
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DETALHES SOBRE A HISTÓRIA GEOLÓGICA DA BACIA
SERGIPE/ALAGOAS A PARTIR DE BIOMARCADORES ÁCIDOS E
SÍNTESE DE BIOMARCADORES

PÉRICLES BARRETO ALVES¹

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADORA

Prof^ª. Dr^ª. ANITA JOCELYNE MARSAIOLI

1997

¹Universidade Federal de Sergipe
CCET-Dept° de Química
Fone (079) 241-2848-Ramal-366
Fax (079)-241-5130
e-mail;péricles@sergipe.ufs.br

6756169

73C
MADA:
UNICAMP
L87d
Ex.
BC/ 32001
281/97
D ☒
R\$ 11,00
12/11/97

CM-00102072-0

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

AL87d Alves, Pércles Barreto
Detalhes sobre a história geológica da bacia
Sergipe/Alagoas a partir de biomarcadores ácidos
e síntese de biomarcadores / Pércles Barreto Al-
ves. – Campinas, [SP : s.n.], 1997.

Orientadora: Anita Jocelyne Marsaioli.

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

1. Petróleo. 2. Espectrometria de massas. I.
Marsaioli, Anita Jocelyne. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Dedico este trabalho à
Bete, minha esposa, e aos meus
homens André, Gustavo e Gabriel,
pelo amor, carinho, paciência,
compreensão, acompanhados sempre
da pergunta “- papai já terminou?”

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Anita Jocelyne Marsaioli pela orientação, dedicação, apoio e amizade na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Sergipe, ao CCET, PICD/CAPES, pela bolsa concedida.

Aos colegas da UFS e em especial da Química Orgânica por ter concedido a oportunidade de realizar este curso.

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

Ao Corpo Técnico do Setor de Geoquímica do CENPES.

Ao Heitor Pereira A. Filho (Petrobrás-SE), pelas informações e amostras concedidas para a realização deste trabalho.

À todos os colegas do laboratório: Beto, Carmem, Cecília, Cleuza, Denise, Domingos, Gilvandete, Ivani, Lúcia, Valéria e Vera.

Ao Carlos Alexandre e Helenice pelo valioso apoio.

À dona Nena e Maria Lopes, pela amizade e apoio técnico.

À Sonia e Paula pela obtenção dos espectros de RMN.

Aos meus pais Marcelino (*in memoriam*) e Valdivia e irmãos, pelo apoio e incentivo no decorrer do trabalho.

RESUMO

Detalhes da história geológica da bacia Sergipe-Alagoas a partir de biomarcadores ácidos e síntese de biomarcadores

Péricles Barreto Alves

Prof^a Dr^a Anita J. Marsaioli

Instituto de Química-UNICAMP

Este trabalho é dividido em três partes distintas. A primeira parte envolve o estudo de nove (9) óleos da bacia Sergipe-Alagoas originados das formações Coqueiro Sêco, Carmópolis e Muribeca do Apatiano (97-113m.a.). A análise dos constituintes neutros permitiu caracterizar esses óleos como de origem marinha evaporítica e pouco evoluídos termicamente. Os níveis de biodegradação destes óleos a partir da alteração de determinadas classes de biomarcadores, variam entre os níveis de biodegradação destes óleos a partir da alteração de determinadas classes de biomarcadores, variam entre os níveis 1 e 6 segundo a escala de Peters e Moldowan. Uma série de *trans/cis* 2-metil-n-alkil-cicloexano (C₁₁ a C₃₃) foi detectada na fração neutra do óleo E durante o monitoramento dos biomarcadores através do RIC m/z 97. A literatura relat. que a presença destes compostos está associada à contribuição de algas como *Gloeocapsomorpha prisca* para a formação da rocha geradora. Essa alga teve uma grande influência na contribuição da matéria orgânica de óleos marinhos do período Ordoviciano (430-500 m.a.). Como as bacias marginais Brasileiras são do Cretácio (97-113 m.a.) sugerimos que a contribuição algal que originou essa classe de biomarcadores tenha sido efetuada por uma alga congênere mais

moderna. A análise dos biomarcadores ácidos (analisados como ésteres metílicos e seus derivados hidrocarboneto marcados com deutério e sem marcação) completou o estudo da fração neutra. Com base nesses estudos foi possível comparar os óleos B/I e os óleos D/F os quais possuem níveis de biodegradação compatíveis 2 a 2. Foi portanto possível propor uma migração mais longa para os óleos B e F do que para os óleos I e D pois, B e F apresentam uma maior abundância de ácidos isoprenóides. A presença de ácidos $\beta\beta$ -hopanóicos reforçou que estes ácidos eram imaturos.

A evolução térmica pode ser avaliada mais detalhadamente a partir da abundância relativa dos ácidos $17\beta(H), 21\beta(H)22R^*$ (tabela 12) hopanóicos (configuração biológica) que permitiu agrupar e ordenar os óleos estudados em 3(três) grupos: **grupo 1**: os óleos A,H, e I *mais evoluídos termicamente*; **grupo 2**: os óleos B,C,D e E de *evolução intermediária*; **grupo 3**: o óleo G, *menos evoluído*. A hipótese de incorporação de matéria orgânica imatura foi descartada pois os prováveis caminhos de migração são pobres em matéria orgânica. Isto nos levou a concluir que as abundâncias relativas dos ácidos β,β hopanóicos indicam a verdadeira idade da rocha geradora sem adulteração por incorporação de matéria orgânica imatura durante a migração, assim os óleos B, C, D, E e F, foram os óleos que migraram inicialmente e os óleos A,H e I por último.

Detectamos adicionalmente a presença de ácido oleico (ácido 9-octadecenóico **45**) o qual deve provir de uma “síntese de novo” por microorganismos. Uma outra série homóloga ($C_{19}-C_{25}$) foi detectada na fração ácida do óleo A derivatizada à hidrocarboneto com pico base m/z 111 nos seus espectros de massas, foi identificada como dimetil *n*-alquilcicloexano. A incorporação do deutério foi observada no fragmento base do espectro de todos os componentes desta série, o qual sofreu o aumento de $1u$ (m/z 112) indicando que o grupo carbometoxi estava ligado ao anel e não na cadeia lateral. Esta série é inédita na literatura porém já foi detectada em vários óleos de origem estudados no grupo.

A segunda parte do trabalho envolveu a síntese dos compostos que foram detectados pelo RIC m/z 97 na fração neutra do óleo E. Foram obtidos padrões sintéticos de 2 *n*-undecil tiofeno 91, 3-*n*-undeciltiofeno 99, 2-[4,8-dimetilnonil]tiofeno 92, 3-[4,8-dimetil nonil]tiofeno 101. Também para o íon m/z 97 obtivemos o 2-metil-*n*-decil-cicloexano 105. A coinjeção utilizando a programação em SIM confirmou como sendo o composto 105 presente na série detectada no óleo E.

A terceira parte de nossa tese realizamos um estudo comparativo entre dois tipos de índices de retenção um para os hidrocarbonetos e outro para ésteres, utilizando 8 compostos terpênicos. Constatamos que há uma correspondência entre os índices de retenção dos hidrocarbonetos e dos índices de retenção dos ésteres de compostos terpênicos quando o grupo carbometoxi situa-se no fim de uma cadeia alquílica. O mesmo não é válido quando o grupo carbometoxi situa-se junto a um anel.

ABSTRACT

Detalhes da história geológica da bacia Sergipe-Alagoas a partir de biomarcadores ácidos e síntese de biomarcadores

Péricles Barreto Alves

Prof^ª Dr^ª Anita J.Marsaioli

Instituto de Química-UNICAMP

This work was executed in two main blocks. The first part concerns the analyses of nine oils retrieved from Sergipe-Alagoas basin, recovered from Coqueiro Seco, Carmópolis and Muribeca formations Aptian stage (97-113 million years). From the analyses of the neutral biomarkers it was evident that these were oils of marine evaporitic origins and of low thermal maturity. The biodegradation levels ranged from levels 1 to 6 following the Peters & Moldowan scale. Among the biomarker classes present in the neutral fractions our attention was drawn to a *trans/cis* 2-methyl-alkylcyclohexane series (C₁₁ to C₃₃) detected in oil E while monitoring RIC *m/z* 97. Searching the literature we became aware that these compounds are associated to the presence of the algae *Gloeocapsomorpha prisca*. This algae had a high contribution to the organic matter in marine evaporitic environments during Ordovician (430-500 m.a). As the Brazilian basins are from the Cretaceous (97-113 million years) we suggest that the algae that might have given origin to these compounds belong to a more recent related genus like the *Botryococcus*. The analyses of the acidic biomarkers analyzed as methyl esters and their hydrocarbon derivatives labelled with deuterium and non labelled complemented the previous study. We have proposed that oils B and F had a longer migration route than I and D based on the higher isoprenoid relative abundance observed in B and F. The onset of these petroleum generation was again estimated using the hopanoic

acids epimer ratios, confirming that these oils were immature and that the relative abundance of hopanoic acids could further characterize different stages of thermal evolution.

We have also detected oleic acid 70 which was assigned to a "de novo synthesis".

A homologous series (C_{19} - C_{25}) with a base peak at m/z 111 was detected in the acidic fraction of oil A derivatized to hydrocarbon. Deuterium labelling changed the base peak of one mass unit which was observed in the RIC m/z 112. Thus the original carboxy group was not attached to the lateral long chain.

The second part of this work is related to the synthesis of standards obtained in order to confirm structure of the compounds detected in RIC m/z 97 of the neutral fraction of oil E. The standards obtained by synthesis and fully characterized by infrared, NMR and mass spectroscopy were: 2-*n*-undecylthiophene 91, 3-*n*-undecylthiophene 99, 2-[4,8-dimethylnonyl]thiophene 92, 3-[4,8-dimethylnonyl]thiophene 101, and 2-methyl-*n*-decylcyclohexane 105. Coinjection using SIM confirmed the structure 105 and consequently the structure of the complete series present in neutral fraction of oil E.

Finally a comparison of two different retention indices one for cyclic hydrocarbons and one for their corresponding methyl esters revealed that there is correspondence between the RRI of the hydrocarbon and the RRI' of their corresponding methyl esters when the carboxy group is at the end of the alkyl group but the same is not true when carbomethoxy group skeletons and one applied to their corresponding esters, led to the observation that there is a close correlation between the hydrocarbon and ester indices of the same skeleton when the carbomethoxy is situated at the end of a long alkyl chain, but a carbomethoxy group located on the ring moiety leads to a large difference between the indices.

ÍNDICE

ASPECTOS TEÓRICOS DO ESTUDO DE BIOMARCADORES	02
Biomarcadores	05
Indicadores Moleculares	07
 CONSTITUINTES NEUTROS SATURADOS DE ÓLEOS	 19
Alcanos Lineares	19
Alcanos ramificados (iso parafinas)	20
Terpanos bicíclicos	22
Terpanos tricíclicos	24
Terpanos tetracíclicos	26
Esteranos	28
Terpanos pentacíclicos	32
Compostos de enxofre e 2- metil-alkil-ciclohexano	41
 ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES ÁCIDOS	 45
Biomarcadores Ácidos	45
Ácidos graxos saturados de cadeia linear (<i>n</i> -ácidos)	47
Ácidos graxos lineares insaturados	50
Ácidos isoprenóicos acíclicos	51
Ácidos monocíclicos e bicíclicos	53
Ácidos terpanóicos tricíclicos	55
Ácidos terpanóicos tetracíclicos	56
Ácidos terpanóicos pentacíclicos	58
 SUMÁRIO GEOLÓGICO DA BACIA SERGIPE/ALAGOAS E	
TRATAMENTO ANALÍTICO DAS AMOSTRAS	63
Evolução Tectônica e Estratigráfica	63
Tratamento Analítico das Amostras	70

ANÁLISE DOS CONSTITUINTES NEUTROS DOS ÓLEOS DA BACIA	
SERGIPE/ALAGOAS	73
Terpanos bicíclicos	79
Terpanos tricíclicos	83
Esteranos	84
Terpanos pentacíclicos	87
metil- <i>n</i> -alquil-cicloexano	89
 ANÁLISE DOS CONSTITUINTES ÁCIDOS DOS ÓLEOS DA BACIA	
SERGIPE/ALAGOAS	99
Ácidos lineares	104
Ácidos graxos lineares insaturados	103
Ácidos graxos acíclicos ramificados (ácidos isoprenóicos)	106
Ácidos terpanos tetracíclicos	109
Ácidos terpanos pentacíclicos	111
Monocíclicos tri-substituídos	120
 OBTENÇÃO DE PADRÕES	126
 PARTE EXPERIMENTAL	155
Parte-1 - EQUIPAMENTOS REAGENTES E SOLVENTES	155
Parte 2 - METODOLOGIAS EMPREGADAS NA ABORDAGEM DOS ÓLEOS	159
Parte 3 - PREPARAÇÃO DE PADRÕES	168
 BIBLIOGRAFIA	184
 APÊNDICE	201

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANF	ácidos naftênicos
°API	densidade relativa definida pelo <i>American Petroleum Institute</i>
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butil lítio
CCD	cromatografia em camada delgada
CG	cromatografia gasosa
CG/EM	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CPI	índice de preferência de carbono
δ	deslocamento química em partes por milhão
d	dubleto
dd	duplo dubleto
DEPT	espectro de RMN de ^{13}C intensificado por transferência de polarização sem distorção (<i>distortioneless enhancement by polarization transfer</i>)
DIC	detetor de ionização de chama
dm	duplo multiplete
DRD	hidrocarbonetos deuterados derivados da fração ácida
E	espectro
EM	espectrometria de massas
EAN	ésteres dos ácidos naftênicos
HA	hidrocarbonetos alifáticos da fração neutra
HRD	hidrocarbonetos derivados da fração ácida
IR	índice de retenção
IV	infravermelho
<i>J</i>	constante de acoplamento
m	multiplete
M^+	íon molecular (espectro de massas)
M-15	íon correspondente à perda de metila (espectro de massas)
M-45	íon correspondente à um radical isopropila (espectro de massas)
<i>m/z</i>	relação massa(<i>m</i>) sobre carga (<i>z</i>)
PB	pico-base (espectro de massas)
Py	piridina
q	quarteto
quint	quinteto
RIC	cromatograma reconstruído de íons
RMN ^{13}C	ressonância magnética nuclear de ^{13}C
RMN ^1H	ressonância magnética nuclear de próton
s	singleto
sl	singleto largo
SIM	monitoramento seletivo de íons (<i>selected ion monitoring</i>)
t	triplete
t.a.	temperatura ambiente
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -butil lítio
THF	tetraidrofurano
TIC	corrente iônica total (<i>total ion current</i>)

<i>Tm</i>	17 α (H)-trisorhopano
TMS	tetrametilsilano
<i>Ts</i>	18 α (H)-trisnorneohopano

CAPÍTULO I

ASPECTOS TEÓRICOS DO ESTUDO DE BIOMARCADORES

OBJETIVOS

Iniciou-se este trabalho com o objetivo de estudar óleos, de origem marinha evaporítica, da bacia de Sergipe/Alagoas, enfatizando a detecção de biomarcadores presentes nas frações ácidas. Esperava-se desta forma contribuir com outros parâmetros para o enriquecimento da história geológica desta Bacia.

ASPECTOS TEÓRICOS DO ESTUDO DE BIOMARCADORES

Inúmeras teorias foram estabelecidas para a origem do petróleo e a teoria orgânica, atualmente mais aceita, baseia-se no trabalho pioneiro de Treibs(1936), que mostrou a relação existente entre a clorofila dos organismos vivos fotossintéticos e o petróleo, colocando assim, a primeira evidência para uma concepção orgânica do petróleo. (Tissot e Welte 1978).

O processo de geração do petróleo ocorre ao longo de três estágios evolutivos da matéria orgânica denominados de *diagênese*, *catagênese* e *metagênese*. Durante a diagênese ocorrem as principais mudanças da matéria orgânica pela atividade microbiana. Com o soterramento progressivo dessa matéria orgânica acontecem reações nas quais ligações heteroatômicas são eliminadas. Ao final desse processo (*diagênese*) a matéria orgânica consiste de querogênio (material polimérico que foi produzido pela sedimentação e o aquecimento da matéria orgânica). A formação do querogênio ocorre no estágio final da diagênese através de processos seletivos de preservação da matéria orgânica (ligninas, politerpenóis, esporos pólenes, taninos etc), presentes como

discretas moléculas trapeadas dentro da matriz do querogênio. O metano é o hidrocarboneto mais importante formado durante a diagênese. Ao final deste estágio evolutivo há produção de CO_2 e H_2O e compostos heteroatômicos de alto peso molecular (Tissot e Welte, 1984). O querogênio é classificado em três tipos com base em análises óticas e fisicoquímicas por um método de classificação muito utilizado denominado de diagrama de van Krevelen. No **tipo I** se observa a predominância das cadeias alifáticas e poucos núcleos aromáticos, a principal contribuição é algal lacustre e de matéria orgânica lipídica originária de ação microbiana. Neste tipo de querogênio temos um potencial gerador de óleo e gás, com baixo teor de enxôfre. No **tipo II** temos um aumento da abundância relativa dos compostos aromáticos e compostos cíclicos, esta matéria orgânica está relacionada com ambiente marinho e a presença de pólenes, esporos e resinas de vegetais superiores cuja a matéria orgânica foi depositada em ambientes redutores. O teor de enxôfre é elevado e o potencial de geração de óleo e gás é menor que no tipo I. No **tipo III** há um aumento na abundância relativa dos compostos cíclicos e poliaromáticos contendo heteroátomos originados de plantas superiores, embora haja a elevada formação de gás, neste tipo de querogênio a geração de óleo é considerada insignificante (van Krevelen, 1961).

A *catagênese* é caracterizada pelo aumento considerável de temperatura, pressão e diminuição da água durante a sedimentação este estágio evolutivo do petróleo é também influenciado pelo tectonismo. Nesta fase as atividades biológicas cessam devido a elevação da temperatura a qual se situa em torno de 50-175 °C e a pressão geostática pode variar de 300-1500 bar (Tissot e Welt, 1984).

Uma vez gerado o petróleo no estágio da catagênese, ocorre o deslocamento deste através de falhas nas rochas sedimentares. Este fluxo de óleo das unidades geradoras após a formação do óleo para os reservatórios, é denominado de migração secundária.

A *metagênese* é o último estágio da evolução sedimentar o qual é conhecido como metamorfismo ocorre a grandes profundidades, onde a pressão e

a temperatura são elevadas. Nesse estágio os minerais são transformados em óxidos e os componentes residuais do querogênio são convertidos principalmente em grafite e metano (Tissot e Welte 1984). Como resultado dessa transformação pode ocorrer o desaparecimento da estrutura da rocha original (figura 1).

GERAÇÃO DO PETRÓLEO

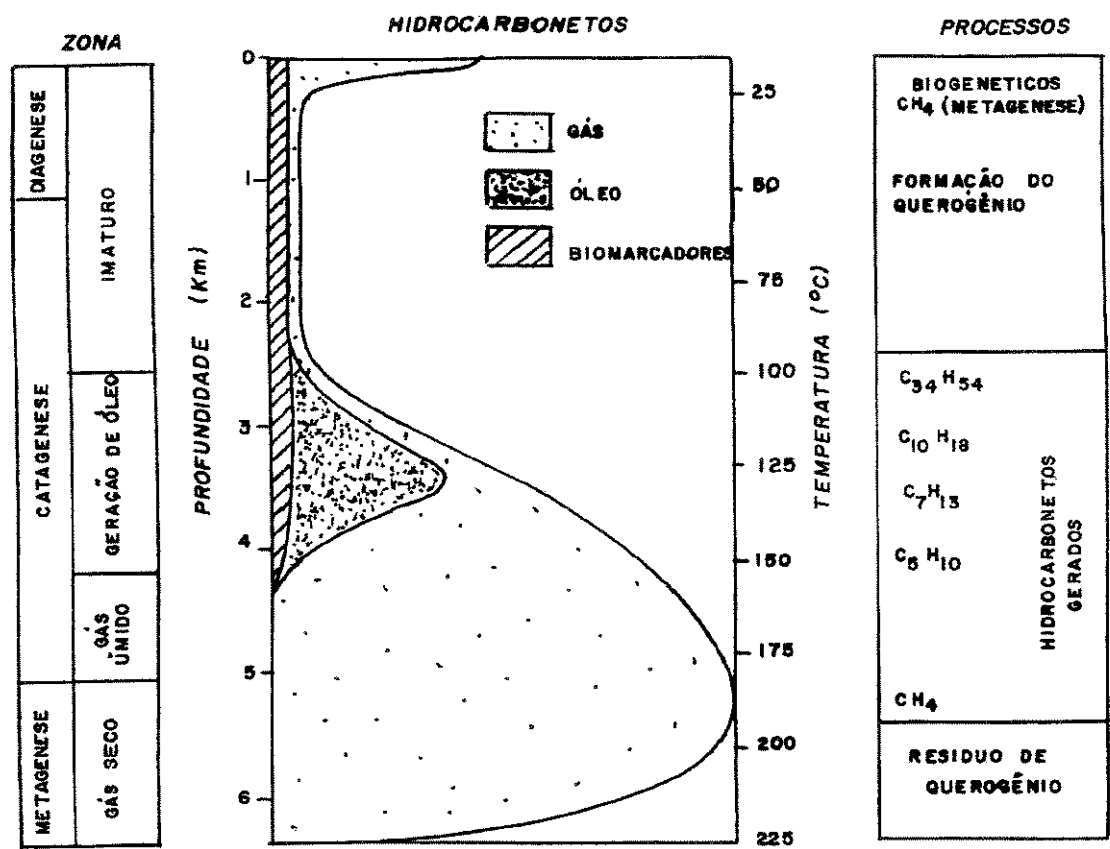
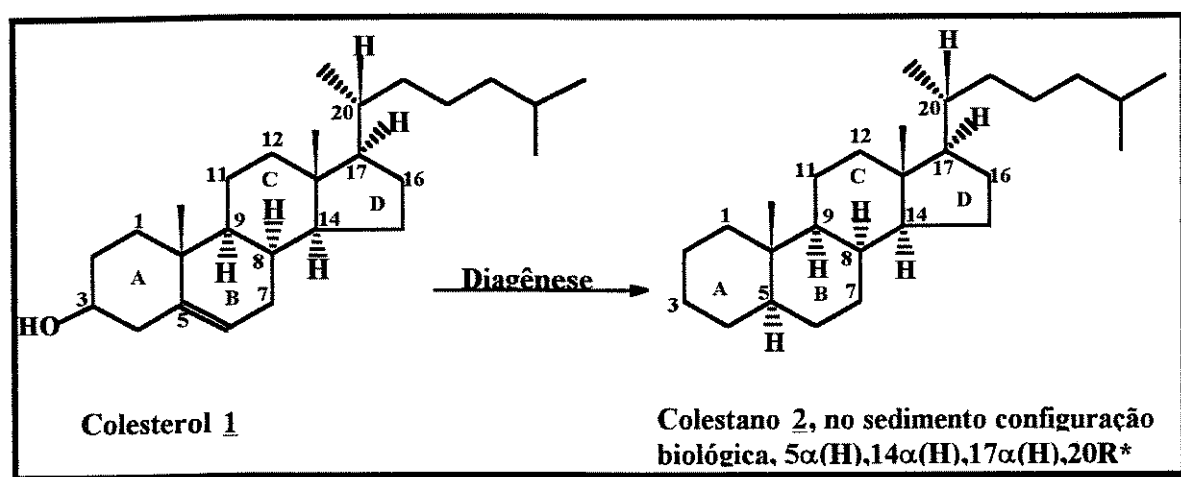


Figura 1-Esquema geral para a geração de hidrocarbonetos de uma rocha geradora (Modificada de Tissot e Welte , 1984).

BIOMARCADORES

Biomarcadores, fósseis químicos ou marcadores moleculares, são compostos cujas estruturas podem ser associadas a produtos naturais de vegetais superiores, plânctons, bactérias as quais sofreram transformações preservando porém o esqueleto carbônico original. As características de um biomarcador são: i) estrutura relacionada a componentes de organismos vivos, ii) ocorrer em alta concentração nos organismos de origem a fim de justificar sua presença, nos sedimentos iii) deve possuir esqueleto quimicamente estável para que durante a sedimentação e pressão geostática não sofra decomposição (Peters e Moldowan, 1993). Estes compostos trazem consigo uma relação precursor / produto e podem ser usados para estabelecer a origem do tipo da matéria orgânica incorporada no sedimento, rocha, óleo ou amostra de interesse geológico. Estes compostos são semelhantes às moléculas que lhes deram origem e presentes nos seres vivos como podemos observar no exemplo abaixo, colesterol 1, (precursor) e colestano 2, (produto) (Philp, 1985; Mello, *et al.*, 1988), Esquema 1.



Esquema-1 Relação precursor/produto durante a deposição, diagênese

Com o melhor conhecimento das transformações sofridas pelos compostos orgânicos no ambiente geológico foi possível estabelecer, a nível estrutural uma ligação precursor / produto e a capacidade do precursor transformar-se em outras moléculas. Atualmente devido às informações que estes compostos fornecem são chamados de indicadores geoquímicos moleculares e são classificados conforme os tipos abaixo (Aquino Neto, 1984).

Indicadores de paleoecologia

Indicadores de maturação

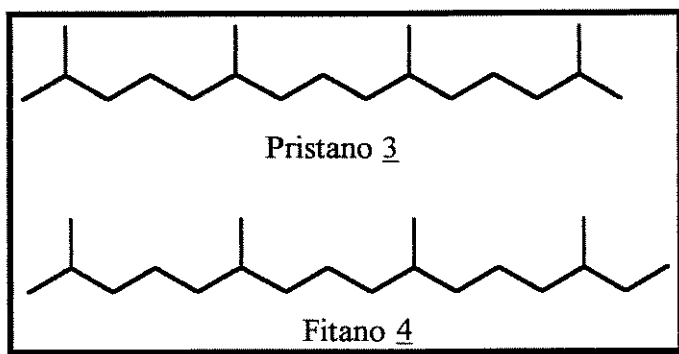
Indicadores de migração

Indicadores de biodegradação.

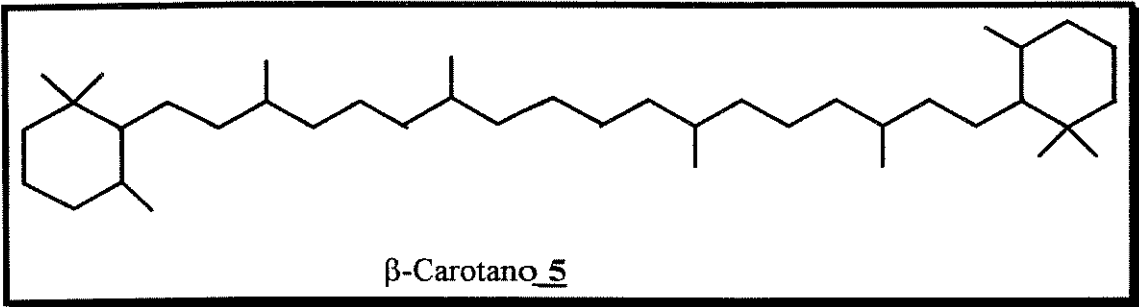
INDICADORES MOLECULARES

INDICADORES DE PALEOECOLOGIA

A identificação destes indicadores está baseada na “composição hereditária” que a rocha geradora transmite ao óleo. Entretanto este “parentesco” pode variar desde as propriedades mais gerais como a composição isotópica de carbono até as relações individuais como a relação pristano 3 / fitano 4 (Peters e Moldowan, 1993). Estes compostos normalmente são encontrados em óleos e sedimentos e refletem o meio deposicional, para o pristano 3, formado a partir da clorofila forma-se em ambientes oxidantes, enquanto o fitano, 4 de mesma origem, forma-se em ambientes redutores. Para ambientes lacustres de água doce a relação pristano 3 / fitano 4 $> 1,3$ para ambientes marinho evaporítico esta relação é < 1 . Estas relações devem ser utilizadas com cautela, pois existem referências sobre outros precursores, além da clorofila, que dão origem ao pristano e fitano (ten Haven et al. 1987).



Alguns compostos ou grupo de compostos podem identificar a origem ou o paleoambiente. Nesse caso, o β -carotano 5, primeiramente identificado em sedimentos lacustres da formação Green River (USA), tem como precursor o β -caroteno e está associado a ambiente salino tanto lacustre como marinho (Jiang e Fowler, 1986). Vale salientar que exceções à regra são comuns e que, somente um conjunto de dados poderá ajudar na caracterização de uma amostra.



O uso de alguns marcadores em óleos correlaciona ambiente deposicional à contribuição da matéria orgânica (Volkman, 1988). A tabela 1a e 1b, mostra a relação de origem biológica, ambiente deposicional entre alguns destes compostos .

Tabela 1a- Alguns biomarcadores acíclicos utilizados como indicadores da contribuição biológica ao ambiente deposicional.

Composto	Origem Biológica	Ambiente deposicional	Exemplo
$nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}$	Alga	Lacustre Marinho	Gelpi <i>et al.</i> , (1970) Tissot e Welte(1978)
$nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}$	Gloeocapsamorpha prisca (?)	Marinho	Reed <i>et al.</i> ,(1986) Rullkotter <i>et al.</i> ,(1986) Jacobson <i>et al.</i> ,(1988) Longman e Palmer (1987)
$nC_{27}, nC_{29}, nC_{31}$	Plantas superiores	Terrestre	Tissot e Welte(1984)
$nC_{23}, -nC_{31}$ (ímpares)	Algas não marinha	Lacustre	Gelpe <i>et al.</i> (1970) Moldowan <i>et al.</i> (1985)
pristano/fitano	Fotótrofos , archaebacteria	Redutor à anóxico, Elevada salinidade	Fu Jiamo <i>et al.</i> (1986, 1990)

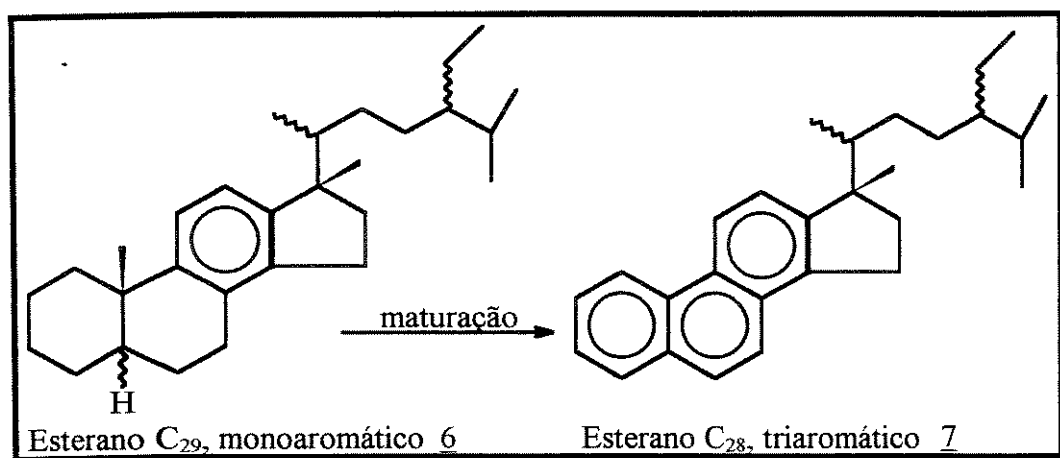
Tabela-1b- Principais biomarcadores cíclicos utilizados como indicadores da contribuição biológica ao ambiente deposicional.

Composto	Origem biológica	Ambiente deposicional	Exemplo
C ₁₅ -C ₂₃ cicloexil-alcanos	Gloeocapsamorphaprisca ?	Marinho	Reed <i>et al.</i> , (1986)
β-carotano	Bactéria	Arido, Hipersalino	Jiang e Fowler (1986)
C ₂₇ -C ₂₉ esteranos	Alga(C ₂₇) e Plantas superiores(C ₂₉)	Variado	Moldowan <i>et al.</i> , (1985), Volkman (1986)
4-metil esteranos	Dinoflagelados e algumas bactérias	Lacustre ou Marinho	Brassell <i>et al.</i> , (1986)
diasteranos	Algas ou Plantas superiores	Rochas ricas em argila	Rubinstain <i>et al.</i> , (1975)
25,28,30-trisnorhopano	Bactéria?	Marinho Anóxico	Grantham <i>et al.</i> , (1980), Volkman <i>et al.</i> , (1983)
28,30-bisnorhopano	Bactéria?	Marinho Anóxico	Seifert <i>et al.</i> , (1978) Grantham <i>et al.</i> , (1980)
C ₃₅ 17 α(H), 21β(H)-hopano	Bactéria	Redutor à Anoxico	Peters e Moldowan (1991), Moldowan <i>et al.</i> , (1992)
Gamacerano	Protozoário? Bactéria	Hipersalino	Kleemann <i>et al.</i> , (1980), Moldowan <i>et al.</i> , (1985), Fu Jiamo <i>et al.</i> (1986)
18α(H)-oleanano	Plantas superiores (angiospermas)	Cretáceo	Ekweozor <i>et al.</i> (1979), Ekweozor e Udo (1988), Riva <i>et al.</i> (1988).
C ₂₉ -norhopano	Variado	Evaporítico Carbonático	Clark e Philp (1989).
C ₁₉ -C ₃₀ terpanos tricíclicos	Tasmanitas	Não específico	Aquino Neto <i>et al.</i> , (1989), Volkman <i>et al.</i> (1989).

Para que um composto seja utilizado como indicador de paleoambiente é necessário que este venha a se relacionar com alguma peculiaridade do ambiente. A presença de um constituinte numa mistura não é suficiente para se caracterizar um ambiente deposicional. É necessário o uso de um conjunto de indicadores geológicos para obter dados mais conclusivos da amostra (Peters e Moldowan, 1993).

INDICADORES DE MATURAÇÃO

A elevação da temperatura à qual é submetida a matéria orgânica no processo de compactação de uma bacia sedimentar, provoca alterações no querogênio e compostos orgânicos associados (Tissot e Welte 1978). Estas alterações são denominadas de maturação envolvem principalmente reações de craqueamento, estereoisomerizações e reações de aromatizações. Assim sendo, os indicadores mais comuns para a maturação a nível molecular são os compostos aromáticos. Existem vários outros indicadores de maturação tais como: a relação do C₂₉ (C-5, C-14 e C-17) esterano $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$; C-20 S*/(20S* + 20R*) esterano C₂₉, veja outros indicadores na tabela 9 no capítulo V. Podemos destacar o efeito da maturação na formação dos esteranos monoaromáticos 6 (monoaromático C₂₉) e triaromáticos 7 (triaromático C₂₈), Esquema 2.



Esquema 2- Conversão do esterano C₂₉ monoaromático 6 à esterano triaromático 7 C₂₈ durante a maturação térmica.

A aromatização de um esterano monoaromático (anel C) para um esterano triaromático (aneis ABC) envolve a perda de uma metila da junção dos aneis A/B. Esta relação aumenta de zero a 100% durante a maturidade térmica é diretamente proporcional a maturidade isto é, ao se aumentar a maturidade aumenta a quantidade de triaromáticos.

Existem evidências de que esta relação pode ser afetada por migração (Hoffmann, *et al.*, 1984). O esterano triaromático 7 mais polar é preferencialmente retido no betume comparado com o que é expelido, e por esta razão o uso deste biomarcador como indicador de maturação.

INDICADORES DE MIGRAÇÃO

O deslocamento do óleo e água da rocha geradora em direção à rocha reservatório ou capeadora é denominado de migração.

A migração pode ser dividida em três etapas : i) expulsão do petróleo da rocha geradora induzida por pressão, denominada de migração primária; ii) movimento do óleo na flotabilidade (diferença de densidade em relação à água) juntamente com água e gás como uma fase contínua através de falhas e

discordâncias até encontrar um reservatório capeado por uma rocha impermeável, formando uma armadilha que impeça o prosseguimento da migração, denominada de migração secundária, iii) migração de um reservatório a outro denominada de migração terciária (Milles, 1988). Alguns autores não mencionam esta migração terciária, Figura-2.

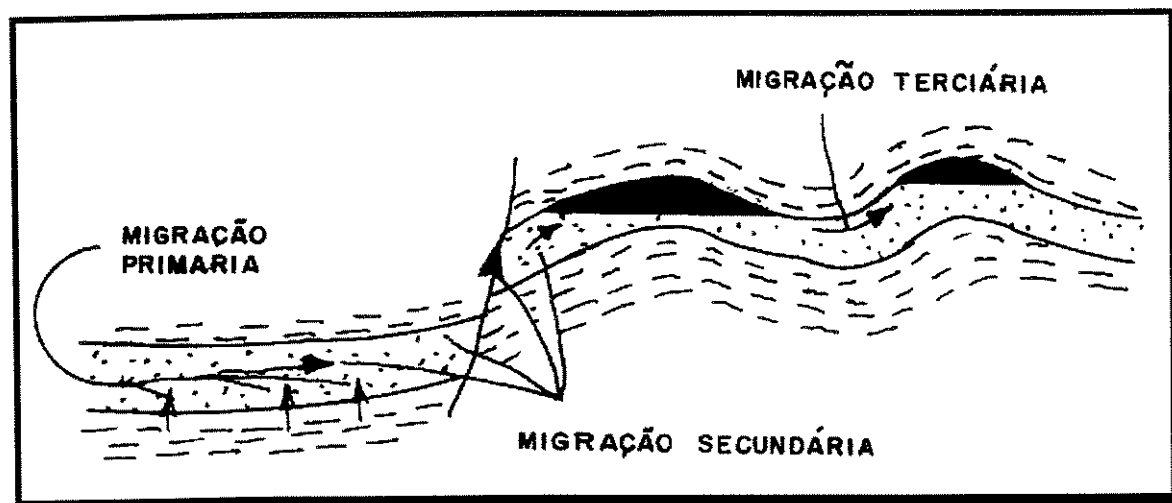


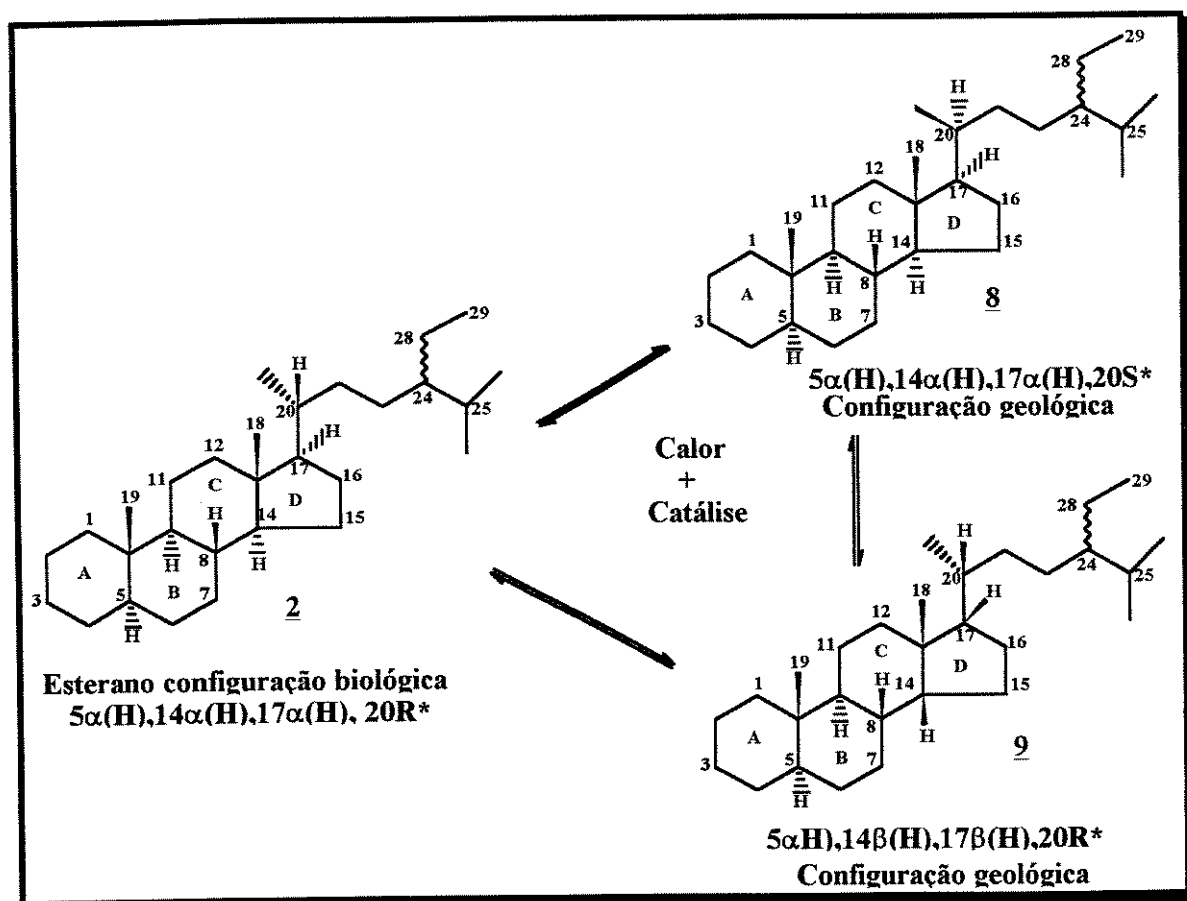
Figura 2-Migração primária, secundária e terciária.

Uma rocha reservatório, pode estar associada a um dobramento em forma de anticlinal e capeada por uma rocha selante denominada de rocha reservatório, mais comumente composta de carbonatos ou arenitos.

Apesar dos avanços recentes com relação à migração primária muitas teorias e hipóteses que se propõem a explicar o mecanismo e eficiência dessa migração ainda causam polêmica nos meios científicos, enquanto que os fatores que regem a migração secundária são bem definidos. Estudos clássicos se restringiam somente a uma análise estática do processo. Atualmente a tendência dos estudos apontam para o uso de simuladores de fluxo em escala laboratorial, onde se estabelece o movimento através dos meios porosos a partir da entrada do óleo na rocha geradora até o aprisionamento do óleo, possibilitando uma forma mais completa da história da migração da bacia (Souto Filho, 1994).

Os esteranos 2, 8 e 9 tem sido usados como indicadores de maturação e migração. A configuração $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20R^*2$, configuração

biológica, é convertida em seus isômeros $5\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H}),20\text{S}^*\underline{\mathbf{8}}$ e $5\alpha(\text{H}),14\beta(\text{H}),17\beta(\text{H}),20\text{R}^*\underline{\mathbf{9}}$, configurações geológicas, durante a diagênese, em função da temperatura, de efeitos catalíticos e do tempo. Estudos cromatográficos destas interconversões mostrou que o composto 9 (aneis C/D *cis*) elui antes que o composto de configuração cujo aneis C/D *trans* 8. Com base nesses resultados **Seifert e Moldowan (1981)** utilizaram estes compostos como indicadores de migração e maturação. O uso das razões entre os diversos diastereoisômeros destes biomarcadores são dados significantes, pois independem da fonte da matéria orgânica, Esquema 3.



Esquema 3- Relação precursor/produto para os esteranos C_{29} durante a diagênese em função do tempo, temperatura e catálise. Parâmetros de maturação/migração (Seifert e Moldowan, 1981).

Dados da literatura ainda são escassos para uma avaliação teórica do fenômeno e apenas alguns exemplos foram discutidos com base em simulações realizadas em laboratório (Seifert e Moldowan, 1981). Por meios dos efeitos de migração é possível rastrear o percurso de um óleo podendo-se chegar à rocha geradora e os possíveis caminhos de bifurcações na rota de migração. Uma aplicação desse parâmetro é estabelecer uma correlação óleo/rocha geradora (Aquino Neto, 1984).

A migração do petróleo causa alterações na composição dos óleos atribuídos a três fatores: i) geocromatografia ; ii) perdas em solução ; iii) partição por mudança de fases. Estes fatores podem inclusive causar mudanças na composição do petróleo ao longo da migração. O indicador (composto) ideal de migração deve ser polar e independente da origem da matéria orgânica e ter proporções definidas na rocha geradora.

INDICADORES DE BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação é a forma mais comum de alteração de um óleo. Os óleos biodegradados são pesados e conseqüentemente, possuem uma menor no mercado, uma vez que, seu aproveitamento requer cuidados especiais no refino tornando mais caros seu processamento.

Esta alteração do petróleo, ocorre devido ao ataque de bactérias na rocha reservatório, carregadas junto com o oxigênio por águas subterrâneas ou águas meteóricas. A presença da biodegradação pode ser detectada a partir da observação da ausência parcial ou total das parafinas, pela análise visual do perfil cromatográfico, e pela correlação entre a composição geoquímica do óleo, e de extratos orgânicos de rocha geradora através de análises de CG/EM monitorando de íons específicos. As figuras 3 e 4 mostram dois óleos, o óleo "F" normal sem sinais de biodegradação com a presença de todas as parafinas normais e o óleo "A" em avançado estágio de biodegradação.

A Figura 5 mostra o efeito da biodegradação em diversas classes de compostos numa escala de níveis de biodegradação de 1 a 10 onde as *n*-parafinas seria a classe menos resistente à biodegradação, isto é, a classe primeiramente atingida por ataque de bactérias e os compostos aromáticos mais resistentes a este ataque segundo **Peters e Moldowan, (1991)**.

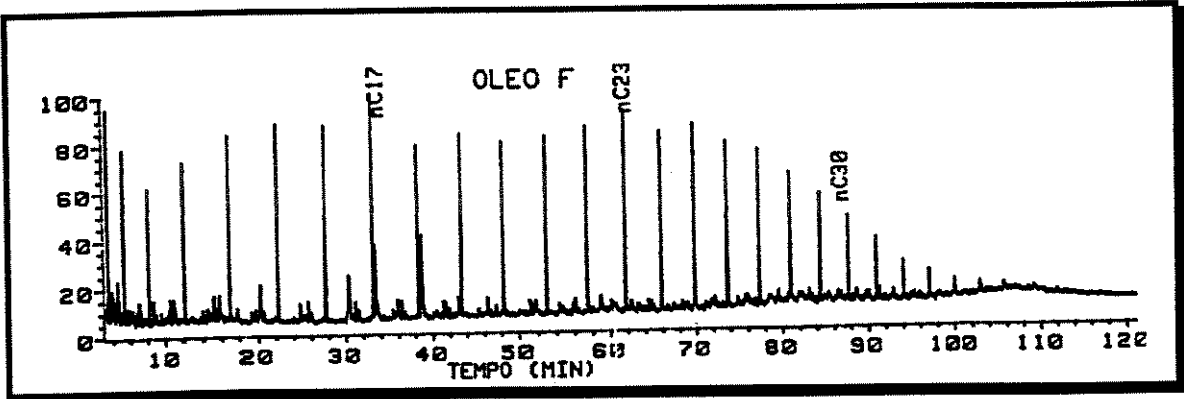


Figura 3- Óleo “F” não biodegradado

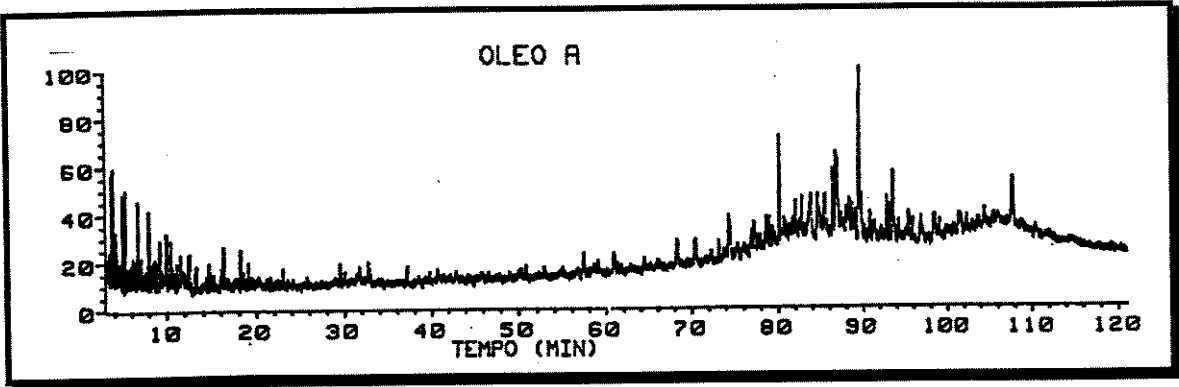


Figura 4-Óleo “A”biodegradado

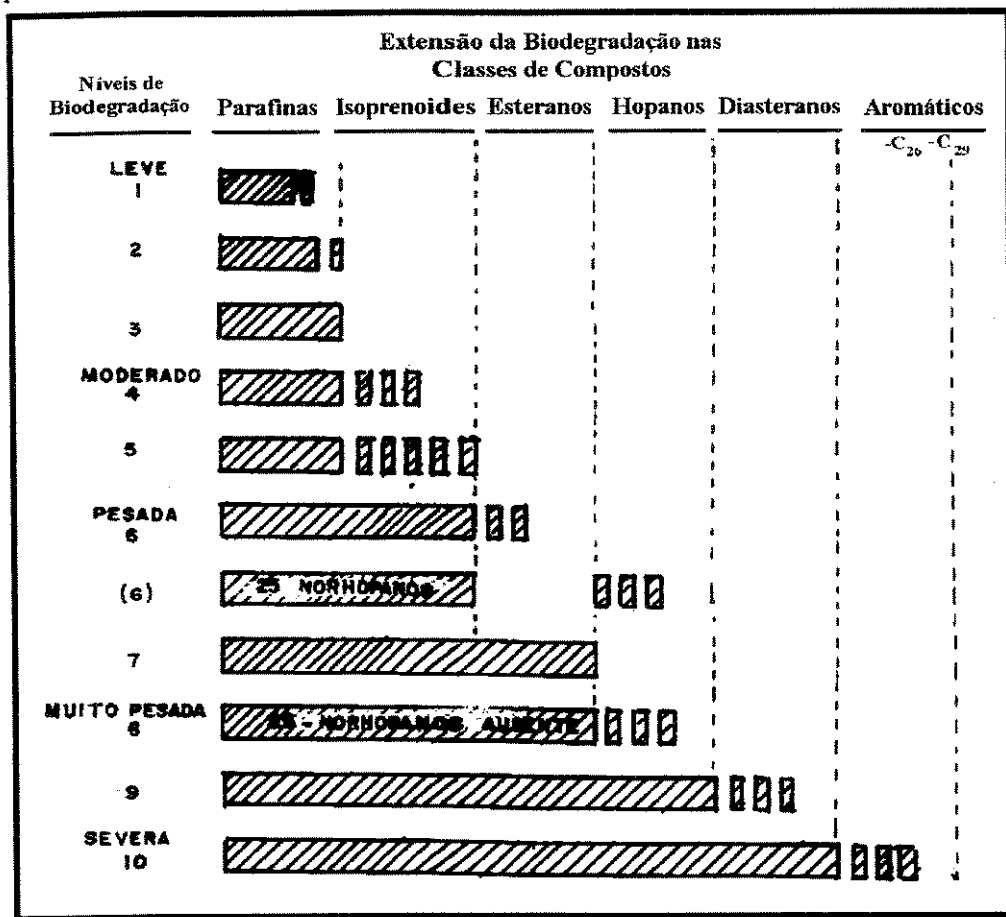


Figura 5- Efeitos de vários níveis de biodegradação de um óleo maturo, nas diversas classes de compostos (Modificado de Peters e Moldowan,1991).

1= Homólogos dos *n*-alcanos de baixo peso molecular consumido

2= Degradação das *n*-parafinas.

3= Somente traços das parafinas lineares.

4= Ausência das parafinas, isoprenóides acíclicos intactos.

5= Isoprenóides acíclicos ausentes.

6= Esteranos parcialmente degradados.

7= Esteranos degradados e diasteranos intactos.

8= Hopanos parcialmente degradados.

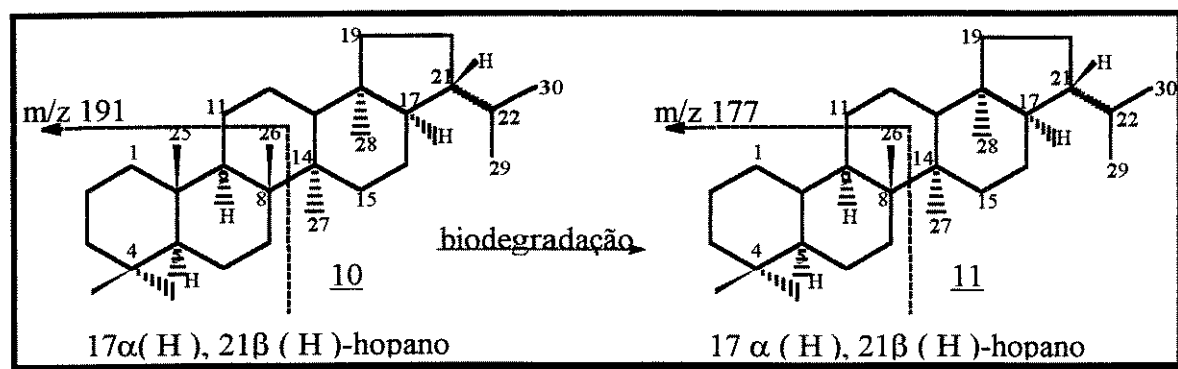
9= Hopanos ausentes, diasteranos degradados.

10= Esteranos C₂₆-C₂₉ aromático atacado.

Esqueletos modificados em relação à estrutura original de compostos presentes na rocha geradora podem está associados a processos de biodegradação. A desmetilação do 17 α (H),21 β (H)-hopano **10** por exemplo, convertendo no 25-norhopano **11**, é um processo seletivo que ocorre em certos reservatórios, provavelmente dependendo do tipo(s) de bactérias ou outros tipos de microorganismos, podendo revelar sinais de biodegradação (Peters, *et al.*, 1996). A possibilidade destes esqueletos serem produzidos por organismos vivos durante a diagênese não pode ser descartada.

Alguns autores sugerem que pequenas quantidades de 25-norhopano **11** em certos extratos de rochas e óleos não biodegradados são concentrados durante a biodegradação devido a maior resistência deste em relação a outros compostos como por exemplo aos esteranos elevando a concentração dos compostos ditos “anormais “ (Aquino Neto, 1984, Noble *et al.*, 1985^b). Scofield (1990) também sugeriu que os ácidos hopanóicos em C-10 poderiam ser o intermediário entre os hopanos e 25-norhopanos **11** em óleos biodegradados, Esquema 4. Estas alterações podem alterar a composição dos óleos produzindo óleos pesados do tipo aromático-naftênicos contendo 1% de enxofre ou aromático-asfáltico com elevadas concentrações de enxofre mais que 1%.

A biodegradação é favorecida pela incursão de águas meteóricas contendo oxigênio, bactérias e nutrientes. Outros fatores como, temperatura (abaixo de 80°C), porosidade da rocha também favorecem a biodegradação.



Esquema-4 Efeito da biodegradação no hopano **10 com a formação do 25-norhopano**11****

CAPÍTULO II

CONSTITUINTES NEUTROS SATURADOS DE ÓLEOS

CONSTITUINTES NEUTROS SATURADOS DE ÓLEOS

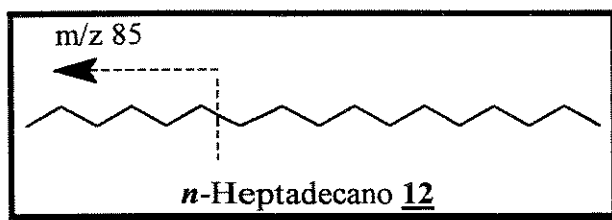
A caracterização de misturas complexas ganhou grande impulso com o desenvolvimento de técnicas instrumentais de análise (especialmente CG/EM), beneficiando diretamente a geoquímica orgânica, em particular as classes dos esteranos e triterpanos. A partir dos anos 70 foi possível a análise destes compostos sem a interferência dos compostos mais abundantes (**Mackenzie *et al.*, 1982**). As análises dos óleos foram realizadas através da técnica CG/EM (Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas).

Serão analisadas as principais classes de compostos utilizadas na pesquisa dos biomarcadores, seus íons característicos em espectrometria de massas e sua contribuição na matéria orgânica para a formação do sedimento.

• Alcanos Lineares (RIC m/z 85)

Os biomarcadores de mais fácil detecção e geralmente mais abundantes nas amostras geológicas são os hidrocarbonetos saturados lineares. Ocorrem desde a era pré-Cambriana numa grande variedade de plantas e outros organismos, juntamente com outros compostos. A sua distribuição no perfil cromatográfico fornece bastante informações acerca da amostra como origem, estado de maturação, nível de biodegradação, contribuição da matéria orgânica na formação do sedimento veja Tabela 1a.

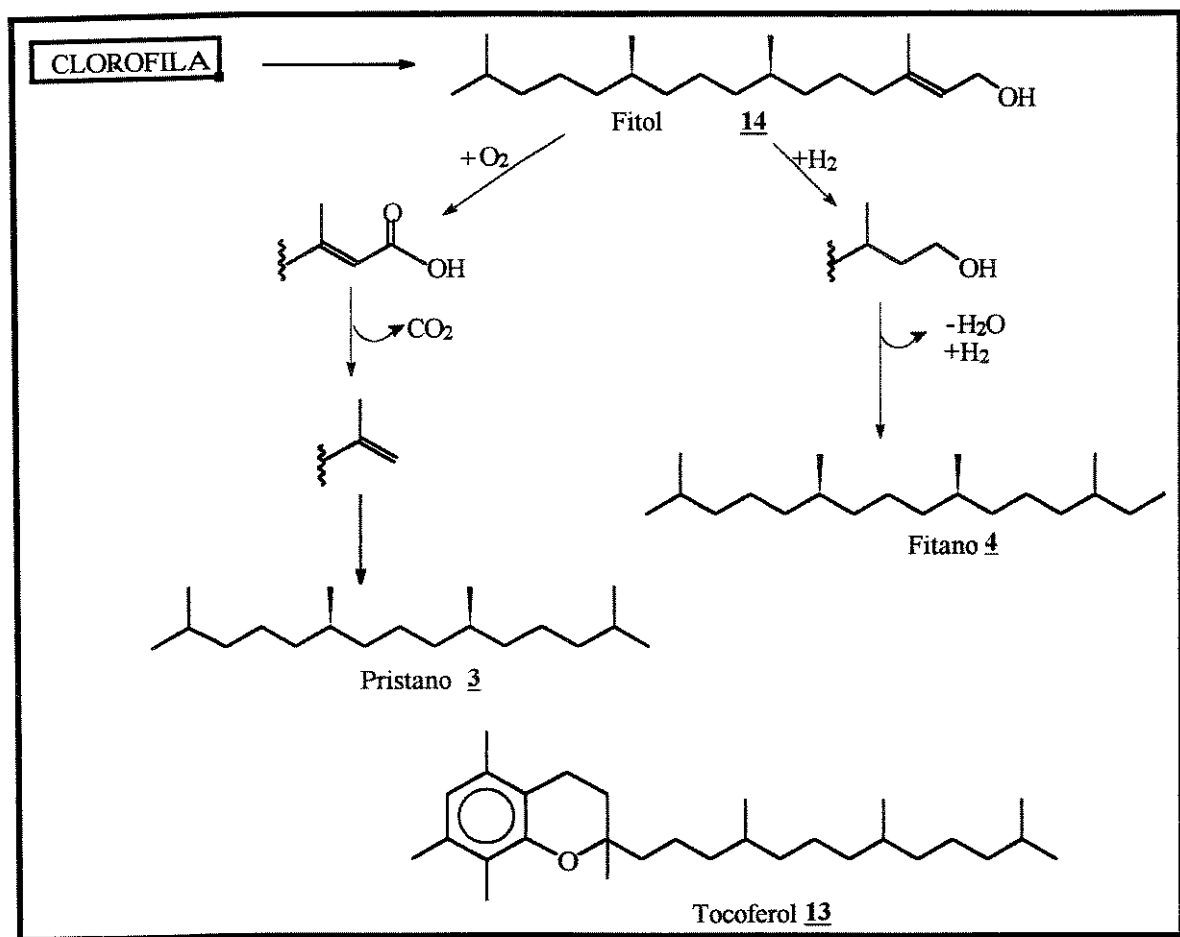
As parafinas lineares são facilmente detectadas por CG/EM pelo monitoramento do íon de m/z 85, sendo que seu espectro de massas apresenta como característica a da perda sequencial de 14u, com o aumento das massas seus íons moleculares são pouco abundantes e para compostos acima de C_{30} o íon molecular na maioria das vezes não é observado.



Nos processos de biodegradação estes são os compostos mais sensíveis e os primeiros a serem consumidos pelas bactérias como fonte de alimento. Observando-se o perfil do TIC (Cromatograma de Íons Totais) podemos ter uma idéia do nível de biodegradação de um óleo e, dependendo da biodegradação, a cotação do óleo diminui e muito mais honeroso será seu craqueamento. A predominância das parafinas mais leves ($n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{17}$) indica óleos de origem marinha; de parafinas maiores $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{25}$ indica óleos de origem lacustre (Gelpi *et al.*, 1970; Tissot e Welte 1984; Reed *et al.*, 1986).

- Alcanos ramificados (iso-parafinas) (RIC m/z 183)

Constituídos principalmente de isoparafinas acíclicas regulares, entre elas o pristano 3 (C_{19}), e o fitano 4 (C_{20}), são os mais importantes. Estes compostos estão distribuídos em toda a geosfera e podem ser formados a partir da clorofila ou do tocoferol 13, são encontrados numa grande variedade de organismos onde se incluem algas, cianobactérias e plantas superiores (Milles, 1988). Em sedimentos a cadeia lateral da clorofila é clivada produzindo fitol 14, que é reduzido à di-hidro fitol e em seguida à fitano. Sob condições óxicas, o fitol é oxidado à ácido fênico que por descarboxilação gera o pristeno e, em seguida é reduzido a pristano Esquema-5.

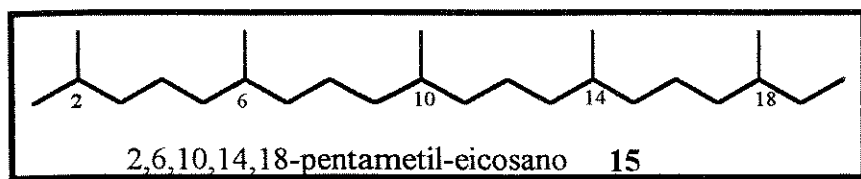


Esquema 5-Formação do pristano e fitano durante a diagênese

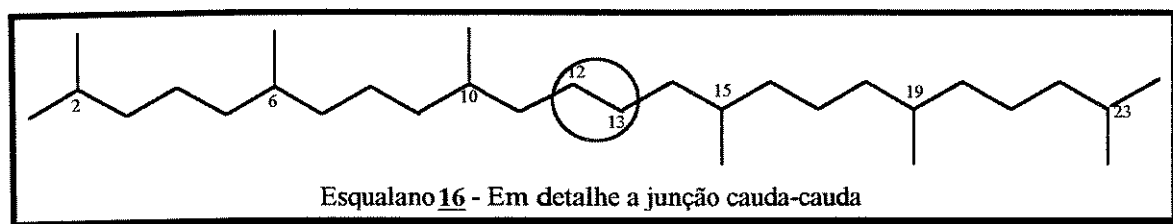
(Killops e Killops 1993, Tissot e Welte 1984, ten Haven 1987).

A razão pristano 3, fitano 4 é um dos parâmetros mais utilizados na caracterização de ambientes deposicionais, correlação óleo/óleo, óleo/rocha geradora de uma amostra. A abundância relativa de pristano/fitano (p/f) maior que 1, indica ambiente deposicional oxidante, a mesma relação menor que 1 indica ambiente deposicional redutor.

Isoprenoides de cadeias curtas com aproximadamente C₉ até cadeias mais longas, C₄₀ são também detectados nos óleos. Um outro isoprenoide que tem despertado interesse da geoquímica é o isoprenoide regular C₂₅, 15 (2,6,10,14,18-pentametil-eicosano), o qual está associado à sedimentos terciários tipo lago salino.



A detecção destes compostos em CG/EM é feita através do monitoramento do íon de m/z 183 muito embora a intensidade deste íon gira em torno de 20% em relação ao pico-base. Apesar da semelhança com os alcanos lineares, a diferença se deve ao fato destes (alcanos lineares) apresentarem uma diminuição gradual das abundâncias dos picos em função do aumento de massas, enquanto as isoparafinas apresentam uma abundância maior dos fragmentos junto as ramificações independente de suas massas. Os compostos isoprenoides acíclicos foram detectados em óleos, os quais resultam de vários arranjos de junção nessas cadeias, tipo cabeça-cabeça (**Moldowan e Seifert, 1979**), cauda-cauda (**Bressell *et al.*, 1981**). O esqualano **16** (C_{30}) é um exemplo de junção cauda-cauda e sua ocorrência está ligada à contribuição de bactérias metanogênicas em sedimentos marinhos (**Albaiges, 1980**).

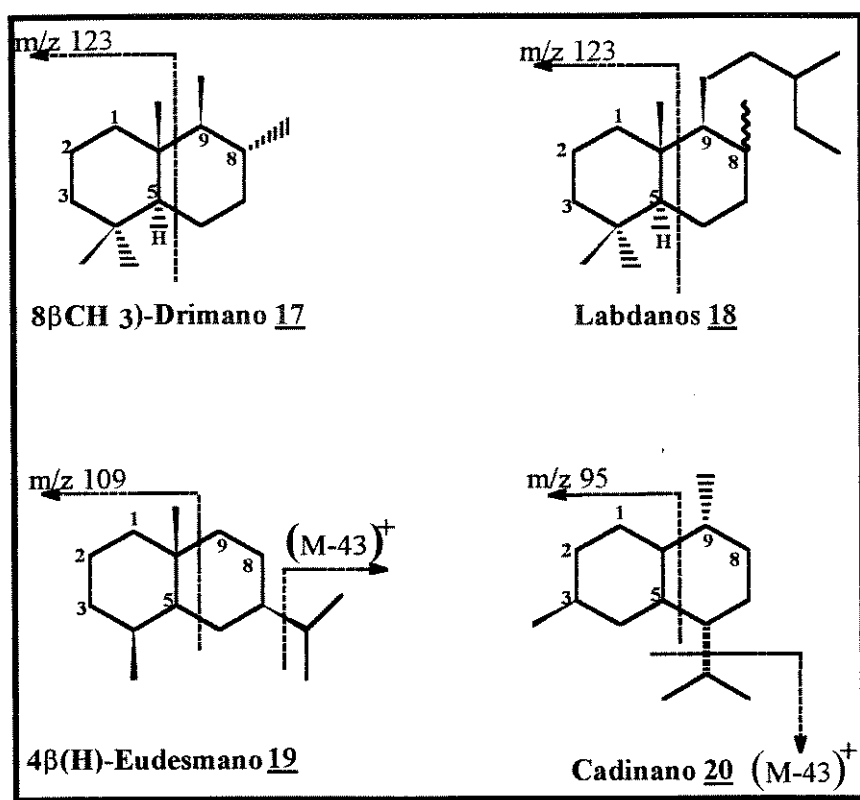


No processo de biodegradação, estes compostos são consumidos após os alcanos normais.

• Terpanos bicíclicos (RIC m/z 123)

Dentre os terpanos bicíclicos destacam-se os drimanos, **17**, labdanos, **18**, eudesmanos, **19**, e cadinanos, **20**. Os terpanos bicíclicos ocorrem em amostras geológicas em geral desde o período Cambriano (500-600 m.a.), o que descarta

origem ligada à vegetais superiores que surgiram no Siluriano (380-450 m.a). Tem sido sugerido que os terpanos bicíclicos poderiam ser originados a partir dos hopanos pela ação microbiana ou degradação termocatalítica (Trendel *et al.*, 1982; Alexander *et al.*, 1984.; Noble *et al.*, 1987). Os principais íons para os terpanos bicíclicos estão mostrados no Esquema-6.



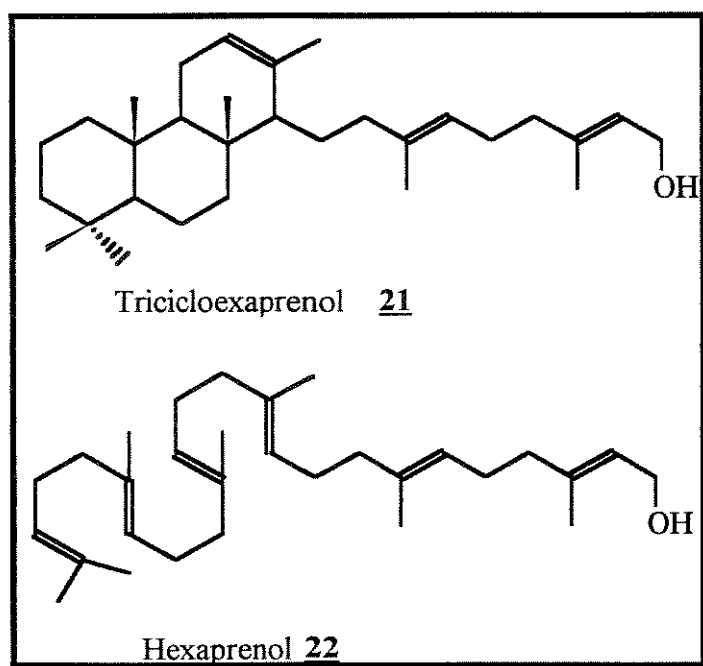
Esquema 6- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação dos terpanos bicíclicos : drimanos 17, labdanos 18, eudesmanos,19 e cadinanos, 20 usados na identificação por EM

Os terpanos bicíclicos são detectados por CG/EM pelo monitoramento do íon de m/z 123 para os drimanos, 17 e labdanos 18. Para os eudesmanos 19 o monitoramento é feito do pelo íon de m/z 109 e cadinanos 20 o monitoramento é realizado pelo íon de m/z 95. Para os eudesmanos íon $(M-15)^+$ também é característico correspondendo à perda da metila. No caso dos cadinanos destaca-se o íon $(M-43)^+$ correspondendo à perda do radical isopropila.

• Terpanos Tricíclicos (RIC m/z 191)

Os terpanos tricíclicos foram identificados pela primeira vez por **Anders e Robinson (1971)** em amostras de sedimentos e óleos.

Estes compostos são vastamente distribuídos em amostras de óleos e sedimentos e consequentemente bastante estudados, desempenhando papel importante como biomarcadores no estudo de correlação de óleos, biodegradação e migração (**Seifert e Moldowan, 1980; Seifert e Moldowan, 1979; Zumberge, 1983**) de diferentes meios deposicionais, ocorrendo com maior incidência em ambientes deposicionais marinho carbonático e lagos salinos (**De Grande et al., 1993**). Estes compostos também são usados para aferir a maturidade termal de óleos (**Seifert et al., Moldowan, 1978**). A abundância relativa dos terpanos tricíclicos aumenta em relação aos hopanos a medida que aumenta a maturidade do querogênio (**Aquino Neto et al., 1983**). Esta relação é feita utilizando-se terpanos tricíclicos/ $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopanos C_{30} . Estes compostos são derivados de origem microbiana ou de algas descartando-se a origem terrestre para esta série de compostos (**Aquino Neto et al., 1982**). Um precursor proposto para os terpanos tricíclicos é o tricicloexaprenol **21**, que é formado a partir de um constituinte celular de bactérias, o hexaprenol, **22** (**Peters e Moldowan, 1993**).

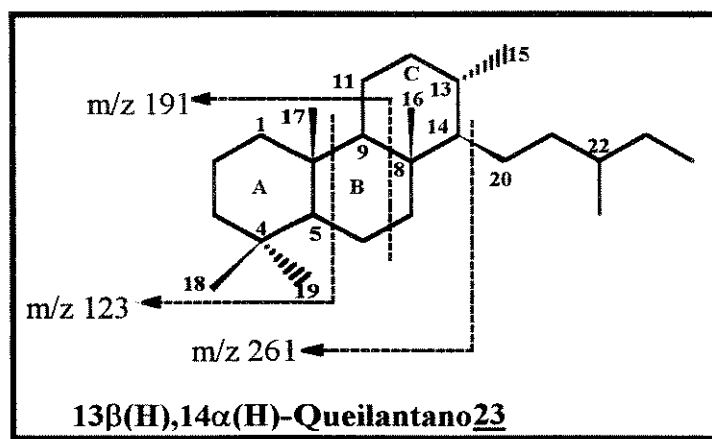


Dos terpanos tricíclicos destacamos os do tipo queilantano, 23 formando séries homólogas na faixa de C_{19} a C_{45} . Em amostras de rochas e óleos de bacias marginais brasileiras foram detectados por CG-EM/EM membros desta série com 54 átomos de carbono (De Grande *et al.*, 1993). O terpano tricíclico C_{26} , ocorre predominantemente com configuração $13\beta(H), 14\alpha(H)$. Ekweozor e Strausz (1983) observaram a ocorrência de outro isômero $13\beta(H), 14\beta(H)$ bem como $13\beta(H), 14\alpha(H)$, para C_{23} . Chicarelli *et al.*, (1988) identificaram em amostras geológicas a presença de isômeros $13\alpha(H), 14\alpha(H)$.

A abundância destes terpanos tricíclicos no ambiente deposicional pode ser utilizada para diagnosticar migração, correlação óleo/ óleo, óleo/ rocha geradora, biodegradação, e como indicativo de fonte de matéria orgânica, além, de também ser correlacionado à ambientes deposicionais onde sua ocorrência é bastante insignificante em condições hipersalinas e significativas em ambientes carbonático (Mello *et al.*, 1988).

Os compostos terpanos tricíclicos apresentam-se a partir de C_{25} como uma mistura de diastereoisômeros 22R* e 22S* como se observa no exemplo abaixo para os compostos tricíclicos do tipo queilantano e os principais picos da fragmentação

destes compostos usados na identificação por CG/EM, Esquema-7 (Aquino Neto *et al.*, 1982; Moldowan *et al.*, 1983).



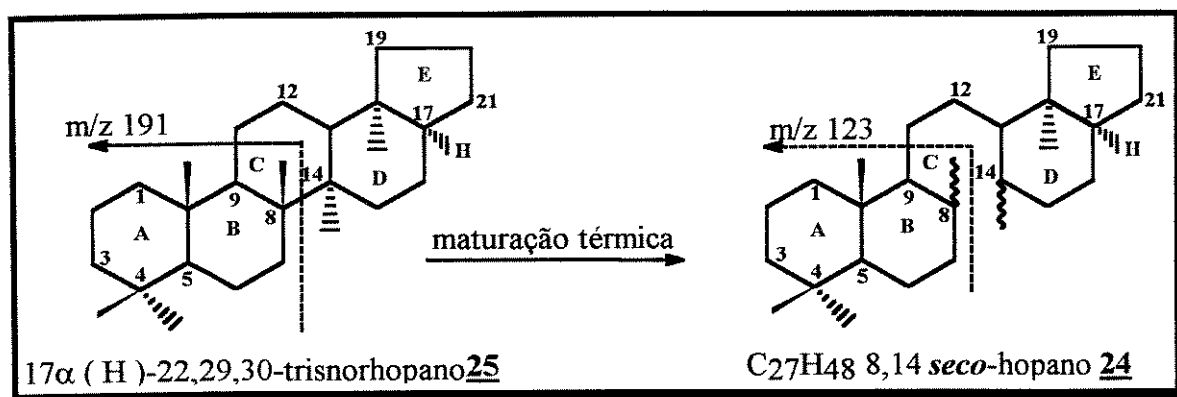
Esquema 7- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação dos terpanos tricíclicos do tipo queilantano identificados por CG/ EM.

Os terpanos tricíclicos são monitorados por CG/EM pelo íon de m/z 191, além de outros íons como o íon de m/z de 261 representando a perda da cadeia lateral (anéis ABC) e o íon de m/z 123 fragmentação semelhante aos bicíclicos do tipo drimano.

• Terpanos Tetracíclicos

Estes compostos não são abundantes em óleos e extratos de rochas (Schmitter *et al.*, 1982; Trendel *et al.*, 1982), e possuem uma homologação menor que a dos terpanos tricíclicos. Embora com algumas controvérsias a proposta de formação destes compostos a partir da degradação dos hopanos é a mais aceita atualmente (Gallegos, 1971; Livsey *et al.*, 1984). A abertura do anel C dos hopanos foi proposto por vários autores (Schmitter *et al.*, 1982; Philp *et al.*, 1981; Gallegos, 1971) para explicar também a formação de terpanos bicíclicos (C_{14} , C_{15} e C_{16}) e *seco*-hopanos em petróleo. A abertura do anel C é justificativa para a

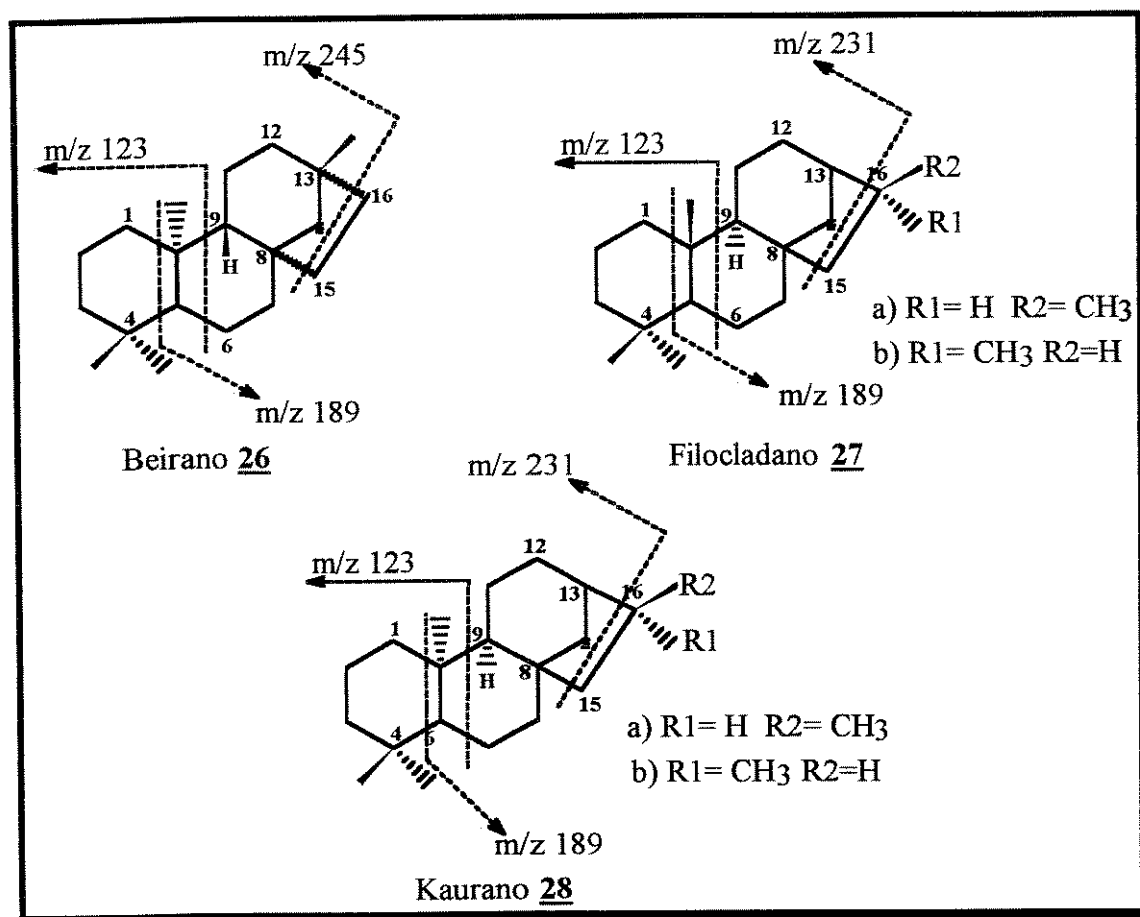
formação dos *seco*-hopanos **24** é atribuído a fatores de maturação térmica, proposta defendida por vários autores (Bendoraitis, 1973; Gallegos, 1971; Philp *et al.*, 1981). Experiências realizadas por Gallegos, (1971) mostraram que ao usar 20eV em CG/EM foi possível verificar a clivagem do anel C. Em laboratório usa-se um superácido para produzir a clivagem da ligação entre dois átomos quaternários, como descrito por Olah *et al.*, (1969), na clivagem de 2,2,3,3-tetra-etilbutano e acredita-se que mecanismo semelhante poderia acontecer para a formação do *seco*-hopano ($C_{27}H_{48}$ *seco*-hopano **24** a partir do $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano *Tm* **25**) em contato com argilas minerais ácidas este fenômeno poderia ocorrer. Nas análises por CG/EM, estes compostos são monitorados pelo íon de m/z 123, sendo este o pico base em seus espectros de massas, Esquema-8.



Esquema 8- Efeito da maturação térmica na formação do $C_{27}H_{48}$ -8,14-*seco*-hopano (Wang *et al.*, 1990; Dessort e Connan, 1993)

Outra série não muito comum entre os terpanos tetracíclicos é representada pelos diterpenos tipo beirano **26**, filocladano **27** e kaurano **28**. A sua origem é atribuída a vegetais superiores e consequentemente a presença desses compostos em amostras geológicas é indicativo de matéria orgânica de origem terrestre na formação do sedimento. O monitoramento desta classe de compostos é realizada pelo íon de m/z 123 (pico-base), o íon de m/z 245 para os beiranos **26** e o íon de m/z 231 para filocladano **27** e kaurano **28**. Também é significativo a perda da metila ao íon molecular $(M-15)^+$. A pesquisa desta classe é realizada juntamente com os

terpanos bicíclicos que também apresentam pico-base de m/z 123 (Noble *et al.*, 1985^a; Alexander *et al.*, 1983).



Esquema 9- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação dos terpanos tetracíclicos do tipo beirano 26, filocladano 27 e kaurano 28 na identificação por EM.

• Esteranos (RIC de m/z 217 e 218)

Estes biomarcadores são amplamente estudados sendo de grande importância para o estudo de correlação de óleos, como indicadores de fonte, maturidade e ambiente deposicional em amostras geológicas. Estes compostos originam-se pela redução dos esteróis encontrados tanto em plantas superiores como em algas e incorporadas ao sedimento. Os esteranos são usados na aplicação dos parâmetros

(maturação, fonte, correlação de óleos ou meio deposicionais). Os organismos marinhos possuem elevada concentração de esteróis C_{27} 1 que são consequentemente convertidos em esteranos C_{27} 2 através de uma série de reações diagenéticas complexas. As plantas superiores possuem elevadas concentrações de esteróis C_{29} que também são convertidos em esteranos C_{29} . A relação dos esteranos C_{27}/C_{29} pode ser usada para indicar a abundância relativa de esteranos de origem marinha ou de plantas terrestres presentes na amostra em estudo, Figura 6 (Philp e Oung 1988).

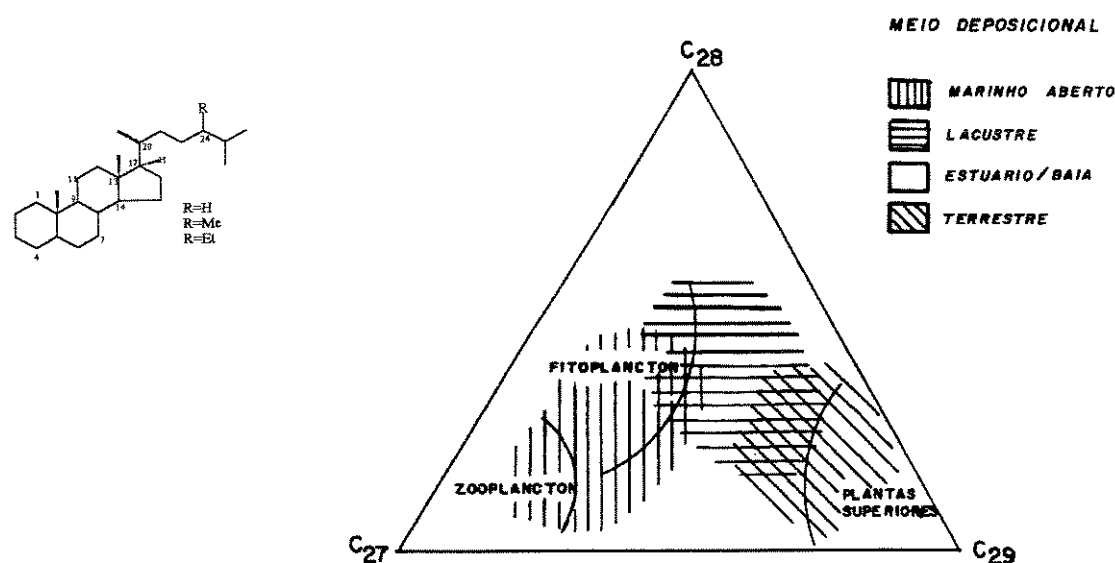
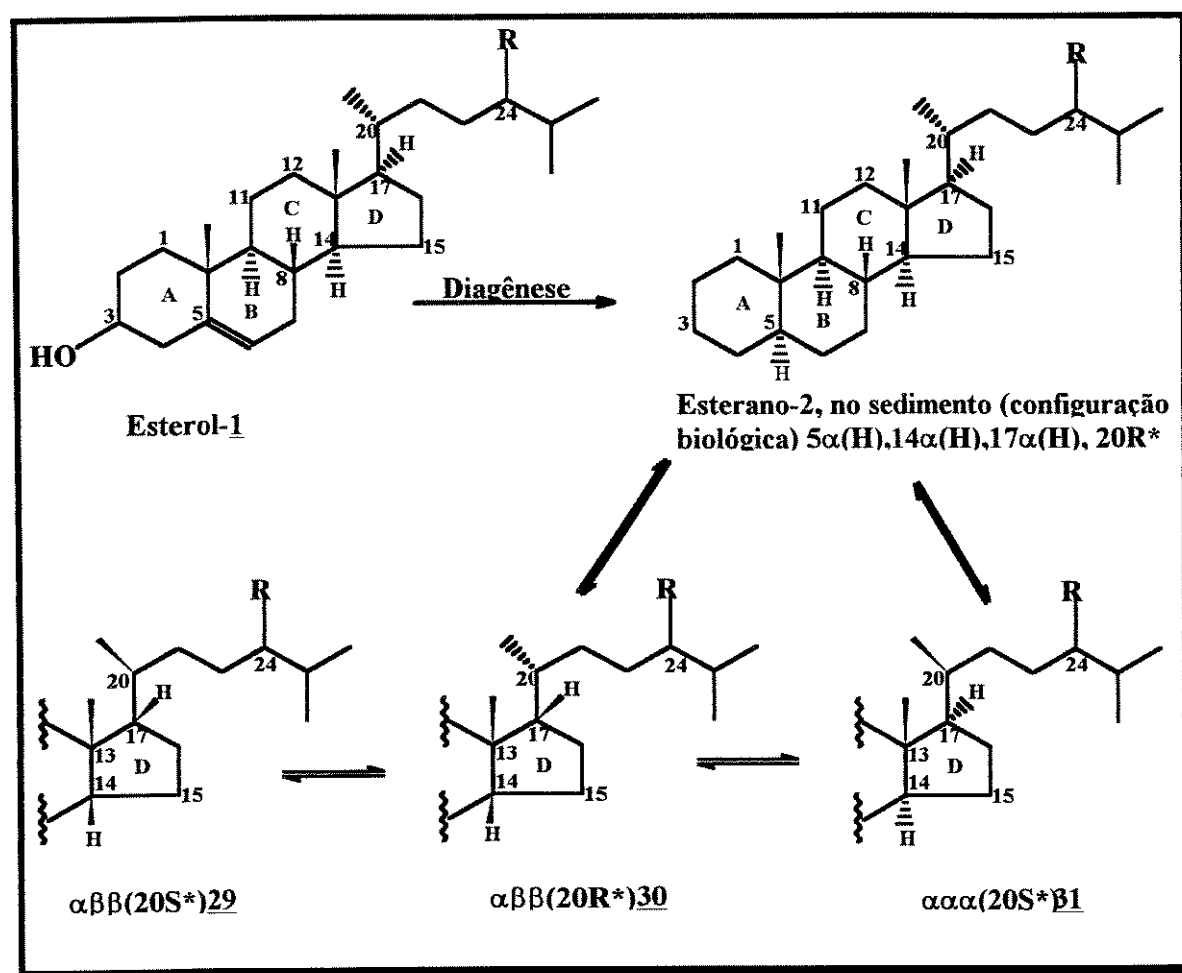


Figura 6- Distribuição dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} em relação à fonte e ambiente deposicional Moldowan *et al.*, 1985; Philp e Oung, 1988.

