28)	193	1.442
8	drimano	208 (C15H28)	123	1.462
9	drimano	208 (C15H28)	123	1.475
10	drimano rearranjado	208 (C15H28)	193	1.510
11	homodrimano rearranjado	222(C15H28)	193	1.531
12	homodrimano	222(C15H28)	123	1.556
13	drimano C ₁₇	236(C17H32)	123	1.629
14	drimano	250(C18H34)	123	1.744
15	drimano	264(C19H36)	123	1.895

Numa análise comparativa da distribuição dos compostos bicíclicos e tetracíclicos/pentacíclicos nos óleos estudados, notamos que óleos que se encontram nitidamente mais biodegradados apresentam maior abundância relativa de terpanos bicíclicos os quais, estão presentes em todos os óleos. Embora a origem dessa classe de compostos ainda é questionada (capítulo 2) sua maior abundância em óleos biodegradados sugere uma maior resistência ao ataque microbiano.

O óleo H foi submetido a um estudo com uma mistura dos epímeros 8 α (H) e 8 β (H) drimano, sintetizados em nosso laboratório (figuras 19 e 20). Noble e col., 1987, estudaram o processo de epimerização destes compostos em C-8 e propuzeram uma relação direta entre profundidade e evolução térmica de sedimentos e, as abundâncias

relativas dos $8\alpha(\text{H})$ e $8\beta(\text{H})$ drimanos (configuração biológica 84b e configuração termodinâmica 8 respectivamente).

Embora os óleos estudados não apresentem evolução térmica acentuada, o estresse térmico sofrido por eles foi suficiente para possibilitar a epimerização, pois através da coeluição com os padrões somente o epímero $8\beta(\text{H})$ drimano foi identificado e tendo assim sua presença confirmada. (Não podemos dizer que o epímero $8\alpha(\text{H})$, (84b), está ausente, mas sim fora do alcance de detecção da análise).

Detectamos através da análise SIM a presença de β -carotano 16. Embora em baixa abundância relativa, sua presença indica condições salinas no meio deposicional da matéria orgânica (Hall e Douglas, 1983 e Mello e col., 1988a).

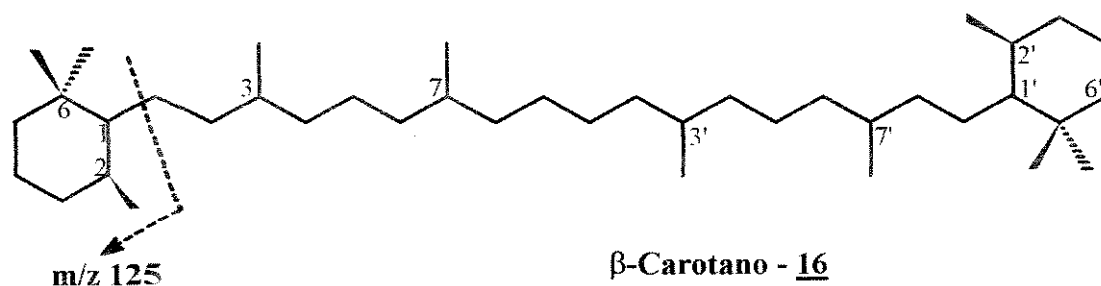


Figura 19 - A) Expansão do TIC da fração neutra do óleo H (HS-H) na região I.R. 1.400-1.600 (15 a 25 minutos); B) RIC m/z 123; C) RIC m/z 208; D)Coinjeção do padrão 8 com o óleo H (HS-H).

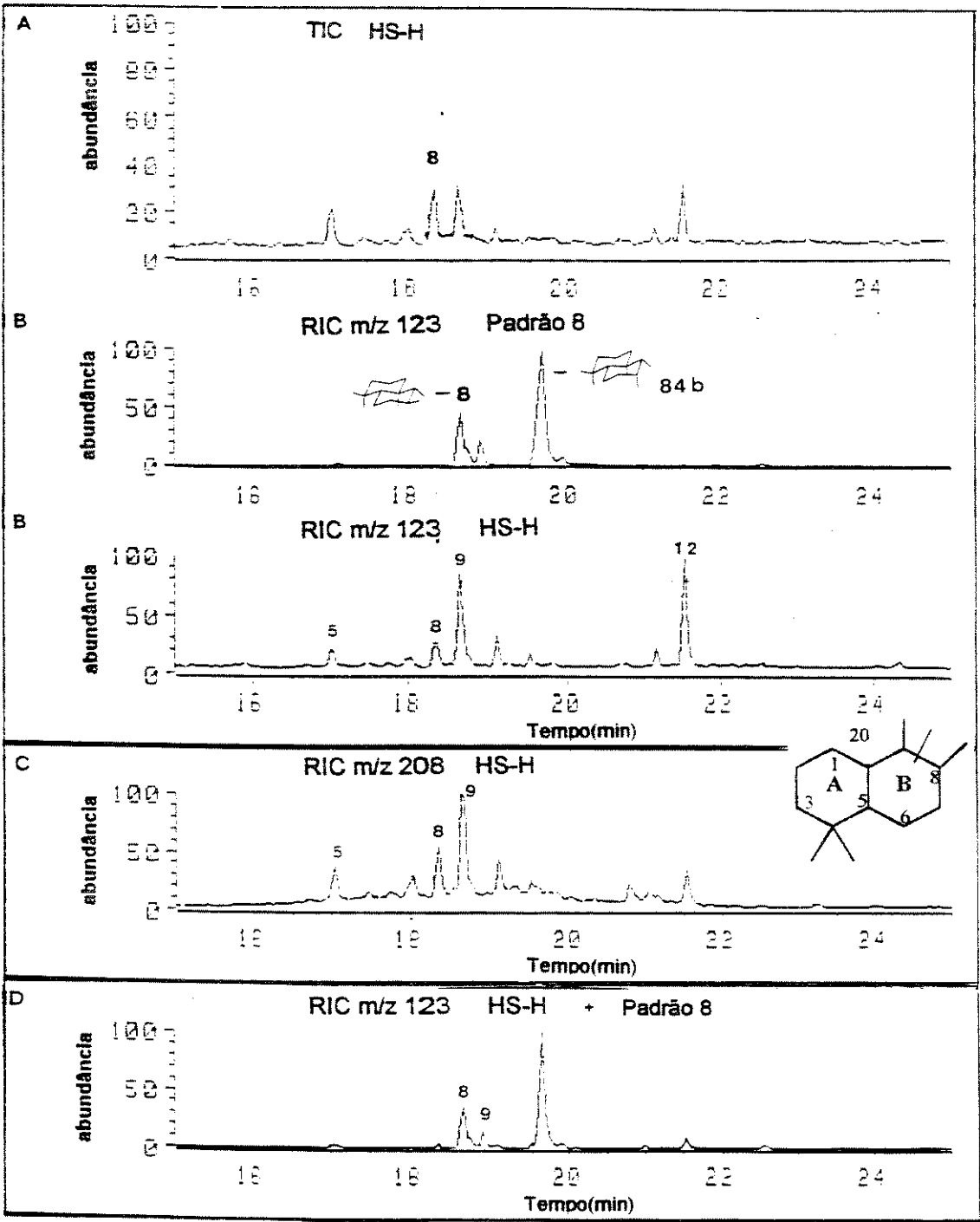
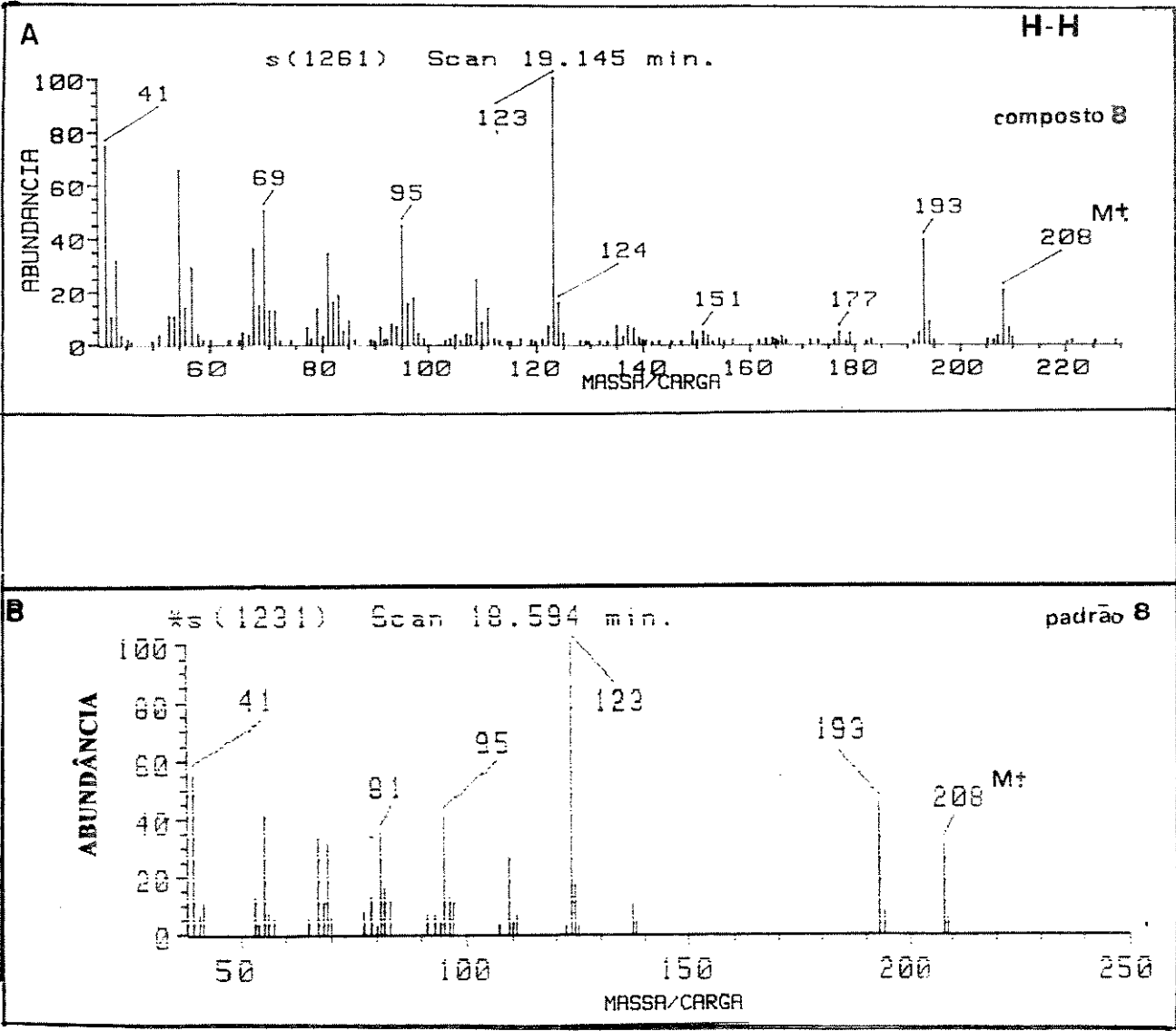


Figura 20 - A) Espectro de Massas do composto 8 na fração neutra do óleo H;
B) Espectro de Massas do padrão 8 β -drimano;



d) Terpanos tricíclicos e pentacíclicos (RIC m/z 191)

Os compostos tricíclicos do tipo queilantano e os compostos pentacíclicos tipo hopanos são analisados através do íon característico m/z 191. O perfil da distribuição dos compostos são muitos semelhantes evidenciando a correlação entre eles (correlação óleo/óleo) (figura 21). A identificação dos constituintes foi feita por comparação dos respectivos espectros de massas e índices de retenção publicados na literatura, e se encontram na tabela III.

Em seguida a identificação foi calculado os parâmetros indicativos do estágio de evolução térmica dos óleos, a partir das abundâncias relativas dos compostos que evidenciam o fato (Tabela III).

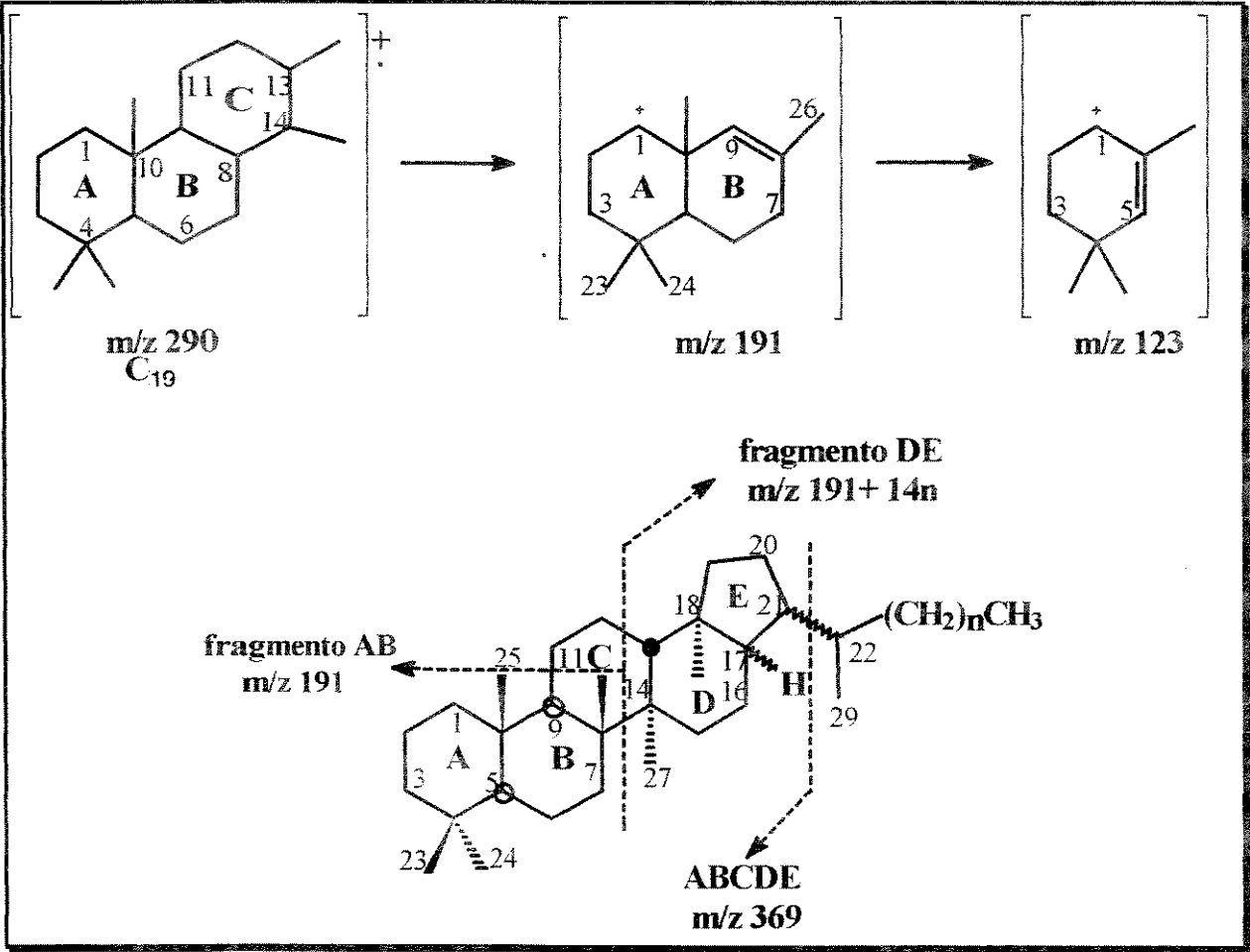
Os valores para a razão entre os hopanos C_{31} epímeros em C_{20} (R^* e S^*) ficou entre 0,57 a 0,59. Os óleos gerados dentro da janela de geração de óleo apresentam valores entre 0,57 a 0,62 (Moldowan e col., 1986).

A razão entre moretanos e hopanos diminui com a maturidade, óleos maduros apresentam valores entre 0,05 e 0,15 (R^* e S^*) (Mackenzie e col., 1980 e Seifert e Moldowan, 1980). Os valores obtidos para esta razão estão entre 0,12 e 0,15. Estas relações sugerem que os óleos estudados foram gerados no início da principal fase de geração de óleo.

Devemos ressaltar que a identificação dos isômeros hopanos $\alpha\beta$ e $\beta\beta$ e moretanos ($\beta\alpha$) com configurações R^* e S^* são feitas através da observação de seus respectivos espectros de massa, e tempo de retenção; a abundância dos fragmentos principais AB e DE diferenciam e caracterizam os compostos (Schmitter, 1978).

Para os hopanos a razão AB/DE apresenta valores acima de 2,0; para os moretanos, pouco acima da unidade e para os $\beta\beta$ hopanos a razão tem valores em torno de 0,7 (Schmitter e col., 1978) (Quadro II).

Quadro II - Principais fragmentos dos compostos tricíclicos e pentacíclicos hopânicos.



A relação entre Tm-30 e Ts-28 que pode ser aplicada a estes óleos por terem a mesma origem, também apresentou valores relativamente baixos, 0,28 a 0,31.

Figura 21 - Cromatograma reconstruído de íons m/z 191 representativo dos óleos A a H (óleos B(H-B), G(H-G), H(H-H) e E(HS-E) com expansão da escala).

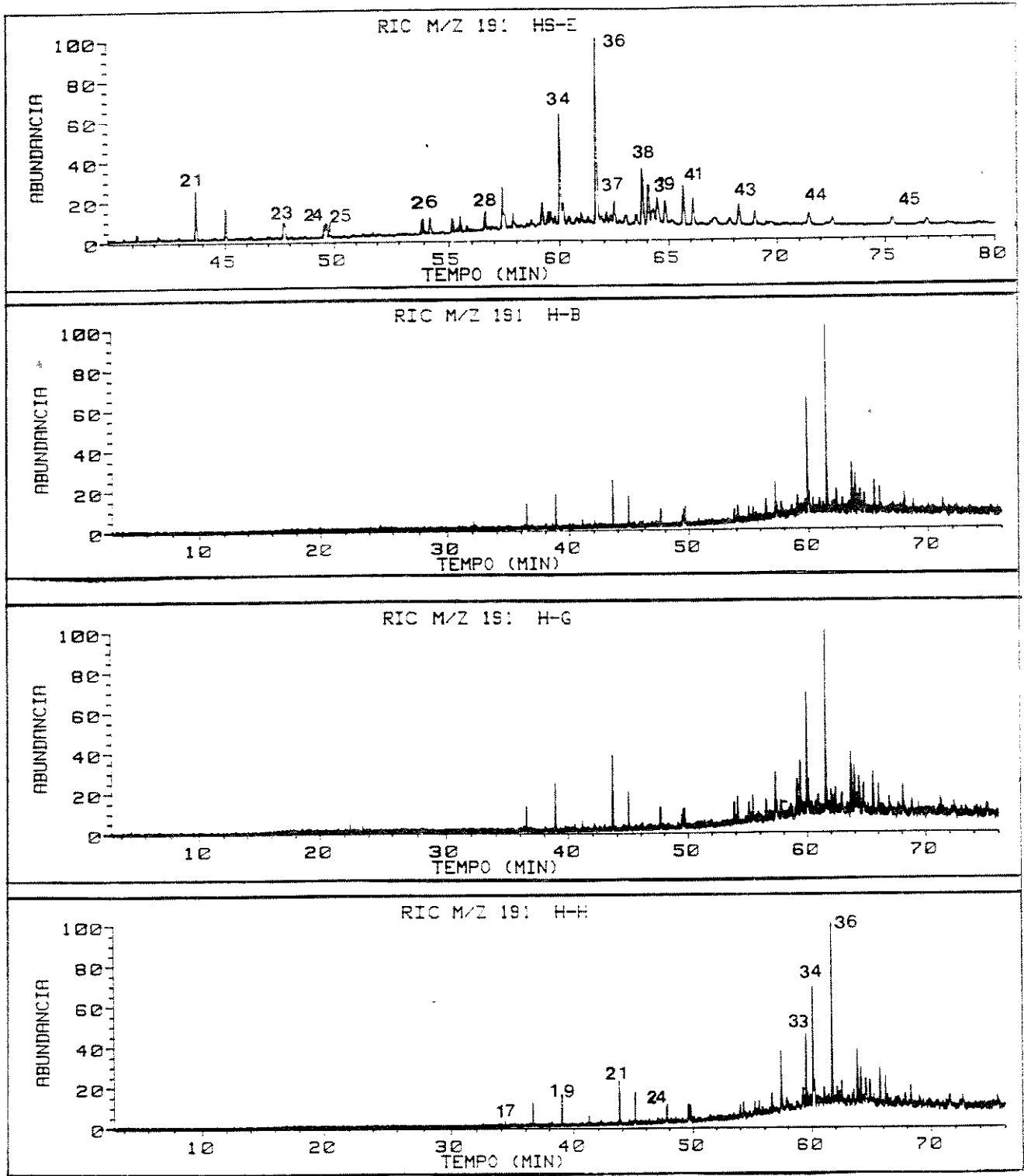


Tabela V - Identificação de terpanos.

Nº	Terpanos	P.M.	Índice de Retenção
17	Terpano tricíclico-C ₁₉	262	1.945
18	Terpano tricíclico-C ₂₀	276	2.028
19	Terpano tricíclico-C ₂₁	290	2.117
20	Terpano tricíclico-C ₂₂	304	2.215
21	Terpano tricíclico-C ₂₃	318	2.307
22	Terpano tricíclico-C ₂₄	332	2.356
23	Terpano tricíclico-C ₂₅	346	2.475
24	Terpano tetracíclico-C ₂₄	330	2.563
25	Terpano tricíclico C ₂₆ -(S* e R*)	360	2.569
26	Terpano tricíclico C ₂₈ -(S* e R*)	388	2.703
27	Terpano tricíclico C ₂₉ -(S* e R*)	402	2.752
28	18α(H)-22,29,30-trisnorneo-hopano (Ts)-C ₂₇	370	2.857
29	17α(H), 18α(H), 21β(H)-25,28,30-trisnor-hopano-C ₂₇	370	2.894
30	17α(H)-22,29,30-trisnor-hopano (Tm)-C ₂₇	370	2.903
31	17β(H)-22,29,30 - trisnor-hopano-C ₂₇	370	
32	17α(H)-C28 desmetilado no anel A/B-C ₂₈	384	2.950
33	17α(H)-C29 desmetilado no anel A/B-C ₂₉	398	3.038
34	17α(H), 21 β(H)-30-nor-hopano-C ₂₉	398	3.068
35	17α(H)- C30 - desmetilado no anel A/B-C ₃₀ (22R*eS*)	412	3.112
36	17α(H), 21 β(H)- hopano-C ₃₀	412	3.152
37	17β(H), 21 α(H)- moretano-C ₃₀	412	3.195
38	17α(H), 21 β(H)-homo-hopano -C ₃₁ (22R*+S*)	426	3.256/69
39	Gamacerano-C ₃₀	412	3.289
40	17α(H)-C ₃₁ -desmetilado no anel A/B (22R* e S*)-C ₃₁	426	3.203/36
41	17α(H), 21β(H)-30,31-bishomo-hopano (22R*+S*)-C ₃₂	440	3.359/99
42	17α(H),-C32 desmetilado no anel A/B (22R* e S*)-C ₃₂	440	-
43	17α(H), 21β(H)-30,31,32 - trishomo-hopano -C ₃₃ (22R*+S*)	454	-
44	17α(H), 21β(H)-30,31,32,33-tetrakishomo-hopano C ₃₄ (22R*+S*)	468	-

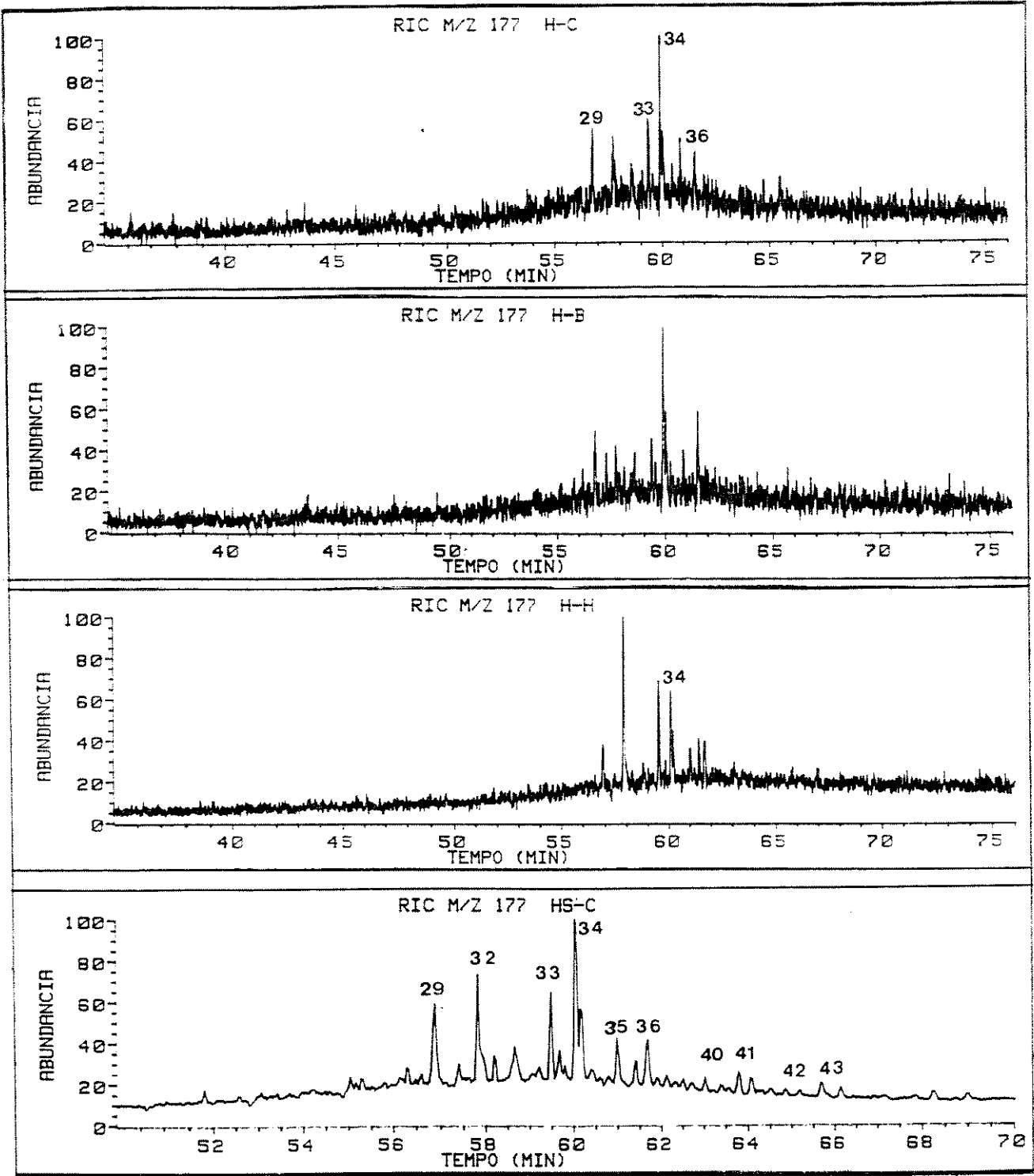
Entre os compostos identificados está o gamacerano 39, triterpano não hopânico, que como já foi citado é indicativo de condições salinas no processo de sedimentação. Encontra-se em baixa concentração relativa

confirmando a indicação feita anteriormente de moderada salinidade no ambiente deposicional, Lagoa Feia.

Como já foi citado a diferença na extensão de biodegradação dos óleos estudados pode ser notada pela observação do TIC. A análise dos compostos tricíclicos e pentacíclicos através do RIC m/z 191 indicou a presença de composto pentacíclico desmetilado no anel A/B (33). A série dos 25-nor-hopanos é geralmente característica de óleos biodegradados). (Volkman e col., 1983).

Analizamos os compostos desmetilados através do RIC m/z 177 (figura 22), tentando estabelecer uma tendência de degradação. Uma relação destes, com os não desmetilados que aparentemente mais evidencia o fato é obtida da soma dos desmetilados que apresentam maior abundância [29(C₂₇) + 32(C₂₈) + 33(C₂₉)] e o hopano C₂₉ 34 (relação A) o qual é nitidamente identificado neste RIC [M⁺ m/z 398, fragmento AB-m/z191, fragmento DE-m/z177] (Quadro III). Peters e Moldowan fizeram um estudo detalhado sobre a origem da série 25-nor-17 α (H)-hopanos. Verificaram que o composto 25, 29, 30-trisnor-hopano C₂₇,29, é encontrado tanto em óleos não degradados como em extratos de rochas. Sugeriram então, que este é formado durante o processo de formação do petróleo e que, embora tenha sua concentração ligeiramente alterada pela biodegradação, comporta-se como um padrão interno (referência). Propusemos então, três relações correlacionando os compostos 25-nor- hopanos C₂₇ , C₂₈ e C₂₇ (relações B C e D) (Tabela VI).

Figura 22 - Cromatograma reconstruído de íons m/z 177 representativos dos óleos A a H (óleos C(H-C), B(H-B) e H(H-H)) (RIC m/z 177).



Quadro III - Esquema de fragmentação do 30 nor-hopano e 25 nor-hopano.

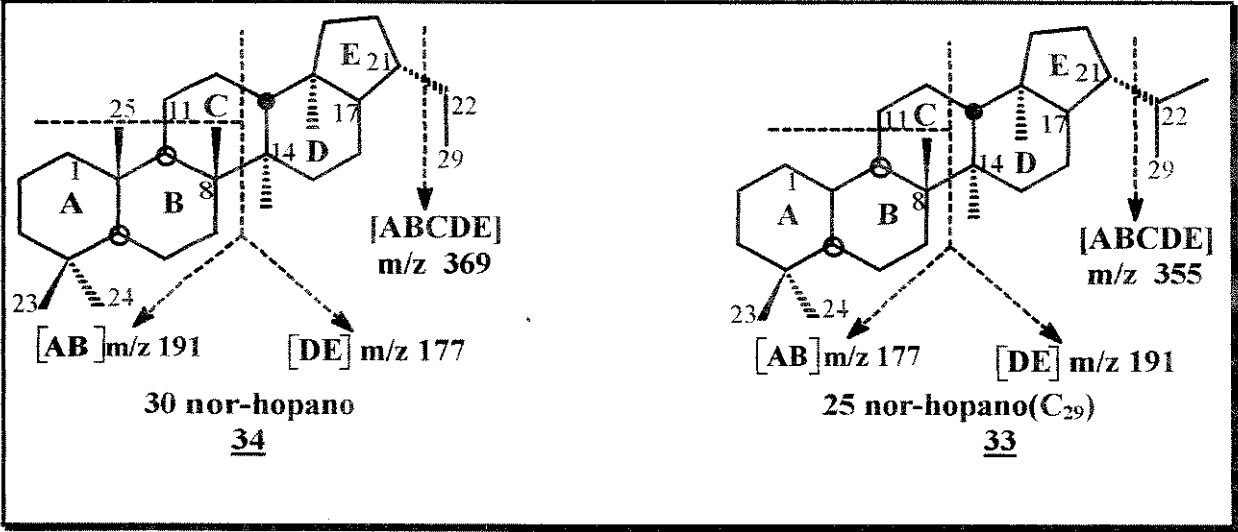


Tabela VI - Possíveis parâmetros de biodegradação.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Profundidade (m)	2612 2619	2635 2645	2608 2618	2646 2652	2430 2480	2732 2738	2417 2424	2161 2169
Idade	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	mioceno	mioceno
A [(30-nor-hop)]/ [25-nor-hopano (C ₂₇ +C ₂₈ +C ₂₉)]	0,93	1,36	0,85	1,09	1,24	0,92	0,47	0,27
B 25,29,30 trisinor-hopano/ 25nor-hopano (C ₂₇ +C ₂₆ +C ₂₉).	0,32	0,36	0,32	0,40	0,40	0,32	0,25	0,16
C C ₂₇ [m/z 177]/ C ₂₈ +C ₂₉ [m/z 177]	0,43	0,57	0,46	0,68	0,67	0,47	0,33	0,20
D C ₂₇ [m/z 177]/ C ₂₈ [m/z 177]	0,77	0,96	0,72	1,15	1,01	0,79	0,54	0,30

A representação gráfica destas relações é apresentada a seguir:

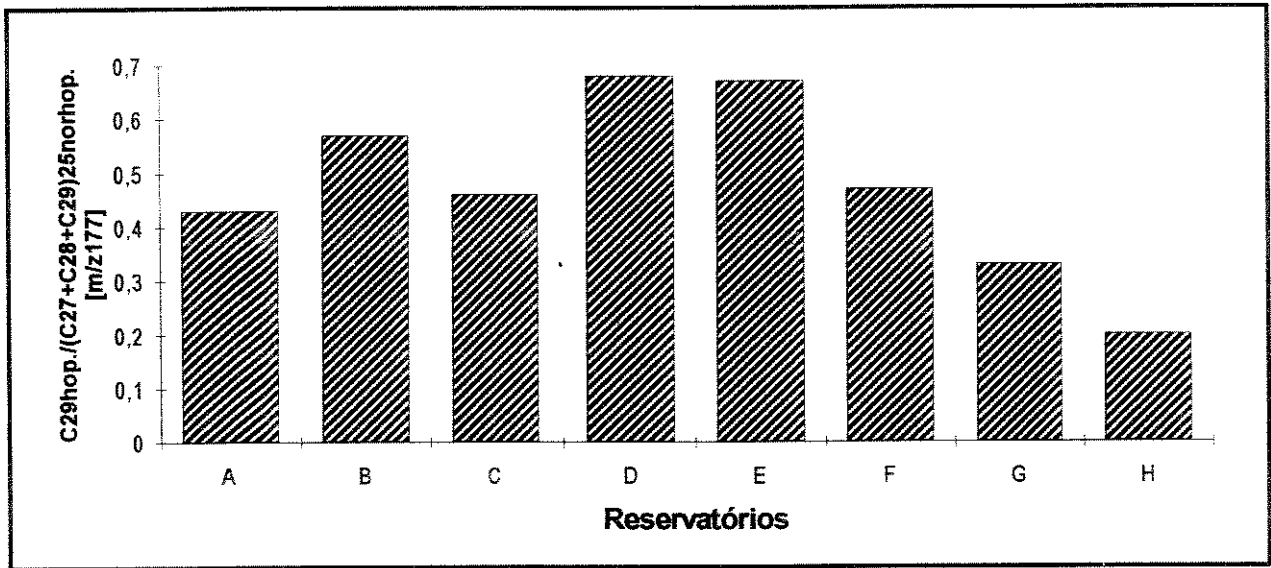


Gráfico 1 - Relação entre as abundâncias relativas do composto hopano C29 e dos 25-nor-hopanos.

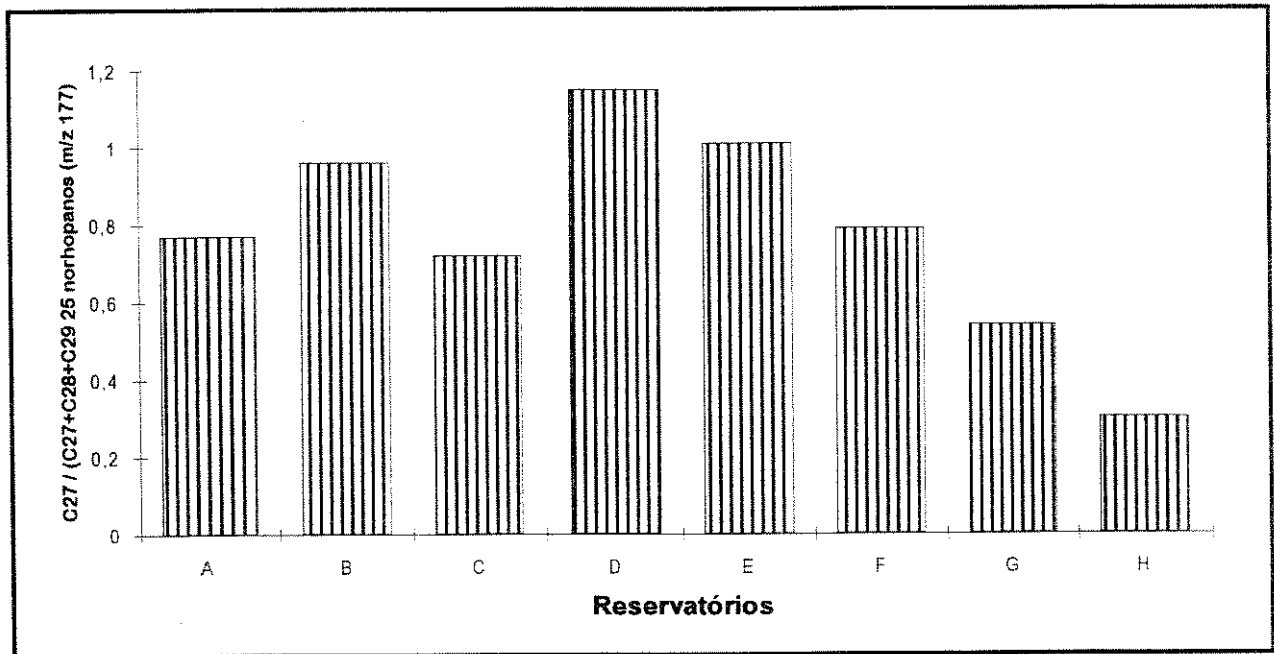


Gráfico 2 - Relação entre as abundâncias relativas de 25, 28, 30-trisnor-hopano e 25-nor-hopanos, C₂₇ a C₂₉

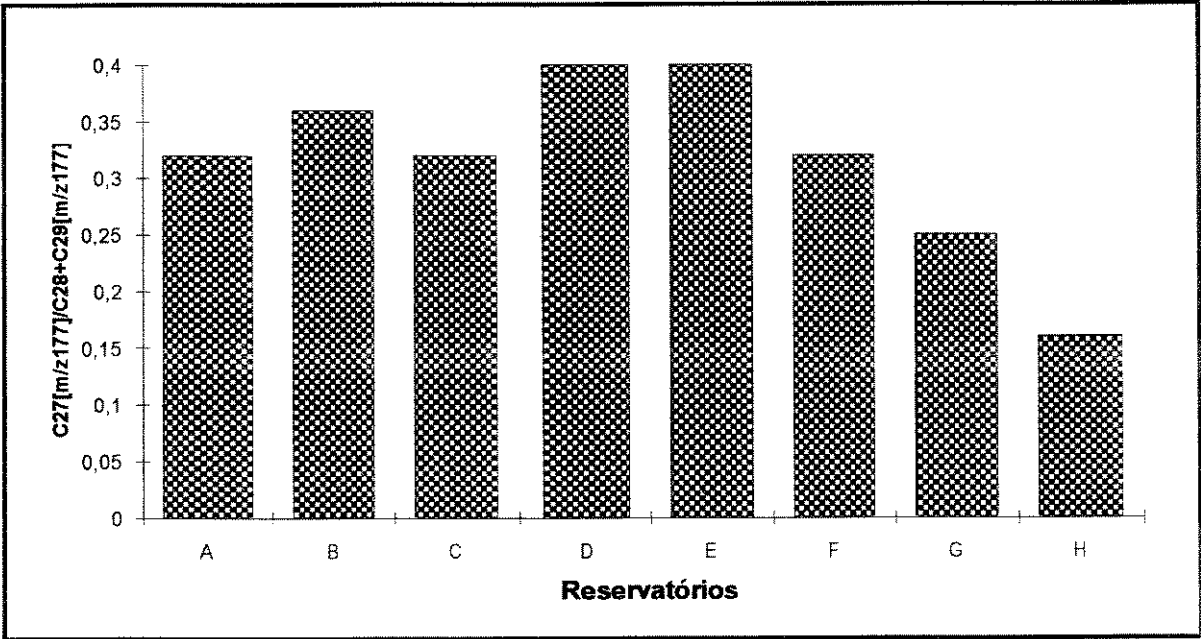


Gráfico 3 -Relação entre as abundâncias relativas de 25, 28, 30-trisnor-hopano e 25-nor-hopanos, C₂₈ e C₂₉.

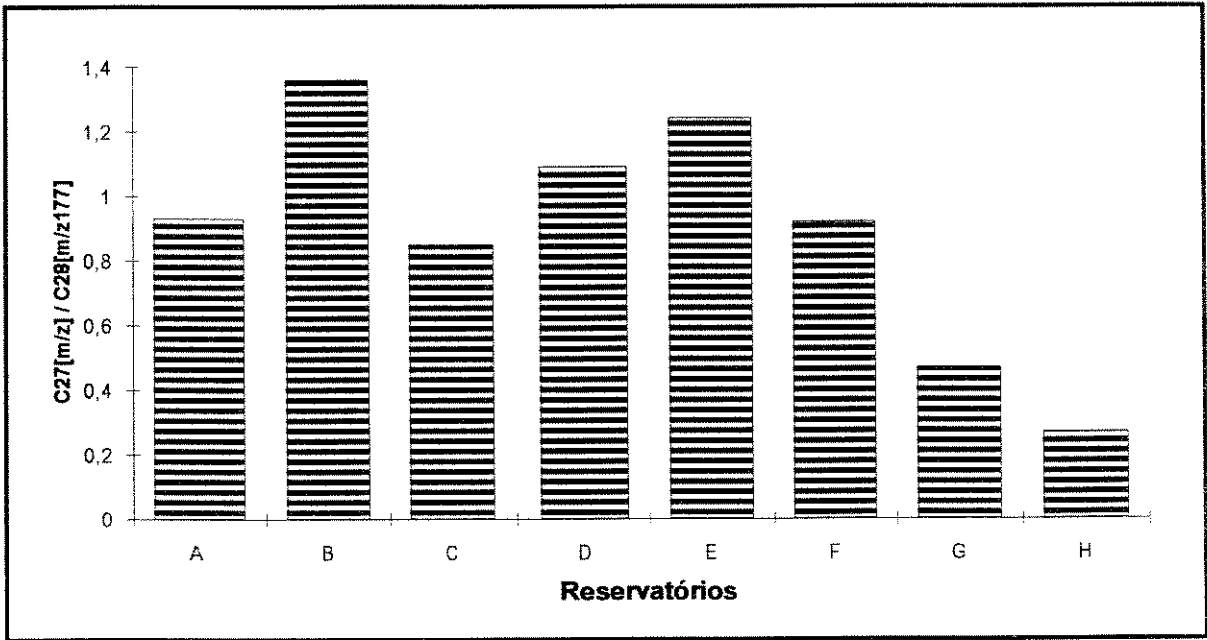


Gráfico 4 - Relação entre 25, 28, 30-tris-nor-hopano e 25, 30-bis-nor-hopano.

Observando o gráfico 1 (relação A) vemos que a biodegradação é maior no poço H. Os poços D e E são semelhantes e apresentam pouca biodegradação (a partir deste parâmetro).

Analisando os gráficos 2, 3 e 4 (relações B, C e D respectivamente) observamos que os óleos B, D e E apresentam menor evidência de biodegradação em relação aos compostos 25-nor-hopanos. Duas considerações devem ser feitas, primeiro, o tipo e a intensidade de biodegradação que atuou num dado reservatório e, segundo a hipótese formulada pela equipe multidisciplinar da Petrobrás (Soldan e col., 1991), onde o preenchimento de alguns reservatórios se deu em duas etapas, o segundo pulso de óleo gerado migrou para os reservatórios que não estavam totalmente preenchidos misturando-se assim o óleo já biodegradado com "óleo novo". A mistura foi mais efetiva quanto mais vazio se encontrava o reservatório. Assim, os óleos dos reservatórios A, B, C, D e E apresentam-se como óleos mistos. As relações propostas paralelamente com o perfil cromatográfico indicam que o óleo "E" possui maior contribuição de "óleo novo" no poço ou a biodegradação ocorrida não foi severa.

Comparando a distribuição dos compostos presentes na fração neutra do poço D, notamos menor abundância de compostos desmetilados, 25-nor-hopanos paralelamente com a baixa concentração relativa da série das n-parafinas sugerindo que a biodegradação sofrida pelo óleo do 1º pulso não foi tão drástica e que quando o óleo do 2º pulso atingiu o reservatório este já se encontrava bastante preenchido e recebeu pouco "óleo novo". Os poços C e F possivelmente passaram por um estágio semelhante de biodegradação, porém o poço C recebeu óleo do 2º pulso, que mascarou parcialmente as características do óleo biodegradado.

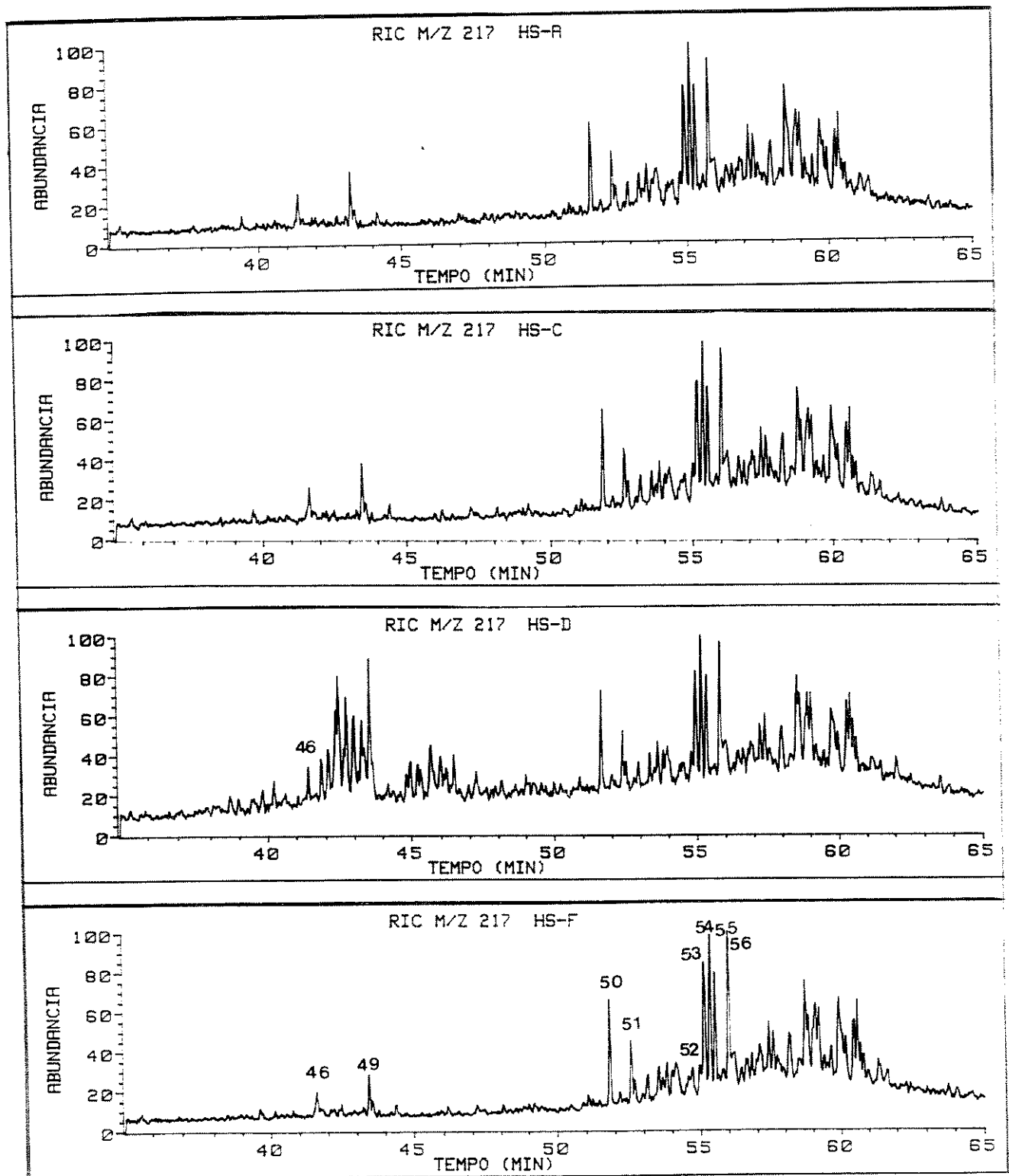
e) Esteranos, diasteranos e metil esteranos

Os constituintes normalmente identificados em petróleos através do RIC m/z 217, pertencem a classe dos esteranos regulares, esteranos rearranjados (diasteranos) e metil-esteranos. Análogo às classes dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos a distribuição dos compostos esterânicos nos óleos estudados (figura 23) pode ser usada como mais um parâmetro de correlação óleo/óleo.

Esteranos, diasteranos e 4-metil-esteranos se encontram em baixa abundância relativa, com predominância da classe dos esteranos. Não foram detectados dinosteranos (característicos de ambientes marinhos, Capítulo 2). Os compostos de baixo peso molecular (C_{21} e C_{22} , pregnanos e metil pregnanos) estão associados a aumento na salinidade do ambiente deposicional (ten Haven e col 1985, 1986) e estão presentes nos óleos estudados (figuras 23 e 24). De acordo com Mello e col., (1988) estas observações estão de acordo com atribuições do meio deposicional como sendo lacustre moderadamente salino.

Os esteranos apresentam pelo menos 6 íons característicos na identificação de seus respectivos espectros de massa, correspondentes aos fragmentos AB, ABC, ABCD, BCD, $(M^+ - 15)$ e o íon molecular (M^+) (Quadro IV). Os compostos identificados (figura 23) estão listados na tabela VII.

Figura 23 - Cromatograma reconstituído de íons m/z 217 representativos dos óleos A a H (óleos A (HS-A, C (HS-C) e D (HS-D)). (RIC m/z 217).



A relação entre os esteranos diastereoisoméricos foi usada para obtenção de mais dois parâmetros de avaliação da evolução térmica dos óleos (Tabela III).

As razões $20S^* / 20S^* + 20R^*$ e $\alpha\beta\beta / \alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$ ($20S^* + 20R^*$) são calculadas a partir das integrações do RIC m/z 217, para os diastereoisômero C_{29} (m/z 217, M^+ . 400) pois geralmente eles não coeluem com outros compostos, porém tivemos menores problemas de coeluição com os isômeros C_{27} os quais se encontram em maior abundância em nossas amostras, portanto para todas as amostras o cálculo das relações foi feito com os isômeros C_{27} (Tabela III). A relação entre $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ $20S^* C_{27}$ e $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ $20R^* C_{27}$ variou de 0,39 a 0,50.

Quadro IV - Principais fragmentos dos esteranos regulares.

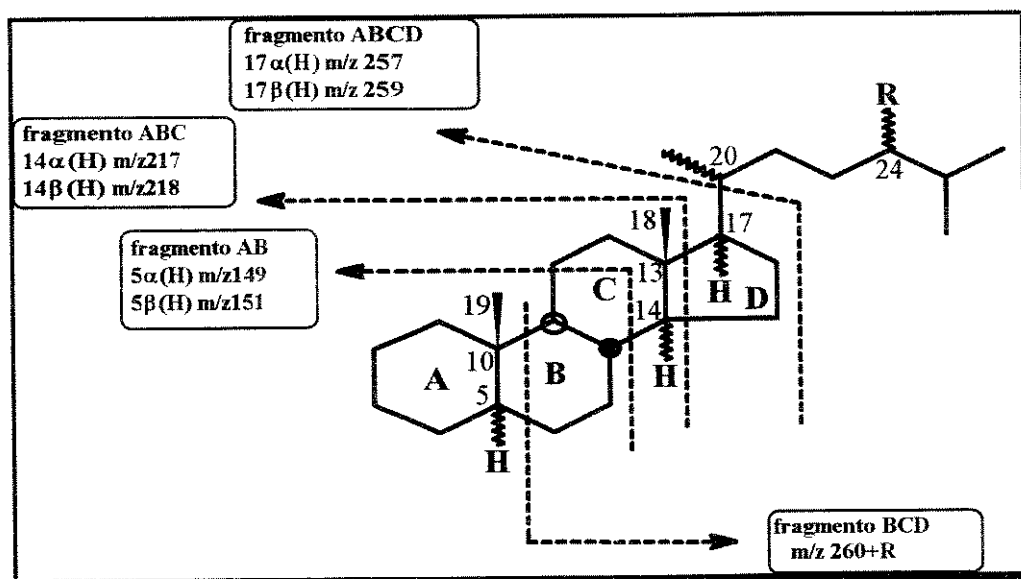


Tabela VII - Identificação dos esteranos.

Pico	Nome do Composto	P.M.	Índice de retenção
46	pregnano C ₂₁	288	2.215
47	metil pregnano C ₂₂	302	2.228
48	metil homopregnano C ₂₃	302	2.250
49	coeluição homopregnano C ₂₂	302	2.280
50	13β(H), 17α(H)-diacolestano (20 S) C ₂₇ (diasterano)	372	2.653
51	13β(H), 17α(H)-diacolestano (20 R) C ₂₇ (diasterano)	372	2.670
52	13α(H), 17β(H)-24-metil diacolestano (20 S) C ₂₈	386	2.807
53	5α(H), 14α(H), 17α(H)-colestano (20 S) C ₂₇	372	2.813
54	5α(H), 14β(H), 17β(H)-colestano (20 R)	372	2.825
55	5α(H), 14β(H), 17β(H) colestano (20 S*) C ₂₇	372	2.832
56	5α(H), 14α(H), 17α(H) colestano (20 R*) C ₂₇	372	2.857
57	pregnano triaromático C ₁₉	246	2.462
58	pregnano triaromático C ₂₀	260	2.586

O valor da aplicabilidade desta razão que aumenta com a evolução térmica é de até 0,55. Para a razão 5α(H) 14β(H) 17β(H) (20R*+20S*) / 5α(H) 14α(H) 17α(H) (20R*+20S*) + 5α(H) 14β(H) 17β(H) (20R*+20S*) encontramos valores entre 0,42 e 0,48 (0,67 a 0,71 no equilíbrio; Seifert e Moldowan 1986).

