

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PALOMA SANTANA PRATA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ÓLEOS DA
BACIA SERGIPE-ALAGOAS**

SÃO CRISTÓVÃO/SE
2012

PALOMA SANTANA PRATA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ÓLEOS DA
BACIA SERGIPE-ALAGOAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Péricles Barreto Alves

SÃO CRISTÓVÃO/SE
2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

P912c Prata, Paloma Santana
Caracterização geoquímica orgânica de óleos da bacia
Sergipe-Alagoas / Paloma Santana Prata ; orientador Péricles
Barreto Alves. – São Cristóvão, 2012.
127 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2012.

1. Química orgânica. 2. Petróleo. 3. Hidrocarbonetos. 4.
Biomarcadores. 5. Análise cromatográfica. I. Alves, Péricles
Barreto, orient. II. Título.

CDU 547.912

***Aos meus pais, Nancy e Paulo, ao
meu irmão (Pablo) e a toda minha família.***

Dedico

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, sem ele não estaria aqui, concluindo mais uma etapa em minha vida!! O meu muito obrigada e agradecimento a ele, por todos os problemas enfrentados nestes dois anos e principalmente pela superação!! Não foi fácil, mas eu posso dizer que conseguir!! Em segundo lugar agradeço a minha família que sempre me apoiou e me deu força para continuar. A minha mãe (Nancy), amiga e companheira para todas as horas, meu espelho de ser humano, aí vai o meu agradecimento especial! Ao meu pai (Paulo), dedico com todo amor e carinho, meu exemplo de dignidade. Ao meu irmão, que tanto amo (Pablo), obrigada por está ao meu lado sempre que precisei me ajudando, dando força e apoio ao longo desta caminhada. Aos meus amigos da UFS em especial a Darlisson, Hugo, Michel e Tamires, pelo apoio, pela força e ajuda em todos os momentos e por estarem sempre comigo nos momentos bons e ruins, obrigada! Não posso deixar de lembrar de todos que participaram deste momento aos meus amigos do LPPN e LabOrganics e agregados, agradeço. Aos meus amigos de infância e outros que fiz ao longo desta caminhada, em especial, Alane, Amanda, Fernanda, Ítalo, Nahiara e Renata pela força e pela a descontração nos momentos em que mais precisei. Ao meu orientador, Prof. Péricles Barreto, pela paciência e credibilidade por todos esses anos, obrigada por tudo!! Por fim, agradeço aos meus familiares e aqueles que não foram citados, mas que sempre torceram por mim!

Obrigadaa!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	04
2.1. Petróleo.....	04
2.1.1 Formação e Origem do Petróleo.....	04
2.2. Biomarcadores.....	06
2.2.1. Indicadores de Ambiente Depositional.....	08
2.2.2. Indicadores de Maturação.....	08
2.2.3. Indicadores de Identidade (Correlação Óleo/Óleo e Óleo/Rocha Geradora).....	11
2.2.4. Indicadores de Migração.....	11
2.2.5. Indicadores de Biodegradação.....	12
2.3. Bacia Sergipe-Alagoas.....	15
3. OBJETIVOS.....	18
3.1. Geral.....	18
3.2. Específicos.....	18
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
4.1. Reagentes e Adsorventes.....	19
4.2. Limpeza das Vidrarias.....	19
4.3. Apresentação das Amostras.....	19

4.4. Procedimento Experimental.....	20
4.4.1. Fracionamento em Coluna Aberta (Método SARA).....	20
4.5. Condições Cromatográficas.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1. Estudo das Frações de Hidrocarbonetos Saturados, Aromáticos e, Resinas e Asfaltenos (NSO) – Método SARA.....	23
5.2. Análise Cromatográfica do Óleo Bruto e da Fração de Hidrocarbonetos Saturados.....	28
5.2.1. Análise Cromatográfica dos Isoprenóides Acíclicos.....	33
5.2.2. Terpanos Pentacíclicos.....	41
5.2.2.1. Hopanos.....	41
5.3. Análise da Fração de Hidrocarbonetos Aromáticos.....	49
5.3.1. Trimetil-Alquil-Benzenos.....	49
5.3.2. Alquil-Fenantrenos.....	58
5.3.3. Esteranos Aromáticos.....	65
5.3.4. Secohopanos.....	80
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
7. REFERÊNCIAS.....	87
8. ANEXOS: Espectros de Massa dos Compostos Identificados.....	101
8.1. Espectros de massa dos Terpanos Pentacíclicos (Hopanos) <i>m/z</i> 191.....	102
8.2. Espectros de massa dos Esteranos Monoaromáticos (<i>m/z</i> 253).....	105
8.3. Espectros de massa dos Esteranos Triaromáticos (<i>m/z</i> 231).....	107
8.4. Espectros de massa dos Esteranos Triaromáticos (<i>m/z</i> 245).....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Generalização da evolução da matéria orgânica durante e depois da sedimentação.....	06
Figura 2 –	Relação precursor/produto durante a diagênese.....	07
Figura 3 –	Estruturas químicas do Pristano e Fitano.....	08
Figura 4 –	Conversão do esterano monoaromático C ₂₉ em esterano triaromático C ₂₈ com o aumento da maturação térmica.....	09
Figura 5 –	Conversão do colesterol em seus isômeros mais estáveis (Colestano) durante a maturação.....	10
Figura 6 –	Esquema de migração do petróleo para rochas reservatórios.....	12
Figura 7 –	Escala de biodegradação de compostos biomarcadores.....	13
Figura 8 –	Perfil de um óleo não biodegradado (a) e de um óleo biodegradado (b).....	14
Figura 9 –	Localização da Bacia Sergipe-Alagoas.....	15
Figura 10 –	Carta estratigráfica da Bacia de Sergipe.....	17
Figura 11 –	Esquema do procedimento experimental.....	21
Figura 12 –	Exemplo de Diagrama ternário mostrando o perfil de maturação/biodegradação de extratos (betumes) ou óleos em função da percentagem de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, e resinas e asfaltenos.....	26
Figura 13 –	Gráfico ternário das amostras analisadas.....	27
Figura 14 –	Cromatogramas de íons totais (CG/EM - modo scan) dos óleos brutos das cinco amostras estudadas da bacia de Sergipe-Alagoas.....	31
Figura 15 –	Esquema de formação do Pristano (C ₁₉) e Fitano (C ₂₀) a partir da cadeia lateral da clorofila.....	34
Figura 16 –	Tocoferol, um precursor para o Pristano.....	34
Figura 17 –	Gráfico de correlação entre Pr/n-C ₁₇ e F/n-C ₁₈	36
Figura 18 –	Gráfico da correlação entre Pr/C ₁₇ e F/C ₁₈ das amostras analisadas.....	36

Figura 19 – Estrutura química do β -carotano.....	37
Figura 20 – Espectro de massas do β -carotano contida no óleo B.....	38
Figura 21 – Espectro de massas do β -carotano encontrado na literatura.....	39
Figura 22 – Fragmentograma de íons seletivos m/z 125 para a amostra B, com destaque para o β -Carotano.....	40
Figura 23 – Clivagens que fornecem os principais fragmentos de alguns hopanos comumente encontrados em óleos e sedimentos.....	42
Figura 24 – Origem dos hopanos em petróleo a partir de bacteriohopanotetrol.....	43
Figura 25 – RIC m/z 191 para os terpanos pentacíclicos da série dos hopanos.....	44
Figura 26 – Estrutura do Tm e Ts, indicadores de maturidade térmica.....	46
Figura 27 – Estrutura química do gamacerano.....	47
Figura 28 – Espectro de massas do (a) $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano e (b) gamacerano, presentes em todos os óleos analisados.....	48
Figura 29 – Mecanismo de fragmentação dos compostos da série dos trimetil-alquil-benzenos.....	51
Figura 30 – Fragmentogramas seletivos do íon m/z 133 para os óleos estudados, com ênfase para a série dos Trimetil-alquil-benzenos.....	52
Figura 31 – Espectro de massas do 1-propil-2,3,6-trimetil-benzeno (C_{12}).....	54
Figura 32 – Estrutura química do Isorenieratano.....	55
Figura 33 – Fragmentograma seletivo do íon m/z 134 com ênfase para o pico do Isorenieratano.....	56
Figura 34 – Espectro de massas do Isorenieratano encontrado no óleo.....	58
Figura 35 – Estrutura química do 1-MF, 2-MF, 3-MF e 9-MF, respectivamente.....	59
Figura 36 – Fragmentogramas seletivos de íons para o Fenantreno (F) m/z 178 e Metil-Fenantrenos (1-MF, 2-MF, 3-MF e 9-MF) m/z 192.....	61
Figura 37 – Fragmentogramas seletivo de íons de várias amostras de óleo, mostrando a variação do F e MF em relação à biodegradação.....	63
Figura 38 – Estrutura dos esteranos aromáticos: a) Monoaromáticos (anel A ou C), b) Triaromáticos.....	66

Figura 39 – Fragmentograma seletivo de íons dos esteranos monoaromáticos (m/z 253).....	68
Figura 40 – Estruturas de alguns esteranos monoaromáticos (m/z 253).....	70
Figura 41 – Transformação dos esteranos monoaromáticos em esteranos triaromáticos.....	73
Figura 42 – Fragmentogramas de íons seletivos dos esteranos triaromáticos monitorados pelo íon m/z 231 para os óleos estudados.....	74
Figura 43 – Fragmentogramas de íons seletivos da série dos metil-esteranos triaromáticos (m/z 245).....	77
Figura 44 – Estrutura do 8,14-secohopanos e benzohopanos.....	81
Figura 45 – Fragmentogramas de íon seletivos para os 8,14-secohopanos (m/z 365) nos óleos estudados.....	82
Figura 46 – Espectro de massa dos compostos 1 e 2 da série dos 8,14-secohopanos.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Identificação das amostras de óleo da Bacia de Sergipe-Alagoas.....	19
Tabela 2 –	Massa das amostras estudadas antes e depois da evaporação dos voláteis e/ou água (n=3).....	24
Tabela 3 –	Percentual de fracionamento em massa das frações individuais (SARA).....	25
Tabela 4 –	Índice de Preferência do Carbono para as amostras de óleos estudadas.....	29
Tabela 5 –	Relações de <i>n</i> -alcanos e isoprenóides em percentagem da área dos picos do cromatograma de massas das amostras estudadas..	35
Tabela 6 –	Terpanos pentacíclicos identificados através do RIC <i>m/z</i> 191.....	46
Tabela 7 –	Parâmetros calculado com base na distribuição dos Metilfenantrenos.....	60
Tabela 8 –	Compostos identificados da série dos esteranos monoaromáticos (<i>m/z</i> 253).....	71
Tabela 9 –	Compostos identificados da série dos esteranos triaromáticos (<i>m/z</i> 231).....	76
Tabela 10 –	Compostos identificados da série dos metil- esteranos triaromáticos monitorados pelo íon <i>m/z</i> 245.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de massas
C _n	Número de carbonos de um referido composto
F	Fenantreno
Fi	Fitano
IR	Índice de Retenção
IV	Infravermelho
MA	Esteróides Monoaromáticos
MP	Metil-fenantrenos
<i>m/z</i>	Relação massa sobre carga de íons
MSI	Monitoramento Seletivos de Íons
NSO	Compostos Nitrogenados, Sulfurados e Oxigenados
Pr	Pristano
Pr/Fi	Razão Pristano/Fitano
RIC	Cromatograma Reconstruído de íons
SARA	Fracionamento de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
TA	Esteróide Triaromáticos
T _m	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano
T _s	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano
UV	Ultravioleta
1-MF	1-metilfentreno
2-MF	2-metilfenantreno
3-MF	3-metilfenantreno

4-MF 4-metilfenantreno

9-MF 9-metilfenantreno

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas cinco amostras de petróleo da Bacia de Sergipe-Alagoas quanto ao tipo de ambiente deposicional, nível de maturação e biodegradação por meio de biomarcadores da fração neutra saturada, aromática e óleo bruto através do método de fracionamento em coluna aberta. Os óleos A e B apresentaram o maior nível de hidrocarbonetos saturados (~ 54% e ~ 61%), os óleos C e D de aromáticos (~ 36% e ~ 34%), e os óleos E e C (~ 32%) de compostos NOS. A análise feita por CG/EM mostraram informações detalhadas sobre a composição química do óleo, com uma grande variedade de biomarcadores. Pela análise do óleo bruto, o perfil de *n*-alcanos em todos os óleos variou entre *n*-C₀₉ a *n*-C₃₄. Os óleos A e E, apresentaram um ambiente deposicional oxidante (1,05 e 1,12), e os óleos B, C e D, apresentam características de ambiente deposicional redutor (0,49, 0,95 e 0,65). O β -carotano e gamacerano foram encontrados nos óleos confirmando o ambiente deposicional hipersalino. Na análise de hidrocarbonetos aromáticos, foi observada a presença de trimetil-alquil-benzenos, Isorenieratano, fenantreno e seus alquil derivados mais importantes (1-MF, 2-MF, 3-MF e 9-MF), esteranos mono-, tri- e metil-triaromáticos, 8,14-secohopanos. A partir destes estudos, pode-se perceber que os óleos analisados apresentaram uma grande variedade de biomarcadores. Estas informações foram suficientes para caracterizar os óleos como sendo de origem marinha hipersalina, sem sinais de biodegradação e com baixa maturidade.

Palavras-chave: Petróleo, Biomarcadores, Cromatografia gasosa.

ABSTRACT

This study examined five samples of petroleum from the Sergipe-Alagoas Basin (type of depositional environment, level of maturity and biodegradation) using biomarkers found neutral saturated, aromatic fraction and crude oil by the method of fractionation column open. Oils A and B exhibited the highest level of saturated hydrocarbons (~ 54% e ~ 61%), oils C and D of the aromatic (~ 36% e ~ 34%), and oils C e E (~ 32%) NSO compounds. The analysis by GC/MS showed detailed information about the chemical composition of the oil, with a wide variety of biomarkers. By analysis of the crude oil, the profile of *n*-alkanes in all oils ranged from *n*-C09 to *n*-C34. The oils A and E showed a deposition oxidizing environment (1.05 and 1.12), and oils B, C and D show characteristics of a reducer deposition (0.49, 0.95 and 0.65). The β -carotane and gammacerane were found confirming the hypersaline depositional environment. In the analysis of aromatic hydrocarbons, we observed the presence of trimethyl-alkyl-benzenes, Isorenieratane, phenanthrene derivatives and their most important alkyl (1-MF, 2-MF, 3-MF and 9-MF), steranes mono-, tri and methyl-triaromatic and 8,14-secohopane. These data were sufficient to characterize the oil of marine origin as hypersaline, no signs of degradation and low maturity.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo tornou-se uma das principais fontes de energia do mundo. Sua primeira descoberta com repercussão foi em meados de 1858 nos Estados Unidos e a partir daí tornou-se um dos principais produtos econômicos responsáveis por movimentar a economia de diversos países tais como Arábia Saudita, Canadá, Irã, Iraque e Brasil (LUCCHESI, 1998). Na época de sua descoberta, uma das suas primeiras utilizações foi como combustível, principalmente para iluminação, entretanto por ser muito inflamável passou a ser refinado gerando novas aplicações. Atualmente, sua exploração se processa em bases científicas, utilizando a geologia como ciência auxiliar no estudo minucioso de rochas e sedimentos, microorganismos fósseis, mapeamento de área e métodos geofísicos e geoquímicos. Esta ciência promoveu a expansão na descoberta dos poços de petróleo em todo o mundo (TRIGUIS e SOUZA, 2009).

O petróleo é uma substância química complexa com estado físico líquido, aspecto oleoso e densidade menor que da água. É composto em sua maioria por uma combinação de carbono e hidrogênio. No entanto pode conter em sua constituição elementos como enxofre, oxigênio, nitrogênio e outros elementos a nível traço, principalmente vanádio e níquel (JESUÍNO, 2005; NASCIMENTO, 2010). Existem várias teorias sobre sua formação, porém as que mais se destacam é a origem orgânica, feita pela deposição de sedimentos e matéria orgânica, e a origem inorgânica, no qual a sua formação se dá por meio da polimerização do metano proveniente do manto terrestre (TSATSKIN e BALABAN, 2008).

Sua classificação pode ser baseada na quantidade de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Uma das principais metodologias para fazer a sua classificação é o fracionamento em coluna aberta (SARA), que consiste na separação por diferença de polaridade dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos proporcionando informações fáceis, rápidas e mais detalhadas sobre classes de compostos. Após a separação, as frações podem ser caracterizadas por vários métodos analíticos, entre eles a CG/EM, CG/EM-EM, GG/EM-TOF, IV, UV, entre outras (WOODS *et al.*, 2008).

Uma “impressão digital” bem sucedida do petróleo envolve amostragens, abordagens analíticas e estratégias de interpretação de dados adequadas. Técnicas como cromatografia gasosa (CG), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria

de massas (CG/EM), Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), espectrometria de infravermelho (IV), cromatografia de fluido supercrítico (CFS), cromatografia em camada delgada (CCD), ultravioleta (UV), espectroscopia de fluorescência, espectrômetro de massas com razão isotópica e métodos gravimétricos, são algumas das possibilidades de análise de hidrocarbonetos do petróleo (WANG e FINGAS, 2003).

Atualmente, os métodos mais utilizados para análises geoquímicas e amostras de petróleo são a técnica convencional CG/EM por obter informações sobre uma vasta gama de compostos de petróleo, incluindo os biomarcadores, além da avaliação de propriedades (tipo e maturidade), correlação óleo e fonte geradora, determinação do ambiente sedimentar, auxiliar na classificação estratigráfica, e o método CGxCG (cromatografia bidimensional) porque nos dá um máximo de informações sem pré-tratamento do óleo em uma única análise (WANG e FINGAS, 2003; WANG *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2011). A técnica CGxCG-TOF/MS (cromatográfica gasosa bidimensional com espectrômetro de massas por tempo de voo) é considerada uma alternativa por diminuir a co-eluição de compostos de petróleo em técnicas tradicionais. Trabalhos atuais estão sendo publicados, entre eles Silva *et al.* (2011), que faz uma análise detalhada da composição de biomarcadores em óleos da Colômbia, e Aguiar *et al.* (2010), que aplicou a técnica de cromatografia bidimensional para analisar óleos brasileiros. No entanto esta técnica é ainda considerada muito cara, sendo ainda empregadas técnicas de análises consideradas tradicionais como CG/EM.

A cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas é ainda uma das técnicas instrumentais mais utilizadas para análise de petróleo, pois é considerada mais barata que as atuais. Através dos fragmentogramas total obtido é possível identificar classes de compostos, mesmo sendo a co-eluição um dos parâmetros considerados problemáticos na análise. A utilização do modo de monitoramento de seletivo de íons (SIM) ajuda nessa identificação garantindo resultados satisfatórios.

A partir das frações obtidas é possível fazer a identificação de diversas classes de compostos para a caracterização do óleo. Estes compostos, os biomarcadores (compostos orgânicos fósseis originados de compostos naturais que sofrem pequenas transformações com o auxílio do tempo, pressão e temperatura, mantendo a estrutura principal intacta) são amplamente utilizados na indústria de

petróleo para identificar grupos de óleos geneticamente relacionados, para correlacionar óleos com suas fontes de rochas e óleo/óleo, além de obter informações sobre a origem da matéria orgânica em uma rocha sedimentar, paleoambiente de deposição, grau de maturação e biodegradação de óleos (GRAAS, 1990; HAKIMI *et al.*, 2011).

Com o auxílio da avaliação geoquímica é possível resolver problemas relacionados à exploração, além de agregar maiores valores econômicos ao óleo. Por estas razões é importante a identificação e caracterização do óleo, obtendo informações detalhadas sobre sua composição. Estudos desse tipo já foram realizados na Bacia Sergipe-Alagoas (ALVES, 1997; CAMPOS NETO, 2007; HECKMANN, 2011), no entanto é sempre necessário ampliar os conhecimentos a respeito dos óleos extraídos dessa bacia.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar óleos da bacia de Sergipe-Alagoas (tipo de matéria orgânica, ambiente deposicional, nível de maturação e biodegradação) por meio de biomarcadores do óleo bruto e da fração neutra saturada e aromática, através do método de fracionamento em coluna aberta e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Petróleo

O petróleo contém centenas de compostos diferentes e é considerado uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados (alcanos normais, isoalcanos e cicloalcanos), hidrocarbonetos aromáticos (apresentam um ou mais anéis aromáticos) e não-hidrocarbonetos (compostos que contém heteroátomos, geralmente nitrogênio, oxigênio e enxofre). Sua composição geralmente é descrita em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas e asfaltenos (não-hidrocarbonetos) e ela pode nos dizer sobre a origem, o grau de evolução térmica, e os processos de alteração que o petróleo foi submetido (BARKER, 1985).

A matéria orgânica sedimentar e óleos brutos contêm conjuntos complexos de biomarcadores que preservam a estrutura molecular de vários compostos que constituem os organismos (HAKIMI *et al.*, 2011).

Os processos bioquímicos que operam nos organismos vivos produzem diversas substâncias orgânicas estáveis ou não. Os compostos mais estáveis conseguem manter sua estrutura dentro das seqüências sedimentares e assim a matéria orgânica que contém estes compostos reagem com diferentes velocidades como resposta às mudanças das condições ambientais (TRIGUIS E SOUZA, 2009).

2.1.1. Formação e Origem do Petróleo

Existem duas teorias sobre a origem do petróleo, em suma o maior debate está sobre a formação do metano, a origem inorgânica, a qual nos diz que o petróleo é formado a partir da polimerização do metano proveniente do manto terrestre e migrado por falhas para a crosta ocorrendo complexação das moléculas ou por reações tipo a Síntese de Fischer-Tropsch, no qual através de reações entre Hidrogênio e compostos de carbono, como CO, formam hidrocarbonetos que posteriormente migram para níveis mais rasos da crosta terrestre (HÖÖK *et al.*, 2010; TRIGUIS E SOUZA, 2009).

A origem orgânica ou biogênica diz que a maior parte do petróleo é encontrado em bacias sedimentares e que a matéria orgânica acumulada nas

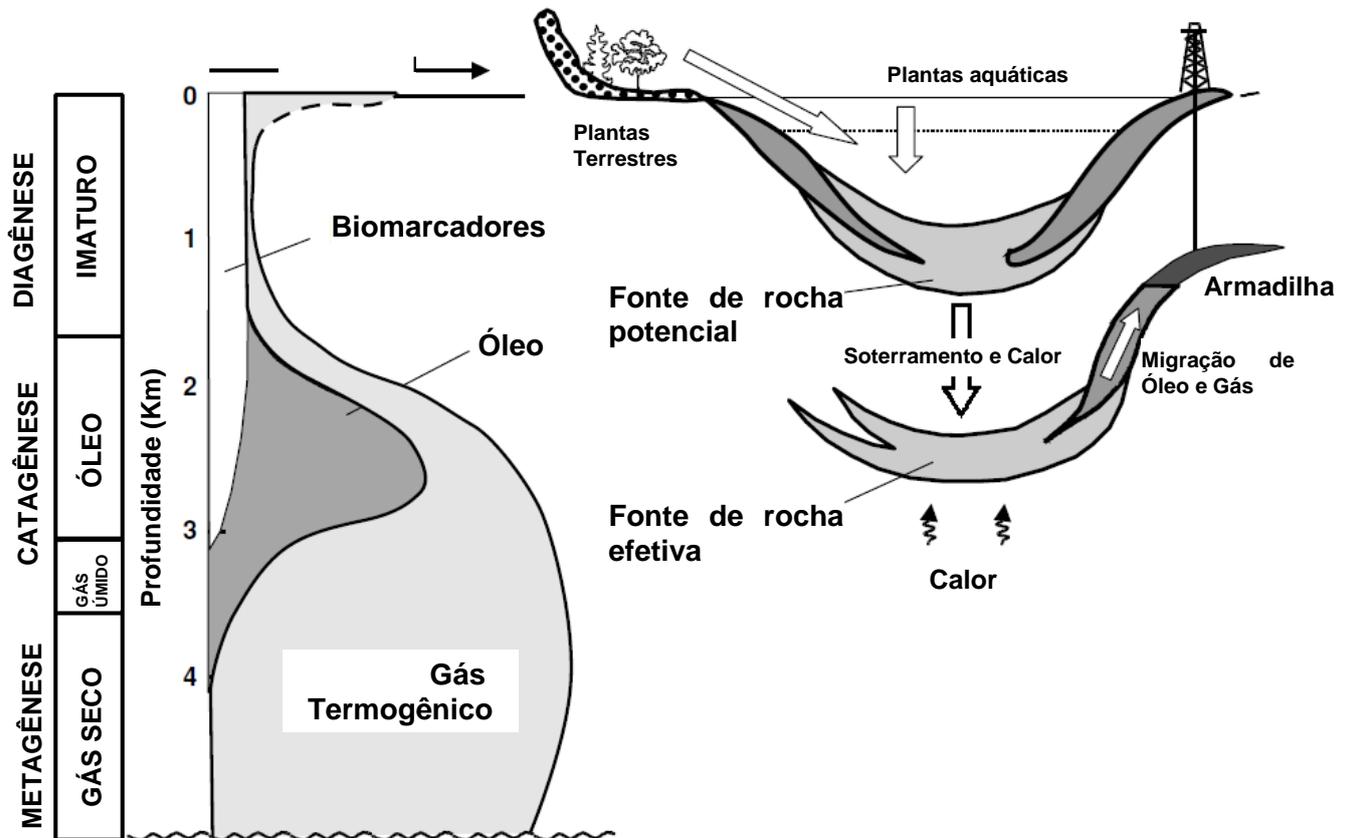
rochas sedimentares com ação da sedimentação, pressão, temperatura e tempo convertem o querogênio em hidrocarbonetos. Vale ressaltar que a formação do metano, pode ter origem orgânica ou inorgânica, cada um com peculiaridades distintas e que traços de hidrocarbonetos de origem inorgânica foram encontrados em meteoritos (HÖÖK *et al.*, 2010; TRIGUIS E SOUZA, 2009). Zhang (2008) faz uma breve síntese sobre a origem inorgânica do petróleo em termos de isótopos de metais e metais a níveis de traço presentes no óleo bruto, como da formação de óleo e gás e sobre a síntese de Fischer-Tropsch que pode sintetizar diferentes tipos de hidrocarbonetos sob diferentes condições reacionais, e sobre a presença de hidrocarbonetos em meteoritos e em outros corpos celestes.

A primeira etapa de formação do petróleo é a diagênese. Neste período a matéria orgânica começa a sofrer alterações físicas, químicas e biológicas por conta do soterramento e ação da temperatura, pressão e tempo (PETERS e MOLDOWAN, 1993), com eliminação de ligações heteroatômicas e a formação do querogênio (material polimérico complexo com preservação da matéria orgânica, insolúveis em solventes orgânicos) (TISSOT e WELT, 1984, BARKER, 1985). A Figura 1 apresenta a generalização da evolução da matéria orgânica durante e depois da sedimentação.

Na catagênese, segunda etapa de formação do petróleo, ocorre o aumento da temperatura e pressão que resulta na formação sucessiva de óleo condensado e gás úmido. É nesta etapa que o querogênio chega ao estágio final, com a perda de suas cadeias alifáticas e é responsável pela geração da maioria dos hidrocarbonetos que vão compor o petróleo (TRIGUIS e SOUZA, 2009).

A metagênese é a última etapa de evolução da matéria orgânica e só é alcançada sob temperaturas e pressões muito elevadas e sob grandes profundidades, neste estágio o querogênio e os hidrocarbonetos são craqueados e a matéria orgânica é representada por metano e resíduos carbonosos (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005; TRIGUIS e SOUZA, 2009).

Figura 1 – Generalização da evolução da matéria orgânica durante e depois da sedimentação.



Fonte: Modificado de PETERS *et al.*, 2005, p. 9.

