

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

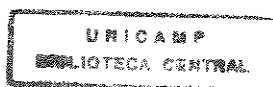
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO GEOQUÍMICO DOS ÓLEOS DOS CAMPOS DE
FURADO, TABULEIRO DOS MARTINS E PILAR DA BACIA
SERGIPE-ALAGOAS. PREPARAÇÃO DO BIOMARCADOR
ÁCIDO 3,5 SECO - 4-NORCOLESTAN-3-ÓICO.

SANDRO MINGUZZI

ORIENTADORA
PROF^a DR^a LUZIA KOIKE

Campinas
1997



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	7/UNICAMP
	M663e
V.	Ca.
TOMBO C.	30052
PROC.	28.1.97
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	10/05/97
N.º CPD	

CM-00099092-0

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

M663e Minguzzi, Sandro
 Estudo geoquímico dos óleos dos campos de Furado,
 Tabuleiro dos Martins e Pilar da bacia Sergipe-Alagoas :
 preparação do biomarcador ácido 3,5 seco -4-norcolestan-
 -3-óico / Sandro Minguzzi. -- Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientadora: Luzia Koike.

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

1.* Petróleo da bacia Sergipe-Alagoas. 2. Geoquímica orgânica. I. Koike, Luzia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

“ Dedico este trabalho
aos meus pais, Lázaro e
Lourdes,
ao meu irmão,
Marcelo,
pelo verdadeiro apoio e
incentivo durante esta longa
trajetória ”

“ À Elizabete
pelo amor,
incentivo e
carinho ”

AGRADECIMENTOS

À Professora Luzia Koike pela orientação e apoio na realização desta dissertação.

Ao Instituto de Química da Unicamp, pelas facilidades concedidas.

À FAPESP pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

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

Aos colegas de laboratório: Íris, Carlinhos, Arildo, Baraçal, Muftah, Napoleon, Jair, Marcos e Simone.

À Daniela, Luís Issao, Dircilei, Gianni e Elaine, pelo apoio técnico.

Aos amigos: Íris, Mário, Carlinhos, Arildo, Baraçal, Áurea, Muftah e Tílico pela agradável convivência e pelos bons momentos dentro ou fora da Unicamp.

Ao corpo técnico da PETROBRÁS-CENPES e em especial à Heitor P. Alves Filho e H. K. Chang pelo fornecimento das amostras para análise.

Ao setor de Biblioteca do IQ e em especial à Neuza.

A todos os funcionários do Instituto de Química, que direta ou indiretamente colaboraram para o êxito deste trabalho.

Finalmente, a todas as pessoas que contribuíram para a realização desta dissertação.

*“ A vitória obtida através
da ignorância e egoísmo
não tem valor,
mas a vitória obtida com
humildade e perseverança
é verdadeira.”*

RESUMO

Autores: Sandro Minguzzi (autor da tese)
Profa Luzia Koike (orientadora)

Endereço: IQ/UNICAMP - CP 6154- CEP 13083-970
FAX : 019-2393805- Tel 019-2397231 - Campinas-SP

Neste trabalho foi feito um estudo Geoquímico Orgânico de amostras de petróleo coletadas de poços petrolíferos dos campos de Furado, Pilar e Tabuleiro dos Martins. Estes campos petrolíferos pertencem à Bacia Sergipe-Alagoas e os reservatórios foram depositados no Cretáceo-Inferior.

Destes campos petrolíferos foram coletados óleos de quinze poços e estudados pela técnica de GC/MS. Os óleos destes poços em particular não tinham sido objeto de estudos geoquímico orgânico mais profundos. Os parâmetros geoquímicos obtidos de seis classes de biomarcadores da fração neutra [hidrocarbonetos lineares, sesquiterpanos (bicíclicos) , terpanos (tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos) e esteranos] , permitiram a classificação dos óleos como continentais (A1 à A5, R1 à R5 e SM) e misto (M1 à M3 e SC).

Este é o primeiro estudo feito na fração ácida e foram identificados como classes de biomarcadores ácidos: ácidos graxos, sesquiterpânicos (tipo drimano e eudesmano), terpânicos (tetracíclicos do tipo kaureno), e pentacíclicos (tipo hopanos).

Esta análise mostrou dois interessantes fatos provenientes das análises dos biomarcadores. O primeira foi que os óleos continentais possuem biomarcadores ácidos sesquiterpânicos de estrutura semelhante ao eudesmano que não foram identificados na fração neutra. Este biomarcador é característico de 'input' de matéria orgânica proveniente vegetais superiores. O segundo fato importante foi a análise dos ácidos kaurênicos, pois embora os biomarcadores neutros indicassem que os petróleos fossem maduros, foi encontrado na fração ácida esta classe de compostos com insaturação e sugerimos que a fração ácida preserva esta estrutura em seu meio ou que houve uma contribuição de matéria orgânica menos evoluída para geração destes óleos.

Para a identificação dos biomarcadores por GC/MS é condição necessária a utilização de padrões sintéticos. Portanto fez parte deste trabalho a síntese do ácido 3,5 seco 4-Norcolestan-3-óico, que embora não fosse detectado nos óleos biodegradados (M1 à M3 e SC), poderá ser utilizado em outros óleos do grupo de pesquisa.

ABSTRACT

Authors: Sandro Minguzzi (student)
Profª Luzia Koike (advisor)

Address: IQ/UNICAMP - CP 6154- CEP 13083-970
FAX : 019-2393805- Tel 019-2397231 - Campinas-SP

This work reports an organic geochemical study of petroleum recovered from wells of the Furado, Pilar and Tabuleiro dos Martins oil fields. These oil fields are located in the Sergipe-Alagoas Basin and comprise Lower-Cretaceous reservoirs. Samples from fifteen wells were collected and GC/MS technique was used in the identification of biomarkers. The organic geochemical composition of these samples have not been extensively studied. Geochemical parameters in the neutral fraction were, measured on linear hydrocarbons, sesquiterpanes (bicyclic), terpanes (tricyclic, tetracyclic and pentacyclic), steranes and allowed the classification of the crude oils as continental (from A₁ to A₅, R₁ to R₅ and SM) and mixed (continental and marine) oils from M₁ to M₃ and SC.

This is the first study of the acid fraction in these samples and the following classes of acidic biomarkers were identified: linear, sesquiterpanic (drimanic and eudesmanic acids), terpanic (tetracyclic, of the kaurenic type) and pentacyclic (hopanics). Analysis of the biomarkers showed two interesting points. First, sesquiterpanic acids with structures similar to eudesmane were identified. This biomarker is characteristic of continental input and is absent in the hydrocarbon fraction. Second, kaurenic acids were present, in spite of the fact that all hydrocarbon fraction showed biomarkers typical of mature crude oils. The presence of a class of unsaturated compounds kaurenic acid in the acid fraction suggested that the acid fraction may have preserved these compounds or that the field has contribution from a less thermally evolved source rock.

For biomarkers identification with GC/MS technique, synthetic standards are necessary. Therefore, we synthesized the 3,5 sec- 4- norcholestan -3- oic acid as a part of this study. Although we did not detect this biomarker in the biodegraded oils, we can use it as a standard in the study of other biodegraded oil samples in our organic geochemistry group.

ABREVIATURAS

GC/MS - Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de massas.

Tm - 17 α (H)- 22, 29, 30 - trisnorhopano.

Ts - 18 α (H)- 22, 29, 30 - trisnorneohopano.

P - Pristano.

F - Fitano.

G - Gamacerano

Fac - Frações ácidas.

Fn - Frações neutras.

AC - Ácidos carboxílicos

HA - Hopanos ácidos

HC - Hidrocarbonetos.

I.gam - Índice de gamacerano.

Ik - Índice de Kovat.

Ir - Índice de retenção

IR - Infravermelho

m/z - relação massa sobre carga.

RIC - Cromatografia da corrente iônica reconstruída.

NMR - Ressonância magnética nuclear.

SIM - Monitoramento do íon seletivo.

TIC - Cromatograma da corrente iônica total.

TLC - Cromatografia em camada delgada.

TMS - Tetrametilsiloxano.

HMD - Hexametildisiloxano

DEPT -Distortionless enhancement by polarization transfer.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1-Ciclo do carbono entre a atmosfera e a superfície terrestre	3.
FIGURA 2 - Formação do petróleo	5
FIGURA 2A - Migração do petróleo	7
FIGURA 2B - Principais fragmentos dos hopanos e homólogos.	18
FIGURA 2C -Estruturas dos ácidos bicíclicos no petróleo.	29
FIGURA 2 D - Estrutura dos ácidos hopanóicos no petróleo.	31
FIGURA 3- Arcabouço estrutural generalizado da Bacia Sergipe-Alagoas	35
FIGURA 4 - Coluna estratigráfica da Bacia Sergipe.	35
FIGURA 4A - Coluna estratigráfica da Bacia Alagoas	37
FIGURA 5- Estruturas propostas para os sesquiterpanos bicíclicos.	51
FIGURA 6 - Estruturas do gamacerano, Hopano 17 α (H), 21 β (H), Ts, Tm e bacteriohopanotetrol.	56
FIGURA 7 - Tricíclico do tipo queilantano	58
FIGURA 8 - Fragmentos típicos de um kaurano	63
FIGURA 8A- Biomarcadores da classe dos terpanos tetracíclicos (kauranos e filocladanos)	64
FIGURA 8B - Espectro de massas obtido em SIM de um diterpano tetracíclico do tipo Kaurano no óleo A5.	65
FIGURA 8C - Estruturas do 16 α (H) e 16 β (H) ent -kaurano.	68
FIGURA 9 - Evolução das <i>coníferas</i> com o tempo geológico.	80
FIGURA- 10- Estrutura e fragmentação dos ésteres lineares.	88
FIGURA 11 - Estrutura e Fragmentos propostos para os bicíclicos presentes nos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas.	92
FIGURA 12- Estruturas propostas para os ésteres kaurênicos	99
FIGURA 13 - Fragmentos dos ésteres derivados dos hopanos ácidos.	103

7 - ANÁLISE DA FRAÇÃO ÁCIDA	86
7.1 - Ésteres derivados de ácidos lineares	87
7.2 - Ésteres derivados de ácidos terpanóicos bicíclicos.	91
7.3 - Ésteres terpanóicos tricíclicos e tetracíclicos.	
7.4 - Ésteres diterpanóicos kaurênicos	98
7.5 - Ésteres derivados de ácidos terpanóicos pentacíclicos	101
7.6 - Comparação entre as frações neutras e ácidas	109
8 - SÍNTESE DE BIOMARCADOR SECO-ESTERANO	113
8.1 - Preparação de éster seco-esterano no anel A	114
8.2 - Análise do biomarcador seco-esterano nas amostras.	134
9 - CONCLUSÃO GERAL	134
10- PARTE EXPERIMENTAL	136
10.1 - Análise das frações neutras.	
10.1.1 - Solventes e Materiais.	
10.1.1A - Tratamento de Solventes	136
10.1.1B - Tratamento de sílica-gel.	
10.1.1C - Precauções com os materiais	
10.1.1D - Métodos de análise por GC/MS	137
10.1.2 - Separação Cromatográfica.	138
10.1.2A - Separação de parafinas, aromáticos e asfaltenos	138
10.1.2B - Cromatografia em camada espessa com AgNO ₃	141
10.1.2C - Clatratação com solução de uréia.	142
10.1.2D- Separação das frações neutras e ácidas dos óleos	143
10.1.2E - Esterificação dos ácidos	144
10.2 - Instrumentação (Análise do Petróleo)	
10.2A - Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas	

10.2.B - Espectrofotometria de Infravermelho (IV)	145
10.3 - Parte Experimental da Síntese	
10.3.1 - Instrumentação utilizada na identificação de compostos de síntese	
10.3.1A - Ressonância magnética nuclear de próton- NMR ^{13}C	
10.3.1B - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas	146
10.3.1C - Espectrofotometria de Infravermelho (IV)	
10.4 - Preparação dos biomarcadores derivados de Colesterol <u>3</u> .	
10.4.1 - Preparação de colest-4-en-3-ona	147
10.4.2 - Preparação do ácido 5-oxo-3,5 seco-4-norcolestano-3-óico	149
10.4.3 -Preparação de éster metílico do ácido 5-oxo- 3,5 seco-4-norcolestano-3-óico	152
10.4.4 - Preparação de éster metílico do ácido 3,5 seco-4-norcolestano-3-óico	154
 ANEXO 1	 156
ANEXO 2	163
ANEXO 3	166
ANEXO 4	174
 11.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 179

ÍNDICE

1- OBJETIVOS:	1
2 - INTRODUÇÃO	1
2.1 - Formação do petróleo	1
2.1.1 - Migração do petróleo	6
2.2 - Biomarcadores	7
2.3 - Biomarcadores neutros	
2.3.1 - Hidrocarbonetos lineares ou n-alcanos	12
2.3.2 - Alcanos ramificados	13
2.3.3 - Sesquiterpanos bicíclicos	
2.3.4 - Terpanos tricíclicos	15
2.3.5 - Terpanos pentacíclicos	16
2.3.6 - Diterpanos tetracíclicos	20
2.3.7 - Esteranos	21
2.4 - Parâmetros utilizados como indicadores geoquímicos	23
2.4.1 - Razão isoprenóides/parafinas	
2.4.2 - Razão pristano/ fitano (P/F)	
2.4.3 - Razão Ts/Tm	24
2.4.4 - Índice de gamacerano	
2.4.5 - Razão hopanos/ esteranos	
2.4.6 - Razão 20S/(20S+20R) esteranos	25
2.5 - Biomarcadores ácidos	27
2.5.1 - Ácidos carboxílicos lineares.	28
2.5.2 - Ácidos terpanóicos bicíclicos.	29
2.5.3 - Ácidos terpanóicos tri e pentacíclicos (hopanóicos).	30

3 - ÁREA DE ESTUDO	
3.1 - Histórico geológico da Bacia Sergipe-Alagoas	
3.1.1 - Localização.	31
3.1.2 - Histórico da exploração de petróleo e gás.	
3.1.3 - Evolução tectono-estratigráfico.	32
3.1.4 - Origem dos óleos.	
3.1.5 - Modelos de migração dos hidrocarbonetos	33
4 -DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS :	38
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
5.1 - Análise da fração neutra	39
5.2 - Estudo dos hidrocarbonetos lineares	41
5.3 - Isoprenóides	44
5.4 - Terpanóides	
5.4.1 - Sesquiterpanos bicíclicos	46
5.4.2 - Terpanos tri, tetra e pentacíclicos	53
5.4.3 - Terpanos tetracíclicos	62
5.4.4 - Diterpanos tetracíclicos (tipo kaurano <u>E</u>)	63
5.5 - Esteranos	70
6 - CONCLUSÃO DO ESTUDO DA FRAÇÃO NEUTRA	
6.1 - Origem e maturação	76
6.2 - Parâmetros de maturação	82

ESQUEMA 3-Fracionamento dos óleos para obtenção das frações ácidas	87
ESQUEMA 4- Preparação de padrão do tipo éster seco esterano.	115
ESQUEMA 5- Proposta de fragmentação para o composto <u>28</u>	125
ESQUEMA 6 - Proposta de fragmentação para o composto <u>28</u>	130
ESQUEMA 7 - Fracionamento dos óleos estudados.	139

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO 1 : Biomarcadores neutros cíclicos e acíclicos como indicadores de ambiente deposicional	9
QUADRO 2- Estruturas de alguns biomarcadores utilizados na geoquímica.	11
QUADRO 3 - Principais fragmentos dos esteranos.	23
QUADRO 4 - Biomarcadores utilizados como parâmetros de origem e maturação.	26
QUADRO 5- Biomarcadores ácidos.	28
QUADRO 6 - Biomarcadores neutros	40
QUADRO 7 - Representação do grau de biodegradação de óleos.	42
QUADRO 7A - Esteranos utilizados como parâmetros de fonte.	74
QUADRO 8- Estruturas dos compostos encontrados nos óleos.	110

FIGURA 14- Espectro de massas de um éster derivado de ácido hopanóico C32.	103
FIGURA 15 - Espectro de massas da colestenona	116
FIGURA 16 - Espectro de IV da colestenona.	117
FIGURA 16a - Espectro de IV do colesterol.	117
FIGURA 16B - Espectro de NMR ^{13}C da colestenona.	119
FIGURA 16C - DEPT da colestenona.	119
FIGURA 17 - Espectro de IV do composto <u>27</u>	120
FIGURA 17A - Espectro de NMR ^{13}C do composto <u>27</u> .	122
FIGURA 17B - DEPT do composto <u>27</u> .	123
FIGURA 17C -Espectro de Massas do composto <u>28</u> .	124
FIGURA 18 - Espectro de IV do composto <u>28</u> .	126
FIGURA 18A- Espectro de NMR ^{13}C do composto <u>28</u> .	127
FIGURA 18B - DEPT do composto <u>28</u> .	128
FIGURA 19- Espectro de massas do composto <u>29</u> .	129
FIGURA 19A -Espectro de NMR ^{13}C do composto <u>29</u> .	131
FIGURA 19B - DEPT do composto <u>29</u> .	132
FIGURA 20 - Espectro de infravermelho do composto <u>29</u> .	133

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1- Possíveis precursores biológicos dos esteranos e hopanos.	10
ESQUEMA 1A- Possíveis precursores do Pristano e Fitano.	14
ESQUEMA 1B - Transformações diagenéticas do bacteriohopanotetrol	18
ESQUEMA 1C - Alterações diagenéticas dos esteróis.	22
ESQUEMA 2 - Proposta de fragmentação para os bicíclicos (classe m/z 123)	48

ÍNDICE DE CROMATOGRAMAS

CROMATOGRAMA 1 - Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total da fração F1 do óleo R2.	
CROMATOGRAMA 1A - Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total da fração F1 do óleo M3.	43
CROMATOGRAMA 2- Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos bicíclicos presentes na amostra A2 (série m/z 123).	52
CROMATOGRAMA 3 - Cromatograma em SIM dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos na fração F1 do óleo R5(série m/z 191).'	57
CROMATOGRAMA 4- Cromatograma em SIM dos terpanos no óleo A1 (série m/z 191)	59
CROMATOGRAMA 5- Cromatograma em SIM dos terpanos no óleo A3 (série m/z 191)	59
CROMATOGRAMA 6A - Cromatograma em SIM dos diterpanos do tipo kaurano picos 3 e 5 no óleo M2.	
CROMATOGRAMA 6B - Cromatograma de corrente iônica total da fração P1(óleo M2), destacando o isoprenóide Fitano (F).	
CROMATOGRAMA 7 - Cromatograma dos diterpanos tetracíclicos do tipo kaurano da literatura.	67
CROMATOGRAMA 7A- Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo M1(série m/z 217)	
CROMATOGRAMA 8 - Cromatograma dos ésteres lineares no óleo A2.	89
CROMATOGRAMA 9- Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo A1).	
CROMATOGRAMA 10- Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo A2).	94
CROMATOGRAMA 11-Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo A5).	95

CROMATOGRAMA 12-Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo R3).	95
CROMATOGRAMA 13-Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo R4).	
CROMATOGRAMA 14-Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo A4).	96
CROMATOGRAMA 15- Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos do óleo M1(íon m/z 109).	
CROMATOGRAMA 16- Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos do óleo M3 (íon m/z 109).	97
CROMATOGRAMAS 17, 18, 19, 20 e 21- Referentes aos ácidos kaurênicos. (íon m/z 91)	
CROMATOGRAMA 22 - Referente aos Ácidos hopanóicos (íon m/z191)	
CROMATOGRAMAS 23, 24 e 25- Referente aos Ácidos hopanóicos(íons 235, 249 e 263)	108
CROMATOGRAMA 26 - Injeção da colesteno na em GC/MS	116
CROMATOGRAMA 27 - Injeção do composto <u>28</u> em GC/MS	124
CROMATOGRAMA 28- Injeção do composto <u>29</u> em GC/MS	128
CROMATOGRAMAS 29 a 39 - Cromatogramas totais das frações P1 dos óleos	
	ANEXO 4

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Descrição das amostras.	38
TABELA 2 - Parâmetros geoquímicos de HC lineares e isoprenóides (fração neutra).	45
TABELA 3- Índice de Kovat para os bicíclicos (íon m/z 123) (óleos A1, A2, A3, A4 e A5).	49
TABELA 4- Índice de Kovat para os bicíclicos (íon m/z 123) (óleos SC, SM, M1, M2 e M3).	50
TABELA 5- Índice de Kovat para os bicíclicos (íon m/z 123) (óleos R2, R4, R3, R5 e R1).	50
TABELA 6- Parâmetros geoquímicos moleculares.	55
TABELA 6A - Relação tricíclicos/ hopano	58
TABELA 7- Índice de Kovat dos terpanos (óleos A1, A2, A 3, A4 e A5)	60
TABELA 8- Índice de Kovat dos terpanos (óleos R5, R4 , R3, R2 e R1)	61
TABELA 9- Índice de Kovat dos terpanos (óleos SM, SC, M1, M2 e M3)	62
TABELAS 10, 11, 12 e 13- Identificação dos compostos <u>14</u> e <u>14A</u> nos óleos estudados.	66
TABELA 14 -Parâmetro de maturação relativo a estrutura dos kauranos.	70
TABELA 14A - Relação hopano/esteranos.	72
TABELA 14B - Relação esterano 20S/(20S+20R).	73
TABELAS 14C e 14D - Índices de Kovat dos esteranos (íon m/z 217)	75
TABELAS 14E e 14F - Índices de Kovat dos esteranos (íon m/z 217)	76
TABELA 15 - Parâmetros moleculares.	77
TABELA 15A- Parâmetros característicos de óleos mistos.	
TABELA 15B-Parâmetros característicos em óleos lacustres de água doce.	81
TABELA 16- Índice de retenção dos ésteres metílicos derivados dos ácidos lineares (óleos A1, A2 e A4)	89

TABELA 17- Índice de retenção dos ésteres metílicos derivados dos ácidos lineares (óleos A5, R3 e R1).	
TABELA 18 - Índice de retenção dos ésteres metílicos derivados dos ácidos lineares (óleos R2, M1 e SM).	90
TABELA 19 - Índice de retenção(Ir) dos ésteres derivados dos ácidos bicíclicos (óleos A1, A2, A5 e R3).	
TABELA 20 - Índice de retenção(Ir) dos ésteres derivados dos ácidos bicíclicos (óleos A4, R2, R4 e M1)	
TABELA 21 - Índice de retenção(Ir) dos ésteres derivados dos ácidos bicíclicos (óleo M3).	93
TABELA 22- Índices de retenção dos ácidos kaurênicos	99
Tabela 23 : Parâmetros moleculares	104
TABELA 24- Índice de retenção para os ésteres metílicos derivados dos ácidos hopanóicos. (Amostras M1, M2 e M3 - íon m/z 191)	
TABELA 25 - Índice de retenção para os ésteres metílicos derivados dos ácidos hopanóicos. (Amostras SC, A2 e R1- íon m/z 191)	106
TABELA 26 - Índice de retenção para os ésteres derivados dos ácidos hopanóicos. (Amostras R2, R3 e R4- íon m/z 191)	107
TABELA 27 - Comparação entre os compostos nas frações neutras e ácidas.	109
TABELA 27A - Parâmetros de origem e maturação nas frações neutras.	112
TABELA 27B - Parâmetros de origem nas frações ácidas.	113
TABELA 28- Obtenção das frações neutras F1, F2 e F3.	141
TABELA 29 - Hidrocarbonetos nas frações P1 e P2.	142
TABELA 30 - Porcentagem das frações neutras(Fn) e ácidas(Fac)	144
TABELA 31 - Deslocamentos químicos em NMR ^{13}C da colestenoína.	148
TABELA 32 - Deslocamentos químicos em NMR ^{13}C do composto <u>27</u> .	151
TABELA 33 - Deslocamentos químicos em NMR ^{13}C do composto <u>28</u> .	153
TABELA 34- Deslocamentos químicos do composto <u>29</u> .	155

ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Gráfico de barras mostrando as relações hopano/esteranos nos óleos de origem mista e nos óleos de origem continental.	78
GRÁFICO 1A- Gráfico de barras mostrando os índices de gamacerano nos óleos estudados.	79
GRÁFICO 2 - Relação Ts/Tm versus profundidade.	
GRÁFICO 3 -Relação 20S/(20S+20R) esterano vs profundidade (óleos A1, A3, A4 e A5)	83
GRÁFICO 4 - Relação 20S/(20S+20R) esterano vs profundidade (óleos R1, R2, R3 e R5).	
GRÁFICO 5 -Relação 20S/(20S+20R) esterano vs profundidade. (óleos M1, M2 e M3).	84
GRÁFICOS 6 e 7- Relação 16 α (H)/16 β (H) ent-kaurano vs profundidade.	85
GRÁFICOS 8 e 9- Relação dos ésteres 22S/22R homomoretanóicos versus profundidade.	105

ÍNDICE DE ESPECTROS

ESPECTROS NA REGIÃO DE IV DAS FRAÇÕES P1 -	ANEXO 1
ESPECTROS NA REGIÃO DE IV DOS ÉSTERES -	ANEXO 3

-1 - OBJETIVOS:

Este trabalho tem como objetivo o estudo geoquímico das frações neutras e ácidas de quinze óleos provenientes de diferentes poços da Bacia Sergipe-Alagoas localizados no estado de Alagoas, a diferentes profundidades, com o intuito de se detectar biomarcadores que possam fornecer parâmetros indicadores sobre a origem, maturação, biodegradação e variação da maturação dos óleos e função da profundidade. Estes óleos não possuem estudos geoquímicos anteriores.

Dentre os óleos que serão estudados neste trabalho, estão incluídas três amostras biodegradadas. Resolvemos então preparar o biomarcador ácido 3,5 seco 4 norcoleston-3-óico, acreditando encontrá-lo em óleos biodegradados, bem como a preparação se constituirá em uma parte necessária a formação do aluno.

2 - INTRODUÇÃO

2.1- Formação do petróleo

O petróleo é formado a partir de matéria orgânica dispersa em sedimentos, que foi acumulada no fundo de lagos e mares e submetida a soterramento através do tempo geológico, provocando alterações químicas nos biopolímeros.

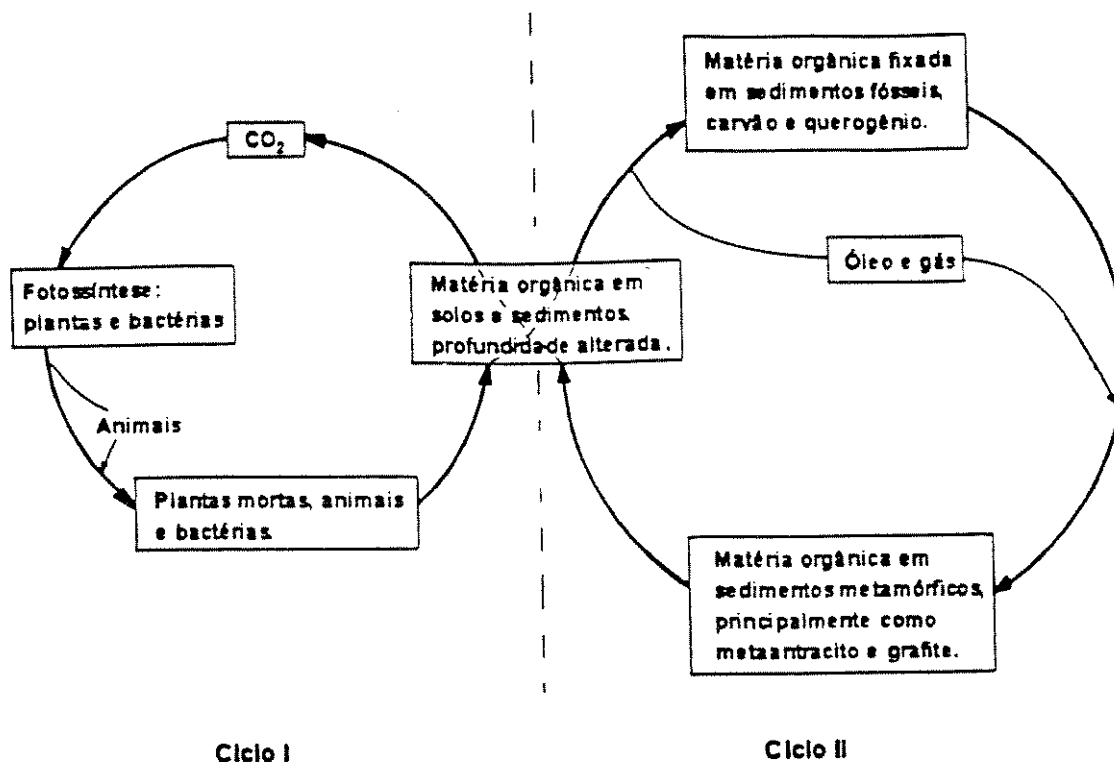
Primeiramente o oxigênio e outros elementos são eliminados dando origem a uma mistura de compostos, tendo como principais componentes os hidrocarbonetos. A ocorrência de rochas geradoras de petróleo na natureza necessita de três pré-requisitos básicos que são : a produção, a acumulação e a preservação de matéria orgânica não biodegradada, composta de moléculas orgânicas direta ou indiretamente derivadas dos organismos vivos.

A produção de matéria orgânica que vai gerar petróleo se dá pelo processo de fotossíntese, já o processo de acumulação da matéria orgânica está intimamente ligado com o balanço de circulação do carbono entre a atmosfera e a superfície da terra (FIGURA 1), o processo é dominado pela utilização do CO₂ atmosférico por organismos fotossintéticos e eliminação do CO₂ pela respiração de plantas, animais e microorganismos.

O tipo de matéria orgânica depositada e incorporada em sedimentos depende da associação natural de vários grupos de organismos nos ambientes deposicionais das rochas geradoras. Do ponto de vista da formação do petróleo, esses ambientes deposicionais podem ser continentais como, lagos de água doce ou salgados ou marinhos. A presença de anoxia nestes ambientes deposicionais é uma condição fundamental para que a matéria orgânica seja preservada [1].

As transformações físico-químicas na matéria orgânica não podem ser vistas como fatos isolados, elas são dependentes de fatores como: atividade biológica, temperatura e pressão. Além dessas influências podem ocorrer interações orgânicas e inorgânicas, a natureza e abundância da fase mineral pode resultar em diferentes comportamentos da matéria orgânica. Após a deposição a mineralogia e estrutura da rocha podem influenciar a composição e distribuição dos fluidos orgânicos com a profundidade [1].

FIGURA 1 *- Ciclo do carbono entre a atmosfera e a superfície terrestre [2].



*adaptada de Tissot e Welte [2].

Os seguintes estágios da evolução da matéria orgânica ocorrem durante a formação do petróleo: diagênese, catagênese e metagênese.

Na diagênese, os sedimentos depositados em ambientes subaquáticos contêm uma grande quantidade de água, minerais, matéria orgânica depositada e muitos microorganismos. Como a mistura resulta de vários processos sedimentares e de componentes primários de diferentes origens, este é um sistema em

desequilíbrio e portanto instável, mesmo se os microorganismos não estão presentes [2a].

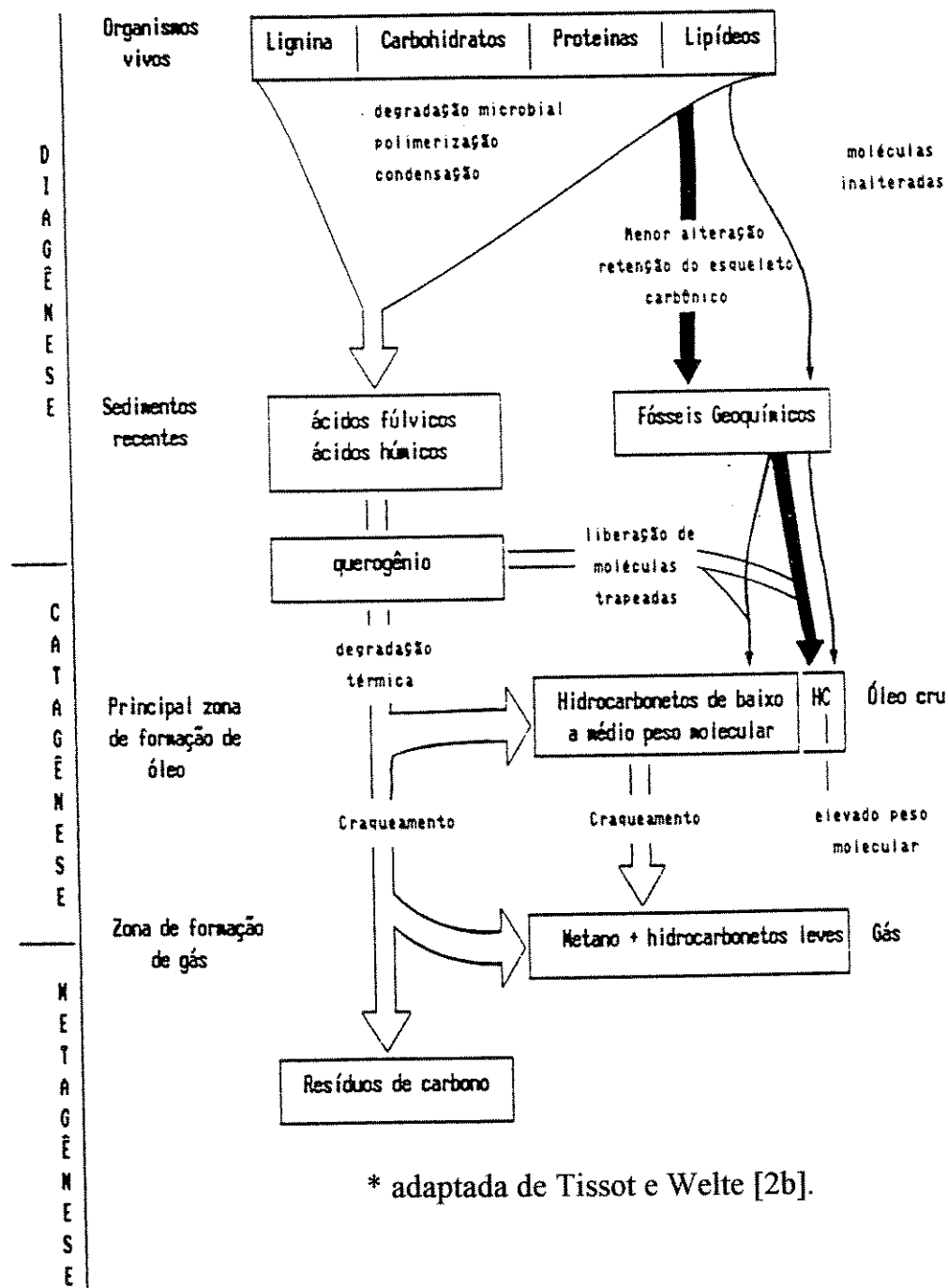
A diagênese, é o processo pelo qual o sistema tende a alcançar um equilíbrio sobre condições de soterramento da matéria orgânica, e é através deste processo que os sedimentos se tornam consolidados. O intervalo de profundidade nesta etapa é de poucas centenas de metros, sendo as variações de temperatura e pressão muito pequenas. As transformações ocorrem sob condições brandas neste estágio.

Durante o começo da diagênese um dos principais agentes da transformação é a atividade microbiana. Com o soterramento progressivo grupos funcionais e ligações heteroatômicas são eliminados, sendo liberados CO_2 , água e alguns elementos como nitrogênio, enxofre e oxigênio. Ao final da diagênese, a matéria orgânica consiste principalmente do querogênio. Em termos de exploração de óleo dizemos que as rochas geradoras são imaturas neste estágio [2a].

Devido a subsidência da bacia e soterramento dos sedimentos a maiores profundidades, atingindo quilômetros, há um aumento considerável de temperatura e pressão, levando o sistema num novo estágio de desequilíbrio que resulta em mudanças. Este estágio de evolução da matéria orgânica é denominado de catagênese. A composição e textura das frações minerais são conservadas, com algumas mudanças principalmente na fração argila. A matéria orgânica é a que tem as maiores mudanças através da degradação térmica e evolução do querogênio, gerando a maior parte dos hidrocarbonetos (óleo e gás).

A fase metagênese é atingida somente a grandes profundidades, iniciando-se aí o processo de carbonização da matéria orgânica. Na metagênese, somente gás é gerado e preservado. Portanto, o melhor período para a formação de gás e petróleo é a catagênese [2a] (FIGURA 2).

FIGURA 2 *- Formação do petróleo [2b].



2.1.1 - Migração do petróleo.

Muitas teorias foram propostas para explicar um problema vasto e complexo, que é a migração do petróleo desde a sua rocha geradora até a rocha reservatório, ou mesmo ao longo da própria rocha reservatório [2c].

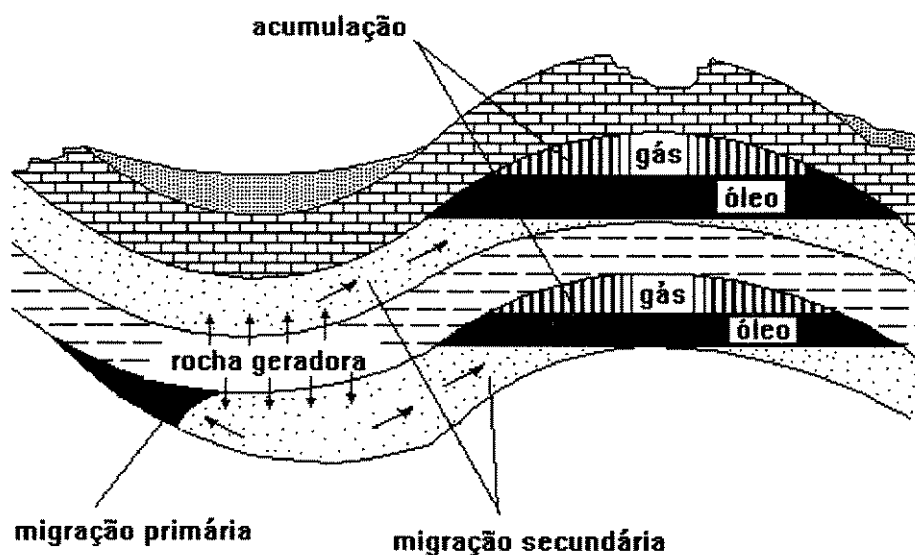
A princípio existe uma movimentação dos compostos do petróleo através dos capilares e diminutos poros da rocha geradora de granulação fina e pouco permeável, para as rochas carreadoras. Esta fase é chamada migração primária. Já o deslocamento dos hidrocarbonetos, expulsos da rocha geradora, no interior dos horizontes permeáveis, até as trapas é denominado migração secundária, é esta etapa que leva o petróleo a longas distâncias da rocha geradora [2] (FIGURA 2A).

A migração secundária, ocorrendo verticalmente e a longas distâncias, é possível através da passagem do óleo por rochas que possuam falhas, fraturas, diques, níveis com maior permeabilidade e discordância. Estes sistemas podem levar a superposição de óleos de diferentes reservatórios, como ocorre em áreas que possuem deltas como por exemplo o delta do Niger, onde falhas funcionam como dutos para a migração vertical [2c].

A maior parte das acumulações de petróleo e gás são encontradas entre a superfície e profundidades de aproximadamente 6000 a 7000 m. As condições físico químicas que existem na rocha geradora e no reservatório são alteradas com a profundidade. As mudanças maiores são o aumento da temperatura e pressão, que muitas vezes leva a uma alteração química dos compostos do petróleo. O aumento da temperatura com a profundidade é consequência da transferência de energia térmica do interior da terra, para a superfície onde é então dissipada. O gradiente geotérmico de calor transferido ($^{\circ}\text{C}/\text{Km}$) depende principalmente da condutividade térmica das rochas presentes [2c]. A variação dos gradientes geotérmicos em bacias sedimentares varia numa faixa entre $15^{\circ}\text{C}/\text{Km}$ e $50^{\circ}\text{C}/\text{Km}$, dependendo principalmente do contexto geotectônico.

Conforme se observa por representações gráficas de temperatura versus profundidade. Os gradientes geotérmicos não são lineares, e existem irregularidades causadas principalmente pelas variações de condutividade térmica. A pressão é um outro parâmetro físico que aumenta com a profundidade, como resultado da compactação dos sedimentos, tendo como efeito a diminuição da porosidade das rochas. Do ponto de vista químico, o aumento da pressão da mesma forma que a temperatura influencia as modificações estruturais da composição química do petróleo. O uso de biomarcadores como parâmetros geotérmicos é um interessante estudo de como a temperatura e a pressão alteram as estruturas dos compostos orgânicos, fornecendo informações mais apuradas dos processos de maturação e migração de óleos [2c].

FIGURA 2A - Migração do petróleo [2c].



2.2- BIOMARCADORES

Nos últimos anos tem se estudado a gênese de óleos formados a partir de rochas geradoras depositadas em vários ambientes sedimentares. O objetivo dos

pesquisadores tem sido identificar a estrutura dos compostos no petróleo, para deduzir a estrutura de seus precursores nos organismos vivos e quando possível descrever as reações dos compostos no sedimento. Os organismos vivos (algas, bactérias, plantas, etc) pela sua peculiaridade sintetizam compostos característicos necessários à própria sobrevivência. Certos compostos, após a diagênese e catagênese, permanecem nos óleos ou extratos orgânicos de sedimento sofrendo mínimas transformações estruturais. Estes compostos foram denominados biomarcadores, marcadores biológicos ou fósseis geoquímicos. As análises dos biomarcadores, portanto revelam as diferentes formas de vida que contribuíram para formar o óleo ou sedimento [1].

A geoquímica orgânica, que estuda os biomarcadores e suas aplicações, teve grande impulso com o advento da Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS), que consiste em um método de análise, que tem aumentado o número de classes de compostos analisados, já que muitos biomarcadores são encontrados em baixas concentrações nos sedimentos e óleos [3].

A exploração do petróleo é muitas vezes complicada pela presença de várias rochas geradoras. Além disso a migração pode ser de curta ou longa distância, dificultando a identificação da origem de muitos óleos.

A história de geração, migração e acumulação do petróleo pode ser melhor entendida através de correlações geoquímicas baseadas em biomarcadores que fornecem parâmetros como: maturação, biodegradação, migração e origem dos óleos, entre muitos outros.

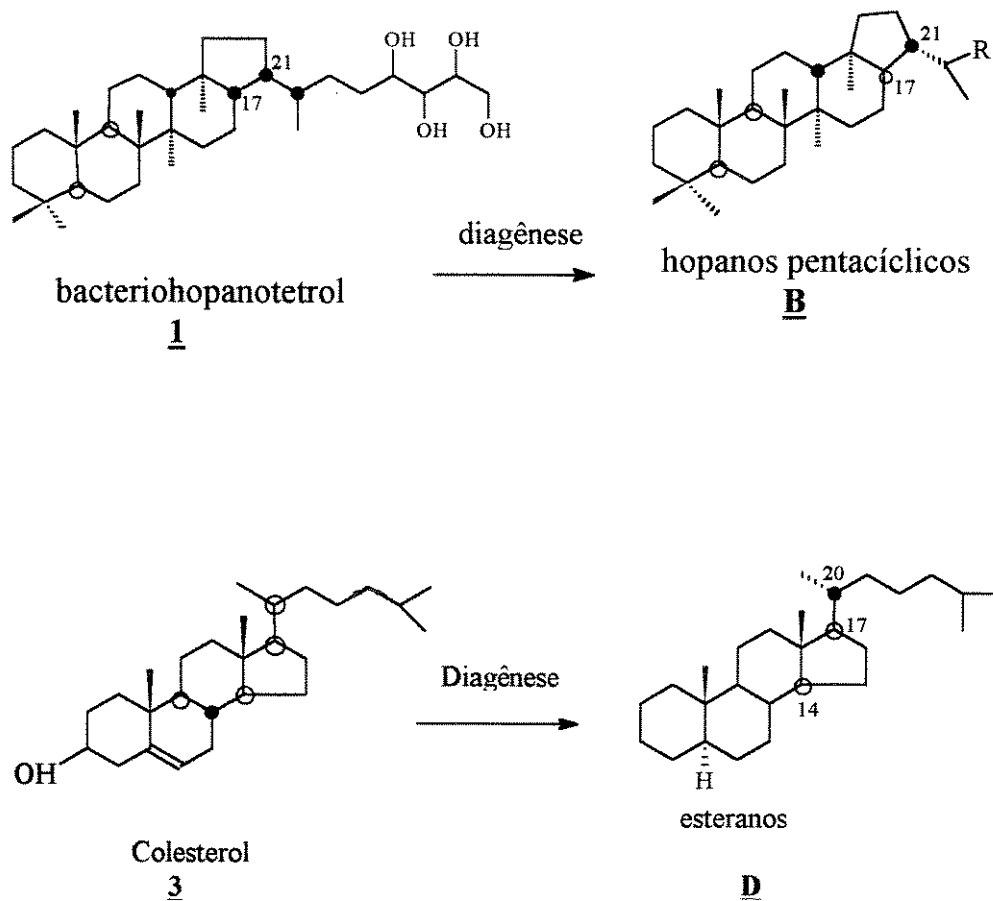
No QUADRO 1 está apresentado uma correspondência entre alguns biomarcadores e os seus organismos precursores, assim como os ambientes deposicionais propostos. O que se percebe é que existem biomarcadores que são predominantes, ou até específicos, para determinados ambientes deposicionais levando a caracterização da origem dos sedimentos [3a].

QUADRO 1 : Biomarcadores neutros cíclicos e acíclicos como indicadores de ambiente deposicional [3a].

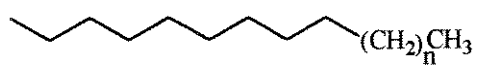
Composto	Maiores fontes	Ambiente deposicional
n-ALCANOS nC15, nC17, nC19 <u>A</u>	Algas marinhas	marinho
n-ALCANOS nC27, nC29, nC31 <u>A</u>	Plantas superiores	Lacustre ou terrestre
ISOPRENÓIDES, Ex, pristano <u>6</u>	Fitol e tocoferóis	ambiente oxidante, baixo teor salino
ISOPRENÓIDES, Ex, fitano <u>7</u>	<i>Archaeobactéria</i> (bactérias halófilas e metanogênicas)	ambiente redutor, alto teor salino
Hopanos <u>B</u>	Bactérias	todos os tipos
Bicíclico <u>C</u> , (drimano) <u>17</u>	Bactérias	todos os tipos
Bicíclico (eudesmano) <u>13</u>	Plantas superiores	Terrestre
Esteranos <u>D</u>	Algas marinhas	marinho
Kauranos <u>E</u>	Plantas superiores (<i>coníferas</i>)	Terrestre
Gamacerano <u>10</u> (altos teores)	Protozoa ou bactéria	hipersalino

As estruturas de alguns compostos presentes no QUADRO 1 estão mostradas a seguir no ESQUEMA 1 e no QUADRO 2.

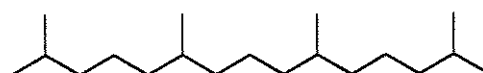
ESQUEMA 1 - Possíveis precursores biológicos dos esteranos e hopanos [3].



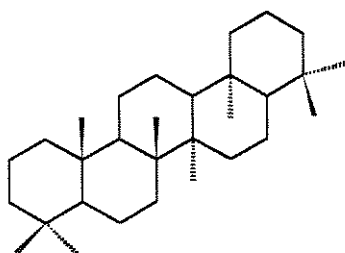
QUADRO 2- Estruturas de alguns biomarcadores utilizados na geoquímica



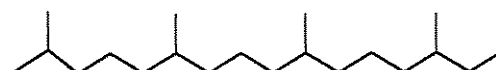
Hidroc.
Lineares
A

Pristano (C₁₉H₄₀)

6

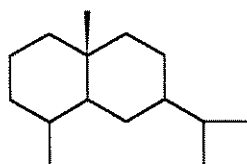


gamacerano
10

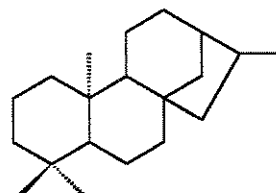


Fitano (C₂₀H₄₂)

7



eudesmano
13



diterpano tetracíclico
do tipo kaurano
E

Os biomarcadores amplamente estudados na geoquímica são os hidrocarbonetos que estão presentes na fração neutra, os menos estudados são os biomarcadores ácidos, que mostram a presença de um ou dois grupos carboxílicos na molécula. A seguir será dada uma breve introdução sobre algumas classes de biomarcadores neutros e ácidos e alguns parâmetros que podem ser obtidos na fração neutra.

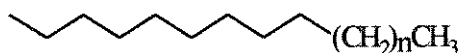
2.3 - BIOMARCADORES NEUTROS

A análise de biomarcadores neutros em óleos, é a mais estudada porque esta fração corresponde à principal fração dos óleos.

2.3.1-Hidrocarbonetos lineares ou n-alcanos

A análise dos n-alcanos A dá uma primeira idéia a respeito da origem do óleo. A distribuição dos n-alcanos A fornece algumas informações sobre a constituição de óleos e extratos orgânicos de sedimentos. Por exemplo, os óleos de origem continental apresentam predominância de parafinas mais pesadas (C_{15} a C_{25}), já os de origem marinha apresentam parafinas de peso molecular mais baixo (C_{12} a C_{17}). A presença de parafinas de alto peso molecular ao redor de C_{25} a C_{31} com predominância de ímpares sobre pares é característica de matéria orgânica de origem continental (algas lacustres ou pólenes, esporos e cutículas de plantas) [2d].

Vale a pena lembrar que as parafinas são sensíveis a maturação e biodegradação, diminuindo a sua proporção relativa com o aumento da biodegradação e tornando-se mais abundantes em óleos termicamente mais evoluídos. Portanto a análise da origem de óleos simplesmente pela distribuição das n-parafinas não é suficiente, devendo ser esta análise confirmada com outros biomarcadores [3b].



n-alcanos A

n=1 (C₁₁H₂₄) - undecano 5

n=23 (C₃₄H₇₀)

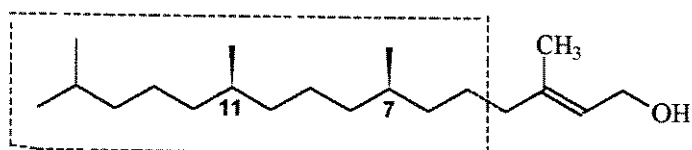
2.3.2 - Alcanos ramificados

São constituídos principalmente de isoprenóides regulares, dentre estes destacando-se o pristano 6 e o fitano 7. Estes dois compostos são biomarcadores muito utilizados em estudos geoquímicos para se detectar a origem e maturação de óleos e sedimentos. O pristano 6 pode ser proveniente do Fitol 8 ou de tocoferóis 9 e o Fitano 7 origina-se da redução do Fitol 8 ou de lipídeos de organismos metanogênicos e halófilos. Em ambientes de água doce são encontrados organismos contendo Fitol 8 e Tocoferol 9 o que favorece a formação de maior concentração de Pristano 6 em relação a Fitano 7. Por outro lado, com o aumento da salinidade a população de organismos do tipo metanogênicos e halófilos cresce, e em consequência aumenta a proporção de Fitano 7 em relação a pristano em ambientes desta natureza [4] (ESQUEMA 1A).

A razão pristano/fitano, portanto é um importante dado de caracterização do ambiente deposicional de um óleo.

ESQUEMA 1A * - Possíveis precursores do Pristano 6 e Fitano 7.

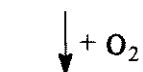
FITOL 8



R₁

AMBIENTE OXIDANTE

FITOL



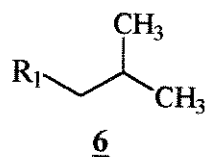
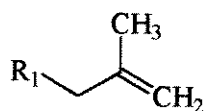
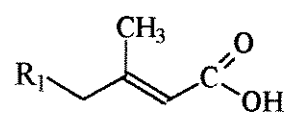
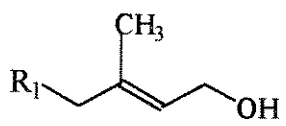
Ác. Fitênico



Pristeno

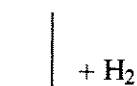


PRISTANO

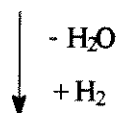


AMBIENTE REDUTOR

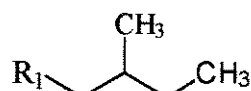
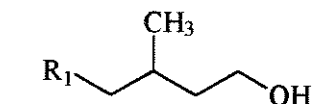
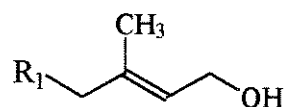
FITOL



Dehidrofitol

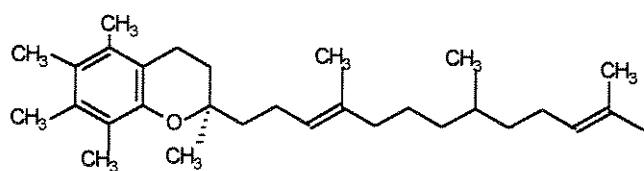


FITANO



Lipídios presentes em organismos metanogênicos e halófilos.

(ambiente salino)



α-Tocoferol 9

composto presente em organismos fotossintéticos (ambiente de água doce)

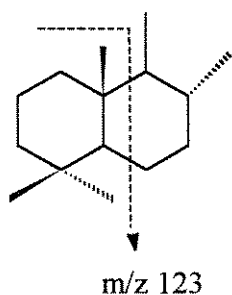
* modificado de Tissot e Welte [2a]

2.3.3 - Sesquiterpanos bicíclicos

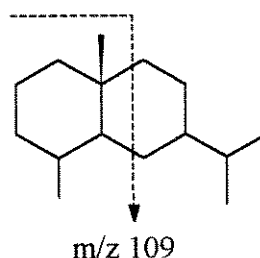
Os sesquiterpanos bicíclicos são compostos ainda pouco explorados do ponto de vista geoquímico. Dentro desta classe de compostos destacam-se os bicíclicos **drimano 17** e o **eudesmano 13**. Os compostos com estrutura similar ao **drimano 17** estão amplamente distribuídos em todos os tipos de óleos, conforme ocorre com muitos biomarcadores de origem procariótica [3c].

Os bicíclicos com estrutura similar ao **eudesmano 13** estão relacionados aos compostos encontrados em plantas superiores, embora geralmente em baixas concentrações em relação a outros sesquiterpanos. Portanto, quando identificados em óleos são um forte indício da contribuição de plantas superiores na formação dos óleos [5].

O pico principal no espectro de massas de um sesquiterpano bicíclico é o correspondente ao íon m/z 123, no caso do **drimano 17** e o íon m/z 109 no caso do **eudesmano 13**.



drimano 17



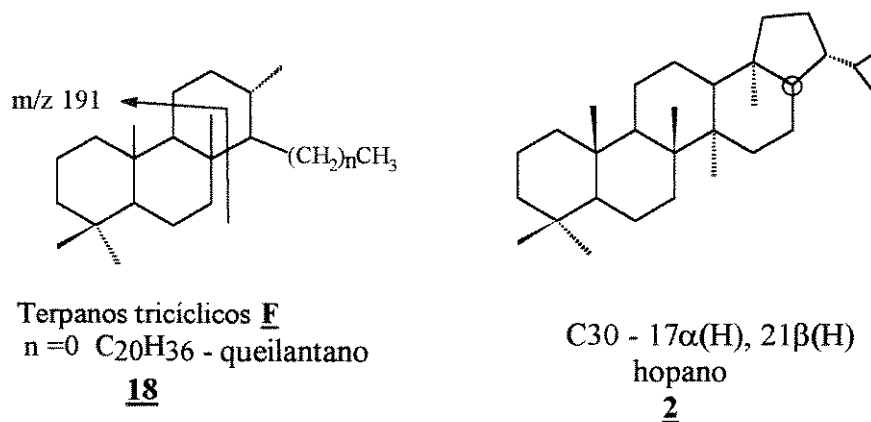
eudesmano 13

2.3.4 - Terpanos tricíclicos

Constituem uma classe amplamente encontrada em óleos e sedimentos. Os principais compostos desta classe são os tricíclicos do tipo queilantano **18**, na faixa de C_{19} até C_{26} . Os terpanos tricíclicos são utilizados na geoquímica orgânica

como indicadores de fonte, maturação e correlação de ambientes deposicionais. Como exemplo de aplicação destes compostos podemos citar a razão tricíclicos F / C₃₀ hopano pentacíclico 2, utilizada como parâmetro de fonte, esta razão compara a contribuição de lipídeos provenientes de bactérias ou algas (tricíclicos) sobre a contribuição de organismos procarióticos (hopanos) [3c, 39].

O principal fragmento no espectro de massas dos tricíclicos é o íon m/z 191.



2.3.5 - Terpanos pentacíclicos

Os compostos pentacíclicos constituem a classe mais estudada e utilizada na geoquímica orgânica, isto se deve a presença dos mesmos em todos tipos de óleos e sedimentos, sendo por isto atribuída a estes compostos uma origem bacteriana [1].

A existência de um grande número de centros quirais em suas moléculas confere a esta classe um grande potencial para formar derivados com diferentes estereoquímicas, levando a utilização dos mesmos como parâmetros indicativos de ambiente deposicional, estágio de maturação e grau de biodegradação.

Nesta classe podemos encontrar os compostos hopanóides e não hopanóides.

Os pentacíclicos do tipo hopano **B** também chamados de hopanóides são uma classe encontrada em praticamente todos tipos de óleos, e até o momento já foram estudadas mais de 150 moléculas desta classe em sedimentos [1].

A importância dos biomarcadores hopanóides como constituintes dos sedimentos se tornou evidente no começo dos anos 70, pois os hopanóides haviam sido detectados somente em poucas espécies de organismos vivos. Ourisson et alli. [1] sugere que os hopanos sejam provenientes do bacteriohopanotetrol **1**, um composto encontrado em bactérias e algas azuis. A grande distribuição de biohopanóides (hopanos encontrados nos organismos vivos), explica a presença dos geohopanóides (hopanos formados através de processos geológicos).

Os hopanos e seus homólogos ocorrem com três diferentes estereoquímicas em relação aos carbonos C₁₇ e C₂₁: configuração 17β(H), 21β(H), configuração 17α(H), 21β(H) e configuração 17β(H), 21α(H). A configuração biológica 17β(H), 21β(H) é termodinamicamente menos estável e, no processo de diagênese se converte nas configurações αβ e βα, mais estáveis termodinamicamente. Portanto não são encontrados em óleos maduros os hopanos 17β(H), 21β(H), a menos que os óleos estejam contaminados com matéria orgânica imatura [3d].

As estruturas citadas acima são apresentadas no ESQUEMA 1B.

Com relação aos espectros de massas dos hopanos, pode-se dizer que estes apresentam, cinco íons característicos: o íon molecular (M⁺), o íon correspondente a perda de metila (M-15), o íon correspondente a perda da cadeia lateral em C₂₁, o íon correspondente aos anéis A e B com suas respectivas metilas (fragmento AB) e o íon correspondente ao fragmento constituído pelos anéis D e E com suas respectivas metilas e a cadeia lateral em C₂₁ (fragmento DE, FIGURA 2B).

No caso dos αβ-hopanos e βα-hopanos os fragmentos AB e DE apresentam o mesmo valor de m/z, constituindo o pico principal dos seus espectros de massas ou seja m/z 191 (FIGURA 2B).

ESQUEMA 1B - Transformações diagenéticas do bacteriohopanotetrol.

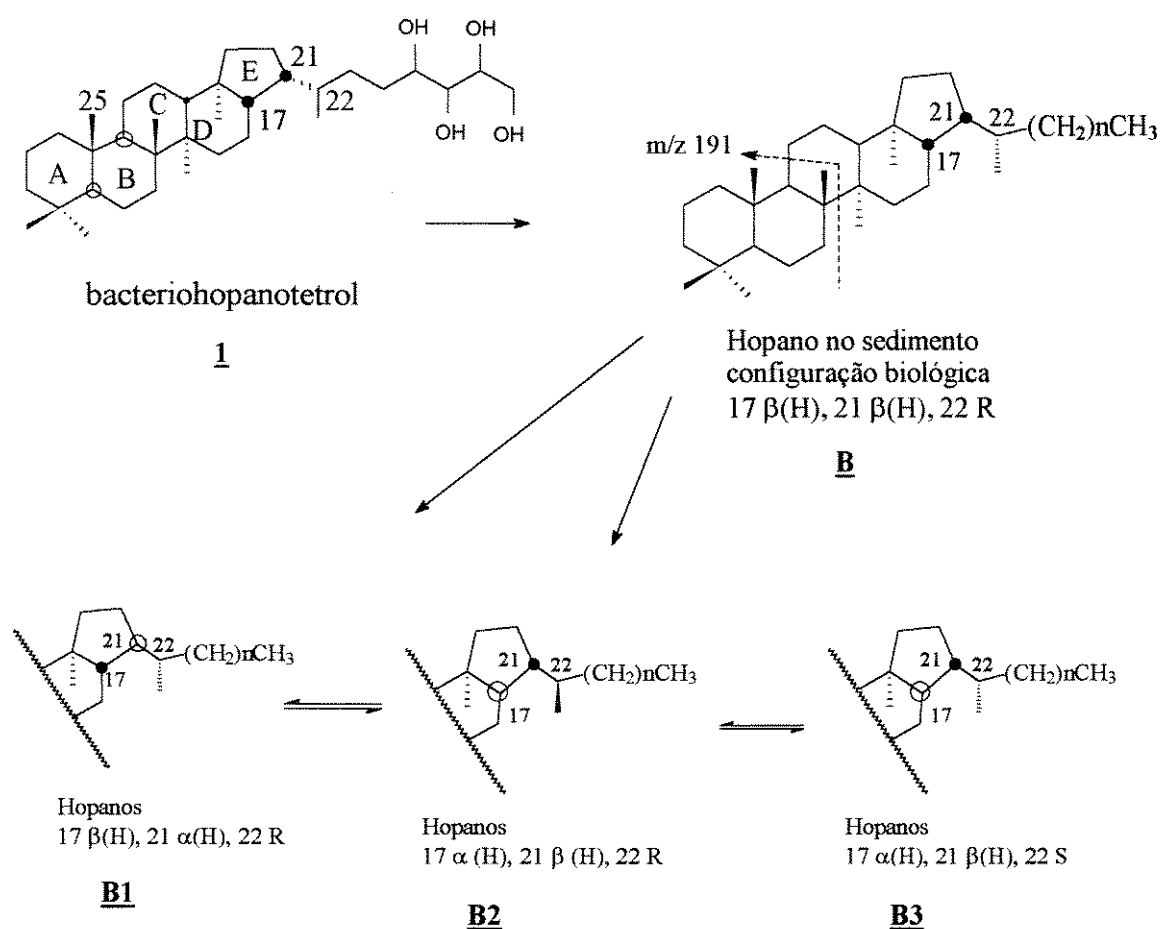
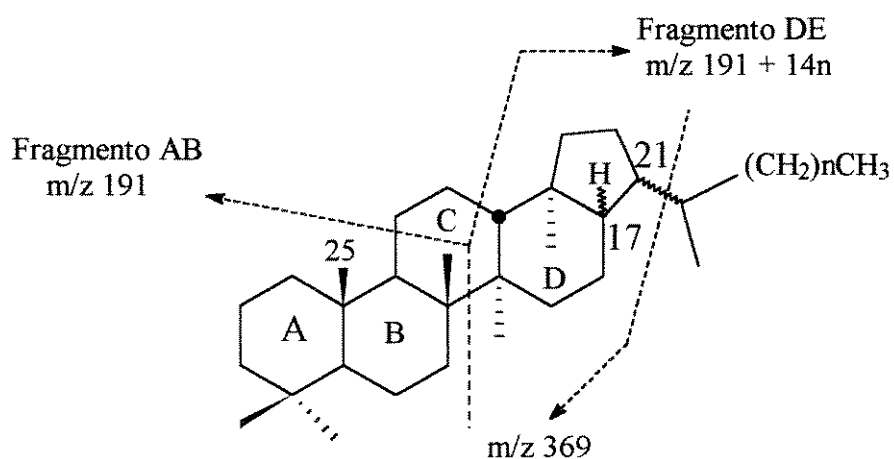
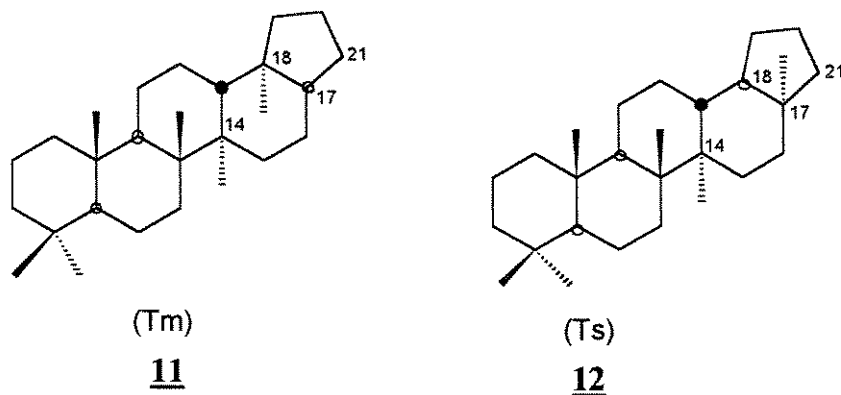


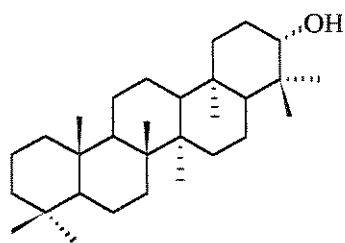
FIGURA 2B - Principais fragmentos dos hopanos e homólogos.