Segue aqui a tendência já encontrada na avaliação térmica dos óleos feita com os hopanos, que estes óleos não sofreram grandes estresse térmicos e de acordo com o gráfico V foram gerados antes do pico de geração do óleo.

A complexidade do RIC m/z 231 permitiu que apenas quatro compostos fossem identificados: dois da classe dos metil pregnanos, 47(C₂₁) e 48(C₂₂) e dois da classe dos pregnanos aromáticos, 57(C₁₉) e 58(C₂₀) (Tabela VII, figura 24).

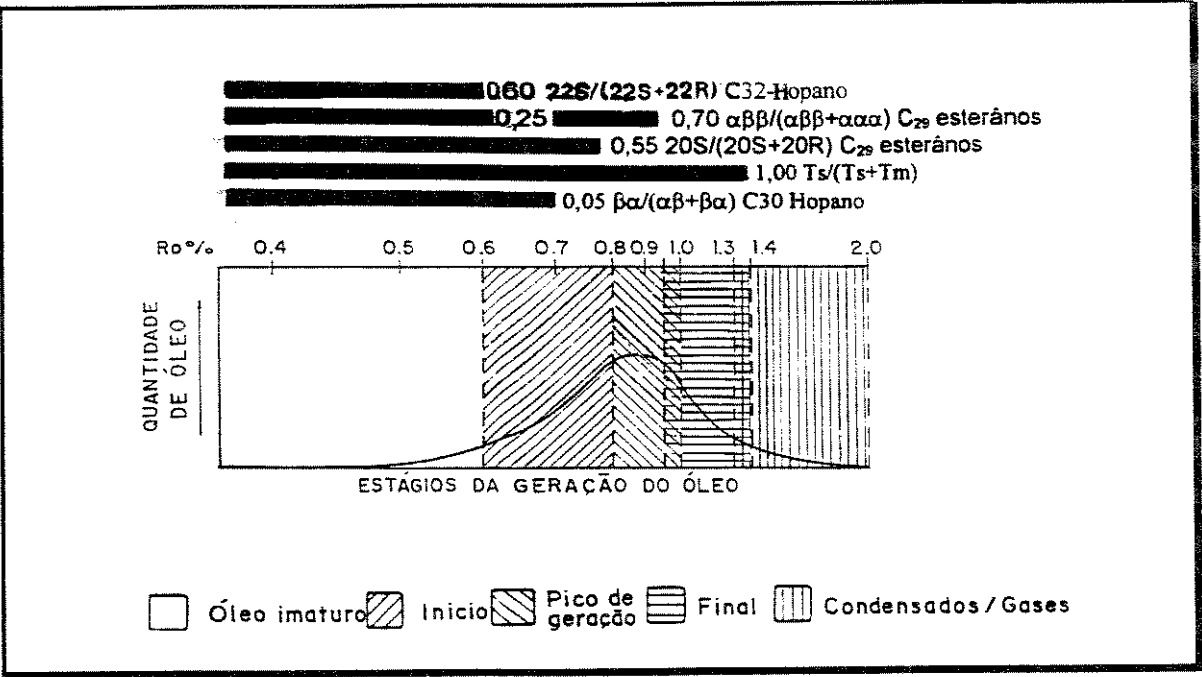
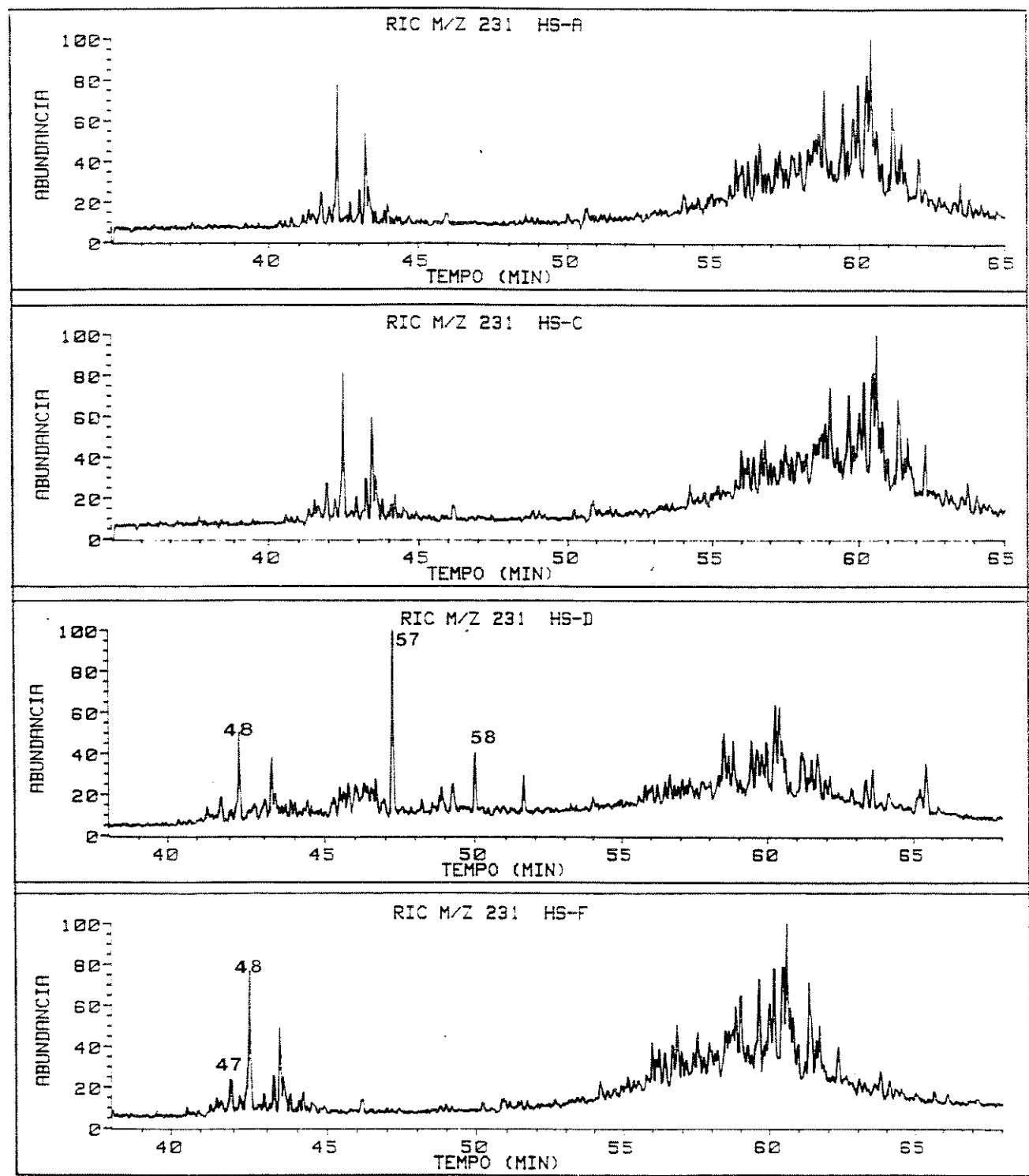


Gráfico V - Parâmetros utilizados na avaliação de amostras geológicas e as regiões de aplicabilidade referente à geração de óleo.

Figura 24 - Cromatograma reconstruído de íons representativos dos óleos A-H (RIC m/z 231).



. Sumário do estudo da fração neutra

A reanálise das frações parafínicas dos diversos óleos do Campo de Albacora*, permitiu que através dos marcadores biológicos se pudessemos evidenciar que:

1 - Os oito óleos tiveram origem da transformação geológica de sedimentos ricos em matéria orgânica de uma mesma rocha geradora (Lagoa Feia).

2 - O ambiente deposicional da matéria orgânica era lacustre moderadamente salino.

3 - Encontramos diferentes nuances de biodegradação nos reservatórios evidenciando misturas de óleos (hipótese de preenchimento em mais de um pulso - Petrobrás).

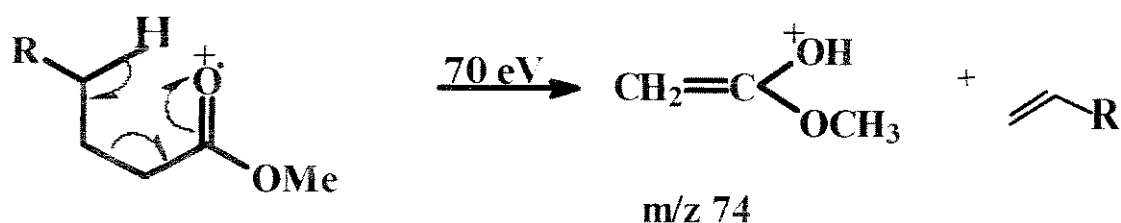
4 - As pequenas diferenças na evolução térmica dos óleos pode ser o resultado da provável mistura de óleos onde o óleo gerado no segundo pulso é mais evoluído termicamente.

* (Algumas frações já tinham sido estudadas pelo grupo de Geoquímica Orgânica da Petrobrás-CENPES - SEGEQ),

4.2 - Estudo dos ácidos monocarboxílicos

A fração dos ácidos carboxílicos foi obtida segundo o fluxograma I, parte B.

Visualizar algum perfil de distribuição de compostos ácidos esterificados através do cromatograma de íons totais (TIC) é praticamente impossível pois, os ésteres (fração **Ex**), embora presentes em grande número e variedade de estruturas, estão em pequena quantidade (Tabela VIII). somente a classe dos ésteres lineares foi facilmente identificada através do RIC m/z 74 (fragmento originado pelo rearranjo do tipo McLafferty) reproduzindo um perfil característico para cada óleo, comparável com seus respectivos hidrocarbonetos derivados (**EHx** e **EDx**). Os ésteres cíclicos foram identificados na forma de hidrocarbonetos, com o auxílio da fração deuterada para a localização do grupo funcional ($-\text{COOH}$).



Rearranjo de McLafferty (McLafferty, 1959)

Nota 3 - Embora analisadas por GC/MS como ésteres ou como hidrocarbonetos, as classes de compostos discutidas a seguir correspondem às classes de ácidos presentes nos óleos estudados, sendo portanto, na medida do possível, citadas como tais.

a) Ácidos lineares

Analisando o RIC m/z 74 correspondente a fração éster dos óleos estudados (figura 25) notamos que a distribuição destes ácidos é bastante distinta embora os ácidos com 16 e 18 átomos de carbono sejam predominantes em todas as amostras e de modo geral ocorre a predominância de pares sobre ímpares.

Para o óleo H, a escassez dos ácidos lineares (exceto C_{16} e C_{18}) paralelamente à grande abundância do ácido tricíclico C_{24} mais uma vez reforça a sua condição de biodegradado. No óleos D e G, notamos que com a diminuição da quantidade relativa da série dos ácidos lineares, começa a sobressair as séries dos ácidos ramificados e monocíclicos.

Observamos certa semelhança entre os óleos B e E, os quais exibem grande preferência pelos ácidos lineares de cadeia curta. Este perfil pode refletir a matéria orgânica de origem, o que no caso estaria sugerindo, segundo Jaffé e Gallardo (1993) origem marinha, mas, também, diferenciação de óleos que sofreram processo geocromatográfico, no qual os óleos são partilhados no caminho da rocha geradora até alcançar os reservatórios, através das rochas permoporosas. Os óleos menos migrados apresentam maior quantidade relativa que ácidos lineares de cadeia curta pois estes são mais polares e ficam mais retidos. Os máximos da curva unimodal são os ácidos nC_{16} e nC_{18} , porém não podemos esquecer que estes ácidos lineares tem sua origem no petróleo nos processos geológicos diagenese e catagenese, mas também são produtos de alteração microbiológica. O uso destes como parâmetro de biodegradação é dificultado por serem paralelamente metabólitos de bactérias nos reservatórios em biodegradação podendo indicar assim uma sobre biodegradação.

Figura 25a - Cromatograma reconstruído de íons m/z 74 obtidos da fração ácida dos óleos A a H (EF-A, EF-B, EF-C e EF-D) como ésteres metílicos.

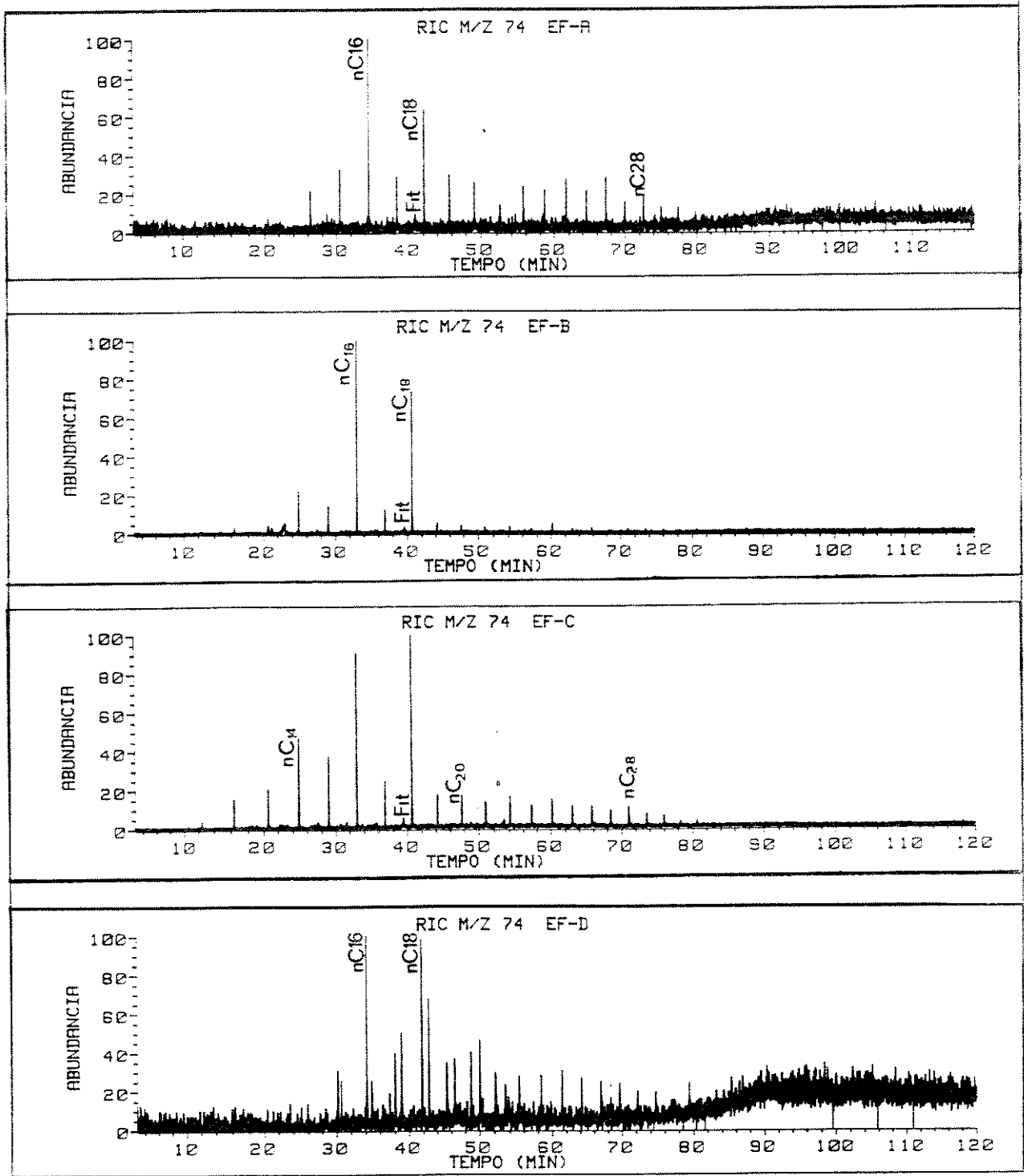
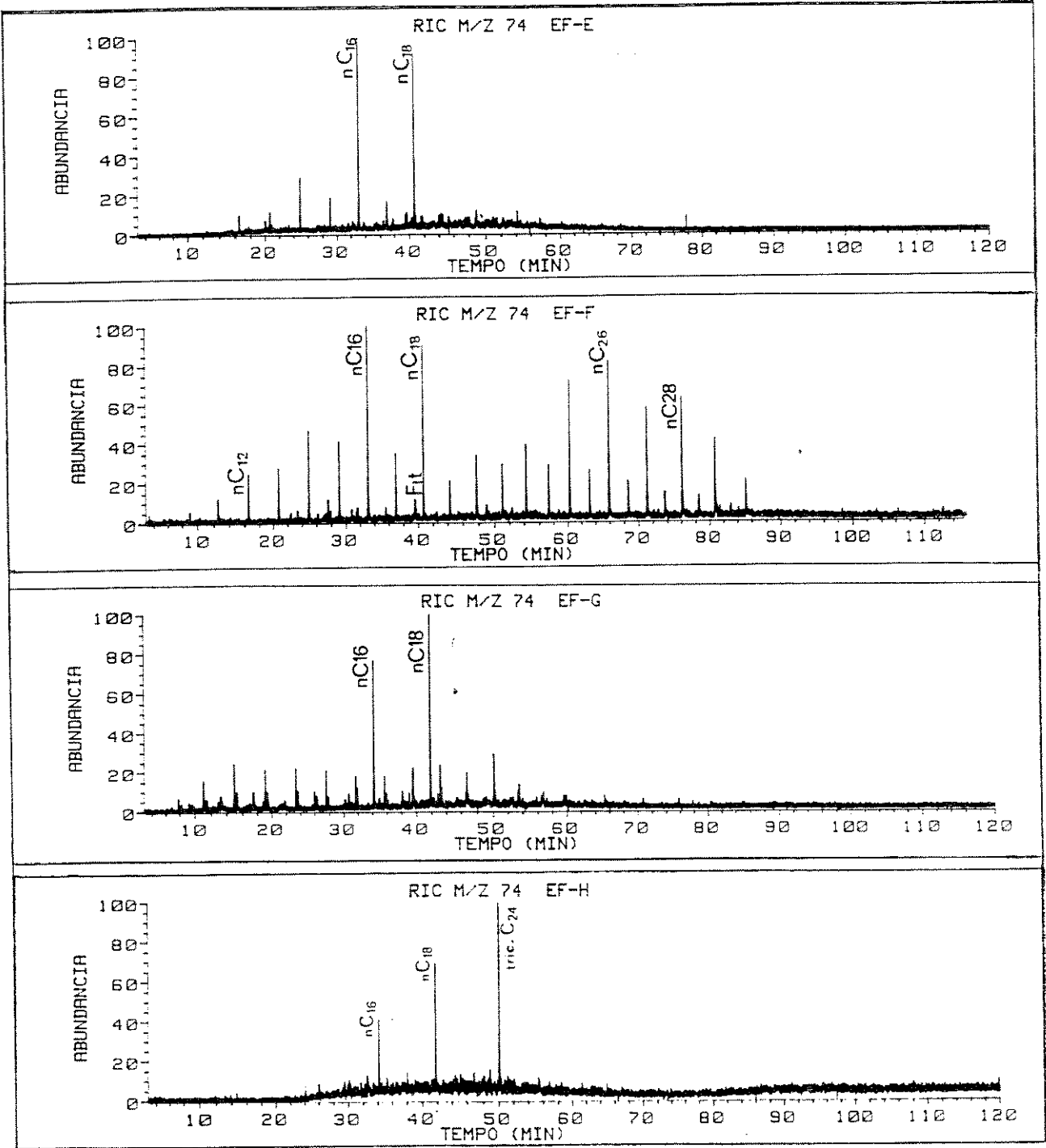


Figura 25b - Cromatograma reconstruído de íons m/z 74 obtidos da fração ácida dos óleos A a H (EF-E, EF-F, EF-G e EF-H) como ésteres metílicos.



O perfil dos ácidos lineares do óleo F mostra uma distribuição bimodal com grande preferência de ácidos de cadeia longa com números pares de

carbonos sobre os ímpares que parece estar intacta quanto a biodegradação. Segundo a análise da fração neutra destes óleos, vimos que eles não são muitos evoluídos termicamente fato que neste perfil parece bastante evidente.

Nos óleos A e C vimos uma situação intermediária entre o óleo F e o óleo B. Onde os ácidos lineares de cadeia longa estão presentes, porém em menor abundância e sem a acentuada predominância de ácidos com número par de carbonos característico do óleo F (figura 25).

A presença dos ácidos lineares de cadeia longa no óleo F pode sugerir migração com processo geocromatográfico. As razões nC_{28}/nC_{17} e nC_{28}/nC_{18} obtidas do RIC m/z 74 da fração éster dos óleos estudados evidenciam as diferenças nas abundâncias relativas dos ésteres lineares nos óleos analisados o que pôde ser observado na representação gráfica (gráfico 6) a qual será discutida mais adiante dentro do item 4.3 em conjunto com outros parâmetros e a situação geográfica/geológica do reservatório.

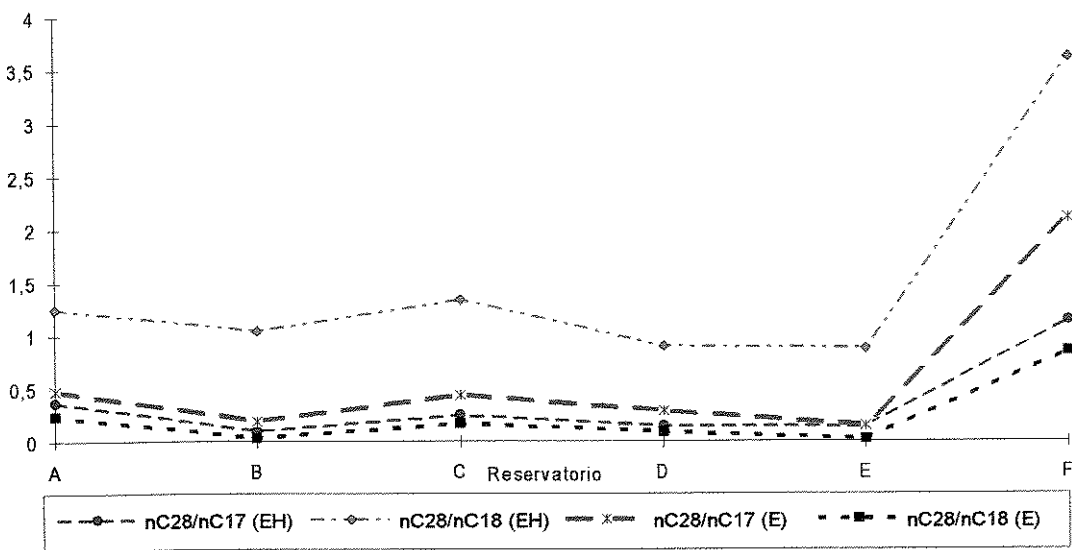
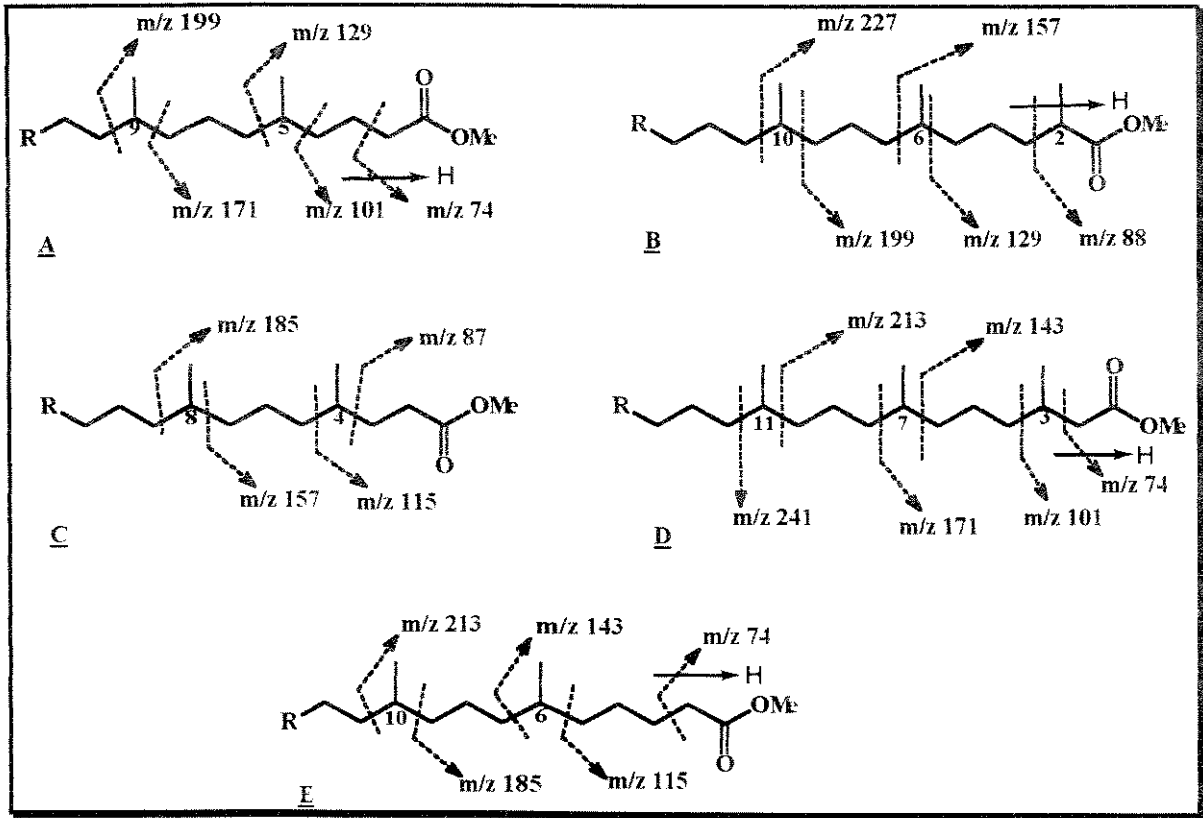


Gráfico 6 - Tendências de migração - Comparação entre as abundâncias relativas dos ácidos lineares de cadeia longa como ésteres metílicos para os óleos estudados.

b) Ácidos acíclicos ramificados

De forma geral na fração éster, poucos compostos lineares com cadeia ramificada puderam ser identificados claramente através do RIC m/z 74, exceto no óleo G, o qual apresenta os ácidos lineares em menor proporção possibilitando a visualização de uma série de estéres com cadeia carbônica ramificada (figura 24). Os ésteres detectados apresentaram como pico base o íon m/z 74 (Rearranjo de McLafferty) e, abundância relativa variando de 50 a 90% para o íon m/z 101. A fragmentação proposta para as várias séries de ácidos com cadeia ramificada do tipo isoprenóide se encontram no Quadro V.

Quadro V - Fragmentação dos ácidos isoprenóicos.



Geralmente estas séries apresentam como pico base o íon correspondente ao fragmento formado pelo rearranjo de McLafferty e como segundo íon mais abundante, m/z 87 ($\text{CH}_3 \text{OCO} (\text{CH}_2)_2^+$). Segundo Ryhage e Stenhagen (1960) o espectro de massas de vários ésteres lineares de cadeia longa ramificados com um ou mais grupos metilas, tem mostrado que a quebra de ligação C-C nestes compostos ocorre preferencialmente no carbono terciário, resultando num fragmento mais abundante que o correspondente ao íon m/z 87. Assim as duas séries que possuem como fragmentos característicos m/z 74 e m/z 101 são a série A(m/z 74, 100%) e a série D(m/z 101%, 100%). Douglas e col., (1971) estudaram ésteres metílicos de ácidos alicíclicos com cadeia isoprenóide em relação ao padrão de fragmentação no espectrometro de massas e em relação a dados de retenção em cromatografia gasosa, e verificaram que estes variam com o menor ou maior número de ramificações (grupos metila) na cadeia carbônica. Verificaram que a série de hidrocarbonetos alicíclicos isoprenóides embora correlacionada, não é homóloga nem em relação ao ponto de ebulição e nem em relação ao índice de retenção na cromatografia gasosa. Ocorre uma diminuição nos valores esperados de retenção com o aumento do número de ramificações alquílicas (grupos metilas) na cadeia principal. De forma análoga esta diminuição no índices de retenção relacionada ao aumento de ramificações foi também observada para a série de ácidos alquílicos isoprenóides. Embora não detectamos os ésteres metílicos dos ácidos pristanóico (60) e fitanóico (59) neste óleo, os mesmos foram identificados no óleo F onde se observou que o éster metílico do ácido fitanóico ($i\text{-C}_{20}$, 59)(menos polar) elui primeiro que o éster linear $n\text{C}_{18}$ (estearato de metila) Figura 26 (Colunas Ultra 2 e DB-5 - parte experimental). Não notamos esta variação na polaridade para os membros da série linear ramificada detectada, pois os respectivos ésteres eluem primeiro (tempo de retenção menor) mas relativamente próximos aos ésteres lineares com mesmo número de átomos de

carbono (figura 27). Os espectros de massas dos membros da série apresentam grande quantidade de fragmentos porém em baixa abundância relativa, mais característico para cadeia linear, observamos o íon molecular (M^+), a perda do radical metoxila ($M-31$) e do radical isopropila ($M-43$).

Nas frações reduzidas a hidrocarbonetos do óleo G foi possível através do RIC m/z 85 identificar o fitano-2, ao lado dos vários outros compostos derivatizados. O RIC correspondente ao pico base, íon m/z 57 e os espectros de massas dos compostos reduzidos não foram esclarecedores na atribuição da série detectada como éster, portanto, diante das informações fornecidas pela fração éster podemos sugerir que estamos diante de uma série de compostos ácidos com cadeia pseudo-isoprenóide do tipo 5,9 dimetil alcanóico ou do tipo 5 metil alcanóico, embora não podemos descartar a possibilidade de coeluição mascarando o perfil da distribuição dos compostos e seus respectivos espectros de massa (inversão do pico base por exemplo) Compostos neutros com os mesmos tipos de cadeia carbônica e ácidos isômeros já foram identificados em óleos e sedimentos (Zirolli e Murphy, 1993). A atribuição correta da estrutura desta série está na dependência de padrões apropriados.

Os ácidos pristanóico ($i-C_{19}$), 60 e fitanóico ($i-C_{20}$), 59 podem ser identificados como ésteres através do RIC m/z 74 e através dos respectivos RICs, m/z 88 (ácido pristanóico, 60) e m/z 101 (ácido fitanóico, 59) (figura 27). Nas amostras estudadas eles apresentaram baixa abundância relativa e em alguns casos ausência total, para a maioria dos óleos quando presentes foram identificados na fração hidrocarbonetos reduzidos. Notamos que a ausência pode ser função do estágio de biodegradação em que o óleo se encontra pois, nos óleos C e G não detectamos pristano e no óleo H, ambos.

Figura 26 - Perfil cromatográfico da fração éster (RICs m/z 74, m/z 101 e m/z 88) e fração derivatizada a hidrocarbonetos (RIC m/z 57) do óleo G (E-G e EH-G) e Espectro de massa do éster linear ramificado C₁₈.

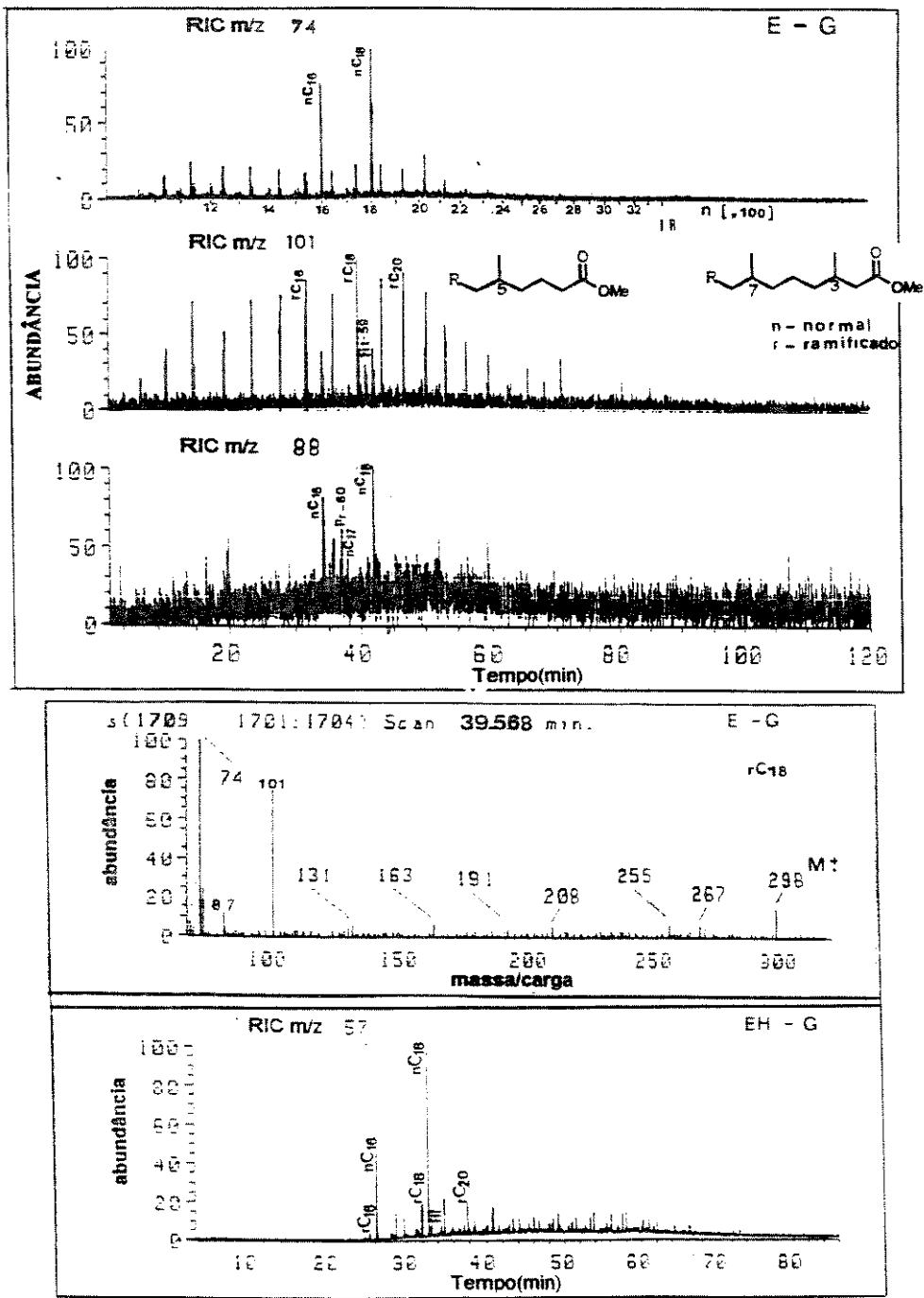
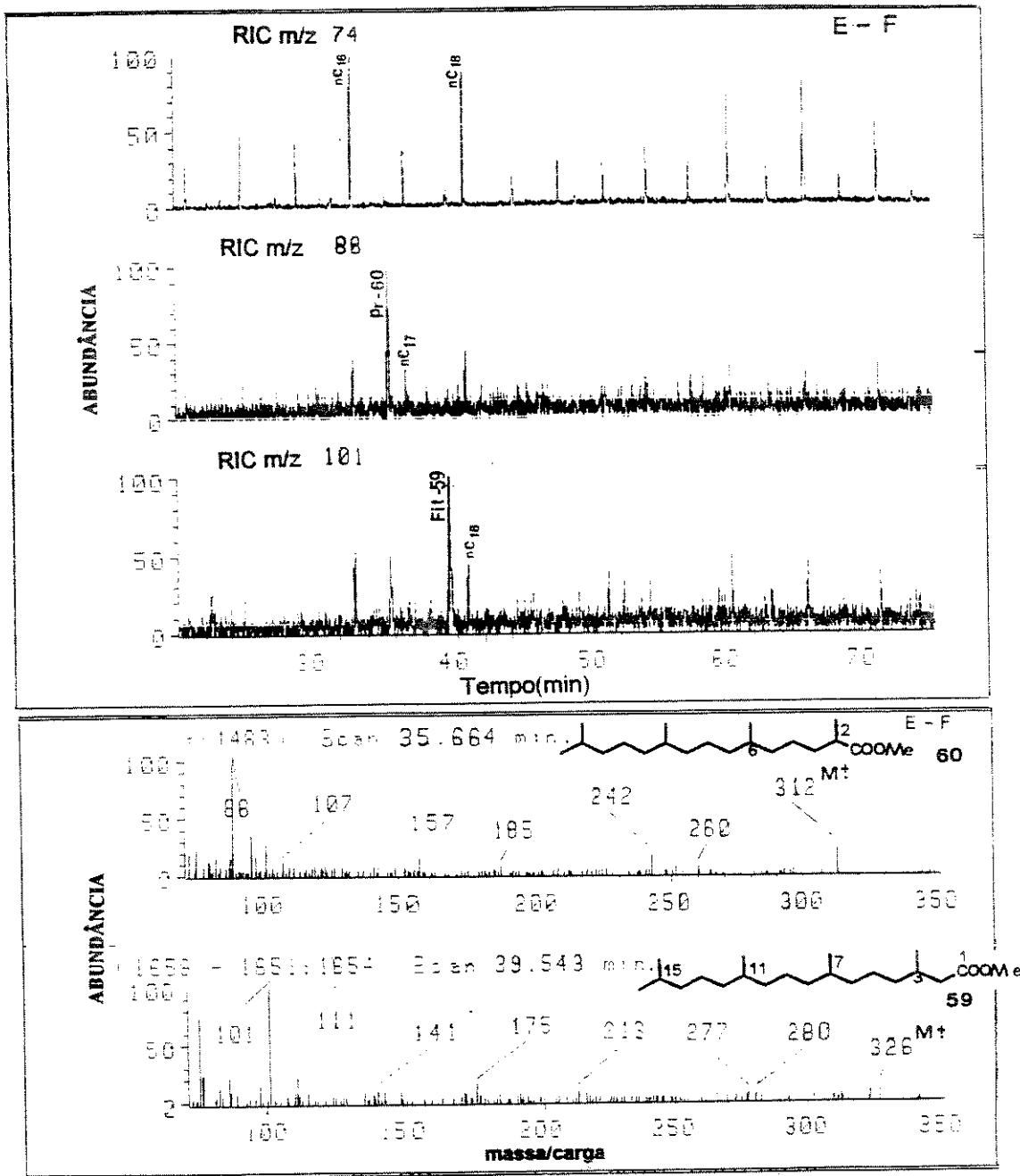


Figura 27- Perfil cromatográfico da fração ácida metilada, RICs m/z 74, m/z 88 e m/z 101, do óleo F (E-G e EH-G) e Espectro de massa dos ésteres dos ácidos pristanóico - 60 (C₁₉) e fitanóico - 59 (C₂₀).



Ácidos Ramificados Esterificados (ésteres metílicos)

EF-G

Composto	Pêso Molecular (P.M.)	Índice de Retenção
C ₁₁	156	1090
C ₁₂	170	1169
C ₁₃	184	1269
C ₁₄	198	1370
C ₁₅	212	1469
C ₁₆	226	1571
C ₁₇	240	1671
C ₁₈	254	1771
C ₁₉	268	1871
C ₂₀	282	1971
C ₂₁	296	2071
C ₂₂	310	2171
C ₂₃	324	2272
-	-	-
Pristano-C ₁₉	268	1737
Fitano-C ₂₀	282	1855

Como já foi citado no capítulo 2 a diferença de polaridade entre os ácidos lineares e isoprenóides é utilizada na avaliação de processo geocromatográfico, os óleos estudados apresentam particularidades regionais dentro do Campo de Albacora; propuzemos então algumas relações que pudessem servir como parâmetros indicativos de migração para estudo destes óleos. Na tentativa de reproduzir as características próprias de cada óleo, desviando dos efeitos da biodegradação (aumento na abundância de nC_{16} e nC_{18}) calculamos as razões entre o éster metílico do ácido fitanóico (iC_{20}) e o heptadecenóico (nC_{17}) e octadecanóico ($n-C_{18}$) (Tabela VIII). A representação gráfica destas relações é vista no gráfico 7 e a discussão do perfil obtido se encontra no item 4.3 em conjunto com outros dados.

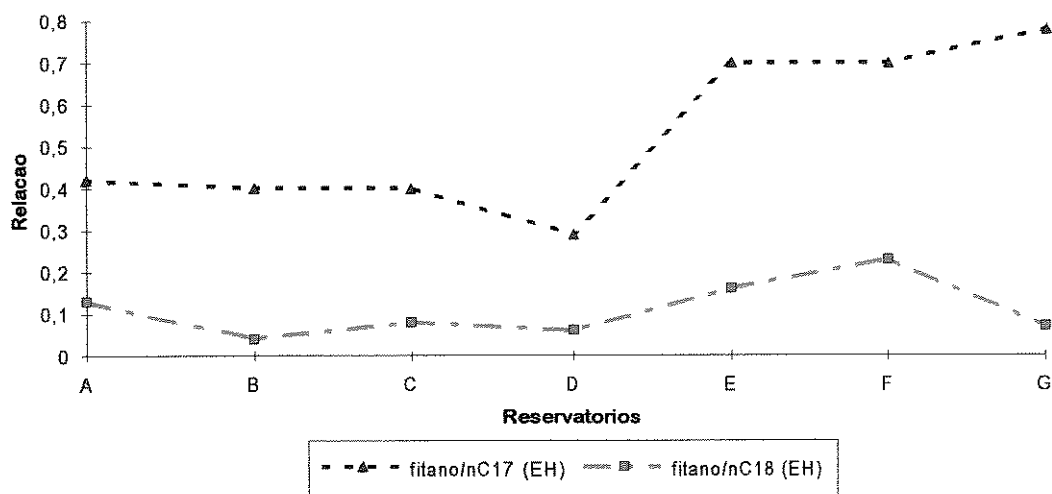


Gráfico 7 - Tendências de migração - Comparação entre as abundâncias relativas do ácido fitanóico metilado em relação aos ésteres lineares para os óleos estudados.

Tabela VIII - Parâmetros obtidos através das relações entre biomarcadores ácidos.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Profundidade (m)	2612 2619	2635 2645	2608 2618	2646 2652	2430 2440	2732 2738	2417 2424	2161 2169
Idade	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	mioceno	mioceno
% hidroc.	50,1	50,3	55,5	63,3	59,0	45,4	42,9	63,3
%ácido (éster)	1,38	0,73	1,25	1,60	1,12	1,41	1,76	2,33
fitano/nC ₁₇ (EH)	0,42	0,40	0,40	0,29	0,70	0,70	0,78	ND
fitano/nC ₁₈ (EH)	0,13	0,04	0,08	0,06	0,16	0,23	0,07	ND
nC ₂₈ /nC ₁₇ (EH)	0,37	0,10	0,25	0,15	0,14	1,14	ND	ND
nC ₂₈ /nC ₁₈ (EH)	1,25	1,04	1,34	0,90	0,88	3,63	ND	ND
nC ₂₈ /nC ₁₇ (E)	0,48	0,19	0,44	0,29	0,15	2,11	ND	ND
nC ₂₈ /nC ₁₈ (E)	0,24	0,03	0,17	0,09	0,02	0,85	ND	ND
(EH) Tric. C ₂₄ /C ₂₁ +C ₂₆	0,36	0,36	0,40	0,51	0,85	0,55	1,21	1,52
(EH) Tric. C ₂₄ /C ₂₁ +C ₂₄ +C ₂₆	0,26	0,26	0,29	0,33	0,46	0,35	0,55	0,62
(EH) TricC ₂₄ / Σhopano	0,29	0,29	0,22	0,13	0,08	0,11	0,75	0,95
(EH) ΣTric./ Σhopano	1,10	1,10	0,76	0,36	0,15	0,32	1,38	1,70
(EH) S*/S*+R* αβ	0,47	0,51	0,41	0,51	0,29	0,21	0,40	0,46
(EH) ββ/αβ+βα+ββ	0,54	0,54	0,52	0,59	0,61	0,65	0,82	0,72

- ⇒ Fitano / nC₁₇ (EH), Fitano / nC₁₈(EH) , nC₂₈/nC₁₈(EH), e nC₂₈/nC₁₇(EH): relações entre os respectivos ácidos derivatizados a hidrocarbonetos obtidos do RIC m/z 85;
- ⇒ nC₂₈/nC₁₈(E), e nC₂₈/nC₁₇(E): relações entre os respectivos ésteres obtidos do RIC m/z 74
- ⇒ TricC₂₄ / C₂₁+C₂₆ e TricC₂₄ / C₂₁+C₂₄+C₂₆: relações propostas entre os ácidos tricíclicos derivatizados a hidrocarbonetos [m/z 191];
- ⇒ TricC₂₄ / Σhopano e Σtric / Σhopanos: relações propostas entre ácidos tricíclicos e ácidos hopanóicos [mz/191];
- ⇒ S* / S*+R* αβ e ββ / αβ+βα+ββ: relações entre ácidos hopanóicos C₃₂ m/z 219

. Ácidos cíclicos

Em função da falta de padrões onde se possa ter acesso a sistemática de fragmentação dos ésteres cíclicos e a complexidade da fração frente ao estudo no GC/MS os compostos cíclicos foram analisados na sua

forma reduzida a hidrocarbonetos deuterados, com o átomo de deutério posicionado onde anteriormente se encontrava o grupo carboxílico.

c) Ácidos monocíclicos

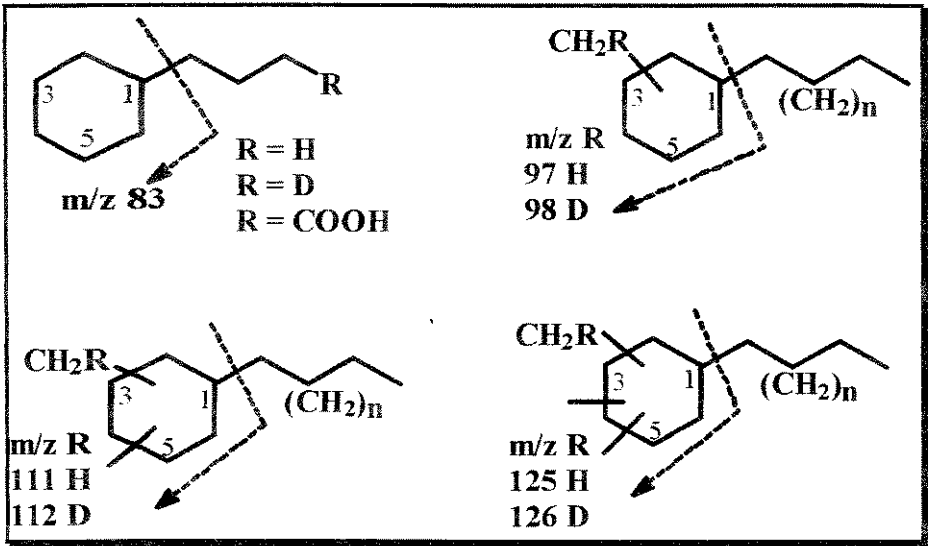
Como já foi citado os hidrocarbonetos monocíclicos do tipo n-alquil cicloexano presentes na fração neutra são geralmente abundantes em óleos e sedimentos e segundo Rubinstein e Strausz (1979), Fowler e Douglas (1984), Reed e col., (1986), Holfmann (1987) e outros geoquímicos orgânicos em muitos casos mostram uma distribuição semelhante à dos n-alcanos sugerindo uma relação diagenética com estes ou seus precursores mais comuns, os ácidos lineares.

As séries de hidrocarbonetos do tipo n-alquil e metil-n-alquil-cicloexano são os mais citados na literatura.

O isômero alquil cicloexano trissubstituído, 1-(3',7' dimetil-nonanil)-2,2,6 trimetil-cicloexano detectado na fração neutra de óleos e sedimentos foi citado como biomarcador para depósitos lacustrinos (Hall e Douglas, 1983).

Os ácidos monocíclicos foram identificados na fração derivatizada a hidrocarbonetos deuterados (EDx) após a investigação dos fragmentos característicos de cada classe, com e sem a incorporação do átomo de deutério respectivamente, m/z 83, 97/98, 111/112 e 125/126 e íons moleculares correspondentes a fórmula geral C_nH_{2n} mais 1 u.m.a. Como já foi visto, nos óleos onde predominam os ácidos lineares, alguns compostos são detectados mas não vemos a série, com a dilapidação da classe dominante, os ácidos monocíclicos emergem, porém desaparecem a seguir nos óleos mais biodegradados. A fragmentação proposta para os hidrocarbonetos obtidos da redução dos ácidos correspondentes se encontra no quadro VI.

Quadro VI - Fragmentação da classe dos compostos alquil-cicloalcanos



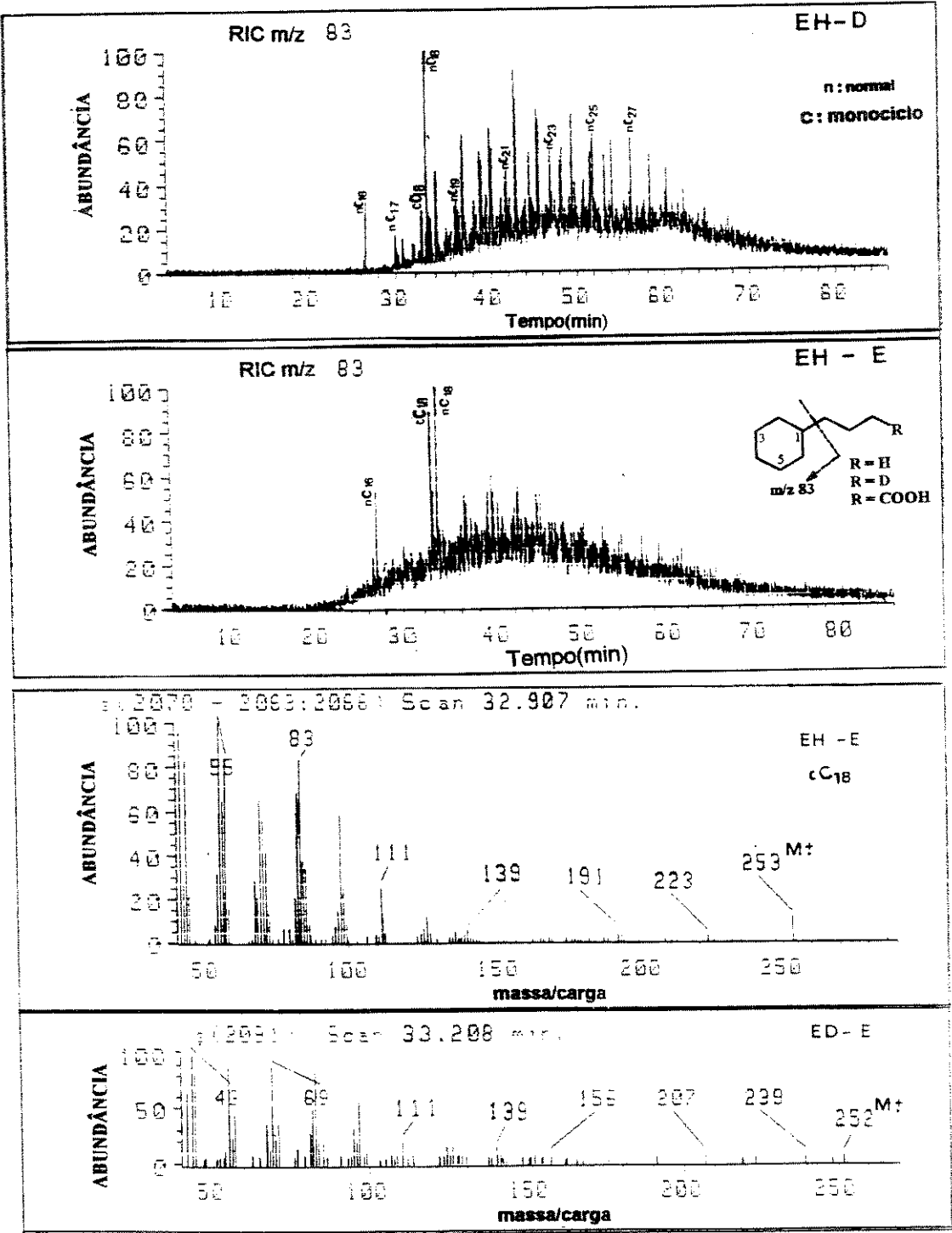
Embora estejamos analisando a fração de hidrocarbonetos deuterados, estes resultados correspondem aos ácidos carboxílicos presentes nos óleos.

Nos óleos A, B, C, e F não foi possível visualizar as séries homólogas devido a grande abundância dos compostos lineares. No óleo H, devido ao alto estágio de biodegradação; estes compostos foram biodegradados.

No óleo G onde se tem a predominância de compostos acíclicos ramificados detectamos apenas a série dimetil-alkuil-cicloexano (16 a 24 átomos de carbono) através do íon correspondente ao fragmento característico desta série (Quadro VII estrutura C) com 100% incorporação de um átomo do deutério, m/z 112 e íon molecular mais 1 u.m. a indicando que o grupo carboxílico se encontrava ligado ao anel cicloexânico.

Nos óleos D e F, encontramos representantes de todos as 4 séries de compostos ácidos os quais apresentaram respectivamente como fragmentos característicos na fração derivatizada a hidrocarbonetos deuterados os íons

Figura 28 - Distribuição dos compostos n-alkil cicloexano RIC m/z 83 dos óleos D e E e Espectros de massas do ácido n-alkil-cicloexano C₁₈ derivatizado a hidrocarboneto (EH-E) e hidrocarboneto deuterado (ED-E) .



m/z 83, 98, 112 e 126. Na figura 28 (RIC m/z 83) observamos que o ácido cicloexil n-alcanóico-C₁₈ apresenta grande abundância relativa em relação a seus homólogos. Na figura 29 podemos observar que as diferentes séries possuem compostos com cadeia carbônica variando de 16 a 24 átomos de carbono.