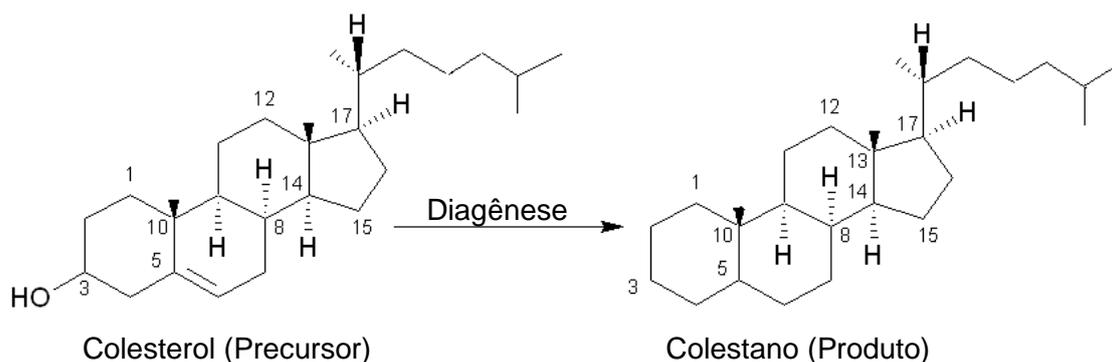
2.2. Biomarcadores

Marcadores biológicos, biomarcadores ou fósseis químicos são compostos orgânicos complexos cujas estruturas podem ser associadas a produtos naturais provenientes de vegetais superiores, plânctons, bactérias, as quais sofreram transformações físico-químicas (geralmente reações que modificam a estereoquímica da molécula), e que preservaram o esqueleto carbônico original. Para ser considerado um biomarcador o composto precisa ter estrutura relacionada a organismos vivos e ocorrer em alta concentração, nestes organismos de origem com esqueleto quimicamente estável para não sofrer decomposição durante o processo de formação do petróleo (BARKER, 1985; TISSOT e WELTE, 1984, KILLOPS e KILLOPS, 1993; PETERS e MOLDOWAN, 1993; GRAAS, 1990).

A “impressão digital” do petróleo pode ser encontrada através da análise de biomarcadores. Eles podem ser encontrados em óleos brutos, rochas e sedimentos

com pequena mudança na sua estrutura principal comparada com suas moléculas parentais (chamados de precursores biológicos), encontrados em organismos vivos como mostrado na Figura 2. (WANG *et al.*, 2007; PETERS E MOLDOWAN, 1993, PHILP, 1985).

Figura 2 – Relação precursor/produto durante a diagênese.



Fonte: Adaptado de Alves, 1997, p. 5.

Em 1934, Treibs com seu trabalho pioneiro na identificação de porfirinas em óleo bruto sugeriu que os esteranos poderiam ter sido formados a partir da clorofila de plantas, foi considerado um dos primeiros autores a desenvolver o conceito de biomarcador (TISSOT e WELT, 1984; HUNT *et al.*, 2002). Tais moléculas podem ser derivadas de compostos provenientes de sedimentos terrestres (principalmente plantas), marinho pelágico (principalmente plânctons), marinho bentônico (principalmente algas, bactérias e outros organismos), ou de sedimentos límnicos (TISSOT E WELT, 1984). Sua principal função é caracterizar óleos em termos de correlacionar óleo/óleo e óleo/rocha geradora, tipos de precursores da matéria orgânica presente na rocha geradora, classificação da maturidade térmica do petróleo, avaliação da migração, do grau de biodegradação, determinação das condições do ambiente deposicional, além de fornecer informações sobre a idade da rocha geradora do petróleo (WANG *et al.*, 2007). De acordo com estas informações podemos classificar os biomarcadores como (AQUINO NETO, 1984):

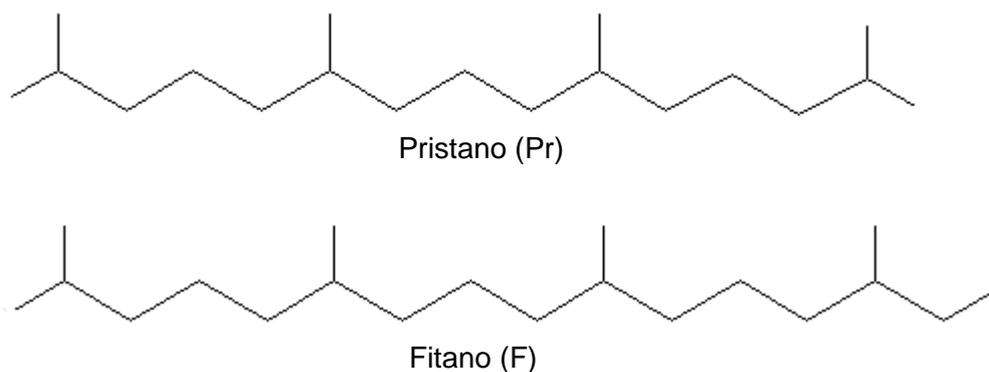
- ✓ Indicadores de Ambiente Depositional;
- ✓ Indicadores de Maturação (Evolução Térmica);
- ✓ Indicadores de Identidade (correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora);
- ✓ Indicadores de Migração;

✓ Indicadores de Biodegradação.

2.2.1. Indicadores de Ambiente Depositional

O estudo dos biomarcadores de ambiente deposicional está baseado na “composição hereditária” que a rocha geradora transmite ao óleo, por estarem associados com organismos e plantas que se desenvolvem em ambientes específicos, dando origem a diversos ambientes deposicionais (AQUINO NETO, 1984; MARTINELLI, 2009). Segundo Peters e Moldowan (1993) a relação Pristano/Fitano é um exemplo de biomarcador de toxicidade do ambiente deposicional, e descreve se o ambiente é oxidante ($Pr/Fi > 1$) ou redutor ($Pr/Fi < 1$).

Figura 3 – Estruturas químicas do Pristano e Fitano.



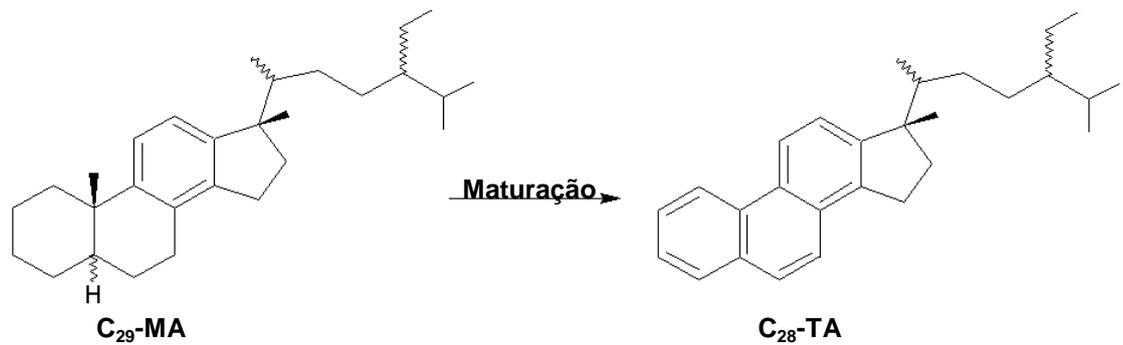
Outro exemplo de biomarcador que sugere o ambiente deposicional é o gamacerano que vem sendo frequentemente utilizado como indicador de salinidade no ambiente. Em ambientes lacustres evaporíticos o índice de gamarecano se destaca (MARTINELLI, 2009).

2.2.2. Indicadores de Maturação

A maturidade térmica é dada pela elevação da temperatura que converte a matéria orgânica em petróleo. Este processo envolve principalmente reações de craqueamento, estereoisomerização e reações de aromatização, convertendo alguns compostos em seus produtos mais estáveis (configuração geológica). Dois exemplos podem ser citados como biomarcadores de maturação térmica, são eles: a conversão de esteranos monoaromáticos (C_{29}) em esteranos triaromáticos (C_{28}) com

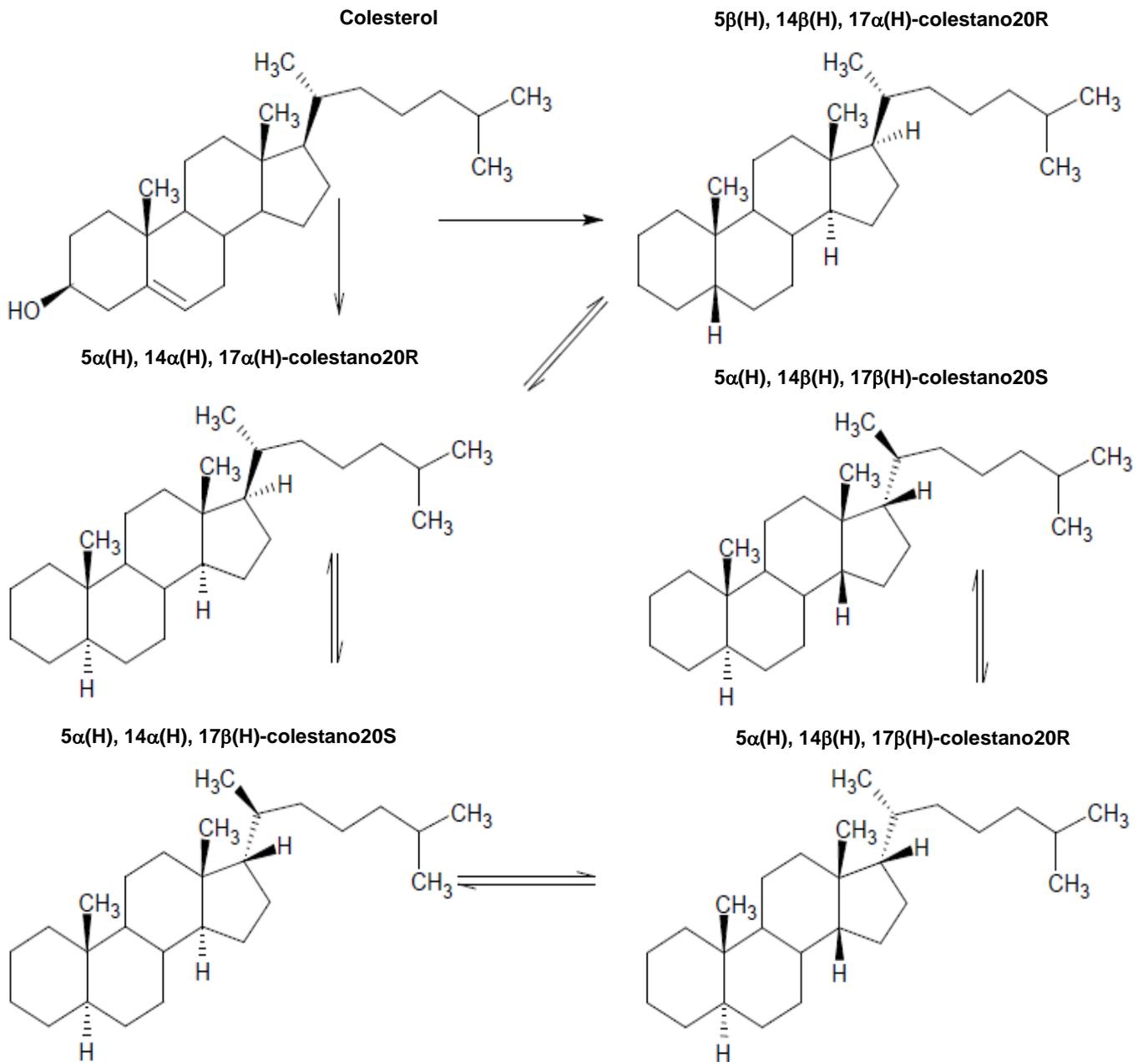
a perda de uma metila na junção entre os anéis A e B. TA/MA + TA é a razão aplicada como biomarcador altamente específico para a conversão de óleos imaturos em maduros (Figura 4); e a conversão do colesterol em seus isômeros mais estáveis (colestano). À medida que o nível de maturação cresce, os compostos menos estáveis diminuem na mesma proporção que os mais estáveis aumentam (Figura 5) (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PHILP, 1985).

Figura 4 – Conversão do esterano monoaromático C₂₉ em esterano triaromático C₂₈ com o aumento da maturação térmica.



Fonte: Adaptado de Peters e Moldowan (1993), p. 245.

Figura 5 – Conversão do colesterol em seus isômeros mais estáveis (colestano) durante a maturação.



Fonte: Adaptado de Lima, 2010.

2.2.3. Indicadores de Identidade (Correlação Óleo/Óleo e Óleo/Rocha Geradora)

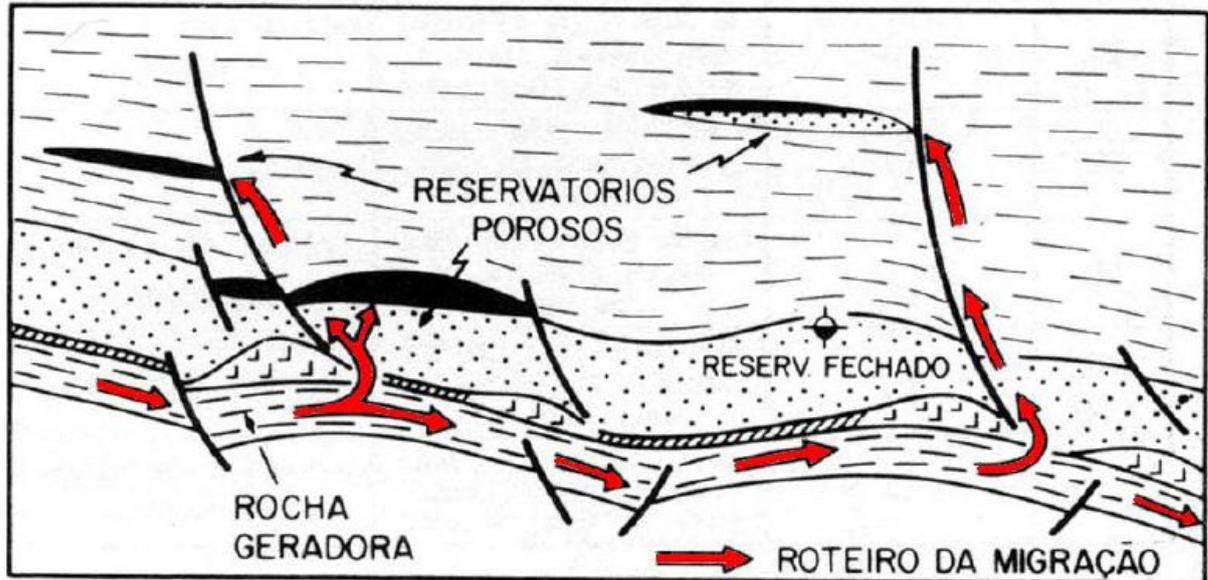
Existem dois tipos de indicadores de identidade: a correlação óleo/óleo e a correlação óleo/rocha geradora. Cada óleo apresenta um padrão de biomarcadores diferentes, desde que não tenham vindo da mesma fonte (rocha geradora). A correlação óleo/óleo estabelece um paralelo entre óleos, e pode indicar óleos de uma mesma rocha geradora e a identidade de diferentes amostras correlacionadas (AQUINO NETO, 1984).

A correlação entre o óleo e sua rocha geradora fornece importantes informações sobre a origem e caminhos de migração do óleo que pode levar a uma exploração adicional de outras possíveis ocorrências de óleo em uma mesma bacia. (PETERS e MOLDOWAN, 1993, AQUINO NETO, 1984). Segundo Mello *et al.* (1988), pode-se diferenciar o ambiente de formação do petróleo entre marinho e não marinho, utilizando a escassez de esteranos e ausência do esterano C₃₀ para ambientes não-marinhos (lacustre salino e de água doce) e sua alta concentração em ambientes marinhos (marinho evaporítico e hipersalino).

2.2.4. Indicadores de Migração

Após a geração do óleo e com o aumento da temperatura e pressão, ocorre à migração do petróleo para outra rocha, chamada de rocha reservatório. Existem três etapas de migração: a migração primária (expulsão da rocha geradora induzida por pressão); a migração secundária (movimento de transição para a rocha reservatório através de falha e juntamente com água e gás), e a migração terciária (migração de uma rocha reservatório a outro, muitas vezes causadas por falhas e tectonismo) (MILES, 1989; JAFFÉ e GALLARDO, 1993; TRINDADE e BRASSELL, 1992). A figura 6 demonstra o mecanismo de migração do petróleo para uma rocha reservatório.

Figura 6 – Esquema de migração do petróleo para rochas reservatórios.



Fonte: Adaptado de Nascimento (2010).

Os mecanismos de migração podem afetar a composição do petróleo mudando a sua maturação. Estas mudanças são atribuídas a efeitos geocromatográficos (adsorção seletiva de alguns compostos nas fases mineral e/ou orgânica da rocha durante a migração), perdas em solução (o petróleo interage com a camada de minerais existentes nas rochas e com a água residual existente nos poros das rochas, resultando na solubilização do petróleo e arraste pela água) e mudança de fase (variações de temperatura e pressão que acarretam em mudanças na composição do petróleo) (TRINDADE, 1992; LIMA, 2010, REBOUÇAS *et al.*, 2008).

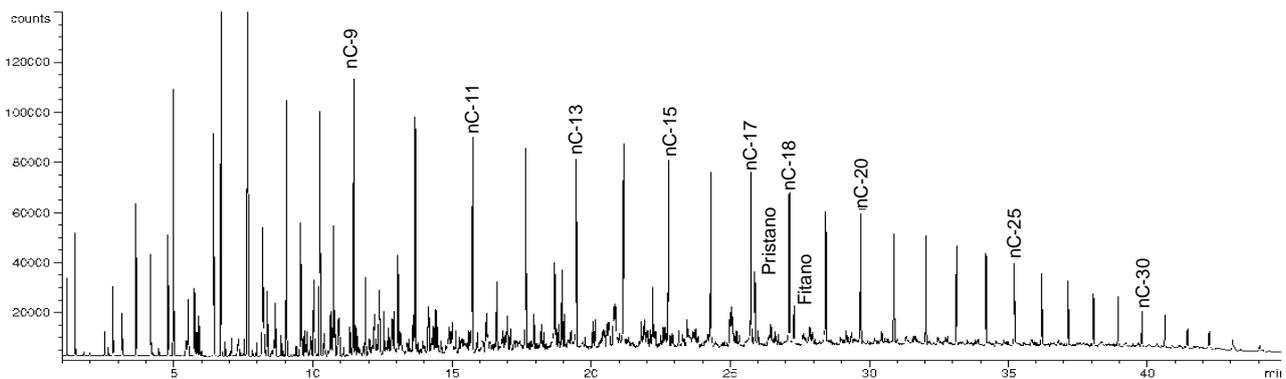
2.2.5. Indicadores de Biodegradação

Além dos fatores citados anteriormente, a biodegradação influencia e modifica também a composição e qualidade do petróleo. Isto ocorre de maneira a aumentar o teor de resinas e asfaltenos e metais como níquel e vanádio, diminuindo a quantidade de hidrocarbonetos saturados e aromáticos (ABBAS *et al.*, 2008). O grau de biodegradação depende da composição do conjunto microbiano, o tipo e natureza do óleo, e as condições ambientais tais como temperatura, nível de oxigênio no meio, salinidade, pH e nutrientes (WANG *et al.*, 2007b)

Outra maneira de identificar a presença de biodegradação é pela observação da ausência parcial ou total de *n*-parafinas pela análise visual do perfil cromatográfico, pela comparação entre a composição molecular do óleo com sua rocha geradora, ou ainda pelo monitoramento de íons específicos (PETERS *et al.*, 2005). As Figuras 8 a) e b) mostram o perfil de um óleo não biodegradado e outro biodegradado respectivamente.

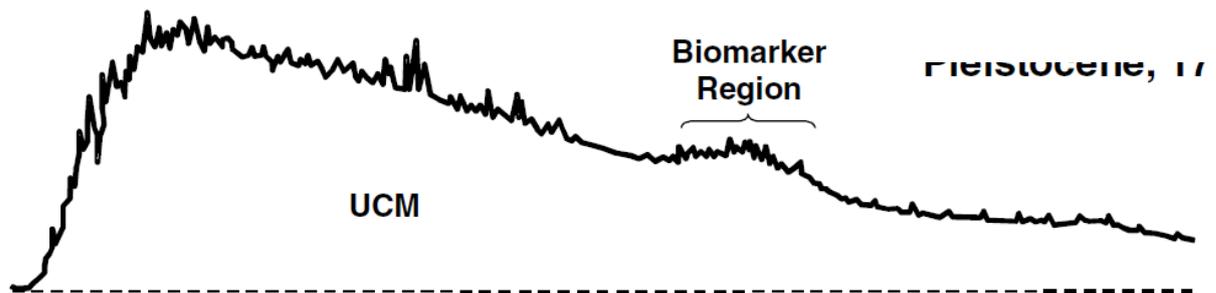
Figura 8 – Perfil de um óleo não biodegradado (a) e de um óleo biodegradado (b)

a) Perfil de óleo não-biodegradado



Fonte: Adaptado de STOUT e WANG, 2007.

b) Perfil de óleo biodegradado



Fonte: Adaptado de Peters *et al.*, 2005, p. 104.

2.3. Bacia Sergipe-Alagoas

A bacia de Sergipe-Alagoas (Figura 9) é considerada uma das bacias mais estudadas da margem continental brasileira, cuja formação está relacionada à ruptura das placas africana e sul-americana (REBOUÇAS *et al.*, 2008). Possui cerca de 13.000 km² em sua porção terrestre e cerca de 40.000 km² em sua porção marítima. É limitada ao norte pela bacia de Pernambuco-Paraíba, pelo Alto de Maragoji, e ao sul pela bacia de Jucuípe, pelo sistema de falhas de Vaza-Barris (BIZZI *et al.*, 2003). Esta bacia subdivide-se em duas sub-bacias Sergipe e Alagoas, separados pelo alto de Jabotão-Penedo, nas imediações do Rio São Francisco e apresenta reservatórios de óleos terrestres (*onshore*) e marinhos (*offshore*).

Figura 9 – Localização da Bacia Sergipe-Alagoas



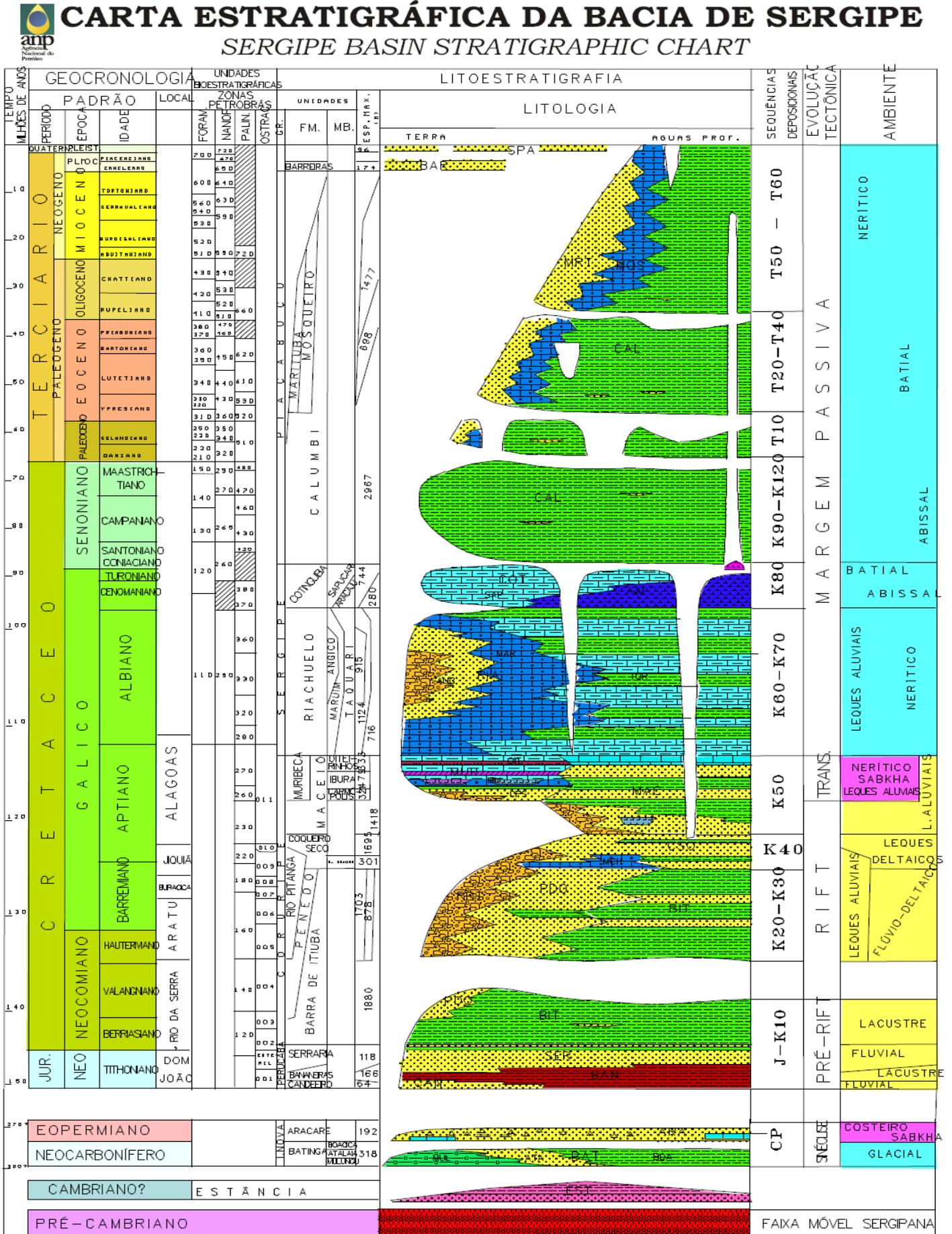
Fonte: ANP, 2012.

A seqüência estratigráfica desta bacia apresenta a mais completa sucessão estratigráfica, sendo subdividida em quatro megassequências: **i)** o pré-rifte (neste período houve a deposição de sedimentos do Paleozóico e Jurássico em ambientes glaciais e fluviais); **ii)** o sinrifte (compreende os sedimentos do Cretáceo Inferior depositados em ambientes flúvio-lacustre, este período originou algumas rochas

geradoras de origem lacustre e lacustre-hipersalinas); **iii)** a megassequência transicional (ocorreu no Aptiano, no qual iniciaram-se as primeiras incursões marinhas); e **iiii)** o pós-rift: nesta fase houve a deposição de sedimentos do Jequiá Superior – Plioceno em ambiente lacustre/ marinho restrito/ plataforma rasa a partir do Campaniano, em marinho profundo/ talude), essa fase deu origem a rochas geradoras de origem marinho evaporítico, responsável por cerca de 93,4% dos óleos descobertos (BABINSKI e SANTOS, 1987; ALVES, 1997; CAMPOS NETO *et al.*, 2007). A figura 10 expõe a carta estratigráfica da Bacia de Sergipe.

Segundo Trindade e Brassel (1992), a maioria dos óleos da Bacia Sergipe-Alagoas pode ser derivada de rochas geradoras depositadas sob alta salinidade. Em contraste, óleos mistos derivados de origem lacustre de água doce e ambientes marinhos de alta salinidade foram descobertas na Bacia Potiguar, para os quais foram relatadas diferentes composições e maturidade em diferentes misturas.

Figura 10: Carta estratigráfica da Bacia de Sergipe



Fonte: Adaptado de Feijó, 1993.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

- Caracterizar óleos da bacia de Sergipe-Alagoas quanto ao tipo de matéria orgânica, ambiente deposicional, nível de maturação e biodegradação, por meio de biomarcadores da fração neutra saturada e aromática.

3.2. Específicos

- Fazer o fracionamento de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas através do método de cromatografia de coluna aberta (Método SARA);
- Analisar as frações neutras saturada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM);
- Analisar as frações neutras aromáticas por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM);
- Analisar o perfil dos fragmentogramas do óleo bruto e alguns parâmetros específicos calculados a partir de algumas classes de biomarcadores;
- Caracterizar os óleos através do tipo de matéria orgânica de origem, ambiente deposicional, nível de maturação térmica e biodegradação;

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e Adsorventes

Foram utilizados *n*-hexano 95% grau HPLC (Tédia, USA), Diclorometano grau HPLC (Mallenckrodt Chemicals,USA) e metanol grau HPLC (Tédia,USA) e Sílica gel neutra keiselgel 60 0,063-0,2 mm/70-230 Mesh ASTM (Macherey-Nagel, Alemanha).

4.2. Limpeza das Vidrarias

Toda vidraria utilizada foi lavada com diclorometano para retirada do óleo residual, em seguida lavou-se com água em abundância e detergente comercial neutro e deixou-se em imersão em uma solução de detergente por 24 horas. Em seguida enxaguou-se novamente com água para a retirada de todo o sabão, água destilada e diclorometano para a remoção de possíveis resíduos.

Todas as vidrarias foram secas em estufa a 60°C até a completa retirada de água, com exceção do material volumétrico que foi seco à temperatura ambiente. Os materiais foram cobertos com papel de alumínio e guardados em armários fechados. Antes da utilização os materiais foram ambientados com solvente de uso.