Os esteranos apresentam vários centros quirais, e consequentemente ocorrem numa variedade de estereoisômeros. Os esteróis possuem uma dupla ligação no carbono 5 que sofre redução diagenética levando os esteróis 1 a esteranos 2 $5\alpha(H)/5\beta(H)$, numa razão de 3:1. Mudanças mais pronunciadas ocorrem nos carbonos 14 e 17 onde a estereoquímica nesses carbonos muda de $14\alpha(H), 17\alpha(H)$ para $14\beta(H), 17\beta(H)$ com o aumento da maturidade. As isomerizações no carbono 24

também ocorrem, porém estes isômeros não são identificados rotineiramente (Moldowan *et al.*, 1991; Seifert e Moldowan, 1980).

Nos organismos vivos os esteróis possuem a configuração $8\beta(\text{H}), 9\alpha(\text{H}), 10\beta(\text{CH}_3), 13\beta(\text{CH}_3), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}), 20\text{R}^*$. De maior significado para os geoquímicos são as posições 14, 17 e 20, pois estas posições sofrem isomerizações durante a diagênese e catagênese, onde a configuração $5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}), 20\text{R}^*$ configuração biológica ($\alpha\alpha\alpha\text{R}^*$) sofre isomerizações fornecendo os compostos termodinamicamente mais estáveis ($\alpha\alpha\alpha\text{S}^*$, $\alpha\beta\beta\text{R}^*$ e $\alpha\beta\beta\text{S}^*$). Estes compostos atingem o equilíbrio fornecendo uma razão para estes isômeros " $\alpha\alpha\alpha\text{R}^*$ ", " $\alpha\alpha\alpha\text{S}^*$ ", " $\alpha\beta\beta\text{R}^*$ " e " $\alpha\beta\beta\text{S}^*$ " de 1: 1: 3: 3 (Peters e Moldowan, 1993) Esquema-10.

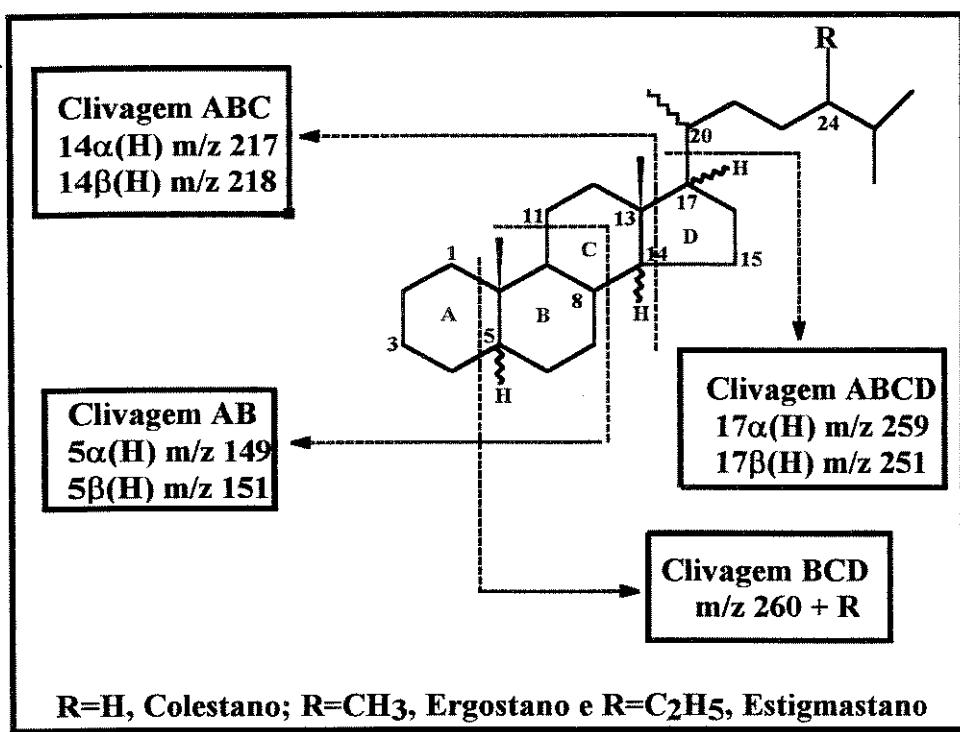


Esquema 10- Isomerizações dos esteranos durante a catagênese (Peters e Moldowan, 1993)

Um grande problema para análise dos esteranos é a coeluição dos isômeros dificultando as análises em que são utilizados aparelhos mono quadrupolares (CG/EM) de baixa resolução. Em aparelhos de altas resoluções (CG/EM-EM) com triplo-quadrupolo é possível a separação dos vários isômeros da mistura facilitando a análise. Nesses casos é possível visualizar uma mistura de 4 isômeros: $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20R^*$; $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$, $20S^*$; $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$, $20R^*$ e $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$, $20S^*$ (Philp, 1985; Moldowan *et al.*, 1991). Em nossa análise dos esteranos os espectros de massas do $5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ com o $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ mostram uma mistura de dois isômeros $\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta$ R^* e S^* (RIC m/z 217 e m/z 218) o que só foi possível a sua identificação comparando com os dados da literatura.

Nos esteranos C_{29} é usada a relação $20S^*/(20S^*+20R^*)$ para aferir a maturidade térmica das rochas geradoras e óleos e cuja relação varia de zero a 0,7 (Peters e Moldowan, 1993).

A estereoquímica resultante da clivagem dos anéis AB $5\alpha(H)$ ou $5\beta(H)$ é diagnosticada pelos íons de m/z 149 e m/z 151 respectivamente. Quando o íon de m/z 149 é mais intenso do que o íon m/z 151 temos compostos com a estereoquímica $5\alpha(H)$ e quando o íon de m/z 151 é mais intenso que m/z 149 temos os compostos com a estereoquímica $5\beta(H)$. Para se obter a estereoquímica da clivagem correspondente aos anéis ABC observamos os íons de m/z 217 para os compostos $14\alpha(H)$ e de m/z 218 para os compostos $14\beta(H)$, os quais são picos base e consequentemente os escolhidos para o monitoramento de íons nos esteranos. Os fragmentos correspondentes a clivagem dos anéis BCD m/z 261+R é importante para ajudar na identificação dos três grupos de esteranos: nos colestanos apresentando o íon de m/z 262 ($R=H$), nos ergostanos de m/z 276 ($R=Me$) nos estigmastanos de m/z 290 ($R=Et$) Esquema-11.



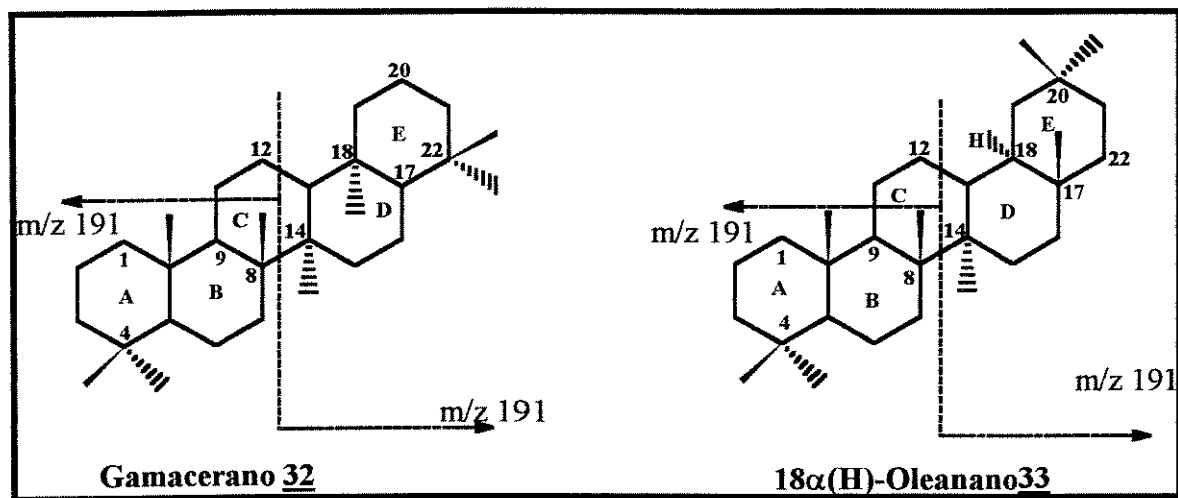
Esquema 11- Clivagens que fornecem os principais íons na na fragmentação dos esteranos na identificação por EM.

• Terpanos Pentacíclicos (RIC m/z 191)

Nesta classe encontram-se os hopanos e os não-hopanóides. Entre os não-hopanóides destacam-se o gamacerano 32 e o oleanano 33. O gamacerano foi primeiramente identificado em amostras de sedimentos da formação Green River e este marcador foi inicialmente associado a origem lacustre (Seifert e Moldowan,1981). O gamacerano 32 é encontrado em óleos e sedimentos, sua origem está associada ao tetra-himanol, que reveste a membrana de certos protozoários embora a relação precursor/produto não tenha sido elucidada (ten Haven *et al.*, 1989). O gamacerano não pode ser usado para determinar a origem de amostras marinhas e não-marinhas, uma vez que este composto tem sido identificado em amostras de vários ambientes deposicionais. Para um diagnóstico mais acurado é necessário relacioná-lo a outros compostos, como a relação pristano

3 / fitano 4 e a presença do β -carotano 5 (ambientes salinos). A presença significativa do gamacerano 32 pode sugerir um meio deposicional hipersalino (Kleemann *et al.*, 1990; Moldowan *et al.*, 1985; Fu Jiamo *et al.*, 1986; ten Haven *et al.*, 1988; Mello, *et al.*, 1988). O índice de gamacerano 32 é obtido pelo monitoramento do íon de m/z 191 e relacionado com o $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano (Gamacerano/C₃₀ $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano x 100) estes valores estão classificados como baixo < 50, médio 50-60 e elevado > 60. O oleanano 33 ocorre preferencialmente com a configuração $18\alpha(H)$ e a presença deste composto está associada a material orgânico proveniente de plantas terrestres superiores angiospermas, depositadas em maior abundância em ambientes deltaico, exemplos mostram a incidência deste composto nos deltas do Níger e Mahakham (Volkman, 1988). Sua ocorrência se dá provavelmente a partir do Cretáceo, com o surgimento das angiospermas (Ekweozor *et al.*, 1979; Ekweozor e Udo, 1988; Riva *et al.*, 1988).

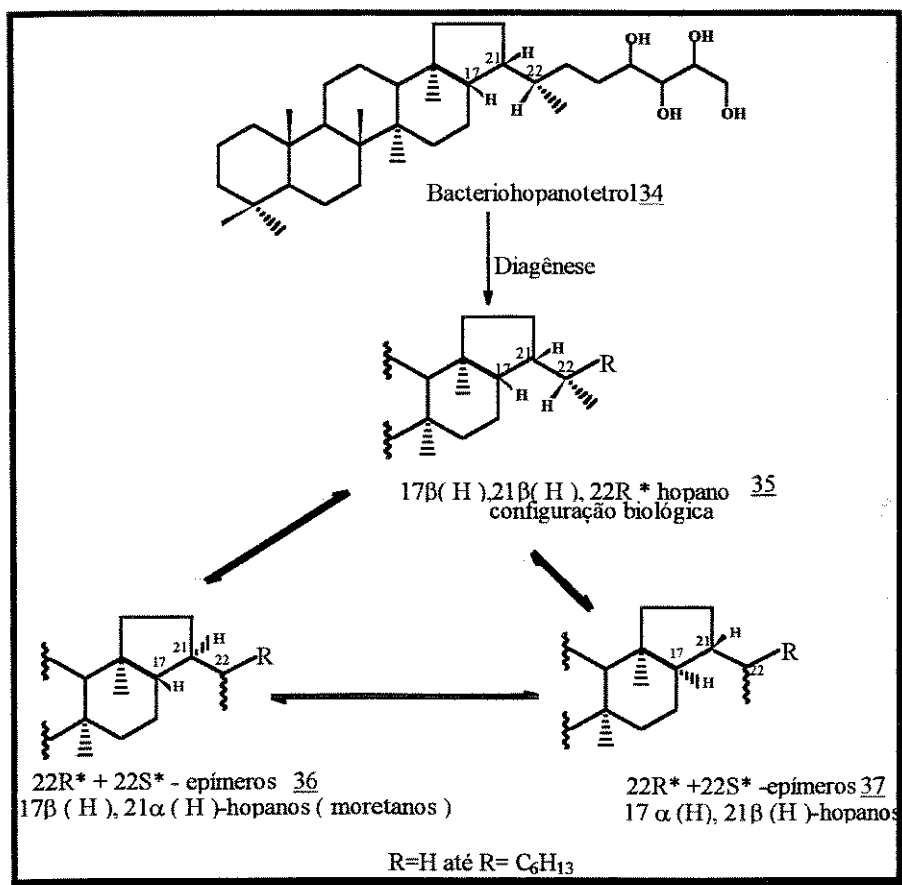
Estes terpanos pentacíclicos são monitorados pelo íon de m/z 191 e devido a simetria das moléculas estes compostos apresentam tanto clivagem do anel AB como nos anéis DE o íon de m/z 191 como se observa nas estruturas abaixo, Esquema 12.



Esquema 12- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação do gamacerano 32 e oleanano 33.

Os hopanos são derivados de lipídios bacterianos principalmente do bacterio-hopanotetrol **34**, e são importantes tanto no campo da geoquímica quanto na arqueologia. Esquema 13. Os geo-hopanóides são fósseis moleculares e resistentes ao processo de biodegradação formando um dos grupos mais importantes utilizados na caracterização de petróleo e sedimentos. Eles ocorrem normalmente com C_{27} a C_{35} átomos de carbono embora haja evidências de hopanos com mais de 70 átomos de carbono (Philp e Oung, 1988). Atualmente com o desenvolvimento de colunas de grande estabilidade à altas temperaturas, aproximadamente a 450°C , componentes com mais de 40 átomos de carbono já estão sendo identificados em óleos.

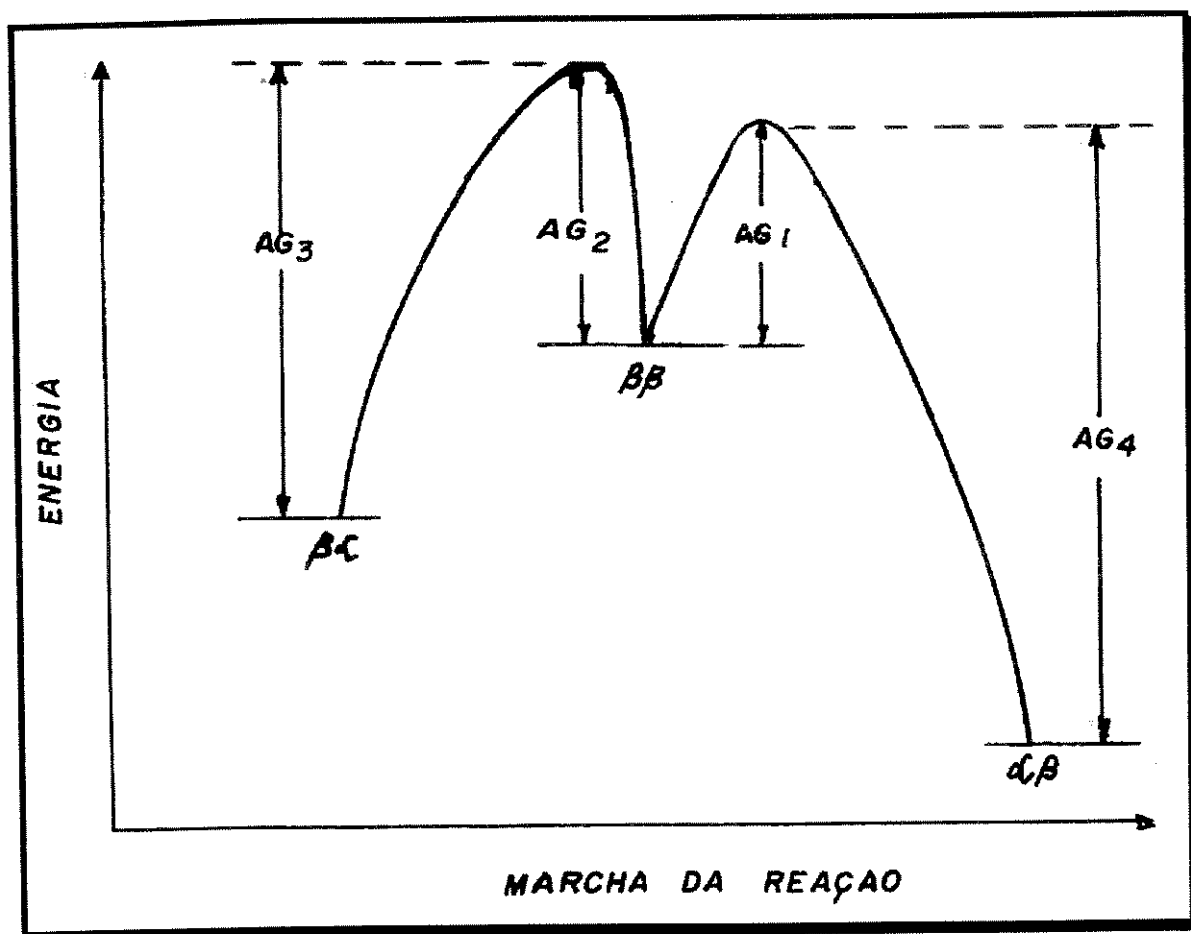
Os hopanos **35**, apresentam homologação a partir do hopano C_{30} com três compostos estereoisoméricos em relação aos carbonos C-17 e C-21: configuração biológica $17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})$, "isômero $\beta\beta$ ", configuração $17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})$, "isômero $\alpha\beta$ ", e configuração $17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})$, "isômero $\beta\alpha$ ".



Esquema 13-Processo de diagênese dos hopanos a partir do bacterio-hopanotetrol **34 (Ourisson, *et al.*, 1979).**

Existem mais de cem derivados de hopanos largamente distribuídos em algas e bactérias formando um dos grupos de compostos mais usados como biomarcadores no estudo de amostras geológicas (Ourisson, *et al.*, 1979; Peters e Moldowan, 1991). As abundâncias relativas destes compostos podem ser utilizados como indicadores de maturação e biodegradação. Elevadas concentrações de C₃₄ e C₃₅ pode ser indicativo de meio deposicional hipersalino (Volkman, 1988). Os hopanos presentes nos sedimentos possuem a configuração biológica 17 β (H),21 β (H),22R* (isômero $\beta\beta$, **35**) termodinamicamente menos estável. Estes hopanos sofrem modificações durante a diagênese e catagênese, e suas configurações são convertidas à 17 β (H),21 α (H) (isômero $\beta\alpha$ moretanos, **36**) e 17 α (H)21 β (H) (isômero $\alpha\beta$, **37**), configuração mais estável. Nos hopanos a configuração biológica é 22R* e com a maturação é convertido em 22S*, até próximo ao equilíbrio dos isômeros (22R*/22S*) numa proporção de 3:1 para os $\alpha\beta$ -hopanos, **37** (Ensminger *et al.*, 1978).

Uma proposta sobre a relação de estabilidade foi feita por Seifert e Moldowan, (1980), Figura 7. Os hopanos $\beta\beta$ característicos de óleos imaturos devido à instabilidade são convertidos nos isômeros $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ com a elevação da temperatura na diagênese. O aumento da maturidade térmica dos óleos leva a diminuição da razão de $\beta\alpha$ moretanos / $\alpha\beta$ hopanos de 0,8 para 0,05.



**Figura 7-Proposta de estabilidade das
três series de hopanos isoméricos
identificados em petróleos (Seifert e
Moldowan, 1980)**

Outros compostos tipo-hopano com a estrutura parcialmente modificada tem sido detectados em óleos e rochas geradoras (van Dorsselaer *et al.*, 1977; Moldowan *et al.*, 1984; Volkman *et al.*, 1983^a e Volkman *et al.*, 1983^b). Dentre estes destacam-se o 17 α (H)-22,29-30-trisnorhopano, 25 (T_m , m do inglês “maturation”) indicador de maturação e o 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano, 38 (T_s , s do inglês “source”) indicador de fonte (Milles, 1988). A relação $T_s/(T_s+T_m)$ é usada como indicador de maturação e ambiente deposicional. Esta relação é importante para a litologia ou oxidez do meio deposicional. Rochas carbonáticas

por exemplo, apresentam valores baixos para esta relação em comparação com rochas argilosas (Rullkotter *et al.*, 1985). Convém observar que esta relação deverá ser usada com cautela, pois estes compostos poderão apresentar coeluição com os compostos terpanos tricíclicos monitorados também pelo íon de m/z 191. Rullkotter e Wendish, (1982), mostraram também a coeluição do *Tm* 25 com um composto tetracíclico C_{30} quando da utilização de colunas capilares. Através de cálculos de mecânica molecular observou-se que o *Tm* 25 é menos estável que o *Ts* 39 (4,4kcal/mol e 3,5kcal/mol respectivamente), (Kimble *et al.*, 1974) Figura-8.

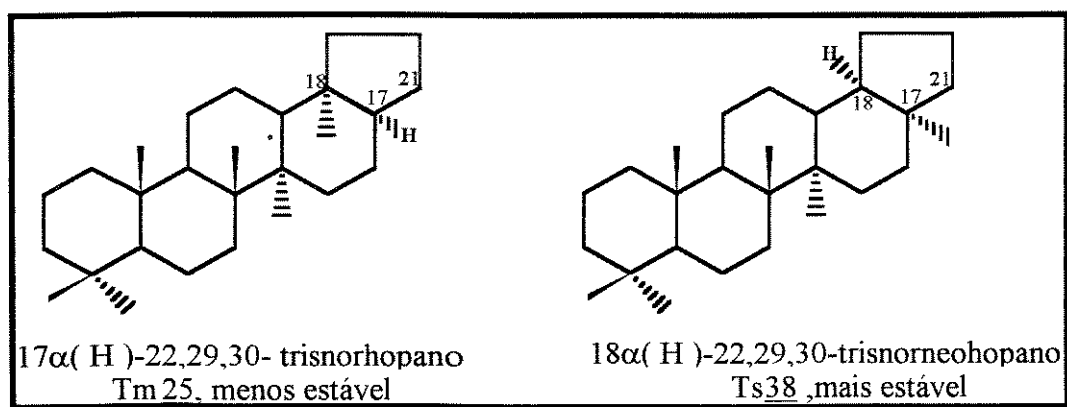


Figura 8-Estruras do *Tm* 25 e *Ts* 38, indicadores de maturação e meio deposicional

Para os hopanos com esqueleto modificado 25-norhopano, 10, 28,30-bisnorhopano 39 e 25,28,30-trisnorhopano 40, presentes em óleos e rochas também poderiam ser atribuídos a processos de biodegradação (Rullkotter e Wendish, 1982; Moldowan e Seifert, 1984; Volkman *et al.*, 1983^a; Peters e Moldowan 1996).

Os hopanos normais apresentam vários íons característicos dos quais destacamos: o íon molecular $(M)^{+\bullet}$, o íon correspondente à perda de uma metila $(M-15)^{+\bullet}$, o íon correspondente à perda da cadeia lateral no carbono 21; o íon correspondente a clivagem dos anéis AB (clivagem AB) com suas respectivas metilas. A clivagem dos hopanos é governada pela quebra das ligações C-8-C-14 e

C-9-C-11 fornecendo duas clivagens com diferentes abundâncias relativas AB (m/z 191) e clivagem DE (m/z 148 +14n). No caso dos $\beta\beta$ -hopanos **35** o ion de m/z 191 (clivagem AB) é menos intenso que a clivagem DE, (m/z 163 +14n) isto é, os ions de m/z 163 para C_{28} , de m/z 177 para C_{29} , m/z 191 para C_{30} , de m/z 205 para C_{31} , de m/z 219 para C_{32} , de m/z 233 para C_{33} e assim por diante para a mesma série homóloga dos hopanos. Para a série $\alpha\beta$ -hopanos o ion m/z 191 (clivagem AB) é o pico-base para toda a série homóloga. Para a série $\beta\alpha$ -hopano (moretano) o ion de m/z 148 +14n (clivagem DE fusão *cis* dos anéis) aparece com uma intensidade um pouco menor ou igual ao clivagem AB, Figura 9.

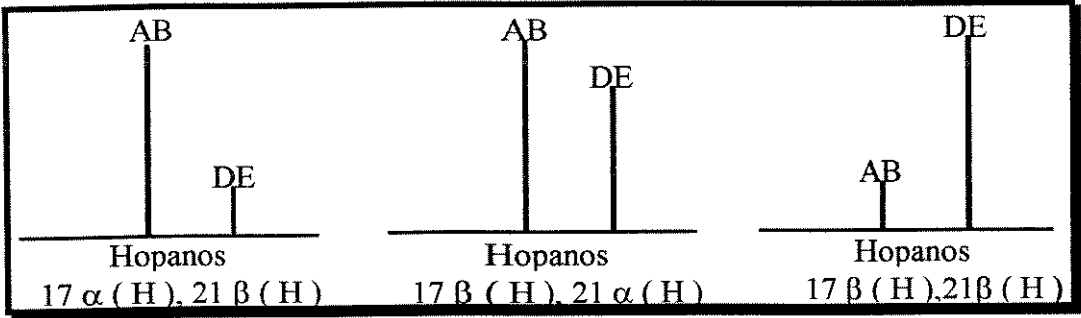
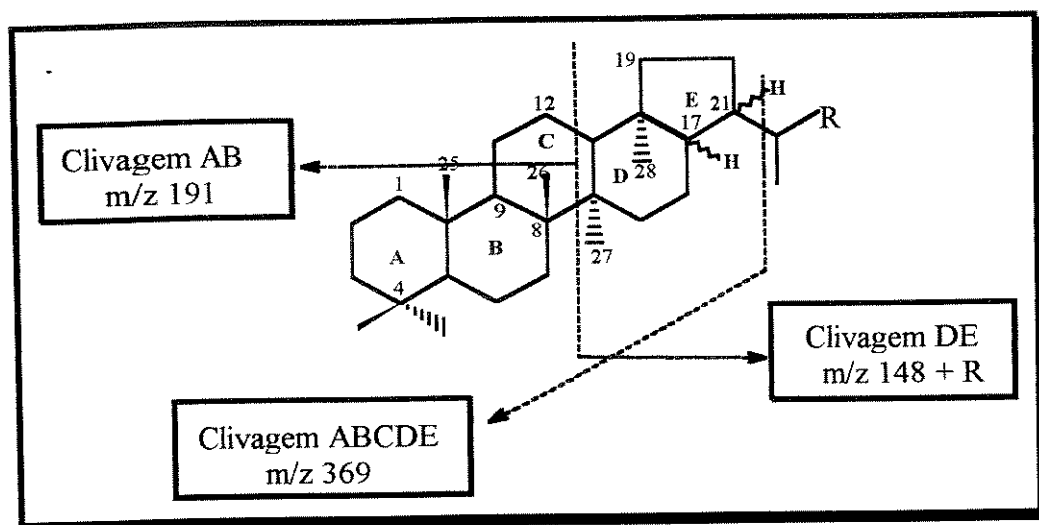


Figura 9- Intensidades relativas das clivagens (AB,DE) observados no EM para os hopanos $\alpha\beta,\beta\alpha$ e $\beta\beta$.

Tabela 2-Relação das intensidades relativas nas clivagens dos anéis AB e CD na fragmentação dos hopanos identificados por EM.

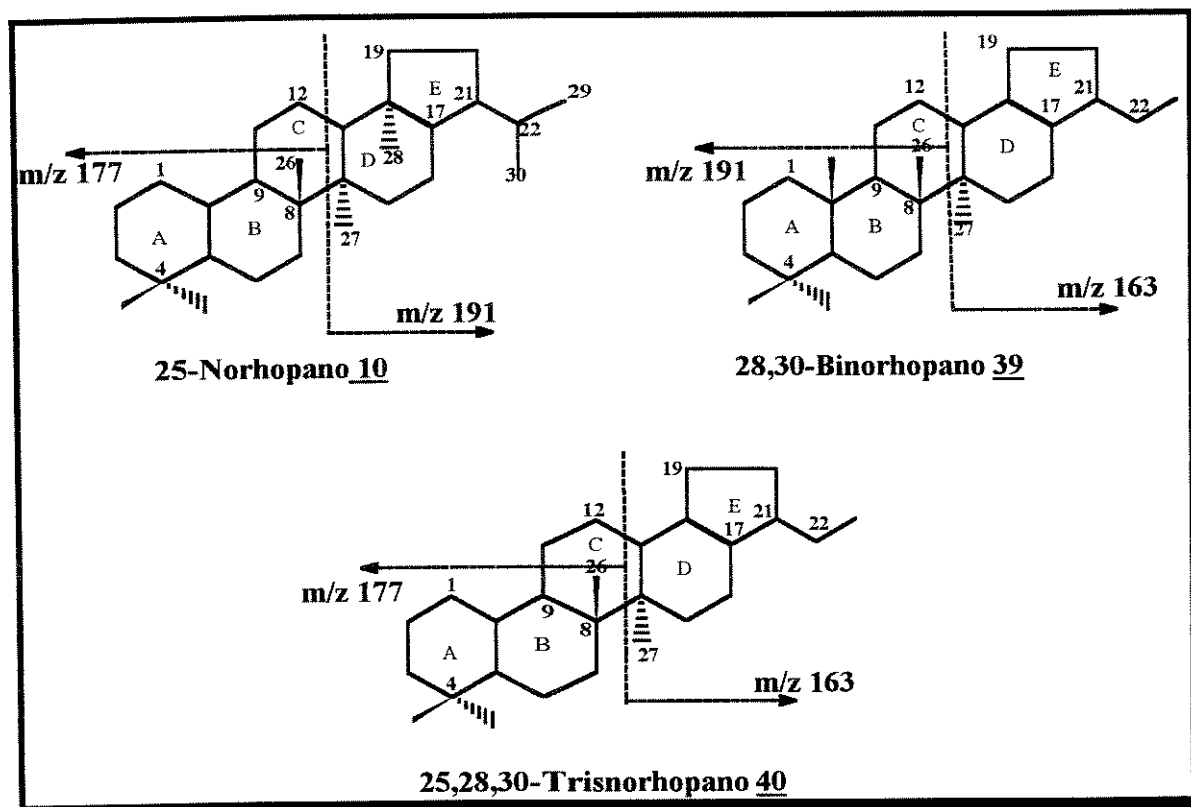
Estereoquímica	Relação dos fragmentos AB/CD
17 α (H),21 β (H)	maior que 1
17 β (H),21 α (H)	aprox. igual a 1
17 β (H),21 β (H)	menor que 1



Esquema 14- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação dos hopanos identificados por EM

O fragmento DE de menor intensidade nos homohopanos, pode ser atribuído a geometria *cis*, pois apresenta uma menor estabilidade que a junção *trans* (anéis D/E) como se observa nos homomoretanos, quando comparamos com as decalinas (Budzikiewicz *et al.*, 1965). A tabela 2 mostra a relação de intensidade relativas das clivagens AB e DE e a figura 9 a abundâncias relativas dos principais íons na fragmentação dos hopanos observados no EM, Esquema 14.

Os hopanos modificados norhopanos apresentam características bem particulares. Os compostos da série 25-norhopano **10** sem a metila no carbono 25 são monitorados pelo íon correspondendo a clivagem característica de m/z 177 (m/z 191-14u). O 28,30-bisnorhopano **39** apresenta a clivagem AB “intacta”, portanto, o íon de m/z 191 como pico-base, entretanto, a clivagem DE mostra-se “alterada”, com duas metilas a menos, portanto m/z 163 (m/z 191- 28u). No caso do 25,28,30-trisnorhopano **40** apresenta o fragmento AB com uma metila a menos (m/z 177) e o fragmento DE com duas metilas a menos íon m/z 163. Os trisnorhopano *Tm* **25** e *Ts* **38**, apresentam o clivagem AB “intacta” com m/z 191 e a clivagem DE (m/z 149), devido perda das três metilas (substituídos por hidrogênio) em C-28,C-29,C-30 (m/z 191-42 u), Esquema-15.



Esquema 15- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação do 25-norhopano 10, 28,30 bisnorhopano 39 e 25,28,30 trisnorhopano 40

As séries epiméricas em C-22 dos hopanóides apresentam índices de retenção relativos distintos (o isômero 22S* elui antes do isômero 22R*), entretanto os seus espectros de massas são praticamente idênticos.

• **Compostos de enxofre e 2-metil *n*-alquil-cicloexano (RIC *m/z* 97)**

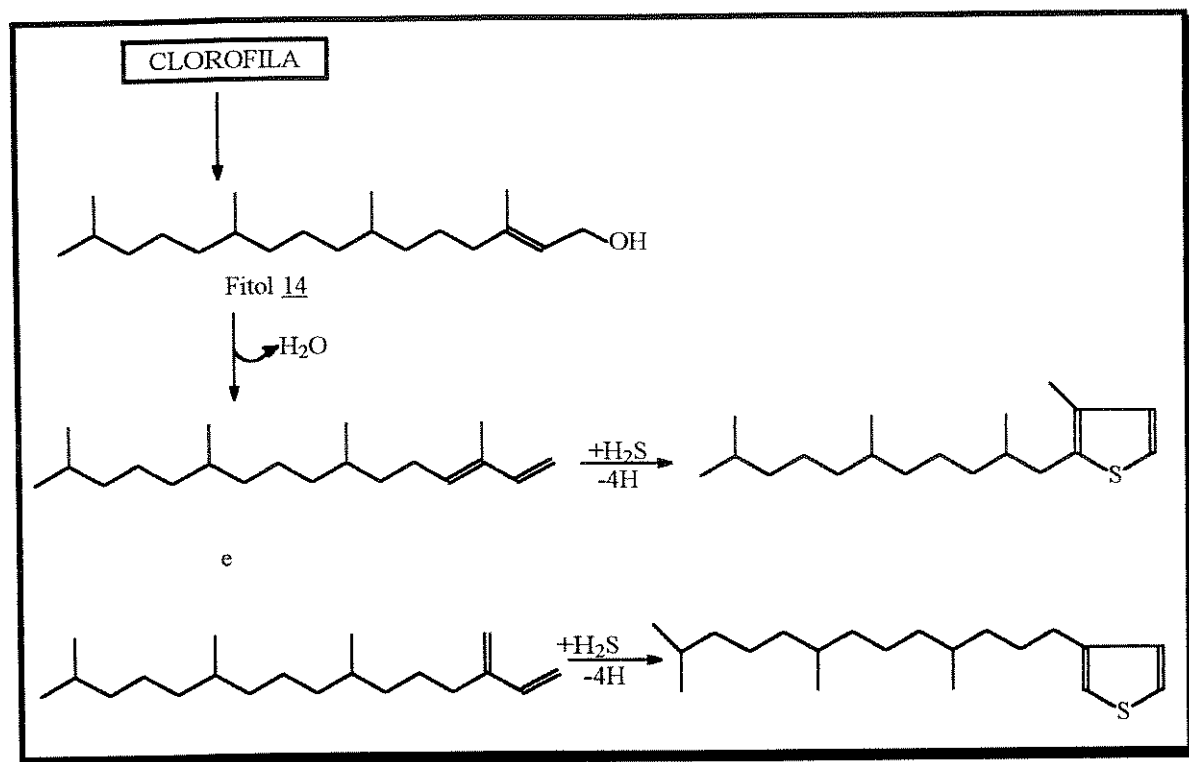
A presença de compostos de enxofre tem sido estudada por várias razões:

- a) Os compostos de enxofre causam corrosão e "envenenam" catalizadores no processo de refino do petróleo.
- b) O dióxido de enxofre produzido durante a combustão de óleos que contém enxofre causa problemas ao meio ambiente como por exemplo a chuva ácida.
- c) Seu significado geoquímico, isto é, entender o processo que determina sua abundância, distribuição e forma química na matéria fóssil (**Sinninghe Damsté e de Leeuw, 1990**).

A classificação do petróleo com base na quantidade de enxofre tem sido um significativo parâmetro na qualidade do óleo. O enxofre é o heteroátomo mais abundante nos óleos e betumes, o total nas amostras variam de < 0,005 à 14% em peso, mas poucos óleos contém mais que 4% (**Guadalupe *et al.*, 1991**).

A incorporação de enxofre se dá principalmente durante a diagênese. A formação de compostos de enxofre é controlada por numerosos fatores particularmente a intensidade das bactérias sulfato redutoras no meio e a quantidade de íons sulfato. A contribuição direta dos seres vivos na matéria orgânica parece pouco provável, isto porque, a presença desse elemento ocorre em baixa quantidade nos seres vivos. Acredita-se que compostos de enxofre provem de incorporações abióticas de sulfeto de hidrogênio (H₂S), ou enxofre elementar na matéria orgânica durante os estágios iniciais da diagênese. Sedimentos depositados em condições anaeróbicas são apropriados para atividades de bactérias sulfato redutoras que produzem H₂S. Em ambientes restritos carbonáticos/ evaporíticos e com pouco ferro, o enxofre combina com a matéria orgânica produzindo estes compostos. Estes compostos são pouco usados como indicadores moleculares. A

seguir mostraremos propostas de incorporação de enxôfre na matéria orgânica para a formação destes compostos **Sinninghe Damsté e de Leeuw, (1990)** Esquema-16.

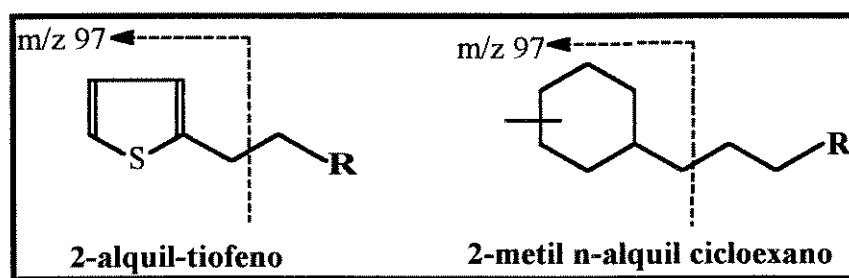


Esquema 16 -Proposta de incorporação de enxofre durante a diagênese.

As principais classes de alquil tiofenos são 3-metil alquil e 2-alkil tiofeno e são monitorados pelo íon m/z 111 (3-metil-alkil-tiofenos) e m/z 97 (alkil tiofeno).

Outra série de compostos que também apresenta o pico base de m/z 97 é a do 2-metil-*n*-alkil cicloexano e pode ser confundida com a série dos alquil tiofeno. A fonte destes compostos, metil-*n*-alkil-cicloexano ainda não está bem estabelecida, alguns autores sugerem a sua origem na descarboxilação, ciclização e rearranjo diagenéticos de ácidos graxos. **Rubbinstein e Strausz (1979)** sugerem que tanto o ácido esteárico como o ácido oleico são capazes de gerar os compostos da séries alquil cicloexano e metil-*n*-alkil-cicloexano com

predominância do isômero *trans* do metil- *n*-aquil-cicloexano, porém sob período mais longo de aquecimento. Foi confirmado por Hoffmann *et al.*, (1987) através de experimentos com querogênio rico *Gloeocapsomorpha prisca* que compostos da série *n*-alquil-cicloexano teriam origem nessa alga muito comum no Ordoviciano encontrados em sedimentos das bacias Canning e Amadeus na Australia. Em amostras de rochas de tasmanitas da (Tasmânia, Austrália e Brasil) de idades geológicas distintas foram identificados estes compostos (2-metil-*n*-alquil-cicloexanos) porém em baixas concentrações e poucos representantes da série (Aquino Neto *et al.*, 1992). O esquema 17 mostra a clivagem para estes compostos na fragmentação por EM que apresentam pico base de m/z 97, 2-alquil-tiofeno e 2-metil-*n*-alquil-cicloexanos.



Esquema 17 - Clivagem que fornece o ion de m/z 97 (pico-base) na proposta de fragmentação de 2-alquil tiofenos e 2-metil *n*-alquilocicloexano

No capítulo VII trataremos da síntese destes padrões e que apresentam o pico base m/z 97.

CAPÍTULO III

CONSTITUENTES ÁCIDOS SATURADOS DE PETRÓLEO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DOS CONSTITUINTES ÁCIDOS

BIOMARCADORES ÁCIDOS

Durante muito tempo acreditou-se que os ácidos carboxílicos poderiam ser formados durante a exploração, armazenamento e produção de óleos. Os ácidos carboxílicos foram identificados tanto em óleos crus como em destilados (Seifert, 1975). Estudos demonstraram que estes compostos se encontram originalmente nos óleos e a presença dos mesmos torna mais oneroso o processo do refino. No mundo existem reservas famosas de óleos caracterizados como ácidos, no campo de Boscan (Venezuela) e Baku (Russia) (Lochete e Littmann, 1955). No Brasil, no entanto, já temos vários indícios da presença de óleos ácidos em vários campos de petróleo brasileiros (Rebouças, 1992, Lopes, 1995, Machado 1995).

A quantidade de informações referentes à origem, maturação, migração acumulação, ambiente deposicional, contribuição da matéria orgânica é diretamente proporcional ao grau de complexidade dos marcadores moleculares numa amostra de óleo ou sedimento. A evolução dos marcadores ácidos com relação à caracterização molecular e seu significado geológico não acompanhou a dos compostos neutros do petróleo devido a complexidade das misturas bem como dificuldades no isolamento e separação.

Atualmente, embora reduzidos, os trabalhos referentes às frações ácidas do petróleo ou sedimentos demonstram o potencial dos ácidos carboxílicos para fornecer informações adicionais e complementares no estudo da geoquímica orgânica de sedimentos e óleos (Kvenvolden, 1966; Kvenvolden, 1967; Seifert, 1975; Seifert e Howells, 1969; Mackenzie *et al.*, 1983; Behar e Albrecht, 1984; Jaffé *et al.*, 1988^a ; Jaffé *et al.*, 1988^b, Jaffé e Galardo, 1993).

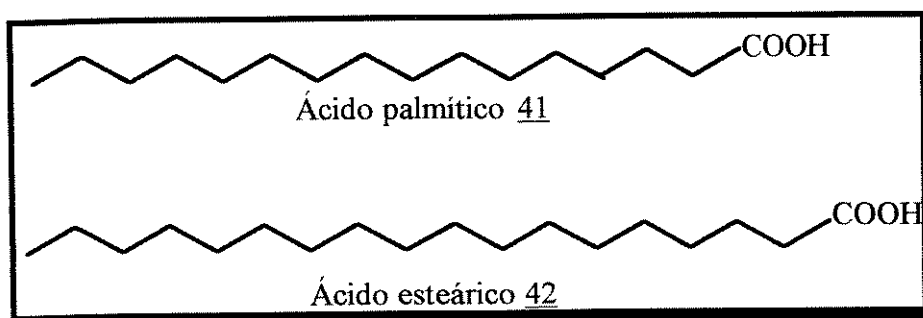
O estudo dos ácidos naftênicos, designação dada aos ácidos carboxílicos presentes no petróleo, demonstra que estes constituintes polares podem ser afetados por processos geocromatográficos (**Mackenzie et al., 1982; Jaffé et al. 1988^a ; Jaffé et al., 1988^b; Jaffé e Gallardo, 1993**). Os ácidos também tem se mostrado úteis como indicadores de biodegradação e paleoambiente (**Kawamura, et al., 1981; Mackenzie et al., 1981; Behar e Albrecht, 1984; Matsuda e Koyama, 1977**). Como os ácidos tem sido considerados como precursores dos hidrocarbonetos no processo de formação do petróleo, a partir de lípidios nos organismos vivos (**Behar e Albrecht, 1984; Coper e Bray, 1963, Cyr e Strausz, 1983; Jurg e Eisma, 1964; Kawamura et al., 1986**), o estudo desta fração é importante para o entendimento de vários parâmetros geoquímicos propostos. A neoformação dos ácidos carboxílicos foi observada através da biodegradação dos óleos nos reservatórios e foi demonstrada através de experiência em laboratório por **Mackenzie et al., (1983)**.

Estudos de sedimentos mostraram que os terpanos tricíclicos estão ligados ao geopolímero (querogênio e compostos húmicos), e sua liberação só é possível através do aquecimento, a descarboxilação ocorreu durante a diagênese e catagênese (**Cyr e Strausz, 1983; Aquino Neto et al., 1982**). O processo do “rompimento” da ligação desses ácidos com o querogênio deve ocorrer nos primeiros estágios da diagênese (**Kawamura et al., 1986**). A geração dos ácidos carboxílicos tem sido motivo de investigação de vários autores, e de acordo com esses estudos, estes compostos facilitam a migração pelo aumento da porosidade e permeabilidade da rocha geradora (**Jaffé e Gardinali, 1990; Surdam et al., 1984**). **Jaffé et. al., 1988^{a,b}** sugerem que os ácidos carboxílicos são liberados da rocha geradora no máximo de geração do óleo e em seguida incorporados ao óleo, quando da sua migração.

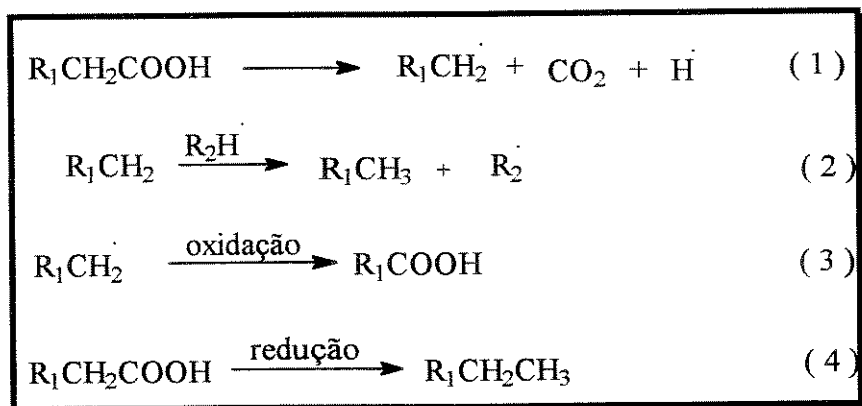
Os biomarcadores ácidos mostram uma grande variedade de esqueletos carbônicos e a seguir apresentaremos alguns desses grupos de ácidos encontrados em amostras de sedimentos e óleos. Entretanto o estudo dos ácidos é baseado praticamente nos mesmos parâmetros utilizados na fração neutra.

- **Ácidos graxos saturados de cadeia linear (*n*-ácidos)**

Os ácidos graxos lineares encontrados nos sedimentos e petróleos tem sido bastante estudados e quantitativamente são os maiores constituintes dos seres vivos e persistem por longo tempo nos ambientes geológicos. Estes compostos tem sido encontrados em sedimentos e petróleo desde o período pré-cambriano até em amostras recentes. Na natureza, os ácidos graxos pares $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{18}$ são os mais abundantes entretanto existem ácidos com número ímpar de carbonos em cêras de alguns insetos, plantas e alguns animais ($n\text{-C}_{11}$ até $n\text{-C}_{23}$). Os mais abundantes $n\text{-C}_{16}$ (ácido palmítico 41) $n\text{-C}_{18}$ (ácido esteárico 42). Estes ácidos são amplamente distribuídos na natureza, tanto em organismos animais como vegetais, de origem marinha ou terrestre (**Kvenvolden, 1967**)



Algumas investigações foram realizadas simulando condições geológicas em laboratório. O ácido beênico ($n\text{-C}_{22}$) foi aquecido em tubo selado com bentonita e água a 200°C. Os resultados mostraram que o produto principal foi a parafina $n\text{-C}_{21}$, além de compostos n -alcanos menores e parafinas entre $n\text{-C}_{22}$ - $n\text{-C}_{34}$, sugerindo a formação e recombinação de radicais livres para a formação de parafinas maiores de ácidos graxos paralelamente com a descarboxilação, como sugerido na equação abaixo, Esquema 18 (**Cooper e Bray, 1963**).



Esquema 18. Proposta de formação dos hidrocarbonetos lineares sugerida por Cooper e Bray, 1963

As equações acima foram sugeridas para a formação dos ácidos graxos normais em amostras de óleos e sedimentos. As equações (1) e (2) explicam a predominância das parafinas pares a partir dos ácidos graxos com relação as *n*-parafinas ímpares. O passo (3) pode justificar a perda de um átomo de carbono dos precursores biológicos o que poderá ocorrer com a maturação. O último passo (4), poderá estar ocorrendo atualmente nos sedimentos do Golfo Pérsico. Em sedimentos recentes, há uma predominância das parafinas pares (*n*-C₁₆ e *n*-C₁₈) em relação as ímpares (Seifert, 1975; Welte, 1968).

A quantificação dessas *n*-parafinas é feita através do índice de preferência de carbono (CPI, *carbon preference index*), que apresentam valores elevados na faixa de 2-5 refletindo a contribuição de plantas e lipídios em sedimentos recentes (Douglas *et al.*, 1966; Cooper e Bray 1963). Com a maturação do sedimento a relação das *n*-parafinas pares/*n*-parafinas ímpares diminui chegando a aproximadamente 1, para sedimentos antigos. Este índice pode ser calculado com base nessas *n*-parafinas chegando-se a fórmula abaixo (Cooper e Bray, 1963; Seifert, 1975).

$$\text{CPI}_{\text{ácidos graxos}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum [C_{16} \text{ a } C_{30}]}{\sum [C_{15} \text{ a } C_{29}]} + \frac{\sum [C_{16} \text{ a } C_{30}]}{\sum [C_{17} \text{ a } C_{31}]} \right)$$

onde:

$\sum [n-C_{16} \text{ a } n-C_{30}]$ = somatório das abundâncias dos ácidos graxos

com número par de átomos de carbono, de $n-C_{16}$ à $n-C_{30}$;

$\sum [n-C_{15} \text{ a } n-C_{29}]$ = somatório das abundâncias dos ácidos graxos

com número ímpar de átomos de carbono, de $n-C_{15}$ a $n-C_{29}$;

$\sum [n-C_{17} \text{ a } n-C_{31}]$ = somatório das abundâncias dos ácidos graxos

com número ímpar de átomos de carbono, de $n-C_{17}$ a $n-C_{31}$.

Os ácidos graxos palmítico ($n-C_{16}$) **38**, e esteárico ($n-C_{18}$) **39**, são os mais abundantes em óleos e sedimentos. Portanto, a fórmula acima pode muitas vezes ser simplificada como apresentaremos a seguir:

$$\text{CPI}_{\text{ácidos graxos}} = \frac{(C_{16} + C_{18})}{2C_{17}}$$

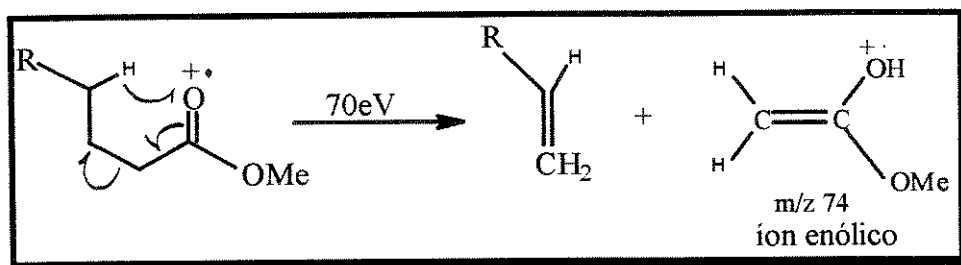
onde :

C_{16}, C_{17}, C_{18} , são as abundâncias dos ácidos graxos lineares.

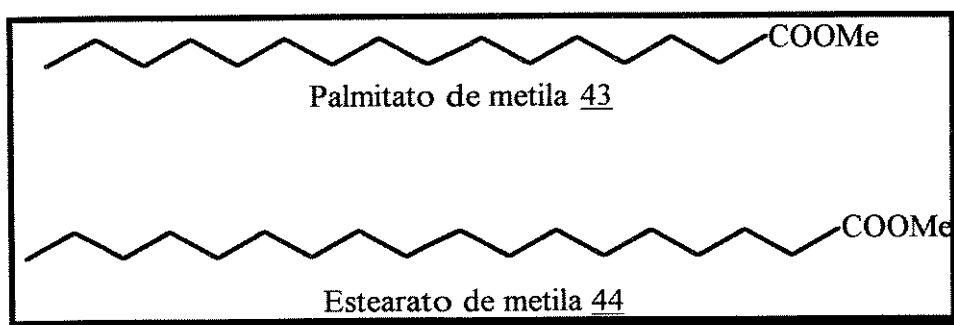
A literatura registra algumas controvérsias em relação à gênese desses ácidos e se a formação destes seria o resultado de neoformação durante a biodegradação no reservatório ou produzidos na geração do óleo (Mackenzie *et al.*, 1981; Behar e Albrecht 1984).

A identificação dos ácidos graxos lineares é realizada com seus ésteres metílicos correspondentes pelo monitoramento do íon m/z 74 proveniente de um

rearranjo tipo McLafferty (**Budzikiewicz, et al., 1965**). A distribuição dos fragmentos é semelhante à dos alcanos lineares com a perda de 14u, Esquema 19.



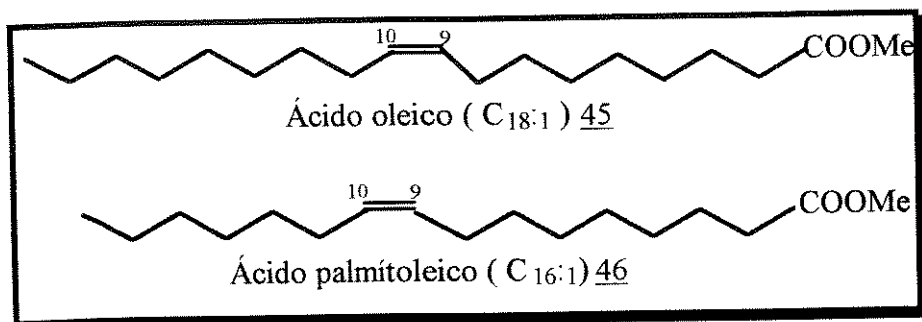
Nos compostos abaixo está indicado o íon característico destes compostos (palmitato de metila **43** e esterato de metila **44**)



• Ácidos graxos lineares insaturados

Os ácidos graxos insaturados compreendem mais da metade dos ácidos encontrados na biosfera, mas sua concentração na geosfera é comparativamente diminuta. Isso pode ser justificado pela sua instabilidade frente aos ataques por bactérias e outros processos de redução que ocorrem durante os estágios iniciais da sedimentação (**Seifert, 1975**). Estes ácidos foram detectados tanto em óleos não biodegradados quanto em óleos biodegradados, sendo mais abundantes em óleos biodegradados (**Mackenzie et al., 1983**). A presença de ácido oleico **45** (ácido 9-octadecenóico), ácido palmitoleico **46** (ácido 9-hexadecenóico) e outros ácidos poli-insaturados em amostras de óleos está ligada a ambientes aquáticos

tanto marinhos como em estuários com grande contribuição de algas (Erwin e Bloch, 1964; Eglinton, 1973).



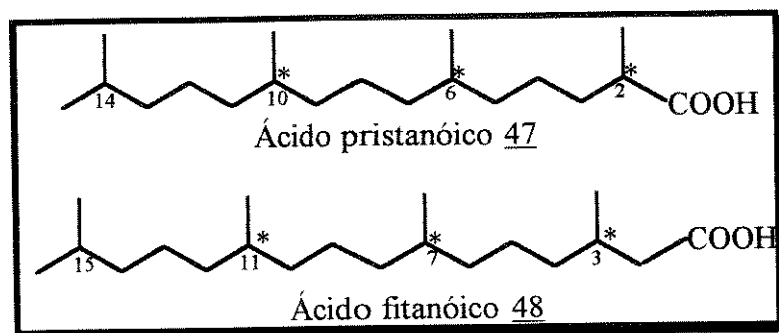
Experiências demonstram que através de mecanismos ainda desconhecidos, que o ácido oleico 45 é convertido a esteárico, 42, palmítico 41, laurico (*n*-C₁₂) por ação de microorganismos (Erwin e Bloch; 1964). Rhead *et al.*, 1971, concluíram que ácidos em C_{16:0} são predominantes na superfície (aproximadamente 52 cm) e que a concentração de ácidos insaturados C_{16:1}, 47, e C_{18:1} 46 decresce com a profundidade. O inverso ocorre com os ácidos graxos saturados.

• Ácidos isoprenóicos acíclicos

Estes ácidos foram detectados em óleos imaturos, em sedimentos antigos e recentes, de origem marinha ou terrestre (Douglas *et al.*, 1971). A origem destes ácidos isoprenóicos seria a oxidação do fitol originado da clorofila ou do tocoferol, 13.

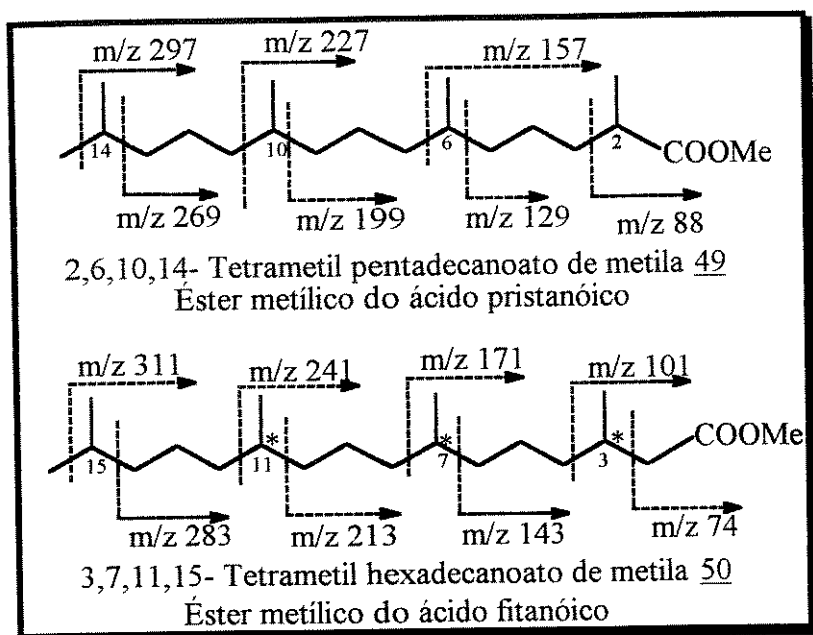
O primeiro registro destes compostos foi realizada por Cason *et al.*, 1965, em amostras de ácido naftênico de origem comercial processado em refinaria. O estudo também envolveu a síntese destes ácidos isoprenóicos 2,6,10,14-tetrametilpentadecanóico (ácido pristanóico), 47 e 3,7,11,15-

tetrametilexadecanóico (ácido fitanóico), 48, 2,6,10-trimetil-undecanóico, 3,7,11-trimetilundecanóico. Dentre os ácidos isoprenóicos o ácido pristanóico 47 e fitanóico 48 são os mais estudados. Estudos indicaram que, assim como nos esteranos e triterpanos os ácidos isoprenóicos acílicos sofrem efeitos da maturação térmica nos centros quirais (**Mackenzie *et al.*, 1982**).



Os ácidos pristanóico 47 e fitanóico 48 possuem três centros quirais. Estes centros são importantes para se estabelecer a maturidade térmica de uma amostra. Para ácidos de amostras imaturas, pouca ou nenhuma isomerização ocorre (**Mackenzie *et al.*, 1982**).

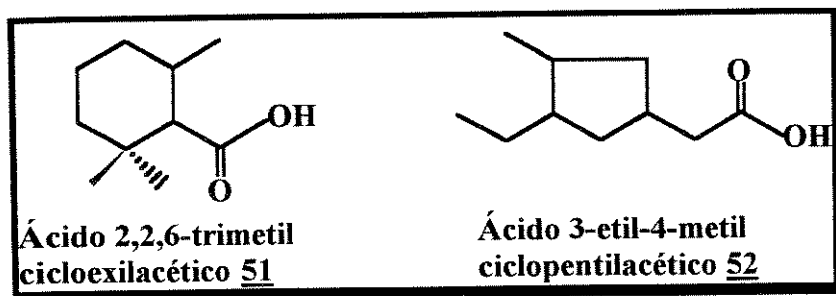
A identificação destes ácidos (como ester metílico) é obtida pelo íon m/z 88 para o éster metílico do ácido pristanóico 47, e m/z 101 para o ester metílico do ácido fitanóico 48. Para os compostos de pico-base de m/z 74 e de m/z 88 pode ser atribuído ao rearranjo de McLafferty [$\text{CH}_3\text{-O-C(OH)=CH}_2$]⁺. Para os compostos de pico-base m/z 88 este fragmento possui metila no carbono-2 [$\text{CH}_3\text{-O-C(OH)=CH-CH}_3$]⁺ Esquema 20.



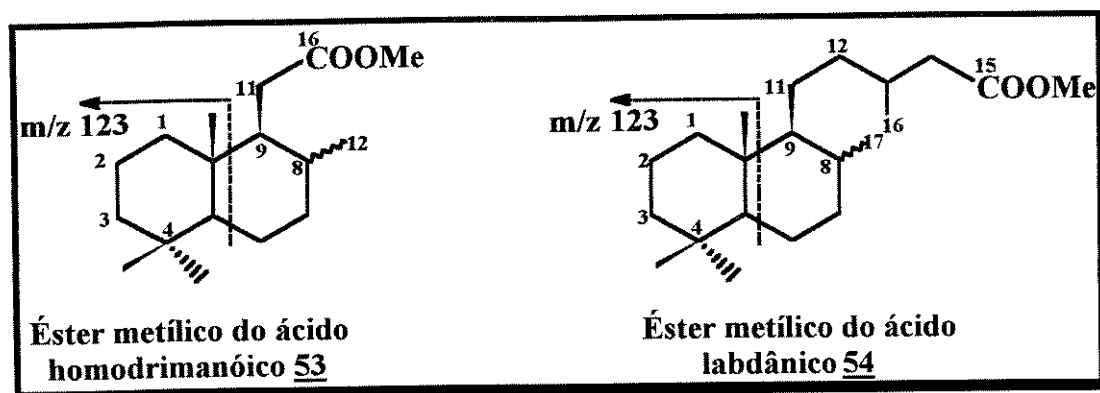
Esquema 20. Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação do 2,6,10,14-tetrametil-pentadecanoato de metila 49 e do 3,7,11,15-tetrametil-hexadecanoato de metila 50.

• Ácidos monocíclicos e bicíclicos

O termo “ácidos naftênicos” foi dado aos compostos encontrados nas frações ácidas de óleos principalmente da Califórnia onde foram encontradas em ácidos carboxílicos com anéis de cinco e de seis membros (Casson e Liauw, 1965; Cason e Khodair, 1967). Dentre estes compostos, podemos destacar os ácidos 2,2,6-trimetil-cicloexilacético, 51, e 3-etil 4-metil-ciclopentilacético, 52, o primeiro pode ser considerado um ácido tipo isoprenóico (formado por duas unidades de isopreno) enquanto o segundo é um ácido não isoprenóico. Estes ácidos tiveram suas estruturas confirmadas por sínteses de padrões.



Os ácidos bicíclicos não são tão comuns e há poucos relatos na literatura e a origem dos mesmos é a partir de plantas superiores particularmente resinas ácidas (Seifert, 1969; Li *et al.*, 1990; Cyr e Strausz, 1984; Killops e Killops, 1993). Destacamos aqui também o ácido bicíclico homodrimânico 53, identificados por Cyr e Strausz em sedimentos e o éster metílico do ácido labdânico 54, detectados em amostras de carvão, por Li *et al.*, 1990. Estes compostos também foram identificados em óleos das bacias de Segipe/Alagoas, Campos e Potiguar (Machado, 1995; Rebouças, 1992 ; Lopes, 1995). Os ácidos terpanos bicíclicos são monitorados pelo pico-base de m/z 123 (a fragmentação é muito semelhante aos hidrocarbonetos saturados correspondentes) desde que o grupo carboxi esteja situado na cadeia lateral Esquema-21.

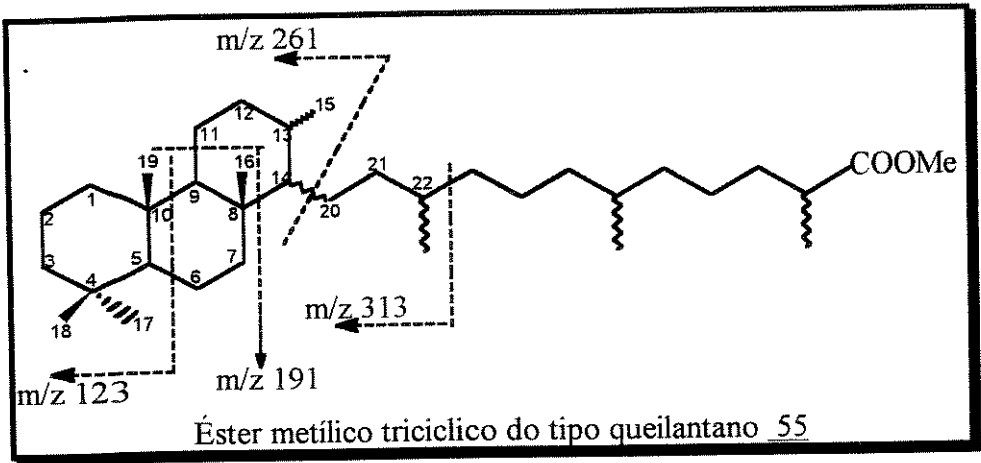


Esquema 21- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação dos esteres bicíclicos tipo drimanos e labdânico.

• Ácidos terpanóicos tricíclicos

Os ácidos tricíclicos são bem comuns em amostras de óleos e amostras geológicas (Seifert, 1975; Jaffé e Gallardo 1993). A origem dos mesmos é atribuída a algas unicelulares de ambientes marinhos. As suas abundâncias relativas crescem com a biodegradação e destacamos ácidos do tipo queilantano detectados na forma de ésteres metílicos, 55 numa série homóloga, normalmente variando de C₂₀ à C₂₆. Desta série destacamos o C₂₁ e C₂₄ que geralmente encontram-se em maior abundância nas amostras de óleos e sedimentos. Para os terpanos tricíclicos, somente a partir do C₂₂ ocorrem como epímeros (22 R* e 22 S*). Normalmente a literatura especializada se refere a estereoquímica de dois estereoisômeros 13 α (H),14 β (H) e 13 β (H),14 β (H) (Seifert,1975 ; Cyr e Strausz, 1984). Há registros na literatura de homólogos de terpanos tricíclicos contendo 40 átomos de carbono inclusive em óleos brasileiros identificados através de CG EM/EM (De Grande *et al.*, 1993; Azevedo, *et al.*, 1994)

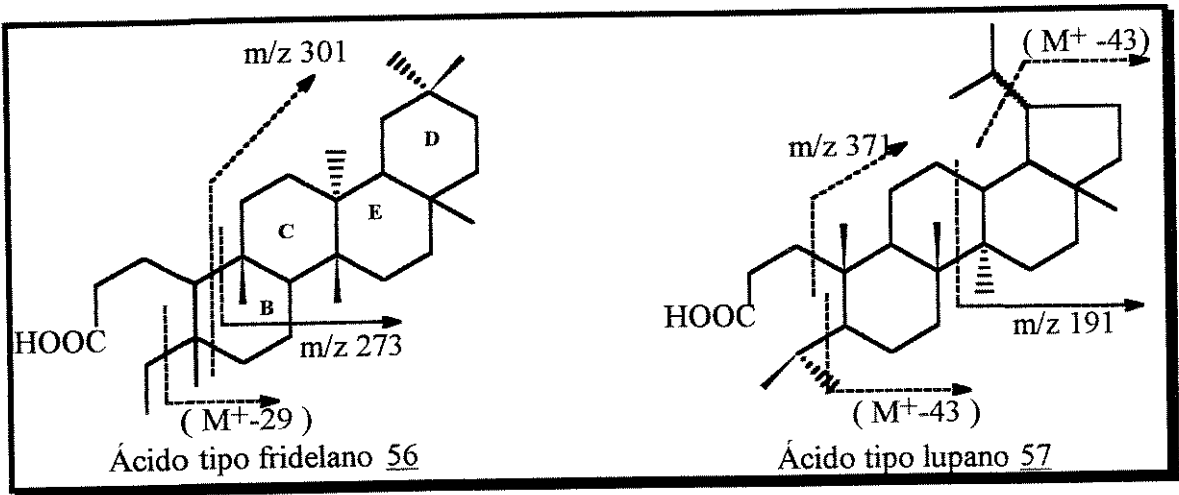
A relação dos ácidos terpânicos tricíclicos e hopanóicos é uma ferramenta importante em investigação geoquímicas porque essa relação reflete o grau de biodegradação das amostras sendo útil para indicar a presença de óleos mistos, biodegradados e não biodegradados e nos estágios iniciais da geração (Jaffé e Gallardo, 1993). Estes ácidos são detectados pelo monitoramento do íon de m/z 191. As principais clivagens que fornecem os íons para os ácidos terpanos tricíclicos em EM são semelhantes aos dos hidrocarbonetos saturados correspondentes, desde que o grupo carboxi esteja na cadeia lateral.



Esquema 22- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação dos ésteres tricíclicos tipo queilantano 55

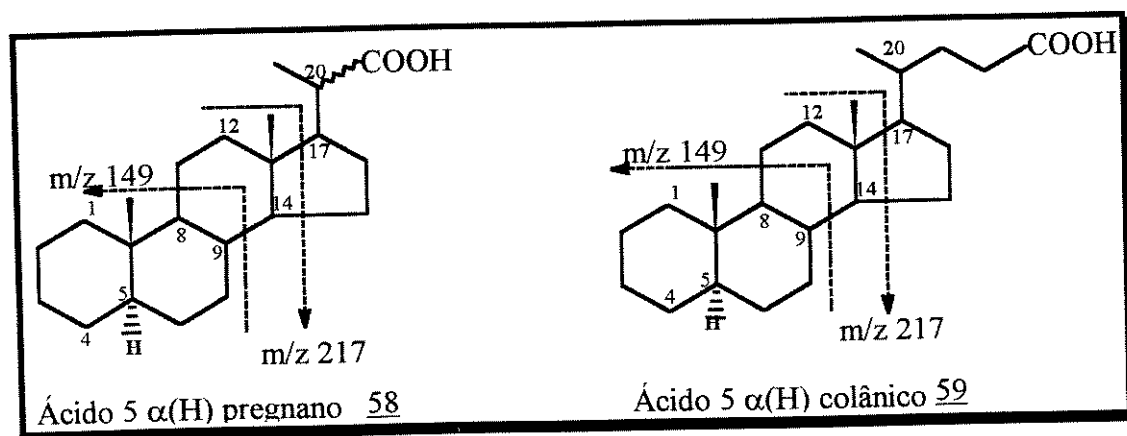
• Ácidos terpanóicos tetracíclicos

Esta classe de compostos é pouco conhecida, e resulta da clivagem do anel “A” de precursores de plantas superiores cujos os anéis “BCD” e “E” esqueletos são semelhantes aos correspondentes dos fridelanos 56 e lupanos 57, ou hopanos. Foram identificados compostos destas família do tipo *seco*-fridelano e *seco*-lupanos (anel A seccionado) em amostras de óleos e carvão de óleos Nigerianos e em óleos do campos do delta de Mahakan na Indonésia (Schmitter *et al.*,1982; Jaffé *et al.*, 1988) Esquema-23.



Esquema 23 -Ácidos tetracíclicos modificados tipo fridelano 56 e ácido tipo lupano 57, principais clivagens por EM.

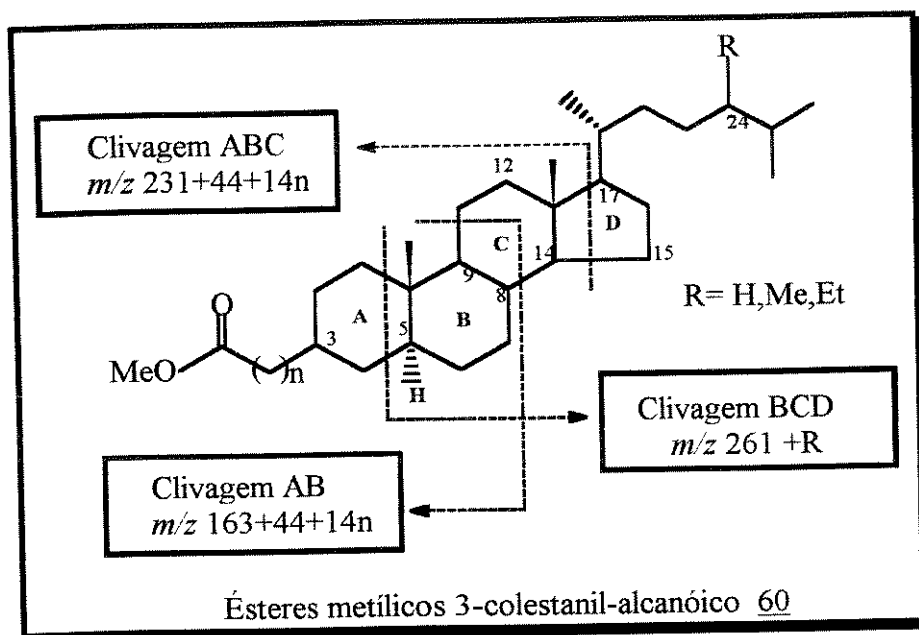
Os ácidos carboxílicos esteroideais são os mais abundantes na matéria orgânica tanto de origem animal como vegetal. Nos ácidos de origem animal, o mais abundante é o C₂₄ 59, colânico presente em alguns animais invertebrados. A estereoquímica dos anéis A/B mais comum é a *cis*. Entretanto, tem sido detectado ácidos com a estereoquímica *trans* em compostos de origem vegetal. Outro ácido também muito comum é o ácido em C₂₂ tipo 5 α -pregnano 58 (Seifert, 1973). A presença desses compostos foi registrada na literatura em óleos da Califórnia e suas estruturas foram confirmadas através de síntese de padrões (Seifert *et al.* 1972). Estes ácidos são detectados pelo monitoramento do íon de *m/z* 217 semelhantes aos hidrocarbonetos saturados, desde que o grupo cabometoxi esteja situado na cadeia lateral e a diferenciação de toda serie seja feita pelo íon molecular e através dos tempos de retenção da série, Esquema-24.



Esquema 24 - Proposta de fragmentação dos ácidos tipo pregnano 58 e colânico 59.

A literatura também relata a presença de ácidos 3-esteranil-alcanóicos associado a presença desses compostos origem algal, principalmente de dinoflagelados de origem marinha (Danny *et al.*, 1990; Schaeffer *et al.*, 1993; Schaeffer *et al.*, 1994; Barakat e Rullkotter 1994). Acredita-se que a origem desses compostos provenha da combinação do Δ^2 -estereno com uma molécula de açúcar mediada por microorganismos. Esta série completa até o ácido *n*-hexil

colestanóico **60** foi detectada e confirmada através de sínteses de padrões em óleos de origem marinha evaporítico por Lopes (1995).



Esquema 25- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação da série dos ácido 3-colestanil-alcanóico identificados como ésteres metílicos

O íon usado para monitorar esta série de ésteres metílicos é o íon de m/z 275 e para os demais membros da série homologa utiliza-se os íons (m/z 275, m/z 289, m/z 303, etc).

• Ácidos terpanóicos pentacíclicos

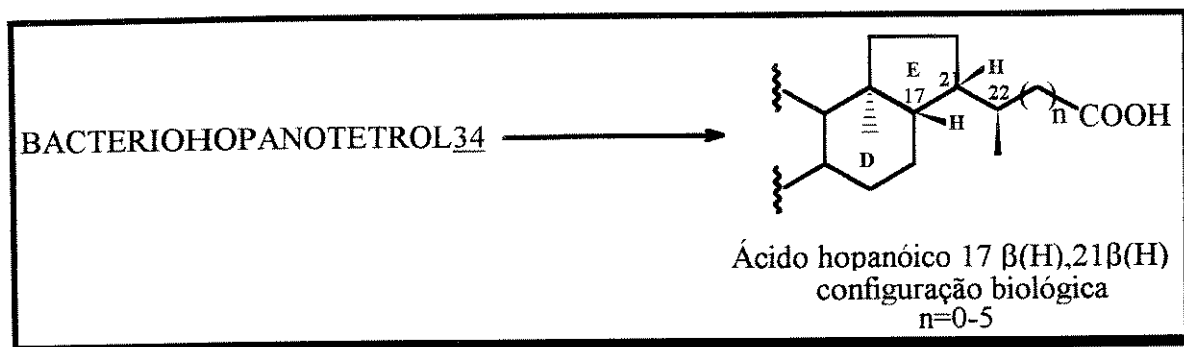
O precursor dessa série de ácidos seria o bacterio-hopanotetrol que durante os estágios iniciais da diagênese teria originado estes ácidos hopanóicos (Ourisson *et al.*, 1979; Jaffé *et al.*, 1988^a). A posterior descarboxilação dos ácidos teria originado os hopanos correspondentes. Os hopanóides (alquenos, ácidos, cetonas e alcoois) estão presentes nas amostras de solo ou sedimentos e a

presença dos mesmos está associada à contribuição de plantas superiores. A configuração biológica desses ácidos hopanóicos seria o $17\beta(H),21\beta(H)$, menos estável, que através da maturação poderia originar os isômeros $17\alpha(H),21\beta(H)$ e $17\beta(H),21\alpha(H)$ a partir do C_{31} numa mistura de epímeros $22R^*$ e $22S^*$. Observou-se que a isomerização nas posições 17, 21 e 22 é mais lenta para os ácidos do que para os hidrocarbonetos correspondentes. **Schmitter *et al.*, (1978)** mostraram que o efeito indutivo do grupo carboxílico e o aumento do efeito estérico dificulta a abstração do hidreto, etapa necessária para a formação do íon carbônio intermediário da isomerização. Isso é possível pelos efeitos das argilas aluminossilicatos no ambiente geológico com o aumento da maturação (**Mackenzie *et al.*,1982**).

O primeiro registro na literatura da detecção destes compostos em grande quantidade refere-se ao trabalho de **Seifert *et al.*, (1972)** em óleos datados do Eoceno (cerca de 50 ppm da rocha seca). A estrutura dos mesmos foi comprovada por síntese do C_{32} $17\beta(H),21\beta(H)$ -hopano. Os ácidos hopanóicos são frequentes em termos de abundância relativas e estes compostos ao lado dos ácidos lineares são normalmente encontrados nas amostras. Há vários registros da ocorrência destes compostos em diversos óleos e sedimentos de idades variadas (**Seifert *et al.*1972; Jaffé *et al.* 1988^a; Quirk, *et al.* 1984; Schmitter, *et al* 1978; Jaffé e Gardinali, 1990; Behar e Albrecht, 1984; Mackenzie,*et al.* 1982; Jaffé e Gallardo, 1993; Barakat e Rullkotter, 1994; Barakat e Yen 1990; Boon *et al.*, 1978; Jaffé *et al.* 1988**). Estes compostos também já foram detectados em várias amostras de óleos brasileiros (**Rebouças, 1992; Lopes, 1995; Machado, 1995; Nascimento 1996**).

A aplicação de parâmetros obtidos a partir destes ácidos tem sido bastante efetiva em estudos de biodegradação (pela relação terpanos tricíclicos/hopanos) e migração em óleos da Venezuela (**Jaffé e Gallardo 1993**). Na literatura há mais registros do uso destes compostos como indicadores de maturação onde a presença dos isômeros de configuração $17\beta(H),21\beta(H)$ indica óleo pouco

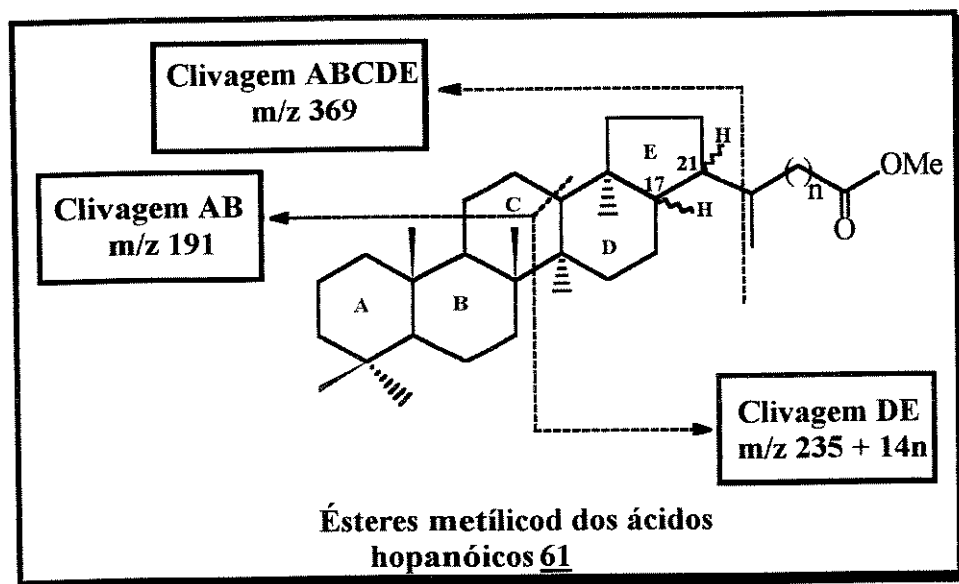
evoluído termicamente (Jaffé e Gardinali 1990; Jaffé *et al.*, 1988^a; Quirk *et al* 1984; Boon, *et al.* 1978).



A presença de ácidos hopanóicos de configuração 17 β (H),21 β (H), em amostras de óleos e sedimentos ainda causa polêmica no meio científico, pois a sua ocorrência foi detectada tanto em amostras recente como antigas. Oportunamente comentaremos este fato e a presença destes ácidos em amostras de óleos da bacia Sergipe/Alagoas.

O monitoramento dos ésteres hopanóicos 61 é feita pelo íon m/z 191 para a série $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e para a série $\beta\beta$ é feita pelo íon m/z 235, m/z 249, m/z 263 para C_{30} , C_{31} , C_{32} respectivamente com a homologação de 14 u. Estamos nos referindo as posições 17 e 21 (vide Esquema 26). A identificação da série $\beta\beta$ com o grupo carboxi na cadeia lateral é feita com base na intensidade do “fragmento DE” como pico base, observa-se que estes compostos possuem um tempo de retenção superior aos demais isômeros ($\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e por último $\beta\beta$). Para os compostos desta série o éster hopano C_{30} é de m/z 235. Para o éster hopano C_{31} o pico base é de m/z 249 e assim por diante. Para a série $\alpha\beta$ o “fragmento AB” apresenta-se como pico-base (m/z 191) para toda a série homóloga usamos esse íon para o monitoramento da série. Para os compostos da série $\beta\alpha$ (tipo moretanos) também realizamos o monitoramento pelo íon de m/z 191 (pico base) a diferença marcante nesta série seria no tempo de retenção (elui após os compostos da série $\alpha\beta$), a intensidade do “fragmento DE” aproximadamente igual ao “fragmento AB”. O grande problema para os ésteres hopanóicos está na qualidade dos seus espectros

de massas que apresentam ruídos, pois trabalha-se à níveis de detecção baixos ou o tipo de coluna utilizada e poucos dados na literatura o que não acontece com os seus hidrocarbonetos correspondentes.



Esquema 26-Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação dos ésteres metílicos dos ácidos hopanóicos

CAPÍTULO IV

SUMÁRIO GEOLÓGICO DA BACIA SERGIPE/ALAGOAS E TRATAMENTO ANALÍTICO DAS AMOSTRAS

SUMÁRIO GEOLÓGICO DA BACIA SERGIPE/ALAGOAS E TRATAMENTO ANALÍTICO DAS AMOSTRAS

Há registros de 1890 sobre a exploração da bacia com pesquisa sobre turfas e folhelhos betuminosos, mas só em 1957 foi descoberto o primeiro campo de petróleo pela Petrobrás em Tabuleiro dos Martins, Alagoas .

A bacia Sergipe/Alagoas é uma das bacias marginais brasileiras mais estudadas. Sua produção comercial iniciou em 1957 e dados de 1988 mostram que há 32 poços em produção, gerando atualmente menos de 10% da produção de óleo brasileiro (Babinski e dos Santos, 1987; Trindade,1992).

A bacia está situada na costa nordeste brasileira e avaliação por mapeamento geológico e geofísico mostra que a mesma ocupa uma área de aproximadamente 35.000 Km² incluindo 12.000 Km² em terra. A bacia é limitada ao norte pelo Maciço Pernambuco/Alagoas e pela Bacia Pernambuco/Paraíba do Cretáceo Superior/Terciário. Ao oeste é limitada pelo Sistema de Dobramento Sergipano e pela Plataforma de Estância (em terra). Ao sul é limitada pela Bacia Bahia Norte (no mar) (Trindade,1992).

Embora seus limites no mar não sejam bem definidos, a bacia estende-se além de 2.000m " isobata" como podemos observar no mapa (figura 8).