Na classe dos hopanos podemos destacar os compostos C_{27} $17\alpha(H)$ -22, 29, 30- trisnorhopano (Tm) **11** e o C_{27} $18\alpha(H)$ - 22, 29, 30- trisnorhopano (Ts) **12** , o que se sabe é que o Tm apresenta menor estabilidade termodinâmica em relação a Ts, sendo a relação das áreas de Ts sobre Tm em GC/MS utilizada como indicador de evolução térmica de óleos, e rochas geradoras [3d].

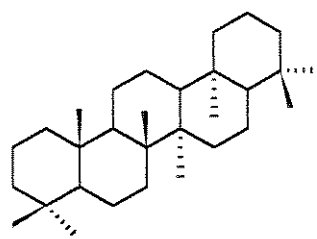


Na classe dos compostos não hopanóides destaca-se o gamacerano **10** , que é um triterpano (C_{30}) que pode ser proveniente do tetrahymanol **10A** , um lipídeo que é considerado substituto dos esteróides nas membranas de certos protozoários presentes em ambientes salinos. A alta abundância de gamacerano em sedimentos de origem hipersalina indica que este é um bom indicador de salinidade e ambiente deposicional. O gamacerano é útil na distinção de famílias de óleos, baseando-se este fato no teor do mesmo [3e]. Altas concentrações de gamacerano foram encontradas em sedimentos e óleos de ambientes hipersalinos, como por exemplo nas Bacias Brasileiras do Espírito Santo, Potiguar e Sergipe Alagoas [7].



C30 - Tetrahymanol

10A



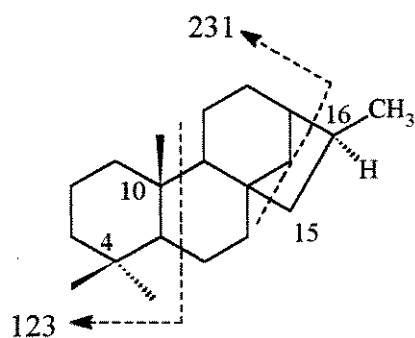
Gamacerano

10

2.3.6 - Diterpanos tetracíclicos

Os diterpanos tetracíclicos (estrutura do tipo kaurano E) podem ser utilizados para avaliar a contribuição da matéria orgânica de origem terrestre. Alguns autores analisaram a distribuição dos diterpanos em vários óleos da Austrália, e encontraram relação entre alguns compostos presentes no óleo com compostos presentes nas plantas superiores. Trabalhos mostram [14, 21] que foram analisados compostos tetracíclicos em óleos e carvões australianos, como por exemplo os kauranos E cujas estruturas estão relacionadas a diterpanos encontrados em grande quantidade em *coníferas*. Os diterpanos tetracíclicos do tipo Kaurano E , são portanto bastante específicos para mostrar a contribuição de matéria orgânica de origem terrestre em óleos.

Nos espectros de massas destes compostos os principais íons são o íon molecular (m/z 274 no composto C_{20}), m/z 259 correspondente à perda de metila e os íons característicos m/z 123 e m/z 231, sendo o íon m/z 123 o pico base desta classe de compostos.



kaurano E

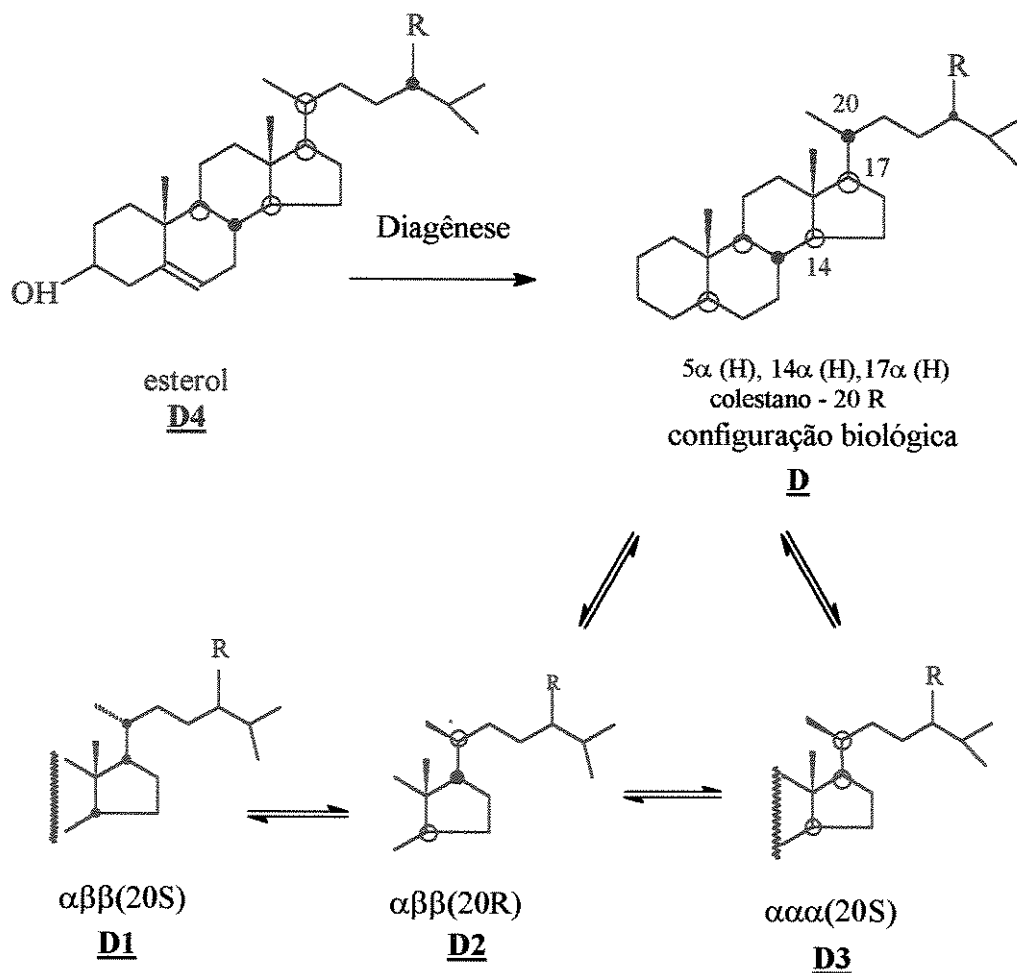
2.3.7 - Esteranos

Os esteranos D formam um das classes mais importantes na geoquímica orgânica, fornecendo importantes parâmetros de maturação, origem e biodegradação de óleos. Geralmente é assumido que os esteranos sejam derivados diageneticamente dos esteróis (como por exemplo o colesterol 3) em organismos eucarióticos, principalmente plâncton e em menor extensão plantas superiores [3f, 10].

Os esteranos mais comumente encontrados em rochas sedimentares e óleos são os compostos C_{27} à C_{29} , embora sejam encontrados compostos C_{30} em muitas rochas geradoras e óleos de origem marinha. Os esteranos possuem centros assimétricos que podem originar uma série de estereoisômeros (ESQUEMA 1C).

A distribuição dos esteranos em sedimentos está associada a evolução térmica e origem de óleos, sendo encontrado nos óleos menos evoluídos compostos com estrutura semelhante ao isômero biológico D [2, 7, 34].

ESQUEMA 1C - Alterações diagenéticas dos esteróis * [3].



R=H, colestano; R= CH₃, Ergostano e R= C₂H₅, Estigmastano

* adaptado de Peters e Moldowan [3]

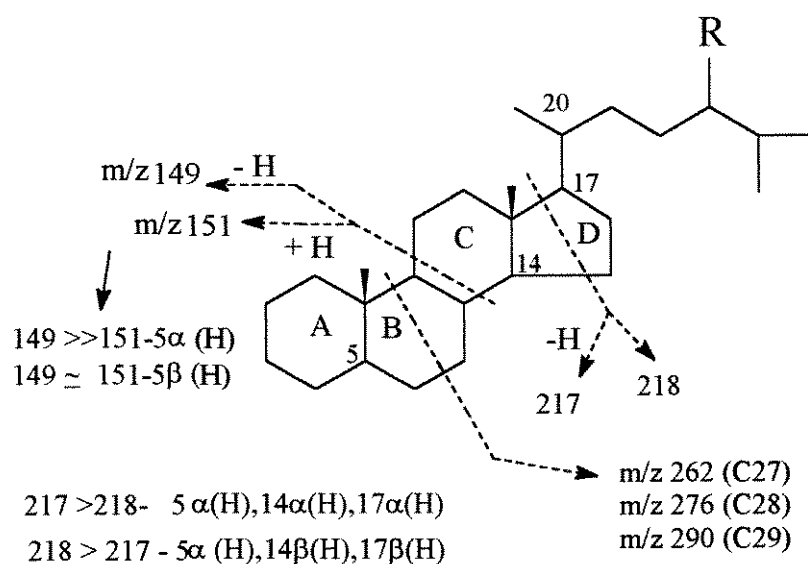
No QUADRO 3 são apresentados os fragmentos principais no espectro de massas dos esteranos, conforme pode-se observar nesta figura a intensidade de alguns fragmentos leva a proposição da estereoquímica de alguns compostos.

A fragmentação no anel C pode gerar os íons m/z 149 e m/z 151, sendo o pico correspondente a m/z 149 mais intenso que o pico correspondente ao íon m/z 151 nos compostos com estereoquímica 5α(H) [7].

A fragmentação que ocorre no anel D leva a formação do fragmento correspondente ao pico base desta classe de compostos, podendo apresentar os íons m/z 217 e m/z 218, quando temos o pico com m/z 217 mais intenso que aquele com m/z 218 temos os compostos com a estereoquímica $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, de modo contrário temos o pico com m/z 218 maior que o pico com íon m/z 217 nos compostos $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$.

As variações nos fragmentos, em função das alterações estereoquímicas dos compostos, se devem ao fato destas alterações influenciarem diretamente o processo de fragmentação destes compostos, pela própria mudança dos centros assimétricos das moléculas [7].

QUADRO 3 - Principais fragmentos dos esteranos [7] .



2.4 - Parâmetros utilizados como indicadores geoquímicos

A seguir serão comentados, brevemente, alguns parâmetros utilizados na geoquímica para se determinar a origem e maturação de óleos. Estes parâmetros

foram escolhidos direcionados à fração de hidrocarbonetos de óleos continentais, considerando as amostras utilizadas neste trabalho.

2.4.1 - Razão isoprenóides/parafinas : A densidade e viscosidade são importantes dados físicos considerados no valor comercial de um óleo, os óleos mais rentáveis economicamente apresentam uma proporção maior de hidrocarbonetos lineares em relação aos isoprenóides. As razões pristano/ nC_{17} e fitano/ nC_{18} decrescem com o aumento da maturidade térmica dos óleos, uma vez que uma maior proporção de n-parafinas é formada nos processos de diagênese e catagênese por craqueamento. Deve-se tomar o máximo cuidado na utilização deste parâmetro, uma vez que tanto os hidrocarbonetos lineares (principalmente) quanto os isoprenóides são sensíveis à biodegradação [3b].

2.4.2 - Razão pristano/ fitano (P/F) - Um parâmetro que pode fornecer informações a respeito do ambiente deposicional do óleo ser salino ou lacustre de água doce, são as concentrações relativas dos compostos pristano e fitano. Uma razão P/F maior que 1 sugere ambiente deposicional lacustre de água doce, enquanto uma razão P/F menor que 1 sugere ambiente salino. Este parâmetro da mesma forma que o primeiro, é sensível à biodegradação, devendo sempre ser suportado por outros dados geoquímicos.

2.4.3 - Razão Ts/Tm - Nos processos de catagênese observa-se que o composto C_{27} 17 α (H)- 22, 29, 30-trisnorhopano (Tm) 11 apresenta menor estabilidade termodinâmica do que C_{27} 18 α (H)- trisnorhopano- (Ts) 12 (QUADRO 4). Sendo a relação Ts /Tm utilizada normalmente para se saber se uma amostra é madura ou não (análises geoquímicas realizadas em uma série de óleos, mostram que óleos que apresentam relação Ts/ Tm > 1 possuem elevada maturidade térmica. Entretanto, também há um certo controle ambiental, sendo

esta relação $T_s/T_m > 1$ observada em ambientes lacustres [3d]. Esta razão pode ser calculada pelo monitoramento em SIM do íon m/z 191 ou do íon molecular destes compostos que é m/z 370.

2.4.4 - Índice de gamacerano - A alta abundância de gamacerano em sedimentos de origem hipersalina, marinhos ou não marinhos, indica que este é um bom indicador de salinidade e ambiente deposicional. O índice de gamacerano é útil na distinção de famílias de óleos [3e], e é calculado através da razão gamacerano (**10**) / hopano $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ (**2**) (QUADRO 4). Esta razão pode ser calculada pelo monitoramento em SIM do íon m/z 191 ou do íon molecular destes compostos que é m/z 412 [3e].

2.4.5 - Razão hopanos/ esteranos - A relação hopanos sobre esteranos comumente utilizada na geoquímica reflete, respectivamente a contribuição de organismos procarióticos versus a contribuição de organismos eucarióticos na geração de óleos [3f].

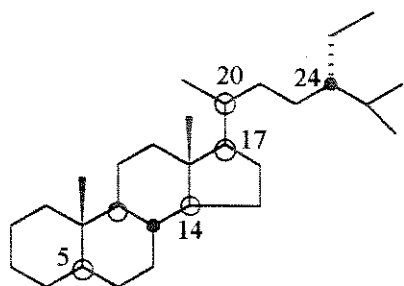
Esta relação envolve o cálculo da área do composto $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ hopano **2** nos cromatogramas dos terpanos (íon m/z 191), sobre a área dos compostos $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ -colestanos **20S** (**18D**) e **20R** (**18E**) nos cromatogramas dos esteranos (íon m/z 217)(QUADRO 4).

Uma relação hopanos /esteranos (<4) é característica de óleos marinhos; de modo inverso uma relação hopanos/esteranos alta (>4) é característica de óleos lacustres [7a]

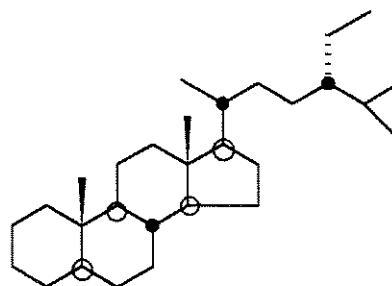
2.4.6 - Razão 20S/(20S+20R) esteranos - No processo de maturação, os esteranos normais sofrem isomerização em C_{20} , passando da configuração biológica **20R** para **20S** (ESQUEMA 1C). No caso dos compostos C_{29} é observada a razão dos compostos $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, **20S** (**18D**) e **20R** (**18E**) ;

observando-se que a razão $20S/(20S+20R)$ varia de 0,11 a 0,30 para óleos imaturos, e de 0,44 a 0,55 para óleos maduros [3d].

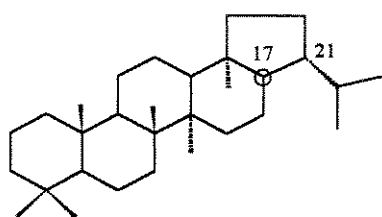
QUADRO 4 - Biomarcadores utilizados como parâmetros de origem e maturação.



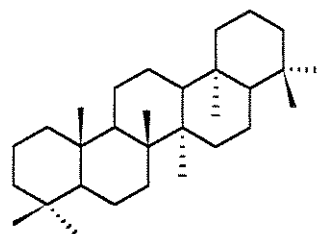
5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24 etil
colestano - 20 S -
18D



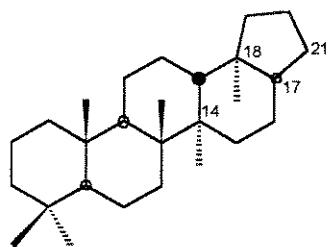
5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24 etil
colestano - 20 R -
18E



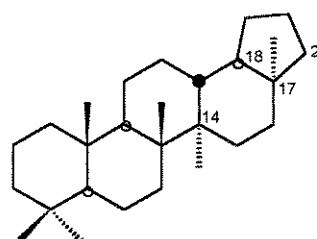
Hopano 17 α (H), 21 β (H)
2



Gamacerano
10



(Tm)
11



(Ts)
12

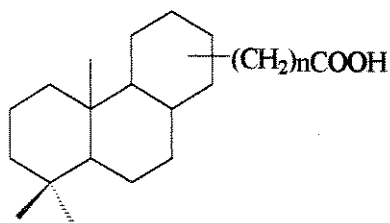
2.5 - BIOMARCADORES ÁCIDOS

A análise dos ácidos carboxílicos (AC) como biomarcadores, no presente momento não tem sido feita rotineiramente na exploração de óleos. Os AC tem entretanto, mostrado potencial em dar informações complementares nos estudos de sedimentos antigos e óleos crus. Os ácidos carboxílicos tem sido utilizados com sucesso no estudo de maturação, biodegradação e migração de óleos. A origem dos AC ainda não é bem conhecida, e uma hipótese é de que estes sejam gerados no primeiro estágio da formação do petróleo, diagênese, com a preservação do grupo carboxílico presente na matéria orgânica original, neste caso os ácidos poderiam ser os precursores dos hidrocarbonetos no petróleo. Evidências para esta hipótese são encontradas na literatura [15, 16], onde se sugere a formação de terpanos tricíclicos a partir de ácidos terpânicos correspondentes.

Uma outra hipótese para a presença dos AC é que estes sejam produtos da biodegradação dos hidrocarbonetos. Foi observado em óleos biodegradados uma maior proporção de ácidos tricíclicos 15 em relação aos pentacíclicos 16, provavelmente devido a remoção preferencial dos ácidos pentacíclicos durante a biodegradação [17].

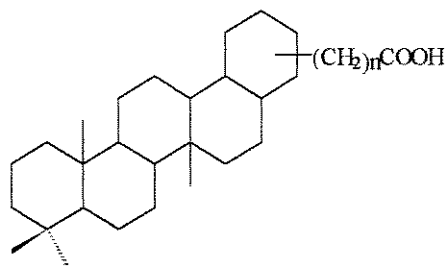
Uma proposta para a formação dos compostos terpânicos, tanto ácidos como hidrocarbonetos, é que estes tenham se originado dos mesmos precursores biológicos, tendo os ácidos se descarboxilado durante a maturação, originando os alcanos correspondentes, explicando em parte a alta quantidade de AC em sedimentos recentes [18].

QUADRO 5- Biomarcadores ácidos [18] .



Ácido tricíclico

15



Ácido pentacíclico

16

Os biomarcadores ácidos possuem estruturas que podem ser encontradas em diferentes grupos de compostos de acordo com seus esqueletos carbônicos. A seguir alguns desses grupos de compostos serão comentados.

2.5.1 - Ácidos carboxílicos lineares.

É uma classe de substâncias estudada em petróleo e sedimentos, estes compostos são os principais componentes constituintes da fração ácida da maioria dos organismos vivos, persistindo por um longo tempo geológico.

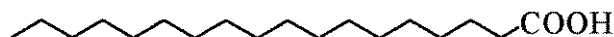
Do ponto de vista químico, os ácidos lineares podem ser considerados responsáveis, em parte, pela formação dos n-alcanos por um processo de redução.

A teoria de que os hidrocarbonetos lineares sejam formados a partir da descarboxilação de ácidos graxos não é muito provável, pois do ponto de vista quantitativo não existem ácidos graxos suficientes nos sedimentos para justificar a grande abundância de n-alcanos existentes no petróleo [18].

Na natureza os ácidos carboxílicos mais abundantes em organismos vivos são o palmítico **15A** e o esteárico **15B**.



Ácido palmítico (C₁₆)
15A



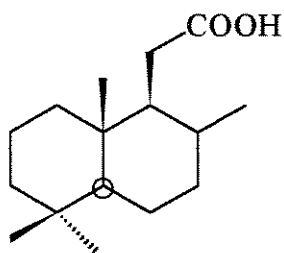
Ácido esteárico (C₁₈)
15B

2.5.2 -Ácidos terpanóicos bicíclicos.

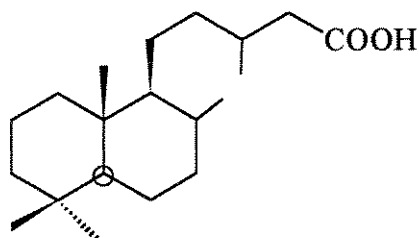
Poucos relatos da presença desta classe em óleos e sedimentos são encontrados na literatura [12 e 16]. Nestes relatos destaca-se a detecção do ácido bicíclico do tipo drimano C₁₆ **15C**, em óleos do Athabasca [16], e a presença do ácido carboxílico do tipo labdano **15D** em carvões [12] (FIGURA 2C).

Os ácidos carboxílicos bicíclicos em amostras de carvão [11,12] são provavelmente provenientes de resinas de plantas superiores das divisões *angiosperma* e *gimnosperma*, já que as plantas possuem resinas ricas em compostos como ácidos bicíclicos insaturados.

FIGURA 2C -Estruturas dos ácidos bicíclicos no petróleo.



ácido bicíclico do
tipo drimano
15C



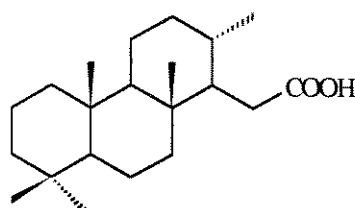
ácido bicíclico do
tipo labdano
15D

2.5.3 -Ácidos terpanóicos tri e pentacíclicos (hopanóicos).

Os ácidos do tipo queilantano com C_{21} e C_{24} foram detectados em amostras de óleos marinhos da Califórnia [16], constituindo-se este um dos primeiros trabalhos a mostrar a presença desta classe de compostos em óleos.

Os compostos mais abundantes desta classe são os ácidos do tipo queilantano **15E**, que são encontrados como uma série homóloga, variando de C_{20} a C_{26} [16].

Dos compostos desta classe, C_{21} e C_{24} são os ácidos, em geral, mais abundantes em amostras de petróleo.

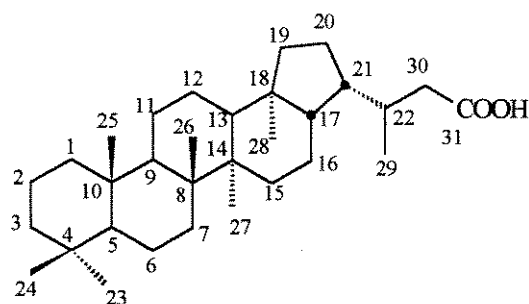


ácido tricíclico do
tipo queilantano (C_{21})
15E

Com relação a presença de ácidos hopanóicos em óleo, a literatura mostra um número maior de publicações em relação aos demais ácidos, este fato se deve a larga distribuição desta classe em todos os tipos de sedimentos [20, 22].

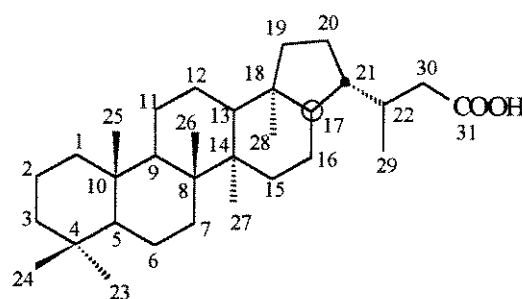
A distribuição dos ácidos hopanóicos e seus isômeros em óleos pode dar informações a respeito de migração, evolução térmica, e grau de biodegradação dos óleos [20,22]. Um exemplo de evolução térmica pode ser explicada analisando-se sedimentos recentes, nestes os ácidos carboxílicos mais abundantes têm a configuração $17\beta(H)$, $21\beta(H)$. Durante a maturação estes compostos se transformam nos isômeros mais estáveis termodinamicamente $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ e $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, com epimerização da posição 22 (FIGURA 2D) [20, 22].

FIGURA 2 D - Estrutura dos ácidos hopanóicos no petróleo.



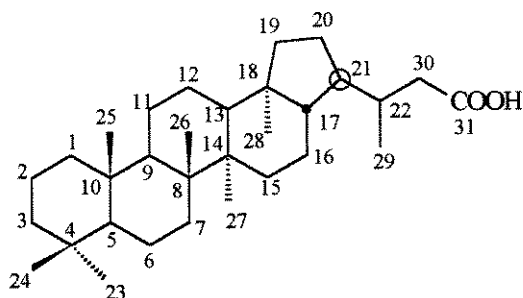
ácido hopanóico 17 β (H),21 β (H)
(C₃₁)

15F



ácido hopanóico 17 α (H),21 β (H)
(C₃₁)

15G



ácido hopanóico 17 β (H),21 α (H)
(C₃₁)

15H

3 - ÁREA DE ESTUDO

3.1 - Histórico geológico da Bacia Sergipe-Alagoas.

3.1.1- Localização.

A Bacia Sergipe-Alagoas está localizada na costa nordeste do Brasil, ocupando uma área de 42400 km². Está delimitada ao sul pela Bacia de Jacuípe

(norte da Bahia), e ao norte pelo alto continental de Marajoa que separa a Bacia Sergipe-Alagoas da Bacia de Pernambuco [19].

3.1.2 - Histórico da exploração de petróleo e gás.

O ano de 1939 foi o marco inicial da perfuração exploratória de petróleo na Bacia Sergipe-Alagoas, vindo a ser descoberto petróleo depois de muitas pesquisas em 1957, na região de Tabuleiro dos Martins.

A situação exploratória nos dias atuais, mostra que a bacia possui um volume recuperável de óleo de 160 milhões de metros cúbicos (2/3 em águas profundas) [19].

3.1.3- Evolução tectono-estratigráfico.

A Bacia Sergipe-Alagoas é caracteristicamente definida como uma bacia marginal, ou seja um tipo de bacia que se formou durante a ruptura dos continentes da América do Sul e África , e que evoluiu de uma fase de “ rift valley ” lacustre até a fase marinha aberta que levou a formação do novo assoalho oceânico.

No processo de evolução tectono-sedimentar da Bacia Sergipe-Alagoas, podemos definir quatro estágios básicos, diferenciados por sedimentação e estilo tectônicos próprios, reconhecidos pelos nomes de: pré ‘rift’ , ‘rift’, transição e pós ‘rift’. A fase pré ‘rift’ foi caracterizada pela deposição de sedimentos alúvio e flúvio-lacustres presentes nas bacias que compunham a grande depressão Afro-brasileira.

Na fase ‘rift’ houve a deposição de sedimentos aluviais, flúvio-deltaicos, carbonáticos e de água relativamente profunda. O processo de separação (rifteamento) dos dois continentes foi controlado por falhamentos de direção norte-sul. A fase de transição representa a passagem da fase ‘rift’ para o estágio de

oceano restrito ou golfo, onde as condições climáticas favoráveis e a ausência de circulação levaram à deposição de espessa camada evaporítica.

Após esta fase foi acelerado o processo de separação dos continentes, com aprofundamento da bacia e a deposição de espessa seção de água profunda progradacional.

Na Bacia Sergipe-Alagoas, foram localizados hidrocarbonetos em reservatórios de todas as fases tectono-sedimentares, acumulados em todos os tipos de armadilhas. Em nosso trabalho de estudo geoquímico desta bacia foram estudados os óleos de quatro unidades estratigráficas a saber: Membro Tabuleiro dos Martins (sigla M) , Formação Coqueiro Seco (sigla R) , Formação Barra de Itiúba (siglas A e SM) e Grupo Coruripe no Andar Jiquiá (sigla SC) (TABELA 1).

Estas amostras como podemos observar no arcabouço estrutural (FIGURA 3)[19A] e nas cartas estratigráficas (FIGURAS 4 e 4A) [19B], estão localizadas na porção alagoana da bacia, onde predomina na coluna estratigráfica a seção 'rift'. Os campos situados na área emersa, produzem óleos de reservatórios arenosos, aluviais, flúvio-deltaicos e de talude, das formações Barra de Itiúba, Coqueiro Seco e Membro Tabuleiro dos Martins. As armadilhas possuem estruturas do tipo anticlinal falhado com frequente acunhamento de corpos de arenito.

Análises geoquímicas feitas pela Petrobrás indicaram a presença de folhelhos, com bom potencial gerador nas formações Barra do Itiúba e Coqueiro Seco, depositados em ambientes lacustres de água doce.

As análises de alguns óleos do Membro Tabuleiro dos Martins, mostraram que estes poderiam ser de origem mista marinho evaporítica e lacustre de água doce.

Os óleos gerados destes folhelhos, migrando vertical e lateralmente através de falhas e rochas permeáveis originou a formação dos diversos campos de

petróleo da Bacia Sergipe-Alagoas, em estruturas e armadilhas formadas na fase pré e pós 'rift' [19].

3.1.4- Origem dos óleos.

Os óleos de origem marinho hipersalina são predominantes na bacia, representando cerca de 93,4 % do total de óleos descobertos. O óleo do tipo lacustre de água doce representa apenas 6 % dos óleos. Os óleos lacustres salinos estão restritos apenas a alguns poços [19].

3.1.5- Modelos de migração dos hidrocarbonetos.

As acumulações dos óleos lacustres estão relacionadas com os folhelhos geradores dos andares Pré-Alagoas abrangendo principalmente as formações Barra de Itiúba e Coqueiro Seco. Nos óleos de sigla R a geração principal é proveniente da própria formação Coqueiro Seco, com a migração se dando diretamente dos geradores para os reservatórios adjacentes (R1, R2, R3, R4 e R5). Já os óleos da formação Barra de Itiúba (A1, A2, A3, A4, A5 e SM) migraram através de falhas para esta formação e também para outros blocos estruturais, resultando em geral numa migração vertical.

No Membro Tabuleiro dos Martins as trapas ocorreram ao nível dos próprios reservatórios da seção Alagoas, com migração a partir do Baixo de Alagoas. Dados geoquímicos de maturação feitos para alguns óleos do Membro Tabuleiro dos Martins, mostram que estes óleos foram gerados em condições térmicas mais brandas , indicando um menor grau de maturação do que os óleos da plataforma continental.

O óleo do campo Sul de Coruripe (SC) (Andar Jiquiá) migrou a partir do Baixo Coruripe, passando pela falha de Coruripe [19].

FIGURA 3 - Arcabouço estrutural generalizado da Bacia Sergipe-Alagoas [19A].

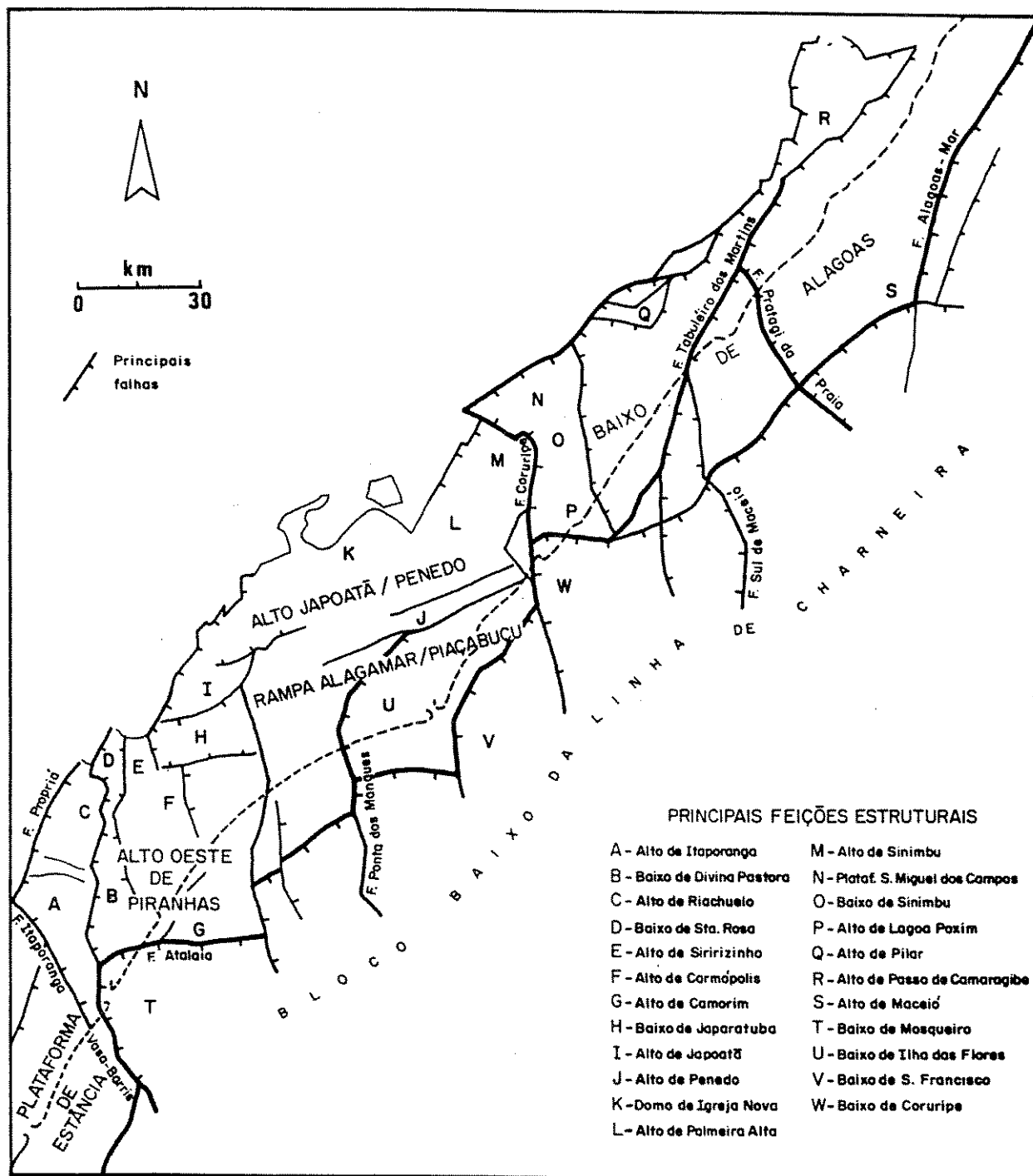


FIGURA 4 - CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DE SERGIPE [19B].

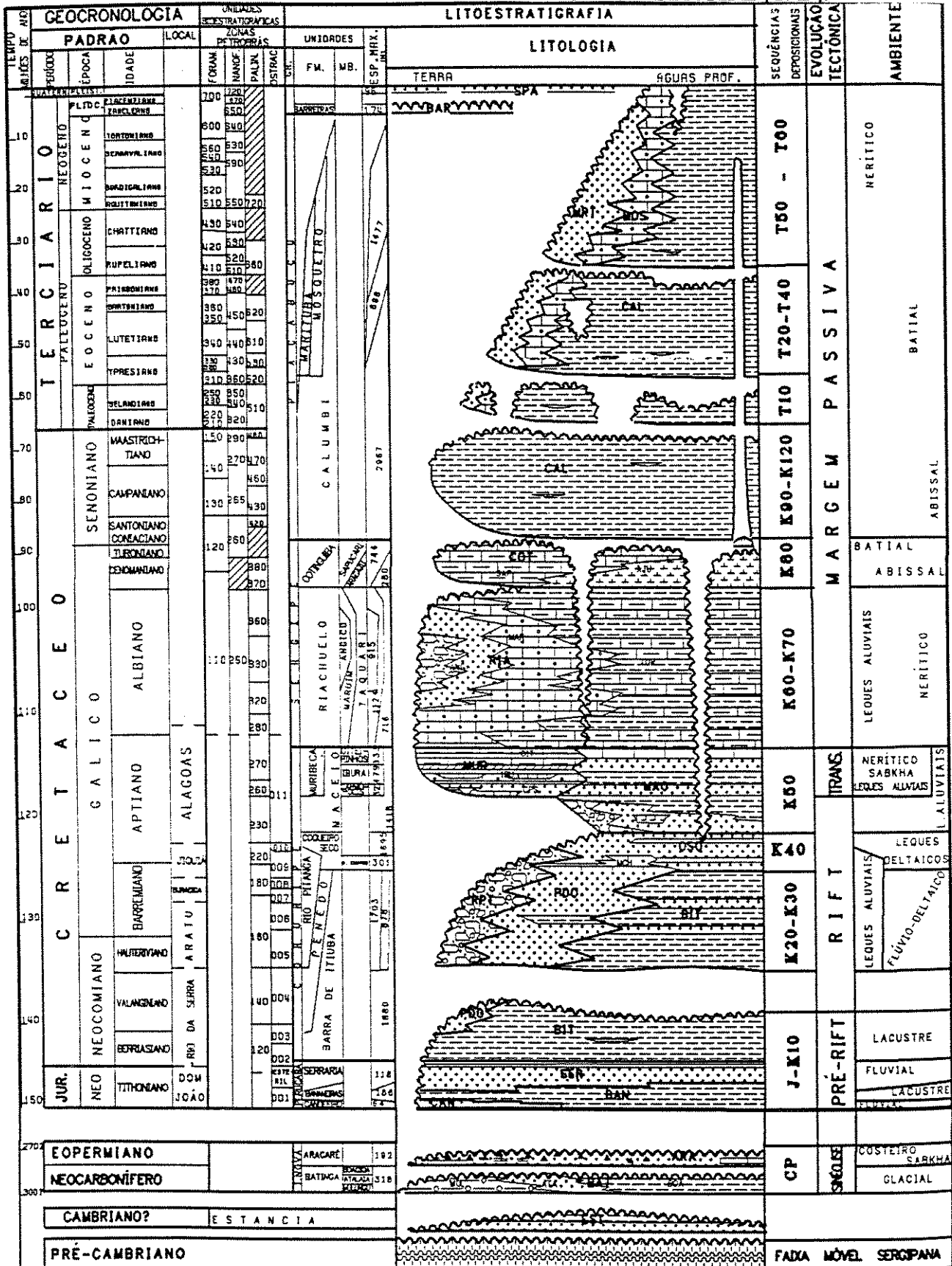
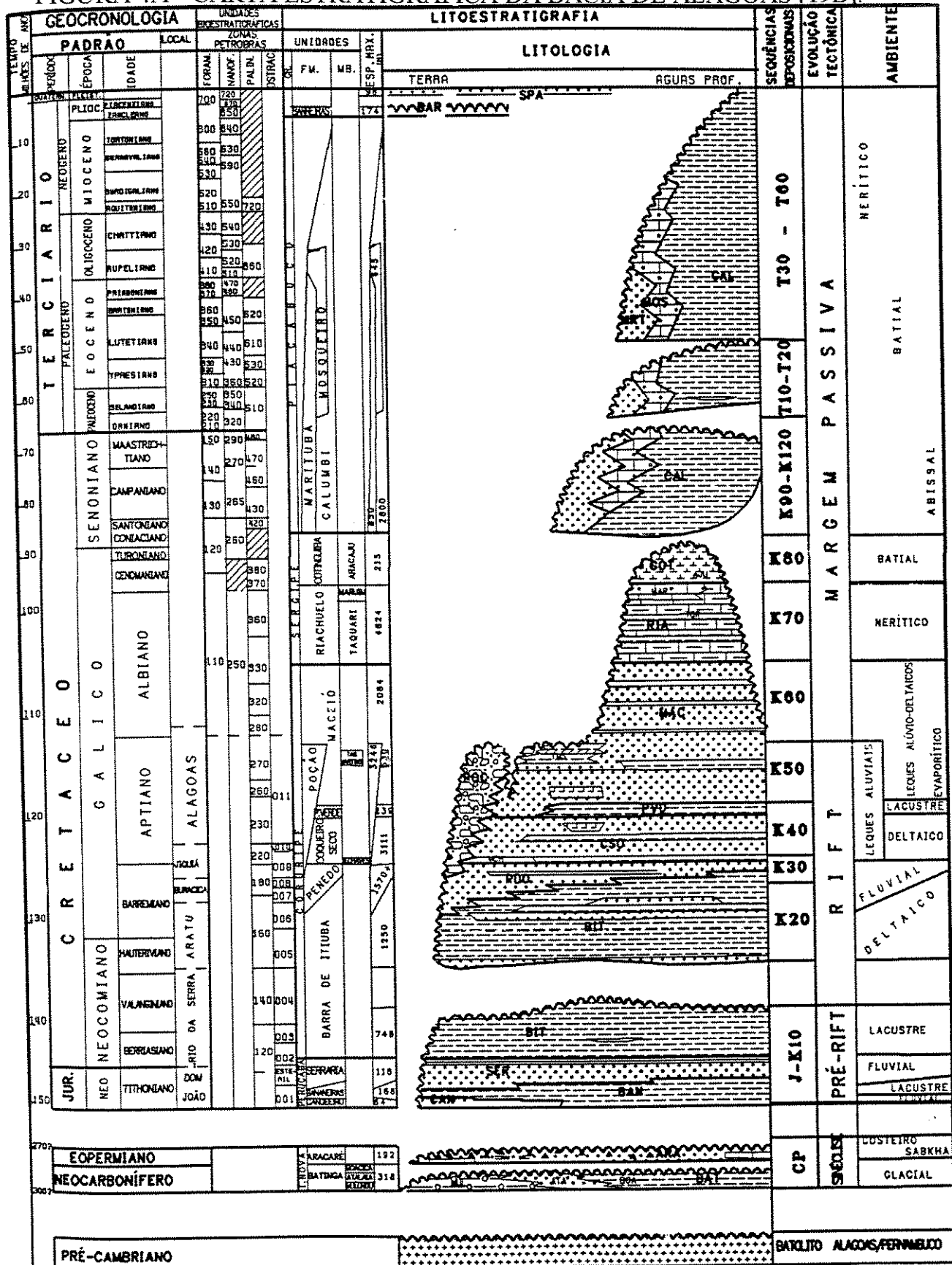


FIGURA 4A - CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DE ALAGOAS [19B]



4 -DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS:

As amostras de óleo são provenientes de quatro unidades estratigráficas a saber: Membro Tabuleiro dos Martins (sigla M), Formação Coqueiro Seco (sigla R), Formação Barra de Itiúba (siglas A e SM) e Grupo Coruripe (sigla SC). As amostras foram coletadas de poços localizados na Bacia Sergipe-Alagoas (TABELA 1).

A TABELA 1 mostra os dados fornecidos pelo CENPES/PETROBRÁS sobre as amostras estudadas neste trabalho [19].

TABELA 1 - Descrição das amostras [19].

Amostras (sigla)	profundidade (metros)	Unidades estratigráficas
A1	961 - 977	Formação
A2	1106-1108	Barra de Itiúba
A3	1114-1121	
A4	1209-1215	
A5	1300-1309	
SM	1385- 1387	
R1	761 - 777	Formação
R2	847 - 850	Coqueiro Seco
R3	965 - 991	
R4	1442-1449	
R5	1842-1845	
SC	1524-1532	Grupo Coruripe
M1	839-860	Membro Tabuleiro dos Martins
M2	910-941	
M3	970-997	

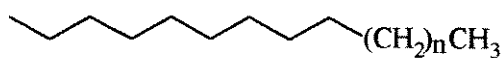
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1-ANÁLISE DA FRAÇÃO NEUTRA

Os poços de petróleo da Bacia Sergipe-Alagoas com as siglas R, A, SC, SM e M, nunca foram estudados pelo CENPES/PETROBRÁS, sobre o ponto de vista geoquímico, portanto foi necessária a análise completa da fração neutra para identificação dos óleos e também como parâmetro para o estudo dos ácidos carboxílicos presentes na fração ácida destes óleos.

Discutiremos inicialmente a análise da fração neutra enfocando os hidrocarbonetos lineares ou parafinas **A** (exemplo, undecano 5), isoprenóides (6 e 7), sesquiterpanos bicíclicos **C** (exemplo, drimano 17), terpanos tricíclicos **F** (exemplo, C20 queilantano 18), tetracíclicos **G** (exemplo, tetracíclico C26 - 19) e pentacíclicos **B** (exemplo, 17 α (H),21 β (H)-hopano(C29) 2), esteranos **D** (exemplo, 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) colestano 4) e os diterpanos tetracíclicos **E** (exemplo, 16 α (H)- ent kaurano 14)(QUADRO 6) [3].

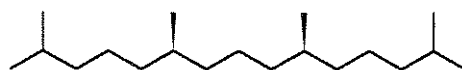
QUADRO 6 - BIOMARCADORES NEUTROS



n-alcenos A

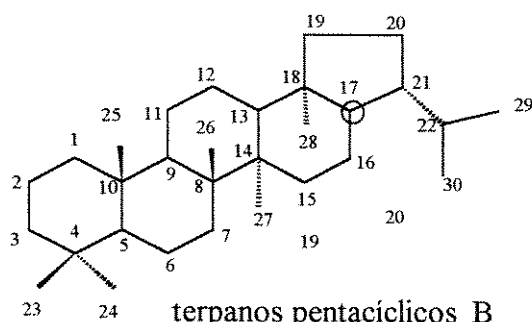
n = 1 ($C_{11}H_{24}$) - undecano 5

n = 23 ($C_{34}H_{70}$)



Pristano 6

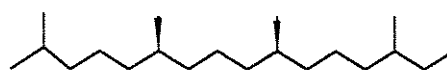
($C_{19}H_{40}$)



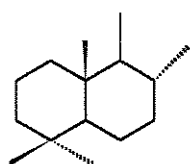
terpanos pentacíclicos B

17 α (H), 21 β (H) -hopano

2

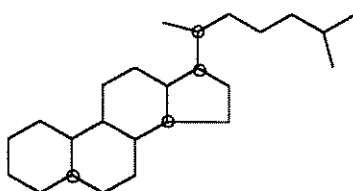


Fitano 7
($C_{20}H_{42}$)



sesquiterpanos C

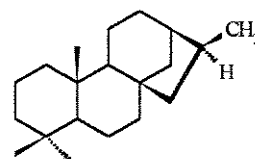
drimano 17



esteranos D

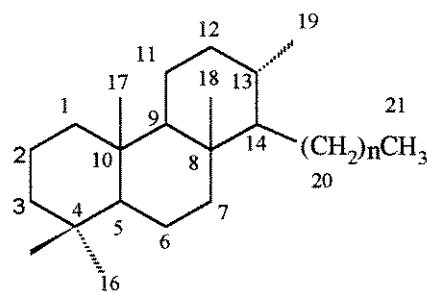
5 α (H), 14 α (H), 17 α (H), 20S-colestano

4



diterpanos tetracíclicos E

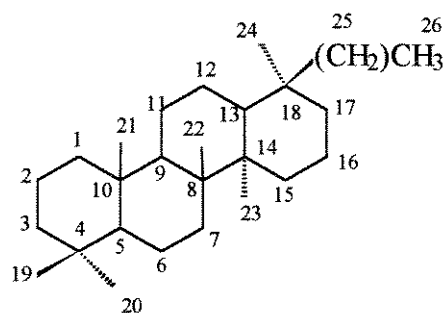
16 α (H)-ent kaurano 14



Terpanos tricíclicos F

n = 0 $C_{20}H_{36}$ - queilantano

18



Terpanos tetracíclicos G
tetracíclico C_{26}

19

5.2 - ESTUDO DOS HIDROCARBONETOS LINEARES

A fração de hidrocarbonetos lineares (F1) fornece informações importantes sobre a constituição de óleos e extratos orgânicos. A simples análise do perfil cromatográfico da fração parafínica, nos dá uma boa indicação da biodegradação de óleos, através da remoção parcial ou completa dos hidrocarbonetos lineares. O consumo das parafinas normais revela que o óleo pode ter um índice de acidez alto. A distribuição das parafinas normais pode dar informações sobre a origem dos óleos: nos de origem continental predominam as parafinas de C_{15} a C_{25} , nos óleos marinhos predominam as parafinas de C_{12} a C_{17} . A predominância de ímpares sobre pares, na faixa de C_{25} a C_{31} é característica de matéria orgânica de origem continental (algas lacustres ou pólenes, esporos e cutículas de plantas) [2d].

As parafinas são sensíveis a maturação e biodegradação, portanto a análise da origem de óleos simplesmente pelos seus perfis cromatográficos não é conclusiva, devendo ser analisados outros parâmetros.

Observando-se os cromatogramas de corrente iônica total (TIC) das frações F1 dos óleos, percebemos a predominância de hidrocarbonetos lineares ímpares na faixa de C_{25} à C_{31} , conforme está exemplificado no CROMATOGRAMA 1 (óleo R2), indicando que houve a participação de plantas superiores na origem dos óleos analisados, este fato não pode ser observado nos óleos M1, M2 e M3 que estão levemente biodegradados, o CROMATOGRAMA 1A (óleo M3) mostra um exemplo deste processo.

A distribuição de hidrocarbonetos lineares nas amostras (com exceção de M1, M2 e M3) variou de C_{13} à C_{35} , a presença de hidrocarbonetos lineares de alto peso molecular (C_{22} à C_{35}) com tendência a predominância de ímpares, o que indica a contribuição de plantas terrestres nestas amostras. A partir da análise dos perfis cromatográficos pode-se observar a presença dos hidrocarbonetos lineares de cadeia longa (C_{20} a C_{32}), semelhantes ao CROMATOGRAMA 1, sendo este fato um indicativo de que os óleos são de origem continental e nota-se que os

mesmos são pouco biodegradados (QUADRO 7). A comparação de cromatogramas de um óleo biodegradado e outro não biodegradado também fornece uma idéia do tipo de óleos que estamos analisando. Como exemplo comparou-se os CROMATOGRAMAS 1 (óleo não biodegradado) e 1A (óleo levemente biodegradado). Nestes, observando-se a região B (50-70 min), onde aparecem os terpanos cíclicos no CROMATOGRAMA 1A apresenta-se proeminente já que alguns hidrocarbonetos lineares foram consumidos no processo de biodegradação; este fato não se observa no CROMATOGRAMA 1 (50-70 min). Nas amostras estudadas observou-se que M1, M2 e M3, citados em ordem crescente de biodegradação, diferem dos demais óleos [3h].

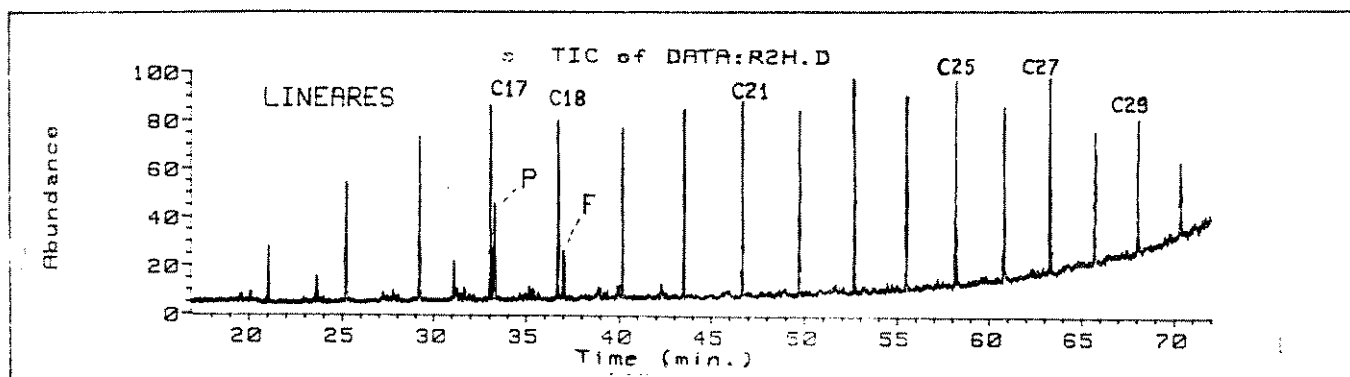
Os cromatogramas dos demais óleos não biodegradados são apresentados no ANEXO 4, o programa de análise utilizado é mostrado a seguir:

Programa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final
	70°C	30°C/min	190 °C
		1,5°C/min	250 °C
		2,0°C/min	300 °C

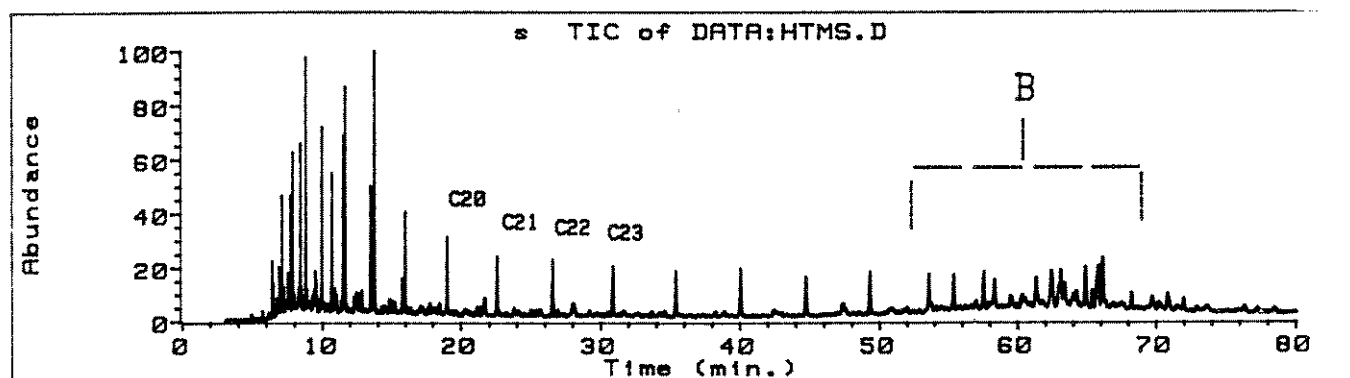
QUADRO 7 - Representação do grau de biodegradação de óleos [3h].

Características do óleo	Grau de biodegradação
todos n-alcanos abundantes	não biodegradado
remoção de n-alcanos de alto peso molecular	levemente biodegradado
remoção de isoprenóides	moderado
remoção de bicíclicos	extensiva
remoção de 50% do esteranos	
presença de hopanos demetilados	severa
predominância de hopanos demetilados	extrema

CROMATOGRAMA 1 - Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 do óleo R2.



CROMATOGRAMA 1A - Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 do óleo M3.



5.3 - ISOPRENÓIDES

Os isoprenóides pristano 6 e o fitano 7 são utilizados em estudos geoquímicos para se detectar a origem e maturação de óleos e sedimentos. A formação destes compostos depende fortemente do ambiente deposicional, entre as hipóteses de origem do pristano, a mais aceita na literatura, é que o pristano 6 origina-se da oxidação e descarboxilação do fitol 8 e/ou tocoferóis 9 de organismos fotossintéticos, e o fitano 7 origina-se da redução do fitol 8 ou de lipídeos de organismos metanogênicos e halófilos (Archaeobactérias) [4].

Em ambientes de água doce são encontrados organismos contendo fitol 8 e tocoferol 9 o que favorece a formação de pristano 6 em relação a fitano 7, com o aumento da salinidade a população de organismos do tipo metanogênicos e halófilos cresce, e em consequência aumenta a proporção de fitano 7 em ambientes desta natureza [4].

Um parâmetro que pode fornecer informações a respeito do ambiente deposicional da rocha geradora do óleo, são as concentrações relativas dos compostos pristano 6 e fitano 7 dependendo do ambiente deposicional, por exemplo uma relação pristano / fitano > 1 está associada a óleos de origem lacustre de água doce, de modo diferente, uma relação pristano/fitano < 1 pode indicar óleos de origem marinha (ESQUEMA 1A).

Com relação a maturidade pode-se dizer que as razões pristano /n-C₁₇ e fitano/ n-C₁₈ decrescem com o aumento da maturidade térmica dos óleos, uma vez que uma maior proporção de n-parafinas são formadas nos processos de diagênese e catagênese por craqueamento. A maturidade e ausência de biodegradação são fatores importantes no valor comercial de um óleo, sendo os óleos economicamente rentáveis os que apresentam uma proporção maior de hidrocarbonetos lineares em relação aos isoprenóides.

As informações discutidas anteriormente, com relação a maturação, podem ser resumidas a seguir:

pristano / n-C₁₇ > 1 e fitano/ n-C₁₈ > 1 - óleo ou extrato imaturo

pristano / n-C₁₇ < 1 e fitano/ n-C₁₈ < 1 - óleo ou extrato maturo

Observando-se os dados contidos na TABELA 2 nota-se que todos os óleos com as siglas R e A são maduros, depositados num ambiente oxidante e de origem lacustre de água doce; enquanto que os óleos SC e SM necessitam da análise de outro parâmetro como a relação Ts/Tm, índice de Gamacerano e a relação hopanos/esteranos, que serão discutidos posteriormente.

Quando se analisa a relação pristano/nC17 e fitano/nC18 deve-se tomar bastante cuidado nas amostras com algum nível de biodegradação, uma vez que as n-parafinas são degradadas preferencialmente ao pristano 6 e fitano 7, tendo este fato em vista as amostras de sigla M (levemente biodegradadas) foram analisadas a priori com certa imaturidade e depositadas em ambiente redutor e marinho, entretanto a análise de outros parâmetros como relação Ts/Tm, índice de Gamacerano e a relação hopano/esteranos, podem dar maiores subsídios para estas afirmações.

TABELA 2 - Parâmetros geoquímicos de HC lineares e isoprenóides (fração neutra) e profundidade dos poços.

óleo	Prof. ^a (m)	P/F	P/nC17	F/nC18
A1	961-977	1,70	0,50	0,35
A2	1106-1108	1,52	0,42	0,25
A3	1114-1121	1,43	0,43	0,31
A4	1209-1215	1,61	0,33	0,19
A5	1300-1309	1,72	0,27	0,15
R1	761-777	1,75	0,60	0,48
R2	847-850	1,76	0,61	0,43
R3	965-991	2,11	0,65	0,37
R4	1442-1449	1,78	0,71	0,46
R5	1842-1845	1,97	0,73	0,42
SM	1385-1387	0,99	0,30	0,26
SC	1524-1532	1,10	0,84	0,86
M1	839-860	0,87	1,09	1,38
M2	910-941	0,84	1,00	1,21
M3	970-997	0,53	0,99	1,12

5.4 -TERPANÓIDES

Esta classe de compostos fornece uma vasta gama de informações a respeito de óleos e sedimentos. Muitos terpanos em óleos são provenientes de membranas lipídicas de bactérias (procarióticas). Nos compostos desta classe incluem-se os tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (hopanos). A presença de bactérias em todos ambientes deposicionais faz com que os terpanos estejam presentes em praticamente todos os óleos.

As análises dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos foram feitas por GC/MS monitorando-se em SIM o íon m/z 191. A identificação destas classes de compostos foi possível graças a utilização de padrões fornecidos pelo CENPES/PETROBRÁS, como também pelos cálculos dos índices de Kovat, conforme está apresentado nas tabelas que seguem.

Outros terpanos estudados foram os sesquiterpanos bicíclicos e os diterpanos tetracíclicos do tipo kaurano, que possuem fragmento principal a m/z 123. As análises dos terpanos serão feitas a seguir, iniciando-se com os sesquiterpanos bicíclicos.