4.3. Apresentação das Amostras

As amostras empregadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa “Petrobras” e suas localizações não podem ser divulgadas, sendo mantida em sigilo. Da identificação das amostras só foram divulgadas que as coletas foram realizadas em terra ou mar como mostrados a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 – Identificação das amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas

Petróleo	Numeração	Identificação
Mar	n° 1	A
Mar	sem n°	B
Mar	n° 3	C
Blenda (mistura)	sem n°	D
Terra	sz-464/ 07.04.11	E

As cinco amostras de óleo foram coletadas em frascos tipo “âmbar” na Bacia Sergipe-Alagoas. Sendo transportadas até o Laboratório de Pesquisa em Produtos Naturais localizado na Universidade Federal de Sergipe (LPPN/UFS) e armazenadas a temperatura ambiente e identificadas como óleos A, B, C, D e E.

4.4. Procedimento Experimental

4.4.1. Fracionamento em Coluna Aberta (Método SARA)

O procedimento consistiu na pesagem de 100 mg de petróleo em frasco tipo âmbar, posteriormente transferidos para dessecador durante 24 horas. Após o período de estabilização da massa, as amostras foram novamente pesadas.

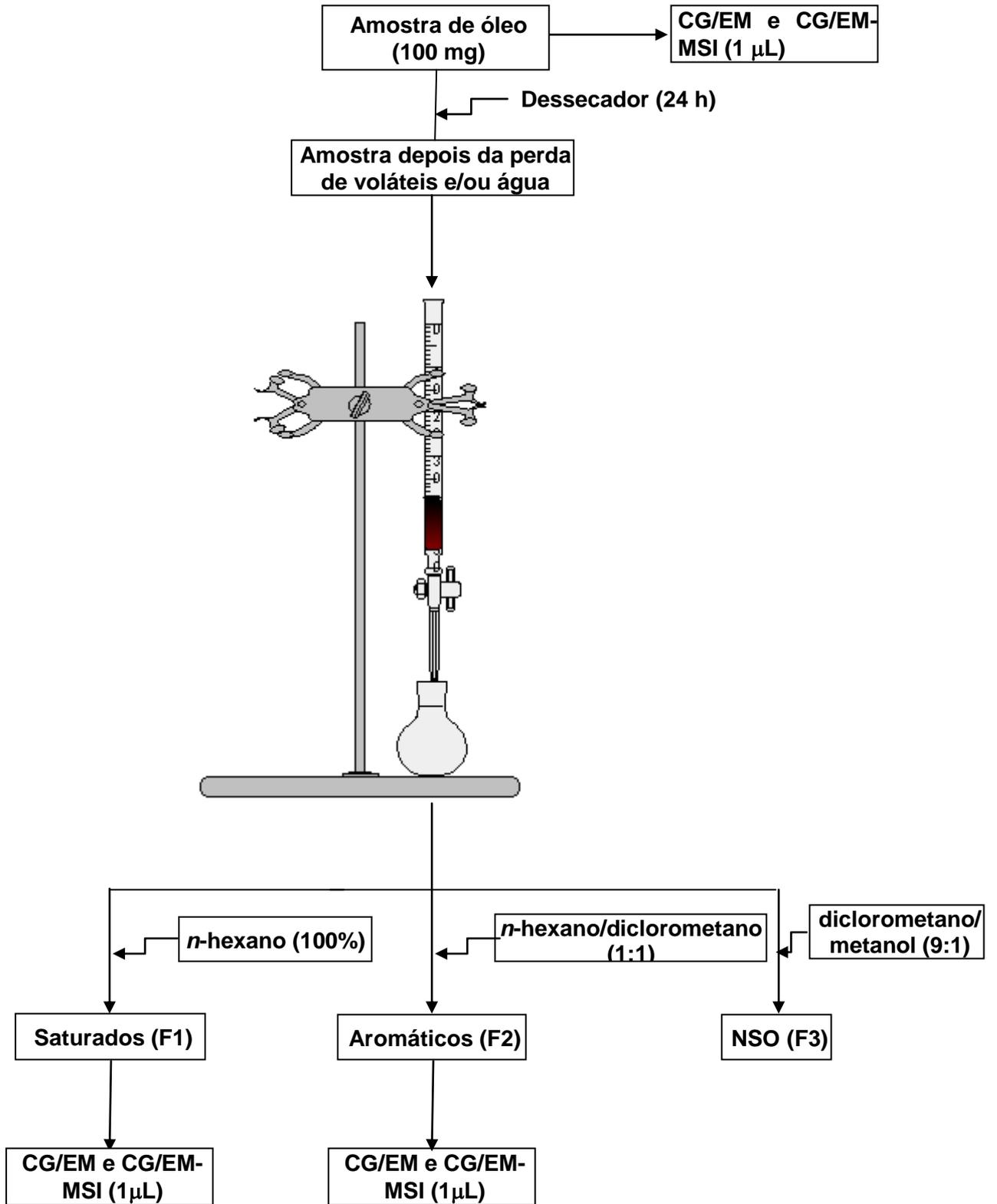
Para o empacotamento da coluna, foi utilizado algodão (extraído com clorofórmio em aparelho tipo Soxhlet por 2 h) como base para o adsorvente. O solvente *n*-hexano foi utilizado para a retirada qualquer contaminante. Em seguida a coluna foi empacotada com 2,5 g de sílica¹, e condicionada com *n*-hexano sem deixar secar. A amostra foi diluída em 1 mL de *n*-hexano que foi adicionada acima da coluna. Logo após três frações foram extraídas e recolhidas em balões de 100 mL: a fração 1 (F1) extraída com 10 mL de *n*-hexano correspondendo aos hidrocarbonetos saturados, a segunda fração (F2) extraída com 10 mL de *n*-hexano/diclorometano (1:1, v/v) correspondendo a fração de hidrocarbonetos aromáticos e a terceira fração (F3) extraída com 10 mL de diclorometano/metanol (9:1, v/v) correspondendo a fração de NSO (resinas e asfaltenos). Em seguida as frações foram evaporadas em evaporador rotatório (30 °C e 100 rpm) até atingir o volume aproximado de 2 mL, transferidas para frasco âmbar, etiquetados e secos completamente sob fluxo de Nitrogênio. Após a determinação de suas massas, foram diluídos em 1 mL de *n*-hexano, foi injetado 1 µL da fração de hidrocarbonetos saturados e aromáticos separadamente em um CG/EM. Além destas frações, o óleo bruto (0,01 g) foi diluído em 1 mL de *n*-hexano, e também injetado no CG/EM (modo “scan” – varredura; modo SIM– Monitoramento de Seletivos de Íons) (HECKMANN

¹ Procedimento de ativação da sílica:

A sílica foi ativada em forno mufla a 300 °C por 3 horas. Após resfriamento, a sílica foi armazenada em dessecador, até o momento do uso.

et al., 2011). O fluxograma do procedimento de extração está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do procedimento experimental.



4.5. Condições Cromatográficas

As análises deste trabalho foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa, Shimadzu CG-17A acoplado a um espectrômetro de massas (QP-5050A) e equipado a um auto-injetor Shimadzu (AOC-20i) utilizando os métodos SCAN (varredura) e MSI (monitoramento seletivo de íons). Foram empregadas as seguintes condições: coluna capilar de sílica fundida J&W Scientific DB-5MS (5% fenilmetilpolisiloxano) com 30 m x 0,2 mm d. i., com 0,25 μm de espessura de fase.

Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas para todas as análises: temperatura do forno 40 °C por 5 min.; programação de temperatura do forno: 40 °C a 300 °C, 4 °C min^{-1} , mantendo uma isoterma por 10 min, temperatura do injetor a 290 °C, temperatura da interface de 300 °C e analisador de massas tipo Quadrupolo com faixa de massa entre 40 e 550 Da. O fluxo da coluna foi de 1,2 mL/min., pressão 64,2 kPa. Foi utilizado Hélio (99,999% de pureza) como gás carreador e divisão de fluxo de 1/5, e ionização por impacto de elétrons 70 eV. O volume de injeção da fração de saturados, aromáticos e do óleo bruto foi de 1 μL com tempo total de análise de 80 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os óleos brutos abrangem diversas propriedades físicas e químicas. E a partir delas podemos agrupá-los. O sistema de classificação depende de seu interesse, para os geólogos e geoquímicos seus maiores interesses estão em identificar e caracterizar o óleo bruto para relacioná-los com suas rochas geradoras, além de medir seu grau de evolução (maturação térmica e/ou biodegradação). Para isto, a utilização de constituintes específicos, se torna útil (BARKER, 1985).

A composição do óleo bruto pode ser definida por conter: i) hidrocarbonetos saturados (alcanos normais, ramificados e cicloalcanos), ii) hidrocarbonetos aromáticos (incluindo aromáticos com um anel, cicloaromáticos, e usualmente compostos cíclicos sulfurados) e iii) resinas e asfaltenos (fração policíclica de alto peso molecular contendo átomos de N, O e S). A proporção destas principais classes e distribuição específica de compostos individuais em cada classe varia amplamente entre diversos óleos brutos (TISSOT e WELT, 1984; STOUT e WANG, 2007).

5.1. Estudo das Frações de Hidrocarbonetos Saturados, Aromáticos e, Resinas e Asfaltenos (NSO) – Método SARA

O fracionamento por cromatográfica em coluna aberta consiste em um tubo de vidro em posição vertical com uma das extremidades aberta e outra afilada, terminando numa torneira, que permite o controle da vazão da fase móvel. As dimensões dependem da quantidade de material utilizado (COLLINS *et al.*, 2007). A distribuição de compostos em cada classe pode variar de acordo com o solvente utilizado, tempo e temperatura, porém a separação destas baseia-se principalmente na diferença de solubilidade e polaridade (PETERS *et al.*, 2005).

Na etapa de evaporação de voláteis e/ou água, foi observado que aproximadamente 0,01 a 0,05 g de água e/ou *n*-alcanos mais voláteis (*n*-C₈ ou menores) foram perdidos. Nessa análise, destacaram-se as amostras A, pela maior perda de massa, caracterizada pela maior presença de *n*-alcanos voláteis e/ou água (~0,05 g) e o óleo D com menor perda (~0,01 g), descritos na Tabela 2. Após a etapa de evaporação o rendimento foi avaliado, concluindo que o óleo C obteve uma

maior perda (~9 %) e o óleo A e E apresentaram uma menor perda entre as amostras estudadas (~1 %).

Antes da análise por CG/EM, foi necessário verificar o percentual de perda de massa na etapa de fracionamento, pois como a amostra apresenta níveis de água e/ou compostos voláteis variáveis, sua massa poderia variar, levando a um erro sistemático na análise cromatográfica. Esses dados foram calculados de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Percentagem em massa (\%)} = [m_f / m_i] \times 100$$

m_f = massa final após fracionamento

m_i = massa inicial após secagem

De acordo com os resultados, o percentual em massa após o fracionamento variou de 91,03 a 98,59% correspondendo a uma perda pouco significativa. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Massa das amostras estudadas antes e depois da evaporação de voláteis e/ou água (n=3).

AMOSTRA	m_T^*	m_i^{**}	m_f^{***}	Perda total em massa	massa (%)
A1	0,1355	0,0837	0,0822	0,0518	98,21
A2	0,1330	0,0817	0,0802	0,0513	98,16
A3	0,1339	0,0817	0,0809	0,0522	99,02
Média ± Desvio	0,1341 ± 0,001	0,0824 ± 0,001	0,0811 ± 0,001	0,0518 ± 0,0005	98,46 ± 0,4827
B1	0,1135	0,0861	0,0838	0,0274	97,32
B2	0,1076	0,0805	0,0796	0,0271	98,88
B3	0,1072	0,0798	0,0736	0,0274	92,23
Média ± Desvio	0,1094 ± 0,004	0,0821 ± 0,003	0,0790 ± 0,005	0,0273 ± 0,0002	96,14 ± 3,478
C1	0,1062	0,0947	0,0856	0,0115	90,39
C2	0,1085	0,0967	0,0878	0,0118	90,80
C3	0,1203	0,1086	0,0998	0,0117	91,90
Média ± Desvio	0,1117 ± 0,008	0,100 ± 0,008	0,0911 ± 0,008	0,0117 ± 0,0002	91,03 ± 0,7808
D1	0,1131	0,1045	0,1023	0,0086	97,89
D2	0,1211	0,1127	0,1113	0,0084	98,76
D3	0,1170	0,1082	0,1063	0,0088	98,94
Média ± Desvio	0,1171 ± 0,004	0,1085 ± 0,004	0,1066 ± 0,005	0,0086 ± 0,0002	98,53 ± 0,5615
E1	0,1160	0,1037	0,1028	0,0123	99,13
E2	0,1151	0,1030	0,1013	0,0121	98,34
E3	0,1130	0,1004	0,0987	0,0126	98,31
Média ± Desvio	0,1147 ± 0,002	0,1024 ± 0,002	0,1049 ± 0,009	0,0123 ± 0,0003	98,59 ± 0,4650

* m_T = massa total

** m_i = massa inicial após a evaporação de voláteis e água

*** m_f = massa final após fracionamento

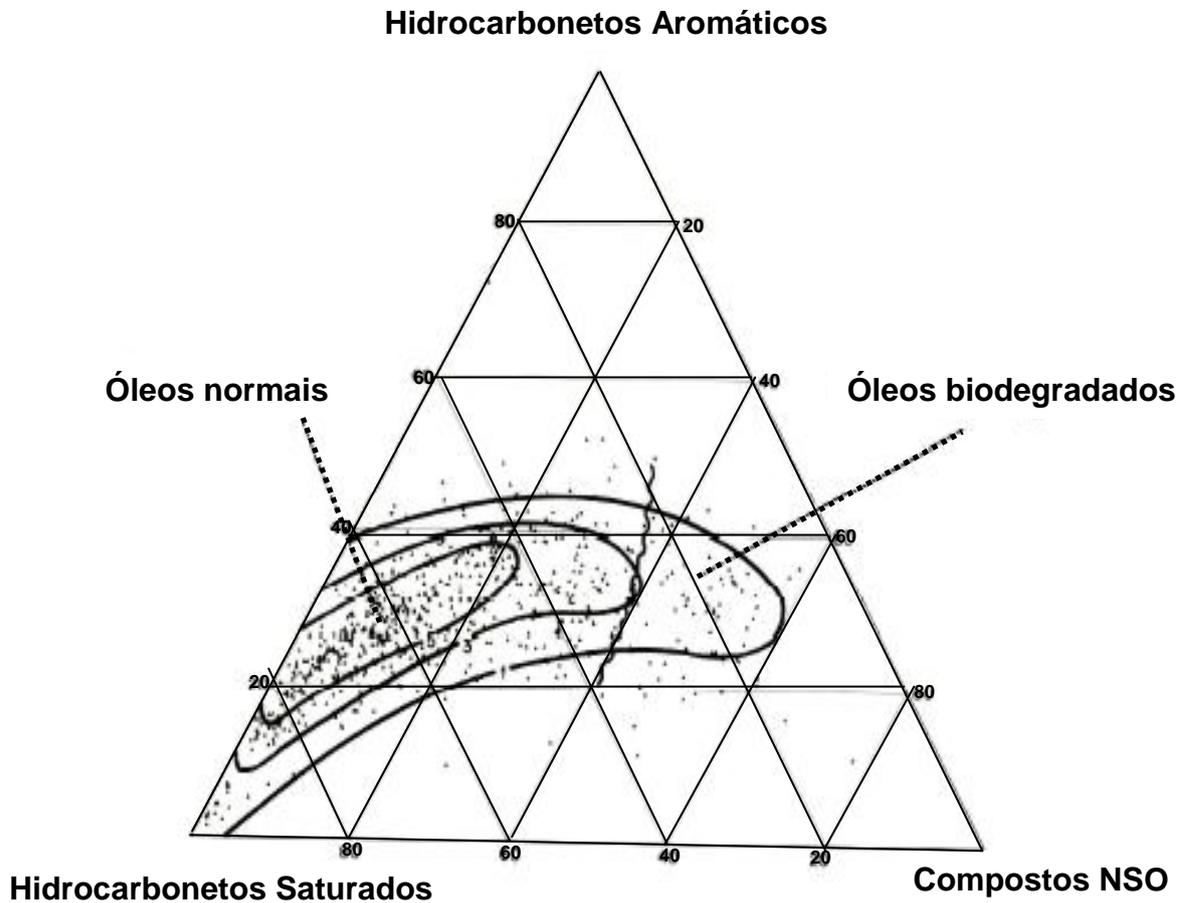
A partir dos resultados obtidos na Tabela 2, foram calculados o percentual em massa individual das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NOS (resinas e asfaltenos).

Tabela 3 – Percentual de fracionamento em massa das frações individuais (SARA).

AMOSTRA	SATURADOS(%)	AROMÁTICOS(%)	NOS(%)
A1	55,00	22,02	22,98
A2	54,01	23,07	22,92
A3	53,98	24,01	22,01
Média ± Desvio	54,33 ± 0,58	23,03 ± 1,00	22,64 ± 0,54
B1	60,99	21,93	17,08
B2	61,01	20,88	18,11
B3	62,00	19,93	18,07
Média ± Desvio	61,33 ± 0,58	20,91 ± 1,00	17,75 ± 0,58
C1	34,09	34,03	31,88
C2	35,05	34,04	30,91
C3	34,00	34,04	31,96
Média ± Desvio	34,38 ± 0,58	34,04 ± 0,01	31,58 ± 0,58
D1	37,95	35,04	27,01
D2	38,98	36,03	24,99
D3	36,99	36,06	26,32
Média ± Desvio	37,97 ± 1,00	35,71 ± 0,58	26,3 ± 1,15
E1	39,78	27,30	33,92
E2	40,91	27,30	31,79
E3	40,10	27,30	32,60
Média ± Desvio	40,26 ± 0,58	27,30 ± 0,00	32,4 ± 0,58

Várias revisões foram feitas sobre a composição do óleo, entre elas Tissot e Welt (1984), Hunt (1996), Barker (1985) e Stout (2007). Tissot e Welt (1984) construíram um diagrama ternário que apresenta a relação entre a composição de 636 tipos diferentes de óleo em função do percentual dos compostos fracionados com ponto de ebulição acima de 210 °C. Óleos mais evoluídos termicamente possuem maiores quantidades de hidrocarbonetos saturados em relação aos hidrocarbonetos aromáticos altamente polares e resinas e asfaltenos. Este gráfico serve de referência para medir o nível de maturação/biodegradação de óleos e é mostrado na Figura 12.

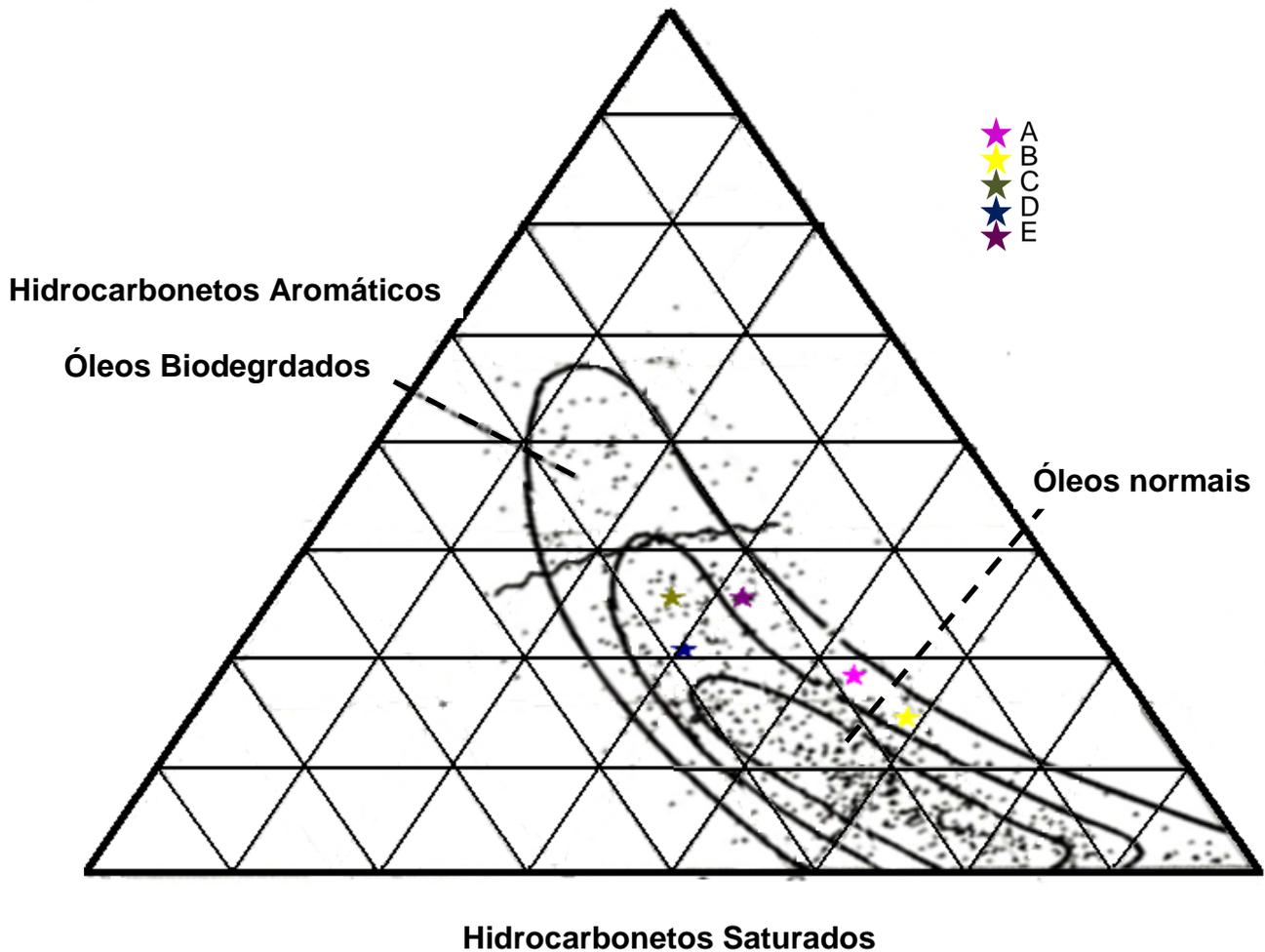
Figura 12 – Exemplo de Diagrama ternário mostrando o perfil de maturação/ biodegradação de extratos (betumes) ou óleos em função da percentagem de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, e resinas e asfaltenos.



Fonte: Modificado de Tissot e Welte (1984)

De acordo com os resultados obtidos pela Tabela de fracionamento (Tabela 3), pode-se construir o gráfico ternário mostrado pela Figura 13.

Figura 13 – Gráfico ternário das amostras analisadas.



O óleo que apresentou maior nível de hidrocarbonetos saturados foi a amostra B (~ 61%), as amostras que apresentaram maior grau de hidrocarbonetos aromáticos foram os óleos C e D, e as amostras com maior grau de resinas e asfaltenos são os óleos C e E. A partir desta análise pode-se observar que as amostras são pouco biodegradadas e podem ser caracterizados como óleos parafínicos, destacando-se os óleos A e B, e aromáticos, os óleos C, D e E.

5.2. Análise Cromatográfica do Óleo Bruto e da Fração de Hidrocarbonetos Saturados

As classes de *n*-alcanos (*n*-parafinas) e isoprenóides são umas das primeiras famílias estudadas (HUNT *et al.*, 2002). Por serem de fácil detecção por CG, estarem em alta concentração e por oferecerem importantes informações sobre a origem, nível de biodegradação e maturação do óleo, estes compostos foram estudados a seguir (PHILP, 1985; WANG *et al.*, 2010).

Os *n*-alcanos geralmente constituem a fração de hidrocarbonetos saturados e seu padrão de distribuição é caracterizado pela predominância de uma gama de hidrocarbonetos que variam conforme a natureza da rocha geradora, ação microbiana e alterações geoquímicas (WANG *et al.*, 2010). E sua distribuição em sedimentos recentes, óleos brutos e folhelhos têm sido investigados desde 1950. Kikuchi *et al.* (2010) verificaram a mudança da composição isotópica de *n*-alcanos, pristano, fitano e hidrocarbonetos aromáticos em argilitos siliciosos do Mioceno com aumento da maturidade como sugere o diagrama ternário.

O cromatograma de íons totais do óleo bruto pode sugerir o tipo de matéria orgânica. Uma distribuição de *n*-parafinas bimodal, com predominância dos hidrocarbonetos ímpares sobre os pares, entre *n*-C₂₃ a *n*-C₃₁ indicam um ambiente de deposição derivado de plantas superiores (TISSOT e WELT, 1984; PETERS e MOLDOWAN, 1993, PETERS *et al.*, 2005; PHILP, 1985; SILVA e BÍCEGO, 2010). Já uma forte predominância ímpar entre *n*-C₂₇ e *n*-C₃₁, está relacionada geralmente a lipídeos de angiospermas encontrados em ceras cuticulares de plantas vasculares, embora *n*-alcanos de cadeia longa também possa refletir influência de gramíneas do mar (González-Vila *et al.*, 2003). Contrariamente, sedimentos e óleos com contribuição de algas, são indicados por *n*-alcanos de cadeia curta, principalmente *n*-C₁₅ a *n*-C₁₇ (TISSOT e WELT, 1984; PETERS e MOLDOWAN, 1993, PETERS *et al.*, 2005; PHILP, 1985; SILVA e BÍCEGO, 2010), e são derivados de lipídeos sintetizados por fitoplâncton e algas bentônicas (GONZÁLEZ-VILA *et al.*, 2003). Frequentemente a predominância de *n*-alcanos ímpares também é características de origem lacustre e óleos marinhos derivados de fontes de origem argilosas, porém, esta distribuição geralmente é perdida com o aumento da maturação (WANG *et al.*, 2010). Óleos e sedimentos com predominância de *n*-alcanos pares, embora menos freqüente, tem sido encontrada em uma ampla variedade ambientes deposicionais,

tais como sedimentos marinhos, costeiros, colunas de água, sistemas estuarinos e ribeirinhos, amostras de carvão e solos costeiros. Uma das propostas de formação destas moléculas foi feita por Debysere colaboradores em 1977, propondo que os *n*-alcanos e isoprenóides seriam formados a partir da redução pós-deposicional de ácidos graxos (WANG *et al.*, 2010).

O cálculo do predomínio de cadeias carbônicas ímpares em relação às pares pode ser feito através do Índice de Preferência de Carbono (FARIAS, 2006).

$$IPC = 0,5 \times \left(\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^{b-1} \text{pares}} \right)$$

Onde: a e b são compostos de cadeia carbônica par.

Os valores do IPC são específicos para a maturidade de óleos, valores de ICP = 1, nos diz que este óleo tem origem petrogênica, característicos de óleos maduros; se ICP = 4 a 7, há um predomínio de *n*-alcanos de origem biogênica, característicos de óleos pouco maduros. De acordo com estes dados foi calculado o Índice de Preferência de Carbono para os óleos analisados (Tabela 4).

Tabela 4 – Índice de Preferência do Carbono para as amostras de óleos estudadas:

	Amostras de óleo				
	A	B	C	D	E
IPC ^a	1,06	1,12	1,00	1,13	1,08

^a IPC= 0,5 x [(C₂₅ + C₂₇ + C₂₉ + C₃₁ + C₃₃) / (C₂₄ + C₂₆ + C₂₈ + C₃₀ + C₃₂) + (C₂₅ + C₂₇ + C₂₉ + C₃₁ + C₃₃) / (C₂₆ + C₂₈ + C₃₀ + C₃₂ + C₃₄)] no TIC;

De acordo com os dados obtidos acima, os óleos estudados aparentam ser de origem termicamente maduros (valores próximos de 1), no entanto estas informações podem conter erros, e devem ser analisados em conjuntos com a análise de outros biomarcadores.