Estas quatro classes de compostos ácidos são praticamente desconhecidas da literatura. Rebouças em seu trabalho de tese (Rebouças, 1992) analisando a fração ácida de óleos do campo de Albacora detectou como hidrocarbonetos deutерados duas destas séries, que apresentavam como íons característicos m/z 112 (C₁₆ - C₂₀) e m/z 126 (C₁₈ - C₂₁) para as quais foi sugerido uma relação diagenética com o β-caroteno, originalmente presente em ambientes salinos e hipersalinos (Mello e col., 1988). As séries de ácidos ω-cicloexil-alcanóico e ácidos alquil-cicloexano e metil-alkil-cicloexano são inéditos.

A mistura diastereoisomérica do composto 1-(3',7' dimetil-nonanil)-2,2,6 trimetil cicloexano 86 (M⁺ m/z 280) foi preparada em nosso laboratório a partir da vitamina A (Apêndice, página 163 e parte experimental, página 191) e foi coinjetada com a fração ácida derivatizada a hidrocarboneto correspondente ao óleo D. Detectamos na fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos vários compostos com íon molecular m/z 280 no intervalo de tempo de retenção para os n-alcenos C₁₉ e C₂₁ e através do RIC m/z 280 observamos que os compostos majoritários apresentavam os íons característicos m/z 125 e m/z 111. Após a coinjeção verificamos que os compostos sintetizados estão presentes no óleo estudado porém com baixa abundância relativa dificultando a visualização da série (figura 31).

Notamos também o deslocamento do tempo de retenção do derivado cicloexano com cadeia lateral isoprenóide para tempos menores em relação aos compostos isômeros majoritários (M^+ 280, m/z 125 e m/z 111) e aos *n*-alcanos (M^+ 282). Este deslocamento é próprio de cadeia lateral isoprenóide a qual confere um caráter mais apolar ao composto. Portanto além de confirmar a presença dos compostos sintetizados no óleo estudado também podemos sugerir que pelo menos os compostos em maior abundância possuem a cadeia lateral linear. Embora analisando os ácidos presentes no petróleo, esta conclusão está de acordo com a literatura já citada, onde são geralmente reportados hidrocarbonetos monocíclicos, alquil cicloexano e alquil metil cicloexanos com cadeia lateral linear.

Seguindo a proposta feita por Rubinstein e Strausz (1979) e outros geoquímicos orgânicos já citados, tentamos correlacionar as abundâncias relativas dos componentes de cada série com a série dos ácidos lineares de cada óleo porém, devido as várias possibilidades de substituição do(s) grupo(s) metil(as) no anel cicloexânico com diferentes estereoquímicas, estes compostos apresentam um grande número de isômeros (figura 30) numa complexa distribuição de compostos onde vários isômeros coeluem direcionando para conclusões errôneas quanto às abundâncias relativas. Assim sendo não foi possível estabelecer um paralelo diagenético entre os ácidos lineares e formação dos ácidos monocíclicos.

Os compostos identificados são os mais abundantes entre os isômeros e se encontram identificados pelo número de carbono na figura 29.

A proposta diagenética para origem dos hidrocarbonetos monocíclicos envolve as combinações de processos de ciclização, clivagem, rearranjos com consequente descarboxilação dos ácidos graxos inicialmente presentes na matéria orgânica sedimentar. Observamos na fração neutra grande abundância relativa dos hidrocarbonetos pertencentes às séries m/z 83

e m/z 97 alquil-cicloexanos em relação às séries m/z 111 e m/z 125; nas frações ácidas observamos maior abundância relativa de compostos ácidos com esqueletos carbônicos pertencentes às séries m/z 111 e m/z 125 (respectivamente m/z 112 e m/z 126 para os ácidos derivatizados a hidrocarbonetos deuterados) em relação aos ácidos pertencentes às séries m/z 83 e m/z 97 (m/z 98 para os ácidos derivatizados a hidrocarbonetos deuterados). Embora a avaliação feita é a da distribuição relativa destes compostos observamos uma possível relação diagenética entre os ácidos n-alquil-cicloexanóico e os hidrocarbonetos n-alquil-cicloexano e entre os ácidos metil-alquil-cicloexanóico e os hidrocarbonetos metil n--alquil-cicloexano. Estes poderiam ter sido originados pelo menos em partes da descarboxilação do carbóxi-cicloexano correspondente. A série de hidrocarbonetos monocíclicos do tipo dimetil-n-alquil-cicloexano (m/z 111) não foi detectada; sua ausência ou baixa abundância se deve talvez a uma provável dificuldade na atuação dos centros catalíticos da matriz mineral em promover a descarboxilação durante a diagenese destes ácidos mais substituído (ácidos dimetil-n-alquil-cicloexanóico). Diante destas observações podemos sugerir que os ácidos monocíclicos encontrados no petróleo se formaram da combinação de processos citados acima e não sofreram descarboxilação ou redução.

Figura 29a - Perfis Cromatográficos Reconstruídos de íons m/z 98, 112 e 126 obtidos da fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos deuterados dos óleos D (EH-D).

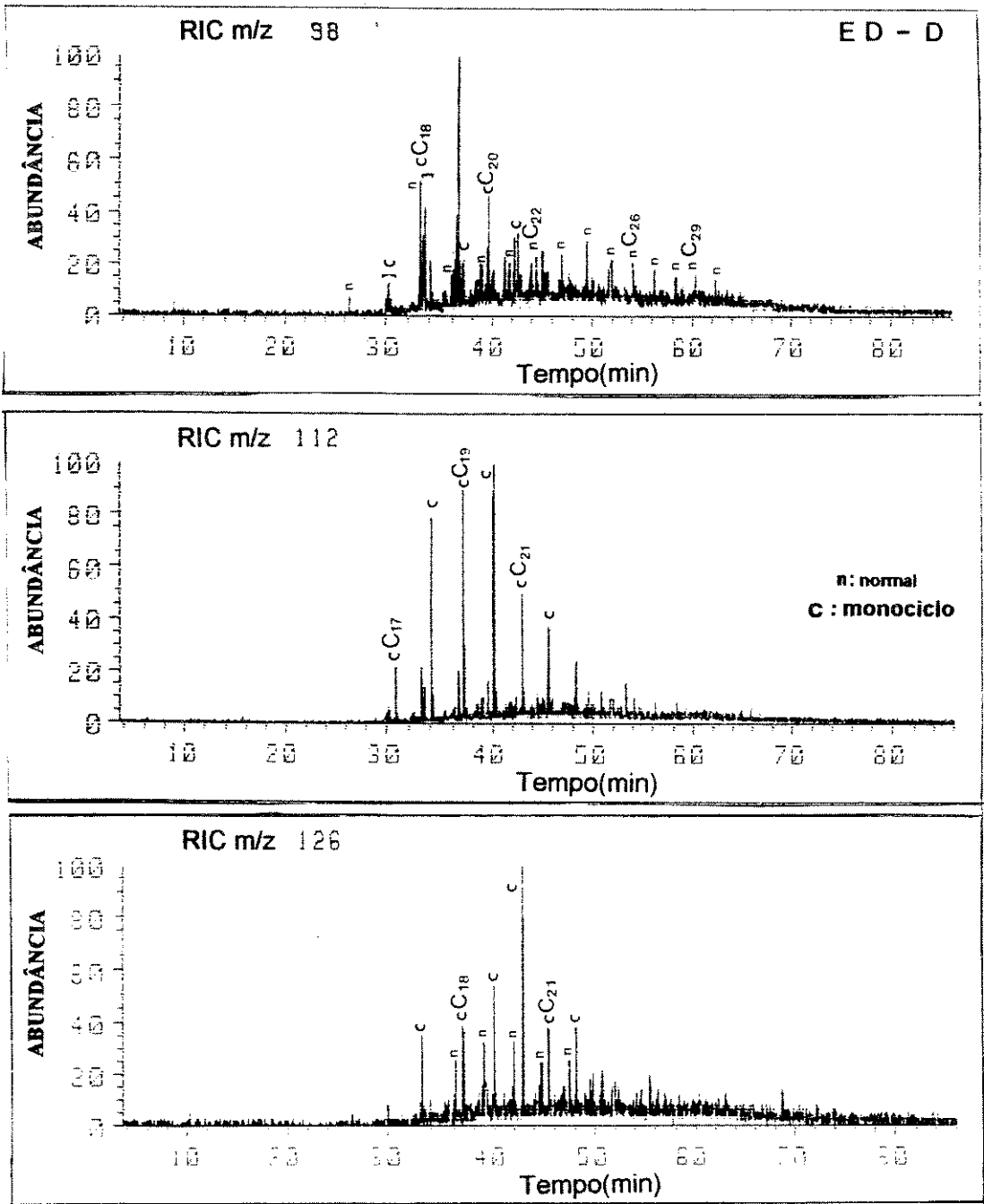


Figura 29b - Perfis Cromatográficos Reconstruídos de íons m/z 98, 112 e 126 obtidos da fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos deuterados dos óleos E (EH-E).

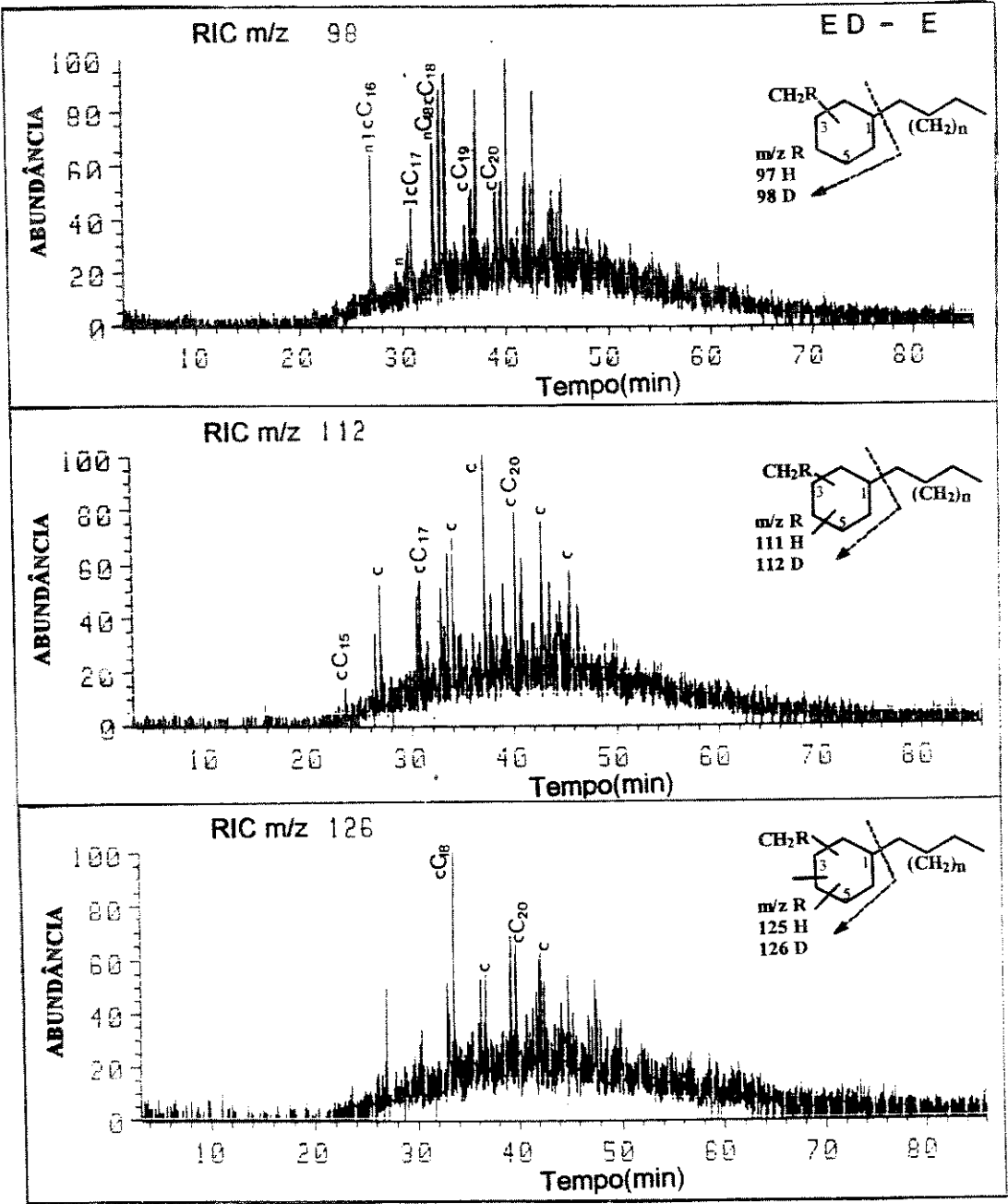
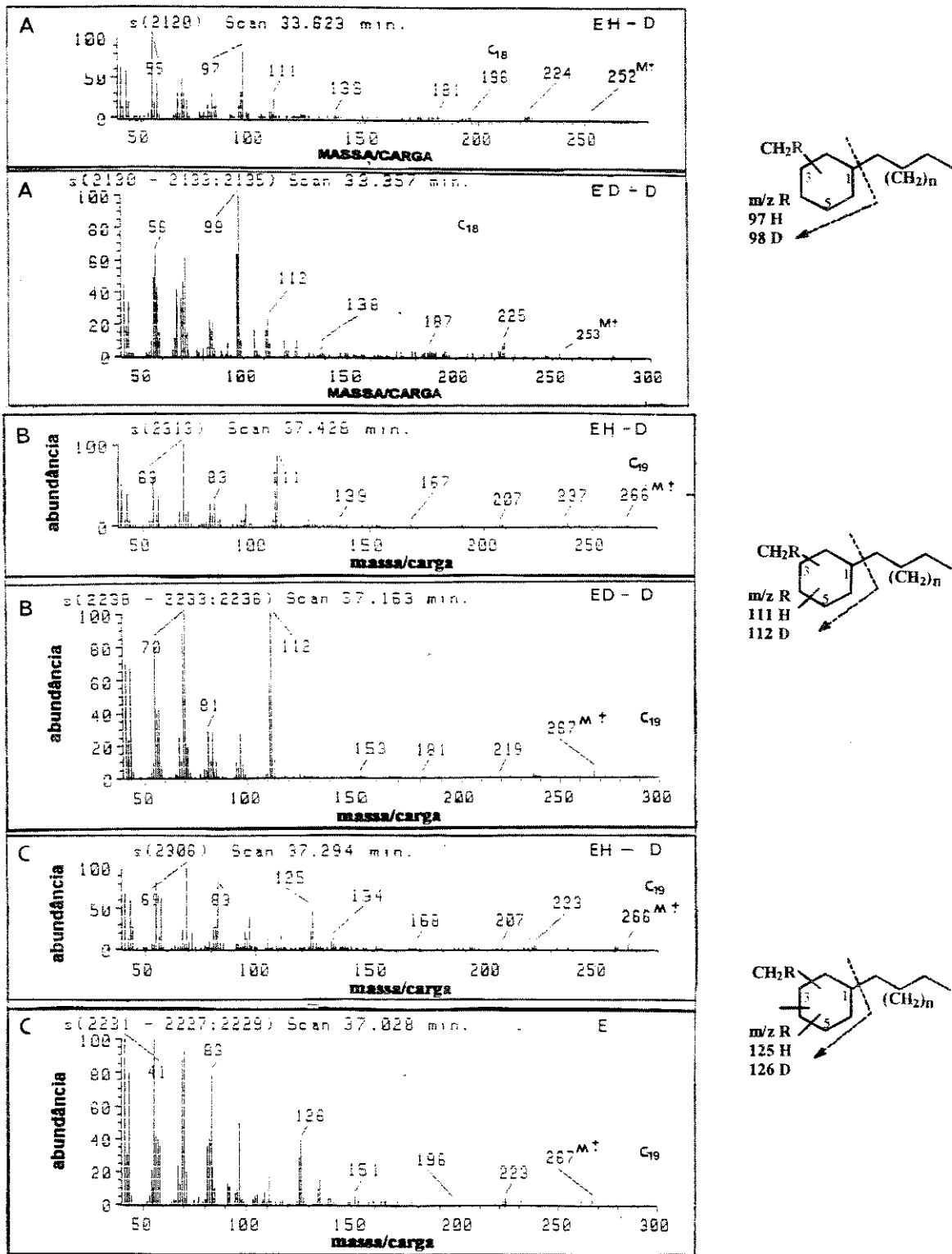


Figura 30 - Espectros de massas de ácidos monocíclicos isômeros, C₁₈ (A) e C₁₉ (B e C), derivatizados a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados.

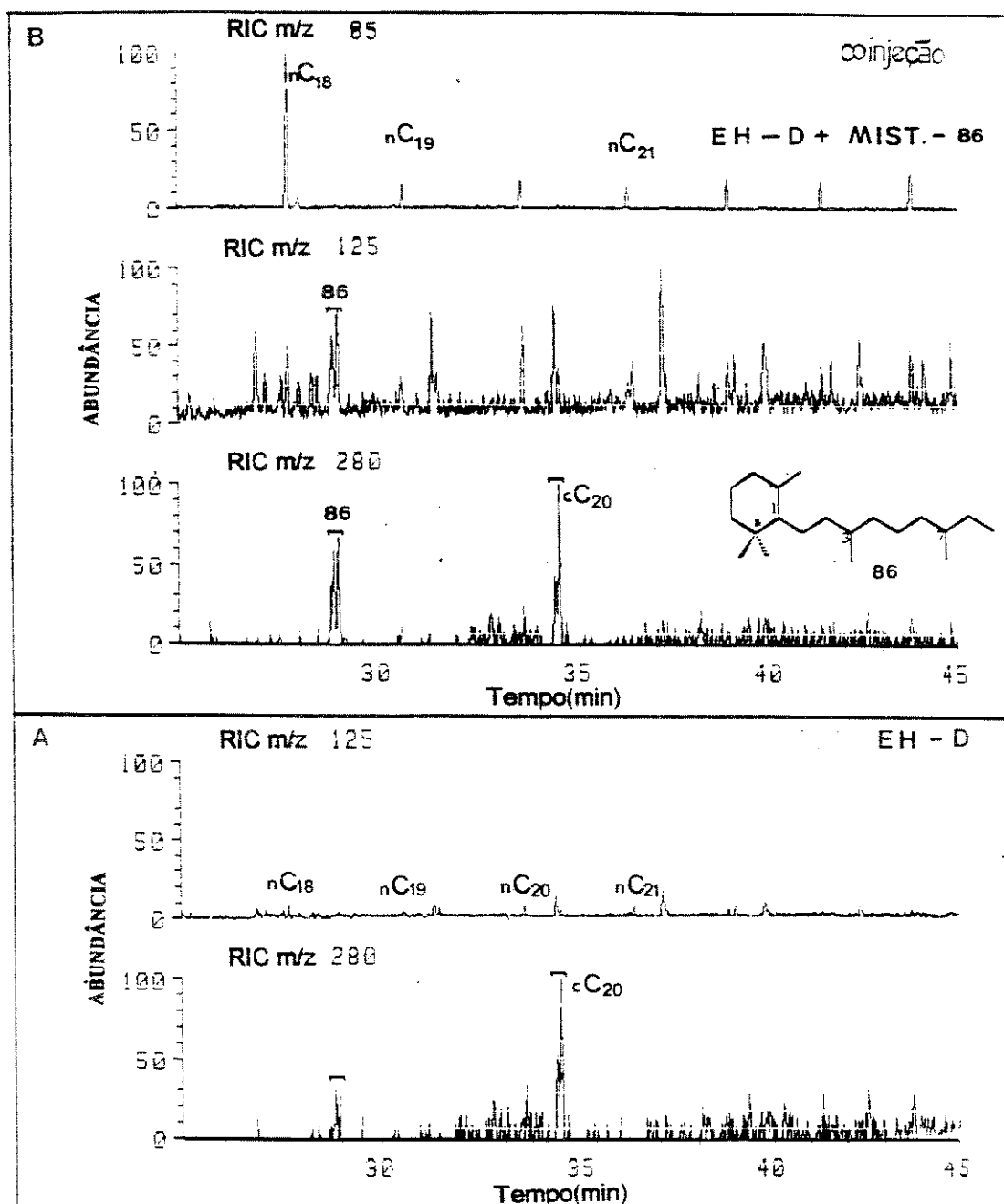


Acidos monocíclicos derivatizados a hidrocarbonetos

Composto	P.M.	m/z	Indice de retenção	m/z	Indice de retenção	m/z	Indice de retenção
C ₁₅	210	-		111	1523	-	
C ₁₆	224	97	1590/1615	111	1611/1639(M)	-	-
C ₁₇	238	97	1720/1790	111	1714/1739(M)	-	-
C ₁₈	252	97	1820	111	1818/1842(M)	125	1833
C ₁₉	266	97	1925	111	1923/1944(M)	125	1940
C ₂₀	280	97	2036	111	2049	125	2043
C ₂₁	294	-	-	111	2153	125	2149
C ₂₂	308	-	-	-	-	125	2255
C ₂₃	322	-	-	-	-	125	2363

(M = majoritário)

Figura 31 - A) Cromatograma reconstruído de íons, RIC m/z 125 e RIC m/z 280 ($C_{20}H_{40}$) da fração ácida derivatizada a hidrocarboneto, óleo D (EH-D); B) Perfil cromatográfico, RIC m/z 85, RIC m/z 125 e RIC m/z 280 ($C_{20}H_{40}$) da coinjeção do padrão 86 na fração ácida derivatizada a hidrocarboneto, óleo D (EH-D).

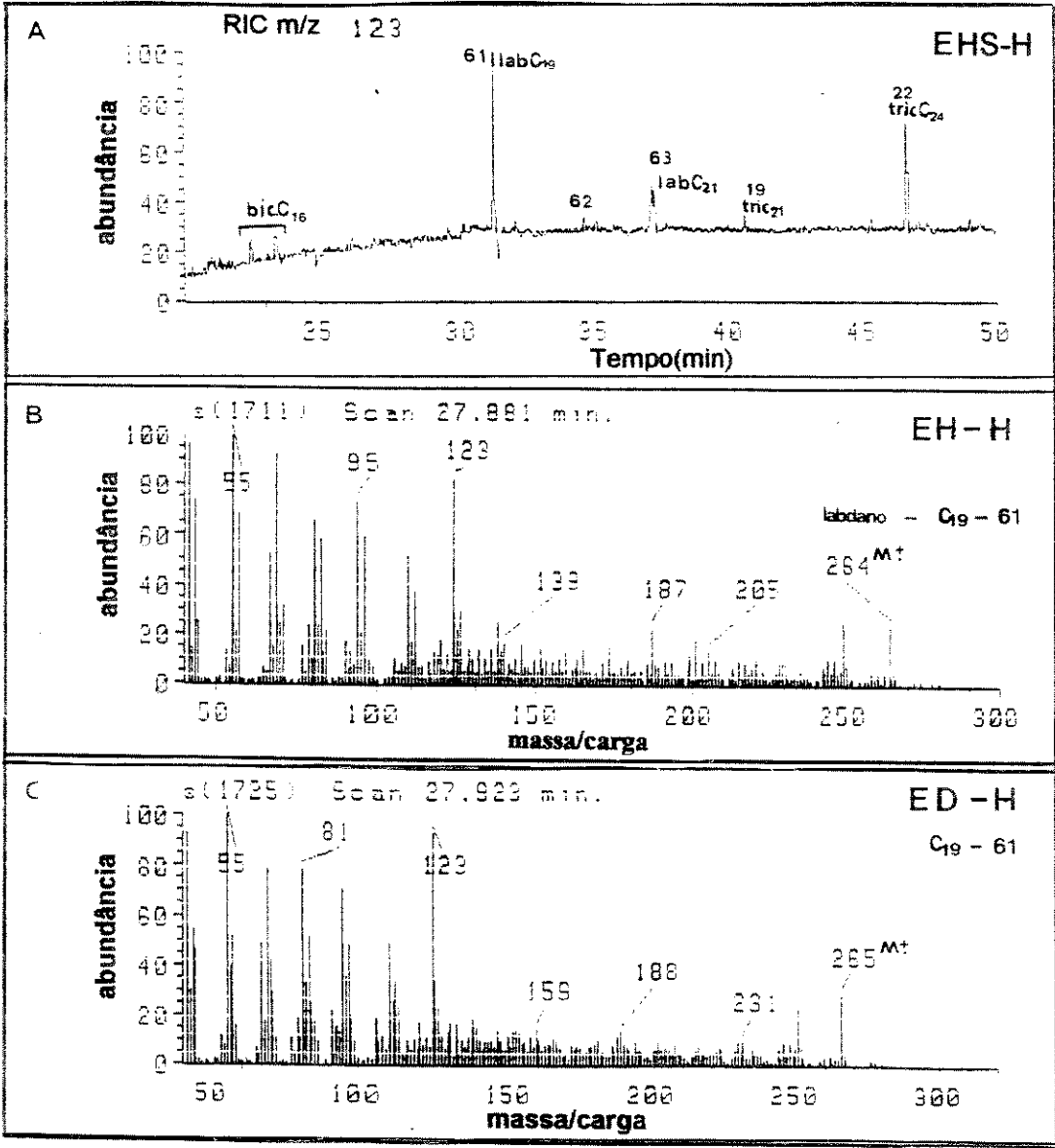


d) Ácidos bicíclicos

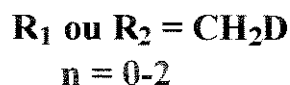
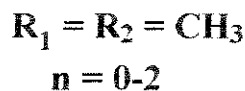
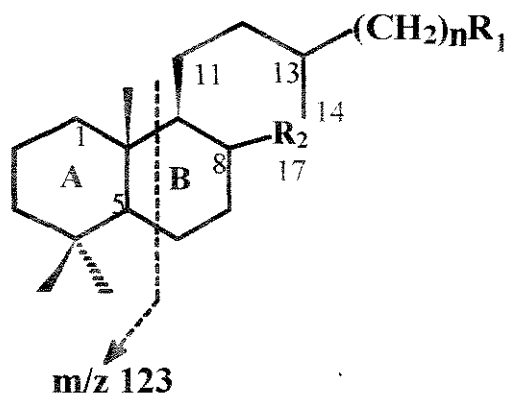
A detecção dos ácidos bicíclicos foi feita através do RIC m/z 123 na fração dos ácidos metilados onde nos óleos que apresentam menor grau de biodegradação estes compostos praticamente não são detectados; mesmo nos óleos biodegradados precisamos de auxílio da técnica SIM, para poder visualizá-los. Foram estudados como derivados deuterados e identificados na fração ácida reduzida a hidrocarbonetos deuterados ED-H (óleo H). Detectamos compostos do tipo drimano C_{16} próximos à linha base, devido a sua pequena abundância, seus espectros não são claros, apresentam os íons referentes ao pico base m/z 123 e m/z 109, ao íon molecular, m/z 223 e a perda do grupo metil ($M-15$), m/z 207. Mesmo com um espectro não muito claro podemos sugerir que a carboxila não se encontra no anel A.

Foram identificados nesta fração, terpanos bicíclicos do tipo labdânico C_{19} - C_{21} os quais também apresentam pico base m/z 123 e o fragmento característico da perda da metila ($M^+.-15$) além do íon molecular (figura 32). Analisando a fração deuterada verificamos que estes compostos não incorporam deutério no anel A, (pico base m/z 123) mas apresentaram os fragmentos referente à perda de uma metila e o íon molecular com uma unidade de massas a mais. Li e col., (1990) identificaram a série labdânica (C_{19} - C_{21}) com a carboxila na cadeia lateral. Para estes compostos identificados, tanto os espectros de massas dos hidrocarbonetos deuterados não apresentaram fragmentos que evidenciassem a presença de deutério, orientando na localização da carboxila no anel B ou na cadeia lateral. A posição exata da carboxila deverá ser elucidada pela síntese de padrões ácidos.

Figura 32 - A) Cromatograma reconstruído de íons, RIC m/z 123 da fração ácida derivatizada a hidrocarboneto, óleo H (EHS-H) Espectro de massas do labdano C₁₉ deuterado (C) e não deuterado (B) obtidos a partir dos ácidos carboxílicos correspondentes, óleo H (ED-H e EH-H).



Nota 4 : A diferença observada no tempo de retenção do labdano C₁₉ (61), nos espectros de massas B (EH-H) e C (ED-H) e no RIC m/z 123 (A : EHS-H) refere-se a colunas distintas.



Poucos dados são encontrados na literatura com relação a origem dos ácidos bicíclicos, Cyr e Strauss (1983) (cap. 2) sugerem que o ácido homodrimanóico C_{16} formar-se-ia a partir da oxidação do correspondente hidrocarboneto em óleos biodegradados, contudo Koike e col., (1992) identificaram este ácido em óleos pouco biodegradados. Em relação aos ácidos labdânicos Li e col., (1990) sugeriram que eram originados de matéria orgânica continental.

A interpretação da maior abundância relativa destes ácidos no óleo mais biodegradado pode ser devido a:¹⁾ sua formação como produto de biodegradação;²⁾ ao efeito de concentração provocado pelo desaparecimento das classes mais abundantes;³⁾ sua maior resistência à biodegradação ou uma combinação de todos os processos.

. Ácidos carboxílicos terpênicos tricíclicos e pentacíclicos

Depois dos ácidos lineares, estas classes de compostos são as mais abundantes nos óleos estudados.

e) Ácidos tricíclicos

Os ácidos tricíclicos foram analisados através do RIC m/z 191 e foram identificados tanto na fração esterificada quanto nas frações derivatizadas a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados de todas as amostras.

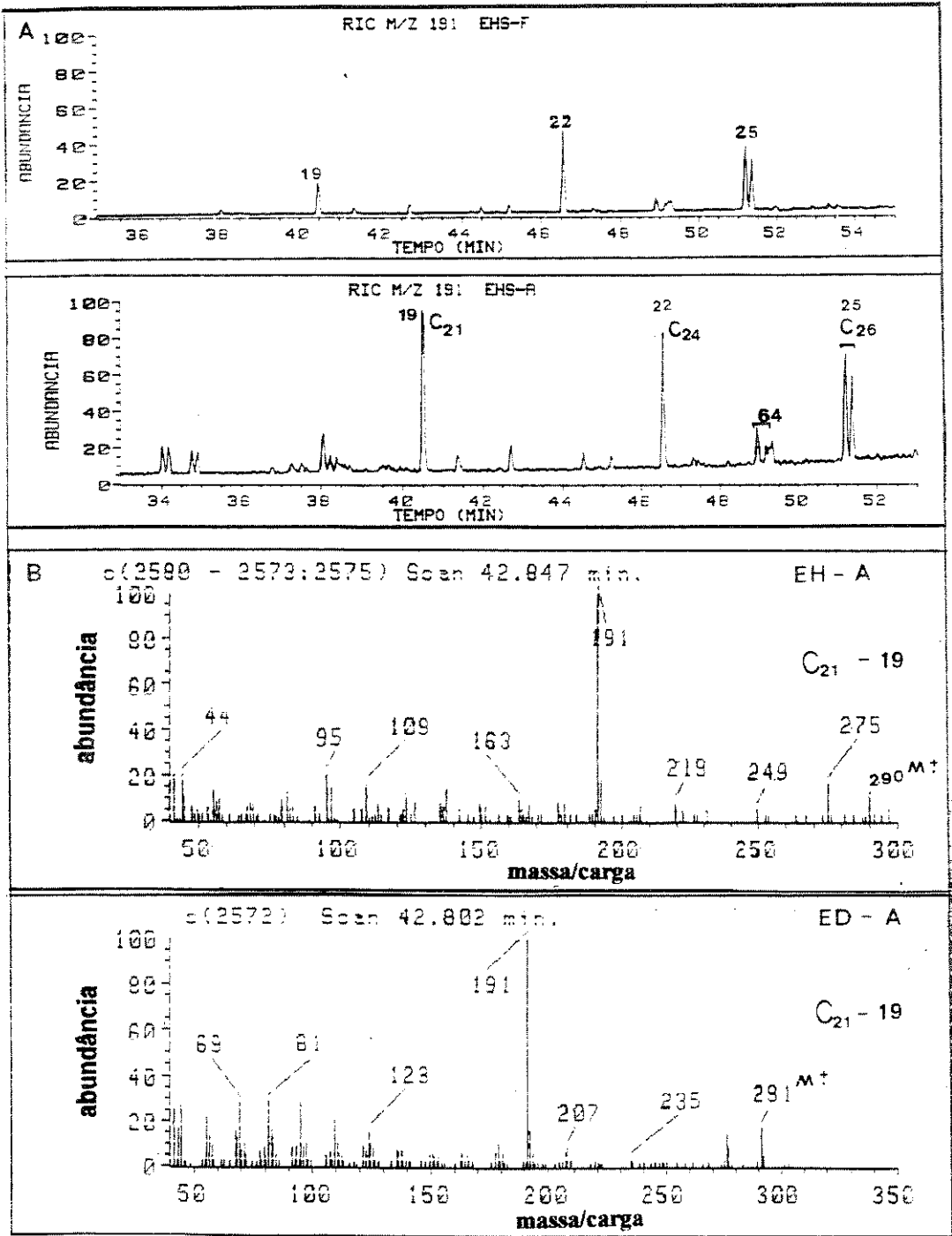
Há poucas citações sobre ácidos terpênicos tricíclicos saturados em amostras geológicas. O betume de tasmanitas é composto principalmente de substâncias com esqueleto terpenóide tricíclico. Azevedo e col., (1994) reportou a identificação de uma extensa família de ácidos carboxílicos terpanóides tricíclicos saturados (C_{20} a C_{39}) e aromáticos no anel C (C_{19} a C_{39}) encontrados na fração ácida da tasmanita Tasmaniana.

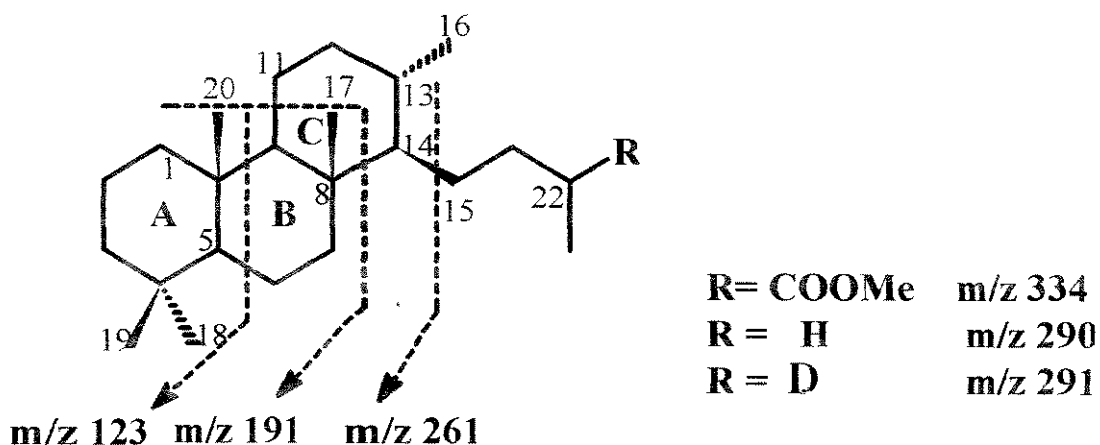
A estrutura da série foi atribuída, com a síntese dos padrões, ao alcano correspondente ao ácido C_{20} (Kaufman e col., 1988).

Neste trabalho Azevedo e col., (1994) identificou também os vários isômeros referentes as substituições nos carbonos C_{13} e C_{14} os quais estão associados à baixa maturidade de amostra por eles estudada.

Com base no padrão de distribuição destes compostos e à comparação dos espectros de massas obtidos com os publicados na literatura identificamos os ácidos carboxílicos C_{21} como um único isômero e os diastereoisômeros C_{24} e C_{26} . Todos os compostos apresentaram o pico base m/z 191, o íon molecular e o íon proveniente da perda do grupo metila ($M^+.-15$). O ácido terpênico tricíclico C_{23} foi detectado somente nas frações derivatizadas a hidrocarboneto e hidrocarbonetos deuterado do óleo B. Na figura 33 tem-se o perfil cromatográfico desta pseudo-série, a fragmentação proposta, o espectro do triciclo C_{21} .

Figura 33 - A) Perfil da distribuição dos ácidos terpanos tricíclicos através do monitoramento do íon m/z 191 (RIC m/z 191) das frações ácidas derivatizadas a hidrocarbonetos dos óleos F (EHS-F) e A (EHS-A); B) Espectros de massas do hidrocarboneto e hidrocarboneto deuterado correspondente ao ácido terpânico C_{21} .

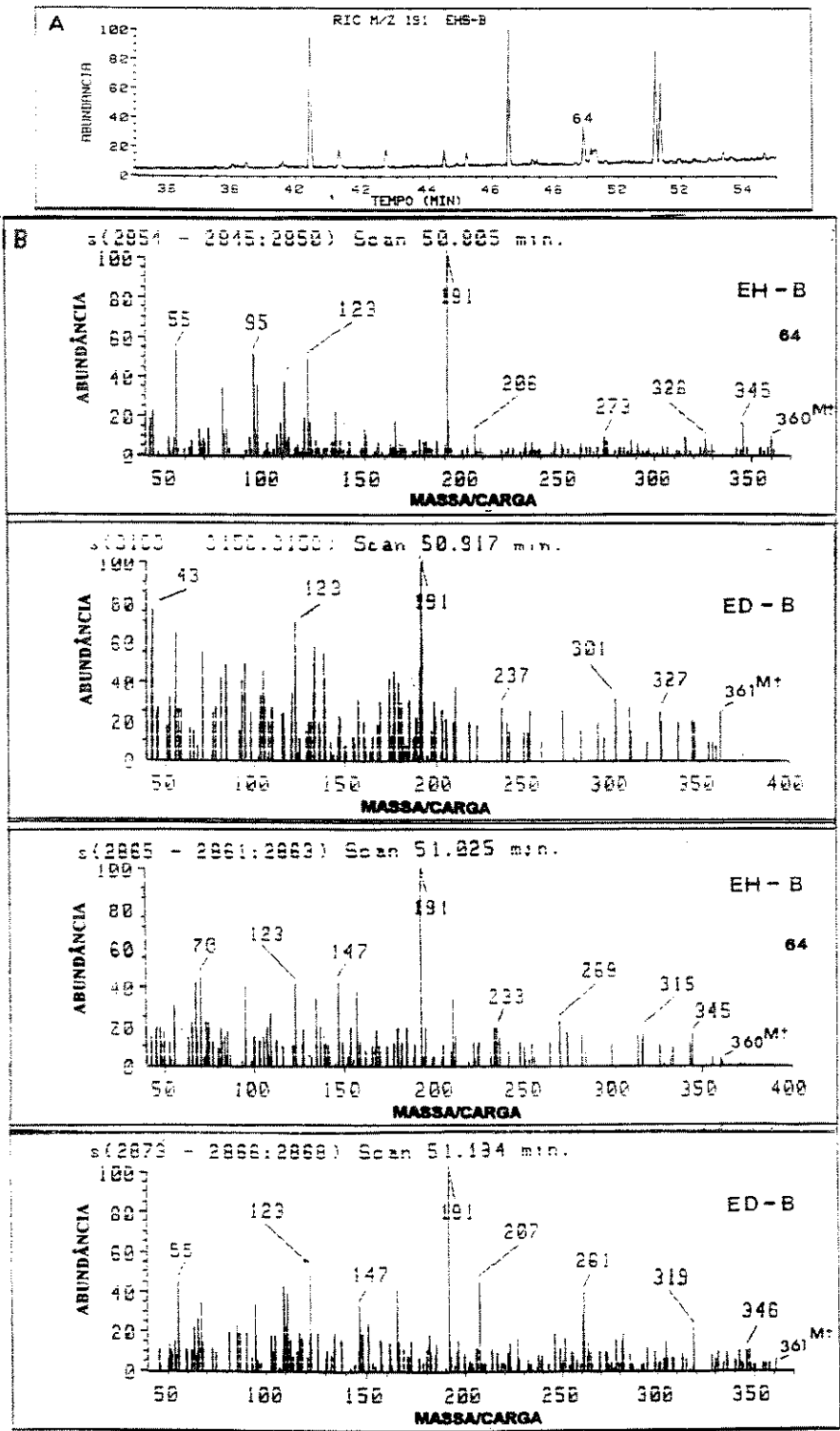




Paralelamente nas frações ácidas metiladas e nas correspondentes derivatizadas a hidrocarbonetos detectamos também outros dois compostos que apresentavam o íon m/z 191 com 100% de abundância relativa e íon molecular coerente com uma estrutura molecular terpânica tricíclica com 26 átomos de carbono, C_{26} , 64 (figura 34).

Jaffé e Gallardo (1993), reportaram a existência de dois ácidos terpanóides tricíclicos C_{26} em óleos biodegradados, os quais visualizados através do monitoramento do íon m/z 191 eluem entre ácidos tricíclicos do tipo queilantano, C_{24} e C_{26} . Suas estruturas ainda não foram determinadas. A semelhança observada na distribuição desta classe de compostos nos óleos analisados, em relação a publicada por Jaffé e Gallardo (1993), levou-nos a acreditar que detectamos os mesmos tipos de compostos. Notamos também que a abundância destes está associada à biodegradação, embora não tenhamos conhecimento se são produtos de degradação ou se a concentração dos mesmos foi aumentada pela remoção seletiva de compostos mais facilmente biodegradados.

Figura 34 - A) Cromatograma reconstruído de íons m/z 191 da fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos, óleos B (EH-B); B) Espectros de massas do composto 64.



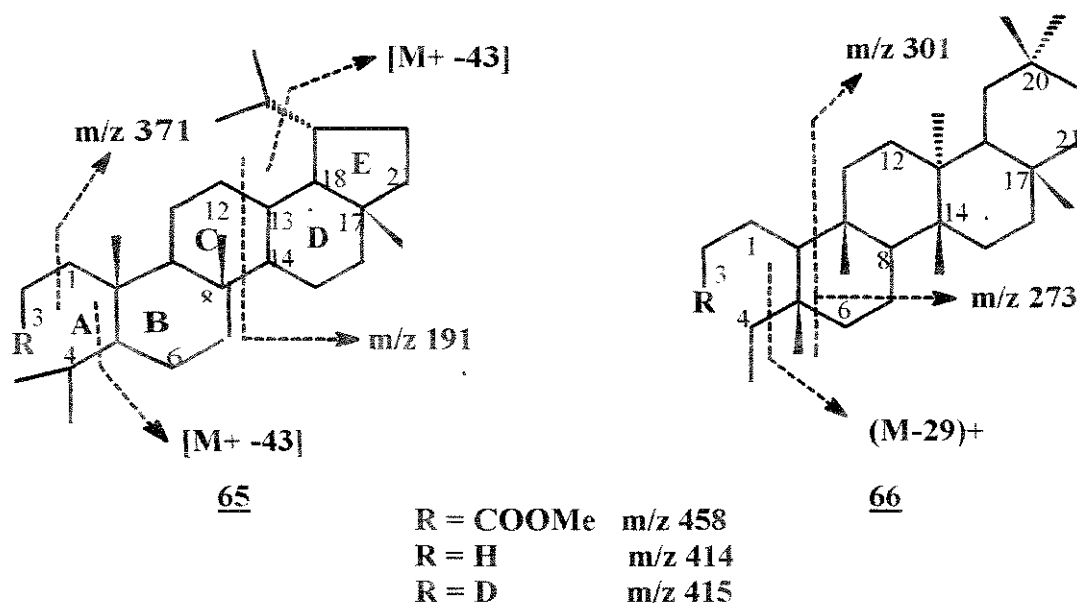
Outro composto que chamou nossa atenção foi detectado na fração ácida metilada e apresentava o íon m/z 191 como pico base e os íons m/z 371 e m/z 329 com 50% e 20% de abundância respectivamente. Não foi possível visualizar o íon molecular.

Embora ocorrendo em baixa quantidade este composto(RIC m/z 191) foi detectado em todos os óleos (figura 34-A). Apresentando uma fragmentação característica, foi identificado através da comparação dos respectivos espectros de massas obtidos da análise da fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos e a hidrocarbonetos deuterados onde vemos o íon m/z 371 com abundância relativa de 65%, m/z 191(45%) em ambas as frações. Em função do peso molecular vimos que se trata de um composto tetracíclico $M^+ = m/z$ 414 (50%) e $M^+ = 415$ (50%) na fração deuterada, correspondente a uma estrutura com 30 átomos de carbono.

O acréscimo de uma unidade de massas referente ao átomo de deutério só é observado no íon molecular. A diferença entre o íon molecular e o íon m/z 371 é de 43u correspondente a perda de um radical isopropila, no composto deuterado a diferença de 44u indica que grupo carrega o átomo de deutério e conseqüentemente no éster original, a carboxila.

Dentro do reduzido número de dados reportados na literatura sobre ácidos carboxílicos em petróleos, encontramos poucas citações de ácidos carboxílicos tetracíclicos identificados em óleos. Schmitter e col., (1981) detectaram em óleos crus da Nigéria, três ácidos tetracíclicos, um derivado do lupano pela perda do anel A, ácido seco-lupano C_{24} ; outro, ácido 3,4-seco-lupano C_{30} , 65 e o último, 3,4-seco-friedelano C_{30} , 66.

A seguir a fragmentação proposta para o composto 3,4-seco-lupano:



O íon m/z 371 corresponde ao fragmento contendo os anéis B, C, D e E e o íon m/z 191 aos anéis D, E que são característicos para as três frações Ex, EHx e EDx.

No composto reduzido a hidrocarboneto o íon m/z 371 é mais abundante devido às três possibilidades de perda de 43u. Para o composto reduzido com deutereto ($LiAlD_4$) observou-se o fragmento m/z 371 correspondente a perda do grupo radical isopropílico indicando que o deutério não se encontrava ligado a nenhum dos anéis (B, C, D e E). Vimos também o íon 372 com 30% de abundância indicando a incorporação do deutério em uma das extremidades do anel A aberto. Compostos da classe dos lupanos com funções oxigenadas no carbono C-3 são muito comuns na natureza, assim sendo sugerimos que este composto possua a fração ácido no carbono C-3, ácido 3,4-seco-lupanóico, 65.

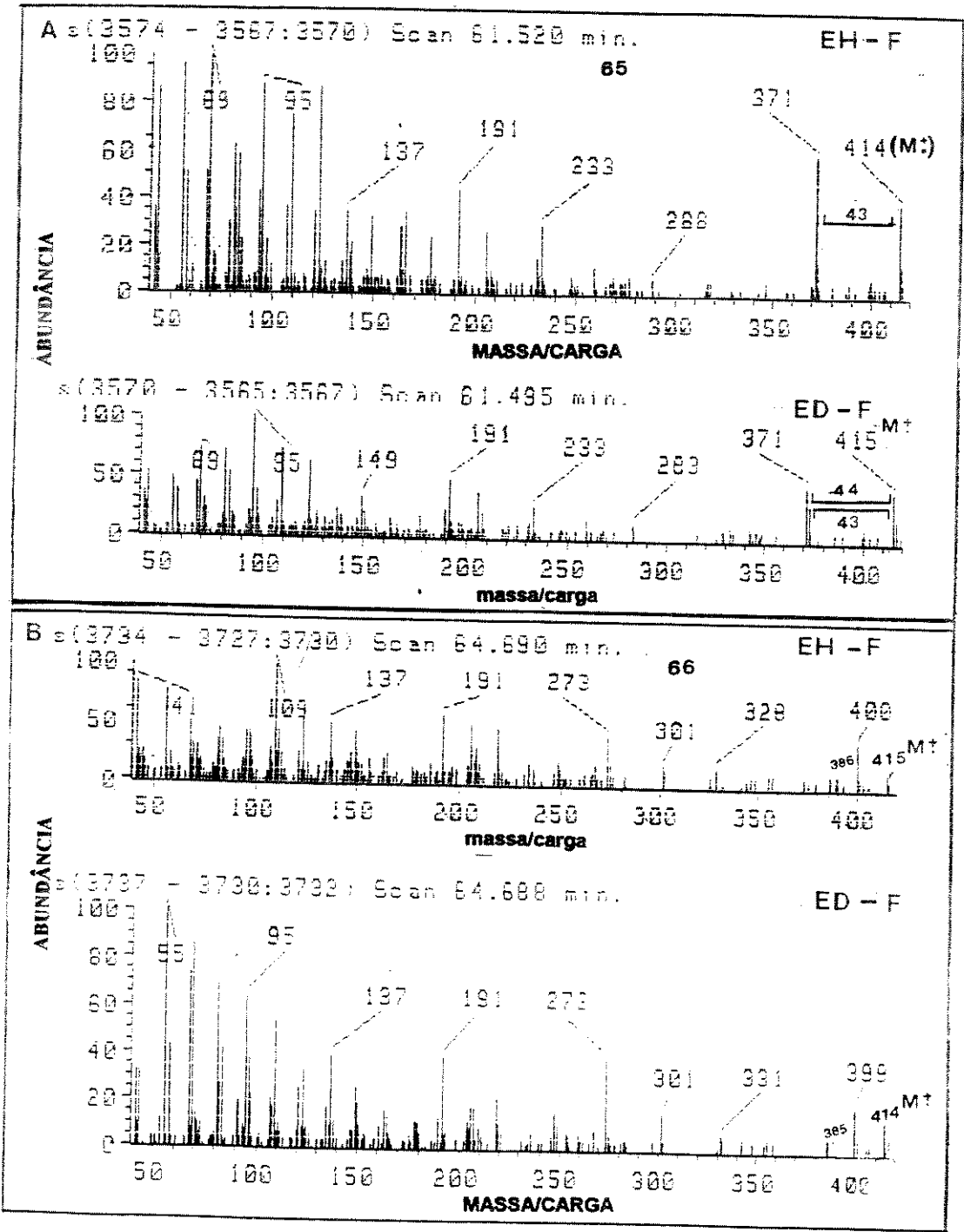
Verificamos também através do RIC m/z 414 (M^+) e m/z 415 (M^+) das frações derivatizadas a hidrocarboneto e hidrocarboneto deuterado a existência de outro composto em menor abundância relativa, e com

tempo de retenção maior (mais polar) (não conseguimos localizá-lo na fração éster). Em analogia ao composto anterior pensamos em uma estrutura tetracíclica C_{30} . O espectro de massa do derivado hidrocarboneto apresentou os seguintes fragmentos principais: m/z 95 (100%), 163 (40%), 191 (40%), 205 (50%), 219 (40%), 273 (50%), 386 (10%), 399 (40%), 414 (20%) e o do hidrocarboneto deuterado, 109 (100%), 163 (25%), 191 (60%), 205 (50%), 273 (40%), 301 (20%), 387 (10%), 400 (40%), 415 (15%). Notamos algumas inversões nas abundâncias dos íons relativos aos fragmentos menores, porém a presença nos dois espectros do íon m/z 273 correspondente ao fragmento contendo os 3 anéis ABC indicava-nos que o átomo de deutério não se localizava em nenhum destes anéis.

Comparando a fragmentação proposta por Schmitter e col., (1981) para o ácido 3,4-seco-friedelanóico C_{30} e a observada no espectro de massas para este composto sugerimos que são o mesmo composto ou então isômeros (figura 35).

Embora estas estruturas sejam apenas sugestões propostas que necessitem de confirmação por padrões sintéticos, a presença de compostos com esqueletos seco-lupânicos e seco-friedelânicos poderia indicar uma contribuição de matéria orgânica continental.

Figura 35 - Espectros de massas dos ácidos tetracíclicos C₃₀ derivatizados a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados: A) 3,4-seco-lupano; B) 3,4-seco-friedelano.