5.4.1 - SESQUITERPANOS BICÍCLICOS

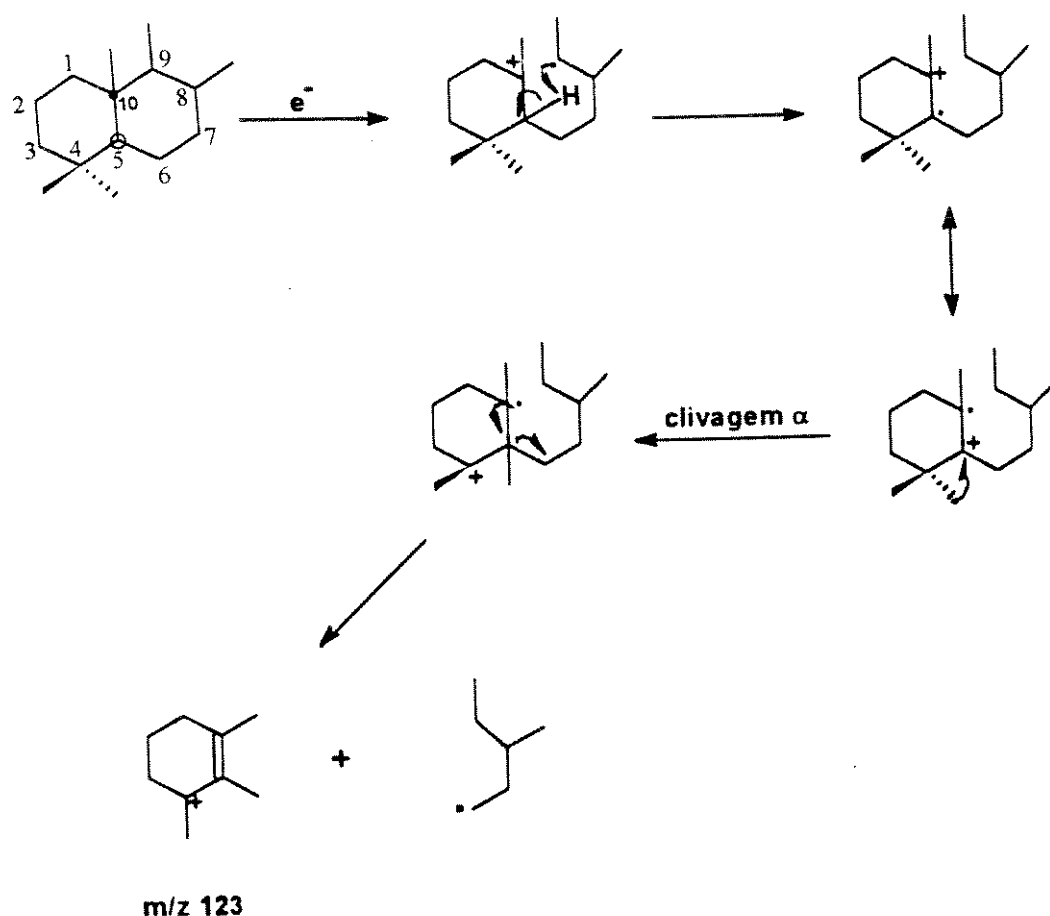
A série sesquiterpano nos óleos aqui analisados provenientes da Bacia Sergipe-Alagoas é um estudo novo. Com o intuito de se detectar bicíclicos do tipo drimano 17 e do tipo eudesmano 13 (FIGURA 5). Utilizamos para a análise desta classe de compostos a técnica SIM, monitorando-se respectivamente os íons m/z 123 e m/z 109.

Os bicíclicos do tipo drimano 17 encontrados nos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas estão listados nas TABELAS 3, 4 e 5. Nestas tabelas estão os resultados obtidos dos cromatogramas em SIM (íon m/z 123) nas frações P1. Os

cromatogramas destes óleos apresentaram perfis semelhantes e um exemplo está representado no CROMATOGRAMA 2. Este é semelhante ao da literatura [3c] bem como os índices de Kovat deram valores semelhantes (entre 1345 e 1549), embora tenhamos utilizado colunas diferentes (TABELAS 3, 4 e 5). Uma proposta para as estruturas dos bicíclicos está apresentada na FIGURA 5 [3c].

Na proposta de fragmentação dos bicíclicos em geral (ESQUEMA 2), deve ocorrer primeiramente uma ionização entre os carbonos 9 e 10, tendo em seguida uma dissociação σ ficando o íon radical entre os carbonos 9 e 10, ocorre então uma migração de H do C5 para o C9 facilitado pela formação de um anel de 6 membros (rearranjo de H). O posterior rearranjo de metila de C4 para C5 formando um carbocátion terciário em C4, possibilita a formação de dupla ligação estabilizada por ressonância e ao mesmo tempo a perda do radical $[C_6H_{12}^{\bullet}]$ e formação do íon alílico m/z 123 característico em sesquiterpanos.

ESQUEMA 2 - Proposta de fragmentação para os bicíclicos do tipo drimano 17
(classe m/z 123)



Do ponto de vista geoquímico, vale lembrar que os compostos com estrutura do tipo drimano (FIGURA 5) estão amplamente distribuídos em todos os tipos de óleos, portanto fica bastante difícil se discutir a origem de óleos com base na distribuição de compostos desta classe.

Quando se estudou a fração neutra dos terpanos bicíclicos não foram encontrados compostos do tipo eudesmano 13 que possuem o fragmento principal m/z 109 nos seus espectros de massas, embora os compostos do tipo eudesmano 13 sejam relacionados as plantas superiores, os mesmos são encontrados em muito

baixa concentração em relação a outros sesquiterpanos. Apesar deste fato, procuramos identificar compostos desta classe, como um parâmetro adicional de origem continental dos óleos [3i].

TABELA 3- Índice de Kovat para os bicíclicos (m/z 123), nos óleos A1, A2, A3, A4 e A5.

(Ik) da Literatura	Pico-Composto	PM	A1 (Ik)	A4 (Ik)	A2 (Ik)	A5 (Ik)	A3 (Ik)
	1- Bicíclico - C14	194		1330,7			1331,9
	2- Bicíclico - C14	194	1345,1	1345,9	1345,0	1347,7	1347,8
	3- Bicíclico - C15	208	1413,6	1414,7	1415,9	1415,9	1416,5
	4- Bicíclico - C15	208	1449,3	1450,8	1452,1	1452,1	1452,5
1459 ¹ / 1493 ²	5- Drimano	208	1462,3	1462,7	1463,6	1463,6	1463,6
	6- Bicíclico - C15	208	1471,5	1472,6	1473,8	1473,8	1474,3
	7- Bicíclico - C16	222	1533,4	1533,4	1535,3	1535,3	1535,2
1546 ¹ / 1582 ²	8- Homodrimano	222	1548,3	1548,5	1549,5	1549,5	1549,8

1- coluna 50 m x 0,2mm Wcot cross-linked, 5% fenil metil silicone (coluna capilar HP) - literatura

2- coluna 50 m x 0,3 mm, WCOT OV-1 (coluna capilar HP) - literatura

Para as análises dos óleos nas tabelas acima utilizou-se a seguinte coluna : coluna 25 m x 0,20mm e 0,33µm ULTRA 2, 5% fenil metil silicone (coluna capilar HP) -

TABELA 4- Índice de Kovat para os bicíclicos(m/z 123), nos óleos SC, SM, M1, M2 e M3.

(Ik) da Literatura	Pico -Composto	PM	SC (Ik)	SM (Ik)	M1 (Ik)	M2 (Ik)	M3 (Ik)
	1- Bicíclico -C14	194		1331,0			1332,0
	2- Bicíclico -C14	194	1344,9	1345,2	1346,0	1346,1	1347,9
	3- Bicíclico -C15	208	1413,4	1415,0	1416,0	1416,0	1416,9
	4- Bicíclico -C15	208	1449,2	1451,0	1453,1	1453,1	1452,5
1459 ¹ / 1493 ²	5- Drimano	208	1462,3	1463,0	1463,4	1463,4	1463,8
	6- Bicíclico -C15	208	1471,3	1472,9	1474,8	1474,8	1474,4
	7- Bicíclico -C16	222	1533,1	1533,7	1536,2	1536,3	1535,3
1546 ¹ / 1582 ²	8- Homodrimano	222	1548,1	1548,8	1549,4	1549,4	1549,9

TABELA 5- Índice de Kovat para os bicíclicos(m/z 123), nos óleos R2, R4, R3, R5 e R1.

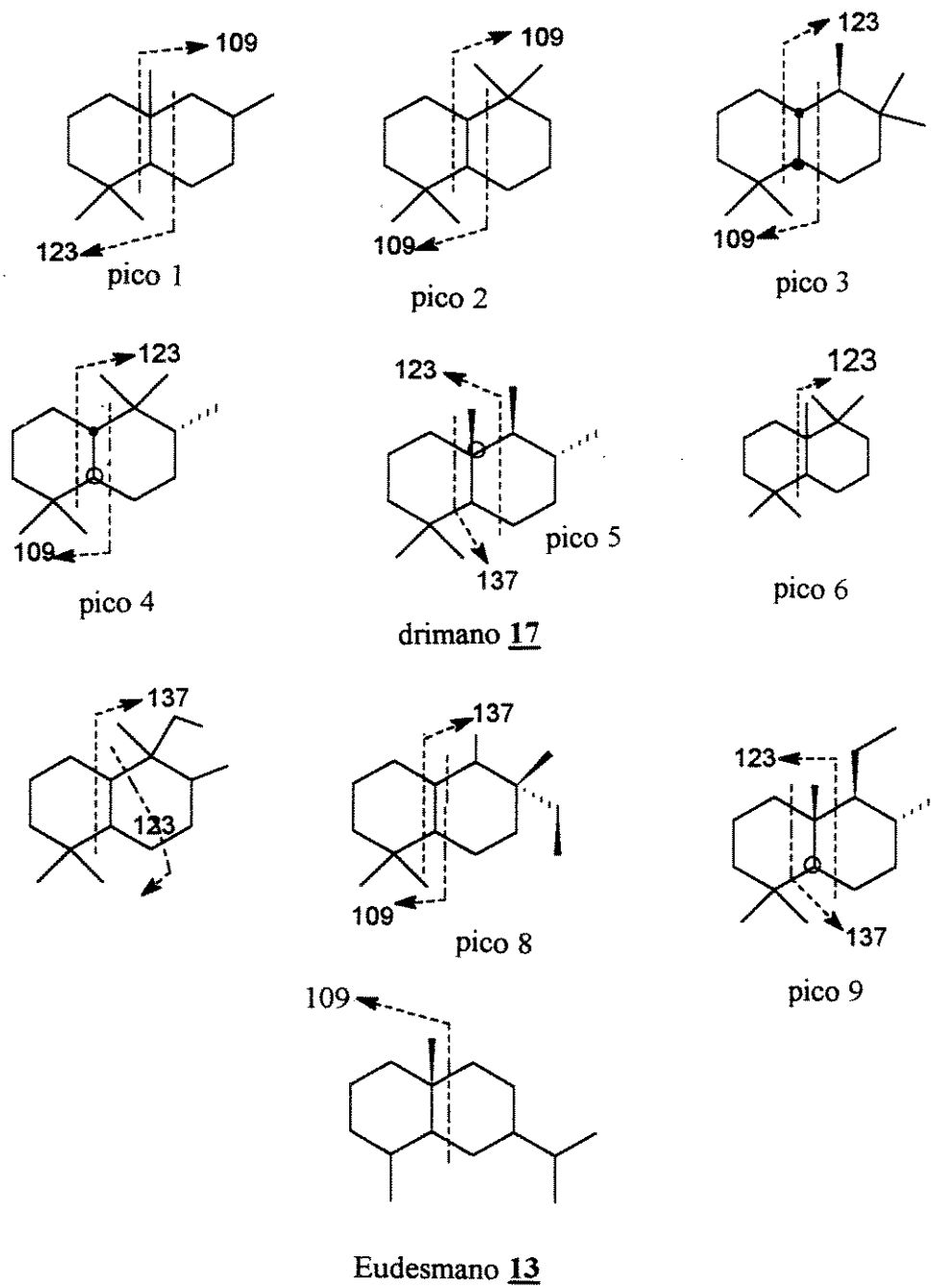
(Ik) da Literatura	Pico-Composto	PM	R4 (Ik)	R1 (Ik)	R2 (Ik)	R3 (Ik)	R5 (Ik)
	1- Bicíclico -C14	194		1331,7			1330,7
	2- Bicíclico -C14	194	1345,7	1347,7	1346,0	1345,9	1345,9
	3- Bicíclico -C15	208	1413,8	1416,0	1414,2	1414,1	1414,1
	4- Bicíclico -C15	208	1449,5	1452,7	1450,5	1450,8	1450,2
1459 ¹ / 1493 ²	5 - Drimano	208	1462,4	1463,6	1463,0	1462,7	1462,7
	6- Bicíclico -C15	208	1471,7	1473,4	1472,1	1472,6	1472,0
	7- Bicíclico -C16	222	1533,2	1535,3	1533,4	1534,5	1533,3
1546 ¹ / 1582 ²	8- Homodrimano	222	1549,3	1550,1	1548,7	1548,5	1548,5

1- coluna 50 m x 0,2mm Wcot cross-linked, 5% fenil metil silicone (coluna capilar HP) - literatura

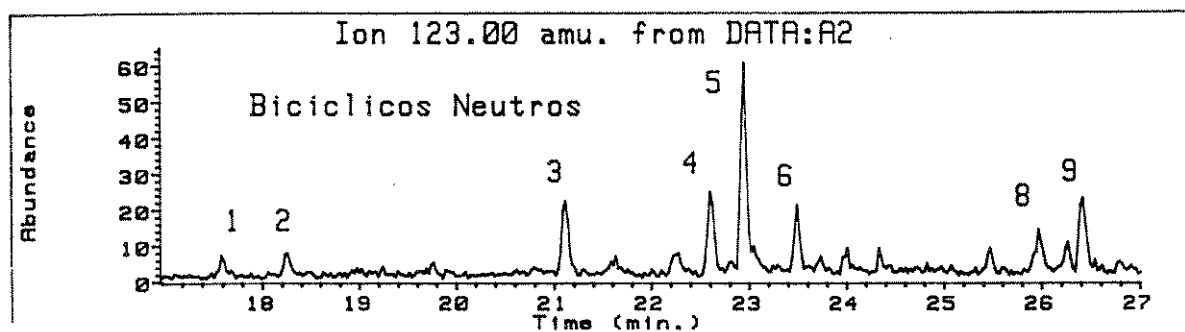
2- coluna 50 m x 0,3 mm, WCOT OV-1 (coluna capilar HP) - literatura

Para as análises dos óleos nas tabelas acima utilizou-se a seguinte coluna : coluna 25 m x 0,20mm e 0,33µm ULTRA 2, 5% fenil metil silicone (coluna capilar HP) -

FIGURA 5. Estruturas propostas para os sesquiterpanos bicíclicos [3c].



CROMATOGRAMA 2- Cromatograma em SIM dos sesquiterpanos bicíclicos presentes na amostra A2 (série m/z 123).



5.4.2 - TERPANOS TRI, TETRA E PENTACÍCLICOS (HOPANOS)

Estes compostos foram identificados utilizando-se tanto a análise dos cromatogramas totais (TIC), como a análise de cromatogramas de íons seletivos (SIM).

A identificação das classes de compostos do tipo terpano foi feita através do íon m/z 191 utilizando-se os padrões do CENPES/PETROBRÁS bem como com seus índices de Kovat (I_k) conforme mostrado nas TABELAS 7, 8 e 9.

No estudo por GC/MS do íon m/z 191, pode-se encontrar os tri, tetra e pentacíclicos mostrados nas TABELAS 7, 8 e 9, a amostra A5 é um representativo desta análise no CROMATOGRAMA 3.

Os hopanos **B** (exemplo, **20** (FIGURA 6)) são os terpanos mais comumente encontrados em sedimentos e óleos, sendo por esta razão bastante estudados. A grande distribuição destes compostos em petróleos se deve provavelmente a origem bacteriana destes biomarcadores [1].

Na classe dos terpanos pentacíclicos merecem comentários especiais: o Gamacerano **10** que fornece informações sobre ambiente deposicional, e os hopanos Ts **12** e Tm **11** , que fornecem informações sobre maturação dos óleos [3d, 9].

O Gamacerano **10** (FIGURA 6) é um terpano pentacíclico não hopanóico, que apresenta uma menor abundância em sedimentos do que os hopanos, entretanto ele aparece em grande quantidade em extratos orgânicos e óleos associados a ambientes deposicionais salinos, sendo em alguns casos o terpano dominante em óleos de origem hipersalina, mais recentemente Sinninghe et. alli [40] mostraram que o Gamacerano pode ser indicador de estratificação de corpo aquoso. Algumas evidências sugerem que o gamacerano seja proveniente de certos protozoários, bactérias e possivelmente de outros organismos [3e, 40].

O índice de Gamacerano (TABELA 6), que é obtido fazendo-se a razão do gamacerano **10** sobre o Hopano $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ **2** (FIGURA 6) no

Cromatograma m/z 191, é um importante parâmetro geológico uma vez que a proporção de gamacerano sobre os hopanos em geral aumenta com a salinidade, a análise deste índice mostra que as amostras M1, M2 , M3 e SC são as que apresentam maior índice de gamacerano (de 50 a 60, TABELA 6), e portanto maior salinidade dando indícios de que estes óleos sejam de origem marinho evaporítico; já os óleos com as siglas R, A e SM apresentam valores menores de índice de Gamacerano (20-42) dando indícios de serem de origem lacustre de água doce (TABELA 6)[3e], de acordo com os resultados obtidos com os n-alcenos.

Os hopanos Ts 12 e Tm 11 são terpanos pentacíclicos que fornecem dados a respeito de maturação e ambiente deposicional de óleos. Ourisson et. alli [1] sugere como precursor dos hopanos o bacteriohopanotetrol 1, um composto que tem a função de enrijecer as células dos organismos procarióticos (bactérias anaeróbicas e cianobactérias).

Ao se comparar as estruturas de Tm 11 e Ts 12 , nota-se que Tm 11 possui em sua estrutura interação do tipo 1,3 diaxial tornando-o menos estável que Ts 12 (FIGURA 6), e pode ser sugerido que a transformação de 11 em 12 seja o produto de migração da metila, embora a literatura não mostre que esta mudança aconteça.

Do ponto de vista geoquímico, sabe-se através da análise de uma série de óleos que quando a relação $Ts/Tm > 1$ temos uma amostra madura [3d].

A maior estabilidade do Ts 12 em relação a Tm 11 foi confirmada na literatura [24], utilizando-se cálculos teóricos sobre a estabilidade dos mesmos.

Os resultados da relação Ts/Tm mostrados na TABELA 6 revelam que os óleos com as siglas R, A , SC e SM são maduros, enquanto que os óleos com as siglas M são levemente imaturos. Outra discussão bastante interessante que se pode fazer é observar a variação da relação Ts/Tm com a profundidade, uma vez que com o aumento desta há também um aumento de temperatura e pressão favorecendo o isômero termodinamicamente mais estável no caso Ts 12. O

parâmetro Ts/Tm é dependente do ambiente deposicional, por este motivo analisamos apenas óleos de uma mesma unidade estratigráfica ou de um mesmo reservatório. As amostras (R1 a R5) nas quais as relações Ts/Tm foram significativas aumentando com a profundidade (TABELA 6), indicam que a concentração de Ts é maior em relação a Tm em reservatórios submetidos a maiores temperaturas.

TABELA 6- Parâmetros geoquímicos moleculares (Ts/Tm, índice gamacerano)

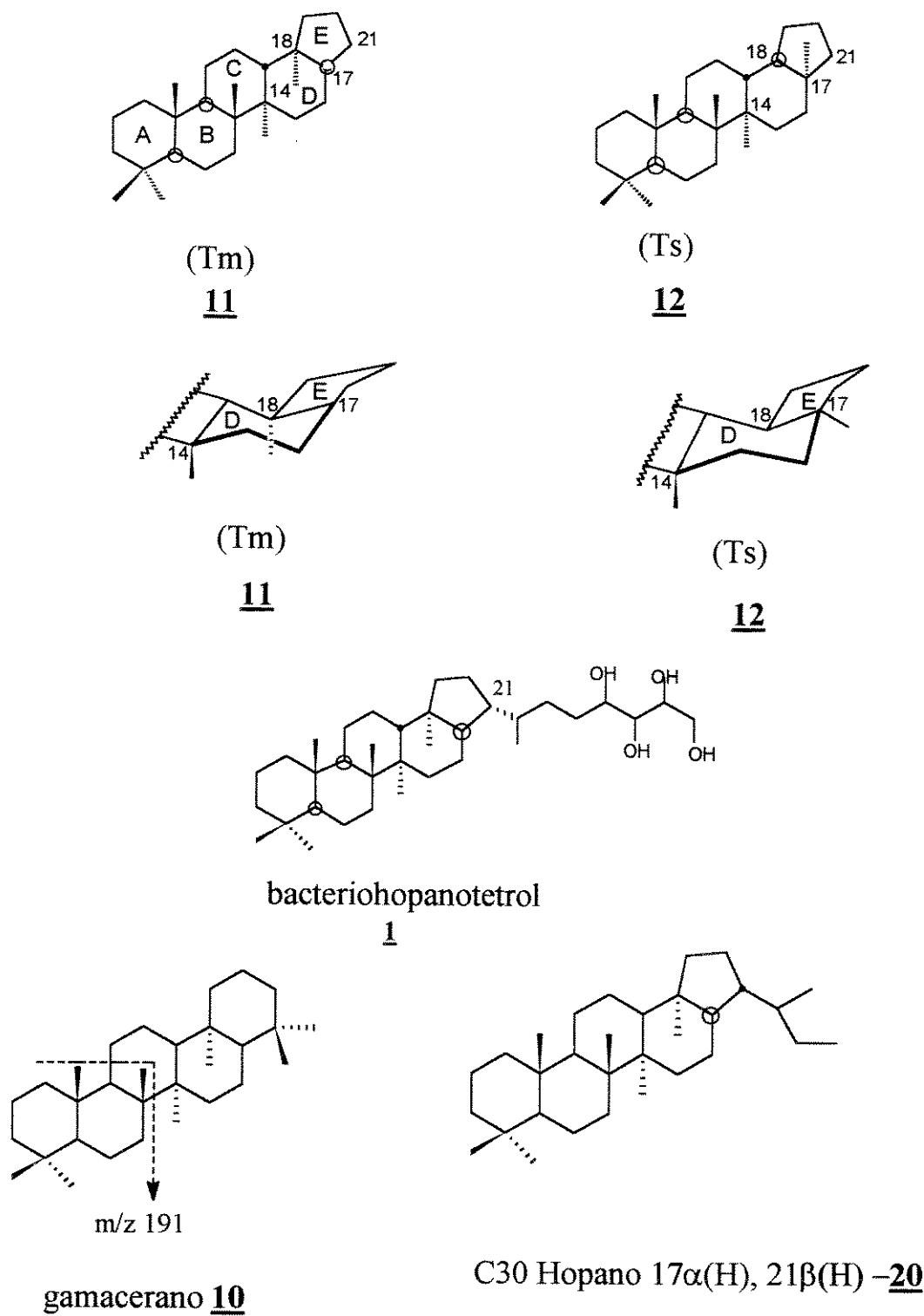
óleo	Prof. ^a (m)	- Ts/Tm ^{b)}	- I.Gam ^{c)}
A1	961-977		29,50
A2	1106-1108	1,45	20,89
A3	1114-1121		25,67
A4	1209-1215	1,39	38,30
A5	1300-1309	1,95	42,00
R1	761-777	1,48	28,20
R2	847-850	1,55	21,40
R3	965-991	1,90	23,33
R4	1442-1449	1,94	25,11
R5	1842-1845	1,96	33,74
SM	1385-1387	1,20	28,00
SC	1524-1532	1,10	53,05
M1	839-860	0,76	63,63
M2	910-941	0,53	56,80
M3	970-997	0,65	51,33

a) **Prof.** - profundidade do óleo

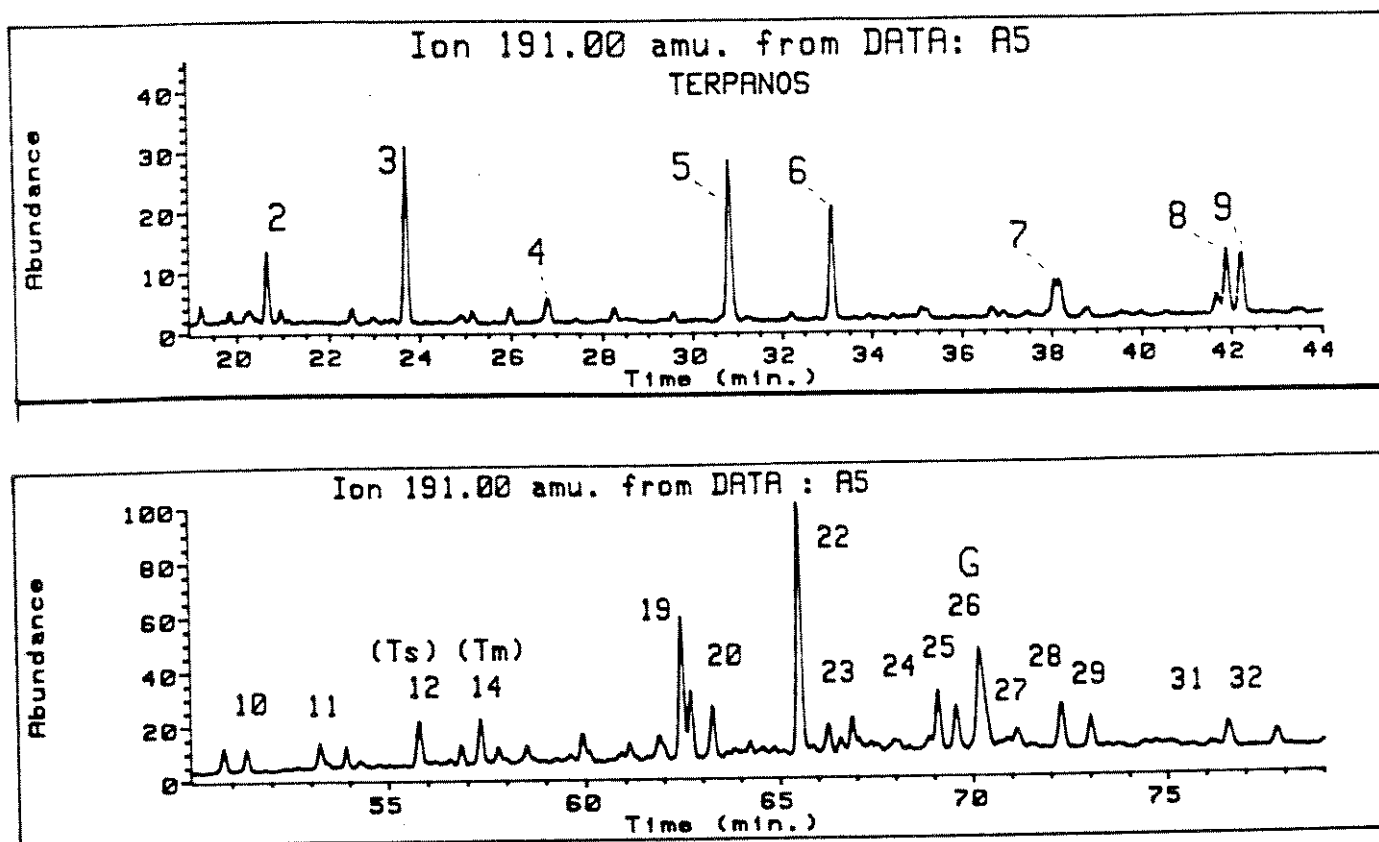
b) **Ts/Tm** - área relativa dos compostos Ts e Tm nos cromatogramas(m/z 191)

c) **I.Gam** - índice de Gamacerano - área do gamacerano **10** (26) nos cromatogramas (m/z 191) sobre a área do 17 α , 21 β (H) Hopano **2** (22) x 100.

FIGURA 6 - Estruturas do gamacerano 10, Hopano $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ 2, Ts 11, Tm 12 e bacteriohopanotetrol 1.



CROMATOGRAMA 3 - Cromatograma em SIM dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos na fração F1 do óleo R5(série m/z 191).



Na classe dos terpanos tricíclicos 18, observa-se que estes compostos podem estar presentes em óleos variando de C₁₉ até C₄₅ devido a presença de cadeias laterais de isoprenóides nestes compostos .

Os tricíclicos são utilizados normalmente na análise de origem e maturação de óleos, como por exemplo da relação tricíclicos com pentacíclicos que dá informações sobre maturação e biodegradação.

Os terpanos tricíclicos do tipo queilantanos 18 (FIGURA 7) (C₂₀ a C₂₄) são utilizados normalmente na geoquímica orgânica como indicadores de fonte e maturação. Esta análise envolve a razão tricíclicos/ hopano, e é observado na

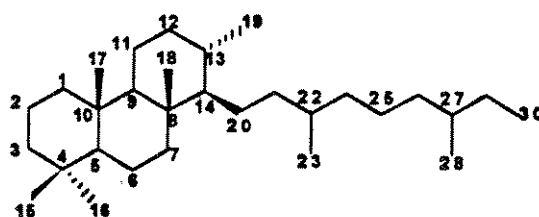
literatura que esta relação é aumentada sistematicamente, para óleos de mesma origem, com o aumento da maturação. Este fato ocorre porque uma maior quantidade de tricíclicos do que hopanos são liberados do querogênio na diagênese. Esta propriedade foi observada em estudos de hidropirólise em óleos imaturos [3d]. A relação tricíclicos/ hopano foi feita para os óleos da Bacia Sergipe-Alagoas (TABELA 6A), com o intuito de se observar as propriedades de maturidade das amostras, observando-se uma variação significativa nas amostras com sigla R e M, que mostraram uma tendência de aumento da relação com a profundidade. As amostras com sigla A, particularmente A1 e A3, apresentaram uma proporção de tricíclicos muito maior do que a de hopanos, o que pode sugerir uma maior maturidade para estas amostras [3d, 10].

TABELA 6A - Relação tricíclicos/ hopano

óleo	Tricíclicos/Hopano	óleo	Tricíclicos/Hopano
A1	4,02	R1	0,32
A2	1,31	R2	0,27
A3	4,40	R3	0,39
A4	1,02	R4	0,48
A5	1,60	R5	0,64
M1	0,40	SM	2,03
M2	0,58	SC	0,32
M3	0,57		

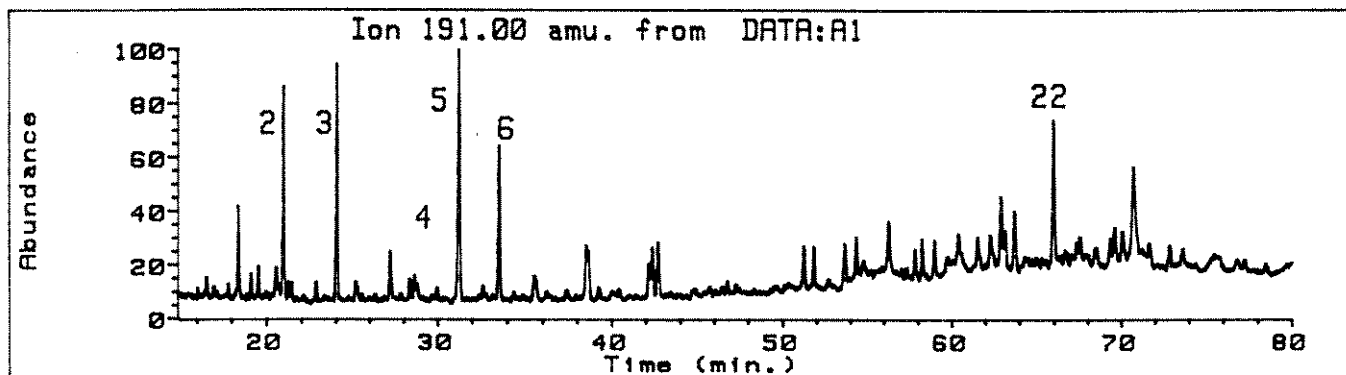
Relação tricíclicos/ hopano= soma da área dos picos 2, 3, 4, 5 e 6 sobre a área do pico 22 ($17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ hopano -C30)

FIGURA 7 - Tricíclico do tipo queilantano



18

CROMATOGRAMA 4- Cromatograma em SIM dos terpanos no óleo A1 (série m/z 191)



CROMATOGRAMA 5- Cromatograma em SIM dos terpanos no óleo A3 (série m/z 191)

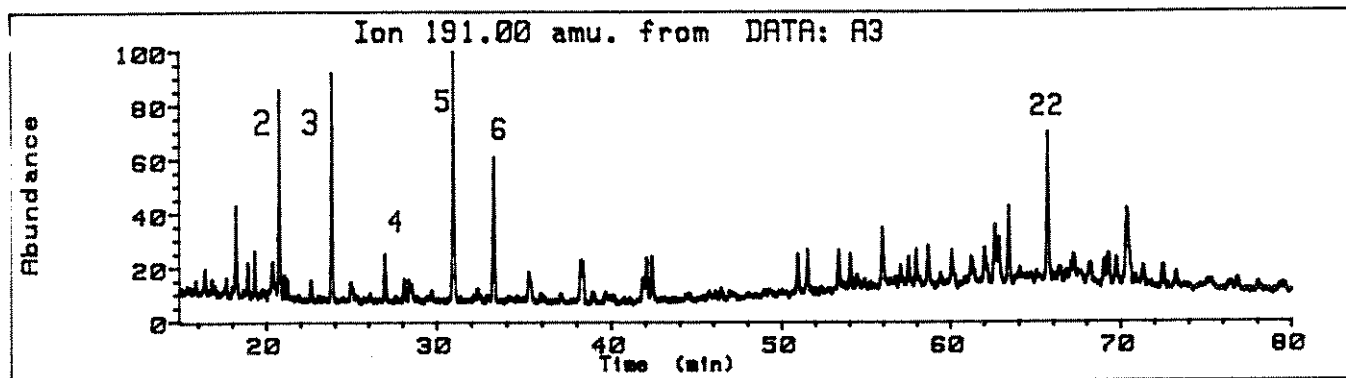


TABELA 7 - Índice de Kovat (Ik) dos terpanos nos óleos (A1, A2, A3, A4 e A5)
(monitoramento do íon m/z 191)

n°	Composto	F.Mol.	A1 (Ik)	A2 (Ik)	A4 (Ik)	A5 (Ik)	A3 (Ik)
2	Terpano tricíclico (C20)	C20H36	2050,7	2048,4	2051,6	2051,6	2048,4
3	Terpano tricíclico (C21)	C21H38	2132,8	2129,9	2132,7	2133,6	2129,9
4	Terpano tricíclico (C22)	C22H40	2210,5	2208,2	2210,7	2210,8	2208,7
5	Terpano tricíclico (C23)	C23H42	2303,3	2300,6	2303,7	2303,8	2300,4
6	Terpano tricíclico (C24)	C24H44	2354,5	2351,7	2353,8	2354,9	2351,6
7	Terpano tricíclico (C25)	C25H46	2462,7	2461,0		2463,9	2461,4
8	Terpano tetracíclico	C24H42	2545,1	2542,5		2545,6	2542,4
9	Terpano tricíclico (C26)	C26H48	2252,4	2548,9		2552,9	2549,0
10	Terpano tricíclico (C28)	C28H52	2741,0	2738,8	2741,1	2741,8	2739,1
11	Terpano tricíclico (C29)	C29H54	2801,1	2797,2		2799,3	2796,8
12	18 α (H)-22,29,30- Trisnorneohopano (Ts)	C27H46		2859,5	2863,1	2864,2	
14	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm)	C27H46		2897,8	2901,7	2903,1	
19	17 α (H)-C29 demetilado no anel A/B	C29H50	3042,3	3039,8	3040,9	3042,0	3039,0
20	17 α (H),21 β (H)- 30- Norhopano	C29H50	3065,6	3062,8	3064,4	3066,3	3062,1
22	17 α (H),21 β (H)- 30- Hopano	C30H52	3130,7	3128,3	3129,3	3130,4	3128,7
23	17 β (H)-21 α (H)-moretano	C30H52		3167,7		3170,2	
24	17 α (H),21 β (H)- 30- Homohopano (22 S)	C31H54	3233,5	3230,9	3233,5	3233,4	3230,5
25	17 α (H),21 β (H)- 30- Homohopano (22 R)	C31H54	3248,8	3245,6	3246,7	3245,6	
26	Gamacerano	C30H52	3263,2	3260,5	3262,1	3263,0	3261,5
27	17 β (H)-21 α (H)-30 Homomoretano	C31H54	3288,7				
28	17 α (H),21 β (H)- 30,31- Bishomohopano (22 S)	C32H56	3324,0	3321,5	3323,6	3321,6	
29	17 α (H),21 β (H)- 30,31- Bishomohopano (22 R)	C32H56	3346,4	3344,9	3346,1	3345,8	
31	17 α (H),21 β (H)- 30,31,32- Trishomohopano (22 S)	C33H58		3447,5			
32	17 α (H),21 β (H)- 30,31,32- Trishomohopano (22 S)	C33H58		3485,5			

TABELA 8- Índice de Kovat (Ik) dos terpanos nos óleos (R5, R4 , R3, R2 e R1)
(monitoramento do íon m/z 191)

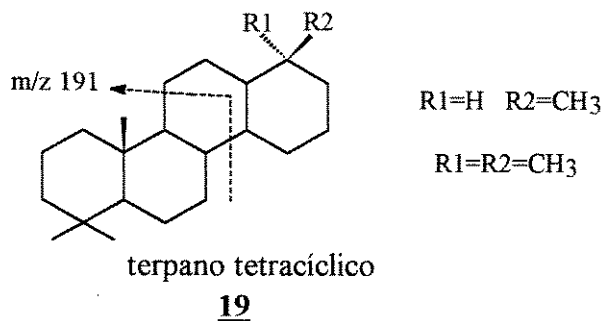
n°	Composto	F.Mol.	R5 (Ik)	R4 (Ik)	R1 (Ik)	R2 (Ik)	R3 (Ik)
2	Terpano tricíclico (C20)	C20H36	2047,2	2047,1	2046,2	2048,4	2047,3
3	Terpano tricíclico (C21)	C21H38	2129,0	2129,0	2027,9	2130,3	2129,1
4	Terpano tricíclico (C22)	C22H40	2206,7				
5	Terpano tricíclico (C23)	C23H42	2298,9	2298,9			2297,0
6	Terpano tricíclico (C24)	C24H44	2350,2	2350,2	2349,2	2351,6	2349,5
7	Terpano tricíclico (C25)	C25H46	2457,9	2458,3	2457,9	2462,4	2458,0
8	Terpano tetracíclico	C24H42	2540,3	2539,3	2539,0	2541,4	2540,4
9	Terpano tricíclico (C26)	C26H48	2547,6	2548,0	2547,9	2549,5	2546,7
10	Terpano tricíclico (C28)	C28H52	2735,1	2736,0	2734,5	2738,1	2735,5
11	Terpano tricíclico (C29)	C29H54	2792,4	2793,2	2791,9	2794,7	
12	18 α (H)-22,29,30- Trisnorhopano (Ts)	C27H46	2857,7	2856,3	2856,7	2859,8	2856,1
14	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm)	C27H46	2895,9	2895,9	2895,2	2897,8	2895,2
19	17 α (H)-C29 demetilado no anel A/B	C29H50	3034,4	3034,4	3033,6	3035,8	3032,6
20	17 α (H),21 β (H)- 30- Norhopano	C29H50	3056,8	3056,8	3056,0	3058,3	3056,0
22	17 α (H),21 β (H)- 30- Hopano	C30H52	3121,0	3121,1	3119,1	3125,1	3121,4
23	17 β (H)-21 α (H)-moretano	C30H52	3161,9	3161,8	3161,1	3164,3	3161,1
24	17 α (H),21 β (H)- 30- Homohopano (22 S)	C31H54	3225,2	3225,6	3224,5	3226,4	3224,5
25	17 α (H),21 β (H)- 30- Homohopano (22 R)	C31H54	3238,3	3238,5	3237,1	3240,5	3237,8
26	Gamacerano	C30H52	3254,9	3254,8	3254,2	3257,2	3254,1
27	17 β (H)-21 α (H)-30 Homomoretano	C31H54	3280,3	3280,0	3279,1		
28	17 α (H),21 β (H)- 30,31- Bishomohopano (22 S)	C32H56	3313,2	3312,8	3311,4	3314,1	3310,3
29	17 α (H),21 β (H)- 30,31- Bishomohopano (22 R)	C32H56	3345,4	3345,4			
31	17 α (H),21 β (H)- 30,31,32- Trishomohopano (22 S)	C33H58	3440,2	3440,3	3438,4		3441,0
32	17 α (H),21 β (H)- 30,31,32- Trishomohopano (22 S)	C33H58	3478,2	3477,1	3476,2		

TABELA 9- Índices de Kovat (Ik) dos terpanos nos óleos (SM, SC, M1, M2 e M3) (monitoramento do íon m/z 191)

n°	Composto	F.Mol.	SC tr(min)	SM tr (min)	M1 tr (min)	M2 tr (min)	M3 tr(min)
2	Terpano tricíclico (C20)	C20H36	2048,4	2048,4	2050,7	2047,3	2048,9
3	Terpano tricíclico (C21)	C21H38	2129,9	2130,0	2132,8	2129,1	2130,4
4	Terpano tricíclico (C22)	C22H40		2209,1			
5	Terpano tricíclico (C23)	C23H42	2300,6	2301,6	2303,3	2301,0	2301,1
6	Terpano tricíclico (C24)	C24H44	2352,7	2353,2	2354,5	2350,3	2353,0
7	Terpano tricíclico (C25)	C25H46	2461,0	2462,0	2461,8		2462,5
8	Terpano tetracíclico	C24H42	2541,4	2542,5	2543,1	2540,7	2541,8
9	Terpano tricíclico (C26)	C26H48	2549,0	2550,0		2548,4	2549,8
10	Terpano tricíclico (C28)	C28H52	2738,8	2739,9	2741,0	2735,9	2740,4
11	Terpano tricíclico (C29)	C29H54	2795,1		2797,5	2792,7	2795,8
12	18 α (H)-22,29,30- Trisnorneohopano (Ts)	C27H46	2859,5	2859,6	2861,1	2857,8	2860,1
14	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm)	C27H46	2897,7	2897,8	2898,5	2896,5	2898,2
19	17 α (H)-C29 demetilado no anel A/B	C29H50	3038,7	3038,9	3041,3		
20	17 α (H),21 β (H)- 30- Norhopano	C29H50	3062,1	3062,2	3065,7	3060,0	3062,6
22	17 α (H),21 β (H)- 30- Hopano	C30H52	3128,8	3129,1	3129,7	3126,6	3129,2
23	17 β (H)-21 α (H)-moretano	C30H52	3165,7	3166,0		3162,1	3166,3
24	17 α (H),21 β (H)- 30- Homohopano (22 S)	C31H54	3230,3	3230,5	3233,1	3225,8	3231,0
25	17 α (H),21 β (H)- 30- Homohopano (22 R)	C31H54	3245,1	3246,1		3239,2	3245,7
26	Gamacerano	C30H52	3258,1	3258,3	3263,1	3255,2	3258,8
27	17 β (H)-21 α (H)-30 Homomoretano	C31H54				3280,2	
28	17 α (H),21 β (H)- 30,31- Bishomohopano (22 S)	C32H56	3221,5	3222,0	3224,0		3222,2
29	17 α (H),21 β (H)- 30,31- Bishomohopano (22 R)	C32H56	3342,3	3343,0	3345,3		3342,9

5.4.3 - TERPANOS TETRACÍCLICOS

O íon m/z 191 também detectou a presença do terpano tetracíclico C₂₄, cuja presença em altas proporções é característico de óleos continentais provenientes do ‘input’ de plantas superiores, este foi encontrado em todos os óleos (TABELAS 7, 8 e 9), sendo particularmente importante nos óleos SC, M1, M2 e M3, dando característica de óleos mistos (marinho evaporítico/ lacustre) [7].



5.4.4 - DITERPANOS TETRACÍCLICOS (tipo kaurano E)

Através das análises das amostras dos óleos recuperados dos poços petrolíferos da Bacia Sergipe-Alagoas (contidas nas TABELAS 2 e 6), utilizando o GC/MS, foram obtidos parâmetros que evidenciaram a origem continental para os óleos A1 a A5 e R1 a R5 e de origem mista (marinho e lacustre) nos óleos Sc, M1, M2 e M3. É conhecido na literatura [21] que a detecção dos terpanos tetracíclicos do tipo kaurano E (FIGURA 8), evidencia que os óleos são de origem continental. Isto porque os compostos de origem natural com estruturas semelhantes ao kaurano E (FIGURA 8A), ou seja o ent-beyerano 14B e o 16 α (H) filocladano 14C são amplamente encontrados em plantas superiores da classe *conífera* (como exemplo *Podocarpaceae* e *Araucariaceae*).

Figura 8 - Fragmentos típicos de um kaurano

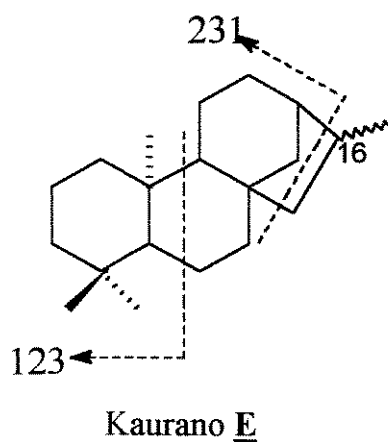
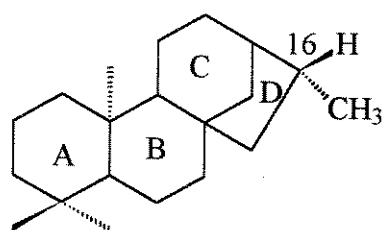
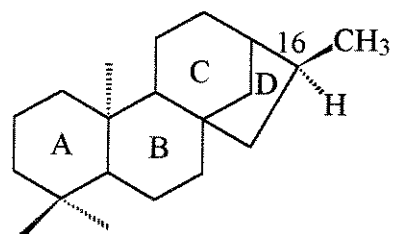


FIGURA 8A- Biomarcadores da classe dos terpanos tetracíclicos (kauranos e filocladanos)



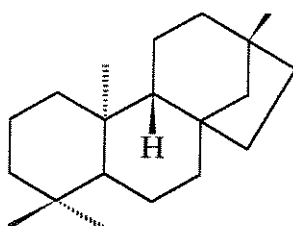
16 β (H) ent-kaurano
(pico 3)

14A



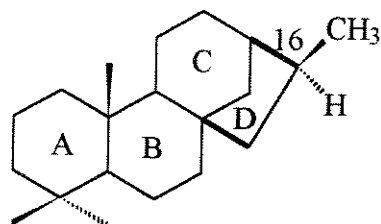
16 α (H) ent-kaurano
(pico 5)

14



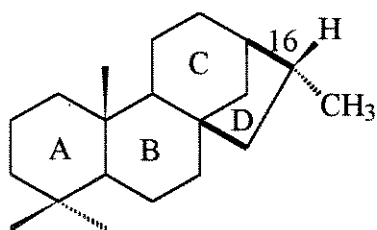
ent -beyerano
(pico 1)

14B



16 α (H)- filocladano
(pico 4)

14C



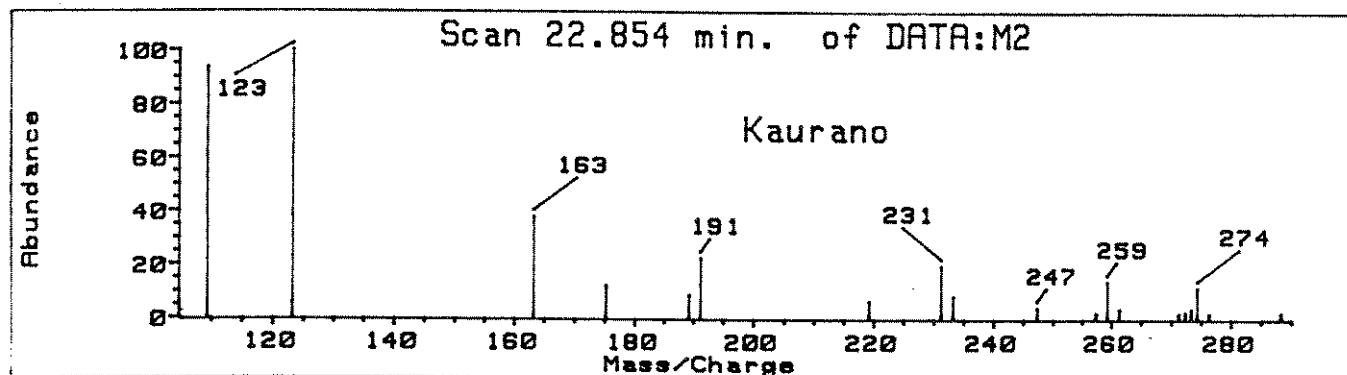
16 β (H)- filocladano
(pico 2)

14D

A análise destes compostos nos óleos aqui estudados foi feita utilizando-se as frações (P1) em SIM, através do monitoramento dos íons característicos m/z 123 e 231, bem como o íon molecular M^+ 274 [21].

O espectro de massas de um kaurano E presente no óleo A5 ($I_k = 2103,04$) é mostrado na FIGURA 8B, observando-se a presença do íon molecular (M^+), perda de metila ($M-15$) e o íon base a m/z 123 característico para esta classe de compostos [21].

FIGURA 8B - Espectro de massas obtido em SIM de um diterpano tetracíclico do tipo Kaurano ($I_k=2103,04$) no óleo A5.



Os resultados das análises de 15 amostras de óleos estão nas TABELAS 10, 11, 12 e 13, onde apresentamos os valores dos índices de kovat obtidos utilizando uma mistura padrão de hidrocarbonetos lineares, e a identificação dos compostos $16\beta(H)$ ent- kaurano 14A (pico 3, CROMATOGRAMA 6A) e $16\alpha(H)$ -ent- kaurano 14. Na literatura em geral quando se analisa a série do diterpano do tipo

kaurano, nota-se que os principais componentes são os 16 α (H) ent kaurano e 16 β (H) ent kaurano (pico 5, CROMATOGRAMA 6A) [21].

TABELA 10 - -Identificação dos compostos **14** e **14A** nos óleos estudados.

* Obs- O peso molecular desses compostos é 274

Nome do composto*	PICO	A5 (Ik)	A3 (Ik)	A2 (Ik)	A1 (Ik)
16 β (H)-ent- kaurano	3	2103,04	2104,06	2103,56	2103,34
16 α (H)-ent- kaurano	5	2107,18	2109,20	2108,00	2107,61

TABELA 11 - -Identificação dos compostos **14** e **14A** nos óleos estudados.

Nome do composto	PICO	R5 (Ik)	R4 (Ik)	R3 (Ik)	R1 (Ik)
16 β (H)-ent- kaurano	3	2103,12	2104,84	2103,32	2103,99
16 α (H)-ent- kaurano	5	2109,80	2110,72	2110,37	2110,50

TABELA 12 --Identificação dos compostos **14** e **14A** nos óleos estudados.

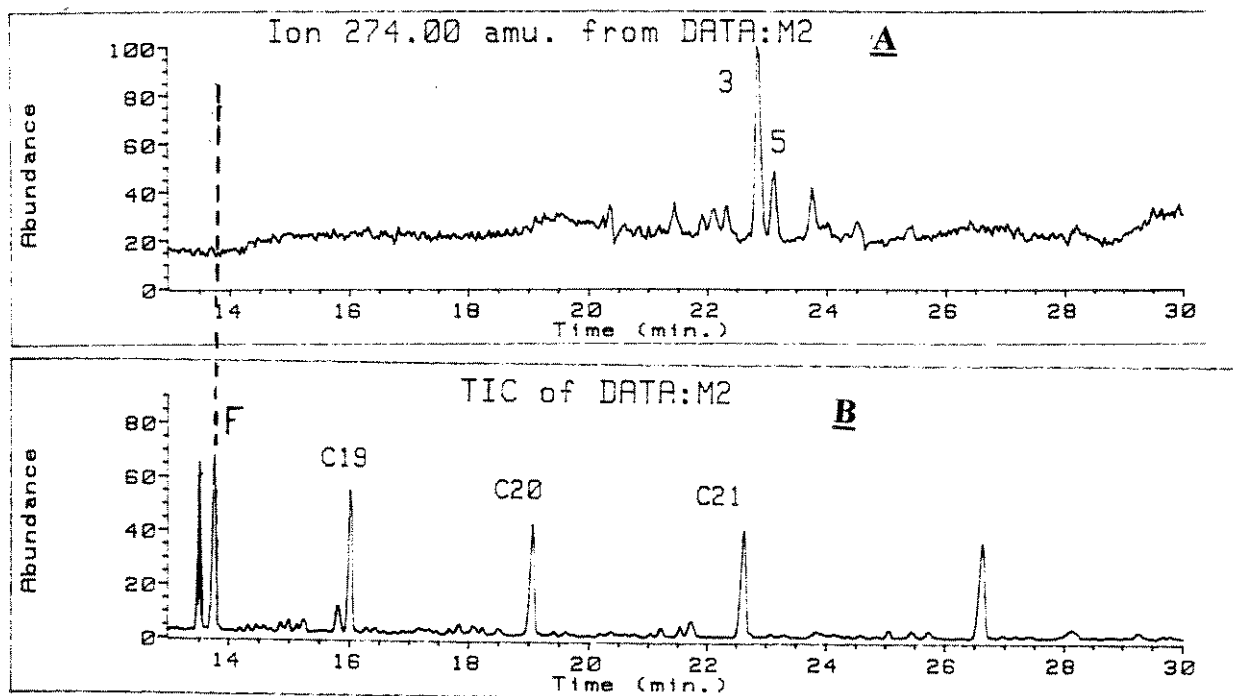
Nome do composto	PICO	R2 (Ik)	M3 (Ik)	M2 (Ik)	M1 (Ik)
16 β (H)-ent- kaurano	3	2103,29	2105,26	2104,41	2104,76
16 α (H)-ent- kaurano	5	2109,75	2110,65	2110,23	2110,23

TABELA 13 - -Identificação dos compostos **14** e **14A** nos óleos estudados.

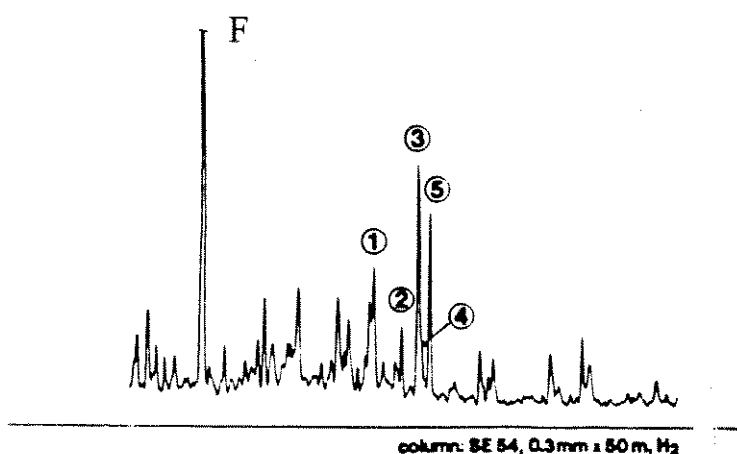
Nome do composto	PICO	A4 (Ik)	SM (Ik)	SC (Ik)
16 β (H)-ent- kaurano	3	2103,17	2103,97	2104,02
16 α (H)-ent- kaurano	5	2107,33	2110,25	2110,28

* Obs- O peso molecular desses compostos é 274

CROMATOGRAMA 6A - Cromatograma em SIM dos diterpanos do tipo kaurano picos 3 e 5 no óleo M2 e CROMATOGRAMA 6B - Cromatograma de corrente iônica total da fração P1(óleo M2), destacando o isoprenóide Fitano (F).



Cromatograma 7 - Cromatograma dos diterpanos tetracíclicos do tipo kaurano da literatura [21].

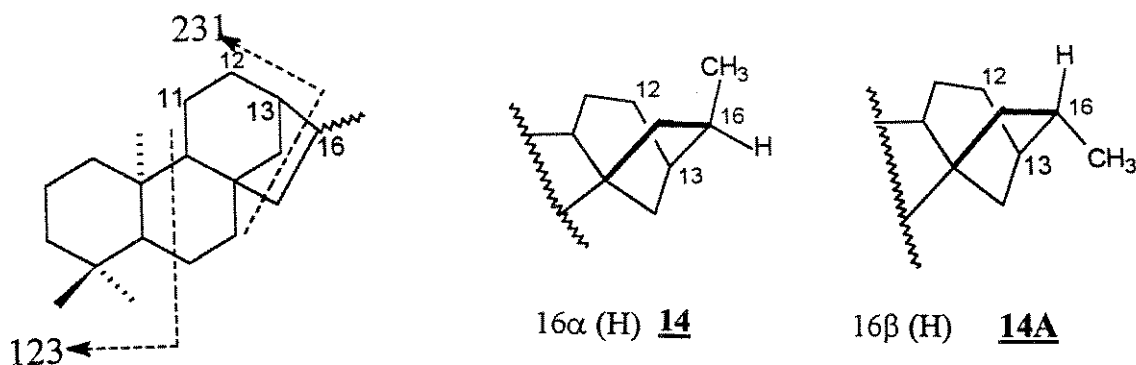


O CROMATOGRAMA 7 [21] mostra que a mistura de componentes (identificados como picos de 1 a 5 na figura 8A) possuem tempo de retenção maior que o fitano 7, e que este composto pode ser utilizado como um padrão relativo de análise [14, 21]. Embora as colunas e programas de análises sejam diferentes da literatura [21], as análises dos petróleos foram feitas utilizando-se a técnica em SIM (CROMATOGRAMA 6A) para kauranos e o mesmo programa e amostra para se observar o fitano 7 (CROMATOGRAMA 6B).

Notamos uma forte semelhança no comportamento do fitano em relação aos kauranos no CROMATOGRAMA (6A+6B) comparando com o CROMATOGRAMA 7, pudemos assim posicionar o fitano, relativamente aos kauranos. Estes resultados associados com o espectro de massas, bem como a abundância dos compostos 14 e 14A em óleos continentais, nos levam a sugerir que os picos 3 e 5 sejam os compostos 14A e 14.

Observando-se as estruturas 14 e 14A e o grupo metila sobre o carbono 16, notamos que 14A (FIGURA 8C) possui estabilidade termodinâmica maior.

FIGURA 8C - Estruturas do 16 α (H) e 16 β (H) ent -kaurano.



Cálculos da razão 14 / 14A na TABELA 14, revelam que a medida que a profundidade do poço aumenta a concentração de 14A aumenta e a razão 14 / 14A diminui.

Analisando-se essa razão em óleos de mesmos ambientes deposicionais, pode-se observar que os óleos com as siglas A e R (lacustres de água doce) mostram uma tendência a diminuição da razão entre os isômeros com o aumento da profundidade, indicando que esta razão pode ser utilizada como parâmetro de maturação, uma vez que o aumento da profundidade dos poços levam a um acréscimo na temperatura dos mesmos, favorecendo a formação de 14A mais estável termodinamicamente. No Membro Tabuleiro dos Martins (óleos com sigla M) as trapas ocorreram ao nível dos próprios reservatórios da seção Alagoas [19], com migração a partir do Baixo de Alagoas. Parâmetros geoquímicos de maturação medidos para alguns óleos do Membro Tabuleiro dos Martins, mostram que estes óleos foram gerados em condições térmicas mais brandas em relação aos demais óleos, indicando um menor grau de maturidade.

Portanto utilizando-se o parâmetro 14 / 14A nestes óleos cuja profundidade não tem grande variação, podemos utilizar este parâmetro na avaliação de maturidade destes óleos, e sugerir que a maturidade decresce de M1 para M3.

TABELA 14 -Parâmetro geotérmico relativo a estrutura dos kauranos.

óleo	Profundidade (metros)	$16\alpha(H) / 16\beta(H)$ ent kaurano
A1	961 - 977	0,50
A2	1106-1108	0,30
A3	1114-1121	0,49
A4	1209-1215	0,26
A5	1300-1309	0,12
R1	761 - 777	0,35
R3	966 - 971	0,32
R4	1442-1449	0,27
R5	1842-1845	0,22
M1	839 - 860	0,39
M2	910 - 941	0,43
M3	970 - 977	0,54

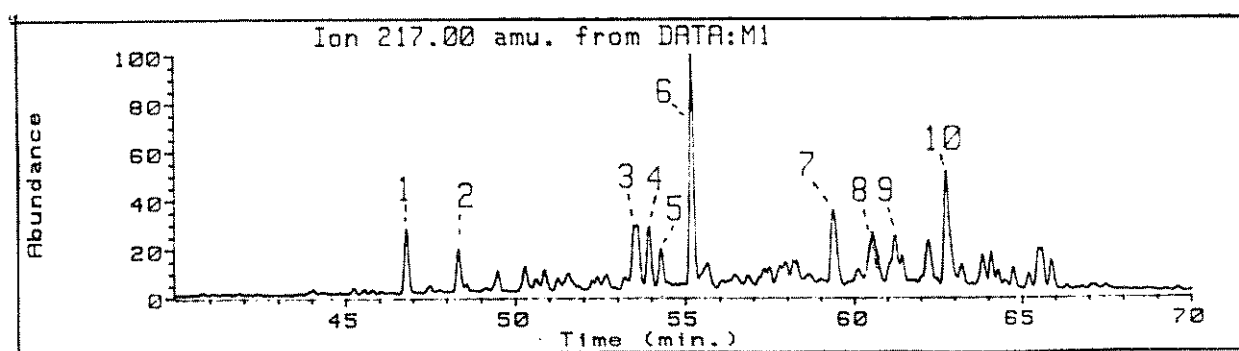
5.5 - ESTERANOS

Os esteranos são amplamente utilizados em estudos de correlação entre petróleos, fornecendo parâmetros de origem e maturação. Esses compostos não são encontrados diretamente nos organismos vivos, mas são provenientes da redução de esteróis originariamente incorporados aos sedimentos. As análises da classe dos esteranos, feitas nos óleos estudados, teve o objetivo de identificar estes compostos, e também de determinar a origem e estágio de maturação.

As análises em GC/MS dos esteranos foram feitas nas frações P1 dos óleos, utilizando o monitoramento dos íons seletivos (m/z 217).

O cromatograma em SIM do óleo M1 (CROMATOGRAMA 7A) mostra a identificação dos esteranos com íon base m/z 217. Esta série de compostos foi encontrada em maior abundância nos óleos M1, M2, M3 e SC, caracterizados como sendo de origem mista (marinho e lacustre) (TABELAS 14D e 14F). Nos demais óleos foi observado um perfil semelhante ao do óleo M1, com predomínio do composto correspondente ao pico 6 (TABELAS 14C, 14D e 14E).

CROMATOGRAMA 7A- Cromatograma em SIM dos esteranos do óleo M1(série m/z 217)



Para uma identificação mais precisa da origem dos óleos, normalmente é utilizada a relação hopano/esteranos, que envolve o cálculo da área do hopano C_{30} $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ (pico 22) nos Cromatogramas dos terpanos (íon m/z 191; Ex: CROMATOGRAMA 3) sobre a soma das áreas dos esteranos C_{27} - $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ - 20S e 20R (picos 3 e 6) nos Cromatogramas dos esteranos (íon m/z 217, Ex. CROMATOGRAMA 7A).

Altas concentrações de esteranos combinados com uma baixa relação hopano/esteranos (< 4), indicam uma contribuição ao óleo de matéria orgânica de origem marinha (plâncton e algas); de modo inverso uma relação hopanos/esteranos alta (> 4) é indicativo da contribuição de matéria orgânica de

origem lacustre. Estes estudos se baseiam na análise de óleos de diferentes origens [7a].

Os valores encontrados nos cálculos do índice hopano/esteranos para os óleos (TABELA 14A) refletem, respectivamente a contribuição de organismos procarióticos (bactérias) versus a contribuição de organismos eucarióticos (plâncton e algas), na geração de óleos. Estes resultados sugerem que os óleos com as siglas M1, M2 e M3 e SC sejam, pela análise deste e de outros parâmetros, de origem mista (marinho e lacustre) (relação < 4), enquanto que os demais óleos são de origem lacustre (relação > 4).