Óleos e sedimentos imaturos geralmente contêm altas concentrações de *n*-alcanos ímpares, e à medida que o nível de maturidade vai aumentando, esta relação muda, no qual há um aumento de *n*-alcanos pares. Geralmente, uma clara diminuição da abundância de hidrocarbonetos após o *n*-alcano *n*-C₂₁, e com maximização da abundância entre *n*-C₁₄ e *n*-C₁₇, é característico de óleos maduros e derivados de algas marinhas (SAMUEL *et al.*, 2009). Isto acontece devido à quebra de ligações C-C de *n*-alcanos de cadeia longa, formado os respectivos *n*-alcanos de cadeia menor. Um dos grandes responsáveis por essa degradação são os

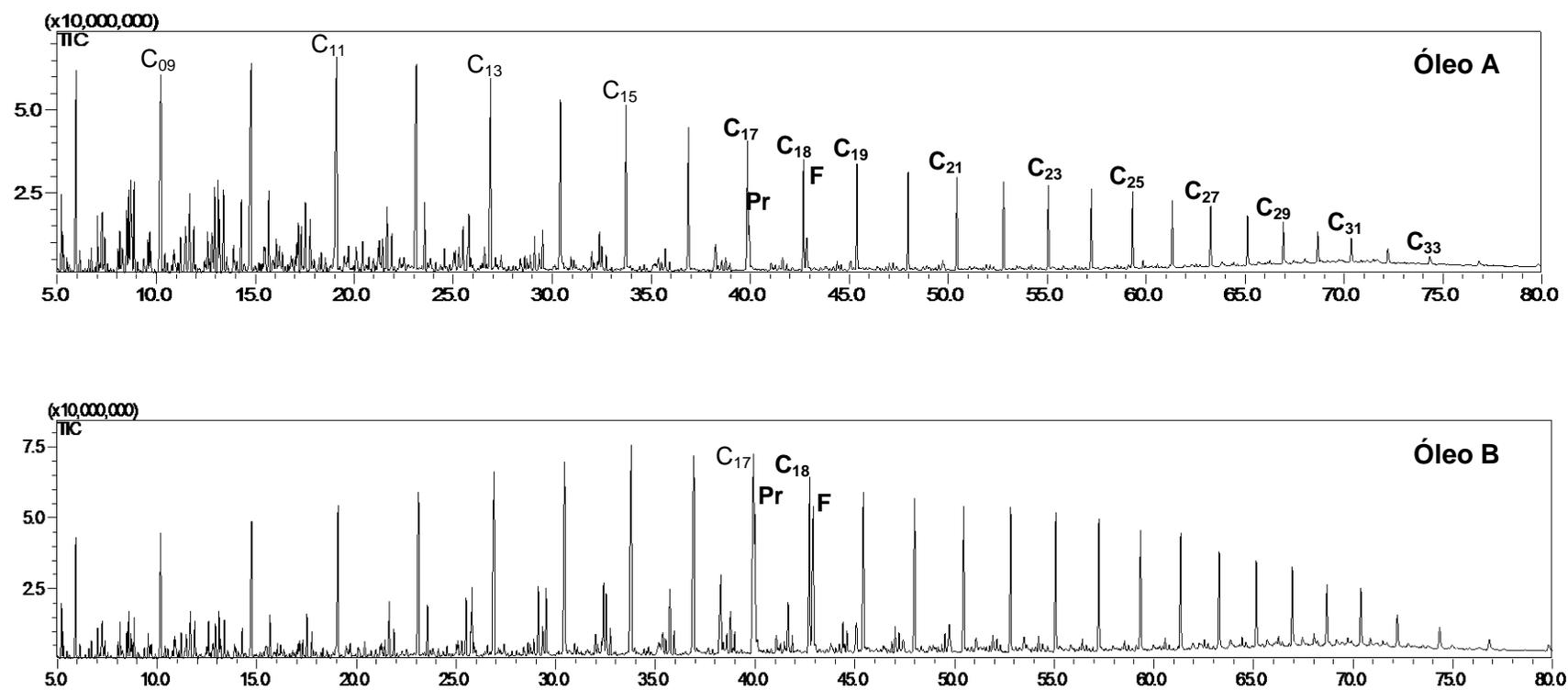
microorganismos. Os óleos maduros são expostos à ação biodegradante de espécies de fungos, bactérias e de outros microorganismos por um período significativamente maior que os óleos imaturos, ocasionando um menor percentual de hidrocarbonetos de cadeia longa nestes primeiros.

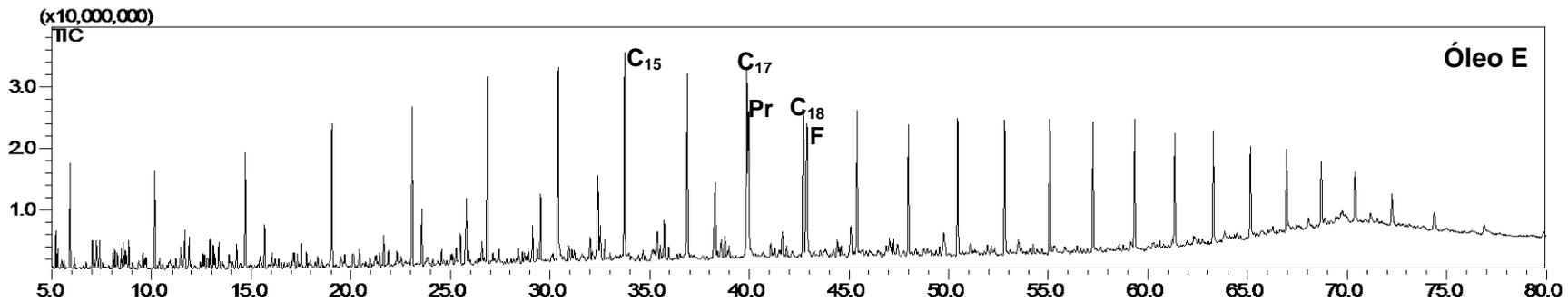
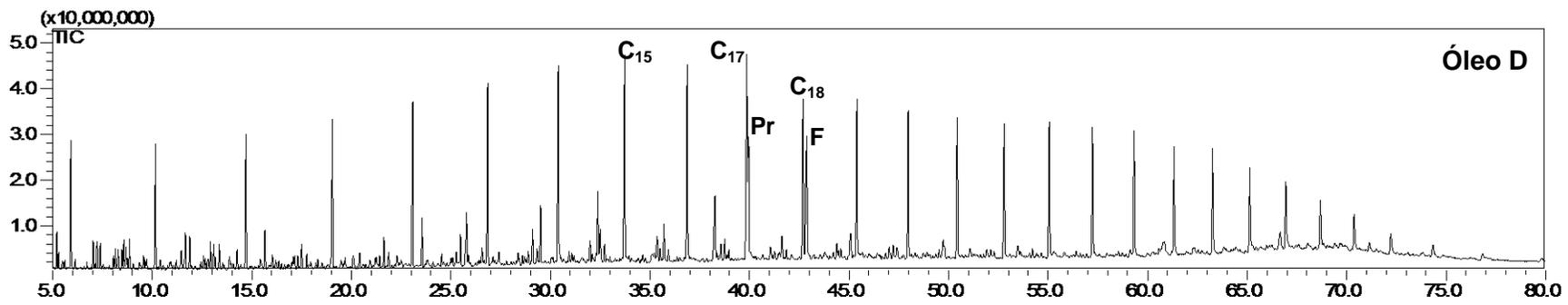
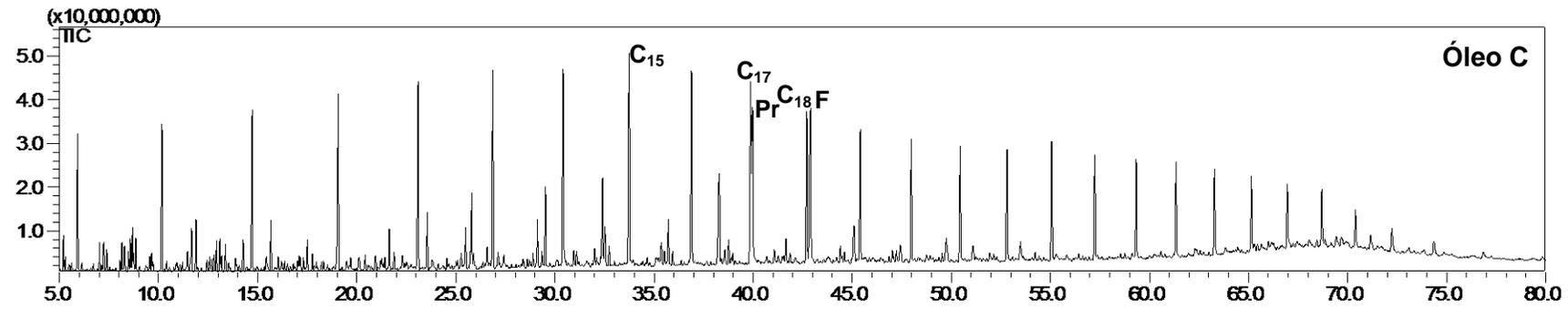
Óleos pouco maduros, apresentam um perfil cromatográfico com distribuição de *n*-parafinas bimodal, já os óleos com maior maturidade apresentam a distribuição de *n*-parafinas unimodal geralmente com decréscimo de *n*-alcanos com cadeia maior que *n*-C₂₁ (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Outra informação possível de ser citada é quanto ao nível de biodegradação das amostras, que pode ser obtido pelo consumo de *n*-alcanos e isoprenóides. Os *n*-alcanos de origem fóssil podem ser derivados do petróleo bruto ou de seus derivados, variando entre 1 e 40 átomos de carbono (considerando análise geral do óleo bruto por cromatografia gasosa). Com o aumento do soterramento e da temperatura, compostos leves (menores que *n*-C₁₄) são perdidos através da evaporação, eles são os primeiros a serem consumidos pela escala de biodegradação feita por Peters e Moldowan em 1993 (Figura 6, pág. 12), enquanto compostos intermediários e pesados são consumidos principalmente pela biodegradação. As amostras estudadas não mostraram sinais de biodegradação.

A Figura 14 mostra os cromatogramas de íons totais para os óleos estudados neste trabalho. Embora os *n*-alcanos em todas as amostras variem entre *n*-C₉ a *n*-C₃₄, os óleos B, C, D e E apresentam características parecidas, indicando *n*-alcanos com maior predominância entre *n*-C₁₄ e *n*-C₁₇ e distribuição bimodal. A distribuição de *n*-alcanos com um máximo entre *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ têm sido encontrados em sedimentos de ambientes marinhos anóxicos e em áreas onde a redução pós-deposição de ácidos graxos derivados de algas tem sido proposta (Wang *et al.*, 2010). A amostra A é caracterizada pela distribuição unimodal de *n*-alcanos com maior predominância entre *n*-C₉ e *n*-C₁₄ e com uma menor abundância de *n*-alcanos maiores que *n*-C₂₁, característicos de óleos maduros e de origem marinha (SAMUEL *et al.*, 2009). Contudo estas informações podem conter erros, por serem afetadas por processos de biodegradação, maturação e migração, e só se tornam confiáveis quando comparadas com outras informações de outros biomarcadores (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005).

Figura 14 – Cromatogramas de íons totais (CG/EM - modo scan) dos óleos brutos das cinco amostras estudadas da bacia de Sergipe-Alagoas.





5.2.1. Análise Cromatográfica dos Isoprenóides Acíclicos

Os isoprenóides acíclicos são compostos formados por condensação de unidades de esqueleto isopreno. Uma unidade de isopreno é composta por 5 átomos de carbono (2-metilbutil) derivadas do difosfato de isopentenila, no entanto alguns compostos são diageneticamente relacionados como precursores de isoprenóides acíclicos, entre eles está o pristano, que não contém múltiplos de 5 átomos de carbono, mas que é considerado como isoprenóide por geoquímicos orgânicos (RONTANI e VOLKMAN, 2003).

O Pristano (Pr= 2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e Fitano (F= 2,6,10,14-tetrametilhexadecano) são alguns dos isoprenóides mais estudados na geoquímica orgânica. Powell e Mc Kirdy em 1973, foram os primeiros a sugerirem a relação Pr/F como indicadores de condições redox em ambientes deposicionais (HUGUES *et al.*, 1995). Eles são compostos que se destacam no óleo bruto por sua facilidade de serem observados, e são formados a partir da oxidação (e subsequente descarboxilação) ou redução do fitol (cadeia lateral da clorofila), sendo o caminho de sua formação dependente das condições oxida ou anoxida durante a sedimentação. Rontani e Volkman (2003) fizeram uma revisão sobre a biossíntese e sobre diferentes processos bióticos e abióticos que podem desempenhar um papel importante na formação do fitol e conseqüentemente o pristano e fitano. Ishiwatari e Ishiwatari (2004) investigaram os caminhos de formação destes compostos em óleos brutos e sedimentos antigos, bem como sua degradação em laboratório, e concluíram que pequenas mudanças na relação Pr/Fi com o aumento da maturidade térmica pode ser uma característica notável do craqueamento térmico do Pr e Fi em óleos brutos.

A relação Pr/Fi é comumente usada como indicadores do potencial redox em óleos e sedimentos. $Pr/Fi < 1$ indica ambiente deposicional anóxico particularmente quando acompanhada por alto conteúdo de enxofre; óleo derivados de fontes carbonatadas também têm uma tendência de terem razões menores que 1. $Pr/Fi > 1$ sugere condições oxidas. Contudo esta relação tem que ser usada com cautela, porque a quantidade relativa de Pr e Fi podem variar com o aumento da maturidade térmica (AQUINO NETO, 1984; PHILP, 1985; PETERS E MOLDOWAN, 1993 e 2005, HEGAZI e EL-GAYAR, 2009; SAMUEL *et al.*, 2009; IZART *et al.*, 2012). As

Figuras 15 e 16 mostram a formação do Pr e Fi através do Fitol (cadeia lateral da clorofila) e a estrutura do tocoferol que pode ser um dos precursores do Pr.

Figura 15 – Esquema de formação do Pristano (C_{19}) e Fitano (C_{20}) a partir da cadeia lateral da clorofila.

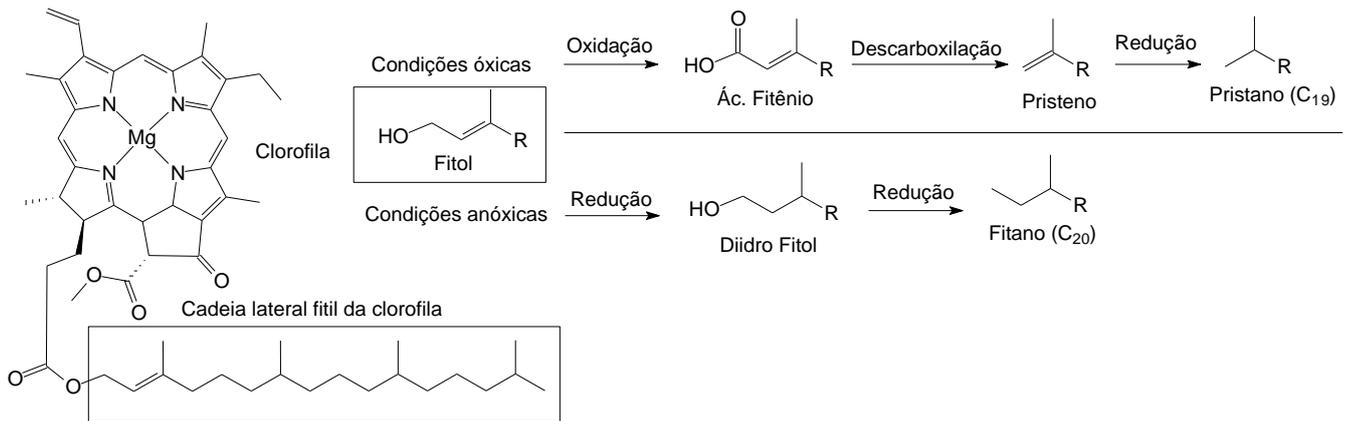
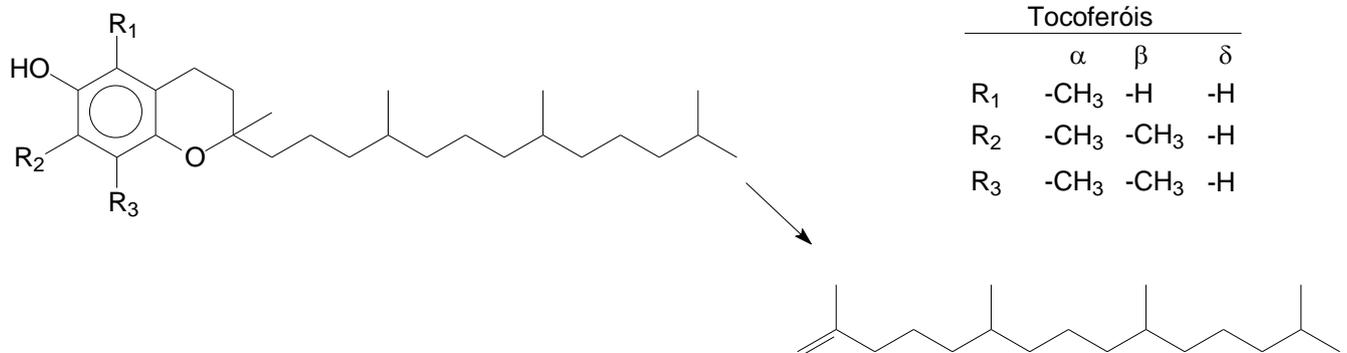


Figura 16 – Tocoferol, um precursor para o Pristano.



A Tabela 5, mostra os dados referentes à relação Pr/Fi e outras relações feitas para as amostras de óleo estudadas neste trabalho, calculadas a partir do percentual das áreas relativas aos picos correspondentes. Das amostras analisadas, as que se destacam são as amostra A e E por apresentar um ambiente deposicional oxidante (1,05 e 1,12). Já os óleos B, C e D, apresentam características de ambiente deposicional redutor (0,49, 0,95 e 0,65), sugerindo fracos ambientes oxidantes favoráveis ao crescimento de certas floras bacterianas que são capazes de produzir n-alcanos com predomínio de cabonos pares (Wang *et al.*, 2010).

Tabela 5 – Relações de *n*-alcanos e isoprenóides em percentagem de área dos picos do cromatograma de massas das amostras estudadas.

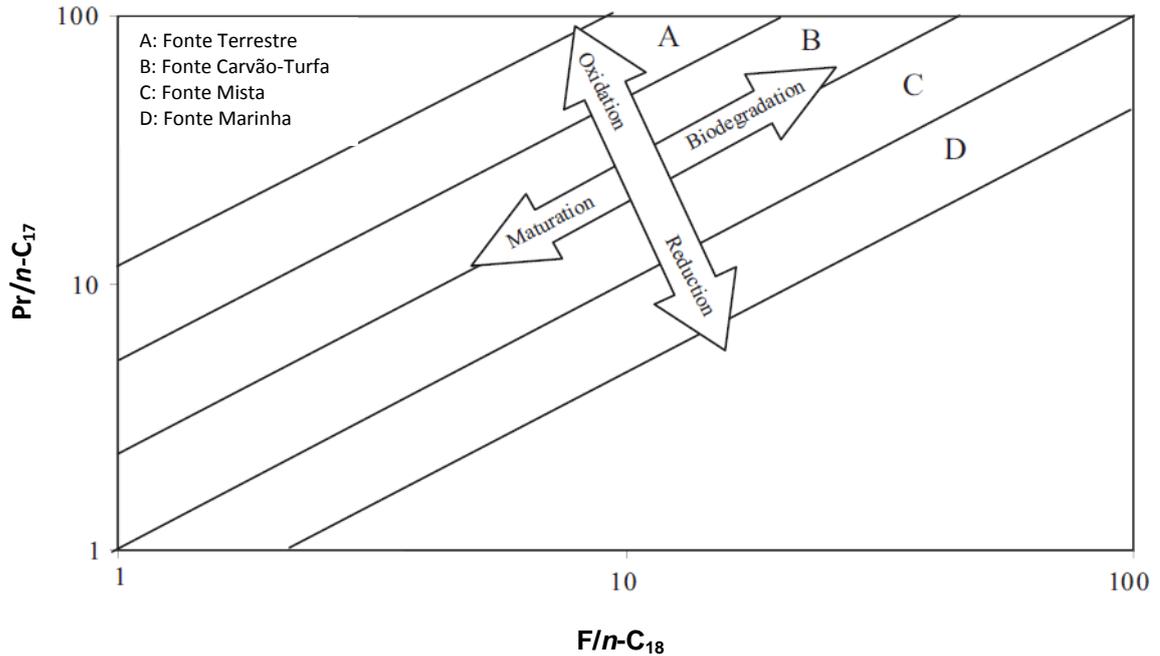
Isoprenóides acíclicos	Amostras de óleo				
	A	B	C	D	E
C ₁₇ (%)	1,70	3,34	2,55	3,07	2,62
Pr (%)	0,62	1,65	2,43	2,01	2,68
C ₁₈ (%)	1,32	2,32	1,80	2,16	1,81
F (%)	0,59	2,37	2,78	2,46	2,40
Pr/F (%)	1,05	0,70	0,87	0,81	1,12
Pr/C ₁₇ (%)	0,36	0,49	0,95	0,65	1,02
F/C ₁₈ (%)	0,45	1,02	1,54	1,14	1,32

Segundo Mello e Gaglianone (1988), a origem da predominância de *n*-alcanos pares sobre ímpares, resultado da redução de precursores lipídicos sob condições anóxicas, e a baixa relação Pr/Fi (<1), são diretamente associados com condições hipersalinas, além disso esta baixa relação é predominante de ambiente redutor com matéria orgânica derivada predominantemente de fontes marinhas.

As relações de *n*-alcanos e isoprenóides (Pr/C₁₇ e F/C₁₈) são também utilizadas para correlação de óleos, porém elas devem ser usadas com cautela por sofrerem alteração com a biodegradação (aumento da razão por causa do consumo de *n*-alcanos antes dos isoprenóides por bactérias aeróbicas) e maturidade térmica (PETERS E MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005; SAMUEL *et al.*, 2009).

Segundo Peters *et al.* (2005) a relação Pr/C₁₇ e F/C₁₈ para óleos da Indonésia, podem ser usadas para obter o ambiente redox, o tipo de matéria orgânica e nível de biodegradação e maturação (Figura 17). Foi observado que quando estas relações crescem com o aumento da maturidade térmica, porém isto deve ser utilizado com cautela, pois a biodegradação aumenta estes valores por conta da presença de bactérias aeróbicas que atacam os *n*-alcanos antes dos isoprenóides. González-Vila *et al.* (2003), descreveram que estas relações com valores menores que 1, são fortes indicadores de atividade microbiana, independente da fonte prevaiente e fatores de oxidação-redução.

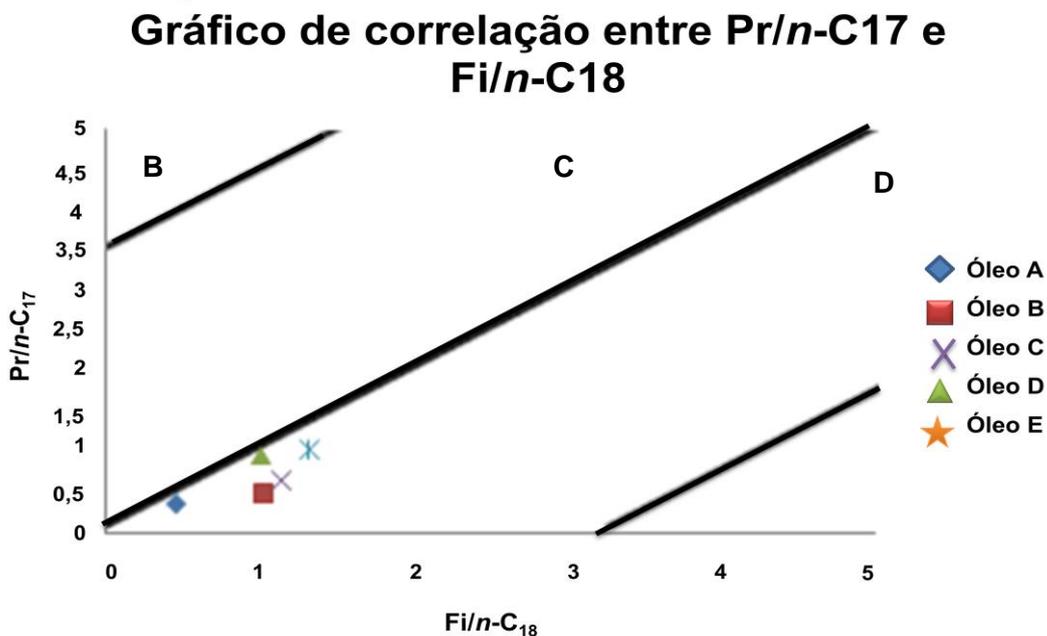
Figura 17 – Gráfico da correlação entre $Pr/n-C_{17}$ e $F/n-C_{18}$.



Fonte: Modificado de Hegazi *et al.*, 2009.

Baseado neste gráfico, Liu e Lee (2004), observaram que altos valores da relação $Pr/n-C_{17}$ implicam na influência de matéria orgânica terrestre durante a deposição. pode-se construir o gráfico de correlação entre $Pr/n-C_{17}$ e $F/n-C_{18}$ (Figura 18):

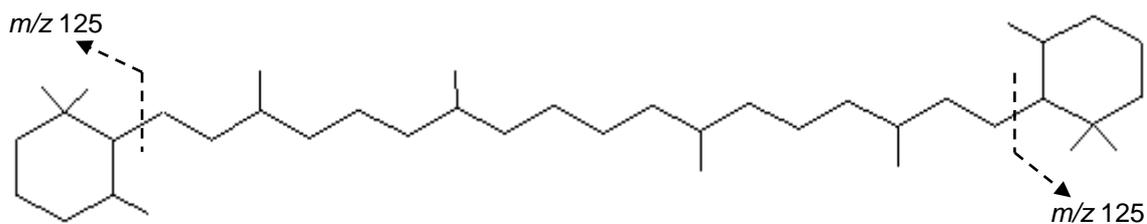
Figura 18 – Gráfico da correlação entre Pr/C_{17} e F/C_{18} das amostras analisadas.



De acordo com o gráfico de correlação, pode-se perceber que as amostras estudadas têm características de origem marinha, sem sinais de biodegradação e características de óleos maduros e de ambiente redutor, com destaque para o óleo A, que apresenta sinais de maior maturidade, e o óleo E que apresenta as relações Pr/Fi, Pr/*n*-C₁₇ e Fi/*n*-C₁₈ maior que 1, característicos de um óleo imaturo. Contudo, estas informações são passíveis de alteração e devem ser amparadas por outros parâmetros que os apoiem.

Outro isoprenóide que se destaca é o β-carotano (perhidro-β-caroteno) (Figura 19), caracterizado pelo fragmento *m/z* 125, que é geralmente atribuído a ambientes anóxicos, salino e deposicional lacustre de matéria orgânica algal (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Figura 19 – Estrutura química do β-carotano.



Os esqueletos do β e α-carotano, derivados fósseis dos carotenóides, são de difícil detecção. Isto ocorre provavelmente pela degradação da estrutura “primária” (*n*-C₄₀) com a formação de menores fragmentos de hidrocarbonetos saturados em mistura de hidrocarbonetos complexos, formados através da degradação e/ou clivagem térmica de porções de carotenóides ligados ao querogênio, e através da alteração e fragmentação durante a diagênese (LEE e BROCKS, 2011).

Este isoprenóide foi primeiramente relatado em 1967 por Murphy e colaboradores encontrados em sedimentos na formação Green River, depositado sob condições salinas, e a partir daí foi encontrado em diversas rochas sedimentares e óleos brutos (KOOPMANS *et al.*, 1996). Anders e Robinson (1970) isolaram 52 alcanos cíclicos, sendo que algumas destas estruturas apresentaram espectros de massas similar aos carotenóides, entre eles o β-carotano.

Segundo Ruble *et al.* (1994), a baixa abundância relativa deste composto, pode caracterizar condições de mudanças durante deposição de fácies salinas que

reduzem a predominância de organismos que formam o β -carotano ou alteram o processo de preservação de tal maneira que estes precursores foram atenuados.

Mello *et al.* (1988), utilizaram este biomarcador entre outros para caracterizar bacias brasileiras, e dividiu os óleos em 5 grupos, no qual, a elevada abundância de β -carotano, está associada a ambientes anóxicos hipersalinos e salinos. Estes autores observaram que em ambientes lacustres de água doce houve ausência de β -carotano, ambientes marinho de água salina e ambiente marinho altamente anóxico com predominância de litologia calcária apresentam apenas traços deste composto e ambientes marinho evaporítico apresentam altas concentrações de β -carotano. No entanto, nenhuma das amostras estudadas neste trabalho apresentou uma abundância relativa apreciável, apenas traços. Este composto pôde ser confirmado através de seu espectro de massas em comparação com o da literatura (ANDERS e ROBINSON, 1971) e através de seu Índice de Retenção (BROCKS e SCHAEFFER, 2008). A Figura 20 mostra o espectro de massas do β -carotano presente no óleo B (porém seu íon molecular (M^+) não foi detectado) e a Figura 21 mostra o espectro de massas encontrado na literatura.