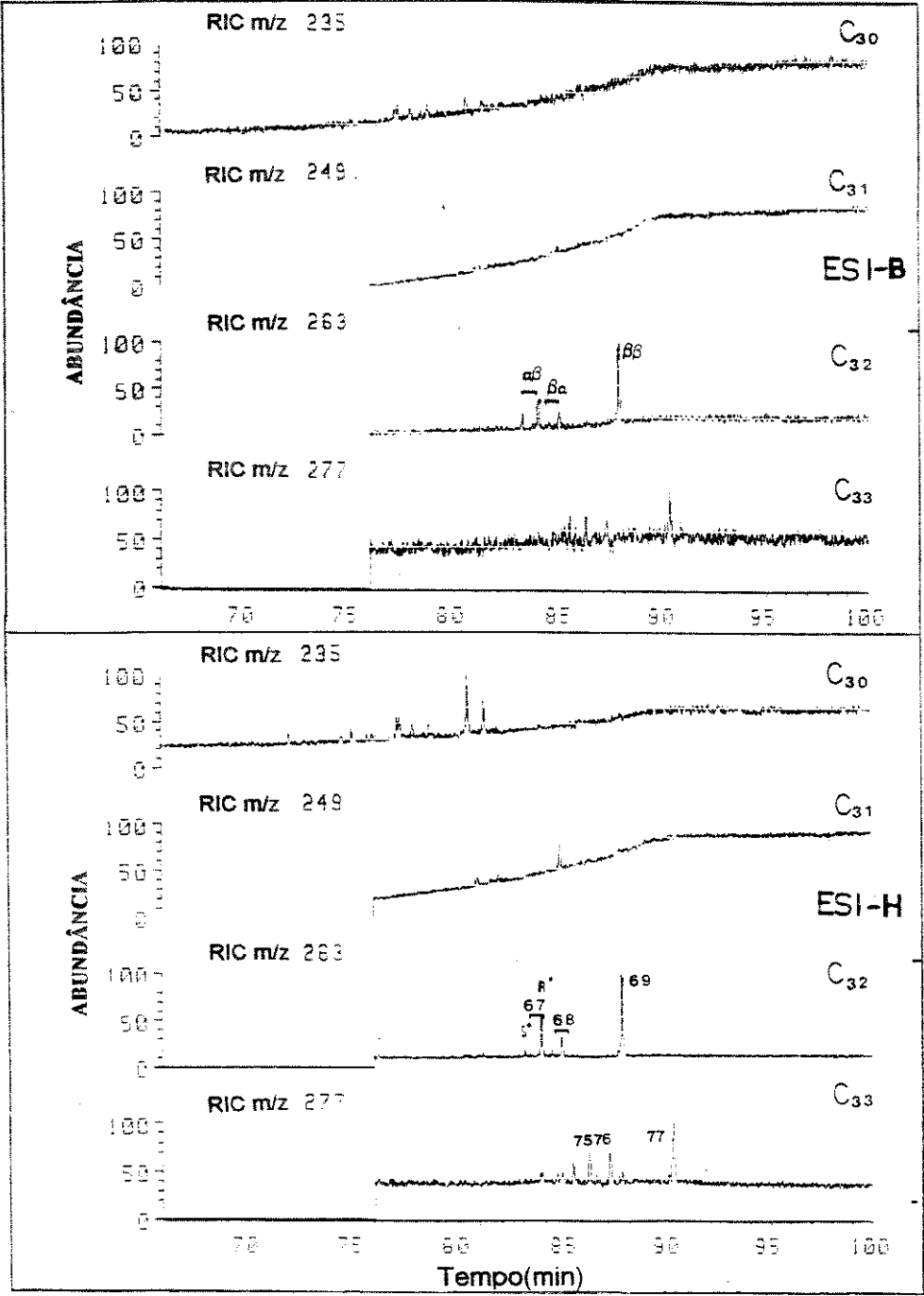


f) Ácidos pentacíclicos

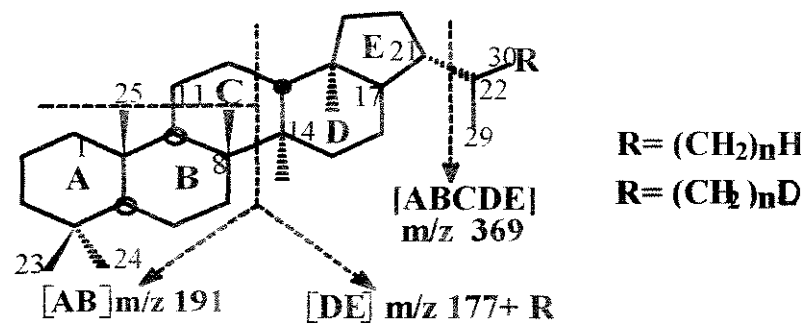
Os ácidos pentacíclicos do tipo hopanóides, foram analisados na fração ácida metilada e nas frações derivatizadas a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados. A fragmentação no espectômetro de massas dos compostos com estrutura molecular hopanóide, detectadas nas frações ácidas dos óleos estudados, tanto como ésteres metílicos quanto como hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados, forneceu os íons característicos; m/z 191, próprio da clivagem das ligações entre os carbonos C-9, C-11 e C-8, C-14 contendo os anéis A e B e o íon relativo a clivagem das ligações C-12, C-13 e C-8, C-14 contendo os anéis D e E e a cadeia lateral ligada a C-21 (m/z 177+R).

O perfil cromatográfico obtido do monitoramento destes íons na fração éster é complexo permitindo apenas a visualização das três séries estereoisoméricas em relação a configuração dos carbonos C-17 e C-21, de C_{30} a C_{33} (C_{33} detectado em SIM) figura 36.

Figura 36 - Perfil cromatográfico da série homóloga dos ácidos hopanóicos metilados C₃₀ a C₃₃ referentes aos óleos B(ESI-B) e H(ESI-H).



A identificação de cada membro da série foi feita através do estudo das frações derivatizadas a hidrocarbonetos com base na interpretação de seus espectros de massas e por comparação com os dados da literatura. Para configurar os tempos de retenção e distinguir a coeluição de alguns isômeros foram analisados os RICs referentes aos fragmentos contendo os anéis DE (RIC m/z 191, m/z 205 e m/z 219). Estes fragmentos mostraram uma unidade de massas a mais na fração deuterada indicando que a carboxila estava nesta porção da molécula (RICs m/z 192, m/z 206 e m/z 220). O íon correspondente ao fragmento que contém os anéis A, B, C, D e E (m/z 369) permaneceu constante para as duas frações derivatizadas, indicando desta forma que a carboxila se encontrava na cadeia lateral ligada ao anel E (figura 37). A fração deuterada foi muito útil também na caracterização das séries $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e $\beta\beta$ hopanos onde a relação de intensidade dos fragmentos principais é característica de cada configuração (razão de fragmentos AB/CD, tabela IX).



Estereoquímica	AB / DE
17 α 21 β	2,20 - 3,20
17 β 21 α	1,00 - 1,20
17 β 21 β	0,63 - 0,75

Tabela IX - Relação entre a estereoquímica dos compostos hopanóides e a razão entre as abundâncias dos fragmentos AB e DE.

Figura 37a - Espectros de massas de ácidos derivatizados a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados das classes dos hopanos, identificados na fração ácida dos óleos EH-B.

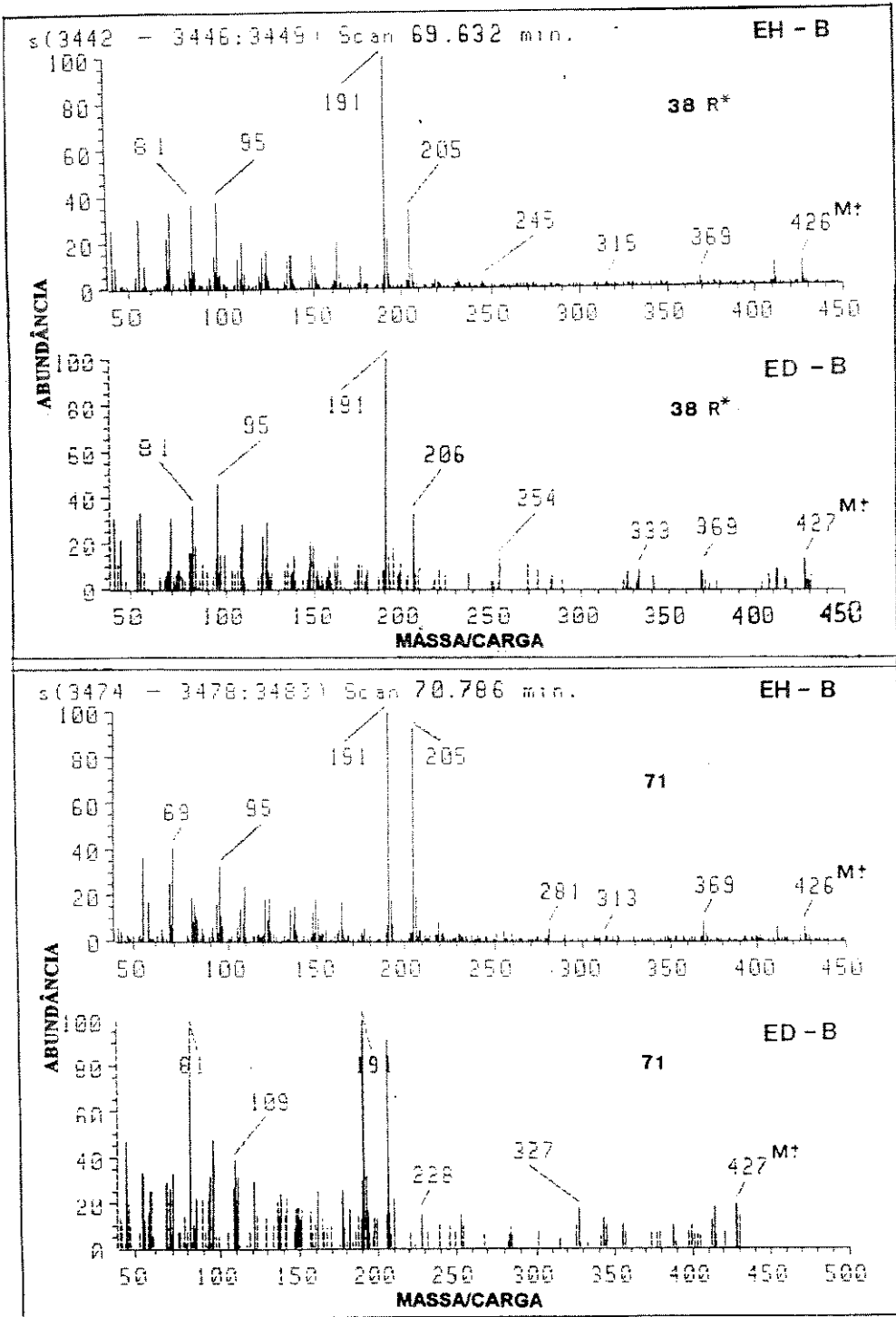


Figura 37b - Espectros de massas de ácidos derivatizados a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados das classes dos hopanos, identificados na fração ácida dos óleos EH-D.

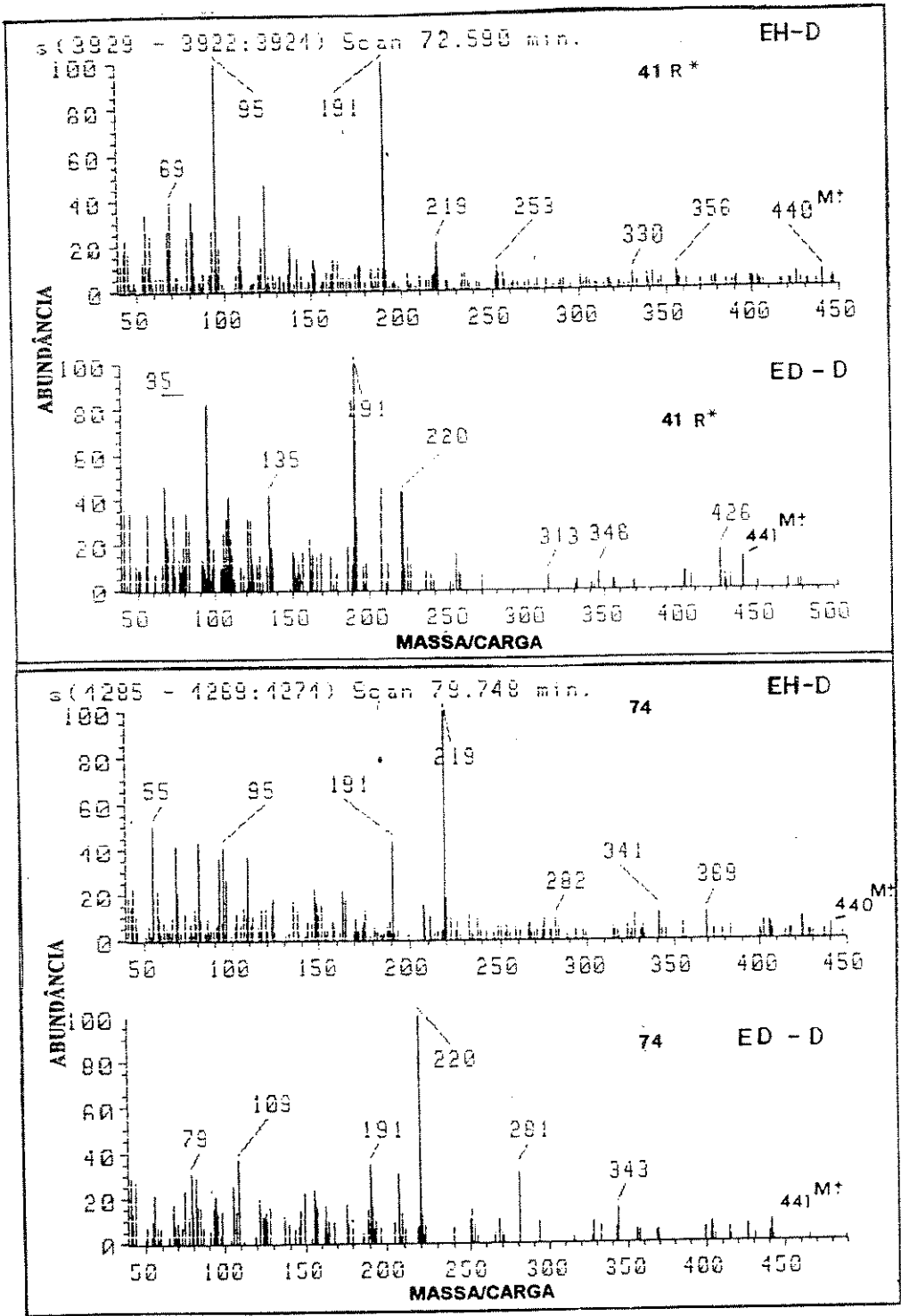


Figura 38a - Perfil cromatográfico da distribuição dos ácidos hopanóides visualizados através do RIC m/z 191 dos seus correspondentes hidrocarbonetos reduzidos para os óleos estudados (EHS - A, B, C e D).

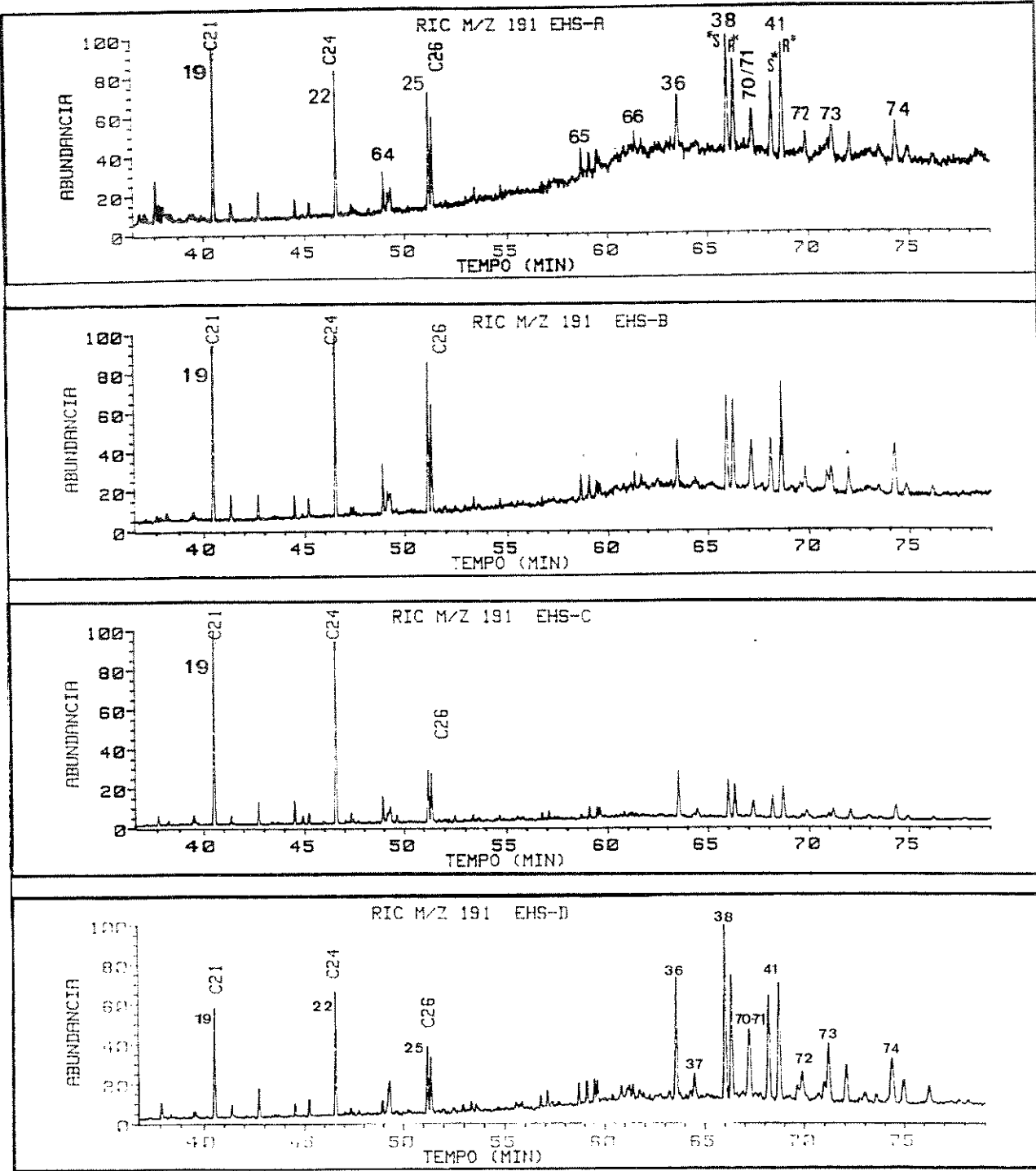
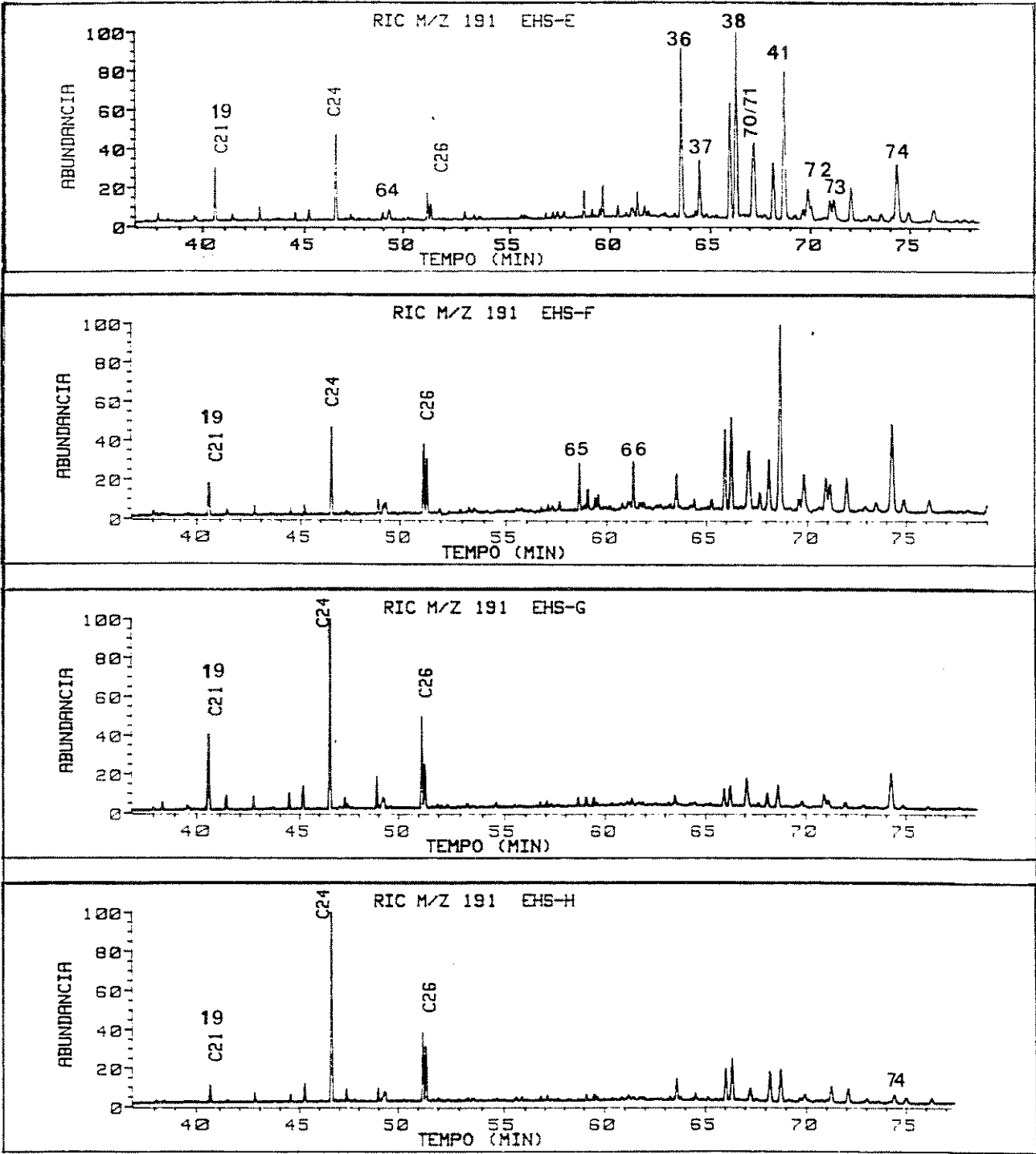


Figura 38b - Perfil cromatográfico da distribuição dos ácidos hopanóides visualizados através do RIC m/z 191 dos seus correspondentes hidrocarbonetos reduzidos para os óleos estudados (EHS - E, F, G e H).



Como já sabemos a configuração $17\beta(H)$ $21\beta(H)$ dos hopanos é a original dos organismos vivos, as epimerizações nos carbonos C-17, C-21, C-22 ocorrem sob condições geológicas e segundo Ensminger (1977), a isomerização das posições 17 e 21 se revelam mais lentas nos ácidos que nos alcanos correspondentes. O perfil cromatográfico das séries homólogas $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ apresentam dubletes próprios da ocorrência de epímeros na posição C-22 com o aumento da cadeia lateral. A epimerização desta posição (C-22) aumenta com a evolução térmica e é a mais rápida para o isômero $\beta\beta$ hopanóide C_{30} e C_{31} , Jaffé e col., (1988) determinou que esta isomerização (C-22) é mais rápida do que a das posições 17 e 21. Assim sendo os ácidos guardam por mais tempo informações sobre possíveis alterações geológicas.

O perfil cromatográfico da distribuição dos ácidos terpânicos pentacíclicos é distinto para cada óleo analisado e evidencia a diferença na evolução térmica dos óleos estudados. Para a avaliação da evolução térmica através do estudo dos ácidos carboxílicos utilizamos as mesmas relações propostas no estudo da fração neutra para a classe dos hopanos, as quais foram calculadas a partir do RIC m/z 263, C_{32} dos ésteres em SIM, (67 a 69). Os valores obtidos se encontra na Tabela VIII e a representação gráfica a seguir.

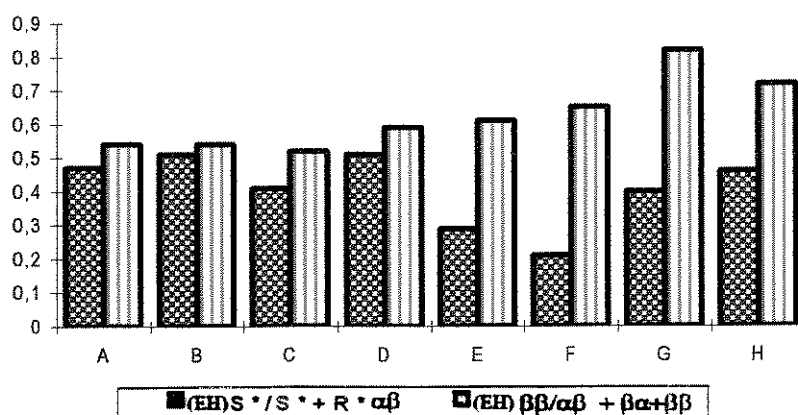


Gráfico 8 - Avaliação da evolução térmica com base no estudo dos ácidos hopanóicos metilados (RIC m/z 263).

O gráfico 8 ilustra as diferenças de evolução térmica do óleos estudados ressaltando a menor evolução térmica para os óleos E, F, G e H, onde os valores para as razões $\beta\beta/\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta$ e $S^*/S^*+R^*\alpha\beta$ hopanos indicam respectivamente maior abundância do ácido $\beta\beta$ -hopanóicos C_{32} e do ácido $\alpha\beta$ -hopanóico 22R* (configuração biológica).

Segundo Jaffé e col (1988), devido a baixa concentração, a distribuição molecular dos ácidos carboxílicos no óleo cru pode ser severamente afetada pela migração do óleo onde pode ocorrer a solubilização, "washing", de matéria orgânica matura ou imatura contidas nas rochas sedimentares por onde o óleo migra, e, pelo efeito geocromatográfico já citado.

A hipótese de incorporação de matéria orgânica imatura carreada das rochas sedimentares a caminho de tais poços, foi descartada pois sabemos que a litologia da região é formada de arenitos pobres em matéria orgânica. Consequentemente a diferença observada na abundância do ácido $\beta\beta$ hopanóico C_{32} , 69, entre os vários óleos estudados atribuída a maior ou menor contribuição de óleo gerado num primeiro pulso (termicamente menos evoluído). Esta diferenciação foi mais evidenciada no estudo da fração ácida dos respectivos óleos (figura 36 e 38).

Outro fator que diferencia a distribuição destes compostos é a biodegradação com a qual ocorre um enriquecimento de ácidos terpânicos tricíclicos em relação aos pentacíclicos. Com base neste fato sugerimos algumas relações (Tabela VIII) entre os ácidos terpanos tricíclicos e pentacíclicos derivatizados a hidrocarbonetos, com intuito de se observar a tendência de biodegradação e compará-la à observada na fração neutra (25-nor-hopanos). A representação gráfica das relações se encontram no gráfico abaixo, (gráfico 9.)

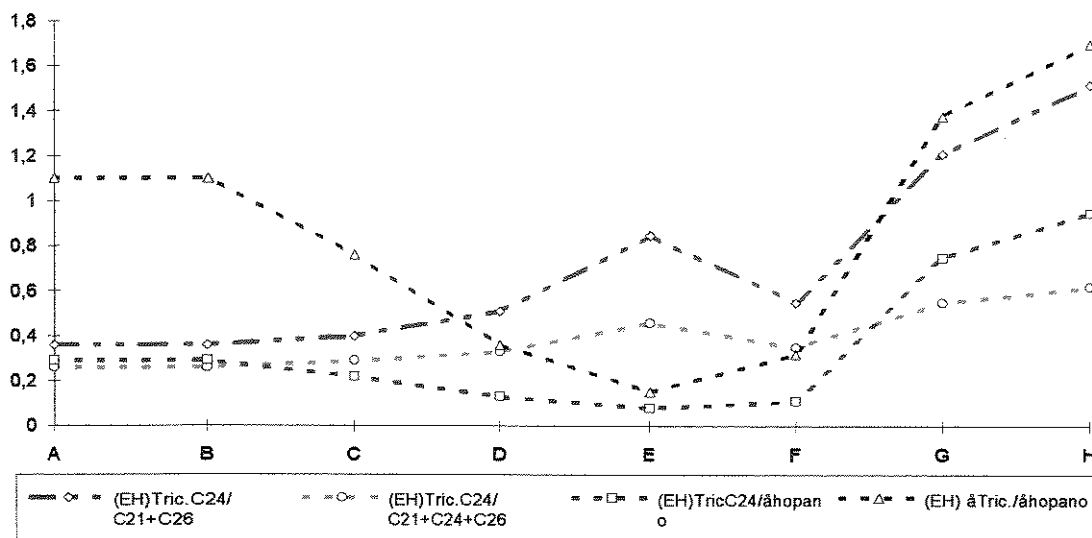


Gráfico 9 - Avaliação da biodegradação ocorrida nos poços a partir de relações entre biomarcadores ácidos da classe dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos derivatizados a hidrocarbonetos (RIC m/z 191).

Através do gráfico 9 observamos a mesma tendência de biodegradação já observada na fração neutra, com as relações envolvendo os compostos 25-norhopanos; vemos aqui que os óleos D, E e F apresentam menos características de óleos biodegradados.

Os valores obtidos para o óleo H nas relações propostas tanto na fração ácida quanto na neutra comportam-se como valores limitantes neste estudo caracterizando um óleo biodegradado.

Entre os oito óleos estudados acreditamos que no óleo E a fração ácida monocarboxílica se encontra menos alterada pela biodegradação. Sugerimos para os outros poços situações intermediárias. Podemos concluir que os biomarcadores ácidos corroboram as informações sobre biodegradação pertencentes às classes de compostos estão presentes em todos os óleos já evidenciadas pelos biomarcadores neutros.

Portanto para os poços estudados, a correlação entre os óleos (A, B, C, D, E, F, G e H) a partir do estudo dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos na fração neutra (hidrocarbonetos) é óbvia, onde a distribuição e abundância dos compostos da classe dos hopanos (e dos terpanos tricíclicos) é semelhante refletindo uma grande contribuição de matéria orgânica de origem bacteriana depositada em condições lacustres salinas. Os valores obtidos para as relações entre $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ hopanos e entre $\alpha\beta$ hopano 22R* e $\alpha\beta$ hopano 22S* (tabela III) acusaram discretas diferenças no estágio de evolução térmica destes óleos. A presença nestes óleos de hidrocarbonetos do tipo 25-nor-hopanos em diferentes abundâncias paralelamente com a série de n-alcenos inalterada sugere mistura de óleos biodegradados com óleos inalterados em diferentes proporções.

A mesma correlação entre os óleos estudados a partir da fração dos ácidos carboxílicos é bastante distinta e revela a menor evolução térmica do óleo gerado no primeiro pulso.

Comparando o perfil cromatográfico da distribuição dos terpanos pentacíclicos na fração neutra (HS) e na fração ácida (EHS), (RIC m/z 191), observamos que C₂₉ e C₃₀ são os mais abundantes desta classe na fração neutra enquanto que na ácida os mais abundantes são C₃₀ e C₃₁ vemos que os ácidos poderiam pelo menos em parte fornecer pela descarboxilação os hidrocarbonetos correspondentes (figura 39).

Através da análise dos constituintes presentes nos respectivos RIC m/z 177 das frações ácidas derivatizadas a hidrocarbonetos dos óleos mais biodegradados G e H detectamos vários compostos da série dos 25-nor-hopanos (C₂₉ e C₃₂). A série pode ser nitidamente visualizada na fração correspondente ao óleo H (figura 40). A identificação foi baseada na análise dos espectros de massas dos respectivos compostos na fração

hidrogenada e na fração deuterada, ambos apresentaram o íon m/z 177 correspondente ao fragmento contendo os anéis A e B. Os hidrocarbonetos deuterados apresentaram o íon correspondente ao fragmento contendo os anéis D e E com o acréscimo de 1u (m/z 192, m/z 206, m/z 220) e o fragmento correspondente aos anéis A, B, C, D, e E manteve-se inalterado, m/z 355 indicando que não houve incorporação de deutério nos anéis (figura 41).

Figura 39 - Perfil cromatográfico da distribuição dos compostos pertencentes à classe dos hopanos (RIC m/z 191). A- Fração derivatizada a hidrocarbonetos dos óleos D (EHS-D), F(EHS-F), G(EHS-G) e H (EHS-H); B- Fração neutra do óleo D (HS-D) e G (HS-G).

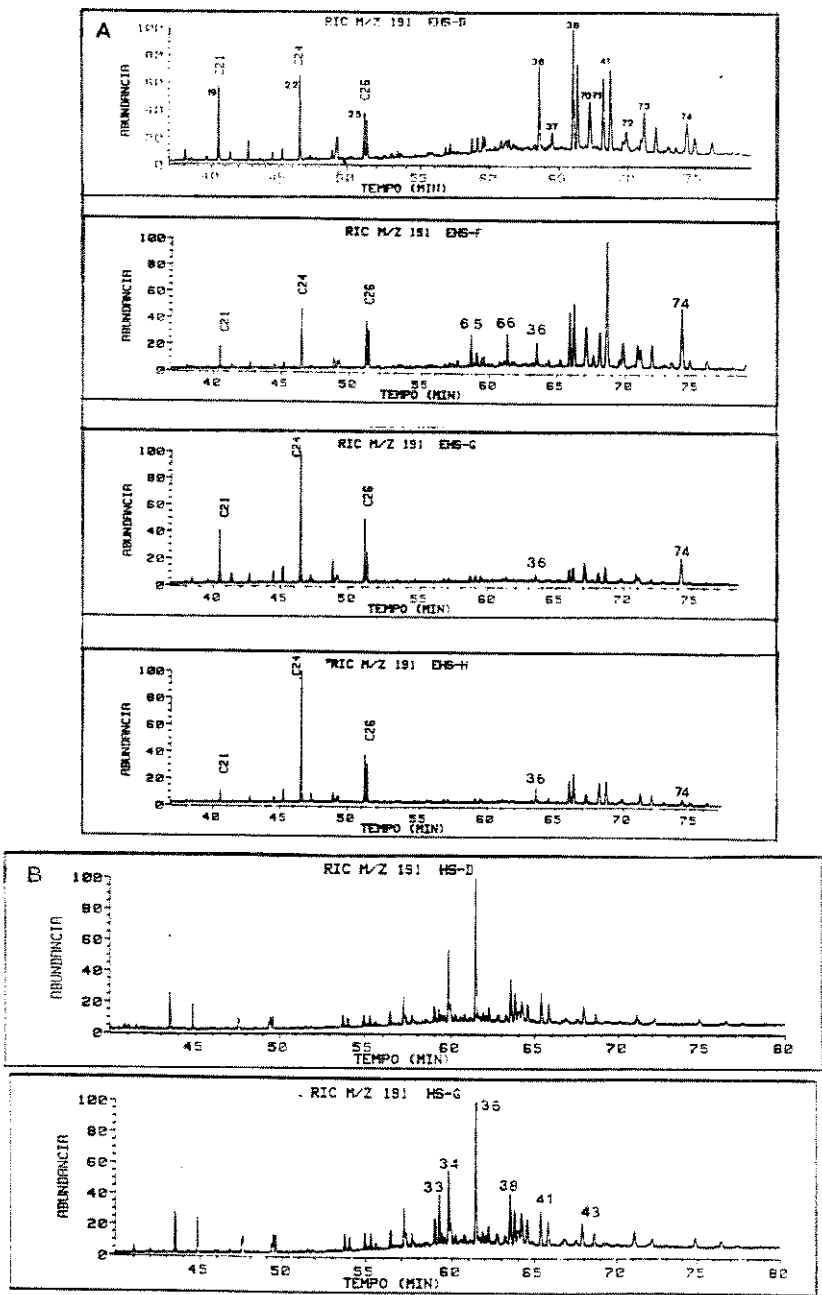


Tabela V' - Identificação de ácidos terpânicos derivatizados a hidrocarbonetos.

Nº	Terpanos	P.M.	Índice de Retenção
19	Terpano tricíclico-C ₂₁	290	2.123
22	Terpano tricíclico-C ₂₄	332	2.361
64	Terpano tricíclico-C ₂₆ -não identificado	360	2.461
64	Terpano tricíclico-C ₂₆ -não identificado	360	2.471
25	Terpano tricíclico C ₂₆ -(S* e R*)	360	2.561/68
65	Terpano tetracíclico,seco-lupano C ₃₀	414	2.816
66	Terpano tetracíclico,seco-friedelano C ₃₀	414	3.059
33	17α(H)-C ₂₉ desmetilado no anel A/B-C ₂₉	398	3.058
35	17α(H)- C ₃₀ - desmetilado no anel A/B-C ₃₀ (22R*eS*)	412	3.127/44
36	17α(H),21 β(H)- hopano-C ₃₀	412	3.166
37	17β(H),21 α(H)- moretano-C ₃₀	412	3.206
38	17α(H),21 β(H)-homo-hopano -C ₃₁ (22R*+S*)	426	3.238/55
40	17α(H)-C ₃₁ -desmetilado no anel A/B (22R* e S*)- C ₃₁	426	3.209/31
41	17α(H),21β(H)-30,31-bishomo-hopano (22R*+S*)-C ₃₂	440	3.340/77
42	17α(H),-C ₃₂ desmetilado no anel A/B (22R* e S*)-C ₃₂	440	3.301/11
43	17α(H), 21β(H)-30,31,32 - trishomo-hopano -C ₃₃ (22R*+S*)	454	-
44	17α(H),21β(H)-30,31,32,33 - tetrakishomo- hopano C ₃₄ (22R*+S*)	468	-
70	17β(H),21β(H) -hopano C ₃₀	412	3.303
71	17β(H),21α(H)-homomoretano C ₃₁ (22R*+S*)	426	3.304
72	17β(H),21β(H) homo-hopano C ₃₁ (22R*+S*)	426	3.395
73	17β(H),21α(H)-bishomo-hopano C ₃₂ (22R*+S*)	440	-
74	17β(H),21β(H) homo-hopano C ₃₂ (22R*+S*)	440	-

Figura 40 - Perfil cromatográfico da distribuição dos ácidos derivatizados a hidrocarbonetos pertencentes à classe dos 25-nor-hopanos dos óleos D (EHS-D), F (EHS-F), G (EHS-G) e H (EHS-H), (RIC m/z 177).

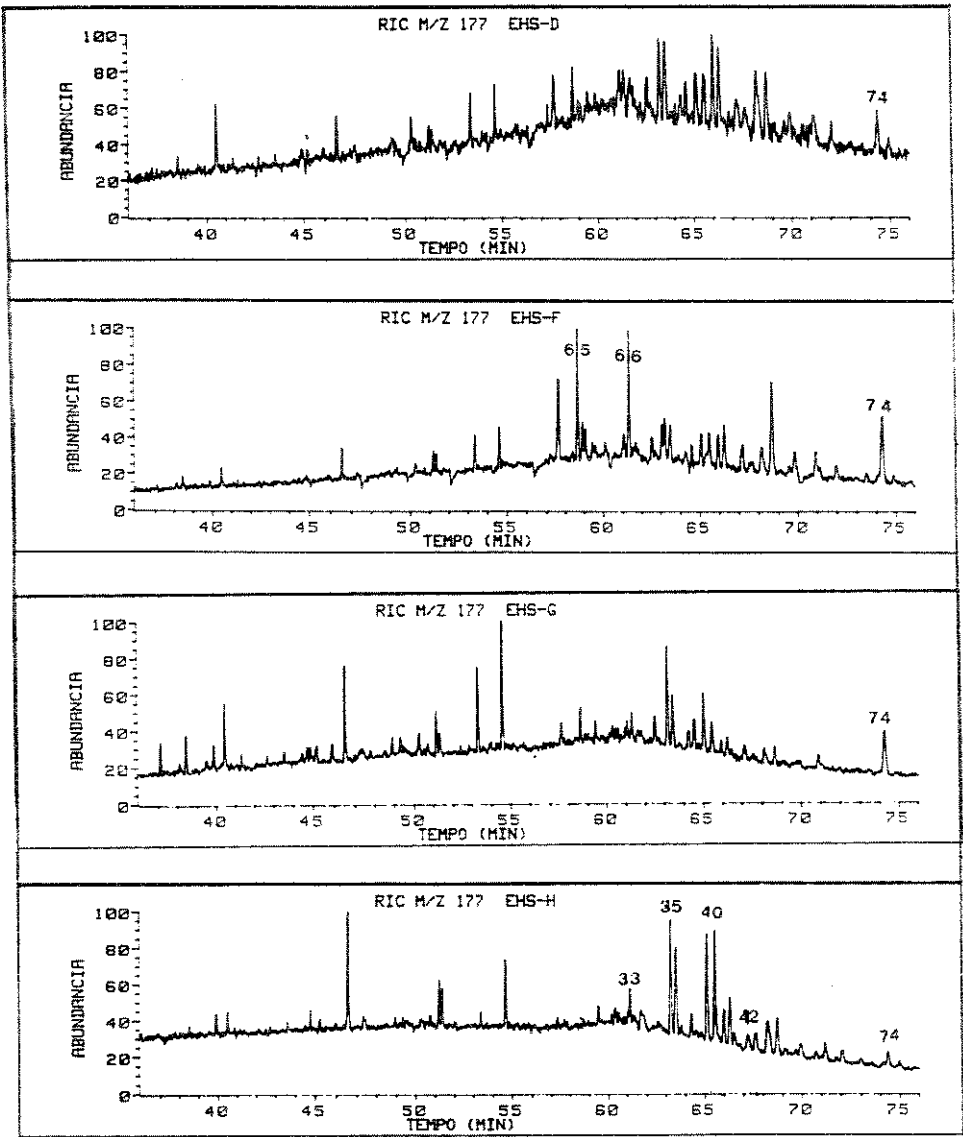
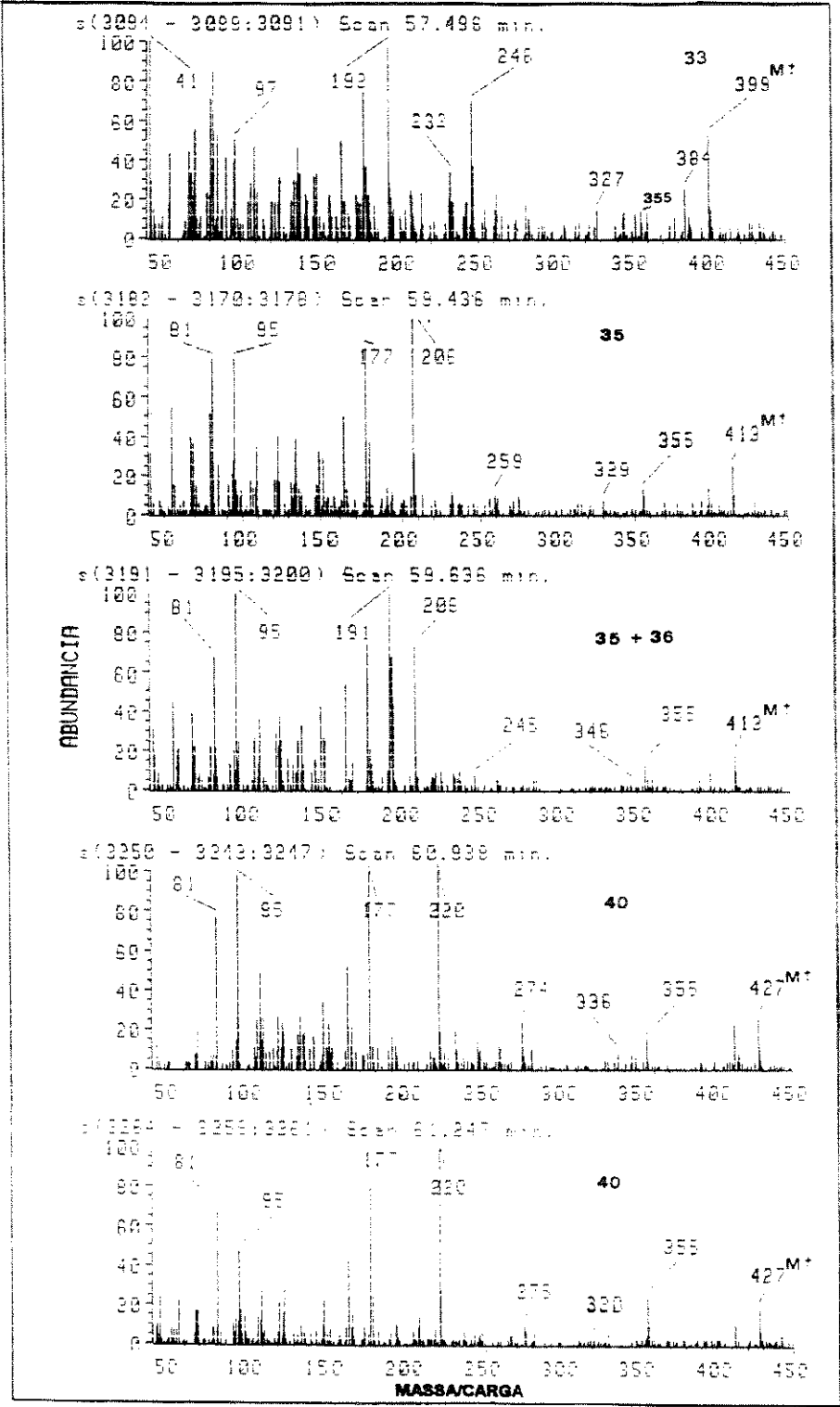


Figura 41 - Espectros de massas de ácidos 25-nor-hopanóicos derivatizados a hidrocarboneto e hidrocarboneto deuterado identificados na fração ácida do óleo H.



Comparando a distribuição dos compostos 25-nor-hopanos identificados na fração neutra (HS) com a distribuição dos ácidos 25-nor-hopanóicos derivatizados também a hidrocarbonetos (EHS) observamos uma correspondência entre eles isto é, na fração derivatizada (EHS), os compostos mais abundantes são os C_{30} e C_{31} , e na fração neutra (HS) são os C_{29} e C_{30} , o que nos leva a sugerir um caminho diagenético através do qual pela descarboxilação os ácidos 25-nor-hopanóicos possam pelo menos em parte originar os correspondentes hidrocarbonetos (figura 42).

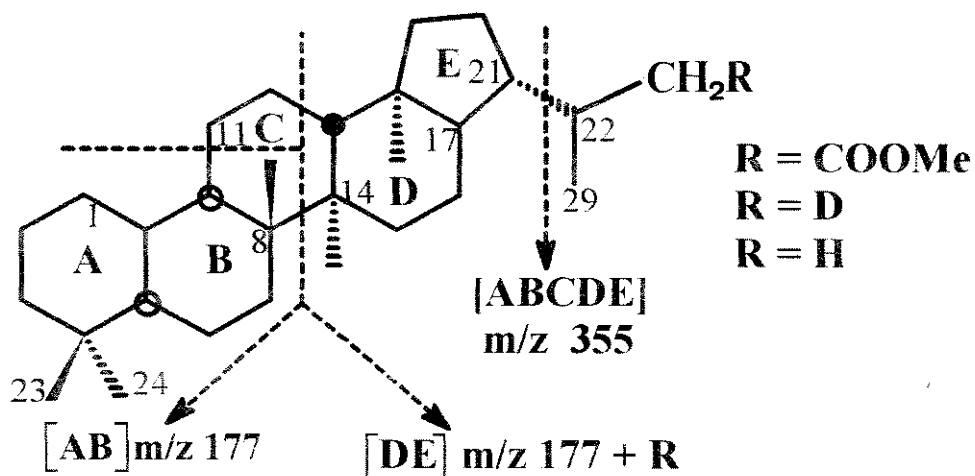
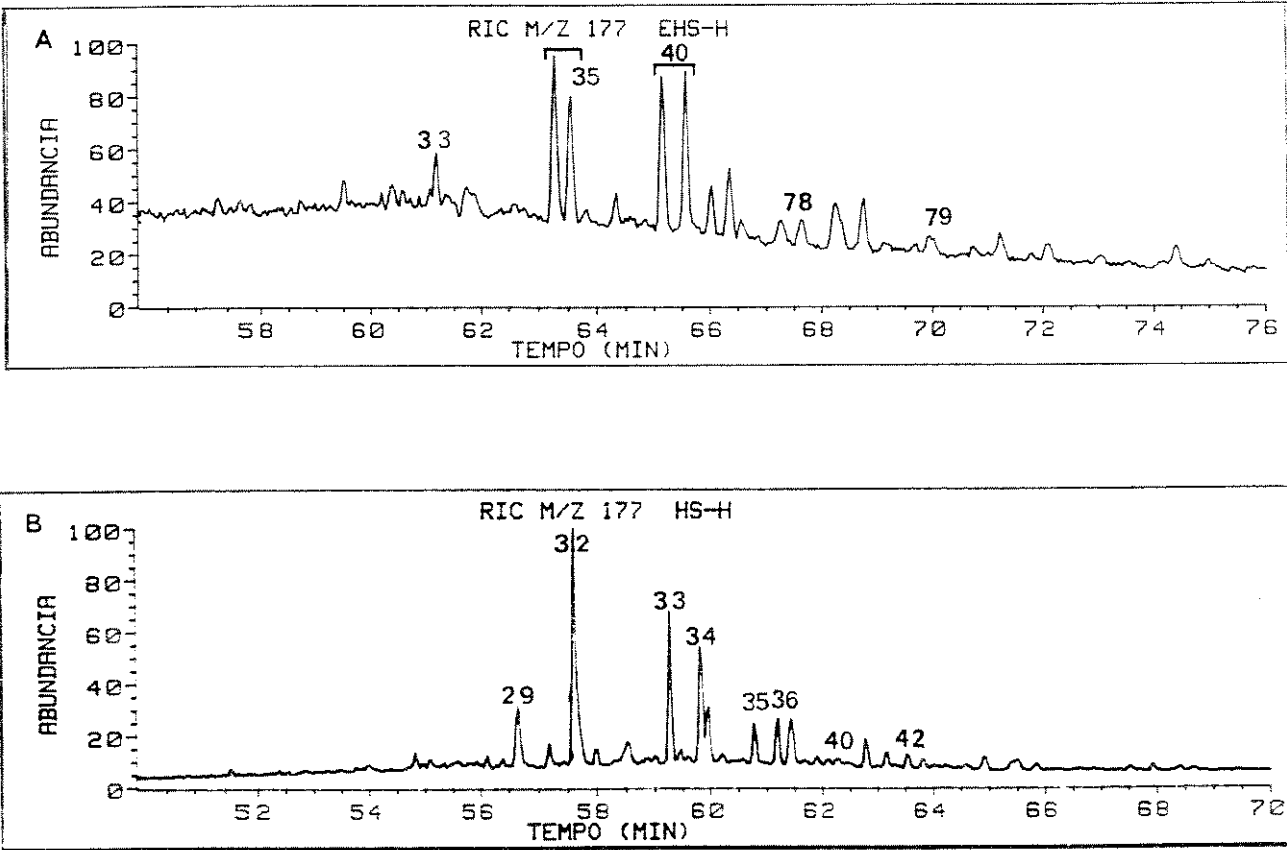


Figura 42 - Perfil cromatográfico da distribuição dos compostos pertencentes à classe dos 25-nor-hopanos (RIC m/z 177). A)- Fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos do óleo H (EHS-H); B)- Fração neutra do óleo H (HS-H).



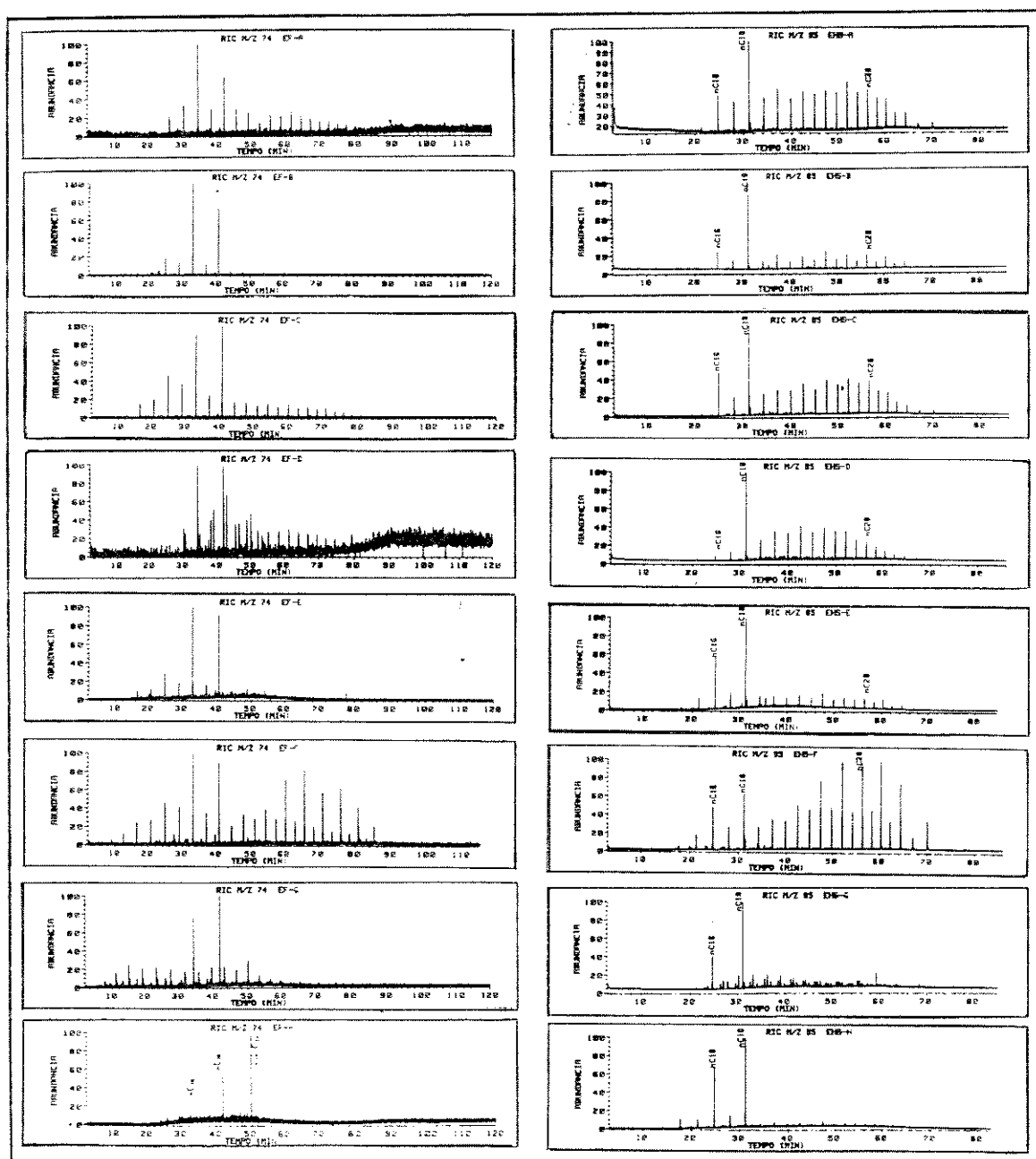
g) Ácidos da classe dos esteranos

Observamos que na fração neutra os compostos de classe dos esteranos se encontram em pequena abundância relativa, na fração ácida entre eles praticamente não existem, somente alguns foram detectados no óleo E porém, não conseguimos identificá-los devido a complexidade do espectro de massas obtido.

Acreditamos que estes compostos estejam presentes nos óleos estudados, porém as condições de análises não permitiram a identificação.