TABELA 14A - Relação hopano/esteranos

óleo	Hopano/esteranos	óleo	Hopano/esteranos
A1	4.1	R1	6.7
A2	7.3	R2	8.2
A3	4.4	R3	12.8
A4	6.5	R4	11.3
A5	5.0	R5	12.0
M1	2.7	SM	9.2
M2	1.3	SC	2.3
M3	1.5		

Relação hopano/esteranos = da área do pico 22 nos CROMATOGRAMAS (ion m/z 191) sobre a soma das áreas dos picos 3 e 6 nos CROMATOGRAMAS (ion m/z 217).

Uma análise bastante interessante dos esteranos envolve a determinação de maturação de uma amostra de óleo. Através da análise dos esqueletos dos estereoisômeros presentes em um óleo, pode-se dizer se uma determinada molécula sofreu epimerização, passando de um isômero biológico para um isômero geológico. Como exemplo podemos citar os compostos **18E** e **18F** (QUADRO 7A), que apresentam centros assimétricos semelhantes aos seus precursores biológicos, e são os principais componentes em amostras imaturas [34]. De modo diferente, não existem esteróis conhecidos na natureza com centros assimétricos

encontrados nos compostos **18A** e **18B** (QUADRO 7A), a presença destes em óleos está associada a ação dos processos geológicos.

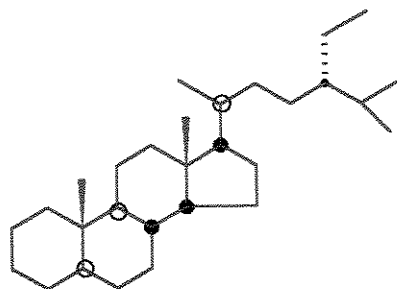
Não foi encontrado nos óleos analisados o composto **18F**, a presença do composto **18E** (pico 10, no CROMATOGRAMA 5A) nos óleos analisados por si só não é sinal de imaturidade das amostras. O que normalmente é publicado na literatura [7] são as relações entre o composto **18D** e o seu isômero **18E** (TABELA 14B), pois existe um equilíbrio termodinâmico entre estas duas estruturas, alguns estudos mostram que óleos imaturos apresentam valores para esta relação entre 0,11 e 0,30, enquanto que valores maiores que 0,44 mostram que o óleo é maturo. Observando-se os dados desta relação na TABELA 14B observamos que no geral todos os óleos são maturos, e que novamente os óleos com as siglas M1, M2 e M3 são os menos evoluídos termicamente. Com relação a efeito geotérmico as amostras, no geral mostraram, como na análise da relação Ts/Tm, um aumento da relação 20S/ (20S+20R) com o aumento da profundidade dos óleos.

TABELA 14B - Relação esterano 20S/(20S+20R)

óleo	20S/(20S+20R)	óleo	20S/(20S+20R)
A1	0,46	R1	0,46
A2	0,53	R2	0,47
A3	0,47	R3	0,50
A4	0,50	R4	0,48
A5	0,55	R5	0,52
M1	0,37	SM	0,50
M2	0,42	SC	0,48
M3	0,44		

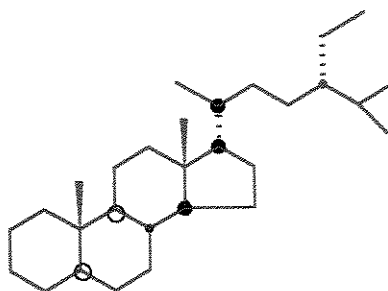
Relação esterano 20S/(20S+20R) = área do pico 8 sobre a soma das áreas dos picos 8 (**18D**) e 10 (**18E**) nos CROMATOGRAMAS (ion m/z 217).

QUADRO 7A - Esteranos utilizados como parâmetros de fonte.



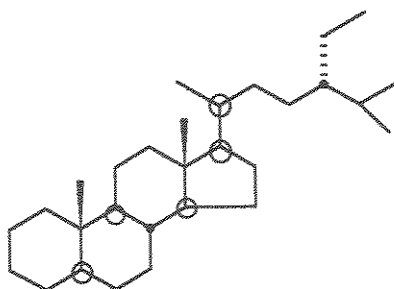
5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24 etil
colestano - 20 S - **18A**
(pico 9)

isômero geológico



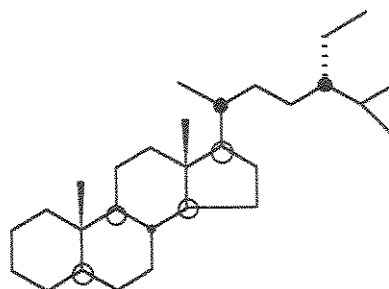
5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24 etil
colestano - 20 R - **18B**
(pico 9)

isômero geológico



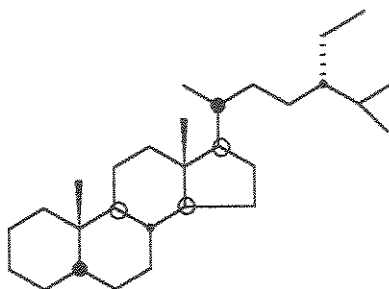
5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24 etil
colestano - 20 S - **18D**
(pico 8)

isômero geológico



5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-24 etil
colestano - 20 R - **18E**
(pico 10)

isômero biológico



5 β (H), 14 α (H), 17 α (H)- 20R - **18F**

isômero biológico
(não encontrado)

TABELA 14C- Índices de Kovat dos esteranos (íon m/z 217)

pico	Composto	P. MOL	A1	A2	A3	A4
1	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20S - C27	372				2638
2	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20R - C27	372				2672
3	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano - 20S	372	2797	2798	2785	2791
4	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20R)	372	2806	2808	2795	2802
5	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20S)	372	2813	2816	2803	2810
6	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano- (20R)	372	2832	2839	2825	2830
7	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-metilcolestano- (20R)	386	2941	2945	2931	2937
8	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24 etilcolestano- (20S)	400	2971	2974	2959	2966
9	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24 -etilcolestano (20R) + (20S)	400	2986	2991	2977	2982
10	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24- etilcolestano- (20R)	400	3026	3035	3020	3027

TABELA 14D- Índices de Kovat dos esteranos (íon m/z 217)

pico	Composto	P. MOL	A5 (Ik)	SM (Ik)	SC	R1
1	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20S - C27	372	2641	2642	2629	2641
2	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20R - C27	372	2675	2676	2663	2676
3	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano - 20S	372	2796	2798	2785	2795
4	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20R)	372	2807	2808	2794	2806
5	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20S)	372	2815	2817	2802	2817
6	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano- (20R)	372	2837	2838	2823	2838
7	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-metilcolestano- (20R)	386	2943	2944	2931	2942
8	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24 -etilcolestano- (20S)	400	2970	2973	2957	2972
9	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24 -etil-colestano (20R) + (20S)	400	2988	2990	2975	2990
10	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24-etilcolestano- (20R)	400	3032	3033	3020	3033

TABELA 14E- Índices de Kovat dos esteranos (íon m/z 217)

pico	Composto	P. MOL	R2 (Ik)	R3 (Ik)	R4 (Ik)	R5 (Ik)
1	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20S - C27	372	2640	2640	2640	2640
2	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20R - C27	372	2673	2673	2673	2673
3	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano - 20S	372	2795	2795	2795	2795
4	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20R)	372	2805	2805	2805	2805
5	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20S)	372	2813	2813	2813	2813
6	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano- (20R)	372	2835	2835	2835	2835
7	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-metilcolestano- (20R)	386	2941	2941	2941	2941
8	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24 etilcolestano- (20S)	400	2969	2969	2969	2969
9	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24 -etil-colestano (20R) + (20S)	400	2987	2987	2987	2987
10	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24-etil colestano- (20R)	400	3030	3030	3030	3030

TABELA 14F - Índices de Kovat dos esteranos (íon m/z 217)

pico	Composto	P. MOL	M1 (Ik)	M2 (Ik)	M3 (Ik)
1	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20S - C27	372	2640	2640	2645
2	13 β (H), 17 α (H)-diacolestano- 20R - C27	372	2673	2675	2678
3	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano - 20S	372	2795	2797	2800
4	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20R)	372	2805	2807	2810
5	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-colestano- (20S)	372	2813	2815	2819
6	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano- (20R)	372	2835	2837	2839
7	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-metilcolestano- (20R)	386	2941	2944	2946
8	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24 -etilcolestano- (20S)	400	2969	2972	2973
9	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24 -etil-colestano (20R) + (20S)	400	2987	2987	2993
10	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 24-etil colestano- (20R)	400	3030	3032	3035

6 - CONCLUSÃO DO ESTUDO DA FRAÇÃO NEUTRA

6.1 -ORIGEM E MATURAÇÃO

Através do estudo dos biomarcadores neutros por GC/MS pudemos calcular alguns parâmetros moleculares resumidos na TABELA 15 .

Estes parâmetros nos deram informações valiosas sobre origem (marinha ou continental), maturação e biodegradação .

TABELA 15 - Parâmetros moleculares

Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7
óleo-metros	Hopano/ esteranos	Ts/Tm	P/F	P/nC17	esterano 20S/ (20R+20S)	L.Gam	16 α /16 β (H) Kaurano
A1- (977)	4.1		1,70	0,50	0,46	29,50	0,55
A2 - (1108)	7.3	1,45	1,52	0,42	0,53	20,89	0,30
A3 (1121)	4.4		1,43	0,43	0,47	25,67	0,49
A4 (1215)	6.5	1,39	1,61	0,33	0,50	38,30	0,26
A5 (1309)	5.0	1,95	1,72	0,27	0,55	42,00	0,12
R1 (777)	6.7	1,48	1,75	0,60	0,46	28,20	0,35
R2 (850)	8.2	1,55	1,76	0,61	0,47	21,40	0,22
R3 (991)	12.8	1,90	2,11	0,65	0,50	23,33	0,32
R4 (1449)	11.3	1,94	1,78	0,71	0,48	25,11	0,27
R5 (1845)	12.0	1,96	1,97	0,73	0,52	33,74	0,22
SM (1387)	9.2	1,20	0,99	0,30	0,50	28,00	0,29
SC (1532)	2.3	1,10	1,10	0,84	0,48	53,05	0,33
M1 (860)	2.7	0,76	0,87	1,09	0,37	60,63	0,44
M2 (941)	1.3	0,53	0,84	1,00	0,42	50,80	0,48
M3 (997)	1.5	0,65	0,53	0,99	0,44	51,33	0,28

Parâmetros: (1) - área do 17 α , 21 β (H) Hopano 2 (pico 22) nos cromatogramas (m/z 191), sobre a soma das áreas dos compostos 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano (20S) e 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-colestano- (20R) nos cromatogramas m/z 217.

(2) - área relativa dos compostos Ts e Tm nos cromatogramas(m/z191)

(5) - Relação esterano 20S/(20S+20R) = área do pico 8 sobre a soma das áreas dos picos 8 e 10 nos CROMATOGRAMAS (íon m/z 217).

(6) - índice de Gamacerano - área do gamacerano 10 (pico 26) nos cromatogramas (m/z 191) sobre a área do 17 α , 21 β (H) Hopano 2 (pico 22) x 100.

(7) - área do 16 α (H) ent kaurano (pico 5) sobre a área do 16 β (H) ent kaurano (pico 3) (cromatogramas em SIM m/z 274).

A origem dos óleos pode ser analisada pelos parâmetros 1, 2, 3, 4 e 6 (TABELA 15), além da presença de terpanos tetracíclicos com fragmento principal m/z 191 G e do tipo kaurano E que mostram a contribuição de plantas superiores em todos os óleos. Dentre estes parâmetros vale destacar os parâmetros 1 e 6.

O parâmetro 1 mostra uma menor proporção relativa dos hopanos em relação aos esteranos nas amostras M1, M2, M3 e SC, conforme pode ser observado na representação gráfica (GRÁFICO 1), levando-nos a concluir que estes óleos são de origem mista (marinha evaporítico e lacustre).

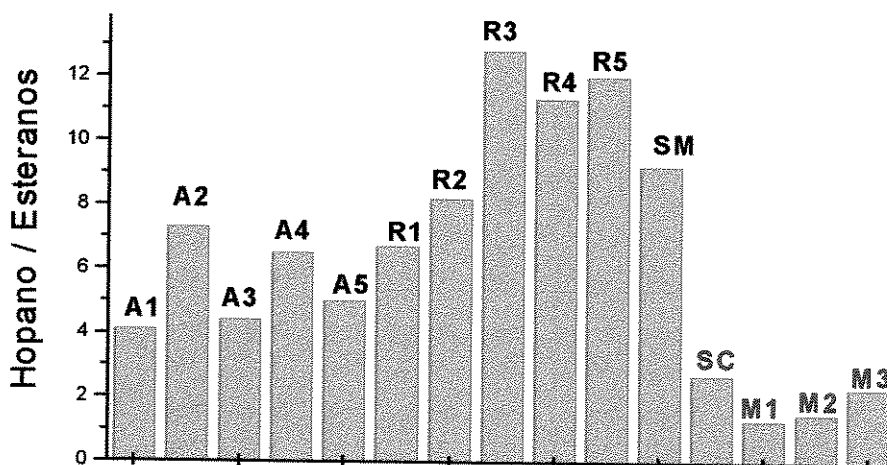


GRÁFICO 1 - Gráfico de barras mostrando as menores relações hopano/esteranos (entre 1,3 e 2,7) nas amostras M1, M2, M3 e SC (óleos de origem mista (marinho-evaporítico-lacustre), diferente dos demais óleos (relações >4) que são de origem continental.

O parâmetro 6, que é o índice de gamacerano (GRÁFICO 1A), mostra a maior proporção de gamacerano nos óleos de origem mista (SC, M1, M2 e M3), o que está de acordo com a maior salinidade no ambiente deposicional da geradora destes óleos.

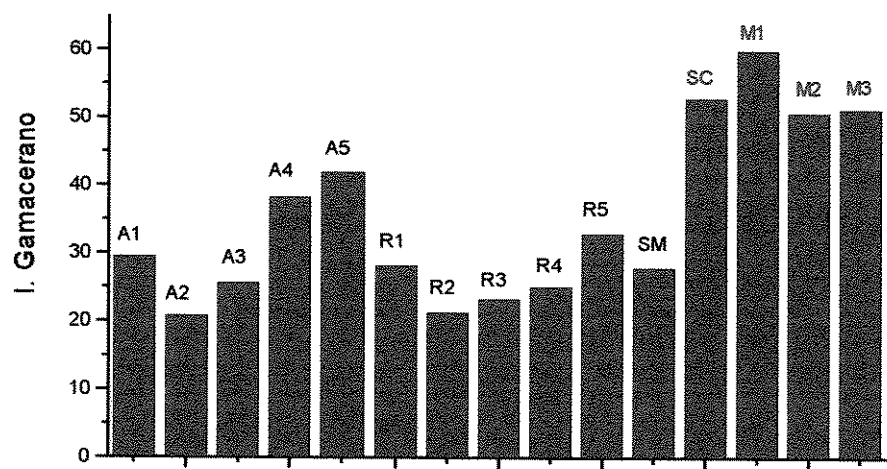
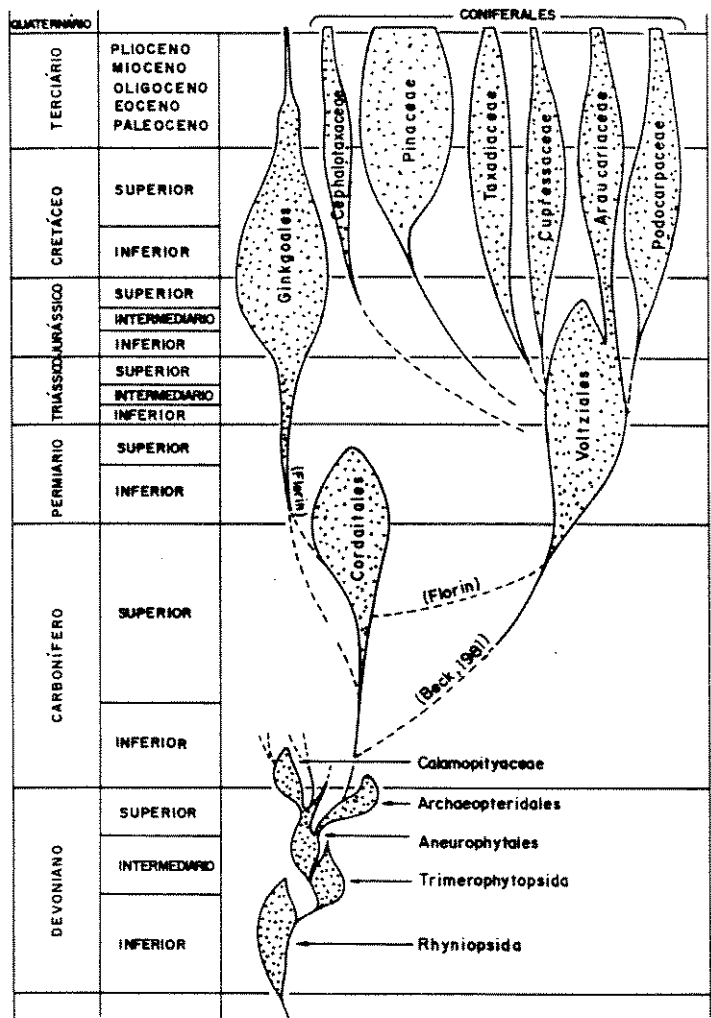


GRÁFICO 1A- Gráfico de barras mostrando os maiores índices de gamacerano (entre 50 e 60) nos óleos de origem mista (SC, M1, M2 e M3), diferente dos demais óleos de origem lacustre de água doce.

Os diterpanos do tipo Kaurano, conforme já discutido anteriormente, podem ser provenientes de *gymnosperms* (principalmente *coníferas* das divisões *Podocarpaceae* e *Araucariaceae*), estas plantas tiveram a sua evolução nos períodos Jurássico e Cretáceo inferior (FIGURA 9)[21]. As informações

geológicas dos óleos estudados, mostram que os mesmos foram gerados por rochas depositadas no Andar Aptiano (Cretáceo inferior). Portanto podemos dizer que a identificação de biomarcadores do tipo kaurano nas amostras de óleo aqui estudadas também indicam a idade geológica das rochas geradoras.

FIGURA 9 - Evolução das *coníferas* com o tempo geológico [21].



O índice de Gamacerano (parâmetro 6), que apresenta os maiores valores nas amostras de origem mista (>50), reforça a conclusão do parâmetro 1.

Numa análise geral os parâmetros apresentados na TABELA 15 podem ser comparados com os valores apresentados nas TABELAS 15A e 15B, que mostram um resumo dos parâmetros de origem mais utilizados na geoquímica [7]. Estes



valores nos levaram a concluir que os óleos com as siglas de R1 à R5, A1 à A5 e SM são de origem lacustre de água doce; e os óleos M1, M2, M3 e SC são de origem mista.

TABELA 15A- Parâmetros característicos de óleos mistos [7].

Pristano/ Fitano 0,4 - 0,9	índice de gamacerano 50 - 120	Hopano/esterano 0,4-4,3
	Ts/Tm <1	P / nC17 < 0,5

TABELA 15B - Parâmetros característicos em óleos lacustres de água doce [7].

Pristano/ Fitano 1,1-2,6	índice de gamacerano 15 - 50	Hopano/esterano 5 -15
	Ts/Tm >1	P / nC17 > 0, 5

Para o análise de maturidade das amostras foram utilizados os parâmetros P/nC17, F/nC18 , Ts/Tm, esterano 20S/ (20S+20R) além da razão 16 α (H)/ 16 β (H) ent kaurano.

A relação dos isoprenóides pristano (P) e fitano (F) sobre os hidrocarbonetos lineares C₁₇ e C₁₈ dá uma idéia do valor comercial dos óleos e maturidade, tendo uma série de análises mostrado que quando estas relações são menores que a unidade temos um óleo maduro, a única restrição para este parâmetro é que ele não pode ser analisado quando temos amostras alteradas pela biodegradação.

Conforme foi visto anteriormente a relação Ts/Tm > 1 indica que as amostras são maduras, este parâmetro tem a vantagem de ser pouco influenciado pela biodegradação. A análise dos cromatogramas totais dos óleos indicaram que a maior parte deles não são biodegradados, exceto os três óleos do Membro

Tabuleiro dos Martins que tiveram um consumo parcial das n-parafinas, indicando um grau moderado de biodegradação.

A relação esterano $20S/(20S+20R)$ mostra o equilíbrio termodinâmico entre os isômeros R e S no centro assimétrico do C20, observando-se que valores desta relação maiores que 0,44 são encontrados em óleos maduros.

Os parâmetros citados acima formaram um conjunto que mostrou a maturidade de todas as amostras, lembrando-se que as amostras M1, M2 e M3 mostraram o menor grau de maturação em relação aos outros óleos (TABELA 15).

Outros resultados interessantes obtidos através dos parâmetros moleculares de profundidade seguem abaixo.

6.2 - PARÂMETROS DE MATURAÇÃO

A medida que a profundidade aumenta, notamos que as relações T_s/T_m e $20S/(20S+20R)$ aumentaram (GRÁFICOS 2, 3, 4 e 5), devido ao aumento da maturação herdada a partir da rocha geradora, favorecendo o isômero termodinamicamente mais estável T_s (GRÁFICO 2) e levando a uma maior conversão do isômero 20R em 20S, através do aumento de temperatura e pressão nos processos geológicos (GRÁFICOS 3, 4 e 5).

A razão $16\alpha(H)/16\beta(H)$ ent-kaurano indicou ser um bom parâmetro de maturação, aumentando o seu valor com a variação de profundidade, favorecendo o isômero termodinamicamente mais estável 16β ent-kaurano, este fato pode ser observado graficamente (GRÁFICOS 6 e 7).

GRÁFICO 2 - Relação T_s/T_m versus profundidade.

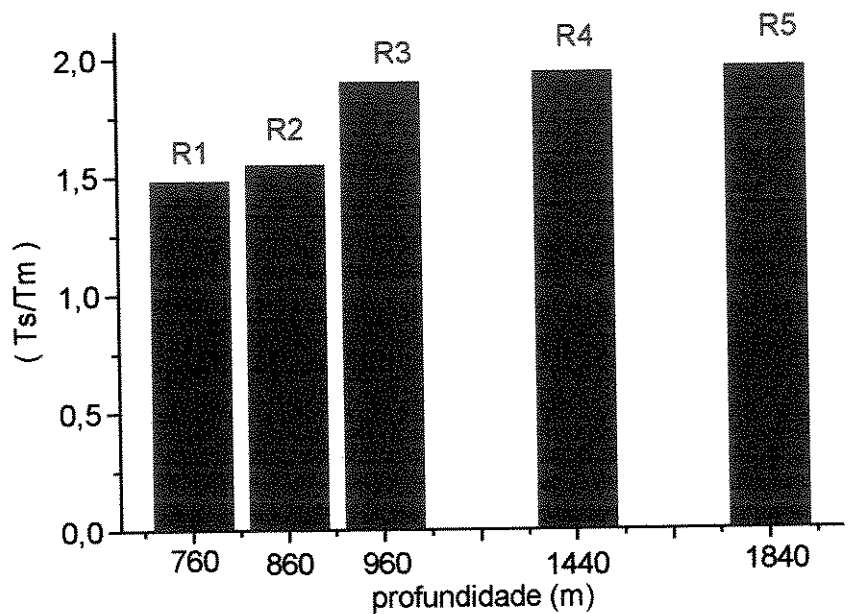


GRÁFICO 3 -Relação $20S/(20S+20R)$ esterano vs profundidade (A1, A3, A4 e A5)

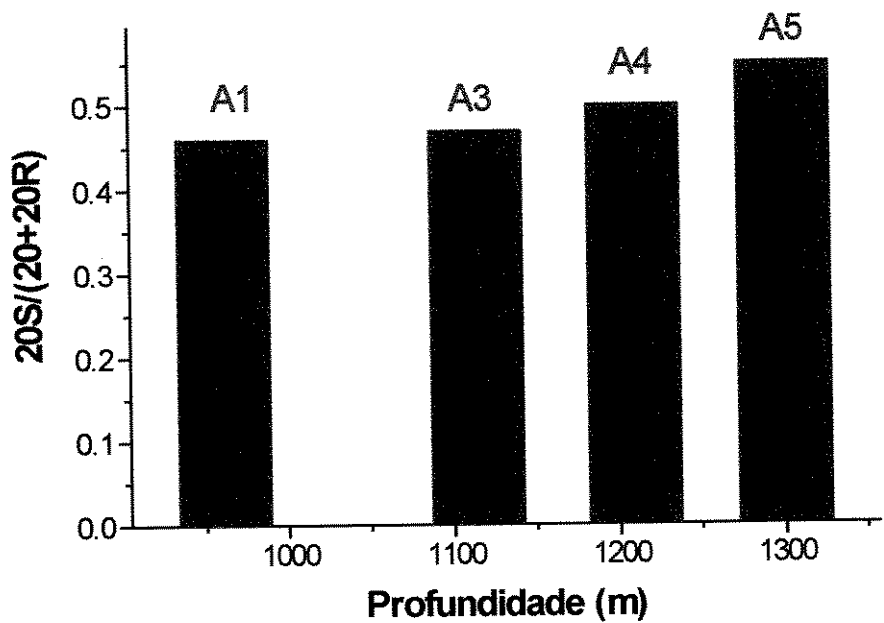


GRÁFICO 4 -Relação 20S/(20S+20R) esterano vs profundidade (R1, R2, R3 e R5).

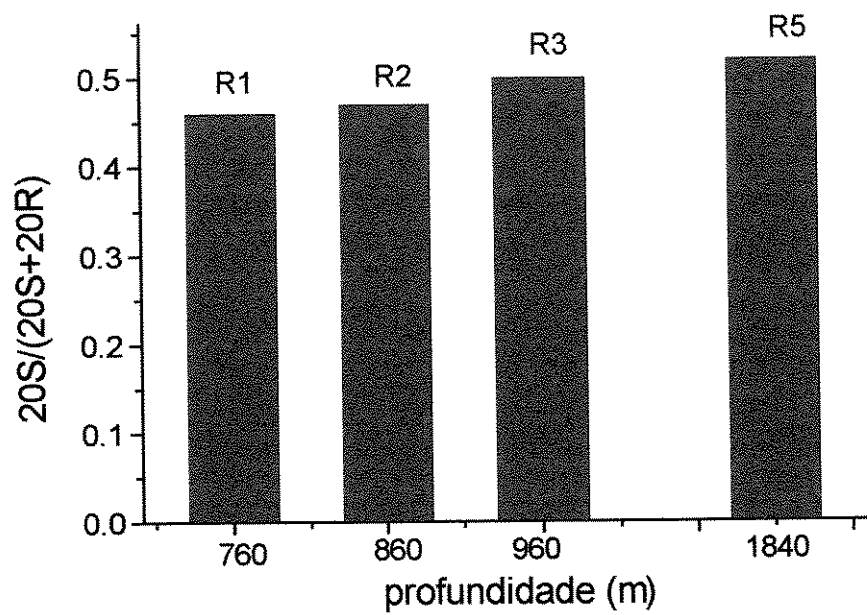


GRÁFICO 5 -Relação 20S/(20S+20R) esterano vs profundidade (M1, M2 e M3)

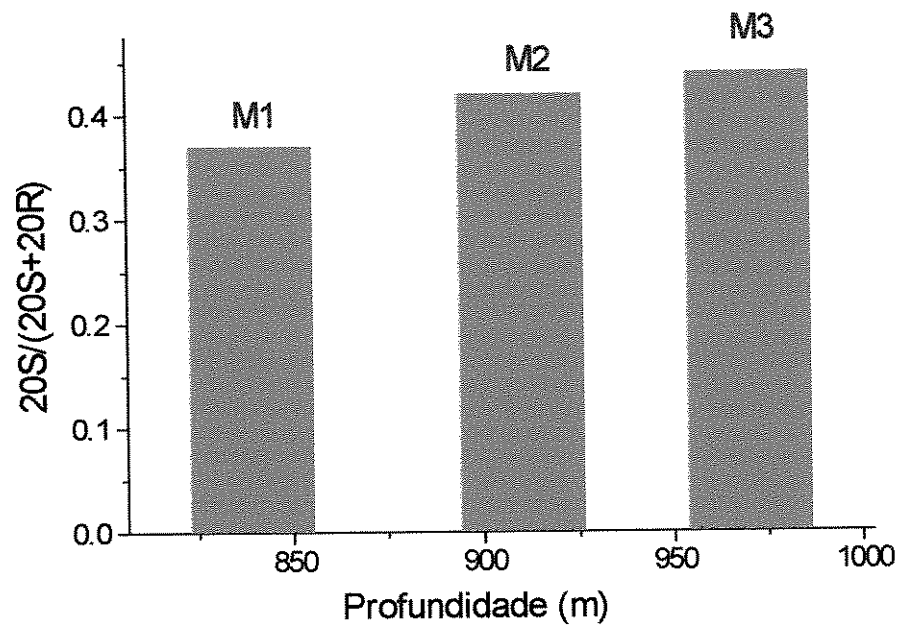


GRÁFICO 6- Relação $16\alpha(H) / 16\beta(H)$ ent-kaurano vs profundidade

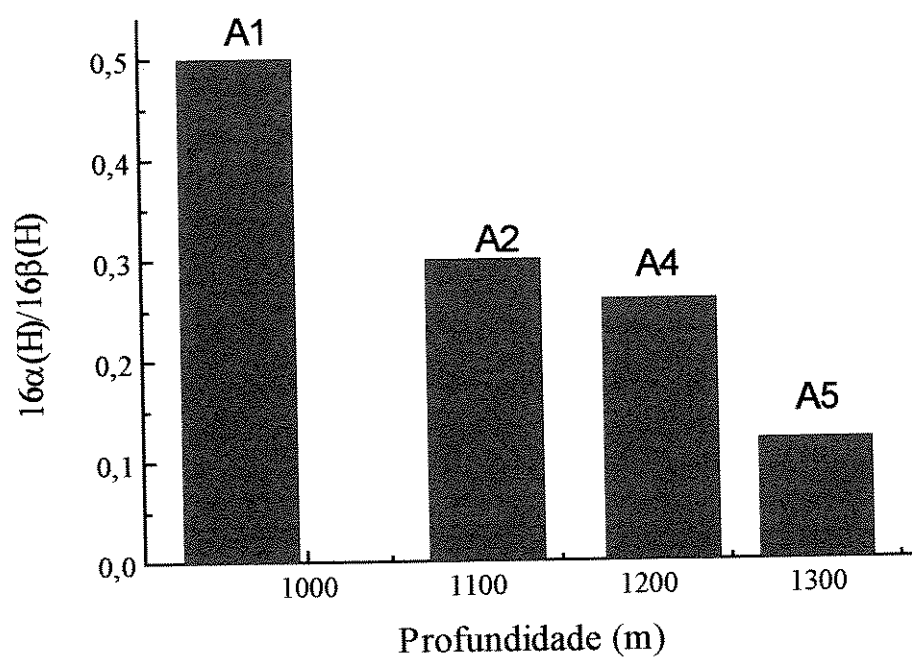
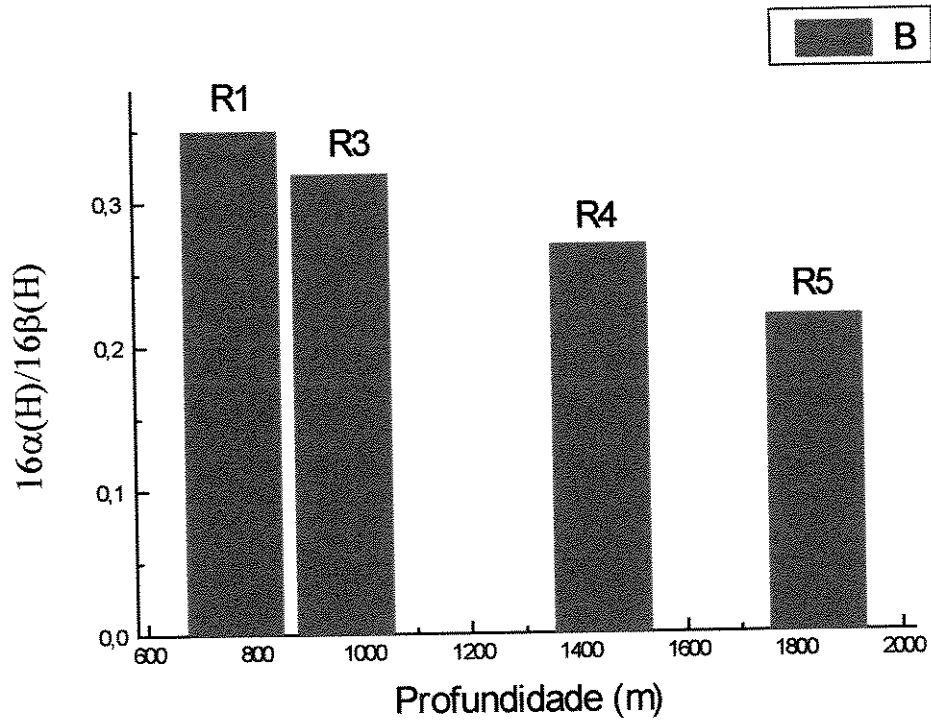


GRÁFICO 7- Relação $16\alpha(H) / 16\beta(H)$ ent-kaurano vs profundidade



7 - ANÁLISE DA FRAÇÃO ÁCIDA

Na Geoquímica do petróleo, a fração dos ácidos carboxílicos não é rotineiramente analisada. Entretanto estruturas moleculares destes compostos podem dar importantes informações sobre origem, maturação e biodegradação.

Os ácidos carboxílicos são provenientes de lipídeos dos organismos vivos, portanto eles são encontrados com frequência em petróleo. A importância da identificação de biomarcadores ácidos se deve ao fato destes serem considerados os precursores dos hidrocarbonetos em óleos, guardando uma relação estreita com seus precursores biológicos.

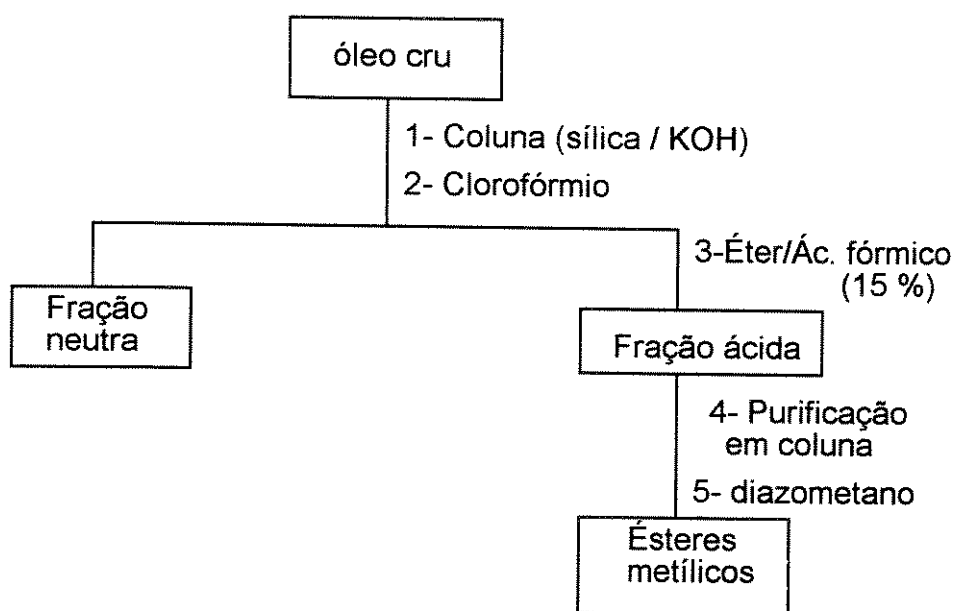
O estudo da fração ácida dos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas, é um trabalho inédito onde foram estudados os seguintes compostos : os ácidos hopanóicos (HA) que foram úteis como biomarcadores indicadores de maturação, os ácidos lineares, terpênicos bicíclicos, colestânicos e kaurênicos úteis como biomarcadores indicadores de origem de óleos [15, 17, 20 e 22].

Com o intuito de se correlacionar as frações neutras e ácidas, foram analisados os 15 óleos da Bacia Sergipe-Alagoas cuja fração neutra constituiu a primeira parte deste trabalho. A obtenção da fração ácida é mostrada no ESQUEMA 3 sendo que a análise por GC/MS foi feita através da derivatização aos ésteres metílicos.

As porcentagens das frações neutras e ácidas são mostradas na TABELA 30 (Parte Experimental), onde se nota que os óleos com maior proporção de ácidos são os das amostras M1, M2 e M3, as quais foram alteradas pela biodegradação. Este fato pode ser explicado de duas maneiras: uma é de que a biodegradação pode aumentar a proporção de ácidos pela remoção parcial de outras frações, outra explicação é de que haja a formação de ácidos por microorganismos responsáveis pela biodegradação [15, 17, 20 e 22]. Os detalhes experimentais de obtenção dos ácidos e posterior conversão aos seus respectivos ésteres metílicos se encontram na parte experimental [31, 35].

Normalmente os ácidos são derivatizados a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuterados e analisados, porém pelo baixo teor de ácidos nos óleos estudados foram analisadas apenas as frações derivatizadas dos ácidos nos correspondentes ésteres. Os biomarcadores estudados foram os ácidos lineares, terpênicos (bicíclicos, tricíclicos e hopanóicos) e kaurênicos.

ESQUEMA 3 - Fracionamento dos óleos para obtenção das frações ácidas



7.1 - Ésteres derivados de ácidos lineares

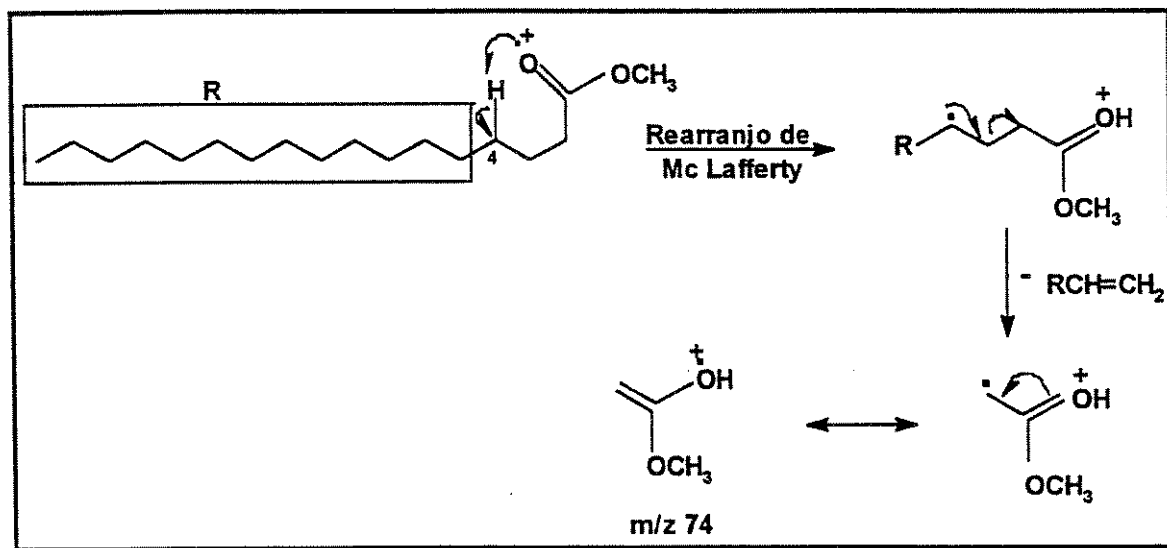
Foram detectados nos óleos A1, A2, A4, A5, M1, SM, R1, R2 e R3 ésteres derivados de ácidos lineares não ramificados 21 (TABELAS 16, 17 e 18), cujo espectro de massa apresenta íon característico principal igual a m/z 74 (FIGURA 10).

Os principais componentes encontrados nos óleos foram os ácidos lineares cetílico (C_{16}) e esteárico (C_{18}), e em alguns óleos não foi detectada nenhuma presença de ácidos lineares. Para o cálculo do índice de retenção dos ésteres lineares, foi utilizada uma amostra rica em compostos desta classe, que foi obtida por um colega do grupo de pesquisa.

Na FIGURA 10 se observa o mecanismo proposto para fragmentação destes compostos, onde o pico base m/z 74 é resultante de um rearranjo de Mc Lafferty.

O CROMATOGRAMA 8 mostra uma análise por GC/MS, utilizando a técnica SIM no óleo A2, o íon monitorado é o m/z 74 que corresponde aos ácidos lineares.

FIGURA- 10- Estrutura e fragmentação dos ésteres lineares.



CROMATOGRAMA 8 - Cromatograma dos ésteres correspondentes aos ácidos lineares no óleo A2.

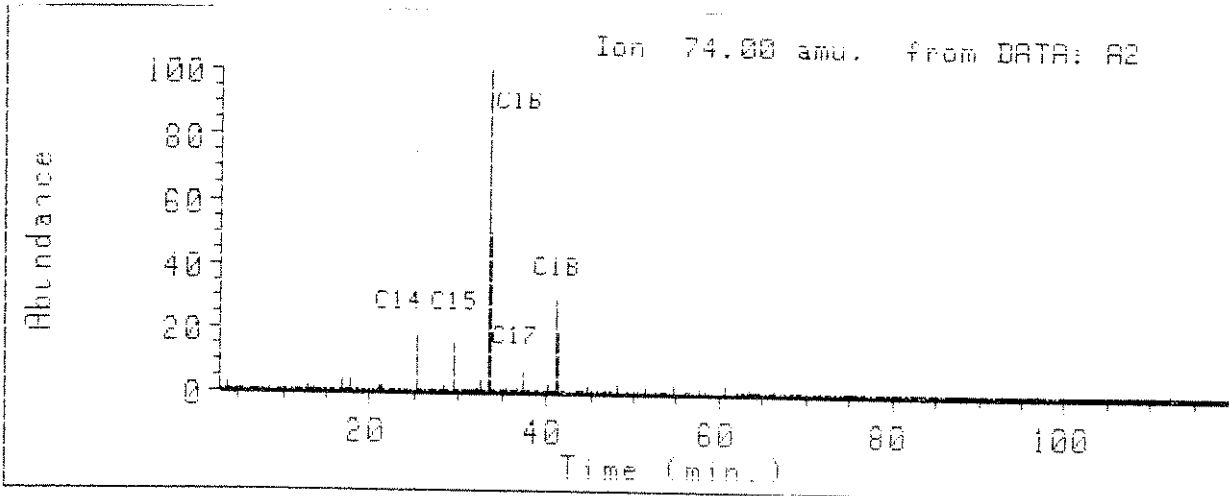


TABELA 16 - Índice de retenção dos ésteres metílicos derivados dos ácidos lineares (óleos A1, A2 e A4)

Nº de Carbonos do ácido	Peso Molecular do éster	Indice de retenção do padrão	Amostra A1 (Ir)	Amostra A2 (Ir)	Amostra A4 (Ir)
13	228	1400.78		1401.78	1401.09
14	242	1500.23	1498.99	1501.01	
15	256	1600.55	1599.00	1601.25	
16	270	1700,32	1698.60	1702,04	1701.45
17	284	1801.10	1797.88	1802.04	
18	298	1902.00	1897.01	1901.70	1902.00
19	312	2000.23		2001.93	2001.33
20	326	2100.09	2096.00	2101.74	2101.09

TABELA 17 - Índice de retenção dos ésteres metílicos derivados dos ácidos lineares (óleos A5, R3 e R1).

Nº de Carbonos do ácido	Peso Molecular do éster	Indice de retenção do padrão	Amostra A5 (Ir)	Amostra R3 (Ir)	Amostra R1 (Ir)
13	228	1400.78			
14	242	1500.23	1499.80		
15	256	1600.55	1601.27		
16	270	1700,32	1702.04	1699,48	1700.55
17	284	1801.10	1797.99	1800.05	
18	298	1902.00	1898.55	1901.14	1901.75
19	312	2000.23			
20	326	2100.09	2098.00		
21	340	2200.53			2201.34
22	354	2301.23		2300.88	2301.65
23	368	2400.14			2401.32
24	382	2500.17		2500.31	

TABELA 18 - Índice de retenção dos ésteres metílicos derivados dos ácidos lineares (óleos R2, M1 e SM).

Nº de Carbonos do ácido	Peso Molecular do éster	Indice de retenção do padrão	Amostra R2 (Ir)	Amostra M1 (Ir)	Amostra SM (Ir)
13	228	1400.78			1401.17
14	242	1500.23	1499.67		
15	256	1600.55	1600.07		
16	270	1700,32	1699.59	1701,33	1701.47
17	284	1801.10		1801.23	
18	298	1902.00	1899.91	1900.52	1903.13
19	312	2000.23		2000.43	2001.123

7.2 - Ésteres derivados de ácidos terpanóicos bicíclicos.

Nas amostras da Bacia Sergipe-Alagoas foram encontrados ésteres derivados de ácidos terpanícos bicíclicos 22 e 23 com os íons principais m/z 123 e 109, respectivamente com estrutura similar aos bicíclicos neutros drimano 17 e eudesmano 13. Através da correspondência entre as estruturas dos compostos bicíclicos neutros e ácidos, e lembrando da presença do eudesmano 13 em plantas superiores, foi proposto que os ácidos bicíclicos, com fragmento principal m/z 109, poderiam ser importantes como parâmetro de fonte. A evidência na literatura [11,12] que suporta esta hipótese, é a presença de compostos do tipo sesquiterpano ácido em carvões, provavelmente provenientes de resinas de plantas superiores das classes *gymnosperma* e *angiosperma*, já que estas resinas são ricas em compostos como ácidos diterpenóicos insaturados. A possível fragmentação para estes compostos é mostrada na FIGURA 11. Nas TABELAS 19, 20 e 21 são listados os ésteres bicíclicos encontrados nas amostras com seus respectivos índices de retenção. A presença dos ácidos sesquiterpanícos (C14, C15 e C16) nas amostras A1, A2, A5, R2, R3 e R4 os quais não possuem nível de biodegradação (TABELAS 19 e 20), mostra uma correlação direta com os neutros, onde se pode sugerir que estes ácidos se formaram juntos com seus relativos hidrocarbonetos.

Os índices de retenção para estes compostos (TABELAS 19, 20 e 21) foram obtidos utilizando-se padrões de ésteres metílicos de ácidos lineares de cadeia longa.

A análise dos cromatogramas revelam que nas amostras identificadas como lacustres de água doce (A1, A2, A5, R2, R4 e A4) CROMATOGRAMAS 9, 10, 11, 12, 13 e 14 possuem uma maior proporção relativa de ésteres com estrutura similar ao eudesmano 23 (picos 1, 2 e 7) em relação aos ésteres com estrutura similar ao drimano 22 (picos 3, 4, 5 e 6), diferentemente do que acontece nas amostras identificadas como mistas (M1 e M3) CROMATOGRAMAS 15 e 16, onde prevalecem compostos com estrutura similar ao drimano 22. Outro

importante aspecto observado foi a maior proporção relativa de ácidos bicíclicos nas amostras lacustres de água doce. Estes fatos indicam que estes biomarcadores podem ser específicos na análise da origem de óleos, tanto pelos perfis cromatográficos como pela intensidade relativa dos compostos. Uma observação importante, é que estruturas de ácidos do tipo eudesmano 23 (m/z 109) não foram encontradas nas frações neutras, sendo estes compostos característicos da contribuição de plantas superiores na formação destes óleos, evidenciando a importância do estudo da fração ácida destes petróleos.

FIGURA 11 - Estrutura e Fragmentos propostos para os bicíclicos presentes nos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas.

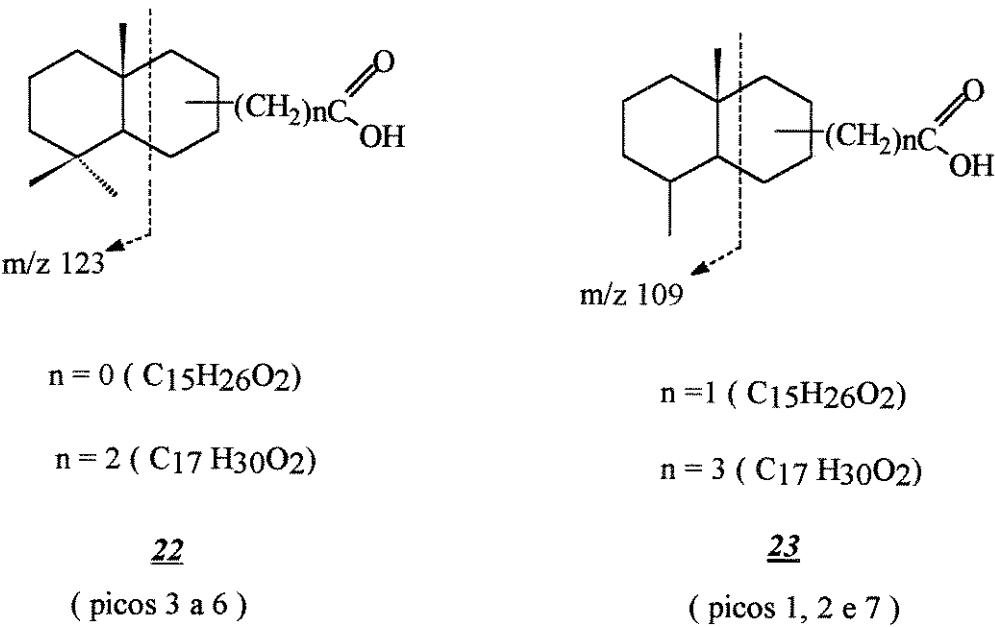


TABELA 19 * - índice de retenção(Ir) dos ésteres derivados dos ácidos bicíclicos nos óleos A1, A2, A5 e R3.

(Ir) - ésteres lineares	Composto (Nº de C do ácido)	PM (éster)	A1 (Ir)	A2 (Ir)	A5 (Ir)	R3 (Ir)
1501,27	1-Bicíclico(C14)	238	1555,73	1555,97	1555,88	1556,12
1602,04	2-Bicíclico(C14)	238	1586,33	1586,61	1586,56	1586,77
1702,04	3-Bicíclico(C15)	252	1654,66	1654,86	1654,84	1654,96
1801,74	4-Bicíclico(C16)	266	1757,01	1757,17	1757,12	1757,33
1901,96	5-Bicíclico(C16)	266	1782,03	1782,21	1782,12	1782,35
	6-Bicíclico(C16)	266				
	7-Bicíclico(C14)	238				

TABELA 20 *- índice de retenção(Ir) dos ésteres derivados dos ácidos bicíclicos nos óleos A4, R2, R4 e M1

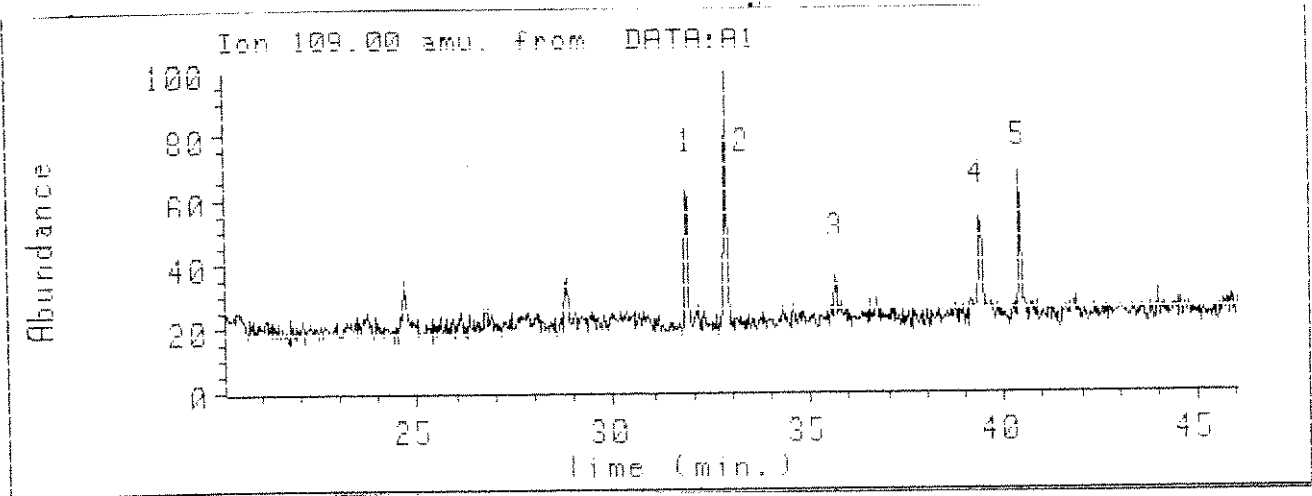
(Ir) - ésteres lineares	Composto (Nº de C do ácido)	PM (éster)	A4 (Ir)	R2 (Ir)	R4 (Ir)	M1 (Ir)
1501,27	1-Bicíclico(C14)	238	1555,00	1555,93	1555,52	1555,12
1602,04	2-Bicíclico(C14)	238	1585,70	1586,57	1586,16	1585,87
1702,04	3-Bicíclico(C15)	252	1654,01			1654,16
1801,74	4-Bicíclico(C16)	266	1756,41	1757,30	1757,03	1756,63
1901,96	5-Bicíclico(C16)	266	1781,35	1782,18	1781,82	1781,65
	6-Bicíclico(C16)	266				1705,39
	7-Bicíclico(C14)	238		1605,05	1604,99	

TABELA 21* - índice de retenção(Ir) dos ésteres derivados dos ácidos bicíclicos no óleo M3.

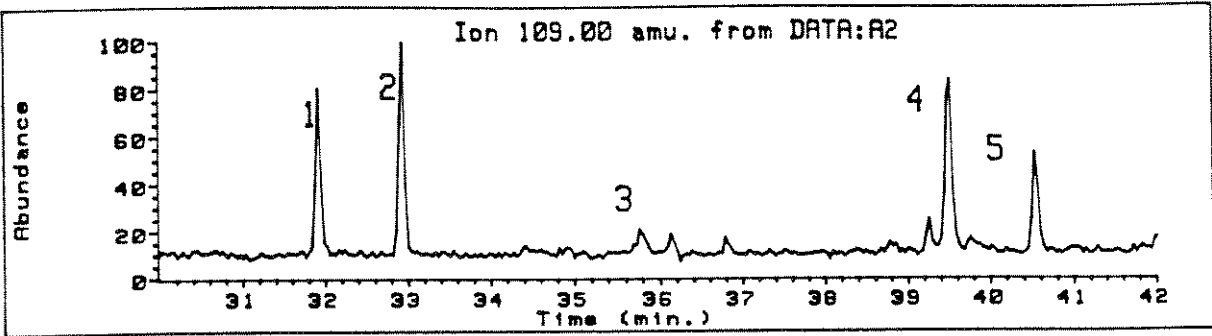
(Ir) - ésteres lineares	Composto (Nº de C do ácido)	PM (éster)	M3 (Ir)
1501,27	1-Bicíclico(C14)	238	1555,38
1602,04	2-Bicíclico(C14)	238	1586,00
1702,04	3-Bicíclico(C15)	252	1654,51
1801,74	4-Bicíclico(C16)	266	1756,91
1901,96	5-Bicíclico(C16)	266	1781,58
	6-Bicíclico(C16)	266	
	7-Bicíclico(C14)	238	1604,39

* observação: picos 1, 2 e 7 - pico base m/z 109
picos 3 a 6 - pico base m/z 123

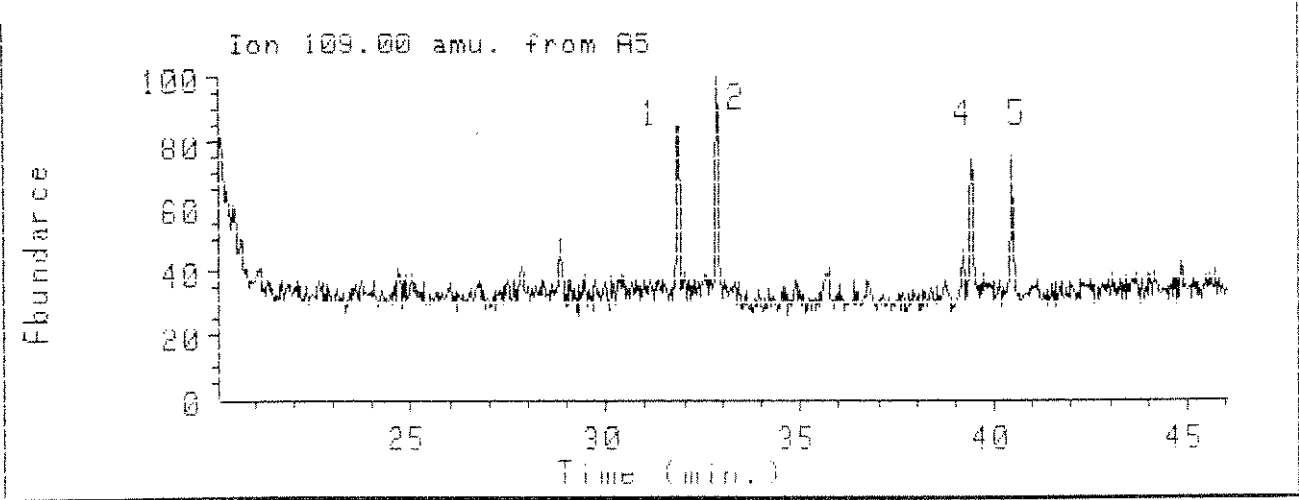
CROMATOGRAMA 9- Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos
íon m/z 109 (óleo A1).



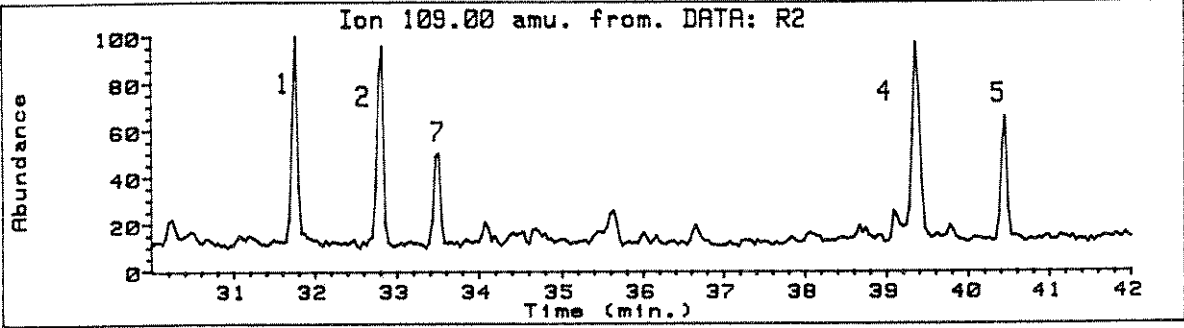
CROMATOGRAMA 10- Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos
íon m/z 109 (óleo A2).



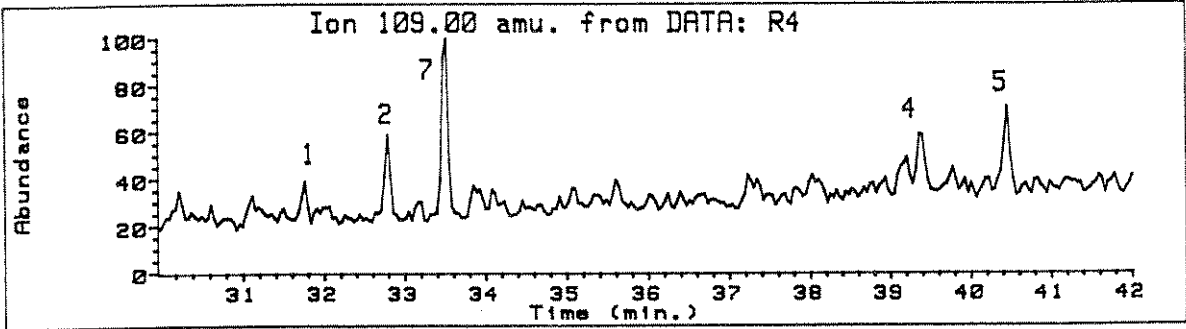
CROMATOGRAMA 11-Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos
íon m/z 109 (óleo A5).



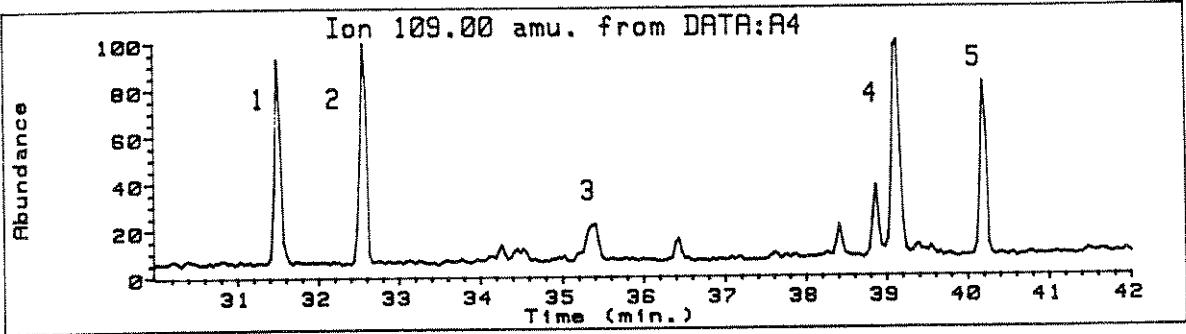
CROMATOGRAMA 12-Cromatograma em SIM dos ésteres terpânicos bicíclicos
íon m/z 109 (óleo R3).



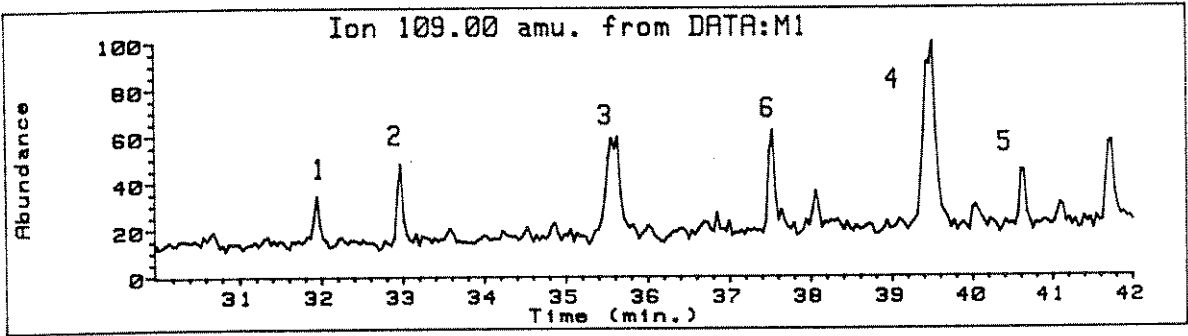
CROMATOGRAMA 13-Cromatograma em SIM dos ésteres terpênicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo R4).