Figura 20 – Espectro de massas do β -carotano contida no óleo B.

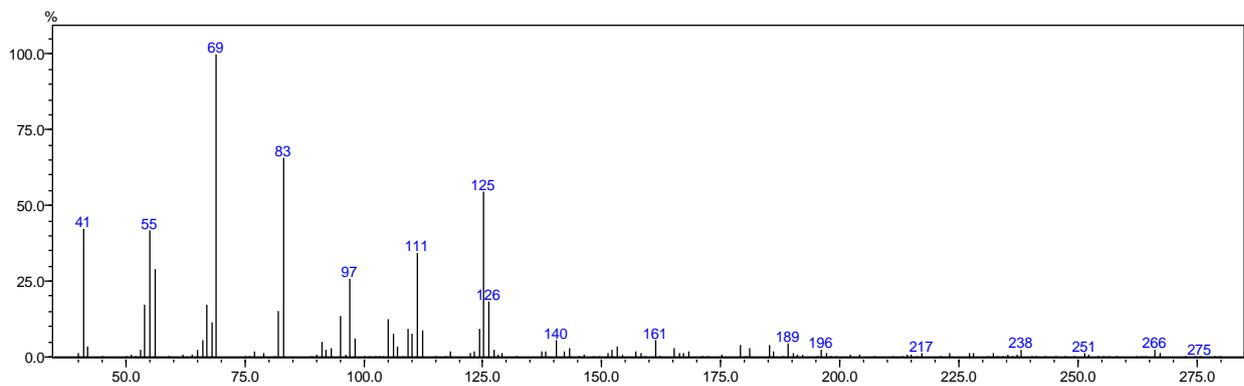
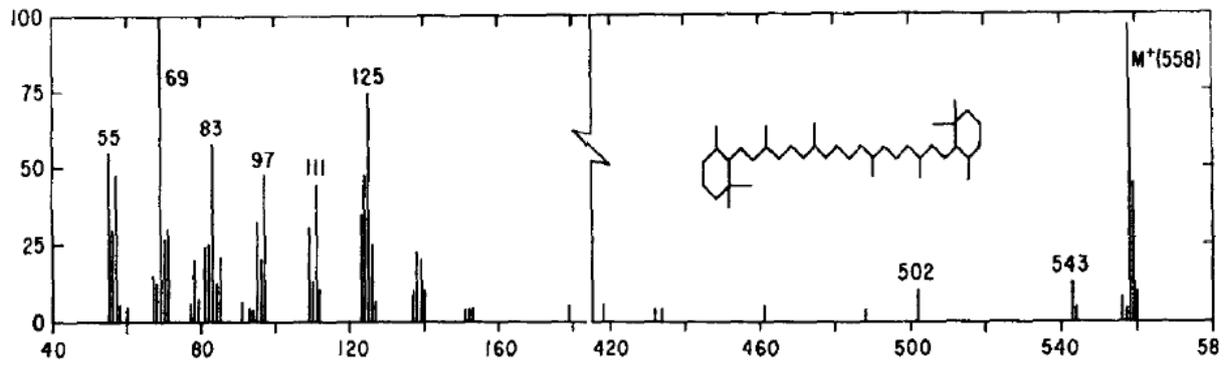
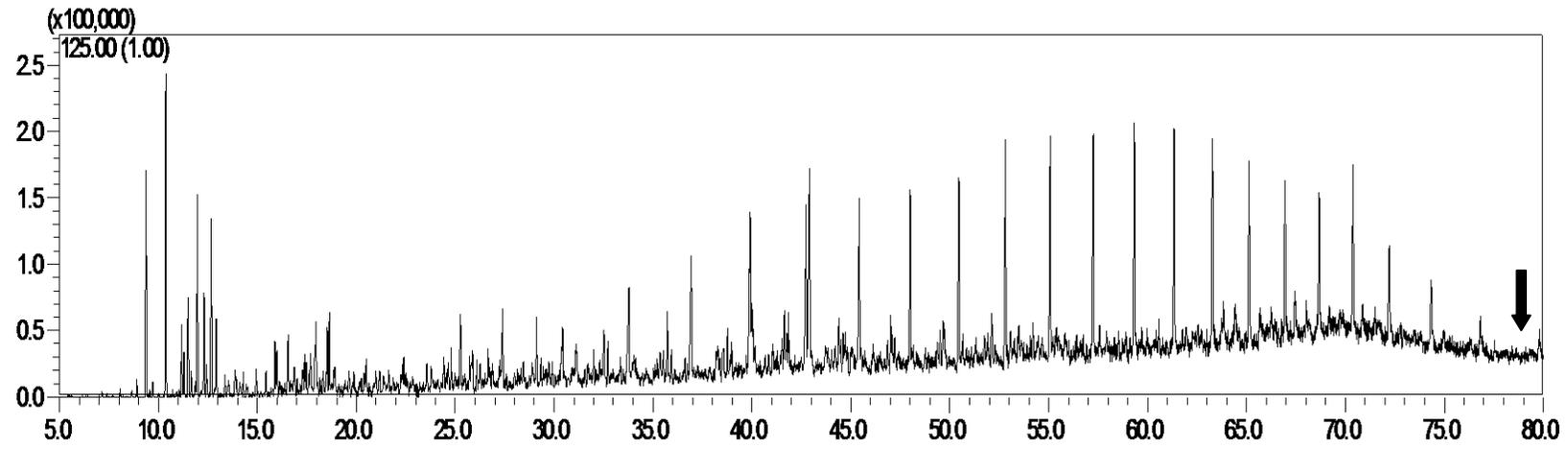


Figura 21 – Espectro de massas do β -carotano encontrado na literatura.

Adaptado de Anders e Robinson, 1971.

A Figura 22 mostra o fragmentograma de íon seletivo, m/z 125, para uma das amostras estudadas (Óleo B).

Figura 22 – Fragmentograma de íons seletivos (m/z 125) para amostra B, com destaque para o β -Carotano.

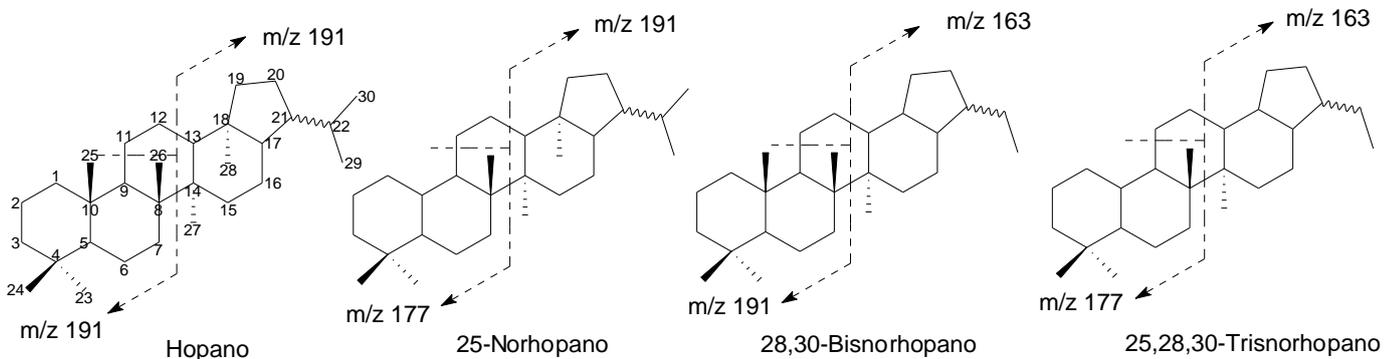


5.2.2. Terpanos Pentacíclicos

5.2.2.1. Hopanos

Os terpanos pentacíclicos do tipo hopano são constituintes mais comuns e estudados em sedimentos e petróleos. Estão presentes na matéria orgânica sedimentar e são encontrados em membranas bacterianas em que são utilizados para controlar a permeabilidade da membrana da célula e ajuda na sua adaptação às condições extremas (LUELLEN e SHEA, 2003; EDWARDS *et al.*, 2011). A série dos hopanos são aparentemente derivados de um C₃₅ hopanotetrol sintetizado por bactérias, que é subsequente sintetizados e degradados para produzir uma série de compostos saturados com número de carbono entre C₂₇ e C₂₉-C₃₅ (LARCHER *et al.*, 1987). Os hopanos com 30 átomos de carbono ou menos mostram centros assimétricos em C₂₁ e em todas as junções dos anéis (C₅, C₈, C₉, C₁₀, C₁₃, C₁₄, C₁₇, e C₁₈) (Figura 23). Os hopanos com mais de 30 átomos de carbono são chamados de homohopanos (prefixo homo- referente a grupos metílicos adicionais). Outros compostos como os hopanos desmetilados ou norhopanos também são encontrados em sedimentos e óleos. São produtos de alterações bacterianas e apresentam características fragmentais comuns aos hopanos normais podendo ser monitorados a partir dos fragmentos m/z 177, m/z 191, m/z 163 e m/z 149, dependendo da posição em que a metila foi consumida pelas bactérias: C₂₅, C₂₈, C₃₀. Por ter ocorrência seletiva e preferência por ambientes altamente anóxicos e ricos em enxofre, alguns compostos são de interesse maior, entre eles estão o 28,30-bisnorhopano e 25,28,30-trisnorhopano. A Figura 23 mostra os fragmentos dos hopanos comumente encontrado em óleos e sedimento.

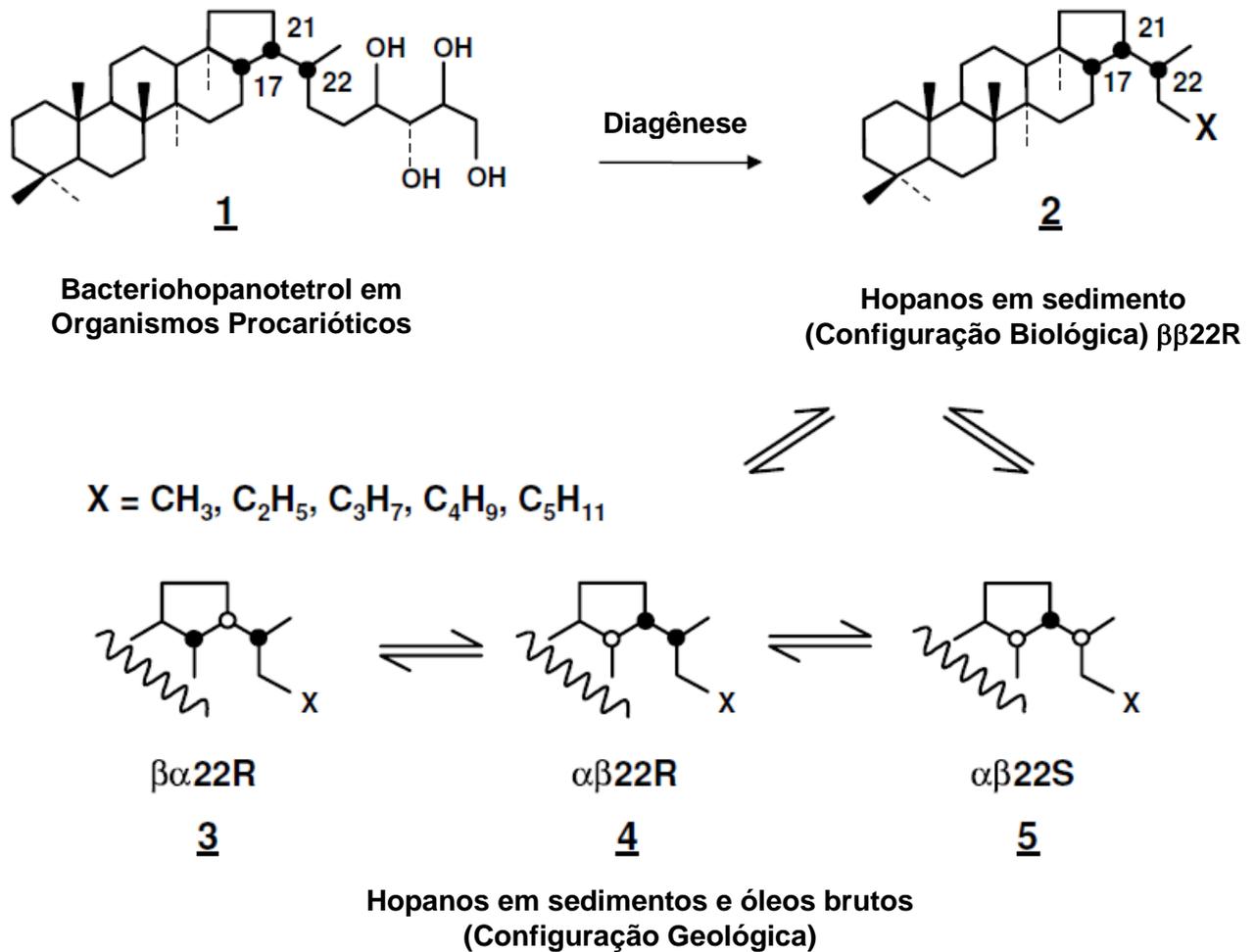
Figura 23 – Clivagens que fornecem os principais fragmentos de alguns hopanos comumente encontrados em óleos e sedimentos.



Fonte: Adaptado de Lima, 2005.

Os hopanos sedimentares ocorrem em três séries estereoisoméricas nomeadas por $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-$, $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})-$ e $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})-$ hopanos, e a abundância relativa destes muda com o aumento da maturidade em sedimentos (PETERS e MOLDOWAN, 1993; LUELLEN e SHEA, 2003). Os compostos da série $\beta\alpha-$ são chamadas de moretanos, e a notação α e β indica se os átomos de hidrogênio estão acima ou abaixo do plano dos anéis (PETERS *et al.*, 2005). O $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})-$ hopanos (termodinamicamente menos estável) são usualmente dominantes em sedimentos imaturos, mas sua abundância decresce rapidamente com o aumento da maturação, ocorrendo a transformação do precursor para os isômeros mais estáveis ($17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-$, e $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})-$ hopanos (Figura 24) (PETERS e MOLDOWAN, 1993; LUELLEN e SHEA, 2003; PETERS *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2007).

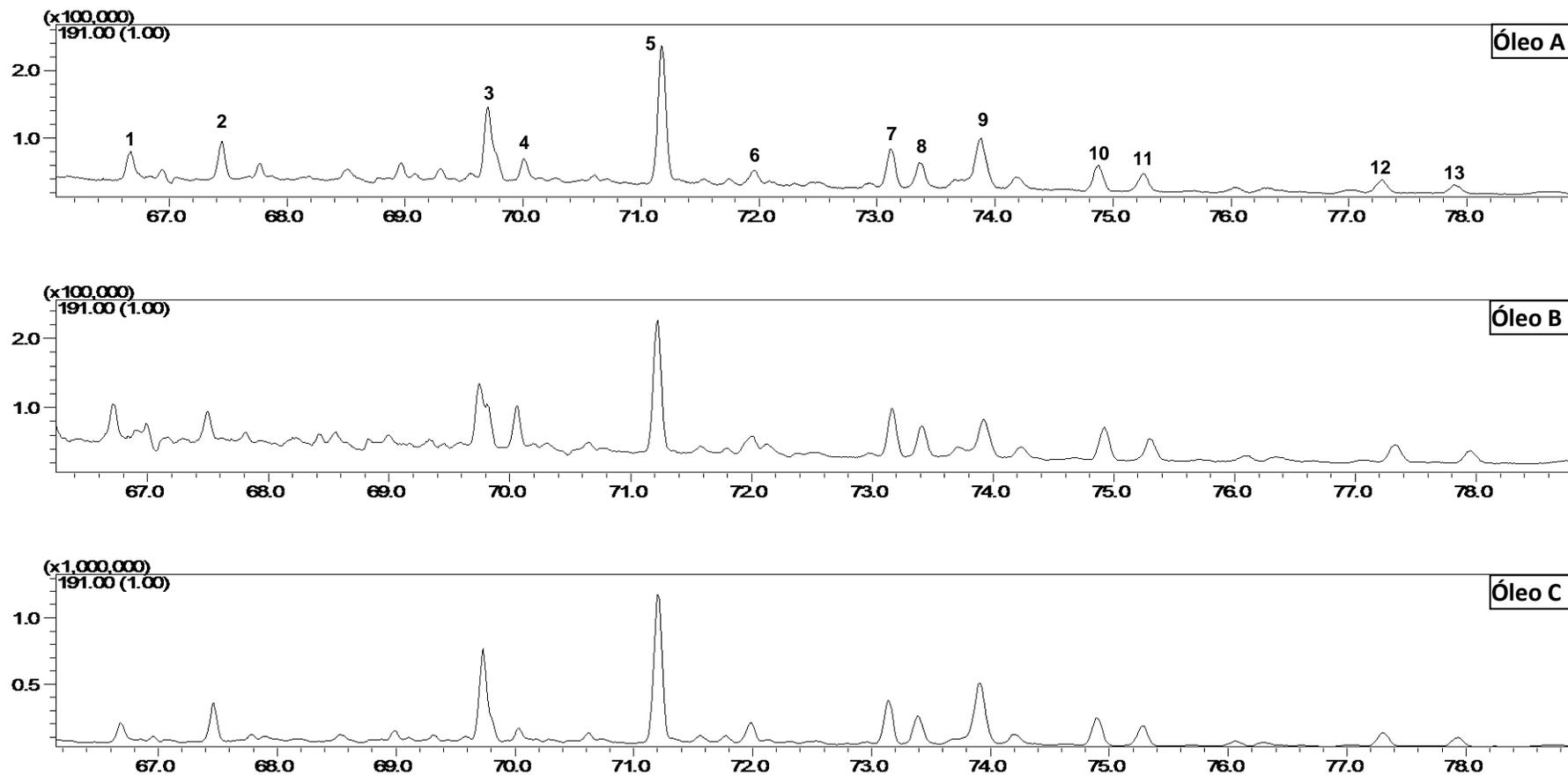
Figura 24 – Origem dos hopanos em petróleo a partir de bacteriohopanotetrol.



Adaptado de Peters *et al.*, 2005

Na distribuição dos hopanos, em particular, altas concentrações de C_{35} , é considerado um indicativo de sedimentos marinhos anóxicos. Sedimentos provenientes de ambientes terrestres, não apresentam este composto, com exceção para ambientes salinos (BISHOP E FARRIMOND, 1995; PETERS *et al.*, 2005).

A classe dos hopanos são monitorados pelo íon m/z 191, como mostra a Figura 25, e a Tabela 6 demonstra os compostos identificados para esta série. Estes compostos foram identificados com base nos seus espectros de massa e índice de retenção (IR), segundo a literatura (TANAKA e MATSUNAGA, 1992; DAMSTÉ *et al.*, 2004) e o perfil de distribuição destes é similar em todas as amostras.

Figura 25 – RIC m/z 191 para os terpanos pentacíclicos da série dos hopanos.

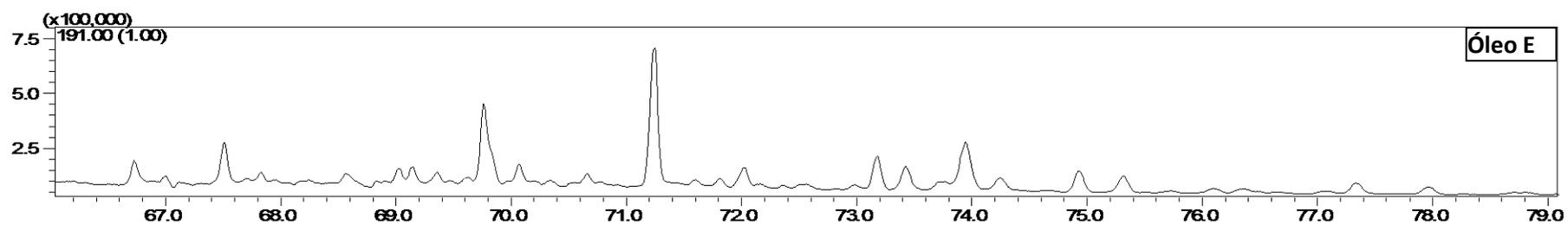
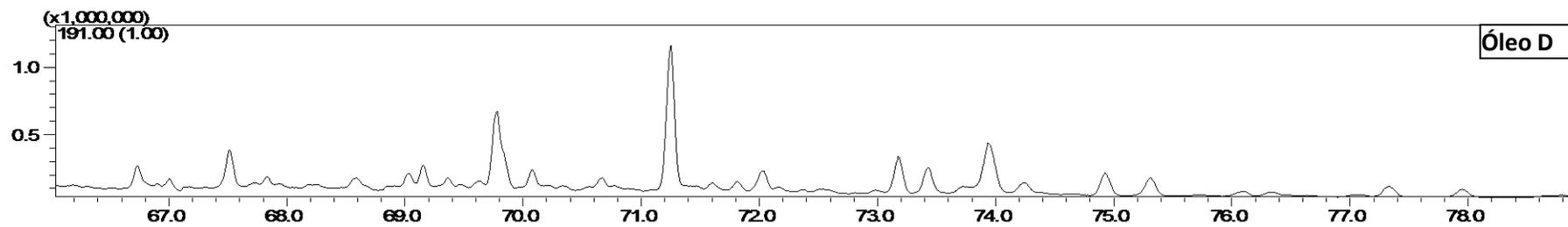
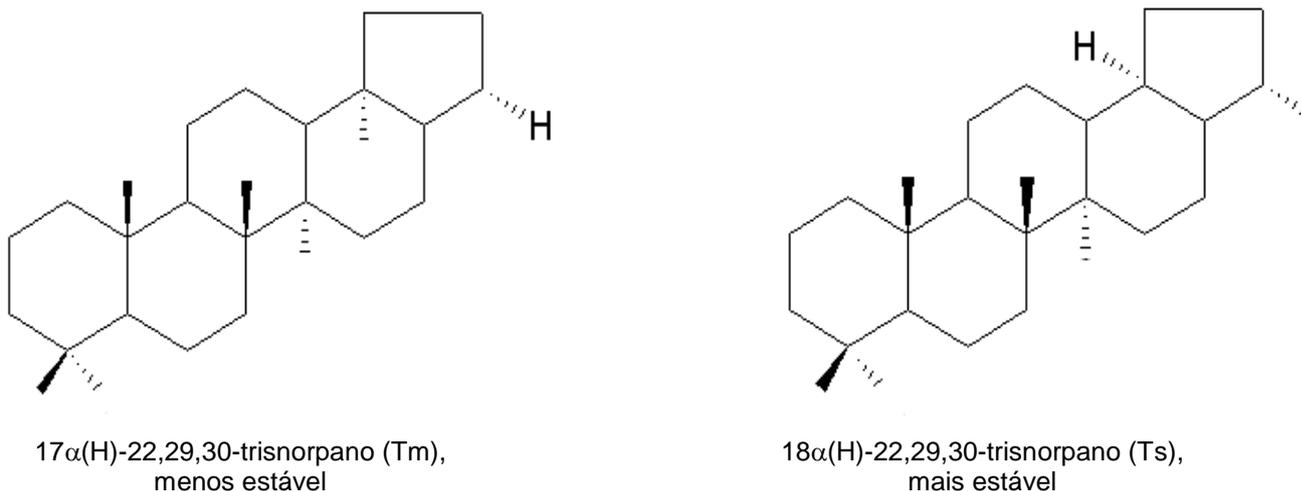


Tabela 6 – Terpanos pentacíclicos identificados através do RIC m/z 191.

Nº do Pico	Composto	M ⁺
1	C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts)	370
2	C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm)	370
3	C ₂₉ 17 α (H),21 β (H)-28-norhopano (S)	384
4	C ₂₉ 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano (R)	398
5	C ₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano	412
6	C ₃₀ 17 β (H),21 α (H)-moretano	412
7	C ₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22S)	426
8	C ₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22R)	426
9	C ₃₀ Gamacerano	412
10	C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (22S)	440
11	C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (22R)	440
12	C ₃₄ 17 α (H),21 β (H)-tetrakishomohopano (22S)	468
13	C ₃₄ 17 α (H),21 β (H)-tetrakishomohopano (22R)	468

O composto mais abundante desta série monitorada através do íon m/z 191 (figura 20) foi o C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano, encontrado em todas os óleos estudados. Outros compostos do tipo hopanos com a estrutura parcialmente modificada tem sido detectados em óleos e rochas geradoras (Alves, 1997). Dentre eles destacam-se o 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm), e o 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Tm), utilizados como indicadores de maturidade do óleo (Figura 26).

Figura 26 – Estrutura química do Tm e Ts, indicadores de maturidade térmica.

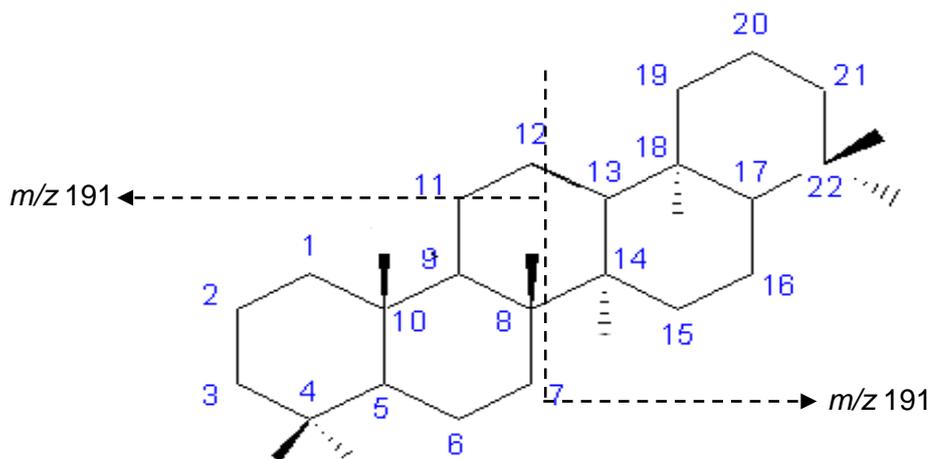


Com o aumento da maturidade, há o aumento do isômero geológico Ts (isômero mais estável), com a diminuição do isômero biológico Tm, por conversão no período de diagênese. Pela análise do cromatograma, foi observado que há um maior percentual de Tm do que Ts, diminuindo o grau da razão (Ts/Tm) utilizado como indicador de maturidade. Com estes dados, supõe-se que os óleos estudados apresentam indícios de óleos imaturos.

O gamacerano, composto não hopanóide que reflete sinais de elevada salinidade, também foi encontrado na análise destes óleos (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Ele foi primeiro identificado em amostras do Green River e está presente em óleos e sedimentos com ambiente deposicional marinhos e não-marinhos com alta salinidade, podendo ser usado como indicador de hipersalinidade (DAMSTÉ *et al.*, 1995). Ele pode ser originado pela desidratação e hidrogenação do tetrahidromanol (gamaceran-3- β -ol), embora uma rota alternativa que envolve dessulfuração natural do tetrahidromanol seguido da liberação térmica precoce do gamacerano. O tetrahidromanol tem sido encontrado em bactérias fotossintéticas, em plantas superiores (por exemplo, samambaias) e em fungos (GRICE, *et al.*, 1998).

Além de ser utilizado para indicar condições hipersalinas, o gamacerano pode ser utilizado para determinar óleos de origem marinha e não-marinha, no entanto, para isto ser verdadeiro, é preciso co-relacionar esta informação com dados de outros como a relação Pr/Fi e β -carotano. A Figura 27 exibe a estrutura química do gamacerano.