EVOLUÇÃO TECTÔNICA E ESTRATIGRÁFICA

A bacia Sergipe/Alagoas constitui o mais completo documento geológico de todas as bacias marginais. Localizada na microplaca sergipana esta bacia é um pequeno bloco isolado dos blocos adejacentes por heterogeneidades do embasamento e falhas produzidas durante o período Neocominiano (Trindade,1992).

O processo de "Rift" no nordeste brasileiro pode ser atribuído ao movimento anti-horário do continente Africano em relação ao continente Sul Americano, acoplado a uma comparável rotação da micro placa sergipana mas com um ângulo pequeno. A evolução estratigráfica está definida em três estágios: **Pré-Rift, Rift e Pós-Rift (Trindade,1992).**

Estágio Pré-Rift: O estágio pré-rift, localizado no Jurássico superior está associado com a extensão da crosta continental levando à subsidência. Os sedimentos deste estágio são de origem continental, fluvial e lacustre-deltaico e depositados em condições oxidantes associadas a lagos de pouca profundidade.

Estágio Rift: corresponde ao início da ruptura entre os continentes Sul Americano e Africano com a formação do Atlântico Sul. Esse estágio é caracterizado por sedimentos lacustrinos carbonáceos e siliciclasticos do Cretáceo Inferior (Neocomiano) (Figura- 9a).

Estágio Pós-Rift: Este estágio pode ser subdividido em duas fases: a transicional e oceânica.

A fase transicional: após o "rifting" desenvolveu-se durante o Aptiano um golfo proto-oceânico entre os dois continentes (Sul Americano e Africano), com incursões marinhas nas bacias formadas nas eras geológicas anteriores. Os sedimentos desta fase são folhelhos negros calcáreos ricos em conteúdo orgânico depositados em ambiente hipersalino marinho ou perto da costa continental (Figura 9b). Estes sedimentos deram origem aos óleos da Bacia de Sergipe/Alagoas em estudo nesta tese.

A fase oceânica: Como consequência do gradativo afastamento dos continentes o ambiente deposicional tornou-se menos restrito, prevalecendo pois, as condições oceânicas. Esta fase é subdividida em três sequências que estão indicadas nas figuras 9c, 9d, e 9e, (Trindade, 1992).

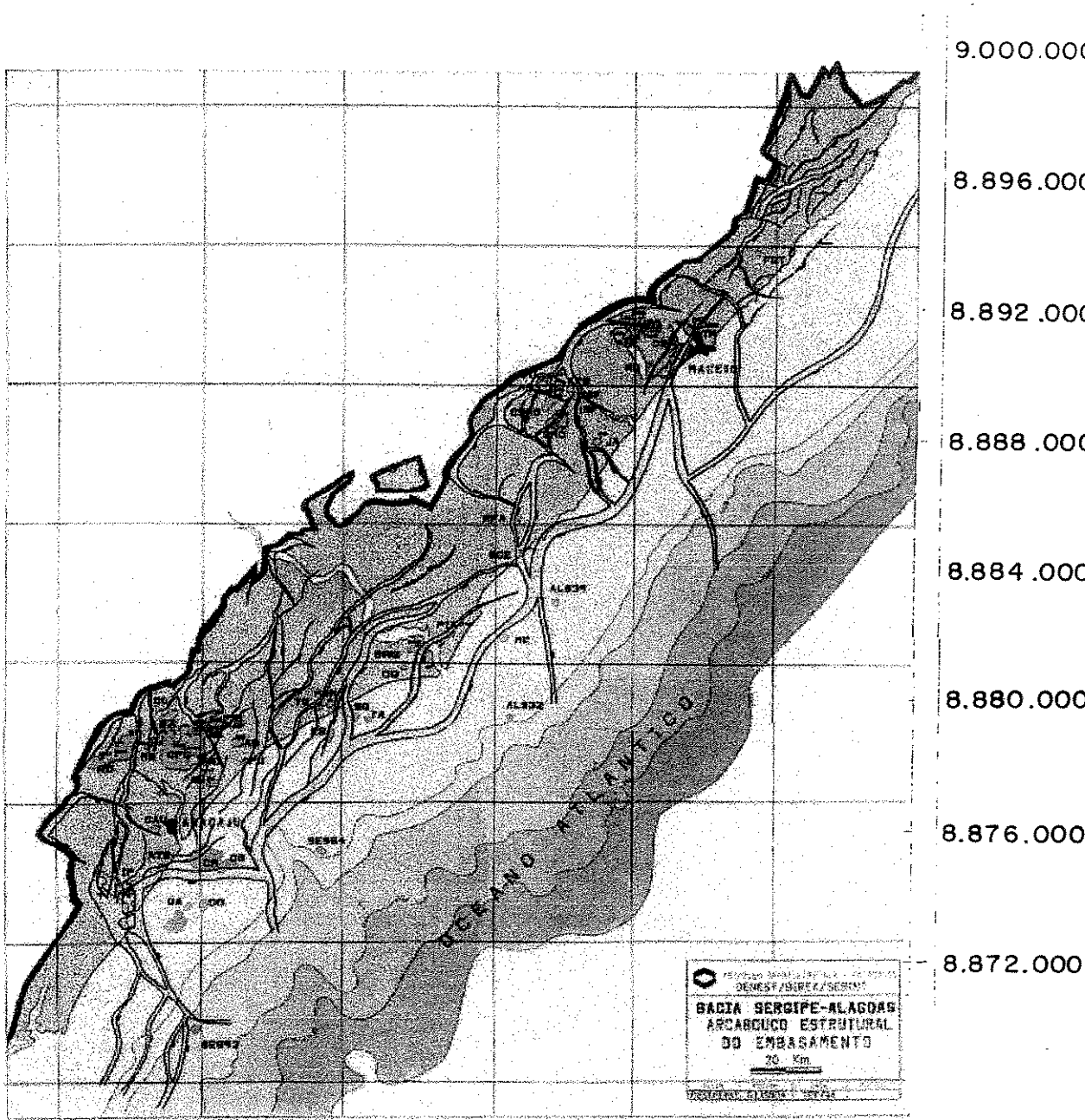


Figura 8- Mapa do arcabouço estrutural da Bacia Sergipe/Alagoas

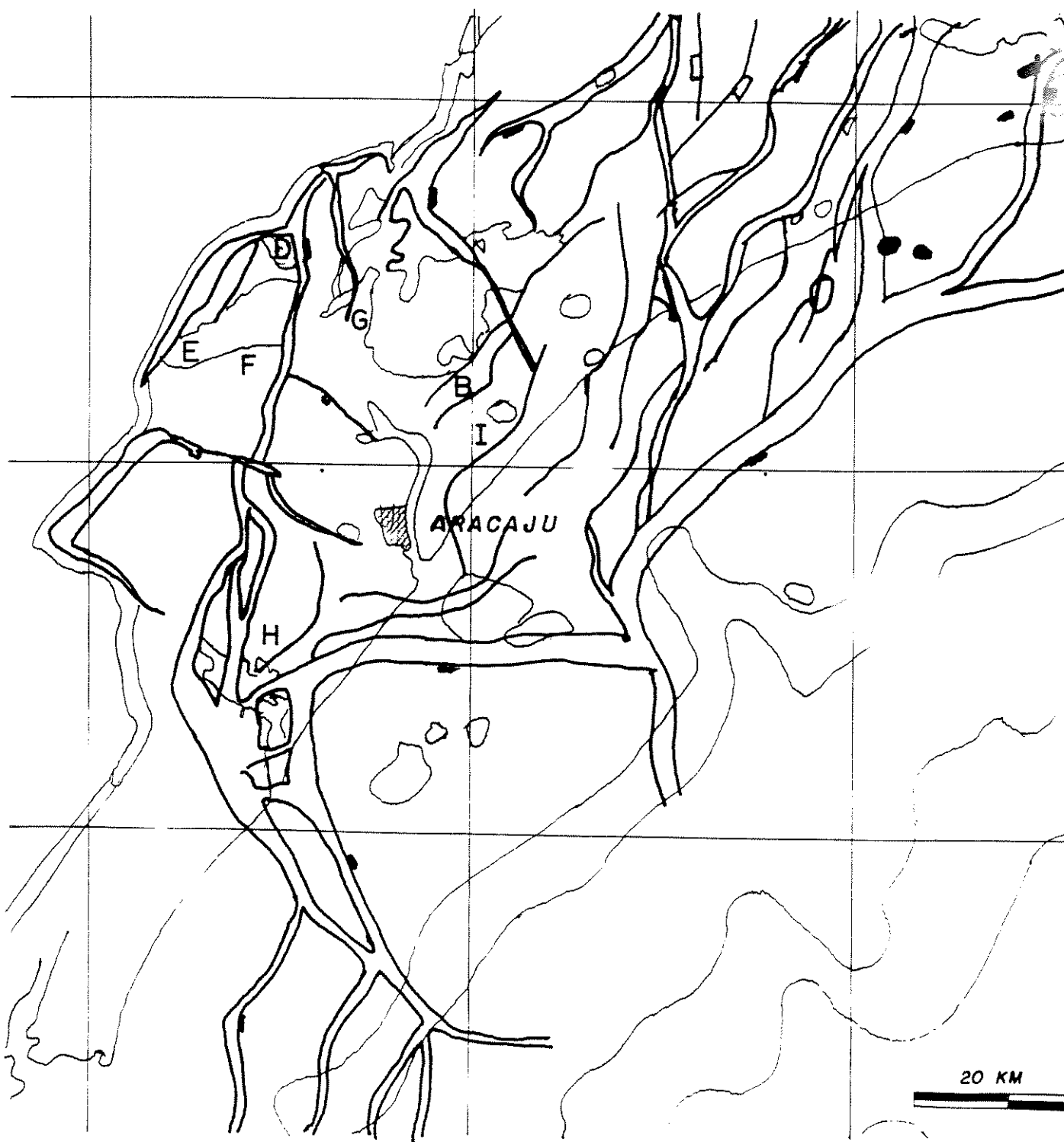


Figura 8a-Expansão do mapa da Bacia Sergipe/Alagoas contendo a localização dos poços.

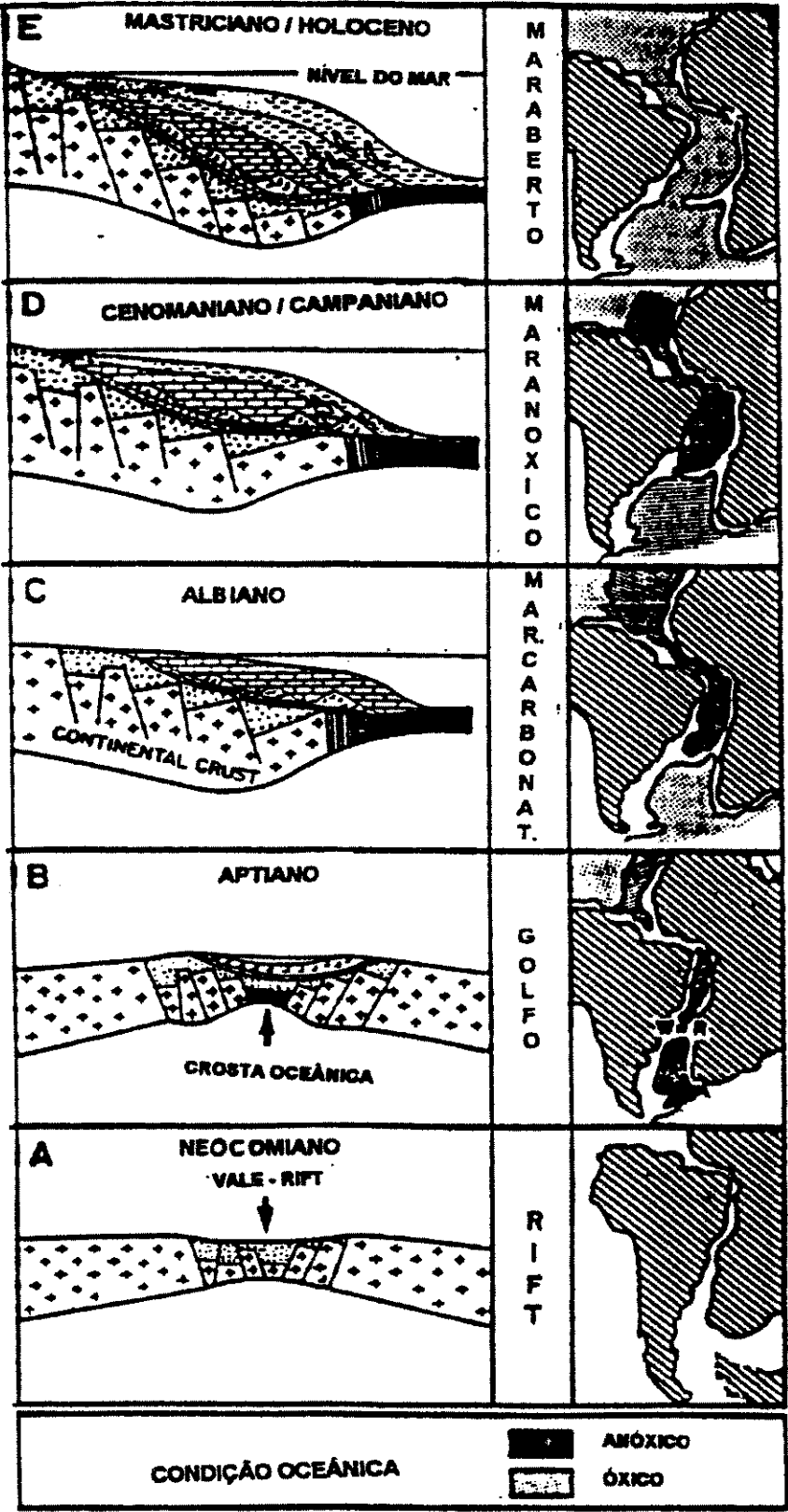


Figura -9- Evolução das bacias marginais brasileiras (Modificada de Trindade ,1992)

Tabela-3 Dados sobre a rocha geradora e rochas reservatórios

Óleo	Poço	Profund.(m)	Idade da Rocha Geradora	Origem	Formação	Idade da Rocha Reservatório	Litologia
A	CS-14	507	Aptiano	Marinho-Evaporítico	CSO	Aptiano	Arenito
B	AN-15	845	Aptiano	Marinho-Evaporítico	CAL	Cretácio	Arenito
C	PIA-5	1382	Aptiano	Marinho-Evaporítico	CAL	Cretácio (Maastrichiano)	Arenito
D	RO-53	424	Aptiano	Marinho-Evaporítico	MUR/CPS	Aptiano	Conglomerado/Arenito
E	RO110	492	Aptiano	Marinho-Evaporítico	MUR/CPS	Aptiano	Conglomerado/Arenito
F	RO341	417	Aptiano	Marinho-Evaporítico	MUR/IBU - CPS	Aptiano	Conglomerado/Arenito
G	MG-13	547	Aptiano	Marinho-Evaporítico	MUR/CPS	Aptiano	Conglomerado/Arenito
H	IP-17	1009	Aptiano	Marinho-Evaporítico	CAL	Cretácio	Arenito
I	AN-1	1059	Aptiano	Marinho-Evaporítico	MUR/OIT	Aptiano/Albiano	Calcário

CSO: Formação Coqueiro Seco

CAL: Formação Calumbi/Membro Carmópolis

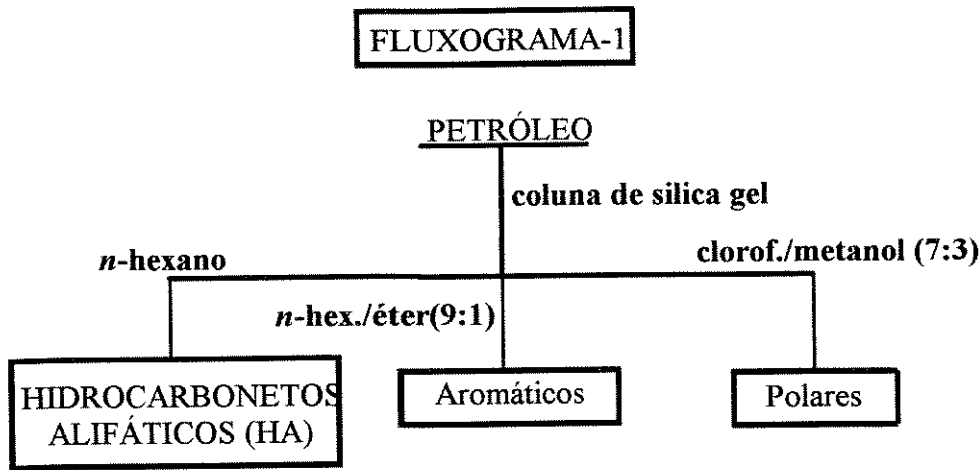
MUR/IBU: Formação Muribeca/Membro Ibura

MUR/OIT: Formação Muribeca/Membro Oiteirinhos

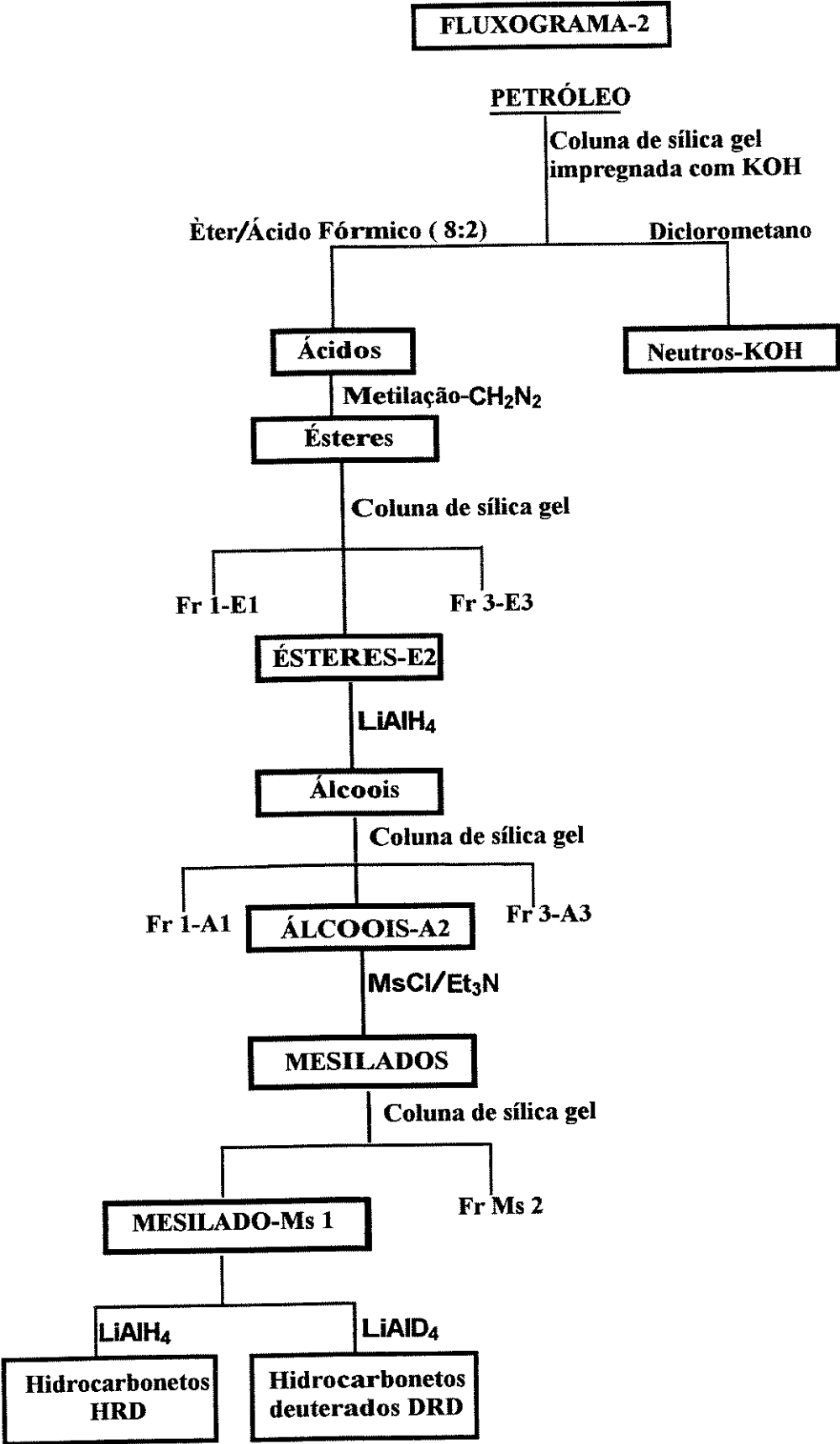
• **Abordagem das amostras**

A análise das amostras foi iniciada investigando os “hidrocarbonetos alifáticos” (**HA**). As frações dos hidrocarbonetos foram caracterizadas quanto a sua origem, grau de maturação, nível de biodegradação etc. Estes parâmetros são bem conhecidos na literatura e para a obtenção dos mesmos não são necessários maiores tratamentos ou manipulações utiliza-se de uma coluna cromatográfica tendo como suporte sílica gel, usando-se de solventes eluídos de crescente graus de polaridade. O fluxograma 1 mostra o tratamento das amostras para obtermos as frações **HA** e iniciarmos o estudo analítico das amostras. Na parte experimental (parte-2) maiores detalhes da obtenção destas frações.

Fluxograma1- Abordagem das frações alifáticas dos óleos



As frações dos ácidos naftênicos (**ANF**) foram obtidas, através do tratamento dos óleos segundo o fluxograma 2. Os ácidos naftênicos foram transformados em ésteres metílicos seguindo a sequência de reações indicadas no o fluxograma-2 que forneceram os hidrocarbonetos derivados dos ácidos (**HRD**) e seus deuteretos correspondentes (**DRD**).



• Tratamento Analítico das Amostras

As análises das amostras foram realizadas por CG/EM utilizando-se de dois métodos distintos de aquisição dos dados: **SCAN** e **SIM** (*single ion monitoring*). No método de aquisição **SCAN** é realizado uma varredura de todos os íons produzidos quando uma certa voltagem é aplicada no quadrupolo, dentro de uma faixa de massas pré-determinada (50-600 u). O princípio da análise **SCAN** baseia-se no diagrama tridimensional onde os eixos x, y e z representam respectivamente o tempo ou número de scans (três segundos/scans; em relação a retenção por CG) a relação massa carga dos íons e a resposta do detetor. No experimento **SIM** os dados adquiridos são de vários íons previamente selecionados. Este método é muito apropriado para amostras diluídas quando a identificação de classes de compostos pode ser realizada pelo monitoramento de íons peculiares de cada classe de biomarcadores que se deseja identificar, possibilitando identificar 1pg/μl. O método **SIM** é bastante usado quando se deseja identificar um composto ou série de compostos que co-eluem com outras séries de biomarcadores. O sucesso deste método depende da representatividade dos íons selecionados, para a aquisição e da concordância dos tempos programados para os diversos grupos de íons a serem monitorados e a eluição dos compostos da coluna usada na análise. O método **SCAN** apesar de oferecer um resultado mais geral e mais representativo apresenta ao usuário problemas de co-eluição menor sensibilidade de detecção (**Price, 1991, Peters e Moldowan, 1993**). Os resultados destes dois métodos de aquisição são registrados sob a forma de um cromatograma de íons totais ou reconstruídos de íons (TIC, *total ion chromatogram e reconstructed ion chromatogram* respectivamente).

As diversas classes de biomarcadores são detectados pelo monitoramento de íons específicos RIC, por exemplo para a classe dos hopanos usamos o íon m/z 191. Este monitoramento tem como objetivo selecionar um determinado íon em função do tempo de eluição além de oferecer ao analista um RIC mais “limpo”, contendo compostos de interesse.

Na parte experimental (parte-1) deste trabalho estão descritos os equipamentos utilizados nas nossas análises por CG e CG/EM, maiores detalhes dos métodos analíticos utilizados.

CAPÍTULO V

ANÁLISE DOS CONSTITUÍNTES NEUTROS DOS ÓLEOS DA BACIA SERGIPE/ALAGOAS

ANÁLISE DOS CONSTITUINTES NEUTROS DOS ÓLEOS DA BACIA SERGIPE/ALAGOAS

Foram analisadas nove (9) amostras de óleos da bacia Sergipe/ Alagoas (veja TIC dos óleos A-I figura-10)

As análises foram realizadas nas frações neutras dos óleos usando medidas geoquímicas para determinar a origem, maturidade, grau de biodegradação, relação pristano/fitano, distribuição de esteranos, triterpanos, etc, visando caracterização (fração hexânica veja fluxograma 1).

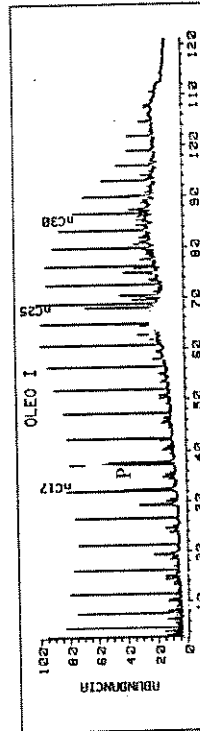
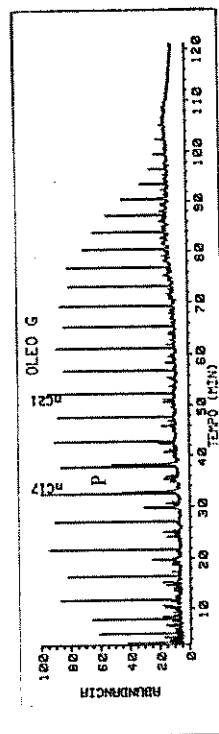
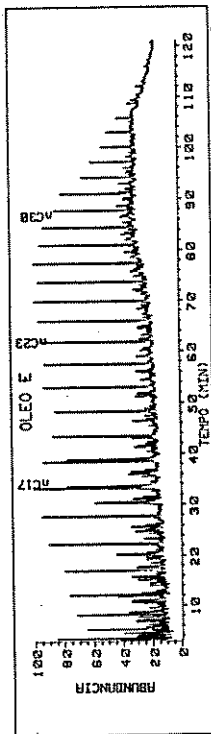
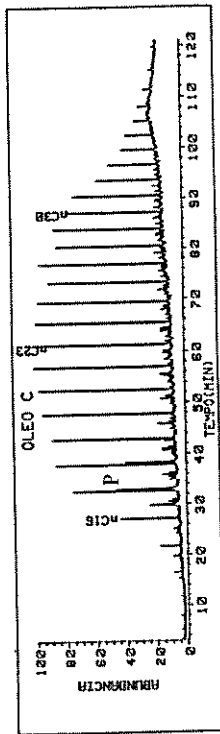
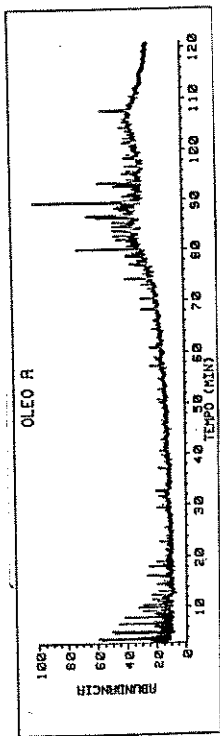
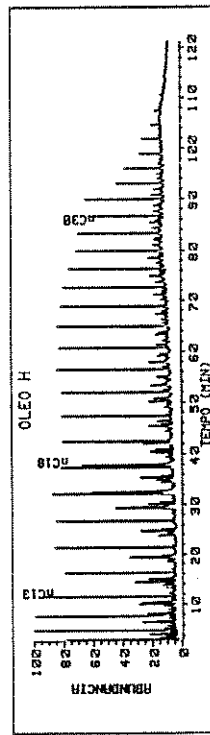
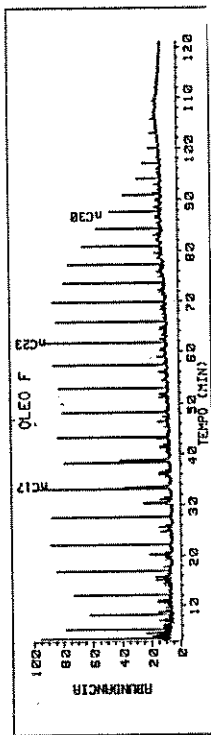
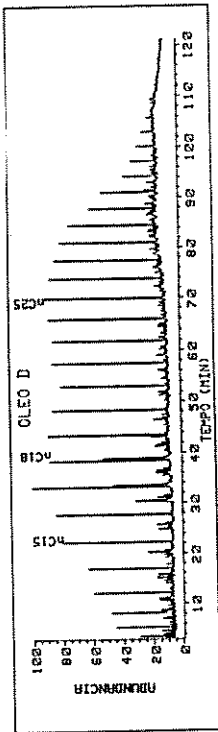
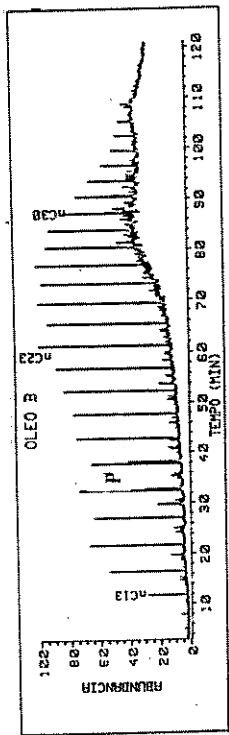
ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS

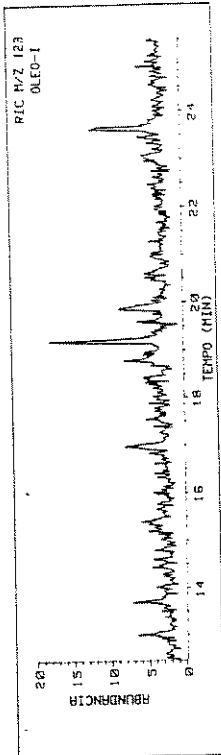
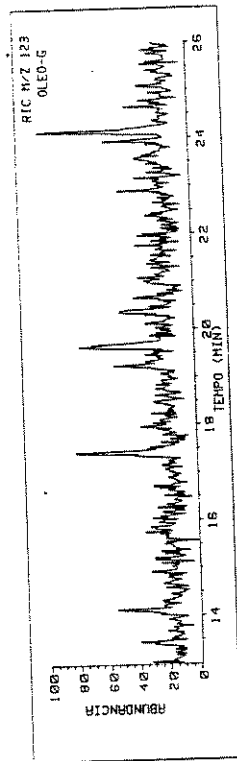
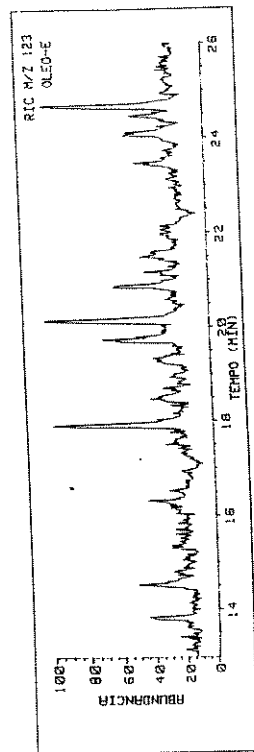
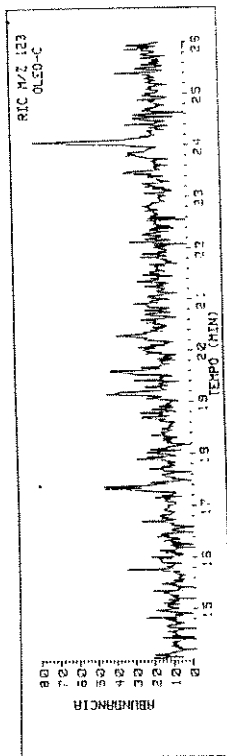
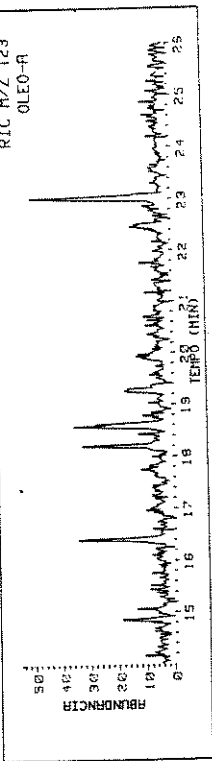
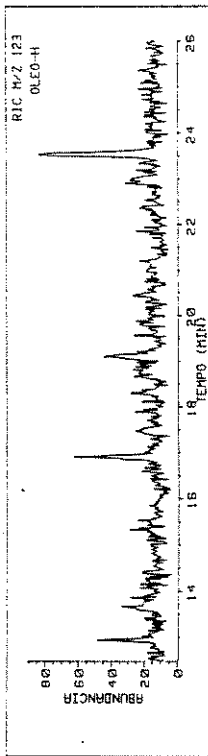
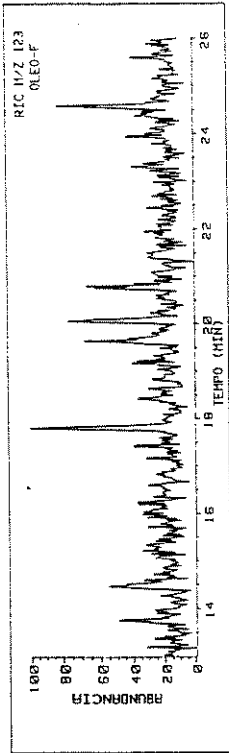
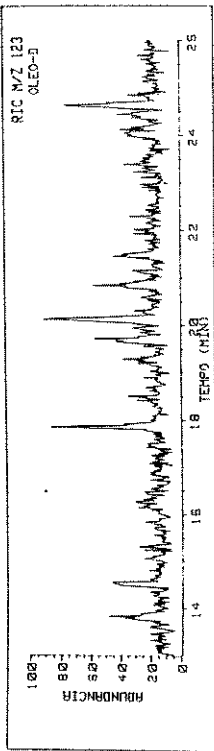
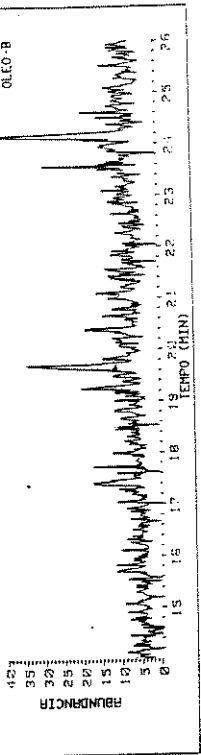
IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

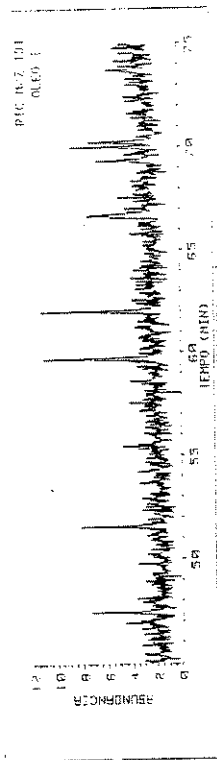
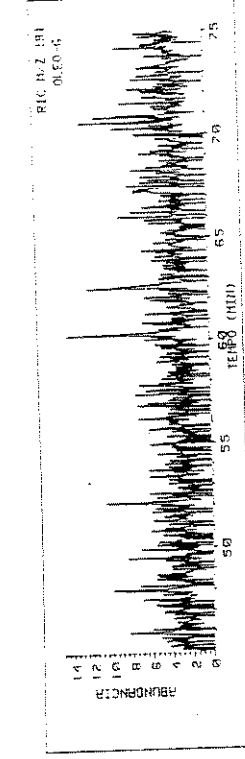
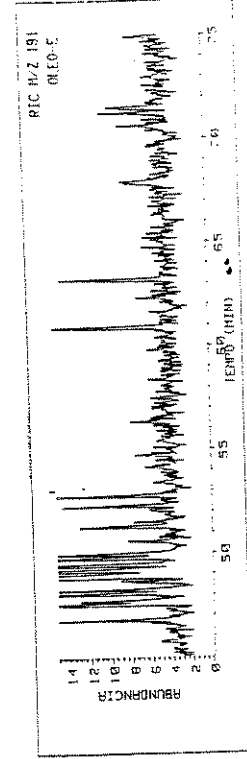
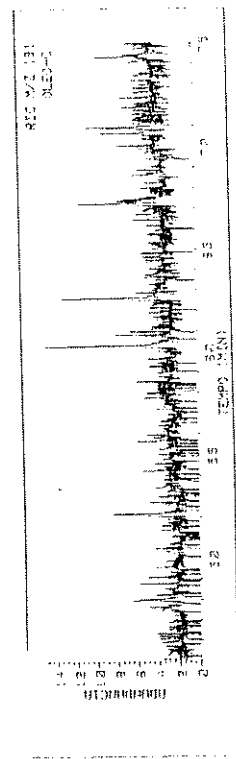
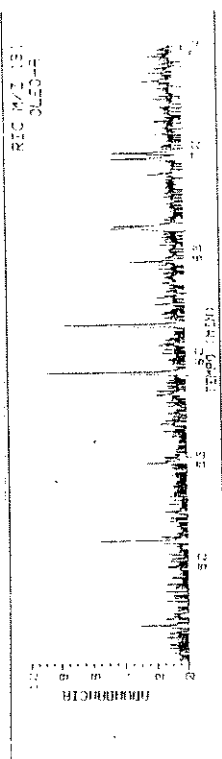
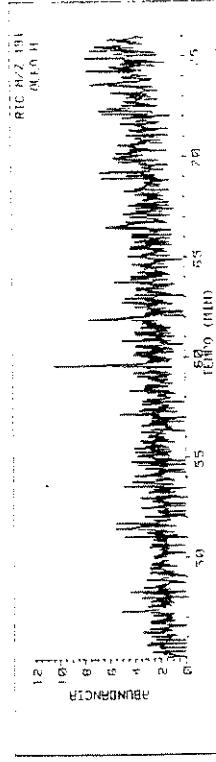
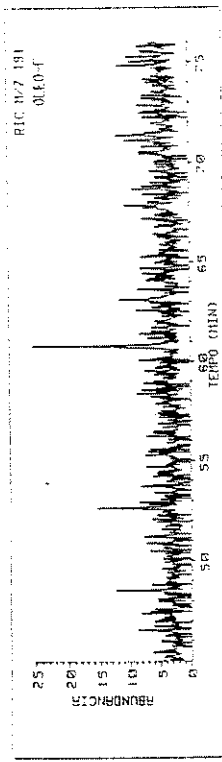
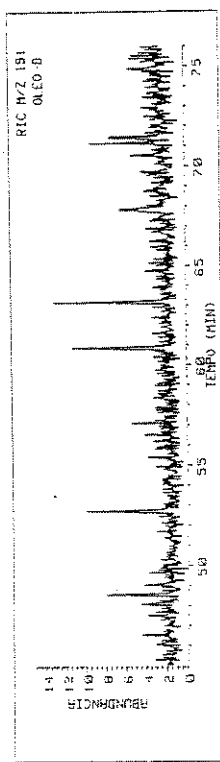
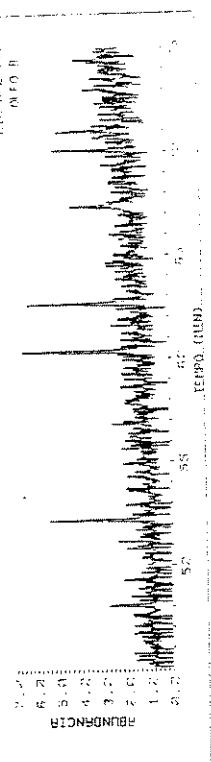
As análises dos óleos foram realizadas por CG/EM dos hidrocarbonetos alifáticos. Foram identificadas as seguintes classes de compostos:

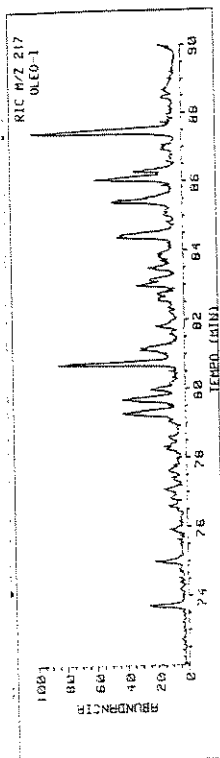
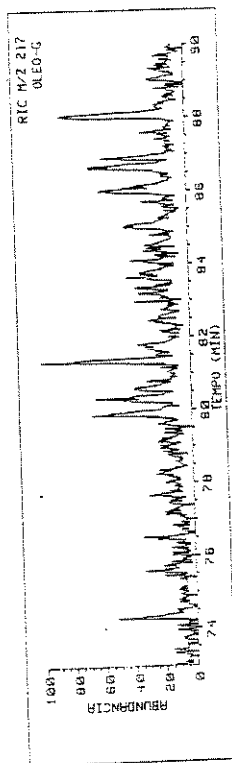
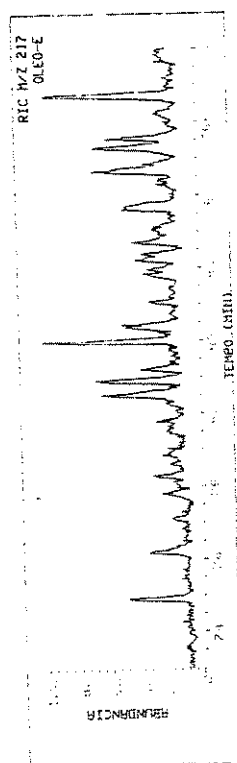
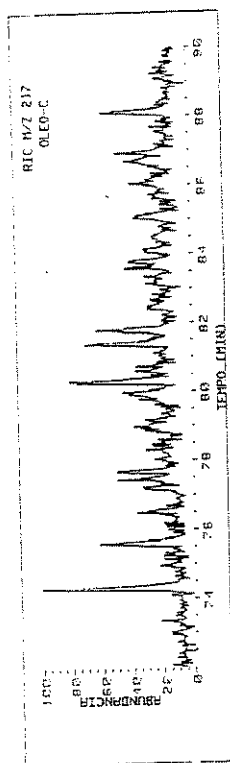
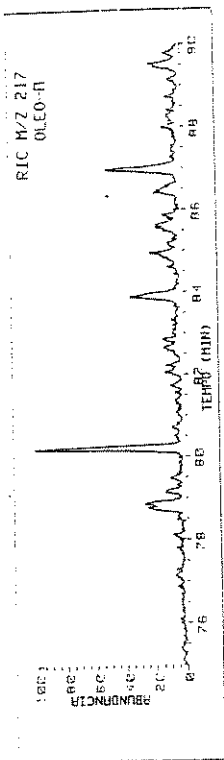
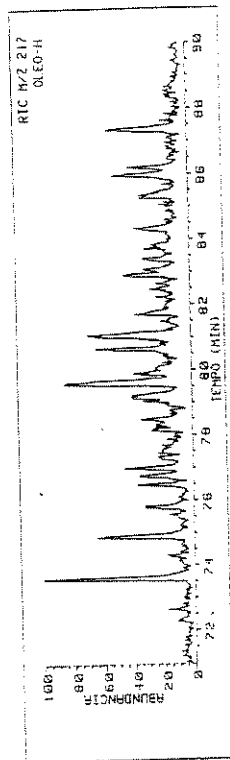
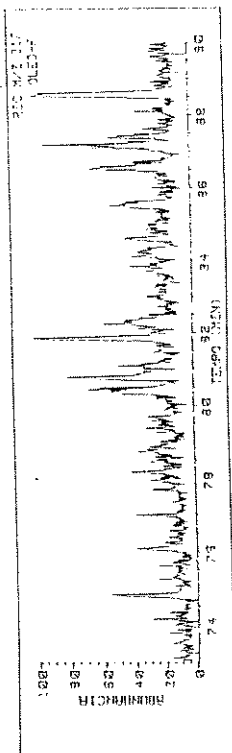
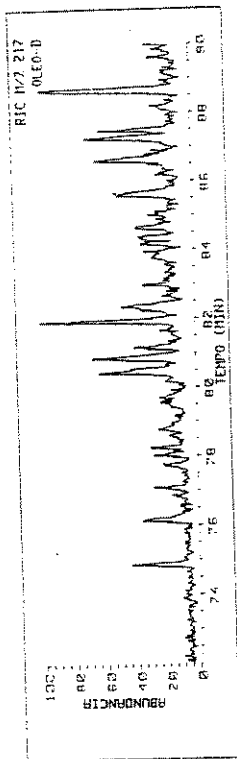
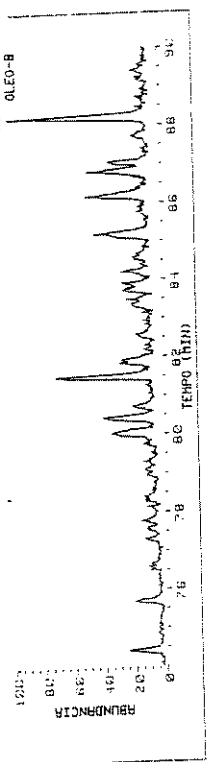
- ✓ Parafinas normais e isoparafinas.
- ✓ Terpanos bicíclicos (figura-11)
- ✓ Terpanos tricíclicos (figura-12)
- ✓ Terpanos tetracíclicos (esteranos) (figura-13).
- ✓ Terpanos pentacíclicos (hopanos) (figura-14)

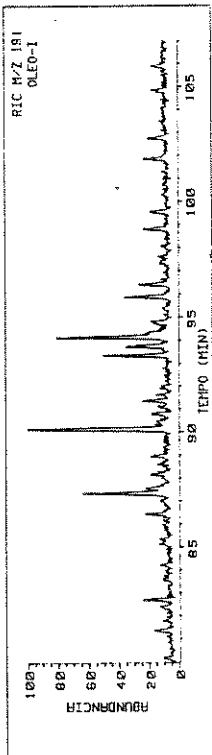
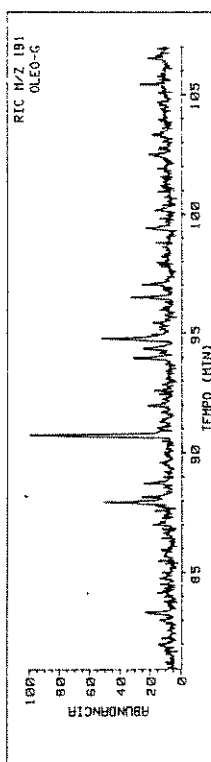
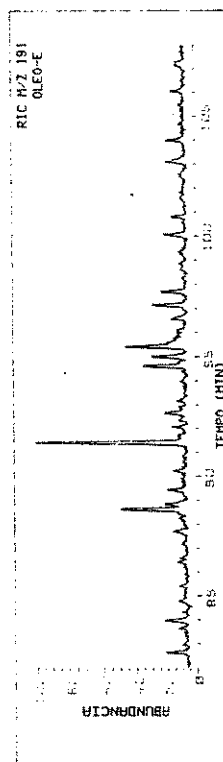
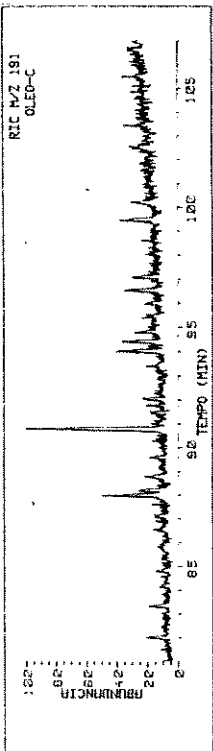
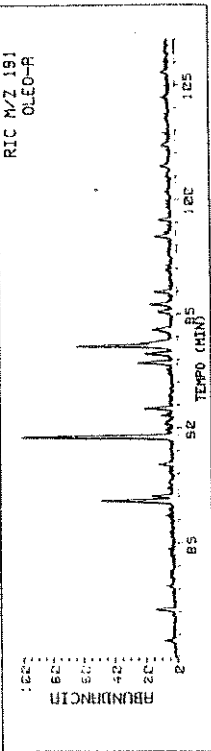
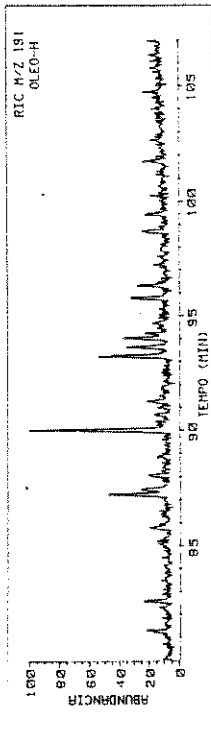
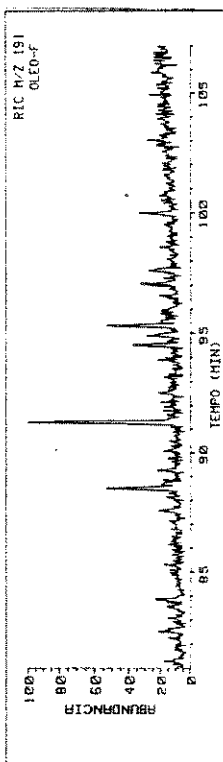
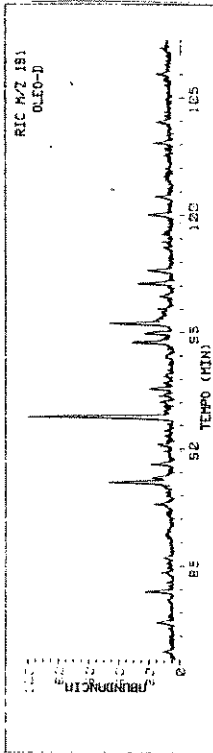
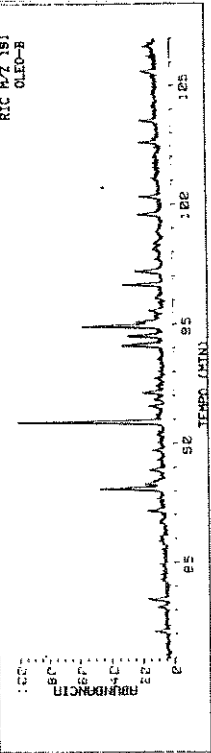
As amostras possuem diferentes perfis como podemos verificar nos perfis dos TICs dos óleos. A identificação das diferentes classes de biomarcadores foi possível através de comparações com dados disponíveis da literatura (**Philp, 1985**).











• Terpanos bicíclicos

Os terpanos bicíclicos foram estudados por diferentes grupos de pesquisa. Porém, esta classe de biomarcadores é pouco usada como indicador de maturação, biodegradação, paleoecologia etc, pois as conclusões obtidas a partir dos mesmos são duvidosas (**Philp, et al., 1981; Pu, e Baisheng, 1987; Dimmler, A. et al., 1984; Noble et al., 1987**).

A análise do RIC de m/z 123 (Figura-15 para o óleo "E") mostrou a ocorrência de um grupo de terpanos bicíclicos, classe dos drimanos, já descritos na literatura (**Philp et al. 1981; Alexander, et al. 1983 e Alexander, et al. 1984**). Estes compostos também foram identificados por **Rebouças (1992)** e **Nascimento (1996)** em óleos da bacia de Campos, por **Lopes (1995)**, em óleos da bacia Potiguar e por **Machado (1995)**, em óleos da bacia Sergipe/Alagoas. As identificações destes compostos estão listados na tabela-4 e para a identificação dos mesmos utilizou-se dados da literatura, e comparação dos espectros de massas e dos seus índices de retenção relativos (**Alexander et al. 1983**).

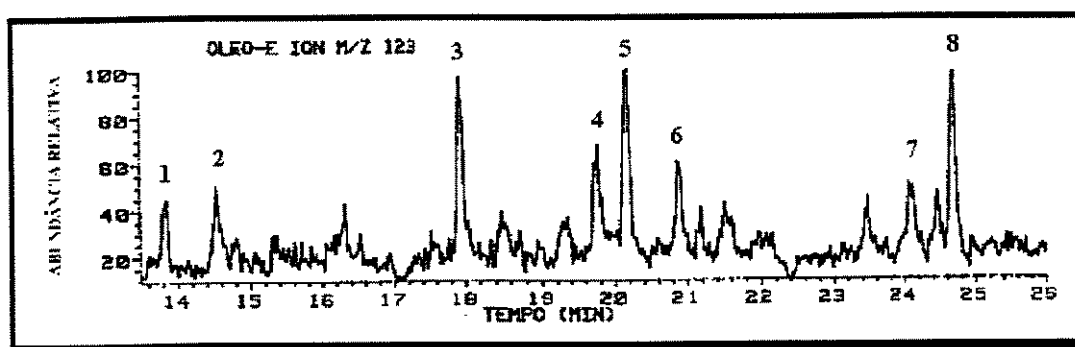


Figura-15. RIC m/z 123 da fração neutra do óleo E, correspondendo aos compostos terpanos bicíclicos.

Tabela-4 Terpanos bicíclicos identificados através do RIC m/z 123 da fração HA figura-15

Pico	Identificação	M ⁺	I. R.*
1	Nordrimano rearranjado C ₁₄	194	1332.8
2	Nordrimano rearranjado C ₁₄	194	1347.0
3	Drimano rearranjado C ₁₅	208	1415.4
4	Drimano rearranjado C ₁₅	208	1449.7
5	Terp. Bicíclico C ₁₅ (Drimano)	208	1457.0
6	Terp. Bicíclico C ₁₅ (Drimano)	208	1470.3
7	Homodrimano rearranjado C ₁₆	222	1531.0
8	Homodrimano C ₁₆	222	1541.6

M+= íon molecular do composto

*I.R=índice de retenção calculado

- Os cálculos usados para o índice de retenção usados neste trabalho foram de **Dool e Kratz, 1963** e seguem a equação abaixo.

$$IR = 100 \left[\frac{t_{RP} - t_R(C_Z)}{t_R(C_{Z+1}) - t_R(C_Z)} \right] + 100z$$

onde : IR é o índice de retenção do composto a ser determinado

t_{R P} = tempo de retenção absoluto do composto problema (que se deseja determinar).

t_{R C_Z} = tempo de retenção absoluto do alcano linear que elui antes do composto problema.

t_{R (C+1)} = tempo de retenção absoluto do alcano linear que elui após o composto problema

z= é o número de átomos de carbono padrão que elui antes da composto problema.

As principais características espectrométricas para análise desta série são três fragmentos principais ou seja: $M^{+•}194$ para os nordrimanos **63**, $M^{+•} 208$ para os drimanos **15** e $M^{+•} 222$ para os homodrimanos, **64** correspondendo aos íons moleculares; os íons correspondentes à perda da metila no caso dos nordrimanos **63** de m/z 179, para os drimanos **15** de m/z 193 e no caso dos homodrimanos **64** o íon de m/z 207 e o pico-base m/z 123 para os terpanos (tipo drimano). Para a série dos terpanos bicíclicos rearranjados **65**, **66** e **67** o pico-base corresponde a perda da metila exceto **65** onde o pico base é m/z 123 ou seja: m/z 179 (o íon m/z 109 também é significativo), para os nordrimanos rearranjados m/z 193 e m/z 207 para os homodrimanos rearranjados, para os terpanos bicíclicos não rearranjados o pico-base corresponde ao íon de m/z 123. **Noble et al. 1987**, mostraram a ordem de estabilidade relativa dos drimanos com base na análise conformacional dos seus epímeros $8\alpha(H)$ e $8\beta(H)$, devido a interação diaxial 1,3 entre as posições C-8 e C-10. Assim os epímeros $8\beta(H)$ são mais estáveis do que os epímeros $8\alpha(H)$. O índice de retenção para o drimano (C-15) em $8\alpha(H)$ e $8\beta(H)$ foram respectivamente 1470 e 1445 respectivamente publicado por **Alexander et al. 1983**, compatíveis com os obtidos no nosso trabalho, propomos a configuração $8\beta(H)$ apesar dos dados da evolução térmica dos nossos óleos apresentarem pouco evoluídos termicamente. A Figura-16 mostra os espectros de massas de dois sesquiterpanos bicíclicos do tipo drimano **15** e drimano rearranjado, picos 3 e 5 na Figura-15. A Figura-17- mostra as principais clivagens que fornecem os principais íons utilizados na identificação dos terpanos bicíclicos.

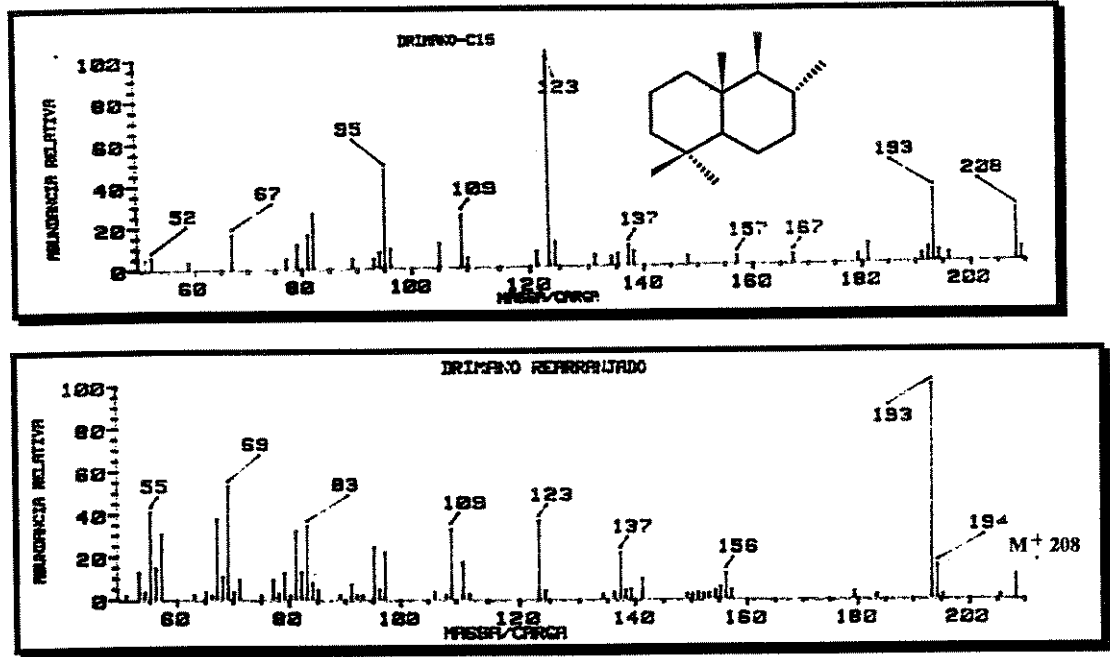


Figura-16-Espectros de massas do drimano 15 e Drimano rearranjado picos 3 e 5 da figura 15

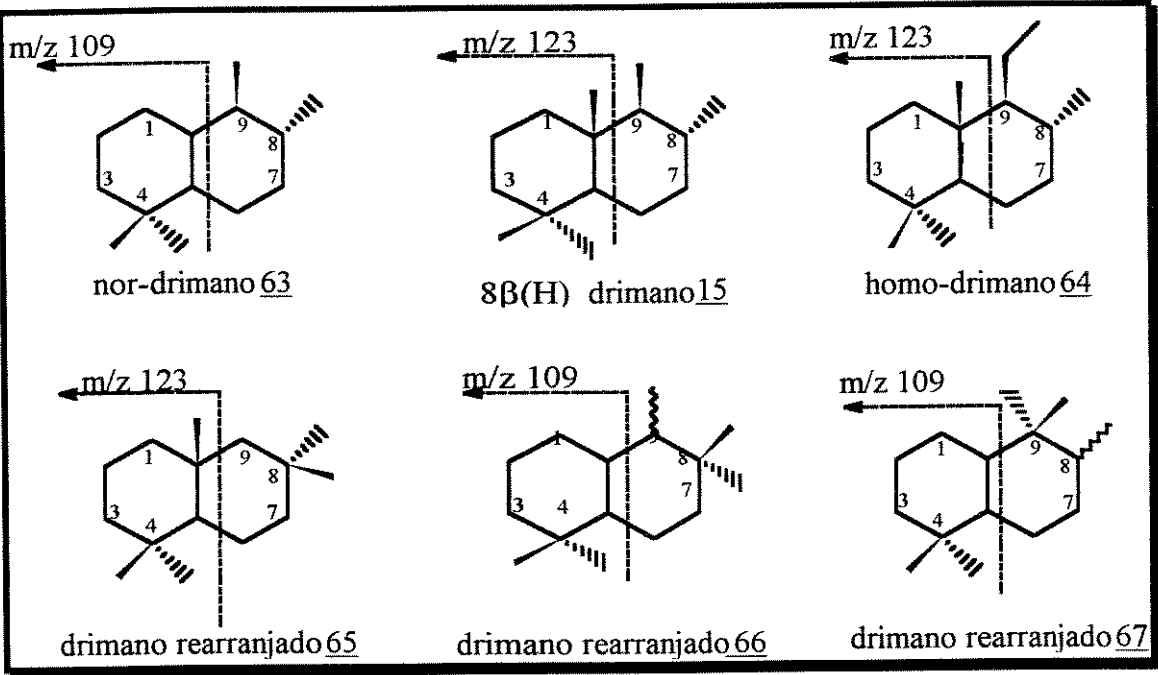


Figura-17. Principais clivagens que fornecem os principais íons na identificação dos terpanos bicíclicos (tipo drimano) detectados nos óleos analisados na fração neutra (HA)

• Terpanos Tricíclicos

Os óleos estudados apresentam baixa concentração de terpanos tricíclicos (figura-12) os quais foram monitorados através dos íons de m/z 191 (pico-base), de m/z 123 e $(M-15)^{+•}$ correspondendo a perda de metila, para a série destes compostos, característico da classe dos queilantanos. A figura-18a mostra a região do RIC de m/z 191 correspondente aos terpanos tricíclicos identificados no óleo D e a Tabela 5 mostra a identificação dos terpanos tricíclicos identificados no óleo D.

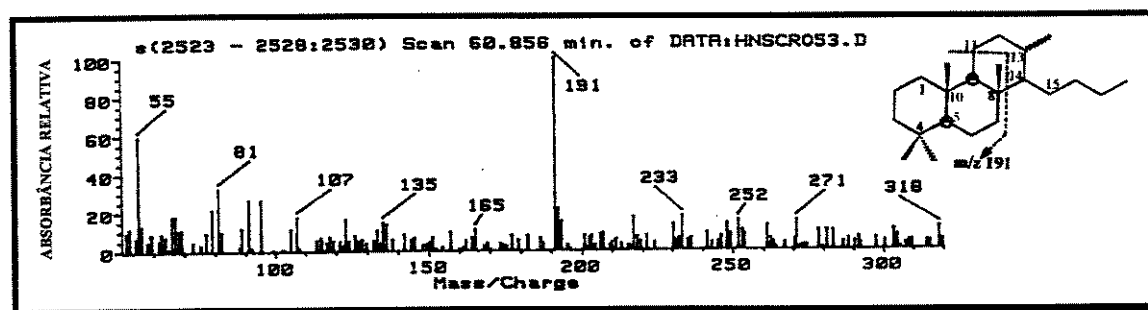
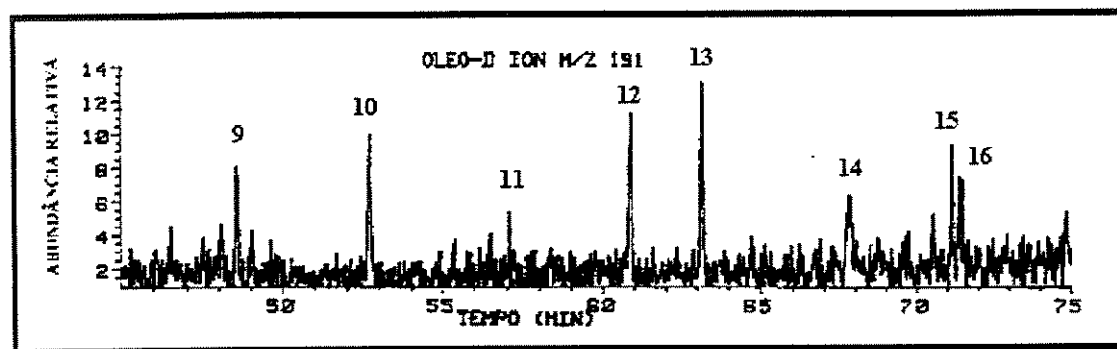


Figura-18. a) RIC m/z 191 na região dos terpanos tricíclicos identificados no óleo D. b) Espectro de massas do pico 12 para o terpano tricíclico C_{23} , 68.

Tabela 5 Terpanos tricíclicos identificados através do RIC de *m/z* 191 da fração HA para o óleo D.

Pico	Identificação	M ⁺ *	Índice de retenção
9	Terpano tricíclico C ₂₀	276	2004.2
10	Terpano tricíclico C ₂₁	290	2094.1
11	Terpano tricíclico C ₂₂	304	2191.3
12	Terpano tricíclico C ₂₃	318	2278.3
13	Terpano tricíclico C ₂₄	332	2332.8
14	Terpano tricíclico C ₂₅	346	2447.1
15	Terpano tricíclico C ₂₆ S*	360	2532.3
16	Terpano tricíclico C ₂₆ R*	360	2539.0

• Esteranos

A análise do RIC de *m/z* 217 figura-13 mostrou que em todos os óleos analisados o mais abundante foi o colestano C₂₇ 2 de configuração 20R* seguido do 24-etil-colestano (C₂₉) também de configuração 20R*. A figura 6 mostra a maior abundância dos esteranos C₂₉ em relação ao C₂₈ e C₂₇ indicativo da contribuição de plantas superiores na formação do sedimento. Nesta série analisada são detectados compostos com estereoquímicas variadas: 5α(H), 14α(H), 17α(H), 20R*(“αααR*”); 5α(H), 14α(H), 20S*(“αααS*”); 5α(H), 14β(H), 17β(H), 20R*(“αββR*”) e 5α(H), 14β(H) 17β(H), 20S*(“αββS*”). A ordem de estabilidade destes compostos e a contribuição da matéria orgânica foi discutida no capítulo I deste trabalho. A figura 19 mostra o RIC de *m/z* 217 da fração neutra para o óleo D. A figura 20 apresenta os espectros de massas dos dois compostos mais abundantes desta série, colestano (C₂₇) 2 e do 24 etil-colestano ou estigmastano(C₂₉) 8. Vale notar que estes compostos apresentam picos de esteranos monoaromáticos 6 ou ainda 3-metil

esteranos, problemas muito comuns de coeluição quando se trabalha com aparelhos de baixa resolução como comentamos anteriormente.

Os parâmetros de maturação para os óleos foram calculados através do RIC de m/z 217 a partir das abundâncias relativas, obtidos da fração alifática dos óleos. Nas amostras analisadas os valores indicam que estes óleos são pouco evoluídos termicamente. Vale salientar que a determinação da maturidade dos esteranos pode levar a interpretações falsas quando se trata de betume originado de matéria orgânica depositada em meios hipersalinos ou meios evaporíticos. É prudente verificar outros parâmetros tais como: predominância das parafinas normais pares sobre as ímpares, relação pristano/fitano baixa (<1), elevada concentração de gamacerano, baixa concentração da relação diasterano/ esteranos etc para se chegar uma conclusão mais definitiva (**Peters e Moldowan, 1993**). Existem outros parâmetros de maturação que poderiam ser avaliados como por exemplo os compostos aromáticos já discutidos no capítulo I. A figura 19 mostra o RIC de m/z 217 para o óleo D e a Tabela 6 mostra a identificação destes compostos na mistura.

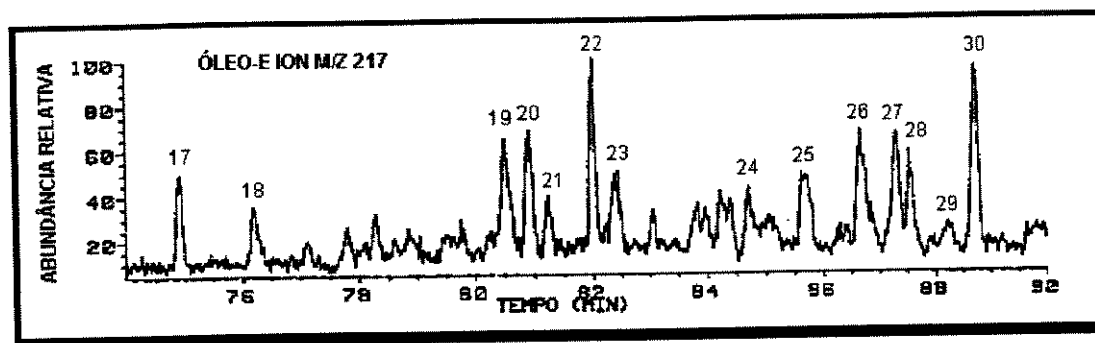


Figura 19- RIC de m/z 217 da fração neutra (HA) do óleo D.

Tabela 6 - Compostos esteranos tetracíclicos identificados na fração neutra (HA) identificados nos óleo E.

Pico	Identificação	M ⁺	Índice de retenção
17	13β(H),17α(H)-diacolestano (20S*)	372	2629.0
18	13β(H),17α(H)-diacolestano (20R*)	372	2663.2
19	5α(H),14α(H),17α(H)-colestano(20S*)	372	2783.5
20	5α(H),14β(H),17β(H)-colestano(20R*)	372	2794.7
	13β(H),17α(H)-24-etil-diacolestano (20S*)	400	
21	5α(H),14β(H),17β(H)-colestano (20S*)	372	2803.3
	13α(H),17β(H)-24-metil-diacolestano (20R*)	386	
22	5α(H),14α(H),17α(H)-colestano (20R*)	372	2825.8
23	13β(H),17α(H)-24-etil-diacolestano (20R*)	400	2836.8
24	5α(H),14β(H),17β(H)-24-metil-colestano (20R*)	386	2890.5
	13β(H),17β(H)-24-eti- diacolestano (20R*)	400	
25	5α(H),14β(H),17β(H)-24-metil-colestano (20S*)	386	2905.0
26	5α(H),14α(H),17α(H),-24-meti-colestano (20R*)	386	2932.3
27	5α(H),14α(H),17α(H)-24-etil-colestano (20S*)	400	2963.9
28	5α(H),14β(H),17β(H)-24-etil-colestano (20R*)	400	2983.3
29	5α(H),14β(H),17β(H)-24-etil-colestano (20S*)	400	2990.5
30	5α(H),14α(H),17α(H)-24-etil-colestano (20R*)	400	3025.6

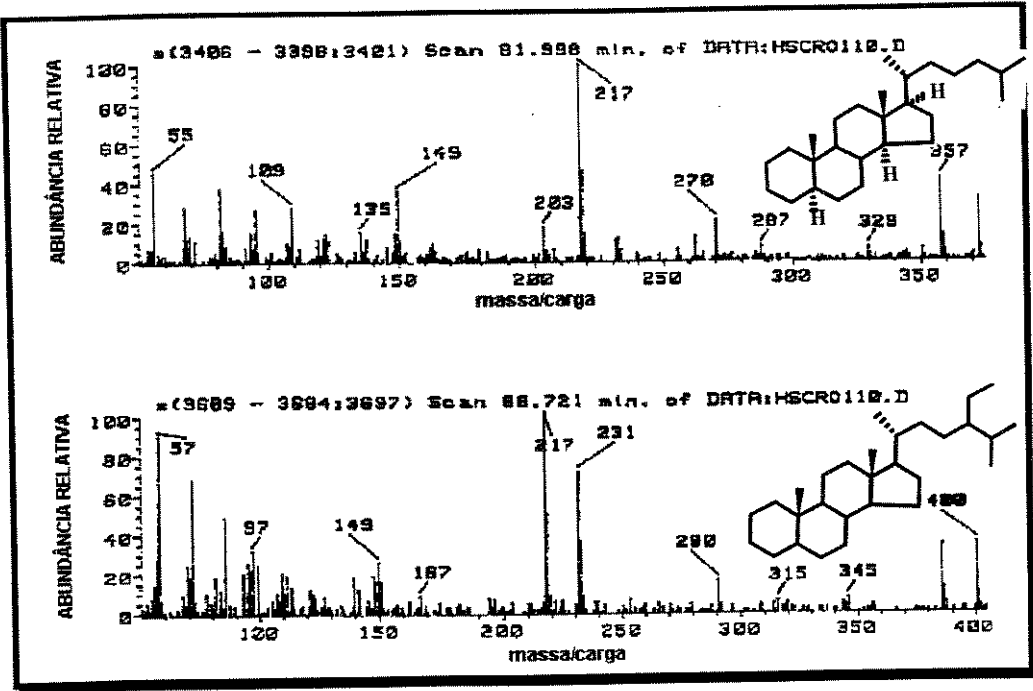


Figura 20- Espectros de massas do 5α(H),14α(H),17α(H),20R*-colestano (a) 2 e 24 etil-colestano (b) 8, picos 21 e 29, respectivamente

• Terpanos pentacíclicos

O composto mais abundante da fração neutra analisada nesta classe de compostos monitorados através do RIC de m/z 191 (Figura 20) foi o C_{30} - $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano, encontrado em todas as amostras estudadas. Outro composto não hopanóide também detectado através do RIC de m/z 191 é o gamacerano, cuja elevada proporção relativa nestas amostras reflete ambientes de elevada salinidade. Estes dois compostos apresentam pico-base de m/z 191, porém as diferenças destes dois compostos reside no fato de que a série hopanóide apresenta o íon de m/z 369 enquanto o gamacerano não, outra diferença seria no tempo de retenção no caso do gamacerano (índice de retenção 3298.4) elui após o hopano C_{30} (índice de retenção 3111.2). Outros compostos foram identificados como as séries homólogas dos homohopanos e homomoretanos. Para estas séries monitoramos os íons de m/z 205, m/z 219, m/z 233, m/z 247e 251, correspondentes clivagem dos anéis DE para estes homólogos. A Tabela 7 mostra a identificação dos terpanos pentacíclicos monitorados pelo íon de m/z 191 identificados no óleo I.

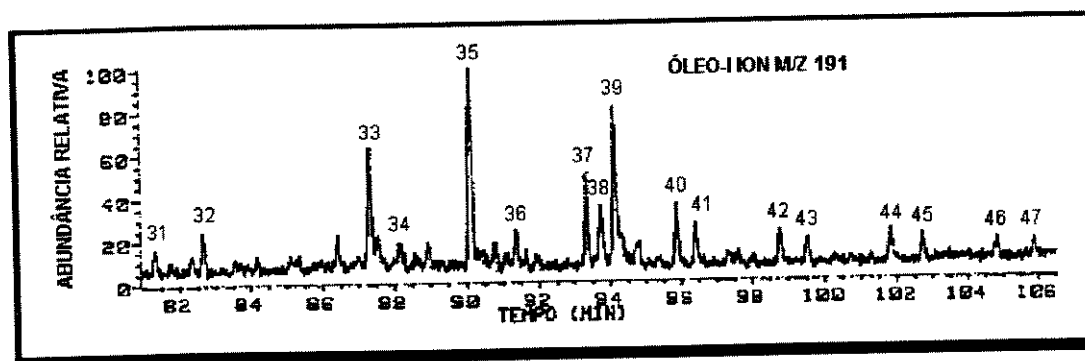


Figura 21-RIC m/z 191 para os terpanos pentacíclicos da fração neutra (HA) do óleo I.

Tabela 7 -Terpanos pentacíclicos identificados através do RIC *m/z* 191 da fração HA para o óleo “I”

Pico	Identificação	M ⁺ •	Índice de retenção
31	C ₂₇ 18α(H)-trisorneohopano (<i>Ts</i>)	370	2846.4
32	C ₂₇ 17α(H)-trisnorhopano (<i>Tm</i>)	370	2885.1
33	C ₂₉ 17α(H),21β(H)-norhopano (S*)	398	3024.6
34	C ₂₉ 17α(H),21β(H)-norhopano (R*)	398	3049.3
35	C ₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano	412	3111.2
36	C ₃₀ 17β(H),21α(H)-moretano	412	3132.9
37	C ₃₁ 17α(H),21β(H)-homohopano (S*)	426	3215.2
38	C ₃₁ 17α(H),21β(H)-homohopano (R*)	426	3228.2
39	C ₃₀ Gamacerano	412	3242.7
40	C ₃₂ 17α(H),21β(H)-bishomohopano (S*)	440	3298.4
41	C ₃₂ 17α(H),21β(H)-bishomohopano (R*)	440	3318.3
42	C ₃₃ 17 α(H),21β(H)-trishomohopano(S*)	454	3399.0
43	C ₃₃ 17α(H),21β(H)-trishomohopano (R*)	454	3485.6
44	C ₃₄ 17α(H),21β(H)-tetrakishomohopano(S*)	468	3504.5
45	C ₃₄ 17α(H),21β(H)-tetrakishomohopano(R*)	468	3536.6
46	C ₃₅ 17α(H),21β(H)-pentakishomohopano(R*)	482	-
47	C ₃₅ 17α(H),21β(H)-pentakishomohopano (S*)	482	-

Os parâmetros obtidos através do íon de *m/z* 191 para os hopanos mostrados na tabela 9 indicam que estes óleos são termicamente pouco evoluídos. Para a relação *Ts/ (Ts+Tm)* varia de 0-100, como o *Ts* **38** é mais estável que o *Tm* **25**, os valores apresentados na tabela 9 indicam que em todos os casos os óleos não atingiram o pico de geração. Estudos mostram que esta relação (*Ts/Ts+Tm*) também é sensível ao ambiente deposicional. Como por exemplo em óleos depositados em rochas geradoras carbonáticas (Rullkotter *et al.* 1985). Outros ambientes deposicionais também mostraram anomalias, elevando os valores desta relação como ambientes hipersalinos e pH elevados e diminuído em ambientes anóxicos, já comentados no capítulo II.

A Figura 22 abaixo, mostra os espectros de massas dos dois compostos pentacíclicos identificados como C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano **69** e seu isômero

estrutural gamacerano **30** característico de ambiente salino, quando em alta abundância relativa

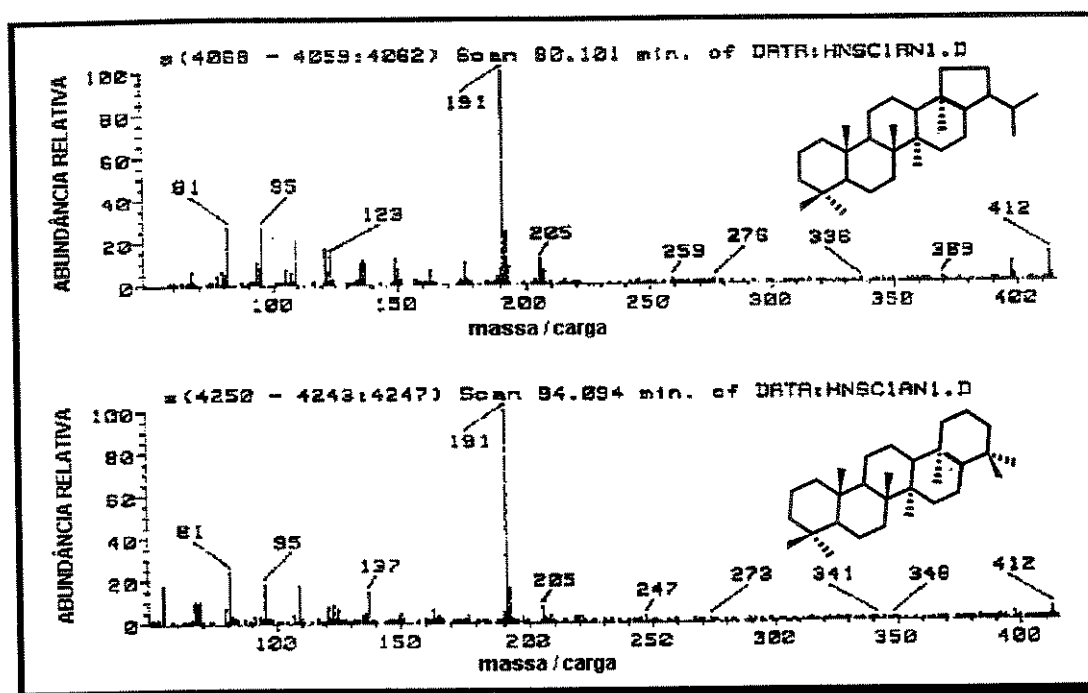


Figura 22- Espectro de massas de (a) C30-17 α (H),21 β (H)-hopano **69 e (b) Gamacerano **30** , correspondendo os picos 34 e 38 respectivamente da figura-20.**

• *n*-alquil-metil-cicloexano

Na análise do óleo E na fração dos hidrocarbonetos parafínicos, nossa atenção foi despertada por uma série homóloga de compostos detectados pelo monitoramento do íon m/z 97 (Figura 23). Os espectros de massas de dois compostos isoméricos observados ao longo de todo o cromatograma ao lado das parafinas lineares são observados na (Figura 24). A nossa suspeita, a princípio, se concentrou nos compostos derivados do tiofeno (alquil tiofenos ou iso alquil tiofenos), devido as condições deposicionais hipersalinas das rochas geradoras desses óleos. O forte odor dessas amostras em particular desse óleo poderia indicar a presença de compostos sulfurados. A síntese dos padrões 2 e 3 alquil e iso alquil tiofenos foi realizada (vide capítulo VII obtenção de padrões), os

quais apresentaram espectros de massas muito semelhantes aos observados no óleo E (Figura 23). Na coinjeção destes padrões os tempos de retenção não se mostraram compatíveis com a série detectada no óleo E. Para os compostos substituídos na posição 2, tanto o derivado linear como o derivado isoprenoide apresentam pico base m/z 97. Os compostos substituídos na posição 3 apresentam pico base m/z 98 que provém de um rearranjo tipo McLafferty. Observa-se há um aumento de abundância relativa deste íon com o aumento da cadeia lateral (Tabela 8). Estes dados não estavam disponíveis quando do início da nossa síntese. Portanto os dados da literatura (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989; Sinninghe Damsté e De Leeuw 1990) nos levou a pensar sómente no pico-base sem levar em consideração a homologação da série e o possível rearranjo. No capítulo VII comentaremos a síntese, proposta de fragmentação para estes padrões.

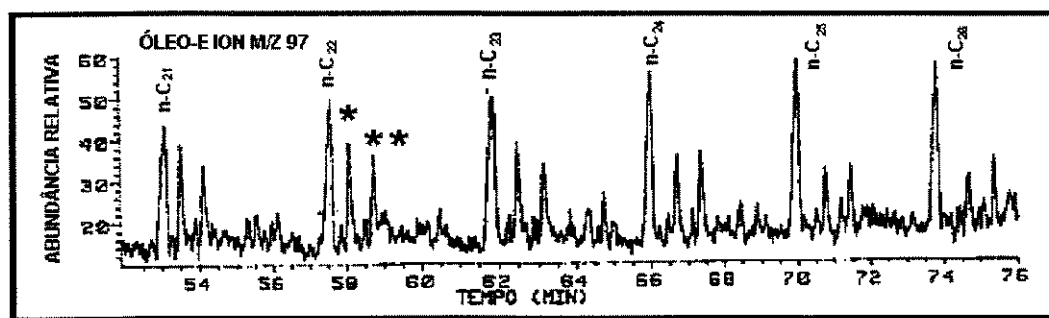


Figura-23-Seção do RIC m/z 97 da fração neutra (HA) compreendida entre as parafinas lineares $n\text{-C}_{21}\text{-}n\text{-C}_{26}$ para o óleo “E “.

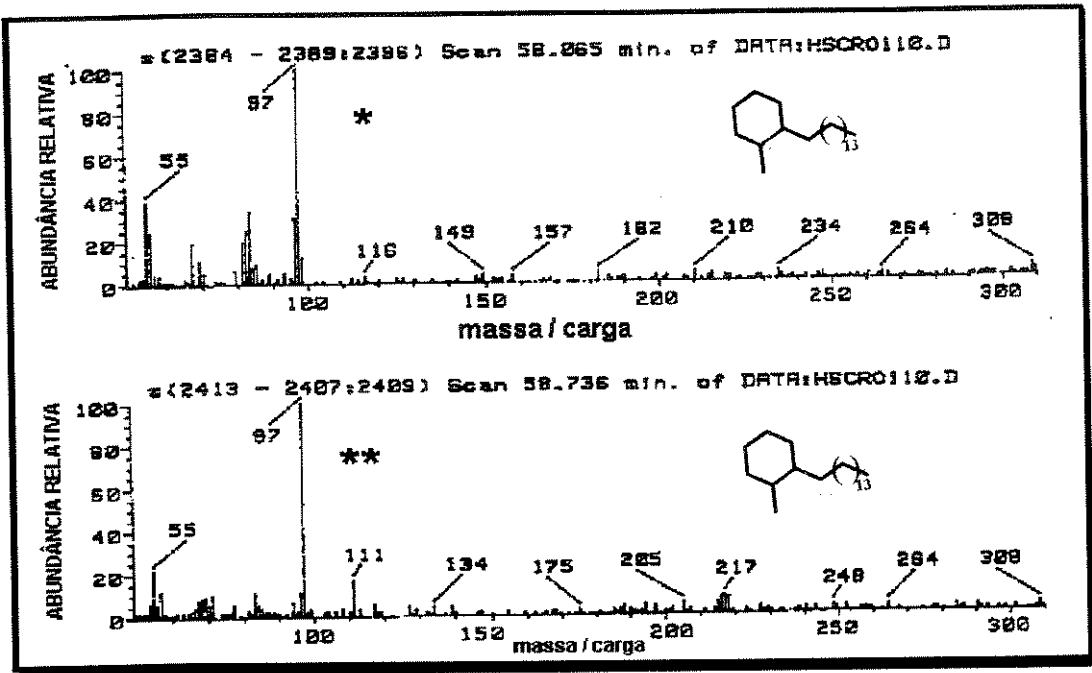


Figura 24- Espectro de massas de dois compostos isoméricos pertencentes ao RIC *m/z* 97 detectados na fração neutra (HA) para o óleo E.

Tabela 8- Abundâncias relativas para os íons *m/z* 97 e *m/z* 98 da série 2 e 3-*n*-alquil- tiofeno (Budzikiewicz, 1995).

2- <i>n</i> -alquil tiofeno	íon <i>m/z</i> 97 %	íon <i>m/z</i> 98 %	3- <i>n</i> -alquil tiofeno	íon <i>m/z</i> 97 %	íon <i>m/z</i> 98 %
<i>n</i> -butil	100	16	<i>n</i> -butil	100	76
<i>n</i> -decil	100	31	<i>n</i> -undecil*	49	100
<i>n</i> -undecil*	100	41	<i>n</i> -hexadecil	35	100
<i>n</i> -dodecil	100	36			
<i>n</i> -tridecil	100	48			
<i>n</i> -heptadecil	100	59			

*Compostos sintetizados neste trabalho veja parte experimental parte-3

Descartada a possibilidade destes compostos serem derivados de alquil tiofenos quando da coinjeção de padrões sintéticos com o óleo E, passamos a trabalhar com síntese dos compostos derivados do 2-metil *n*-alquil cicloexano que também apresentam o íon m/z 97 como pico base. Obtivemos os padrões de metil *n*-alquilocicloexano que também possui pico base m/z 97, muito semelhantes aos derivados do tiofeno substituídos na posição 2. No capítulo VII comentaremos da síntese destes padrões. Ao observarmos os espectros de massas da figura 24 e 25, compostos observados no óleo E e composto obtido na síntese respectivamente, observamos muita semelhança nos seus espectros. A figura 26 mostra a sessão do cromatograma onde poderemos observar o 2-metil *n*-decilcicloexano no óleo E. A Figura-26 mostra a região onde poderá ser observado o 2-metil-*n*-decil cicloexano na mistura do óleo E.