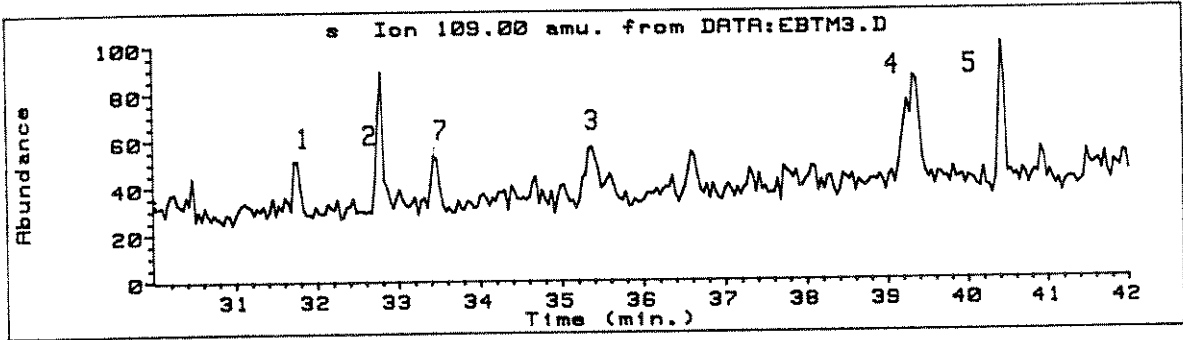
CROMATOGRAMA 14-Cromatograma em SIM dos ésteres terpênicos bicíclicos íon m/z 109 (óleo A4).



CROMATOGRAMA 15- Cromatograma em SIM dos ésteres terpênicos bicíclicos do óleo M1(íon m/z 109).



CROMATOGRAMA 16- Cromatograma em SIM dos ésteres terpênicos bicíclicos do óleo M3 (íon m/z 109).



7.3 - Ésteres terpanóicos tricíclicos e tetracíclicos.

Não foram encontrados ácidos terpanóicos tricíclicos nem tetracíclicos nos óleos estudados, diferentemente do que aconteceu na fração neutra.

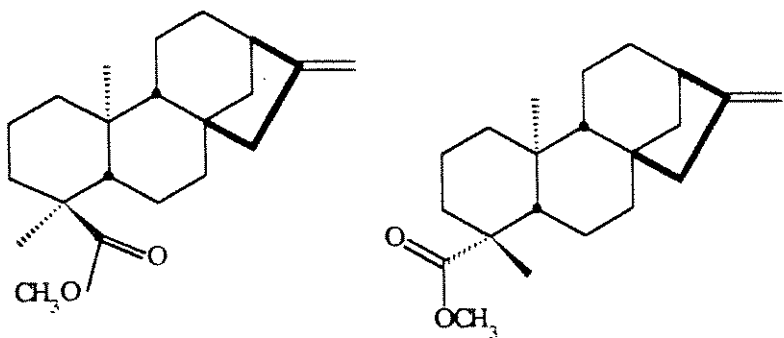
7.4 - Ésteres diterpânicos kaurênicos.

Os ácidos diterpânicos (tipo kaurânicos) foram analisados através do monitoramento dos íons m/z 123 e de seus íons moleculares, porém não se detectou a presença desta série. Uma análise minuciosa, através do monitoramento do íon m/z 91 revelou a presença de ácidos kaurênicos nos óleos R1, R2, R3, R4 e R5 (TABELA 22).

Quanto a presença de compostos insaturados na fração ácida de óleos, pode-se dizer que este fato é pouco descrito na literatura, a presença dos mesmos pode estar associada a solubilização da matéria orgânica imatura durante a migração.

A análise dos perfis cromatográficos nas amostras R1, R2, R3, R4 e R5, mostrou alguns dados significativos para os ácidos kaurênicos. Pode se observar nos perfis das amostras R1 a R5 (CROMATOGRAMAS 17, 18, 19, 20 e 21) que os compostos correspondentes aos picos 1 e 2 variam com a profundidade dos óleos. Estes compostos possuem o mesmo peso molecular em m/z 316 (C20) e devem ser isômeros. O que se nota é um aumento do sinal do pico 2 em relação ao pico 1 com a profundidade. Podemos supor que o composto correspondente ao pico 2 tenha uma maior estabilidade que 1. As estruturas propostas para os ácidos kaurênicos são mostradas na FIGURA 12.

FIGURA 12- Estruturas propostas para os ésteres kaurênicos
(picos 1 e 2 , CROMATOGRAMAS 17 à 21)



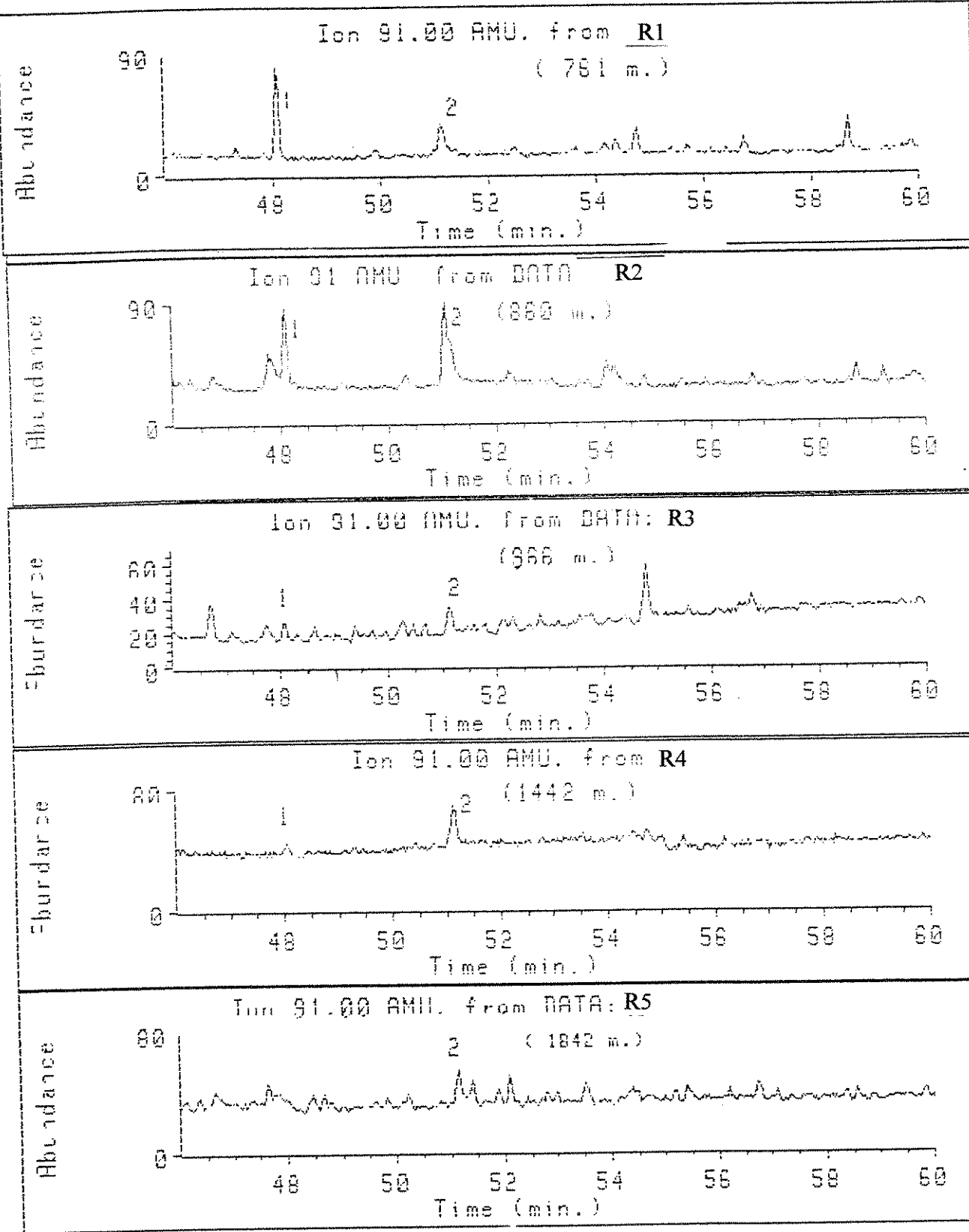
fragmento principal m/z 91

TABELA 22- Índices de retenção dos ácidos kaurênicos.

Composto	peso molecular	R1(Ir)	R2(Ir)	R3 (Ir)	R4 (Ir)	R5(Ir)
ác. kaurênico	316	2115.21	2114.61	2114.91	2113.71	
ác. kaurênico	316	2207.28	2206.58	2206.94	2206.34	2205.72

CROMATOGRAMAS 17, 18, 19, 20 e 21- Referentes aos ácidos kaurênicos.

(íon m/z 91)



7.5 - Ésteres derivados de ácidos terpanóicos pentacíclicos

Os Hopanos como já havíamos discutido anteriormente são compostos muito discutidos na literatura no estudo de óleos e sedimentos, acredita-se que estes compostos sejam provenientes da membrana celular de bactérias [1]. Os Ácidos Hopanóicos 26 (HA) por outro lado não são uma classe muito explorada no estudo de óleos e sedimentos. Alguns estudos sugerem que os HA possam dar informações a respeito de migração e maturação, complementando as informações fornecidas pelos Hopanos [15, 17, 20, 22].

Os HA aqui estudados foram identificados por GC/MS na forma de seus ésteres metílicos, utilizando-se a análise dos Cromatogramas Totais (TIC), assim como a análise dos cromatogramas dos íons seletivos (SIM) e também dados publicados na literatura [15, 17, 20, 22].

O principal fragmento dos ésteres hopânicos 26 da mesma forma que dos Hopanos é o íon m/z 191, sendo importantes no caso dos ésteres derivados de ácidos hopanóicos os fragmentos m/z 235, 249 e 263 (CROMATOGRAMAS 22, 23, 24 e 25); sendo os fragmentos para os ésteres hopânicos mostrados na FIGURA 13 [22].

O perfil cromatográfico para os ésteres derivados dos ácidos hopanóicos no óleo M1 é mostrado no CROMATOGRAMA 22, através do monitoramento do íon m/z 191, sendo este perfil o mais representativo destes compostos.

Nos CROMATOGRAMAS 23, 24 e 25 se observa o monitoramento dos íons m/z 235, 249 e 263, onde se nota a série homóloga dos ésteres hopanóicos variando de C_{30} à C_{32} . Uma proposta de fragmentação para estes compostos é apresentada na FIGURA 13, onde se nota que a cadeia lateral é homóloga junto ao grupamento do éster, ou seja no anel E.

Um exemplo do espectro de massas do éster hopanóico C_{32} , detectado no óleo A1, é mostrado na FIGURA 14.

Os compostos desta classe identificados nos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas estão listados nas TABELAS 24, 25 e 26 com seus respectivos índices de retenção.

Com o intuito de estudar grau de maturação em óleos têm sido estudada a estereoquímica de diversos compostos entre eles os HA e seus possíveis precursores, sugere-se na literatura [20, 22] que o precursor natural dos hopanóides, em geral possuem estereoquímica menos estável termodinamicamente, que é semelhante ao composto 17 β (H),21 β (H),22R bacteriohopanotetrol, portanto óleos ou sedimentos imaturos devem conter uma grande quantidade de hopanóides com esta estereoquímica, de modo contrário com o aumento da maturidade há a formação dos compostos mais estáveis termodinamicamente tais como 17 α (H), 21 β (H) e 17 β (H),21 α (H) com simultânea epimerização da posição C22 [20, 22].

Na análise dos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas observou-se a presença de Ácido Hopanóico com estereoquímica 17 β (H),21 β (H) somente nas amostras M1, e M3, sendo este um indicativo de que estes óleos foram os que sofreram um menor processo de maturação em relação aos outros óleos que não apresentaram este composto, esta tendência já havia sido observada na análise da fração neutra, com os biomarcadores Tm e Ts. A presença de composto 17 β (H),21 β (H) na fração ácida mostra que esta é mais sensível como indicador de maturidade, uma vez que compostos deste tipo não são encontrados normalmente na fração neutra de óleos exceto quando se tem amostras com algum grau de imaturidade [20].

FIGURA 13 - Fragmentos principais dos ésteres derivados dos hopanos ácidos

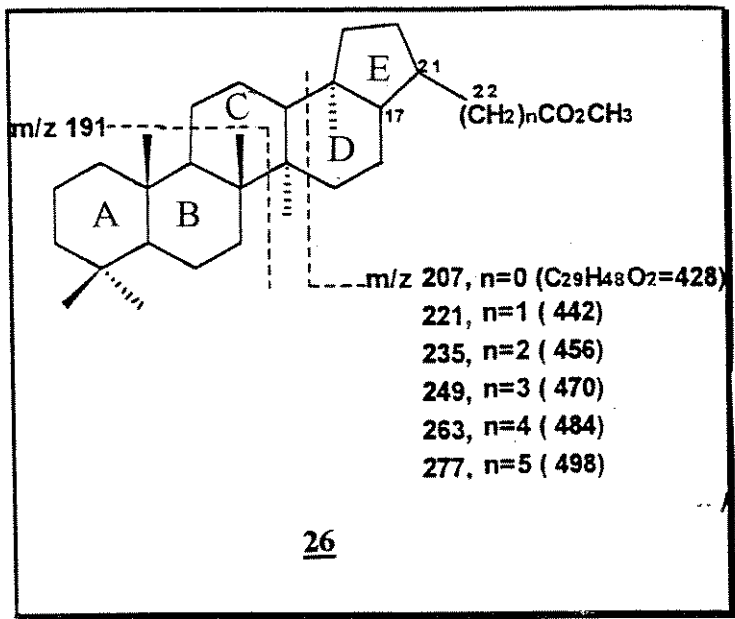
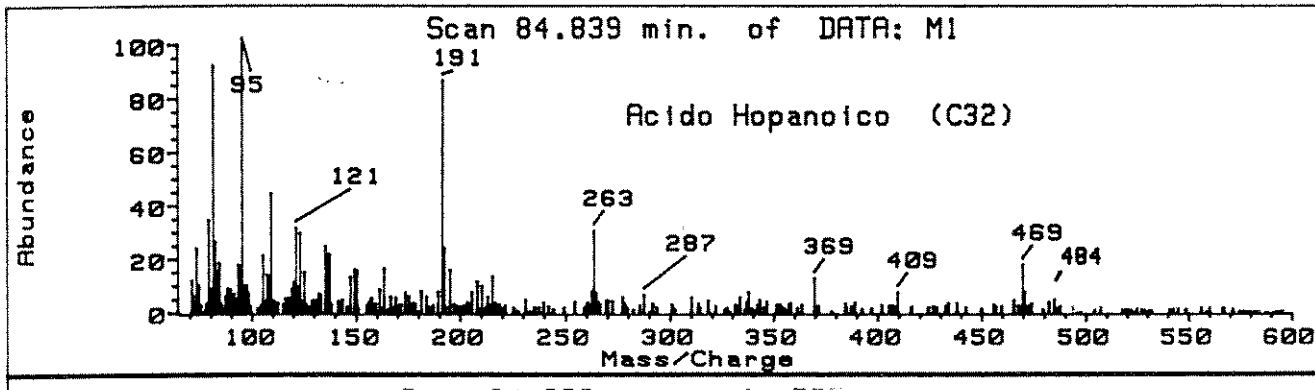


FIGURA 14- Espectro de massas de um éster derivado de ácido hopanóico C32.



Na literatura [17] também é comentado que outro indicador de maturidade é a razão dos epímeros C22 S e R , pois acredita-se que com o aumento da maturidade haja uma conversão dos HA com configuração 22R para configuração 22S mais estável termodinamicamente. Em nosso trabalho foram estudadas as razões das áreas dos picos 7 e 8, respectivamente os ácidos 17 α (H), 21 β (H), 22R

(C31) homomoretanóico e 17 α (H), 21 β (H), 22S homomoretanóico, sendo as razões descritas na TABELA 23. A escolha dos HA C31 se deve ao fato destes compostos estarem em maior proporção relativa aos outros ácidos.

Os resultados destas razões mostram resultados significativos nas amostras (R1 a R4) e (M1 a M3), aumentando com a profundidade (TABELA 23, GRÁFICOS 8 e 9), indicando que o ácido 17 β (H), 21 α (H),22 S Homomoretanóico (pico 7) seja mais estável em relação ao seu isômero 22R em maiores temperaturas. Portanto esta razão pode ser utilizada, da mesma forma do que a relação Ts/Tm , como parâmetro adicional na análise de óleos.

Tabela 23 : Parâmetros moleculares

óleo	Profundidade (m)	Pico 7/ Pico8	Ts/Tm
R1	761-777	0,44	1,48
R2	847-850	0,59	1,55
R3	965-991	0,71	1,90
R4	1442-1449	1,80	1,94
M1	839-860	0,59	0,76
M2	910-941	0,62	0,53
M3	970-997	0,77	0,65

Pico 7/ Pico8 = Área do composto éster homomoretanóico 17 β (H), 21 α (H),22 S sobre a área do composto éster homomoretanóico 17 β (H), 21 α (H),22 R nos Cromatogramas 22, 23, 24 e 25.

GRÁFICO 8 - Relação dos ésteres 22S/22R homomoretanóicos vs profundidade.

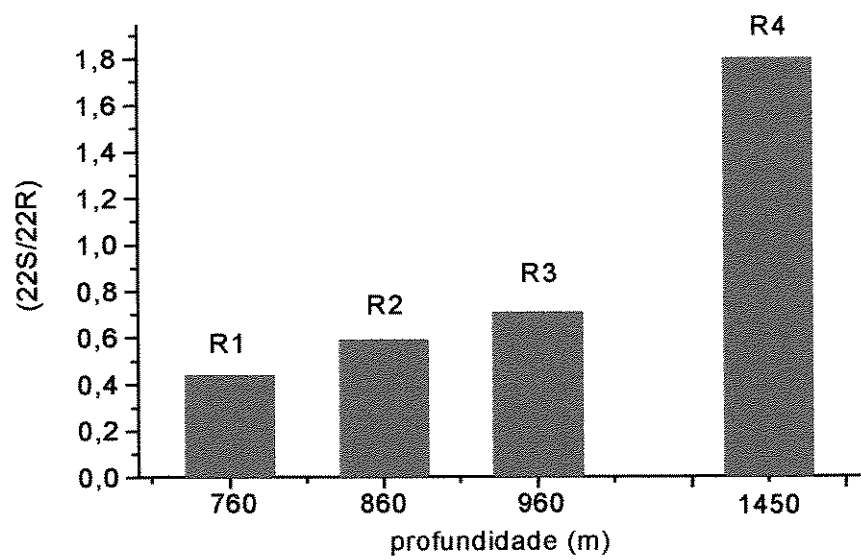


GRÁFICO 9 - Relação dos ésteres 22S/22R homomoretanóicos vs profundidade.

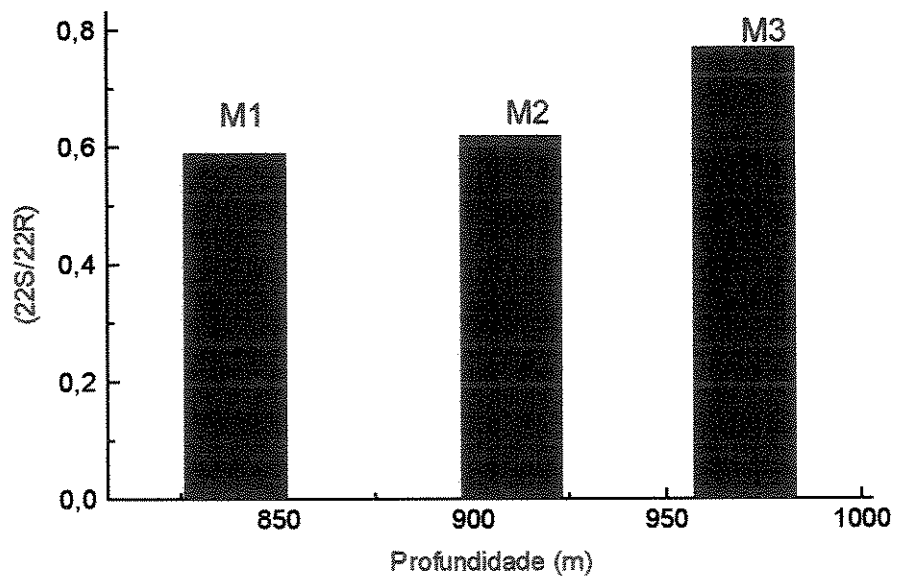


TABELA 24- Índice de retenção para os ésteres metílicos derivados dos ácidos hopanóicos

Amostras (M1,M2 e M3)- íon m/z 191

Pico	Nome do composto		Fórmula	M1 (Ir)	M2 (Ir)	M3(Ir)
1	Éster Hopanóico	17 α (H), 21 β (H), 22 S	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3082,41	3083,01	3082,31
2	Éster Hopanóico	17 α (H), 21 β (H), 22 R	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3087,78	3087,78	3086,99
3	Éster Moretanóico	17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3113,96	3112,99	3112,20
4	Éster Moretanóico	17 β (H), 21 α (H),22 R	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3146,52	3146,72	3146,02
5	Éster Homohopanóico	17 α (H), 21 β (H) 22 S	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3208,99	3208,75	3208,35
6	Éster Homohopanóico	17 α (H), 21 β (H) 22 R	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3238,76	3238,54	3237,86
7	Éster Homomoretanóico	17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3263,41	3263,22	3262,50
8	Éster Homomoretanóico	17 β (H), 21 α (H),22R	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3276,42	3277,56	3277,04
9	Éster bishomohopanóico	17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₃ H ₅₆ O ₂	3323,27	3324,37	3323,67
10	Éster Homomoretanóico	17 β (H),21 α (H),22 R	C ₃₃ H ₅₆ O ₂	3354,44	3355,54	3354,94
11	Éster bishomomoretanóico	17 β (H),21 α (H),22 R	C ₃₃ H ₅₆ O ₂	3387,88	3388,98	3388,20
12	Éster Homohopanóico	17 β (H), 21 β (H)	C ₃₂ H ₅₄ O ₂		3388,77	
13	Éster Hopanóico	17 β (H), 21 β (H)	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3208,70	3208,90	

TABELA 25 - Índice de retenção para os ésteres metílicos derivados dos ácidos hopanóicos

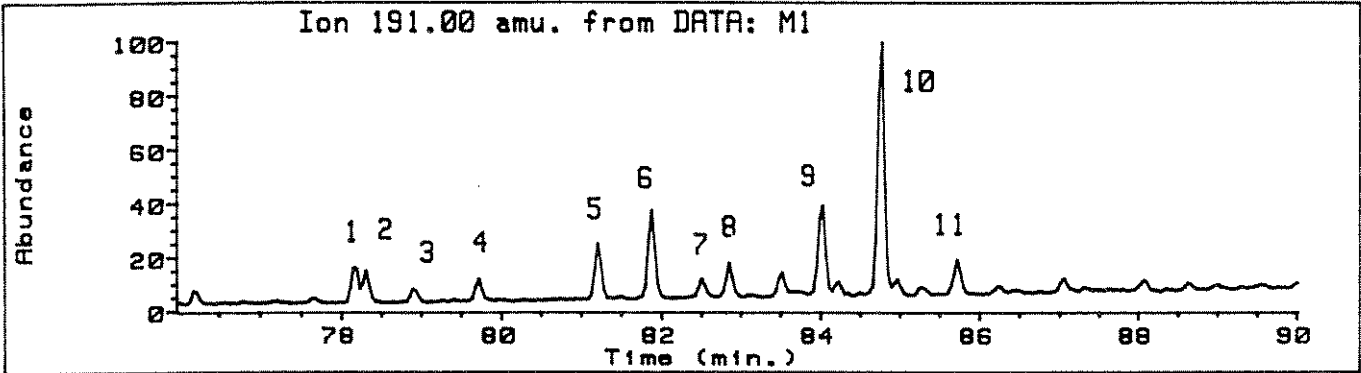
Amostras (SC, A2 e R1)- íon m/z 191

Pico	Nome do composto		Fórmula	SC (Ir)	A2 (Ir)	R1 (Ir)
1	Éster Hopanóico	17 α (H), 21 β (H), 22 S	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3081,21		3082,22
2	Éster Hopanóico	17 α (H), 21 β (H), 22 R	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3086,88		3087,38
3	Éster Moretanóico	17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3111,96		3112,86
4	Éster Moretanóico	17 β (H), 21 α (H),22 R	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3145,42		3146,32
5	Éster Homohopanóico	17 α (H), 21 β (H) 22 S	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3207,75	3209,42	3208,25
6	Éster Homohopanóico	17 α (H), 21 β (H) 22 R	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3237,46	3239,67	3238,46
7	Éster Homomoretanóico	17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3262,23	3264,25	3263,33
8	Éster Homomoretanóico	17 β (H), 21 α (H),22R	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3276,30	3278,13	3277,20
9	Éster bishomohopanóico	17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₃ H ₅₆ O ₂	3323,34		3324,24
10	Éster Homomoretanóico	17 β (H),21 α (H),22 R	C ₃₃ H ₅₆ O ₂	3354,56		3355,26
11	Éster bishomomoretanóico	17 β (H),21 α (H),22 R	C ₃₃ H ₅₆ O ₂	3387,96		3389,06
12	Éster Homohopanóico	17 β (H), 21 β (H)	C ₃₂ H ₅₄ O ₂			
13	Éster Hopanóico	17 β (H), 21 β (H)	C ₃₁ H ₅₂ O ₂			

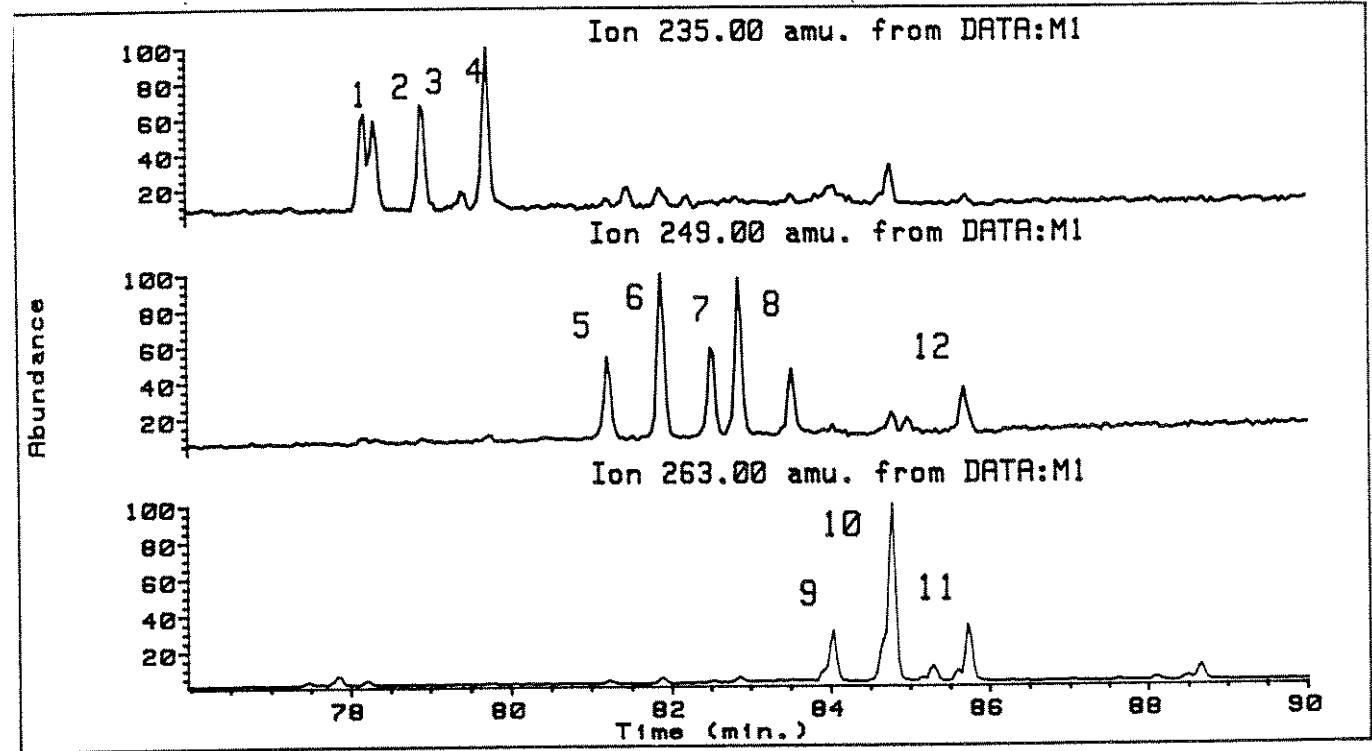
TABELA 26 - Índice de retenção para os ésteres derivados dos ácidos hopanóicos
Amostras (R2, R3 e R4)- íon m/z 191

n °	Nome do composto	Fórmula	R2 (Ir)	R3 (Ir)	R4 (Ir)
1	Éster Hopanóico 17 α (H), 21 β (H), 22 S	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3080,71	3081,51	3081,21
2	Éster Hopanóico 17 α (H), 21 β (H), 22 R	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3085,98	3087,38	3086,88
3	Éster Moretanóico 17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3110,99	3112,46	3111,96
4	Éster Moretanóico 17 β (H), 21 α (H),22 R	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	3144,71	3145,92	3145,42
5	Éster Homohopanóico 17 α (H), 21 β (H) 22 S	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3206,44	3208,25	3207,75
6	Éster Homohopanóico 17 α (H), 21 β (H) 22 R	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3236,26	3237,96	3237,46
7	Éster Homomoretanóico 17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₂ H ₅₄ O ₂	3261,64	3262,73	3262,23
8	Éster Homomoretanóico 17 β (H), 21 α (H),22R	C ₃₂ H ₅₄ O ₂		3276,82	3276,30
9	Éster bishomohopanóico 17 β (H), 21 α (H),22 S	C ₃₃ H ₅₆ O ₂		3323,59	3323,34
10	Éster Homomoretanóico 17 β (H),21 α (H),22 R	C ₃₃ H ₅₆ O ₂		3354,99	3354,56
11	Éster bishomomoretanóico 17 β (H),21 α (H),22 R	C ₃₃ H ₅₆ O ₂		3388,44	3387,96
12	Éster Homohopanóico 17 β (H), 21 β (H)	C ₃₂ H ₅₄ O ₂			
13	Éster Hopanóico 17 β (H), 21 β (H)	C ₃₁ H ₅₂ O ₂			

CROMATOGRAMA 22 - Ácidos hopanóicos (íon m/z191)



CROMATOGRAMAS 23, 24 e 25- Monitoramento dos íons m/z 235, 249 e 263.



7.6 - Comparação entre as frações neutras e ácidas

A análise dos ésteres metílicos da fração ácida foi feita em GC/MS, na tentativa de traçar uma correlação com a fração neutra e a TABELA 27 mostra estes dados. As estruturas de algumas classes são mostradas no QUADROS 8 e 9.

TABELA 27 - Comparação entre os compostos nas frações neutras e ácidas.

Classe de compostos	Fração neutra série (m/z)	Fração ácida série (m/z)	ESTRUTURAS
lineares	57	74 ^(a)	<u>5</u> e <u>21</u>
sesquiterp. bicíclico	123	109 e 123	<u>17</u> , <u>22</u> e <u>23</u>
terpano pentacíclico	191	191, 235, 249, 263	<u>4</u> e <u>26</u>
diterpano (kauranos)	123	91 ^(b)	<u>14</u> , <u>24</u> e <u>25</u>
terpanos tetracíclicos	191	não encontrados	<u>19</u>

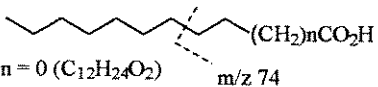
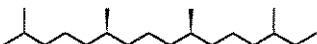
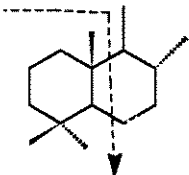
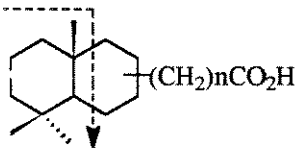
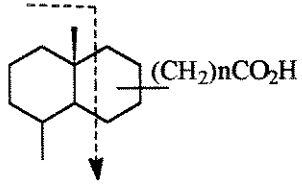
(a) -ácidos lineares- encontrados nos óleos- A1, A2, A4, R1, R2, R3, M1 e SM

(b) - ácidos kaurênicos- encontrados nos óleos R1, R2, R3, R4 e R5

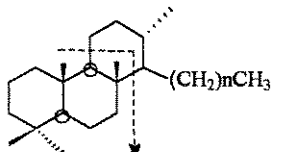
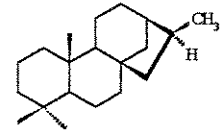
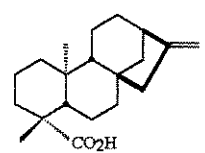
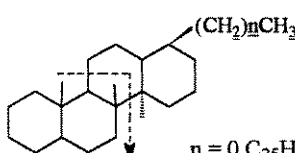
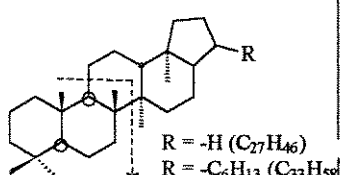
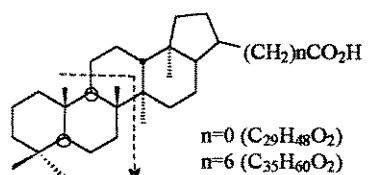
Podemos observar na tabela, que grande parte dos compostos presentes nas frações ácidas, possuem estruturas similares a compostos encontrados nas frações neutras. As frações ácidas que não são comumente estudadas na geoquímica orgânica devido a baixa concentração e trabalhosa manipulação, podem fornecer importantes parâmetros de fonte , biodegradação, migração e maturação de óleos.

Alguns aspectos chamaram a nossa atenção, após a análise destas duas frações: os ácidos bicíclicos de estruturas com fragmento principal m/z 109, só foram encontrados na fração ácida, e em maior concentração nos óleos de origem lacustre, os compostos com esta estrutura estão estritamente relacionados com o eudesmano 13 , biomarcador este característico de petróleo continental. Uma observação importante é que na fração neutra não são detectados sesquiterpanos com estas estrutura.

QUADRO 8 - Estruturas dos compostos presentes nas frações neutras e ácidas

BIOMARCADORES NEUTROS	BIOMARCADORES ÁCIDOS
 $n = 1$ ($C_{11}H_{24}$) $n = 3$ ($C_{34}H_{70}$) n-alcenos <u>A</u>	 $n = 0$ ($C_{12}H_{24}O_2$) $n = 10$ ($C_{22}H_{44}O_2$) ácidos lineares <u>21</u>
 Pristano <u>6</u> ($C_{19}H_{40}$)  Fitano <u>7</u> ($C_{20}H_{42}$)	ÁCIDOS PRISTÂNICO E FITÂNICO (NÃO ENCONTRADOS)
 m/z 123 drimano <u>17</u>	 m/z 123 ácidos bicíclicos <u>22</u>  m/z 109 ácidos bicíclicos <u>23</u>

QUADRO 9 - Estrutura dos compostos presentes nas frações neutras e ácidas.

BIOMARCADORES NEUTROS	BIOMARCADORES ÁCIDOS
 m/z 191 $n=0$ ($C_{20}H_{36}$) $n=4$ ($C_{22}H_{44}$) terpanos tricíclicos <u>18</u>	ÁCIDOS TRICÍCLICOS (não encontrados)
 diterpano tetracíclico do tipo kaurano <u>14</u>	 ácido kaurênico <u>24</u>
 m/z 191 $n=0$ $C_{25}H_{44}$ $n=3$ $C_{29}H_{52}$ Terpanos tetracíclicos <u>G</u>	ÁCIDOS TETRACÍCLICOS (não encontrados)
 m/z 191 $R = -H$ ($C_{27}H_{46}$) $R = -C_6H_{13}$ ($C_{33}H_{58}$) Hopanos <u>2</u>	 m/z 191 $n=0$ ($C_{29}H_{48}O_2$) $n=6$ ($C_{35}H_{60}O_2$) ácidos hopanóicos <u>26</u>

Os compostos do tipo hopano ácido 17 β (H), 21 β (H) foram identificados apenas na fração ácida nos óleos M1 e M3, estes compostos apresentam pequena estabilidade termodinâmica, sendo encontrados apenas em óleos com menor grau de evolução térmica, uma sugestão é que estes compostos sejam sintetizados por bactérias incorporadas ao petróleo após a sua formação. Este comportamento de menor maturidade para estes óleos, pode ser notado através da análise da fração neutra com a relação dos hopanos Ts/Tm.

A presença de ácidos kaurênicos pode ser explicada, como um possível contribuição de rocha geradora menos evoluída termicamente.

Os parâmetros obtidos nas frações neutras e ácidas, para amostras de origem mista e lacustre de água doce, são comparados nas TABELAS 27A e 27B

TABELA 27A - Parâmetros de origem e maturação nas frações neutras

PARÂMETROS DE ORIGEM	ÓLEOS LACUSTRES DE ÁGUA DOCE	ÓLEOS MISTOS
P/F	> 1	< 1
Hopano/esteranos	4,1 - 12,8	1,5 - 2,3
I.Gam	21 - 42	51 - 61
Terpano tetracíclico (C ₂₄)	presente	presente
Kauranos	presentes	presentes
PARÂMETROS DE MATURAÇÃO	ÓLEOS LACUSTRES DE ÁGUA DOCE	ÓLEOS MISTOS
Razão 20S/(20R+20S)	0,46 - 0,55	0,37 - 0,48
P/nC17	0,27 - 0,8	0,9 - 1,1
Ts/Tm	1,0 - 2,0	0,5 - 0,8

TABELA 27B - Parâmetros de origem nas frações ácidas.

PARÂMETROS DE ORIGEM (Fração ácida)	ÓLEOS LACUSTRES DE ÁGUA DOCE	ÓLEOS MISTOS
Ácidos bicíclicos	teores altos	teores baixos
Ácidos bicíclicos (tipo eudesmano)	presentes (altos teores)	presentes (baixos teores)
Ácidos bicíclicos (tipo drimano)	presentes	presentes
Ácidos kaurênicos	presentes (óleos R1 aR5)	ausentes
Ácidos Kaurânicos	ausentes	ausentes
Ácidos Hopanóicos 17 β (H), 21 β (H)	ausentes	presentes (M1 e M3)

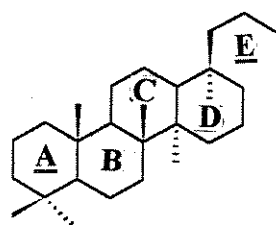
8 - SÍNTESE DE BIOMARCADOR SECO ESTERANO

Nas análises de amostras onde se utiliza a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, principalmente de amostras complexas como em geoquímica orgânica, são necessárias a utilização de padrões. Uma vez tendo os padrões torna-se possível até a identificação de classes de compostos através de coinjeção.

Em petróleo, sabemos que óleos do tipo marinho possuem um teor acentuado de biomarcadores provenientes da classe dos esteróis. Considerando este fato e dentre as amostras analisadas estarem presentes 4 do tipo misto resolvemos preparar o composto **29** (ESQUEMA 4) e analisá-lo nas amostras dos óleos deste trabalho como também de outros colegas do grupo. Trabalhamos com a hipótese de que estes biomarcadores só são encontrados em óleos biodegradados.

A literatura [8,9] mostrou a presença de hidrocarbonetos do tipo seco hopano **25** em óleos alterados pela biodegradação, entretanto compostos ácidos do

tipo seco esterano ainda não foram até o presente momento objeto de estudo em óleos biodegradados.



seco -hopano 25

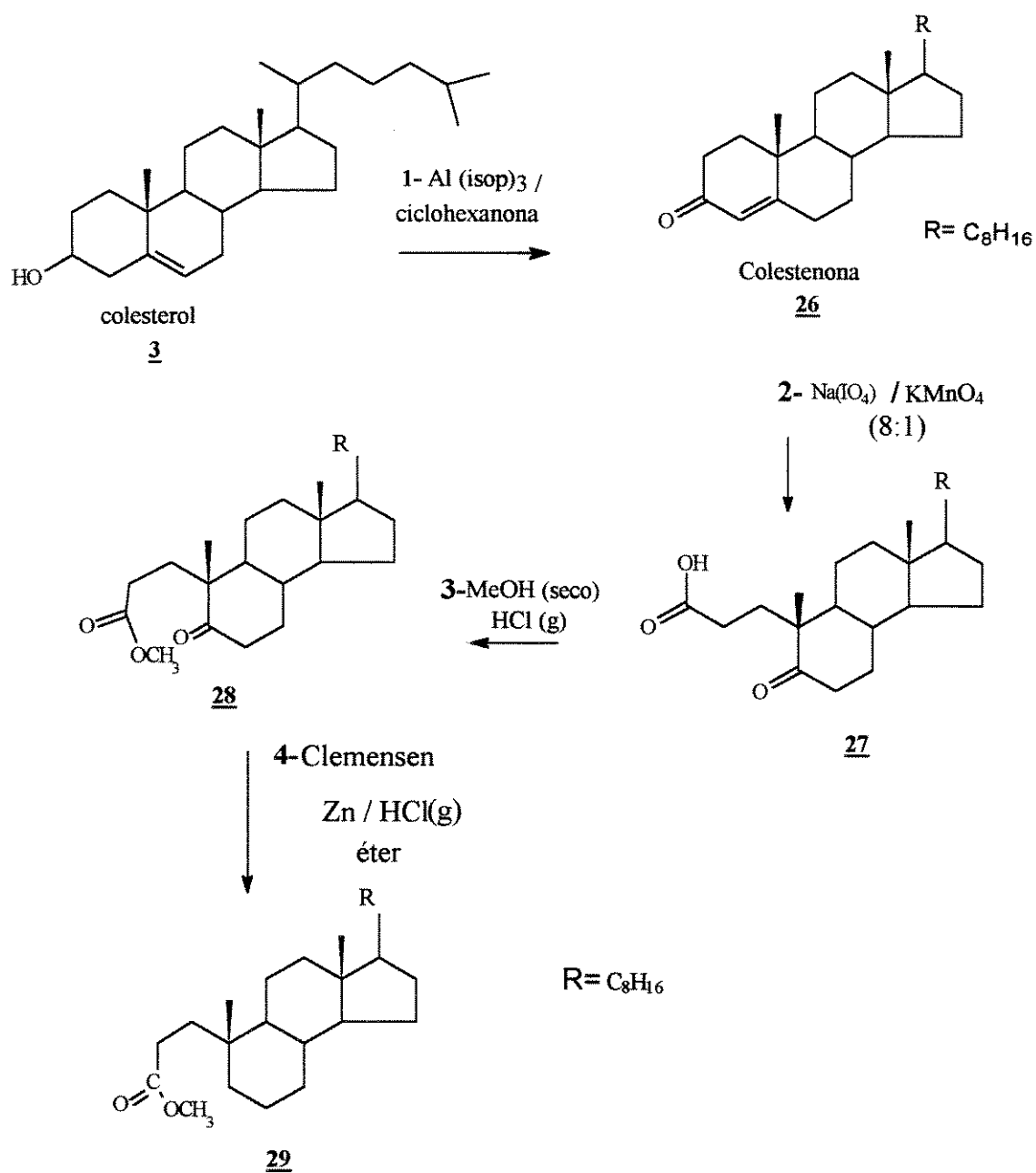
anel E

8.1 -Preparação de éster seco esterano no anel A

A preparação do éster seco esterano 29 foi realizada conforme o ESQUEMA 4. A primeira etapa é a conversão do colesterol 3 à colestenoa 26, esta reação se processou com um rendimento de 70%, utilizando-se como catalisador o isopropóxido de alumínio em ciclohexanona [25].

O produto de reação foi purificado através de recristalização com metanol, testado em cromatografia em camada delgada (TLC) eluindo-se contra padrão de colestenoa pura, e a seguir analisado por GC/MS (CROMATOGRAMA 26), observando-se no seu espectro de massas (FIGURA 15), o fragmento principal a m/z 124, com íon molecular m/z 384.

ESQUEMA 4- Preparação de padrão do tipo éster seco esterano.



CROMATOGRAMA 26 - Injeção da colestenona em GC/MS

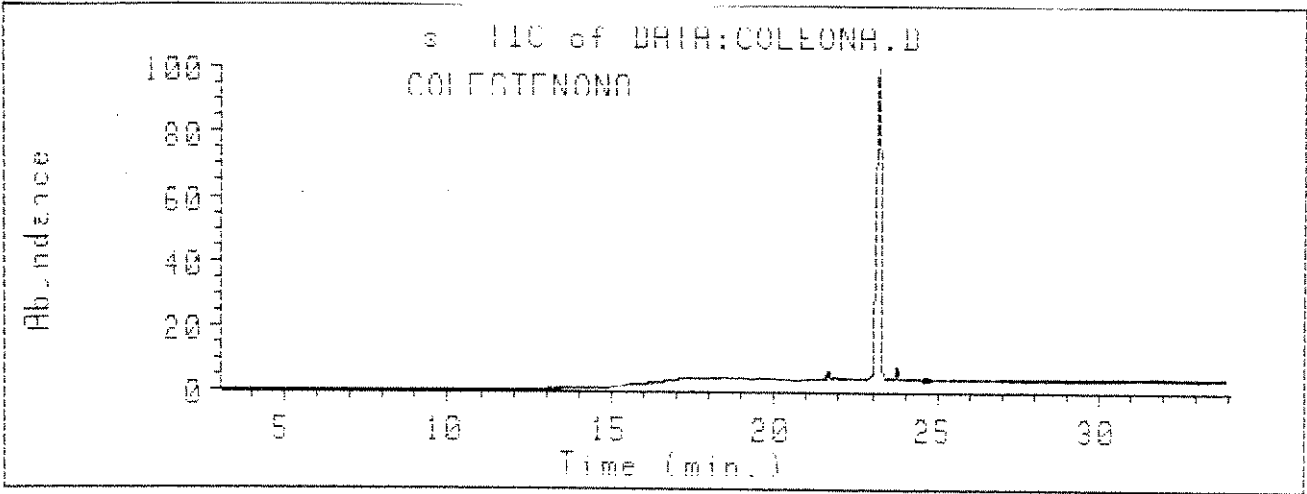
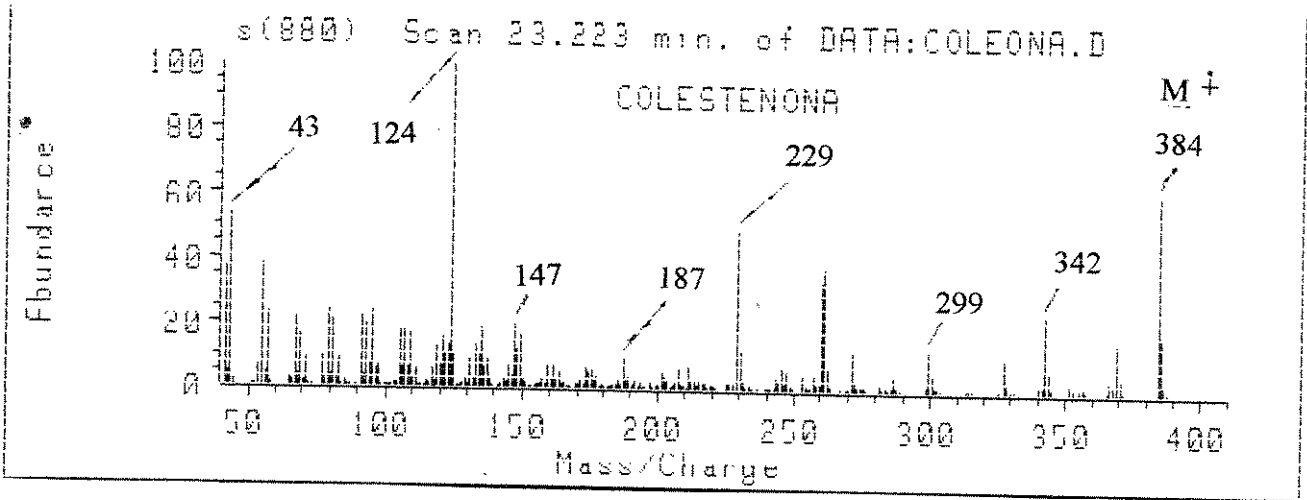


FIGURA 15 - Espectro de massas da colestenona



O espectro na região do infravermelho (IV) da colestenona mostrou que a reação ocorreu com o aparecimento da banda de carbonila conjugada à 1676 cm^{-1} e da dupla ligação conjugada a 1617,9(FIGURA 16). O espectro de IV do colesterol é mostrado na FIGURA 16a.

FIGURA 16 - Espectro de IV da colestenona.

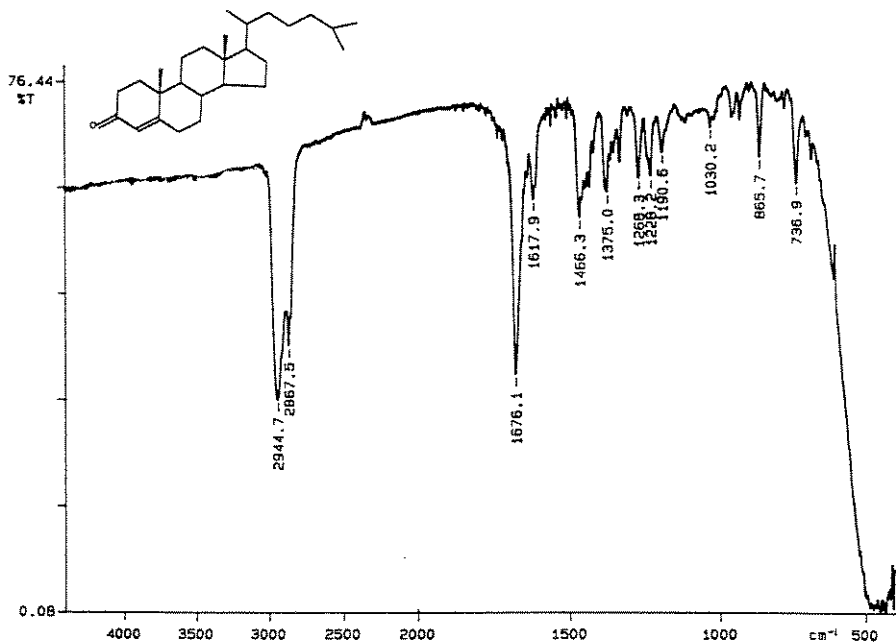
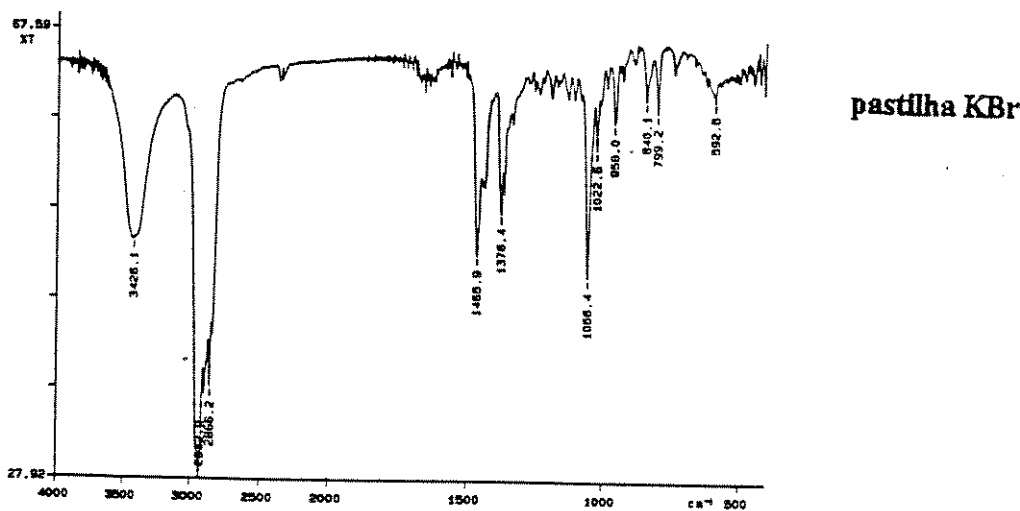
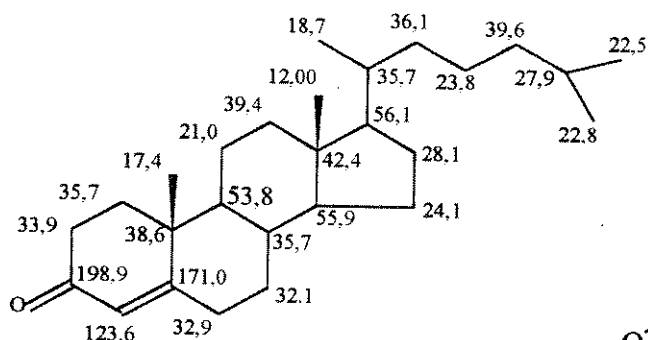


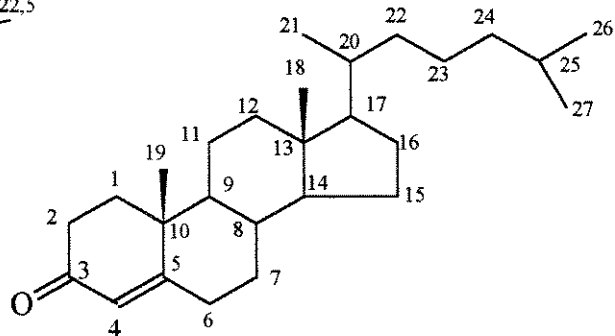
FIGURA 16a - Espectro de IV do colesterol.



A atribuição dos carbonos observados nos espectro de NMR ^{13}C , foi feita tomando-se como modelo os deslocamentos da molécula da colestenoa **26** da literatura [26,27], onde os seguintes valores de deslocamentos foram atribuídos :

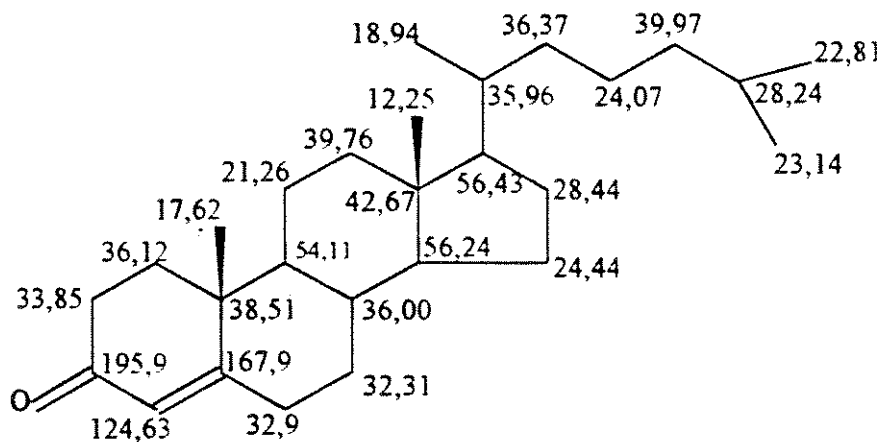


colestenoa **26** (literatura) [26,27].



26

Os valores de deslocamento dos espectros de NMR ^{13}C e DEPT da colestenoa **26** (FIGURAS 16B e 16C) são mostrados a seguir:



26 (sintético)

FIGURA 16B - Espectro de NMR ¹³C da colestenona 26.

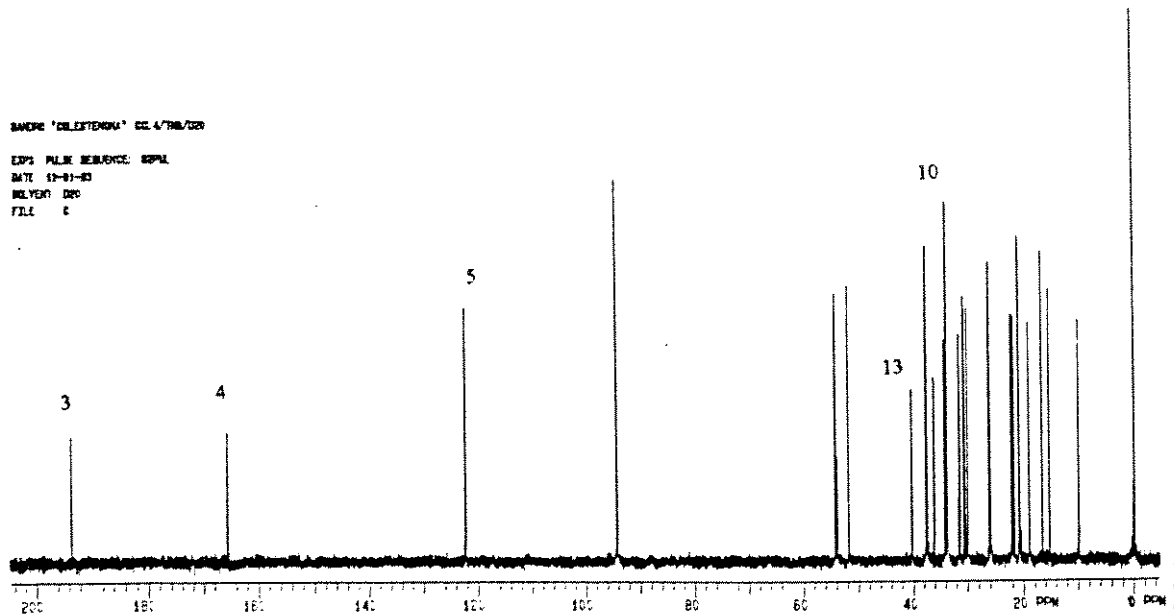
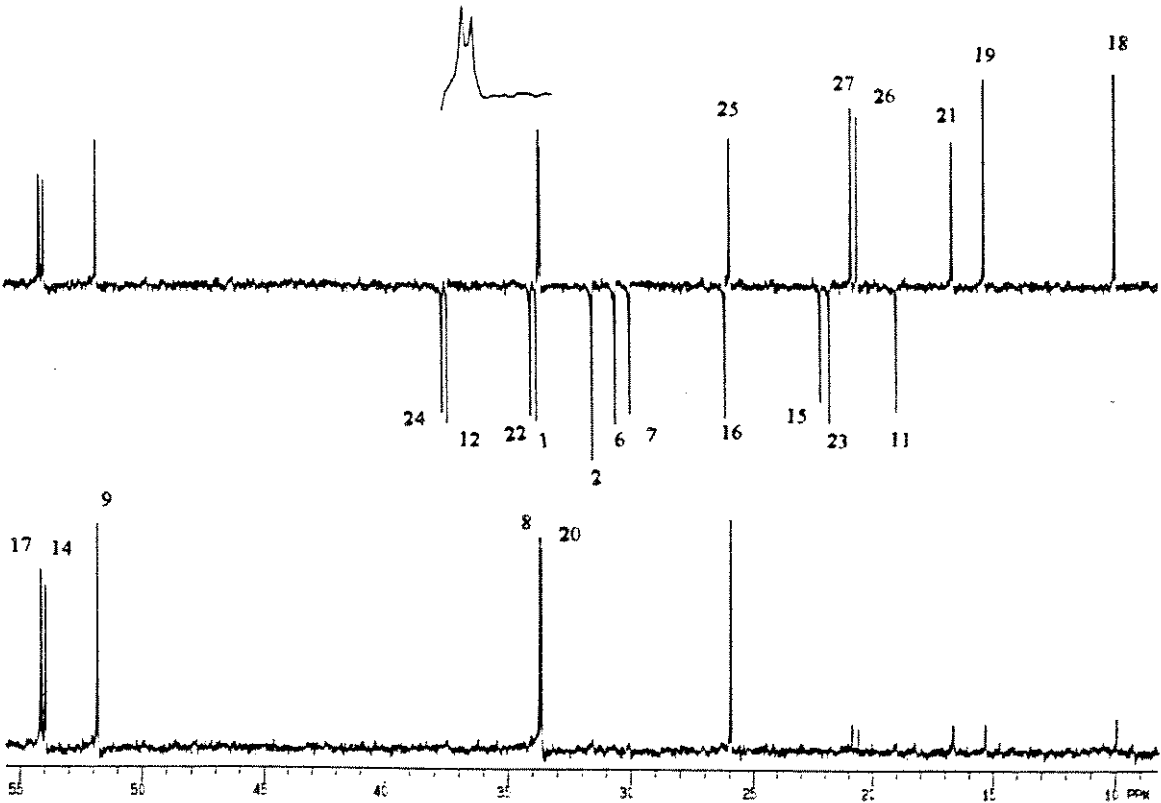
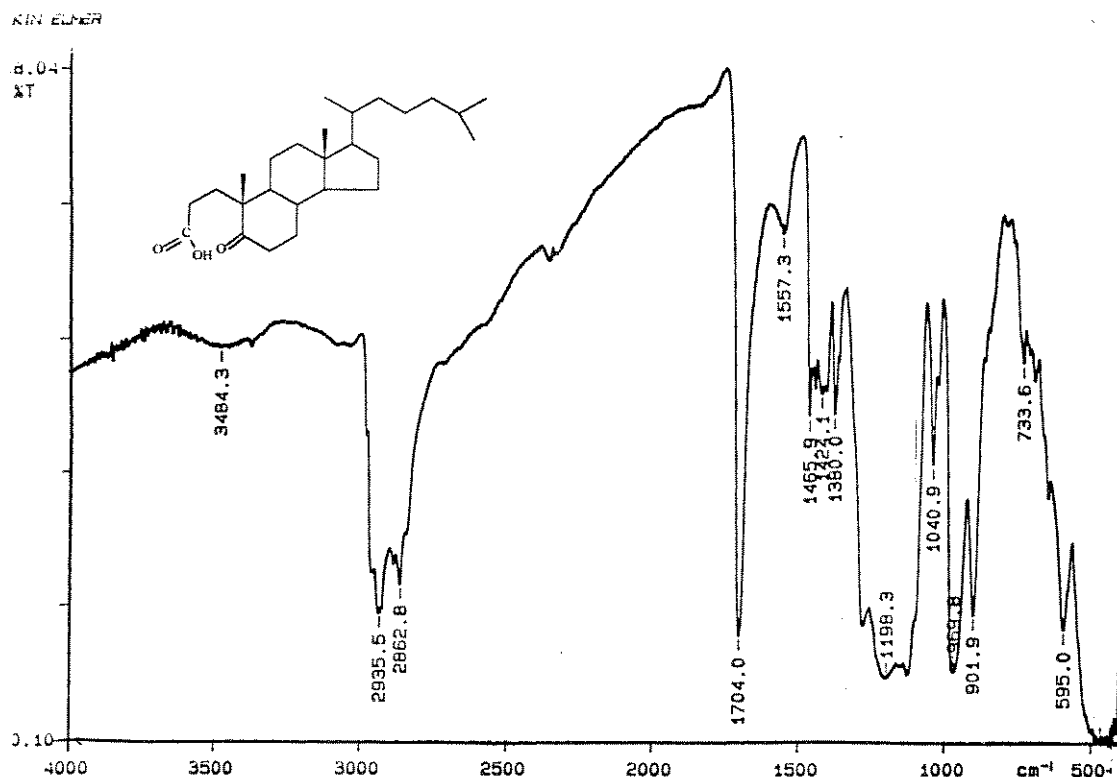


FIGURA 16C - DEPT da colestenona.