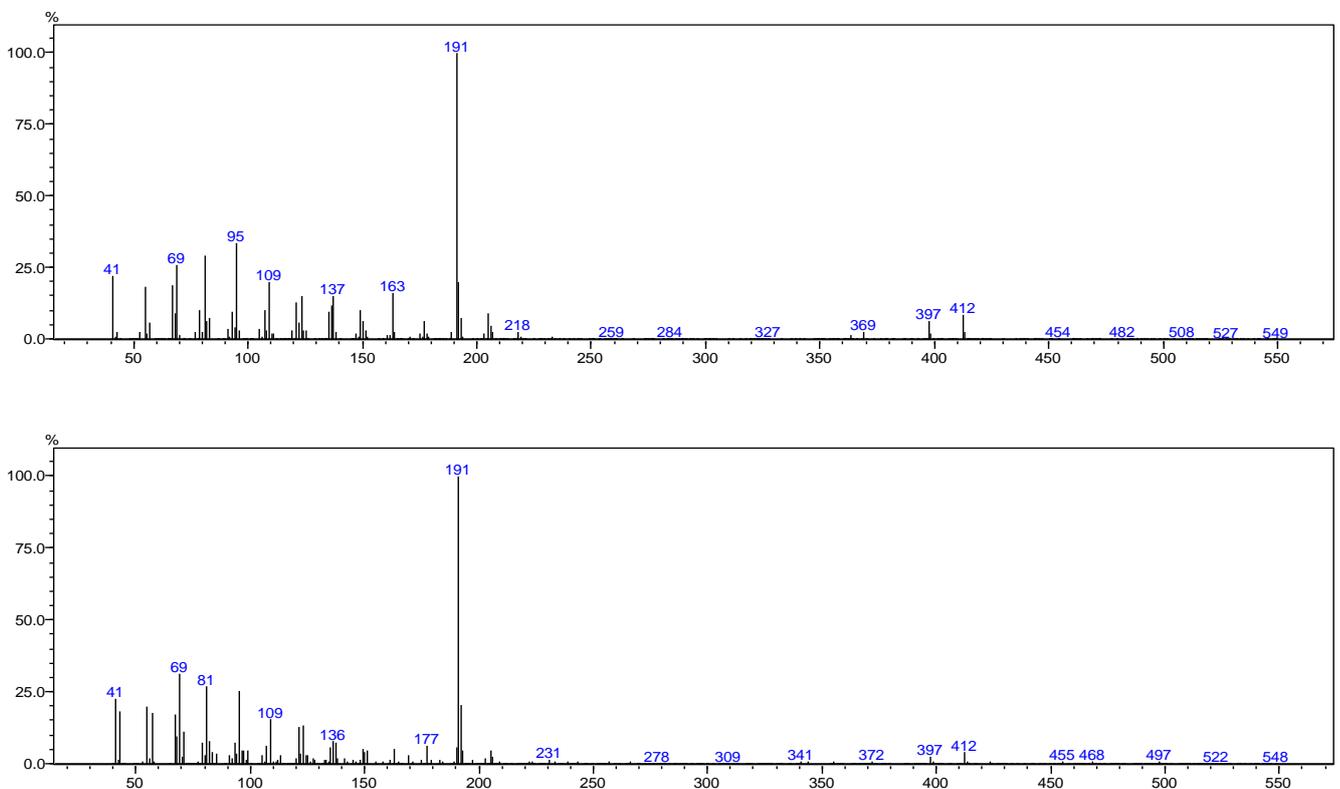
Figura 27 – Estrutura química do gamacerano.



Mello *et al.* (1988), monitorou este e outros compostos em óleos brasileiros, e observou que a distinção entre óleos de origem marinho evaporítica e carbonática pode ser feita utilizando compostos como o gamacerano, β -carotano, esteranos de baixo peso molecular e terpanos tricíclicos.

Foi verificado a presença do gamacerano em todas as amostras analisadas, refletindo a presença de ambiente deposicional com elevada salinidade. Este composto apresenta espectro de massa semelhante ao do C_{30} -17 α (H),21 β (H)-hopano, sendo diferenciado pelo íon m/z 369 que aparece apenas no espectro do C_{30} -17 α (H),21 β (H)-hopano. Outra diferença pode ser feita através do seu tempo de retenção, no qual o gamacerano elui após o C_{30} -17 α (H),21 β (H)-hopano. A Figura 28 mostra os espectros de massa do (a) C_{30} -17 α (H),21 β (H)-hopano e (b) gamacerano respectivamente. Este composto comprova a presença de ambiente hipersalino verificado por análises feitas acima.

Figura 28 – Espectro de massas do (a) C_{30} -17 α (H),21 β (H)-hopano e (b) gamacerano presentes em todos os óleos analisados.



5.3. Análise da Fração de Hidrocarbonetos Aromáticos

A fração de hidrocarbonetos aromáticos consiste em uma mistura complexa de compostos que contém valiosas informações geológicas e geoquímicas, tais como a correlação óleo-rocha geradora, fonte e grau de evolução térmica (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2012). A abundância e distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus isômeros estruturais são amplamente utilizados como biomarcadores de maturação em óleos, betumes, rochas geradoras e carvões (ZHANG, *et al.*, 2005). Portanto, esta parte do estudo tem como objetivo analisar a presença de alguns hidrocarbonetos aromáticos para avaliar a salinidade, maturidade e biodegradação dos óleos da bacia de Sergipe-Alagoas.

5.3.1. Trimetil-Alquil-Benzeno

Os carotenóides preservados em sedimentos ou detectados em organismos vivos têm sido usados no estudo de condições ambientais, processos evolucionários e origem biológica (BROCKS e SCHAEFFER, 2008). Existem mais de 600 estruturas diferentes e entre eles está à classe dos trimetil-alkil-benzeno que fazem parte dos carotenóides aromáticos. Estes carotenóides típicos com 40 átomos de carbono são caracterizados por um ou dois anéis benzênicos trimetil substituídos no final da cadeia isoprenóide (ZANG *et al.*, 2011).

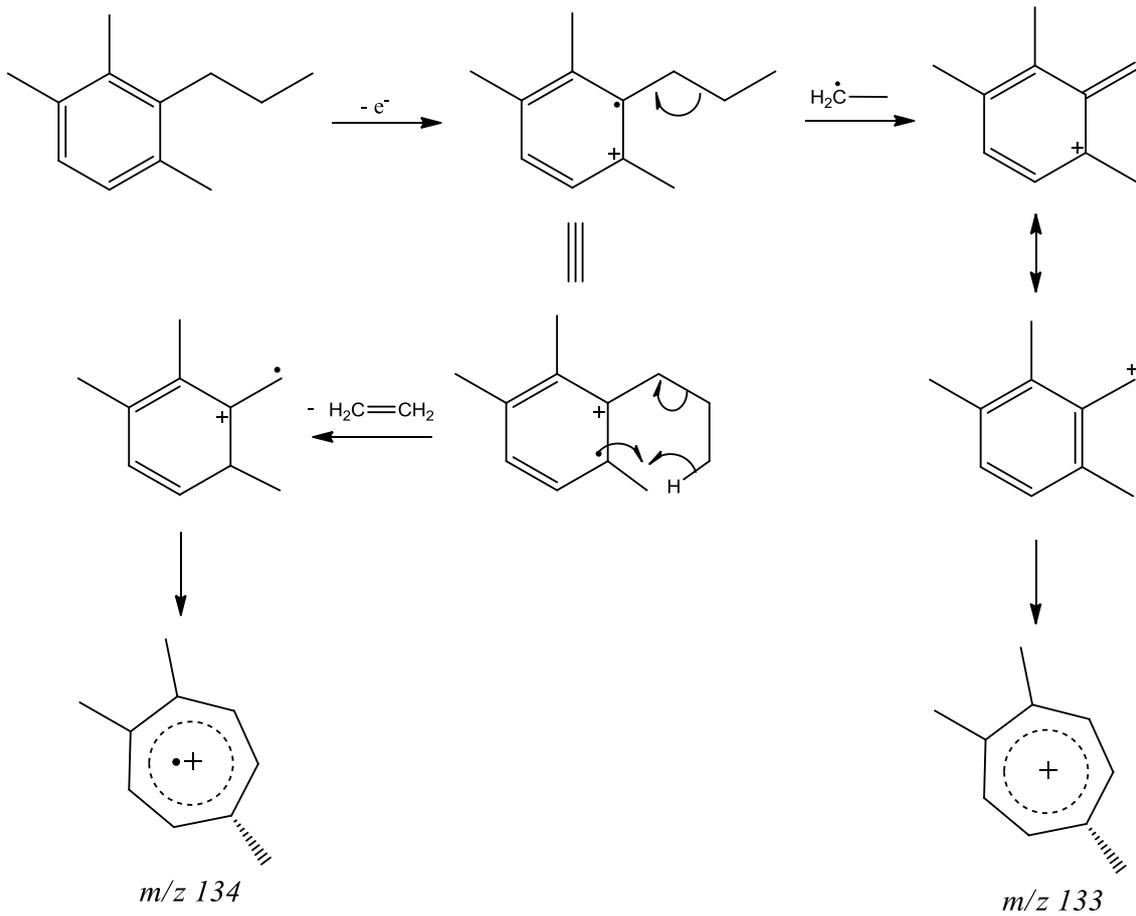
Eles são usados para indicar a origem da matéria orgânica, gerados de grupos específicos de fitoplânctons, além disso, podem ser formados por processos térmicos a partir de outros compostos aromáticos (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005; LIMA, 2005). Na matéria orgânica sedimentar, eles são encontrados como homólogos de hidrocarbonetos saturados de biocarotenóides (como o licopeno, β -carotano e isorenieratano) ou seus produtos de fragmentação (como os trimetil-alkil-ciclohexanos e trimetil-alkil-benzenos, respectivamente derivados do β -carotano e isorenieratano) (HAUTEVELLE *et al.*, 2007). A presença de isoprenóides arila com um padrão de substituição 2,3,6-trimetil no anel aromático e uma cadeia isoprenóide calda-calda, em óleos e rochas sedimentares é um bom indicativo da presença de bactérias sulfurosas fotossintetizantes verdes (*Chlorobiaceae*) e de condições euxínicas na zona fótica da coluna de água em

ambientes deposicionais (KOOPMANS *et al.*, 1996). No entanto, Yu Xinke *et al.* (1990) e Schwark e Pütmann (1990), observaram a presença da classe de compostos carotenóides aromáticos derivados de bactérias em ambientes hipersalinos, com presença de enxofre.

Os compostos trimetil-alquil-benzeno (2,3,4- e/ou 2,3,6- e/ou 3,4,5-) mono ou diaromáticos tem sido relatados por diversos autores entre eles Zhang *et al.*, 2011 que identificou isoprenóides aromáticos na bacia ocidental da China com formação lacustre salina; Koopmans *et al.* (1996), descreve produtos diagenéticos e catagenéticos a partir do isorenierateno (formador do isorenieratano) como indicador de zona fótica anóxida; Marynowski *et al.* (2011), caracterizou grupos de compostos como hopanos, esteranos, isorenieratano, isoprenóides arila e HPAs em termos da sua estabilidade durante o intemperismo oxidativo; Marynowski *et al.* (2008), observou que durante a sedimentação de algumas bacias do sul da Polônia, condições anóxidas prevaleceram, e estas foram inferidas pela presença de isorenieratano, isoprenóides arilas e gamacerano.

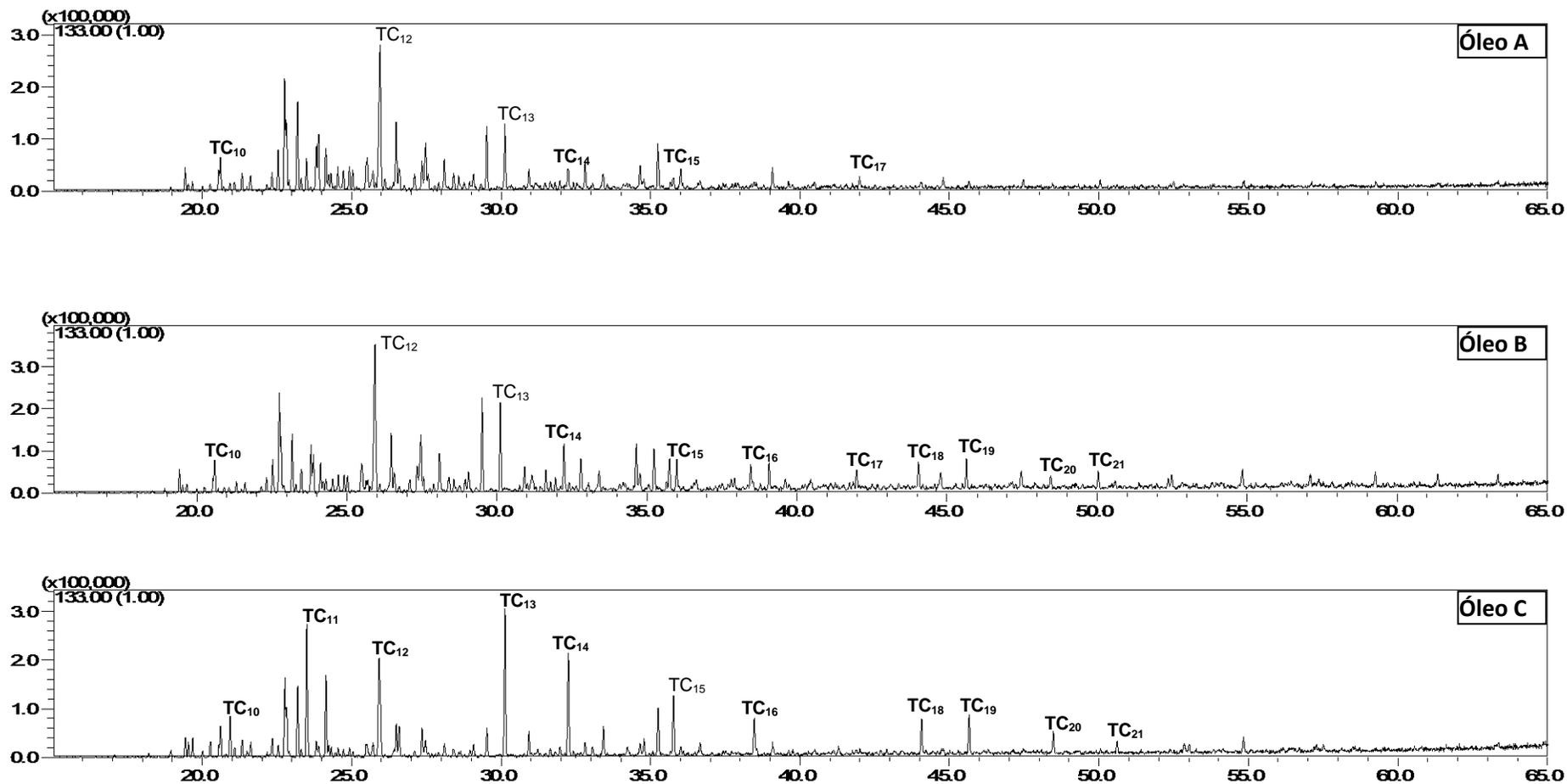
Esta série pode ser encontrada monitorando o íon m/z 133, no qual os picos correspondem à série homóloga dos trimetil-alquil-benzenos, no entanto, Yu Xinque *et al.* (1990), observaram que houve uma aumento da intensidade relativa do íon m/z 134, com o aumento da cadeia lateral alquílica, devido a estas cadeias sofrerem principalmente rearranjo de McLafferty durante a fragmentação, apresentado na figura 29.

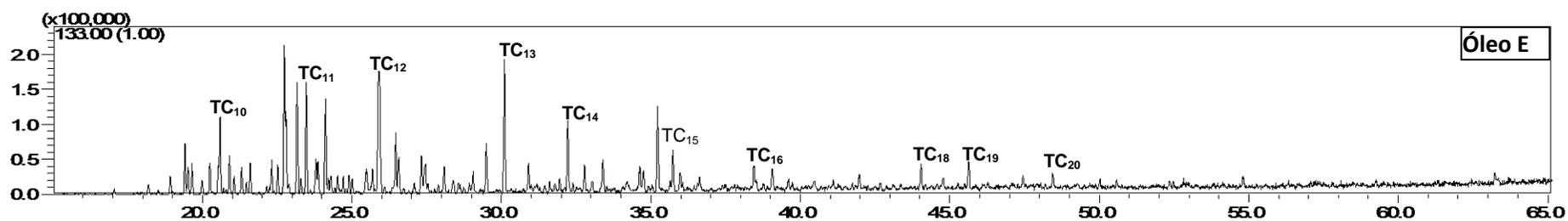
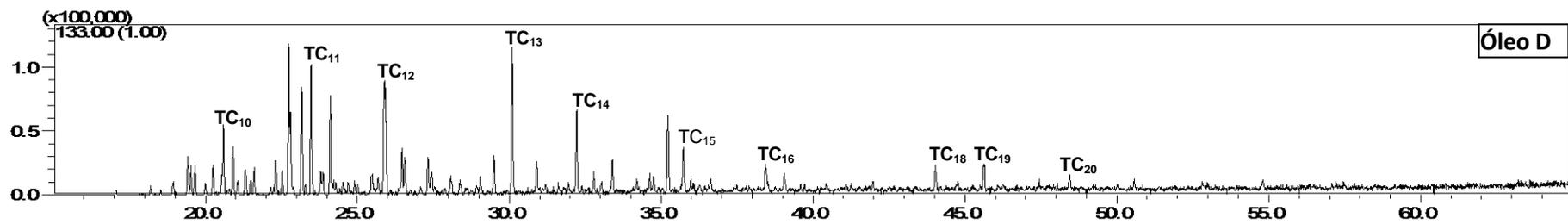
Figura 29 – Mecanismo de fragmentação dos compostos da série dos trimetil-álquil-benzenos.



Fonte: Adaptado de Lima, 2005.

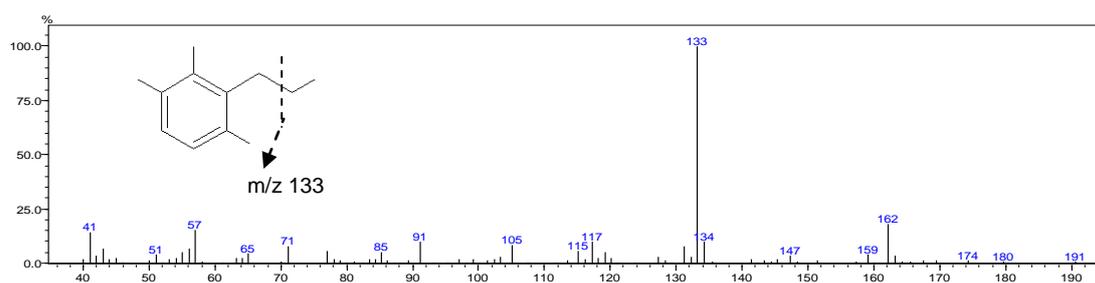
A Figura 30 mostra os fragmentogramas de íon seletivo dos óleos estudados com ênfase para a série dos trimetil-álquil-benzenos sendo comprovados por seus espectros de massas por comparação com dados da literatura.

Figura 30 – Fragmentogramas seletivo do íon m/z 133 para os óleos estudados, com ênfase para a série dos trimetil-alkil-benzenos.



As distribuições dos componentes em todas as amostras mostraram uma baixa abundância relativa de compostos a partir de números de carbono C_{15} , isto sugere um padrão de ramificação irregular da cadeia lateral alquila dos isoprenóides, suportando a sua origem carotenóide por reações de degradação (YU XINKE *et al.*, 1990, SCHWARK e PÜTTMANN, 1990). A Figura 31 mostra o espectro de massas do 1-propil-2,3,6-trimetil-benzeno (C_{12}), presente em todas as amostras estudadas.

Figura 31 – Espectro de massas do 1-propil-2,3,6-trimetil-benzeno (C_{12}).



Outro composto importante da série dos carotenóides aromáticos é o Isorenieratano, monitorado pelo íon m/z 134. Este composto indica o desenvolvimento da zona fótica anóxida durante a diagênese (RACKA *et al.*, 2010). Particularmente, este carotenóide aromático, seus derivados e seus produtos de degradação, tornaram-se importantes para definição de paleoambiente (BROCKS e SCHAEFFER, 2008).

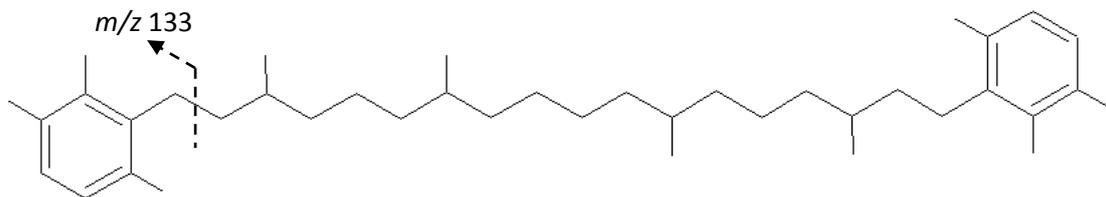
O β -caroteno e licopeno estão presentes no reino vegetal, enquanto que os carotenóides aromáticos como o isorenieratano, renierateno estão confinados a bactérias fotossintéticas, esponjas marinhas e bactérias simbióticas (SUMMONS e POWELL, 1987). Estes biomarcadores ocorrem isoladamente ou em conjuntos nos precursores carotenóides, como o isorenieratano e o *chlorobacteno*, que possuem o mesmo padrão de substituição (2,3,6-trimetil), e são exclusivamente confinadas as famílias de bactérias (*Chromatiaceae* 2,3,4- e *Chlorobiaceae* 2,3,6-), sendo assim consideradas como biomarcadores altamente específicos de bactérias fotossintéticas de enxofre (HARTGERS *et al.*, 1994).

Em ecossistemas modernos, bactérias *Chlorobiaceae*, são particularmente encontradas apenas em lagos e fiordes estratificados. O habitat marinho aberto nos oceanos atualmente, principalmente os oxigenados, não oferecem um habitat adequado para estas bactérias (exceção para o Mar Negro). No entanto, durante

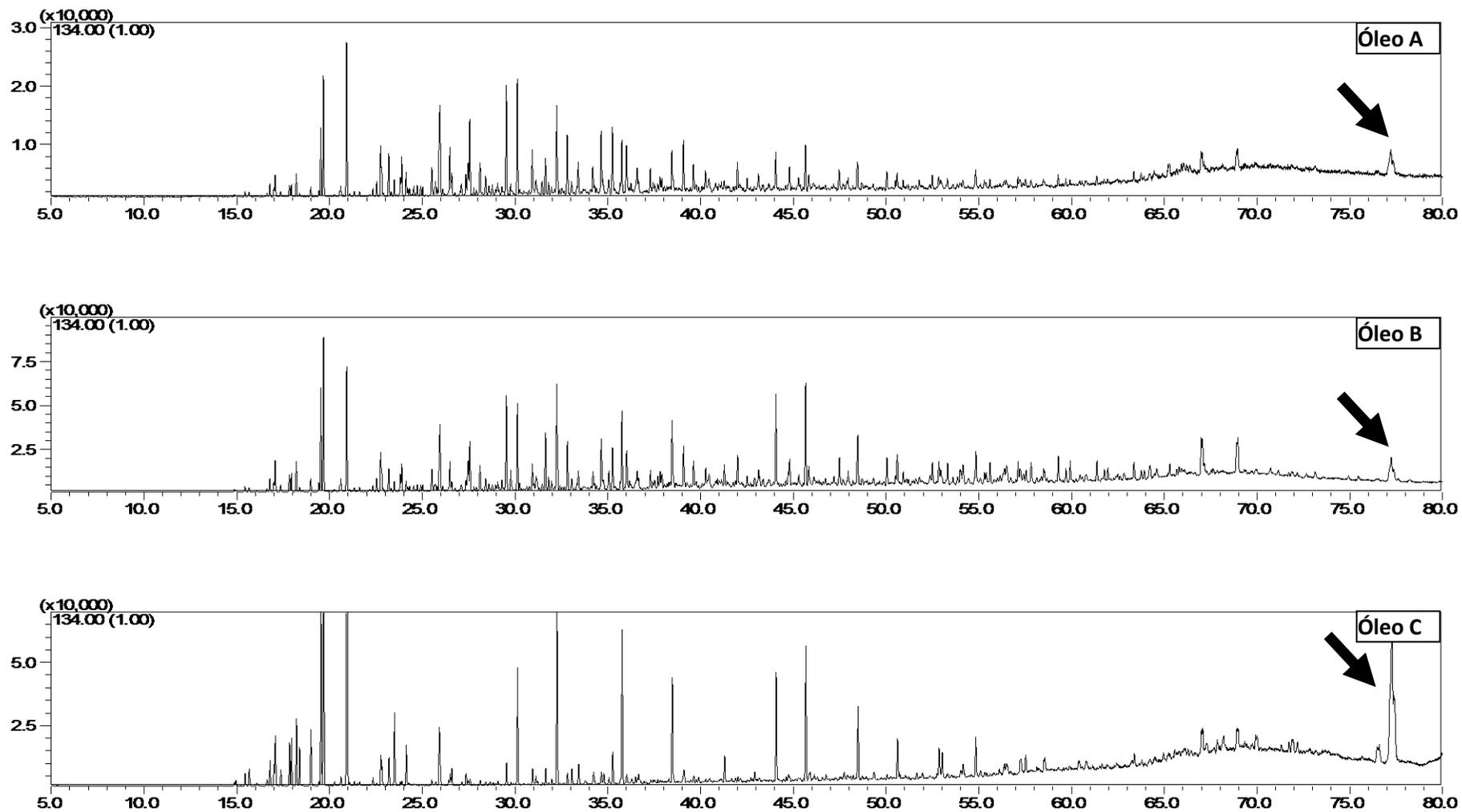
eventos anóxicos oceânicos no Farenozóico (Período que abrange os últimos 550 milhões de anos), sulfobactérias fototróficas existiam no oceano aberto e podem ter desempenhado um importante papel ecológico nos oceanos no intervalo do “médio-Proterozóico” (período aproximadamente entre 1800 a 800 milhões de anos atrás) (BROCKS e SCHAEFFER, 2008). Com o passar do tempo, o oceano tornou-se oxigenado devido à atividade de fotossíntese oxigenada, porém o fundo do oceano continuou anóxico e rico em enxofre (gás sulfídrico) provavelmente por causa da redução de sulfato por microorganismos (JOHNSTON *et al.*, 2008). Tais condições teriam favorecido condições ideais para o crescimento de sulfobactérias verdes em rochas, posteriormente migrando para a zona fótica da coluna de água (BROCKS e SCHAEFFER, 2008).

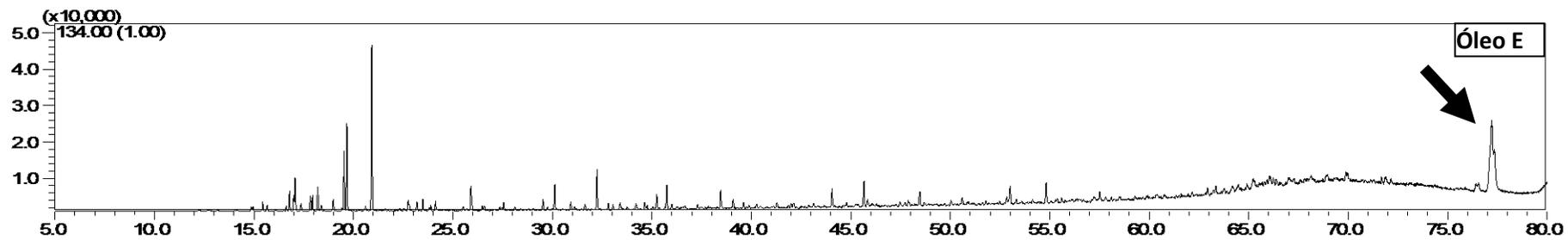
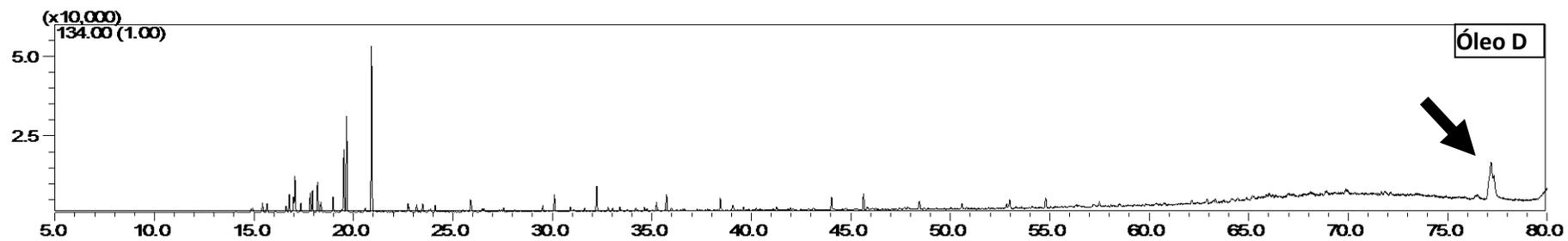
A Figura 32 exibe a estrutura química do isorenieratano composto da série dos trimetil-alkil-benzeno.