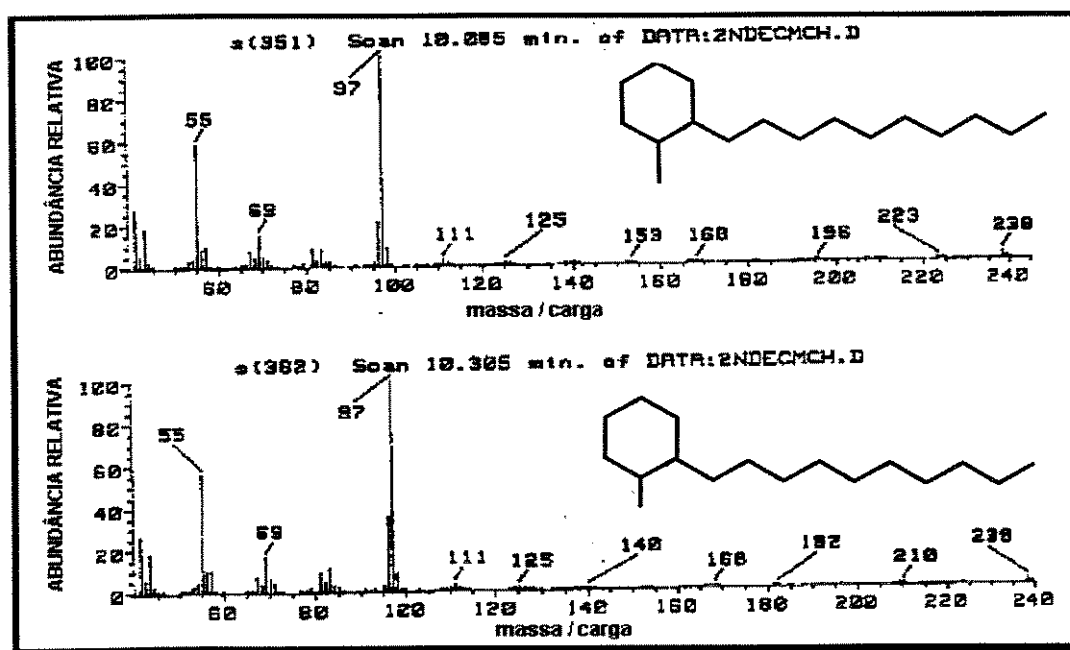


Figura 25-Espectro de massas do padrão 2-metil-*n*-decil-cicloexano isoméricos, obtidos da síntese.

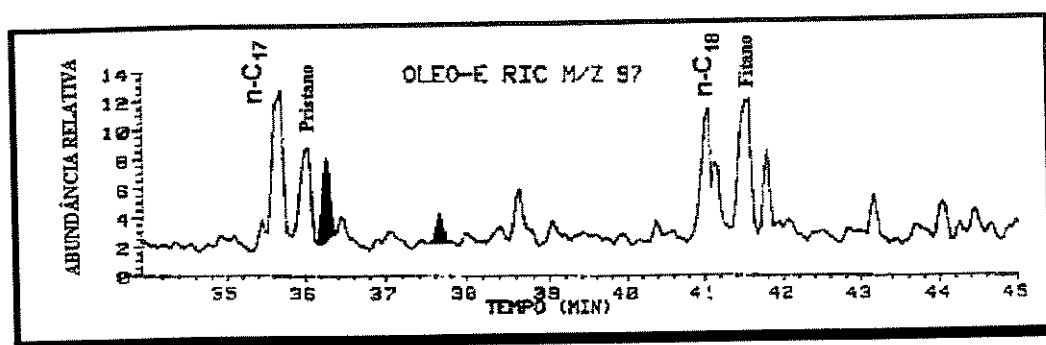


Figura 26- Região do cromatograma entre $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{18}$ do óleo "E".

Estes compostos, embora pouco representantes desta série também foram detectados em amostras de rochas tasmanitas brasileiras Aquino Neto *et al.*, (1992) e sedimentos de Canning e Amadeus na Austrália por Hoffmann *et al.* (1987). A presença destes compostos está associada a contribuição algal na formação dos sedimentos principalmente a *Gloeocapsomorpha prisca*. A preparação dos padrões foi realizada para o 2-metil n -decil cicloexano (vide capítulo VII) o qual apresentou o espectro de massa (Figura 25) idêntico ao da série identificada no óleo analisado. A confirmação da presença desta série foi obtida através da coinjeção deste padrão com o óleo estudado.

A figura 27 mostra o cromatograma da coinjeção do padrão (2-metil- n -decilcicloexano) com o óleo analisado. Devido a baixa concentração deste constituinte na série observada no óleo realizamos a coinjeção com o óleo usando a programação em SIM.

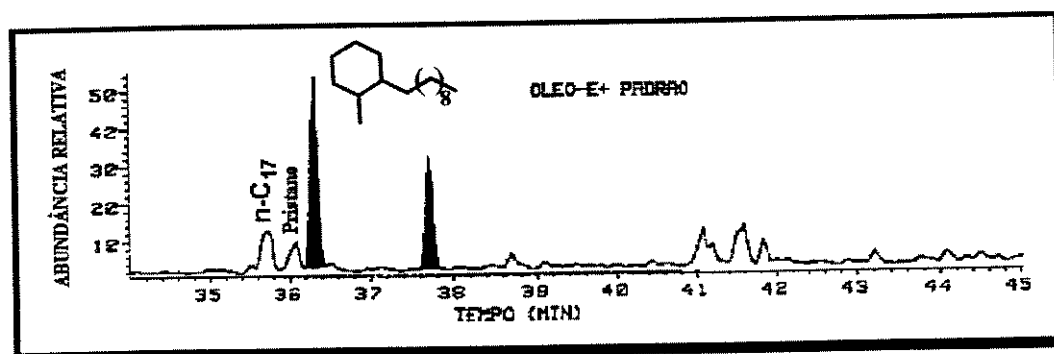


Figura 27. Cromatograma da co-injeção do padrão (2-metil- n -decil cicloexano), com o óleo "E"

Desta forma conseguimos identificar os compostos detectados mistura do óleo do óleo E como sendo da série 2-metil-*n*-decil cicloexano *trans* e *cis*.

Com a análise das diversas classes de compostos identificados nos óleos foi possível confeccionar a Tabela 9, baseada na quantificação classes de biomarcador ou na detecção de compostos específicos, visando a caracterização das amostras. Estas medidas em compostos neutros são empregadas rotineiramente nas companhias petrolíferas para obter dados sobre a origem e maturação dos óleos. Os compostos da fração neutra são obtidos através da eluição em coluna cromatográfica sem qualquer tratamento químico para posterior análise por CG/EM (veja fluxograma 1).

Tabela 9 -Parâmetros obtidos para maturação e origem dos óleos.

Parâmetros	Óleos								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Origem									
Abundância n-alcenos	-	C ₂₃ /C ₂₅	C ₂₁ /C ₂₃	C ₁₇ /C ₂₅	C ₁₅ /C ₁₇	C ₁₅ /C ₁₇	C ₁₅ /C ₁₇	C ₁₅ /C ₁₇	C ₂₃ /C ₂₅
Pristano/fitano	-	0.62	1.17	0.97	0.97	0.96	0.83	0.89	0.74
Pristano/n-C ₁₇	-	0.54	0.87	0.72	0.72	0.57	0.77	0.80	0.69
Índice de Gamacerano	0.65	0.45	0.13	0.59	0.30	0.37	0.59	0.24	0.53
β-carotano	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Maturidade									
αββ/(αββ+ααα) C ₂₉ esteranos	-	0.36	0.25	0.39	0.42	0.36	0.40	0.28	0.38
20S/(20S+20R) αααC ₂₉ esteranos	-	0.34	0.25	0.38	0.41	0.52	0.35	0.27	0.34
βα moretanos/(αβ Hopanos+βα moretanos)	0.12	-	0.12	0.12	-	0.07	0.08	-	0.13
Ts/(Ts+Tm)	0.26	0.37	0.45	0.42	0.37	0.38	0.36	0.23	0.56
TA/(TA+MA)	0.33	0.42	-	0.45	0.34	0.30	0.47	-	0.42

αββ/(αββ+ααα):5α(H),14β(H),17β(H)/αββ+ααα) C₂₉ esteranos.
A integração dos picos foi feita no RIC m/z 217

20S*/(20S*+20R*):ααα; 5α(H),14α(H),17α(H) 20S/(ααα 20S*+ααα20R*)
Integração feita no RIC m/z 217.

Ts/(Ts+Tm): C₂₇ 18α(H)-trisorneo-hopano/C₂₇ 18α (H)-trisorneo-hopano+C₂₇ 17α(H)-trisor-hopano. Integração feita no RIC m/z 191.

βαMoretanos/αβHopanos+βα Moretanos :C₃₀ 17β(H),21α(H)-moretanos/C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopanos. Integração feita no RIC m/z 191.

Índice de Gamacerano: gamacerano/C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano x 100.
Integração feita no RIC m/z 191

TA/(TA+MA) : C₂₈ triaromático esterano / C₂₈ triaromático esterano + C₂₉ monoaromático esterano. Integração feita no RIC m/z 231 e 253 .

CÔNCLUSÃO DO ESTUDO DOS BIOMARCADORES NEUTROS

O estudo da fração neutra dos óleos da bacia Sergipe-Alagoas permitiu detectar várias séries de compostos entre as quais podemos destacar: *n*-alcanos, isoprenóides, compostos monocíclicos (*n*-alquil cicloexano, metil-*n*-alquil-cicloexanos), sesquiterpanos bicíclicos, diterpanos tricíclicos, esteranos e triterpanos pentacíclicos.

O estudo da fração neutra dos hidrocarbonetos dos óleos analisados mostrou diferenças nos níveis de biodegradação destes óleos, segundo a escala de **Peters e Moldowan (1993)**, ou seja : nível 1 para o óleo “F “ e óleos biodegradados com a ausência total das parafinas lineares e isoprenóides como o óleo “A “ nível 6.

A presença do gamacerano **32** e β -carotano **5** associada a baixa relação pristano **3** / fitano **4** (< 2) e pristano **3**/*n*-C₁₇ (< 1), à abundância relativa dos esteranos com relação aos hopanos, baixa abundância dos terpanos tricíclicos e a predominância das parafinas lineares ímpares (em torno de C₁₅-C₁₇) em relação às pares são indicadores de ambientes hipersalino de deposição. Relação de pristano/fitano < 1 , provavelmente esteja associado a condições hipersalina.

A abundância relativa baixa dos diasteranos nos óleos reflete a baixa disponibilidade de argilas minerais ácidas capazes de favorecer o rearranjo em ambientes hipersalino (**Mello et al.,1988; Rubinstein et al., 1975**).

A maior abundância dos esteranos C₂₇ e C₂₉ em relação ao C₂₈ esteranos indica que estes óleos tiveram alguma contribuição de plantas terrestres na formação do sedimento.

O composto “ geológico”, 5 α (H),14 α (H),17 α β (H),20R* esterano C₂₉ epímero biológico, está presente em todos os casos, o que caracteriza óleo

como imaturo observado através de alguns parâmetros. Destacamos em seguida alguns destes parâmetros, utilizados neste trabalho, tais como:

i) A maior abundância do C_{27} $17\alpha(H)$ -trisorhopano **25** (*Tm*) em relação ao C_{27} $18\alpha(H)$ -trisorneohopano **35** (*Ts*). Como observamos o *Tm* (pouco estável) em maior proporção que *Ts* (mais estável) o que significa pouca evolução termica. A janela de geração está em torno de 1.

ii) A isomerização sofrida pelo carbono C-20 nos esteranos C_{29} , mostra que $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H), 20R^*$ epímero biológico e seu epímero geológico $20 S^*$ e $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H), 20R^*$ são mais abundantes que $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H), 20S^*$. O pico da geração do óleo é observada em 0,55. Como os valores estão abaixo desta relação, desta forma estes óleos são pouco evoluídos termicamente e de ambientes hipersalino.

iii) A presença de 2-metil-*n*-alquil-cicloexano (óleo E) revelou uma contribuição algal no ambiente marinho deste óleo. Os dois isômeros da série *cis/trans* foram confirmados por coinjeção com padrão sintético.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS CONSTITUINTES ÁCIDOS DOS ÓLEOS DA BACIA SERGIPE/ALAGOAS

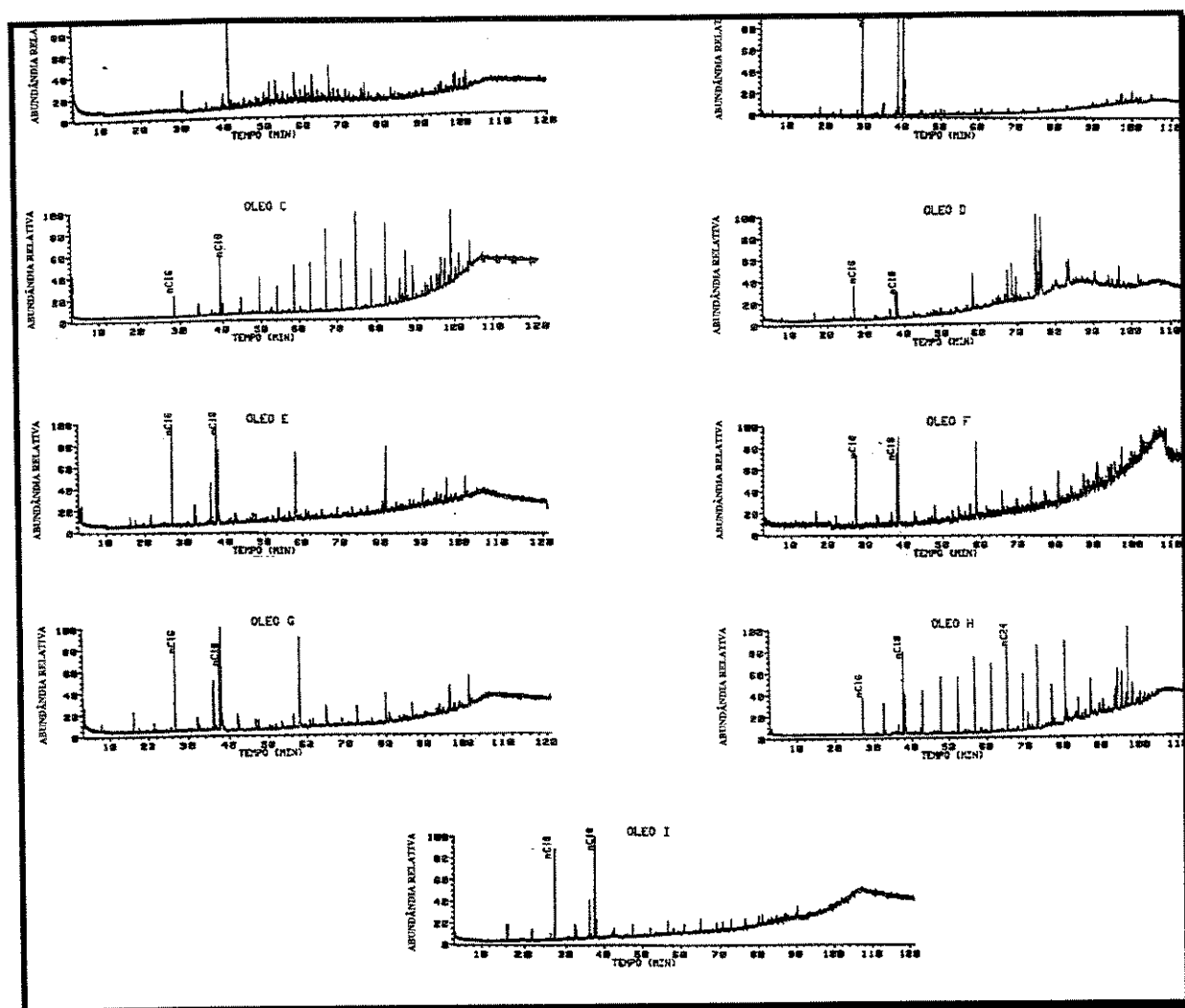
ANÁLISE DOS CONSTITUINTES ÁCIDOS DOS ÓLEOS DA BACIA SERGIPE/ALAGOAS

O estudo dos constituintes ácidos dos óleos foram obtidos segundo o fluxograma 2. O estudo envolve a derivatização dos constituintes ácidos (ANF) à esteres metílicos E2, álcoois A2, mesilados Ms1 completando a redução até hidrocarbonetos (HRD) e deuteretos (DRD) sendo este último importante no estudo da fragmentação para facilitar na identificação, pois ajuda na localização da posição do grupo carboxílico no composto da mistura em análise. A derivatização à hidrocarbonetos facilita a identificação dos biomarcadores ácidos, já que a grande maioria dos dados da literatura se refere as parafinas obtidas da fração neutra dos óleos.

Preliminarmente foi realizada uma pesquisa nos picos do TIC (Cromatograma de Íons Totais) tentando observar alguma série, objetivando uma interpretação preliminar dos constituintes da mistura. Após esta pesquisa realizou-se uma análise dos íons mais específicos RICs pesquisando os mesmos compostos da fração neutra, hidrocarbonetos lineares, hidrocarbonetos ramificados, terpanos bicíclicos, terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos e terpanos pentacíclicos.

A figura-28 mostra os perfis TICs para os hidrocarbonetos derivatizados da fração ANF de todos os óleos analisados neste trabalho.

A seguir analisaremos os ácidos estudados como ésteres e os hidrocarbonetos e deuteretos correspondentes dos óleos da bacia Sergipe/Alagoas.



•Ácidos lineares (ácidos graxos)

O RIC m/z 74 da fração E2 correspondente aos ésteres metílicos dos ácidos do óleo “H”, está mostrado na figura 29 e os picos assinalados correspondem aos compostos listados na tabela 10.

Os óleos apresentaram diferenças, desde a presença dos ácidos graxos lineares de $n-C_{14}$ até $n-C_{35}$ sendo confirmado pelo derivatizado (parafínicos) através do monitoramento do íon de m/z 85. Mesmo no óleo mais biodegradado, as parafinas $n-C_{16}$ e $n-C_{18}$ são as mais abundantes e há predominância das parafinas pares sobre as ímpares. A abundância das parafinas na faixa $n-C_{16}$ - $n-C_{24}$, principalmente nos óleos “C” e “H” é indicativo de contribuição bacterias de origem marinha para estes óleos.

Várias propostas podem ser sugeridas para a formação destes compostos em petróleos. Eles poderiam estar presentes na rocha geradora, poderiam ser resultantes da biodegradação ou ainda ser biossintetizados por bactérias que utilizam o óleo como fonte de energia “síntese de novo”, de acordo com a maior abundância dos ácidos lineares $n-C_{16}$ e $n-C_{18}$, não podendo ser usado como prâmetro de biodegradação (Jaffé e Gallardo 1993; Jaffé e Gallardo 1993), sugerem ainda que estes ácidos poderiam ser incorporados durante o processo de migração do óleo. A Figura 29 mostra o RIC de m/z 74 correspondendo aos ésteres metílicos do óleo H e a Tabela-10 a identificação dos compostos.

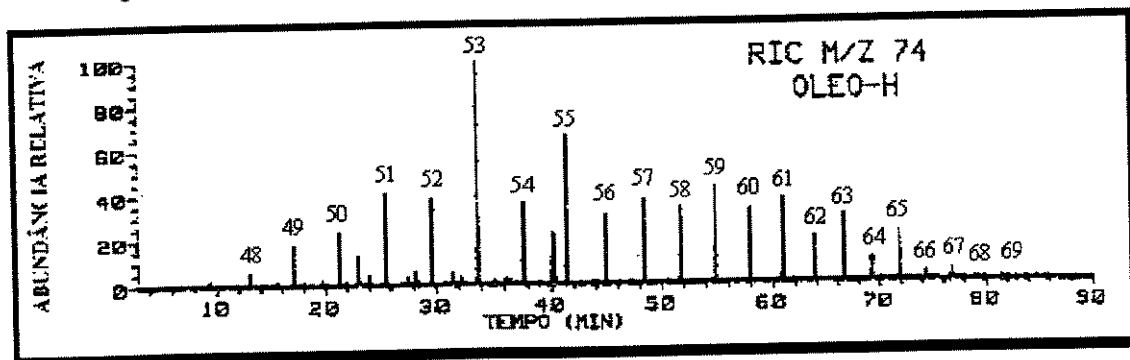


Figura 28- RIC m/z 74 dos ésteres metílicos da fração ácida do óleo “H”

Tabela 10 Ésteres métilícos derivados de ácidos lineares detectados na mistura do óleo “H”

Pico	Composto	P.B.	M ^{•+}
47	undecanoato de metila	74	200
48	dodecanoato de metila	74	214
49	tridecanoato de metila	74	228
50	tetradecanoato de metila	74	242
51	pentadecanoato de metila	74	256
52	hexadecanoato de metila	74	270
53	heptadecanoato de metila	74	284
54	octadecanoato de metila	74	298
55	nonadecanoato de metila	74	312
56	eicosanoato de metila	74	326
57	heneicosanoato de metila	74	340
58	docosanoato de metila	74	354
59	tricosanoato de metila	74	368
60	tetracosanoato de metila	74	382
61	pentacosanoato de metila	74	396
62	hexacosanoato de metila	74	410
63	heptacosanoato de metila	74	424
64	octacosanoato de metila	74	438
65	nonacosanato de metila	74	452
66	triaicosanoato de metila	74	466
67	hentriacosanoato de metila	74	480
68	dotriacosanoato de metila	74	494
69	tritriacosanoato de metila	74	508

P.B.= pico-base

M+=íon molecular

• Ácidos graxos lineares insaturados

Durante a análise dos ácidos lineares na fração dos ácidos derivatizados a hidrocarbonetos foi possível observar a presença do ácido oleico (9-octadeceno) **45** na maioria dos óleos (A,B,D,E, F, G,F e I). A presença de ácidos graxos insaturados poderia indicar a contribuição da atividade bacteriana “síntese de novo” uma vez que algumas bactérias utilizam o óleo como fonte de energia (Mackenzie *et al.*; 1983).

Embora haja algumas citações na literatura da presença destes ácidos não se descarta a hipótese de contaminação das amostras (Mackenzie *et al.*,1983; Jaffé e Gallardo 1993). Assim sendo foi feita a análise das frações dos ésteres metílicos obtidos a partir dos ácidos nas quais os riscos de contaminação é diminuída pelo fato deste apresentar menor número de etapas. Curiosamente, numa primeira análise não detectamos o oleato de metila, o cromatograma mostrou que havia uma coeluição do fitanoato de metila e oleato de metila (Figura-30). Para a fração derivatizada no caso os ácidos reduzidos isso não ocorreu e foi possível observar tanto o 9-octadeceno (hidrocarboneto derivatizado do ácido oleico **45**) como o fitano **4** em zonas distintas do cromatograma (Figura 31). Realizamos a coinjeção do 9-octadeceno com o óleo B o que confirma a presença deste composto no óleo B (Figura 32). Realizamos um teste “branco” para verificar se em ponto das etapas de derivatização para a obtenção dos hidrocarbonetos reduzidos dos óleos havia, ocorrido alguma contaminação que não foi observado, confirmando assim presença deste composto nos óleos analisados. A Figura-30, mostra o perfil do TIC para os ésteres metílicos entre $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{18}$ para o óleo B, a Figura-31 mostra o perfil do TIC a hidrocarbonetos $n\text{-C}_{17}$, pristano **3** , 9-octadeno e fitano **4** e a Figura-32 mostra a coinjeção do óleo B com o padrão (9-octadeceno $n\text{-C}_{18.1}$). Veja a síntese deste padrão (9-octadeceno **70** na parte-3 experimental).

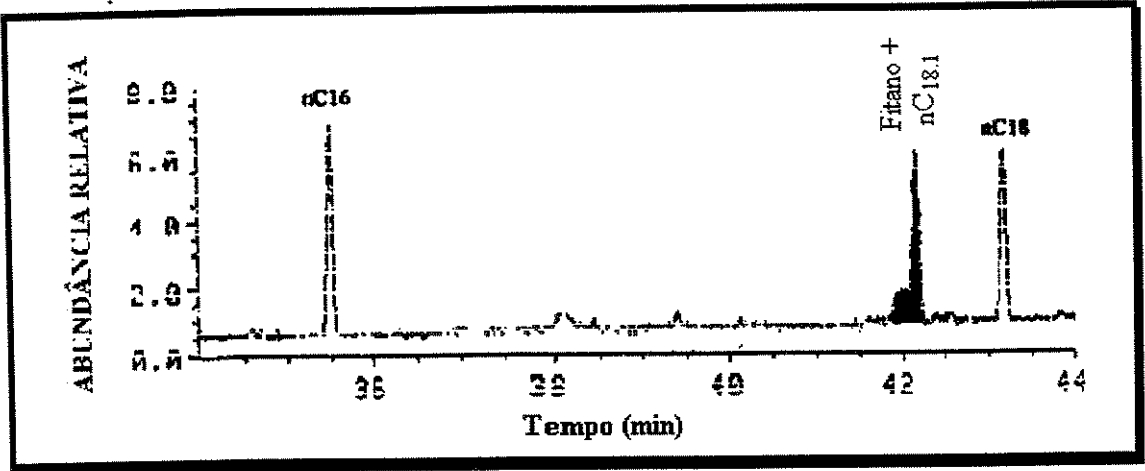


Figura 30- Perfil TIC da fração ésteres (E2) no intervalo de *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ para o óleo “B “

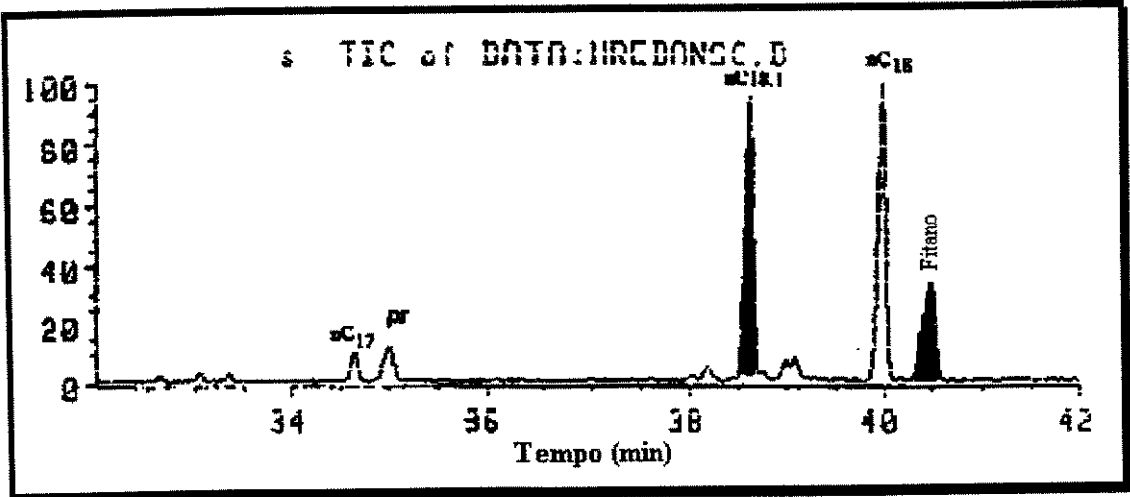


Figura 31- Perfil TIC da fração ácida do óleo “B” derivatizada a hidrocarbonetos (HRD) no intervalo entre *n*-C₁₇ e *n*-C₁₈.

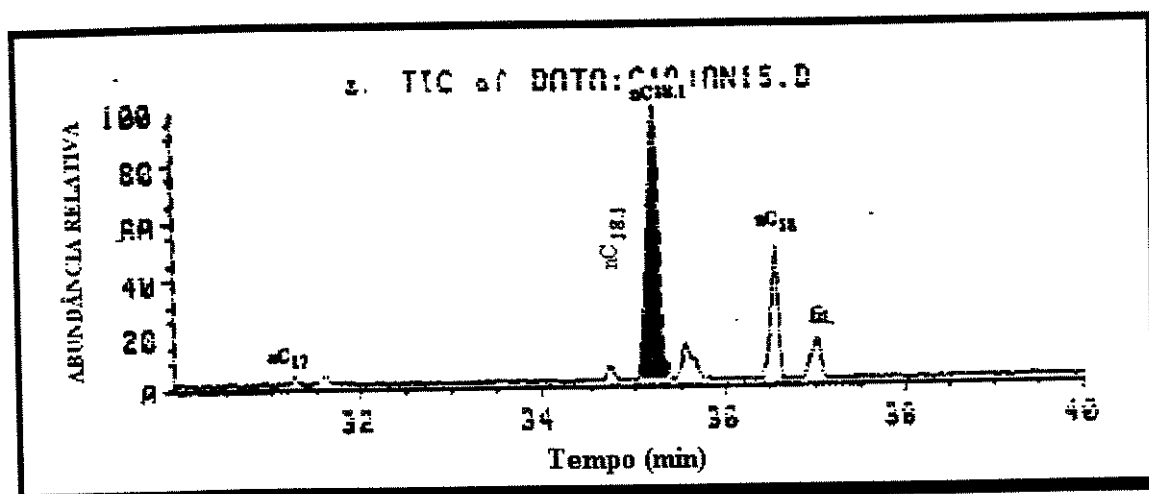


Figura 32-TIC da coinjeção da frção dos hidrocarbonetos reduzidos do óleo "B" com o 9-octadeceno ($n\text{-C}_{18:1}$).

• Ácidos graxos acíclicos ramificados (ácidos isoprenóicos)

A contribuição dos ácidos graxos acíclicos ramificados para a matéria orgânica é muito variada. Estes ácidos podem ser tanto de origem marinha como terrestre tendo, sido inclusive detectados em óleos imaturos como em sedimentos recentes. A relação alcanos lineares/isoprenóides tem sido utilizado como parâmetro de migração, biodegradação, maturação e ambiente deposicional (Jaffé e Gallardo, 1993, Cyr e Strausz, 1984). Este parâmetro foi obtido para frações dos ácidos derivatizados a hidrocarbonetos (Tabela 11 e Figura 33). Em todos os óleos foi observado a presença do ácido fitanóico 48.

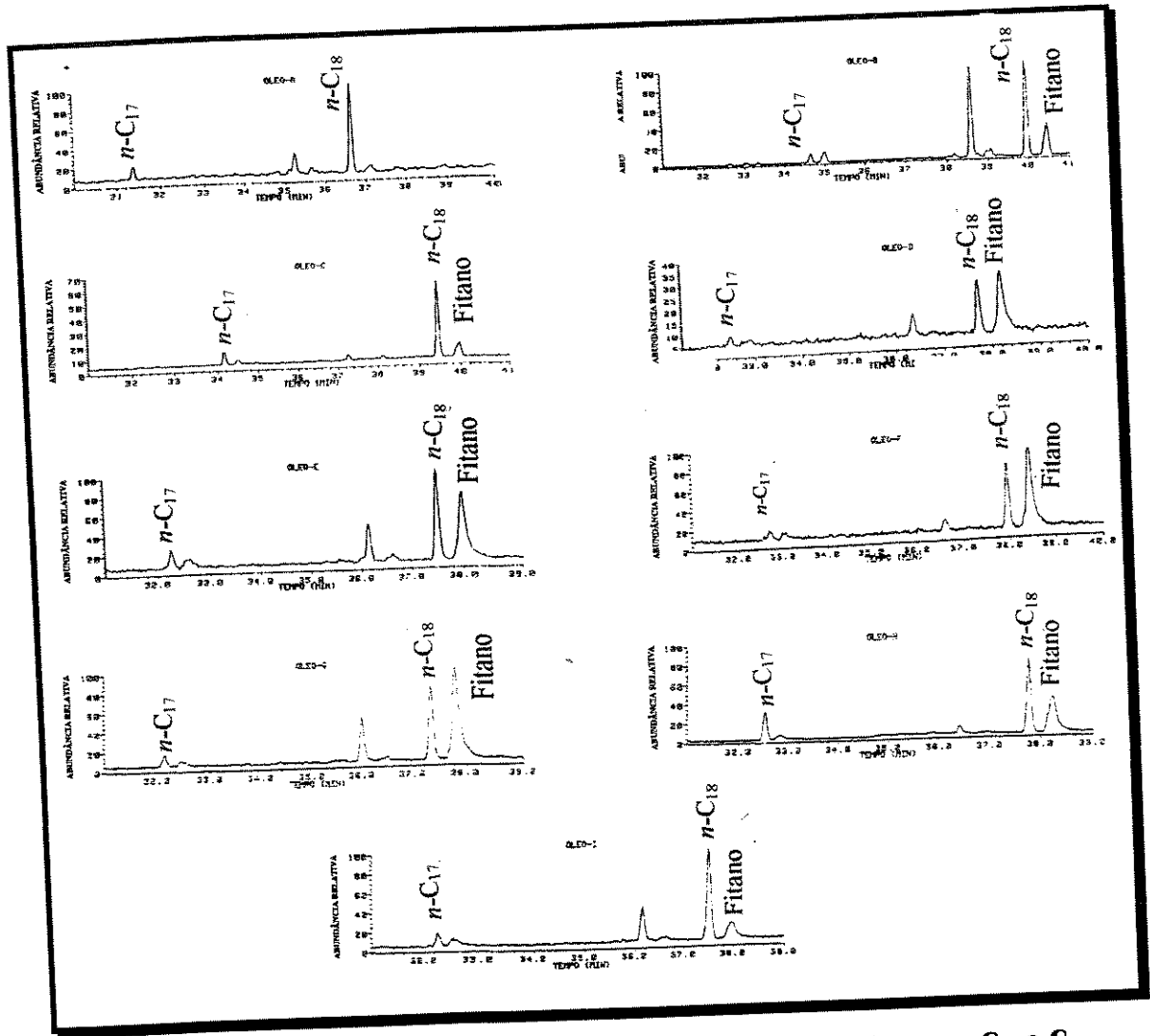


Figura 33-Sessão do cromatograma entre as parafinas lineares C₁₇ e C₁₈ obtidos da fração ácida.

Tabela 11 - Relações fitano/ n -C₁₈ e pristano/ n -C₁₇ da fração ácida dos óleos derivatizada a hidrocarbonetos.

Óleos	Fitano/ n -C ₁₈	Pristano/ n -C ₁₇	Litologia	Nível de biodegradação*
A	0.15	-	Arenito	6
B	0.47	1.84	Arenito	2-3
C	0.28	-	Arenito	2-3
D	1.6	-	Conglomerado\Arenito	1
E	1.2	0.86	Conglomerado\Arenito	2-3
F	2.2	0.94	Conglomerado\Arenito	1
G	2.0	0.49	Conglomerado\Arenito	1
H	0.88	-	Conglomerado\Arenito	1
I	0.30	0.76	Calcário	1-2

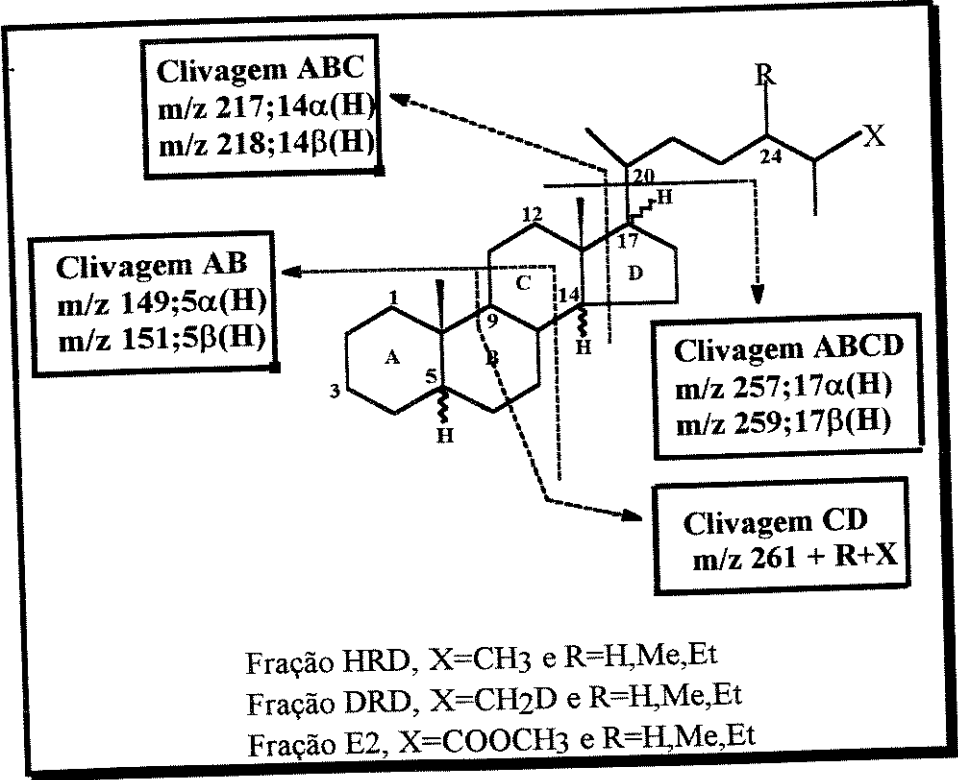
*Peters, K. E. e Moldoldowan, J. M., 1991

A análise destes biomarcadores é difícil quando são comparados óleos com diferentes níveis de biodegradação tornando os parâmetros da tabela 11 pouco confiáveis. Para rochas imaturas, o pristano é mais abundante que o n -C₁₇. Desta forma, poderíamos classificar o óleo B como maturo e o óleo "G" como óleo imaturo. Entretanto todos esses óleos são termicamente pouco evoluídos sendo portanto uma conclusão pouco confiável, a qual devera ser relacionada com outros parâmetros, no caso C-29 esteranos, relação Tm e Ts já discutidos anteriormente. A maior abundância dos ácidos isoprenóicos (Tabela 11) nos óleos B e F em relação aos óleos I (0,76) e D (pristano muito pequeno em relação ao n -C₁₇) foi considerada como uma evidências de rota migratória. O mesmo raciocínio se aplica aos óleos F (0,94, maior migração) e D (muito pequeno). Estas relações se aplicam pelo aumento da abundância relativa dos

ácidos de cadeia mais longa com a distancia, é consequencia de processos geocromtograficos e solubilidade (Jaffé et al., 1988^a). Os óleos D/F e B/I possuem níveis comparáveis de biodegradação permitindo as conclusões acima.

• **Ácidos tetracíclicos (esteranos).**

Como foi citado anteriormente, a análise da fração neutra dos óleos estudados mostrou a predominância dos esteranos C_{27} e C_{29} indicando contribuição de plantas superiores, através do íon de m/z 217. Nos ácidos reduzidos a hidrocarbonetos detectamos através do RIC de m/z 217 compostos pertencentes a série C_{28} e C_{29} esteranos (ergostano 71 e estigmastanos 8) para os óleos “B “ e “I “. A sugestão de que o grupo carboxi está na cadeia lateral, foi confirmada pelo aumento de uma unidade de massas nos hidrocarbonetos deuterados (fração DRD) ao íon molecular e ao íon de m/z 262 (R=H) que passou a ser íon de m/z 263 para os esteranos de m/z 276 (R=Me) a íon de m/z 277 para os colestanos de m/z 290 (R=Et) a de m/z 291 para os estigmastanos. A possibilidade destes compostos virem a ser cetonas enolisáveis (caso dos óleos A,C,D,E,F,G e H) e extraídas junto com os ácidos, reduzidas não poderá ser descartada, muito embora as mesmas não tenham sido detectadas nas frações de ésteres metilicos. O Esquema 27 mostra os principais clivagens observadas na fragmentação dos ácidos e seus hidrocarbonetos e deuteretos. A Figura 34 mostra o RIC de m/z 217 para os ácidos derivatizados a hidrocarbonetos e a Figura 35 mostra os espectros de massas do ergostano 71 e estigmastano 8 identificados no óleo I.



Esquema 27- Clivagens que fornecem os principais íons na fragmentação por EM de derivados de ácidos esteroanólicos.

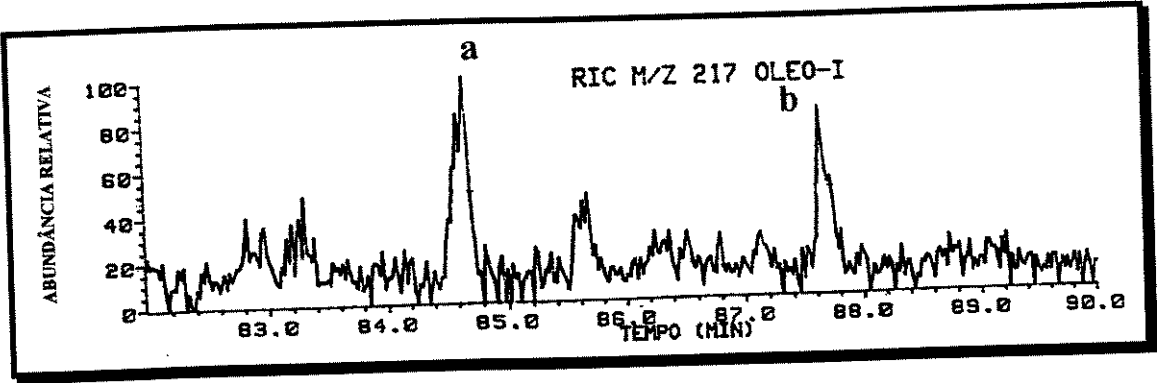


Figura-34 RIC de *m/z* 217 do óleo "I" para os ácidos carboxílicos derivatizados a hidrocarbonetos (HRD)

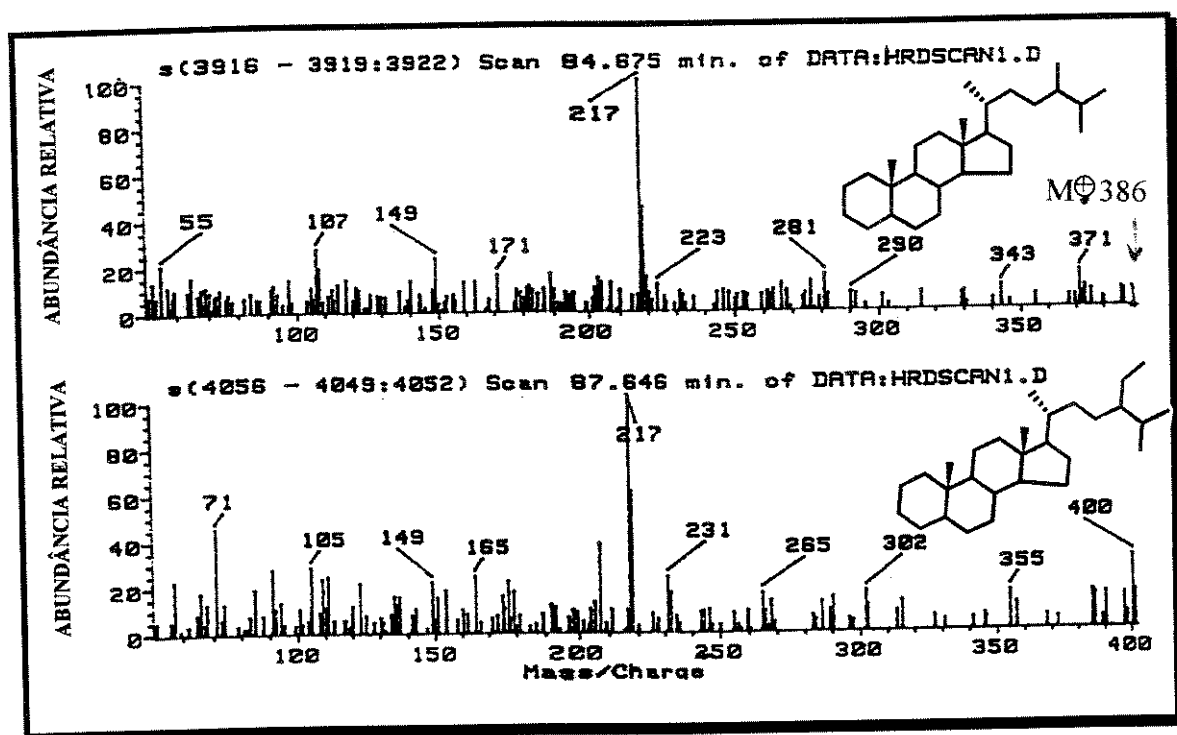


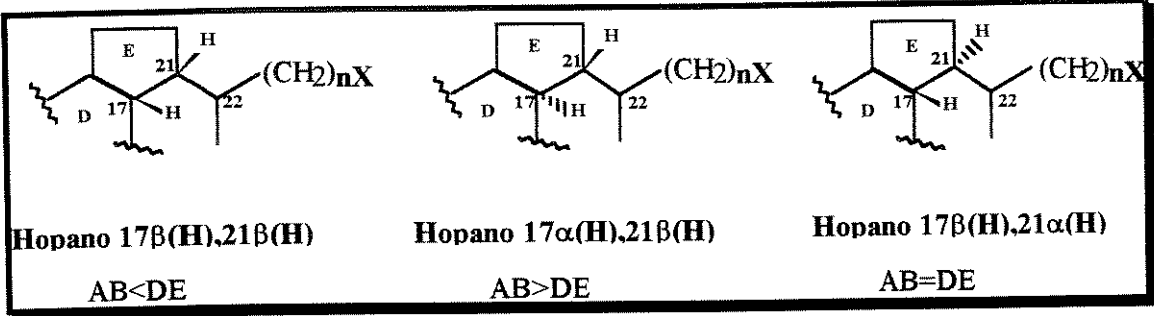
Figura 35- Espectros de massas do ergostano (C₂₈ 71) (a) e estigmastano (C₂₈ 8) (b) identificados na fração ácida derivatizada a hidrocarboneto do óleo "1 "

Outros compostos da série dos esteranos, provavelmente 3-metil-esteranos e 3-etil-esteranos foram detectados em traços. A identificação precisa destes compostos não foi possível devido a qualidade dos seus espectros de massas.

• Ácidos terpanos pentacíclicos.

A presença de ácidos hopanóicos pentacíclicos é bem conhecida na literatura e são detectados em grandes quantidades em óleos do Eoceno em torno de 50 ppm de amostra seca (Ensminger, 1977). Segundo Ensminger (1977), as posições 17 e 21 sofrem isomerizações numa velocidade mais lenta que os hidrocarbonetos correspondentes. Em todos os óleos analisados, foram detectados compostos desta série porém com pequenas variações nas abundâncias. As três principais séries de ácidos hopanóicos e as abundâncias

relativas dos fragmentos detectados nas séries estão mostrados no Esquema 28. A Figura-36 mostra o RIC de m/z 191 dos óleos correspondendo a região dos terpanos pentacíclicos para os hidrocarbonetos derivatizados.



Esquema 28- Principais séries isoméricas de ácidos tipo-hopano identificados nos óleos e relação da intensidade dos picos na fragmentação destas séries por EM.

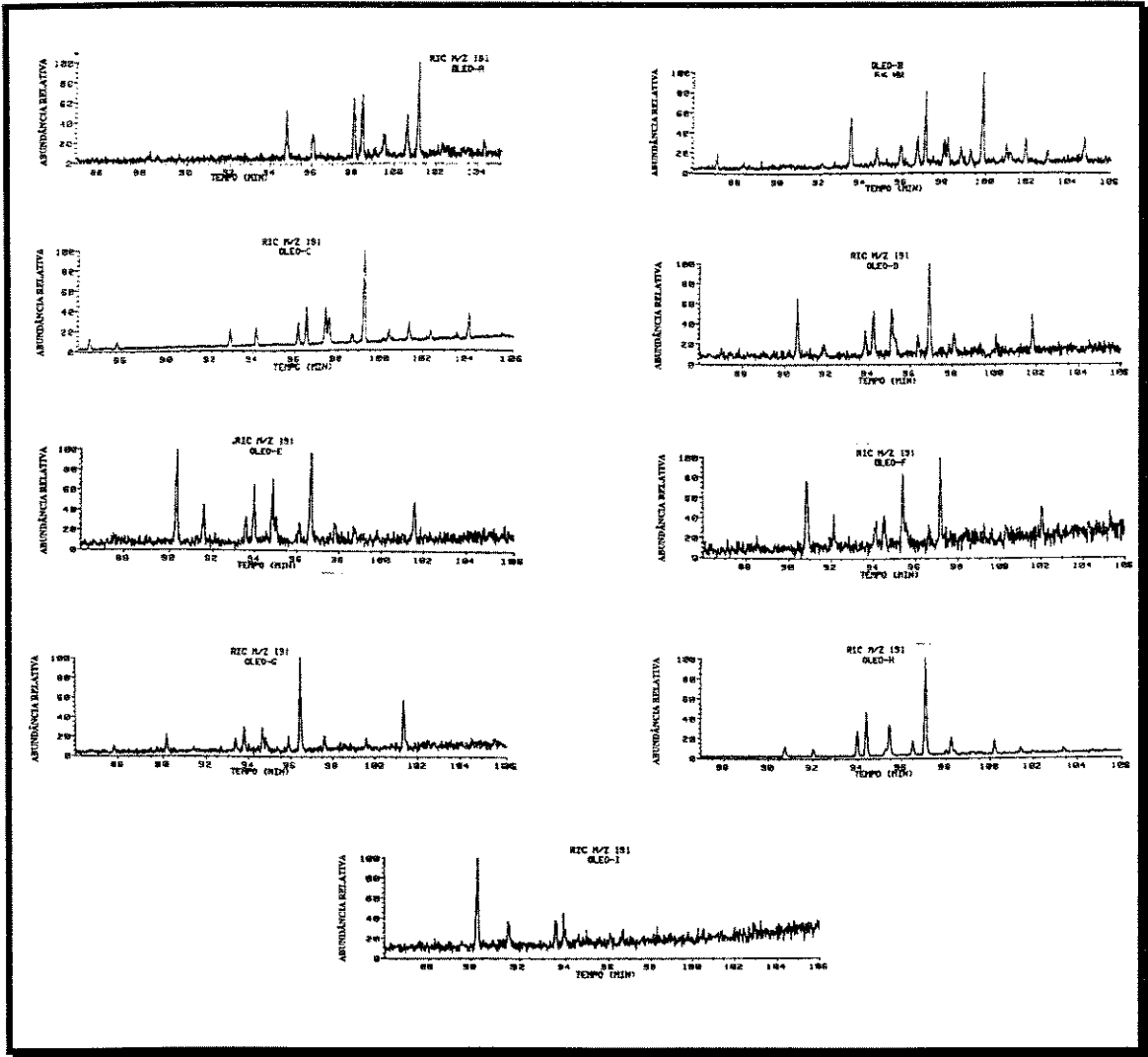


Figura-36-RIC de *m/z* 191 na região dos hopanos para os óleos derivatizados da fração ácida.

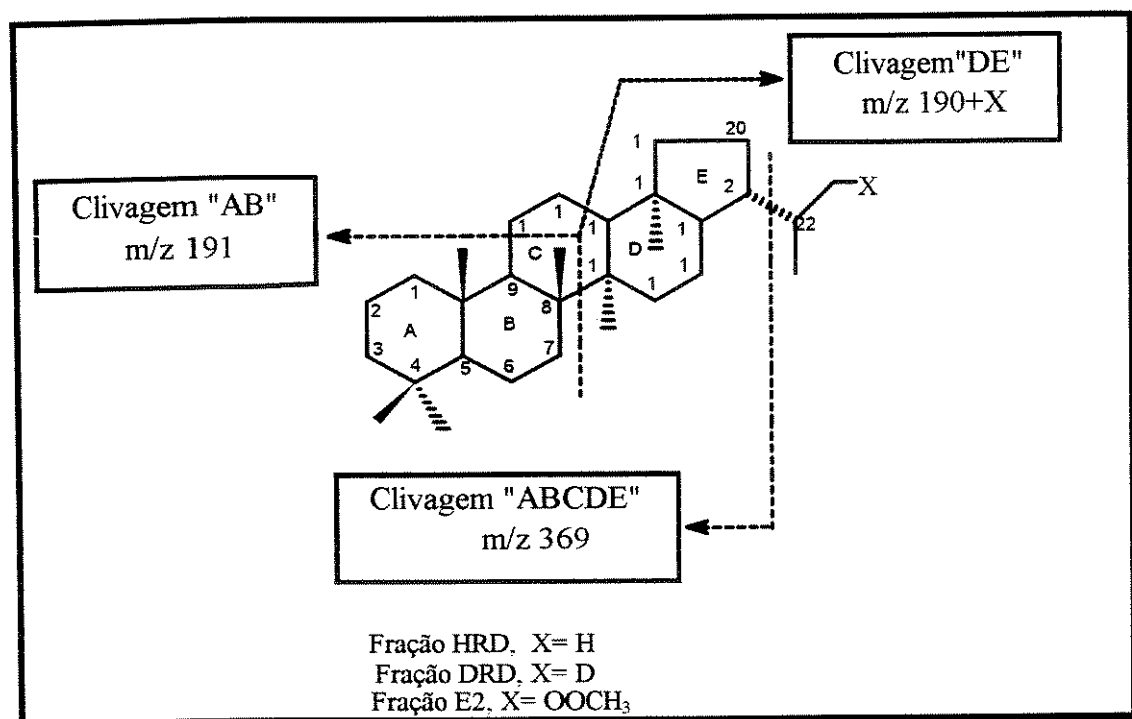


Figura 37- Estrutura dos hopanos e principais clivagens que fornecem os principais íons dos ácidos hopanóicos e seus derivatizados reduzidos a hidrocarbonetos e hidrocarbonetos deuteretos detectados por EM.

A fragmentação dos hopanos e ácidos hopanóicos é governada pela quebra da ligação C-8-C-14 e C-9-C-11 fornecendo dois fragmentos com diferentes intensidades: o fragmento "AB" de m/z 191 e fragmento "DE" m/z 190 + X, onde X representa para a fração HRD igual a 1 (hidrogênio) logo o fragmento AB e DE é igual a m/z 191; para um C₃₀ hopano, e o íon de m/z 192 para o fragmento "DE" nos hidrocarbonetos deuterados (caso o grupo carboxi esteja no fragmento "DE"), fração DRD de m/z 235 para a fração ésteres E2. O pico de m/z 369 (fragmento "ABCDE") foi observado em todos os compostos das séries isoméricas dos ácidos hopanóicos e seus derivados hidrocarbonetos e deuteretos, indicando que o grupo carbometoxi estava ligado a cadeia lateral C-21. Para exemplificar tomamos o terpano pentacíclico hopano (C₃₀) os fragmentos mais significativos analisados nos espectros de massas foram: o íon

molecular e a perda de uma metila ($M-15$)⁺, com valores de m/z 412 e m/z 397 para hidrocarboneto (fração HRD) para hidrocarboneto (fração HRD) respectivamente, m/z 413 e m/z 398 para o hidrocarboneto deuterado (fração DRD) na fração ester (fração E2) observamos os íons m/z 456 e m/z 441 (perda da metila).

A identificação dos epímeros em C-22 (R* e S*) das duas séries foi estabelecida com base nos índices de retenção e comparados com os dados da literatura: por exemplo o epímero 22S* elui antes que o epímero 22R*

É consenso na literatura que o $\alpha\beta$ -hopano foi obtido da degradação aeróbica de bactéria precursora através da clivagem oxidativa e descarboxilação produzindo o C₃₂-hopano (Ourisson *et al.*,1979). Nos óleos estudados, o C₃₂ 17 β (H),21 β (H) foi observado com um só epímero provavelmente o de configuração biológica 22R*.

A estereoquímica nas posições 17 e 21 é estabelecida com base na abundancia relativa dos fragmentos “AB” e “CD” já discutidos no capítulo II.

A tabela abaixo mostra os dados relativos à razão dos fragmentos nas séries $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e $\beta\beta$ para os hidrocarbonetos reduzidos.

Tabela 12 -Razão dos fragmentos nas três principais séries para os hopanos identificados nos óleos.

Série	Razão 191/148+n14	
	Este Trabalho	Literatura *
17 α (H) 21 β (H)	2,0 - 4,0	2,20 - 3,30
17 β (H) 21 α (H)	1,1 - 1,5	1,00 - 1,20
17 β (H) 21 β (H)	0,43 - 0,85	0,65 - 0,75

*Schmitter *et. al.*, 1978

Como podemos observar, os dados são razoavelmente concordantes com os dados da literatura para estes compostos.

A relação C32 ββ-hopano/C32 αβ-hopano é utilizada para a maturidade e migração de óleos e acredita-se que os ácidos hopanóicos são incorporados ao óleo durante o processo de migração via “lixiviação”**Jaffé e Gardinali (1990)**. Como discutimos no capítulo II, o composto termodinamicamente menos estável 17β(H),21β(H),22R* e transformado nos seus isômeros mais estáveis de configuração 17β(H),21α(H) e 17α(H),21β(H) e obtemos esta relação pelo RIC de íon *m/z* 219 e em seguida a integração das áreas correspondentes ao C₃₂-hopano da fração ácida reduzida a hidrocarboneto. Os dados obtidos desta relação encontra-se na Tabela 13. Esta relação é elevada com o aumento da migração e muito sensível a incorporação da matéria orgânica (**Jaffé e Gallardo, 1993**). Os óleos B e I apesar da proximidade eles possuem diferentes maturidades 1,10 e o óleo I não foi observado a presença de ββ-hopano, logo estes óleos, devem terem sido gerados em épocas distintas. Se compararmos com os valores da evolução térmica destes óleos observamos que estes valores são muito próximos, logo de similar evolução térmica.

Tabela 12- Relação hopano C₃₂ ββ/(C₃₂ αβ + hopano C₃₂βα)

ÓLEO	Litologia	Relação hopanoββ\(\alpha\beta+ \beta\alpha) hopano
A	Arenito	não possui ββ
B	Arenito	1,10
C	Arenito	1,42
D	Conglomerado\Arenito	1,18
E	Conglomerado\Arenito	1,48
F	Conglomerado\Arenito	1,13
G	Conglomerado\Arenito	2,85
H	Conglomerado\Arenito	0,12
I	Calcário	não possui ββ

Para a maturidade destes óleos, verificamos valores para o C32 hopano bastante elevados. A litologia também mostra que óleos acumulados no conglomerado/arenito apresentam estes valores bastante elevado exceto para o óleo o óleo H onde não foi possível estabelecer esta relação, juntamente com o óleo I e A mais evoluído termicamente.

Tomamos os três isômeros da série dos hopanos ($\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e $\beta\beta$) e traçamos um gráfico Ln do tempo de retenção (número de scans) versus números de átomos de carbono da série. Verificamos que existe uma relação linear entre os membros da série quando o número de carbono aumenta. Foi também observada a similaridade das abundâncias relativas entre os hopanos isoméricos 22R* e 22 S* com o aumento da cadeia, dados semelhantes aos obtidos por Fazeelat *et al.*, (1995), quando analisou as séries dos hopanos, moretanos e 8,14-secohopanos (Figura 38).

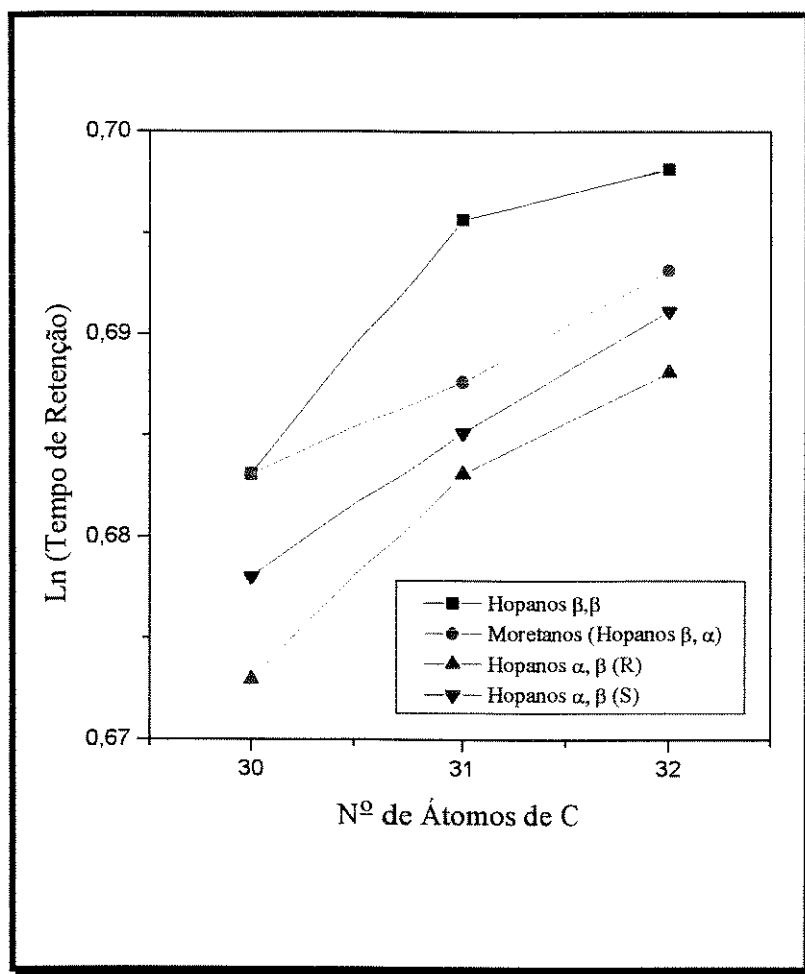


Figura 38- Relação Ln. do tempo de retenção pelo número de átomos de carbono para a série dos hopanos.

Para a quase totalidade dos óleos (exceto óleo “A,I” que não apresentaram 17 β (H), 21 β (H)) os óleos apresentaram a configuração biológica no caso 17 β (H),21 β (H) 22R* o que indica óleo imaturo, conforme proposta de **Seifert e Moldowan, 1980**. Vale lembrar que não observamos hopanos do tipo $\beta\beta$ na fração neutra dos óleos.

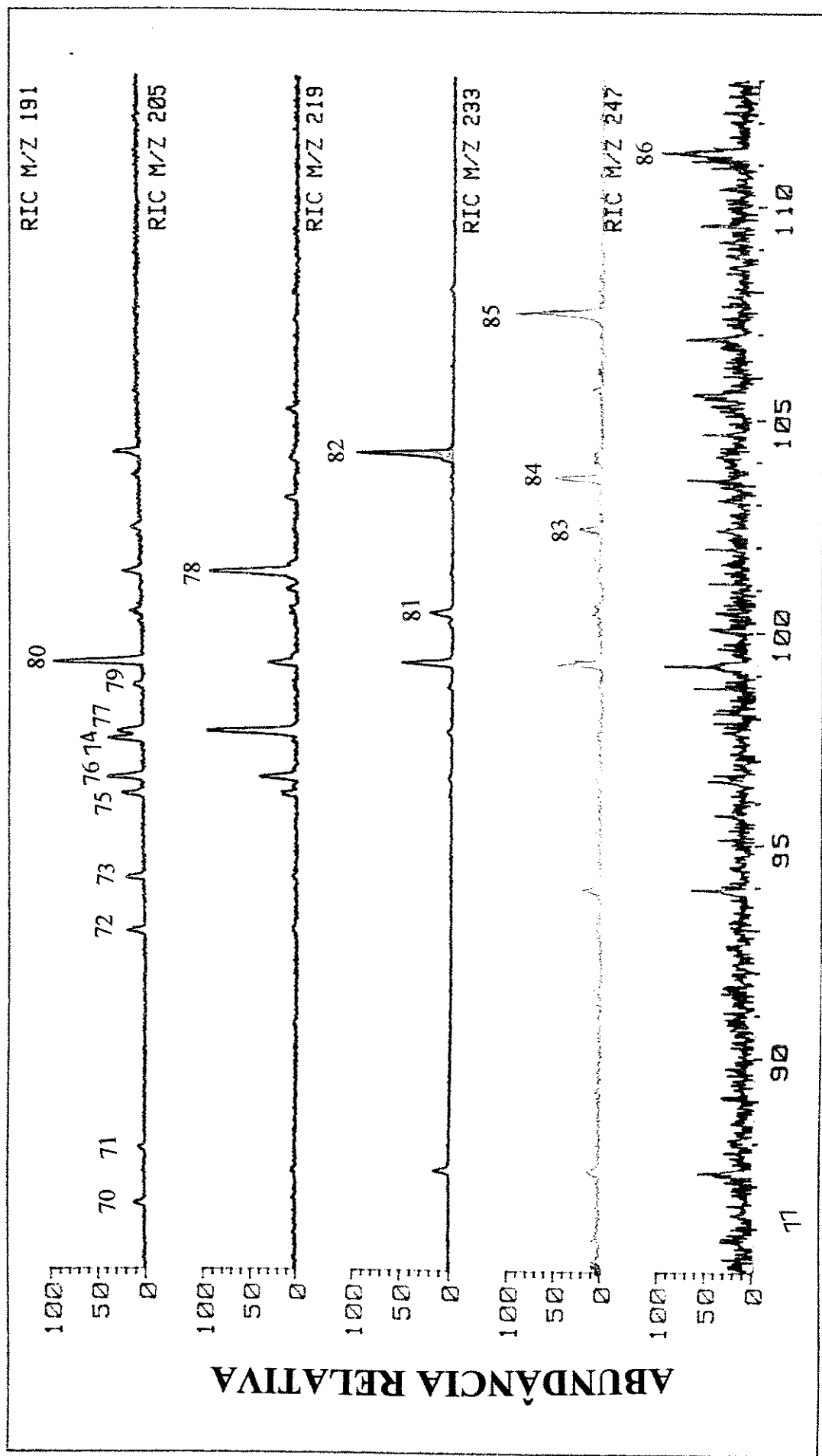


Figura 39. Perfil RIC m/z 191, m/z 205, m/z 219, m/z 233 e m/z 247 na região dos hopanos na fração ácida para o óleo "C".

Tabela-14 .-Terpanos pentacíclicos(hopanos) derivatizados da fração ácida para o óleo "C"

Pico	Identificação	M+	Índice de retenção
70	C ₂₈ bisnorhopano	384	2923.4
71	C ₂₈ -bisnorhopano	384	2961.3
72	C ₃₀ 17α(H),21β (H)-hopano	412	3117.6
73	C ₃₀ 17β(H),21α(H)-moretano	412	3256.8
74	C ₃₀ 17β(H),21β(H)-hopano	412	3264.1
75	C ₃₁ 17α(H),21β(H)-homohopano	426	3221.5
76	C ₃₁ 17α(H),21β(H)-homohopano	426	3233.5
77	C ₃₁ 17 β(H),21α(H)-homomoretano	426	3270.0
78	C ₃₁ 17β(H),21β(H)-homohopano	426	3394.7
79	C ₃₂ 17α(H),21β(H)-bishomohopano	440	3305.2
80	C ₃₂ 17α(H),21β(H)-bishomohopano	440	3324.2
81	C ₃₂ 17β(H),21α(H)-bishomomoretano	440	3363.5
82	C ₃₂ 17β(H),21β(H)-bishomohopano	440	3492.9
83	C ₃₃ 17α(H)21β(H)-trishomohopano	454	3431.3
84	C ₃₃ 17β(H),21α(H) trishomomoretano	454	3473.3
85	C ₃₃ 17β(H),21β(H)-trishomohopano	454	-
86	C ₃₃ 17β(H),21β(H)-tetrakishomohopano	468	-

• **Monocíclicos trissubstituídos**

Durante as análises da fração dos ácidos do óleo “A” derivatizados a hidrocarbonetos, observamos com uma série homóloga C₁₉- C₂₅ de pico-base de m/z 111 na fração **HRD**. A figura-40 mostra o RIC de m/z 111 para esta série e o espectro de massas do composto C₂₂ 72 de íon molecular de m/z 308 . O cromatograma e o seu correspondente espectro de massas é observado na fração dos hidrocarbonetos deuteretos, foi confirmada no RIC m/z 112 com a incorporação do deutério a este fragmento e pode ser visualizada no cromatograma (Figura 41) e seu espectro de massas. A proposta estrutural para esta série é de que o grupo carbometoxi esteja ligado ao anel do cicloexano.

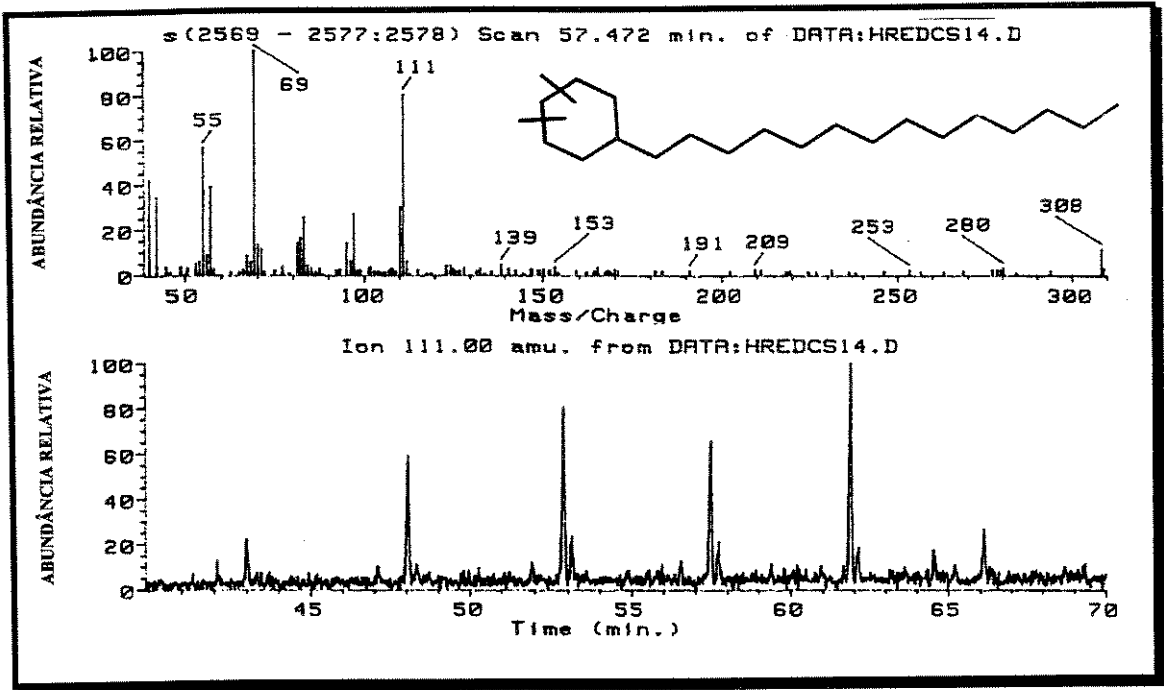


Figura-40- (a) RIC de m/z 111 e (b) espectro de massas para o composto monocíclico C₂₂, detectado na fração HRD do óleo “A”.

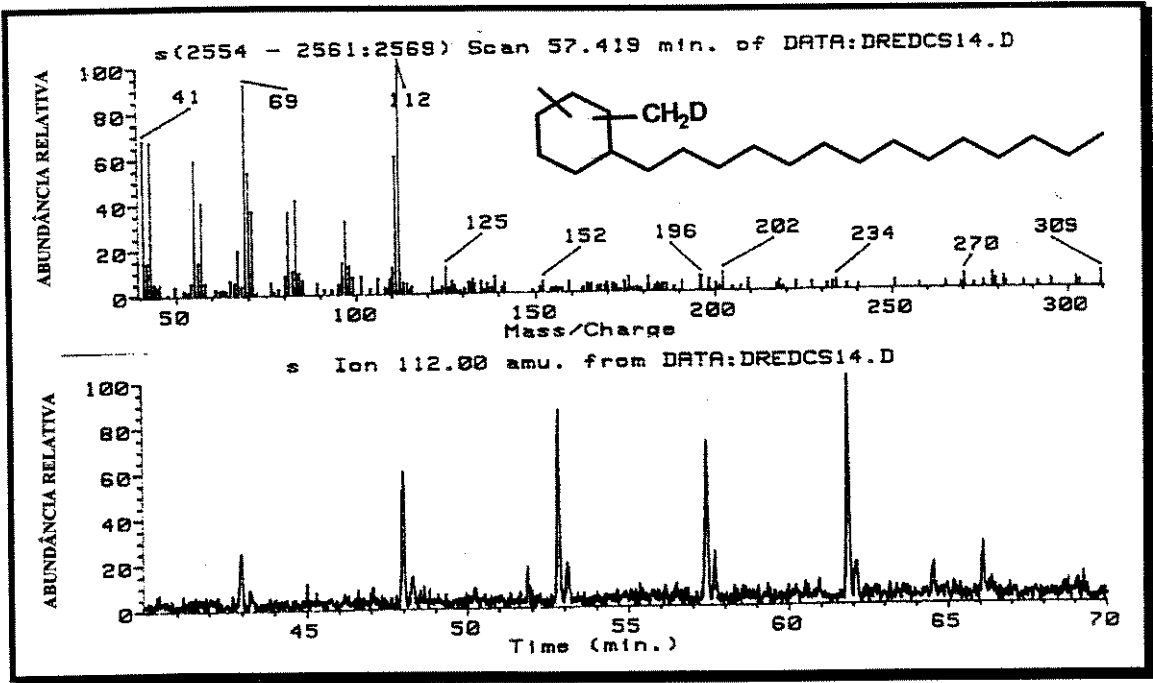


Figura 41- (a) RIC de m/z 112 e (b) espectro de massas para o composto monocíclico C₂₂ detectado na fração DRD do óleo “A”.

. Esta proposta diagenética para a origem dos dos hidrocarbonetos monocíclicos também poderá envolver processos de ciclização, clivagem e outras reações durante a formação da matéria orgânica sedimentar. Embora a proposta diagenética ser a mais aceita alguns questionamentos surgem com relação a formação destes compostos com relação a ausência desta série na fração neutra dos óleos e provavelmente a dificuldade de promover a descarboxilação durante a diagênese. Diante do exposto podemos sugerir que os ácidos monocíclicos encontrados no óleos “ A “ se formou da combinação de processos citados acima e não sofreram descarboxilação e redução durante a diagênese.

Esta série também foi observada por **Rebouças (1992)** e **Nascimento (1996)** em óleos da bacia de Campos.

CONCLUSÃO DO ESTUDO DOS BIOMARCADORES ÁCIDOS

O estudo dos biomarcadores ácidos dos nove (9) óleos da bacia Sergipe-Alagoas. revelou a presença de ácidos lineares, com uma predominância dos ácidos C₁₆ e C₁₈ na maioria dos óleos, como esperado, para óleos de origem marinha. Pode também ocorrer uma contribuição de “sínteses de novo” . A predominância dos ácidos lineares pares também revelam pouca maturidade dos óleos, pois os mesmos diminuem com a evolução térmica das rochas geradoras.

A evolução térmica pode ser avaliada mais detalhadamente a partir da abundância relativa dos ácidos 17 β (H),21 β (H)22R* (tabela 13) hopanóicos (configuração biológica) que permitiu agrupar e ordenar os óleos estudados em 3 grupos: **grupo 1**: os óleos A, H e I (mais evoluídos termicamente); **grupo 2**: os óleos B, C e D, E e F evolução intermediária .; **grupo 3**: o óleo G, menos evoluídos. A hipótese de incorporação de matéria orgânica imatura foi descartada pois os prováveis caminhos de migração são pobres em matéria orgânica. Isto nos levou a concluir que as abundâncias relativas dos ácidos β,β hopanóicos indicam a verdadeira idade da rocha geradora sem adulteração por incorporação de matéria orgânica imatura durante a migração. Assim os óleos B, , D, E, F e G foram os óleos que migraram inicialmente e os óleos A, H e I por último.

Finalmente, podemos concluir que os óleos B e I, embora localizados em regiões próximas, possuem evolução termica distintas e migraram em épocas geológicas distintas, sendo o óleo B o primeiro a migrar.

A maior abundância dos ácidos isoprenóicos (Tabela 11) nos óleos B e F em relação aos óleos I (0,76) e D (pristano muito pequeno em relação ao *n*-C₁₇) foi considerada como uma evidências de rota migratória. O mesmo raciocínio se aplica aos óleos F (0,94, maior migração) e D (muito pequeno).

Os óleos D/F e B/I possuem níveis comparáveis de biodegradação permitindo as conclusões acima.

OBTENÇÃO DE PADRÕES

Como comentamos anteriormente, quando da análise do óleo E observamos na fração dos hidrocarbonetos alifáticos através do monitoramento dos íons de m/z 97 (RIC m/z 97), uma série de compostos (figura 23) com índices de retenção distintos dos n -alcanos. Os seus espectros de massas (figura 24) apresentavam poucos fragmentos significativos não permitindo uma melhor identificação desta classe de compostos. Através de levantamentos bibliográficos (Sinninghe Damsté *et al.*, 1990) foi possível sugerir algumas estruturas prováveis tais como 2- ou 3-alkil tiofenos (Figura 42). Estas estruturas nos pareceram altamente prováveis devido ao fato deste poço ocorrer próximo a locais com grandes depósitos de enxofre além de fortes odores de compostos de enxofre (H_2S , S°) exalado pelo óleo, distinto de outros petróleos analisados. Entretanto os dados existentes na literatura não permitiram a identificação destes compostos devido a ausência dos índices de retenção e dos espectros de massas. Desta maneira, apartir de uma análise convencional por CG/EM não seria possível propor com segurança as estruturas destes compostos tornando pois necessário o uso de padrões.

Assim sendo, propusemos a síntese de derivados do tiofeno apresentados na Figura 42

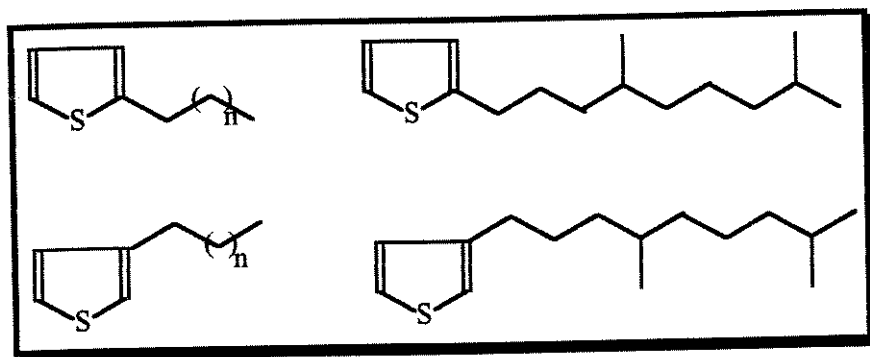
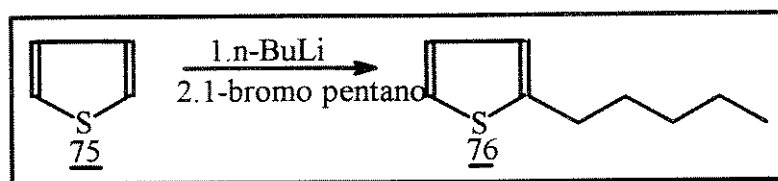


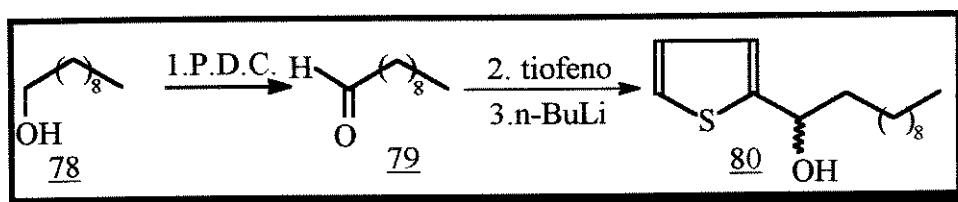
Figura-42 Padrões n -alkil e iso -alkil tiofeno substituídos na posição 2 e 3.

Para a obtenção destes padrões pensamos inicialmente na metalação do tiofeno 75, a qual ocorre preferencialmente na posição 2 (Chadwick e Willbe, 1977) seguida do acoplamento com grupo alquil. Esta metodologia já foi empregada por Scofield (1990), e a mesma nos pareceu conveniente para a obtenção de 2-*n*-alquil tiofeno. Iniciamos nosso trabalho tentando a obtenção do composto 76 para testar a metodologia que seria aplicada posteriormente a outros compostos com cadeias maiores. Este padrão não nos seria útil para identificar a série pois os componentes com menor número de carbonos coeluiam com os outros compostos (Esquema-2).



Esquema 29-Síntese de 76 por metalação do tiofeno e acoplamento com 1-bromo pentano.

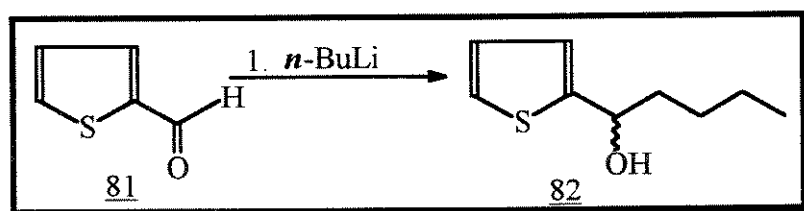
As tentativas de alquilação do 2-tiofenil lítio com 1-bromopentano 77 comercial utilizando esta metodologia não nos levou ao produto desejado. Como alternativa de acoplamento consideramos adequado tentar a reação de adição à carbonila ao invés de substituição nucleofílica. Neste caso utilizaríamos novamente o acoplamento do 2-tiofenil lítio com o decanal 79.



Esquema 30 Obtenção do álcool 80 utilizando acoplamento com composto carbonílico com tiofenil lítio.

O decanal **79** foi obtido em 79% de rendimento a partir do 1-decanol comercial, metodologia empregada por **Corey e Schmidt, (1979)**. A reação de adição do decanal com 2-tiofenil lítio não produziu o composto de acoplamento e recuperamos os reagentes. Diante destes insucessos consideramos que o 2-tiofenil lítio era pouco adequado para nossas finalidades.

Como alternativa passamos a utilizar o 2-tiofeno carboxialdeído **81** como substrato e passamos a testar reações de adição à carbonila Esquema-31.



Esquema 31-Adição de compostos organolítio à carbonila utilizado para a obtenção do álcool **82.**

A reação modelo com o *n*-BuLi forneceu o álcool **82** com rendimento de 93 % de rendimento. O espectro de massas apresentou o íon molecular em de *m/z* 170 e fragmentos de *m/z* 152 (35%), atribuído a perda de uma molécula de água do íon molecular (M-18)⁺, íon de *m/z* 113 (81%) correspondente ao fragmento [C₅H₅SO]⁺ e pico base de *m/z* 123 atribuído ao fragmento [C₇H₇S]⁺ compatíveis com a estrutura do álcool **82**. No espectro de RMN¹H do álcool **82** detectamos um tripleto em 4,8 ppm (³*J*= 6,0 Hz) referente ao metino ligado à hidroxila. No espectro de RMN¹³C observamos nove sinais, sendo quatro sinais da unidade tiofenica com deslocamentos (149,0; 124,3; 123,6; e 126,4 ppm) um carbono carbinólico em 70,1 ppm. A atribuição completa dos sinais de RMN de ¹H e ¹³C do composto **82** é mostrada na Figura 43.

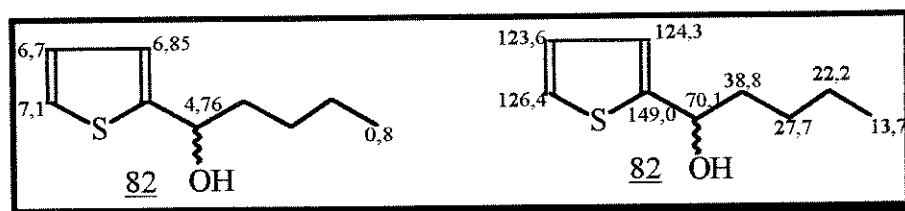
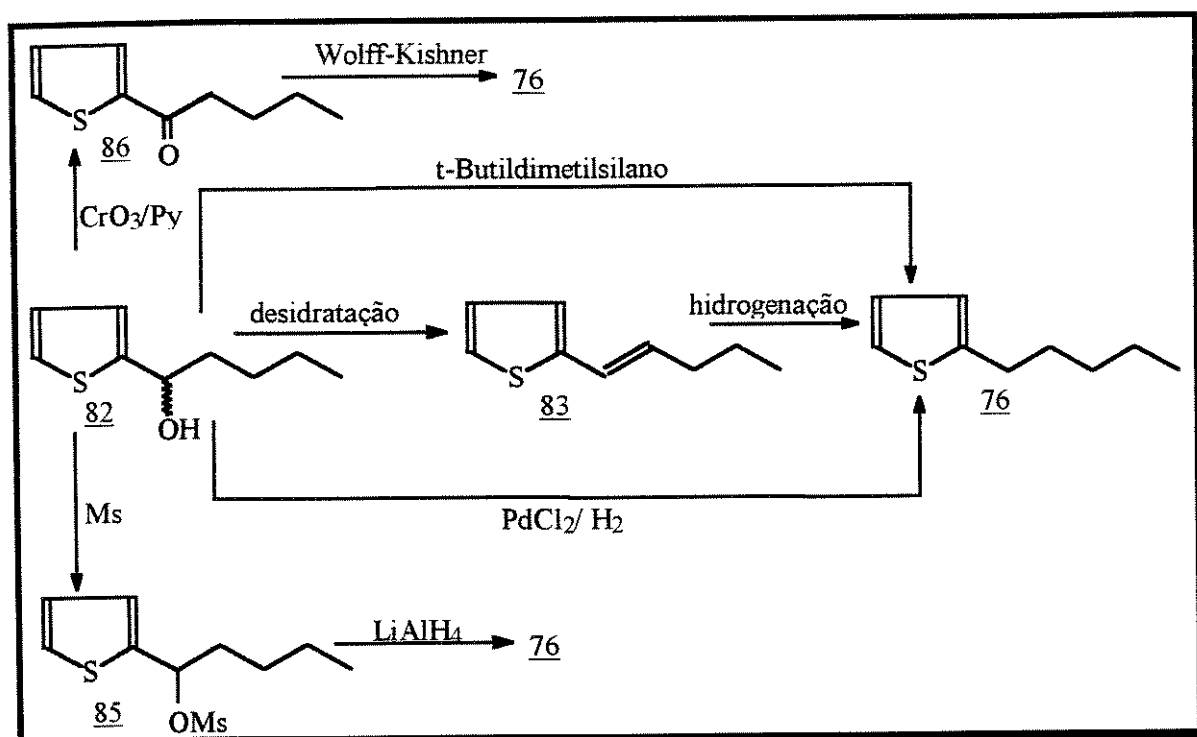


Figura-43 Deslocamentos químicos de RMN ^1H e RMN ^{13}C para o composto **82** .