Antes de fazermos as correlações gostaríamos de salientar que embora a fração éster tenha se comportado como uma mistura de difícil estudo no CG/MS, a classe dos ésteres lineares é facilmente identificada reproduzindo um perfil característico para cada óleo, comparável com os seus respectivos hidrocarbonetos derivados, indicando assim que as análises feitas através dos hidrocarbonetos obtidos a partir da redução da fração éster é representativa e que não ocorreu distorções durante as manipulações laboratoriais. Toda a sequência de trabalho na obtenção das frações analisadas foi acompanhada com uma prova em branco onde verificamos a não ocorrência de contaminações (figura 43).

Figura 43 - Perfil cromatográfico dos ésteres lineares - RIC m/z 74; Perfil cromatográfico dos hidrocarbonetos lineares derivatizados dos ésteres RIC m/z 85.



Nas tabelas VIII, VI e III apresentamos os parâmetros calculados, e as relações propostas que foram utilizadas nas correlações.

Tabela VIII - Parâmetros obtidos através das relações entre biomarcadores ácidos.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Profundidade (m)	2612 2619	2635 2645	2608 2618	2646 2652	2430 2480	2732 2738	2417 2424	2161 2169
Idade	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	mioceno	mioceno
% hidroc.	50,1	50,3	55,5	63,3	59,0	45,4	42,9	63,3
%ácido (éster)	1,38	0,73	1,25	1,60	1,12	1,41	1,76	2,33
fitano/nC ₁₇ (EH)	0,42	0,40	0,40	0,29	0,70	0,70	0,78	ND
fitano/nC ₁₈ (EH)	0,13	0,04	0,08	0,06	0,16	0,23	0,07	ND
nC ₂₈ /nC ₁₇ (EH)	0,37	0,10	0,25	0,15	0,14	1,14	ND	ND
nC ₂₈ /nC ₁₈ (EH)	1,25	1,04	1,34	0,90	0,88	3,63	ND	ND
nC ₂₈ /nC ₁₇ (E)	0,48	0,19	0,44	0,29	0,15	2,11	ND	ND
nC ₂₈ /nC ₁₈ (E)	0,24	0,03	0,17	0,09	0,02	0,85	ND	ND
(EH) Tric. C ₂₄ /C ₂₁ +C ₂₅	0,36	0,36	0,40	0,51	0,85	0,55	1,21	1,52
(EH) Tric. C ₂₄ /C ₂₁ +C ₂₄ +C ₂₆	0,26	0,26	0,29	0,33	0,46	0,35	0,55	0,62
(EH) TricC ₂₄ / Σhopano	0,29	0,29	0,22	0,13	0,08	0,11	0,75	0,95
(EH) ΣTric./ Σhopano	1,10	1,10	0,76	0,36	0,15	0,32	1,38	1,70
(EH) S*/S*+R* αβ	0,47	0,51	0,41	0,51	0,29	0,21	0,40	0,46
(EH) ββ/αβ+βα+ββ	0,54	0,54	0,52	0,59	0,61	0,65	0,82	0,72

- ⇒ Fitano / nC₁₇ (EH), Fitano / nC₁₈(EH) , nC₂₈/nC₁₈(EH), e nC₂₈/nC₁₇(EH): relações entre os respectivos ácidos derivatizados a hidrocarbonetos obtidos do RIC m/z 85;
- ⇒ nC₂₈/nC₁₈(E), e nC₂₈/nC₁₇(E): relações entre os respectivos ésteres obtidos do RIC m/z 74
- ⇒ TricC₂₄ / C₂₁+C₂₆ e TriC₂₄ / C₂₁+C₂₄+C₂₆: relações propostas entre os ácidos tricíclicos derivatizados a hidrocarbonetos [m/z 191];
- ⇒ TricC₂₄ / Σhopano e Σtric / Σhopanos: relações propostas entre ácidos tricíclicos e ácidos hopanóicos [m/z/191];
- ⇒ S* / S*+R* αβ e ββ / αβ+βα+ββ: relações entre ácidos hopanóicos C₃₂ m/z 219

Tabela III: Parâmetros usados para caracterização de origem e maturidade dos óleos crus.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Profundidade (m)	2612 2619	2635 2645	2608 2618	2646 2652	2430 2480	2732 2738	2417 2424	2161 2169
Idade	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	mioceno	mioceno
Origem								
n-alcanos	13/15	15/17	15/17	15/17	15/17	15/17	15	15
	23/25	23/25	23	25	23/25	23	—	—
Pr./Fit.	1,48	1,31	1,40	1,58	1,21	1,12	1,16	1,20
Pr/nC ₁₇	0,57	0,56	0,55	2,69	0,52	0,80	2,61	0,77
Gamacerano	+	+	+	+	+	+	+	+
β-Carotano	+	+	+	+	+	+	+	+
Maturidade								
αββ/(αββ+ααα) C ₂₉ esteranos	0,46	0,48	0,47	0,46	0,46	0,45	0,47	0,42
20S/20S+R αααC ₂₉ esteranos	0,42	0,49	0,50	0,48	0,47	0,50	0,50	0,39
Ts/TM+Ts	0,29	0,31	0,30	0,31	0,30	0,28	0,28	0,31
22S/(22R+22S) hopano C ₃₁	0,57	0,58	0,57	0,58	0,57	0,58	0,59	0,59
βα/αβ+βα hopano	0,12	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,15
ββ/ββ+αβ+βα hopano	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabela VI - Possíveis parâmetros de biodegradação.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Profundidade (m)	2612 2619	2635 2645	2608 2618	2646 2652	2430 2480	2732 2738	2417 2424	2161 2169
Idade	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	oligoceno	mioceno	mioceno
A [(30-nor-hop)]/[25-nor-hopano (C ₂₇ +C ₂₈ +C ₂₉)]	0,93	1,36	0,85	1,09	1,24	0,92	0,47	0,27
B 25,29,30 trisnor-hopano/ 25nor-hopano (C ₂₇ +C ₂₈ +C ₂₉).	0,32	0,36	0,32	0,40	0,40	0,32	0,25	0,16
C C ₂₇ [m/z 177]/C ₂₈ +C ₂₉ [m/z 177]	0,43	0,57	0,46	0,68	0,67	0,47	0,33	0,20
D C ₂₇ [m/z 177]/C ₂₈ [m/z 177]	0,77	0,96	0,72	1,15	1,01	0,79	0,54	0,30

4.3 - Contribuições conclusivas para a história geológica do Campo de Albacora a partir de biomarcadores ácidos.

O estudo sistemático de amostras geológicas resulta do entrelaçamento das várias informações multidisciplinares. Correlacionando os resultados obtidos no estudo da distribuição molecular dos biomarcadores com, a localização de cada poços, das falhas significativas, das prováveis distâncias de migração(Tabela X) podemos sugerir que:

⇒ O poço A foi preenchido primeiro que B.

Os poços A e B se localizam próximos um do outro e apresentaram perfil cromatográfico semelhante. Os parâmetros calculados para a evolução térmica através do estudo dos biomarcadores neutros (relações entre os hopanos e relações entre os esteranos, tabela III) e dos biomarcadores ácidos (relações entre os ácidos hopanóicos, tabela VIII), denotam pequenas diferenças tendendo para uma menor evolução térmica de B em relação ao poço A.

A avaliação da biodegradação utilizando as razões entre hopanos e 25-nor-hopanos forneceu também evidências de maior contribuição de óleo biodegradado no poço A.

Contrariando o esperado, observamos que os ácidos lineares $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{18}$, sempre presentes em óleos biodegradados e não biodegradados, apresentou maior abundância no óleo B, o que pode ser verificado pelas relações Fitano/ $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{28}/n\text{C}_{18}$. Na tentativa de se desviar dos efeitos de biodegradação calculou-se estas razões em relação ao ácido linear, $n\text{C}_{17}$, para o qual sabemos não ocorre sua neoformação na biodegradação (Mackenzie e col., 1983); notamos porém que as relações

mantiveram as proporções. Assim nas relações evidenciando a abundância relativa dos ácidos de cadeia longa ($n\text{-C}_{28}$) e dos ácidos isoprenóides (ácido fitanóico), tabela VIII representadas respectivamente nos gráficos 6 e 7, observamos a mesma tendência, maior abundância destes no óleo A sugerindo que este poço foi preenchido primeiro que o B.

Analizando as vias de migração, considerando a falha ducto como principal condutora dos óleos gerados da formação Lagoa Feia para o Campo de Albacora e a existência de uma falha secundária paralela ao poço B (figura 44, seção geológica GG') pela qual provavelmente os óleos gerados foram conduzidos a esta região específica do campo, nossos resultados evidenciaram a ocorrência de geocromatografia para estes óleos.

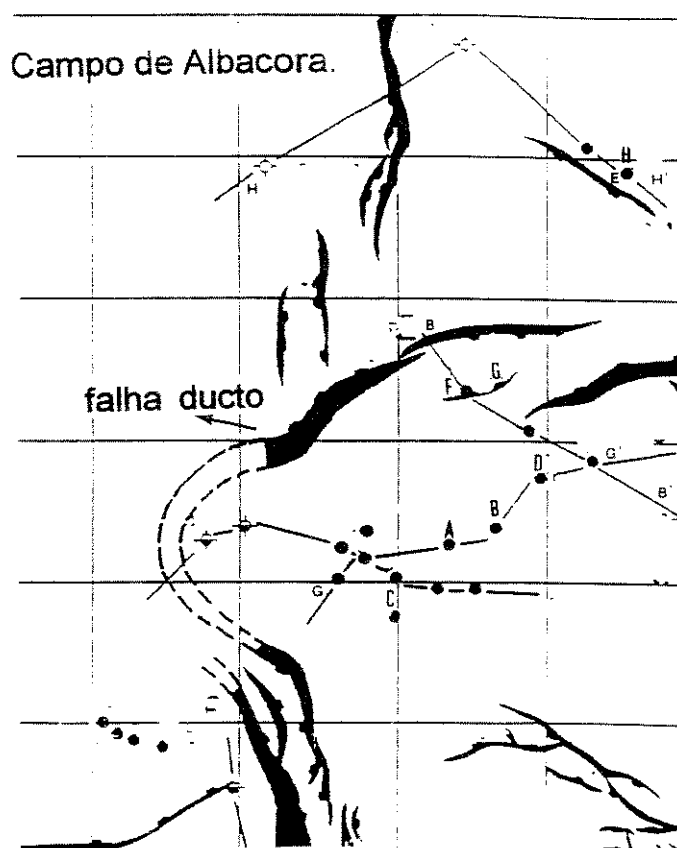
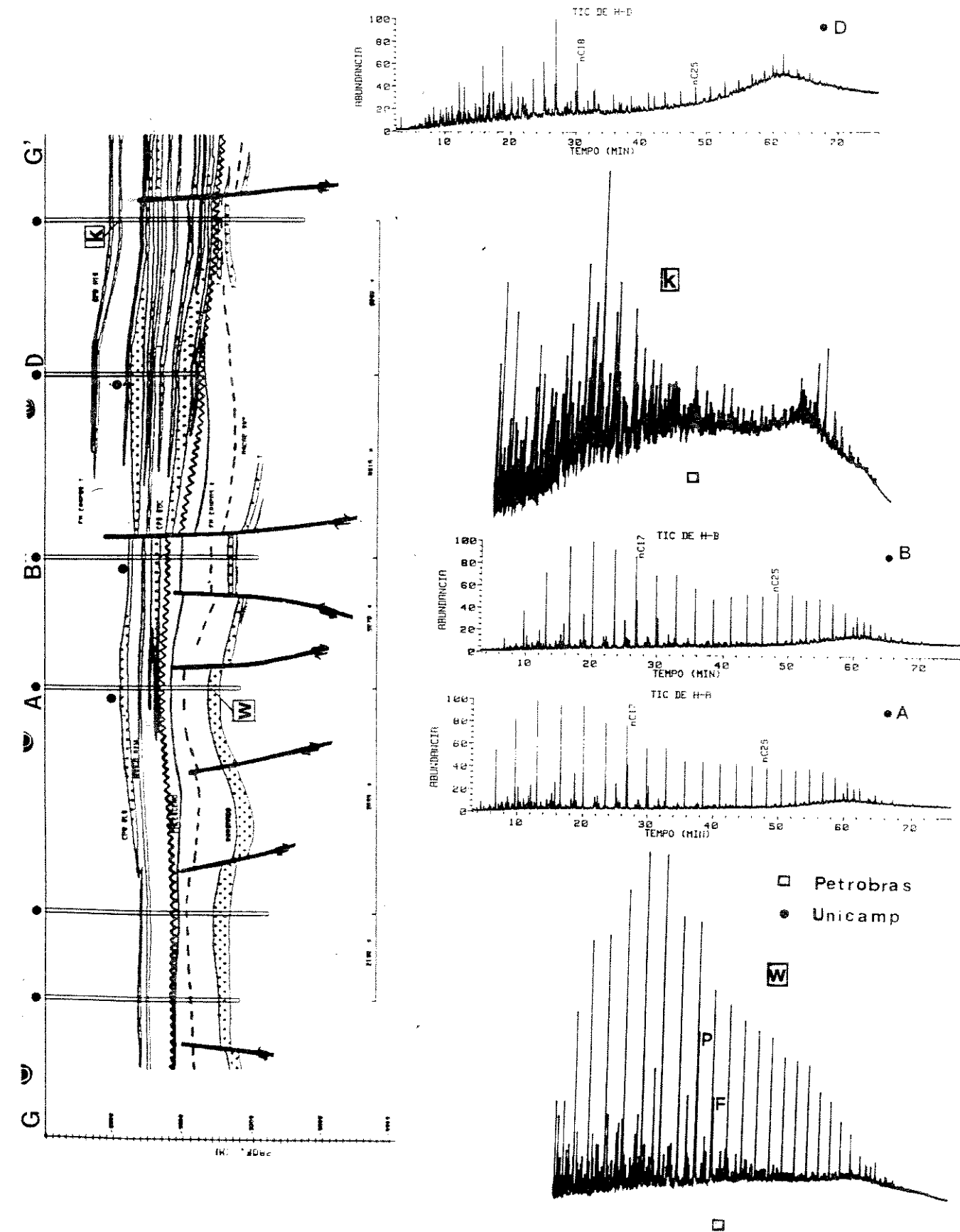


Figura 44 - Seção GG' - Corte vertical na região do Campo de Albacora.



De acordo com os resultados obtidos a composição dos óleos nos poços é resultado da mistura de óleos gerados a partir da mesma rocha geradora em dois pulsos distintos, onde o primeiro pulso de óleo gerado, menos evoluído termicamente (permaneceu menos tempo a alta temperatura e pressão na rocha geradora) alcançou os poços A e B preenchendo-os parcialmente, onde este óleo foi então biodegradado. O segundo pulso de óleo gerado, mais evoluído termicamente atingiu primeiramente o poço B seguindo em direção a A. Portanto sugerimos que o poço A recebeu maior contribuição de óleo do primeiro pulso que do segundo e que estes óleos caminharam no sentido de B $\rightarrow$ A.

$\Rightarrow$ O óleo do poço C é menos evoluído termicamente que o do poço B.

A distribuição de biomarcadores neutros e ácidos é relativamente semelhante ao óleo A, exceto para pequenas diferenças observadas nas relações entre biomarcadores ácidos através dos gráficos 6 a 9. Embora para este poço não temos informações sobre falhas secundárias porém considerando a falha ducto como principal via de migração para chegada do óleo a este poço (16 Km) podemos sugerir que sua composição reflete maior contribuição de óleo gerado no primeiro pulso (gráfico 8) em relação ao poço B, e que provavelmente este óleo migrou distâncias aproximadamente semelhantes a percorrida pelo óleo do poço A (gráfico 6 e 7).

$\Rightarrow$ O óleo do poço D reflete maior contribuição de óleo gerado no primeiro pulso, o qual não foi severamente biodegradado.

O óleo deste poço apresentou-se como um óleo mixto onde se vê no perfil cromatográfico do óleo as parafinas lineares emergirem de uma mistura complexa. Os parâmetros obtidos a partir do nosso estudo dos biomarcadores neutros não evidenciaram menor evolução térmica deste óleo como esperado, porém as relações entre hopanos e entre esteranos provavelmente estão alteradas pela biodegradação, muito embora os terpanos da classe dos 25-nor-hopanos estão presentes em baixa abundância relativa em relação aos óleos citados anteriormente (Tabela IV, gráficos de 1 a 4). Contudo através da análise da fração ácida, outras evidências de biodegradação são observadas, tais como a abundância do ácido terpânico tricíclico C_{24} em relação aos C_{21} e C_{26} (R^* e S^*).

As relações entre os ácidos alicíclicos não evidenciaram enriquecimento de ácidos lineares de cadeia longa e ácidos isoprenóides.

A avaliação da evolução térmica através dos biomarcadores ácidos (gráfico 8) foi efetiva na indicação da menor maturidade deste, em relação aos óleos A, B, e C, correlacionando-o mais com o 1º pulso de óleo gerado. A preferência bacteriana pelo consumo de alguns esqueletos ácidos é semelhante a observada para os hidrocarbonetos saturados. O valor obtido para a razão entre os epímeros R^* e S^* da classe dos ácidos hopanóicos (éster) pode estar alterado pela remoção bacteriana preferencial do epímero R^* (gráfico 8 - relação S^*/S^*+R^* $\alpha\beta$ hopano C_{32}).

A baixa abundância relativa dos compostos neutros 25-nor-hopanos e dos ácidos tricíclicos em relação aos ácidos pentacíclicos (gráficos de 1 a 4), associada a menor evolução térmica do óleo (gráfico 9) levou-nos a sugerir que este poço, recebeu uma quantidade maior de óleo do primeiro pulso o qual foi biodegradado, porém o nível da biodegradação não foi severo. Com o poço bastante preenchido com óleo biodegradado somente uma fração do segundo

pulso de óleo gerado foi introduzido no poço e o óleo hoje apresenta perfil observado aqui.

⇒ **A fração ácida do óleo do poço F guardou a identidade genética do primeiro pulso de óleo gerado.**

⇒ **A fração ácida do óleo do poço G, revelou que embora constituído de óleo biodegradado este poço foi preenchido principalmente por óleo gerado no primeiro pulso.**

Os óleos F e G se encontram situados ao lado da falha ducto (4 km) e apresentam perfis cromatográficos com estágios de biodegradação distintos. Na avaliação da maturidade baseado nos parâmetros obtidos do estudo da fração neutra, notamos discretamente que estes óleos são menos evoluídos termicamente, embora as razões $20S^* / 20S^* + 20R^*$ $\alpha\alpha\alpha$ esteranos C_{29} e $22S^* / 22S^* + 22R^*$ $\alpha\beta$ hopanos C_{31} estão alteradas pela biodegradação.

Os parâmetros para a evolução térmica obtidos da análise da fração ácida revelaram que o óleo F e o óleo G (já alterado pela biodegradação) são os menos evoluídos termicamente dentre os óleos estudados, indicando deste modo que estes receberam grande contribuição do óleo gerado inicialmente.

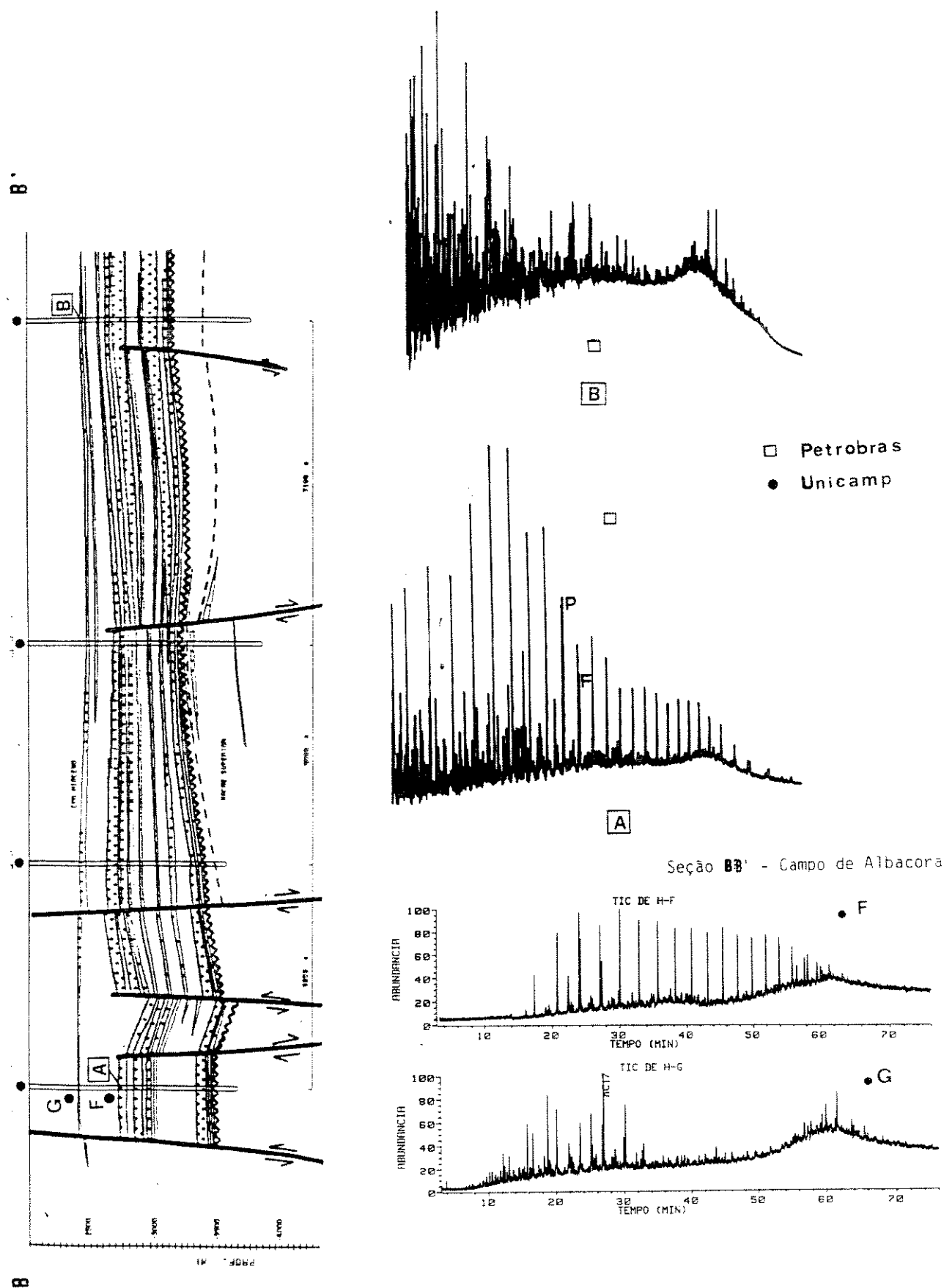
O óleo do poço F apresenta um perfil cromatográfico de distribuição dos ácidos lineares muito característicos, onde observamos a grande abundância dos ácidos de cadeia longa com número par de carbono. Esta alta preferência par/ímpar é própria de óleos imaturos, o que reforça a pouca evolução térmica sugerida pelas relações entre os ácidos hopanóicos isômeros. No óleo G bastante biodegradado os ácidos lineares já foram consumidos.

Para o óleo G, tanto na análise da fração neutra quanto na fração ácida tendo-se em conta a biodegradação, os valores obtidos para as relações propostas indicam grande contribuição de óleo biodegradado no poço, ao contrário estas relações indicam para o óleo F pequena contribuição de compostos biodegradados.

De acordo com os resultados obtidos e a situação geográfica destes poços, próximos ao ducto de alimentação do campo (figura 45, seção geológica BB'), podemos sugerir que estes poços (F e G) receberam principalmente óleo do primeiro pulso de óleo gerado (menos evoluído termicamente). Com a variação do nível do mar, ocorreu a incursão de águas subterrâneas atingindo principalmente o poço G e provocando severa biodegradação nos óleos que lá estavam. O poço F, localizado a maior profundidade foi menos afetado (remoção parcial dos alcanos e ácidos baixo peso molecular provalvemente pelo efeito de solubilização na água "water washing") e conservou a distribuição dos ácidos lineares de cadeia longa e a dos ácidos hopanóicos características do primeiro pulso de óleo gerado.

O óleo gerado no segundo pulso encontrou os poços bastante preenchidos e com óleos em diferentes estágios de biodegradação. O poço F que continha óleo menos biodegradado recebeu uma fração maior do óleo gerado no segundo pulso, resultando num óleo mixto com poucas características de óleo biodegradado. O óleo G ao contrário, recebeu pouco óleo novo e se apresentou como biodegradado.

Figura 45 - Seção BB' - Corte vertical na região do campo de Albacora.



⇒ O óleo do poço E apresentou grande contribuição de óleo gerado no primeiro pulso o qual foi pouco alterado pela biodegradação.

⇒ A fração ácida do óleo do poço H permitiu a avaliação da evolução térmica do mesmo, indicando que este foi preenchido em sua maioria com óleo gerado no primeiro pulso o qual foi severamente biodegradado.

Os óleos E e H se encontram fora do campo de Albacora, ao norte deste (figura 46, seção geológica HH' e figura 47), numa região pouco estudada, com poucos poços e em sua maioria com óleos biodegradados (Cerqueira 1995).

Realmente, dos óleos estudados o óleo H é o mais biodegradado. Contudo com o estudo da fração ácidas onde com os ácidos hopanóicos ainda estão presentes foi possível a avaliação da maturidade térmica do poço.

O poço E apresentou alto conteúdo de parafinas lineares e baixa abundância de compostos da classe dos 25-nor-hopanos e de ácidos tricíclicos em relação aos ácidos hopanóicos característico de óleo pouco alterado pela biodegradação. A comparação dos parâmetros obtidos a partir da fração ácida (tabela VIII) que avaliam a evolução térmica deste óleo com os do campo de Albacora, levou-nos a sugerir que a evolução térmica é intermediária entre os dois pulsos de óleo gerado; onde o poço poderia ter sido preenchido por volumes relativamente semelhantes de óleos gerados no primeiro pulso, pouco alterado pela biodegradação, e no segundo pulso. A composição dos ácidos alicíclicos provavelmente está relacionada com pequenas distâncias de migração até o óleo alcançar este poço (gráficos 6 e 7). Pelos parâmetros de evolução térmica obtidos através dos biomarcadores ácidos sugerimos que esta região da bacia de Campos recebeu grande quantidade do óleo gerado no primeiro pulso onde nos poços menos profundos são encontrados os óleos mais biodegradados. Estas são apenas sugestões pois não temos maiores dados sobre esta região.

Tabela X - Localização dos poços estudados do campo de Albacora.

Poço	Profundidade (m)	Idade	°API	Dist. de Migração (km)
A	2612-2619	Oligoceno	23.3	16
B	2635-2645	Oligoceno	26.8	20
C	2608-2618	Oligoceno	27.6	10
D	2646-2652	Oligoceno	22.4	24
E	2430-2440	Oligoceno	19.0	?
F	2732-2738	Oligoceno	26.0	4 (?)
G	2417-2424	Mioceno	19.3	4(?)
H	2161-2169	Mioceno	17.6	?

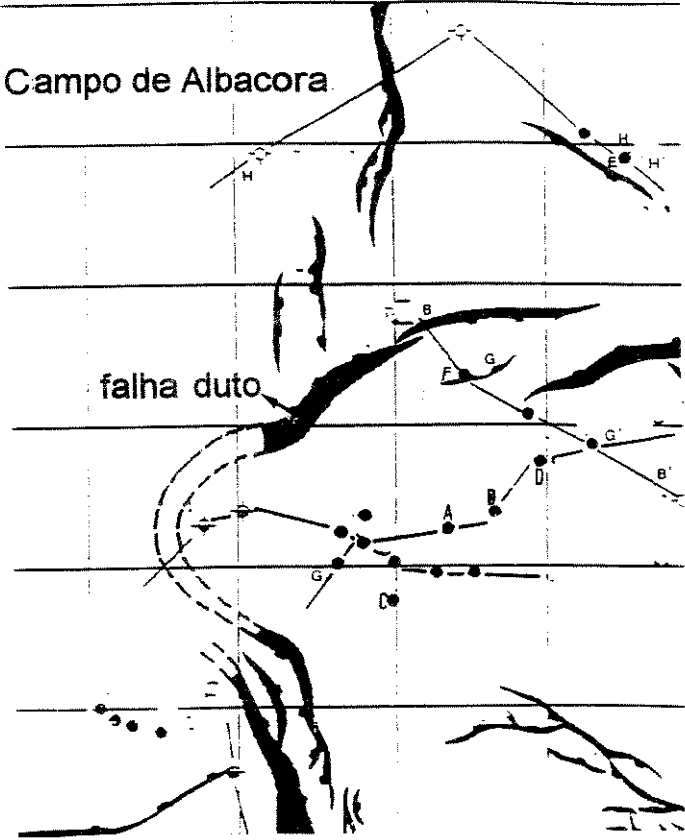
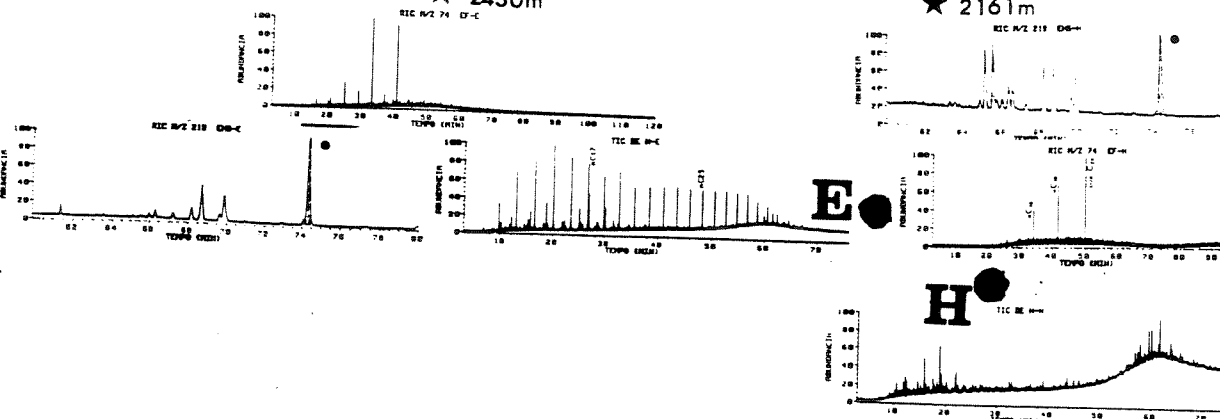


Figura 47 - Localização dos poços estudados na região do Campo de Albacora (Bacia de Campos).



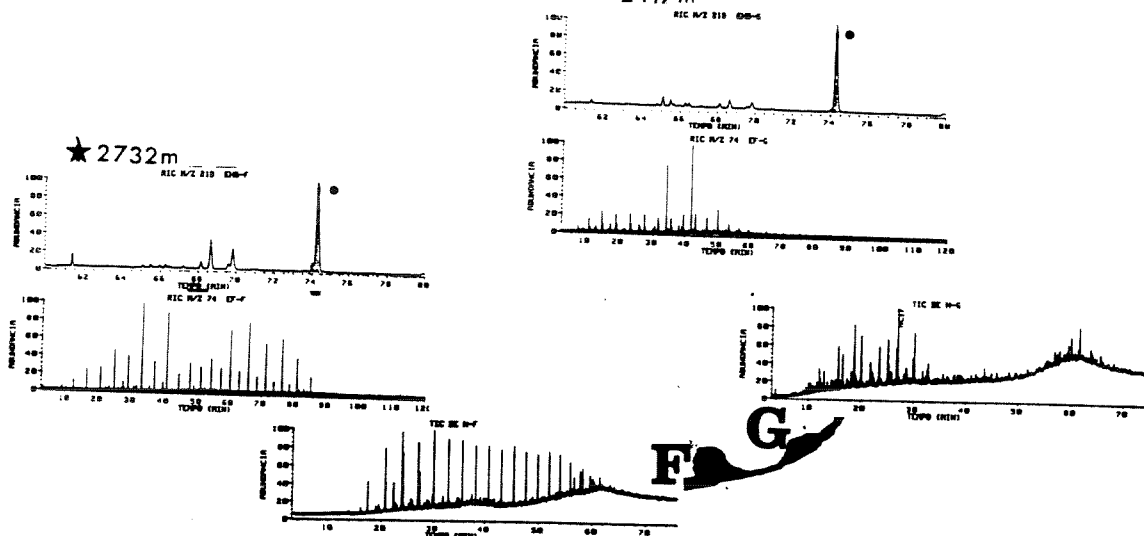
★ 2430m

★ 2161m



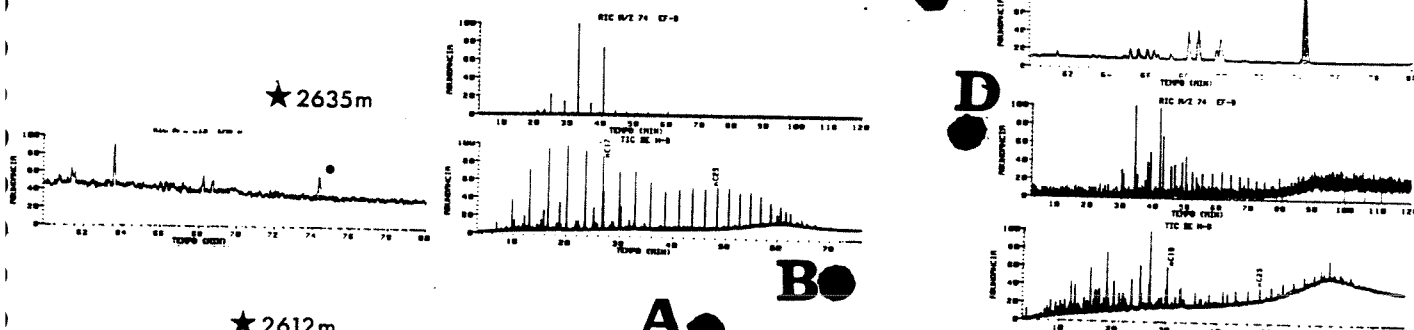
★ 2417m

★ 2732m

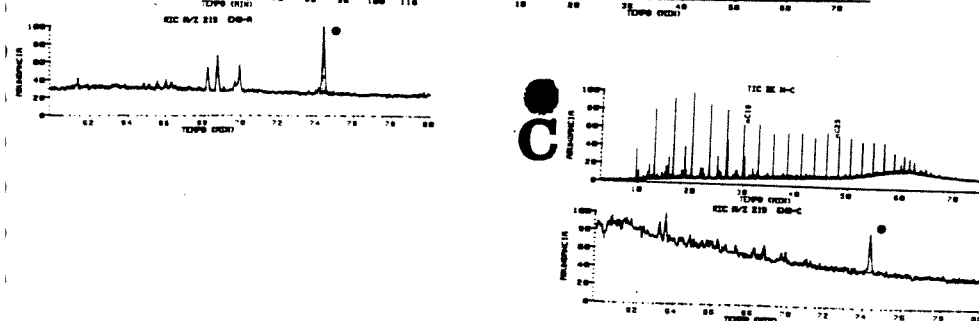
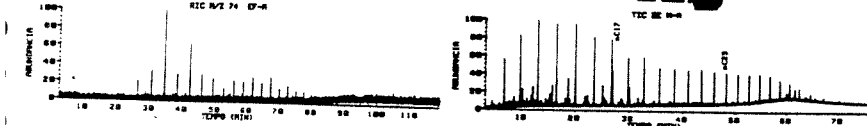


★ 2635m

★ 2646m



★ 2612m



★ 2608m

ácido hopanóico C₃₂ B8
• derivatizado a hidrocarboneto
★ Profundidade (m)

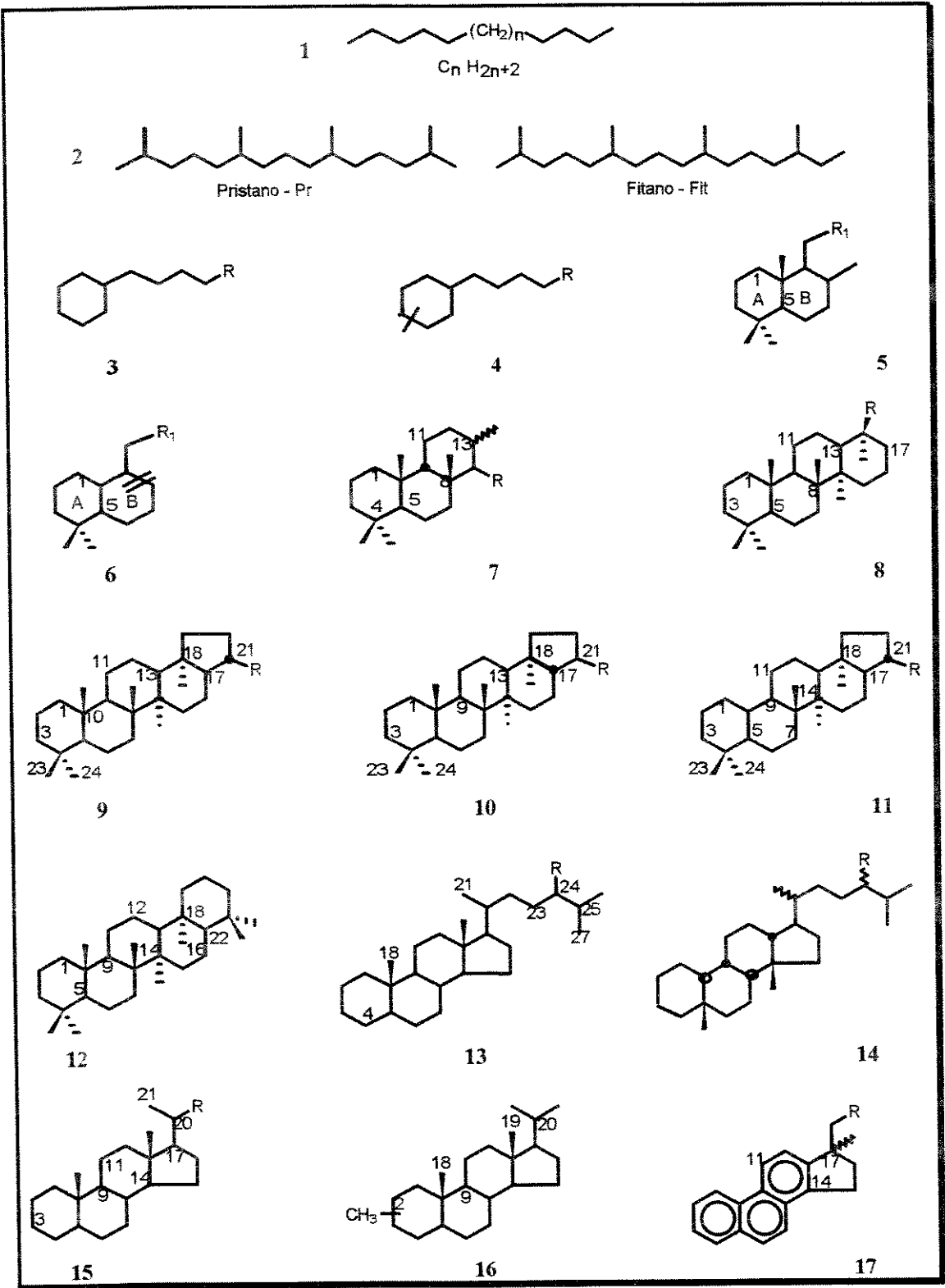
4.4 - Conclusão

Como uma visão geral deste trabalho, identificamos:

- 17 classes de compostos na fração neutra

1. hidrocarbonetos lineares (C_{11} a C_{33})
2. hidrocarbonetos isoprenóides (Pristano e Fitano)
3. n-alkil-cicloexano (C_{11} a C_{25})
4. metil-n-alkil-cicloexano (C_{12} a C_{25})
5. terpanos bicíclicos da classe dos drimanos (C_{14} a C_{19})
6. terpanos bicíclicos da classe dos drimanos rearranjados (C_{14} a C_{16})
7. terpanos tricíclicos do tipo queilantano (C_{19} a C_{29})
8. terpano tetracíclico (C_{24})
- terpanos pentacíclicos:
 9. - da classe dos hopanos (C_{27} a C_{34})
 10. - da classe dos moretanos (C_{30})
 11. - da classe dos 25 nor-hopanos (C_{27} a C_{33})
 12. - gamacerano (C_{30})
13. esteranos (C_{27} a C_{29})
14. diasteranos (C_{27} a C_{28})
15. pregnanos (C_{21} a C_{22})
16. metil pregnanos (C_{22})
17. pregnanos aromáticos (C_{19} a C_{20})

Os padrões $8\alpha(H)$ e $8\beta(H)$ drimanos foram coinjetados na fração neutra do óleo H onde confirmamos a presença do compostos $8\alpha(H)$ drimanos.



Classe de compostos identificados na fração neutra dos óleos estudados.

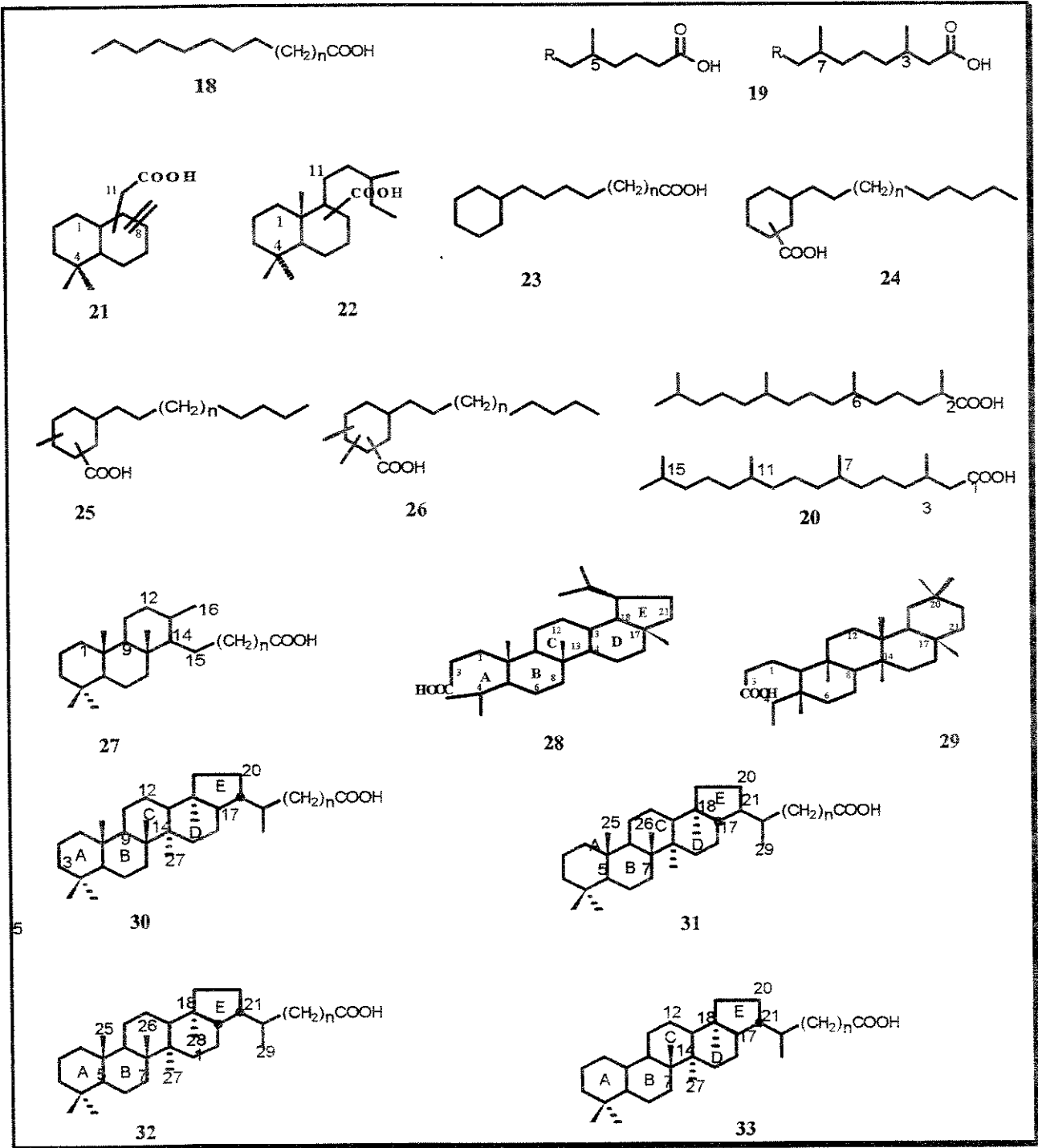
- 16 classes de compostos na fração ácida (Ex, EHx, EDx)

18. ácidos lineares (C_{11} a C_{34})
19. ácidos lineares ramificados (C_{10} a C_{23})
20. ácidos pristanóico e fitanóico
21. ácido bicíclico (C_{16})
22. ácidos da classe dos labdanos (C_{19} a C_{21})
23. ácidos ω -cicloexil alcanóico (C_{16} a C_{19})* (* série de compostos inéditos)
24. ácidos n-alquil-cicloexanóico (C_{16} a C_{20})*
25. ácidos n-alquil-metil-cicloexanóico (C_{15} a C_{23})*
26. ácidos n-alquil-dimetil-cicloexanóico (C_{16} a C_{24})*
27. ácidos tricíclicos do tipo queilantano (C_{21} - C_{24} - C_{26})
28. ácido 3,4-seco-lupanóico (C_{30})
29. ácido 3,4 seco-friedelanóico (C_{30})
30. ácidos hopanóicos $\alpha\beta$ (C_{30} a C_{33})
31. ácidos hopanóicos $\beta\alpha$ (C_{30} a C_{33})
32. ácidos hopanóicos $\beta\beta$ (C_{30} a C_{33})
33. ácidos 25-nor-hopanóicos (C_{29} a C_{32})

- Das classes de ácidos carboxílicos identificadas quatro são inéditas como ácidos carboxílicos presentes no óleo cru.

- ácidos ω -cicloexil alcanóico
- ácidos n-alquil-cicloexanóico
- ácidos n-alquil-metil-cicloexanóico
- ácidos n-alquil-dimetil-cicloexanóico

Exceto para a primeira série as seguintes apresentaram o grupo carboxila ligado ao anel a que foi confirmado pela derivatização com consequente incorporação do átomo de deutério ao anel.



Classe de compostos identificados na fração ácida dos óleos estudados.

A comparação da série já derivatizada a hidrocarbonetos 2,2,6 trimetil alquil cicloexano com o padrão 1-(3,7' dimetil-nonanil) 2,2,6 trimetil-cicloexano foi de primordial importância para a identificação desta série isômera e para auxiliar na atribuição à série majoritária uma cadeia alicíclica normal, e baseado nesta distinção nos tempos de retenção e na literatura foi feito a atribuição das outras séries.

Gostaríamos de salientar que:

- Com o estudo de distribuição molecular dos ácidos e suas abundâncias relativas obtivemos parâmetros que corroboram a hipótese formulada pela Petrobrás sobre o preenchimento e composição dos reservatórios da região estudada, onde evidenciam a mistura de óleos inalterados com óleos biodegradados mas principalmente as diferenças na evolução térmica dos dois pulsos de óleos gerados. Portanto com a análise desta fração podemos dizer que o perfil parcial dos ácidos lineares e dos ácidos hopanóicos comportam-se como a impressão digital do primeiro óleo gerado e são identificados no óleo F. Outro dado importante em relação aos biomarcadores é a resistência a biodegradação podendo ser usado para avaliar a maturidade de óleos biodegradados como no caso dos óleos G e H.
- Verificamos também que o óleo do poço A exibe diferenças na fração polar, mais especificamente na abundância dos ácidos acíclicos levando-nos a sugerir que este óleo sofreu migração com processo geocromatográfico na direção do poço B para A.

Assim o resultado deste estudo revelou a grande utilidade dos biomarcadores ácidos na avaliação da evolução térmica e como ferramenta em estudos sobre vias de migração. O conhecimento desta porção minoritária em óleos e sedimentos pode reverter também na compreensão dos mecanismos de transformação da matéria biológica sob condições geoquímicas.

5. - Apêndice

Faz parte deste trabalho a obtenção de padrões sintéticos os quais passam através de seus espectros de massas, índices de retenção e confirmação por coeluição, auxiliar na identificação dos constituintes do petróleo.

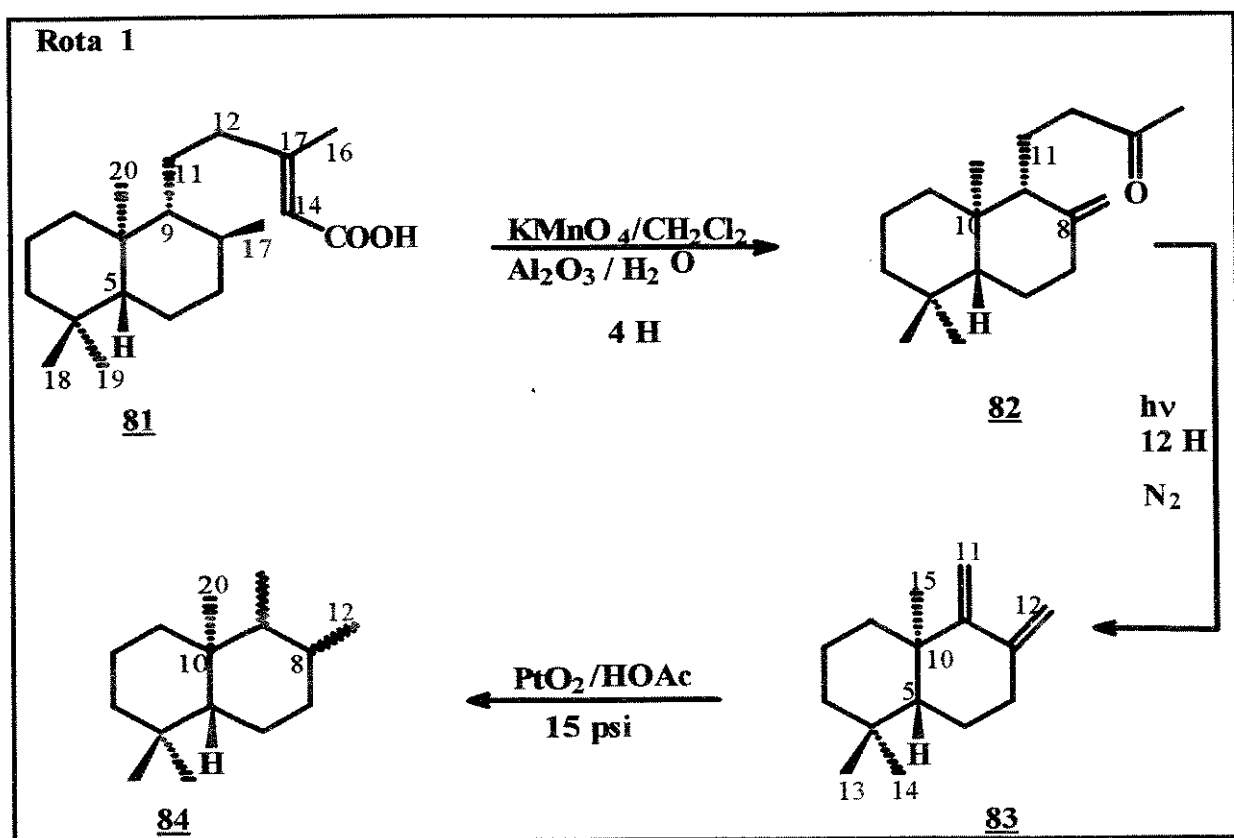
5.1 - Obtenção do terpano bicíclico C₁₅ do tipo drimano

Como já citamos na primeira parte desta tese, os compostos do tipo drimanos são comuns em petróleos e se destacam em óleos biodegradados.

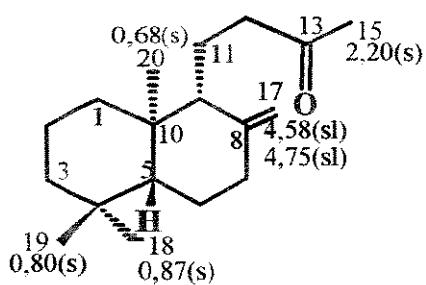
A série homóloga (C₁₅ a C₂₄) detectada como biomarcadores por Dimmler e col., (1984) foi identificada através de CG/EM utilizando a técnica SIM (m/z 123 e os íons moleculares). Com o auxílio dos compostos C₁₈ e C₂₀ sintetizados a partir do manool (Kaufman e col., 1988).

Nos óleos estudados a maior abundância na fração neutra ficou com os isômeros C₁₅ que foram identificados com base na observação de seus espectros de massa e comparação dos respectivos índices de retenção. Para atribuição correta de algumas estruturas que se encontram presentes no óleo, sintetizamos os padrões 8 α (H) e 8 β (H) drimano (C₁₅) a partir do ácido copálico 81.

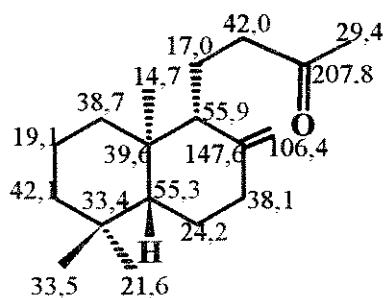
O resíduo industrial do refino do óleo de copaíba é rico em ácidos diterpênicos tendo como componente principal o ácido copálico 81. Tendo disponível este material de partida e levando em consideração experimentos anteriores realizados em nosso laboratório propuzemos a seguinte rota sintética para obtenção do hidrocarboneto saturado C₁₅ (rota 1).



O intermediário chave **82** foi preparado facilmente a partir da oxidação da mistura de ácidos resínicos do óleo de copaíba, com permanganato de potássio. A monocetona **82** após purificação em coluna cromatográfica com hexano/acetato de etila 0,4% como eluente foi caracterizada através da análise de seus espectros de RMN^1H e RMN^{13}C . Abaixo indicamos a atribuição dos sinais para o intermediário **82**.