Prosseguiu-se a síntese tendo como próximo passo a oxidação da colestenona para a obtenção do composto 27, este foi obtido através da oxidação da colestenona conforme o procedimento da literatura [28], essa reação leva ao rompimento do anel A da colestenona com formação de um ceto ácido, os agentes oxidantes foram uma mistura de periodato de sódio e permanganato de potássio (8:1) [28]. O produto de reação foi então submetido à purificação em cromatografia de camada espessa e a seguir analisado por IV (FIGURA 17), a molécula sintetizada possui interação do tipo ponte de hidrogênio intramolecular, observando-se no espectro banda a 1704 cm^{-1} correspondente à duas carbonilas sobrepostas.

FIGURA 17 - Espectro de IV do composto 27



Com relação ao espectro de NMR ^{13}C do composto (27), mostrado a seguir (FIGURA 17A), observa-se a presença de duas carbonilas, uma no carbono (5) correspondente a cetona (215 ppm) e outra no carbono (3) a 166,5 ppm, carbonila do ácido. Em relação a 26 este composto apresenta um carbono a menos resultante da reação de oxidação, este fato pode ser observado pelo espectro totalmente desacoplado onde se verificam o número de carbonos do composto 27 (FIGURA 17B), que apresenta um CH a menos em relação à 26.

As atribuições para este composto em NMR ^{13}C são mostradas a seguir, e foram feitas com análise de duas estruturas da literatura [29] (compostos 27a e 27b).

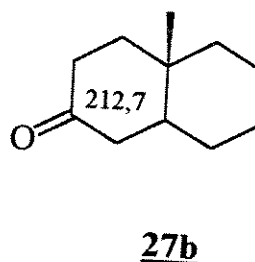
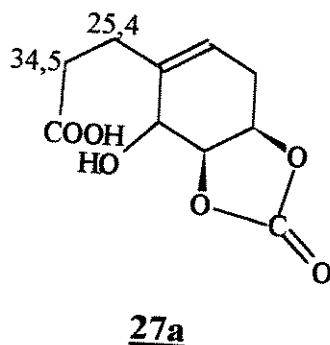
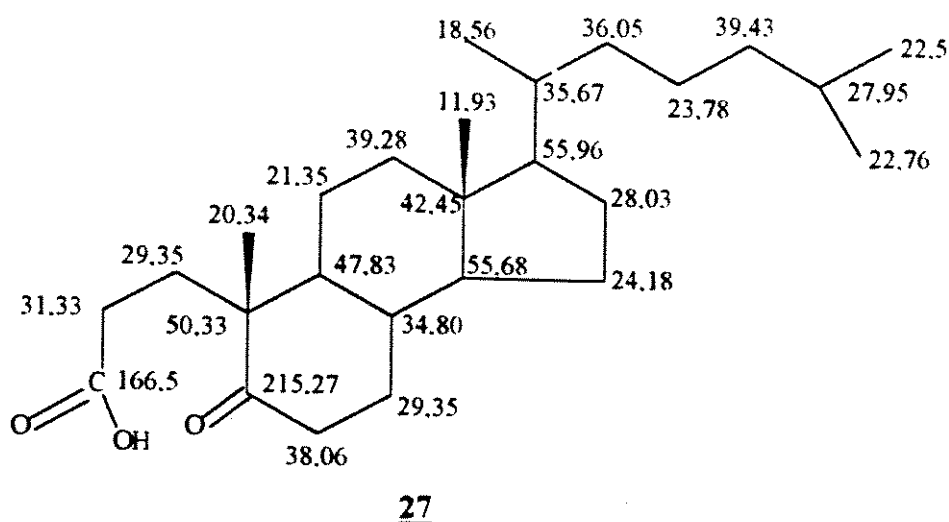


FIGURA 17A - Espectro de NMR ^{13}C do composto 27 .

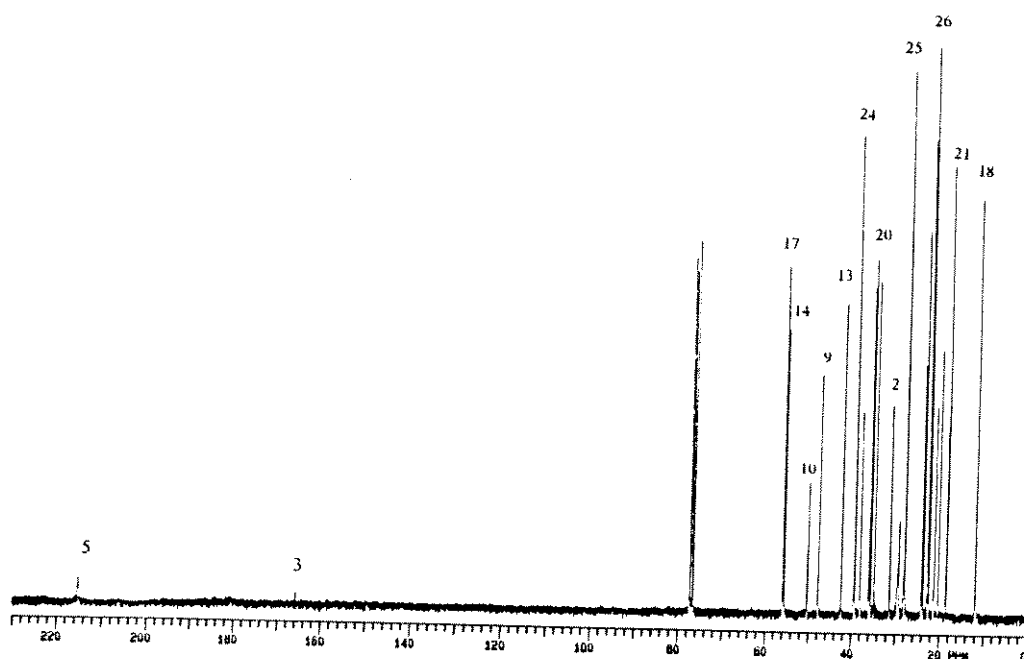
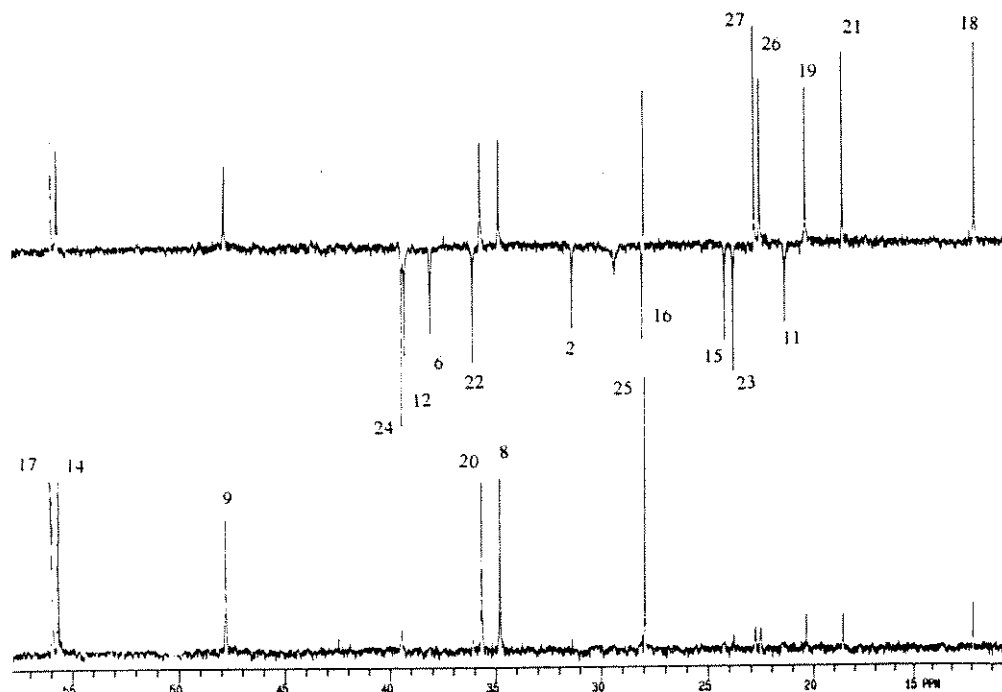


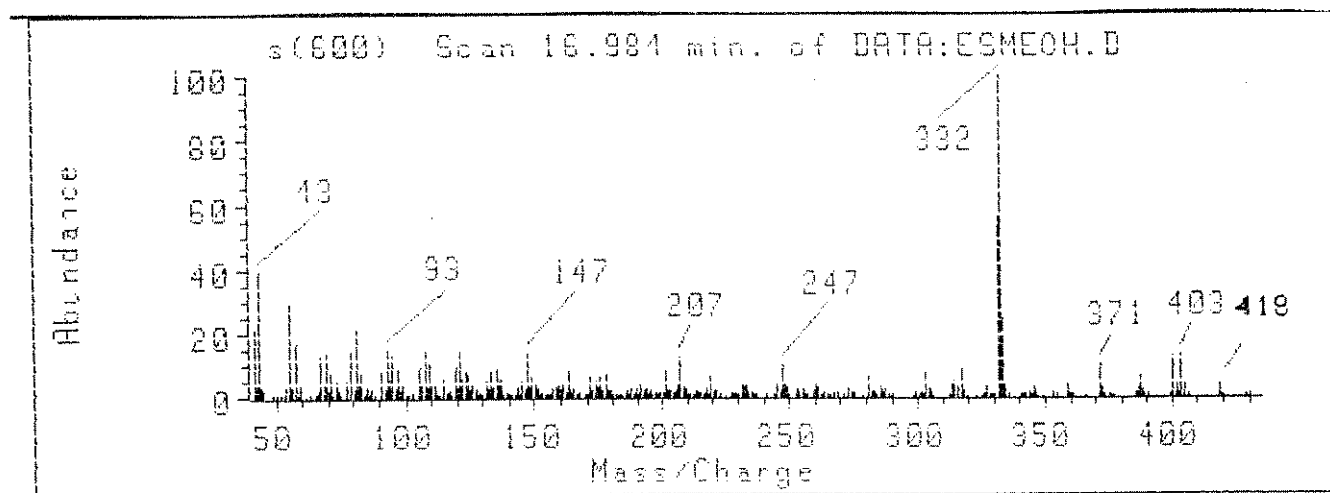
FIGURA 17B - DEPT do composto 27 .



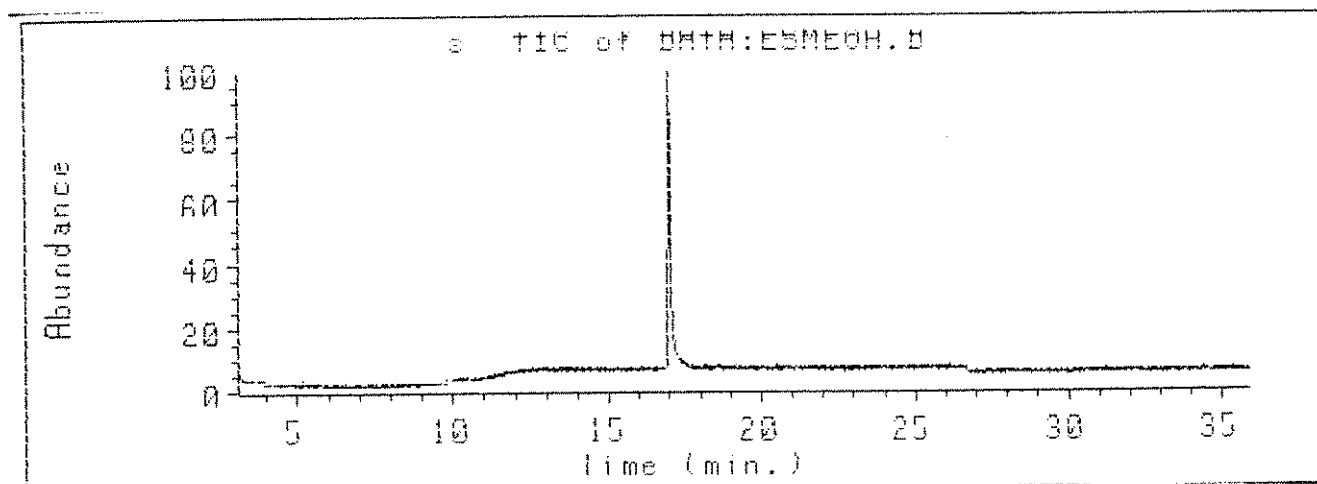
Como o uso de GC/MS com ácidos não é recomendável, foi necessária a derivatização do composto 27 para o seu correspondente éster metílico, o método utilizado foi o da metilação com metanol anidro saturado com HCl(g) sob refluxo, que deu os melhores resultados para ácidos com pontes intramoleculares [37].

O éster obtido 28 com ótimo rendimento por este método(80%) foi testado por TLC e a seguir analisado por GC/MS, observando-se como fragmento principal m/z 332 , além do íon molecular a m/z 418 (CROMATOGRAMA 27 , FIGURA 17C).

FIGURA 17C -Espectro de Massas do composto **28**.

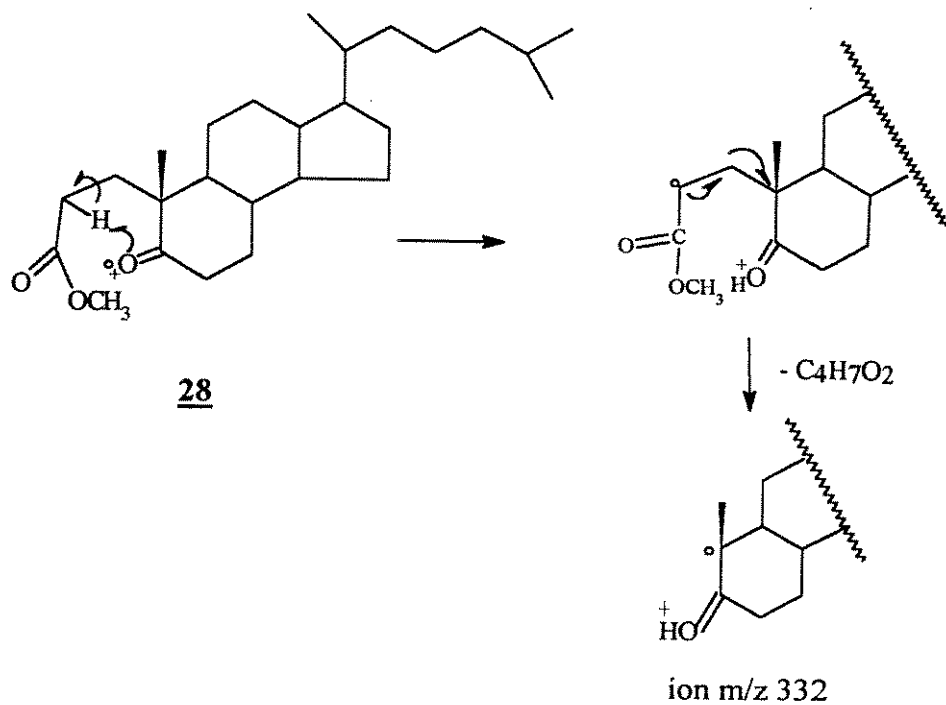


CROMATOGRAMA 27 - Injeção do composto **28** em GC/MS



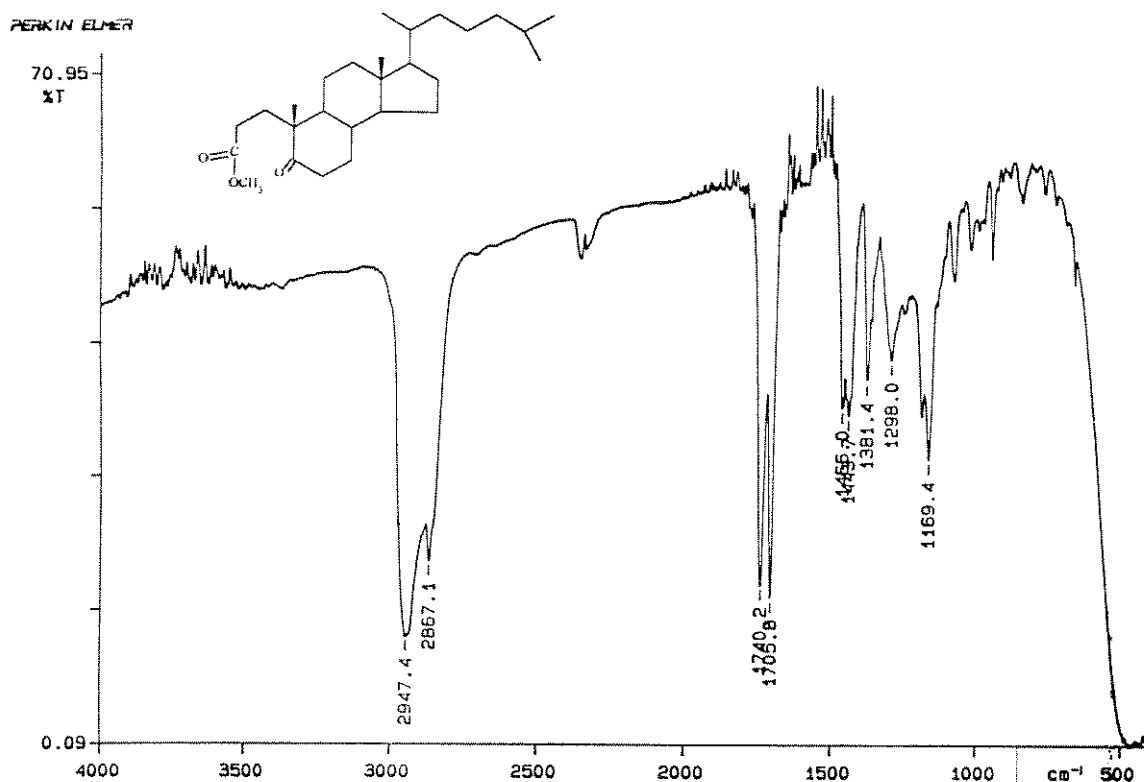
Uma proposta de fragmentação a qual leva ao fragmento principal m/z 332 é mostrado a seguir no ESQUEMA 5 .

ESQUEMA 5 - Proposta de fragmentação para o composto 28.



A análise por IV mostrou a presença de duas carbonilas, uma a $1740,2\text{ cm}^{-1}$ correspondente a carbonila de éster e outra a $1705,5\text{ cm}^{-1}$ proveniente da cetona.(FIGURA 18) .

FIGURA 18 - Espectro de IV do composto **28** .



O composto **28** foi identificado pelo espectro de NMR ^{13}C (FIGURA 18A), observando-se claramente as duas carbonilas presentes, e notando-se no composto **27** que o deslocamento de 166,5 ppm em **27** deslocou-se para carbonila típica de éster (174,49 ppm) no composto **28**. A atribuição dos demais carbonos não variou muito em relação ao composto **27** , observando-se através do espectro de DEPT (FIGURA 18B) uma metila de éster à 51,5 ppm.

As atribuições de NMR ^{13}C são mostradas a seguir:

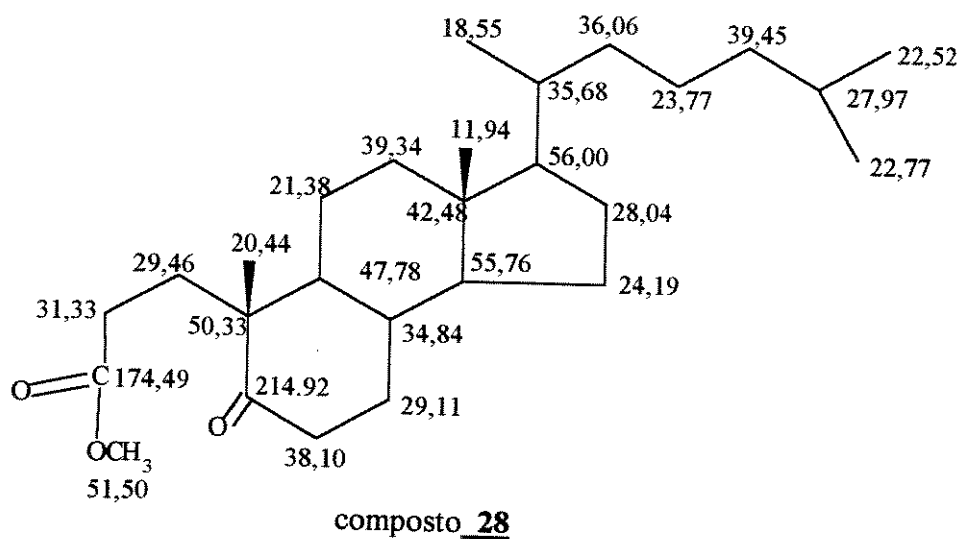


FIGURA 18A- Espectro de NMR ^{13}C do composto **28** .

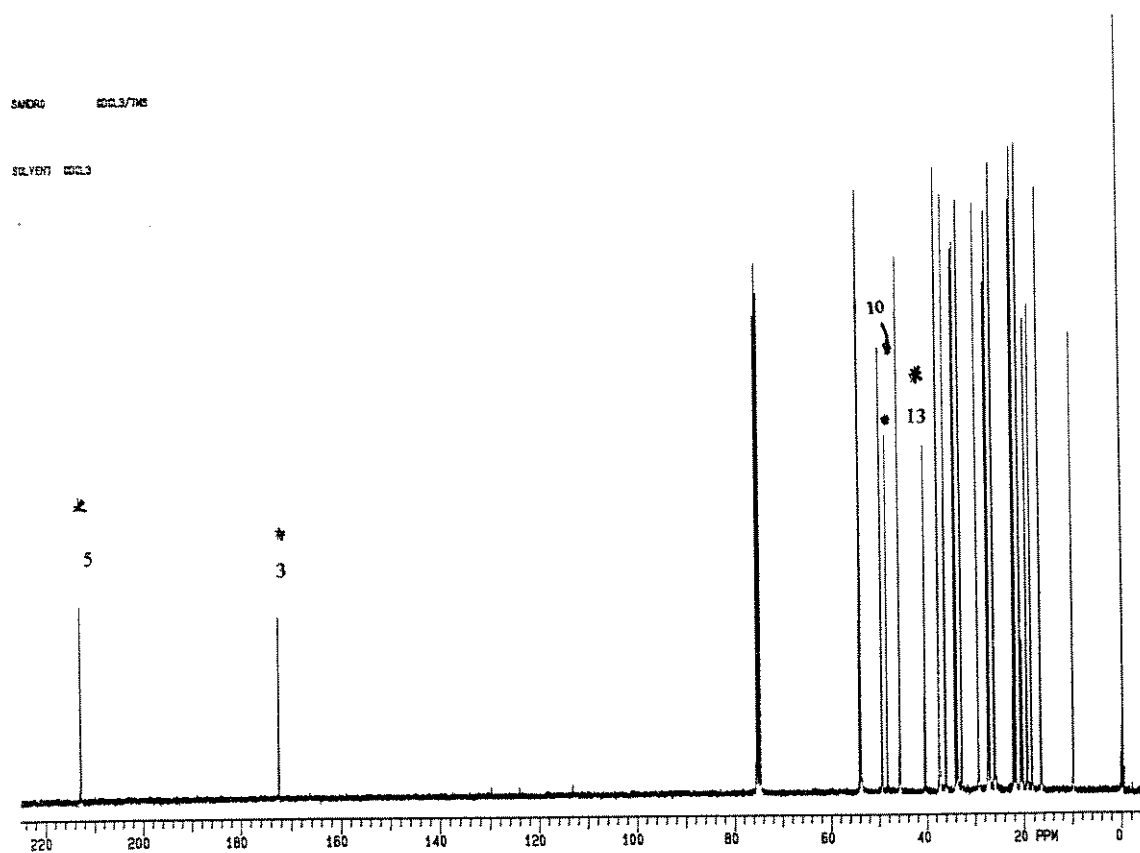
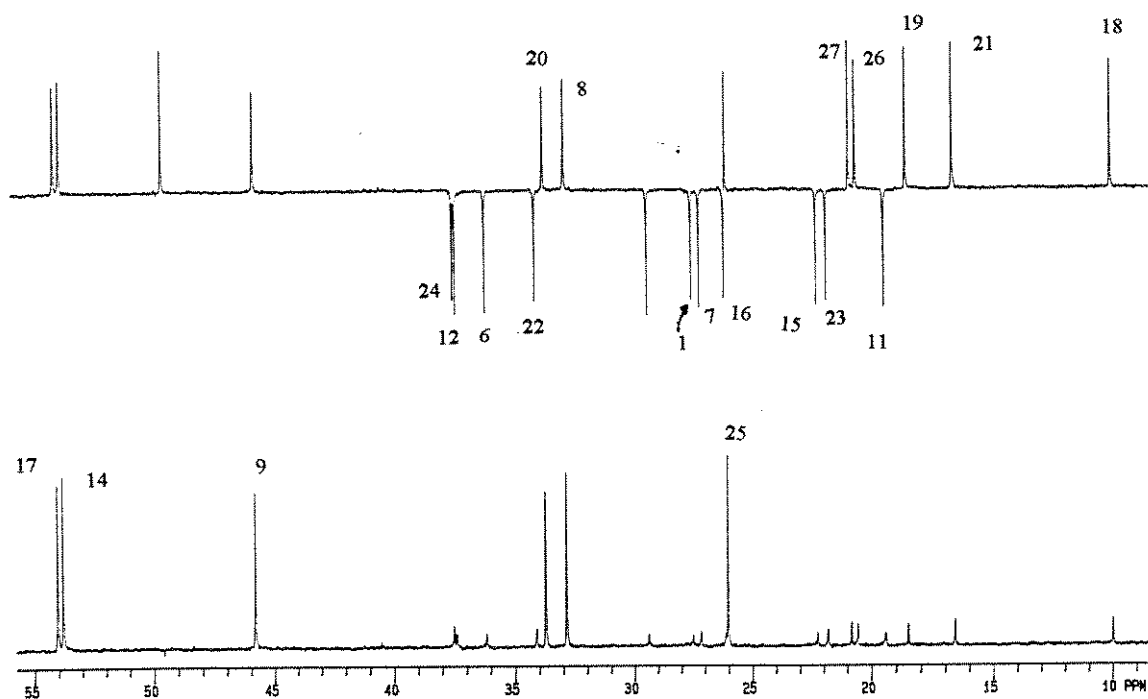


FIGURA 18B - DEPT do composto **28**.



A última etapa da síntese era a redução da carbonila do anel B. O método utilizado foi a redução de Clemmensen utilizando-se zinco ativado em solução de éter saturado com HCl (g). O produto da síntese foi purificado em placa preparativa obtendo-se o composto n° **29** com um rendimento de 8 % [30].

O composto **29** obtido na forma de éster foi então analisado por GC/MS (CROMATOGRAMA 28), observando-se na FIGURA 19 o espectro de massas do composto, que mostra o íon molecular do composto m/z 404, a perda de metila (m/z 389) e íon principal a m/z 317. O íon principal deve-se a perda da cadeia lateral ligada ao anel B, conforme mostrado no ESQUEMA 6.

CROMATOGRAMA 28- Injeção do composto **29** em GC/MS

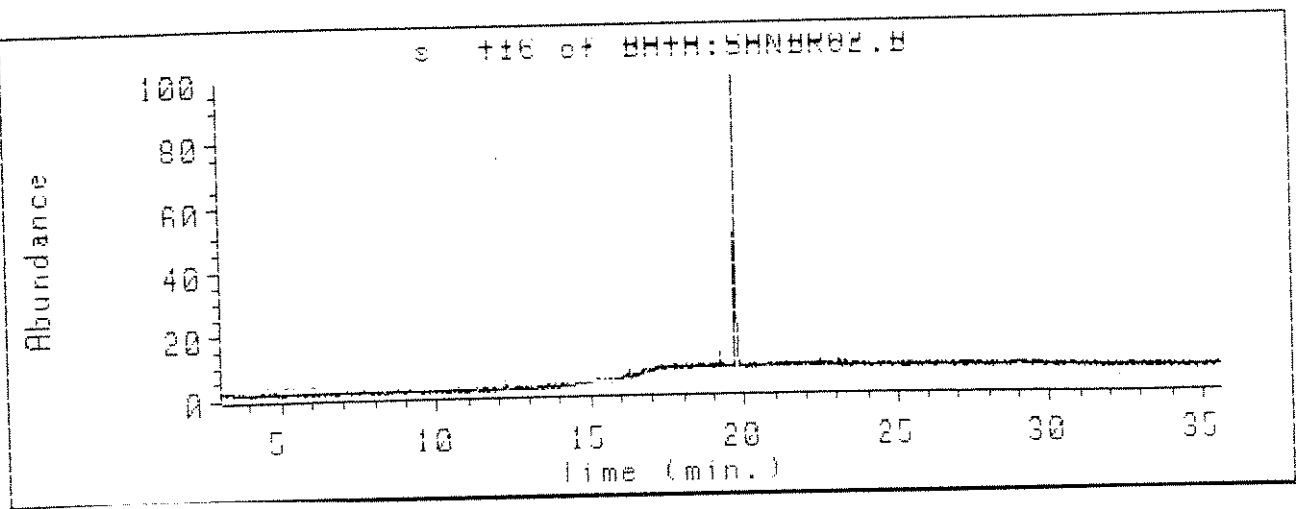
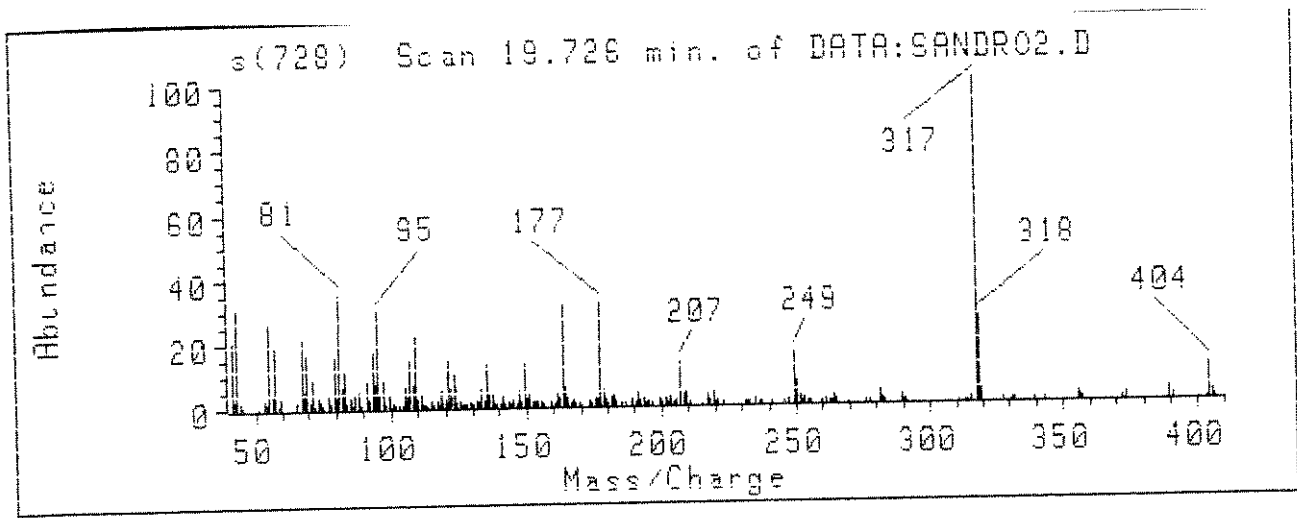
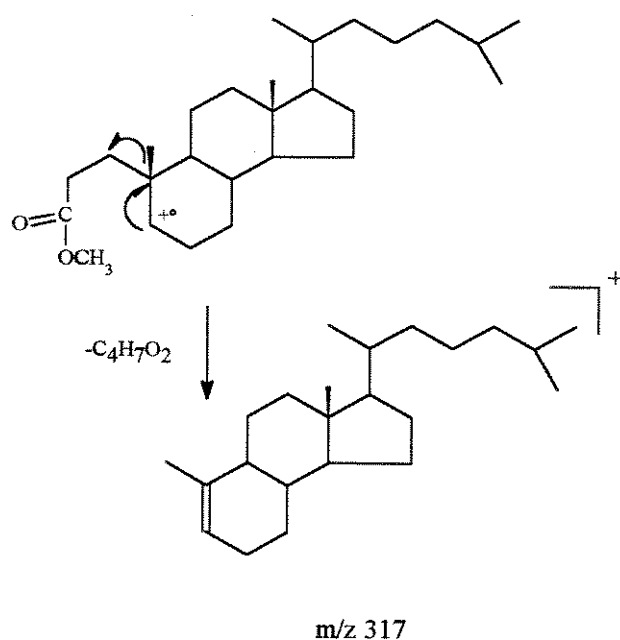


FIGURA 19- Espectro de massas do composto **29** .



ESQUEMA 6 - Proposta de fragmentação para o composto **29**



Com relação ao espectro de NMR ^{13}C do composto (**29**), mostrado a seguir (FIGURA 19A), observa-se em relação ao composto **28**, a presença de uma carbonila no carbono (3) (174,49 ppm). Em relação a **28** este composto apresenta um CH_2 a mais resultante da reação de Clemensen que reduziu a carbonila, este fato pode ser observado no espectro de NMR ^{13}C DEPT do composto **29** (FIGURA 19B).

FIGURA 19A -Espectro de NMR ¹³C do composto 29 .

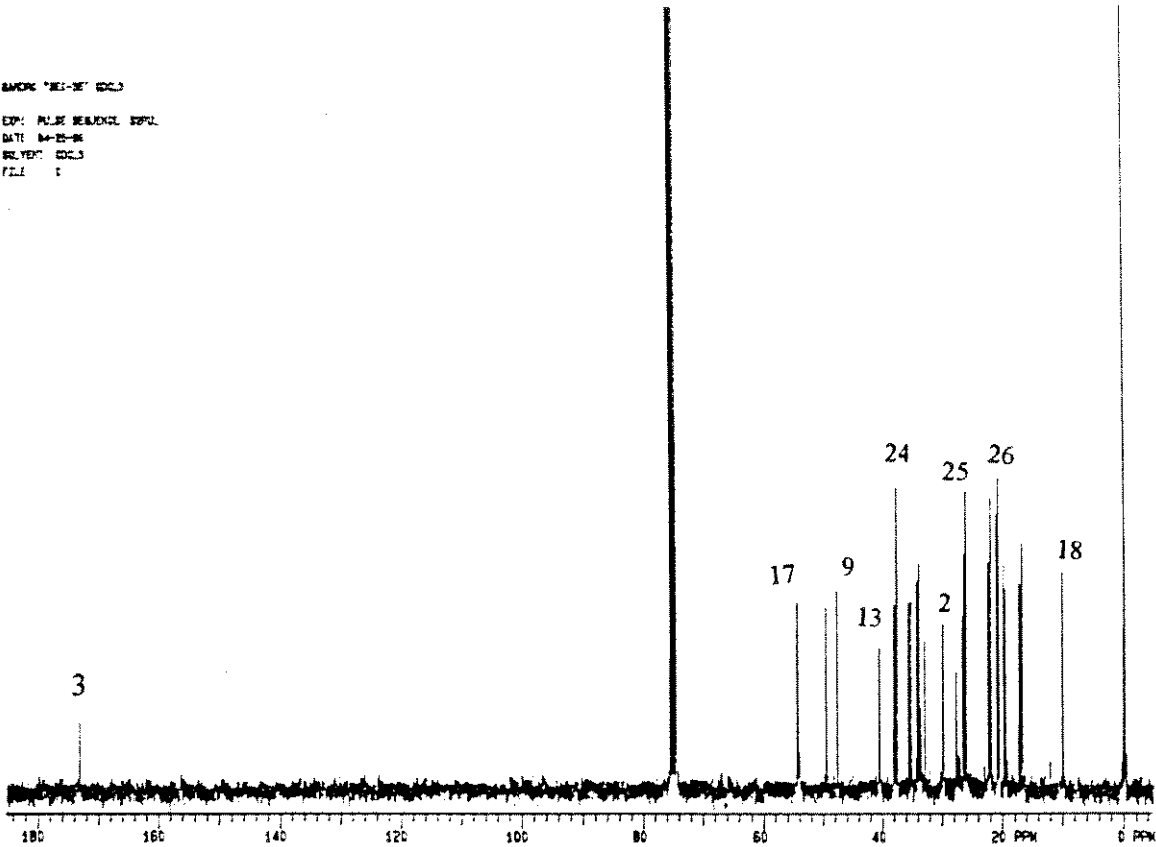
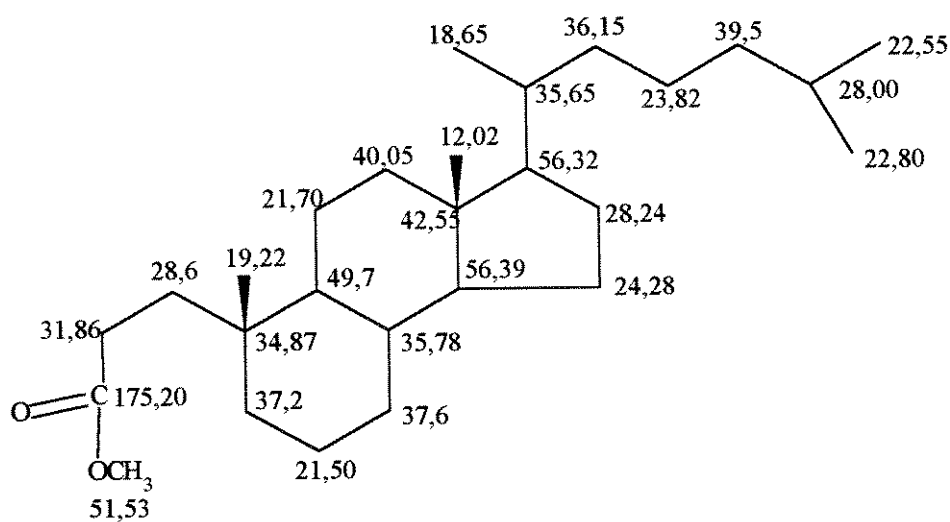
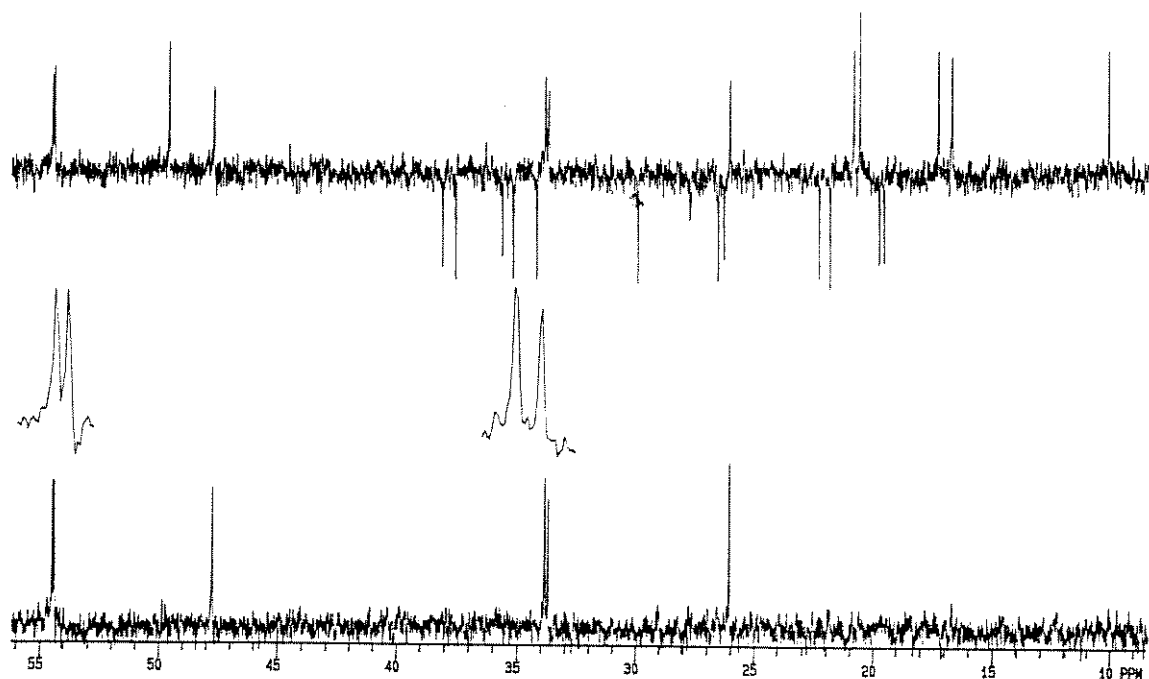


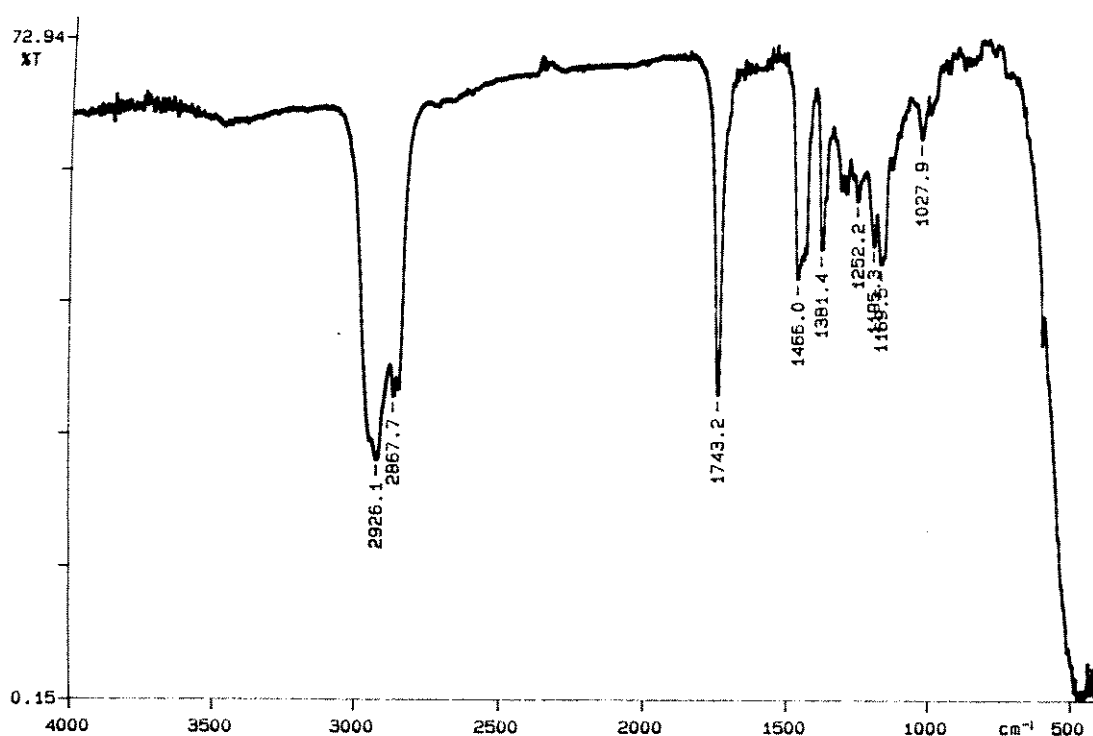
FIGURA 19B - DEPT do composto 29.



29

O espectro de NMR ^{13}C de 29 mostra como diferença em relação ao composto 28, a perda de uma carbonila e o acréscimo de uma metila no carbono 5. No infravermelho do éster 29 se observa uma banda de carbonila em 1743 cm^{-1} (FIGURA 20) , diferentemente do éster 28 que apresentava duas carbonilas (FIGURA 18).

FIGURA 20 - Espectro de infravermelho do composto 29.



8.2 - Análise do biomarcador seco esterano nas amostras.

A síntese do composto seco-esterano **29**, como já dissemos anteriormente foi feita para se identificar compostos desta classe em óleos com algum nível de biodegradação.

As amostras escolhidas para esta análise foram de óleos de origem mista ou seja M1, M2 e M3, alterados por biodegradação. A análise envolveu a injeção da amostras M1, M2 e M3 em SIM e monitoramento dos íons principais do composto **29** que são: o íon molecular a m/z 404, a perda de metila (m/z 389) e íon principal a m/z 317.

Embora o biomarcador **29** não tenha sido encontrado nas amostras M1, M2 e M3, sua preparação foi muito importante, pois pode ser utilizado em outros óleos em estágios mais avançados de biodegradação, existentes no grupo de pesquisa.

9 - CONCLUSÃO GERAL

O estudo dos óleos em ambas as frações neutras e ácidas nos revelaram importantes dados sobre sua origem e maturação:

Origem :

As análises dos componentes hidrocarbonetos dos óleos por GC/MS resultou em:

- óleos A1 à A5 e SM , origem continental
- óleos R1 à R5 , origem continental
- óleos M1 à M3 e SC , embora biodegradados , pode-se chegar à conclusão das análises feitas de que estes são óleos mistos (continental + marinho).

Maturação:

As análises dos parâmetros Ts/Tm e 16 α (H)/ 16 β (H) ent-kaurano mostraram a sua utilidade para avaliar o estágio de maturação dos óleos.

Na fração ácida :

Origem :

O estudo de óleos pouco biodegradados A1 à A5 e R1 à R5 mostraram que análise do biomarcador ácido bicíclico do tipo sesquiterpano com estrutura semelhante a do eudesmano **13** , só foi observado na fração ácida e este biomarcador é característico de óleos continentais.

Maturação:

A análise da razão dos ácidos 22S/22R homomoretanóicos versus profundidade mostra a possibilidade de utilizar esta relação para avaliar a diferença de maturação dos mesmos.

Síntese de biomarcador

- Uma hipótese por nós formulada era que os óleos biodegradados de origem marinha contivessem o biomarcador ácido seco esterano **29**. Este foi sintetizado e a coíncisão não permitiu identificá-lo nos óleos com maior grau de biodegradação (M1 à M3 e SC) . A preparação deste biomarcador não foi em vão pois permitiu um exercício sintético e análises espectroscópicas dos intermediários e além do mais poderá ser utilizado na análise de outros óleos do grupo de geoquímica do IQ.

10- PARTE EXPERIMENTAL

10.1- Análise das frações neutras.

10.1.1- Solventes e Materiais utilizados.

10.1.1A - Tratamento de Solventes

Os solventes utilizados nas análises dos óleos foram submetidos a tratamento prévio para que houvesse menor interferência nos resultados finais.

-Tratamento do n-Hexano.

Inicialmente foram adicionados 400 mL de H_2SO_4 concentrado num balão de três bocas, em banho de gelo, e 350 mL de HNO_3 foi adicionado vagorosamente através de um funil de adição. Após a mistura de ambos adicionou-se o solvente n-hexano. A mistura reacional foi deixada sob agitação em uma temperatura de 55°C durante 4 horas. Após este período a mistura foi transferida para um funil de separação onde foi feita a separação da fase orgânica, ajustando-se o PH (cuidadosamente com banho de gelo) com NaOH até a neutralização, e em seguida lavado 3 vezes com água destilada fria. O n-hexano foi deixado em presença de CaCl_2 por 12 horas e a seguir destilado duas vezes. Foi feito controle de impurezas, como a presença de aromáticos, por análise na região do ultravioleta, sendo em seguida armazenado em um frasco com fita de sódio.

-Tratamento do clorofórmio.

Este solvente foi lavado com ácido sulfúrico concentrado até a coloração do ácido perder o tom amarelado, a seguir foi feito o ajuste de PH com NaOH até a neutralização, e em seguida lavado 3 vezes com água destilada fria. O solvente foi seco durante 24 horas com K_2CO_3 sendo a seguir destilado duas vezes e

armazenado em um frasco escuro em presença de peneira molecular de 4 Å° ativada.

-Tratamento de tolueno e metanol

Os solventes tolueno e metanol foram destilados duas vezes, sendo que entre as destilações os solventes foram mantidos durante 24 horas com CaO.

10.1.1B - Tratamento de sílica-gel.

A sílica utilizada nas colunas cromatográficas (silicagel 60 - Merck 9385) foi lavada com clorofórmio em um aparelho Soxhlet por 24 horas e reativada por aquecimento a 300°C por 2 horas , e a seguir guardada em dessecador para uso posterior.

10.1.1C - Precauções com os materiais

Todas as pipetas utilizadas foram protegidas, nas extremidades em que se conectam os bulbos, com algodão previamente tratado para evitar contaminação de borracha que é prejudicial nas análises em GC/MS. Deve-se tomar o máximo de cuidado na manipulação de materiais de borracha ou simplesmente evitá-los. O algodão utilizado nas pipetas foi lavado com clorofórmio em um aparelho Soxhlet por 24 horas.

10.1.1D - Métodos de análise por GC/MS.

Na análise das frações ácida e neutra dos óleos utiliza-se a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS). Este método envolve um trabalho de várias horas de manipulação dos dados na estação de trabalho.

O método utilizado envolve a obtenção de um cromatograma de corrente iônica total (TIC), sendo estes dados analisados através do terminal do microcomputador pela técnica dos cromatogramas de corrente iônica reconstruída

(RIC), ou através do método de monitoramento de íons seletivos (SIM) o qual melhora a sensibilidade, através do aumento do tempo de aquisição (dwell time) em até 100 vezes [32]. As condições de injeção tanto da fração neutra como da ácida encontram-se no ANEXO 2.

No trabalho de análise dos compostos, tanto da fração ácida como da fração neutra, foram calculados, respectivamente para identificação, os índices de retenção (Ir) e de kovat (Ik), sendo utilizados como padrões, os hidrocarbonetos lineares no caso da identificação de hidrocarbonetos; e os padrões de ésteres metílicos de cadeia longa no caso dos ácidos carboxílicos.

Os Ik foram calculados com base na literatura [13] para programação linear, sendo a fórmula mostrada a seguir:

$$I_{ri} = 100n + 100\Delta \frac{(t_{ri} - t_{rn})}{(t_{rm} - t_{rn})} \quad \text{onde: } n = \text{número de carbonos do HC linear anterior}$$

(trm- trn) m = número de carbonos do HC linear posterior
ou éster linear (no caso de ésteres)

$\Delta n = m - n$ I_{ri} = índice de retenção do pico

HC = Hidrocarbonetos t_{ri} = tempo de retenção do pico

Os tempos de retenção dos HC foram obtidos dos próprios componentes presentes nas amostras de óleo.

10.1.2 - Separação Cromatográfica.

10.1.2A - Separação de parafinas, aromáticos e asfaltenos

A metodologia de obtenção das frações neutras dos óleos envolve inicialmente uma separação cromatográfica (ESQUEMA 7), onde através do gradiente de polaridade dos solventes se obtém as frações parafinicas , aromáticas

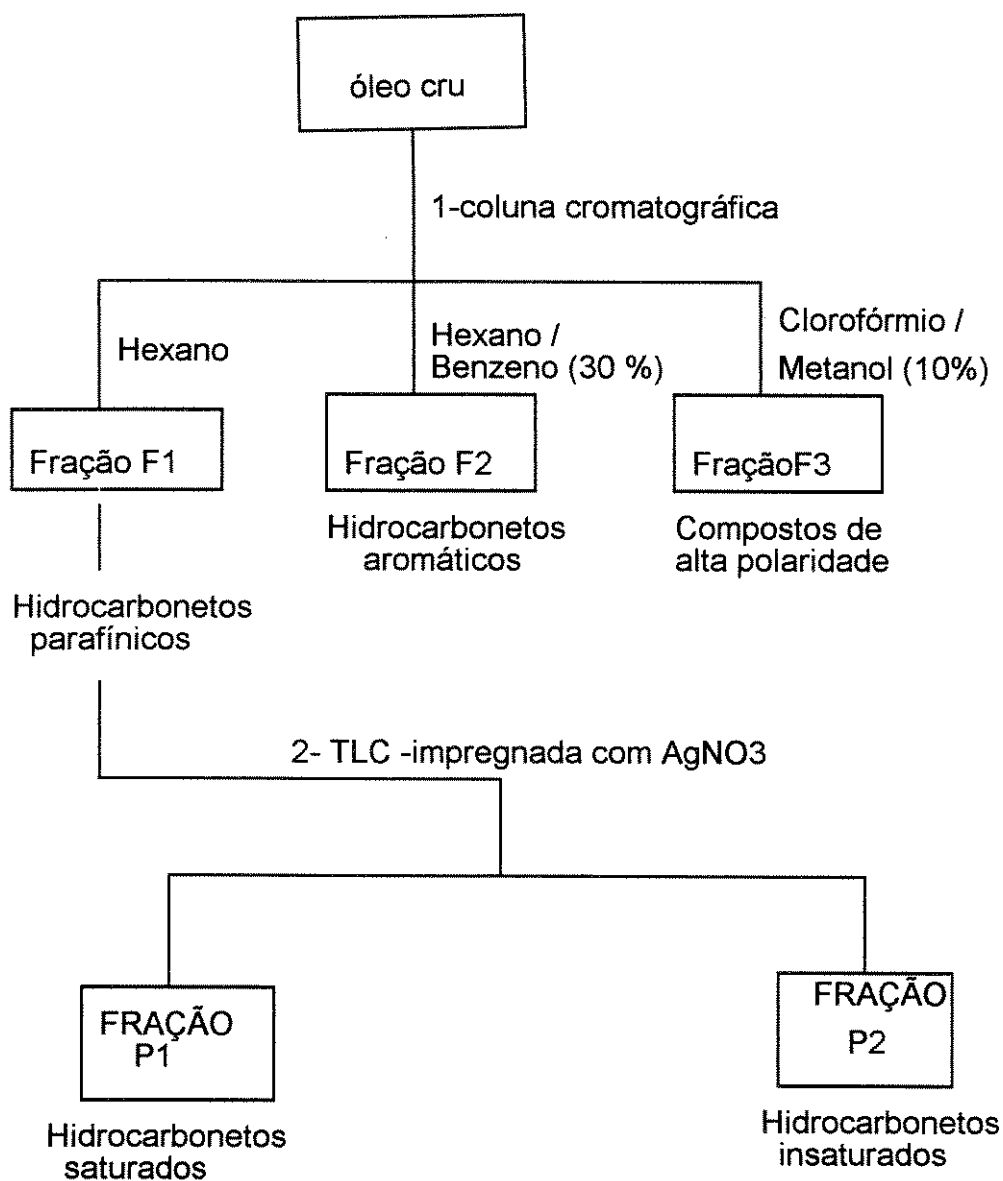
e polares, sendo a fração P1 a mais importante e normalmente utilizada para estudo de biomarcadores, nas refinarias [3g].

A fração F1 é rica em hidrocarbonetos alifáticos com presença de compostos insaturados, a Fração F2 é rica em hidrocarbonetos aromáticos e a Fração F3 possui compostos polares.

As cromatografias em coluna para separação das frações neutras foram feitas numa coluna com 2 cm de diâmetro interno utilizando-se sílica gel (Merck 70-230 mesh) ativada a 300 °C por 2 horas. Na coluna para separação dos compostos foi utilizada uma proporção amostra/sílica de 0,100g / 6g . A amostra de óleo adsorvida sem solvente (papa) foi adicionada ao topo da coluna e eluída com os seguintes solventes bidestilados: inicialmente com 100 mL de n-hexano para eluição da fração parafínica (F1). Em seguida adiciona-se uma mistura de 60mL de solução n-hexano/tolueno (3:2), obtendo-se a fração de aromáticos(F2). Por último foram adicionados 60 mL de solução tolueno/metanol (3:2) para remover da coluna as resinas e asfaltenos, obtendo-se a fração F3 .

Após remoção dos solventes todas as frações foram pesadas, observando-se na TABELA 28 a massa e a porcentagem em cada fração.

ESQUEMA 7 - Fracionamento dos óleos estudados.



Conforme podemos observar na TABELA 28 as frações F1, F2 e F3 não totalizaram 100%, indicando que as amostras de óleo possuem uma elevada porcentagem de compostos de alta polaridade que não puderam ser removidos da coluna com os solventes utilizados.

TABELA 28- Obtenção das frações neutras F1, F2 e F3.

óleo	massa(mg)	F1(mg)	%	F2(mg)	%	F3(mg)	%
A1	207,4	114,0	55,0	10,4	5,0	7,5	3,6
A5	386,4	128,1	33,2	35,0	9,1	8,1	2,1
A4	247,5	188,7	76,2	20,7	8,4	5,7	2,3
A2	247,8	160,0	65,0	7,2	3,0	3,1	1,3
A3	420,0	182,6	43,4	22,7	5,4	7,3	1,7
R4	206,4	124,8	60,6	6,0	3,0	5,0	2,4
R5	337,9	210,0	62,1	64,5	19,0	9,7	2,8
R3	343,5	179,1	52,1	54,4	15,9	9,3	2,7
R1	251,0	92,1	36,7	66,5	26,5	16,8	6,7
R2	200,3	114,1	56,9	38,5	19,2	20,2	10,1
SC	631,6	372,0	58,9	67,1	10,6	14,8	2,3
SE	161,1	65,2	40,4	32,6	20,2	12,3	7,6
M1	251,2	134,0	53,3	70,2	27,9	19,9	7,9
M2	305,0	101,9	33,4	7,8	2,6	31,6	10,4
M3	158,3	76,0	48,0	56,5	35,6	37,9	23,9

10.1.2B - Cromatografia em camada espessa com AgNO_3 (Preparativa).

A fração F1 é rica em hidrocarbonetos alifáticos com pequenas quantidades de compostos insaturados, a técnica de separação em cromatografia de camada espessa impregnada com nitrato de prata (10%) permite separar a fração F1 em uma fração P1 rica em hidrocarbonetos saturados, e outra fração P2 rica em hidrocarbonetos insaturados. (TABELA 29). A preparação é feita adicionando-se sílica gel e solução de nitrato de prata (10 %) e agitando-se a mistura, a espessura das placas é de 1mm e estas devem ser protegidas da luz. As amostras provenientes da fração F1 foram aplicadas e eluídas com hexano, protegendo da oxidação ao ar. O material de coloração esbranquiçada foi separado da placa e considerado como sendo a fração de hidrocarbonetos saturados (P1), os compostos

restantes como hidrocarbonetos insaturados (P2). Para análise dos compostos neutros foi utilizada apenas a fração P1(TABELA 29).

TABELA 29 - Hidrocarbonetos nas frações P1 e P2

óleo	massa(mg)	P1(mg)	%	P2(mg)	%
A1	90,5	47,4	52,0	9,4	10,0
A5	82,7	59,8	72,4	4,1	5,0
A4	94,5	64,3	67,7	7,5	8,0
A2	80,0	43,1	53,8	5,9	7,4
A3	99,1	75,8	76,5	2,9	2,9
R4	72,1	37,9	52,6	4,0	5,6
R5	102,4	75,0	73,2	11,7	11,4
R3	80,5	59,7	74,2	8,6	10,0
R1	92,1	48,7	52,8	3,9	4,2
R2	80,7	60,0	76,3	7,5	9,2
SC	98,7	78,9	80,0	4,9	5,0
SE	60,8	43,8	72,0	5,9	9,7
M1	95,2	83,6	87,8	7,7	8,1
M2	36,2	18,6	51,3	2,5	14,8
M3	50,0	38,3	76,7	3,1	6,2

10.1.2C - Clatratação com solução de uréia.

Na análise dos compostos tetracíclicos do tipo kaurano através de GC/MS se fez necessária posterior separação da fração P1, já que esta fração contém uma quantidade muito grande de hidrocarbonetos lineares. A técnica aqui utilizada foi a da clatratação formando um aduto de uréia [6], que separa os hidrocarbonetos lineares dos isoprenóides, estes últimos contendo os diterpanos tetracíclicos. A técnica é descrita a seguir:

Aproximadamente 20mg da fração P1 foram utilizados na técnica de clatratação com aduto de uréia. Nas frações P1 foram adicionados 5 mL de tolueno e 2mL de solução saturada de uréia dissolvida em metanol, essa mistura foi aquecida até 60°C e deixada em repouso para formação dos cristais de uréia. Os cristais formados foram então lavados 3 vezes com 5 mL de tolueno, e após

evaporação do solvente obteve-se os isoprenóides, que são os compostos de interesse.

10.1.2D- Separação das frações neutras e ácidas dos óleos

A separação das frações neutras e ácidas foi feita segundo a metodologia de McCarthy [31], através de uma coluna cromatográfica com refluxo de solvente.

O método envolve a preparação de uma solução de KOH dissolvido em isopropanol (35g / 700mL) a 60°C , a solução resultante é adicionada a 300g de sílica e transferida para uma coluna cromatográfica que permite o refluxo de solvente. A sílica é lavada abundantemente com CHCl_3 até que seja removido todo o excesso de isopropanol. A seguir adiciona-se a amostra de óleo na razão de 1,0 g de amostra para cada 10g de sílica gel. O refluxo de solvente é iniciado com CHCl_3 , e através da eluição de contínua de solvente pelo intervalo de 6 a 8 horas, obtém-se após evaporação de solvente a fração neutra. A seguir adiciona-se 200 mL de uma solução de éter / ácido fórmico 15%, e através de extração contínua por 5 horas, que após a retirada do ácido fórmico obtém-se a fração ácida.

A fração ácida pode conter ainda compostos neutros ou aromáticos, por esse motivo esta fração é submetida novamente a uma purificação em coluna cromatográfica. A proporção sílica / amostra é de 10:1, sendo utilizados os seguintes eluentes:

(F1)- Hexano - 100 mL	(F2) - Hexano/ tolueno (30%) - 100 mL
(Fac- 3)- CH_2Cl_2 - 100 mL	(Fac- 4) - CH_2Cl_2 / metanol (30%) 100 mL

A fração ácida poderia estar contida tanto na Fac-3 ou Fac-4 por este motivo, foram obtidos espectros na região do infravermelho para identificação da

banda característica de ácido a 1700 cm^{-1} . As porcentagens das frações neutras e ácidas são mostradas na TABELA 30.

Tabela 30 - Porcentagem das frações neutras(Fn) e ácidas(Fac)

óleo	massa (g)	Fn (g)	%	Fa(mg)	%
A1	29,9701	26,5240	88,50	36,0	0,12
A2	26,6615	20,9293	78,50	29,3	0,11
A3	31,7014	22,0959	69,70	34,9	0,11
A4	30,2795	19,9814	65,99	21,2	0,07
A5	29,1023	18,3344	63,00	37,8	0,13
R1	30,0010	27,0009	90,00	27,0	0,09
R2	32,7214	29,1220	89,85	65,0	0,20
R3	30,1245	26,5096	88,80	21,1	0,07
R4	30,1058	22,6697	75,30	78,3	0,26
R5	35,0023	24,7466	70,70	38,5	0,11
SC	30,5320	28,4863	93,30	69,6	0,23
SE	30,2533	23,0832	76,30	84,7	0,28
M1	32,1272	27,3081	85,00	186,3	0,58
M2	30,4978	25,0082	82,00	57,9	0,19
M3	28,6400	23,1411	80,80	131,7	0,46

10.1.2E- Esterificação dos ácidos

Para análise da fração ácida por GC/MS se fez necessária a transformação dos ácidos em seus respectivos ésteres. As amostras foram dissolvidas numa quantidade pequena de diclorometano e a seguir adicionadas num balão de 50 mL com resfriamento em banho de gelo, a seguir foi adicionado diazometano dissolvido em éter, iniciando-se a agitação e deixando-se reagir, o término da reação foi monitorado por cromatografia de camada delgada, com um tempo total de 5 horas. O solvente foi evaporado e a amostra resultante submetida a cromatografia em coluna com a eluição de diclorometano, obtendo-se nesta fração os ésteres, que foram identificados pelo espectro na região do infravermelho (ANEXO 3, ESPECTROS 16 a 30).