Tendo conseguido a adição à carbonila passamos para a etapa seguinte ou seja a eliminação da hidroxila do álcool **82**. Um levantamento da literatura possibilitou sugerir alternativas para a eliminação do grupo hidroxílico as quais estão mostradas no Esquema-32.



Esquema32 Alternativas de obtenção do 2-*n*-pentil-tiofeno tendo como intermediário o álcool **82** .

As tentativas de desidratação do álcool utilizando cloreto de tionila e piridina empregada por Lomas *et. al*, (1971), ácido *p*-tolueno sulfônico, não foram bem sucedidas. Passamos então para a alternativa de mesilar o álcool **82** seguida

de substituição deste grupo por hidreto. A reação de mesilação nas condições normais forneceu uma mistura complexa de difícil purificação. A presença do composto mesilado **85** foi detectada através da análise por CG/EM porém devido ao baixo rendimento consideramos adequado testar outras alternativas.

Tendo o conhecimento de que reações de hidrogenólise são possíveis na presença de cloreto de paládio utilizamos o álcool **82** e testamos a clivagem com cloreto de paládio (PdCl_2) sob atmosfera de hidrogênio (10 psi-30min.). Processamos a reação e analisamos a mistura reacional por CG/EM, e obtivemos três compostos (Figura 43).

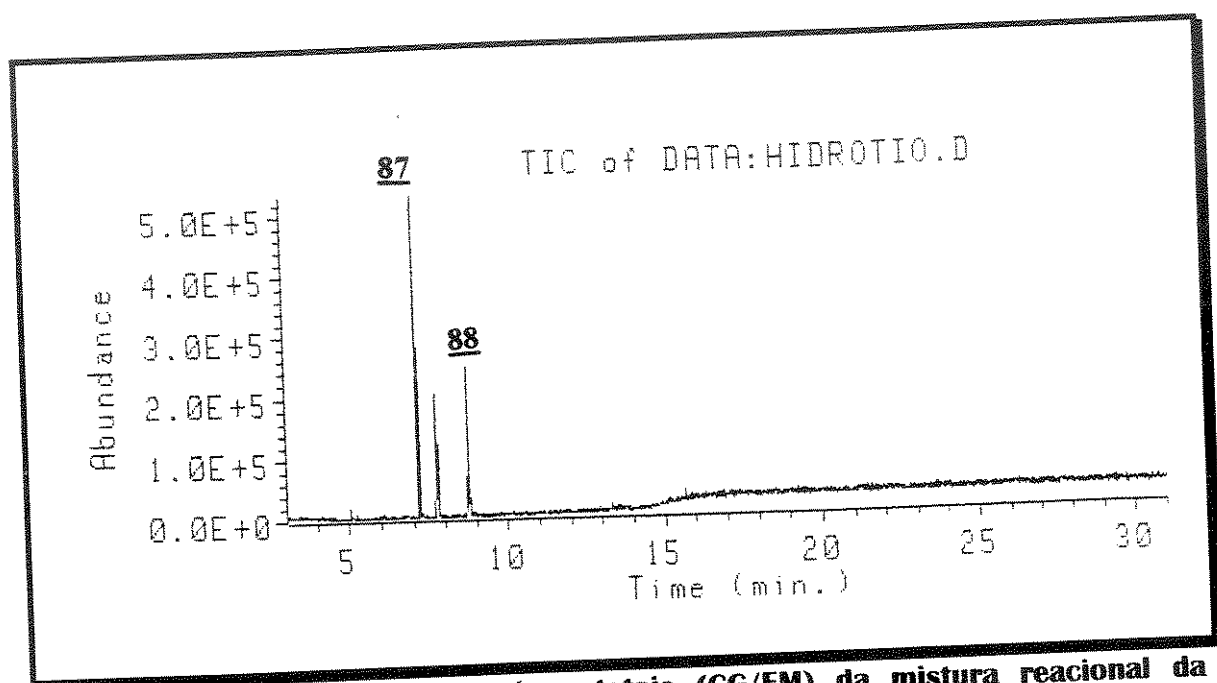


Figura-44 Cromatograma de íons totais (CG/EM) da mistura reacional da clivagem do álcool **82** com PdCl_2/H_2 e estruturas dos compostos **86** e **87**.

O produto majoritário com tempo de retenção 7.186 min, apresentou íon molecular de m/z 158 e pico base m/z 87 atribuído ao fragmento $[\text{C}_4\text{H}_7\text{S}]^+$. A estrutura provável para este composto seria a **87**, no caso com o anel tiofeno hidrogenado. O composto com tempo de retenção 8.750 min **88** corresponde ao álcool **82** com o anel tiofênico hidrogenado que apresentou o íon molecular de m/z

174 e pico base de m/z 88 atribuído ao fragmento $[C_5H_{12}O]^+$. Para o terceiro composto, com tempo de retenção 7.740 min, minoritário, não foi possível propor uma estrutura. Abandonamos com isso esta sequência apesar de usarmos baixa pressão de hidrogênio e pouco tempo de hidrogenação.

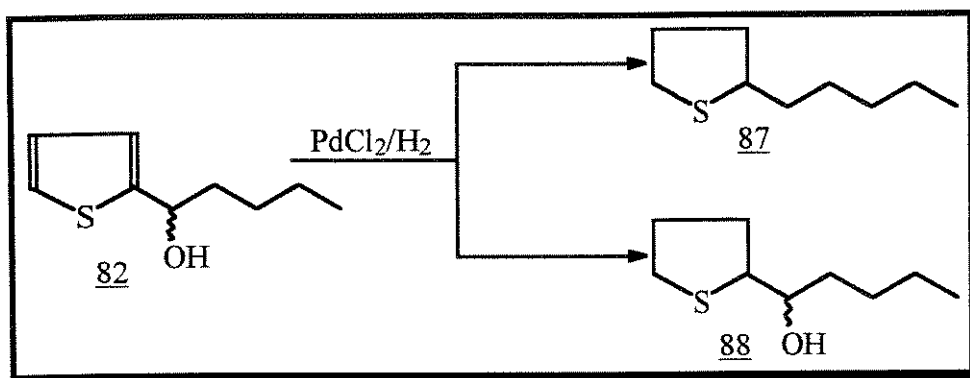


Figura45-Compostos identificados na mistura reacional da hidrogenólise com $PdCl_2$.

A próxima alternativa seria a oxidação do álcool **82** para obtermos a cetona e em seguida utilizar uma redução de Wolff-Kishner. Para a oxidação do álcool **82** utilizamos a oxidação com CrO_3/Py nas mesmas condições utilizadas por **Ratcliffe e Rodehorst (1970)**. A oxidação do álcool levou à formação da cetona **86** com 84,5% de rendimento. A análise por CG/EM do material oxidado mostrou o íon molecular de m/z 168 e pico base de m/z 111 correspondendo ao fragmento $[C_5H_3SO]^+$. Os deslocamentos químicos de RMN^1H e $RMN^{13}C$ confirmaram a estrutura da cetona **86** mostrada na Figura 46 .

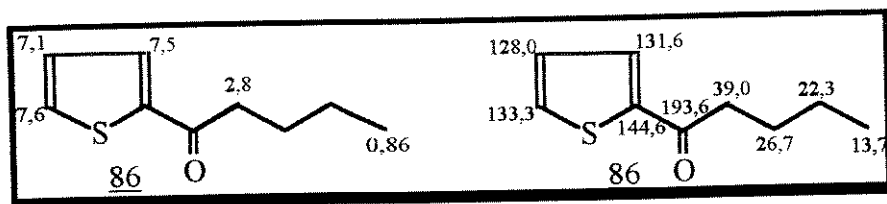


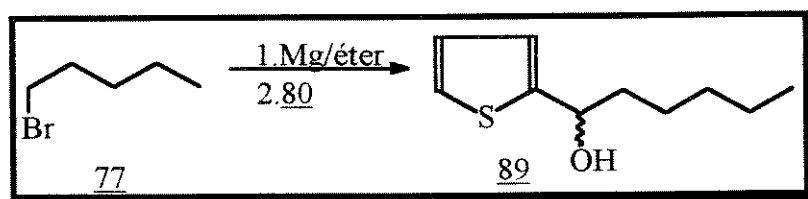
Figura 46-Deslocamentos químicos de RMN¹H e de RMN¹³C para o composto **86**.

Após doze horas sob refluxo de reação a redução de Wolf-Kishner utilizando mistura de reagentes (dietilenoglicol/hidrazina/butanol) o material foi processado onde na oportunidade recuperamos o material de partida empregado.

Com base nos resultados de **Carey e Hsu (1969)** e **Scofield (1990)** para a desoxigenação de derivados tiofenicos com trietilsilano, passamos a testar essa metodologia para o álcool **82**. Devido a não disponibilidade do trietil silano em nosso laboratório, utilizamos uma adaptação das técnicas acima descritas e substituímos o reagente por *t*-butildimetilsilano. Submetemos o álcool **82** a redução com *t*-butildimetilsilano e após duas horas de reação a mistura reacional foi processada fornecendo o composto **76** com rendimento de 63%. O produto reduzido foi observado inicialmente por C.C.D. apresentando uma polaridade inferior ao álcool de partida. A análise da reação por CG/EM revelou a presença de um produto com íon molecular de m/z 154 e pico base de m/z 97 e espectro de massas análogo aos observados para a série de compostos detectados no petróleo E. Podemos, pois, constatar o sucesso da metodologia para a obtenção de 2-alkil-tiofenos e a semelhança entre os espectros de massas do padrão e dos compostos da série detectada no óleo E. Infelizmente, conforme citado anteriormente, este padrão não pode ser utilizado para experimentos de coeluição pois o mesmo elue numa região muito complexa do cromatograma.

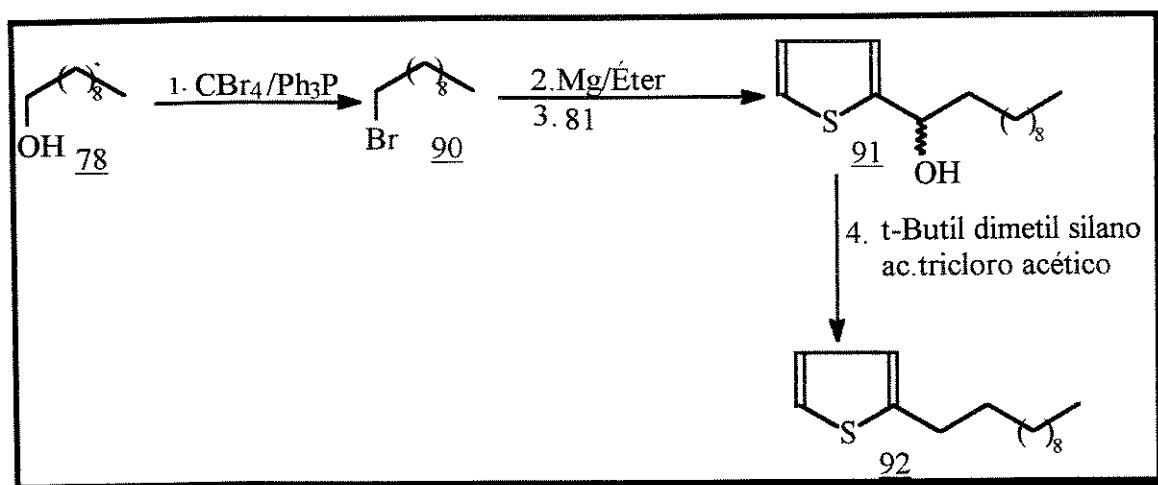
Tendo otimizado ao caminho de síntese passamos a visualizar a aplicação do mesmo para a obtenção de compostos de cadeias com maior número de átomos de carbono, o qual permitiria a coinjeção com o óleo E.

Para a alquilação inicial, que no composto modelo havia sido feita com derivado de lítio (butil-lítio) consideramos mais oportuno utilizar um reagente de Grignard mais comumente empregado, desta forma sendo pois necessário testar a eficiência desta reação. A reação modelo foi feita utilizando o 2-tiofenocarboxialdeído **80** e o brometo de *n*-pentil magnésio obtido a partir do brometo de *n*-pentila **77** comercial fornecendo o composto **89** com 87% de rendimento Esquema 36.



Esquema 36 -Obtenção do álcool **89 utilizando a síntese de Grignard.**

O espectro de massas de **89** forneceu o íon molecular em m/z 184 e pico base em m/z 113 atribuído ao fragmento $[C_5H_5SO]^+$ e íon m/z 166 referente ao fragmento derivado do íon molecular pela perda de uma molécula de água ($M-18$)⁺. O espectro de RMN¹H apresentou em 4,83 ppm um tripleto (1H, $^3J=6,7$ Hz) correspondendo ao proton metino. O espectro de RMN¹³C observamos o carbono carbinólico em 69,5 ppm cinco sinais dos carbonos sp^3 (um carbono CH₃ e três carbonos CH₂) e três sinais de carbono sp^2 e um carbono tetrasubstituído. Desta maneira o álcool obtido via Grignard apresentava características semelhantes ao álcool obtido com *n*-butil lítio composto **82**. Tendo testado com bom rendimento a reação de Grignard passamos para a obtenção do brometo de *n*-decil-magnésio a partir do álcool decílico **78** comercial Esquema 37..

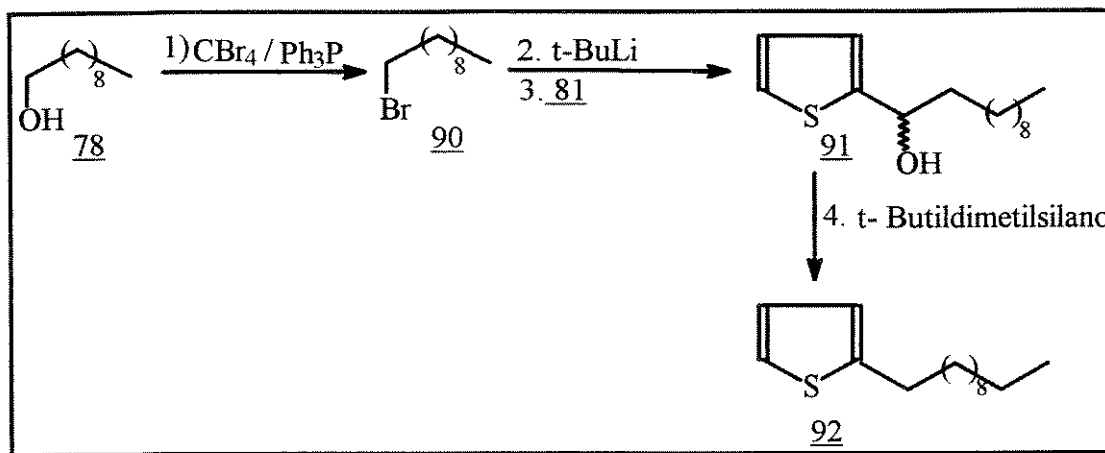


Esquema 37-Obtenção do padrão 2-*n*-undecil-tiofeno 92 utilizando a síntese de Grignard.

Para a reação de transformação do álcool 78 no haleto 90 empregamos com sucesso (rendimento de 95%) a metodologia empregada neste caso **Kocienski *et. al.*, (1977)**. A mistura reacional foi processada e a formação do haleto não foi visualizada por C.C.D utilizando o revelador de terpenos (anisaldeído/ácido acético/ ácido sulfúrico) sendo pois necessário uso de solução de ácido fosfomolibdico (**Wagner, *et. al.*, 1984**). A formação do haleto foi evidenciada por espectroscopia no infravermelho pelo desaparecimento da banda de estiramento da hidroxila do álcool em 3374 cm^{-1} . A espectroscopia de massas apresentou íon molecular de m/z 220 e 222 correspondendo ao íon molecular e o íon molecular acrescido de duas unidades de massa atômica atribuídos à presença dos isótopos de bromo 79 e 81 numa proporção de 1:1. Seguindo a metodologia otimizada nas reações modelo com brometo de *n*-pentila, comentado anteriormente, tratamos o brometo de *n*-decila com magnésio e para nossa surpresa o brometo de *n*-decila não reagiu para produzir o brometo de *n*-decil magnésio. Levando em consideração que homólogos superiores de haletos de alquila poderiam apresentar

reatividade distinta da dos haletos de cadeia curta consideramos apropriado utilizar outra metodologia no caso as reações de transmetalração.

Para a obtenção do padrão 92 utilizamos a rota do Esquema 38 partindo do álcool 78 e transformando em haleto 90, uma metodologia já empregada com sucesso.



Esquema 38 Obtenção do padrão 92.

Para a reação de transmetalração do 1-bromo decano 90 utilizamos o $t\text{-BuLi}$. Realizamos o acoplamento com o 2-tiofenocarboxialdeído 81 para a obtenção do álcool 91 com rendimento de 86%. A reação de acoplamento foi acompanhada por placa C.C.D. onde observamos a modificação dos reagentes, um composto que apresentava fluorescência em lâmpada de ultravioleta no comprimento de 254 nm e polaridade maior que o haleto de partida. A análise da mistura reacional e do haleto 90 tiveram comportamento cromatográfico diferentes quando analisados por C.C.D. e revelados com ácido fosfomolibdico/etanol apresentando uma coloração azul intenso quando a placa era aquecida após a pulverização. A espectrometria no infravermelho mostrou a banda de estiramento

da hidroxila em 3354 cm^{-1} . O espectro de massas confirmou o íon de massa molecular de m/z 254 compatível com a massa molecular do álcool **91**, de pico base m/z 113 atribuídos ao fragmento $[\text{C}_5\text{H}_5\text{OS}]^+$ compatível com a estrutura do álcool **91**. Os deslocamentos de ^1H e ^{13}C nos espectros de RMN está na Figura 47..

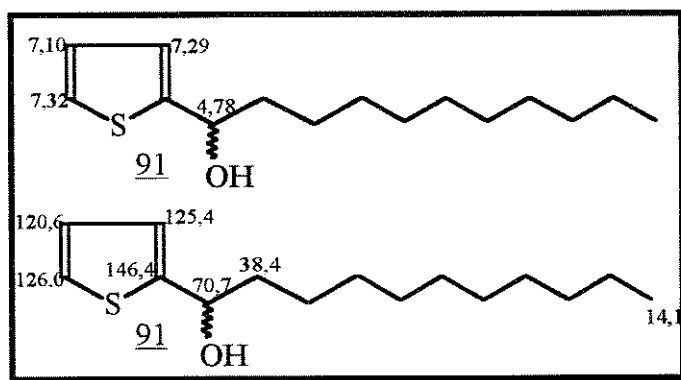


Figura 47- Deslocamentos químicos de RMN ^1H e RMN ^{13}C observados para o álcool **91 .**

O próximo passo reacional envolve uma reação de desoxigenação com a transferência de hidreto já testada anteriormente com o uso de *t*-butildimetilsilano. Após duas horas a reação de desoxigenação foi processada e purificada em coluna cromatográfica (eluente pentano) obtivemos 65% de rendimento. A comparação por C.C.D. mostrou diferença de polaridade dos dois compostos (álcool **91** e o *n*-alquil tiofeno **92**). A espectroscopia no infravermelho não mais apresentou a absorção do grupo hidroxila em 3354 cm^{-1} . A espectrometria de massas mostrou o íon molecular de m/z 238 compatível **83** e pico base m/z 97 atribuído ao fragmento $[\text{C}_5\text{H}_5\text{S}]^+$ também observado no composto modelo **76**. Os espectros de massas do composto modelo **76** e o composto **92** eram bastante semelhantes no padrão de fragmentação. O espectro de RMN ^1H não mais apresentou o metileno

carbinólico. A espectroscopia de RMN¹³C também não apresentou o carbono carbinólico em 70 ppm. As atribuições dos sinais de ¹H e ¹³C nos espectros de RNM estão na Figura 47.

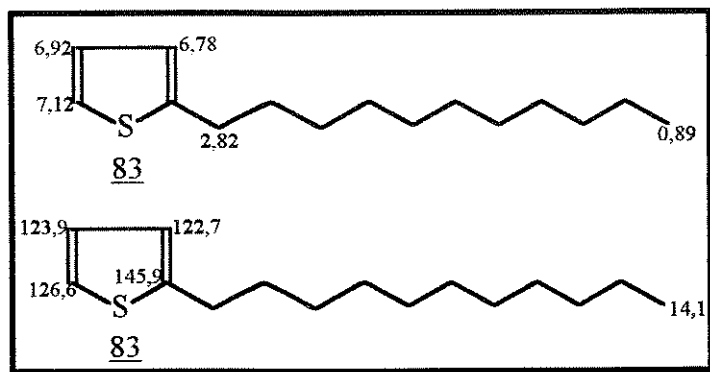


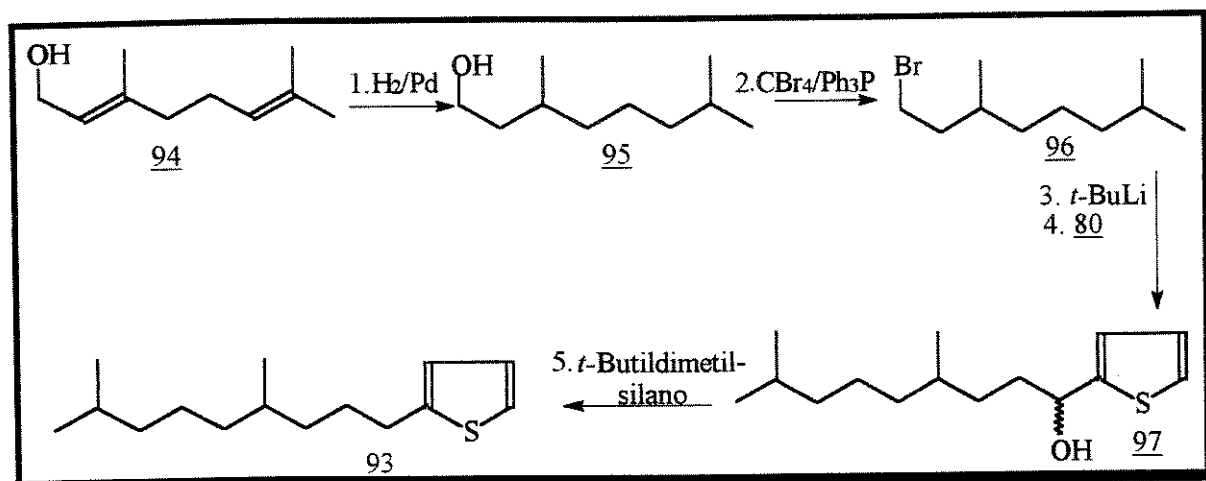
Figura 48 Deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o padrão **83.**

A coinjeção deste composto com a fração dos compostos neutros do óleo E evidenciou que seu tempo de retenção era diferente do encontrado na mistura do óleo E. Aplicamos os cálculos da equação de **Dool e Kratz (1963)** para o índice de retenção (vide capítulo V) e o valor obtido foi de 1783 para o padrão **92** e para o composto observado no óleo foi de 1708. Assim, embora seus espectros de massas fossem muito semelhantes ao composto **92**, a série dos compostos monitorados pelo RIC m/z 97 suas estruturas diferentes.

A partir do conhecimento que os compostos com cadeia alquílica ramificada apresentam um tempo de retenção menor que os seus correspondentes da cadeia normal, consideramos adequado propor que os compostos no óleo E fossem alquil tiofeno de cadeia ramificada.

Passamos pois à síntese de um segundo composto padrão ou seja o 2-[4,8-dimetil-nonil]-tiofeno **93** o qual foi obtido seguindo a rota sintética empregada para o 2-n-undecil-tiofeno **92** utilizando o 1-bromo-3,7-dimetiloctano **96** e 2-

tiofenocarboxialdeído **81** . O 1-bromo-3,7-dimetiloctano foi obtido em 2 etapas a partir do geraniol **94** (Esquema 39).



Esquema39 Obtenção do 2-[4,8-dimetil-nonil]-tiofeno **93.**

O álcool **97** foi obtido com um rendimento bruto de 90%. A análise por C.C.D. mostrou um comportamento diferente do haleto **96**. A espectrometria no infravermelho mostrou um estiramento em 3421 cm^{-1} referente a hidroxila do álcool. A espectrometria de massa para este composto apresentou íon molecular de m/z 254 (1%), compatível com a massa molecular do álcool **97**, e pico base m/z 113 (100%) atribuídos ao fragmento $[\text{C}_5\text{H}_5\text{OS}]^+$ e pico de m/z 236 (8,3%) referente a perda de uma molécula de água a partir do íon molecular $(\text{M}-18)^+$, compatível com a estrutura do álcool **97**. Os dados referentes aos valores dos deslocamentos químicos de RMN^1H e RMN^{13}C são mostrados na Figura 49 .

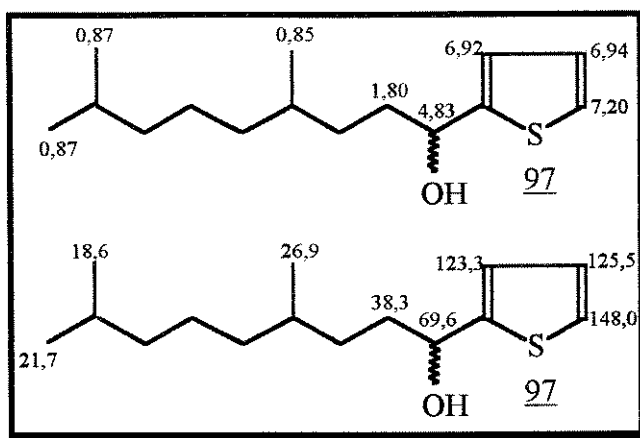


Figura 49- Deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o composto 97.

O tratamento de **97** com *t*-butildimetilsilano forneceu o composto padrão **93** em 65% de rendimento que foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho I.V. que não mais apresentou o estiramento em 3421 cm⁻¹ da hidroxila do álcool. O espectro de massas do padrão **93** mostrou o íon molecular de *m/z* 238 e pico base *m/z* 97 também compatíveis com o modelo **76** e o padrão **93**. Os deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o padrão **93** é mostrado na Figura 50.

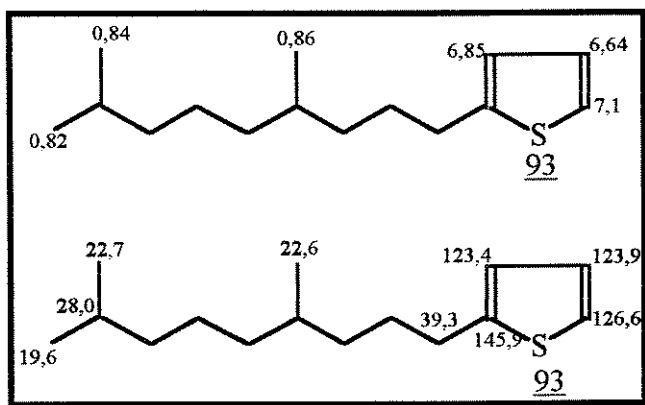
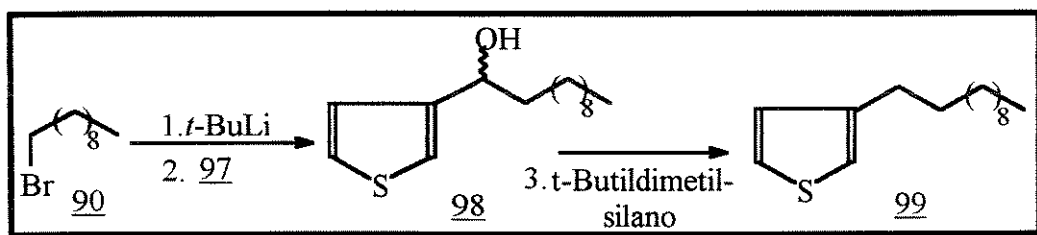


Figura 50- Deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o padrão 93.

A coinjeção deste padrão **93** com o óleo E mostrou que este padrão apresentava índice de retenção bem inferior (1684) ao seu isômero, o linear padrão

92 (1783) e diferente dos componentes do óleo E (índice de retenção 1708) para o isômero de maior abundância no óleo.

A partir dos resultados com os padrões sintetizados anteriormente **92** e **93** concluímos que a série não se tratava de 2-alkil tiofenos persistindo entretanto a probabilidade destes compostos serem 3-alkil-tiofenos. Para a obtenção de derivados 3-alkil-tiofenos utilizamos procedimento análogo ao descrito anteriormente. O esquema 40 mostra a sequência reacional para a obtenção do padrão 3-*n*-alkil tiofeno.



Esquema40- Obtenção do padrão **99.**

Da reação de metalação do haleto **90** com 3-tiofenocarboxialdeído **97** obtivemos o álcool **98** com 82% de rendimento. A comparação por C.C.D. mostrou um comportamento cromatográfico diferente quando comparamos ao haleto **90**. A espectrometria no infravermelho apresentou o estiramento da hidroxila em 3383 cm^{-1} característico do álcool **98**. No espectro de massa observamos o pico do íon molecular de m/z 254 (5,8%) e pico base de m/z 113 correspondendo ao fragmento $[\text{C}_5\text{H}_5\text{SO}]^+$. O espectro de RMN¹H apresentou o sinal em 4,83 ppm (1H, t, $^3J = 6,6\text{ Hz}$) tripleto que foi atribuído ao hidrogênio carbinólico e três protons na região dos aromáticos atribuídos aos hidrogênios em anel tiofênico substituído. O espectro de RMN¹³C mostrou em 71,0 ppm a absorção do carbono carbinólico para o composto **98**. A figura 50 abaixo mostra alguns dos deslocamentos químicos para o composto **98**.

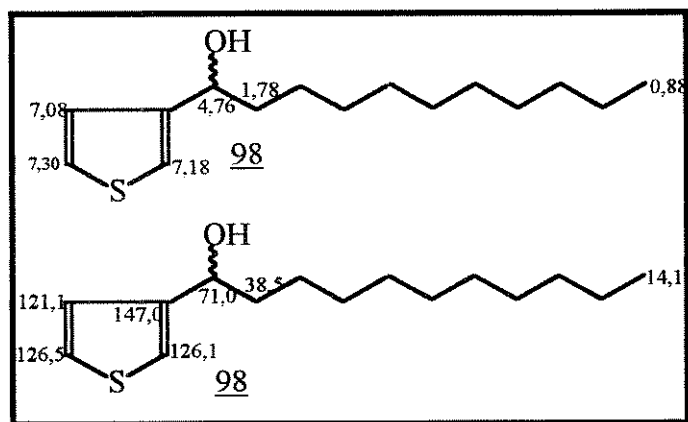


Figura 50- Principais deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o composto **98.**

O próximo passo, reação de desoxigenação utilizando a metodologia empregada por **Carey e Hsu (1967)** e **Scofield (1990)**, forneceu o composto *n*-alquil substituído em 3 com 45% de rendimento. O espectro na região do infravermelho não apresentou a absorção da hidroxila em 3383 cm^{-1} . O espectro de massas apresentou pico base em m/z 98 e íon molecular em m/z 238 compatível para o composto padrão **98**. O espectro de RMN¹H não mais apresentou o tripleto em 4,83 ppm referente ao proton carbinólico e os hidrogênios (três) aromáticos. O espectro de RMN¹³C também não apresentou o carbono carbinólico em 70,6 ppm. A figura 52 mostra alguns deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o composto **99**.

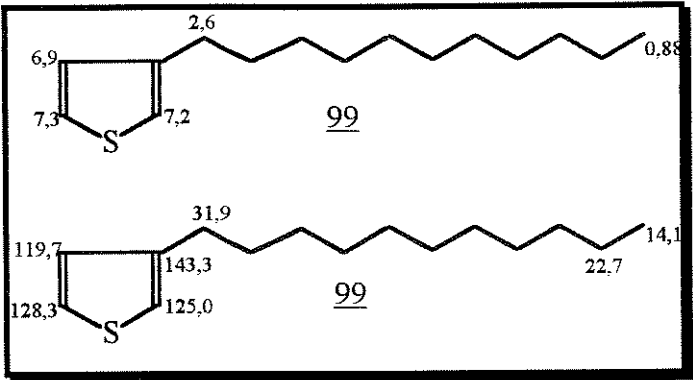
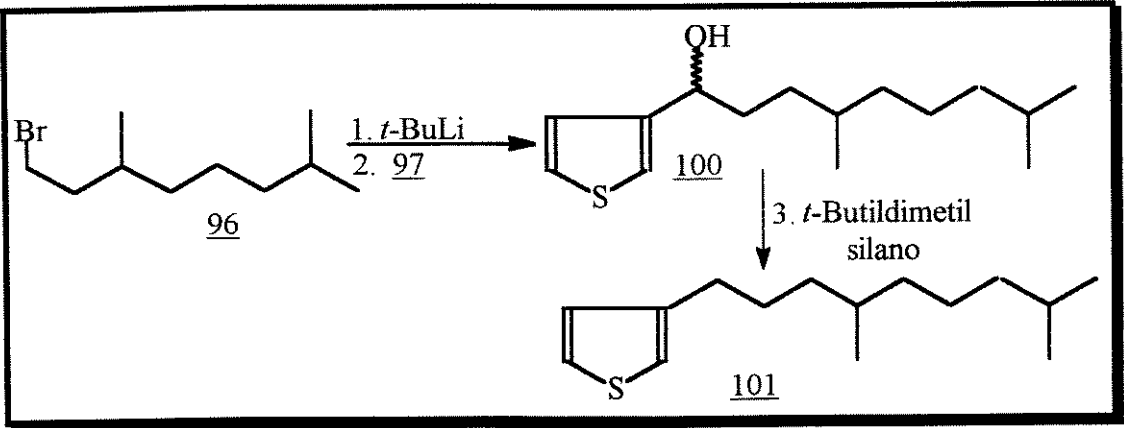


Figura 52 Principais deslocamentos químicos de RMN¹H e RMN¹³C para o composto padrão **99.**

O padrão de fragmentação do padrão **99** no seu espectro de massas foi distinto dos compostos detectados no óleo E, apresentando pico base em *m/z* 98, esta característica que por si só possibilitou descartar esta classe de compostos.

Consideramos adequado verificar se o padrão de fragmentação sofria alterações com a ramificação da cadeia lateral assim sendo obtivemos o padrão **101** (Esquema 41). A sequência reacional para a obtenção deste padrão é a mesma utilizada para a obtenção do padrão **99**.



Esquema 41 Sequência reacional para a obtenção do padrão **101.**

Para a obtenção do padrão **101** derivado do tiofeno na posição 3 partimos do haleto **96** (Vide esquema 41) e realizamos a metalação com *t*-BuLi e a reação

de acoplamento com 3-tiofenocarboxialdeído **97** metodologia já empregada neste trabalho para os compostos derivados do tiofeno na posição 2. O álcool **100** que após sua purificação e sua comparação em C.C.D. com os reagentes apresentou diferenças na sua polaridade em comparação ao haleto e fluorescencia quando observamos em lampada de ultravioleta no comprimento de 254nm. Em seguida purificamos em coluna cromatográfica e obtivemos um rendimento de 55%. A análise por CG/EM mostrou o íon molecular em m/z 254 e pico base em m/z 113 referente ao fragmento $[C_5H_5SO]^+$ também observados no álcool com cadeia lateral linear. O espectro de RMN^1H mostrou um tripleto em 4,73 ppm ($1H, t, {}^3J=6,5$) atribuído ao proton carbinólico, também observamos três metilas em dubleto em 0,86; 0,88 e 0,94. O espectro de $RMN^{13}C$ apresentou o carbono carbinólico em 71,0 ppm e os carbonos aromáticos em 146,4; 127,2 ;125,9 e 125,6 ppm confirmando a estrutura do álcool **100**. A figura 53 mostra os principais deslocamentos químicos de RMN^1H e $RMN^{13}C$ para o álcool **100** ..

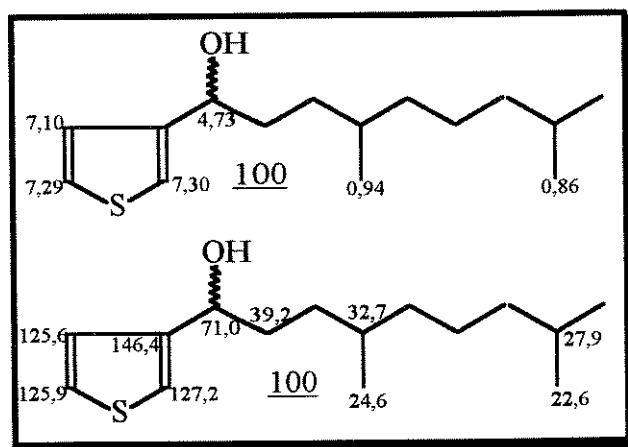


Figura 53 Principais deslocamentos químicos de RMN^1H e $RMN^{13}C$ para o álcool **100.**

O próximo passo da sequência reacional foi a desoxigenação do álcool **100** utilizando *t*-butildimetilsilano. Realizamos a reação que após duas horas observamos em C.C.D. a formação de um composto que apresentava fluorescência

quando era observado em lâmpada de ultravioleta e de mais baixa polaridade que o álcool **100**. Após purificação deste composto em coluna cromatográfica, obtivemos um óleo com 42,5% de rendimento. A análise deste padrão por espectroscopia no infravermelho revelou a ausência no estiramento da hidroxila em 3383 cm^{-1} . A espectrometria de massas para o composto apresentou o íon molecular de m/z 238 e pico base de m/z 98. O espectro de RMN^1H apresentou os sinais dos prótons do anel tiofênico em 7,23; 7,26 e 6,90 ppm, enquanto na espectrometria de RMN^{13}C não mais observamos o carbono carbinólico. Os principais deslocamentos de RMN^1H e RMN^{13}C estão mostrados na Figura 54.

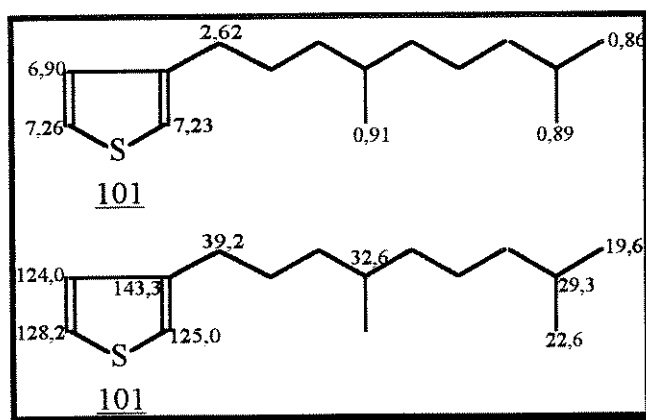


Figura 54- Principais deslocamentos químicos de RMN^1H e RMN^{13}C para o composto **101.**

De forma análoga ao padrão anterior, o composto **99** apresentou em seu espectro de massas o pico base em m/z 98, e consequentemente, um valor distinto aos compostos da série encontrada no óleo E, sendo pois desnecessários experimentos de coinjeção utilizando este padrão.

A partir destes resultados ficou evidente que os compostos presentes no óleo E, não eram derivados de tiofeno. Uma análise mais detalhada dos espectros

de massas da série evidenciou que a mesma tinha pico base em m/z 97 porém não possuía o fragmento m/z 98 o qual estava presente nos quatros padrões 91; 92; 99 e 101.

A justificativa para a formação do fragmento m/z 98 foi sugerida verbalmente por Budzikiewiz (IQ,1995) a qual se deve a um rearranjo do tipo McLafferty mostrado na Figura 55 .

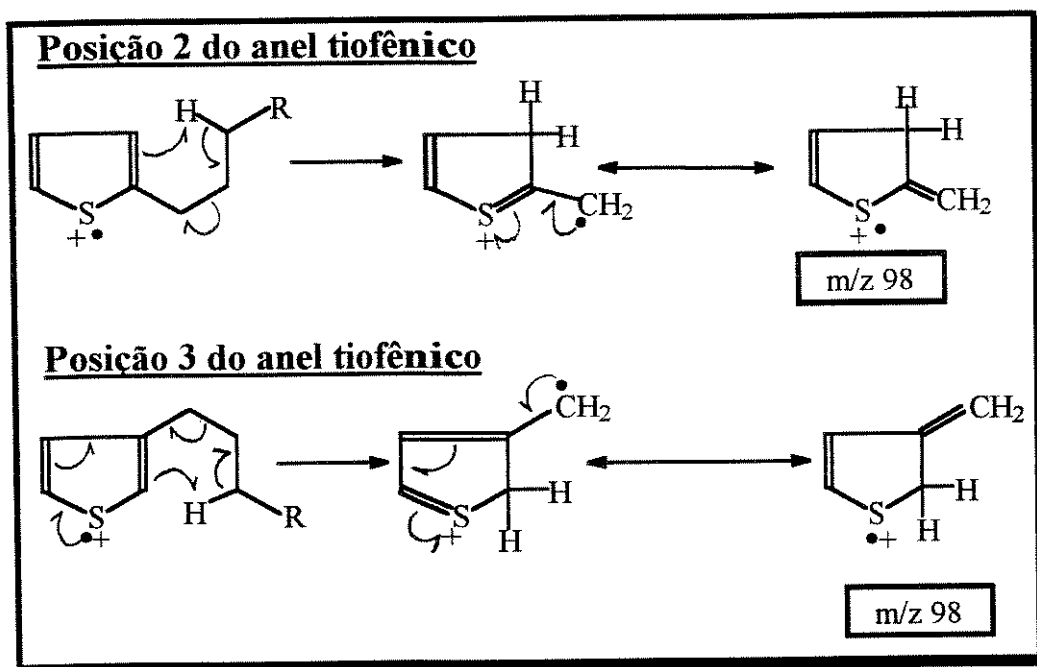
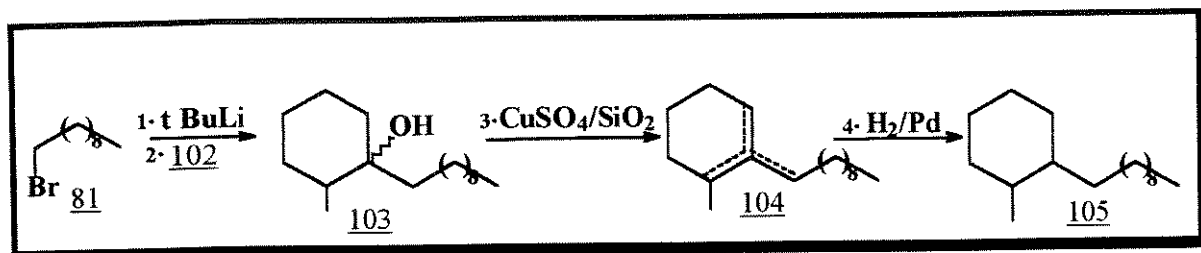


Figura 55-Justificativa para a formação do íon m/z 98 nos compostos derivados do tiofeno substituídos na posição 2 e 3.

A outra opção para os compostos de pico base m/z 97 seria os compostos derivados do 2-metil-*n*-alquil-cicloexano, convém ressaltar que estes compostos são poucos citados na literatura. Hoffmann *et al.*, (1987) utilizaram a síntese de Grignard para a obtenção destes compostos, uma série que possuía de 13 a 19 átomos de carbonos. No nosso caso também tentamos a síntese utilizando esta metodologia a partir 2-metil-cicloexanona e o haleto 1-bromo decano 81. Não foi

obtido o produto desejado. Abandonamos pois esta proposta e decidimos obter este padrão utilizando a mesma sequência reacional empregada para os compostos do tiofeno, conforme o esquema 42 abaixo.



Esquema42 Obtenção do padrão 105

Obtivemos o álcool 103 do acoplamento da metil cicloexanona 102 com o haleto 81 através da transmetalção com o *t*-BuLi com rendimento de 50,5%. O espectro no infravermelho do álcool 103 apresentou o estiramento em 3383 cm^{-1} referente a hidroxila. O espectro de massas apresentou o íon molecular do álcool 103 de m/z 254 (1,58%) e pico base de m/z 113 (100%) correspondendo ao fragmento $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}]^+$ e pico de m/z 236 correspondendo a perda de uma molécula de água a partir do íon molecular $(\text{M}-18)^+$. Na espectroscopia de RMN^1H observamos duas metilas em 0,88 ppm e um sinal largo em 1,27 ppm. A espectroscopia de RMN^{13}C apresentou o pico do carbono carbinólico em 73,0 ppm e um único CH em 37,8 ppm. Os deslocamentos químicos para alguns protons e carbono são mostrados na Figura 56 .

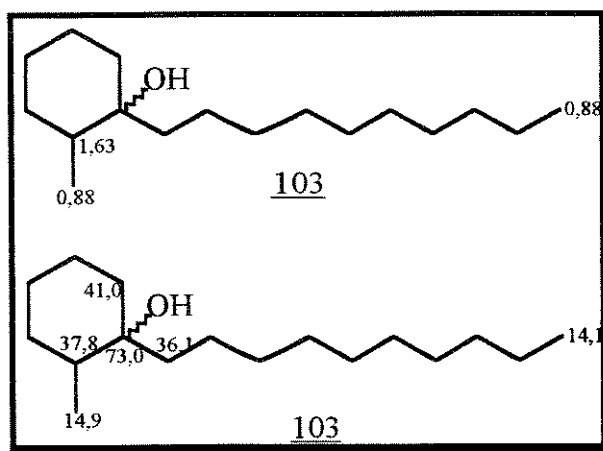


Figura 56 Deslocamentos químicos de RMN ^1H e RMN ^{13}C para o álcool **103**

Para a desidratação do álcool **103** empregamos a metodologia descrita por **Nishiguchi et al. (1987)**. Processamos a mistura reacional e purificamos em coluna cromatográfica obtendo um rendimento de 50%. Analisamos por espectroscopia no infravermelho onde não observamos ao estiramento da hidroxila. Com a análise por CG/EM observamos uma mistura de compostos isoméricos de íon molecular m/z 236 e pico base de m/z 95 correspondendo a uma mistura de isômeros do composto **104** resultante da desidratação do álcool **103**. A hidrogenação da mistura de alcenos foi feita utilizando paládio sob carvão à 40 psi de pressão de hidrogênio por 4h para obter o padrão **105** com 97% de rendimento. Caracterizamos o padrão **105** através de espectrometria no infravermelho onde não observamos a absorção da dupla ligação. A análise por CG/EM apresentou dois picos atribuídos aos isômeros *cis* e *trans* e tempos de retenção diferenciados e em proporções diferentes que apresentaram espectros de massas iguais, com íon molecular de m/z 238 e pico base de m/z 97 atribuído ao fragmento da molécula $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$ correspondente a clivagem da cadeia lateral e os demais picos pouco significativos como os compostos analisados no óleo E. A ausência do fragmento m/z 98 e a semelhança do espectro de massas com os observados para os

componentes do óleo E foram considerados promissores. A análise da mistura por RNM ^1H e RMN ^{13}C ficou prejudicada pela presença da mistura dos isômeros *cis* e *trans* fato também observado por **Hoffmann et. al., (1987)**. O espectro de RMN ^{13}C permitiu observar a predominância do isômero *trans*, pela maior intensidade relativa dos carbonos metínicos em 43,7 e 36,8 ppm em relação aos carbonos correspondentes do isômero *cis* os quais absorvem em 39,7 e 32,5 ppm. A coinjeção destes compostos apresentamos no capítulo V. Realizamos os cálculos de índice de retenção aplicando a equação de **Dool e Kratz (1963)** para este padrão **105** cujo o valor para o isômero *trans* foi de 1708 enquanto para o composto observado no óleo foi de 1710 valores relativamente significativos para podermos afirmar que a série detectada no óleo seja realmente 2-metil *n*-alquil cicloexano.

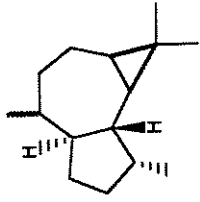
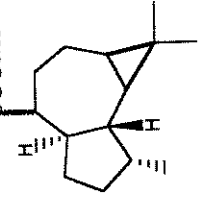
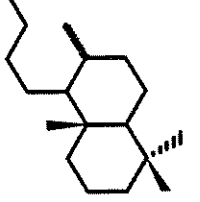
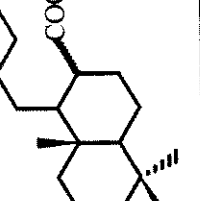
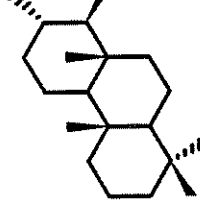
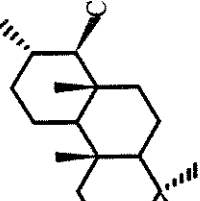
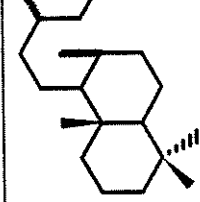
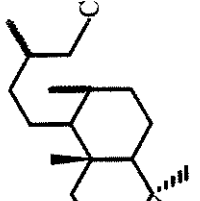
OBTENÇÃO DE PADRÕES

Em levantamentos feitos na literatura, observou-se que tanto os hidrocarbonetos da fração neutra como da fração ácida não mostram dados quanto a sua localização numa mistura tão complexa como observamos nos óleos. Esta dificuldade motivou nosso grupo à realizar um estudo de padrões de ésteres e seus hidrocarbonetos correspondentes uma vez que o índice de retenção destes compostos constituiria num método preciso, que facilitaria a identificação dos constituintes mesmo em se tratando de uma mistura tão complexa .

A metodologia empregada para os cálculos de índice de retenção foi a seguinte:

- 1) utilizamos um óleo com poucos sinais de biodegradação obtido segundo o fluxograma I deste trabalho, onde é possível se obter as parafinas lineares necessárias para o cálculo do índice de retenção de acordo com a fórmula empregada por **Dool e Kratz, (1963)**. IRR-1 é o índice de retenção relativo para os hidrocarbonetos.
- 2) para os ésteres, utilizamos uma mistura de ésteres saturados comercial (fabricante SIGMA) e coinjetamos com os padrões sintéticos. IRR-2 é o índice de retenção relativos para os ésteres.

A programação tanto para os hidrocarbonetos como para os ésteres encontram-se descritas no capítulo VIII deste trabalho. Foi utilizada uma coluna do tipo ULTRA-1. Os valores dos índices de retenção para estes compostos encontram-se listados no Quadro 1. Observamos que para os compostos onde o grupo carbometoxi encontra-se ligado ao anel (entradas 1,2,e 3) as diferenças dos índices de retenção relativos (IRR-1 e IRR-2) são da ordem de 100, enquanto que para o composto com o grupo carbometoxi na cadeia alquílica (entrada 4) os índices de IRR-1 e IRR-2 são próximos entre si.

Entrada	Composto	Índice de retenção relativo-1	Composto	Índice de retenção relativo-2
1		1402 1411		1310 1335
2		1723 1760		1666
3		2070		1976
4		1895 1927		1880 1886 1909 1911

Quadro 1 - Índice de retenção de hidrocarbonetos e seus ésteres correspondentes.

CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos no estudo dos óleos da bacia Sergipe/Alagoas levou a um melhor conhecimento de seus parâmetros moleculares para aferir a sua origem, contribuição da matéria orgânica e níveis de biodegradação.. O estudo da fração neutra dos óleos da bacia Sergipe-Alagoas permitiu detectar várias séries de compostos entre as quais podemos destacar: *n*-alcanos, isoprenóides, compostos monocíclicos (*n*-alquil cicloexano, metil-*n*-alquil-cicloexanos), sesquiterpanos bicíclicos, diterpanos tricíclicos, esteranos tetracíclicos e triterpanos pentacíclicos.

Os níveis de biodegradação destes óleos, segundo a escala de **Peters e Moldowan 1993**, variavam entre nível 1 (óleo F) e nível 6 (óleo A) correspondente a óleo biodegradado com a ausência total das parafinas lineares e isoprenóides. A origem marinha evaporítica destes óleos foi confirmada pela alta abundância relativa do gamacerano **32** e a presença do β -carotano **5** associada à baixa relação pristano **3** / fitano **4** (<2) e pristano *n*-C₁₇ / (<1), à baixa abundância dos terpanos tricíclicos, predominância das parafinas lineares ímpares em relação as pares, sendo as parafinas entre *n*-C₁₃ e *n*-C₁₇ as majoritárias. A maior abundância dos esteranos C₂₇ e C₂₉ em relação ao C₂₈ esteranos indica que estes óleos tiveram alguma contribuição de plantas terrestres na formação do sedimento.

O composto “ geológico”, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)20R* esterano C₂₉ epímero biológico, esta presente em todos os casos, o que caracteriza o óleo como imaturo através de alguns parâmetros. Destacamos em seguida alguns dos parâmetros baseados em biomarcadores neutros, utilizados neste trabalho, tais como:

i) A maior abundância do C₂₇ 17 α (H)-trisnorhopano **25** (*Tm*) em relação ao C₂₇ 18 α (H)-trisnorhopano **35** (*Ts*). Como observamos o *Tm* (pouco estável) em maior proporção que *Ts* (mais estável) o que significa pouca evolução térmica.

ii) A isomerização sofrida pelo carbono C-20 nos esteranos C_{29} , mostra que $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H), 20R^*$ epímero biológico e seu epímero geológico $20 S^*$ e $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H), 20R^*$ são mais abundantes que $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H), 20S^*$ o pico da geração do óleo é observada em 0,55, consequentemente como os valores estão abaixo desta relação (veja tabela 9), desta forma estes óleos são pouco evoluídos termicamente .

iii) A presença de C_{29} -hopanos nos óleos estudados em elevadas concentrações indica ambiente evaporítico.

iv) A presença de *n*-alquil-metilcicloexano (óleo E) revelou uma contribuição algal no ambiente marinho para deste óleo. Os dois isômeros da série *cis/trans* foram confirmados por coinjeção com padrão sintético.

O estudo dos biomarcadores ácidos destes nove (9) óleos da bacia Sergipe/Alagoas, revelou a presença dos ácidos lineares, com uma predominância dos ácidos *n*- C_{16} e *n*- C_{18} na maioria dos óleos como esperados para óleos de origem marinha, podendo também está relacionado a “síntese de novo”. A predominância dos ácidos lineares pares também revelam pouca maturidade dos óleos, pois os mesmos diminuem com a evolução térmica das rochas geradoras.

A evolução térmica pode ser avaliada mais detalhadamente a partir da abundância relativa dos ácidos $17\beta(H), 21\beta(H), 22R^*$ (tabela 13) hopanóicos (configuração biológica) que permitiu agrupar e ordenar os óleos estudados em 3(três) grupos: **grupo 1**: os óleos A,H, e I *mais evoluídos termicamente*; **grupo 2**: os óleos B,C,D e E de *evolução intermediária*; **grupo 3**: o óleo G, *menos evoluído*. A hipótese de incorporação de matéria orgânica imatura foi descartada pois os prováveis caminhos de migração são pobres em matéria orgânica. Isto nos levou a concluir que as abundâncias relativas dos ácidos β,β hopanóicos indicam a verdadeira maturação da rocha geradora sem adulteração por incorporação de matéria orgânica imatura durante a migração. Assim os óleos B, C, D, E e F, foram os óleos que migraram inicialmente e os óleos A,H e I por último.

Finalmente podemos concluir que, os óleos B e I, embora localizados em regiões próximas possuem evolução térmica distintas e migraram em épocas geológicas distintas sendo o óleo B o primeiro a migrar.

A maior abundância relativa dos ácidos isoprenóicos nos óleos B (1,84) em relação aos óleos I (0,76) (pristano muito pequeno em relação ao $n\text{-C}_{17}$) nos levou a concluir que o óleo B percorreu um caminho mais longo de migração. O mesmo raciocínio nos levou a comparar os óleos D e F propondo uma maior rota de migração para o óleo D.

A presença do ácido oleico 45 presente em quase todos óleos da fração ácida é atribuída a “síntese de novo”. A presença do ácido $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopanóico reforçou a baixa evolução térmica destes óleos.

Detectamos uma série homologa de pico base de m/z 111 de ($\text{C}_{19}\text{-C}_{25}$) identificada como sendo dimetil n -alquilcicloexano. A incorporação pelo deutério ao pico base (m/z 112) sofrendo um aumento de 1u, levando a crer que o grupo carbometoxi esteja ligado ao anel e não na cadeia lateral. Vale salientar que esta série também foi observada em outros óleos estudados no grupo.

Foram obtidos padrões sintéticos para o RIC m/z 97 de 2 n -undeciltiofeno 91 3 n -undeciltiofeno 99, 2[4,8-dimetilnonil]tiofeno 92, 3 n -undeciltiofeno 99, 3[4,8-dimetilnonil]tiofeno 101. Também para o RIC m/z 97 foi obtido o 2-metil n -decil-cicloexano 105 a coinjeção deste padrão em programação SIM permitiu a identificação desta série de compostos no óleo estudado, devido a baixa abundância relativa observada no óleo.

Finalmente realizamos um estudo comparativo de uma série de ésteres e hidrocarbonetos e obtivemos dois índices de retenção relativos (IRR-1 e IRR-2 respectivamente) para estes padrões. Observando que os compostos com o grupo carbometóxi localizados na cadeia alquilica apresentavam IRR-2 semelhante aos IRR-1 de seus hidrocarbonetos correspondentes.

CAPÍTULO VIII

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO VII

OBTENÇÃO DE PADRÕES

PARTE EXPERIMENTAL

Parte-1

EQUIPAMENTOS REAGENTES E SOLVENTES

Descreveremos os reagentes e solventes e métodos empregados em nosso trabalho experimental.

EQUIPAMENTOS

● Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas(CG/EM)

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

O cromatógrafo estava equipado com um injetor tipo split/splitless e coluna capilar do tipo DB-5 ou Ultra-1. O gás de arraste utilizado foi o hélio. Foram usadas duas programações de temperaturas para a aquisição dos dados: uma para análises dos hidrocarbonetos (fração neutra do óleo e ácidos derivatizados a hidrocarbonetos) e outra para as análises dos ésteres.

Programação para os hidrocarbonetos (fração neutra e derivatizados):

Injetor a 280°C;

A temperatura inicial da coluna foi de 90°C mantida por 0,89 min, seguida de elevação de temperatura a 2,0°C/min até atingir 300°C e finalmente mantida a essa temperatura por 14,11 min . A interface foi mantida 285°C e a energia de ionização por impacto de elétrons a 70 eV. As varreduras foram feitas no modo SCAN com massas variando de 40 a 550 u. O nível de treshold foi 100 com 0,84 scans por segundo. Nas análises dos hidrocarbonetos e ácidos

derivatizados a hidrocarbonetos utilizou-se dois modos de aquisição SCAN e SIM (*Single Ion Monitoring*).

Programação para os ésteres :

A temperatura inicial da coluna foi de 100°C mantida por 0,89 min, seguida de elevação de temperatura a 4°C/min até atingir 320°C e finalmente mantida a essa temperatura por 15 min. A interface foi mantida a 285°C, o detector e a energia de ionização por impacto de elétrons a 70eV. As varreduras foram feitas em SCAN com massas variando de 70 a 600 u. O nível de detecção foi de 50 com 0,81 scans por segundo.

As análises foram realizadas, utilizando-se dois diferentes modos de aquisição de dados: SCAN e SIM, descritos no capítulo IV.

● Cromatografia gasosa (CG).

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas em um aparelho HP 5890, com injetor split/splitless, detector de ionização de chama e equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 de dimensões 30m x 0,25 mm x 0,25µm, J&W Scientific CA, HP- Ultra-1 (25 m x 0,2mm x 0,25µm). O gás de arraste foi o hidrogênio.

As programações de temperatura utilizadas foram:

a) Para os hidrocarbonetos 90°C, 0,89, 2,0°C/min, 300°C, 15 min

Temperatura do injetor-280°C

Temperatura do detetor-300°C

b) Para os ésteres - 100 °C 0,89 min , 4°C / min, 320°C, 15 min .

Temperatura do injetor-280°C

Temperatura do detetor-320°C

● Espectrometria no infravermelho(IV)

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

● Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

RMN ^1H

Os espectros de ressonância nuclear de prótons (RMN ^1H) foram obtidos nos aparelhos Brucker AC 300 P (300,13 MHz) e Varian Gemini 300 (300,07 MHz), utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3 $\delta = 7,26$ ppm), como solvente e como padrão de referência interna tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,0$ ppm). As constantes de acoplamento (J), foram medidas em Hz. Os sinais foram caracterizados como: s=singlete, d=dublete, t=triplete, q=quarteto, dd=duplo dublete, ddd=duplo duplo dublete, dt=duplo triplete, dq=duplo quarteto, m=multiplete, sl=singlete largo.

RMN ^{13}C

Os espectros de ressonância nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C) foram obtidos em espectrômetros Varian Gemini-300 (75,46 Mhz) e Bruker AC 300 P (75,47 MHz). Os deslocamentos químicos de RMN ^{13}C foram registrados em ppm, sendo $\delta = 0,0$ ppm para o TMS e 77,0 ppm para o CDCl_3 .

A interpretação dos dados de RMN ^{13}C foi realizada com ajuda da técnica DEPT 135° (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), onde:

CH_3 /CH = sinal positivo (+), CH_2 sinal negativo (-), e C (não ligado ao hidrogênio) = sinal de $\text{C}_{\text{quart.}}$ ausente, intensidade zero. DEPT 90° CH= sinal positivo e CH_3 , CH_2 , C= ausente.

● Cromatografia em camada delgada (CCD)

As análises por CCD foram realizadas em camada de sílica gel G em espessura 0,25mm, suportada em placa de vidro de 5 x 20 cm. Em cada experimento foi utilizado o eluente apropriado e a revelação final foi feita por irradiação com luz ultravioleta (254 nm) e/ou por pulverização com uma solução de ácido acético, ácido sulfúrico e *p*-anisaldeído (50,0:1,0:0,5) seguida de carbonização em chapa de aquecimento. Para os compostos bromados usamos como revelador, uma solução de ácidos fosfomolibídico numa proporção de 2g do ácido para 50ml de etanol.

● Cromatografia em coluna

As separações por cromatografia em coluna foram realizadas utilizando sílica-gel 60 Merck como fase fixa. A relação sílica/amostra, o eluente ou eluentes utilizados e o volume da alíquota recolhida variaram de acordo com o experimento.

● Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados como material de partida nas reações foram produtos comerciais da Merck, Sigma, Aldrich e Fluka.

Os solventes utilizados em geral, foram de acordo com as necessidades. Os solventes usados na abordagem dos óleos foram tratados e bi-destilados e usados após o tratamento. O algodão usado na abordagem dos óleos foi extraído em extrator do tipo soxhlet com clorofórmio. As pipetas tipo Pasteur foram protegidas na sua extremidade com algodão “extraído”, afim de evitar qualquer contaminação com a amostra. Os solventes usados na síntese dos padrões foram recém destilados de acordo com as técnicas descritas por **Perrin et al., (1986)**.

EXPERIMENTAL

Parte-2

METODOLOGIAS EMPREGADAS NA ABORDAGEM DOS ÓLEOS

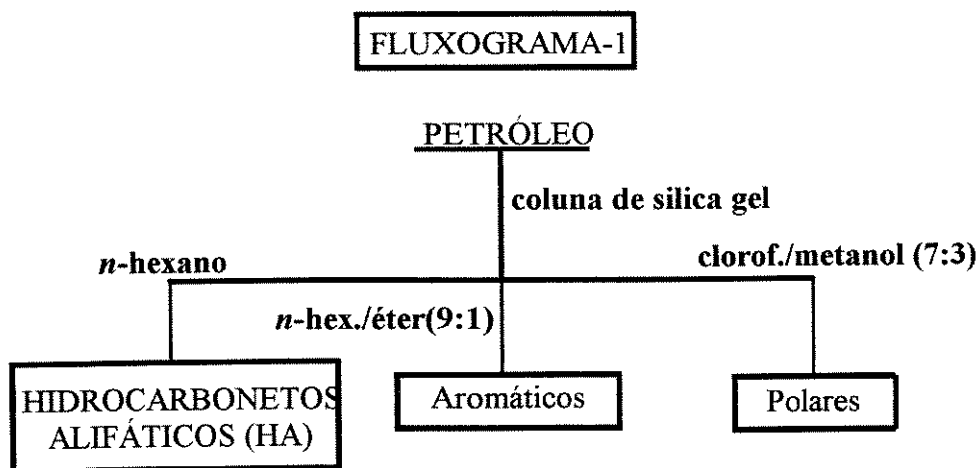
Metodologias empregadas na obtenção dos hidrocarbonetos parafínicos neutros e hidrocarbonetos derivatizados dos ácidos das amostras de petróleo.

As amostras de petróleo foram tratadas segundo o fluxograma 1 e 2. Mostradas no capítulo IV e na oportunidade serão aqui comentadas.

● Obtenção da fração HA (hidrocarbonetos parafínicos da fração neutra)

A fração de hidrocarbonetos parafínicos (HA) foi obtida de acordo com o fluxograma 1.

Fluxograma1-Abordagem das frações alifáticas dos óleos



Uma quantidade aproximadamente 100 mg do óleo foi colocada em uma coluna cromatográfica (tipo bureta de 50ml), contendo 5,5g de silica gel 60 Merck. As frações recolhidas da coluna foram sequencialmente eluídas com os seguintes solventes/ e ou misturas de solventes.

F1- 40ml de hexano, que eluiu os compostos alifáticos

F2-30ml de hexano/ eter (9:1), que eluiu os constituintes aromáticos e

F3- 30ml de clorofórmio/ metanol (7:3), que eluiu os constituintes polares.

A fração 1 (F1) foi denominada de **HA** (fração dos hidrocarbonetos alifáticos) foi alvo de nossos estudos. As demais frações (F2 e F3) não foram objeto de nosso estudo.

A seguir apresentamos a tabela 14, contendo as massas após a eliminação dos solventes das frações obtidas de cada um dos nove óleos estudados neste trabalho.

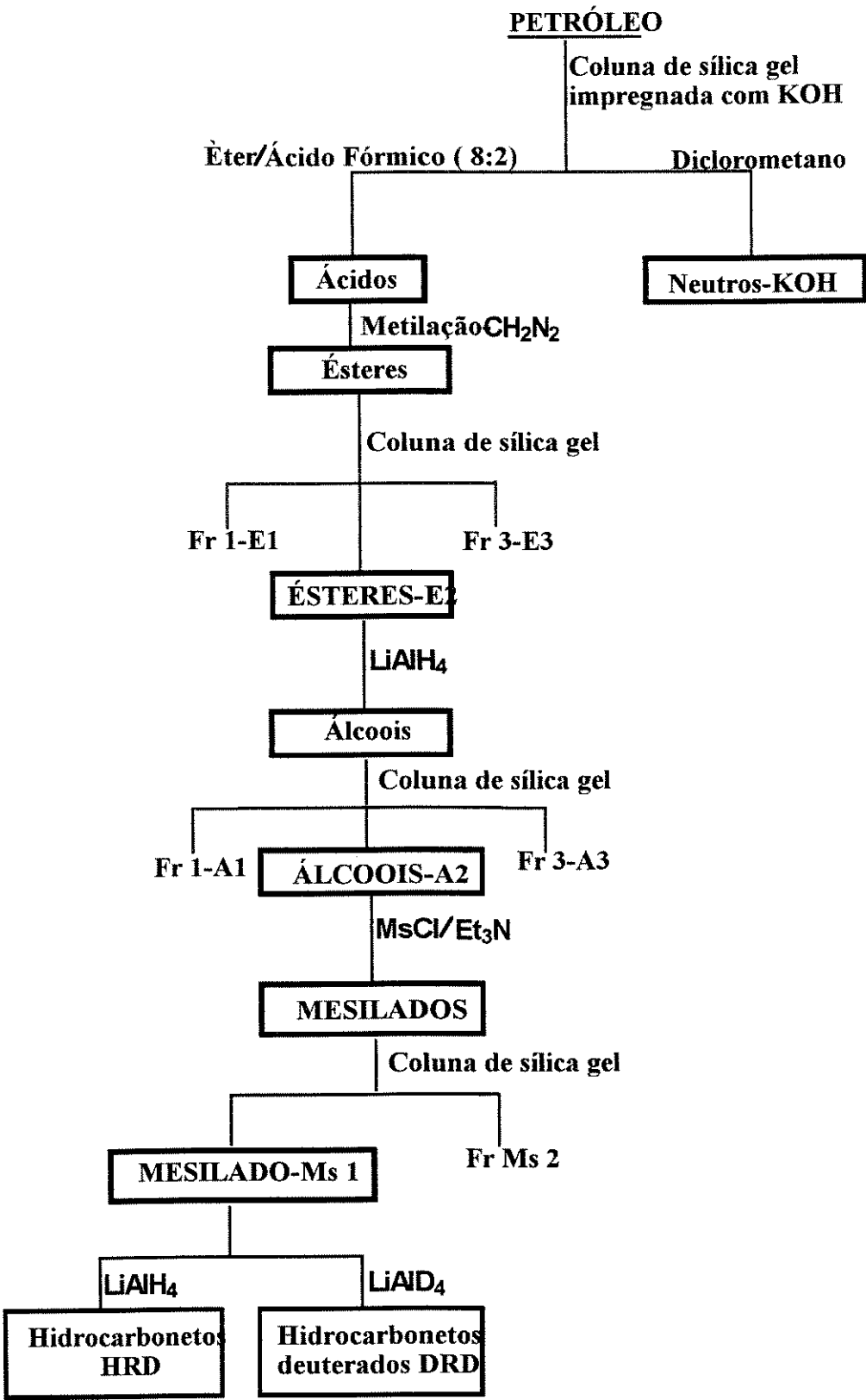
Tabela 14 Massas das frações obtidas após a cromatografia em coluna da fração neutra dos óleos em estudo.

Óleo	Amostra usada (mg)	F1 (mg)	F2 (mg)	F3 (mg)
A	146,00	84,44	45,63	14,99
B	118,68	46,66	41,28	18,81
C	119,60	76,14	27,53	9,39
D	117,40	69,70	26,80	12,20
E	117,00	58,50	16,60	21,00
F	116,60	72,00	26,10	12,20
G	115,90	56,83	21,49	11,00
H	100,81	69,96	16,66	2,19
I	101,69	36,37	49,44	12,29

● Obtenção dos ácidos naftênicos

A fração dos ácidos naftênicos foi obtida segundo o fluxograma 2, mostrado no capítulo IV, que corresponde à metodologia descrita por McCarthy e Duthie (1962) e adaptações dos trabalhos de Ramijak e Solc (1977) e Schmitter *et al.* (1978).

FLUXOGRAMA-2



Para cada óleo estudado, uma amostra (tabela 15) foi aplicada no topo de uma coluna de extração contínua contendo sílica gel impregnada com hidróxido de potássio. A impregnação da sílica gel com hidróxido de potássio foi obtida utilizando-se uma proporção de 8g de KOH para cada 18g de óleo a ser analisado. Neste processo o hidróxido (8g) foi dissolvido sob agitação em isopropanol (110ml) à temperatura ambiente. Após a diluição do hidróxido foi adicionado em pequenas porções de sílica gel (50g) previamente ativada em mufla à 300°C por quatro horas. Esta mistura foi deixada em repouso por quatro horas e posteriormente transferida para a coluna de extração contínua. O excesso da solução de hidróxido de potássio em isopropanol foi removido com cloreto de metileno.

Uma vez preparada a coluna de sílica gel impregnada com hidróxido de potássio, a amostra do óleo a ser analisado foi aplicado no topo desta e eluída continuamente com cloreto de metileno (300ml), por seis horas: com esta extração foi obtidas a fração neutra do óleo. É válido acrescentar que esta fração neutra não foi alvo de nosso estudo. Em seguida a coluna foi eluída, continuamente com uma solução de ácido fórmico a 20% em éter (300 ml), por seis horas. Após evaporação do solvente esta fração contém os ácidos naftênicos e foi denominada de **ANF**: fração dos ácidos naftênicos. Na análise por espectroscopia no infravermelho, foram observadas uma banda em 1705.1 cm^{-1} , característica de carboxila de ácido, banda larga na faixa de 3418.3 cm^{-1} característica de hidroxila de ácido (Figura.57).

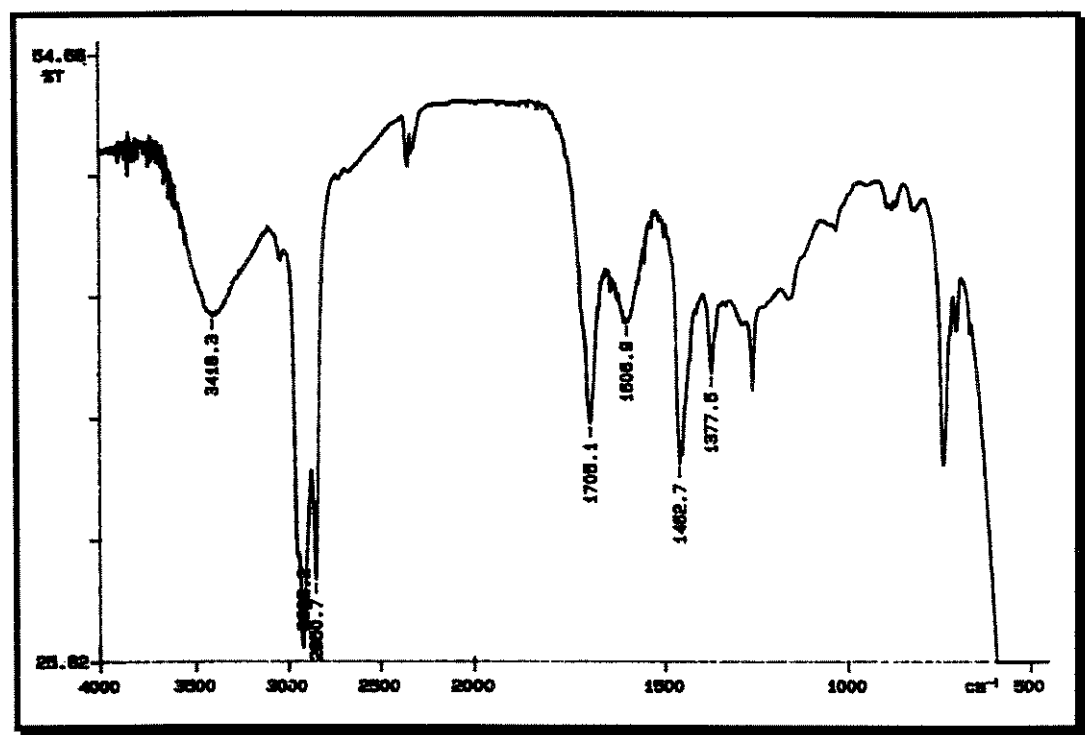


Figura-57 Espectro na região do infravermelho (IV) da fração ácida do óleo “H”

Tabela 15- Massa das frações ácidas obtidas a partir das amostras de óleos, após a extração em coluna de silica gel impregnada com KOH sob refluxo.

Óleo	amostra (g)	fração ácida (mg)
A	20,00	317,62
B	54,20	1,1084
C	55,10	227,15
D	18,00	306,14
E	18,00	171,60
F	18,00	217,40
G	18,00	188,42
H	18,00	184,28
I	18,00	331,50

● Obtenção das frações EAN, HRD e DRD.

Estas frações foram obtidas pela derivatização da fração ANF, conforme o fluxograma-2, mostrado no capítulo 4.

● Esterificação dos ácidos.

A fração ANF foi submetida à uma reação de metilação com diazometano usando a técnica relatada por **Black (1983)**. A amostra que contém os ácidos foi solubilizada com éter, resfriada em um banho de gelo e em seguida o diazometano foi adicionado gota a gota, ao abrigo da luz, até que não se observasse a liberação de gás da mistura reacional. A mistura reacional foi colocada em repouso por duas horas e em seguida foi adicionado cerca da metade do volume de diazometano anteriormente adicionado, esta mistura foi colocada em repouso por doze horas. O éter foi evaporado e o resíduo denominado de ésteres totais. Esta mistura contendo os ésteres totais foi cromatografada em coluna de sílica gel, obtendo-se três frações com os seguintes eluentes: fração E1, eluída com 50ml de hexano, fração E2, foi eluída com 100ml de diclorometano e fração E3, eluída com 100ml de uma mistura de solventes clorofórmio metanol 7:3. As três frações foram comparadas por CCD e analisadas por infravermelho. A fração E2 correspondia à fração ester, uma vez que o espectro da região do infravermelho mostrou uma banda da carbonila de éster em torno de 1737.2 cm^{-1} e o desaparecimento das bandas em 3418.3 cm^{-1} e 1705.1 cm^{-1} (correspondentes à hidroxila e a carbonila do ácido respectivamente) (figura-58).

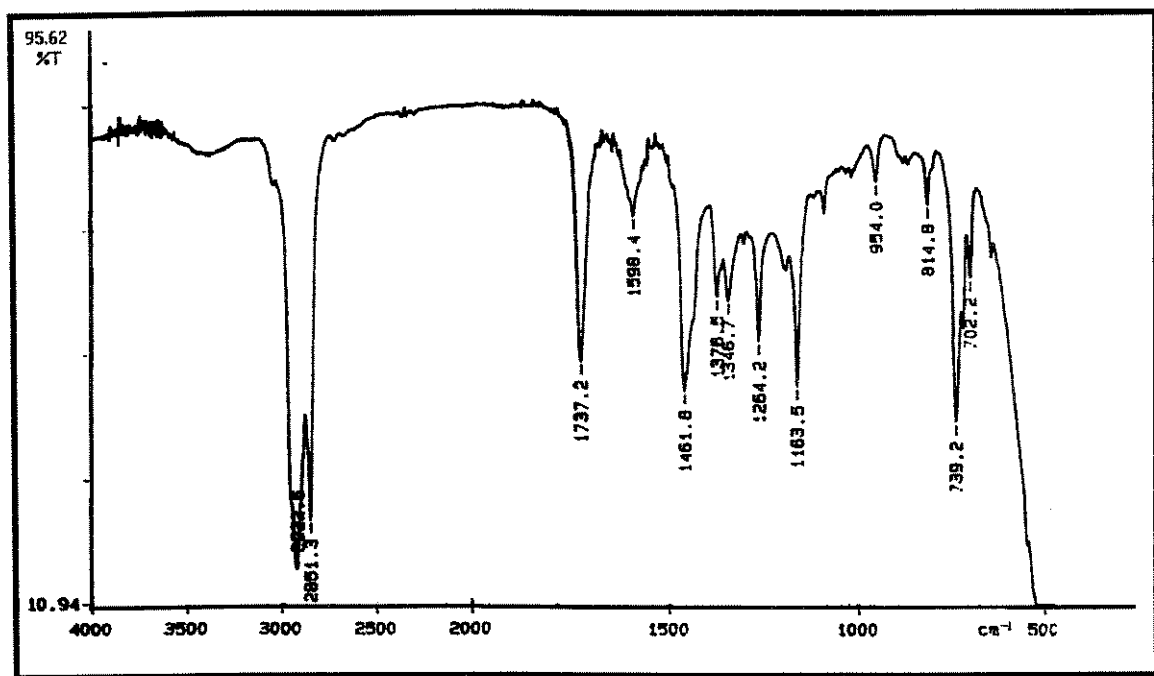


Figura 58-Fração éster (E2), do óleo "H" .

Da fração E2 foi reservada uma parte desta fração (cerca de 5mg) para análise por CG e CG/EM e o restante desta fração foi utilizado nas sequencias de derivatizações para a obtenção das frações **HRD e DRD**.

● Redução dos ésteres (álcoois)

A fração E2 foi dissolvida em 50ml de THF recém destilado, em seguida adicionou-se LiAlH_4 , em excesso até não se observar reação. A mistura foi mantida sob refluxo durante doze horas e após este período adicionou-se acetato de etila, seguido de solução de HCl 6N, gota a gota até a dissolução do material branco gelatinoso (hidróxido de alumínio). A mistura foi extraída com éter etílico e a fase éterea foi lavada com uma solução a 5% de NaHCO_3 (duas vezes de 50ml) e em seguida com água bi-destilada (duas vezes 50ml). Após remoção do solvente da mistura reacional, esta foi denominada de álcoois totais, que foi cromatografado em coluna de sílica gel com três eluentes: fração A1, 50 ml de hexano; fração A2, 100 ml de diclorometano e A3, 100 ml de acetato de etila. As frações A1, A2 e A3 foram analisadas por infravermelho, e

foi observado que a fração A2 não apresentou a absorção em 1737.2 cm^{-1} correspondendo a carbonila de éster e o surgimento da absorção da hidroxila do álcool em $3356,9\text{ cm}^{-1}$ (figura 59).

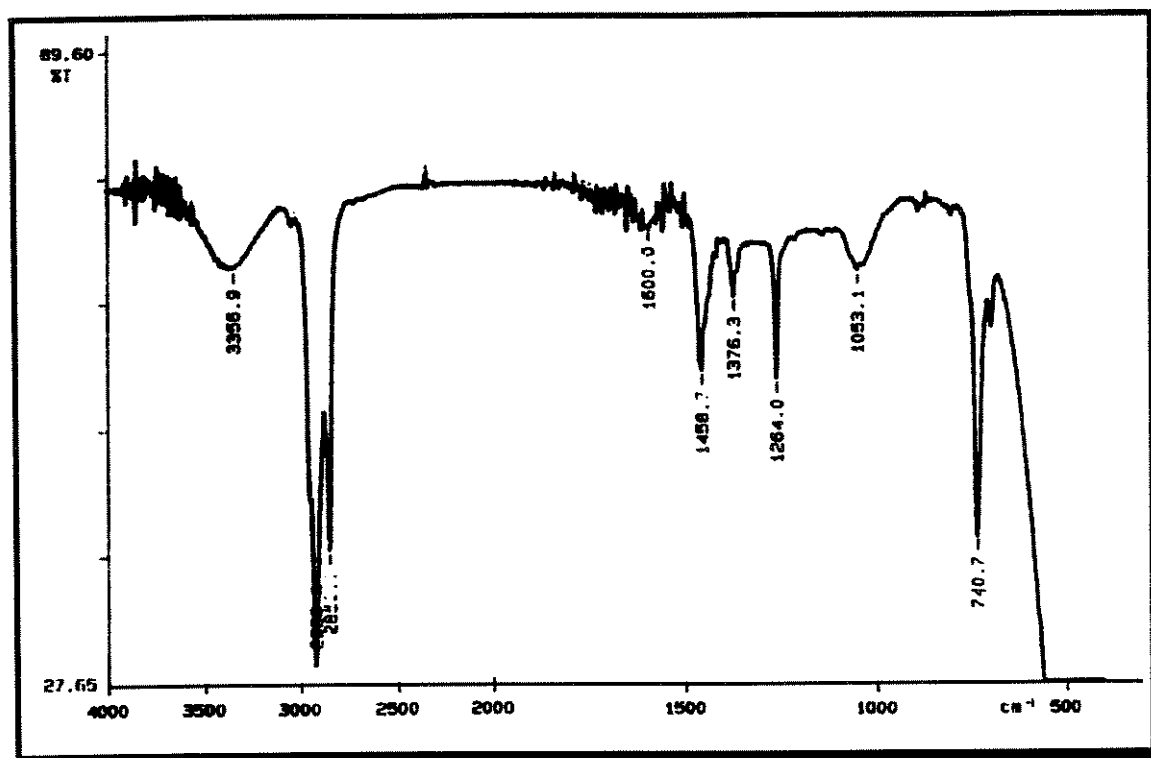


Figura 59- Fração álcool do óleo "H ".

● Mesilação dos álcoois.

A fração correspondente aos álcoois (A2) foi submetida a reação de mesilação com cloreto de mesila, trietilamina e diclorometano na seguinte proporção (1:5:10, respectivamente). A reação foi realizada misturando-se os reagentes num banho de gelo e sob agitação. Após a dissolução da mistura de álcoois em diclorometano, seguido da adição de trietilamina e adição gota a gota do cloreto de mesila. Após dez minutos sob agitação em banho de gelo a mistura reacional foi mantida a 0°C durante 12 horas. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação com a adição de 30 ml de diclorometano e extraída sequencialmente com água destilada (duas vezes de 50 ml), com uma

solução de HCl 10% (duas vezes de 50 ml) e uma solução 5% de NaHCO₃ (três vezes de 30 ml). Este material após remoção do solvente em rotavapor foi então submetido a cromatografia em coluna utilizando-se os seguintes eluentes: Ms1= solução de hexano:acetato de etila (9:1), (100 ml) e Ms2= diclorometano (100 ml) (**Crossland e Servis, 1970**).

Após a comparação por CCD com padrão mostrou que a fração Ms1 foi escolhida como constituída dos compostos mesilados e utilizada na sequência de derivatização.

● Redução dos compostos mesilados com LiAlH₄ e LiAlD₄

A metodologia foi a mesma utilizada na redução dos ésteres:

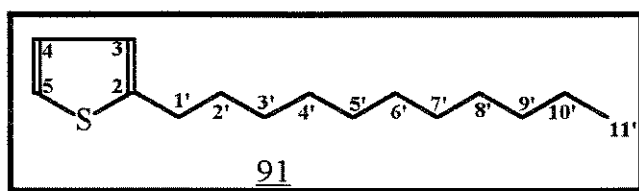
A fração Ms1 dos compostos mesilados foi solubilizado em THF e em seguida dividida em duas metades: uma reduzida com LiAlH₄ e a outra com LiAlD₄. A metodologia empregada foi a mesma usada na redução dos esteres na seção 1.4. O produto resultante da redução com LiAlH₄ foi denominado de **HRD**. Utilizou-se, a seguir coluna cromatografica com três eluentes: HRD1= 40 ml de hexano, HRD2= 30 ml solução de hexano:éter (9:1) e HRD3= 30ml solução de clorofórmio:metanol (7:3). Após comparação por CCD com padrão a fração HRD1 mostrou compatível com os hidrocarbonetos reduzidos dos ácidos. O mesmo procedimento foi realizado com a metade a fração correspondente submetida à redução com LiAlD₄ (**DRD**) ou seja fração dos hidrocarbonetos deuterados, sendo observados o mesmo comportamento cromatografico em CCD que na fração HRD obtida da redução com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH₄). Estas frações (HRD1 e DRD1) obtidas da redução com hidreto de lítio e alumínio e deutereto de lítio e alumínio e foram objeto de nossas análises por CG/EM neste trabalho.