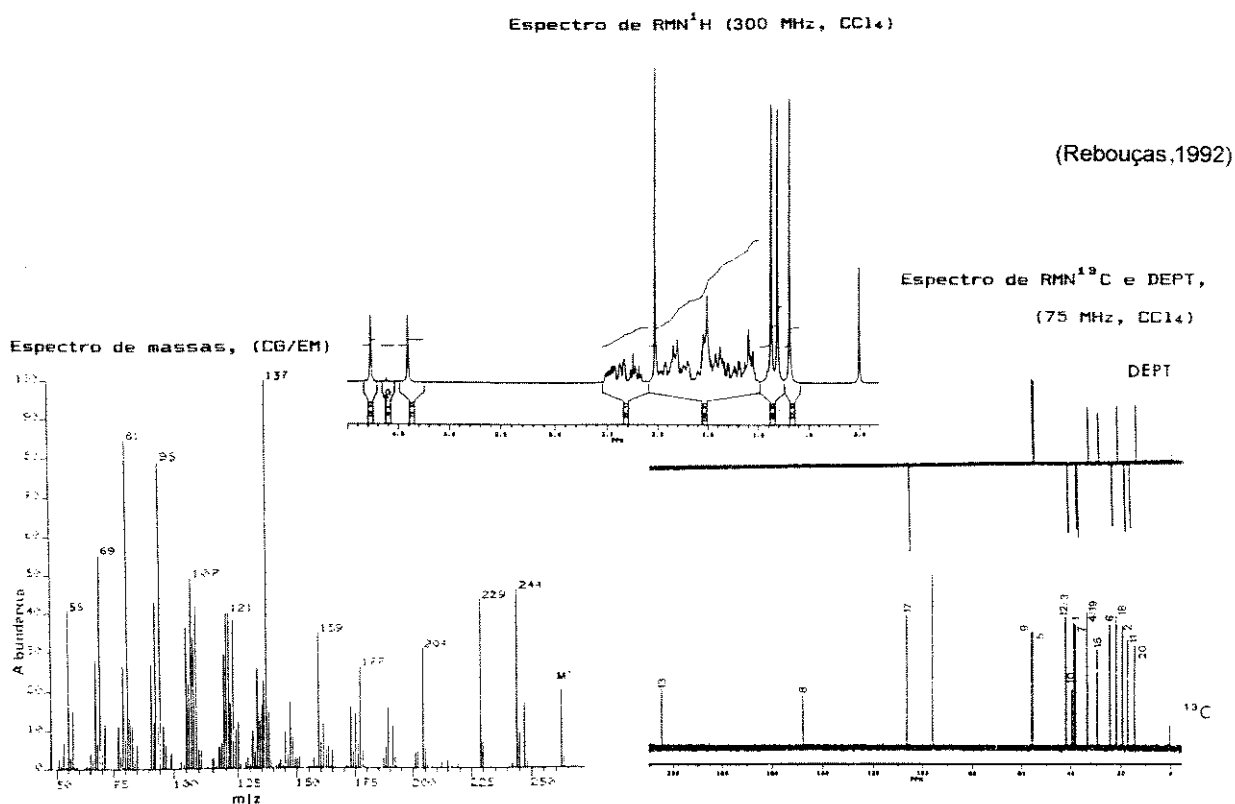


82

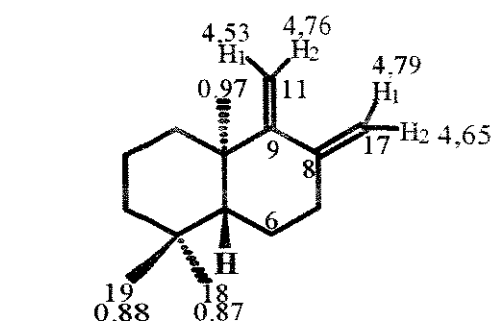


82

Atribuição, dos deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o intermediário 82. (Rebouças 1992).

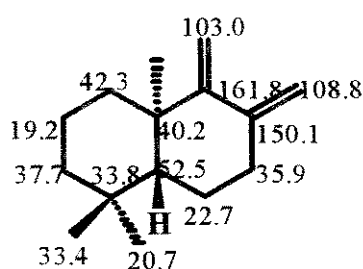


Dando sequência ao desenvolvimento desta rota o intermediário 82 foi submetido à clivagem fotoquímica do tipo Norrish II fornecendo o dieno 83 em 3,7% de rendimento (Nakano e Maillo, 1981), o qual foi caracterizado através da análise dos espectros de RMN¹H, RMN¹³C com o auxílio dos espectros DEPT 135° e 90°. Segue abaixo nossa sugestão para atribuição dos sinais observados.



atribuição dos sinais no espectro
de RMN ¹H

83



atribuição dos sinais no espectro
de RMN ¹³C

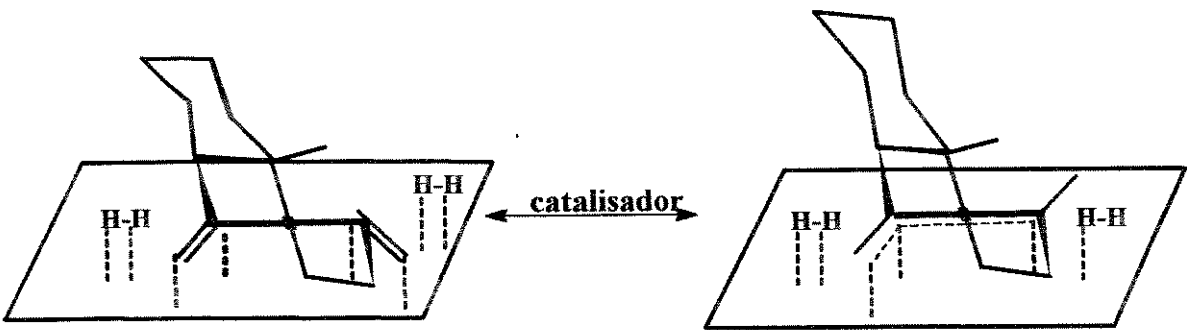
83

Vários testes foram feitos com o intuito de otimizar a reação variando-se o tempo de reação, porém com um tempo reacional menor o dieno 83 se forma em menor quantidade e com tempos maiores ocorre a decomposição do dieno formado.

Como nosso interesse naquele momento residia na obtenção do biomarcador 84 partimos para a hidrogenação do dieno 83 obtido.

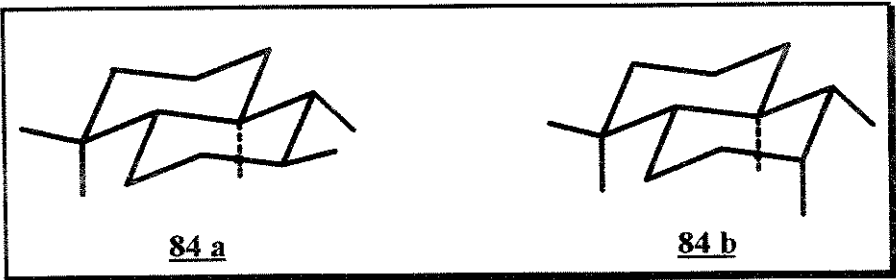
O dieno foi então hidrogenado com 15 psi de hidrogênio na presença de Pt/C como catalizador fornecendo quatro diastereoisômeros detectados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (figura 48). A estrutura dos dois componentes majoritários foi sugerida a partir do mecanismo de reação proposto na literatura, o qual se baseia na adsorção das moléculas pela face lado menos impedida (face Re) do substrato, nas

partículas do catalisador, nas quais se encontram quimioabsorvidos os átomos de hidrogênio provenientes do hidrogênio gasoso, tendo sofrido dissociação homolítica de acordo com o esquema abaixo:



83

Portanto sugerimos que a estrutura b corresponde ao composto majoritário e a estrutura a ao seguinte.



A mistura diastereoisomérica foi coinjetada com alguns óleos estudados e através do RIC m/z 123 observamos que a estrutura 84 a corresponde ao composto g o qual está presente em todos os óleos, contudo é muito mais abundante no óleo H onde é visível mesmo no cromatograma de ions totais (TIC). Não detectamos a presença deste composto na fração ácida derivatizada a hidrocarboneto fizemos uma pesquisa com estes padrões no óleo H e realmente não encontramos nenhum dos isômeros. Acreditamos que o fato

do biciclo 8 (8β (H) drimano C_{15}) se encontrar em grande abundância relativa no óleo H evidencie sua resistência ao ataque bacteriano.

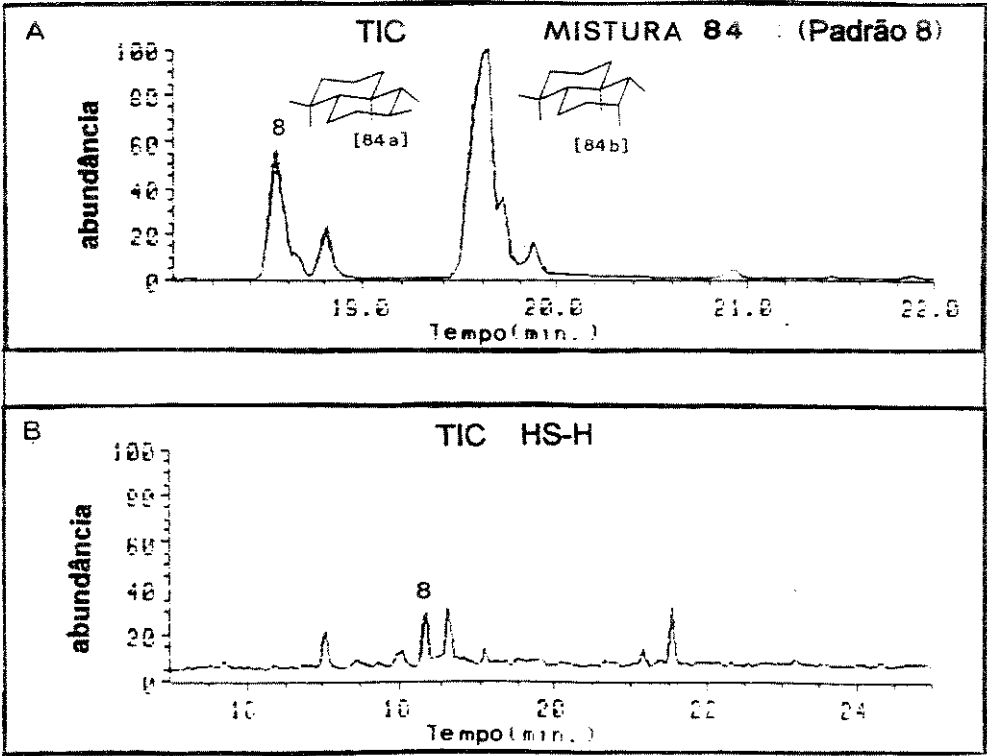


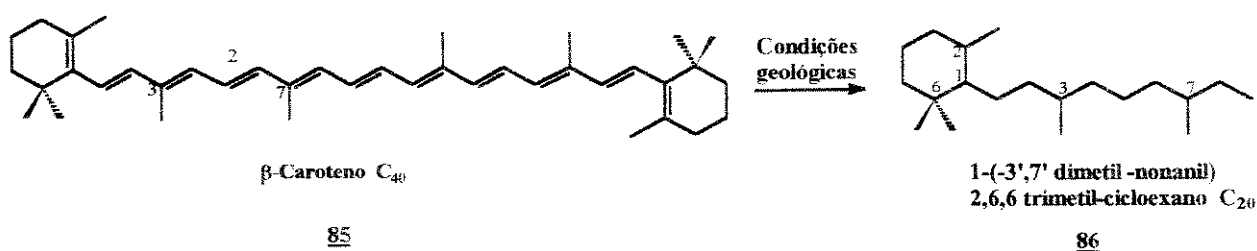
Figura 48 - Cromatograma de íons totais - A) Mistura diastereoisomérica 84. Coeluição - B) Fração neutra do óleo H e mistura diastereoisomérica 84.

5.2 - Obtenção de 1 - (3',7'dimetil-nonanil) 2,2,6 trimetil- cicloexano 86

Outro representante de uma classe de compostos estudada dos óleos analisados na fração ácida derivatizada a hidrocarbonetos foi o 1-(3',7' dimetil-nonanil) 2,2,6 trimetil-cicloexano 86 que foi também alvo de síntese para auxiliar na identificação das séries isoméricas presentes.

Na geoquímica orgânica, a identificação de um composto orgânico em petróleos os 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.

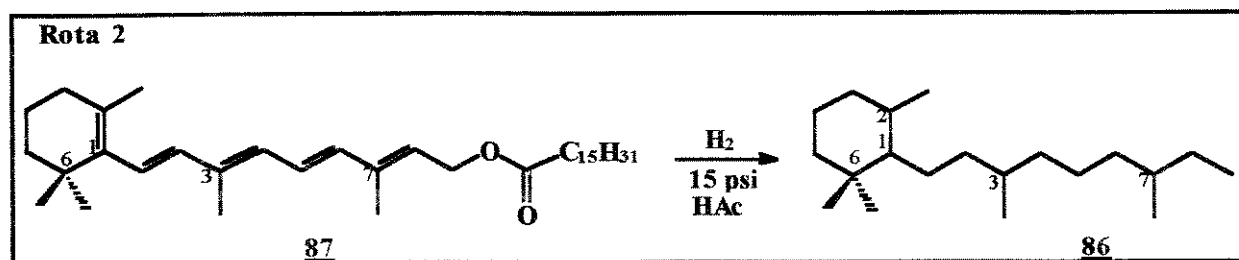
O composto já foi identificado em óleos e sedimentos de origem lacustre. Propondo uma relação diagenética precursor/biomarcador o hidrocarboneto poderia ter sido originado da cisão e hidrogenação do β -caroteno durante a diagenese os ácidos poderiam ser intermediários que não sofreram descarboxilação.



Detectamos nas frações ácidas derivatizadas a hidrocarbonetos dos óleos estudados através da análise por GC/MS, uma outra série mais abundante (majoritária) que apresentava em seus espectros de massas o íon

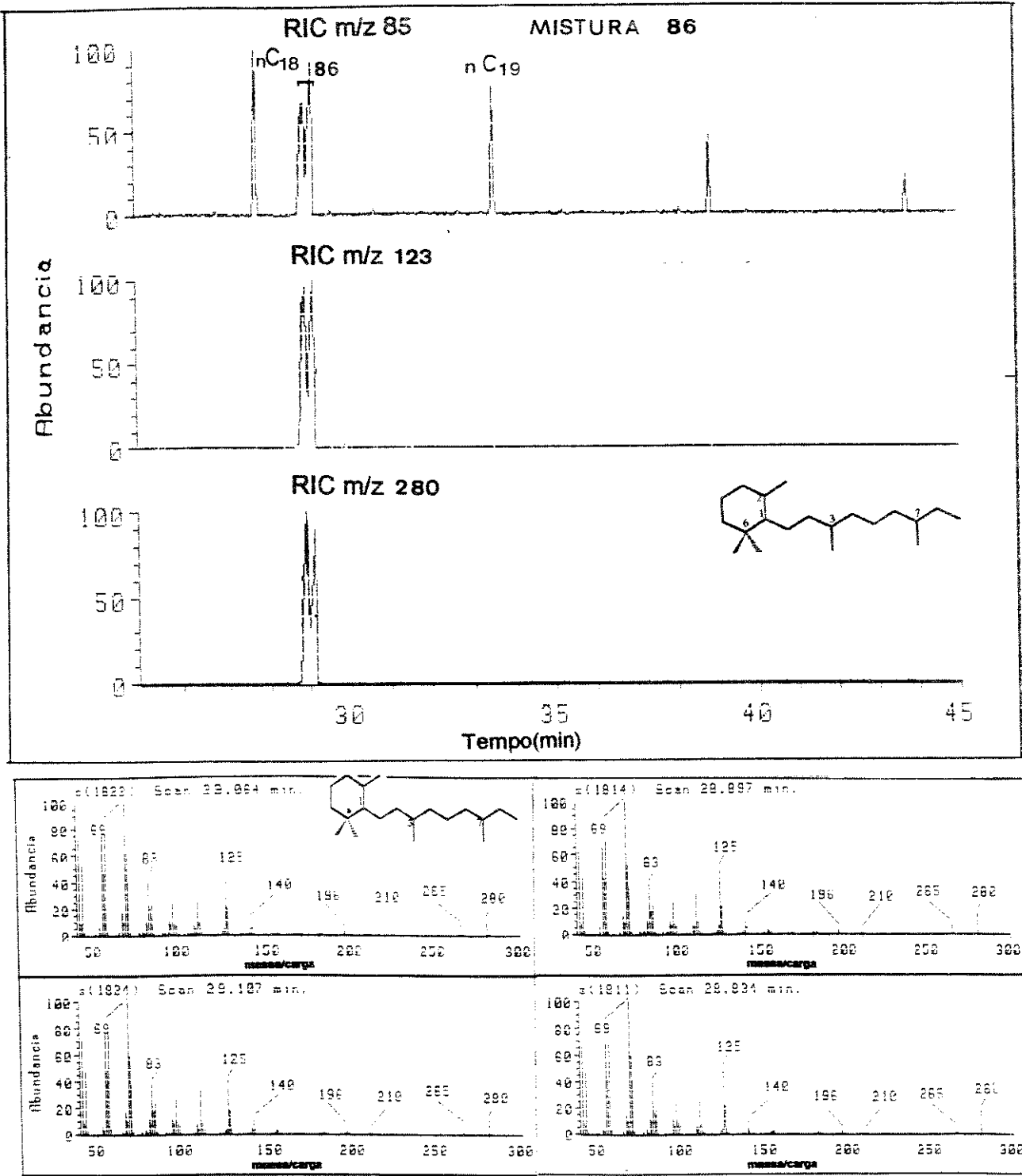
característico m/z 125 o qual também é característico do composto citado 86, portanto a obtenção deste auxiliou na identificação das séries.

O composto 86 foi obtido da hidrogenação catalítica do palmitado da Vitamina A 87, comercial, utilizando óxido de platina como catalizador, 15 psi de hidrogênio em ácido acético por 24 horas. A purificação em coluna de sílica forneceu o composto 86 em aproximadamente 1% de rendimento.



No espectro de RMN^1H do composto vimos apenas um envelope de sinais na região de 0,76 a 1,24 ppm e no espectro de $RMN^{13}C$ observamos 43 sinais indicando que a hidrogenação do palmitato da vitamina A resultou na mistura diastereoisomérica do hidrocarboneto correspondente, o que foi confirmado pela análise no GC/MS onde vemos 4 compostos principais, coeluyendo dois a dois. A coinjeção destes compostos sintetizados (mistura diastereoisomérica 86) com os óleos que apresentavam esta classe em maior abundância relativa evidenciou que estes estavam presentes porém compunham a série minoritária, e de acordo com o tempo de retenção e as considerações da literatura já citadas, atribuímos à classe majoritária cadeia lateral como sendo linear.

Figura 49 - Cromatograma de íons totais da mistura diastereoisomérica 86.

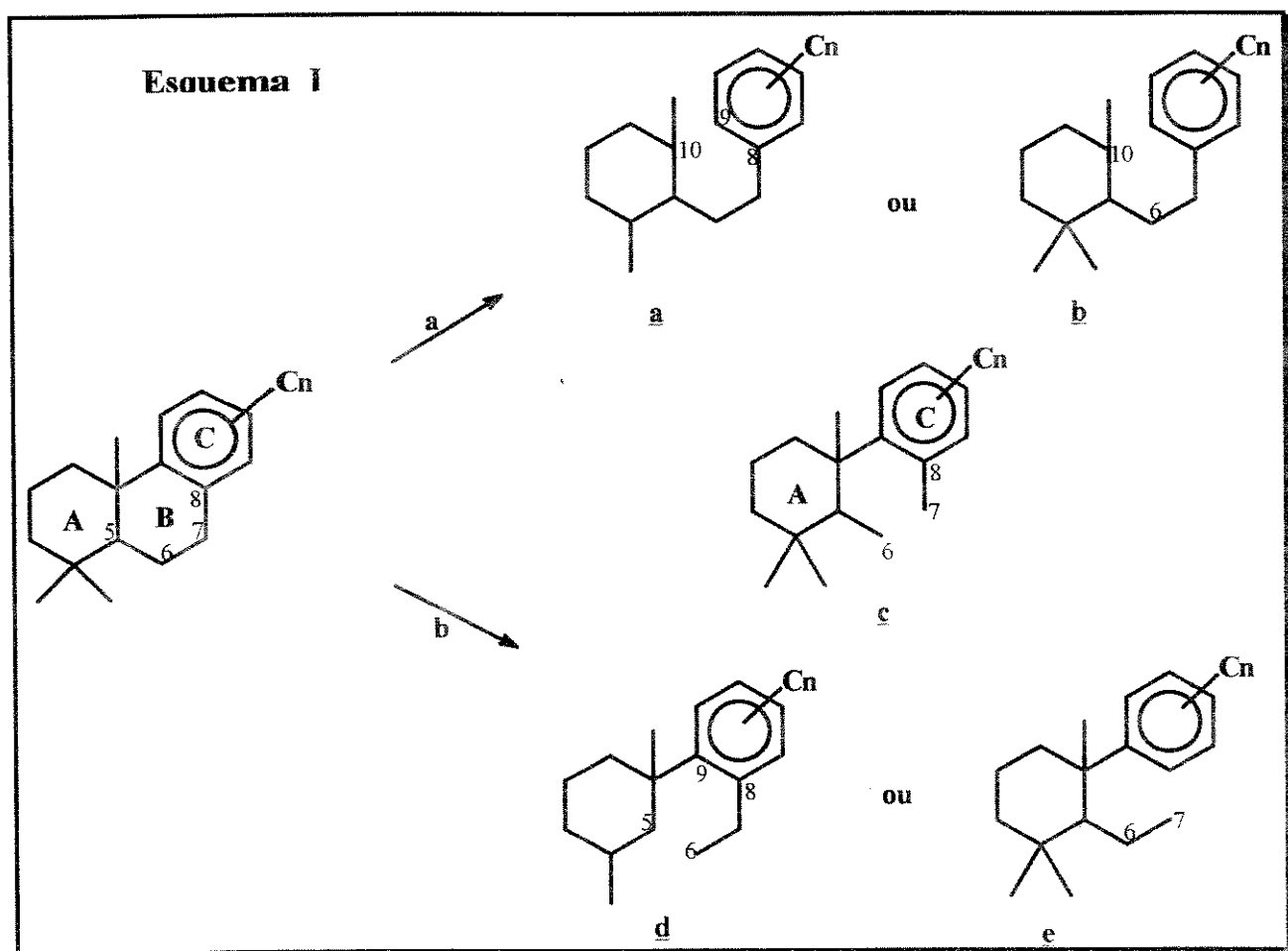


5. 3 - Exploração de rota sintética de 6,7 seco-abietanos oxigenados

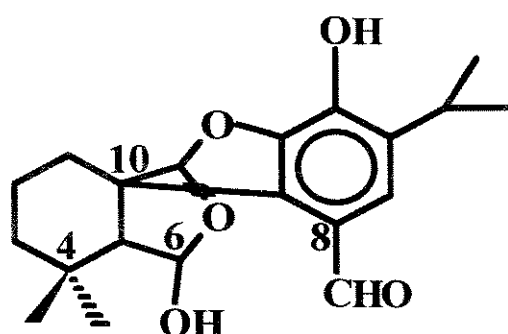
Esqueletos abietanos e derivados ácidos que normalmente são encontrados na natureza, já foram detectados em petróleos e sedimentos (Gallegos, 1973).

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.

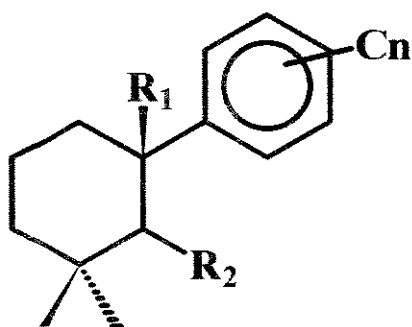
Particularizamos nossa atenção em esqueletos carbônicos do tipo etil-fenil-cicloexano os quais estão presentes em muitos óleos e sedimentos e podem ser considerados derivados de terpenóides que com a evolução térmica sofreram aromatização em um anel e abertura do anel central, B (esquema I) dando origem a compostos do tipo seco - abietanos.



Nosso interesse se concentrou na exploração de uma rota sintética que levasse a seco- abietanos com anel B aberto na posição 6,7 os quais pertencem a uma classe de compostos muito pequena e pouco estudada. Como um dos representantes desta classe na natureza encontramos o cariocal 88 que foi isolado da fração hexânica bioativa (atividade cardiovascular) do falso boldo *Coleus barbatus* por Kelecon (1985).

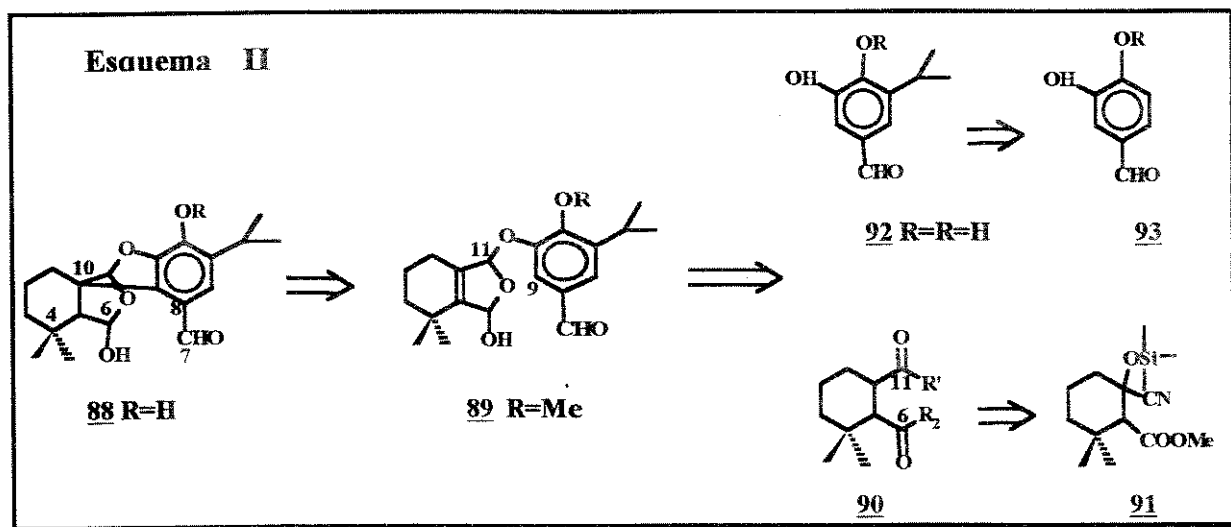
**Cariocal****88**

A síntese deste composto é inédita e o acesso a derivados seria um caminho para se poder correlacionar estrutura à atividade biológica; e também, a síntese de derivados oxigenados poderia conduzir-nos a padrões que auxiliariam não só na identificação de biomarcadores ácidos em petróleos mas também estes poderiam ser usados na avaliação das transformações diagenética/catagenética sofridas pela matéria orgânica depositada com sedimentos.



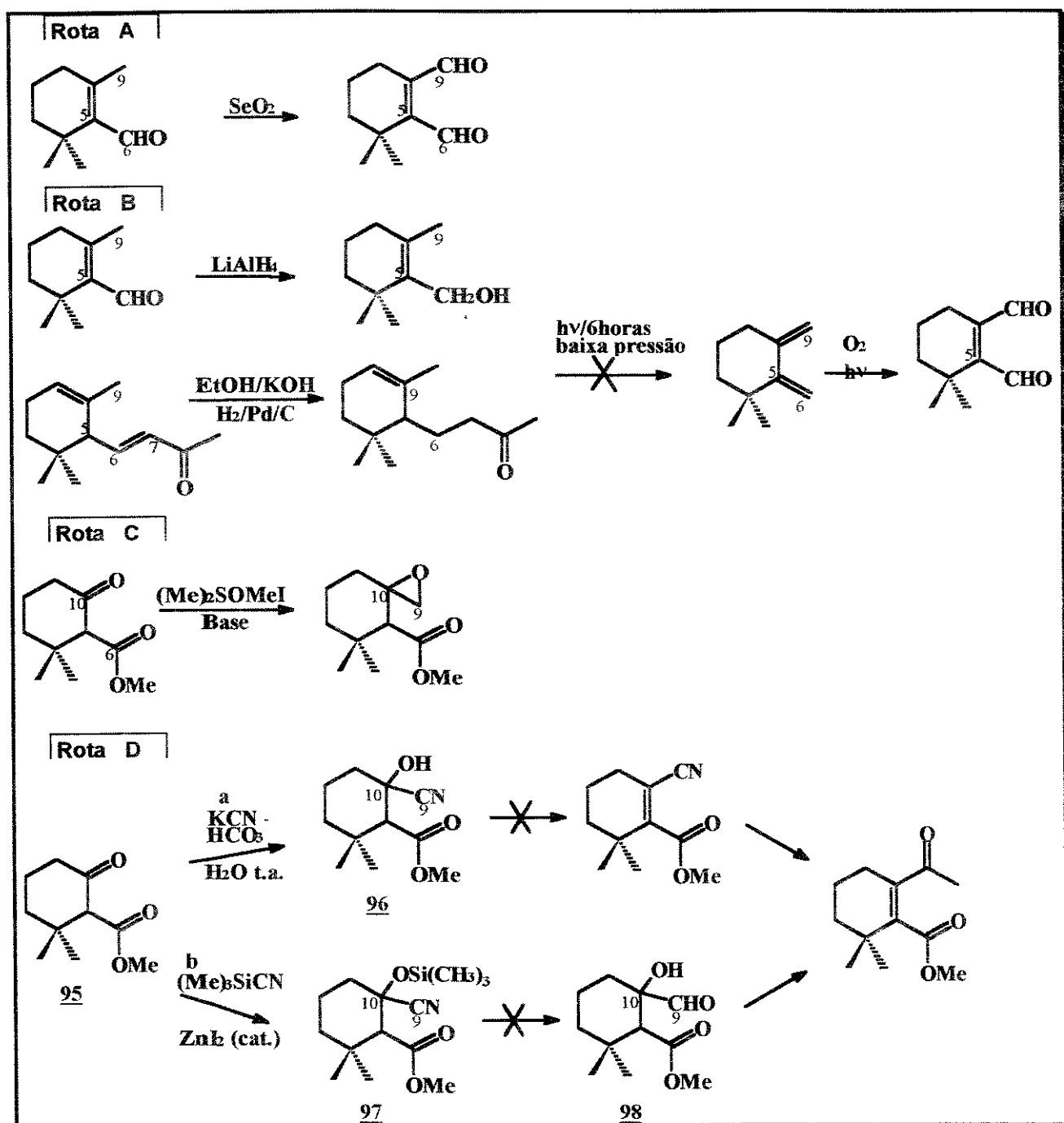
**R₁ e/ou R₂
funções oxigenadas**

Nossa proposta de síntese baseou-se numa análise retrossintética (esquema II), a qual visualizou a obtenção do cariocal 88 a partir do acoplamento de dois sintons, um com esqueleto monoterpênico 90 e outro com esqueleto aromático 92.



O sinton aromático 92 poderia ser obtido a partir de transformações da vanilina ou isovanilina 93.

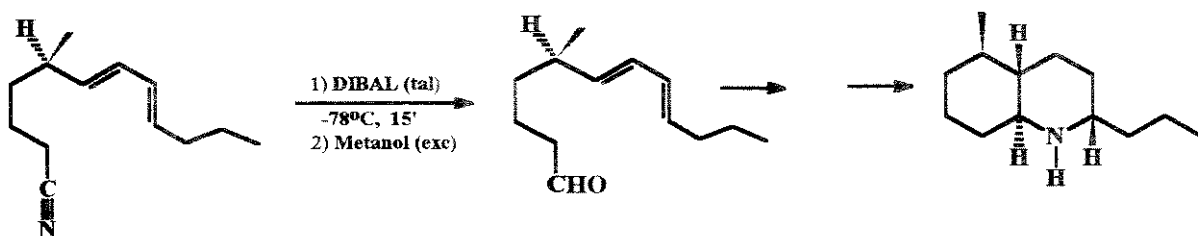
Apresentamos a seguir as rotas sintéticas propostas para a obtenção do sinton monoterpênico 90.



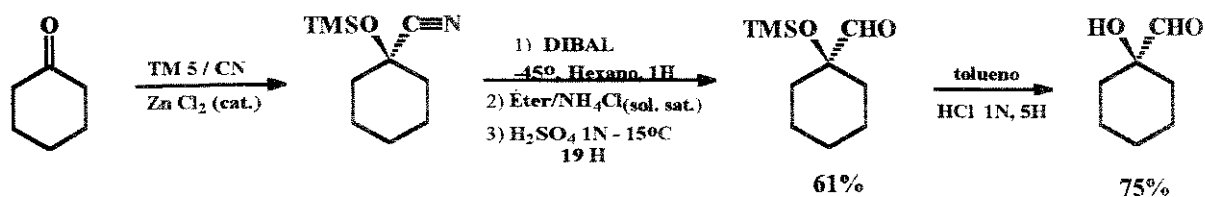
As rotas A, B, C e D foram testadas em trabalhos anteriores (Nascimento, 1991) porém devido ao baixo rendimento obtido somado à baixa reatividade dos compostos intermediários e a não reprodutibilidade das reações, foram abandonadas.

A obtenção da lactama 99 (esquema III) através da rota D-b levou-nos a fazer uma nova revisão da literatura, sobre reduções parciais do grupo ciano onde encontramos vários substratos os quais submetidos a reduções brandas com diferentes reagentes e condições experimentais levaram ao aldeído correspondente como vemos abaixo.

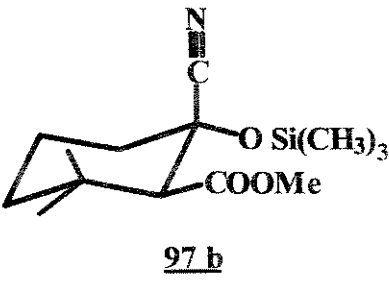
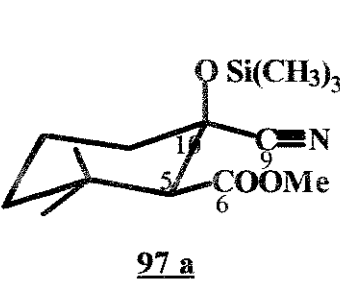
Em uma das etapas da síntese do composto (-) δ -a-epipumilio-toxin D, Grieco e Parker (1988) fizeram uso de DIBAL para redução do grupo ciano no intermediário a - 78°C por 15 minutos em 99% de rendimento.



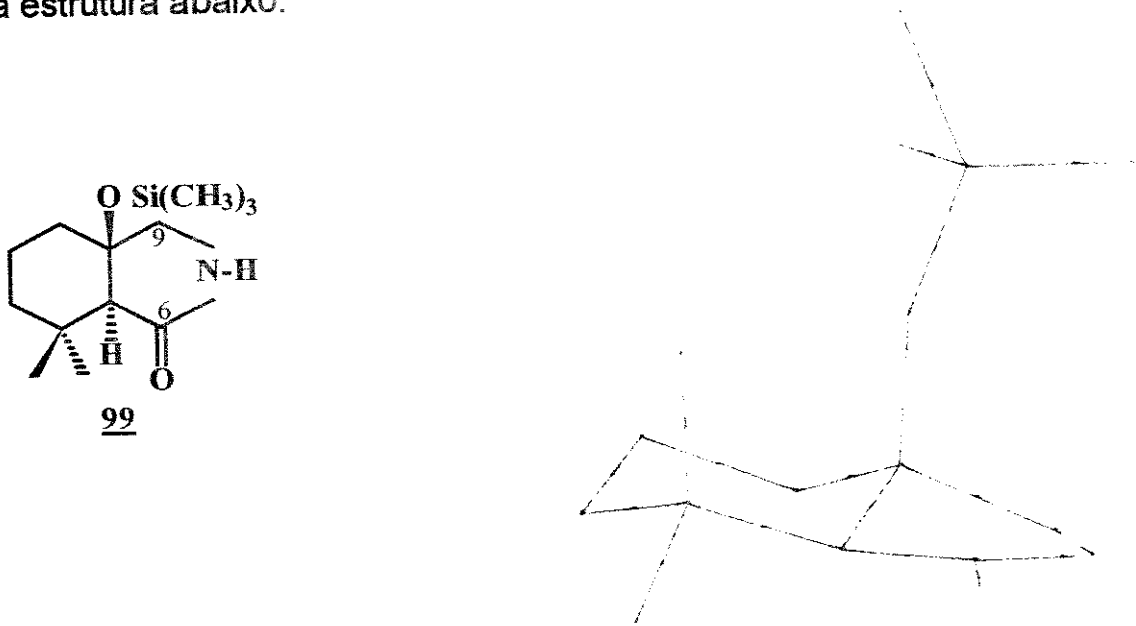
Hayashi e col., (1991) propuseram a redução do grupo ciano em compostos ciano α -trimetil sililóxi com a obtenção de α -hidroxi aldeído com bons rendimentos.



As reações acima foram testadas para o nosso substrato 97 bem como outras, que com a redução do grupo ciano conduziriam ao derivado aldeídico 98. Preparou-se o intermediário ciano sililóxi derivado do cetoester 95 obtivemos uma mistura diastereoisomérica de difícil separação (estrutura a e b).

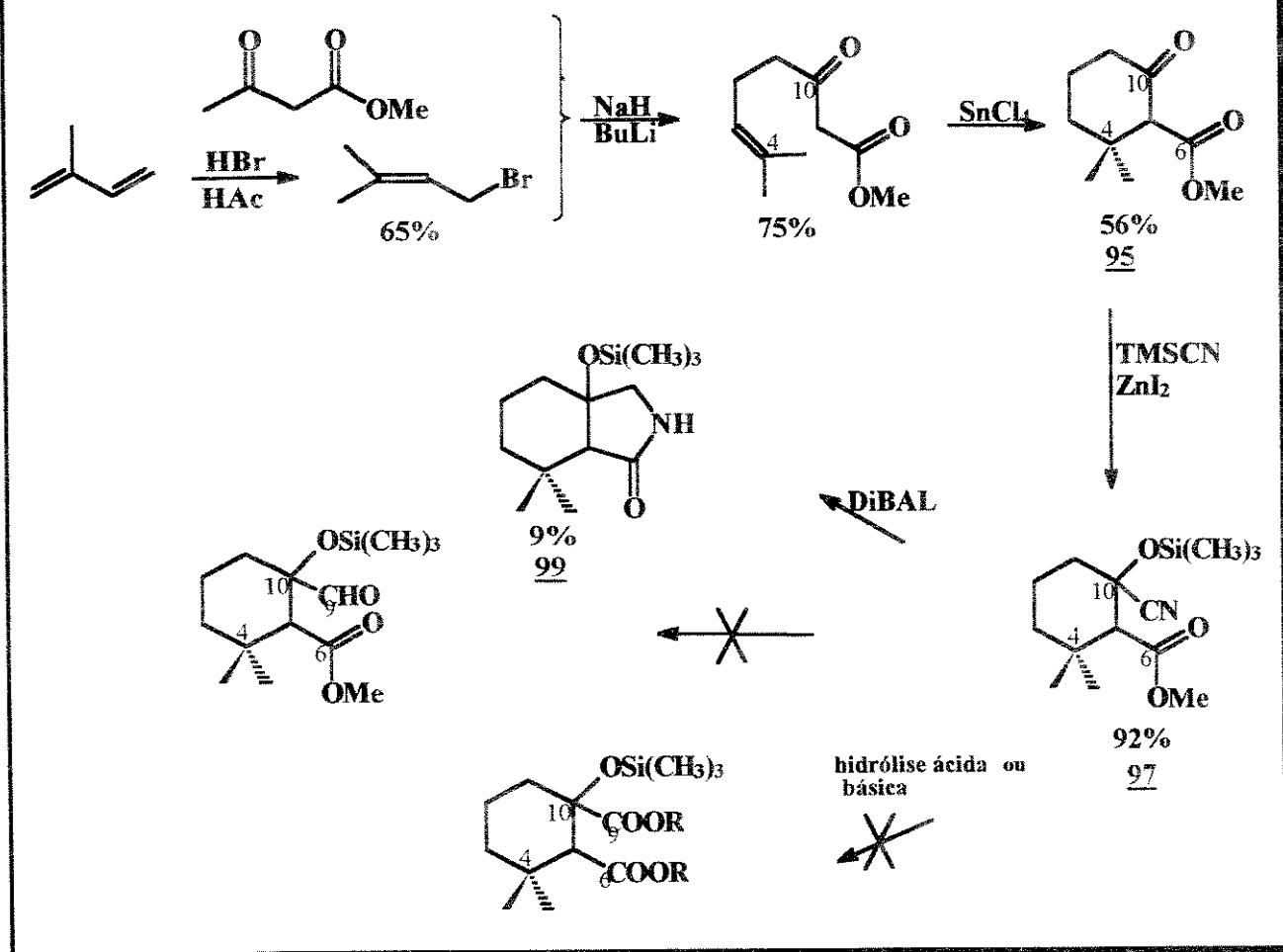


A mistura foi submetida às condições de redução com DIBAL e porém as várias tentativas de obtenção do composto 97 através desta rota conduziram sempre à lactama 99 a qual já foi caracterizada em trabalho anterior (Nascimento ,1991). Com a obtenção de cristais puros e bem formados, este composto foi submetido a análise cristalográfica de Raio X. Levando em consideração que a formação de sistemas do tipo biciclo [4,3] nonano com fusão *cis* são formados preferencialmente produzindo compostos termodinamicamente mais estáveis que os biciclos [4,3] com fusão *trans* esperávamos que o produto majoritário isolado fosse a lactona com fusão de anéis *cis*. No entanto a análise por difração de raios-X mostrou que o composto formado apresentava fusão de anéis [4,3] *trans* onde o grupo volumoso sililóxi se encontra na axial. Portanto com a redução do grupo ciano obtivemos somente a lactama 99 que apresenta a estrutura abaixo:



Diante das dificuldades em se interceptar o aldeído testamos alternativamente a oxidação do grupo ciano, a um derivado diácido (diester) diferenciado especialmente, porém tanto a hidrólise ácida quanto a básica não produziram o composto desejado.

Esquema III



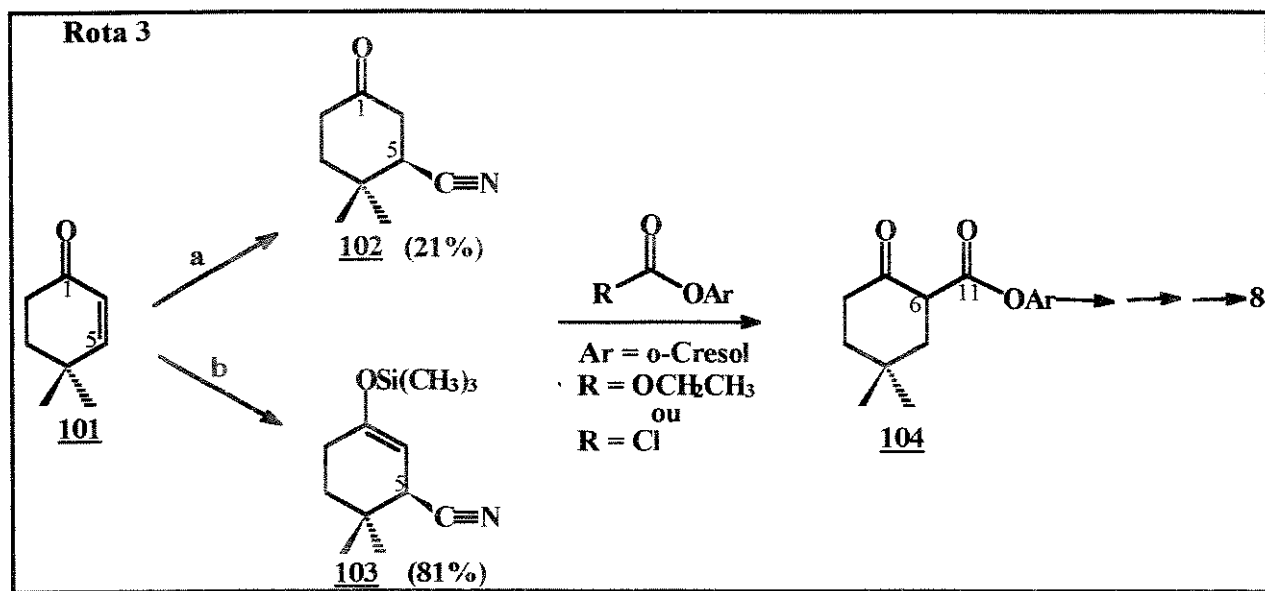
Dentre as várias tentativas de obtenção do composto 98 através da rota D-b conforme esquema III, algumas estão sumarizadas na tabela XI.

Tabela XI - Tentativas de obtenção do ciano derivado 100

	Substrato Solvente	Reagentes	Temperatura/ Tempo	Tratamento da reação	Produto majoritário	Ref.
1	97 hexano	DiBAI 1,5M (hexano)	-78°C - 4h	MeOH (exc.)	Lactama 99	Grieco e Parker (1988)
2	97 hexano	DiBAI 1,0M (hexano)	1) -70°C 30' 2) TA 5h 3) ClOCO ₂ Et 1h	1) NH ₄ Cl (sol. sat.) 20' 2) H ₂ SO ₄ (aq.)	Lactama 99	
3	97 hexano	LiAlH ₄ /Ac. Etila/ éter etílico	1) -30°C 25' 2) 0°C 15	H ₂ SO ₄ 5N	-	Marshall e col., (1970)
4	97 hexano	DiBAI 1,0M (hexano)	1) -45°C 1h 2) 0°C 1h	1) Et. Etílico/NH ₄ Cl(sol.sat) 2) H ₂ SO ₄ 1,6N 16h	Lactama 99	Hayashi e col., (1991)
5	97 éter etílico	NaOH 30%	TA 3h	H ₂ O	derivado 95 ceto-éster	Nazarov e Zavyalov (1953)
6	97 éter etílico	H ₂ SO ₄ 20%	TA 3h	MeOH	-----	Gmeiner (1991)

Acreditamos que embora este substrato seja mais funcionalizado que os utilizados na literatura com o mesmo propósito, (redução de nitrilas ou aldeído) as dificuldades na obtenção do composto 100 se devem a disposição espacial dos grupos funcionais levando ao fechamento do anel, o qual é favorecido geralmente ocorrendo durante as reações testadas. Diante deste fato abandonamos esta rota.

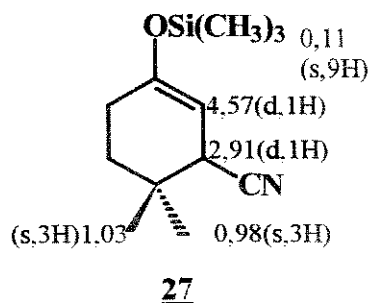
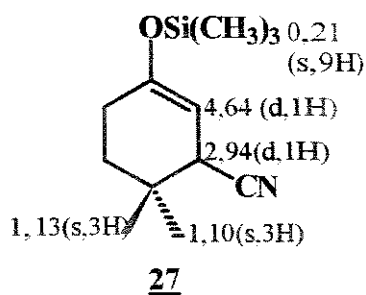
Analizando a proposta retrosintética, Esquema I visualizamos outros sintons alternativos (102 e 103) com possibilidades de acoplamento com a porção aromática, rota 3.



Nazarov e Zav'yalov, 1955 relataram a introdução do grupo ciano em cetonas α - β insaturadas, adição 1-4, utilizando a cianoidrina da acetona.

Utimoto e col (1983) citam o uso de cianeto de trimetilsilila como um reagente versátil para a introdução do grupo ciano com bons rendimentos.

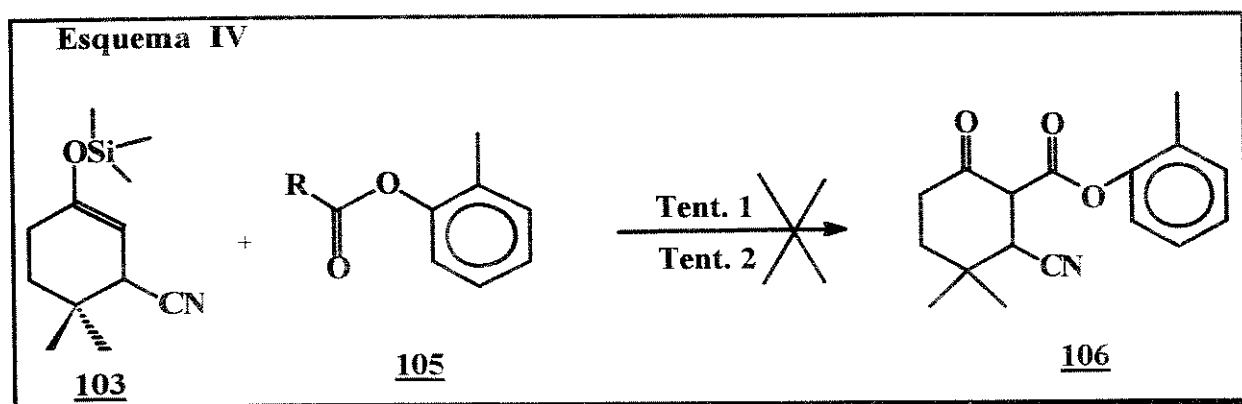
Partimos do composto **101** (Merck) e preparamos os compostos **102** e **103**. Samson e Vandewalle (1978) obtiveram este mesmo composto reagindo a cetona **101** com cianeto de dietil alumínio, cloreto de trimetilsilila e piridina em 95% de rendimento. O composto **103** foi caracterizado pelos dados espectrais de RMN¹H e os deslocamentos químicos foram comparados com os da literatura. Devido a disponibilidade dos reagentes e o bom rendimento obtido para o composto **103** (81%), optamos pelo desenvolvimento da rota 3b.



De acordo com o proposto na rota sintética 3 a porção correspondente ao sinton monoterpênico já se encontrava adequada ao acoplamento.

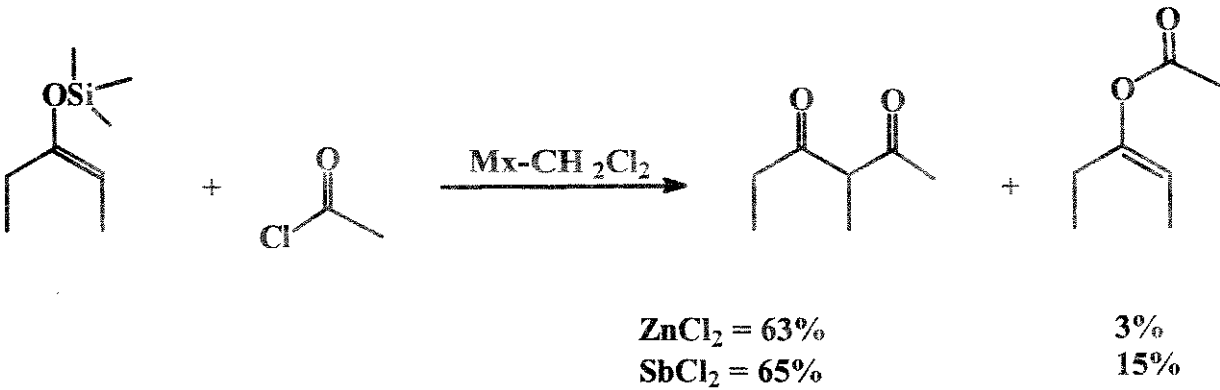
Partindo então de um substrato aromático básico como modelo e tendo conhecimento das reações de acoplamento com carbonatos orgânicos preparamos o etil carbonato de o-cresila 105.

A reação de acoplamento proposta toma por base a condensação aldóica entre o éter enólico sililado e o composto carbonílico catalizado pelo íon Fluoreto. Contando com a alta afinidade do íon Fluoreto pelo átomo de silício (a cisão da ligação Si-F necessita de muito mais energia que a Si-O), testamos o acoplamento. Como produto principal da reação obtivemos a ciano cetona 102.



Arilcloroformatos são mais reativos que os arilcarbonatos e apresentam só uma possibilidade de acoplamento; podem ser preparados com bons rendimentos utilizando trisfogênio nas presença de aminas terciárias.

Tirpak e Rathke sintetizaram várias 1,3 dicetonas promovendo a acilação de silil enol éteres derivados de cetona com cloretos de ácidos na presença de ácidos de Lewis com razoáveis rendimentos.



Conduzimos a reação de forma análoga à reportada na literatura e, após purificação da reação bruta, não detectamos em nenhuma fração o produto do acoplamento dos substratos. Apresentamos na tabela abaixo algumas tentativas de acoplamento.

Tabela XII - Testes de acoplamento.

Sinton alifático	Sinton aromático	Reagentes	Temp.	Tempo de reação	Produto	Ref.
103	R = OEt 105	KF/Éter coroa(18-6) benzeno	t. a.	16 h	cresol	Nakamura e col., (1983)
103	R = Cl 107	ZnCl ₂	0° C	4 h	---	Tirpak e Rathke (1982)
103	R = Cl 107	1)CH ₂ Cl ₂ /Éter 2) H ₂ O	1) 0° C 2) TA	1) 1 h 2) 30'	---	Eckert e Forter (1987)

Todos os testes realizados neste trabalho foram bastante úteis no sentido de se avaliar o comportamento de certos sistemas polifuncionais e direcionaram o trabalho para outra rota sintética que será desenvolvida no futuro.