As frações na forma dos seus ésteres metílicos foram analisadas por GC/MS.

10.2 - Instrumentação (Análise do Petróleo)

10.2A - Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).

Na análise das frações neutras e ácidas dos óleos utiliza-se a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas(GC/MS). Os métodos utilizados envolvem a obtenção de um cromatograma de corrente iônica total (TIC), podendo-se analisar estes dados através do terminal do computador, outra técnica associada a esta primeira é o método de monitoramento de íons seletivos (SIM) o qual aumenta a sensibilidade, onde o tempo de aquisição melhora em 100 vezes [32].

A concentração das amostras foi de 30 mg por 1 mL de solvente, sendo injetado apenas 1µl da solução. O aparelho utilizado nas análises foi o HP5970B e as colunas capilares utilizadas foram a ULTRA 2, 25m, 0,2mm com fase estacionária composta de 5% de fenil metil silicone (coluna 1) e HP-17 medium performance, 25m,02mm, com fase estacionária composta de 5% de fenil metil silicone (coluna 2) sendo utilizado hélio como gás de arraste , e energia de ionização de 70 eV. As condições de injeção são mostradas no ANEXO 2.

10.2.B - Espectrofotometria de Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção de infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR série 1000 , na forma de filmes sobre cela de Kbr ou NaCl.

10.3 - PARTE EXPERIMENTAL - SÍNTESE

10.3.1 - Instrumentação utilizada na identificação de compostos de síntese.

10.3.1A - Ressonância magnética nuclear de próton- NMR ^{13}C

Os espectros de NMR ^{13}C foram obtidos no Espectrômetro Varian Gemini 300 Mhz, utilizando-se como solventes tetracloreto de carbono ou clorofórmio deuterado, sendo o padrão interno o hexametildisiloxano (HMD). Os deslocamentos químicos (δ) são indicados em ppm (TABELAS 31, 32, 33 e 34).

Observação : Nos espectros de NMR ^{13}C dos compostos 26 , 28 e 29 houve uma correção de $\Delta\delta = + 1,96$ nos valores dos deslocamentos químicos, uma vez que a calibração do equipamento é feita com o padrão TMS que apresenta diferença de deslocamento desta ordem.

10.3.1B - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

As análises por GC/MS foram feitas no aparelho HP5970B acoplado ao cromatógrafo HP5890 com coluna capilar ULTRA (25m, 0,2mm com fase estacionária composta de 5% de fenil metil silicone sendo utilizado hélio como gás de arraste e energia de ionização de 70 eV.

As análises dos compostos foram feitas obtendo-se o cromatograma de corrente iônica total, a programação de temperatura específica para sínteses é mostrada a seguir:

Temperatura inicial: 80 °C	Tempo inicial : 0,89 min
Velocidade : 15 °C / min	Temperatura final : 290 °C
Tempo final : 15 min	Tempo total : 30,55 min

10.3.1C- Espectrofotometria de Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção de infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Perkin-Elmer FT-IR série 1000 , na forma de filmes sobre cela de KBr ou NaCl.

10.4. - Preparação dos biomarcadores derivados de Colesterol 3 .

A seguir será descrito a obtenção dos biomarcadores do tipo seco ácido derivados de colesterol, a primeira etapa é a oxidação do colesterol produzindo a colesteno 26.

10.4.1 - Preparação de colest-4-en-3-ona (26) [25].

Para um balão de 2 bocas equipado com sistema de agitação, funil de adição e sistema de Dean-Stark são adicionados 60 mL de tolueno. Uma pequena porção do tolueno é destilada para o frasco de Dean-Stark com o objetivo de retirar toda umidade formada na reação por destilação azeotrópica, a seguir adicionou-se ao balão 4,0 g de colesterol e 40 mL de ciclohexanona. depois que um adicional de 8 mL de tolueno foi destilado, adicionou-se gota a gota por 30 minutos, uma solução de 0,88g isopropóxido de alumínio dissolvido em 8 mL de tolueno seco.

A reação é deixada em refluxo por 2 horas, notando-se o aparecimento de uma coloração alaranjada, após este período, a reação é deixada resfriar a temperatura ambiente.

À mistura resultante são adicionados 8 mL de uma solução saturada de tartarato de potássio e sódio, sendo a fase orgânica concentrada em evaporador rotativo, a mistura residual é extraída com 10 mL por três vezes com clorofórmio, e a seguir a fase orgânica foi lavada com 2 x 8mL de água, e secada com MgSO₄.

O clorofórmio é evaporado, e o material resultante cristalizado com metanol a quente, resultando após resfriamento, cristais incolores de Δ^4 -colesten- 3- ona (2,4 g , rendimento de 60 %) [25].

Dados físicos do composto: $\alpha_D^{25^\circ\text{C}} = + 100,8^\circ$

ponto de fusão :80,1- 80,5°C

literatura [25]: ponto de fusão : 79,5-80,5°C

TABELA 31 - Deslocamentos químicos em NMR ^{13}C da colestenona.

Carbono	Colestenona (deslocamentos) sintético	Tipo de carbono	Colestenona desloc. (literatura [26,27])
1	36,12	CH ₂	35,7
2	33,85	CH ₂	33,85
3	195,90	C=O	198,90
4	124,63	CH (dupla)	123,6
5	167,90	C	171,00
6	32,90	CH ₂	32,90
7	32,31	CH ₂	32,21
8	36,00	CH	35,70
9	54,11	CH	53,80
10	38,51	C	38,60
11	21,26	CH ₂	21,00
12	39,76	CH ₂	39,40
13	42,67	C	42,40
14	56,24	CH	55,90
15	24,44	CH ₂	24,10
16	28,44	CH ₂	28,10
17	56,43	CH	56,10
18	12,25	CH ₃	12,00
19	17,62	CH ₃	17,40
20	35,96	CH	35,70
21	18,94	CH ₃	18,70
22	36,37	CH ₂	36,10
23	24,07	CH ₂	23,80
24	39,97	CH ₂	39,60
25	28,24	CH	27,90
26	22,88	CH ₃	22,80
27	23,14	CH ₃	22,80

10.4.2 - Preparação do ácido 5-oxo-3,5 seco-4-norcolestano-3-óico (27) [28].

Num balão de duas bocas de 250 mL com um eficiente sistema de agitação, foram adicionadas uma solução contendo 2 g de colest-4-en-3-ona em 120 mL de álcool terc-butilico e outra solução de 1,1 g de carbonato de potássio anidro em 30 mL de H₂O. No balão, foram adicionados 30 mL de uma solução preparada a partir de 0,8 g de metaperiodato de sódio em 100 mL de H₂O, e 2 mL de uma solução preparada de 0,1 g de KMnO₄ em 20 mL de H₂O. A agitação foi iniciada, e as soluções remanescentes de permanganato e metaperiodato foram transferidas para seus respectivos funis de adição. A solução de metaperiodato foi adicionada num período de aproximadamente 30 minutos, e a solução de permanganato era adicionada apenas para manter a coloração rosa da solução em reação.

A agitação continuou por aproximadamente 1,5 horas, tendo sido adicionado vagarosamente uma solução de 4g de bissulfito de sódio em 8 mL de H₂O. Após um período adicional de agitação de 20 minutos a suspensão resultante foi filtrada num funil de placa porosa contendo Celite, uma pasta residual lavada com álcool terc-butilico (2 x 10 mL).

Os filtrados foram combinados e concentrados por evaporação, até um volume de 40 mL. Após o resfriamento foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico 10 %, e a mistura resultante extraída com éter (3 x 30 mL). As frações orgânicas foram combinadas e lavadas, primeiramente com 4mL de solução de bisssulfito de sódio (10%) e em seguida 2 vezes com 10 mL de água. Gelo picado foi adicionado à fração etérea, e a mistura extraída três vezes com 15 mL de solução de NaOH (10%). As soluções aquosas foram combinadas e lavadas duas vezes com 5mL de éter. A fração aquosa básica foi transferida para um funil de separação de 250 mL, adicionou-se gelo picado e 60 mL de uma solução de ácido sulfúrico 10 % foi adicionado com cautela. O funil de separação foi agitado

cuidadosamente, e o produto de cor branca começou a se formar (aspecto de goma). A mistura foi então extraída com quatro porções de 40 mL de diclorometano, e os extratos combinados foram lavados três vezes com 15 mL de água. A fração orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada sobre pressão reduzida. O material resultante foi triturado com 5 mL de acetona e após um breve período de aquecimento os cristais começaram a separar. A pureza deste composto foi testada em cromatografia de camada delgada e após esta etapa purificado com cromatografia de camada espessa (preparativa) eluído com diclorometano. Rendimento da reação: 400 mg (20 %).

Dados físicos do composto:

ponto de fusão: 156 °C , $\alpha_D^{25^\circ\text{C}} = + 33,4^\circ$.

literatura [38] - ponto de fusão: 154-154,5°C ,

$$\alpha_D^{25^\circ\text{C}} = + 34^\circ.$$

TABELA 32 - Deslocamentos químicos em NMR ^{13}C do composto 27

Carbono	Seco esterano ácido (deslocamentos)	Tipo de carbono
1	29,35	CH_2
2	31,33	CH_2
3	160,5	$\text{C}=\text{O}$
4		
5	215,27	$\text{C}=\text{O}$
6	38,06	CH_2
7	29,35	CH_2
8	34,80	CH
9	47,83	CH
10	50,33	C
11	21,35	CH_2
12	39,28	CH_2
13	42,45	C
14	55,68	CH
15	24,18	CH_2
16	28,03	CH_2
17	55,96	CH
18	11,93	CH_3
19	20,34	CH_3
20	35,67	CH
21	18,36	CH_3
22	36,05	CH_2
23	23,78	CH_2
24	39,43	CH_2
25	27,95	CH
26	22,51	CH_3
27	22,76	CH_3

10.4.3 - Preparação de éster metílico do ácido 5-oxo- 3,5 seco-4-norcolestano-3-óico (**28**) [37].

O ácido **27** apresenta interação do tipo ponte de hidrogênio intramolecular , interação esta que dificulta a reação de metilação com diazometano, portanto neste caso foi necessário a metilação com metanol anidro saturado com HCl (g) , o procedimento de preparação foi similar ao da literatura [37] , num sistema em que o HCl (g) gasoso era gerado e a seguir seco pela passagem por um recipiente contendo ácido sulfúrico concentrado, e seguir borbulhado num frasco que com metanol. A etapa seguinte foi adicionar 300 mg do ácido a ser metilado num balão, com o metanol saturado com HCl (g), o sistema foi então refluxado por 2 horas, a mistura reacional foi então passada em coluna, eluindo-se o composto com 10 ml de clorofórmio. A solução foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada evaporada em rotavapor, obtendo-se 240 mg (80 %) do composto **28** .

TABELA 33 - Deslocamentos químicos em NMR ^{13}C do composto **28**

Carbono	Éster seco esterano (deslocamentos) ppm	Tipo de carbono
1	29,46	CH_2
2	31,33	CH_2
3	174,49	$\text{C}=\text{O}$
4		
5	214,92	$\text{C}=\text{O}$
6	38,10	CH_2
7	29,11	CH_2
8	34,84	CH
9	47,78	CH
10	50,33	C
11	21,38	CH_2
12	39,34	CH_2
13	42,48	C
14	55,76	CH
15	24,19	CH_2
16	28,04	CH_2
17	56,00	CH
18	11,94	CH_3
19	20,44	CH_3
20	35,68	CH
21	18,55	CH_3
22	36,06	CH_2
23	23,77	CH_2
24	39,45	CH_2
25	27,97	CH
26	22,52	CH_3
27	22,77	CH_3
$\text{CH}_3\text{-O}$ (éster)	51,50	CH_3

10.4.4- Preparação do éster metílico do ácido 3,5 seco-4-norcoleston-3-óico (29)

O composto 28 (200mg) foi dissolvido em éter etílico saturado com HCl (g) (mesmo procedimento da etapa anterior, mudando-se o solvente) numa temperatura de 0° C, foi cuidadosamente adicionado ao frasco de reação 2,5 g de Zn ativado.[O zinco ativado pode ser preparado adicionando-se a este 10 mL de uma solução de HCl (2%) e agitando-se por 5 minutos . O zinco é então lavado 2 x com água (10 mL), 2 x com 10 mL de etanol, 2x com 10 mL de acetona e finalmente com 10 mL de éter seco. Para que haja um bom rendimento da reação, o zinco deve ser utilizado imediatamente após o preparo.

A mistura da reação foi agitada por um período de uma hora, depois filtrada num funil de placa porosa para remoção do zinco, na fase orgânica foi adicionado água para remoção de qualquer excesso de ácido clorídrico, e a seguir o composto foi extraído com diclorometano.

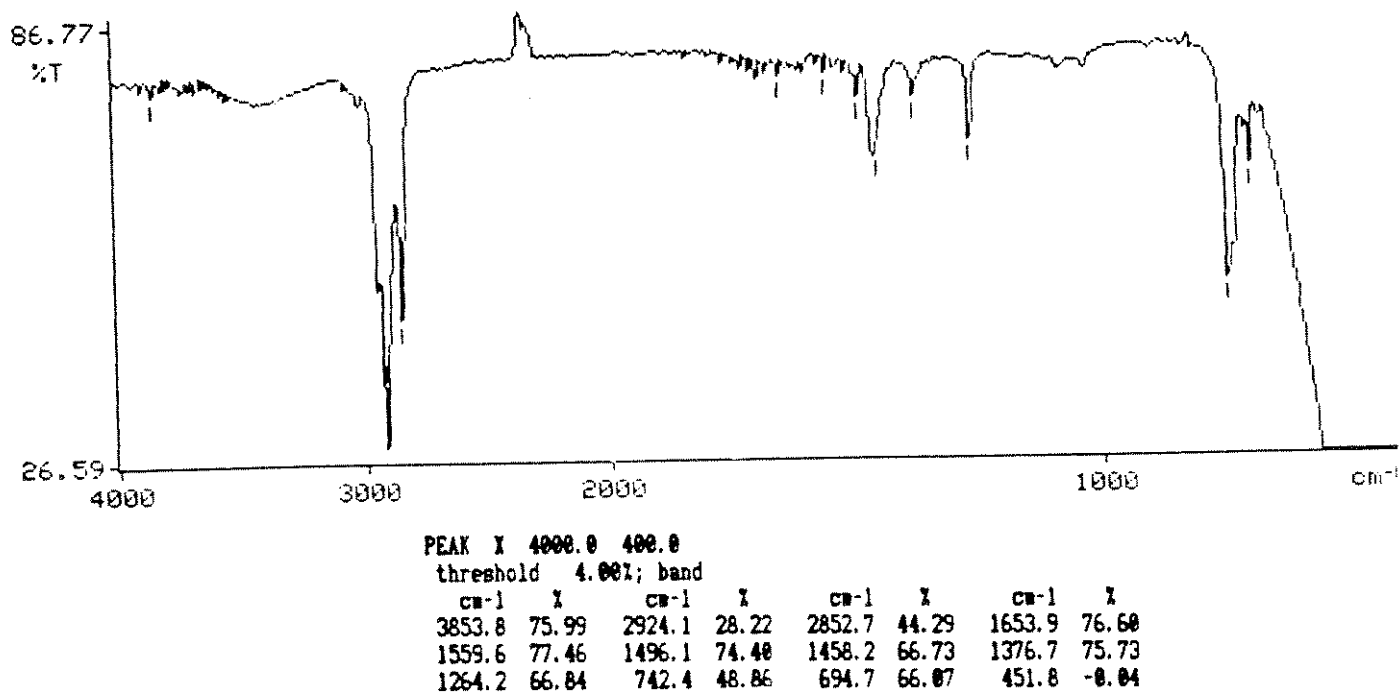
A amostra foi purificada em cromatografia de camada espessa (preparativa), e após eluído com uma solução de hexano / acetato de etila (9:1) obtendo-se 16 mg (8%) do composto 29 . Dados físicos do composto: $\alpha_D^{25^\circ\text{C}} = + 46,1^\circ$ Ponto de fusão:155°C .

TABELA 34- Deslocamentos químicos do composto **29** .

Carbono	Éster seco esterano (deslocamentos) ppm	Tipo de carbono
1	28,60	CH ₂
2	31,86	CH ₂
3	175,20	C=O
4		
5	37,20	CH ₂
6	21,50	CH ₂
7	37,60	CH ₂
8	35,78	CH
9	49,70	CH
10	34,87	C
11	21,70	CH ₂
12	40,05	CH ₂
13	42,55	C
14	56,39	CH
15	24,28	CH ₂
16	28,24	CH ₂
17	56,32	CH
18	12,02	CH ₃
19	19,22	CH ₃
20	35,65	CH
21	18,65	CH ₃
22	36,15	CH ₂
23	23,82	CH ₂
24	39,50	CH ₂
25	28,00	CH
26	22,55	CH ₃
27	22,80	CH ₃
CH ₃ -O (éster)	51,53	CH ₃

ANEXO 1

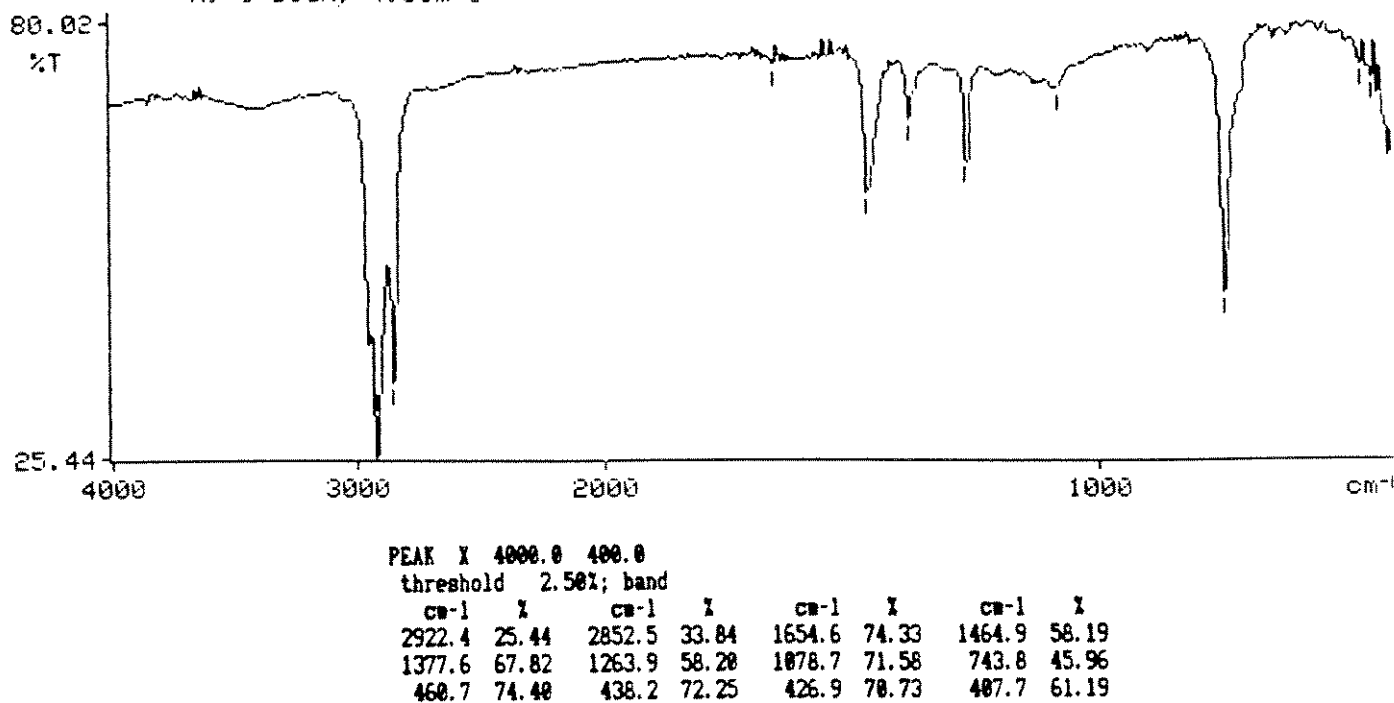
ESPECTRO 1 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de A1.



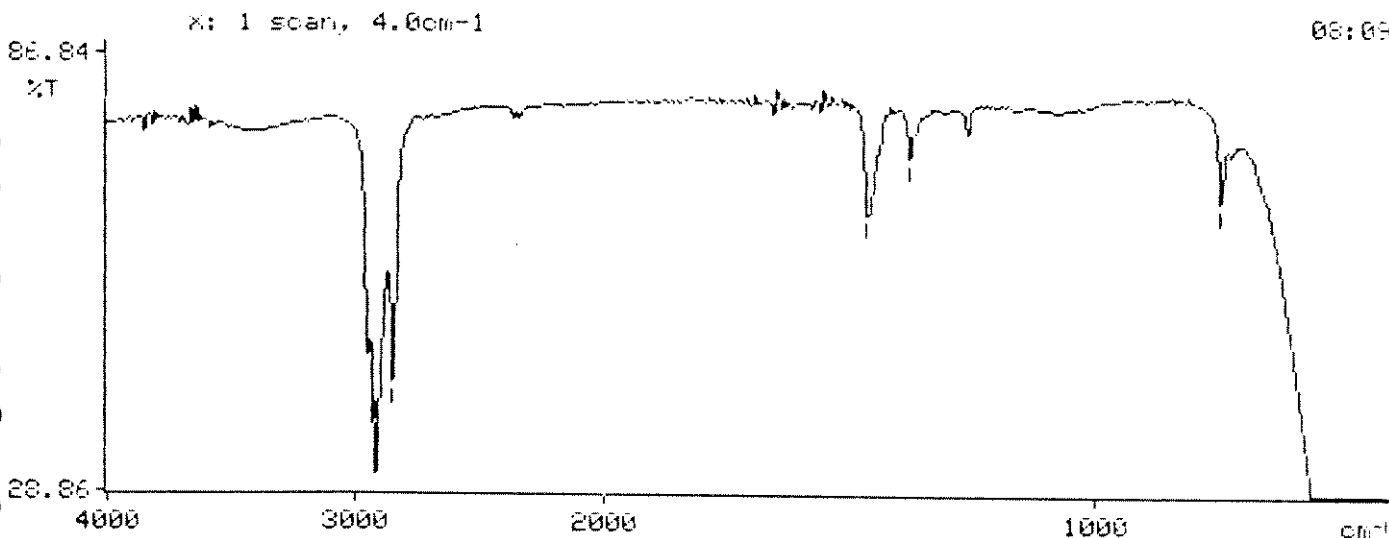
ESPECTRO 2 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de A2.

X: 1 scan, 4.0cm-1

09:26

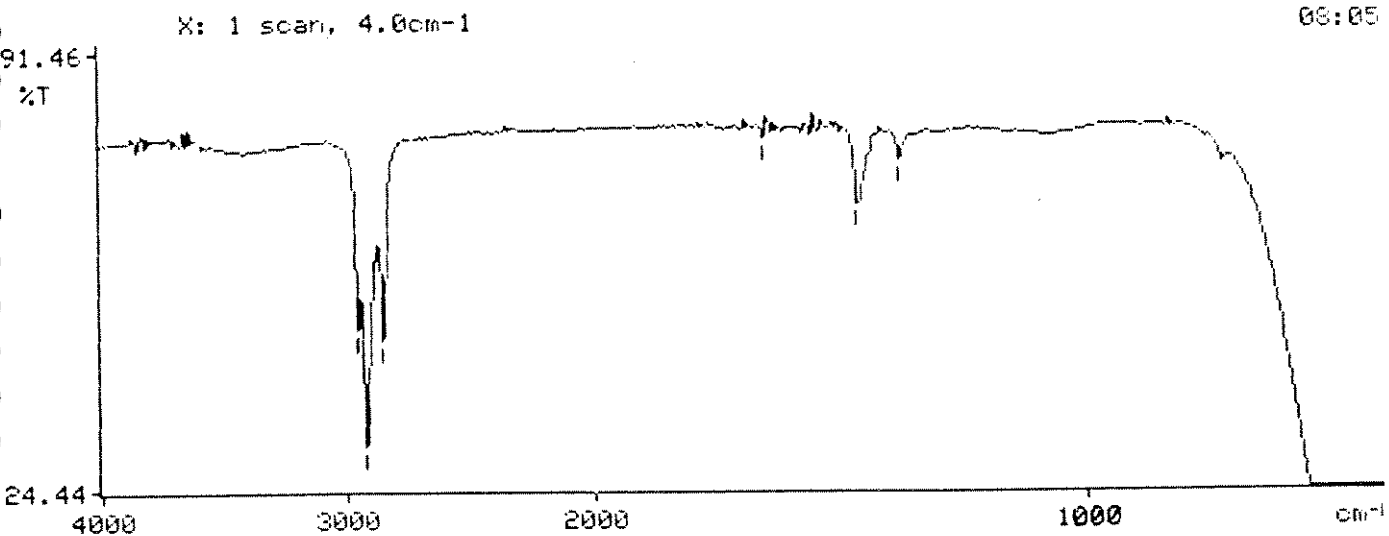


ESPECTRO 3 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de A3.



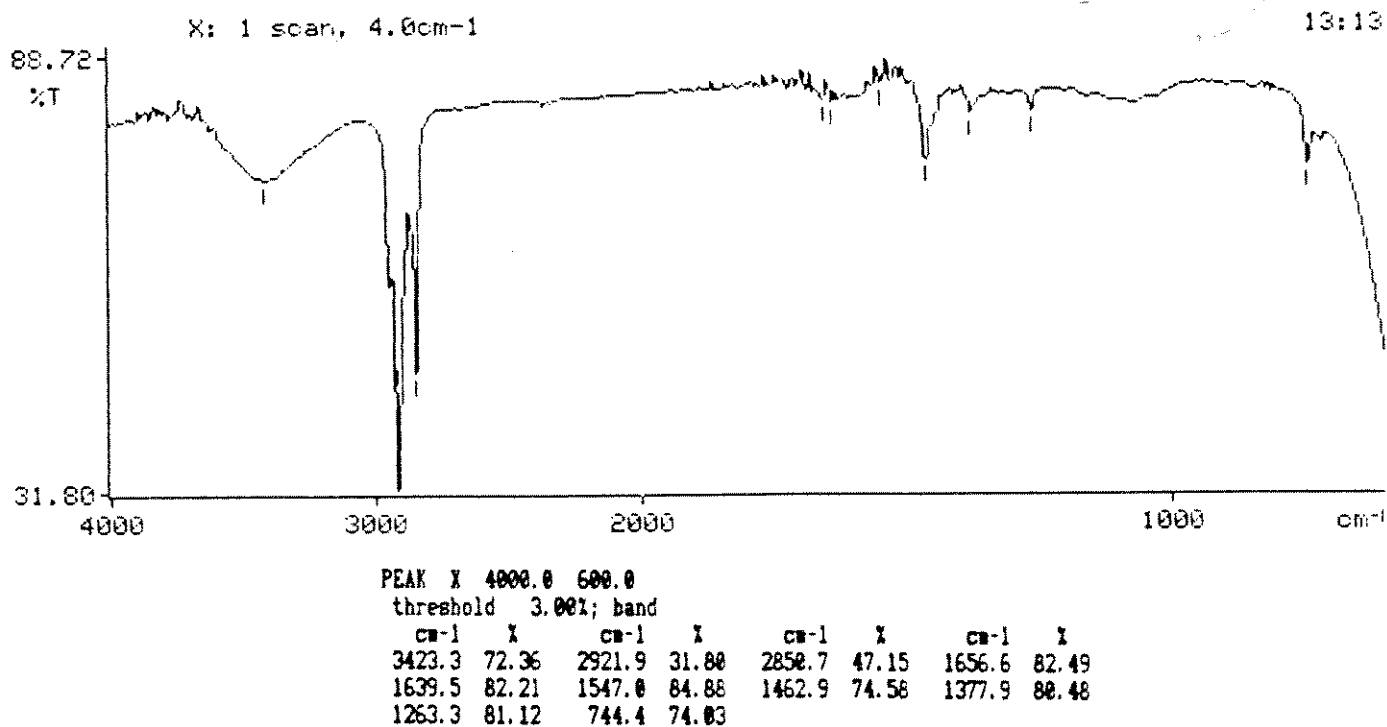
PEAK X 4000.0 400.0							
threshold 4.00%; band							
cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
2922.9	31.13	2852.5	42.18	1465.1	64.85	1377.2	73.10
744.6	67.16	437.8	0.15	413.7	1.76		

ESPECTRO 4 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de A4.

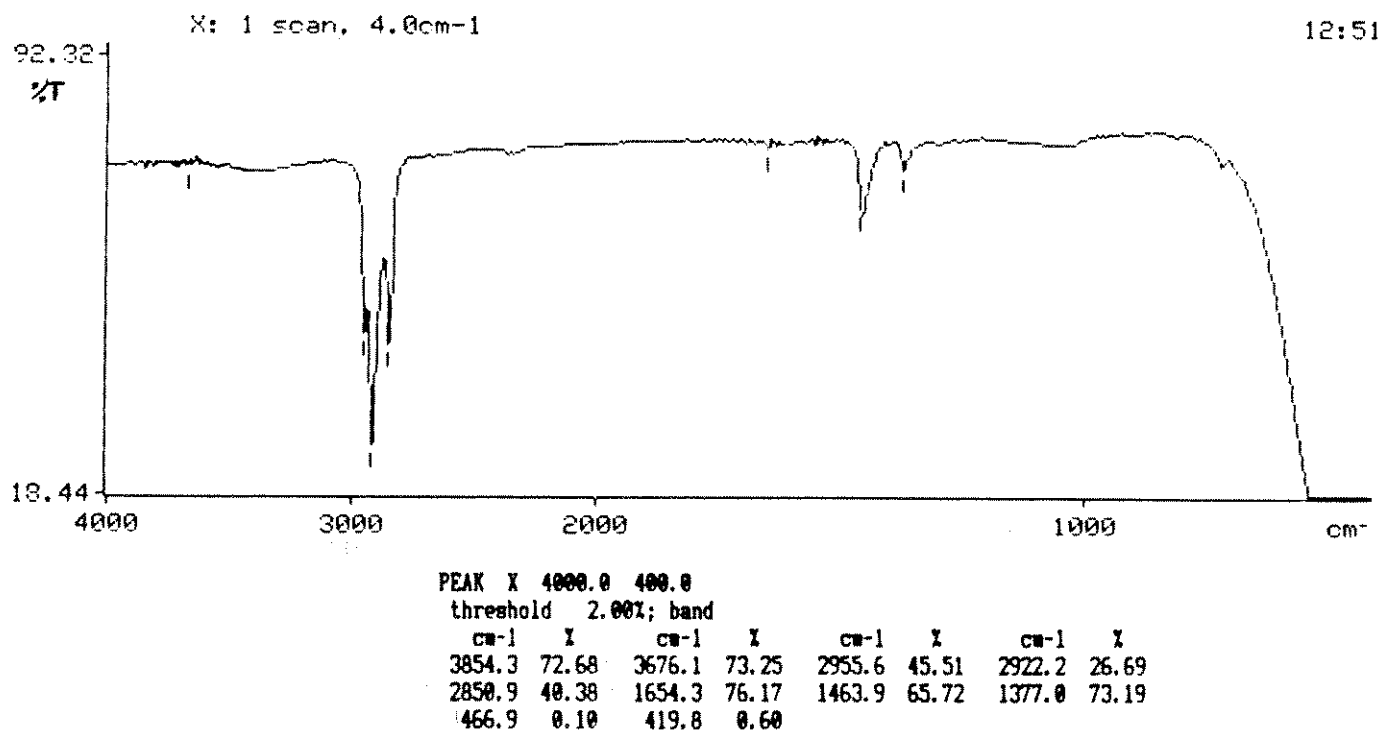


PEAK	X	4000.0	400.0				
threshold		4.00%	band				
cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
2955.9	49.02	2922.3	31.30	2850.9	44.61	1654.3	77.36
1465.5	67.75	1377.1	74.86	432.4	0.18		

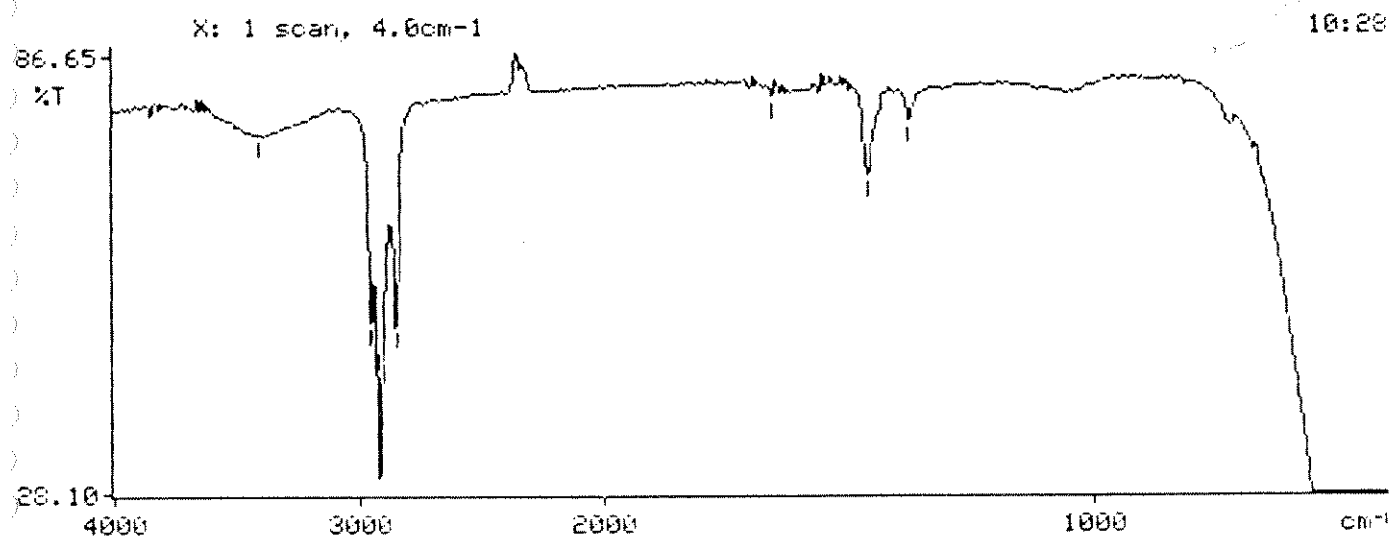
ESPECTRO 5 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de A5.



ESPECTRO 6 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de R1.

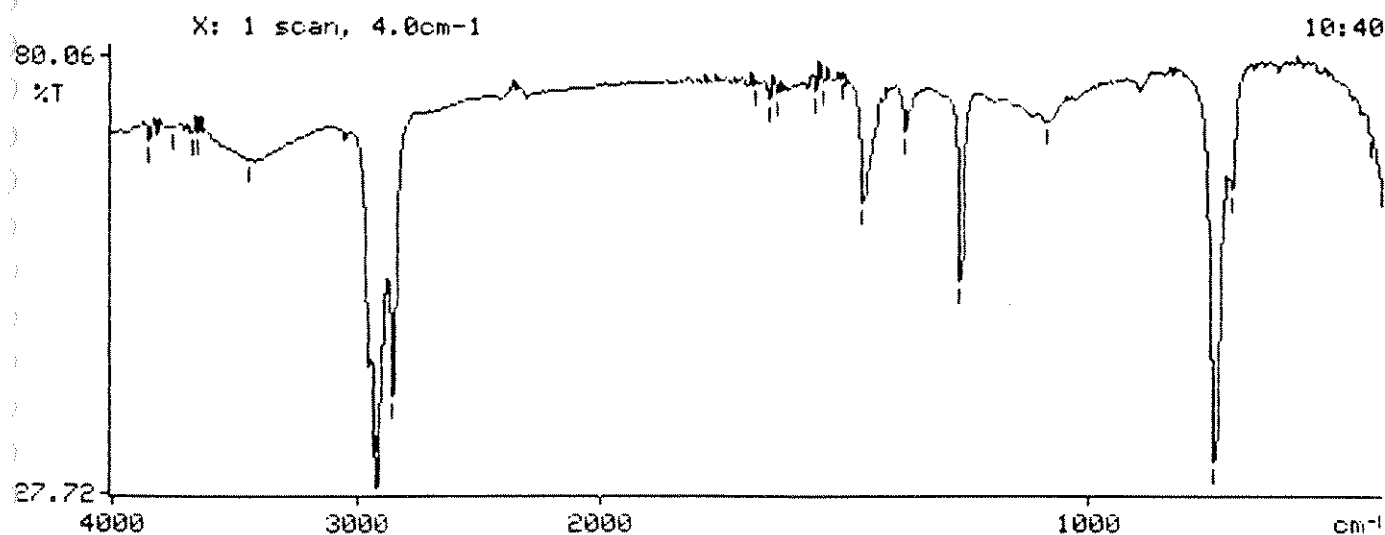


ESPECTRO 7 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de R2.



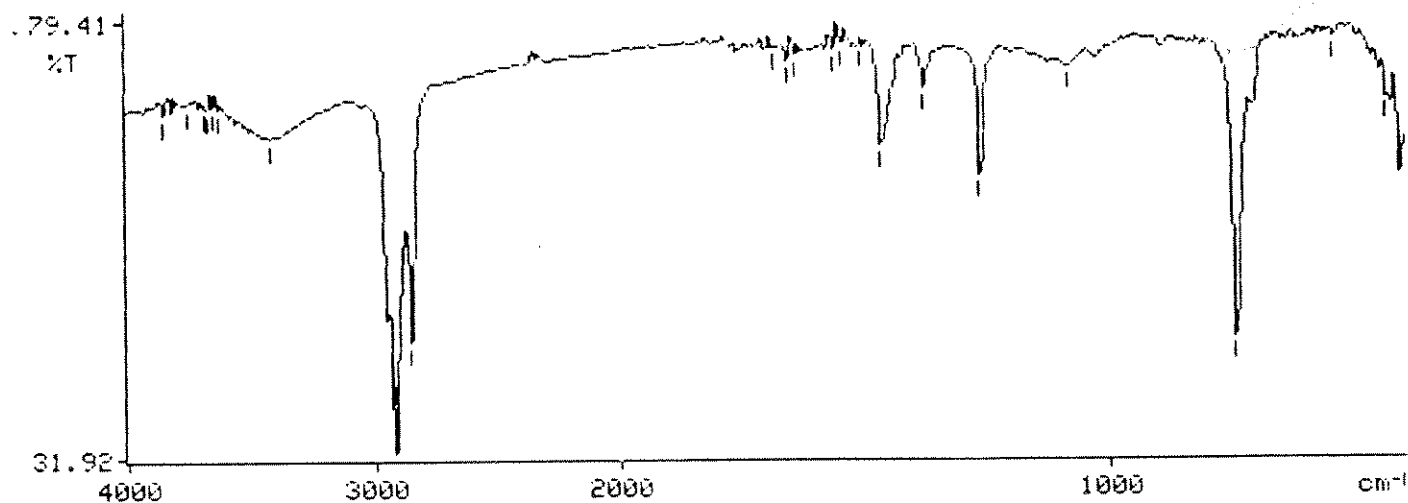
PEAK X 4000.0 400.0							
threshold 3.50%; band							
cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3415.5	75.88	2955.8	51.05	2918.6	28.65	2849.7	42.22
1654.3	80.53	1463.3	70.23	1376.9	77.77	464.2	0.18

ESPECTRO 8 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de R3.



PEAK X 4000.0 400.0							
threshold 2.50%; band							
cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3854.2	69.06	3751.8	70.29	3676.2	70.23	3650.1	70.33
3448.3	67.47	2925.3	27.72	2853.6	38.73	1685.9	75.81
1654.3	73.97	1637.1	75.18	1560.2	75.08	1544.0	76.80
1508.3	76.29	1465.8	62.16	1376.9	70.74	1264.1	47.66
1085.1	72.25	742.7	30.68	707.4	63.67	424.4	68.98

ESPECTRO 9 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de R4.

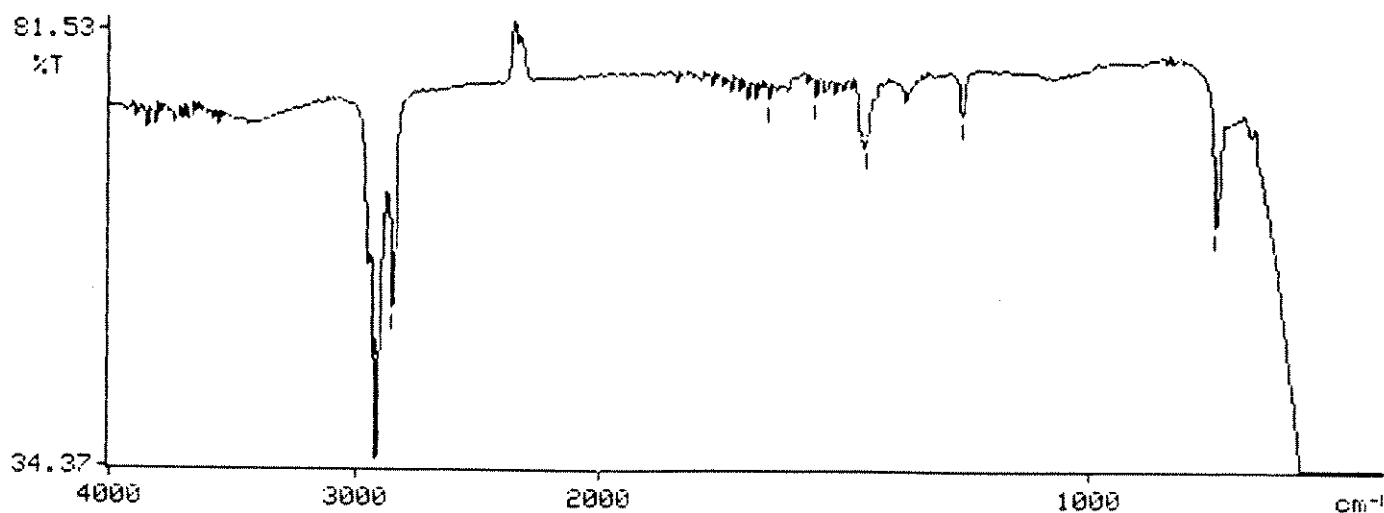


PEAK X 4000.0 400.0
threshold 2.00%; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3854.1	68.24	3751.9	69.33	3690.2	69.74	3676.2	69.40
3650.0	69.49	3629.6	68.92	3421.9	66.62	2924.5	31.92
2853.0	43.79	1685.3	75.53	1654.2	74.20	1636.8	75.15

1560.2	75.52	1543.0	76.85	1500.3	75.78	1465.6	65.46
1376.9	72.11	1264.1	58.74	1080.8	74.41	742.6	44.04
541.8	76.79	437.4	70.23	400.6	61.11		

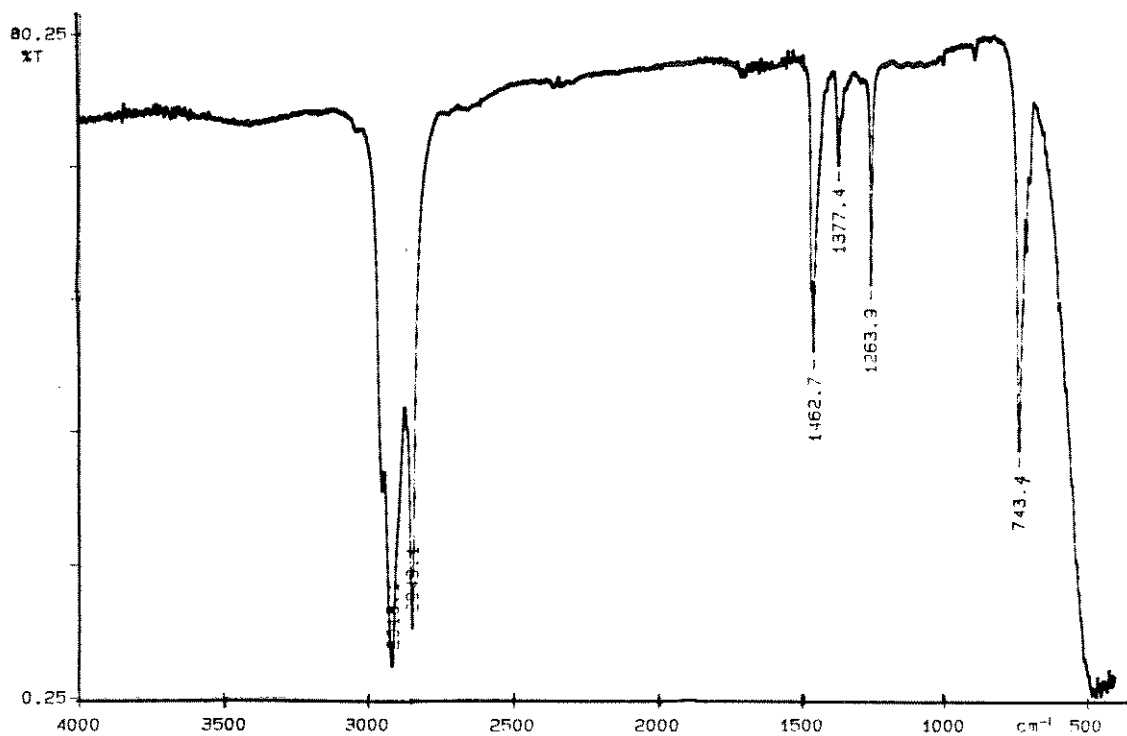
ESPECTRO 10 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de R5.



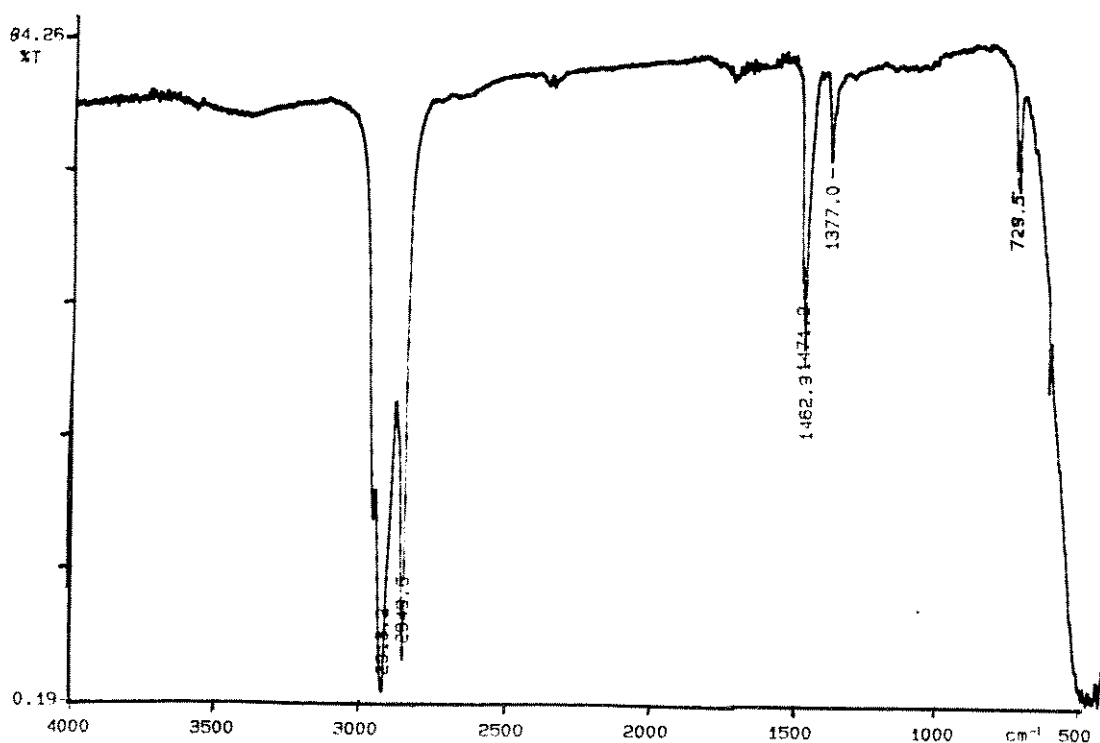
PEAK X 4000.0 400.0
threshold 4.00%; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
2921.1	35.16	2850.2	47.58	1654.0	72.36	1559.6	72.89
1458.2	68.43	1263.8	70.80	743.5	60.41	452.2	0.22

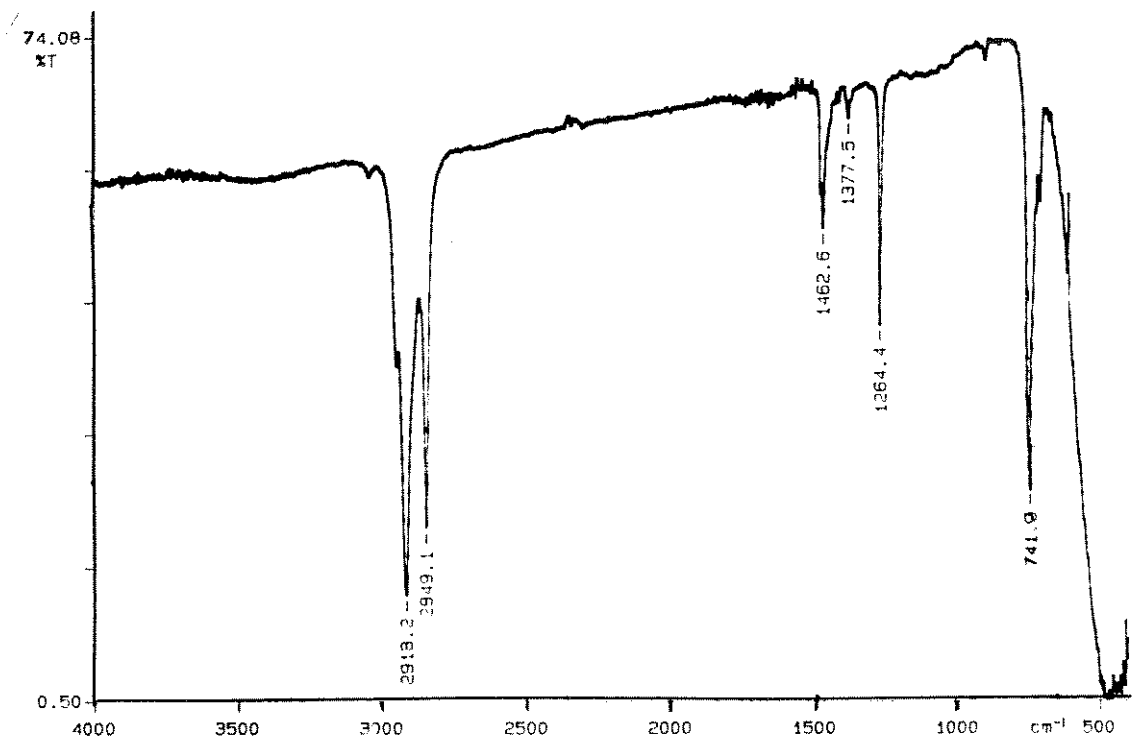
ESPECTRO 11 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de M1.



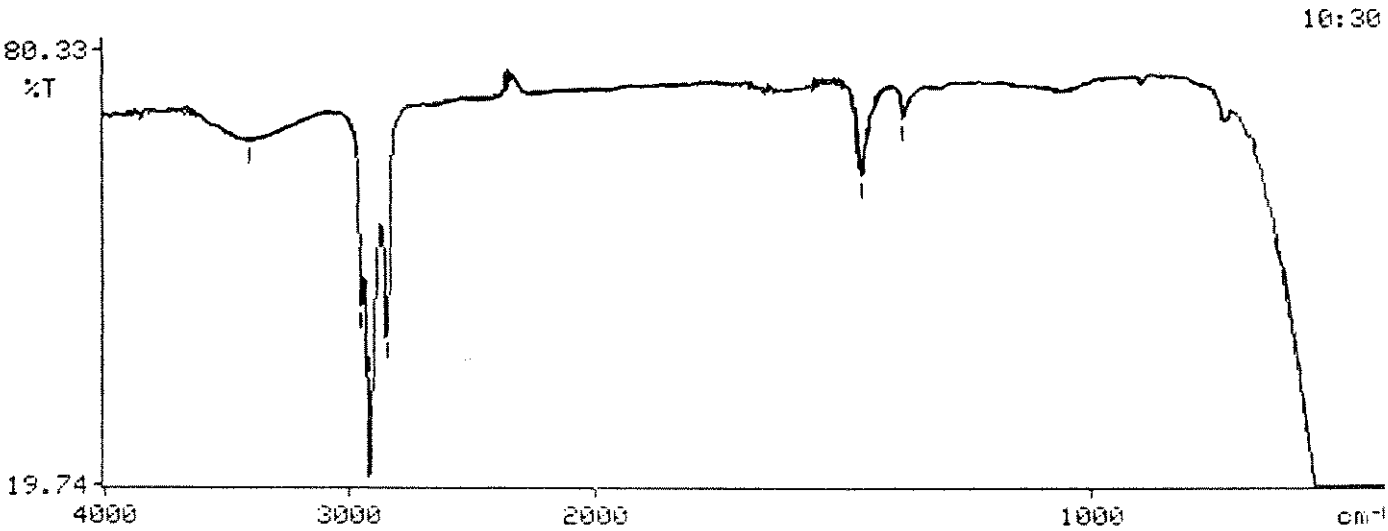
ESPECTRO 12 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de M2.



ESPECTRO 13 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de M3.



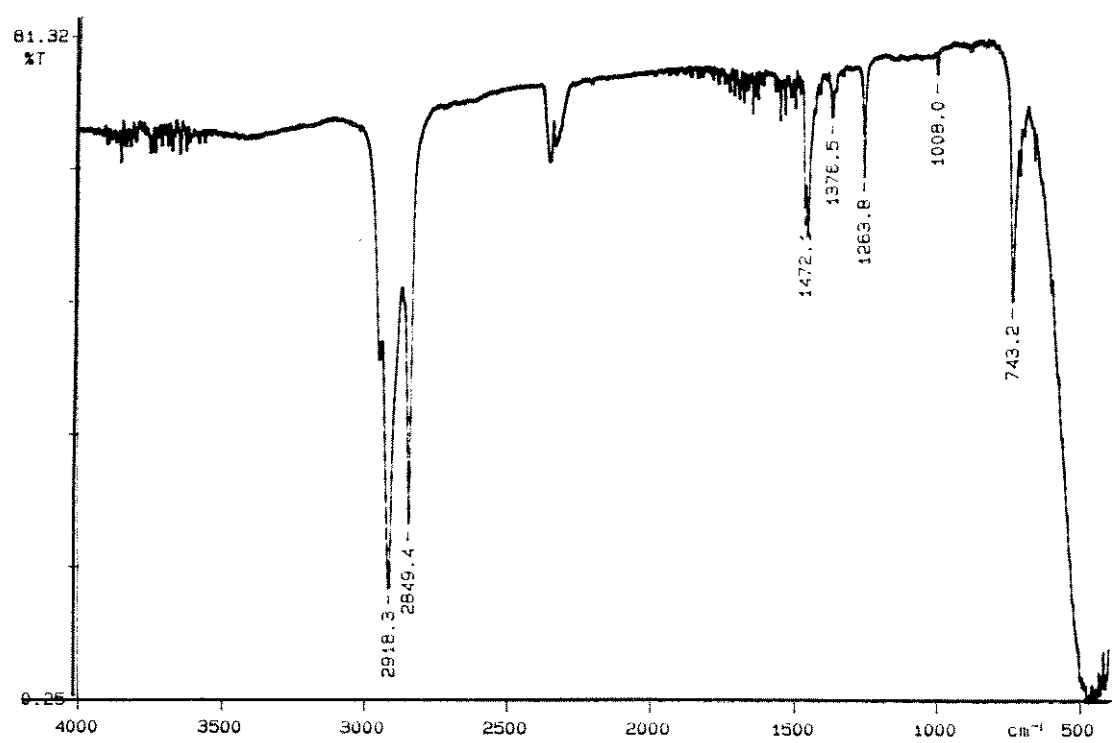
ESPECTRO 14- Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de SM.



10:30

PEAK Y 4000.0 400.0							
threshold 3.50%; band							
cm^{-1}	%	cm^{-1}	%	cm^{-1}	%	cm^{-1}	%
3416.0	67.37	2955.3	44.49	2918.7	19.67	2849.7	31.65
1462.9	61.91	1377.1	70.49	440.1	0.22		

ESPECTRO 15 - Espectro na região de Infravermelho da fração P1 de SC.



ANEXO 2- Programas utilizados nas análises em GCMS

1- HIDROCARBONETOS NEUTROS

1.A -Fração neutra -Scan- (P1)

Programa	rampa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final	tempo final
	1	70°C	30°C/min	190°C	0,0 min
	2		1,5°C/min	250°C	0,0 min
	3		2,0°C/min		0,0 min

1.B - Programa de monitoramento de íons seletivos (Bicíclicos neutros)

Programa	rampa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final	tempo final
	1	70°C	3,0°C/min	230°C	0,0 min
	2		30,0°C/min	300°C	5,0 min

íons monitorados: grupo 1

íon	1	2	3	4	5	6
m/z	109,20	123,20	137,20	179,20	193,20	207,20
íon	7	8	9	10	11	12
m/z	208,2	221,20	222,20	236,20	250,20	264,2

1.C - Programa de monitoramento de íons seletivos (Diterpanos tetracíclicos)

Programa	rampa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final	tempo final
	1	70°C	30,0°C/min	190°C	0,0 min
	2		3,0°C/min	230°C	0,0 min
	3		30,0°C/min	300°C	10,0 min

íons monitorados: grupo 1

íon	1	2	3	4	5	6
m/z	109,20	123,20	163,20	175,20	189,20	219,20
íon	7	8	9	10	11	12
m/z	231,20	233,20	245,20	245,20	257,20	259,20
íon	13	14	15	16		
m/z	261,20	271,20	274,20	288,30		

2- FRAÇÃO ÁCIDA

2.a- FRAÇÃO ÁCIDA - TIC - CROMATOGRAMA DO ÍONS TOTAIS

Programa	rampa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final	tempo final
	1	100°C	2,5°C/min	320°C	0,0 min

2.b- Programa de monitoramento de íons seletivos (kaurenos ácidos)

Programa	rampa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final	tempo final
	1	100°C	2,5°C/min	290°C	0,0 min
	2		20,0°C/min	320°C	5,0 min

íons monitorados: grupo 1

ión	1	2	3	4	5	6	7
m/z	91,10	93,10	94,10	109,20	123,20	243,20	259,20
ión	8	9	10	11	12	13	14
m/z	273,20	286,20	289,20	301,30	303,30	304,30	315,30
ión	15	16	17	18	19	20	
m/z	316,30	317,30	318,30	330,30	332,30	346,30	

2.c - Programa de monitoramento de íons seletivos (bicíclicos ácidos)

Programa	rampa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final	tempo final
	1	100°C	2,5°C/min	215°C	0,0 min
	2		20,0°C/min	320°C	5,0 min

íons monitorados: grupo 1

ión	1	2	3	4	5	6	7
m/z	81,10	95,10	103,20	109,20	123,20	137,20	165,20
ión	8	9	10	11	12	13	14
m/z	179,20	193,20	221,20	224,30	235,30	238,30	249,30
ión	15	16	17	18	19		
m/z	252,30	266,30	280,30	294,30	308,40		

2.c - Programa de monitoramento de íons seletivos (Hopanos ácidos)

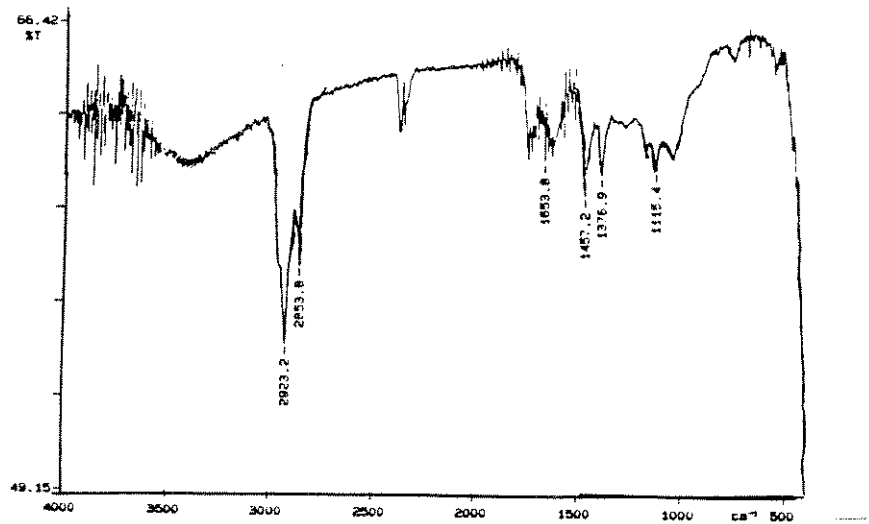
Programa	rampa	Temp inic.	vel. aquec.	temp. final	tempo final
	1	100°C	2,5°C/min	300°C	0,0 min
	2		20,0°C/min	320°C	5,0 min

íons monitorados: grupo 1

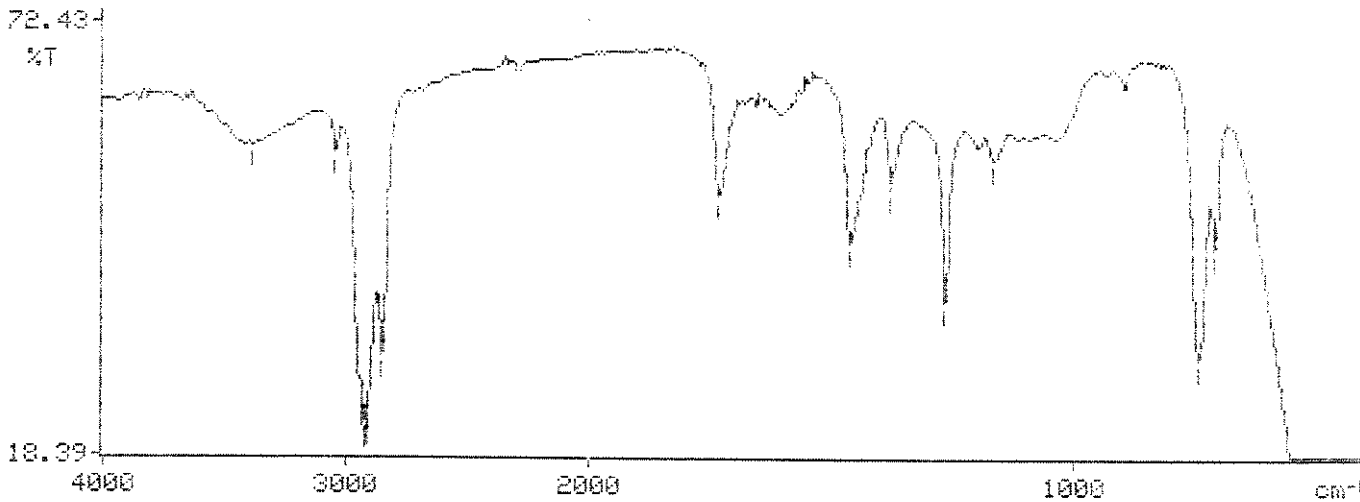
ión	1	2	3	4	5	6	7
m/z	177,1	191,1	235,1	249,10	263,10	277,10	441,20
ión	8	9	10	11	12		
m/z	455,20	456,20	469,20	470,20	484,20		

ANEXO 3

ESPECTRO 16- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em A1.