PARTE EXPERIMENTAL

Parte 3

OBTENÇÃO DE PADRÕES

Obtenção do 2-*n*-undeciltiofeno 91



A uma solução de 0,526g (3,3 mmol) de decanol 78 em 20ml de diclorometano em um banho de gelo adicionamos 1,31g (5 mmol) de trifetil fosfina sob agitação; em seguida juntamos em pequenas porções 1.36g (4,2 mmol) de tetrabrometo de carbono (CBr₄). Após uma hora de reação observamos por CCD que todo o álcool fora consumido. Após a remoção do solvente por pressão reduzida, o produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel eluída com hexano, fornecendo 0,69g (3,1 mmol) do brometo 90 (95% de rendimento) (*Kociennski et al., 1977*).

Em um balão de três bôcas sob atmosfera de argônio adicionamos uma solução do 1-bromo decano 0,525g 90 (2,3 mmol) em THF (10 ml) recém tratado. A solução foi resfriada à -78°C e em seguida adicionado gota à gota através de um funil de adição *t*-BuLi (1,5ml; 1,7M em pentano). Após uma hora adicionamos 43mg (0,38 mmol) do 2-tiofenocarboxialdeído 81 solubilizado em THF (3ml), após uma hora, a reação foi interrompida com a adição ao meio reacional de 5ml de água(gota à gota). Adicionamos 20 ml de acetato de etila, a mistura reacional e então transferida para um funil de separação. Após

evaporação do solvente purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, obtemos 84 mg do álcool **91** (0,33 mmol: rendimento 86%) de acordo com tecnica empregada por **Neukom *et al.*, (1986)**. Em seguida o álcool foi solubilizado em diclorometano (5ml) em seguida adicionamos quatro gotas de ácido trifluoro acético e 182,5 mg (1,57mmol) de *t*-butildimetilsilano, a mistura reacional agitada por doze horas a temperatura ambiente. Após este período lavamos a mistura reacional com uma solução de bicarbonato de sódio 5% e extraída com diclorometano. O solvente removido em rotavapor e o material após purificação em coluna cromatográfica forneceu 51 mg de um óleo amarelado, o composto **91** (rendimento 65%). (**Carey e Tremer, 1971; Scofield, 1990**).

R_f=0,53 (pentano)

Características espectrais do composto **91**:

IV 91(^{NaCl} max): 2924; 2852; 1585; 1465 cm⁻¹

EM 91 m/z(%). 238 (3); 111(8), 98 (41), 97 (100), 85 (5 0), 41 (37).

A numeração dos carbonos está indicada na estrutura acima, bem como todos os outros padrões obtidos neste trabalho.

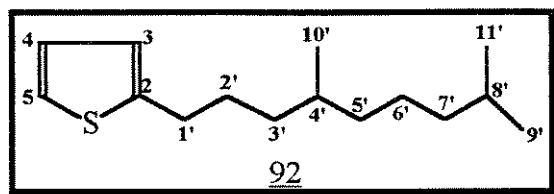
RMN¹H 91 (300 MHz; CDCl₃) δ: 6,78 (1H, m, H-C3), 6,92 (1H, dd, *J*=3,4 e *J*=20,7Hz H-C4), 7,12 (1H,dd,*J*=1,1 e *J*=21,2 H-C5), 2,82 (2H,t, *J*=8,3Hz , H-C1') 1,68 (2H,m, H-C2') 1,58 (2H,m, H-C3'), 1,27 (14H,m, H-C4',H-C5',H-C6 , H-C8'H-C9'H-C10"), 0,89 (3H,t,*J*=6,6Hz, H3C 11').

RMN ¹³C 91 (75,5 MHz; CDCl₃) δ: 145,9 (Co,C2), 122,7 (CH,C3), 123,9 (CH, C4), 126,6 (CH, C5), 31,9 (CH₂, C1'), 31,8 (CH₂ C2'), 29,7* (CH₂, C3'), 29,5* (CH₂, C4'), 29,4* (CH₂, C5'), 29,3 * (CH₂, C6'), 29,7*

(CH₂, C7'), 29,7 (CH₂, C8'), 29,9* (CH₂, C9'), 22,7 (CH₂, C10'), 14,1 (CH₃, C 11')

* Intercambiáveis.

Obtenção do 2-[4,8-dimetilnonil]tiofeno 92



Uma solução de 580 mg (3,7 mmol) de geraniol 94 foi submetido a reação de hidrogenação usando acetato de etila como solvente, paládio sob carvão como catalisador e submetido à uma pressão de hidrogênio de 60 psi, por quatro horas. Filtramos sob celite a mistura da reação de hidrogenação e o solvente evaporado em rotavapor fornecendo 304 mg do álcool 95. Uma solução composto 95 (304 mg; 1,92mmol) adicionamos 20 ml de diclorometano e submetido à reação de halogenação utilizando uma mistura de trifetil fosfina (756 mg; 2,88 mmol). Juntamos a esta solução pequenas porções de tetrabrometo de carbono (789mg; 2,4 mmol). A mistura reacional mantivemos sob agitação durante duas horas à 0 °C em um banho de gelo e ao final desse tempo, o brometo 96 foi extraído e purificado em coluna, que pesou (389 mg; 92%). Para a obtenção do álcool 97 utilizamos de uma solução de THF(15ml) e 336mg do brometo 96 (1,52 mmol) a esta mistura reacional resfriamos a -78°C, adicionamos 2,25 ml de *t*-BuLi (1,7 M em pentano) sob agitação e sob atmosfera de argônio. Em seguida adicionamos o 2-tiofeno carboxialdeído 80 (34,3 mg; 0,307 mmol) solubilizado em 3ml de THF. Após uma hora, a reação foi interrompida com a adição ao meio reacional de água destilada (gota a gota). Esta mistura extraímos com acetato de etila, que após purificação por

cromatografia em coluna forneceu 70,3mg (90 %) do álcool 97. Para desoxigenação do álcool 96 (70.3 mg; 0,27 mmol) dissolvemos em 5ml de diclorometano e resfriamos em banho de gelo e sob agitação em seguida adicionamos 90 mg de *t*-butildimetilsilano (0,77 mmol) solubilizado em 3ml de diclorometano em seguida misturamos a solução do álcool 96 e adicionamos quatro gotas do ácido trifluoro acético, colocamos para reagir durante doze horas . Após este período a mistura reacional transferimos para um funil de separação e adicionamos 15 ml de diclorometano. A fase orgânica foi neutralizada com uma solução de bicarbonato 5%, o solvente evaporado em rotavapor em seguida purificado em coluna cromatográfica. Após a purificação do produto um óleo de cor amarelo claro pesou 41.9 mg o composto 93 (rendimento 65%).

Rf=0,74 (pentano)

Características espectrais do composto 93:

IV 93 (ν^{NaCl} max): 2925;2867; 1583; 1461; 1381 cm^{-1}

EM 93 m/z (%): 238 (9,5), 195 (2,9), 167 (4,6), 111 (14), 98 (42,5), 97 (100) 43 (26,7).

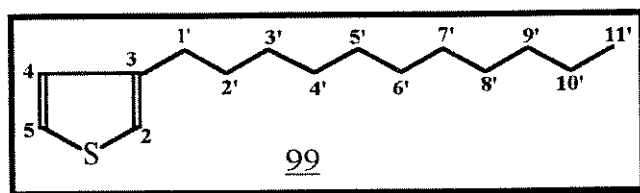
RMN¹H 93 (300 Mhz; CDCl₃) δ : 7,07 (1H, dd, J = 1,3 e 5,2 Hz, H-C5) 6,75 (1H, dd, J = 3,4 e 1,0 Hz, H-C4), 6,88 (1H, dd, J = 3,4 e 5,2 Hz, H-C3), 2,76 (2H, t, J = 8 Hz, H2-C1'),

RMN ¹³C (75,5 MHz; CDCl₃) δ : 145,9 (Co, C2), 126,6 (CH, C3), 124,0 (CH,C5), 123,4 (CH,C3), 39,3 (CH₂,C1') 19,7 (CH₃, C10'), 22,6*

(CH₃, C9'), 22,7* (H₃C-C 11), 28,0 (CH, C8'), 32,6 (CH, C4'), 39,3 (CH₂, C1'), 37,2 (CH₂, C7') 24,7 (CH₂, C6'), 36,5 (CH₂, C5'), 32,6 (CH₂, C3'), 29,4 (CH₂, C2').

* Intercambiáveis.

Obtenção do 3-n-undecildeciltiofeno 99



Em um balão de três bocas adicionamos uma solução de 840 mg de 1-bromo *n*-decano 90 (3,81 mmol) em THF (10 ml), esta foi resfriada à -78 °C e sob atmosfera de argônio adicionamos gota à gota 2,25 ml de *t*-BuLi (1,7M em pentano). Após uma hora adicionamos 86,01 mg (0,76 mmol) de 3-tiofenocarboxialdeído 97 solubilizado em 5ml de THF e após uma hora, a reação foi interrompida com a adição de 5ml de água destilada e transferida para um funil de separação e extraída com 15 ml de diclorometano. A mistura reacional foi concentrada em rotavapor, em seguida purificada em coluna cromatográfica fornecendo 131mg do álcool 98 (0,51 mmol), 82%. O álcool foi dissolvido em 10 ml de diclorometano a mistura submetida a agitação magnética à temperatura ambiente, em seguida juntamos 182 mg (1,57 mmol) de *t*-butildimetil silano dissolvido em 3ml de diclorometano, e quatro gotas de ácido trifluoracético. Após doze horas sob agitação transferimos a mistura reacional para um funil de separação, com a adição de 20 ml de diclorometano a fase orgânica lavada com uma solução de bicarbonato de sódio 5%. A fase orgânica concentramos em rotavapor. Após a purificação do material em coluna

cromatográfica, obtivemos 54mg de um óleo 3-*n*-undeciltiofeno **99** de cor amarelo claro (rendimento 45%).

Rf=0,69 (pentano)

Características espectrais do composto **99**:

IV 99 (ν^{NaCl} max): 2923; 2853; 1453 cm^{-1}

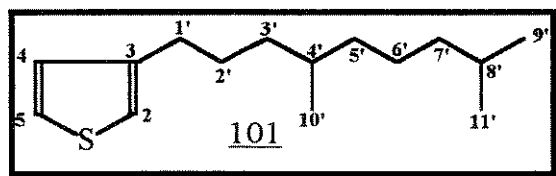
EM 99 m/z (%): 238 (11), 111 (12,2), 98 (100), 97 (49,5), 43 (9).

RMN¹H 99 (300 MHz; CDCl_3) δ : 7,23 (1H, dd, $J= 2,9$ e 21,7, C5), 6,95 (1H, m), 6,92 (1H, m), 0,88 (3H, t , $J=6,7$ H₃-C11'), 2,62 (2H, t, $J=7,5$, H₂-C1'),

RMN ¹³C 99 (75,5 MHz; CDCl_3) δ : 143,3 (Co, C3), 128,3 (CH,C4), 125,0 (CH, C5), 119,7 (CH,C2), 14,3 (CH₃,C11'), 22,7* (CH₂,C10'), 31,9 (CH₂,C1'), 30,6*(CH₂, 9'), 30,3* (CH₂,C8'), 29,7*(CH₂,C2'), 29,7*(CH₂,C7'), 29,6*(CH₂,C6'), 29,6*(CH₂,C5'), 29,5*(CH₂,C4'), 29,3*(CH₂,C3').

*** Intercambiáveis**

Obtenção do 3-[4,8-dimetilnonil]tiofeno 101



Em um balão de três bocas adicionamos uma solução de 1-bromo 3,7-dimetil octano 96 (840 mg; 3,81 mmol) em 15ml de THF resfriada à -78°C sob atmosfera de argônio, adicionamos gota à gota 2,25 ml de *t*-BuLi (1,7M em pentano). Após duas horas adicionamos gota à gota de 3-tiofenocarboxialdeído 97 86,1mg solubilizado em 10ml de THF. Decorridas duas horas, a reação foi interrompida com a adição de 5ml de água destilada e transferida para um funil de separação com a adição de 20 ml de diclorometano. A mistura reacional concentramos em rotavapor e purificamos em coluna cromatográfica fornecendo 108 mg do álcool 100. O álcool 100 transferido para um balão e solubilizado em 15 ml de diclorometano e sob agitação a temperatura ambiente adicionamos *t*-butil dimetil silano (186 mg). Após duas horas transferimos para um funil de separação com adição de 20 ml de diclorometano. A fase orgânica lavamos com uma solução de bicarbonato de sódio à 5%. Após purificação em coluna cromatografica obtivemos 48mg de um óleo o composto 101 de cor amarelo claro (rendimento 47%).

Rf=0,71 (pentano)

Características espectrais do composto 101.

IV101 (ν^{NaCl} max): 2925; 2853; 1465; 1381 cm^{-1}

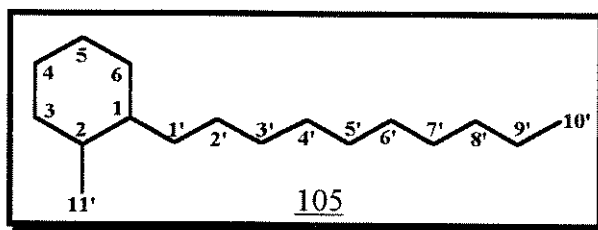
EM 101 m/z(%): 238 (21), 195 (2,8), 153 (3,4), 98 (100), 97 (44,8), 43 (9).

RMN¹H 101 (300 MHz; CDCl₃) δ : 7,26 (1H, dd, $J=3$ e $J=4,9$ H-C5), 7,23 (1H, m, C2), 6,90 (1H,m), 2,62 (2H, t, $J=7,6$ Hz, C1'), 0,85 (3H,dl,H3-C9'), 0,85 (3H,dl,H3-C, C11'), 0,86 (3H,dl, H3-C9'),

RMN ¹³C 101 (75,5 MHz; CDCl₃) δ : 143,3 (Co,C3), 124,0 (CH, C2), 128,2 (CH,C4), 125,2 (CH,C5), 19,6 (CH₃, C10'), 22,6*(CH₃, C9'), 22,7* (CH₃, C11'), 27,9 (CH, C8'), 32,6*(CH,C4'), 39,3* (CH₂, C1'), 37,2 (CH₂,C7'), 24,8 (CH₂, C6'), 28,0 (CH₂, C3'), 30,6 (CH₂,C5'), 36,7* (CH₂,C2)

* Intercambiáveis

Obtenção do 2-metil n-decilcicloexano 105



Sob agitação colocamos em um balão de três bocas sob atmosfera de argônio 700mg de 1-bromo decano 90 (9,59 mmol) solubilizado em 15 ml de THF à -78 °C, em seguida adicionou-se gota a gota de *t*-BuLi(2,5 ml) (1,7M em pentano) e colocamos para reagir durante uma hora, após este período solubilizamos 2-metil ciclohexanona 102 (107 mg, 0,96 mmol) em 10ml de THF, adicionamos gota a cetona através do funil de adição e colocamos para reagir durante duas horas. Após este período interrompemos a reação com adição de 10 ml de água destilada gota à gota. Transferimos a mistura reacional para um funil de separação com a adição de 20 ml de diclorometano e em

seguida lavamos a mistura reacional com uma solução de bicarbonato de sódio à 5% , separamos a fase orgânica e concentramos em rotavapor. A purificação do álcool **102** em coluna e obtemos 124mg (rendimento 50%). Para a desidratação do álcool **102** (124 mg, 0,488 mmol) solubizamos em diclorometano (15ml) e colocamos sob agitação 118,6 mg de sulfato de cobre sob sílica gel (0,744 mmol) e refluxo durante doze horas. A mistura filtrada com ajuda de 15ml de diclorometano em funil comum, o material após purificação em coluna cromatografica forneceu 77,7 mg (rendimento 68%) da mistura de alcenos **104** (Nishiguchi et al.,1987). A mistura de alcenos **104** foi solublisada em acetato de etila (15 ml) e submetemos à hidrogenação usando-se paládio sob carvão como catalisador, sob a pressão de 60 psi por quatro horas. Após quatro horas a mistura da reação de hidrogenação filtramos sob celite. Após a remoção do solvente, obtivemos 70mg de um óleo de cor branca caracterizado como sendo o 2-metil *n*-decilcicloexano **105** (rendimento 97 %).

Rf=0,83 (hexano/acetato de etila 8:2).

Características espectrais do composto **105**:

IV 105 (ν^{NaCl} max): 2992;2852;1465; 1376 cm^{-1}

EM 105 m/z (%) :238 (3); 210 (1); 97 (100); 96 (20); 69 (15); 55 (58).

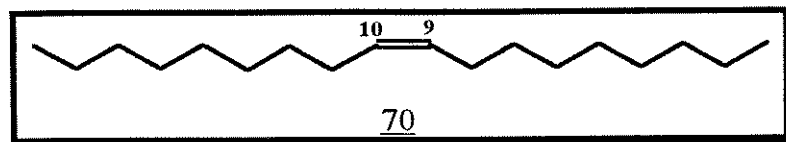
RMN¹H 105 (300 MHz; CDCl₃) δ :

RMN ¹³C 105 (75,5 MHz; CDCl₃) δ : 36,8 (CH, C2 *trans*), 43,8 (CH, C1*trans*), 32,0 (CH, C2*cis*), 39,7 (CH, C1*cis*), 14,0 (CH₃, C10'), 20,3 (CH₃, C11'), 32,0 (CH₂, C3), 31,7* (CH₂, C4), 29,5* (CH₂, C5), 32,4 (CH₂, C5), 35,8 (CH₂,C 1'), 29,5 *(CH₂, C2'), 29,1* (CH₂, C3'), 30,0* (CH₂, C4'), 26,4*

(CH₂, C5'), 31,7* (CH₂, C6'), 26,5* (CH₂, C7'), 33,4 (CH₂, C8'), 22,5*(CH₂, C9').

***Intercambiáveis.**

Obtenção do 9-Octadeceno 70



A metodologia empregada na obtenção do 9-octadeceno 70 foi a mesma usada na abordagem para os hidrocarbonetos derivatizados (HRD), Parte-2.

Colocamos 800mg de ácido oleico comercial num balão de 50ml solubilizado em éter etílico (10ml) e em seguida resfriamos o balão à 0°C. Adicionamos aos poucos diazometano ao abrigo da luz, até que não observássemos a liberação de gás da mistura reacional. A mistura foi deixada em repouso durante duas horas e adicionamos novamente adicionamos diazometano cerca da metade do volume anteriormente adicionado, deixamos em repouso durante doze horas. Evaporamos em evaporador rotativo o excesso de solvente e purificamos a mistura em coluna o ester do ácido oleico 45 que possuiu 751,1 mg (89,5%) de rendimento.

Para a redução dos ésteres, solubilizamos 681mg em THF (15 ml) recém destilado em balão de 50 ml e adicionamos LiAlH₄ aproximadamente (200mg) e colocamos sob refluxo durante quatro horas. Processamos a reação adicionando a mistura 15 ml de acetato de etila, seguido de solução de HCl 6N gota a gota até a dissolução do material. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação. Adicionamos a mistura 30 ml de água destilada, extraímos duas vezes, adicionamos 30ml de éter e em seguida neutralizamos a fração orgânica com bicarbonato de sódio 5% (duas vezes com 50 ml).

Concentramos a mistura orgânica em rotavapor e em seguida purificamos o álcool em coluna que pesou 468,1 mg (74,6% de rendimento).

Para a mesilação do álcool, resfriamos e solubilizamos com 10 ml de diclorometano à 0 °C e em seguida adicionamos os reagentes cloreto de mesila, trietilamina numa proporção de (1:5 respectivamente). Colocamos a mistura reacional em freezer durante 12 horas. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação com a adição de 30 ml de diclorometano e extraída sequencialmente com água destilada (duas vezes de 50 ml), solução de HCl 10 % (duas vezes de 50 ml) e uma solução de bicarbonato 5% (duas vezes de 30 ml). Esta mistura após eliminação de água com sulfato de sódio anidro, removemos o solvente em rotavapor em seguida cromatografada em coluna. O composto mesilado pesou 438,7mg (76,1%).

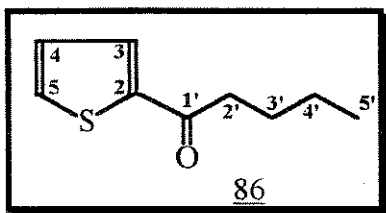
Solublizamos o composto mesilado (438,7mg) em THF recém destilado (20 ml) e em seguida adicionamos ao composto mesilado LiAlH_4 aproximadamente (150 mg). Colamos a mistura reacional sob refluxo durante quatro horas, ao final tratamos de acordo com o procedimento realizados para a obtenção do éster. A redução do composto mesilado após a purificação obtivemos o 9-octadeceno 70 um óleo incolor que pesou 249,95 (74,61 %).

Características espectrais de 70.

IV 70 (ν^{NaCl} max): 2294,4, 2854,0 1655,2, 7433 cm^{-1}

EM 70 m/z (%) : 41 (100), 55 (95%), 69 (73%), 97 (55%), 252 (10%).

Obtenção do composto 86



Em um balão de 50ml três bocas adicionamos o 2-tiofenocarboxialdeído 81 (1,2 ml, 21,4 mmol) solubilizado em 20 ml de THF recém destilado, em seguida resfriamos em banho de gelo seco e álcool e sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Adicionamos gota à gota através de um funil de adição 4,3 ml (46,5 mmol) de *n*-BuLi. Após duas horas de reação adicionamos gota à gota através do funil de adição 15 ml de água destilada. A mistura foi transferida para um funil de decantação com a adição de 20 ml de éter e lavado com 30 ml de água destilada. Separamos a fase orgânica e concentramos em rotavapor e em seguida purificamos em coluna cromatográfica, álcool pesou 3,18 g (87,4%).

Submetemos a oxidação do álcool 82 utilizando o procedimento de **Ratcliffe e Rodehorst (1970)**. Colocamos 600 mg do trióxido de cromo, 948 mg de piridina e 20 ml de diclorometano sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 30min. Ao final de 30 min o álcool 82 foi adicionado ao meio reacional solubilizado com 20ml de diclorometano, que ao final de 30 min a mistura reacional foi decantada e filtrada em funil comum com a adição de 20 ml de diclorometano. Em seguida, a solução orgânica foi transferida para um funil de separação e lavada em três vezes (de 50 ml) com uma solução de 5% de hidróxido de sódio, três vezes (de 50 ml) com uma solução de ácido clorídrico 5 %, três vezes (de 50 ml) com uma solução de bicarbonato de sódio e 100 ml de uma solução saturada de cloreto de sódio. Em seguida a mistura reacional foi seca com sulfato de sódio anidro. A solução orgânica foi

concentrada em rotavapor e purificada em coluna cromatográfica. O produto desta reação a cetona **86** pesou 82,82 mg com rendimento de 84,5%.

R_f=0,62 (hexano/acetato de etila 8:2).

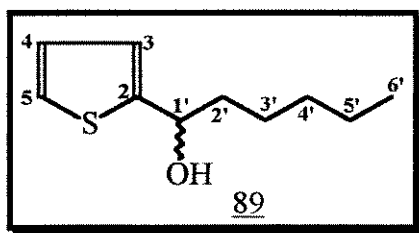
Características espectrais da cetona **86**

EM 86 m/z (%): 41 (10), 111 (100), 128 (60%), 168 (15).

RMN¹H 86 (300 MHz; CDCl₃) δ: 7,0 (1H,dd,*J*=3,7 e 5,1, H-C3), 7,54(1H,dd,*J*=1, e 4,9, H-C4), 7,63 (1H, dd,*J*=1e 3,9, H-C5), 2,80 (2H,t, *J*=7,3, H-C2'), 1,65 (2H,m, H-C3'), 1,34 (2H, m H-C4'), 0,86 (3H,t,*J*=7,3, H3-C5')

RMN ¹³C 86 (75,5 MHz; CDCl₃) δ : 144,5 (Co, C2),131,6 (CH,C3), 133,6 (CH, C4), 133,5 (CH,C5), 193,6 (Co, C1') 38,9 (CH₂,C2'), 22,2 (CH₂, C3'), 26,7 (CH₂, C4'), 13,7 (CH₃,C5').

Obtenção do composto **89**



Em um balão de três bocas de 50 ml adaptamos um condensador de refluxo, um funil de adição e um septo de borracha. Submetemos este sistema atmosfera de argônio, adicionamos em seguida através do septo 37,92 mg (1,58 mmol) de magnésio recém tratado e quantidades catalíticas de iodo, resfriamos à 0°C com gelo. O magnésio foi previamente tratado com uma solução de HCl

2% e em seguida lavado com água destilada e éter. Secamos o magnésio em mufla à 150°C durante duas horas. A solução de 202,5 mg (1,35 mmol) de 1-bromo pentano 77 solubilizado em éter (15 ml), recém tratado adicionamos ao sistema através do funil de adição. Esta solução era ocasionalmente agitada e ao final de vinte minutos verificamos a formação do reagente de Grignard pela formação de um precipitado branco leitoso. Adicionamos em seguida o 2-tiofenocarboxialdeído 81, 1,53 mg (1mmol) solubilizado em 10ml de éter esta mistura, mantivemos sob agitação magnética durante duas horas. Ao final deste período, transferimos para um funil de separação, filtrando previamente para separar o excesso de magnésio da mistura reacional. Esta mistura lavamos com água (50ml duas vezes), cloreto de amônio 5% (duas vezes de 50 ml), separamos e secamos com sulfato de sódio anidro. Evaporamos o solvente em rotavapor e ao final do processo o álcool 89 pesou 220,63 mg de um óleo de coloração amarela clara, com rendimento de 87,9%.

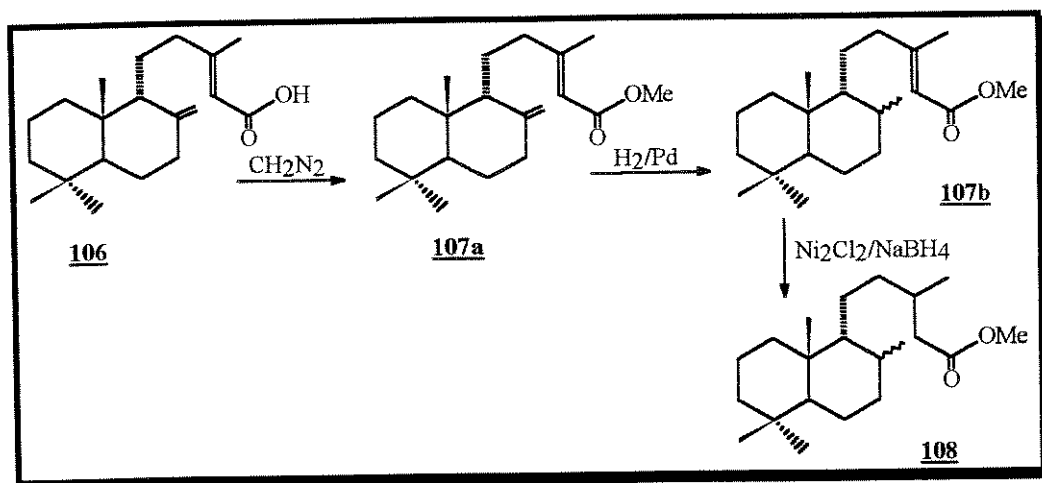
Rf=0,62 (hexano/acetato de etila 8:2).

Características espectrais do composto 89 :

EM 89 m/z (%): 45 (20%), 85 (40%), 113 (100%), 123 (18%), 166 (5%), 184 (10 %).

RMN¹H 89 (300 MHz; CDCl₃) δ: 6,87 (1H, m, H-C3), 6,90 (1H,m, H-C4), 7,17 (1H,m,H-C5), 4,83 (1H,t,J=6,7, H-C1'), 1,78 (2H,m,H-C2'), 1,24 (6H, m, H₂-C3', H₂-C4', H₂-C5'), 0,80 (3H,sl,H₃-C6'), 2,0 (1H,sl, OH).

RMN ¹³C 89 (75,5 MHz; CDCl₃) δ : 148,2 (C_o,C₂), 122,9 (CH,C₃),125,7 (CH,C₄), 123,6 (CH,C₅), 69,5 (CH,C₁'), 38,3 (CH₂,C₂'), 30,6 (CH₂,C₃'), 24,5 (CH₂,C₄'), 21,5 (CH₂,C₅'), 13,0 (CH₃,C₆').

Obtenção do composto **108**

Dissolvemos 98,73 mg (0,32 mmol) do ácido copálico **106** em 10 ml de éter num balão de 50 ml, em seguida resfriamos à 0°C e adicionamos diazometano aos poucos até que não fosse observado a formação de bolhas. Após quatro horas evaporamos o solvente. Em seguida, purificamos o éster em coluna obtendo **107a** 69 mg (66%). O éster **107a** (69 mg-0,21 mmol) foi hidrogenado usando acetato como solvente (20ml) e paládio como catalisador à 40 psi de pressão em atmosfera de hidrogênio. Após uma hora o material hidrogenado foi filtrado sob celite utilizando acetato de etila como solvente. O material hidrogenado foi cromatografado em coluna, fornecendo o éster **107b** pesando 61,9 mg (0,19 mmol) com 91% de rendimento. Para a redução da dupla $\alpha\beta$ -insaturada do éster **107b** usamos a metodologia empregada por Jung *et al.*, (1986). Em um balão de 50ml dissolvemos 61,9 mg do éster **107b** (0,19mmol) em 10ml de metanol e em seguida resfriamos à -15°C e adicionamos $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12mg) dissolvido em 5ml de metanol. Adicionamos em seguida pequenas porções de NaBH_4 (11,87mg), agitando a mistura reacional durante 30min. Em seguida a mistura reacional foi acidificada com uma solução de ácido clorídrico 10% e agitada até o desaparecimento da coloração escura. Logo após a mistura foi neutralizada com bicarbonato de sódio 5% e concentrada em rotavapor e assim obtivemos 52,3 mg do composto **108** com 39% de rendimento.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- Albaiges, J. (1980). Identification and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. In *Adv. in Org. Geochem.* 1979 19-28.
- Alexander, R., Kagi, R., Noble, R. (1983). Identification of bicyclic sesquiterpenes drimane eudesmane in petroleum. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* 226-228.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Noble, R., e Volkman, J.K. (1984). Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Org. Geochem.* 6, 63-70.
- Anders, D.E., e Robinson, W. E.,(1971). Cycloalkane constituents of the bitumen from the Green River shale. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 661-678.
- Aquino Neto, F.R., Restlé, A., Connan, J., Albrecht, P., Ourisson, G. (1982). Novel Tricyclic terpanes (C₁₉,C₂₀) in sediments and petroleums. *Tetrahedron Lett.* 23,19 2027-2030.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M.,Restlé, A., Connan, J., Albrecht, P. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjoroy M.et al.) 659-667.
- Aquino Neto, F.R.;(1984). Hidrocarbonetos Saturados Como Indicadores Geoquímicos Moleculares, *Quimica Nova*, Abril, 79-85.
- Aquino Neto, F.R.; Trigiús, J. ; Azevedo, D.A.; Rodrigues, R. e Simoneit, B.R.T. (1992). Organic Geochemistry of geographically unrelated tasmanites. *Org. Geochem.* 18, 791-803.
- Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R. , Simoneit, B.R.T.(1994). Extended saturated and monoaromatic tricyclic terpenoid carboxylic acids found Tasmanian tasmanite. *Org. Geochem.* 22,991-1004.

- Babinski, N. A.; dos Santos, R.C.R. (1987). Origem e Classificação dos Hidrocarbonetos da Bacia Sergipe-Alagoas - Caracterização Geoquímica *Geociências PETROBRÁS*, 1, 87-95.
- Barakat, A.O., e Yen, T.F. (1990). Distribution of pentacyclic triterpenoids in Green River oil shale kerogen. *Org. Geochem.* 15, 299-311.
- Barakat, A.O., Rullkotter, J. (1994). Occurrence of bound 3 β -carboxysteroids in geological samples. *Energy & Fuels*, 8, 481-486.
- Behar, F.H. e Albrecht, P. (1984), Correlation Between Carboxylic Acids and Hydrocarbons in several Crude Oils. Alteration by Biodegradation. *Org. Geochem.* 6, 597-604.
- Bendoraitis, J.G.(1973). Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum- Aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes . In: *Advances in Organic Geochemistry 1973* (B. Tissot and F. Bienner eds). Editions Technip, Paris, 209-224.
- Black, T.H., (1983). The preparation and reactions of diazomethane. *Aldrichim. Acta* 16, 3-11.
- Boon, J., De Leeuw, J.W., Burlingame, A.L. (1978). Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze-III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 631-644.
- Brassell, S. C., Wardroper, A.M.K., Thompson, I.D., Maxwell, J.R. and Eglinton, G.(1981). Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature*, 290, 693-696.
- Brassell, S. C. , Eglinton, G., and Mo, F.J. (1986). Biological marker compounds as indicators of depositional history of the Maoming oil shale. *Org. Geochem.* 10, 927-941.
- Budzikiewicz, H., Djerassi, C. Williams, D.H.(1965). Interpretation of mass spectra of organic compounds. *Holden Day, Inc. San Francisco*.
- Budzikiewicz, H., (1995). Comunicação pessoal.

- Carey, F. A. and Hsu, C. W. (1969). Carbonium ion-silane hydride transfer reactions. IV. Structure and reactivity at silicon. *J. Organometal. Chem.*, 19, 29-41.
- Carey, F. A. and Tremper, H. S. (1971). Carbonium Ion-silane Hydride Transfer Reactions. V *tert*-alkyl cations. *J. Org. Chem.* 36, 758-761.
- Casson, J., and Liauw, Koei-L. (1965). Characterization and synthesis of a monocyclic eleven-carbon acid isolated from a California petroleum *J. Org. Chem.*, 30, 1763-1769.
- Casson, J., e Khodair, A.I.A.. (1967). Isolation of the 11-carbon acyclic isoprenoid acid from petroleum. Mass spectroscopy of its *p*-phthalimidophenacyl ester. *J. Org. Chem.* 32, 3430-3433.
- Chadwick, D. and Willbe, C. (1977). High-yield syntheses of dilithio-derivatives of furan, thiophen, N-methylpyrrole, 3-methylfuran, and 3-methylthiophen. Application of the method to 2-methylfuran, 2-methylthiophen, 2,5-dimethylfuran, 2,5-dimethylthiophen, benzo[b]furan, benzo[b]thiophen, pyrrole, and indole. *J.C.S. Perkin I.* 887-893.
- Chicarelli, M.I., Aquino Neto, F.R., e Albrecht, P. (1988). Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpane series in immature Brazilian shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1955-1959.
- Clark, J.P., and Philp, R.P. (1989). Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Canadian Petroleum Geologists Bulletin* 37, 401-416.
- Cooper, J.E., and Bray, E.E (1963). A postulated role of fatty acids in petroleum Formation. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 27, 1113.
- Corey, E. J., Schmidt, G. (1979). Useful procedures for oxidation of alcohols involving pyridinium dichromate in aprotic media. *Tetrahedron Lett.* 5, 399.
- Crossland, R. K. and Servis, K. L. (1970). A facile synthesis of methane sulfonate esters. *J. Org. Chem.* 35, 3195-3196.

- Cyr, T. D. and Strausz, O.P. (1983). The structures of tricyclic terpenoid carboxylic acids and their parent alkenes in the Alberta Oil Sands. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1028-1030.
- Cyr, T. D. and Strausz, O.P. (1984). Bound carboxylic acids in the Alberta oil sands. *Org. Geochem.* 7, 127-140.
- Dany, F., Riolo, J. Trendel, J.M., and Albrecht, P. (1990). 3 β -Carboxysteranes, a novel family of fossil steroids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1228-1290.
- De Grande, S.M.B., Aquino Neto, F.R. and Mello, M.R. (1993). Extended tricyclic in sediments and petroleums. *Org. Geochem.*, 20, 1039-1047.
- Dessort, D. and Connan (1993). Occurrence of novel C-ring opened hopanoids in biodegraded oils from carbonate source rocks. *Org. Geochem.* 485-95.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T. , Brassell, S. C. and Eglinton, G. (1978). Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Dimmler, A., Cyr, T. D., Strausz, O.P. (1984). Identification of bicyclic terpenoid hydrocarbons in the saturate fraction of Athabasca oil sand bitumen. *Org. Geochem.* 7, 231-238.
- Dool, H.V.D., Kratz, P.D.J. (1963). A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. of Chrom.* 11, 463-471.
- Douglas, A. G., Douragaghi-Zadeh, K. Eglinton, G., Maxwell, J. R., Ramsay, J. N. (1966). Fatty acids in sediments including the Green River shale (Eocene) and Scottish Torbanite (Carboniferous). In: *Adv. in Org. Geochem.* 315-334.
- Douglas, A. G., Blumer, M., Eglinton, G., and Douragaghi-Zadeh, K. (1971). Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of naturally-occurring acyclic isoprenoid carboxylic acids. *Tetrahedron* 27, 1071-1092.
- Eglinton, G. (1973). Chemical fossils: A combined organic geochemical and environmental approach. *Pure and Applied Chemistry* 34, 3-4, 611-633.
- Ekweozor, C.M. e Udo, O.T. (1988). The oleananes: Origin, maturation, and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins. In: *Advances in*

- Organic Geochemistry 1987* (L.Matavelli and L. Lovelli, eds.) Pergamon Press 131-140.
- Ekweozor, C.M., Okogum, J.I., Ekong, D.E.U.e Maxwell, J.M.(1979). Preliminary organic geochemical studies of samples from Niger Delta (Nigeria). *Chemical Geology*, 27, 29-37.
- Ekveozor,C.M., e Strauz,O.P.,(1983). Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: Their geochemistry In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjoroy, M. et al.), Wiley, Chischester, 746-766.
- Ensminger, A. (1977). Evolution de Composés sedimentares.és Sciences.Thèse de Doctorat és Sciences. Université Louis Pasteur,Strasbourg, France.
- Ensminger, A., Joly, G., Albrecht, P. (1978). Rearranged steranes in sediments and crude oils. *Tetrahedron Lett.* 18, 1575-1578.
- Ervin, J.; Bloch, K. (1964). Biosynthesis of unsaturated fatty acids in microorganisms *Science*, 146,1006-1012.
- Fazeelat, T.; Alexander, R.; Kagi,,R. (1995). Molecular structures of sedimentary 8,14-secohopanes inferred from their gas chromatografic retention behavior. *Org.Geochem.* 23, 641-646.
- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pigan, Brassell, S.C., Eglinton,G., e Jigang, J. (1986). Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Org. Geochem.* 10,119-126.
- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou, Elinton, G., Gowar, A. P. , Jia Rongfen, Fan Shafa e Peng Pigan (1990). Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments. *Org. Geochem.* , 16, 769-779.
- Gallegos, E.J., (1971). Identification of new steranes e terpanes and branched paraffins in Green River Shale by combined capillary gas chromatography and mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1151-1160.
- Gelpi, E. , Schneider, H., Mann, J., and Oro, J (1970). Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9, 603- 612.

- Goosens, H., de Leeuw, J.W. Schenck, P.A., and Brassell, S.C. (1984). Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312, 440-442.
- Grantham, P.J., Posthuma, J. and DeGroot, K. (1980). Variation and significance of the C₂₇ and C₂₈ triterpene content of a North Sea core and various North Sea crude oils. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979* (A.G. Douglas e J. Maxwell, eds) Pergamon Press, New York, 29-38.
- Guadalupe, M.F.M.; Castelo Branco, V.A.; Shimid, J.C. (1991). Isolation of sulfides in oils. *Org. Geochem.* 17, 355-361.
- Hoffmann, C. F., Mackenzie, A.S., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., Oudin, J.L., Durand, B., Vanderbroucke, M. (1984). A biological marker study of coals, shales, and oils from Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia. *Chem. Geol.* 42, 1-23.
- Hoffmann, C.F., Foster, C.B., Powell, T.G., Summons, R.E. (1987). Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca* Zalesky 1917. *Geochem. et Cosmochim. Acta.* 51, 2681-2697.
- Jacobson, S.R., Hatch, J.R., Teerman, S.C., and Askin, R.A. (1988). Middle Ordovician organic matter assemblages and their effect on Ordovician-derived oils. *American Association of Petroleum Bulletin*, 72, 1090-1100.
- Jaffé, R., Albrecht, P. and Oudin, J.L. (1988a). Carboxylic Acids as Indicators of Migration. I. Occurrence and Geochemical Significance of C-22 Diastereoisomers of the (17 β H, 21 β H)C-30 Hopanoic Acid in Geological Samples. *Adv. in Org. Geochem.* (1987), Eds. Mattavelli L. et Novelli L.; 13, 483-488.
- Jaffé, R., Albrecht P., and Oudin, J.L. (1988b). Carboxylic acids as indicators of migration. II. Case of Mahakan Delta, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 389-396.

- Jaffé, R. and Gardinali, P. (1990). Geration and maturation of carboxylic acids in ancient sediments from the Maracaibo Basin, Venezuela. *Org. Geochim.* 16, 211-218.
- Jaffé, R.; Gallardo, M. (1993). Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela. *Org. Geochem* 20, 973-984.
- Jiang, Z.S., and Fowler, M.G. (1986). Carotenoid- derived alkanes in oils from northwestern China. *Org. Geochem.*, 10, 831-839.
- Jurg, J.W., Eisma, E. (1964). Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acids. *Science*, 144, 1451-1452
- Kawamura, K. and Ishiwatari, R., (1981). Polyunsaturated fatty acids in a lacustrine sediment as a possible indicator of paleoclimate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 149-155.
- Kawamura, K., Tannenbaum, E., Huizinga, B.J. and Kaplan, I.R. (1986). Long-chain carboxylic acids in pirolisates of Green River kerogen. *Org. Geochem.* 10, 1059-1065.
- Killops, S.D., Killops, V. J. (1993). An introduction to organic geochemistry. Longman Scientific & Technical.
- Kimble, R. C.; Maxwell, J.R.; Phillip, J.R.; Elinton, G.; Albrecht, P. Ensminger, A.; Arpino.; Ourisson, G. (1974) Triterpenoids and triterpenoids in Messel oil shale. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1165-1181.
- Kleemann, G., Poralla, K., Englert, G., Kjosén, H., Liaaen-Jensen, S., Neunlist, S., and Rohmer, M. (1990). Tetrahymanol from phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: first report of gammacerane triterpene from procaryote. *J. of General Microbiology* 136, 2551-2554.
- Kocienski, P.J., Cernigliaro, G., Feldstein, G. (1977). A synthesis of (+)- methyl n-tetradeca-trans-2,4,5-trienolate, an allenic ester produced by male dried bean beetle *Acanthoscelides obtectus* (Say). *J. Org. Chem.*, 42, 353-355.
- Kvenvolden, K. A. (1966). Molecular distributions of normal fatty acids and parafins in some lower Cretaceous sediments. *Nature*, 209, 573-577.

- Kvenvolden, K. A.(1967). Normal fatty acids in sediments. *J.Am. Oil Chem. Soc.* 44, 628-636.
- Li, M., Johnes, R. B., Mei, B. (1990). A study in early diagenesis: biomarker composition of a suite of immature coals and coally shales. *Org. Geochem.* 16, 1067-1072.
- Livsey, A. , Douglas, A.. G., Connan, J. (1984). Diterpenoid hydrocarbon in sediments from offshore (Labrador) well. *Org. Geochem.* 6, 73-81.
- Lochete, H.L.; Littmann, E.R.(1955). The petroleum acids and bases. Chemical Publishing Co., INC. New York, N.Y.
- Lomas, J. S., Sagatys, D.S. e Debois, J.E. (1971). Steric effects in the dehydration of tertiary alcohols by thionyl chloride-pyridine: An easy synthesis of tri-*t*-butyl-ethylene. *Tetrah.Lett.* 7, 599-602.
- Longman, M.W. and Palmer, S. E. (1987). Organic Geochemistry of mid-continent Middle and Late Ordovician oils. *American Association of Petroleum Bulletin*, 71, 938-950.
- Lopes, J. A. D. (1995). Estudo de biomarcadores em óleos do campo da Fazenda Belém, Bacia Potiguar: Identificação de 3-álquil e 3-carboxialquil esteranos, uma nova classe de biomarcadores. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Machado, da S.S. (1995). Aspectos Moleculares das Frações Neutra e Ácida de Petróleos da Bacia de Sergipe-Alagoas. Síntese de Biomarcadores Aromáticos Derivados de Esteróis. Dissertação de Mestrado UNICAMP, Campinas-SP, Brasil.
- Mackenzie, A.S., Patiense, R.L., Yon, D.A. e Maxwell, J.R. (1982). The effect of Maturation on the Configuration of Acyclic Isoprenoid in Sediments.. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 783-792.
- Mackenzie, A.S., Wolff, G.A. and Maxwell, J.R. (1983). Fatty acids in some biodegraded petroleum: possible origins and significance. *Adv. in Org. Geochem.*, 1981, Edited by Bjoroy M. et al., 637-649.

- Matsuda, H., and Koyama, T.(1977). Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 777-783.
- McCarthy, R.D. e Duthie A.H. (1962). A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *J. Lipid Res.* 3, 117-119.
- Mello, M.R.; Gaglianone, P.C.; Brassell, S. C.; Maxell, R. J. (1988). Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 205-223.
- Milles, J.A.; (1988). Illustrated glossary of petroleum geochemistry, Oxford Science Publications, Oxford.
- Moldowan, J.M., and Seifert, W.K.(1979). Head-to-head linked isoprenoid hydrocarbons in petroleum. *Science*, 204, 169-171.
- Moldowan, J.M., and Seifert, W.K., (1983). Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1531-1534.
- Moldowan, J.M., and Seifert, W.K., (1984). Structural proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1651-1661.
- Moldowan, J. M., Seifert W. K. and Gallegos, E. J. (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Am. Assoc. of Petr. Geol. Bull.*, 69, 1255-1268.
- Moldowan, J.M.; Lee, C.Y.; Watt, D.S.; Jeganathan, A.; Solongui, N.E.; Gallegos, E.J. (1991). Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1065-1081.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Salvatori T., Alajbeg, A., Gjukić, B., Lee, C.Y., and Demaison, G.J. (1992). Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum* - Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 370-401.

- Nascimento, L.R. (1996). Detalhes da história geológica do campo de Albacora-bacia de Campos a partir de biomarcadores ácidos. Tese de doutorado UNICAMP.
- Nes, W.R., Varkey, T. E., Krevitz, K. (1977). The Stereochemistry of sterols at C-20 and its biosynthetic implications. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 260-262.
- Neukom, C., Richardson, D.P., Myerson, J.H., Bartlett, P.A. (1986). Stereocontrolled total synthesis of (±)- tirandamycin A.. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 5559-5568.
- Nishiguchi, T., Machida, N., Yamamoto, E. (1987). Dehydration of alcohols catalyzed by copper(II) sulfate adsorbed on silica gel. *Tetrahedron Lett.* 28, 4565- 4568.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I. (1987). Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. *Org. Geochem.* 11, 151-156.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I. Knox, J. (1985^a). Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2141-2147.
- Noble, R., Alexander, R. and Kagi, I.J. (1985^b). The occurrence of hopano, trisnorhopano and 25-norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales. *Org. Geochim.* 8, 171-176.
- Olah, G.A., Klopman, G. and Schlosberg, R.H. (1969). Chemistry in super acids. *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3261-3268.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1979). The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of natural products. *Pure and Applied Chemistry.* 51, 709-729.
- Perrin, D.D., Armarego, W. L. F.; Perrin, D.R., (1986). Purification of laboratory chemicals. Pergamon Press, Oxford.
- Peters, K. E., Moldowan J. M., McCaffrey, M. A., Fago, F.J. (1996). Selective biodegradation of extended hopanes 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insightss from molecular mechanics. *Org. Geochem.* 24, 765-783.

- Peters, K. E., and Moldowan J.M.(1991). Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Org. Geochem.* 17, 47-61.
- Peters, K.E. and Moldwan, J.M.(1993). The biomarkers guide-interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall New Jersey.
- Philp, P.R. and Oung, J.-N. (1988). Biomarkers. *Anal. Chem.* 60, 887A-896A.
- Philp, R.P., Gilbert T.D., Friederich, J.(1981). Bicyclic sesquiterpenoids and triterpenoids in Australian crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1173-1180.
- Philp, R.P.:(1985). Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra, Elsevier, New York.
- Price, P. (1991). Standard definitions of terms relating to mass spectrometry-A report from the committee on measurements and standards of the American Society for Mass Spectrometry. *J. Am. Soc Mass Spectrom.* 2, 336-348.
- Pu, F. , Baisheng, Z. (1987). Biomarker characteristics of nonmarine oils in China. *Org. Geochem.* 13, 627-632.
- Quirk, M.M., Wardroper, A.M.K. Wheatley, R.E., Maxwell, J.R.(1984). Extended hopanoids in peat environments. *Chem. Geol.* 42, 25-43.
- Radke, M., Welt, D.H. e Willsch, H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Org. Geochim.* 10, 51-63.
- Ramijak, Z. and Solc. A. (1977). Separation of Acids from Asphalts. *Anal. Chem.* 49, 1222-1225.
- Ratcliffe, R. and Rodehorst, R. (1970). Improved procedure for oxidations with the chromium trioxide-pyridine complex. *J.Org.Chem.* 35, 4000-4002.
- Rebouças, L.C.(1992) Ácidos Naftenicos de Petróleos do Campo Albacora, Bacia de Campos e Síntese de Biomarcadores Tese de Doutorado- UNICAMP Campinas- SP.

- Reed, J.D., Illich, H. A.; Horsfield, B. (1986). Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Org. Geochem.* 10, 347-358.
- Rhead, M.M.; Elinton, G.; Draffan, G.H. (1971). Conversion of Oleic Acid to Saturated Fatty Acids in Severn Estuary Sediments. *Nature* 232, 327-330.
- Riva, A., Caccialanza, P.G. and Quagliaroli, F. (1988). Recognition of 18 β (H)-oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter. *Org. Geochem.* 13, 671-675.
- Rubinstein, I., and Strausz, O.P. (1979). Geochemistry of thiourea adduct fraction in Alberta petroleum. *Geochem. Cosmochim. Acta* 43, 1387-92.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., e Albrecht, P. (1975). Rearranged steranes in a shale: Occurrence and simulated formation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1833-1836.
- Rullkotter, J., Meyers, P.A., Schaefer, R., G., e Dunhan, K.W. (1986). Oil generation in the Michigan Basin: A biological marker carbon isotope approach. *Org. Geochem.* 10, 359-375.
- Rullkotter, J., e Wendisch, D. (1982). Microbial alteration of 17 α (H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1545-1553.
- Rullkotter, J., Spiro, B., and Nissenbaum, A. (1985). Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1357-1370.
- Schaeffer, P.; Fache-Dane, F.; Trendel, J.M.; Albrecht, P. (1993). Polar constituents of organic matter rich marls from evaporitic series of the Mulhouse Basin. *Org. Geochem.* 20, 1227-1236.
- Schaeffer, P.; Fache-Dane, F. Albrecht, P. (1994). Characterization of novel 3-carboxyalkyl-steranes occurring in geological samples. *Tetrahedron* 50, 12633-12642.
- Schmitter, J.M., Arpino, P. and Guiochon, G. (1978). Investigation of high-molecular-weight carboxylic acids in petroleum by different combinations of

- cromatography (Gas and Liquid) and Mass Spectrometry (Eletron Impact and Chemical Ionization). *J. of Chomatogr.* 167, 149-158.
- Schmitter, J.M., Sucrow,W and Arpino, P.J.(1982). Occurrence of novel tetracyclic geological markers: 8,14-seco-hopanes in a Nigerian crude oil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2345-2350.
- Scofield, A.de L.(1990). Nouveaux marqueurs biologiques de sediments et petroles riches en soufre: Identification et Mode de Formation. These de Doctorado, L'Université Louis Pasteur , Strasbourg, France.
- Seifert, W.K.(1973). Steroid acids in petroleum-animal contribution to the origin of petroleum. *Pure and Applied Chemistry* 34, 633-641.
- Seifert, W.K., and Howells, W.G.(1969). Interfacially active acids in California crude oil. *Anal. Chem.* 41, 554-562.
- Seifert, W. K., and Moldowan, J. M. (1979). The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 783-794.
- Seifert, W.K., and Moldowan , J. M.(1981). Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Geochimica Acta* 45, 783-794.
- Seifert, W.K., Moldowan, J. M.,Smith, G. W., and Whithehed, E. V. (1978). Frist proff of a C₂₈-pentacyclic triterpane in petroleum. *Nature* 271, 436-437.
- Seifert,W.K. (1975). Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments. Fortschritte der Organischer Naturstoffe Progress in the Chmistry of Organic Natural Products. Spring- Velarg/Vien. 32, 1-49.
- Seifert,W.K.; Moldowan, J.M.(1980) The effect of termal stress on source rock Quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol.12, 229-237.
- Seifert, W.K., Gallegos, E.J., Teeter, R.M. (1972). Proof of structure of steroid carboxylic acids in a California petroleum by deuterium labeling, synthesis, and mass spectrometry. *J.Am.Chem. Soc.* 94,16, 5880-5887.
- Sinninghe Damsté, J.S. Leeuw, J.W.de. (1990). Analysis, struture and geochemical significance of organically-bond sulfur in the geosphere : State of the art and future research. *Org. Geochem.* 16, 1077-1101.

- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I. C., De Leeuw J.W., and Schenck P.A. (1989). The Occurrence and Identification of Series of Organic Sulfur Compounds in Oils and Sediment Extracts:II. Their Presence in Samples from Hypersaline and Non-Hypersaline Paleoenvironments and Possible Application as Source, Paleoenvironments and Maturity Indicators. *Gechim. et Cosmochim. Acta* 53, 1323-1341.
- Souto Filho, J.D.(1994). Utilização de simulador numerico na análise de um processo de migração secundária de petróleo. *Tese de Mestrado*, UNICAMP, Campinas- SP, Brasil.
- Summons, R.E. ; Powell, T. G. ; Boreham,C.J. (1988). "Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic Mc Arthur Basin, Northern Australia : III- Comparison of extractable hydrocarbons " *Geochim. Cosmochim. Acta*. 52, 1747-1763.
- Surdam R.C., Boese S. W.and Crossey, L.J. (1984). The chemistry of secondary porosity. In *Clastic Diagenesis, AAPG Memoir* 37, 127-151.
- Tegelaar, E. W., de Leeuw, J. W., Derenne, S., and Larrgeau, C. (1989). A reappraisal of kerogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 3103-3106.
- ten Haven, H.L.; de Leeuw, J.W.; Rullkotter, J., Sinnninger Damsté, J.S. (1987). Restricted utility of the pristane/phytane ratio as paleoenvironmental indicator. *Nature*, 330,641-643.
- ten Haven , H.L.,de Leeuw,J.W., Sinnninger Damsté, J.S., Schenck, P.A., Palmer, S.E., and Zumberge, J.E.(1988). Application of biological markers in the recognition of paleohypersaline environments. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* 40, 123-130.
- ten Haven, H.L.; Rohmer, M., Rullkotter,J, and Bissert, P. (1989). Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochem. et Cosmochim. Acta* 53, 3073-3079.
- Tissot, B. P. and Welte,D.H.; (1984). Petroleum Formation and Occurrence-A New Approach to Oil and Gas Exploration. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

- Treibs, A. (1936). Chlophyll and heim derivatives in organic mineral substances. *Angewandte Chemie*, 49, 682-686.
- Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. and Albrecht, P. (1982). Identification of a novel series of tetracyclic terpanes (C₂₄-C₂₇). *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 304-306.
- Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J., Albrech, P. (1982). Identification of novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄-C₂₇) in sediments and petroleums. *J.of the Chem. Soc., Chem. Commun.* 304-306.
- Trindade, L.A.F.; (1992). Geochemical Assessment of petroleum Migration and Mixing in the Potiguar and Sergipe-Alagoas Basins, Brazil. Doctor of Philosophy. Stanford University.
- Van Dorsselaer, A., Albrecht, P., and Ourrisson, G. (1977). Identification of novel 17a(H)-hopanes in shales, coals lignites, sediments, and petroleum. *Bull. de la Soc. Chim. de France*. 1-2, 165-170.
- Van Krevelen, D. W. (1961). Coal. Amsterdam- Elsevier New York, 514p
- Volkman, J.K. (1988). Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A.J. Fleet, K. Kelts e M.R. Talbot, eds) Geological Society Special Publication 40, 103- 122.
- Volkman, J.K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* 9, 84-99.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., e Woodhouse, G.W. (1983^a). Demethylated hopanes in crude oils and their application in petroleum geochemistry. *Geochim. et Geochim. Acta*, 47, 785-794.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rullkotter, J. (1983^b). GC-MS characterisation of C₂₇ and C₂₈ triterpanes in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1033-1040.
- Wagner, H., Blatt, S. Zgainski, E.M. (1984). Plant drug analysis. Springer-Verlag.

- Wang, T. G., Simoneit, B.R.T., Philp, R.P. and Yu, C.P. (1990). Extended 8 β (H)-drimane and 8,14-secohopanes series in Chinese Bothead Coal. *Energy Fuels* 4, 177-183.
- Welt, D.H. , Ebhardt,G.(1968). Distribution of long chain n-paraffins and fatty acids in sediments from Persian Gulf. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 465-466.
- Zumberge, J.E. (1983). Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from Williston Basin. In: *Advances in Organic Geochemistry* 1981.738-745.

APÊNDICE

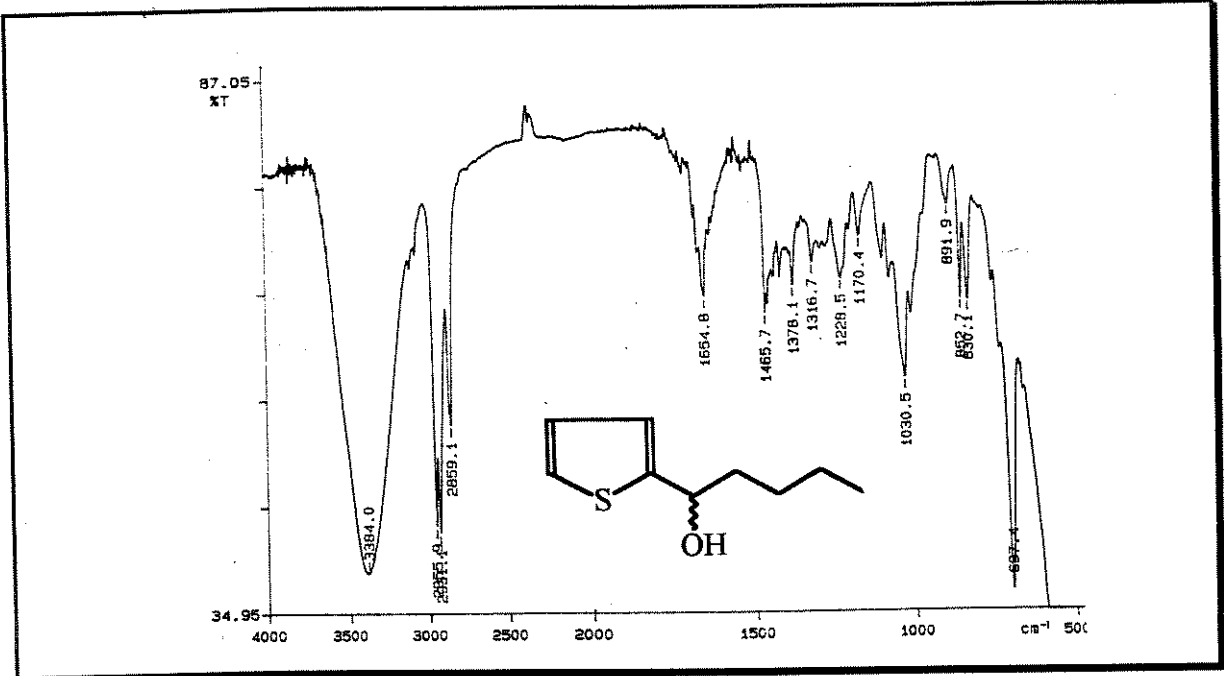


Figura 59- Espectro de IV do composto 82

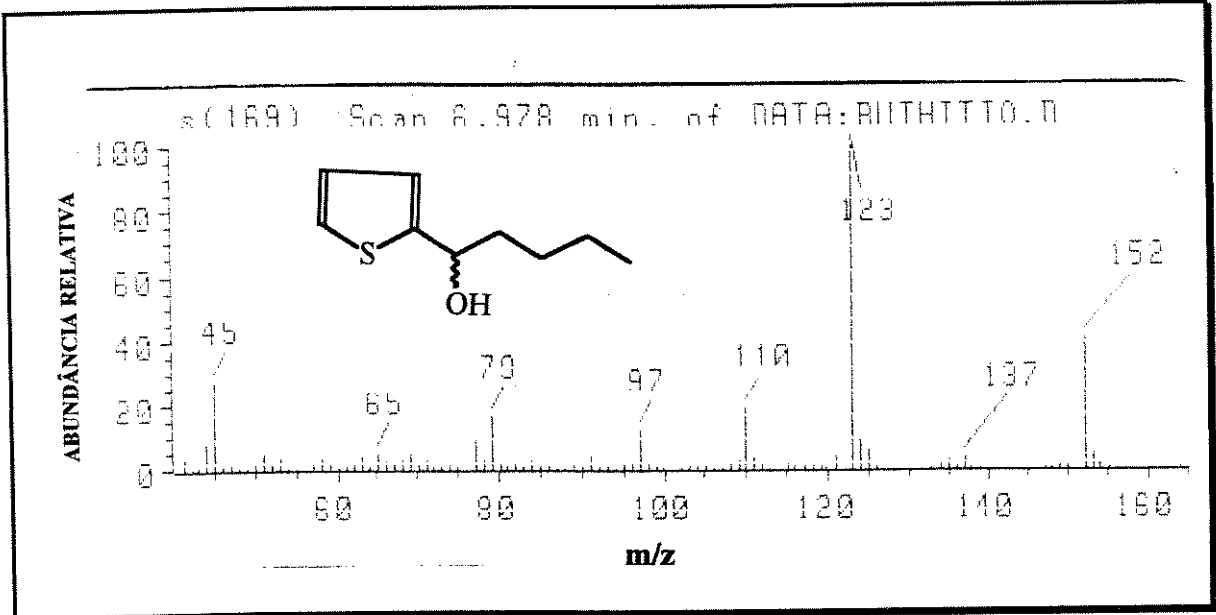


Figura 60- Espectro de massas (70eV) do composto 82

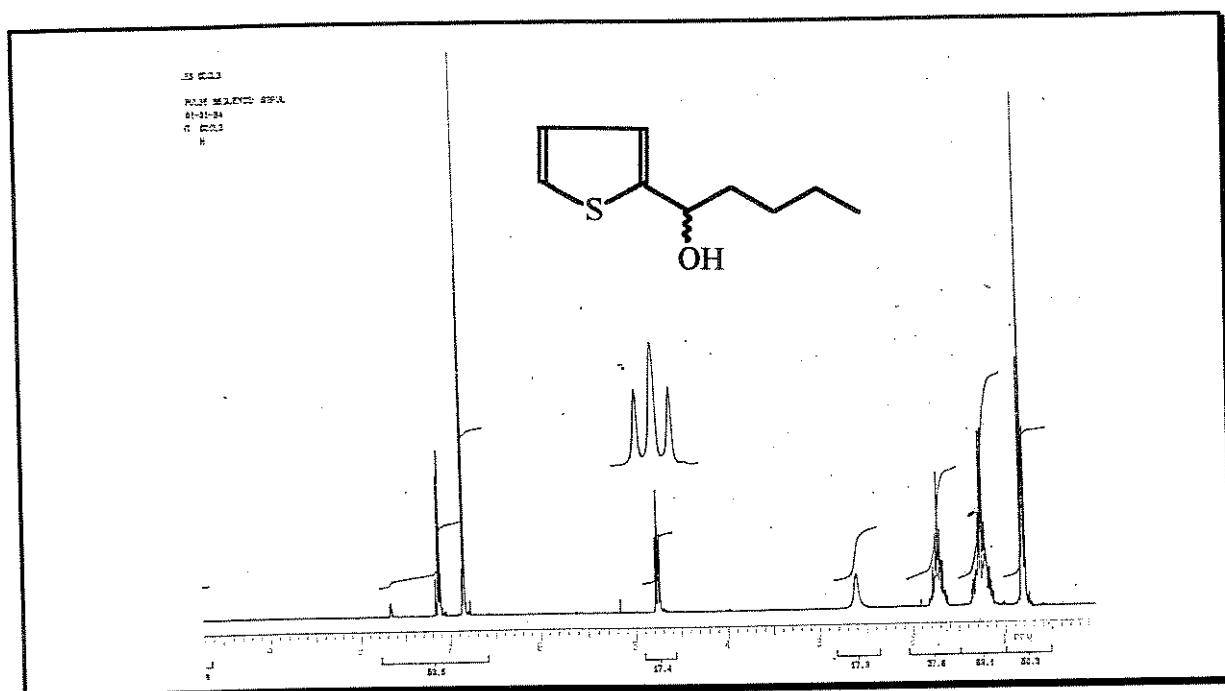


Figura 61-Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 82

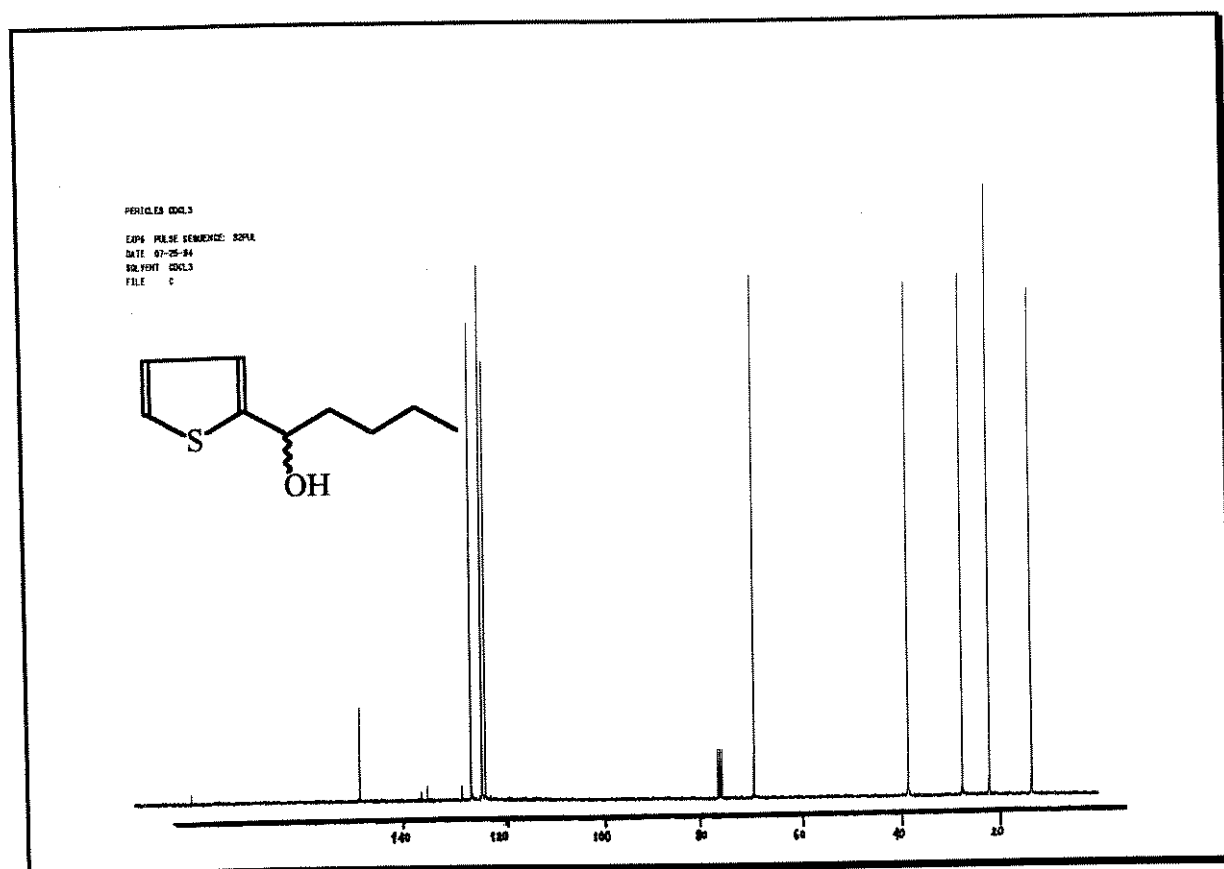


Figura 62- Espectro de RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 82

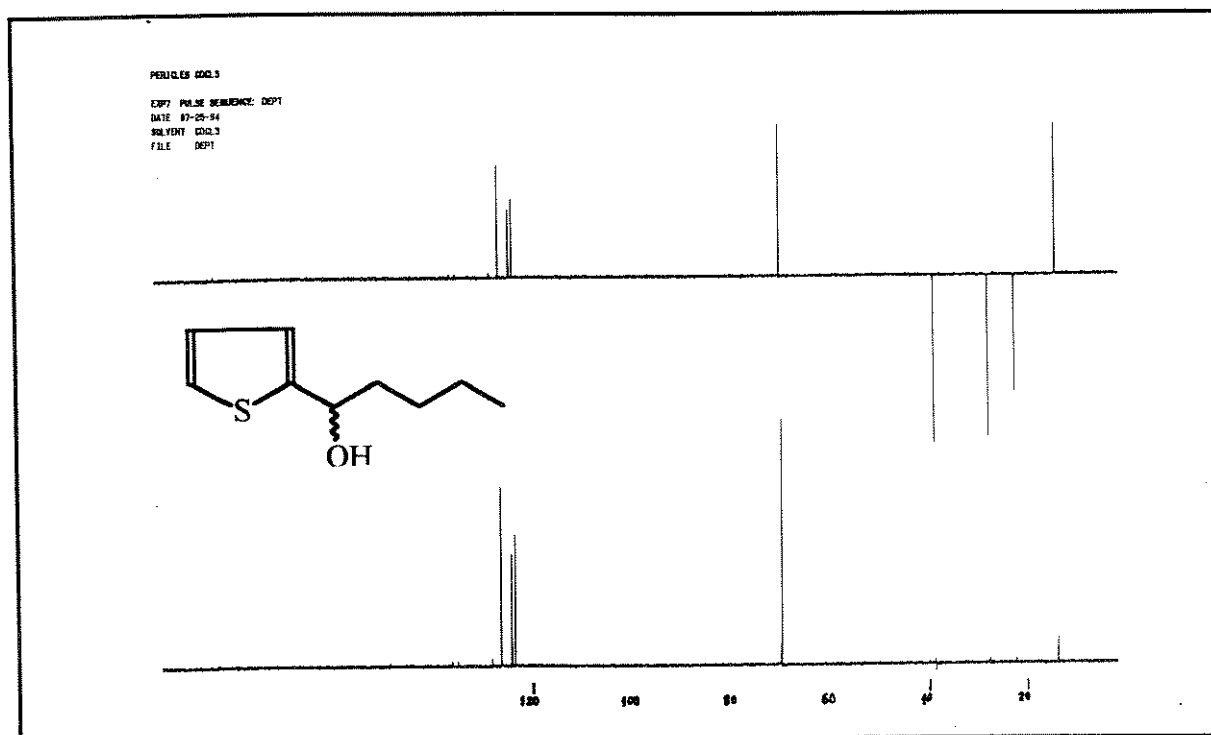


Figura 63-Espectro de RMN¹³C-DEPT(300MHz,CDCl₃/TMS) do composto 82

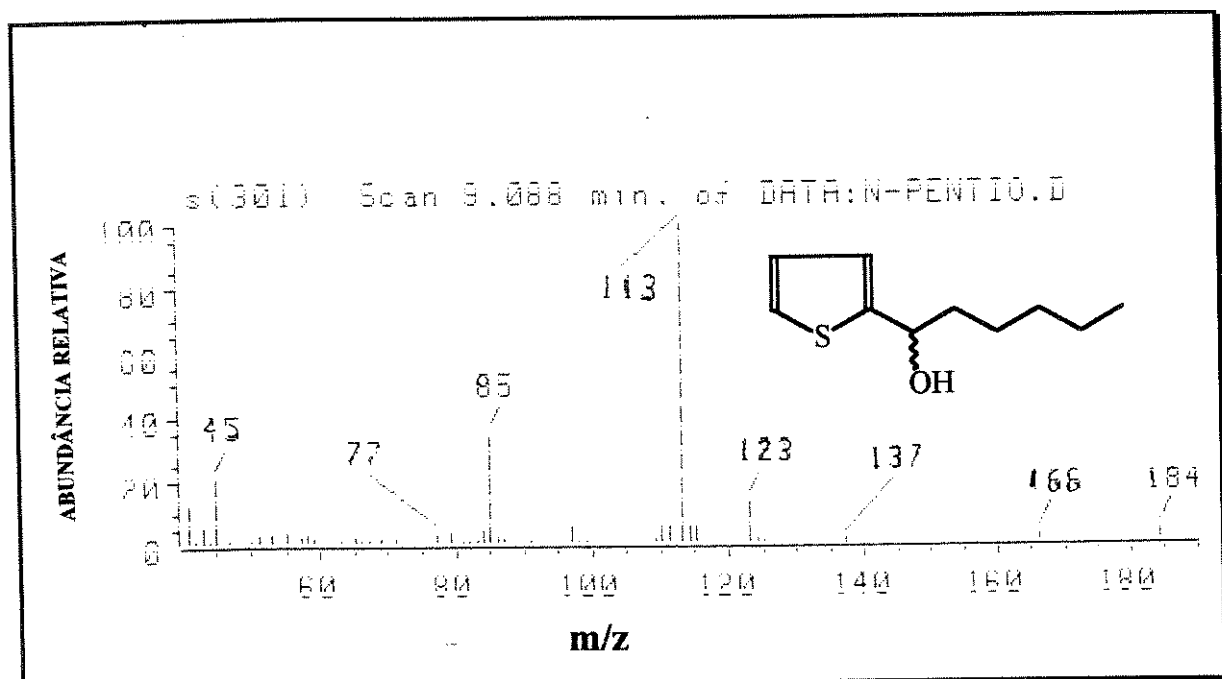


Figura 64- Espectro de massas (70eV) do composto 89

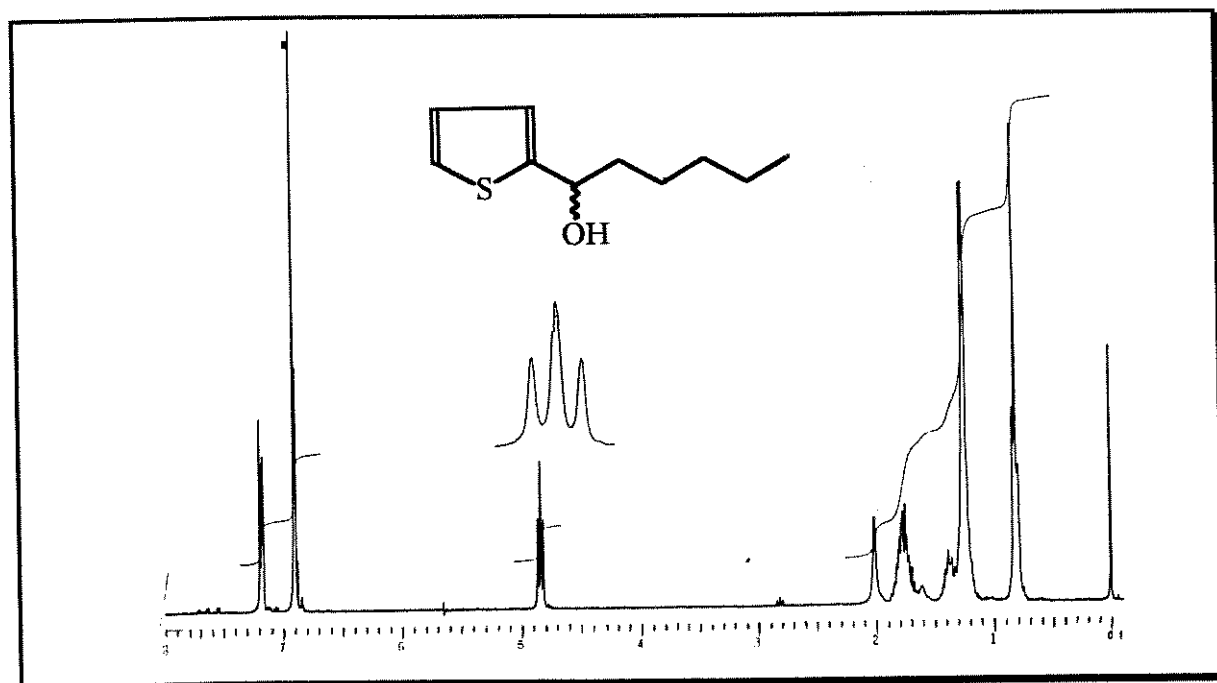


Figura 65- Espectro de RMN¹H (300 MHz ,CDCl₃/TMS) do composto 89

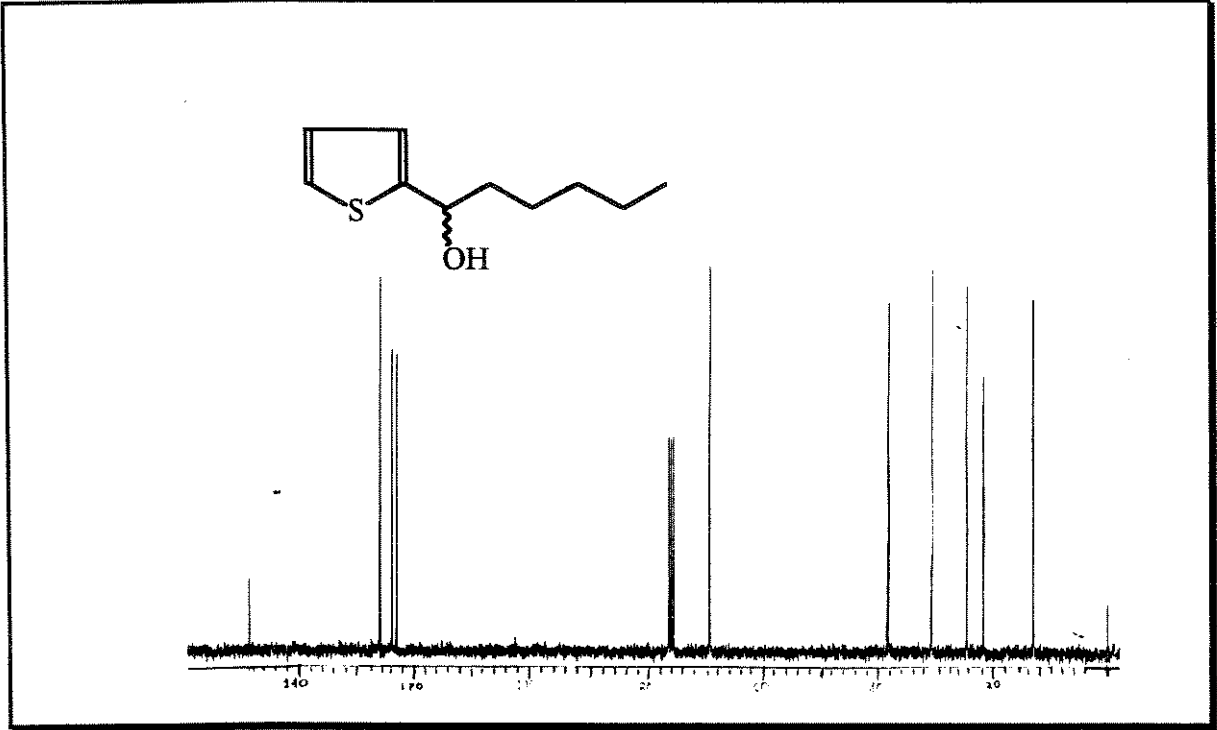


Figura 66- Espectro de RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃) do composto 89

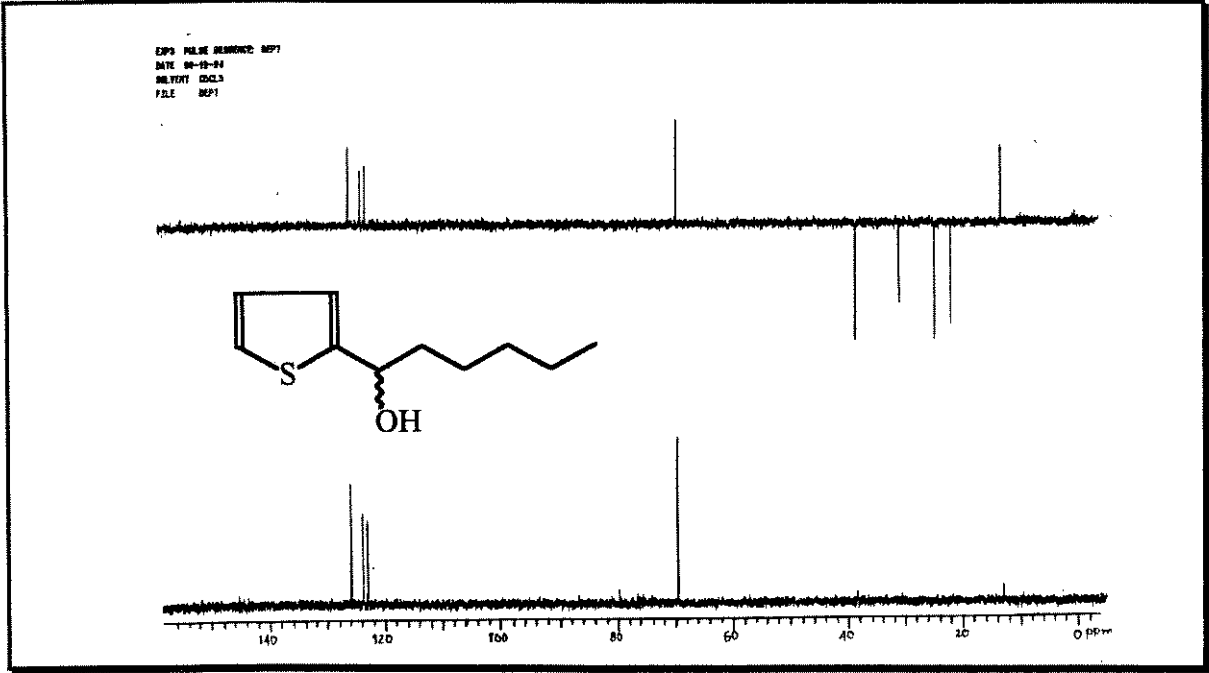


Figura 67- Espectro de RMN¹³C-DEPT (75,5 MHz, CDCl₃) do composto 89

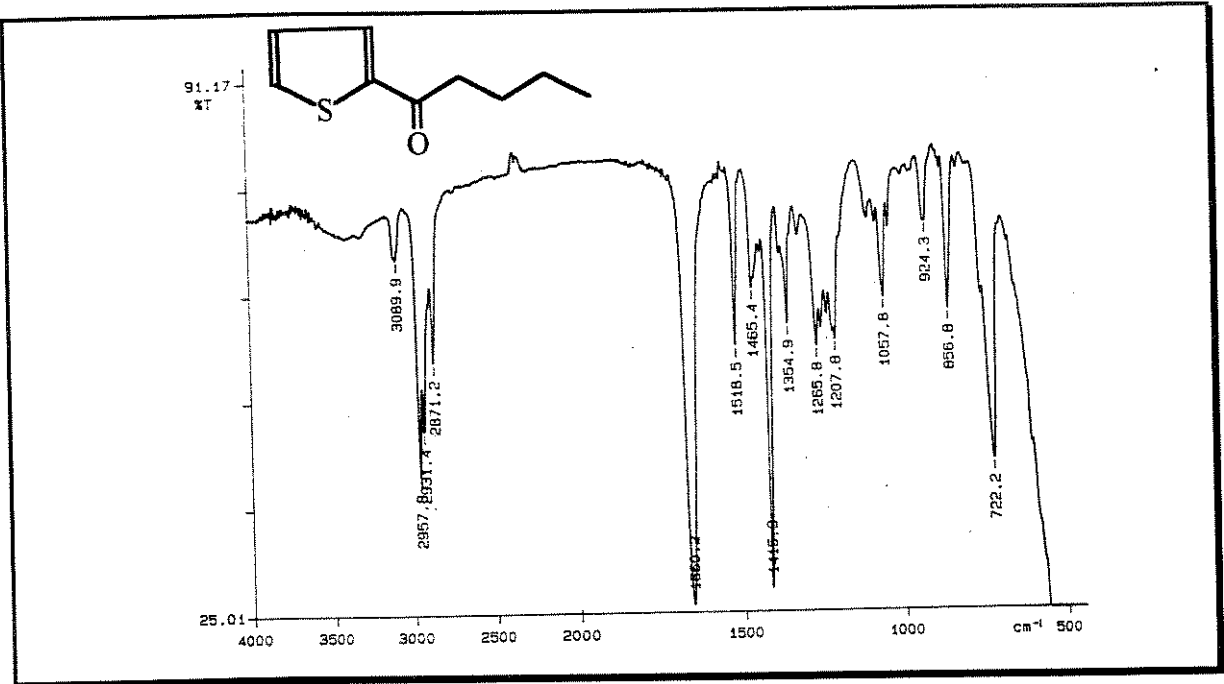


Figura 68- Espectro de IV do composto 86

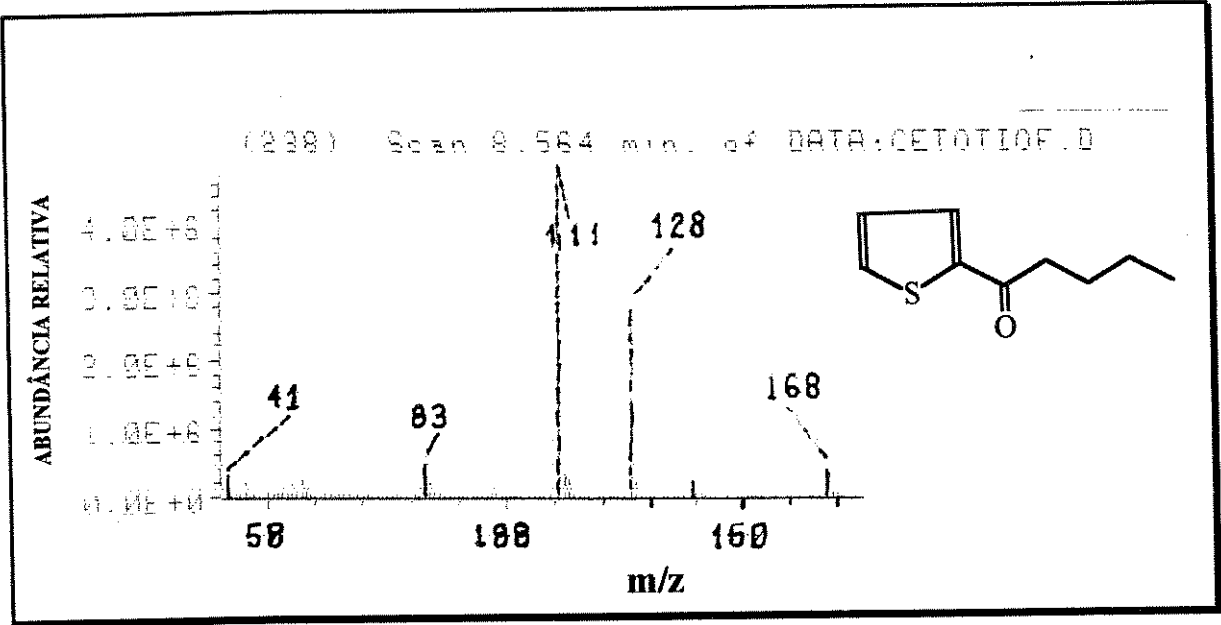


Figura 69-Espectro de massas (70eV) do composto 86

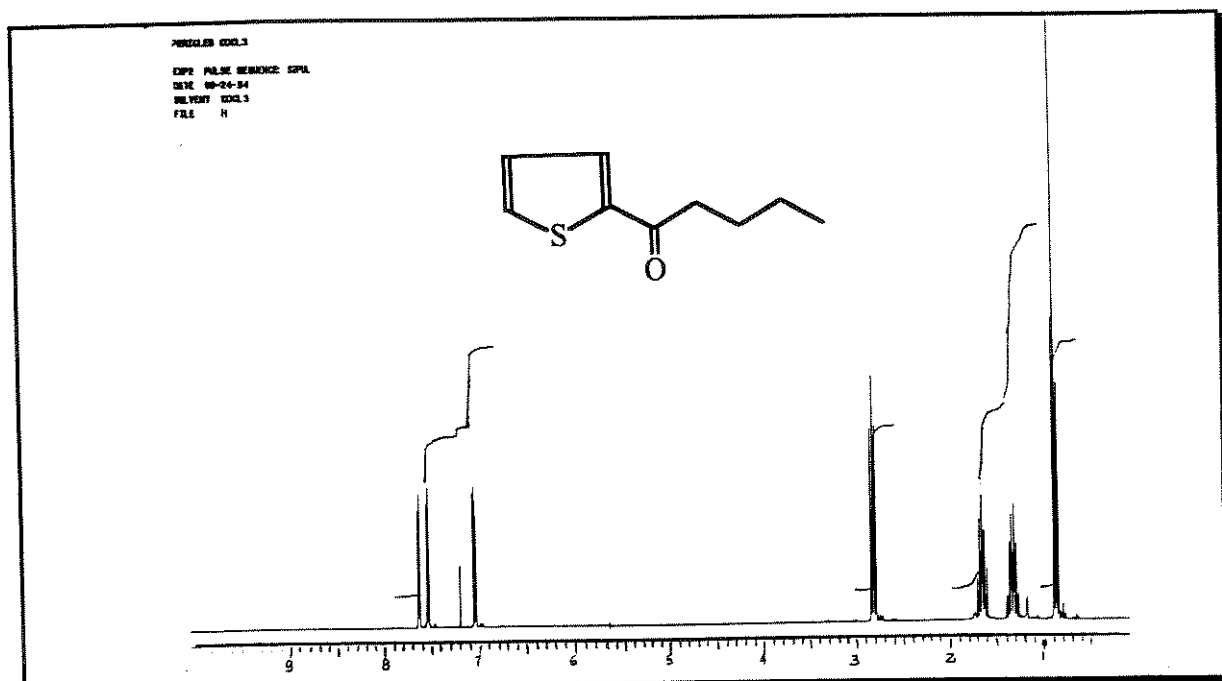


Figura 70- Espectro de RMN¹H (300MHz,CDCl₃/TMS) do composto **86**

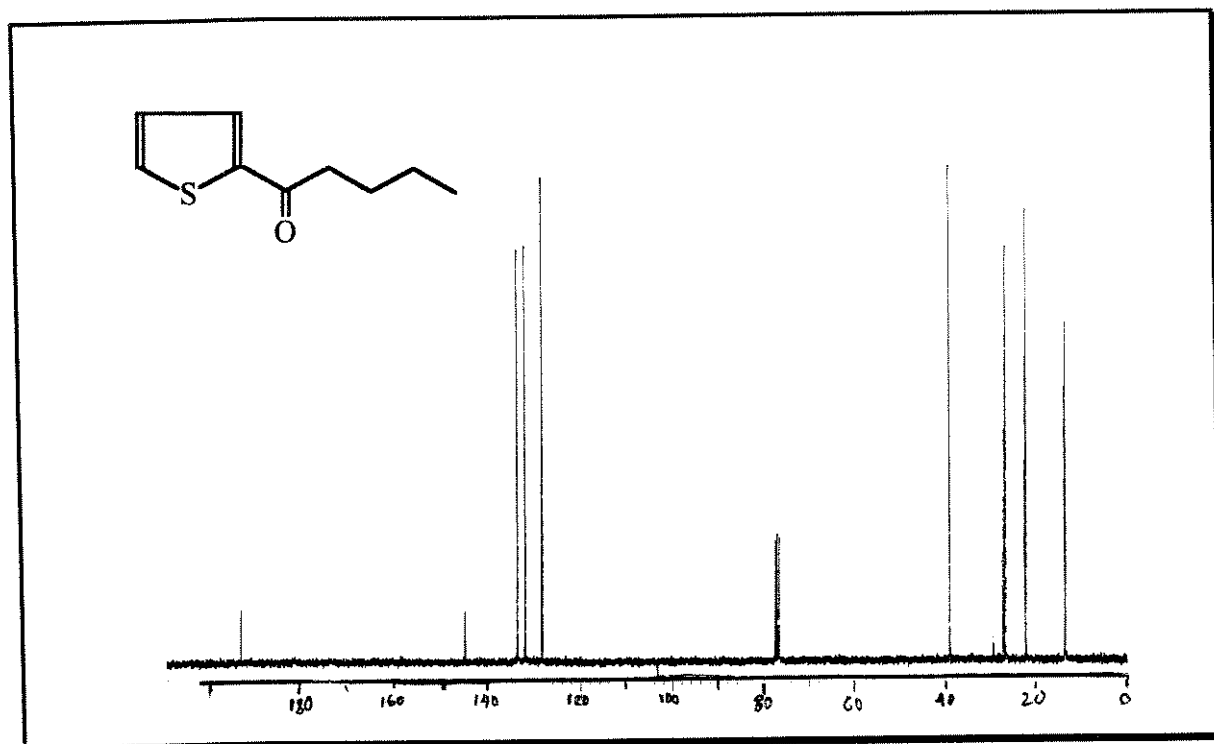


Figura 71-Espectro de RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) do composto **86**