. Conclusão

Este trabalho resultou na obtenção de dois biomarcadores com os quais foi possível através de coinjeções confirmar a presença destes compostos nos óleos estudados. Com os ensaios de síntese de 6-7 seco-abietanos tivemos a oportunidade de uma maior vivência com a química orgânica sintética.

6. - Conclusão geral

Dois aspectos deste trabalho devem ser destacados:

1 - Com o estudo de biomarcadores ácidos tivemos acesso a parâmetros mais sensíveis sobre a evolução térmica dos óleos nos reservatórios possibilitando a distinção do primeiro pulso de óleo gerado (menos evoluído).

2 - Através dos biomarcadores ácidos alicíclicos evidenciamos a ocorrência de geocromatografia entre os poço A e B onde sugerimos um caminho de migração para o óleo, B → A.

Este estudo possibilitou também evidenciar através dos ácidos terpênicos tricíclicos, a mistura de óleos inalterados com óleos biodegradados, já detectada com análise dos biomarcadores neutros (25-nor-hopanos) e assim corroborando e contribuindo com a hipótese formulada pela equipe multidisciplinar da Petrobrás, sobre a composição dos reservatórios com dois pulsos de óleos gerados onde detectamos a diferenciação da evolução térmica dos mesmos.

7. - Experimental

A seguir são descritos os equipamentos, reagentes e solventes utilizados em nosso trabalho experimental.

7.1 - Cromatografia gasosa - espectrometria de massas (CG-EM)

As análises por CG-EM foram realizadas em um cromatógrafo HP 5890II, acoplado com um detector de massas HP 5970-MSD.

O cromatógrafo estava equipado com um injetor tipo split/splitless e com colunas capilares de sílica fundida do tipo Ultra 2, DB5 e HP5 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) e cuja fase fixa consiste de 5% fenil metil silicone. O gás de arraste utilizado foi o hélio. A injeção foi da ordem de 1 μ l de solução do óleo em tolueno na razão 1:3. Também foram utilizadas duas programações diferentes de temperatura: uma para as análises de hidrocarbonetos e outra para as análises dos ésteres. Os dados foram adquiridos tanto em Scan como SIM com massas variando de 50 a 600 u.m.a.

Programação de temperatura para os hidrocarbonetos:

- temperatura inicial de 70°C, mantida por 0,89 minutos, elevação de temperatura a 4°C por minutos até 300°C mantida a essa temperatura por 15 minutos.

Programação de temperatura para ésteres:

- temperatura inicial de 100°C, mantida por 0,89 minutos, elevação de temperatura a 4°C por minutos até 320°C mantida a essa temperatura por 15 minutos.
- detector de massas - sistema de ionização por impacto de elétrons com energia de 70 eV.

Os índices de retenção (IR) foram obtidos através da coinjeção do óleo com uma mistura padrão de hidrocarbonetos, C₁₁-C₃₀, coluna capilar DB-5 com programa de temperatura de 105°C-280°C (2°C/min) e com aplicação da equação de Van den Dool e Kratz (1963).

$$IR = [(T_s - T_{C_{n-1}}) / (T_{C_n} - T_{C_{n-1}}) \times 100] + 100 \times C_{n-1}$$

onde:

T_s: Tempo de retenção da substância analisada

T_{C_n}: Tempo de retenção do n-alcano que elui após a substância analisada

T_{C_{n-1}}: Tempo de retenção do n-alcano que elui antes da substância analisada

C_{n-1}: n-alcano que elui antes da substância analisada

7.2 - Espectometria no infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectômetro Perkin-Elmer, modelo 1600 com transformada de Fourier (FTIR), utilizando filmes sobre cela de KBr e tendo como referência a absorção em 1601 cm⁻¹, de um filme de poliestireno.

7.3 - Espectometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética de hidrogênio (RMN ¹H) foram registrados em espectrômetros Varian Gemini-300 (300 MHz) e Bruker AC 300 P (300 MHz). Os deslocamentos químicos foram dados em δ , sendo $\delta = 0,0$ ppm para o tetrametilsilano (TMS), utilizado como referência interna, e 7,16 ppm para o clorofórmio deuterado (CDCl₃). As constantes de acoplamento (J) foram dados em Hertz (Hz). Os sinais foram caracterizados como: s = singleto, d = dubleto, t = tripleto, q = quarteto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo duplo dubleto, dt = duplo tripleto, dq = dubleto de quarteto.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C) foram obtidos em espectrômetros Varian Gemini-300 (75,5 MHz) e Bruker AC 300 P (75,5 MHz). Os deslocamentos químicos foram dados em δ , sendo $\delta = 0,0$ ppm para o TMS e 77,0 ppm para o CDCl_3 .

A interpretação dos dados foi realizada com a ajuda da técnica DEPT 135° (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), onde: CH_3/CH = sinal positivo (+), CH_2 = sinal negativo (-), C (não ligado ao hidrogênio) = sinal de intensidade zero ($\text{C}_{\text{quart.}}$) e DEPT 90° (sinais somente para CH) e confirmada por espectros bidimensional de correlações de ^1H , ^{13}C a uma ligação (HETCOR) e de correlações homonucleares ^1H , ^1H (COSY).

7.4 - Cromatografia em coluna

As separações por cromatografia em coluna foram realizadas utilizando sílica-gel 60 Merck (0,05 - 0,20), ativada a 400°C , por 6hs, como fase fixa. A proporção amostra/sílica, o diâmetro interno das colunas, os eluentes utilizados e o volume da alíquota recolhida, variavam de acordo com o experimento.

7.5 - Cromatografia em camada espessa

As separações por cromatografia em camada espessa foram realizadas em camada de sílica-gel PF_{254} , com 0,5 mm de espessura, suportada em placa de vidro 20 x 20 cm. Aplicava-se um máximo de 100 mg de amostra por placa e em cada experimento foi utilizado o eluente adequado.

7.6 - Cromatografia em camada delgada (CCD)

As análises por CCD foram realizadas em camada de sílica gel G misturada com PF_{254} na proporção de 1:1 (espessura 0,25 mm), suportada em placa de vidro de 5 x 20 cm utilizando o eluente apropriado.

7.7 - Controle dos fracionamentos

O controle dos fracionamentos foi mediante CCD e a visualização dos compostos em CCD e CCE foi feita sob irradiação com lâmpada de UV nos comprimentos de onda 254 e 366 nm e/ou por ppulverização com um dos reveladores específicos, seguido de aquecimento:

- revelador para terpenos = anisaldeído:H₂SO₄:HOAc (0,5:1,0:50ml)
- solução de metanol/ácido sulfúrico (1:1)

7.8 - Precauções particulares

Para evitar contaminação, as precauções utilizadas em Geoquímica Orgânica foram aplicadas nas análises do petróleo. O algodão, a sílica foram extraídos em clorofórmio em aparelho Soxhlet. A sílica ficou em mufla por 6 horas à 400°C, todos os solventes foram bidestilados e os reagentes LiAlH₄ e LiAlD₄, lavados com hexano (4 vezes) sob atmosfera de nitrogênio seco. Em todo o trabalho evitou-se ao máximo o contato com material de borracha e plástico. Toda a vidraria foi lavada previamente com CHCl₃ e colocada em estufa antes de ser usada.

7.9 - Metodologia aplicada ao estudo do Petróleo

Nota 4 - Toda sequência experimental aplicada ao estudo do petróleo foi acompanhada com uma prova em branco.

7.9.1 - Obtenção da fração dos hidrocarbonetos alifáticos

Seguindo o fluxograma 1 parte A, na coluna para separação cromatográfica dos hidrocarbonetos alifáticos utilizou uma relação amostra:sílica de 100mg/10g numa coluna de 1,5 cm de diâmetro interno com os seguintes eluentes:

- Hexano (30ml) - Hidrocarbonetos (Hx)
- Hexano:Éter Etilico 10% (30ml) - Aromáticos (Ax)
- CHCl_3 :MeOH:H₂O (70:28:2), (30ml) - Compostos Polares (Px)

As frações foram evaporadas em evaporador rotatório a baixa pressão e temperatura e o rendimento obtido para cada fração se encontra na Tabela XI.

7.9.2 - Obtenção da fração ácido carboxílicos Acx

A fração de ácidos carboxílicos foi obtida segundo o fluxograma 1-B, que corresponde à metodologia descrita por McCarthy e Duthie (1962) adaptada por Ramijak e col.,(1977) e Schmitter e col., (1978).

Uma amostra de cerca de 20g em óleo foi aplicada em uma coluna cromatográfica com reciclagem de solvente (figura 46), contendo sílica-gel (60 Merck, 05-200) impregnada com hidróxido de potássio, conforme descrito a seguir: 25 g de KOH e 400 ml de isopropanol foram agitados à 50°C, até completa dissolução do hidróxido de potássio e em seguida adicionados a 200 g de sílica-gel previamente ativada a 400°C . Após a homogeneização a mistura foi deixada em repouso por 1 hora e posteriormente transferida para a coluna cromatográfica sistema de extração contínua (figura 34). Os excessos de KOH e isopropanol foram lavados abundantemente com éter etílico seco e em seguida com diclorometano e então, os óleos , dissolvidos no menor volume possível de diclorometano, e aplicados no topo da coluna. A fração neutra foi eluída, continuamente, com 500 ml de diclorometano seco, mantido sob refluxo por cerca de 4 horas. Esta fração não foi objeto de estudo n+este trabalho. Em seguida a coluna foi eluída, também continuamente, com 1000 ml de uma solução ácido fórmico, a 20 %, em éter etílico, mantido sob refluxo por cerca de oito horas. Esta fração foi chamada de **Acx**: fração de ácidos carboxílicos e foi analisada por infravermelho, quando observamos a banda em 1707 cm^{-1} ,

característica da carbonila de ácido e a banda larga, na faixa de 3500 a 2500 cm^{-1} , característica da hidroxila do ácido (E IV-1).

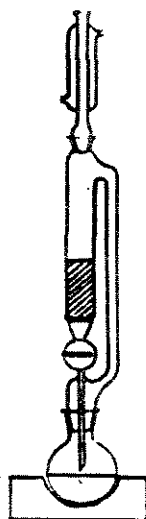


Figura 50 - Coluna cromatográfica com reciclagem de solvente

7.9.3 - Obtenção das frações Ex, EHx e EDx

Estas frações foram obtidas por derivatização da fração **Acx**, conforme fluxograma 1, parte B.

• Obtenção dos ésteres monocarboxílicos

A fração **Acx**, foi inicialmente submetida à reação de esterificação com diazometano (Black, 1983) as frações **Acx** foram dissolvidas em 25 mL de éter etílico e em seguida uma solução etérea de diazometano foi adicionada, gota a gota, sob refrigeração em banho de gelo, até que não se observasse mais a liberação de gases. A mistura foi deixada em repouso por duas horas e em seguida adicionou-se, cuidadosamente, uma nova porção da solução etérea de diazometano, igual metade do volume anteriormente gasto e a mistura foi

deixada novamente em repouso por uma noite. Posteriormente o éter foi evaporado e o resíduo, denominado ésteres totais foi analisado por infravermelho, quando observou-se em seu espectro o deslocamento da banda correspondente à carbonila de 1707 para 1734 cm^{-1} , e o desaparecimento da banda larga, na faixa de 3500 a 2500 cm^{-1} (E IV-2).

• Purificação dos ésteres monocarboxílicos - Ex

Os ésteres totais foram submetidos à cromatografia em coluna, sendo utilizada, para tanto, uma coluna de 25 cm de diâmetro, contendo sílica-gel numa proporção de 5g de sílica para 100 g de amostra que foi eluída com três diferentes eluentes: hexano; diclorometano e solução de 30% de metanol em clorofórmio, que forneceram, respectivamente, as frações F1, F2 e F3. Após evaporação dos solventes, essas frações foram analisadas por infravermelho figura 36 e foram comparadas por ccd com um padrão de éster metílico, sendo a F2 escolhida como a fração correspondente aos ésteres metílicos, monocarboxílicos Ex.

Uma alíquota desta fração foi reservada para análise por CG e CG-EM e o restante foi utilizado na sequência de derivatizações para obtenção final das frações EHx e EDx.

• Redução dos ésteres a álcoois

Os ésteres da fração F2, descrita acima foram submetidos à redução com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4): 150 mg de F2 foram dissolvidos em 50 ml de THF e em seguida adicionou-se LiAlH_4 em excesso. A mistura foi mantida sob refluxo por 24 horas e após este tempo foi adicionado acetato de etila, seguido de solução de HCl 6N, gota a gota, até dissolução total do material gelatinoso (hidróxido de alumínio). a extração foi feita com éter etílico e a fase étera foi lavada com solução de NaHCO_3 (3 x 20 ml) e depois com água

destilada. A evaporação do éter forneceu um de resíduo que foi analisado por infravermelho, quando observou-se o aparecimento da banda em 3442 cm^{-1} correspondente à hidroxila do álcool e o desaparecimento da banda correspondente à carbonila do éster em 1734 cm^{-1} (E IV-3).

O resíduo obtido foi submetido à cromatografia em coluna utilizando hexano, diclorometano, acetato de etila como eluentes de acordo com a massa obtida para cada óleo. Após a concentração dos respectivos solventes obteve-se as frações F1, F2 e F3 as quais foram analisadas por ccd e por infravermelho. Onde a fração 2 correspondia a fração álcool.

• Mesilação dos álcoois

A fração F9 foi submetida a reação de mesilação com cloreto de mesila, trietilamina e diclorometano nas seguintes proporções: $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MsCl}:\text{Et}_3\text{N}$, (10:1:15) (Crosseand e Servis, 1970). A reação foi mantida a 10°C sob agitação e em seguida mantida em geladeira por uma noite. A extração do material mesilado foi em funil de separação; com sucessivas lavagens, água gelada, solução HCl 10% e solução saturada NaHCO_3 . A fase orgânica foi concentrada e o material bruto foi submetido a coluna cromatográfica com os seguintes eluentes: Hexano:Acet. Etila 10% - F1 e Diclorometano - F2. As frações F1 apresentaram a mesma faixa de R_f que o padrão mesilado.

• Redução dos compostos mesilados com LiAlH_4 e LiAlD_4

O método utilizado para a redução dos compostos mesilados foi o mesmo descrito para a redução dos ésteres.

A fração F1 dos compostos mesilados foi dividida em duas metades: uma foi reduzida com LiAlH_4 e a outra com LiAlD_4 .

O produto restante da redução com LiAlH_4 foi chamado de fração EHx, ou seja fração de ésteres reduzidos a hidrocarbonetos e o produto resultante da redução com LiAlD_4 foi chamado de fração EDA, ou seja fração de ésteres reduzidos a hidrocarbonetos deuterados.

Esses produtos foram analisados por infravermelho, quando obteve-se a confirmação da formação dos hidrocarbonetos e, após submetidos à coluna filtrante, foram analisados também por CG e CG-EM.

Fluxograma I

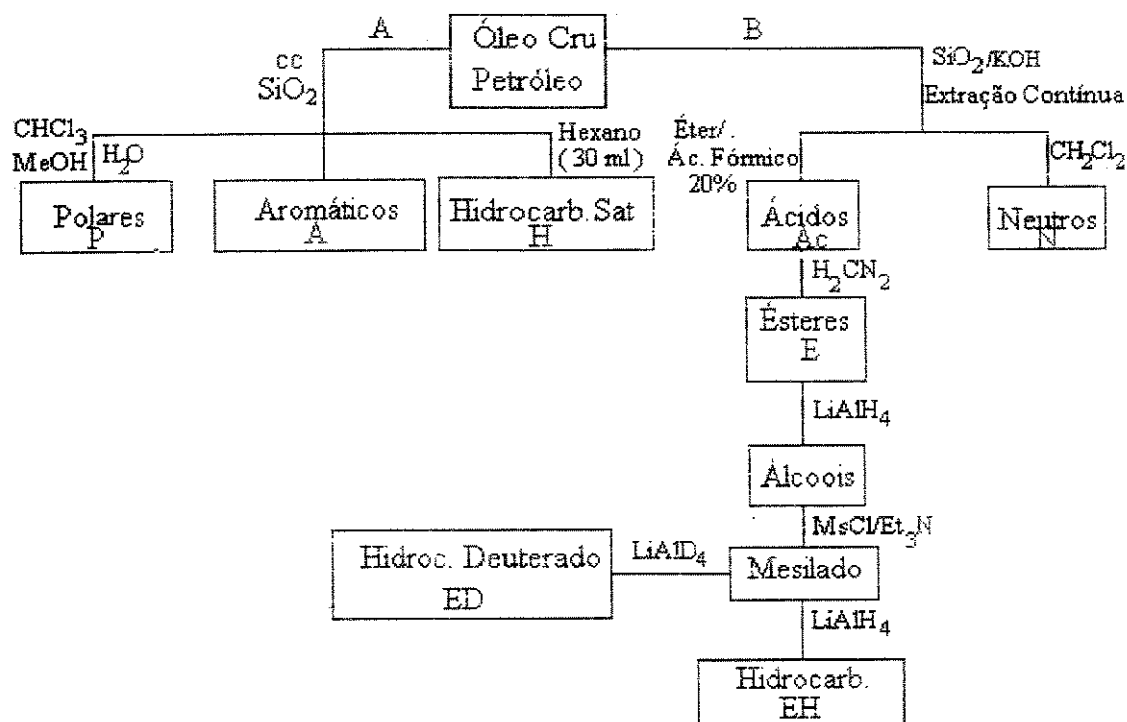


Tabela XIII - Monitoramento das principais frações obtidas no processo de derivatização dos ácidos.

	Óleos massa (g)	Ac ácido (mg)	Ac (%)	E éster (mg)	E (%)	Álcool (mg)	derivado mesil (mg)	EH Hidr. Red H (mg)	ED Hidr. Red D (mg)
A	20,0	0,253	1,26	0,104	0,52	0,087	0,060	0,011	0,007
B	57,1	0,423	0,74	0,145	0,25	0,088	0,055	0,002	0,003
C	32,3	0,527	1,65	0,181	0,56	0,129	0,075	0,004	0,005
D	20,2	0,306	1,53	0,091	0,46	0,078	0,037	0,007	0,007
E	36,9	0,580	1,57	0,166	0,45	0,160	0,096	0,006	0,007
F	35,0	0,445	1,27	0,242	0,68	0,116	0,060	0,005	0,006
G	15,1	0,233	1,55	0,116	0,82	0,077	0,066	0,009	0,010
H	16,5	0,357	2,16	0,180	1,10	0,137	0,098	0,016	0,013

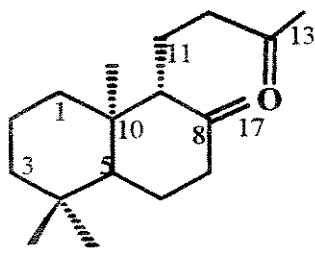
7.10 - Obtenção de padrões

7.10.1 - Síntese do drimano C15- 84

• Oxidação dos ácidos resínicos (ácido copálico) Obtenção da monocetona 82

Dissolveu-se 24,5 g de ácidos resínicos (ácido copálico 81 impuro ± 81 mmoles) em 400 ml de diclorometano. Preparou-se uma mistura com 24,5 g de alumina, 61,5 g (389 mmoles) de KMnO₄ (Merck) e 60 ml de H₂O que foi adicionada em pequenas porções a um balão de 1 l que continha os ácidos em diclorometano, a temperatura ambiente com agitação magnética. A reação foi monitorada por ccd. eluente hex/AcEt 20% e o término foi determinado pelo consumo total dos ácidos (4 h) . A mistura foi filtrada em funil de Buchner, e os sólidos lavados em 3 porções de diclorometano, concentrados em evaporador rotatório, redissolvidos em éter etílico e lavados com 3 x 100 ml de NaOH aq 1M. Secou-se a fase orgânica sobre sulfato de sódio anidro e após a

concentração do solvente a mistura foi purificada em coluna cromatográfica obtendo-se 3,67gr da monocetona pura.



82

IV - (filme): (cm^{-1}) 1720 (ν , C=O), 1645 (ν , C=C), 3080 (ν , C=CH₂), 890 (ν C=CH₂)

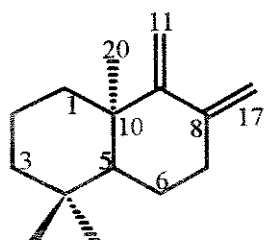
RMN¹H - (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ , 0,68, (s, 3H, Me-20), 0,80 (s, 3H, Me-19), 0,87 (s, 3H, Me-18), 2,2 (s, 3H, Me-16) 4,58 (sl, 1H, CH₂-17), 4,75 (sl, 1H, CH₂-17) 1,07 - 2,56 (m, 19 H).

RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) : 38.7 C₁, 19.1 C₂, 42.1 C₃, 33.4 C₄, 55.3 C₅, 24.2 C₆, 38.7 C₇, 147.6 C₈, 55.9 C₉, 39.6 C₁₀, 17.0 C₁₁, 42.0 C₁₂, 207.8 C₁₃, 29.4 C₁₆, 106.4 C₁₇, 33.5 C₁₈, 21.6 C₁₉, 14.1 C₂₀.

EM (70 eV, m/z) (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).

• Fotólise da monocetona **82** - Obtenção do dieno **83**

Duas gramas da monocetona **82** (7,6 mmoles) diluída em hexano (45 ml) foi irradiada em um reator de quartzo usado para reações fotoquímicas (figura 50). O sistema foi mantido sob atmosfera de nitrogênio por 12 h. Após a evaporação do solvente a vácuo o dieno **83** foi purificado em coluna cromatográfica a média pressão com hexano como eluente. Obtivemos 58 mg do dieno puro **86** (0,28 mmoles; 3,7% de rendimento).

**83**

RMN¹H - (300 MHz, CDCl₃/TMS) (E-1): δ 0,87(s, 3H Me-18); 0,88 (s, 3H Me-19); 0,95 (s, 3H, Me-20); 2,47 (ddd, 1H, J:13, 4, 2 Hz, C7Ax); 2,16 (tm, 1H, J:13, C7Heq); 4,75 (d, 1H, J:2 Hz, C17H); 4,76 (t, 1H, J:2 Hz, C11H); 4,78 (d, 1H, J:2 Hz, C17H); 4,79 (t, 1H, J:2 Hz, C11H); 0,70 - 1,79 (m, 9H);

RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) (E-2): δ , 42,3 C₁; 19,2 C₂; 37,7 C₃; 33,8 C₄; 52,5 C₅; 22,7 C₆; 35,9 C₇; 15,01 C₈; 161,8 C₉; 40,2 C₁₀; 1,03 C₁₁; 108,8 C₁₄; 33,4 C₁₉; 20,7 C₁₈; 22,0 C₂₀.

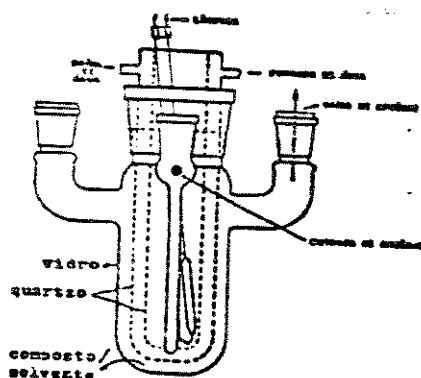
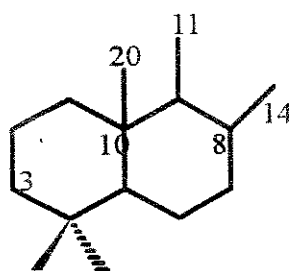


Figura 51 - Reator para reações fotoquímicas.

• Hidrogenação do dieno - Obtenção do drimano C15 - **84**

O dieno **83** foi obtido fazendo-se a hidrogenação (hidrogenador Parr), a 40 psi de 58 mg (0,28 mmoles) na presença de platina sobre carvão (Aldrich) como catalizador e acetato de etila (Merck) por 6 h. Após este

período a mistura foi filtrada sob celite, a fase orgânica concentrada a vácuo e purificada em coluna filtrante sob pressão. Obtivemos o composto puro em 3,6% de rendimento.



84

RMN¹H - (300 MHz, CDCl₃/TMS) (E-3): δ 0,75 - 1,65 (m, 28H)

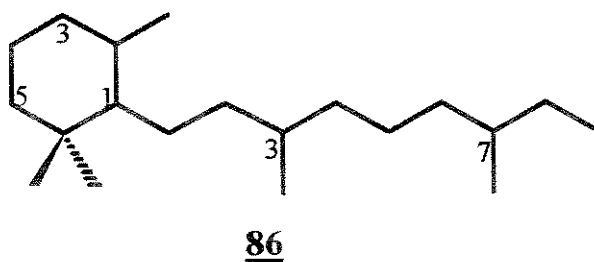
RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) (E-4): δ 11,1 - 57,2

EM (70 eV, m/z) (E-5): (int. rel. %) 208[M⁺] (22,0), 193(38), 137(9,0), 123 (100), 95(38), 81(37), 67(40), 55(42), 41(57).

7.10.2 - Síntese do padrão 1-(3,7)dimetil-nonanil 2,2,6 trimetil-cicloexano 86

• Hidrogenólise do palmitato da Vitamina A 88

A vitamina A comercial (2 g) dissolvida em tolueno foi submetida a 50 psi de hidrogênio (hidrogenador Parr) com ácido acético (1 ml) por 24 horas. A reação foi lavada, secada, purificada em coluna cromatográfica e analisada por RMN¹H, RMN¹³C e GC/MS. A mistura diastereoisomérica 86, foi obtida em 1% de rendimento.



RMN¹H - (300 MHz, CDCl₃/TMS) (E-7): δ 0,71 - 1,91 (m, 40H)

RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) (E-8): δ 11,5 - 54,7

EM (70 eV, m/z) (E-9): (int. rel. %) 280 [M⁺.] (19), 265(6), 210(4), 140(15), 125(52), 111 (33), 97(25), 83(40), 70(62), 69(100)

7.10.3 - Tentativas de síntese do sinton monoterpênico 100

• Reação de redução do derivado éster ciano sililóxi 97 com DiBAL (A)

À solução de 6,9 mg (2,43) mmoles) de 97 em 5 ml de hexano resfriada a -70°C foi adicionado 0,4 ml de DiBAL 1,5 m. A mistura foi mantida sob agitação a -70°C por 30 minutos e a temperatura ambiente por 5 h ; onde então 2 ml de formato de etila foi adicionado e a agitação continuou por mais 1 hora. A mistura foi vertida sobre solução saturada de cloreto de amonio e depois de 20 minutos tratada com solução de ácido clorídrico e extraída com éter etílico, fornecendo 32 mg de resíduo orgânico o qual foi purificado e análise por RMN¹H não evidenciou a formação do aldeído 100 desejado apenas a lactama 99 (5mg 0,02%).

• Reação de redução do derivado éster ciano sililóxi 97 (B)

Adicionou-se 0,2 ml de DiBAL 1,5 M gota a gota a uma solução do derivado 97 em tolueno (0,3 ml) a -45°C. Depois de permanecer 1 hora à temperatura ambiente, a mistura reacional foi vertida sobre uma outra mistura contendo éter etílico (0,4 ml) solução saturada de cloreto de amonio (0,4 l)

onde então adicionou-se 2,5 ml de ácido sulfúrico 1,6 M (2,5 ml) sob vigorosa agitação, permanecendo assim por 18 h. A reação de hidrólise do grupo forneceu 12 mg da lactama 99.

- **Reação de redução do derivado éster ciano sililóxi com Hidreto de Sódio e Alumínio parcialmente desativado.**

42,5 mg (0,15 mmol) de 97 foi adicionada a uma mistura derivada de 7,7 mg de LiAlH_4 , 0,023 ml de acetato de etila e 0,6 ml de éter etílico. Após 25 minutos a -30°C e 15 a 0°C adicionou-se 0,19 ml de H_2SO_4 5 N e o produto foi extraído com éter etílico e após purificação isolou-se a lactona (3 mg) e um resíduo mais polar observado em ccd.

- **Hidrólise básica do derivado 97**

38 mg de 97 dissolvido em éter etílico foi agitado com uma solução a 25% de NaOH por 5 h. Observou-se por ccd o consumo do material de partida. Após o tratamento da reação a mistura obtida foi fracionada e analisada por RMN^1H e não se detectou sinais que evidenciassem a formação de algum produto de interesse.

- **Preparação da acetocianoidrina**

Em um balão de três bocas equipado com agitador magnético, funil de separação e termômetro, colocou-se 31,0 gr de cianeto de potássio, 100 ml de água e 36,8 ml de acetona P. A.. Adicionou-se lentamente através do funil de separação 138 ml de ácido sulfúrico 30% em peso, mantendo-se a temperatura entre 15 a 20°C . Após a adição, a agitação foi mantida por mais 15 minutos. A mistura reacional foi extraída com três porções de 25 ml de éter, os estratos reunidos foram secados com sulfato de sódio, anidro e concentrados, e destilados. Obteve-se aproximadamente 25 gr do composto puro.

P.E. 66° (1 mm Hg) 80 - 82 (15 mm Hg)

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃/D₂O) δ : 1,61 (s, CH₃-C-CH₃), 4,62 (sl, 1H-OH)

• **Obtenção de 3-ciano 4,4 dimetil cicloexanona 102 a partir da 4,4 dimetil 2 cicloexanona 101**

Aqueceu-se 3,6 ml (27 mmol) d=0,944 g/ml) da cetona $\alpha\beta$ insaturada 101 com 3,2 ml (35 mmol, d= 0,932 g/ml), 8 ml de metanol mais 0,3 ml de solução de NaCO₃ 10% por 3 h a 70 - 80°C. Após tratamento, a ciano cetona foi destilada a 119 - 121°C (C1mm Hg) e obteve-se 1,2 ml dela pura.

IV (filme):(cm⁻¹) 2238,1(ν C $\equiv$ N), 1722,0 (ν C=O)

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) (E-10): δ 1,26 (s, 3H, H₃C), 1,32 (s, 3H,H₃C), 2,65 (s, 1H, HC-5), 109 - 2,80 (m, 13 H).

• **Obtenção do derivado ciano sililóxi 103 a partir da 4,4 dimetil e 2 cicloexanona 101**

A uma solução de 0,13 ml (1,0 mmol) da cetona 101 e THF foi adicionado 0,16 ml (1,2 mmol) de cianeto de trimetil silica (CNTMS) e 22,3 mg (0,07 mmol) de ZnI₂ comocatalizador. O material de partida foi visualizado ccd e a reação se completou em 3 h. O excesso de CNTMS foi eliminado em trompa de vácuo. Obteve-se a ciano cetona 103 pura em 81% de rendimento.

RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) (E-11): δ () 0,21(s, 9H(Me₃)Si), 1,10 (s, 3H,MeC₄) 1,13 (s, 3H,MeCH₄), 2,94(d, J:6, 1H, HC₅-C $\equiv$ N), 4,64 (d, J:6,1H,H₁₀ C=C), 1,54 (m, 1H), 1,73(m1H), 2,1 (m, 2H).

• Tentativas de acoplamento

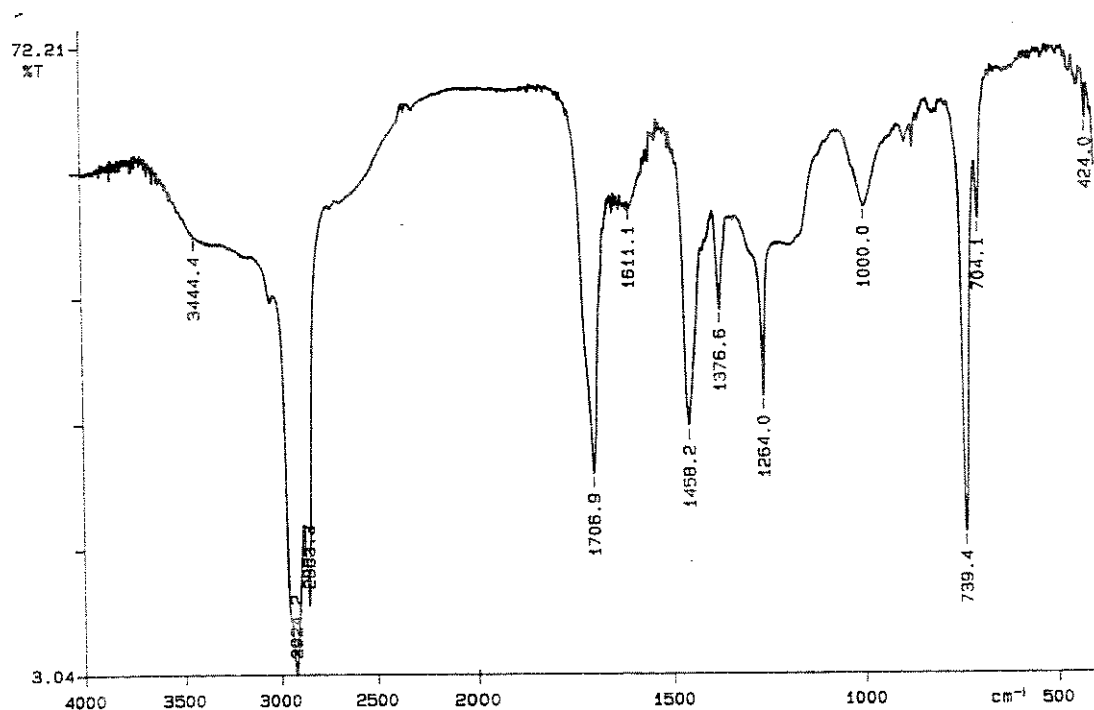
1. Uma mistura de 223 mg (1mmol) 103 , 200 mg etil formato de cresila 105 (1.1mmol) R=Et, 9,9mg de KF (0,17 mmol) e 4,62 mg de éter coroa (dicicloexil-18-coroa-6) em 2 ml de benzeno foi agitada a temperatura ambiente por 16 h. A reação foi interrompida pela adição de água e a mistura foi extraída com éter. Os extratos etéreos foram concentrados e fracionados em coluna cromatográfica e analisados por RMN¹H sendo que, o composto majoritário identificado foi o o-cresol.

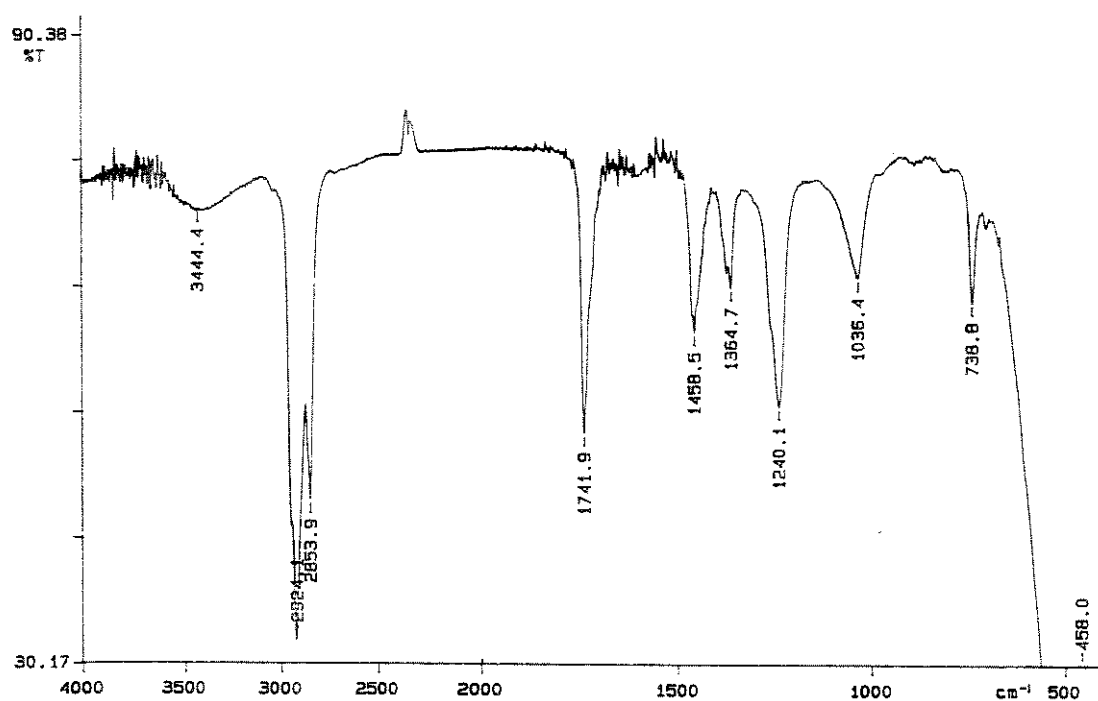
RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 2,21 (s, 3H, MeC₆), 4,42 (s, 1H, OH), 6,62 (d, 1H, HC₅), 6,72 (t, 1H, HC₄), 6,96 (t, 1H, HC₃), 7,00 (d, 1H, HC₂).

2. A um frasco seco e flambado contendo agitador magnético e sob atmosfera de argônio foi transferido 79 mg (0,58 mmol) de ZnCl₂. Adicionou-se 0,6 ml de diclorometano e 1 ml de éter etílico. Com frasco resfriado a 0°C adicionou-se o derivado ciano sililóxi 103 (0,58 mmoles) em seguida 0,2 mmoles) de cloroformiato de cresila 105 , R=Cl . A mistura reacional foi agitada por 1 h a 0°C e 15 minutos a temperatura ambiente e foi interrompida com a adição de 5 ml de água. A fase orgânica foi separada e lavada com bicarbonato de sódio e o extrato concentrado foi purificado e analisado por RMN¹H onde não se verificou a formação do aduto 106 .

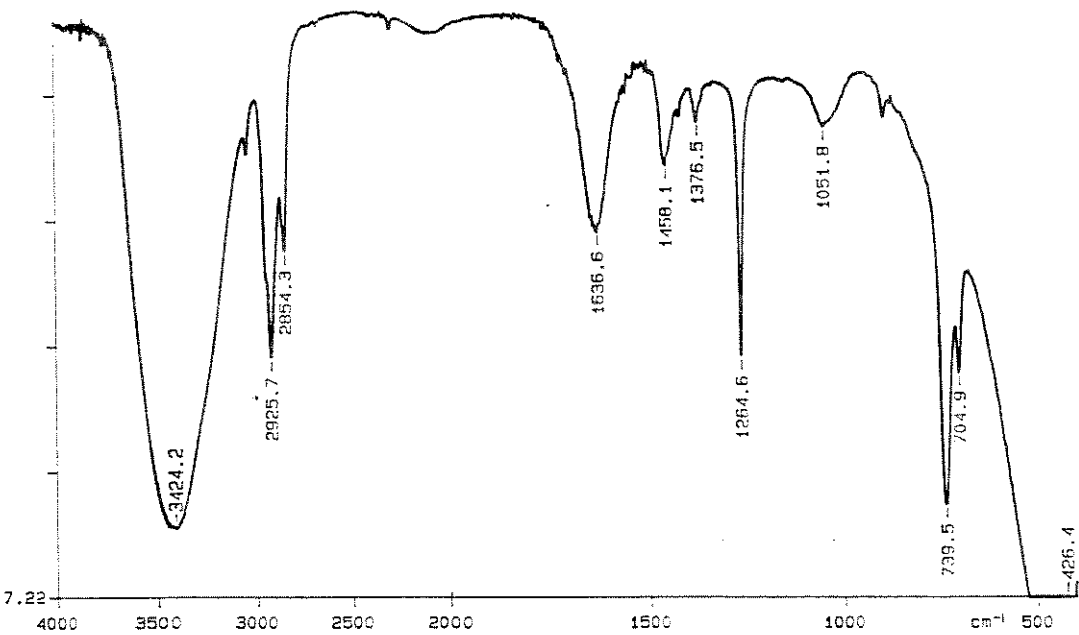
8. - Espectros

E-1. IV - Espectro de infravermelho da fração ácida.

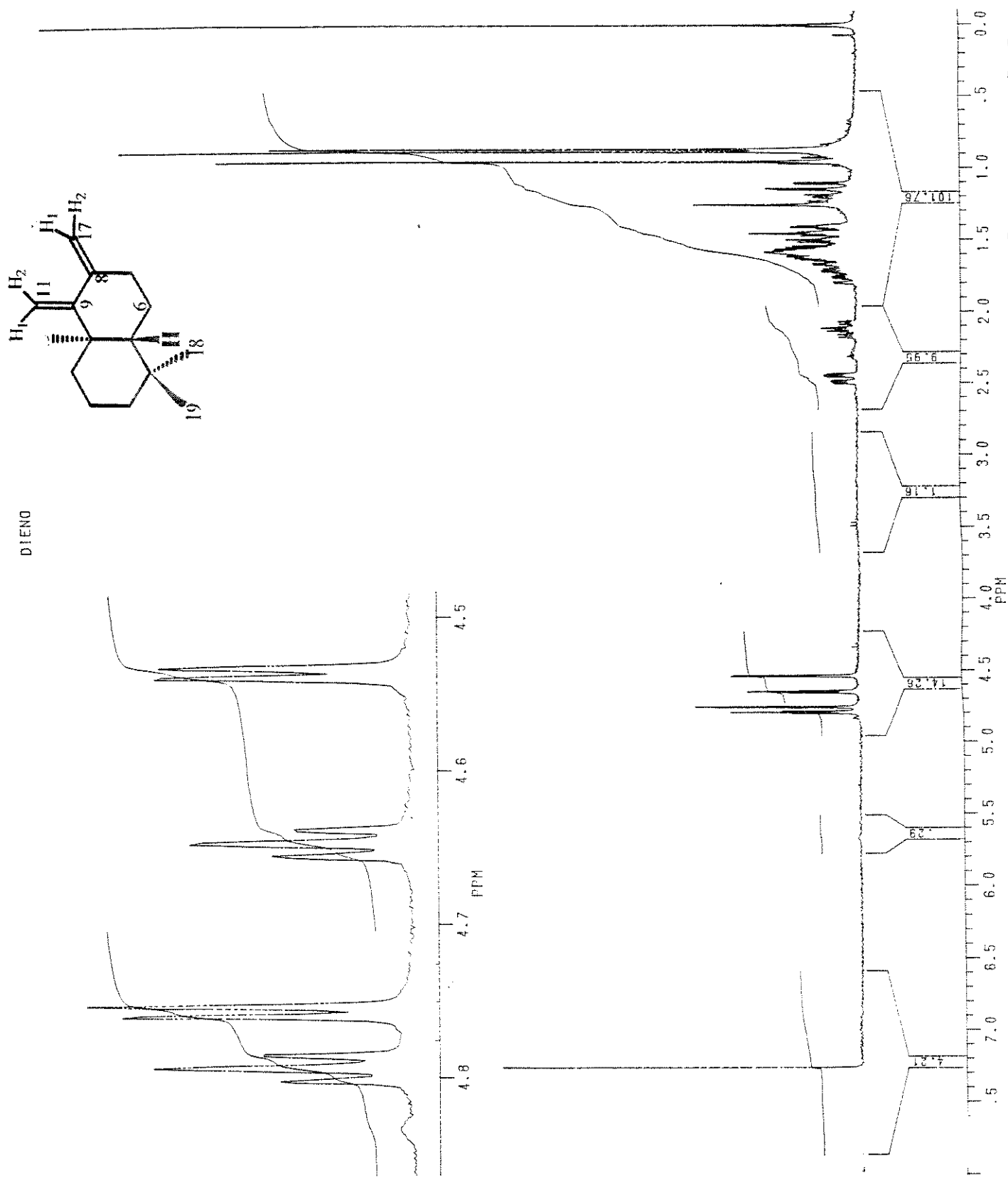


E-2. IV - Espectro de infravermelho da fração ácida esterificada.

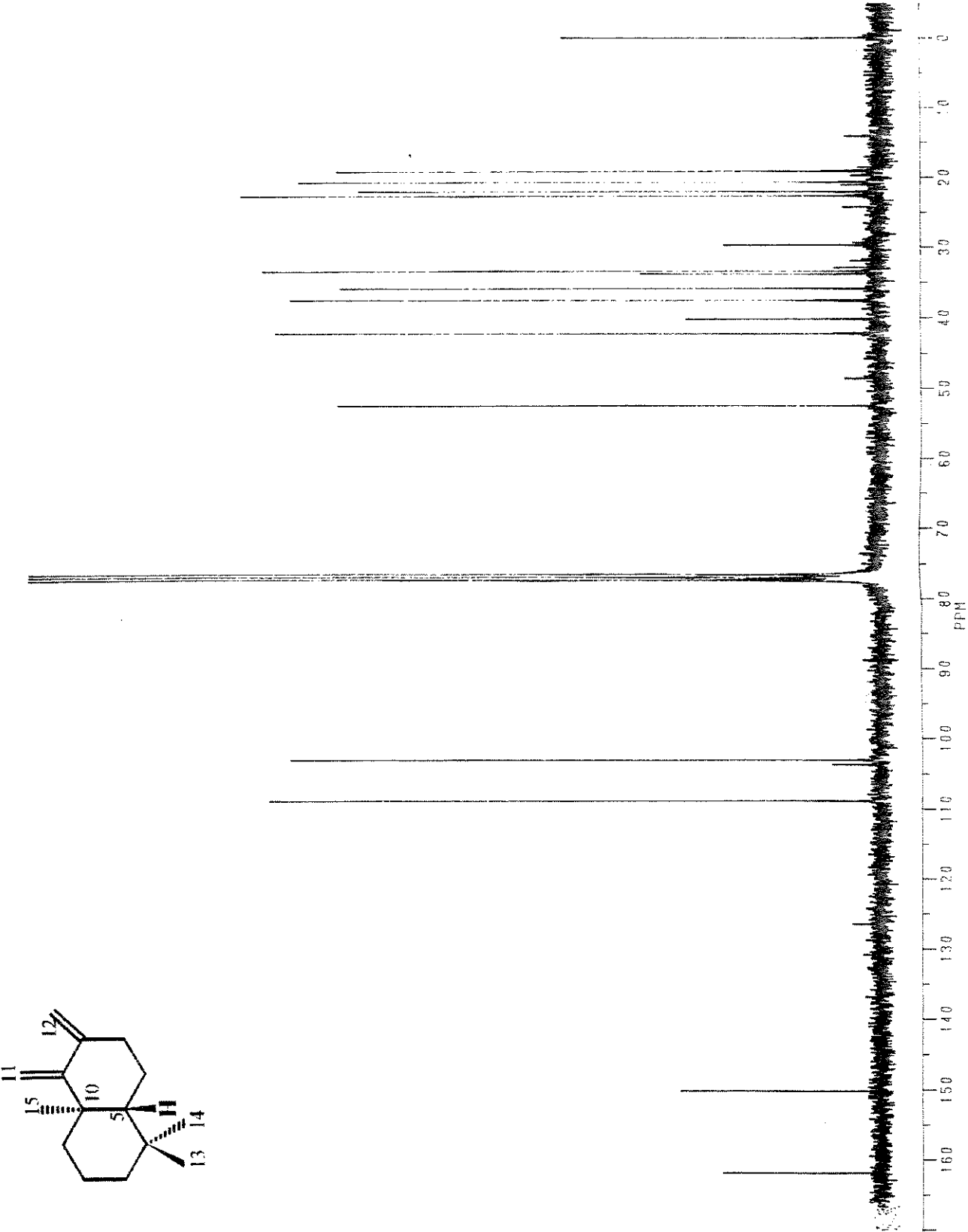
E-3. IV - Espectro de infravermelho da fração ácida esterificada reduzida álcool.



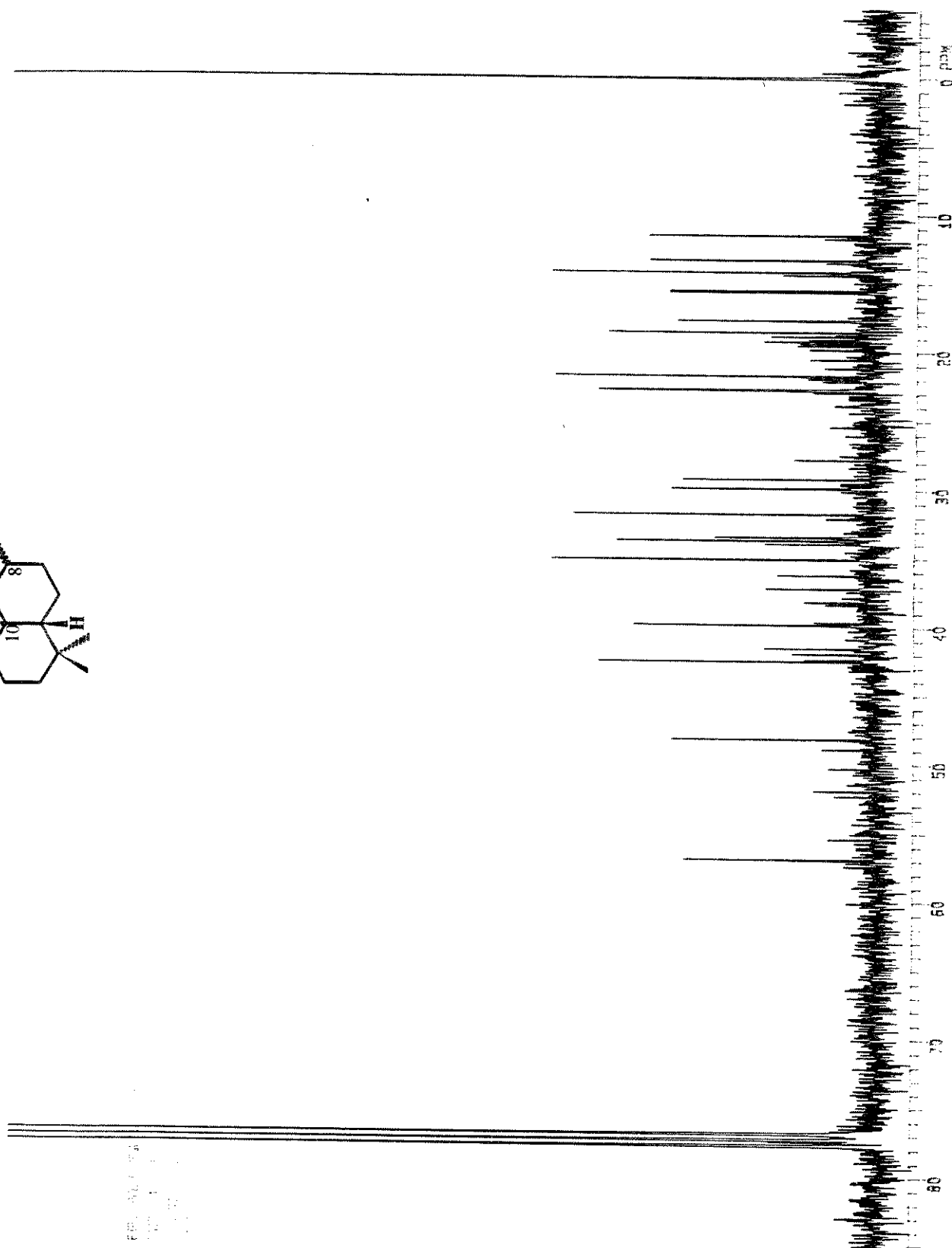
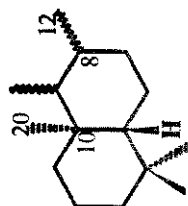
E.1 - Espectro de RMN¹H do composto 83 (300 MHz, CDCl₃/TMS).

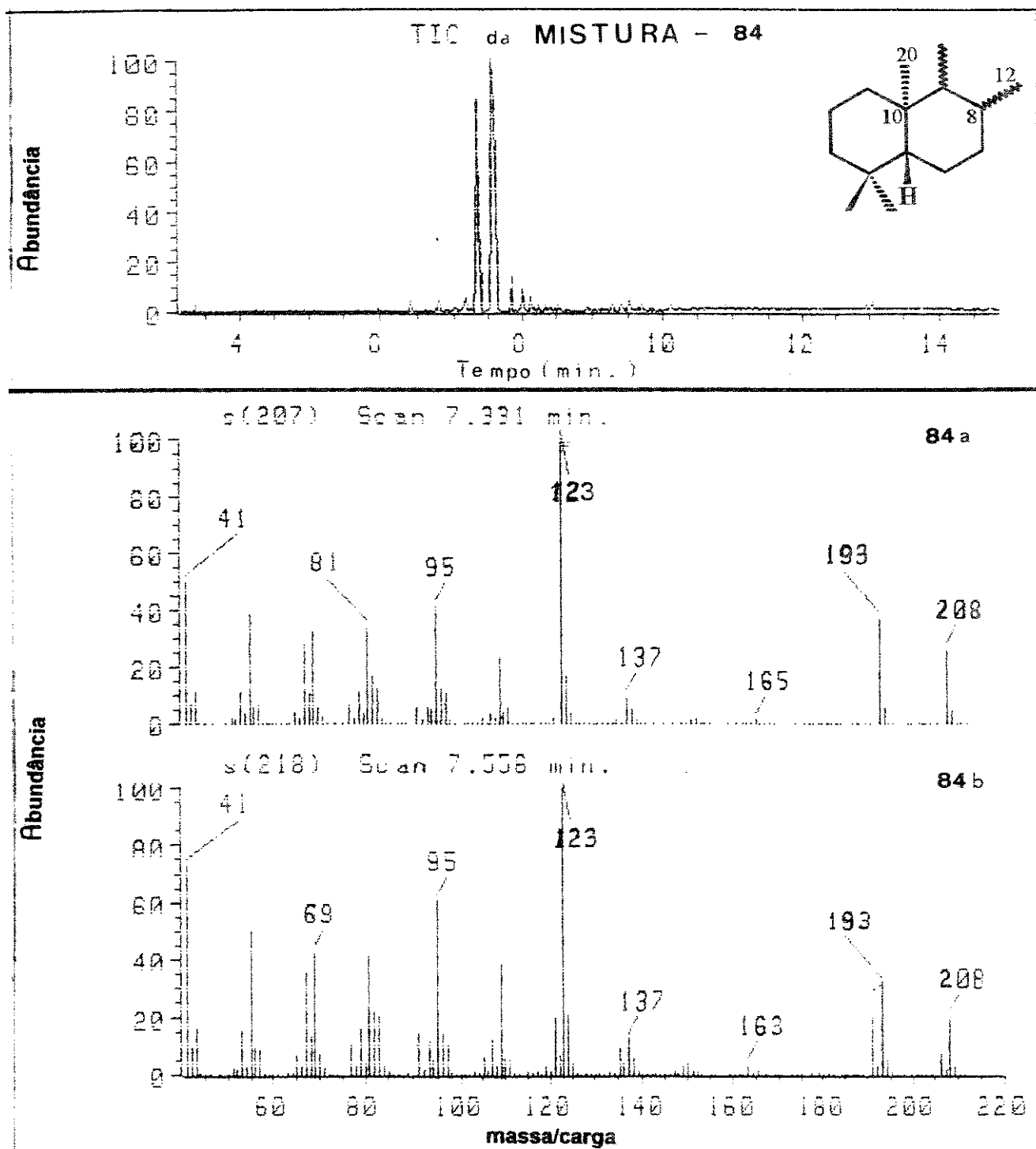


E.2 - Espectro de RMN¹³ C do composto 83 (75,5 MHz, CDCl₃/TMS).