ESPECTRO 17- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em A2.



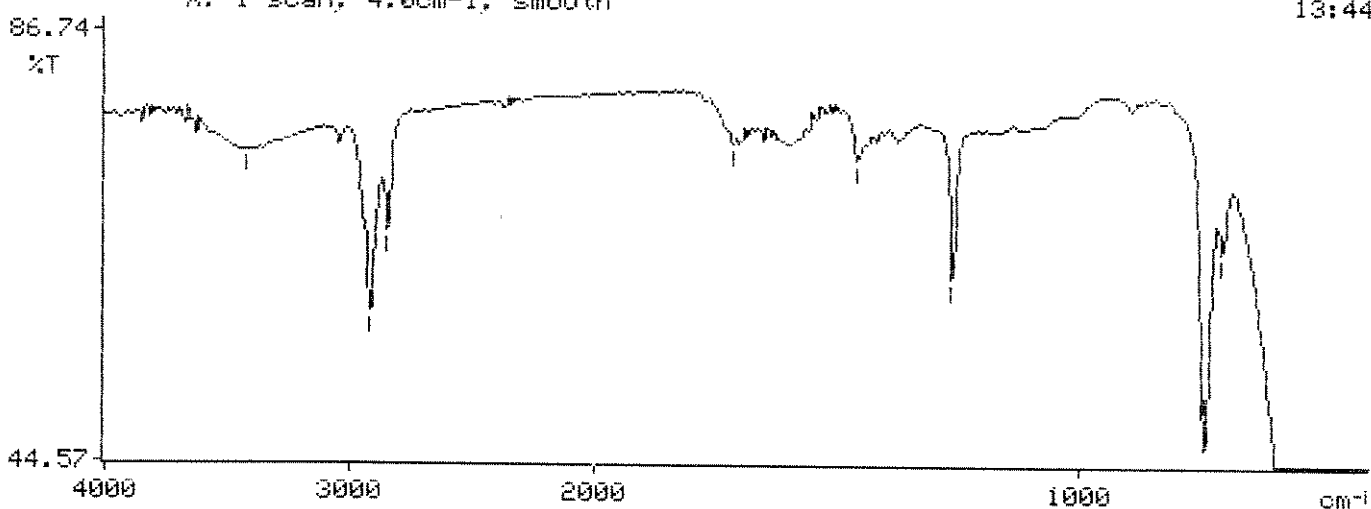
PEAK X 4000.0 400.0
threshold 3.00%; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3384.3	57.10	3052.3	55.85	2925.3	18.85	2853.2	30.47
1734.1	50.32	1458.8	44.61	1376.9	51.61	1264.8	35.93
1164.9	55.33	739.5	30.37	704.7	44.03	470.1	0.11

ESPECTRO 18- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em A3.

X: 1 scan, 4.0cm-1, smooth

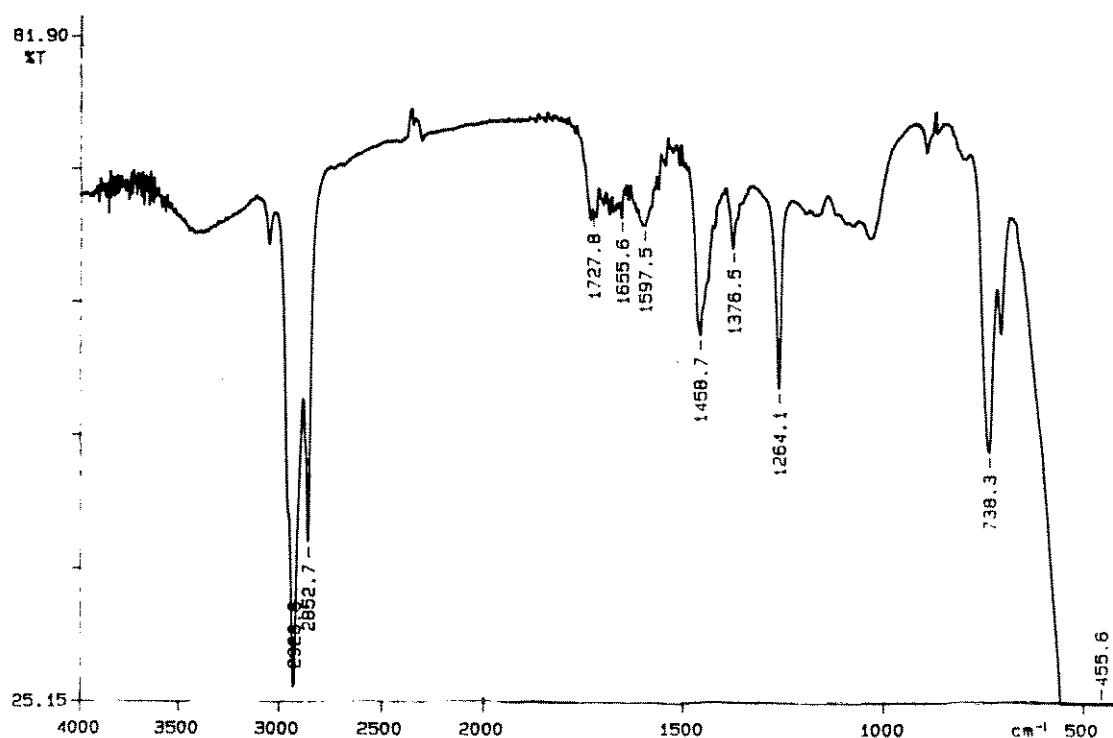
13:44



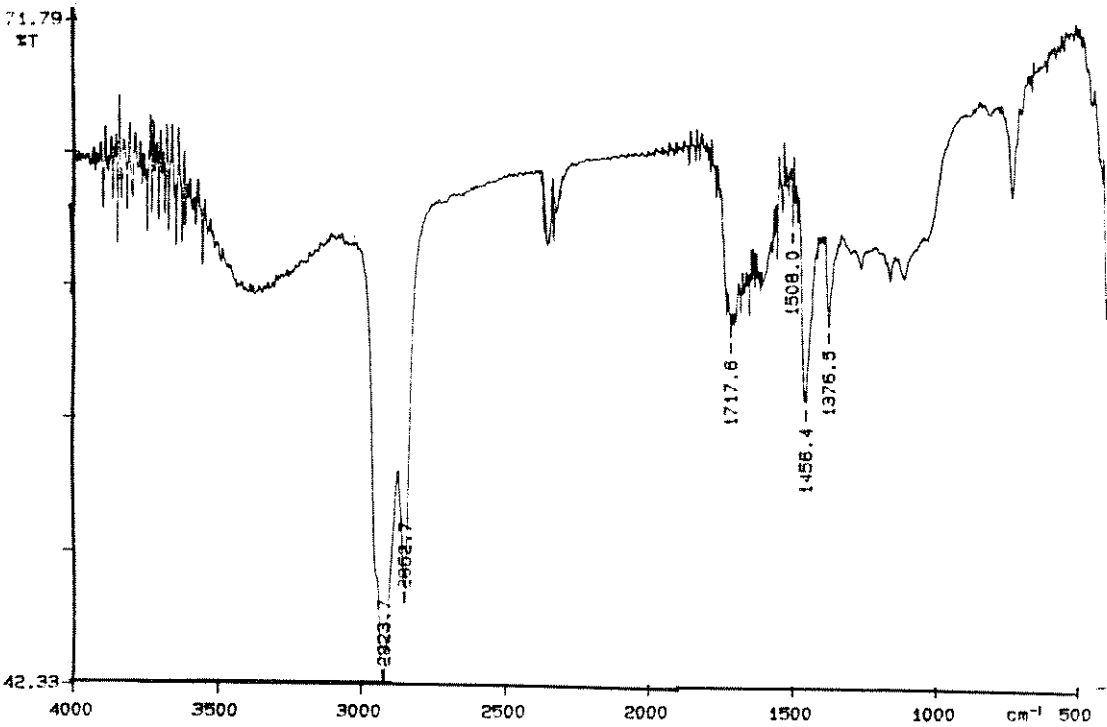
PEAK X 4000.0 400.0
threshold 3.00%; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3384.7	49.22	3052.4	59.75	2926.0	29.49	2854.1	43.22
1718.3	60.99	1629.5	57.11	1456.3	51.71	1377.2	56.51
1265.1	36.33	1045.0	53.64	739.2	21.50	704.1	43.85
417.6	0.16						

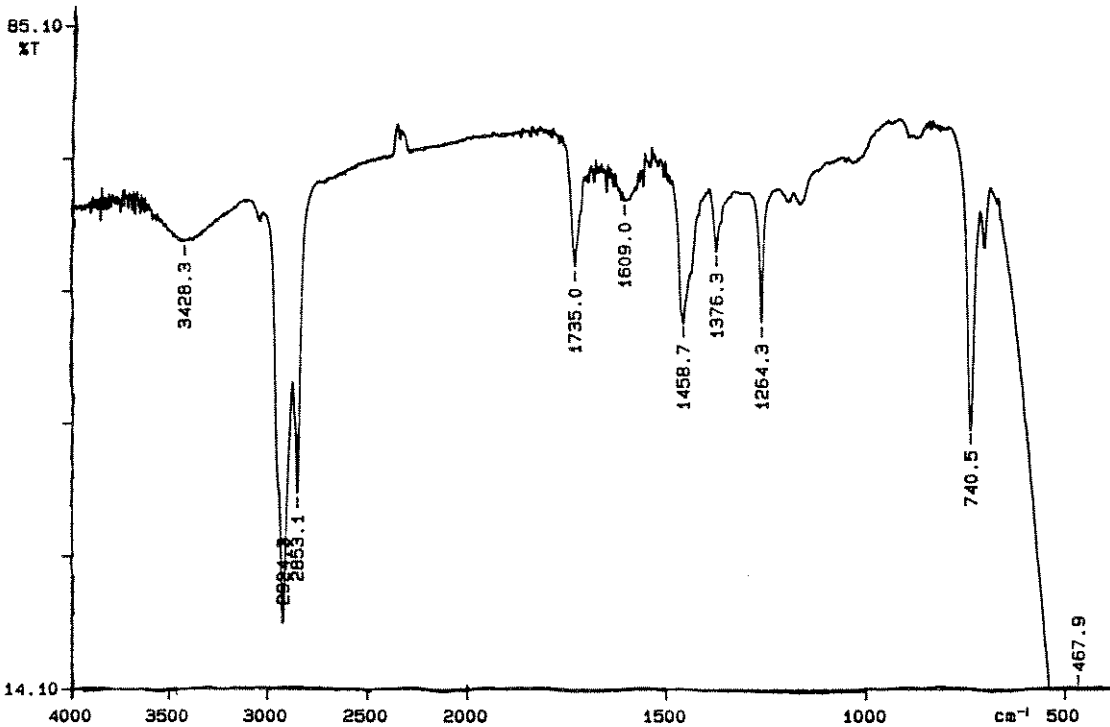
ESPECTRO 19- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em A4.



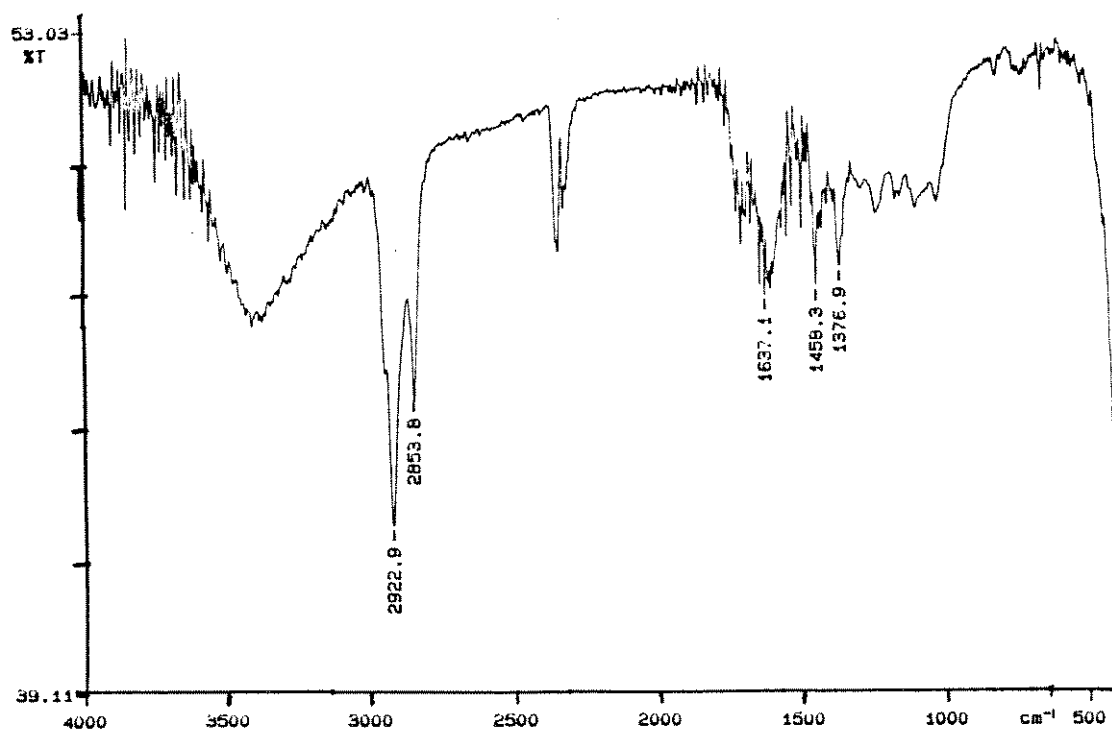
ESPECTRO 20- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em A5.



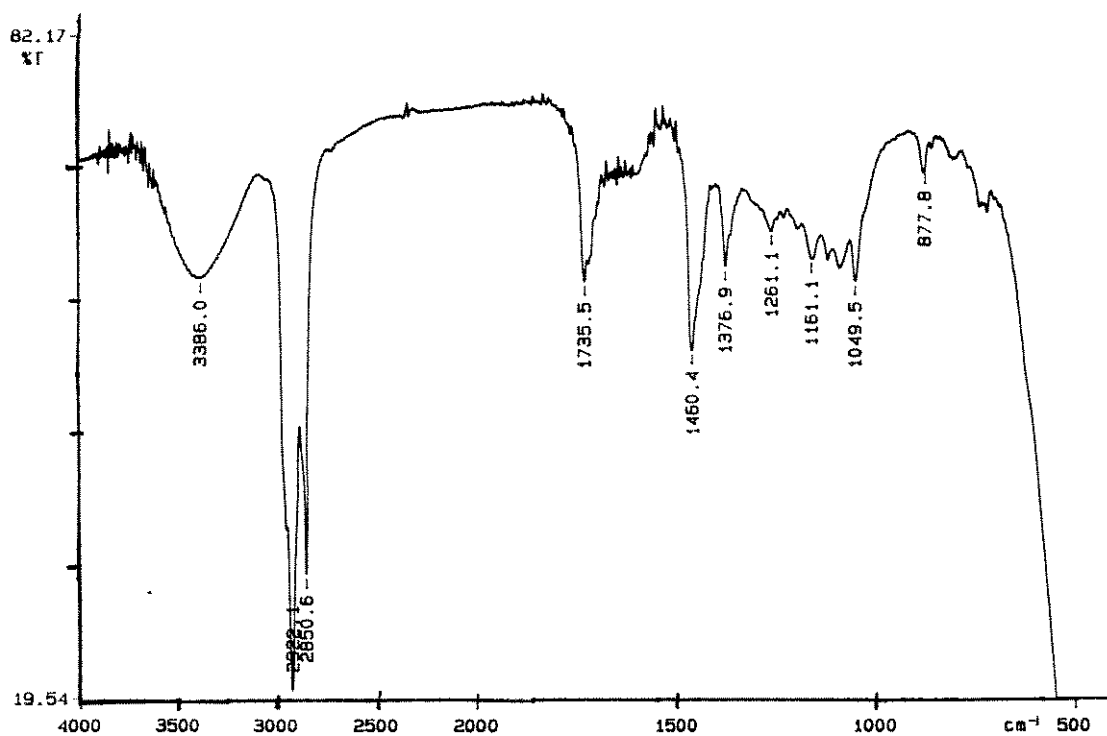
ESPECTRO 21- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em R1



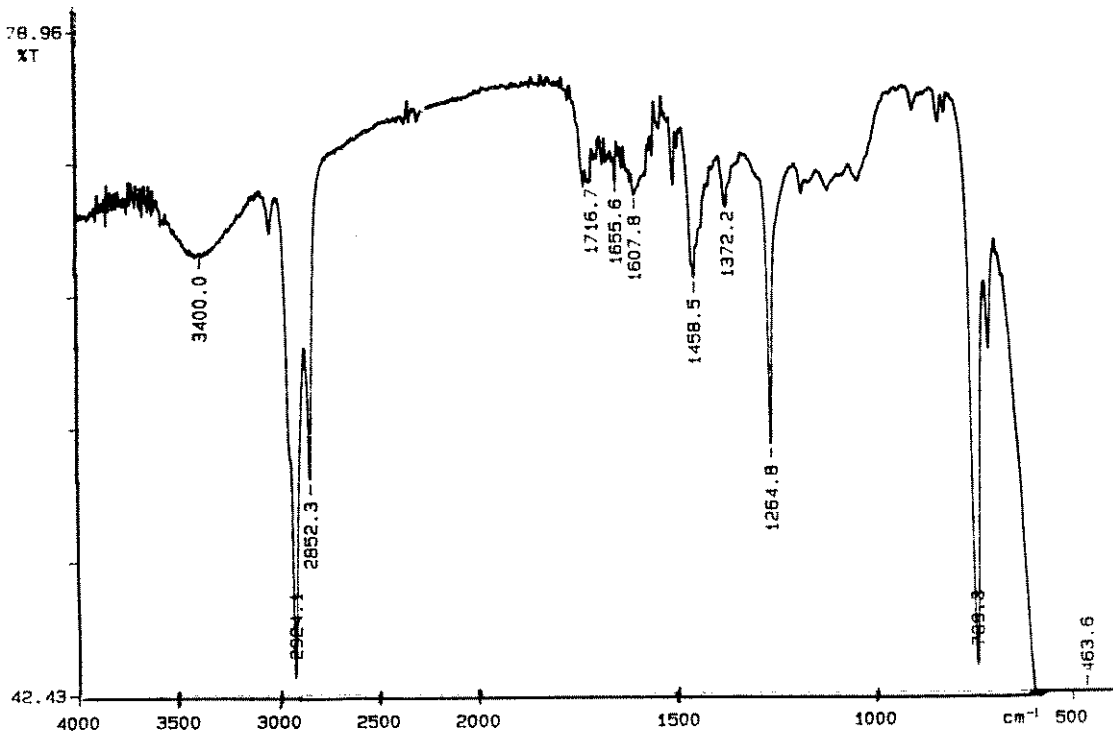
ESPECTRO 22- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em R2



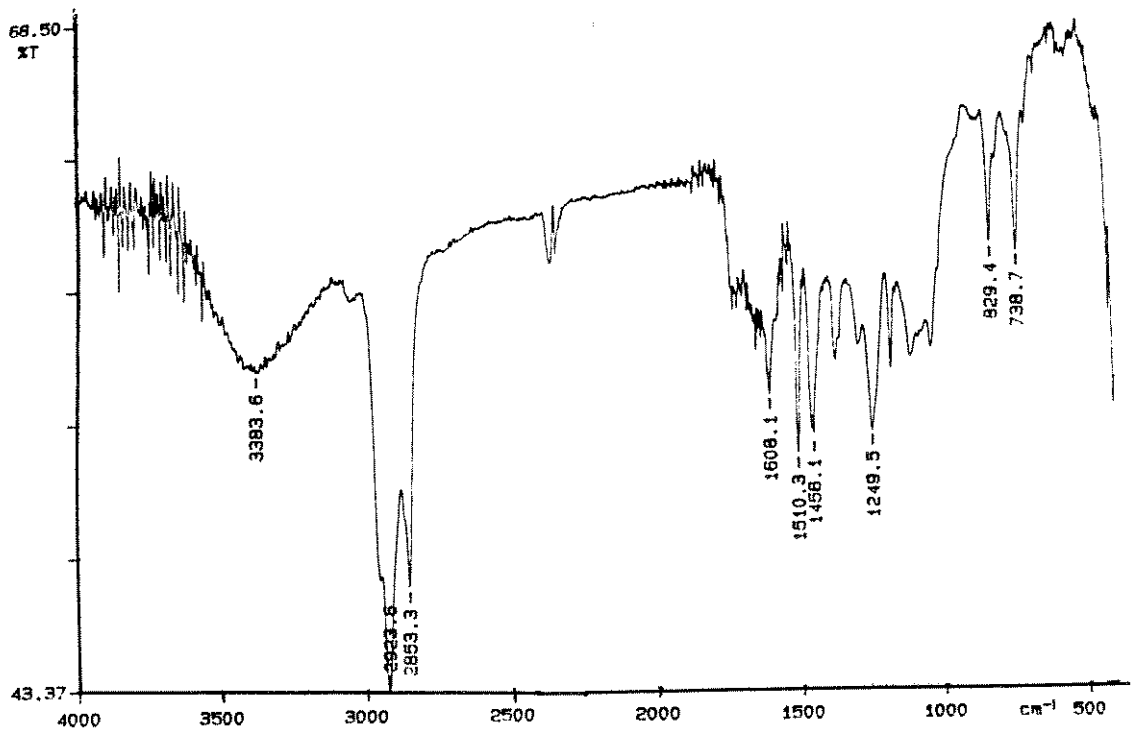
ESPECTRO 23- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em R3.



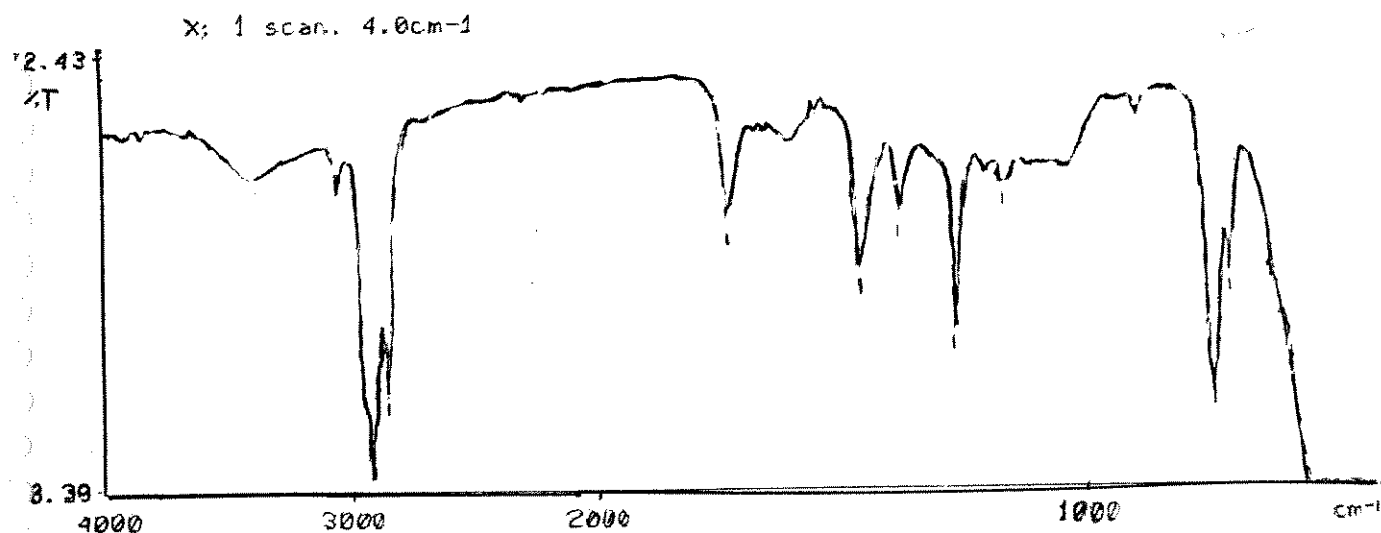
ESPECTRO 24- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em R4.



ESPECTRO 25- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em R5.



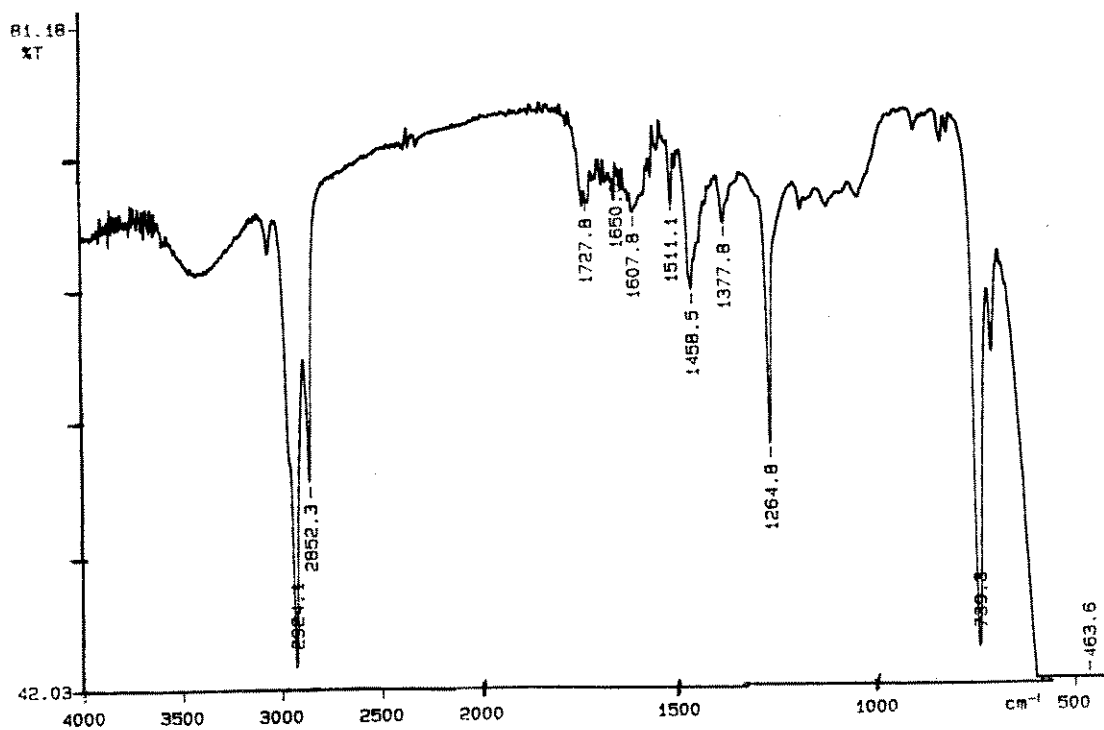
ESPECTRO 26- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em M1



PEAK X 4000.0 400.0
threshold 3.00%; band

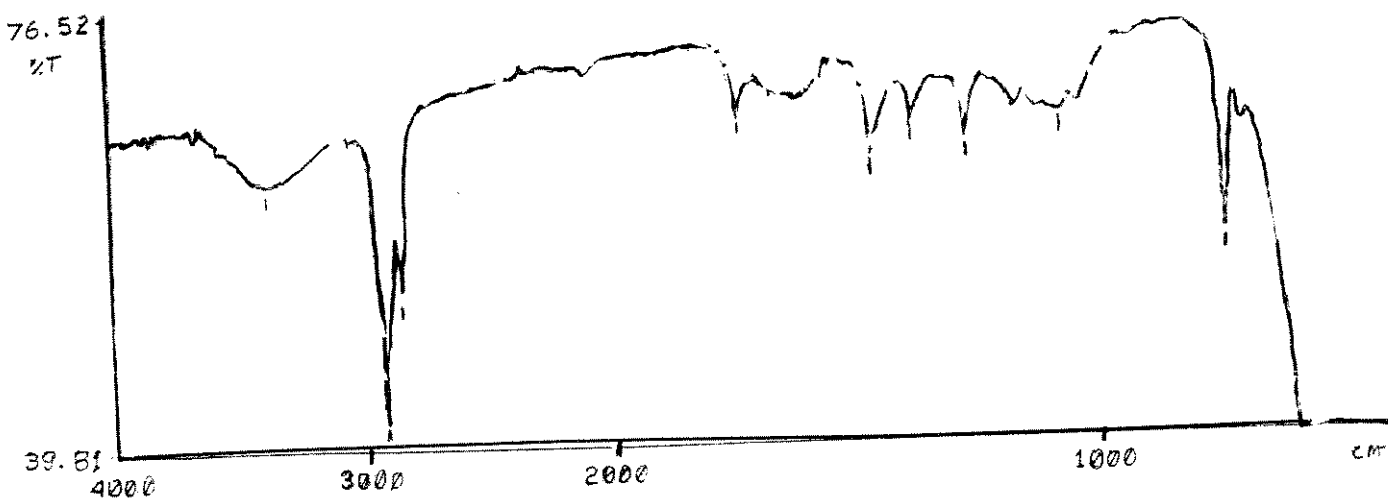
cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3364.3	57.10	3052.3	55.85	2925.3	18.85	2853.2	30.47
1734.1	50.32	1458.8	44.61	1376.9	51.61	1264.8	35.93
1164.9	55.33	739.5	30.37	704.7	44.03	470.1	0.11

ESPECTRO 27- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em M2.



ESPECTRO 28- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em M3.

Y: 1 scan. 4.0cm-1, smooth

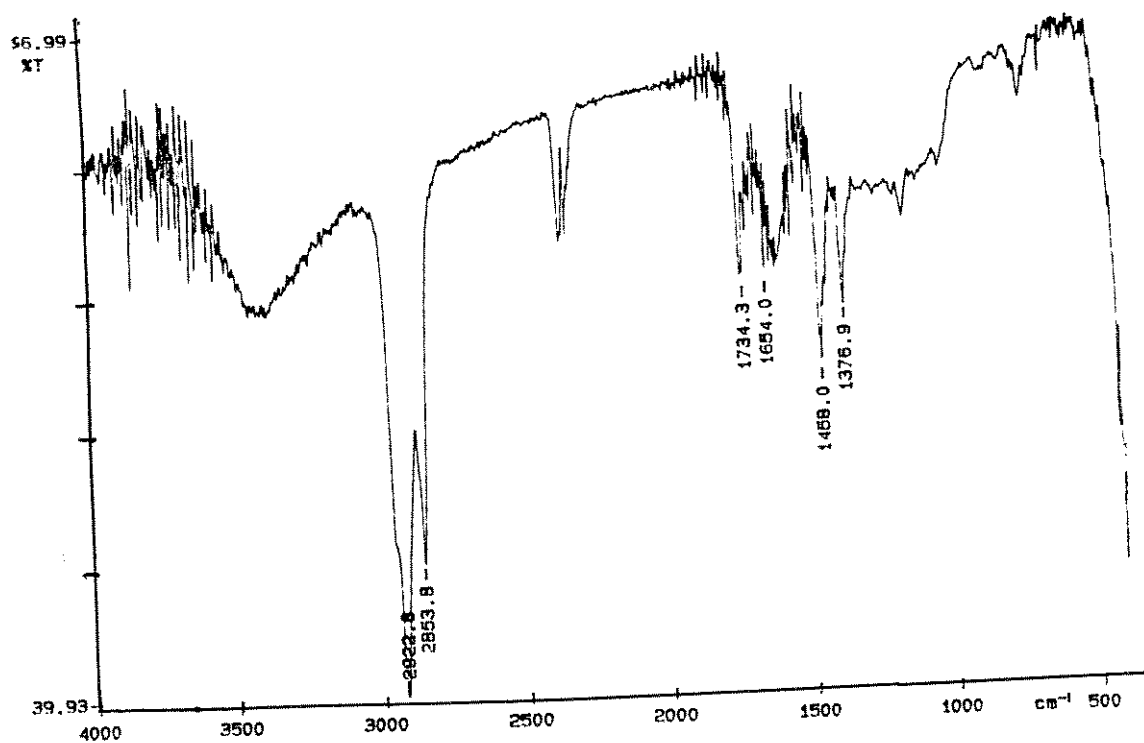


PEAK Y 4000.0 400.0

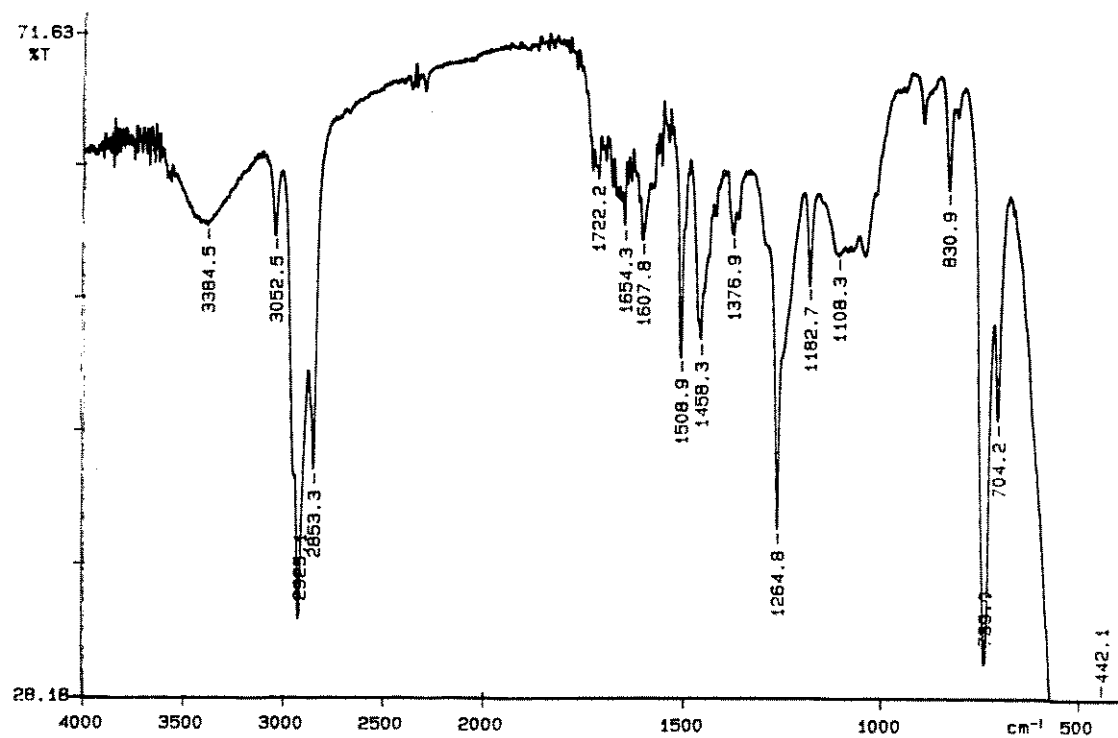
threshold 3.021; band

cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%	cm-1	%
3385.9	61.55	2920.8	41.22	2850.3	50.46	1735.2	67.16
1459.4	63.32	1376.9	66.35	1264.7	64.62	1074.9	66.72
738.8	56.78	462.5	0.25				

ESPECTRO 29- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em SC.

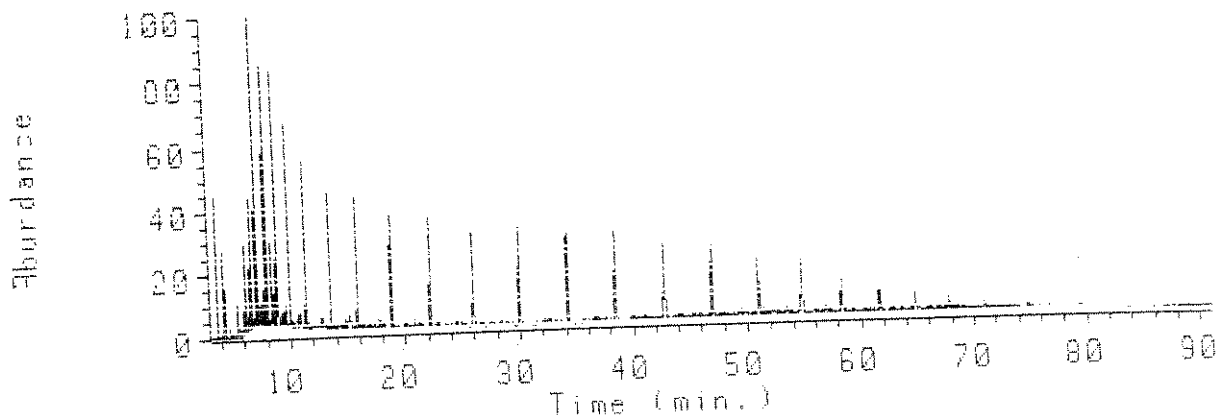


ESPECTRO 30- Espectro na região de infravermelho dos ésteres em SM.

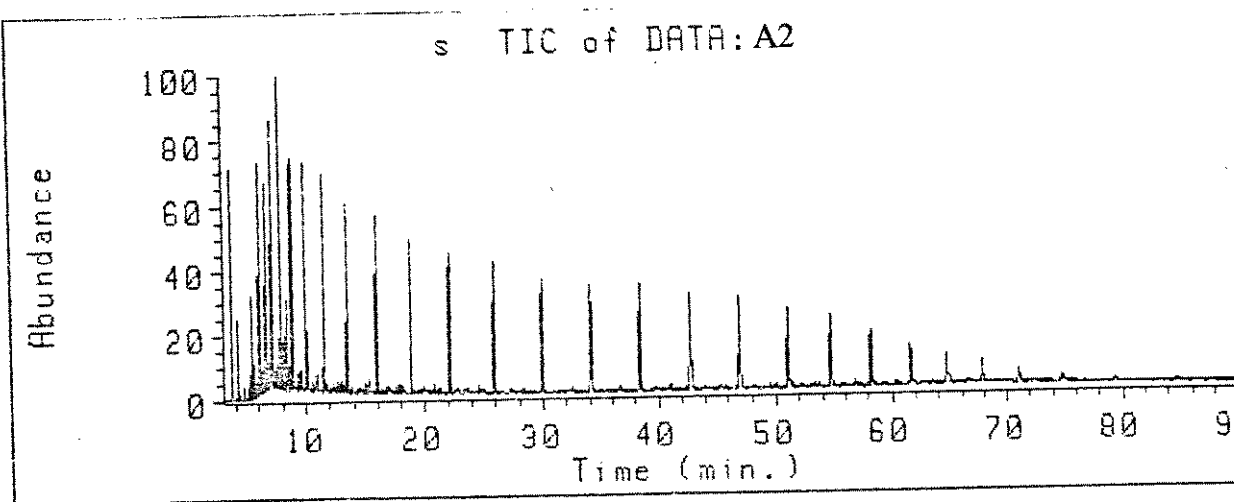


ANEXO 4 --CROMATOGRAMAS TOTAIS DAS FRAÇÕES F1.

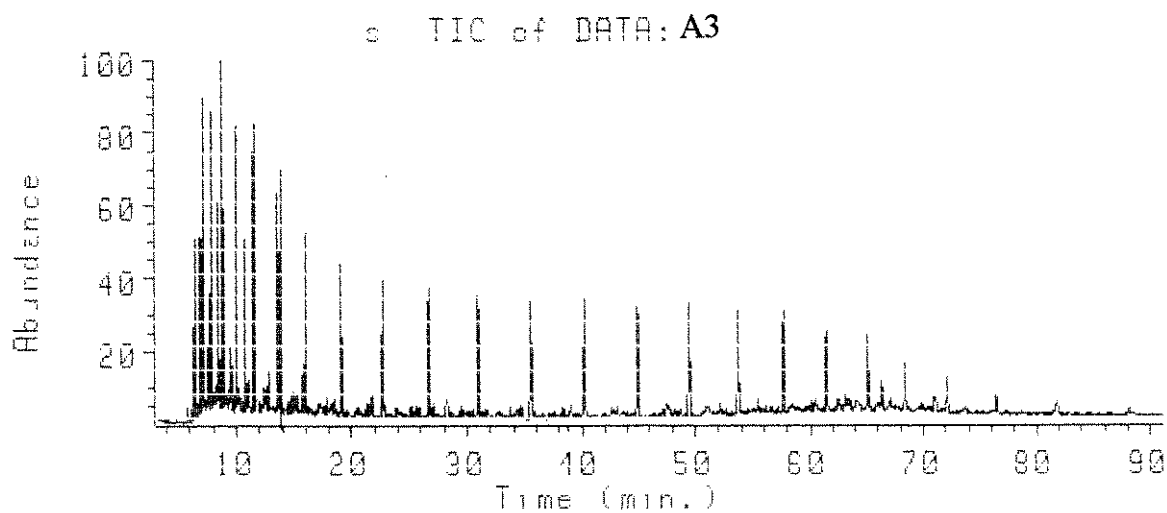
CROMATOGRAMA 29 -Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 do óleo A1.



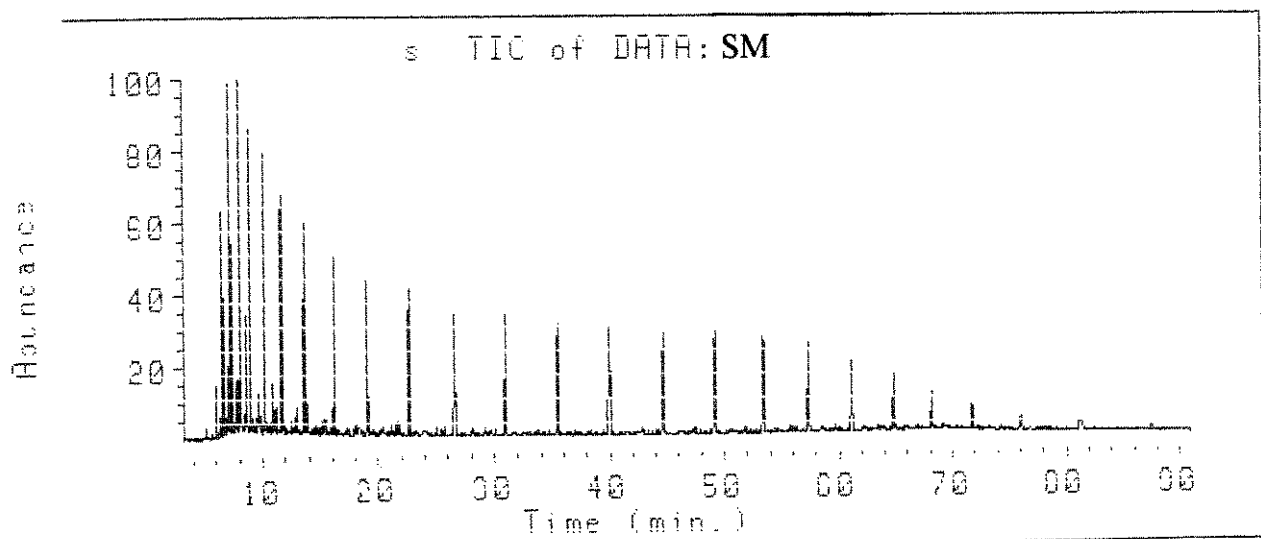
CROMATOGRAMA 30- Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 do óleo A2.



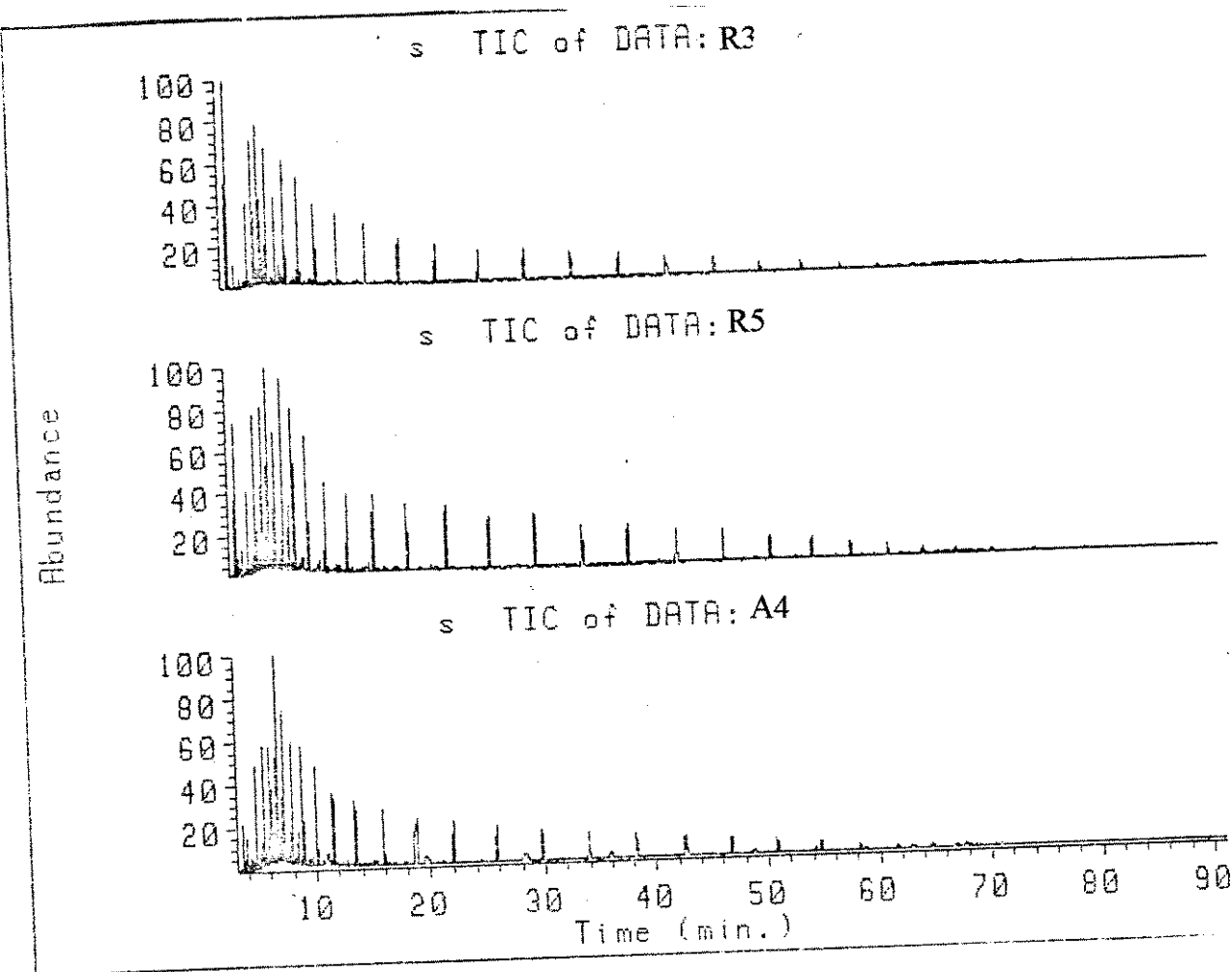
CROMATOGRAMA 31- Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 do óleo A3.



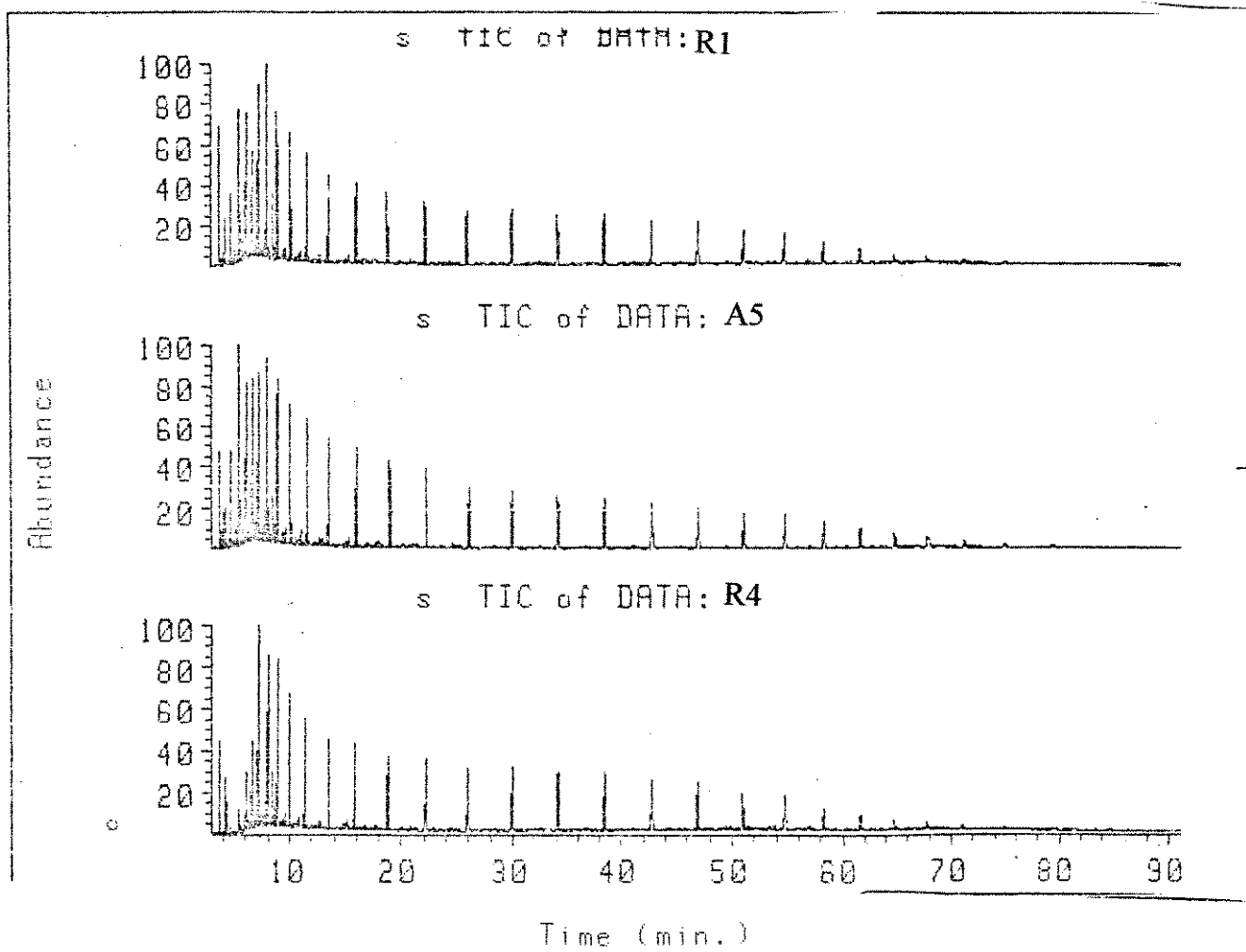
CROMATOGRAMA 32- Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 do óleo SM.



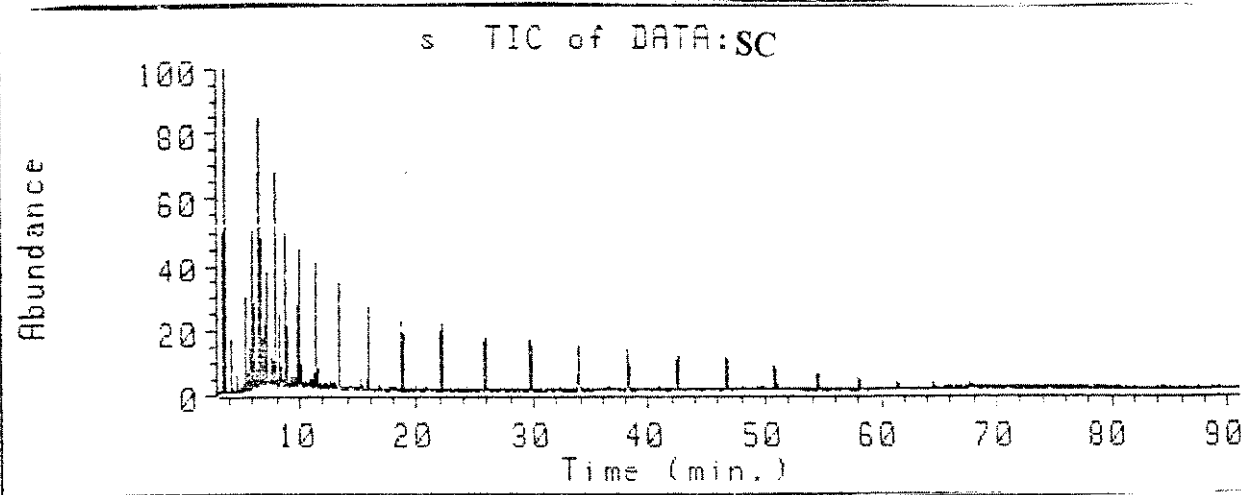
CROMATOGRAMAS 33, 34 e 35 - Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 dos óleos R3, R5 e A4.



CROMATOGRAMAS 36, 37 e 38- Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 dos óleos R1, A5 e R4.



CROMATOGRAMA 39- Hidrocarbonetos lineares observados nos cromatogramas de corrente iônica total (TIC) da fração F1 do óleo SC.



11- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Ourisson, G ; Albbrecht P. and Rohmer, M. ; “The Microbial Origin of Fossil Fuels ” , Scientific American , vol 25, p44-51 (1984)
- [2] - Tissot, B.P ; Welte, D.H, “ Petroleum formation and occurrence - A new approach to oil and gas exploration.”, chapter I, part 1, Springer New York. (1978)
- [2a] - part II, chapter 1.
- [2b] - part II, chapter 3, p. 93.
- [2c] - part III, chapter 2, p.260-263.
- [2d] - part II, chapter 3, p,98-109.
- [3] - Peters, K.E ; Moldowan, J.M ; “ The Biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments”; chapter 1, p 5-75 Prentice Hall, New Jersey (1993)
- [3a] -chapter 3, p.141,142.
- [3b] - chapter 3, p. 110-119.
- [3c] - chapter 3, p.164-177.
- [3d] - chapter 3, p.211-250.
- [3e] - chapter 3 , p 159.
- [3f] - chapter 3, p.178-189.
- [3g] - chapter 1, p.52-55
- [3h] - chapter 3, p. 252-256.
- [3i] - chapter 3, p.166.

[4] - Mello, M.R ; Gaglianone, P.C, Brassel, S.C ; Maxwell, J.R- “Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils”. Marine and Petroleum Geology, vol 5, p. 205,(1988).

[5]- Alexander, R.; Kagi,R and Noble ,R “Identification of bicyclic sesquiterpanes, drimane and eudesmane in petroleum ”, Journal of the Chemical Society,Chemical Communications ,p226, (1983).

[6] - McLaughlin , R.L - “Separation of parafins by urea and thiourea” .Ind. chemistry et petroleum hydrocarbon- I., Reinhold. (1954)

[7] -Mello, M.R, Workshop on Practical Applications of Biological Markers in Petroleum Exploration., CENPES, publicação interna (Petrobrás).capítulo 2.

[7a] = [7] - capítulo 2- tabelas 2 e 6.

[8] - Kilops, S.D ; “Novel aromatic hydrocarbons of probable bacterial origin in a Jurassic lacustrine sequence . ” ; Organic Geochemistry , vol. 17, p25, (1991).

[9] - Philp, R.P; “Fossil fuel and Biomarkers application and spectra methods in Geochemistry and Geophysics.” ; Elsevier, Oxford (1985).

[10] - Seifert, W.K. and Moldowan , J.M. “Application of steranes, terpanes and mono-aromatics to the maturation and source of crude oils. ” , Geochim. Cosmochim. Acta, vol 42, p.77-95, (1978).

[11] - Van Aarsen, G. K. and Leeuw, J. W. ; “High molecular -mass substances in resinites as possible precursor of specific hydrocarbons in fossils fuels. ” , Advances in Organic Geochemistry, vol. 19, pp 315-326, (1991)

[12] - Li, M. ; Johnes, R.B. and Mei, B. ; “A study in early diagenesis : Biomarker composition of a suite of immature coals and coal shales. ” ; Organic Geochemistry, vol.16, p 1067, (1990)

[13] - Ciola, R; “Fundamentos da Cromatografia a Gás”; Edgar Blucher Ltda, 2^a edição; p.177 , (1985).

[14]- Noble, R; Alexander, Robert and Kaji, Robert “Identification of Tetracyclic Diterpene Hydrocarbons in Australian Crude Oils and Sediments” , J. Chem. Soc., Chem. Commun., vol.32, (1984).

[15] - Jaffe, R ; Albrecht ; Oudin, J.L ; : “ Carboxylic acids as indicators of oil migration- I. Occurrence and geochemical significance of C-22 diastereoisomers of the (17 β (H), 21 β (H) C-30 hopanoic acids in geological samples. ” ; Organic Geochemistry ; vol.13; p. 483- 488 ; (1988).

[16] - Cyr, T.D. and Strauz, O.P ; “ Bound carboxylic acids in Alberta oil sands .”, Organic Geochemistry ; vol.7; p. 127-140, (1984).

[17] - Jaffe, R and Gallardo, M.T ; “ Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela” ; Organic Geochemistry; vol. 20 ; p. 973- 984 ; (1993).

[18] - Behar, F.H. and Albrecht, P. ; “ Correlations between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils. Alteration by biodegradation.” ; Organic Geochemistry, vol 6, p.597-604, (1984).

[19] - Gaglianone, P.C ; Castro, E.K ; Filho, H.P.A ; Araújo, C.V ; Frota, E.S.T; Chaves, H.A.F; Castro, F.C ; Júnior, G.P.H ; Silva, B.F. ; “ Caracterização das novas fronteiras petrolíferas da Bacia Sergipe-Alagoas. ”; publicação interna da PETROBRÁS (1991).

[19A] - Lana, M.C, “Bacia Sergipe _Alagoas Uma Hipótese de Evolução Tectono-Sedimentar, in: Ragia Gabaglia, G.P e Milani, E.J., Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. Petrobrás. Rio de Janeiro. p311-332, (1990).

[19B] - Boletim de Geociências da Petrobrás, nº1, vol 8, p.154-155.

[20] - Jaffe, R ; Albrecht ; Oudin, J.L ; : “ Carboxylic acids as indicators of oil migration- II.. Case of the Mahakam Delta, Indonesia”; Organic. Geochemistry. ; vol. 52 ; p. 2599-2607; (1988).

[21] - Schulze, T and Michaelis, W - “ Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals”. Organic Geochemistry , vol 16 . p. 1051-1058, (1990)

[22] - Barakat, A.O. and Yen, T.F. ; “Distribution of pentacyclic triterpenoids in Green River oil shale kerogen ” ; Organic. Geochemistry. ; vol. 15, 3, p. 229- 311, (1990).

[23] - “ Geoquímica do Petróleo. ”; Centro de pesquisa e desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES); Divisão de exploração -setor de geoquímica - PETROBRÁS, publicação interna.

[24] - Kolaczowska , E ; Sloughi, N.E ;Wati, D.S ; Marcura, R.E and Moldowan, J.M. "Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α and 17 β hopane isomers using molecular mechanics calculations. ", Organic Geochemistry, vol. 16, p. 1033-1038, (1990).

[25] Fieser,L.F ; " Δ 4- Cholesten -3-one"; Organic Syntheses Coll. , vol IV, p. 189-195.

[26] - Blunt, J., 'Carbon-13 NMR Spectroscopy of Steroids' ; Org. Magn. Res. ; 9, 439; (1977)

[27] - Breitmaier, E ; Hass, G; Voelter,W; "Atlas of carbon - 13 NMR DATA ", Heyden & Son Ltda , New York, compounds 875,881: (1975)

[28]- Milewich, L and Axelrod, L.R ; "17 β -hydroxy- 5- oxo, 3,5 seco- 4 Norandrostane- 3- Carboxylic acid " ; Organic Syntheses Coll. Vol VI, p-690-693.

[29]- Silverstain, R.M; Bassler, G.C and Morrill, T.C ; "Spectrometric Identification of Organic Compounds ", John Wiley & Sons, Inc. Singapore(1991)

[30] - Masaaki Toda and Yoshimasa Hirata; " Zinc reductions of keto-steroids."; Chemical Communications. (1969) ,p 919.

[31]- McCarthy, R.D. ; Duthie, A.H. " A rapid quantitative method for separation of free fatty acids from other lipids ". Journal Lipid Research, 6, 117 (1962).

[32]- Daris Frearson and Reg Daris, " Mass Spectrometry , Analytical Chemistry by Open Learning " ; John Wiley and Sons, NY. (1987), 407.

[33] - Alexander, R; Kagi,R ; Noble,R and Volkman, K. "Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. ", Organic Geochemistry ,6, 63-70; (1984).

[34] - Mackenzie, A.S. ; Patience, R.L and Maxwell, " Molecular parameters of maturation in the Torcian shales , Paris Basin , France - I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes." , Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 44 , pp 1709 to 1721, 1980.

[35]- Ramljak, Z. and Solc, A ; 'Separation of acids from asphalts', Analytical Chemistry, vol 49, p 1222-1225, (1977).

[36] - Moldowan, J. M , Seifert, W.K, and Gallegos, E.J (1985), "Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks". American Association of Petroleum Geologists Bulletin , Vol 69, p1255-1268.

[37] - Vogel, Arthur, Furniss, B. S. ; Hannaford, A. J; Rogers, V; Smith, P.W.G.; Tatchell, A. R.; "Vogel's Practical Organic Chemistry", Longman , London and New York (1978).

[38] Richard B. Turner, "Steroids Labeled with Isotopic Carbon: Cholestenone and Testosterone. " ; Journal of American Chemical Society, 72, 579 (1950).

[39] S. M. B. De Grande, R. R. Aquino Neto and M. R. Mello, "Extended tricyclic terpanes in Sediments and Petroleums." ; Organic Geochemistry , vol. 20, n° 7, pp 1039-1047 (1993).

[40] Sinninghe Damsté J. S., Kenig F., Koopmans M. E. , Koster J., Shouten S., Hayes J. M. and de Leenw J. W. , "Evidence for Gammacerane as an Indicator of Water Column Stratification. " ; Geochim Chosmochim Acta, 59, 1895-1990, (1995).