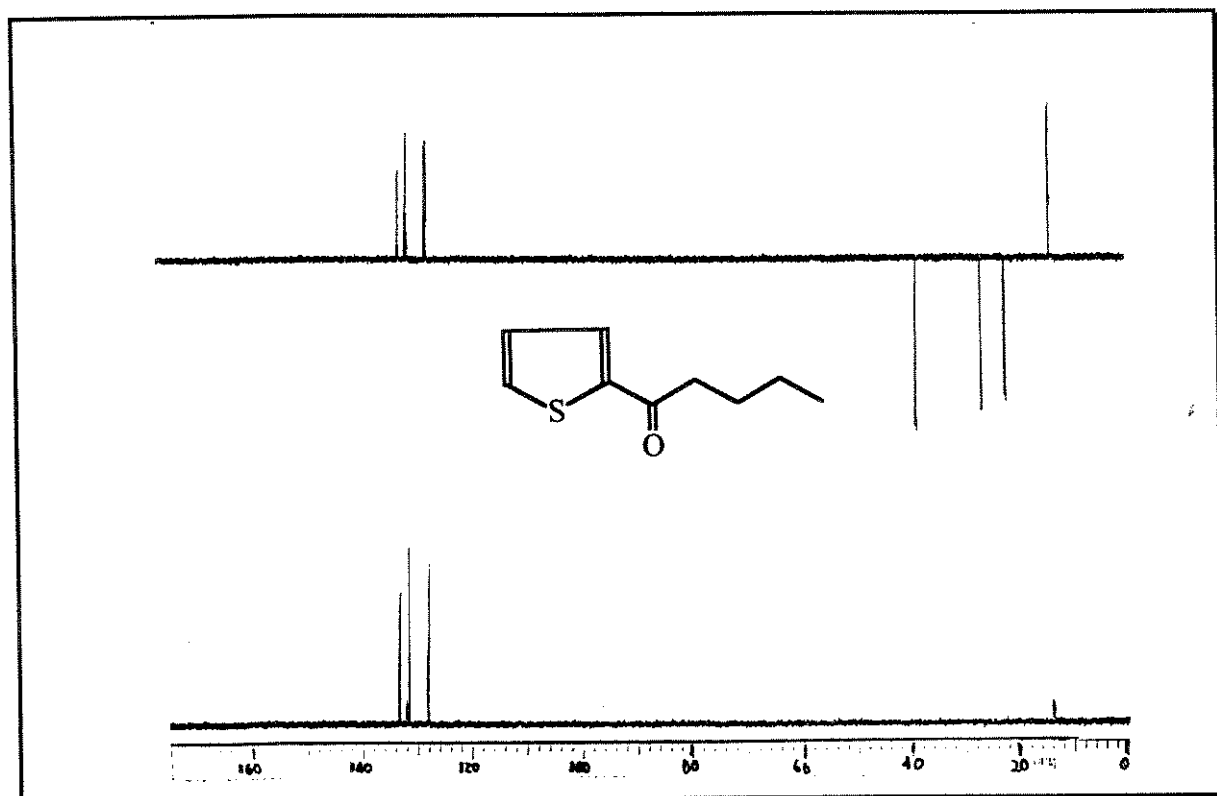


Figura 72-Espectro de RMN ^{13}C -DEPT (75,5MHz,CDCl $_3$ /TMS) do composto 86

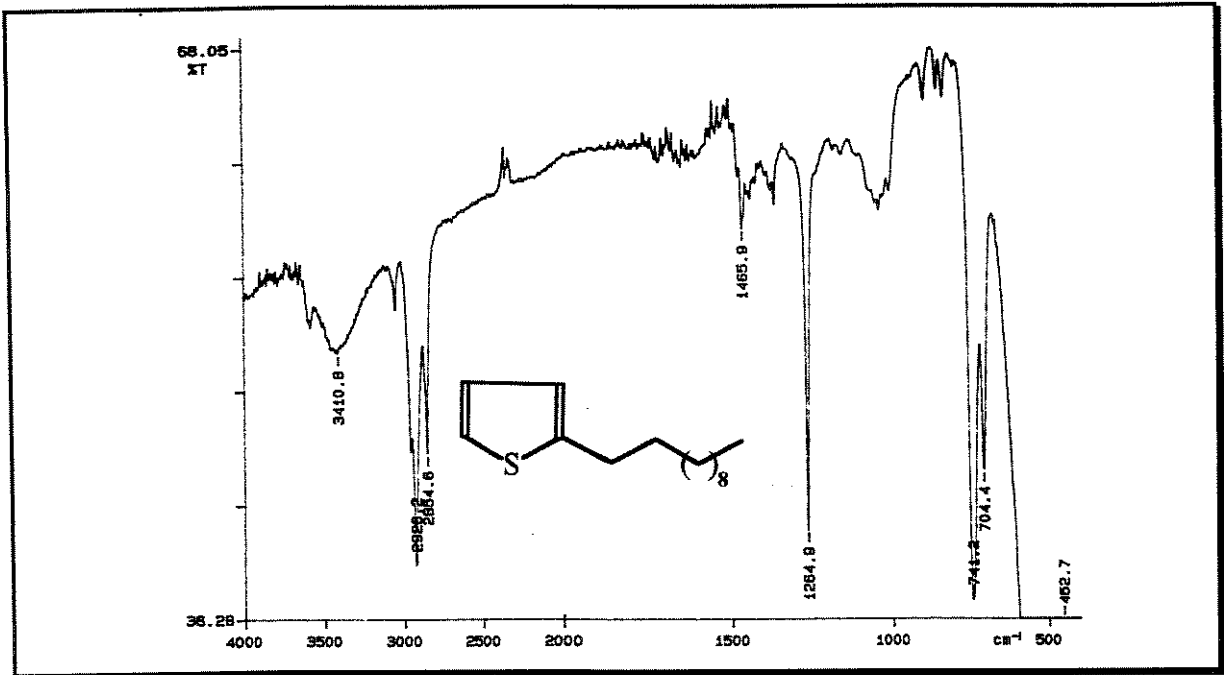


Figura 73-Espectro de IV do composto 91

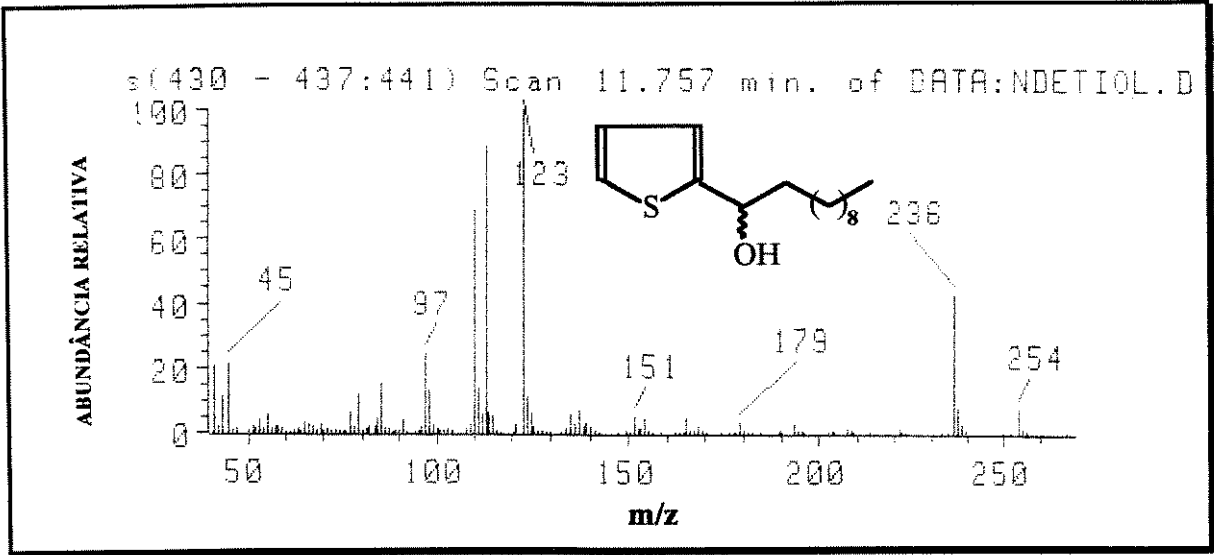


Figura 74-Espectro de massas (70eV) do composto 91

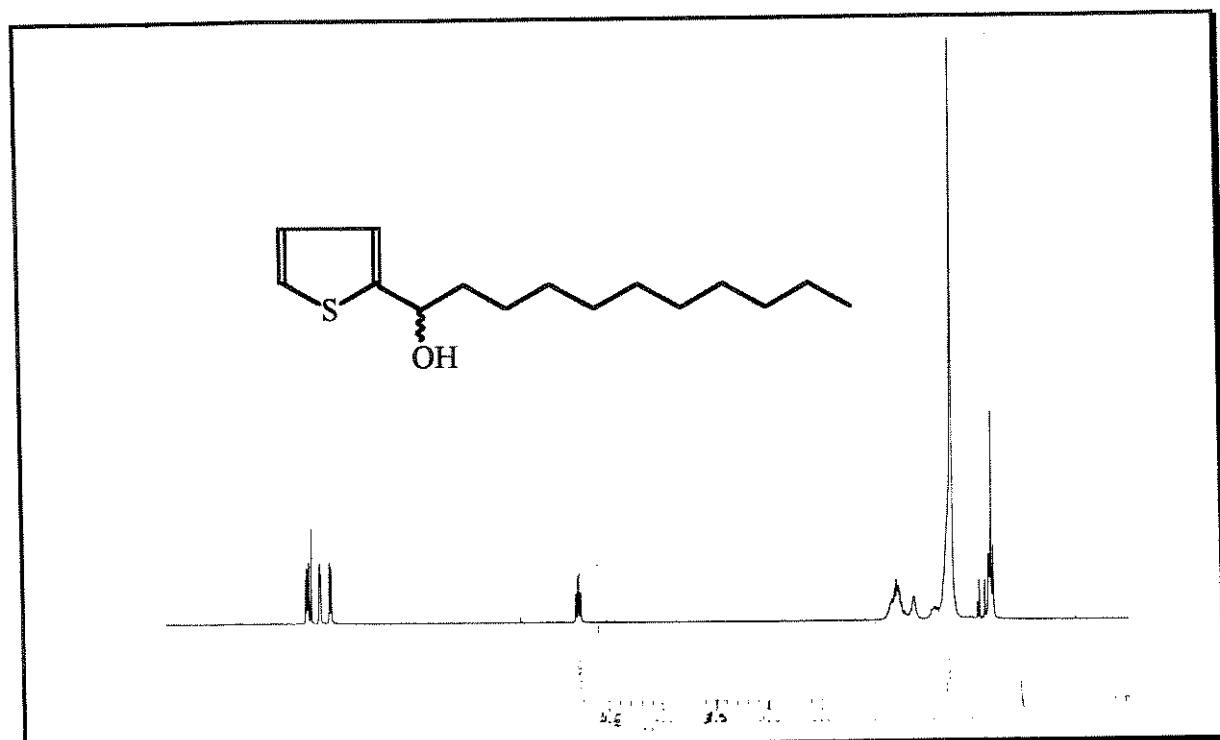


Figura 75- Espectro de RMN¹H (300MHz, CDCl₃/TMS) do composto 91

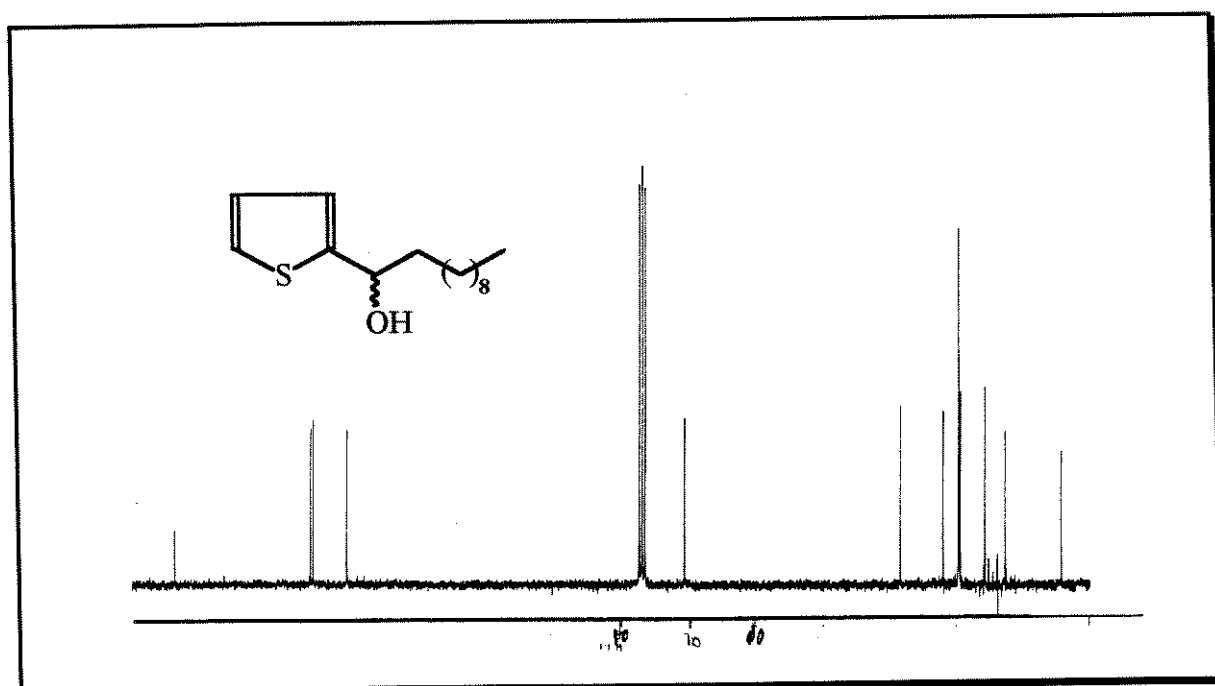


Figura 76-Espectro de RMN¹³C (75,5MHz,CDCl₃/TMS) do composto 91

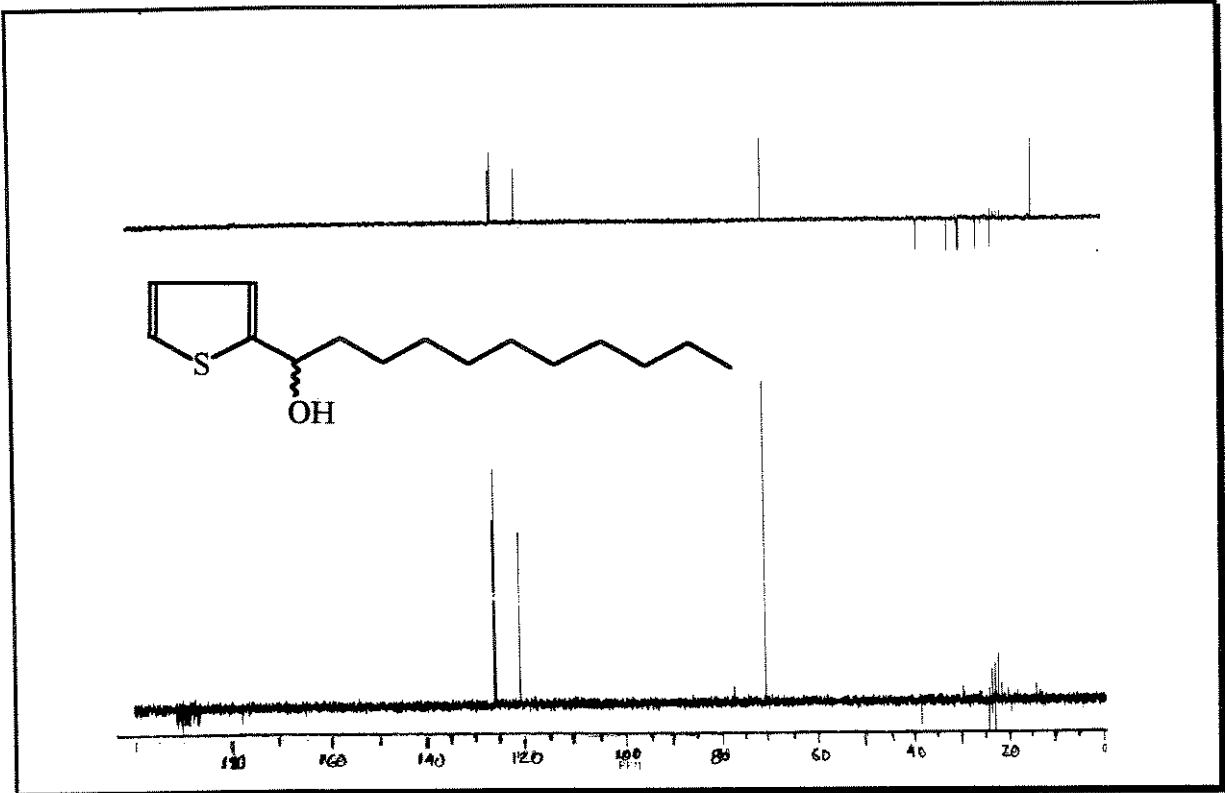


Figura 77-Espectro de RMN¹³C-DEPT (75,5MHz, CDCl₃/TMS) do composto **91**

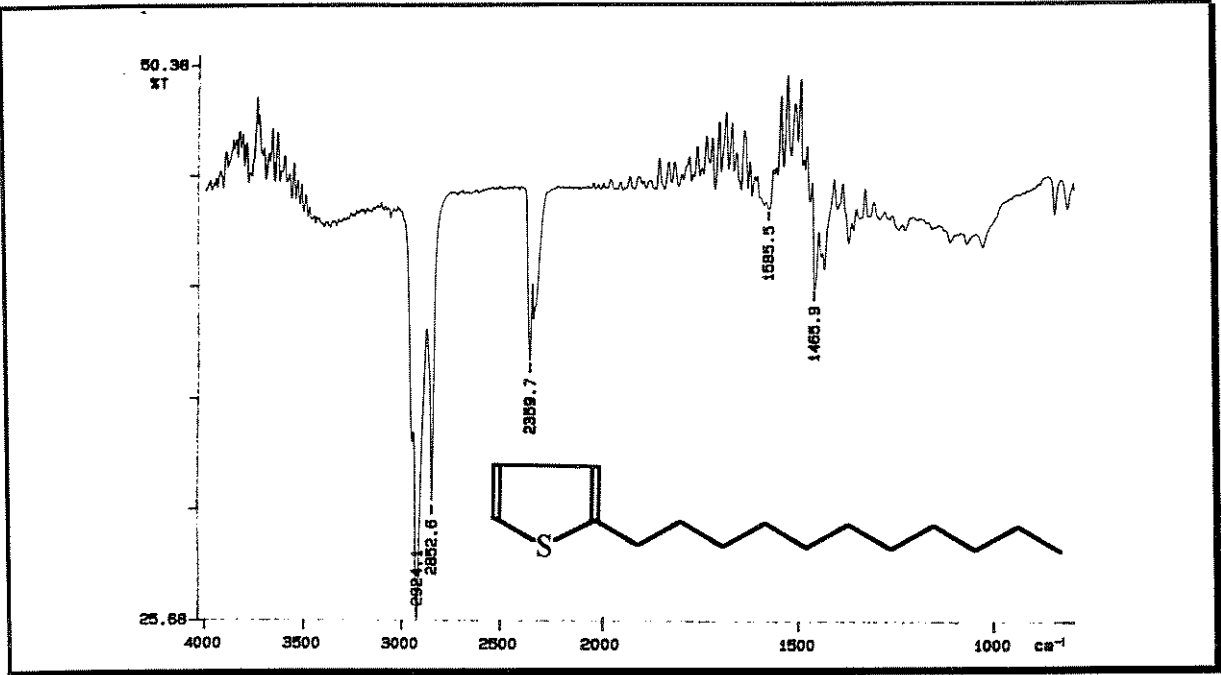


Figura 78- Espectro de IV do composto 92

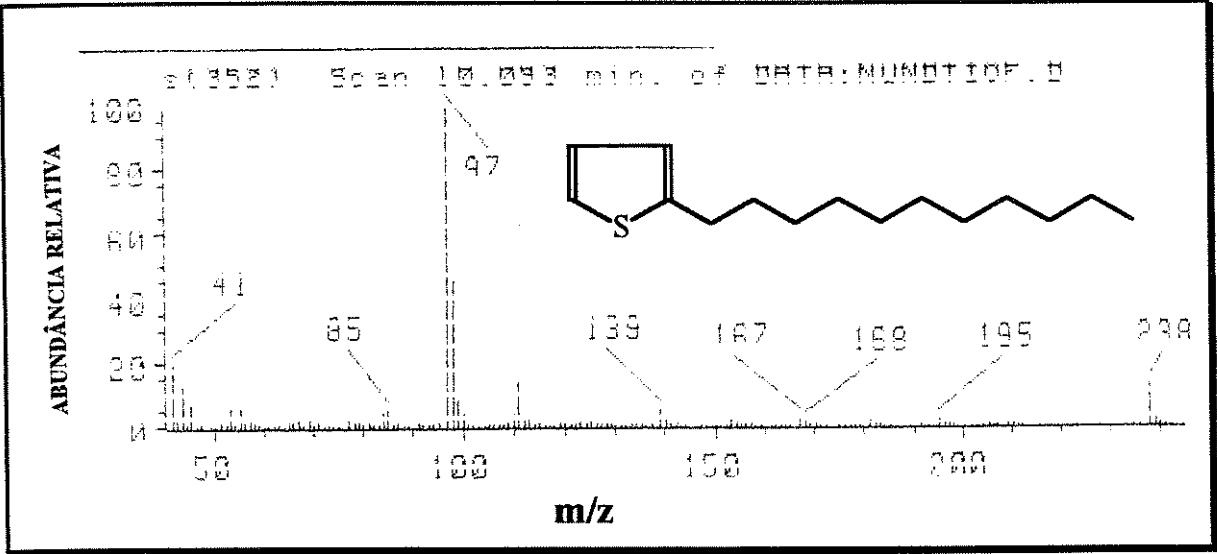
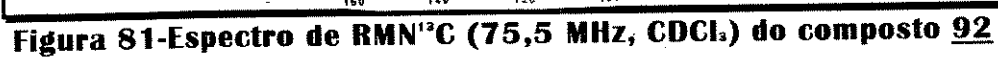


Figura 79-Espectro de massas (70eV) do composto 92



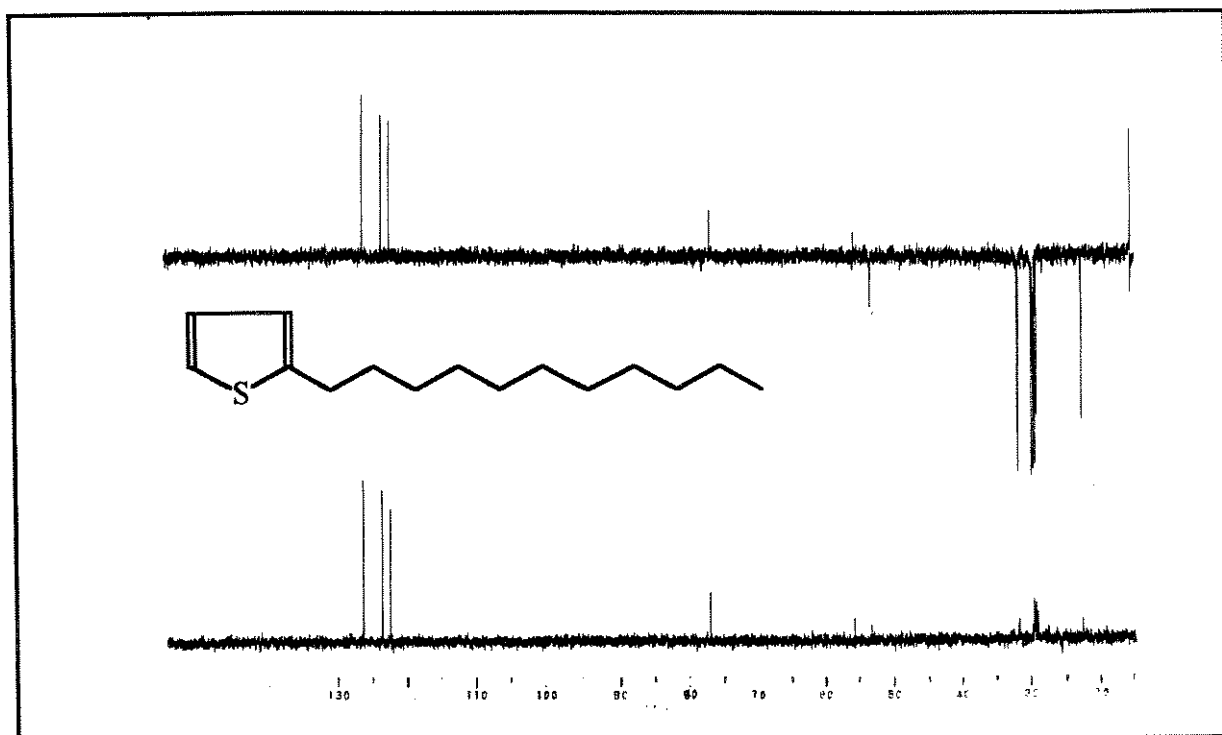


Figura 82-Espectro de RMN ^{13}C -DEPT (75,5 Mhz, CDCl_3/TMS) do composto **92**

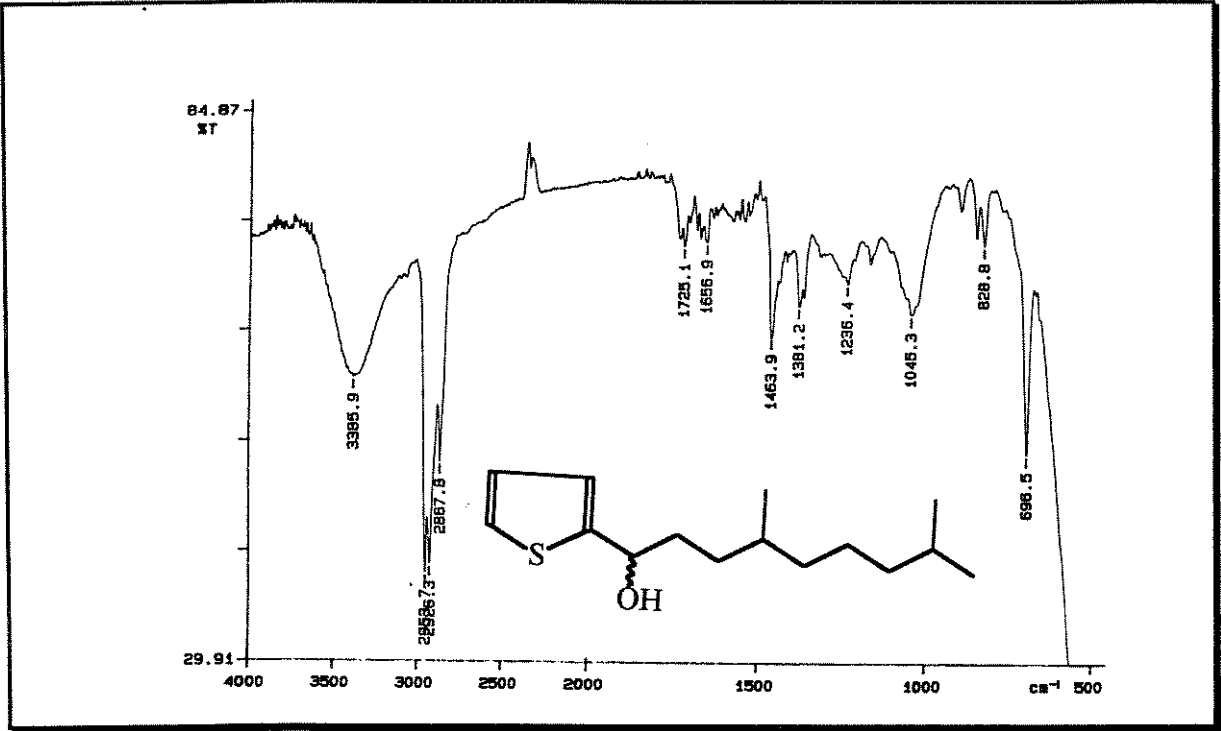


Figura 83- Espectro de IV do composto 97

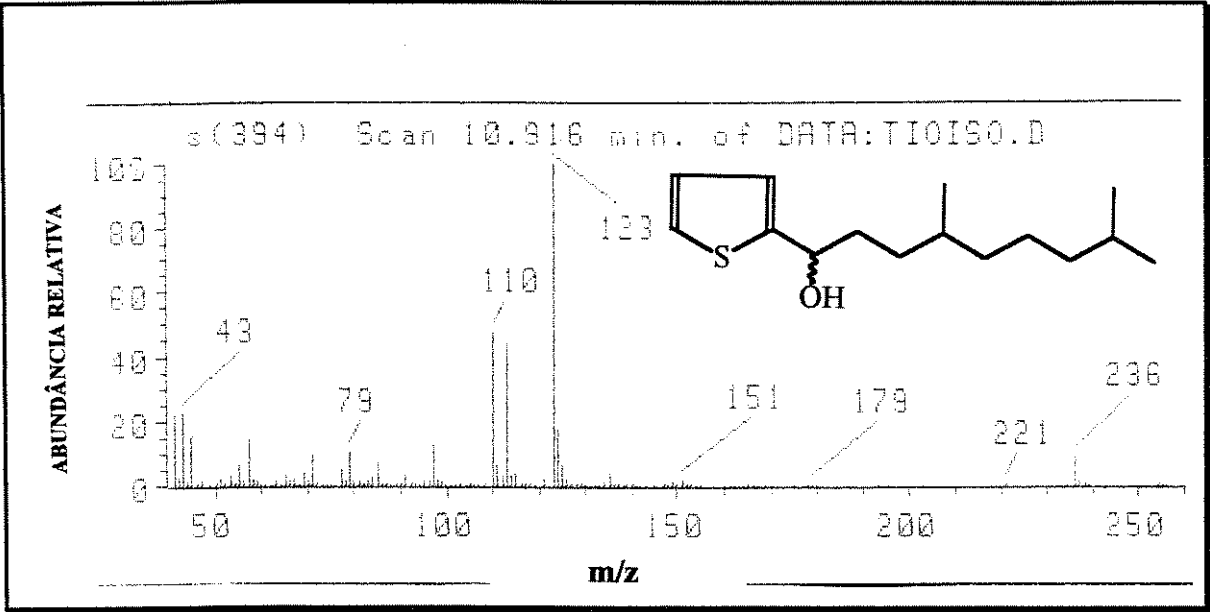


Figura 84- Espectro de massas (70eV) do composto 97

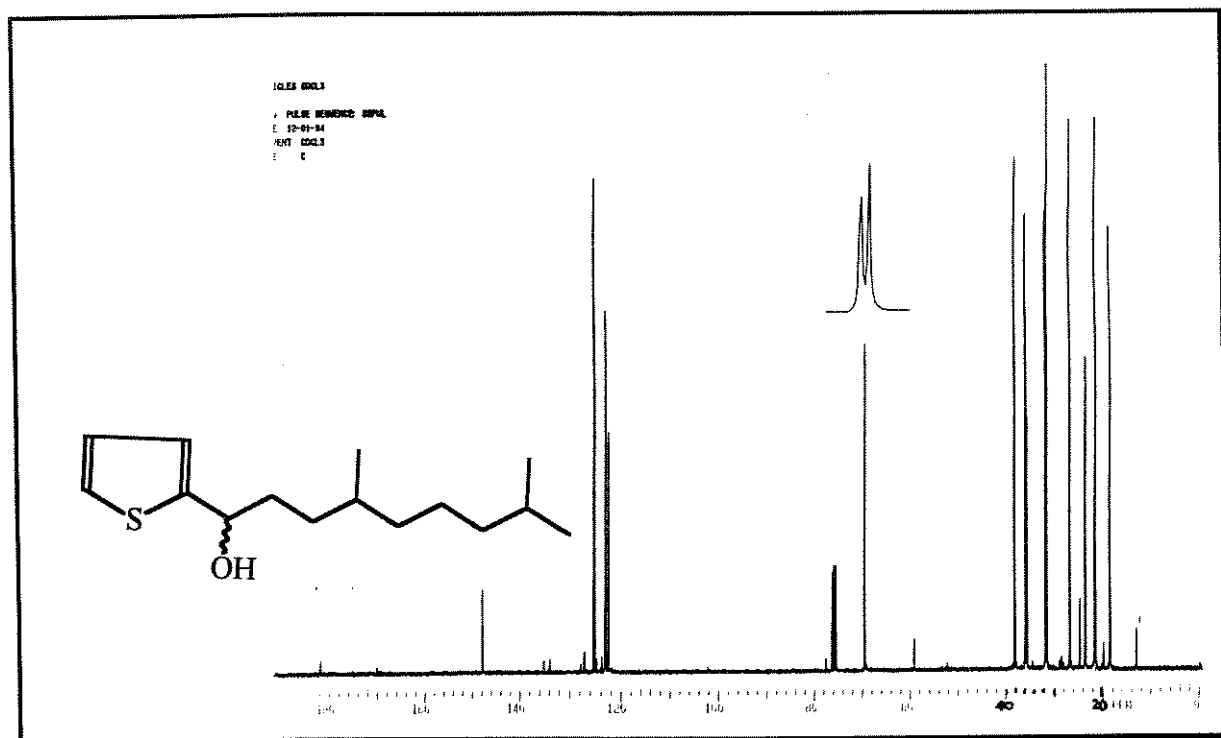
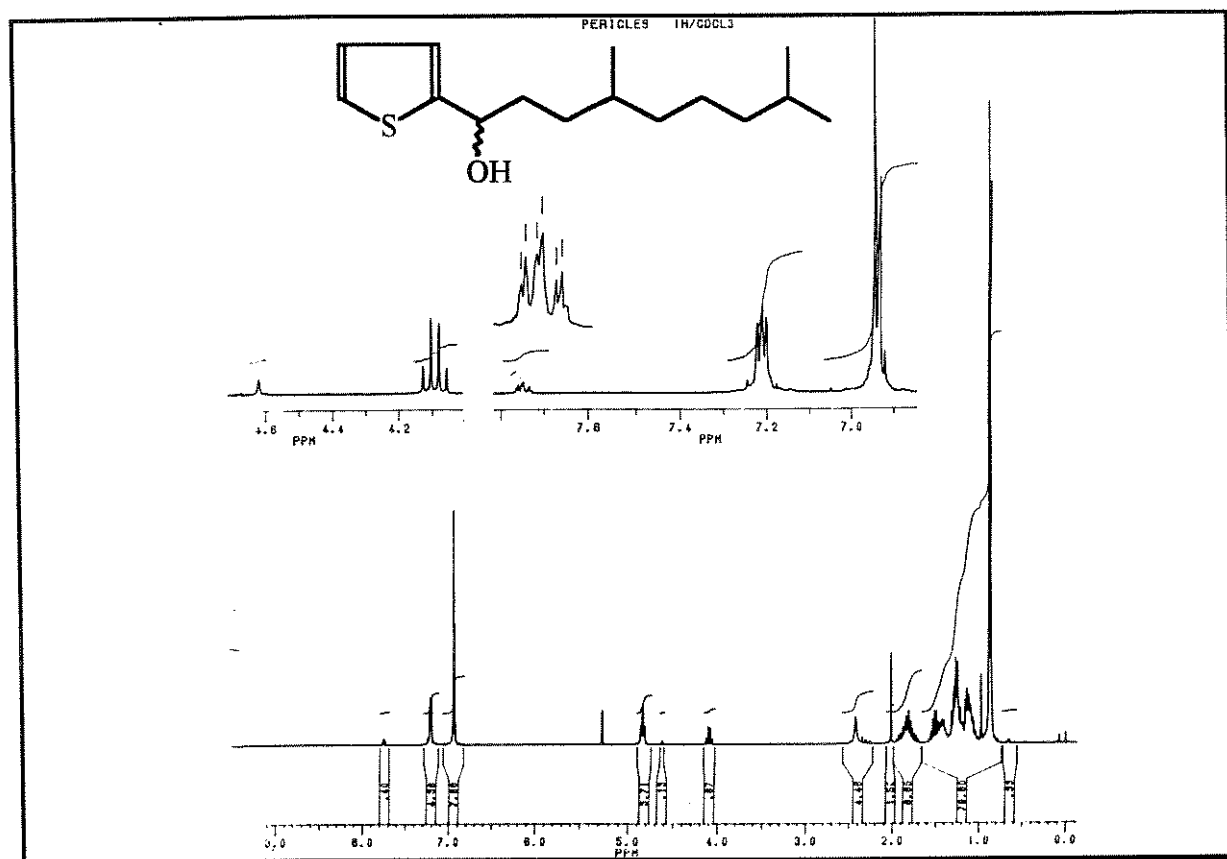




Figura 87- Espectro de RMN¹³C-DEPT (300MHz, CDCl₃/TMS) do composto 97

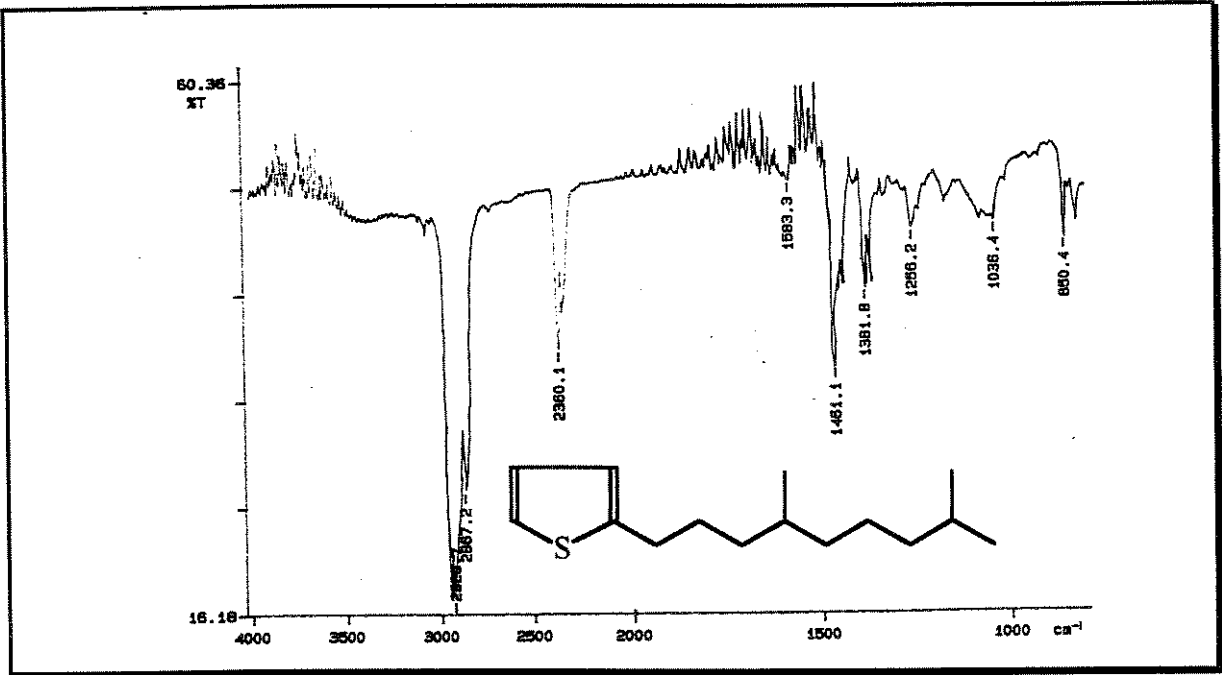


Figura 88- Espectro de IV do composto 93

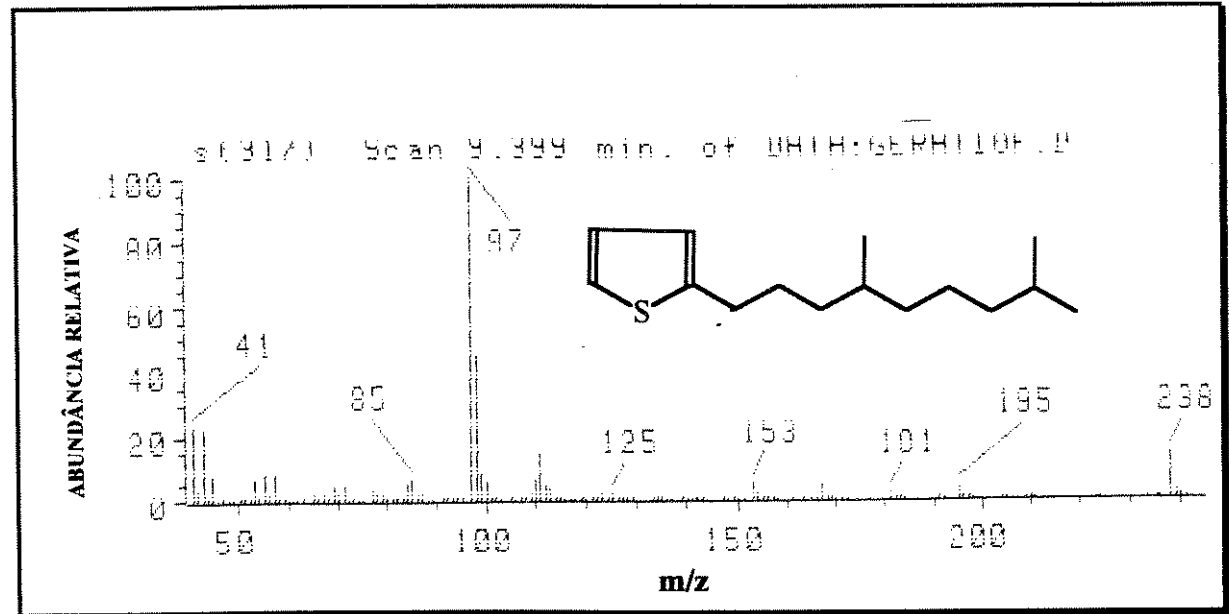


Figura 89-Espectro de massas (70eV) do composto 93

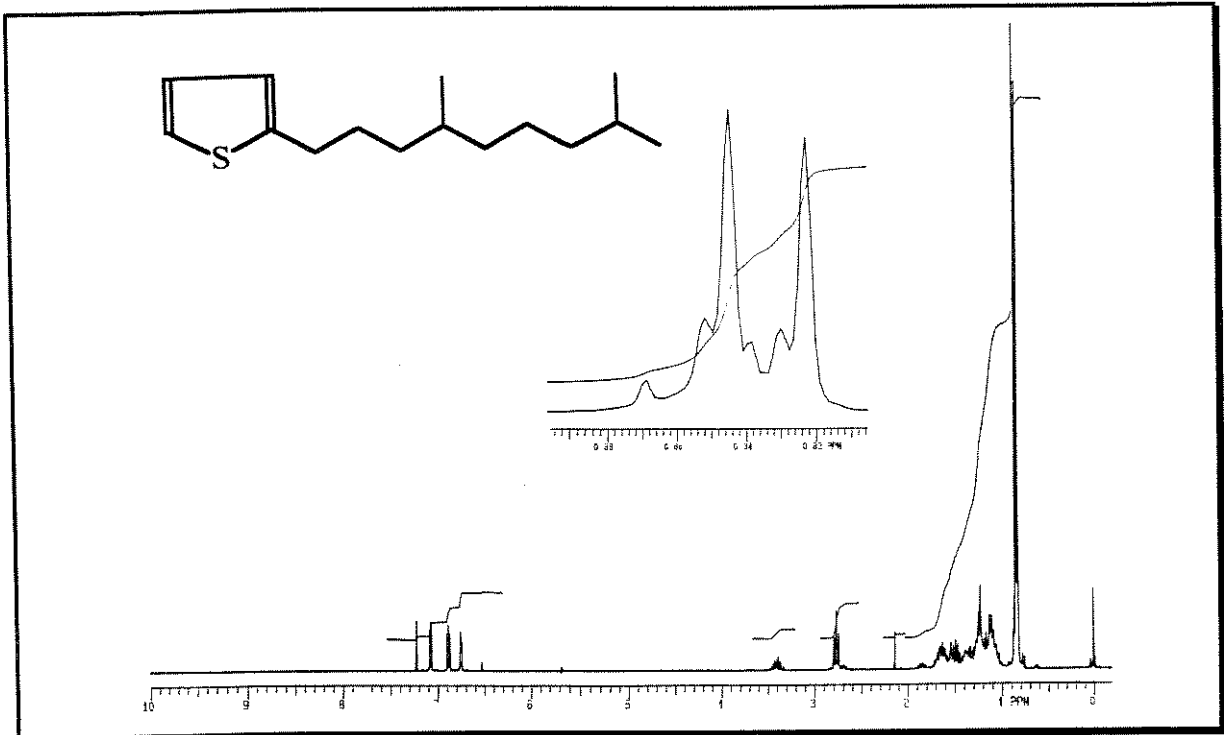


Figura 90-Espectro de RMN¹H (300 MHz , CDCl₃/TMS) do composto 93

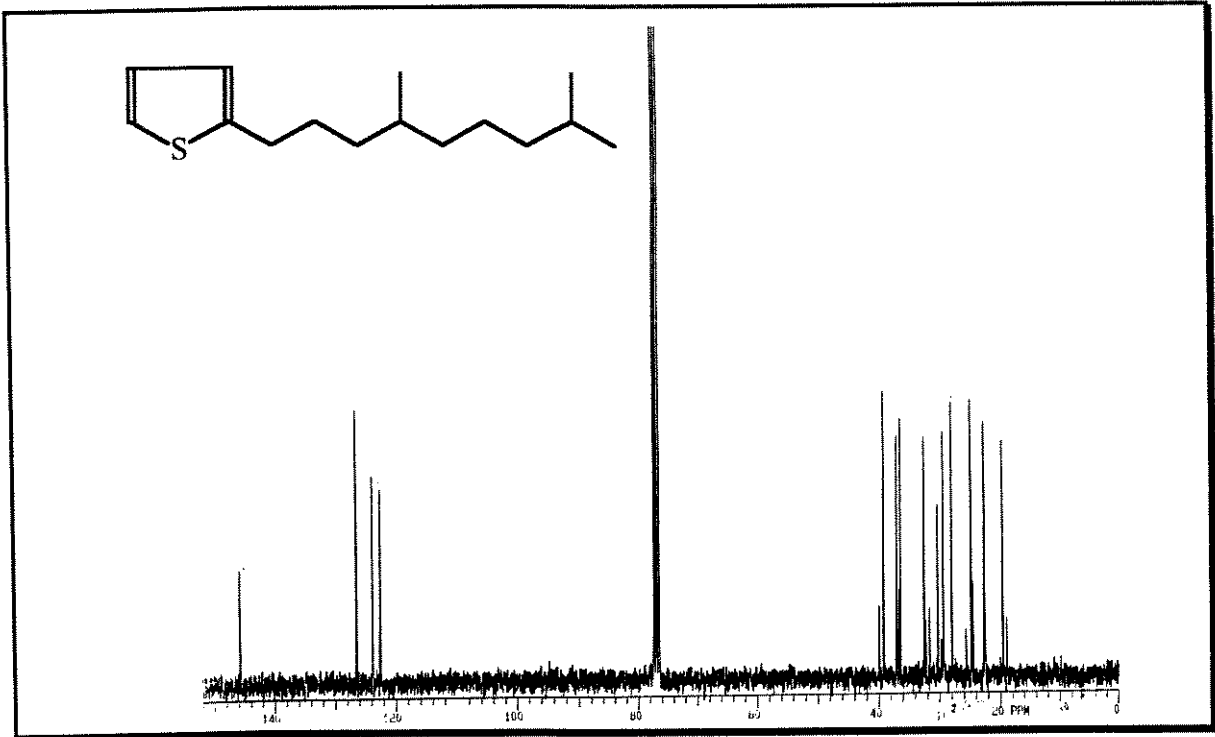


Figura 91-Espectro de RMN¹³C (75,5 Mhz , CDCl₃/TMS) do composto 93

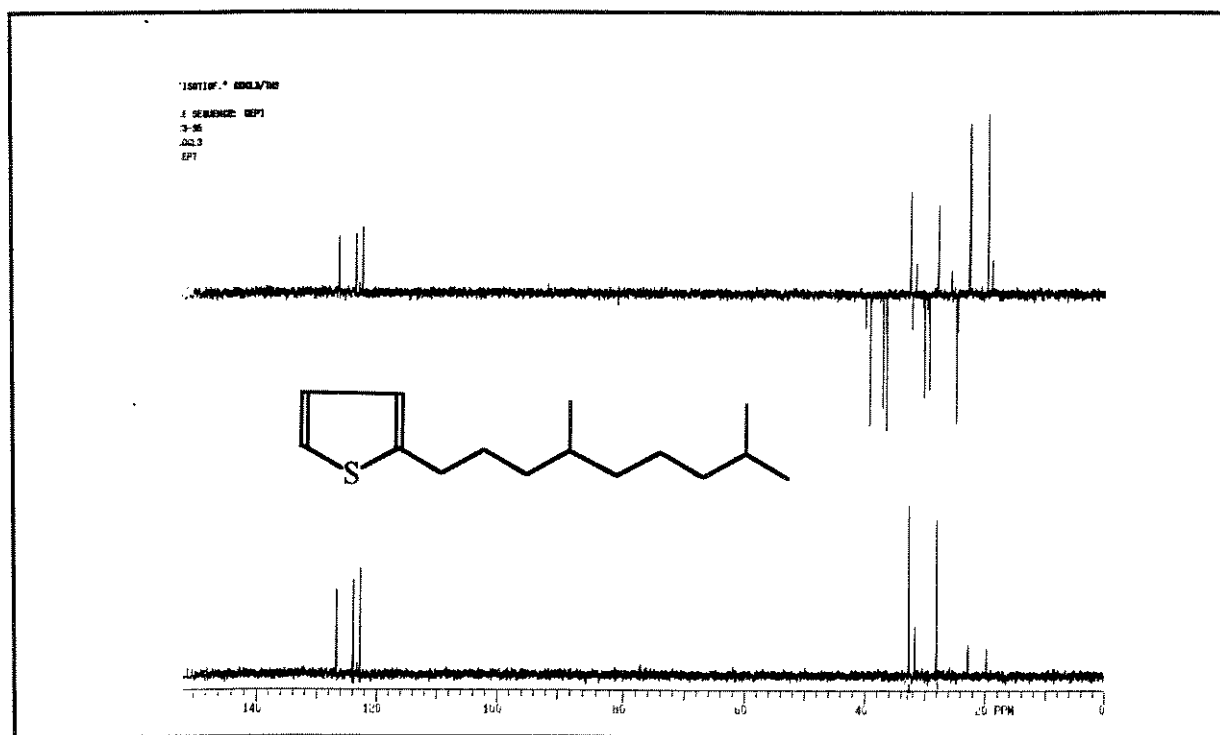
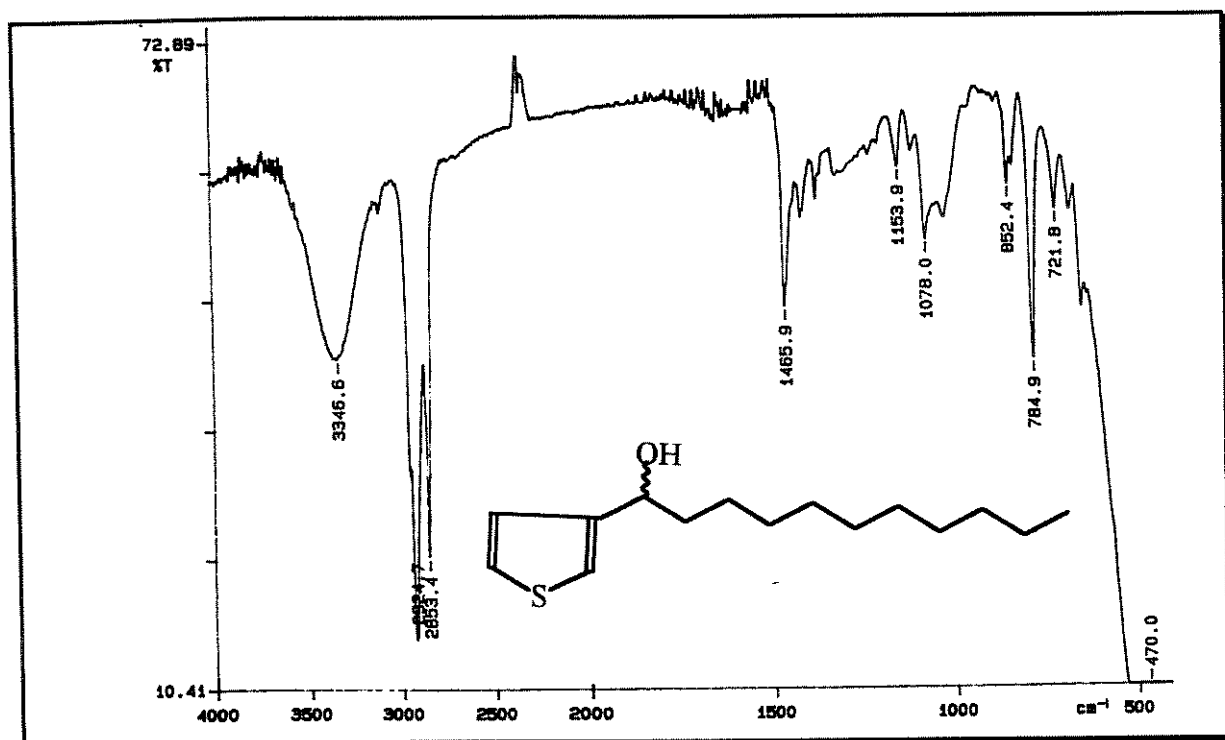
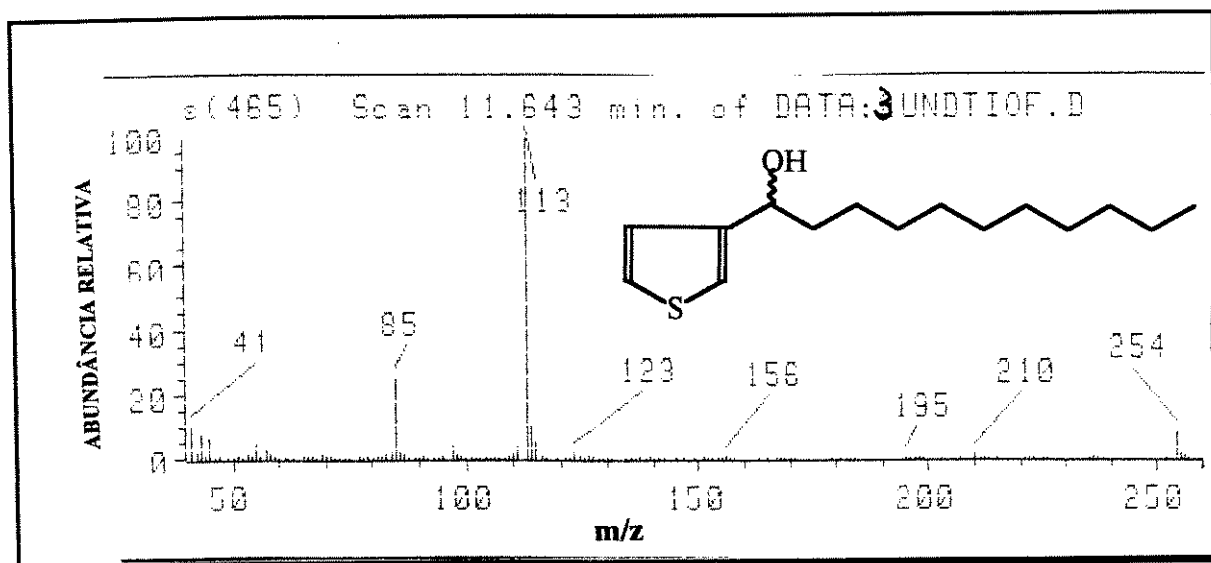


Figura 92- Espectro de RMN¹³C-DEPT (75,5 MHz , CDCl₃/TMS) do composto 93

Figura 93- Espectro de IV do composto 98Figura 94-Espectro de massas (70 eV) do composto 98

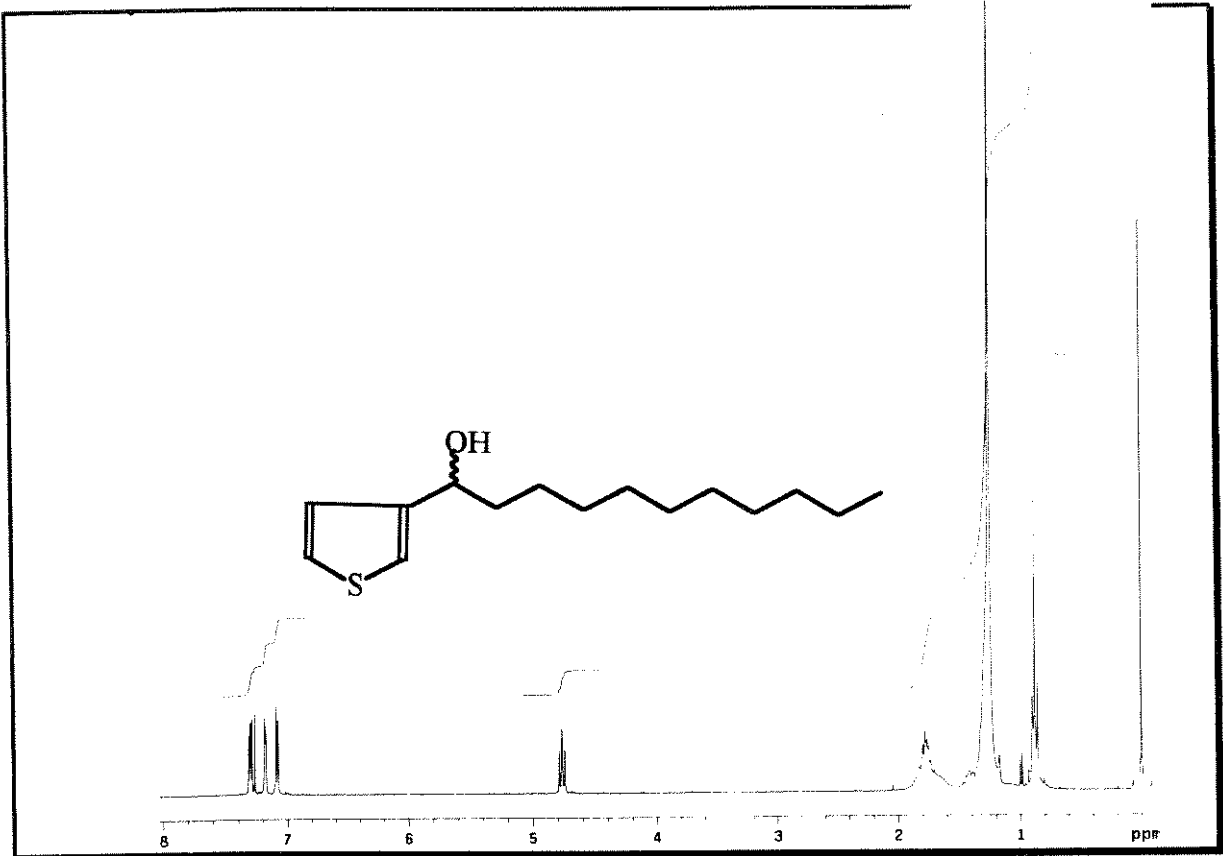


Figura 95-Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 98

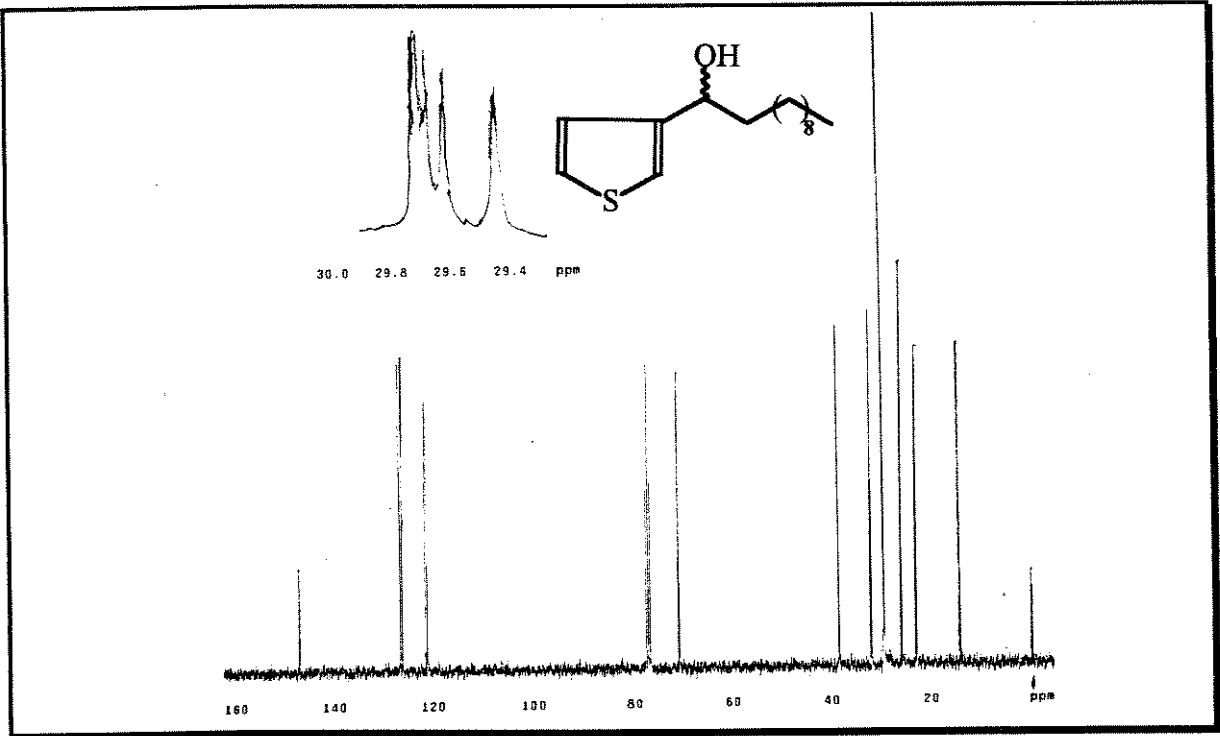


Figura 96-Espectro de RMN¹³C (75,5 MHz ,CDCl₃/TMS) do composto 98

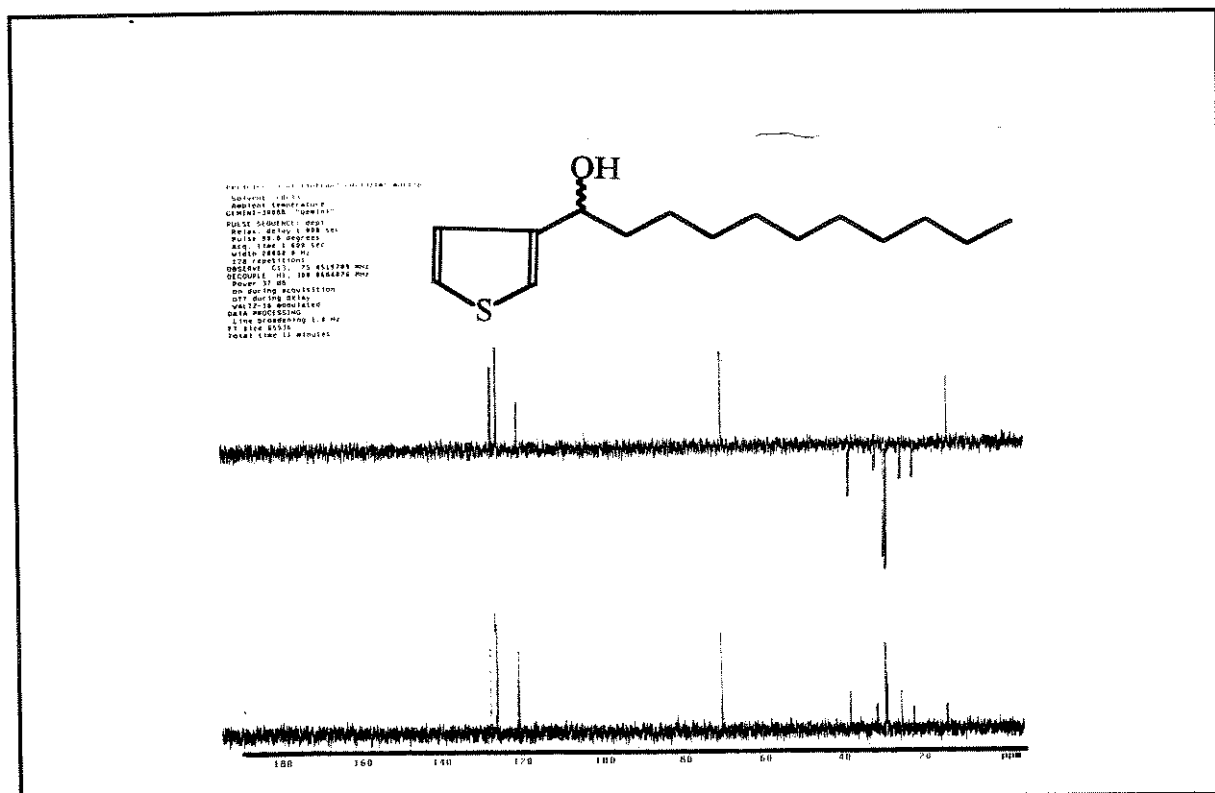


Figura 97-Espectro de RMN¹³C-DEPT (75,5 Mhz, CDCl₃) do composto 98

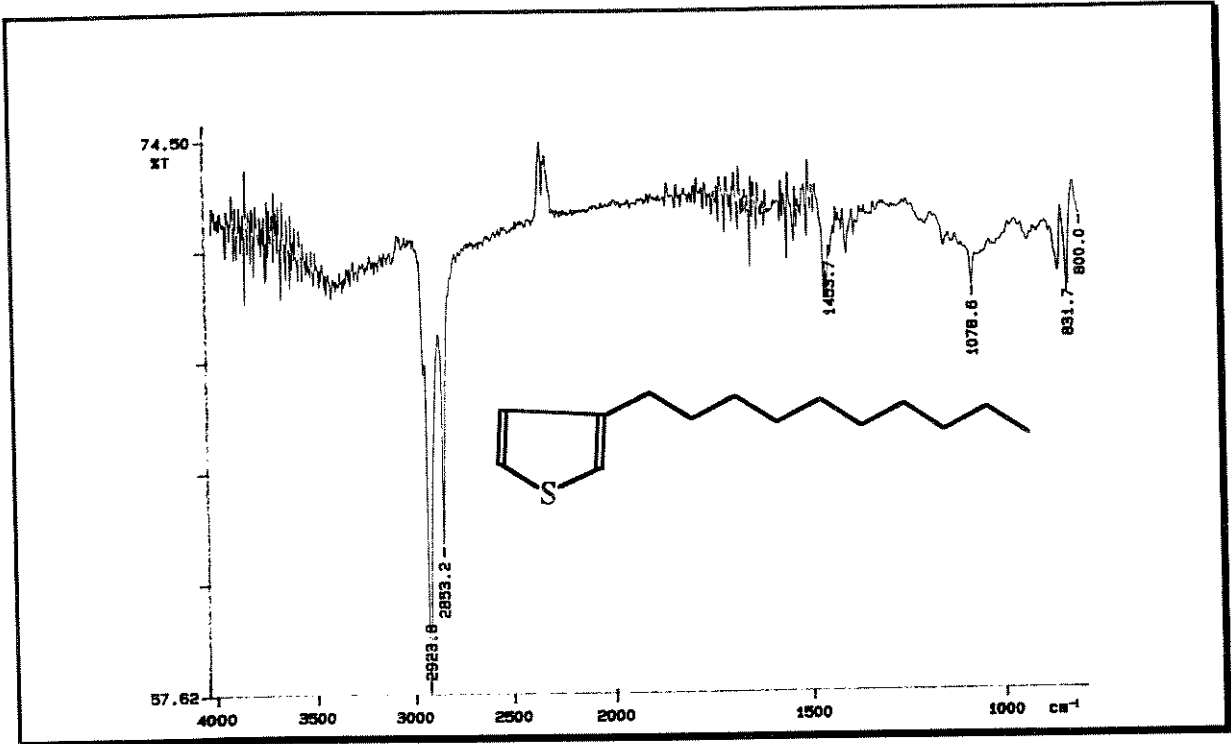


Figura 98- Espectro de IV do composto 99

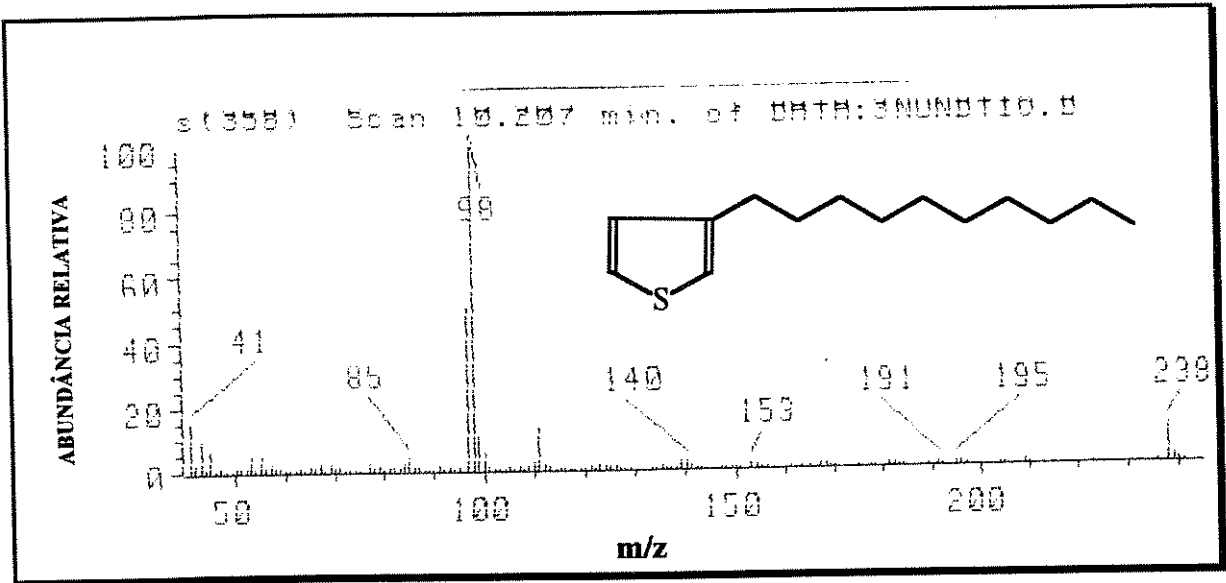


Figura 99- Espectro de massas (70eV) do composto 99

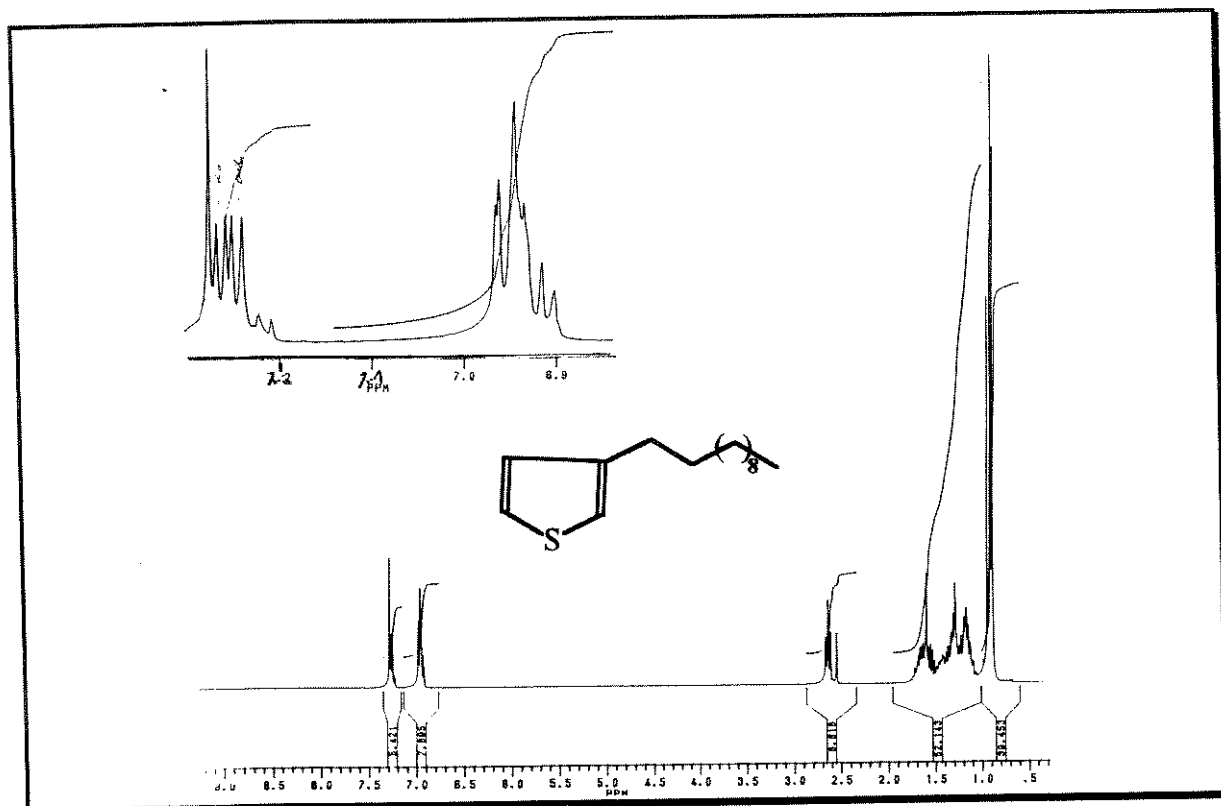


Figura 100- Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3/TMS) do composto **99**

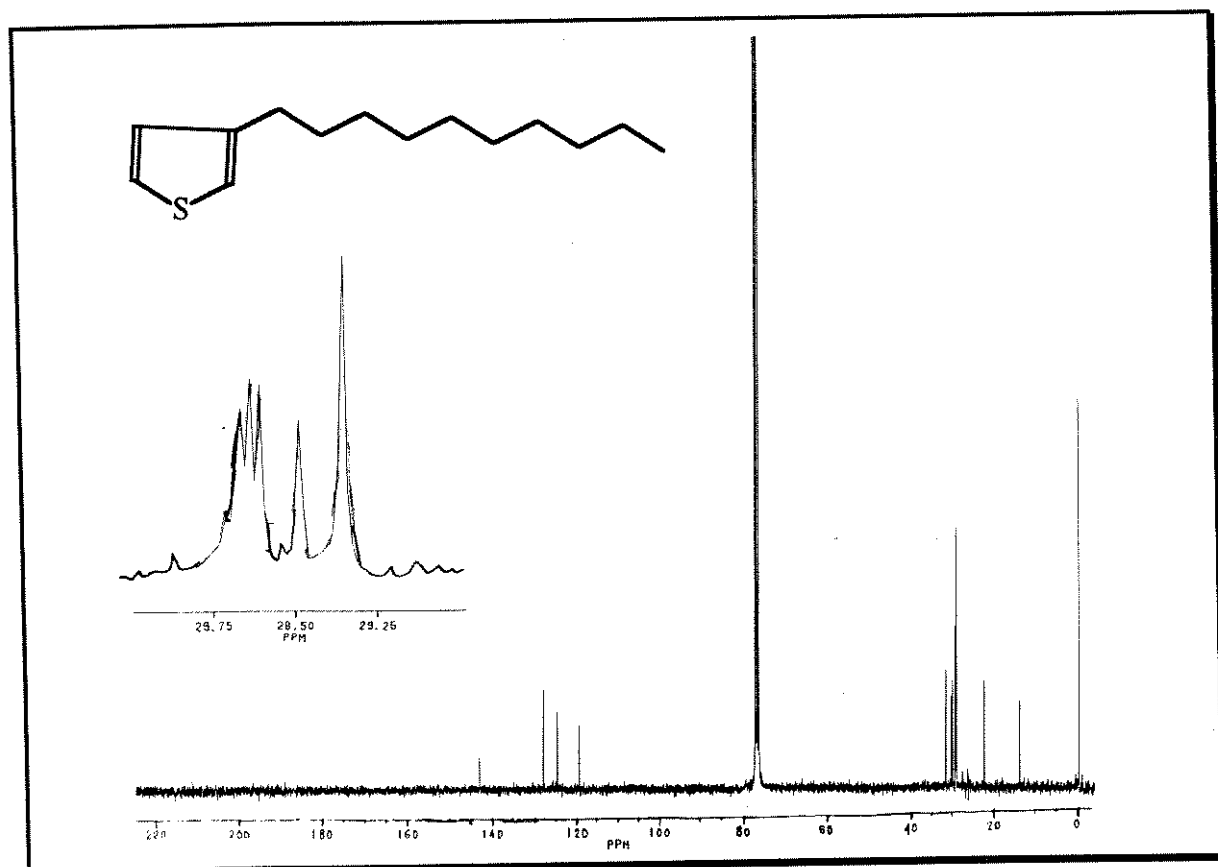


Figura 101-Espectro de RMN ^{13}C (75,5 MHz, CDCl_3/TMS) do composto **99**

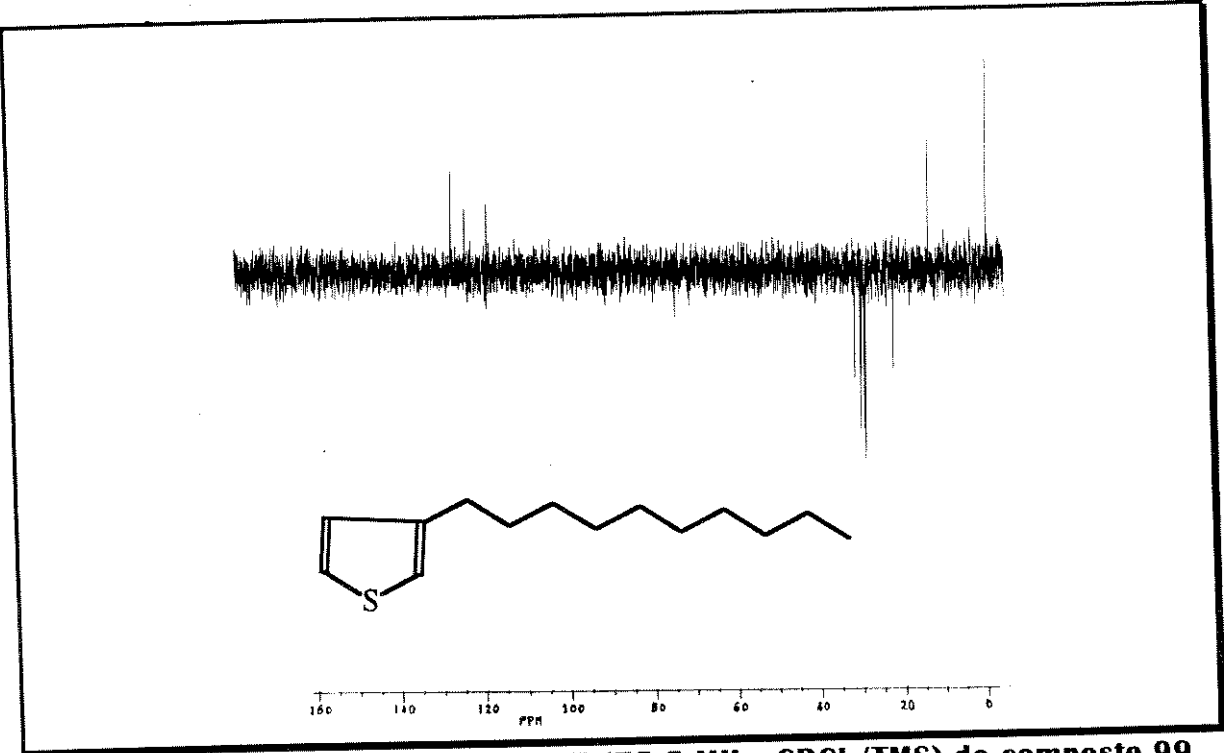


Figura 102-Espectro de RMN ^{13}C -DEPT (75,5 MHz, CDCl_3/TMS) do composto **99**