Figura 32 – Estrutura química do Isorenieratano



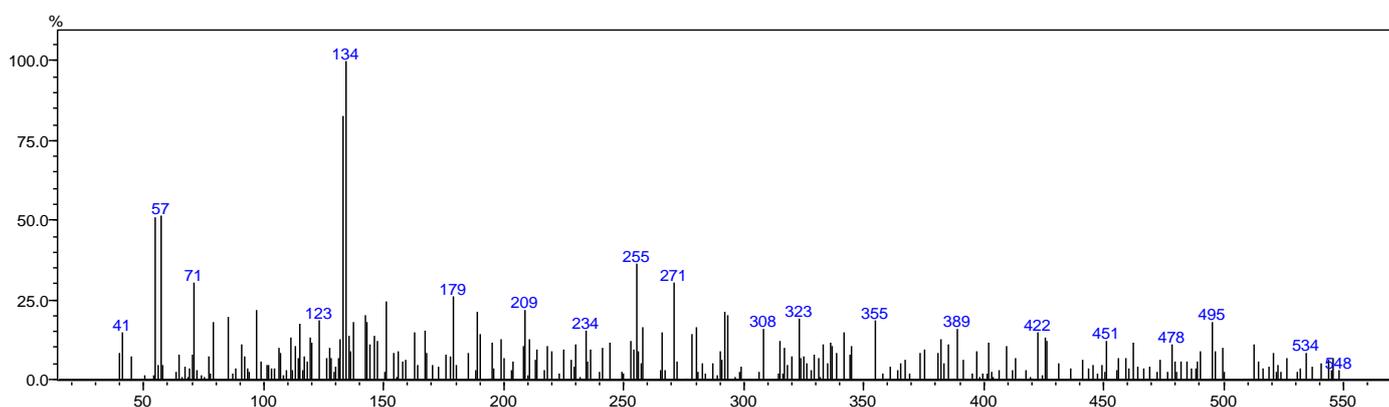
O isorenieratano (derivado diagenético de isorenierateno, molécula produzida exclusivamente pela sulfobactéria verde *Chlorobiaceae*) foi encontrado nas amostras de óleos estudadas da Bacia de Sergipe-Alagoas. A Figura 33 mostra o fragmentograma seletivo do íon m/z 134 para os óleos estudados.

Figura 33 – Fragmentograma seletivo do íon m/z 134 com ênfase para o pico do isorenieratano.



Todos os óleos estudados apresentam baixa intensidade do pico de Isorenieratano, com destaque para os óleos C e E, no qual apresentam uma maior intensidade de sinal. A baixa abundância deste composto sugere um ecossistema onde as condições de irradiação são fortemente determinadas por densos conjuntos de *Chromatiaceae* (BROCKS e SCHAEFFER, 2008). A presença do isorenieratano foi comprovada pelo seu espectro de massas em comparação com o da literatura (BROCKS e SCHAEFFER, 2008). A Figura 34 exibe o espectro de massas do Isorenieratano encontrado no óleo, no qual exibe os principais fragmentos: m/z 133 (85%), m/z 134 (100%) e o M^+ = 546 (BROCKS e SCHAEFFER, 2008; HARTGERS *et al.*, 1994).

Figura 34 – Espectro de massas do Isorenieratano encontrado no óleo.



5.3.2. Alquil-Fenantrenos

Uma variedade de parâmetros tem sido propostas com base na comparação relativa entre os isômeros menos estáveis e seus homólogos mais estáveis. Entre eles estão os naftalenos (grupos metílicos β -substituídos são mais estáveis que os α -substituídos), os metil-dibenzotiofenos (que o substituinte metil na posição 4 é termodinamicamente mais estável que seu isômero na posição 1) e os fenantrenos que são baseados na alta estabilidade do 3-metil-fenantreno (3-MF) e 2-metil-fenantreno (2-MF) quando comparados com o 9-metil-fenantrenos (9-MF) e 1-metil-fenantreno (1-MF) (ZHANG *et al.*, 2005).

Esquemas de biodegradação com base na remoção seqüencial de hidrocarbonetos são comumente aplicados para indicar o nível de biodegradação.

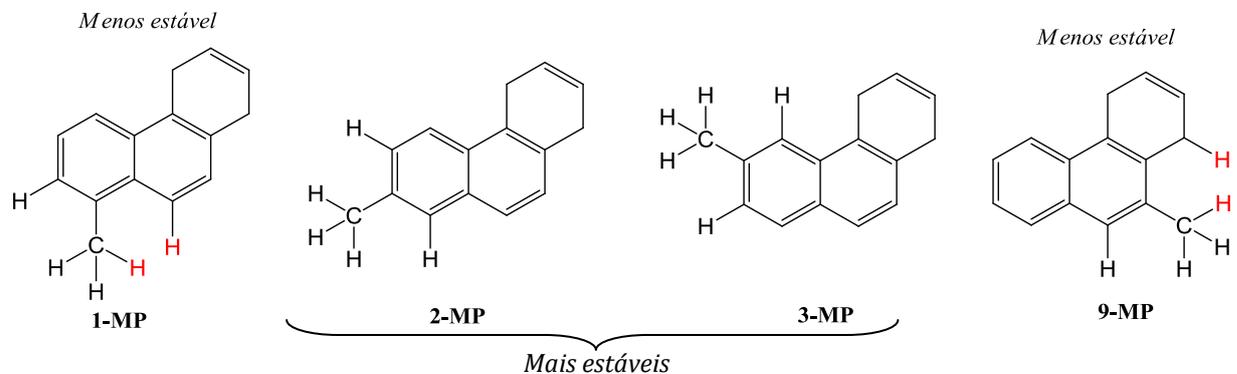
Em adição a estes esquemas, existem certos grupos de hidrocarbonetos aromáticos, tais como os isômeros do metil fenantrenos, que mostram diferente susceptibilidade a biodegradação.

Existem cinco possíveis isômeros do metilfenantreno (1, 2, 3, 4 e 9-MF) e todas as outras posições de substituição apenas repetem estes cinco isômeros, porém o 4-MF está em menor quantidade no óleo (< 1% do total de MF) e pode ser desconsiderado (KILLOPS e KILLOPS, 1993).

O 9-metil fenatreno (9-MF) apresenta uma maior resistência à degradação em comparação ao 1-metilfenantreno (1-MF), em alguns casos, ambos 9-MF e 1-MF são fortemente removidos em comparação ao 3-metilfenantreno (3-MF) e 2-metilfenantrenos (2-MF) (BENNETT e LARTER, 2008). Um dos motivos pelo qual isto ocorre, é por que o 1-MF e o 9-MF apresentam um grupo metila em posições em que há uma repulsão estérica com hidrogênios adjacentes, enquanto que no 2-MF e 3-MF estas interações são reduzidas, proporcionando uma maior estabilização destes compostos (LIMA, 2010; KILLOPS e KILLOPS, 1993). Estas interações resultam na menor estabilização termodinâmica do 1-MF e 9-MF em relação aos seus homólogos (KILLOPS e KILLOPS, 1993).

A Figura 35 expõe as estruturas químicas dos metil-fenantrenos. É possível verificar que, no 1-MF e no 9-MF, há uma proximidade significativa de um dos hidrogênios do grupo metila com um hidrogênio do sistema cíclico adjacente, provocando uma repulsão estérica que explica a instabilidade destes compostos frente aos isômeros 2- e 3-MF.

Figura 35 – Estrutura química do 1-MF, 2-MF, 3-MF e 9-MF respectivamente.



O fenantreno e os metil-fenantrenos são monitorados pelo íon m/z 178 e 192 (RADKE *et al.*, 1990; BUDZINSKI *et al.*, 1998) e o fragmentogramas de íons seletivos dos óleos estudados para esta classe de compostos são mostrados na Figura 36.

De acordo com estes perfis, pôde-se calcular o parâmetro geoquímico para os metil-fenantrenos:

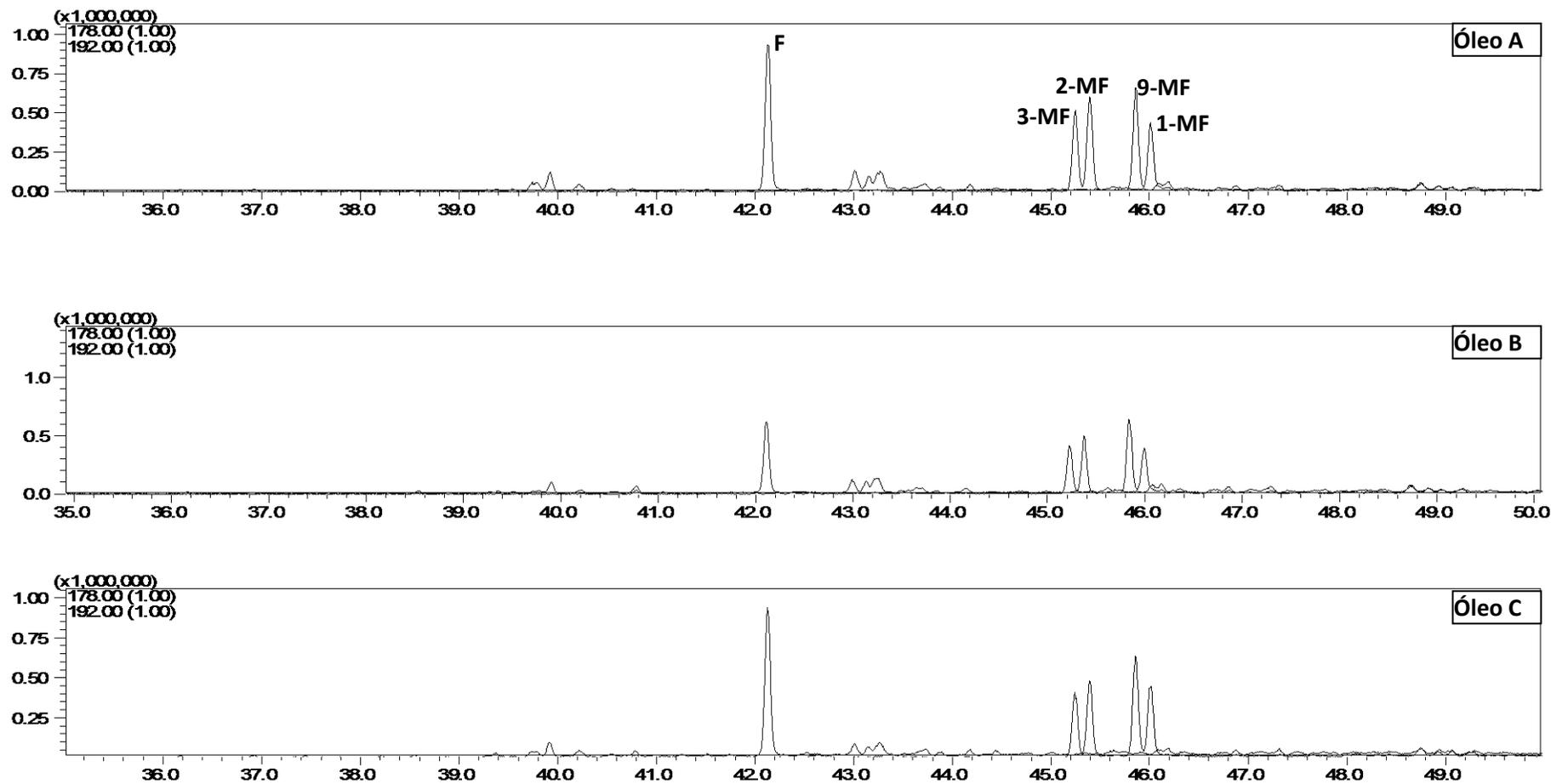
$$IMF-1 = 1,5 \times \left(\frac{2MF+3MF}{F+1MF+9MF} \right)$$

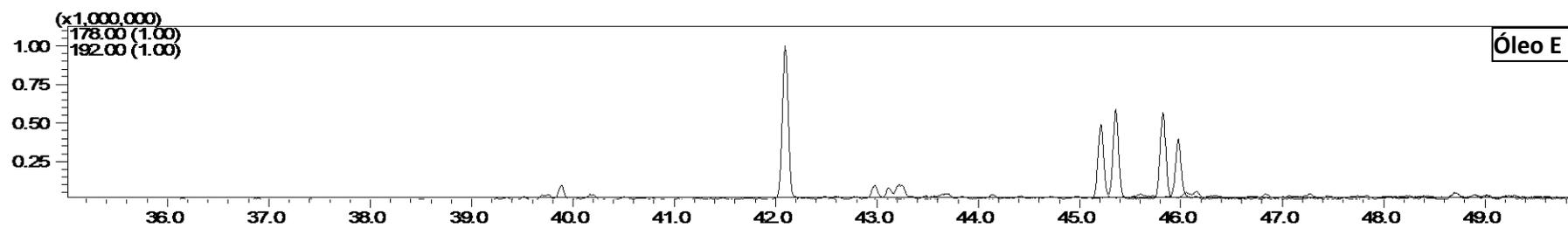
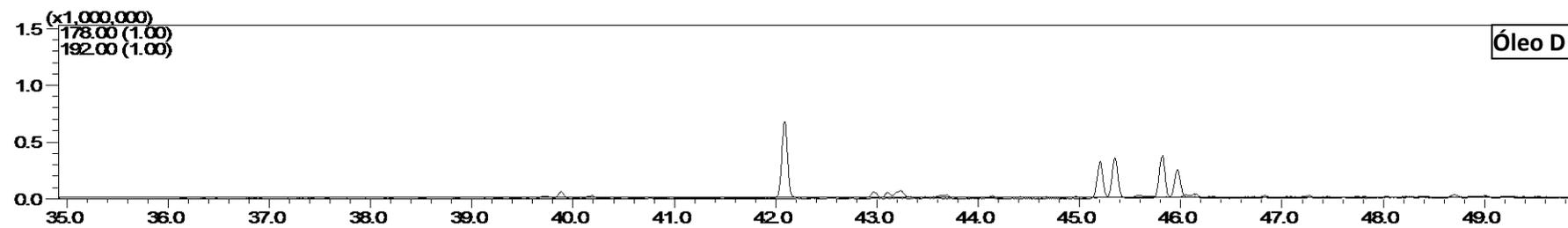
Óleos com baixo nível de maturidade apresentam maior abundância dos isômeros 9-MF e 1-MF. Com o aumento da maturação, estes isômeros são gradualmente convertidos em 2-MF e 3-MF (mais estáveis termicamente) (HECKMANN, 2008). Assim pôde-se calcular o Índice de Metil-Fenantrenos para os óleos estudados (Tabela 7). Este parâmetro foi calculado levando-se em consideração a proporção relativa dos isômeros de posição dos metilfenantrenos.

Tabela 7 – Parâmetros calculado com base na distribuição dos Metil-fenantrenos.

	A	B	C	D	E
IMF-1	0,85	0,99	0,69	0,74	0,80

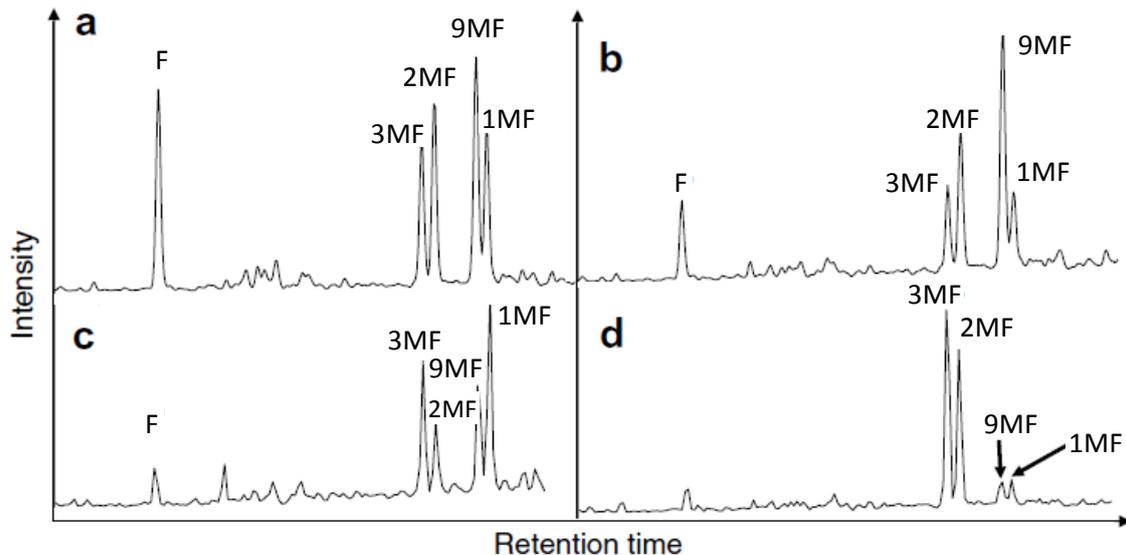
De acordo com os valores obtidos, foi observado que os óleos analisados apresentam baixo grau de maturidade térmica, característico de óleos da Bacia de Sergipe-Alagoas, sendo possível auxiliar o nível de biodegradação.

Figura 36 – Fragmentogramas seletivos de íons para o Fenantreno (F) m/z 178 e Metil-Fenantrenos (1-MF, 2-MF, 3-MF e 9-MF) m/z 192.



Bennett e Larter (2008) observaram o nível de biodegradação de acordo com a distribuição do Fentantreno (F) e dos MF pela reconstrução do cromatograma de massas parcial (m/z 178 + 192) na fração de hidrocarbonetos aromáticos de óleos e betume de diferentes localizações do conjunto da Athabasca (Figura 37).

Figura 37 – Fragmentograma seletivo de íons de várias amostras de óleos, mostrando a variação do F e MF em relação à biodegradação.



Adaptado de Bennett e Larter, 2008.

A Figura 37a demonstra o perfil de um óleo sem nenhum grau de biodegradação. A Figura 37b demonstra o fragmentograma de um óleo com início de biodegradação com a redução de Fenantreno e 1-MF, sendo considerado a uma resposta normal da biodegradação por caminho da redução da contribuição do F e 1-MF. Na Figura 37c, foi observada a redução do 9-MF em relação ao 1-MF, e uma distribuição reversa entre o 3-MF e 2-MF o que mostra um novo tipo de biodegradação. A Figura 37d demonstra um alto grau de biodegradação, no qual houve extensivamente o consumo o do F, 9-MF e 1-MF, enquanto a distribuição do 2-MF e 3-MF parecem ser conservadas. Isto demonstra que a distribuição de metil-fenantrenos exibe respostas variadas à biodegradação, indicando a complexidade deste processo de biodegradação.

Analisando o perfil das amostras estudadas, percebemos que elas não estão biodegradadas, pois apresentou um perfil de F e metil-fenantrenos de óleo sem sinais de biodegradação, o que dá confirmação a outros parâmetros estudados

anteriormente. O efeito da biodegradação poderia ser um indicativo do impacto decorrente de fatores como a composição do óleo, mineralogia e microbiologia, além de processos de mistura de óleos.

Huang *et al.* (2004), estudaram o efeito da biodegradação nos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, observando que as concentrações destes e suas distribuições em reservas de óleos com vários níveis de biodegradação mostram mudanças sistemáticas com o crescente grau de biodegradação. Na análise do fenantrenos e seus alqui-derivados, a concentração dos C₁₋₃-alquilfenantrenos diminuem acentuadamente durante alguns dos níveis de biodegradação segundo a escala feita por Peters e Moldowan (nível 3-5) (Figura 7, pág. 13).

Outro parâmetro que pode ser medido pela abundância relativa do F e seus metil homólogos é a maturidade do óleo. Killops e Killops (1993) observaram que com o aumento da temperatura, os grupos metilas tornam-se mais susceptíveis a mudanças de posição, e com o aumento da maturidade, os isômeros menos instáveis (1-MP e 9-MF) são gradualmente convertidos nos mais estáveis (2-MF e 3-MF).

Observando os fragmentogramas seletivos de íons dos óleos estudados, foi observado que as amostras têm um perfil de óleos pouco maduros, pois apresentam um nível semelhante de dos homólogos 2-MF (estável) e 9-MF (mais instável), e entre 3-MF (estável) e 1-MF (menos estável). No entanto esta informação não está de acordo com os parâmetros analisados anteriormente. Isto pode acontecer devido à capacidade de alteração que estes compostos podem sofrer com o tipo de matéria orgânica que deu origem ao óleo e pela migração sofrida por este (KRUGE, 2000), tornando assim esta informação passível de erro.

5.3.3. ESTERANOS AROMÁTICOS

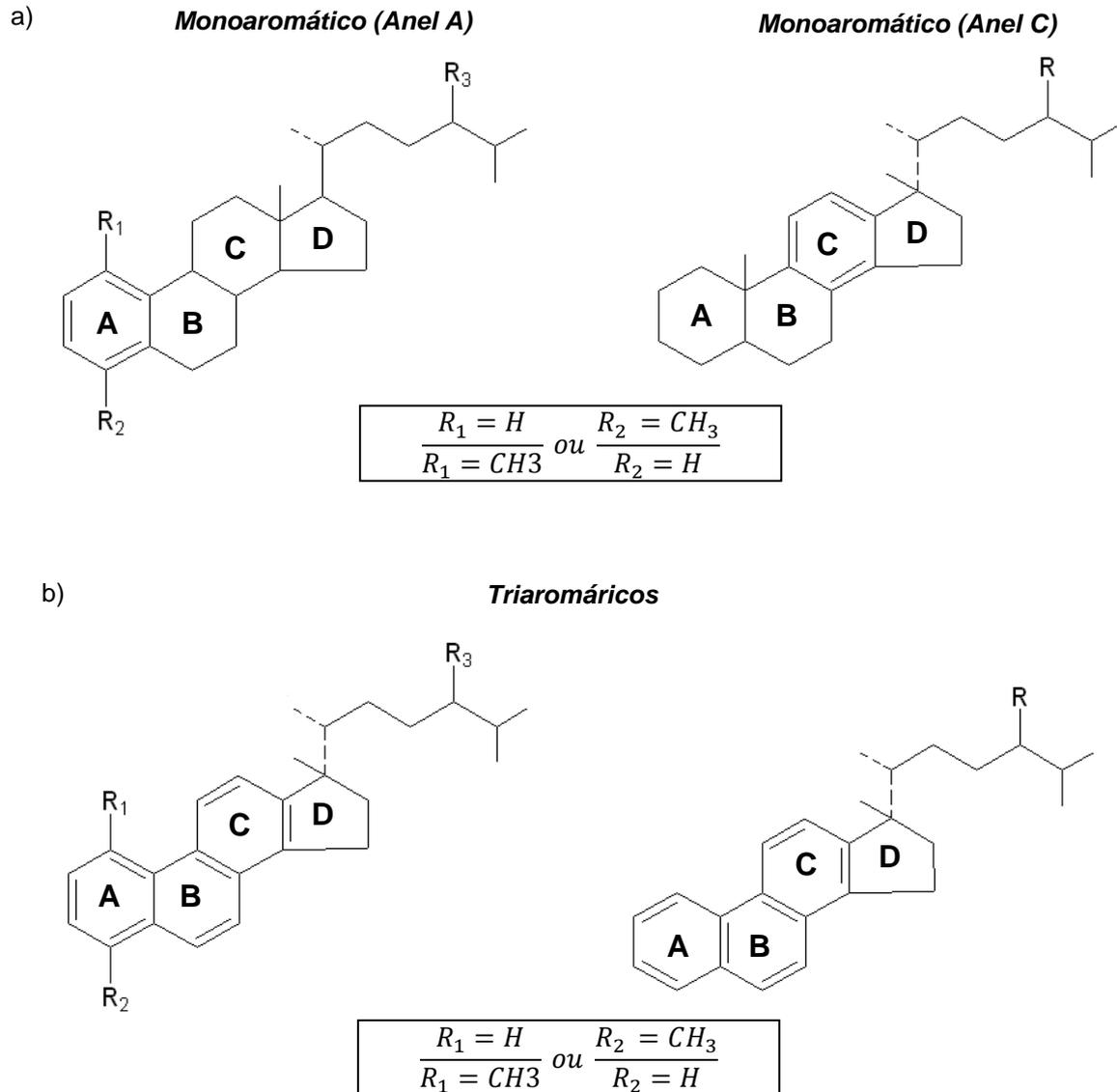
Os esteranos aromáticos formam um grupo de compostos largamente distribuídos nos organismos vivos, nos quais desempenham um importante papel biológico: em particular alguns deles são constituintes da membrana lipídica dos organismos eucariontes (TISSOT e WELT, 1984; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Eles estão presentes no petróleo e em ambiente sedimentares, e podem ser aplicados como indicadores de maturação, além de servir para fins de correlação e parâmetros de fonte, já que a sua biodegradação é mais difícil, em relação a outros biomarcadores aromáticos (OLIVEIRA *et al.*, 2012; WARDROPER *et al.*, 1984). Em geral os hidrocarbonetos aromáticos tendem a ser mais resistentes a biodegradação do que os *n*-alcanos, e os esteranos aromáticos só parecem ser afetados sob condições muito severas de biodegradação (KILLPOS e KILLPOS, 1993).

Os hidrocarbonetos esteranos monoaromáticos parecem ser mais resistentes a biodegradação do que os triaromáticos. Alguns autores observaram o consumo preferencial dos isômeros *20R* em relação aos de configuração *20S* dos esteróides mono- e triaromáticos e alta degradação do C₂₆ comparada com outros homólogos de cadeia superior (HUANG *et al.*, 2004), enquanto a diminuição da concentração dos constituintes mais leves deve-se ao arraste pela coluna de água (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Além de serem utilizados como biomarcadores de maturidade, são capazes de correlacionar óleos com sua rocha geradora, no entanto esta “mobilidade” de transformação de homólogos diminui durante a migração e conseqüentemente há o aumento da aromaticidade (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978).

Os esteranos monoaromáticos são algumas vezes aromatizados no anel A e freqüentemente no anel C, enquanto outro grupo aparece com a aromatização dos anéis A, B e C (esteranos triaromáticos), mantendo sempre a estrutura básica dos esteróis (KILLPOS e KILLPOS, 1993). Os esteranos triaromáticos (C₂₆ a C₂₉) são originados por aromatização e perda de um grupo metila no carbono 19 (junções dos anéis A e B) a partir dos esteranos monoaromáticos (anel C), que por sua vez derivam exclusivamente do esterol com uma ligação dupla na cadeia lateral (FERNANDÉZ-VARELA *et al.*, 2010). Estas alterações ocorrem na catagênese e diagênese e são formadas por uma cadeia de reações sistemáticas e seqüenciais envolvendo processos como a desfuncionalização, isomerização, rearranjo estrutural

e aromatização (BRASSEL *et al.*, 1984). A Figura 38 demonstra a estrutura dos esteranos mono- e triaromáticos.

Figura 38 – Estrutura dos esteranos aromáticos: a) Monoaromáticos (anel A ou C), b) Triaromáticos.