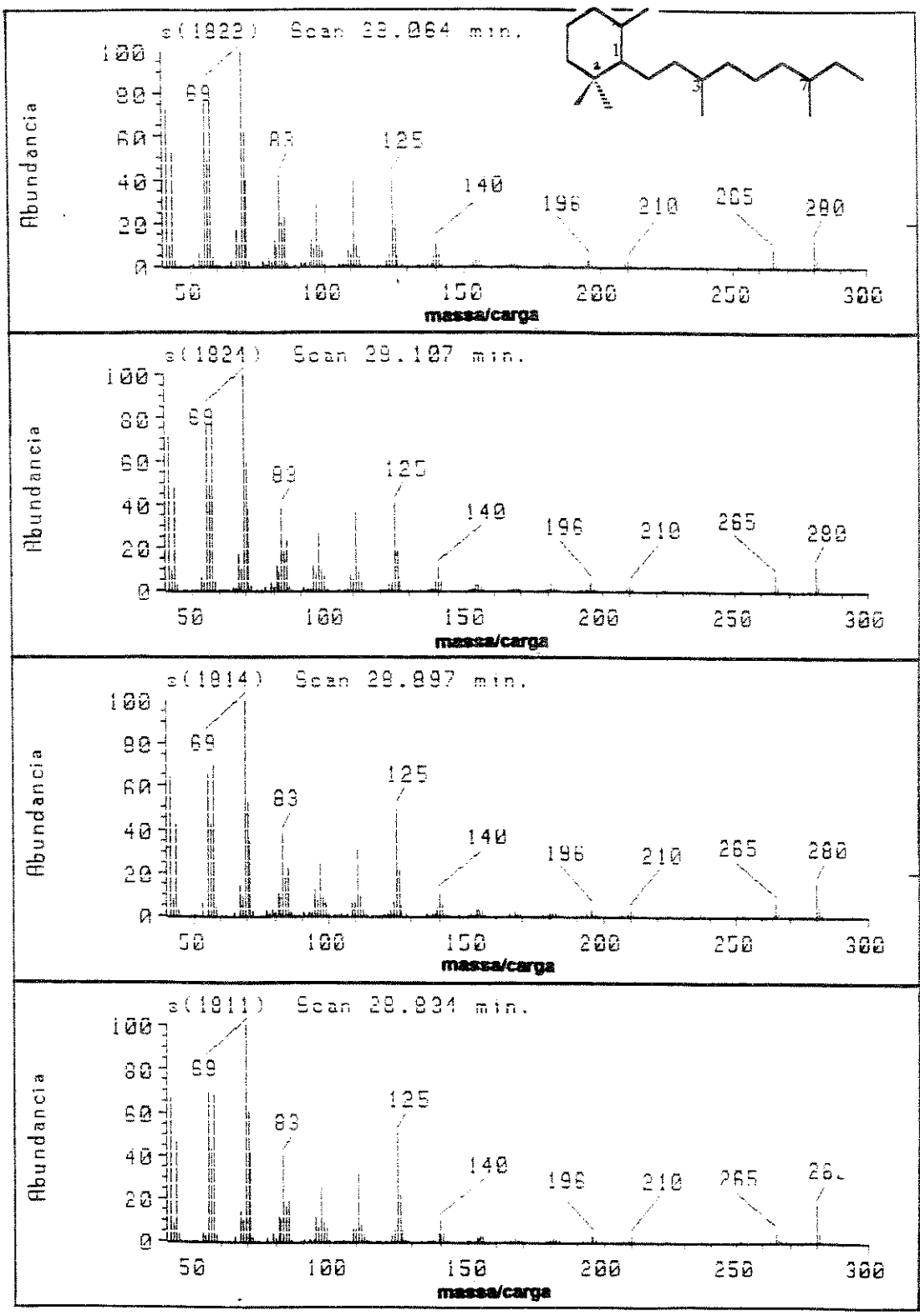


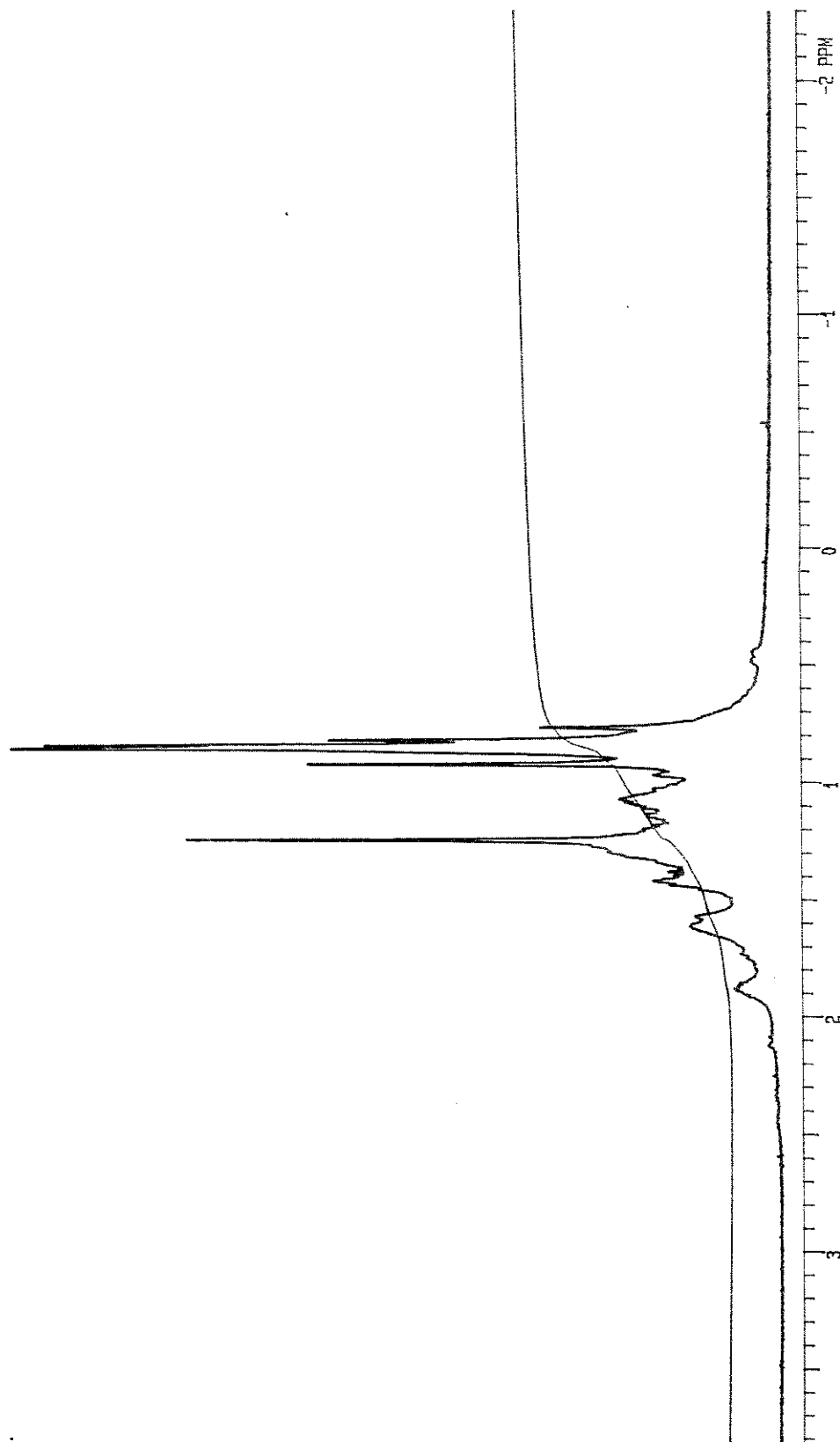
E.4 - Espectro de RMN¹³C do composto 84 (75,5 MHz, CDCl₃/TMS).



E.5 - Espectro de massa do composto 84.

E.6 - Espectro de massa do composto 86.



E.7 - Espectro de RMN¹H do composto 86 (300 MHz, CDCl₃/TMS).

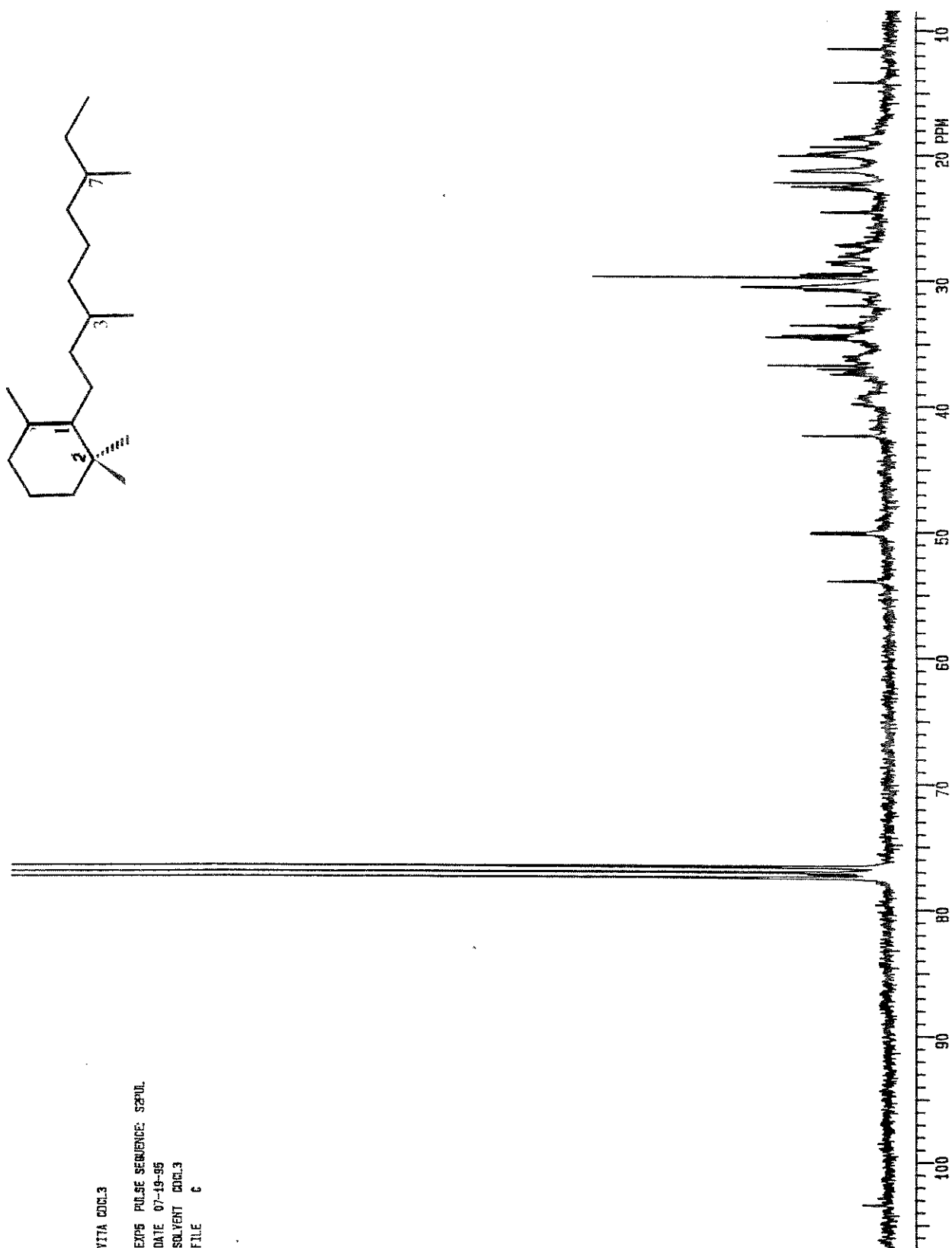
YTA 001.3

EXP4 PULSE SEQUENCE: S2PUL

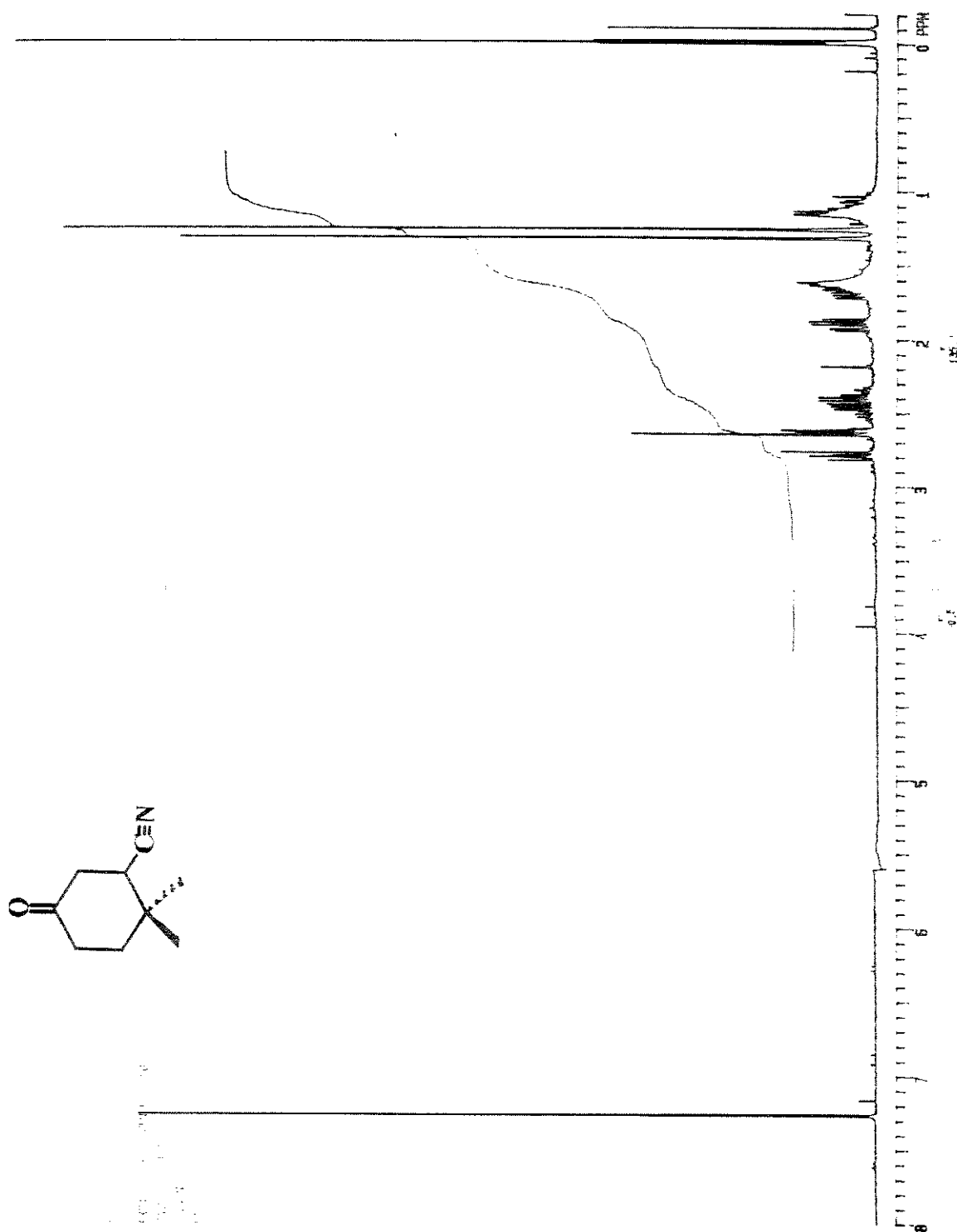
DATE 07-19-95

SOLVENT CDCl₃

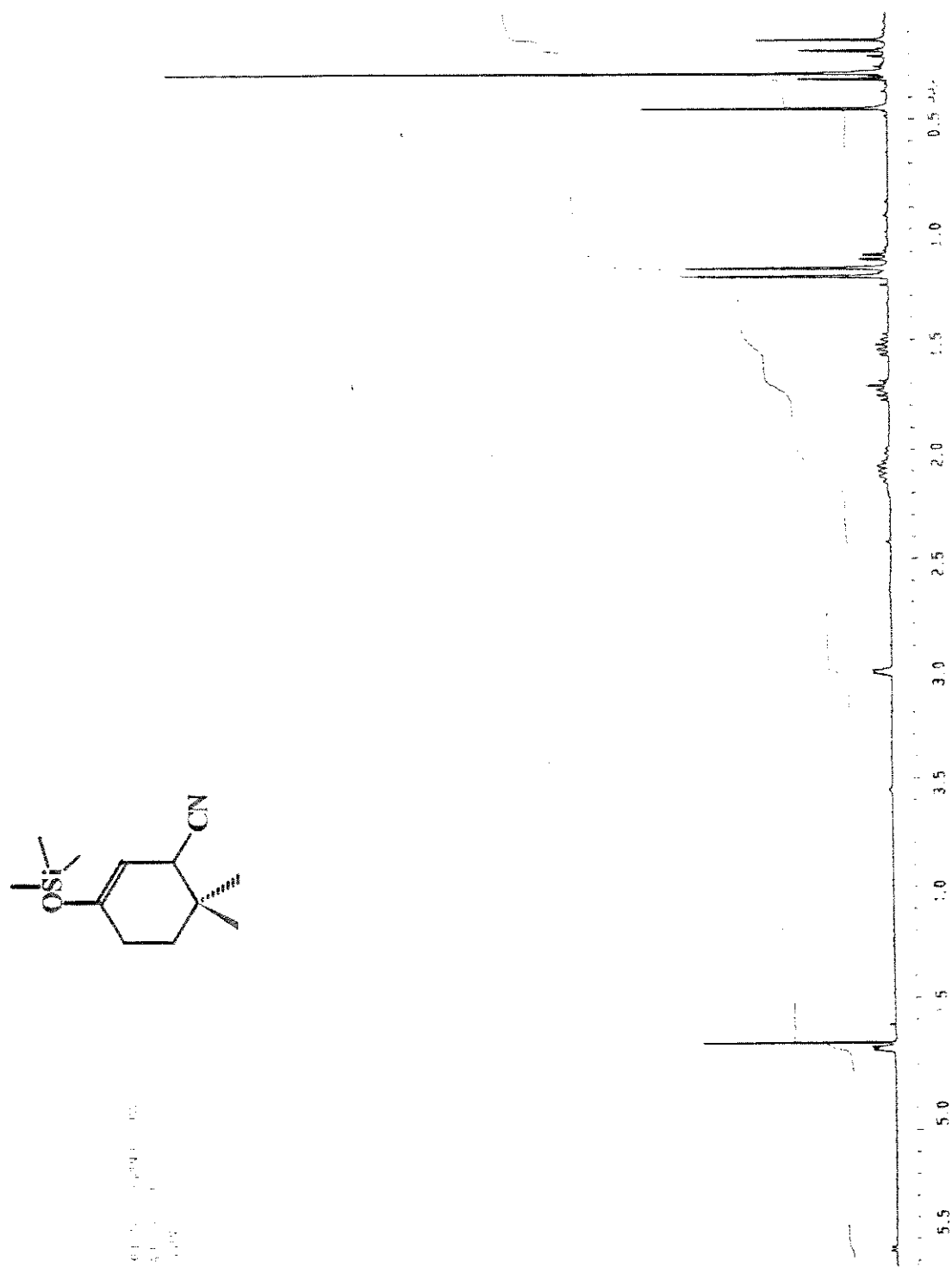
FILE H

E.8 - Espectro de RMN¹³C do composto 86 (75,5 MHz, CDCl₃/TMS).

E.9 - Espectro de RMN¹H do composto 102 (300 MHz, CDCl₃/TMS).



E.10 - Espectro de RMN¹H do composto 103 (300 MHz, CDCl₃/TMS).



9. - Bibliografia

Alexander, R.; Kagi, R. e Noble, R. (1983) - Identification of the bicyclic sesquiterpene, drimanone, and eudesmane in petroleum. - *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 226-228.

Alexander, R.; Kagi, R.; Noble, R. e Volkman, J. K. (1984) - Identification of some the bicyclic alkanes in petroleum. - *Org. Geochem.* 6, 63.

Anders, D. E. e Robinson, W. E. (1971) - Cycloalkane constituents of the Bitumen from the Green River shale. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 661-678.

Aquino Neto, F. R.; Trendel, J. M.; Restlé, A.; Connan, J. e Albrecht, P. A. (1983) - Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. - *In: Advances Organic Geochemistry 1981* (Bjoroy, M. e col; eds) - J. Wiley and Sons, N. Y., 659-676.

Aquino Neto, F. R.; Restlé, A.; Connan, J.; Albrecht, P. A. e Ourisson, G. (1982) - Novel tricyclic terpenes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleums. - *Tetrahedron Lett.*, 23, 2027-2030.

Azevedo, D. A.; Aquino Neto, F. R. e Simoneit, B. R. T. (1994) - Extended saturated and monoaromatic tricyclic terpenoid carboxylic acids found in Tasmanian tasmanite. - *Org. Geochem.* 22, 991- 1004.

Barakat A. O. e Yen T. F. (1990) - Distribution of pentacyclic terpenoids in Green River oil shale Kerogen - *Org. Geochem.* 15, 299.

Barakat, A. e Rulkotter, J. (1994) - Free aliphatic acids in sulfur-rich lacustrine sediments: their origin and relation to hidrocarbons. - *Energy e Fuels*, 8, 474-480.

Behar, F. H. e Albrecht, P. (1984) - Correlations between carboxylic acids and hidrocarbons in several and oils. Alteration by biodegradation. - *Org. Geochem.*, 6, 597-604.

Bertani, R. I. e Carozzi, A. U. - (1985) Lagoa Feia Formation (Lower Cretaceous) Campos Basin Offshore Brazil: Right Valley Stage Carbonate Reservoirs I e II. *Journal of Petroleum Geology*, 8, 37-58 e 199-220.

Branco, P. P. C. e Ramos, M. A. (1981) - Corrosão por Ácidos Naftênicos em Unidades de Processamento - *Bol. Tec. PETROBRÁS*, 289 - 296.

Brassell, S. C. e Eglinton, G. (1983) - Steroids and triterpenoids in deep sea sediments as enviromental and diagenetic indicators. *In: Advances In Organic Geochemistry 1981*, (Edited By Bjoroy, M. et al.), Wiley, Chichester, 684-697.

Brooks, J. D.; Gould, K. e Smith, J. W. (1969) - Isoprenoid hidrocarbons in coal and petroleum - *Nature*. London, 222, 257-259.

Burlingame, A. L., Baillie, T. A., Derriak, P. Q. e Chizhov, O. S. (1980) - Mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 52, 214R-258R

Cerqueira, J. R. - Comunicação pessoal.

Eckert, H. e Forster, B. (1987) - Triphosgene, a crystalline phosgene substitute. - *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 26, 894.

Ekweozor, C. M.; Okogun, J. I.; Ekong, D. E. U. e Maxwell, J. R. (1979) - Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). I. Analyses of crude oils for Triterpanes. *Chem. Geol.* 27, 11-29.

Eglinton, G; Hamilton, R.J.; Raphael, R. A. e Gonzalez, A. G. (1962) - Hydrocarbons constituents of the wax coatings of plant leaves: A taxonomic survey. - *Nature*, 193, 739-742.

Eglinton G. e Calvin, M. (1967) - *Chemical fossils* - *Scientific American*, 261, 32-43.

Eglinton G.; Maxwell, J. R. e Philp, R. P. (1974) - Organic geochemistry of sediments from contemporary aquatic environments. - *In: Advances in Organic Geochemistry 1973* (Editors Tissot, B. e Bienner, F.) Editions Technip, 941-961.

Engler, C. e Holfer, H. (1988) - *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 21, 1816-1827.

Ensminger, A.; Albrecht, P.; Ourisson, G. e Tissot, B. (1977) - Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (early Toarcian shales, Paris Basin). *In: Advances In Organic Geochemistry 1975*, (Edited By Campos R. e Goni, J.), ENADIMSA, Madrid, 45-52.

Ensminger, A.; Albrecht, P.; Ourisson, G.; Kimble, B. J.; Maxwell, J. R. e Eglinton, G. (1972) - Homohopane in Messel oil shales: First identification of a C₃₁ pentacyclic terpane in nature. Bacterial origin of some triterpanes in ancient sediments. - *Tett. Letts.*, 3861.

Ensminger, A.; Van Dorsselaer, A.; Spyckerelle, C.; Albrecht, P. e Ourisson, G. (1974) - Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: Origin and significance. In: *Advances In Organic Geochemistry 1973*. (Edited By Tissot, B. e Beininger, F.), Editions Technip, Paris, 245-260.

Fazeelat, T.; Alexander, R. e Kagi, R. I. (1994) - Extended 8,14-seco-hopanes in some seep oils from Pakistan. - *Org. Geochem.*, 21, 257-264.

Ferreira, J. C. (1986) - *Origem do Petróleo - Síntese Histórica* - Corpo Técnico da PETROBRÁS - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguel de Melo - CENPES, Setor de Geoquímica - SEGEQ - RJ, Brasil, 15.

Fowler, M. G. e Douglas, A. G. (1987) - Saturated hydrocarbon biomarkers in coals of late Precambrian age from Eastern Sibéria - *Org. Geochem.* 11, 201-213.

Fowler, M. G. e Douglas, A. G. (1984) - Distribution and structure of hydrocarbons in four organic rich Ordovician rocks. In: *Advances in Organic Geochemistry 1983*, (Edited by Schenck, P. A., de Leeuw, J. W. e Lijmbach, G.W.M.), *Org. Geochem.*, 6, 105-114. Pergamon Press, Oxford.

Connan, J.; Hussler, G. e Albrecht, P. (1983) - Geochemical properties of crude oils in some carbonate basins: Examples from Tunisia, Iraq and France. *Organic Geochemistry Applied to Oil Exploration*, OAPEC and IFP Workshop, Paris.

Connan, J. (1984) - Biodegradation of crude oils in reservoirs. *In: Advances in Petroleum Geochemistry* 1. (Brooks, J. e Welte, D. H: eds) Academic Press, London, 299-335.

Cyr, T. D. e Strausz, O. P. (1983) - The structures of tricyclic terpenoid carboxylic acids and their parent alkanes in the Alberta oils sands - *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 1028 Soc., *Chem. Commun*, 1028.

Cyr, T. D. e Strausz, O. P. (1984) - Bound carboxylic acids in the Alberta oil sands - *Org. Geochem.* 7, 127-140.

Crossland, R. K. e Servis, K. L. (1970) - A facile synthesis of methanesulfonate esters. - *J. Org. Chem.*, 35, 3195-3196.

Dany, F.; Rilo, J.; Trendel, J. M. e Albrecht, P. (1990) - 3 β -carboxysteranes, a novel family of fossil steroids. - *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1228-1230.

Dahl, J.; Moldowan J. M.; McCaffrey, M. A. e Lipton, P. A. (1992) - 3-Alkyl steranes in petroleum: Evidence for a new class of natural products. *Nature*, 355, 154-157.

Demaison, G. J. e Moore, G. T. (1980) - Anoxic environments and oil source bed genesis. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 64, 1179-1209.

De Rosa, M.; Gambacorta A.; Minale, L. e Bu' Lock, J. D. (1971) - Cyclohexane fatty acids from a thermophilic bacterium. - *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1334.

Didyk, B. M.; Simoneit, B. R. T.; Brassell, S. C. e Eglinton, G. (1978) - Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. - *Nature*. 272, 216-222.

Dias, J. L. ; Vieira J. C. ; Catto, A. J. ; Oliveira, J. Q. De; Guazelli, W.; Trindade, L. A. F.; Mizuraki, A. M. P.; Kiang, C. H.; Kosmann, R. O.; Mello, M. R., Mourau. T.; , J. A. (1987) - *Estudo regional da formação Lagoa Feia*, Rel. Interno PETROBRÁS, 143.

Dimmler, A.; Cyr, T. D. e Strausz, O. P. (1984) - Identification of bicyclic terpenoid hydrocarbons in the saturate fraction of Athabasca oil sand bitumen. *Org. Geochem.*, 7, 231.

Douglas, A. G.; Blumer, M.; Eglinton, G. e Douraghi-Zadeh, K. (1971) - Gas chromatographic - mass spectrometric characterization of naturally - occurring acyclic isoprenoid carboxylic acids. - *Tetrahedron* 27, 1071.

Durand, M. B. (1980) - Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris, Basin, France-I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1709-1721.

Gallegos, E. J. (1973) - Identification of phenylcycloparafin alkanes and other monoaromatics in Green River shale by gás crhomatography - mass spectrometry. - *Anal. Chem.* 45, 1399.

Gelpi, E.; Schneider, H.; Mann, J. e Oro, T. (1970) - Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochem*, 9, 603-612.

Gmeiner, P. (1991) - Efficient EPC synthesis of β -amino-butanoic acid. - *Liebigs Ann Chem.*, 501-502.

Goodwin, N. S.; Mann, A. L. e Patience, R. L. (1988) - Structure and significance of C₃₀ 4-methylsteranes in lacustrine shales and oils. - *Org. Geochem.*, 12, 495-506.

Goossens, H; De Leeuw, J. W; Schenck, P. A. e Brassell, S.C. (1984) - Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. - *Nature*, 312, 440-442.

Grieco, P. A.; Parker, D. (1988) - Octa-hidroquinoline synthesis via immonium íon based Diels Alder chemistry synthesis of (-)-8a-Epipumiliotoxin - *J. Org. Chem.*, 53, 3658.

Grimalt, J.; Albaiges, J.; Al-Saad, H. T. e Donabul, A. A. Z. (1985) - N-Alkane distributions in surface sediments from the Arabian Gulf. - *Nature*, 72, 35-37.

Guardado, E. (1990) - *Petroleum geology of the Campos Basin, a model for producing Atlantic Type Basin. Divergent passive margins in A.A.G.Q. Momou 48*. Edited By J. D., Edwards and P. A. Santogrossi.

Guillerm, D.; Boussac, G.; Lalande, J.; Lemaître, P. e Lallesmand, L-Y. (1981) - Regioselective formylation of substituted cyclohexone. An efficient route to highly functionalise cyclohexenes - *Synth. Commun.* 11, 627.

Hall, P. B. e Douglas, A. G. (1983) - The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Bjoray, M. e col; eds) J. Wiley and Sons, N. Y., 576-587.

Hoffmann, C. F.; Foster, C. B.; Powell, T. G. e Sumons, R. E. (1987) - Hydrocarbons biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *gloeocapsomorpha prisca* Zalesky 1917. - *Geochim et Cosmochim. Acta.* 51, 2681-97.

Hayashi, M. T.; Ioshiga, N. Oguni (1991) - Reduction of α -trimethylsilyloxy nitriles by DIBAL. And efficient facile stepwise preparation of α -trimethylsilyloxy aldehydes and α -hydroxy aldehydes from ketones - *Synlett*, 479

ten Haven, H. L.; De Leeuw, J. W.; Rullkotter, J.; Sinninghe Damste. (1987) - Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. - *Nature*, 330, 641-643.

ten Haven, H. L.; de Leeuw, J. W.; Peakman, T. M. e Maxwell, J. R. (1986) - Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. - *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50, 853-855.

ten Haven, H. L.; de Leeuw, J. W. e Schenck, P. A. (1985) - Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 49, 2181-2191.

Jaffé, R., Albrech, P. e Oudin J. L. (1988) - Carboxylic acid as indicator of oils and migration - I. Occurrence and geochemical significance of C₂₂ diastereoisomers of the (17 β H 21 β H) C₃₀ hopanoic acid in geochemical samples - *Org. Geochem.* 13, 483.

Jaffé, R. Albrech, P. e Oudin, J. L. (1988) - Carboxylic acids as indicators of oil migration - II. Case of the Mahakan Delta, Indonésia - *Geochimica Cosmochim. Acta* 22, 2599.

Jaffé, R. e Gardinali, P. R. (1990) - Generation and maturation of carboxilic acids in ancient sediments from teh Maracaibo Baing, Venezuela - *Org. Geochem.* 16, 211.

Jaffé, R. , Gardinali, P. R. e Wolff, G. A. (1992) - Evolution of alkanes and carboxilic acids in ancient sediments from the Maracaibo Basin. - *Org. Geochem.* 18, 195.

Jaffé, R. e Gallardo, M. T. (1993) - Aplication of carboxylic acid biomarkers of crude oils from the Maracaibo Basin Western Venezuela - *Org. Geochem.* 20, 973.

Julia, S.; Linarès, H. e Simom, P. (1963) - Preparation et propriétés des dérivés de la cyano-1 α -5 α -colestanone-3. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2471.

Kaufman, T. S.; Gonzalez, S. M. e Rúvedo, E. A. (1988) - Synthesis of on Alberta oil sand betumen C₂₀ tricyclic carboxylic acid bearing a novel diterpenoid skeleton. - *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 2323-2327.

Kawamura, K.; Tannenbaum, E.; Hizinga, B. J. e Kaplan, I. R. (1986) - Long-chain carboxylic acids in fisyrolsates of Green River Kerongen. *In: Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Lythaeuser, D. e RullKotter, J.), Pergamon Journals, Oxford, 1059-1065.

Kelecon, A. e Santos, T.C. (1985) - Cariocal, a new seco-abietane diterpene from the *Labiata Colleus barbatus* - *Tetrahedron Lett*, 26, 3659.

Koike, L.; Rebouças, L. M. C.; Reis F.; Marsaioli, A. J.; Richnow, H. H. e Michaelles, W. (1992) - Naphthenics acids from cru oils of Campos Basin. - *Org. Geochem.*, 18, 851-860.

Kvenvolder, K. A. (1967) - Normal fatty acids in sediments. - *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44, 628-636.

Kvenvolder, K. A. (1970) - Evidence for tranformations of normal fatty acids in sediments. - *In: Advances in Organic. Geochemistry, 1966* (editors Hobson, G. D. e Speers, G. C. Pergamon Press, 335-366.

Larcher, A. V.; Alexander, R. e Kagi, R. I. (1987) - Changes in configuration of extended moretanes with increasing sediment maturity. - *Org. Geochem*, 11 , 59-63.

Lee, D.; Chen, T. e Wang, Z. (1993) - Heterogeneous Permanganate Oxidations.5. The preparation of aldehydes bt oxidative cleavage of carbon - carbon double bonds. - *J. Org. Chem*, 58, 2918-2919.

Li, M.; Johns, R. B. e Mei, B. (1990) - A study in early diagenesis: biomarker composition of a suite of imature coals and coaly shales. - *Org. Geochem*. 16, 1067-75.

Lopes, J. A. D. (1995) - Estudos de biomarcadores em óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: identificação de 3-alquil e 3-carboxialquil esteranos, constituintes de uma nova classe de biomarcadores. Tese de Doutorado; UNICAMP - Campinas, S.P. Brasil.

Mackenzie, A. S. (1984) - Applications of biological markers In petroleum geochemistry. - *In: Advances In Petroleum Geochemistry Vol. 1*; (Edited By Brooks, J. e Welte, D. H.), Academic Press. London, 115-214.

Mackenzie, A. S. ; Wolff, G. A. e Maxwell, J. R. (1983) - Fatt acids in some biodegraded petroleums. Possible origins and significance.- *In: Advances in Org. Geochim* , 1981, Edited By Bjoroy, M. et. al. 637-49.

Mackenzie, A. S. e Maxwell, J.R. (1981) - Assessment of thermal maturation in sedimentary rocks by molecular measurements. - *In: Organic maturation studies and fossil fuel exploration*. (Edited by Brooks, J.), 239-254, Academic Press, London.

Mackenzie, A. S; Brassell, S. C. Eglinton, G. e Maxwell, J. R. (1982) - Chemical fossils : the geological fate of steroids. - *Science*, 217, 491-504.

Mackenzie, A. S; Hoffmann C. F. e Maxwell, J. R. (1981) - Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris, Basin, France-III. changes in aromatic steroid hydrocarbon. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1345-1355.

Mackenzie, A. S.; Patience, R. L.; Maxwell, J. R.; Vandenbroucke, M. e Durand, B. (1980) - Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris, Basin, France-I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*. 44, 1709-1721.

Macleane, I.; Eglinton, G.; Douraghi, Z. K.; Ackman, R. J. e Hooper, S. N. (1968) - Correlation of stereoisomerism in present-day and Geologically ancient isoprenoid fatty acids. - *Nature*, 218, 1019.]

Marshall, J. A.; Andersen, N. H. e Schluder, J. W. (1970) - The synthesis of bicyclo [5.4.0] undecanones via olefin cyclization. *J. Org. Chem*, 35, 858.

Muhriak N. U.; Mello, M. R.; Dewey, J. F. e Maxwell, J. R. (1990) - Petroleum geology of the Campos Basin, offshore Brazil. Classic petroleum Provinces, Geological Society Special Publication - J. Brooks (Ed.) 50, 119, 141.

McLafferty, F. W. (1959) - *Anal. Chem.* 31, 82-87.

McCarthy, R. D. e Duthie, A. R. (1962) - A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids - *J. Lipid. Res.* 3, 117.

Mckirdy, D. M.; Cox, R. E; Volkman, J. K. e Howell, V. G. (1986) - Botryococcane in a new class of Australian Non-Marine crude oils. *Nature*, 320, 57-59.

Mello M. R. e col.; (1986) - Corpo Técnico da Petrobrás, Setor Geoquímica do Petróleo (SEGEQ) - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. M. de Melo - CENPES, Petrobrás - RJ, Brasil.

Mello, M. R. (1988) - *Geochemical and molecular studies of depositional environments of source rocks and their derived oils from the Brazilian Marginal Basins*; P H D Thesis, University of Bristol, England.

Mello, M. R.; Gaglianone, P. C.; Brassell, S. C. e Maxwell, J. R.; (1988a) - Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 205.

Mello, M. R.; Telnaes, N.; Gaglianone, P. C.; Chicarelli, M. I.; Brassell, S. C. e Maxwell, J. R. (1988b) - Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian Marginal Basins, *In: Advances In Organic Geochemistry 1987* (Edited By Mattavelli, L. And Novelli, L.) - *Org. Geochem.* 13, 31 - 40.

Mello, M. R.; Koutsoukos, E. A. M.; Hart, M. B.; Brassel, S.C. e Maxwell, J. R. (1988c) - Late Cretaceous anoxic events in Brazilian Continental Margin. *Org. Geochem.*, 14, 529 - 542.

Mikaheev, V. V.; Svetlakov, N. V. e Garipov, R. M. (1981) - Reaction of organic carbonates with amines. I. Reaction of alkyl phenyl carbonates with primary aliphatic amines. - *Zh. Org. Khim.* 18, 246.

Milles, J. A. (1988) - *Illustrated Glossary of Petroleum Geochemistry*, Oxford Science Publications, Oxford.

Moldowan, J. M.; Sundararaman, P. e Schoell, M. (1986) - Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in Lower Toarcian of S. W. Germany. - *Org. Geochem.* 10, 915-926.

Moldowan, J. M.; Seifert, W. K. e Gallegos, E. J. (1985) - Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. - *Bull. Am. Assoc. Pet. Geo.* 69, 1255-1268.

Moldowan, J. M. e Seifert, W.K. (1983) - Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. - *Geochim. Cosmochim. Acta.* 47, 1531-1534.

Murphy, M. T. J.; McCormick, A. e Eglinton, G. (1967) - Perhydro- β -carotene in the Green River shale. - *Science*, 157, 1040-1042.

Nakamura, E. M.; Shimizu, I.; Kuwajima, J.; Sakata, K.; Yokoyama e Noyori, R. (1983) - Fluoride ion catalyzed aldol reaction between enol silyl ethers and carbonyl compounds. *J. Org. Chem.* 48, 932.

Nascimento L. R. (1991) - Estudo fitoquímico da *Baccharis Caprariaefolia* e estudo preliminar de síntese do sintoma monoterpênico do Cariocal. Tese de Mestrado; UNICAMP - Campinas-S.P. Brasil.

Nakano, T. e Maillo, M. A. (1981) - *Synth. Commun.* 11, 463.

Nazarov, I. N.; e Zavyalov, S. I. (1953) - α -Hydroxy-isobutyronitrile as a source of hydrocyanic acid in addition reactions. - *ZL. Org. Khim*, 475 - 78.

Noble, R. A.; Alexander, R. e Kagi, R. I. (1985) - The occurrence of bisnorhopane, trisnorhopane and 25-norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales. - *Org. Geochem.* 8, 171-176.

Noble, R. A.; Knox, J.; Alexander, R. e Kagi, R. I. (1985) - Identification of tetracyclic diterpene hydrocarbons in Australian crude oils and sediments. - *J. Chem. Soc. Chem.*, 32-33.

Noble, R. A.; Alexander, R. e Kagi, R. I. (1986) - Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. - *Org. Geochem.* 10, 825-29.

Noble, R. A.; Alexander, R. e Kagi, R. I. (1987) - Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. *Org. Geochem.* 11, 151.

Ourisson, G.; Albrecht, P. e Rohmer, M.; (1979) - The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chem.*, 51, 709-721.

Ourisson, G.; Albrecht, P. e Rohmer, M.; (1982) - Predictive microbial biogeochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends. Biochem. Sciences*, 7, 236-239.

Peakman, T. M.; Farrimond, P., Brassell, S. C. e Maxwell, J. R. (1986) - De-A steroids in immature marine shales. *In: Advances in Organic Geochemistry 1985* (Leythaeuser, D. e Rullkötter, J.), Pergamon Journals, Oxford, 779-789.

Peters, K. E. e Moldowan, J. M. (1993) - The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments; Prentice-Hall, Englewood Cliffs; New Jersey.

Philp, R. P. e Gilbert, T. D. e Friedrich, J. (1981) -Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1173 - 1180.

Philp, R. P. (1985) - Fossil fuel biomarkers, applications and spectra. Elsevier, N. Y.

Philp, R. P. e Gilbert, T. D. (1986) - Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *In: Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser, D. and Rullkötter, J.), Pergamon Journals, Oxford, 73-84.

Rajimák, Z. A.; Solc; Arpino, P.; Schmitter, J. M. e Guiochon, G. (1977) - Separation of acids from asphalts. - *Anal. Chem.*, 49, 1222.

Rebouças, L. M. C. (1992) - Ácidos naftênicos do Campo Albacora, Bacia de Campos e síntese de biomarcadores. Tese de Doutorado, UNICAMP - Campinas, S. P. - Brasil.

Philp, R. P. e Gilbert, T. D. (1986) - Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *In: Advances in Organic Geochemistry 1985* (Edited by Leythaeuser, D. and Rullkotter, J.), Pergamon Journals, Oxford, 73-84.

Rajimak, Z. A.; Solc; Arpino, P.; Schmitter, J. M. e Guiochon, G. (1977) - Separation of acids from asphalts. - *Anal. Chem.*, 49, 1222.

Rebouças, L. M. C. (1992) - Ácidos naftênicos do Campo Albacora, Bacia de Campos e síntese de biomarcadores. Tese de Doutorado, UNICAMP - Campinas, S. P. - Brasil.

Reed, I. D.; Illich, H. A. e Horsfiel, B. (1986) - Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Organic Geochemistry*, 10, 347-358.

Restlé, A. (1994) - O Petróleo - Tradução e adaptação: Mello, M. R.; Hessel, M. A. e Soldan, A. L.; Petrobrás, CENPES, RJ.

Risatti, J. B.; Rowland, S. J.; Yon, D. A e Maxwell, J. R. (1984) - Stereochemical studies of acyclic isoprenoids, XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contribution to sediments. *In: Advances in Organic Geochemistry 1983*, (Edited by Schenck, P. A; de Leeuw, J. W. e Lijmbach, G. W. M.), Pergamon Press, Oxford, 93-104.

Rowland, S. J. (1990) - Production of acyclic isoprenoid hydrocarbon by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic. Geochemistry*, 15, 9-16.

Ryhage, R. e Stenhagen, E. (1960) - Mass spectrometric studies - IV. Esters of monomethyl-substituted long chain carboxylic acids. - *Arkiv. Kemi.* 15, 291-315.

Rubinstein, I., Siesking, O. e Albrecht, P. (1975) - Rearranged steranes in a shale: Occurrence and simulated formation. - *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1833.

Rubinstein, I.; Strausz, O. P.; Spyckerelle, C.; Crawford, R. J. e Westlake, D. W. S. (1977) - The origin of oil sand bitumens of Alberta. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1341-1353.

Rubinstein, I. e Strausz, O. P. (1979) - Geochemistry of the thiourea adduct fraction from an Alberta petroleum. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1387 - 92.

Rullkötter, J. e Wendisch, D. (1982) - Microbial alteration of 17 α (H) hopanes in Madagascar asphalt: removal of C-10 methyl group and ring opening. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 41, 1341-1353.

Rullkötter, J.; Mackenzie, A. S.; Welte, D. H.; Leyhaeuser, D. e Radke, M. (1984) - Quantitative gas chromatography-mass spectrometry analysis of geological samples. In: *Advances in Organic Geochemistry 1983*, (Edited by Schenck, P. A.; de Leeuw, J. W. e Lijmbach, G. W. M.), Pergamon Press, Oxford, 817-827.

Schmutter, J. M.; Arpino, P. e Guiochon, G. (1978) - Investigation of high molecular weight carboxylic acids in petroleum by different combination of

chromatography (gás and liquid) and mass spectrometry (eletron impact and chemical ionization) - *J. of Chromatogratog.* 167, 145.

Schimtter, J. M.; Arpino, P. J. e Guiochon, G. (1981) - Investigation of degraded pentacyclic triterpenoid acids in a Nigerian crude oil and their identification as tetracyclic caboxilic acids resulting from ring - A cleavage. *Geochim et Cosmochim. Acta.* 45, 1951-55.

Schimtter, J. M.; Sucrow, W. e Arpino, P. J. (1982) - Occorrence of novel tetracyclic geochemical markers: 8-14-seco-hopanes in a Nigerian crude oil. - *Geochim Cosmochim. Acta.* 46, 2345-50.

Seifert, W. K. e Moldowan, J. M. (1986) - Use of biological markers in petroleum exploration. In: biological markers in the sedimentary record. (R. B. Johns). *Methods in Geochemistry and Geophysics*, Elsevier, 261-290.

Seifert, W. K. e Moldowan, J. M. e Demaison G. J. (1984) - Source correlation of biodegraded oils. - *Org. Geochem.*, 6, 633-643.

Seifert, W. K. e Moldowan, J. M. (1981) - Paleoreconstruction by biological markers. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 783-794.

Seifert, W. K. e Moldowan, J. M. (1980) - The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, (Edited by Douglas, A. G. e Maxwell J. R.), Pergamon , Oxford, 229-237.

Seifert, W. K. e Moldowan, J. M. (1979) - The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 111.

Seifert, W. K. e Moldowan, J. M. (1978) - Application of steranes, terpanes and mono-aromatics to the maturation, migration and source of crude oils. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 77-95.

Seifert, W. K. (1975) - Carboxylic acids in petroleum and sediments. *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe-Progress in the chemistry of organic natural products* (Springer-Verley) - 32, 2-49.

Seifert, W. K.; Gallegos, E. J. e Teeter, R. M. (1971) - First identification of a steroid carboxylic acids in petroleum. - *Angew. Chem. Internat. Ed.* 10, 747.

Seifert, W. K.; Teeter, R. M.; Howells, W. G.; Cantow, M. R. (1969) - Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion their corresponding hydrocarbons. - *Anal. Chem.* 41, 1638.

Schaeffer, P.; Fache-Dany, F.; Trendel, J. M. e Albrecht, P. (1993) - Polar constituents of organic matter rich malrs for evaporitic series of the Muthouse basin. - *Org. Geochem.*, 20, 1227-1236.

Siegel, S. e Smith, G. (1960) - The stereochemistry of the hidrogenation of cycloolefins on Supported Palladium Catalysts. - *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6087.

Siesking, O.; Joly, G. e Albrecht, P. (1979) - Simulation of the geochemical transformations of sterols. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1675.

Simoneit, B. R. T. (1977) - Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 463-476.

Soldan, A. H.; Cerqueira, J. R.; Ferreira, J. C.; Trindade, L. A. F.; Scartan, J. C.; Cora, C. A. G. (1991) - Giant deep water oil fields in Campos Basin; a geochemical approach - Petrobrás Research Centre, CENPES, RJ, Brasil. - "15th International Meeting In Organic Geochemistry" , Univ. Manchester, England.

Summons, R. E.; Volkman, J. K. e Boreham, C. J. (1987) - Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3075-3082.

Summons, R. E.; Powell, T. G. e Boreham, C. (1988) - Petroleum geology and geochemistry of the middle Proterozoic Mc Arthur Basin, Northern Australia - III. Composition of extractable hydrocarbons. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 52, 1747-63.

Summons, R. E. e Capon, R. J. (1991) - Identification and significance of 3 β -ethyl steranes in sediments and petroleum. - *Geochim. Cosmochim. Acta*., 55, 2391-2395.

Surdam , R. C.; Boese, S. W. e Crossey, L. J. (1984) - The chemistry of secondony porosity. In: *Clastic. Diagenis* (Edited by McDonald and Surdam) - *Am. Assoc. Pet. Geol. Men.* 37, 127-150.

Suzuki, K-I.; Saito, K.; Kawaguchi, A.; Okuda, S. e Komagata, K. (1981) - Occurrence of the ω -cyclohexyl fatty acids in *curtobacterium pusillum* strains. - *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 27, 261-266.

Tirpak, R. E. e Rathke, M. W. (1982) - Acylation of ketone silyl enol ether with acid clorides . Synthesis of 1-3 di-ketones. - *J. Org. Chem.* 47, 5099.

Tissot, B. P. e Welte, D. H. (1978) - *Petroleum formation and Ocourrence - Anew approach to oil and gás exploration* - Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y.(1984 - 2^aed).

Trendel, J. M.; Restle, A; Connan, J. e Albrecht, P. (1982) - Identifications of a novel series of tetracyclic terpanes (C₂₄-C₂₇). - *J. C. S. Chem. Comm*; 304-306.

Trindade, L. A. F. e Carminatti, M. (1987) - Estudo da migração segundo de hidrocarbonetos nas áreas dos Campos de Marlim e Albacora, B. de Campos. Rel. Interno PETROBRÁS - CENPES, 825.

Utimoto, K. Y.; Wakabayashi, T.; Horüe, M.; Inoue, Y.; Shishiyama, Obayashy, M. e Nozaki, H. (1983) - Cyanotrimetylsilane as a versatile reagent for introducing cyanide functionality. *Tetrahedron* 39, 967.

Van Den Dool, H. e Kratz, P. D. J. (1963) - A generalization of Retention Index System Including Linear Temperature Programmed Gas-Liquid Partition Chromatography. - *J. Chrom.*, 11, 463-471.

Volkman, J. K.; Alexander, R.; Kagi, R. I. e Woodhouse, G. M. (1983) - Determination of hopanes in crude oils and their application in petroleum geochemistry. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 785-94.

Volkman J. K. e Maxwell, J. R. (1986) - Acyclic isoprenoids as biological markers. In: biological markers in the sedimentary record. (R. B. Johns). *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 1-42, Elsevier.

Volkman, J. K. (1986) - A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. - *Org. Geochem*, 9, 83-99.

Volkman, J. K.; Kearne, P. e Jeffrey, S. W. (1990) - A new source of 4-methyl and 5 α (H)-stanols in sediments: prymnesiophyte microalgae of the genus *Parlova*. - *Org. Geochem.*, 15, 489-497.

Watson, J. T. (1985) - Gas chromatography / mass spectrometry. *Am. Chem. Soc. Audio Course*, p. 126.

Welte, D. H. (1965) - Relation between petroleum and source rock - *AAPG Bull*, 49, 2246-68.

Whelan, J. K., Tarafa, M. E. e Hunt, J. M. (1982) - Volatile C1-C8 organic compounds in macroalgae. - *Nature*, 299, 50-52.

Wolff, G. A.; Lamb, N. A. e Maxwell, J. R. (1986) - The origin and fatty of 4-methyl steroid hydrocarbouns I. 4-methyl sterenes. - *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, 335-342.

Zhang, D.; Huang, D. e Li, J. (1988) - Biodegradad sequece of Katamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegraded degrees in Junggar Basin, China. - *Org. Geochem.*, 13, 295-302.

Zink, M. P.; Wolf, H. R.; Müller, E. P.; Shweizer, W. B.; Jeger, O. (1976) - *Helv. Chim. Acta.*, 59, 34.

Zirolli, J. A. e Murphy, R. C. (1993) - Low - Energy tandem mass spectrometry of the molecular ion derived from fatty acid methyl ester: A novel method for analysis of branched-chain fatty acids. - *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, 4, 223-29.