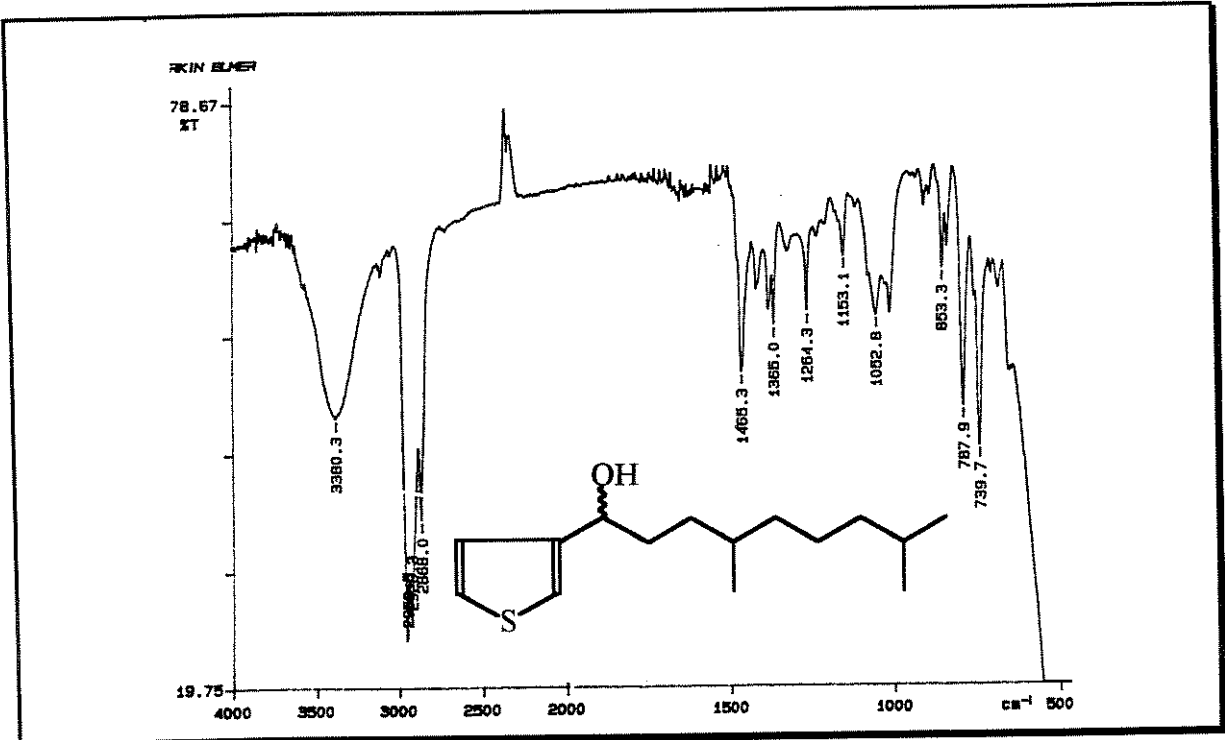


Figura 103 - Espectro de IV do composto 100

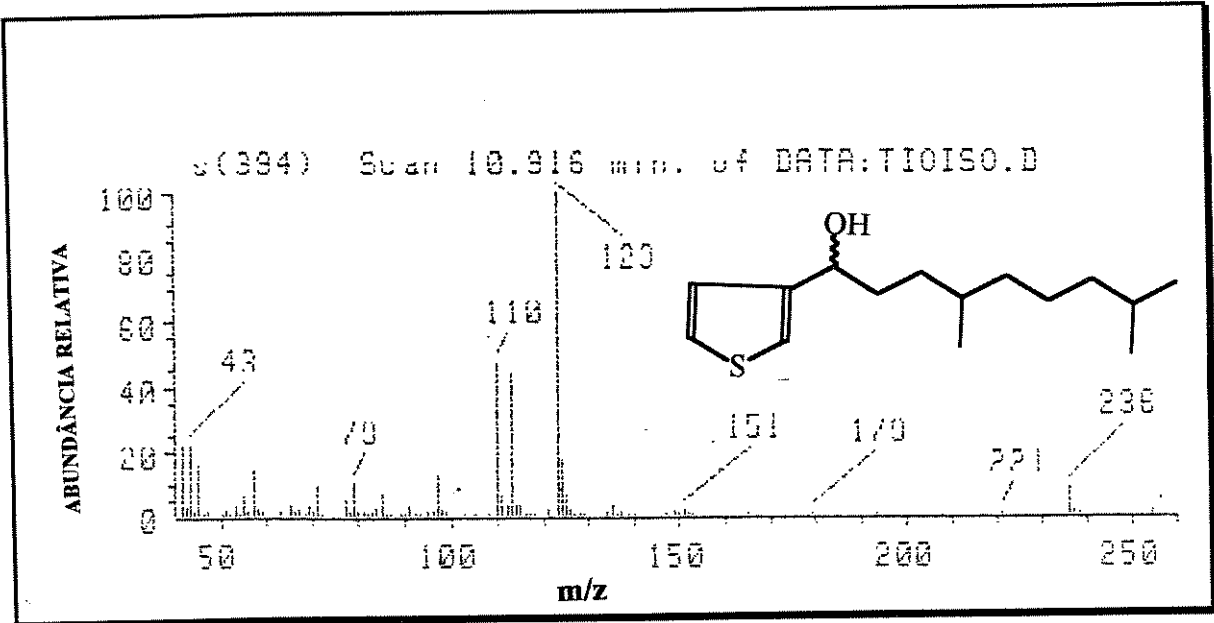


Figura- 104-Espectro de massas do composto 100

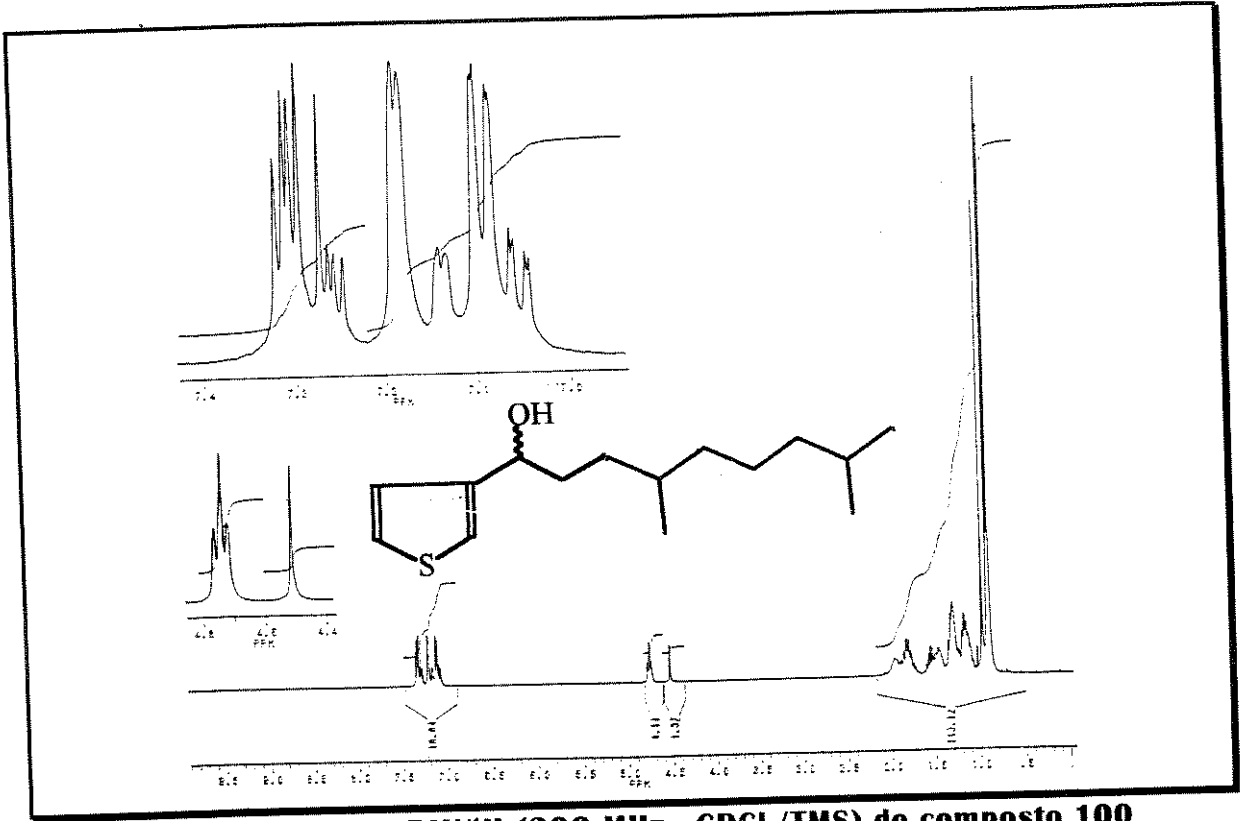


Figura 105-Espectro de RMN¹H (300 MHz , CDCl₃/TMS) do composto 100

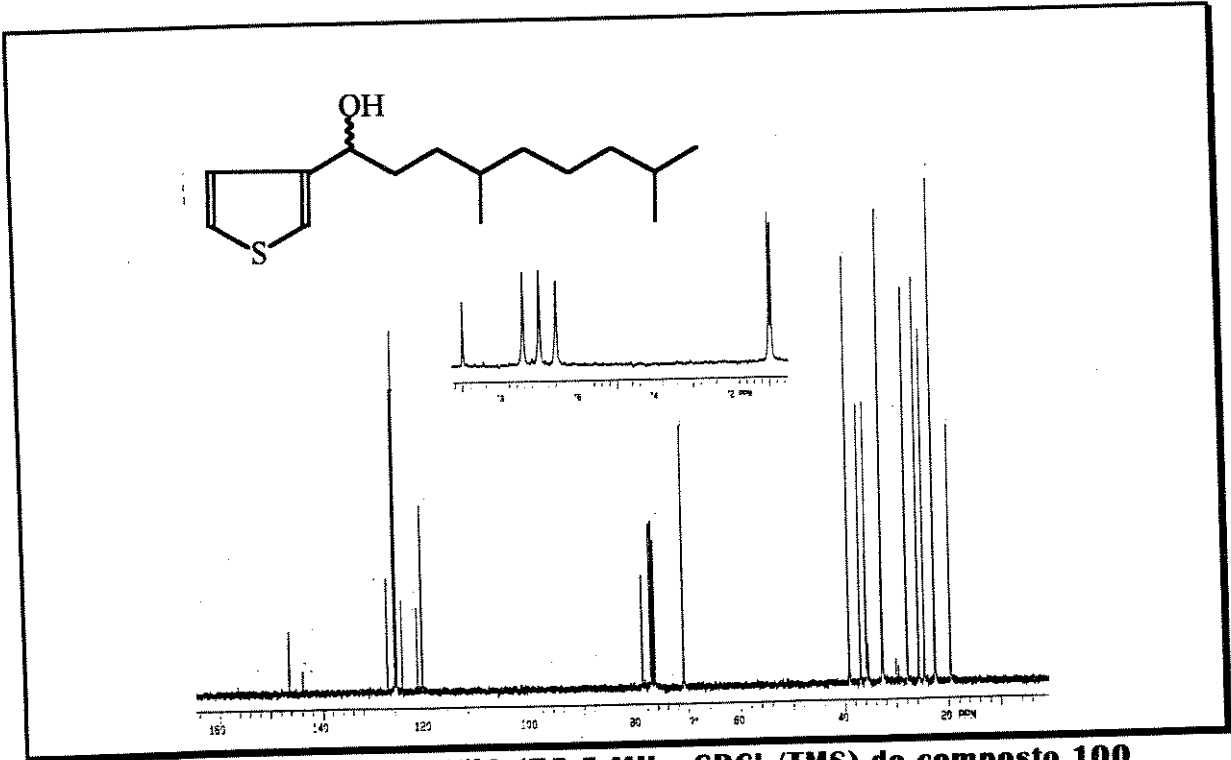


Figura 106-Espectro de RMN¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 100

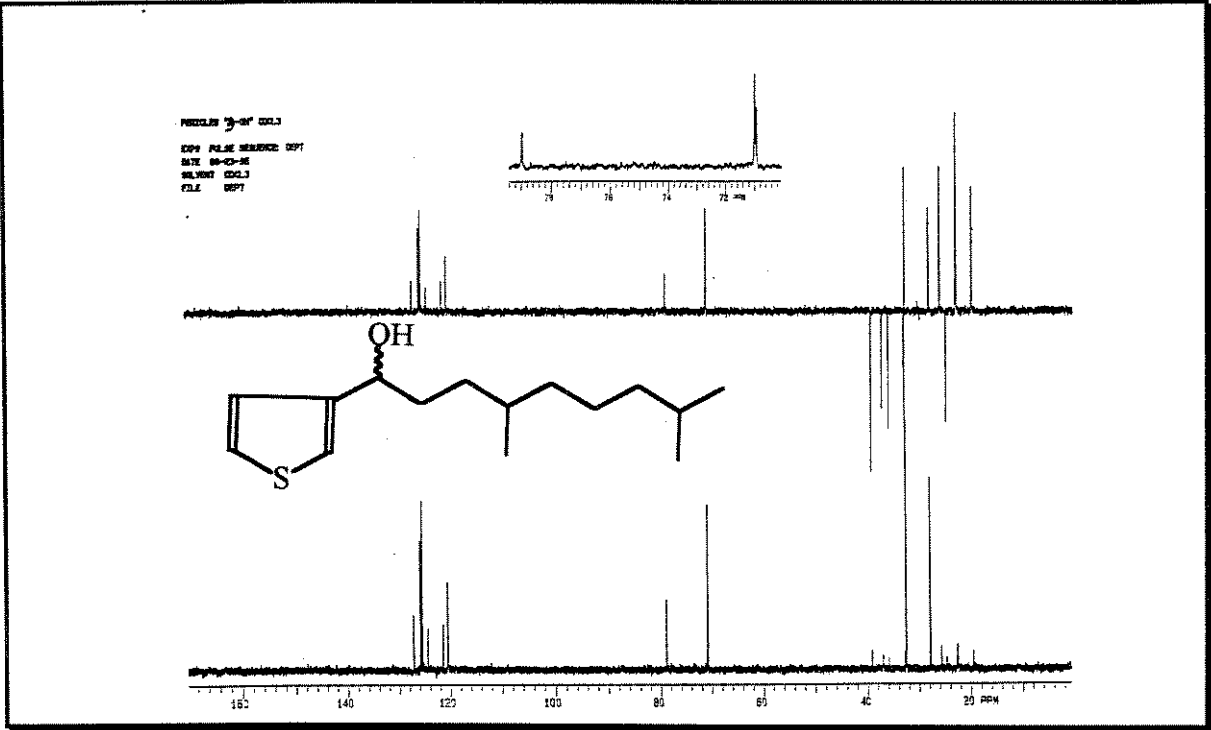


Figura 107-Espectro de RMN¹³C-DEPT (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 100

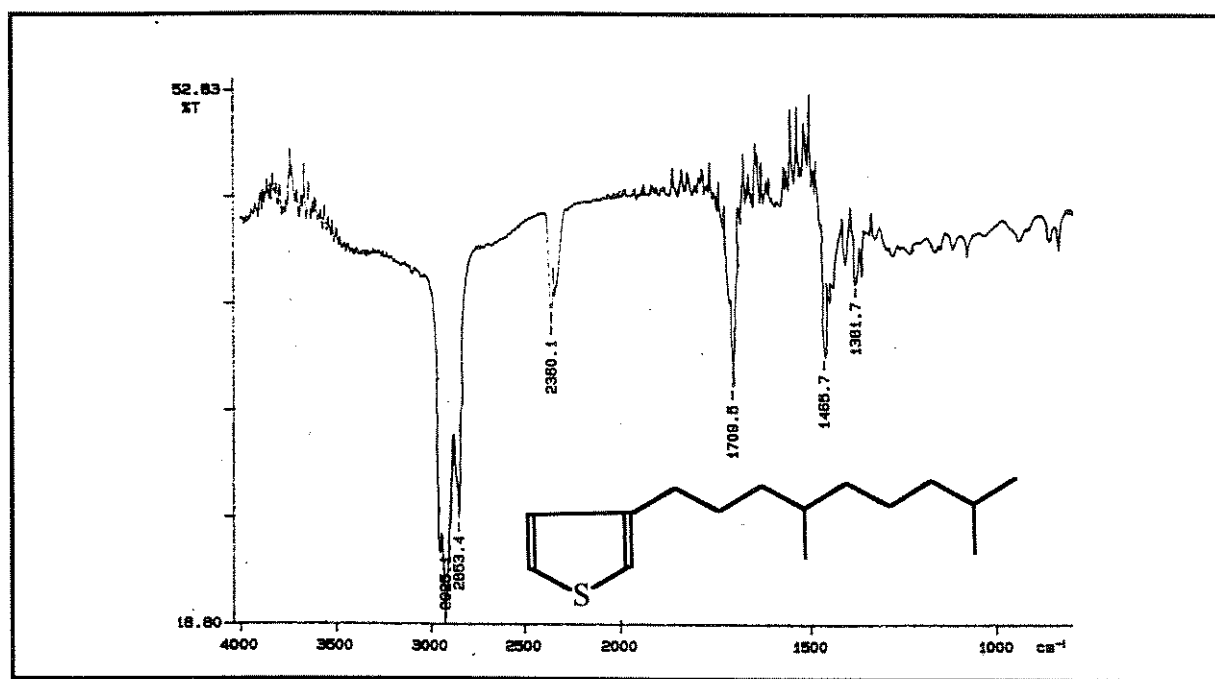


Figura 108-Espectro de IV do composto 101

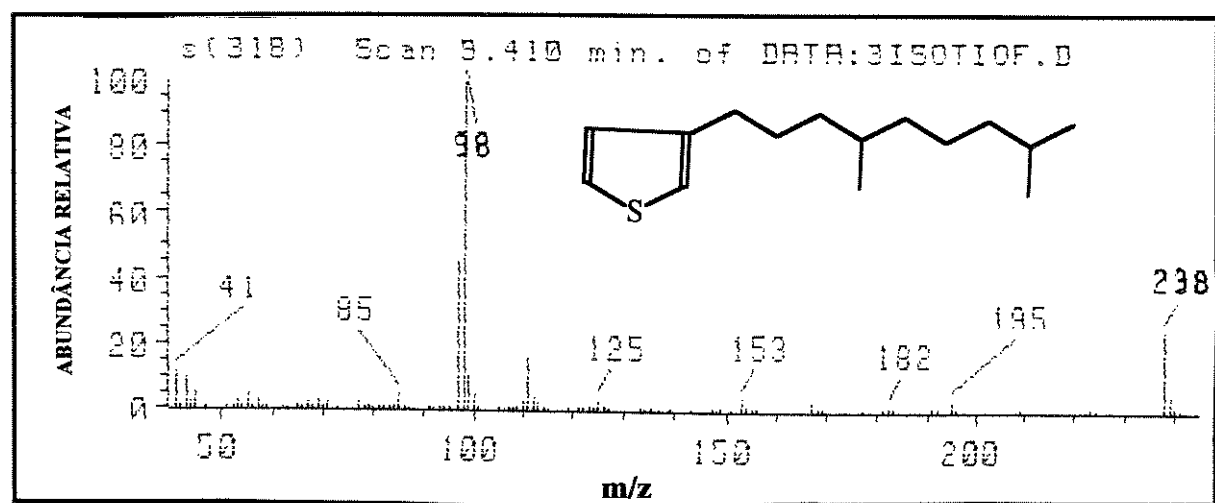


Figura 109- Espectro de massas do composto 101

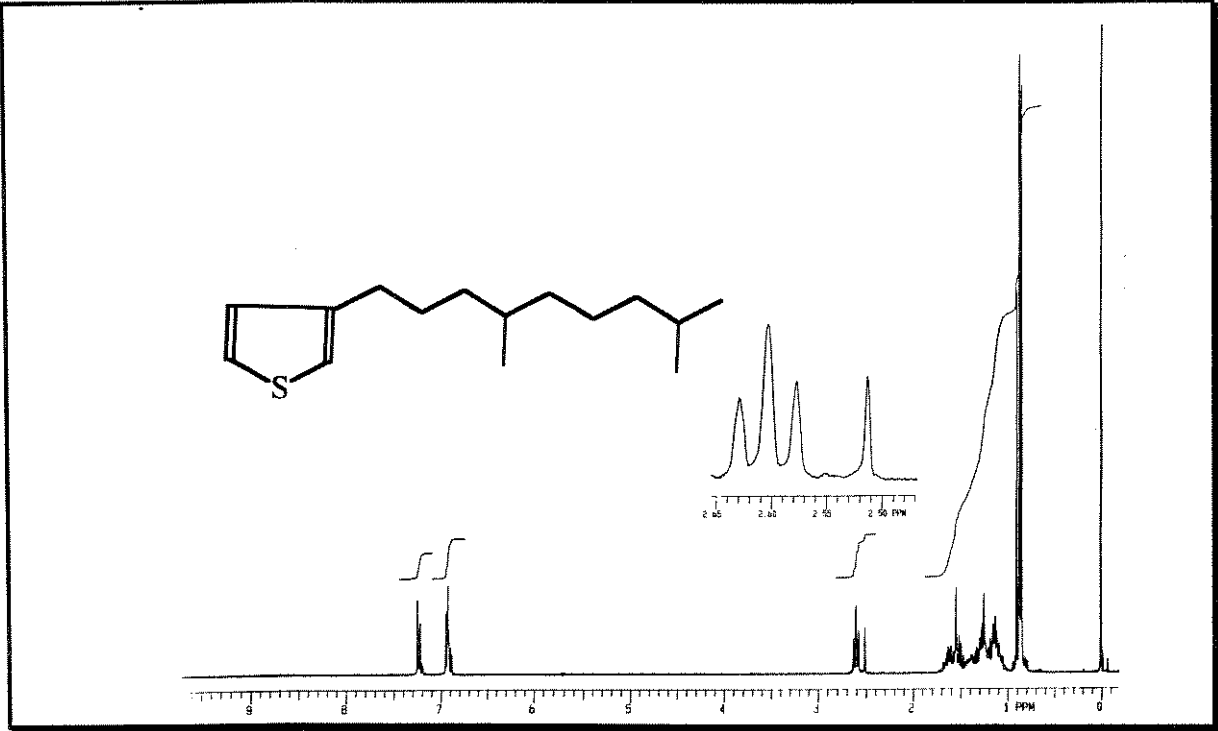


Figura 110-Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS), do composto 101

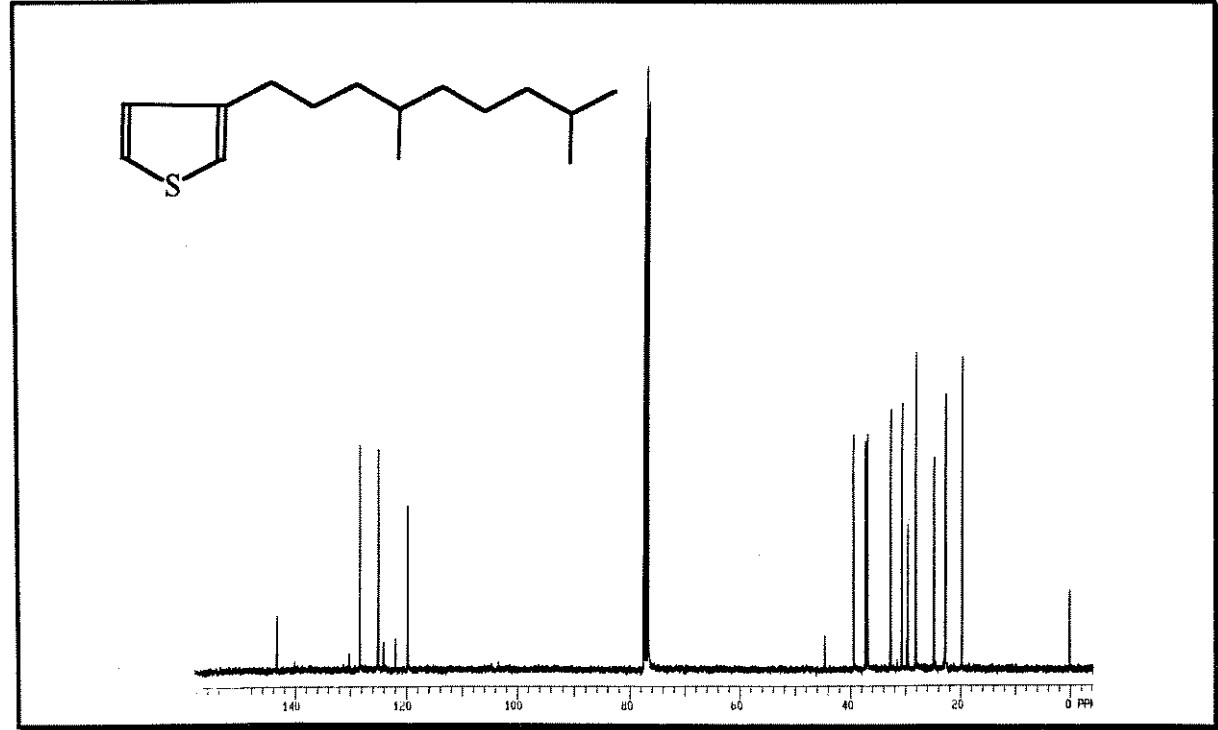


Figura 111-Espectro de RMN ¹³C (75,5 MHz , CDCl₃/TMS) do composto 101

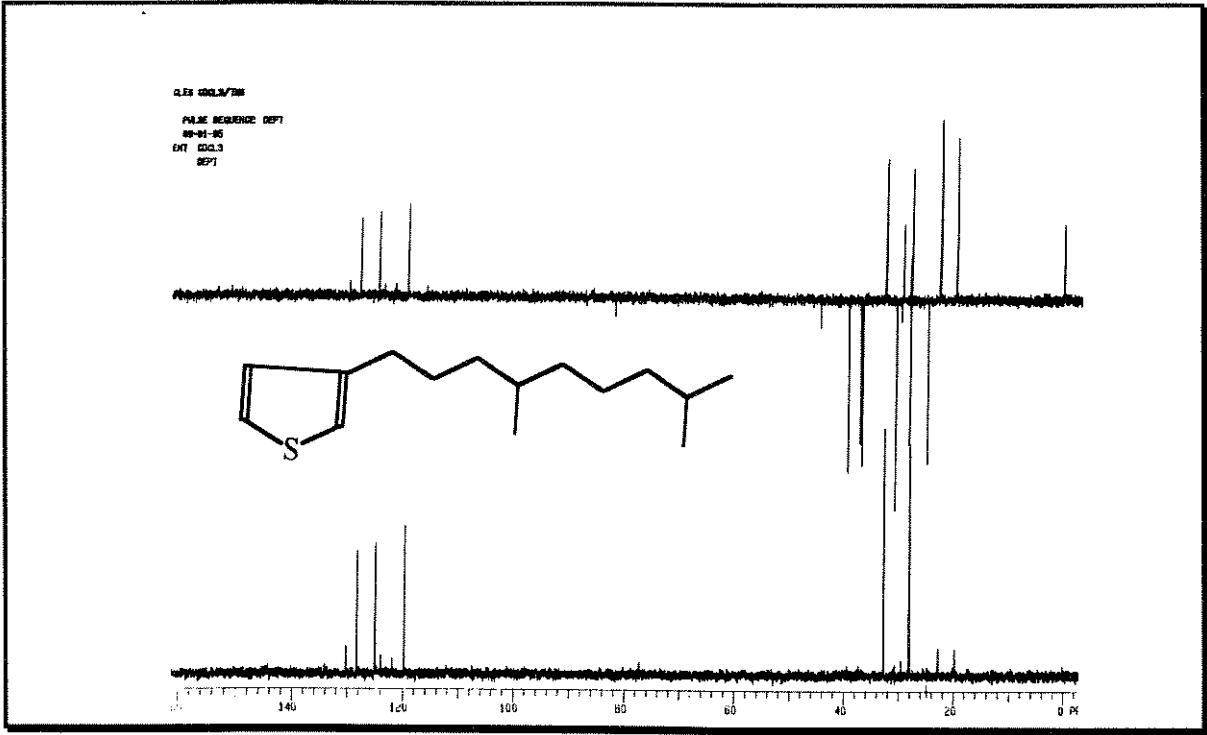


Figura 112-Espectro de RMN ¹³C-DEPT (75,5 Mhz, CDCl₃/TMS) do composto 101

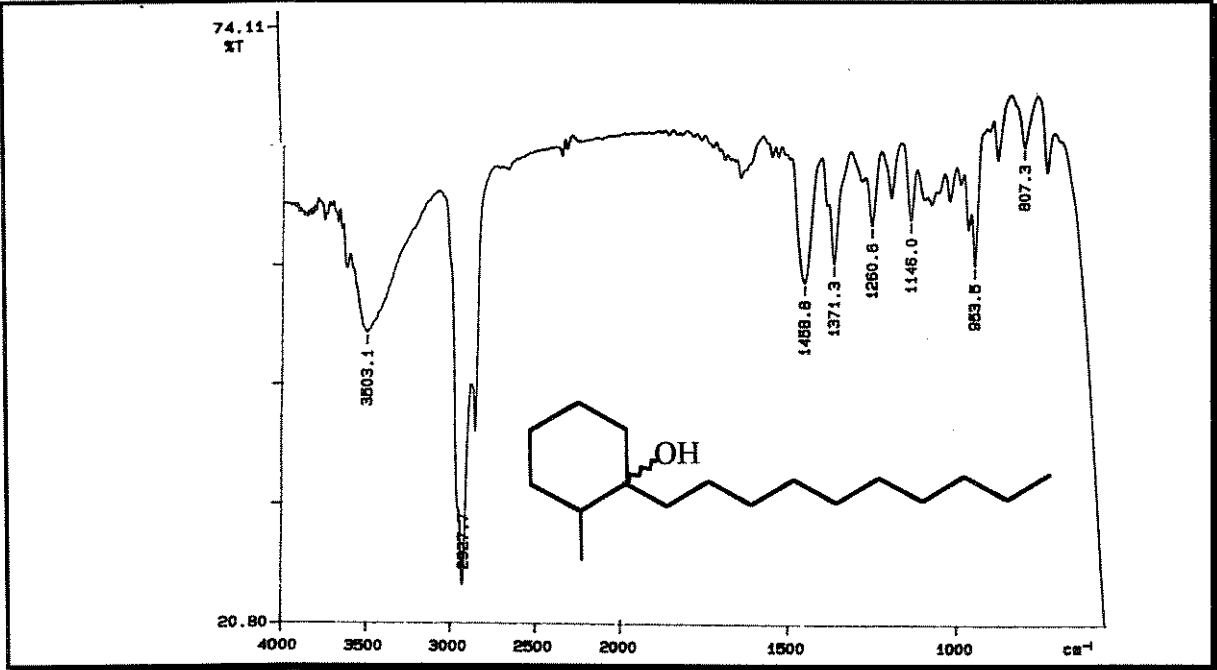


Figura 113-Espectro de IV do composto **103**

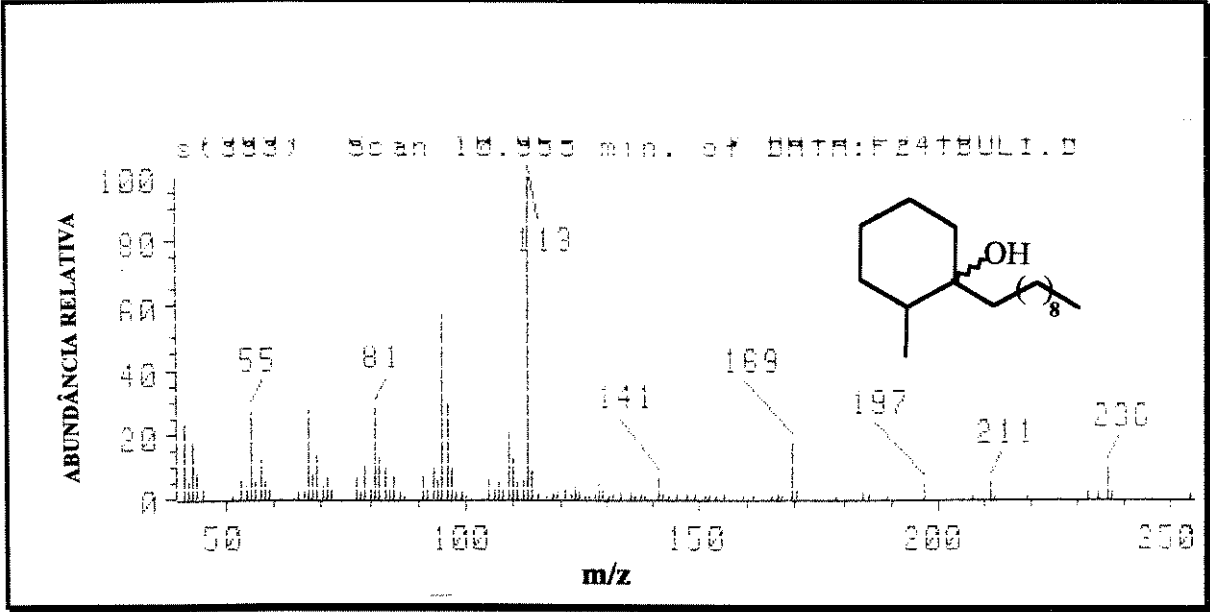


Figura 114-Espectro de massas (70eV) do composto **103**

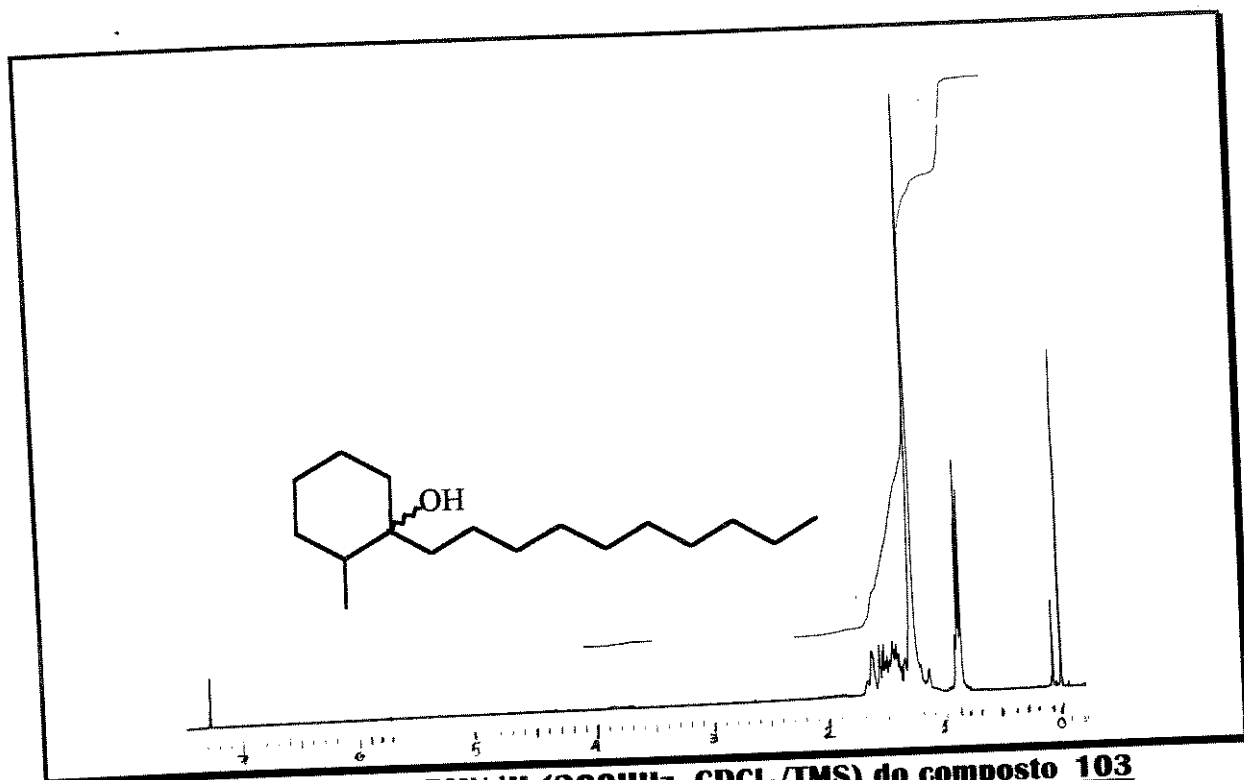


Figura 115- Espectro de RMN ^1H (300MHz, CDCl_3/TMS) do composto **103**

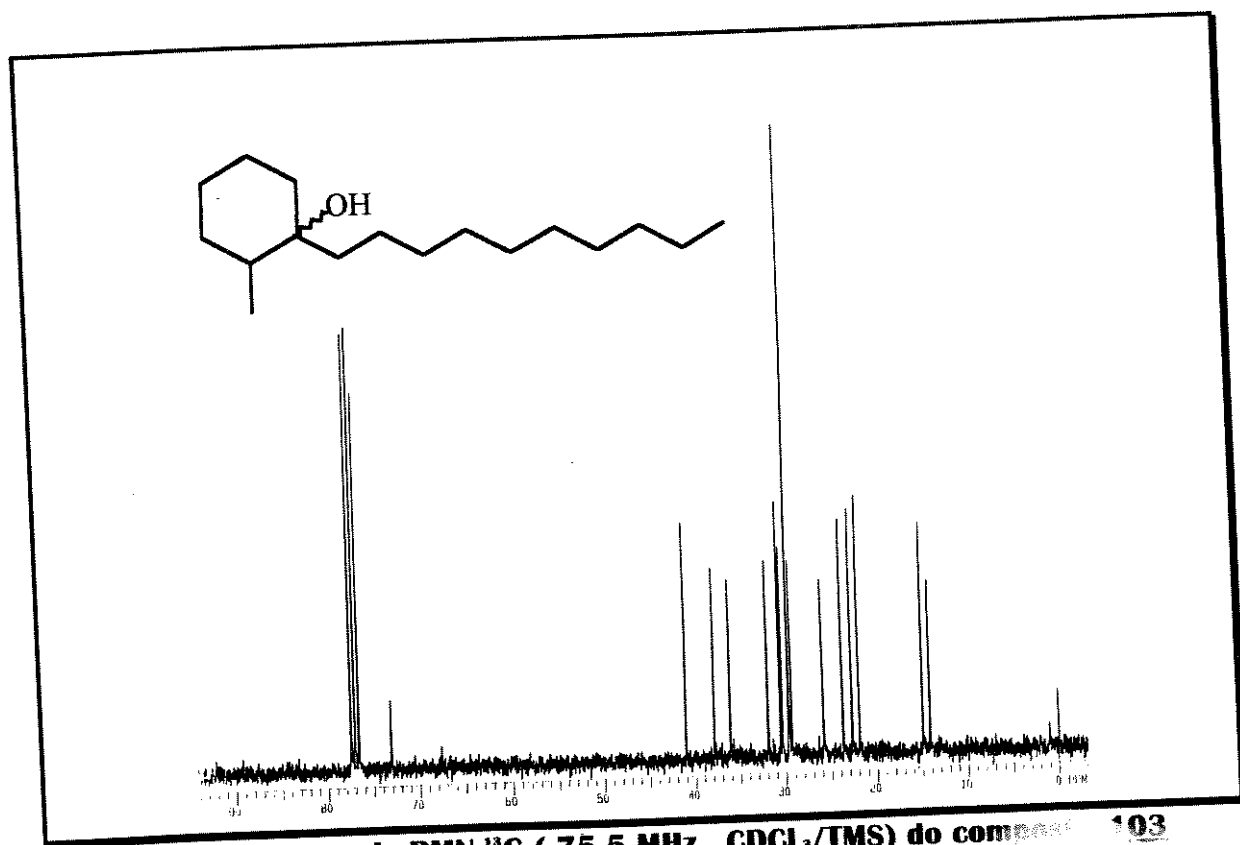


Figura 116-Espectro de RMN ^{13}C (75,5 MHz , CDCl_3/TMS) do composto **103**

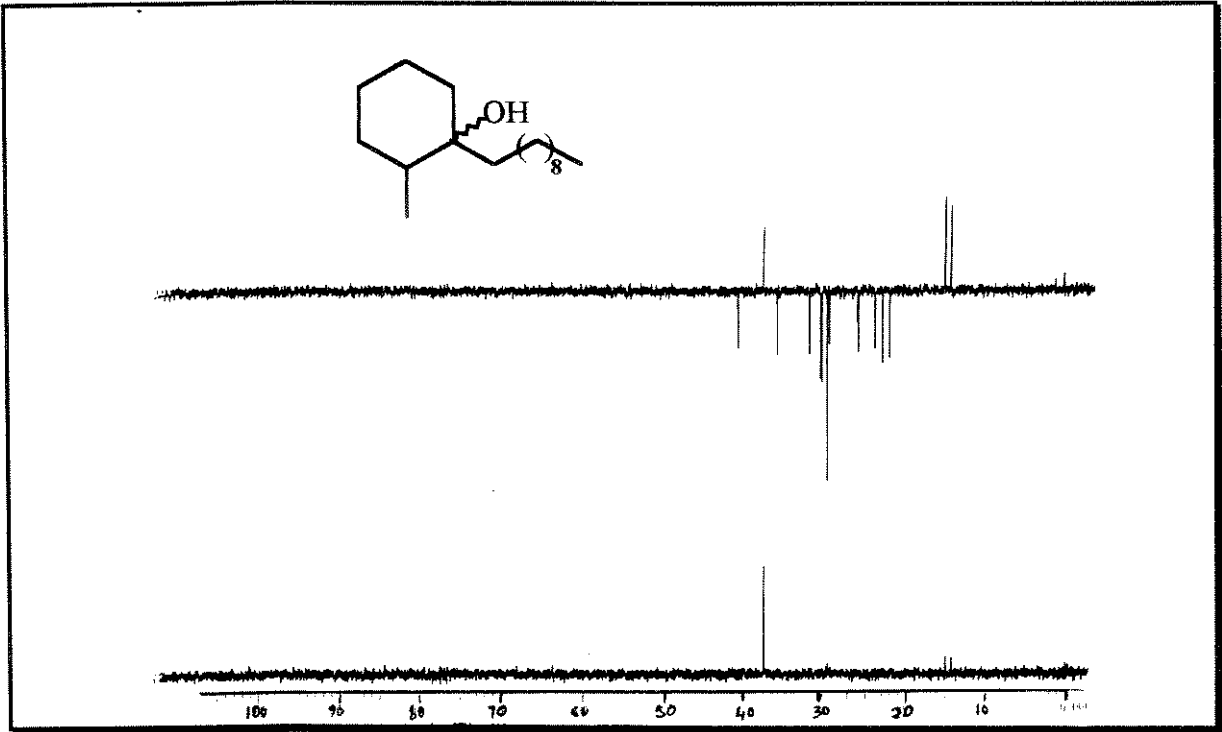


Figura 117-Espectro de RMN ¹³C-DEPT (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 103

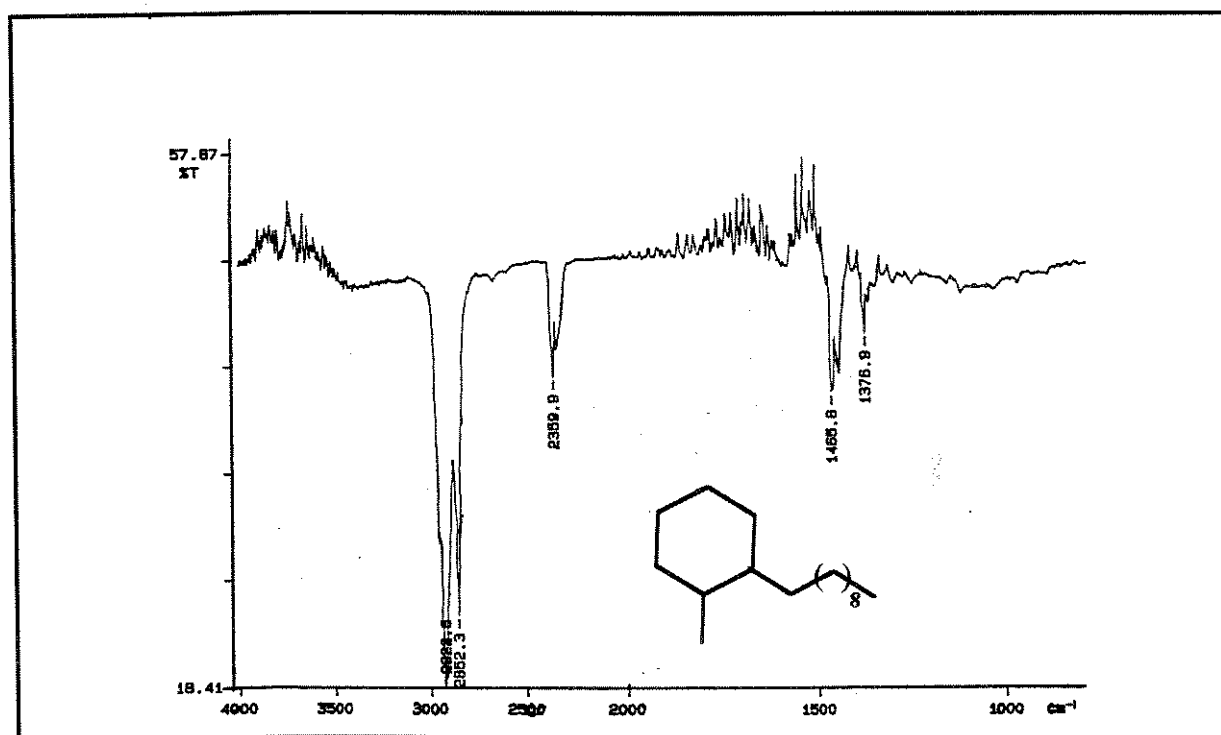


Figura 118-Espectro de IV do composto **105**

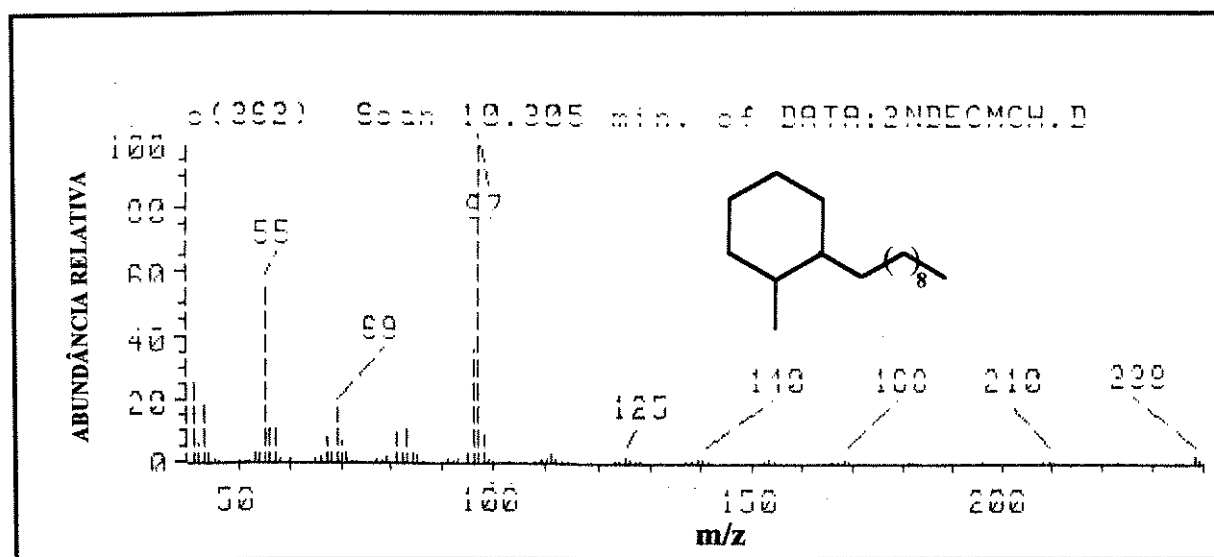


Figura 119- Espectro de massas (70eV) do composto **105**

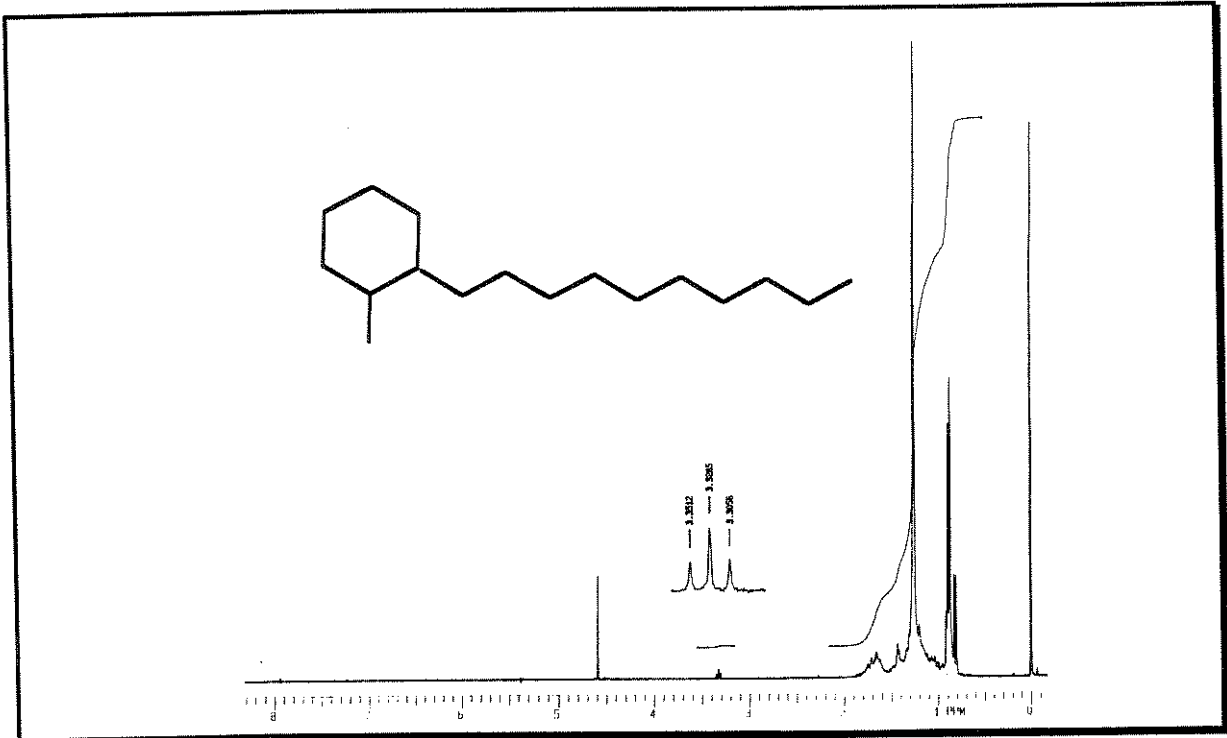


Figura 120-Espectro de RNM ¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 105

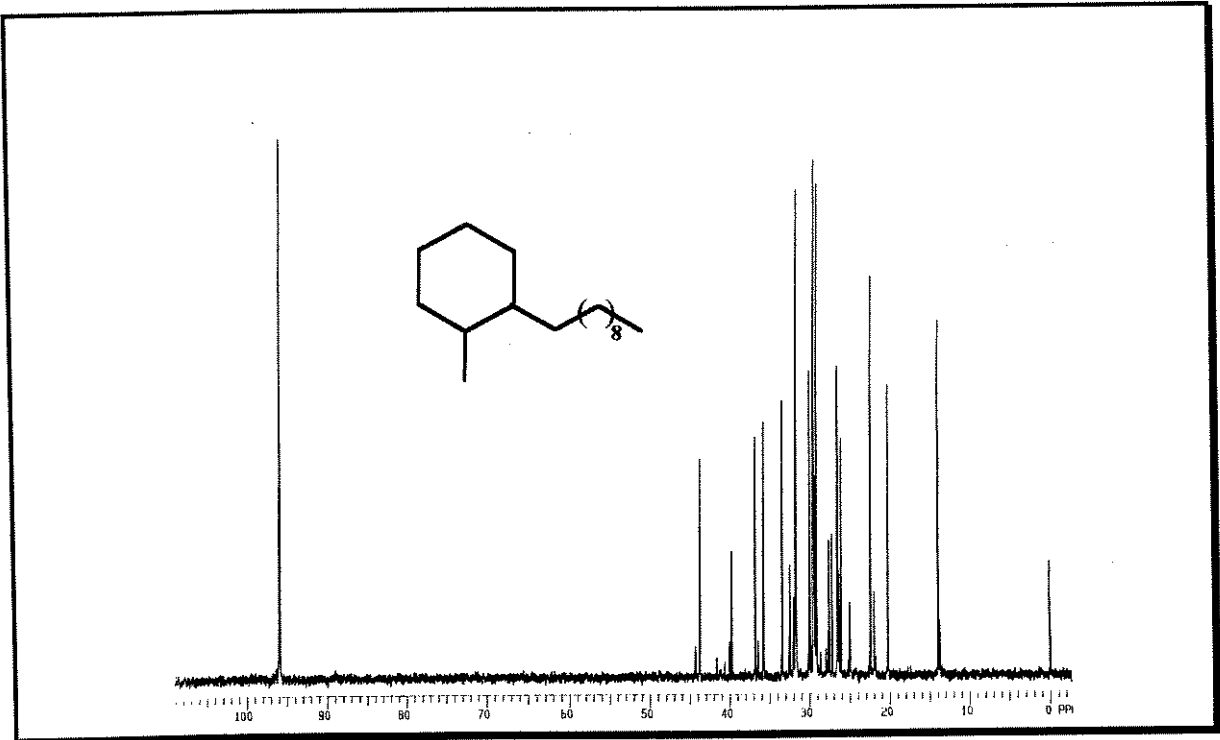


Figura 121-Espectro de RMN ¹³C (75,5 MHz, CDCl₃/TMS) do composto 105

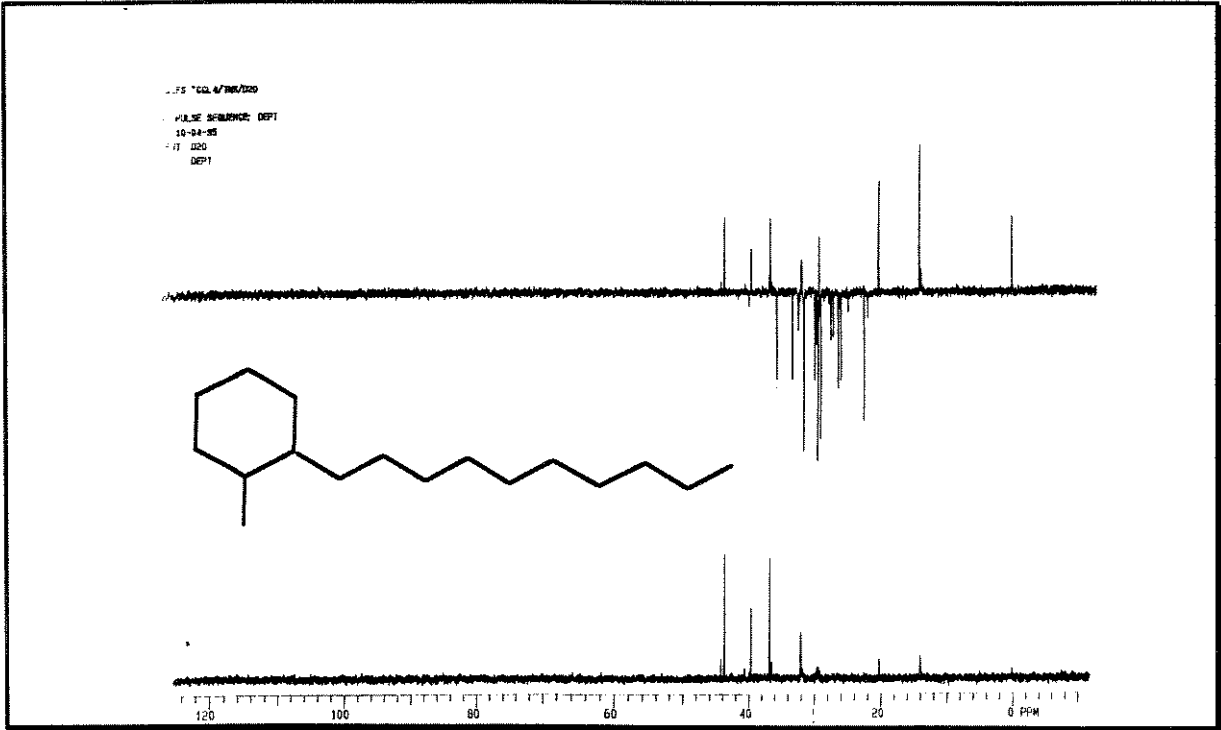
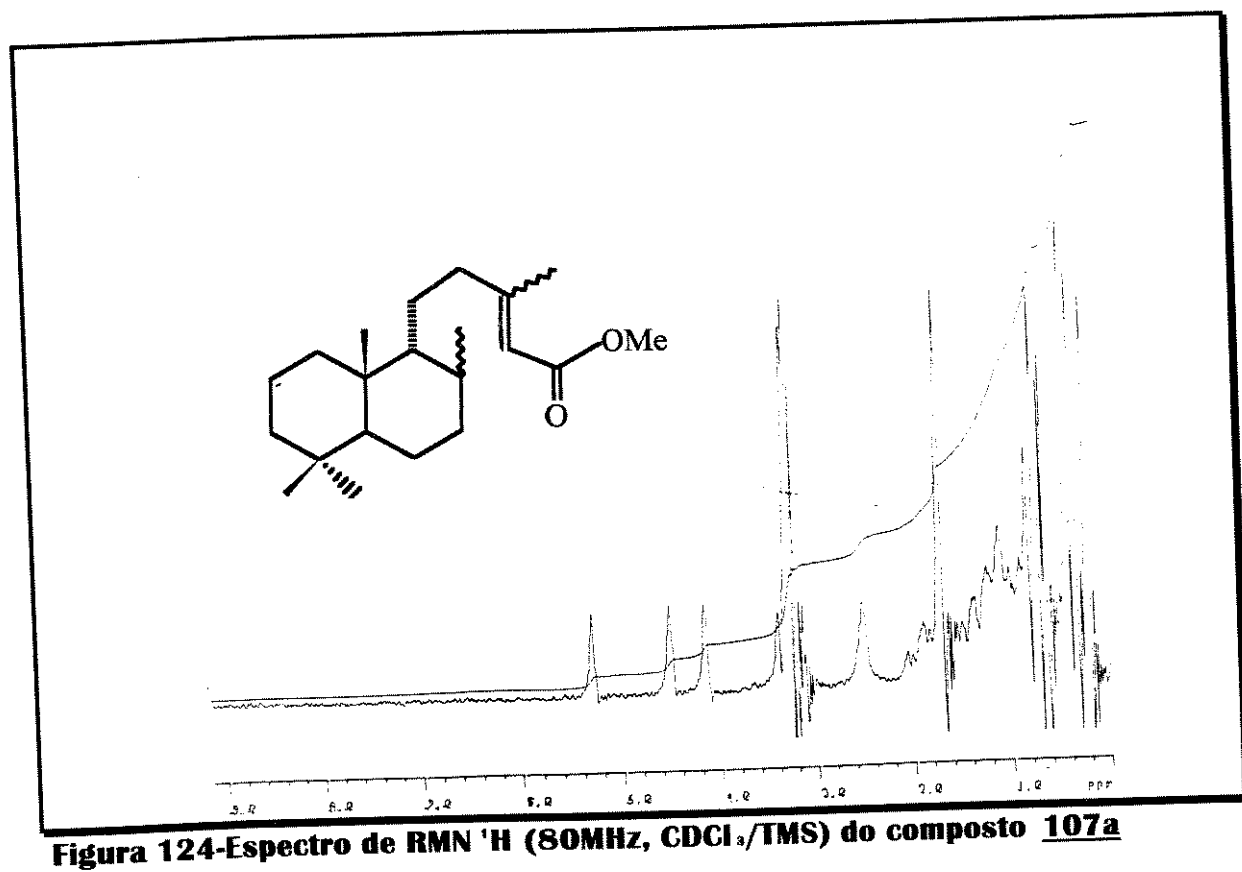
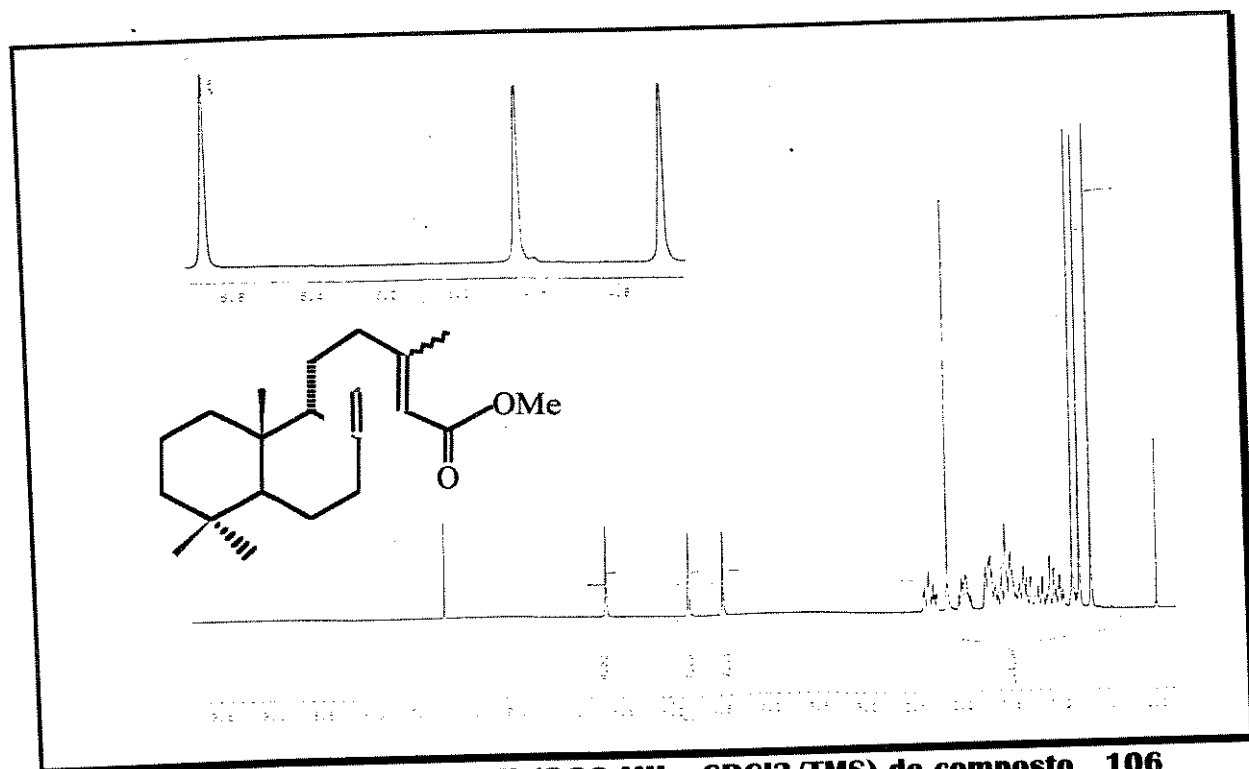


Figura 122-Espectro de RMN ¹³C DEPT (75,5 Mhz, CDCl₃/TMS) do composto 105



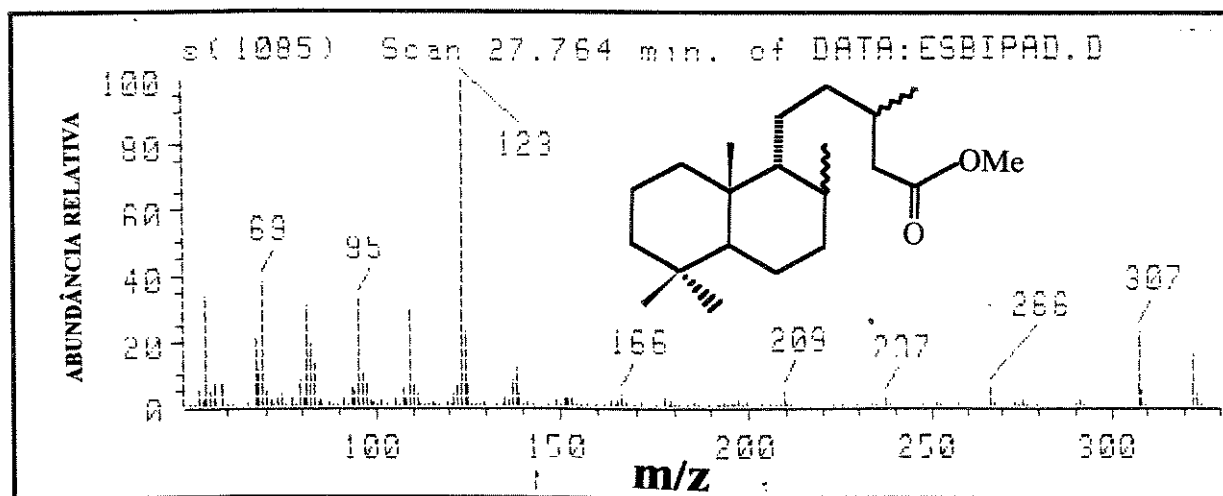


Figura 125-Espectro de massas (70eV) do composto 108

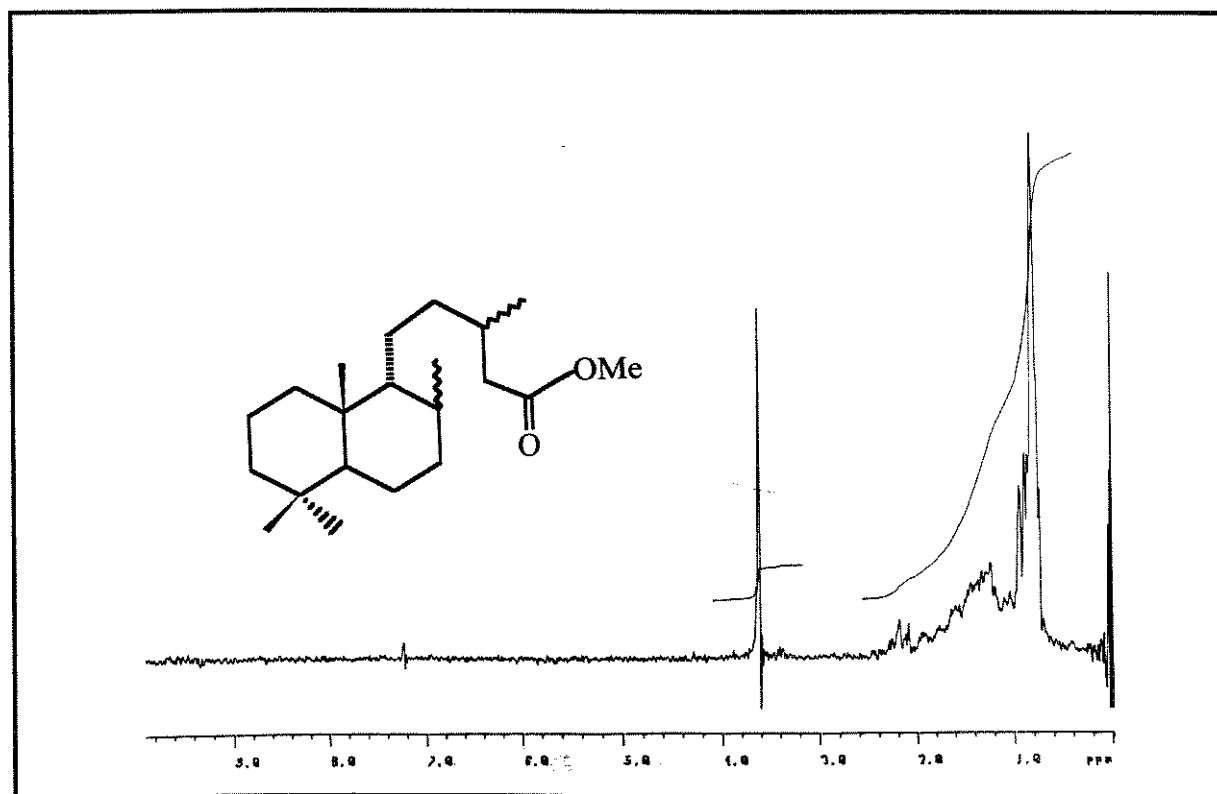


Figura 126-Espectro de RMN ^1H (80 MHz, CDCl_3/TMS) do composto 108

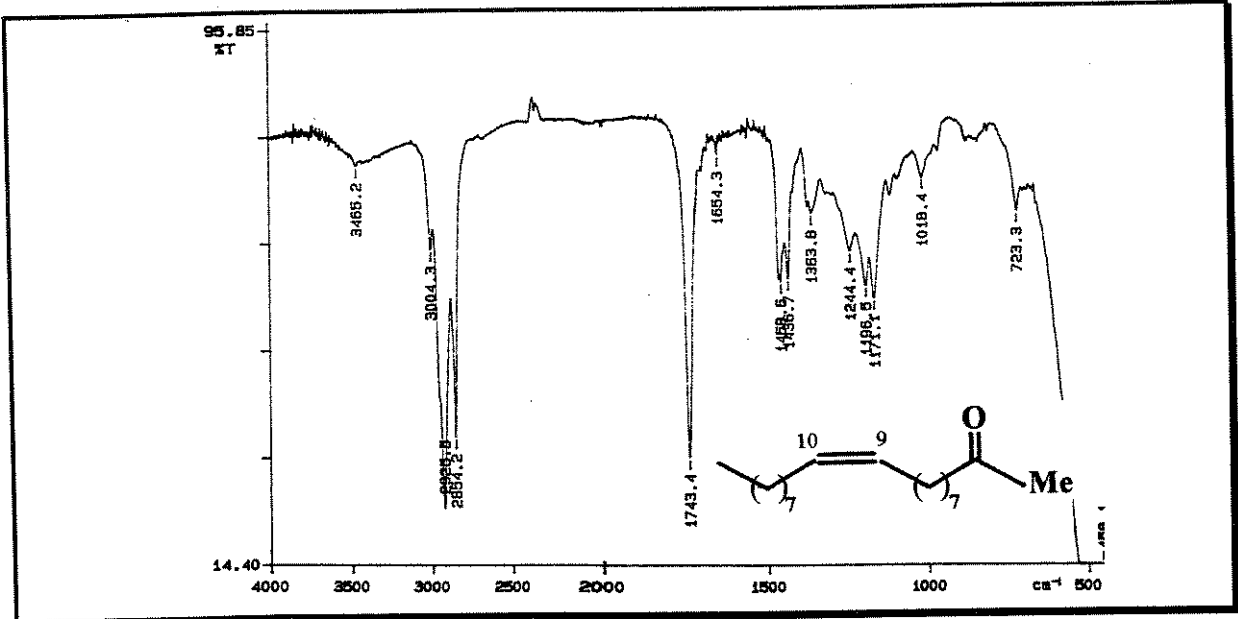


Figura 127-Espectro de IV do composto 45a

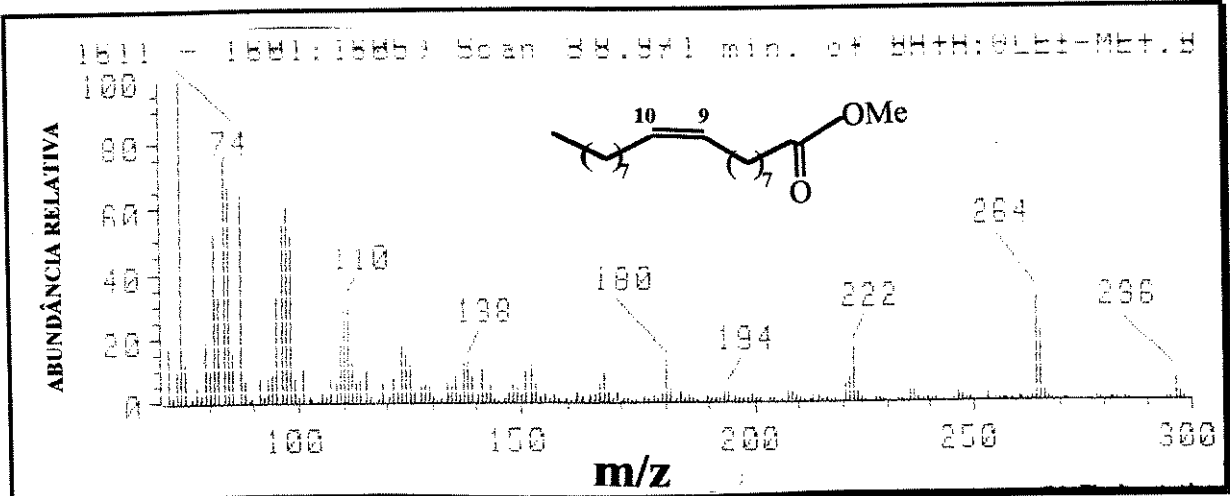


Figura 128-Espectro de massas (70eV) do composto 45a

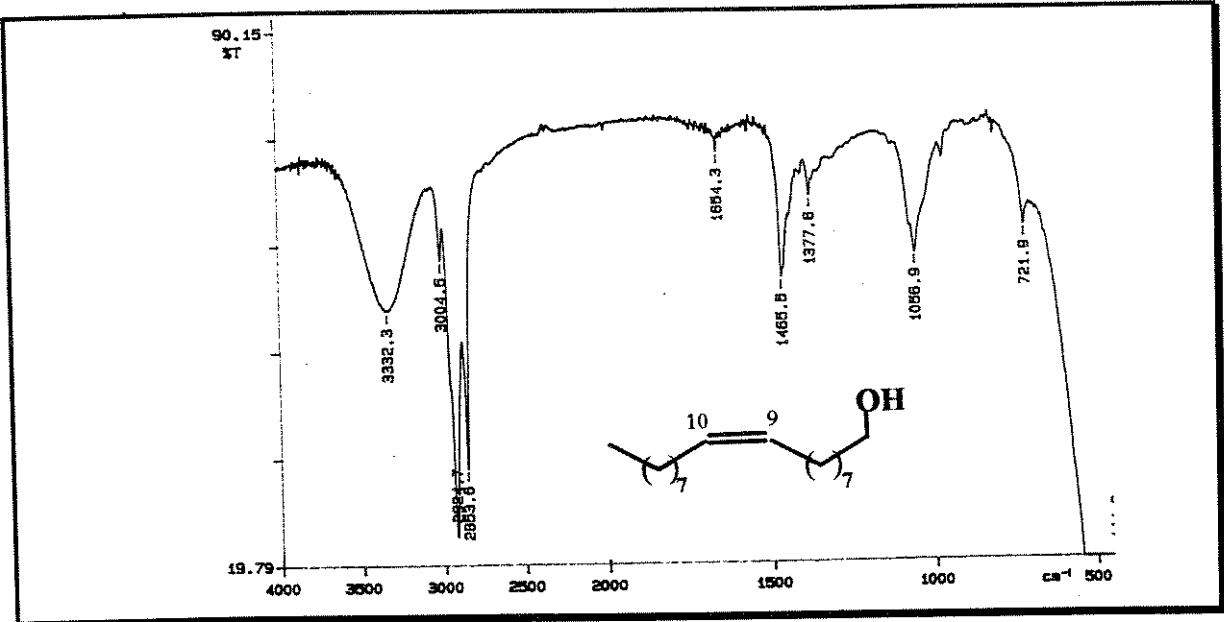


Figura 129- Espectro de IV do composto 45b

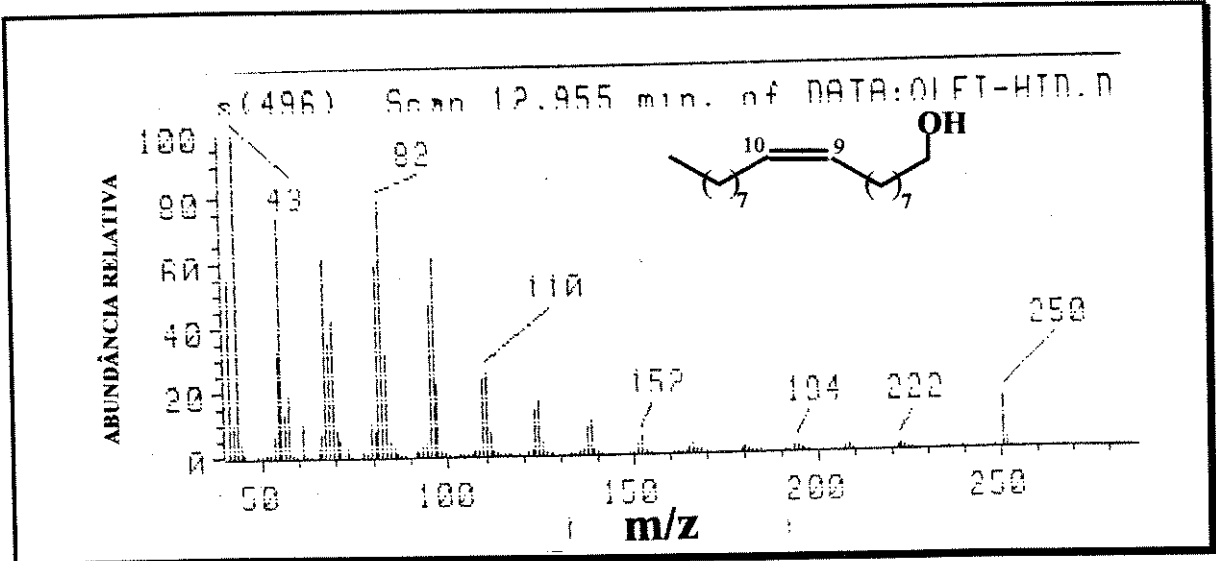
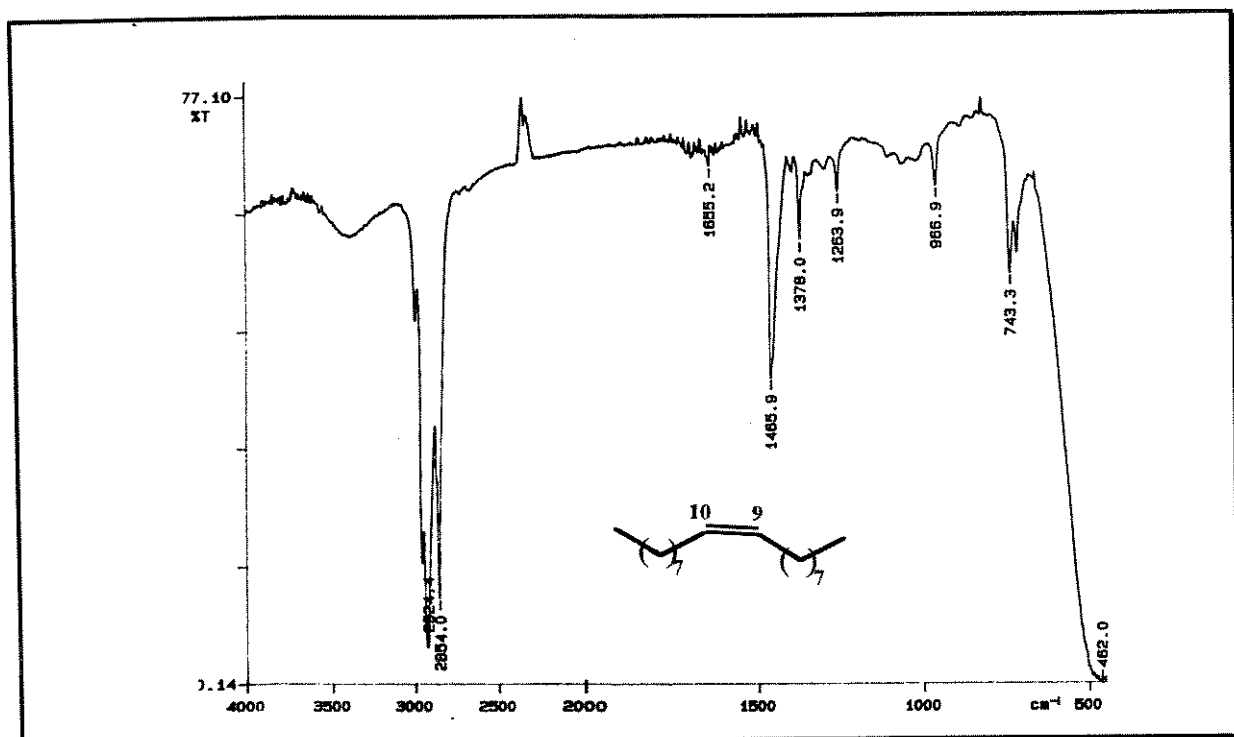
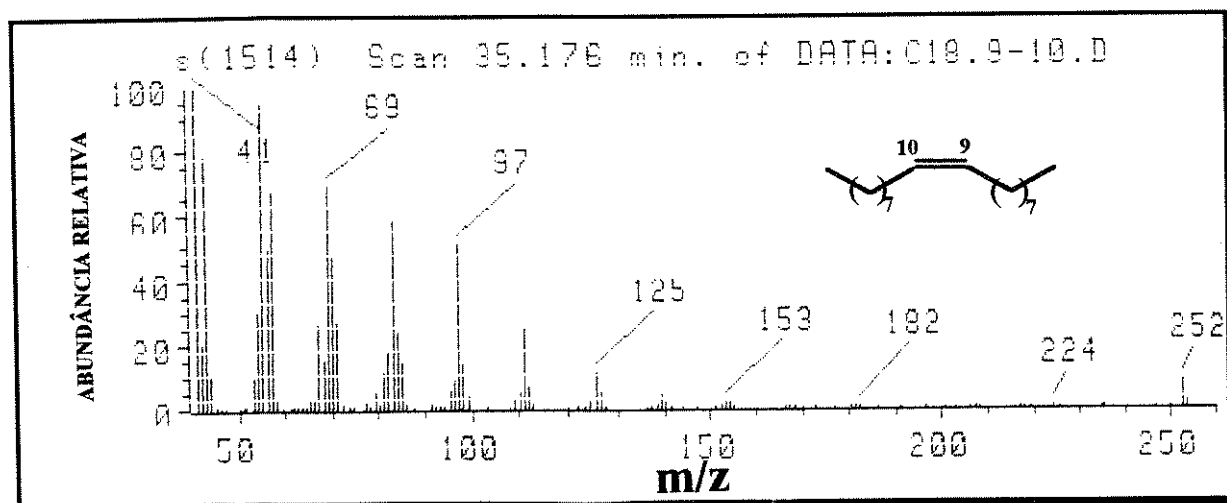


Figura 130- Espectro de massas (70eV) do composto 45b

Figura 131-Espectro de IV do composto 70Figura 132- Espectro de massas (70eV) do composto 70

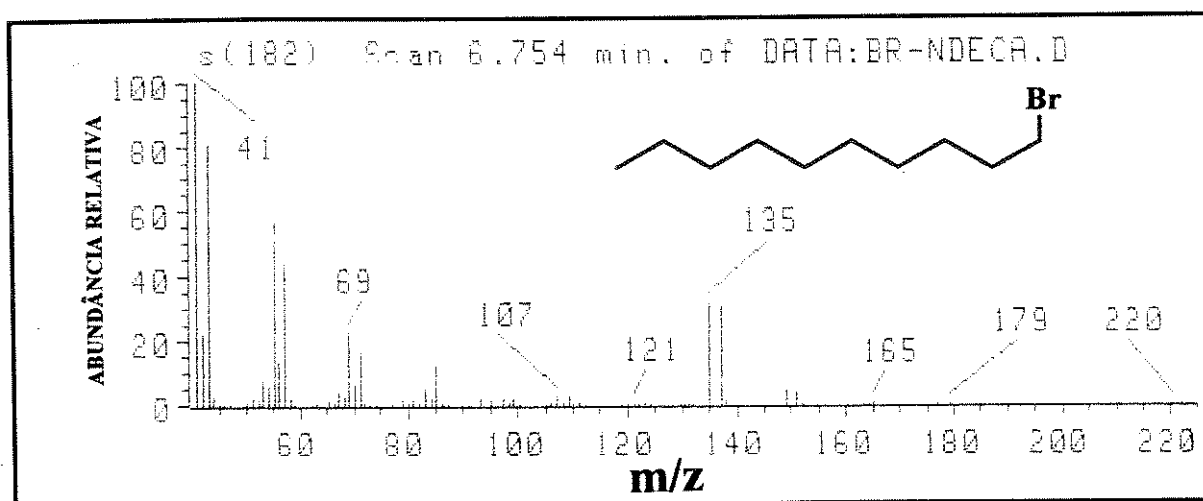


Figura 133- Espectro de massas (70eV) do composto **90**

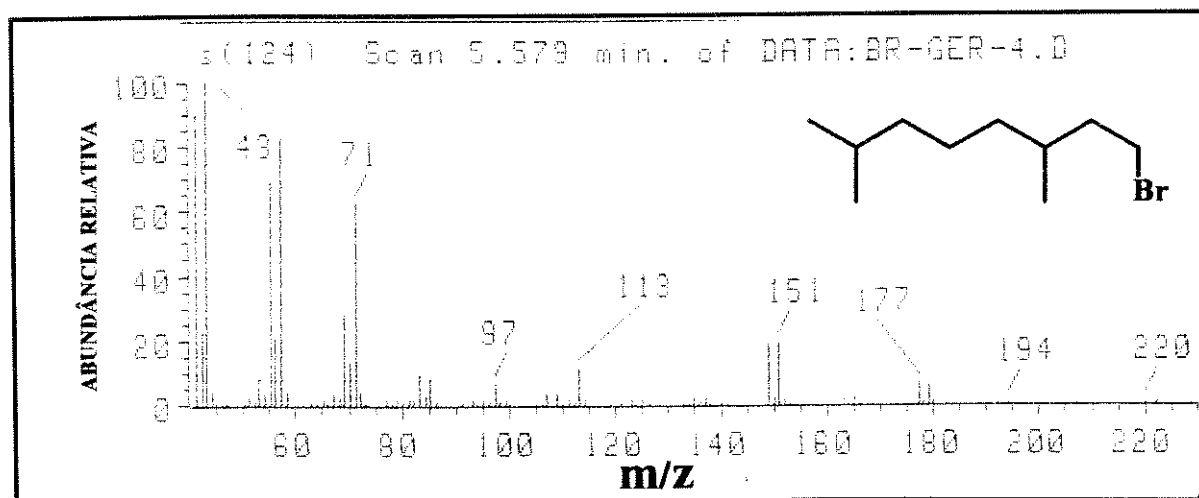


Figura 134-Espectro de massas (70eV) do composto **96**