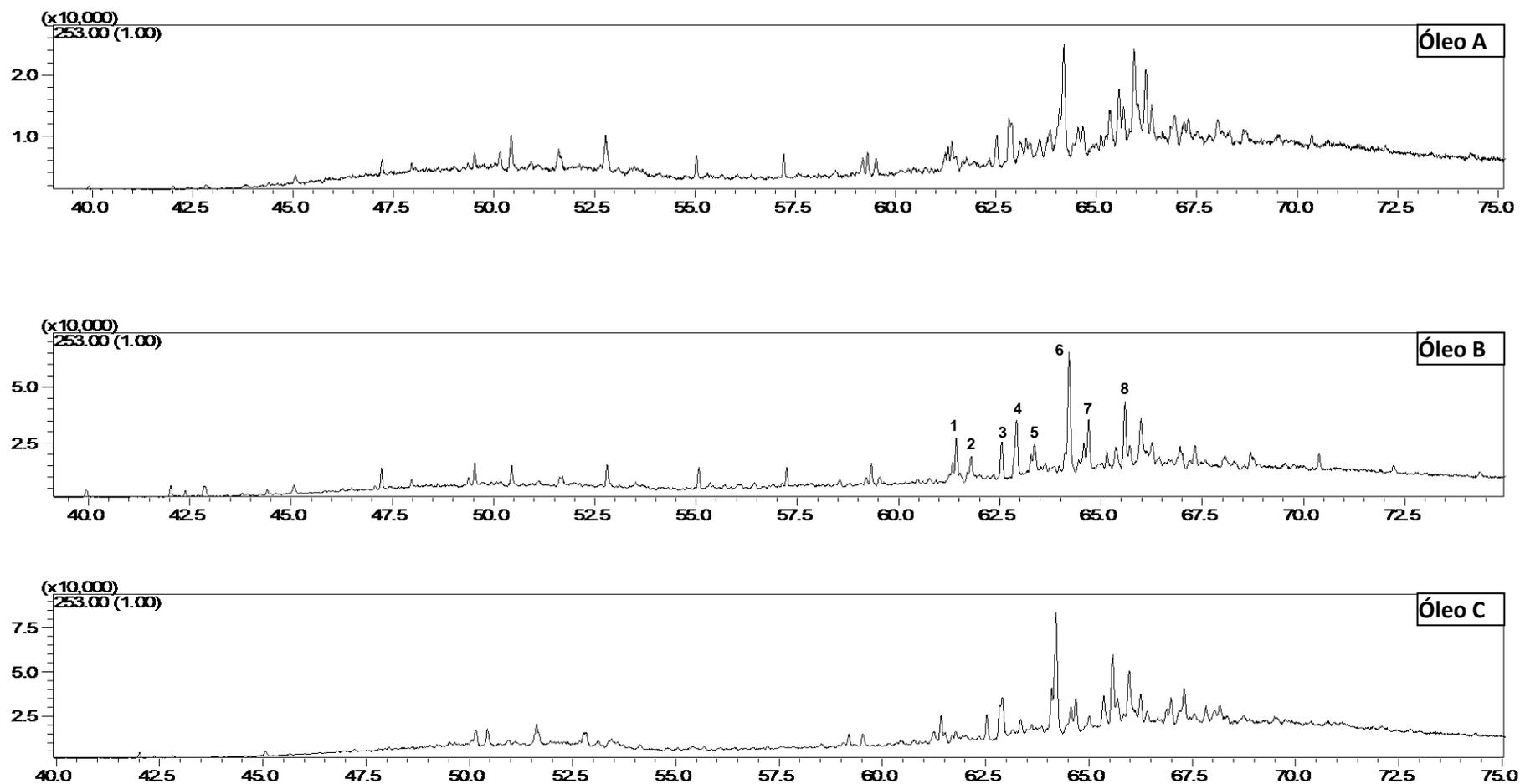


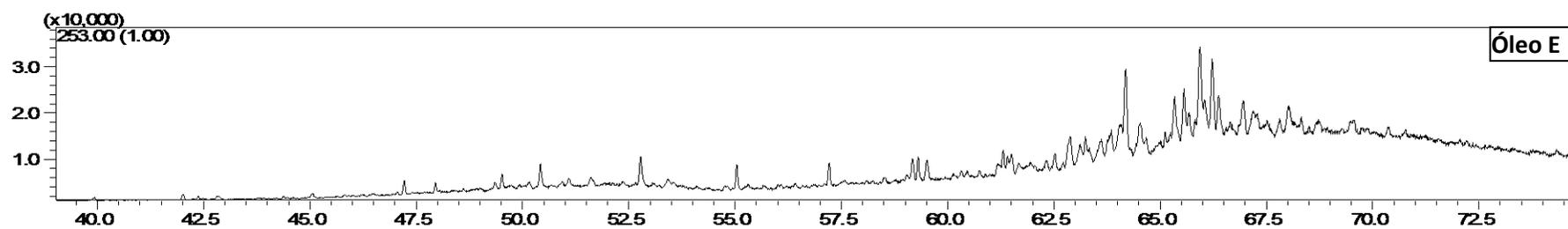
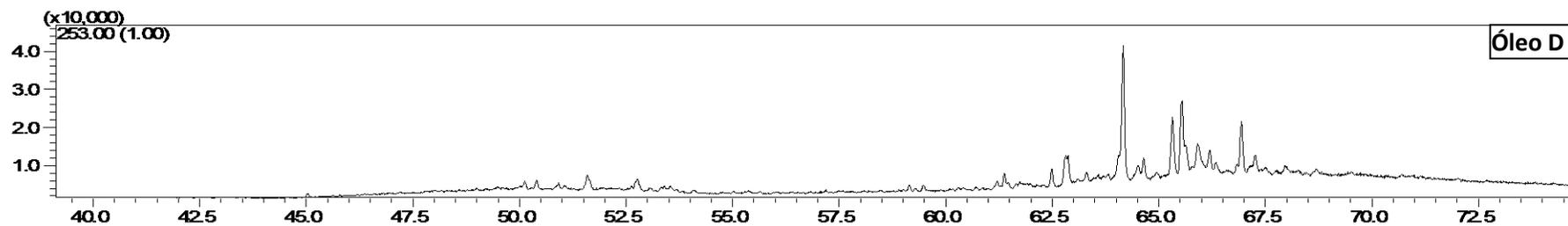
Adaptado de Tissot e Welte, 1984.

Vários indicadores geoquímicos moleculares que avaliam o grau de estresse térmico sobre a matéria orgânica têm sido observados por hidrocarbonetos que sofrem conversões entre isômeros, entre eles os mais importantes são a conversão do $\beta\alpha/\alpha\beta$ -hopanos, 20S/20R-esteranos, índice de metilfenantrenos, mono-/tri-esteranos aromáticos e esteranos aromáticos de cadeia curta/cadeia longa (WEI e

SONGNIAN, 1990). Os esteranos aromáticos que foram extensivamente estudados durante as últimas décadas (BRASSELL *et al.*, 1984; CURIALE, 1987; LU *et al.*, 1989; LI *et al.*, 1994; PAN *et al.*, 2008; PARFENOVA, 2011). Estudos mais recentes como o de Oliveira *et al.* (2012), caracterizaram os esteranos aromáticos e hopanóides em óleos brutos marinho e lacustre usando cromatografia gasosa bidimensional acoplada com espectrômetro de massas por tempo de voo, no qual observaram que a distribuição de esteranos aromáticos de cadeia longa diminuiu em amostras lacustres do que em óleos marinhos em óleos de bacias brasileiras.

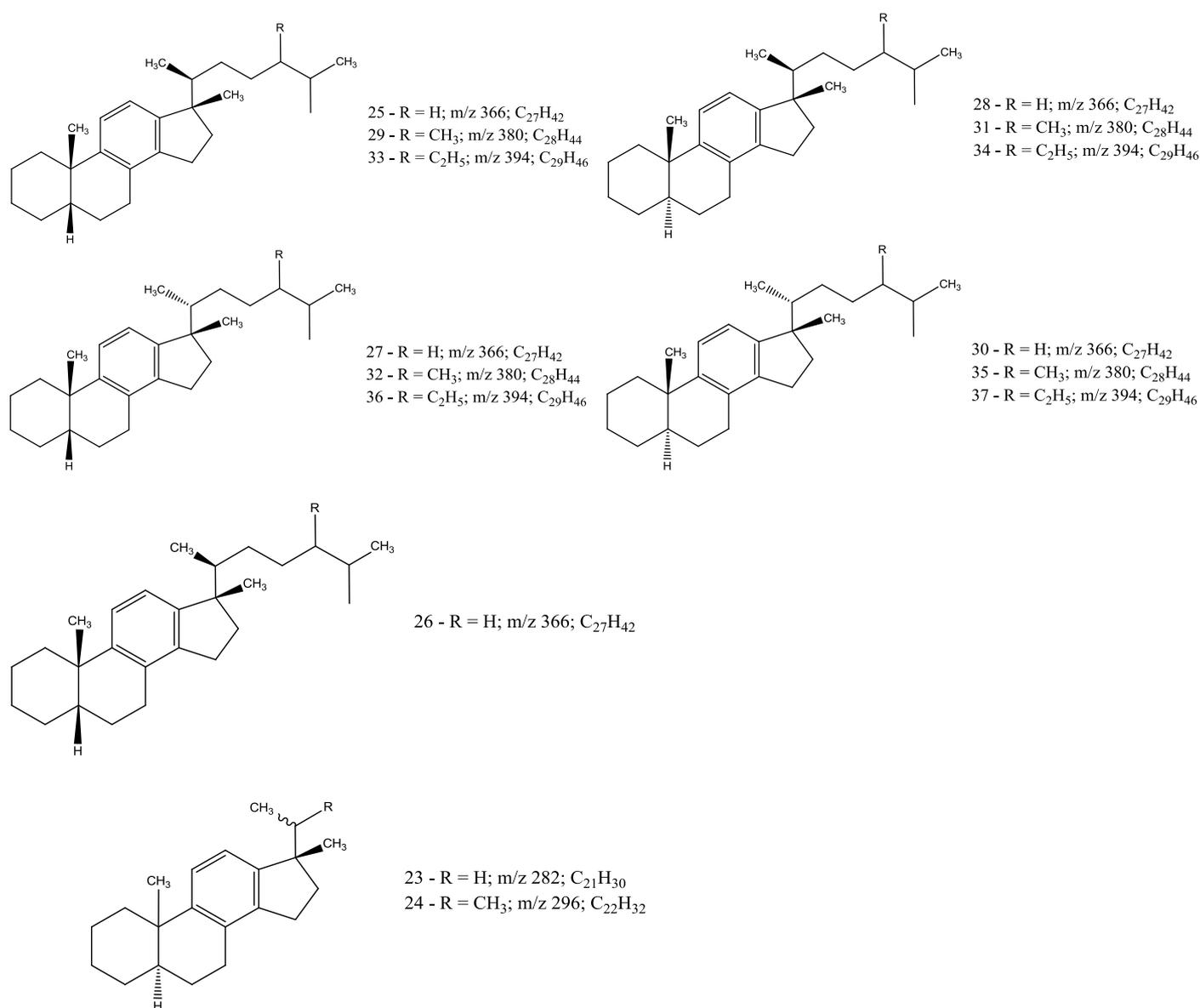
A série dos esteróides monoaromáticos (anel C) com clivagem da cadeia lateral e análise por espectrômetro de massas produzem o íon proeminente m/z 253 e são considerados mais específicos do que os esteranos saturados por serem formados durante a diagênese pelos esteróides com cadeia lateral insaturada (MOLDOWAN e FAGO, 1986; RIOLO *et al.*, 1986). Por esta razão a série dos esteróides monoaromáticos (anel C) foi monitorada em todos os óleos estudados e seus fragmentogramas de íons seletivos são mostrados abaixo na Figura 39.

Figura 39 – Fragmentograma seletivo de íons dos esteranos monoaromáticos (m/z 253).



A atribuição destes e outros compostos da série dos esteranos aromáticos foram realizados através da análise e comparação dos espectros obtidos com os espectros de massa descritos na literatura, tempo de retenção e pela ordem de eluição destes compostos (WARDROPER *et al.*, 1984; RIOLO *et al.*, 1986; DAHL *et al.*, 1995; MOLDOWAN e FAGO, 1986; RIOLO e ALBRECHT, 1985). Tipicamente, o padrão de fragmentação da série dos esteranos monoaromáticos apresenta um pico base de m/z 253 e um fragmento m/z 143 na faixa de 10-30% do pico base (MOLDOWAN e FAGO, 1986). Algumas estruturas típicas dos esteranos monoaromáticos bem como seu padrão de fragmentação são demonstradas na Figura 40.

Figura 40 – Estruturas de alguns esteranos monoaromáticos (m/z 253).



A Tabela 8 mostra os compostos identificados da série dos esteranos monoaromáticos.

Tabela 8 – Compostos identificados da série dos esteranos monoaromáticos (m/z 253).

Nº do Pico	Composto
1	C ₂₇ -5β(H)-20S-estero monoaromático
2	C ₂₇ -5β(H)-20R-estero monoaromático
3	C ₂₇ -5α(H)-20S-estero monoaromático
4	C ₂₈ -5β(H)-20S-estero monoaromático
5	C ₂₇ -5α(H)-20R-estero monoaromático + C ₂₈ -5α(H)-20S-estero monoaromático
6	C ₂₈ -5β(H)-20R-estero monoaromático + C ₂₉ -5β(H)-20S-estero monoaromático
7	C ₂₉ -5α(H)-20S-estero monoaromático
8	C ₂₈ -5α(H)-20R-estero monoaromático + C ₂₉ -5β(H)-20R-estero monoaromático

Um dos maiores problemas observado no estudo dos esteranos aromáticos é a co-eluição entre os seus isômeros e homólogos (BASTOW *et al.*, 2007). As primeiras tentativas de obter a estrutura destes compostos foram frustradas pela complexidade das distribuições isoméricas presentes em amostras geológicas (MOLDOWAN e FAGO, 1986; RIOLO *et al.*, 1986). Porém nos tempos atuais já é possível fazer a separação e identificação por cromatografia gasosa unidimensional e principalmente bidimensional (OLIVEIRA *et al.*, 2012). A sua importância, no entanto, supera esta dificuldade pela sua riqueza potencial de informações geológicas.

Segundo Peters *et al.* (2005), uma correlação entre os compostos esteranos monoaromáticos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ em óleos pode ser considerada. Eles podem ser usados como ferramenta de correlação e entrada de espécies eucariontes. Óleos com pouca concentração de C₂₇ e C₂₈ esteranos monoaromáticos e ricos em C₂₉-MA podem ter contribuição de origem terrestre. No entanto óleos com baixa contribuição de C₂₉ aparentam ter uma contribuição marinha (PETERS e MOLDOWAN, 1993). Os óleos estudados apresentam uma maior concentração de C₂₇ e C₂₈ esteranos

monoaromáticos e baixa concentração de C₂₉-MA com base na sua área percentual do cromatograma, apresentando características de óleos marinhos, que comprova outros parâmetros analisados acima.

Brocks *et al.* (2003), observaram que alguns óleos da Austrália apresentaram baixa concentração de esteranos monoaromáticos e isto poderia ser explicado provavelmente pelo aumento da maturidade, que é orientado pela aromatização dos anéis A, B e C, e a formação dos esteróides triaromáticos. PETERS e MOLDOWAN (1993) observaram que em óleos imaturos, os esteróides monoaromáticos apresentam a aromatização no anel C com diferentes combinações de grupos metílicos rearranjados.

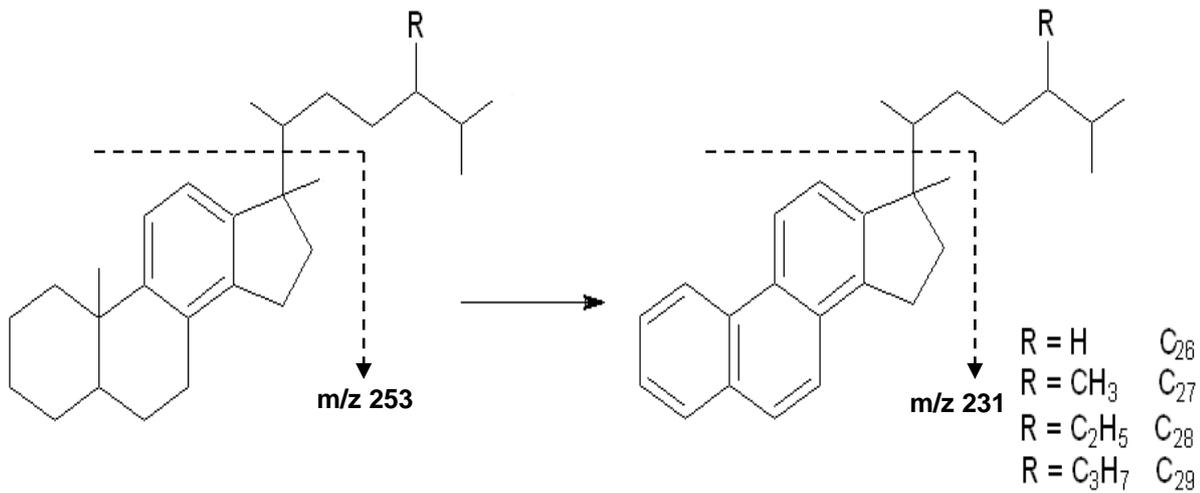
Trindade e Brassell (1992) observaram que não houve dependência entre parâmetros de fonte (esteranos monoaromáticos) com a migração na bacia de Sergipe-Alagoas. Isto foi explicado pelo fato dos óleos analisados neste artigo serem de origem marinha e depositadas em ambientes hipersalinos.

As maiores espécies de esteranos aromáticos variam de membros C₂₇-C₂₉, mas existem dois membros de cadeia curta (C₂₁ e C₂₂) que também são comuns nesta série e suas estruturas são resultantes do apropriado encurtamento da cadeia alquila contendo o grupo "R". Todavia, nos óleos estudados a presença destes dois compostos é muito pequena, apresentados em nível de traço (KILLOPS e KILLOPS, 1993).

Esta série de pequenos picos que são visíveis nos fragmentogramas de íons seletivos dos óleos estudados. Isto acontece devido aos *n*-alcanos e alguns outros hidrocarbonetos apresentarem menores fragmentos *m/z* 253 nos seus espectros de massa (BASTOW *et al.*, 2007).

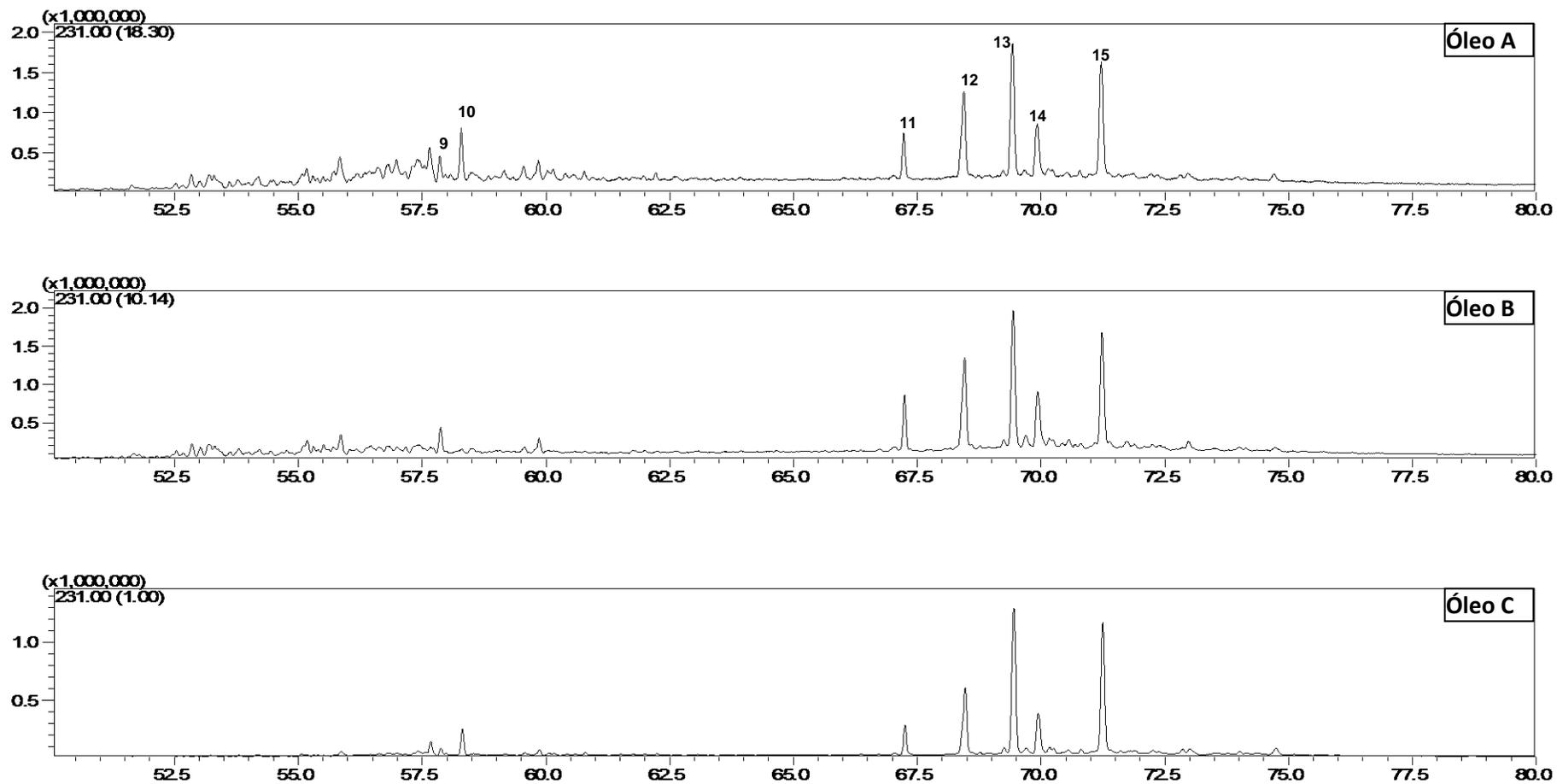
Com o aumento da aromatização, os esteranos monoaromáticos transformam-se em esteranos triaromáticos. E sua fragmentação característica muda do íon *m/z* 253 para o íon *m/z* 231. A Figura 41 apresenta a mudança dos esteranos monoaromáticos em esteranos triaromáticos caracterizados pela perda de uma metila entre os anéis A e B e aromatização destes anéis.

Figura 41 – Transformação dos esteranos monoaromáticos em esteranos triaromáticos.



O mecanismo de conversão do entre estes esteranos aromáticos é feita por comparação absoluta dos esteróides monoaromáticos (MA) e esteranos triaromáticos (TA) no petróleo. Esta relação é medida pela fórmula $\frac{TA}{(MA+TA)}$ e esta aumenta de 0 a 100% com o aumento da maturidade termal (PETERES e MOLDOWAN, 1993).

Ligados aos monoaromáticos, os esteranos triaromáticos são monitorados e identificados pelo íon m/z 231. A Figura 42 apresenta os fragmentogramas de íons seletivos dos óleos estudados para esta série, cujos compostos foram identificados na Tabela 9.

Figura 42 – Fragmentogramas de íons seletivos dos esteróides triaromáticos monitorados pelo íon m/z 231 para os óleos estudados.

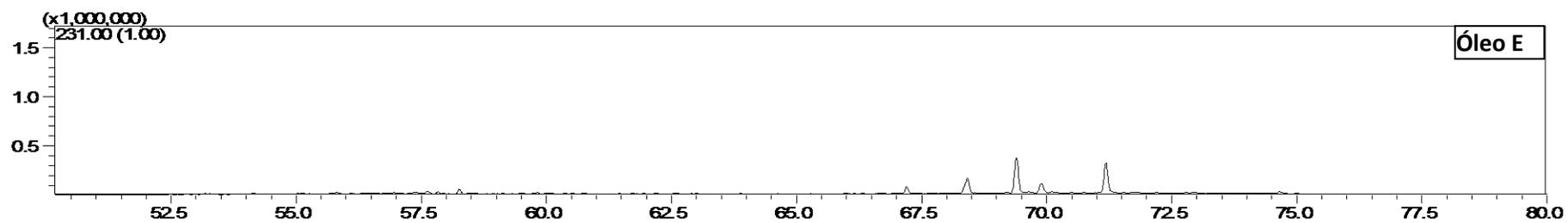
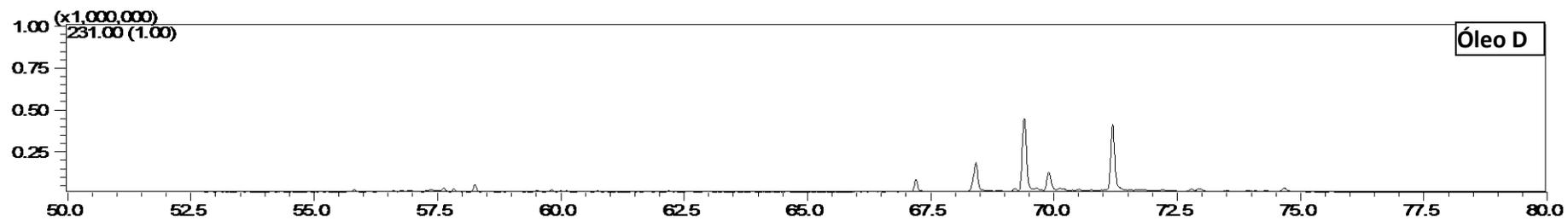


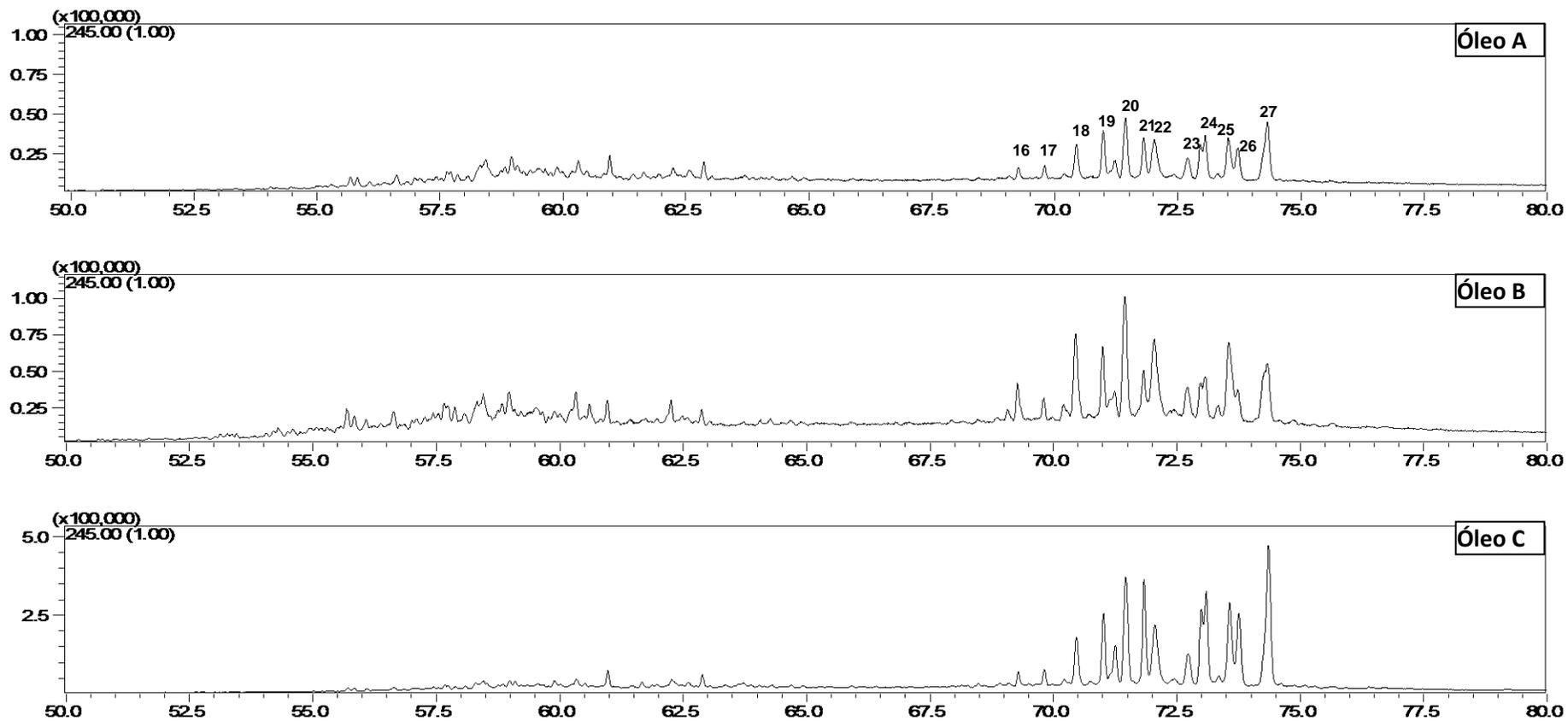
Tabela 9 – Compostos identificados da série dos esteranos triaromáticos (m/z 231)

Nº do Pico	Composto
9	C ₂₀ - esterano triaromático
10	C ₂₁ - esterano triaromático
11	C ₂₆ -20S- esterano triaromático
12	C ₂₆ -20R- + C ₂₇ -20S- esterano triaromático
13	C ₂₈ -20S- esterano triaromático
14	C ₂₇ -20S- esterano triaromático
15	C ₂₈ -20R- esterano triaromático

Com o aumento da maturidade, há um aparente aumento nas quantidades dos hidrocarbonetos esteroidal de cadeia curta (por exemplo, C₂₁ e C₂₂ triaromáticos). Através da relação precursor/produto, a relação cadeia longa/cadeia curta torna-se útil como indicador de maturidade (KILLOPS e KILLOPS, 1993). Esta diferença da distribuição entre esteranos aromáticos de cadeia curta pode refletir a origem de diferentes óleos, embora este aspecto necessite de uma avaliação adicional. Os óleos analisados apresentam uma baixa abundância relativa dos hidrocarbonetos triaromáticos C₂₁ e C₂₂, sugerindo indícios de óleos com pouca maturidade, estando de acordo com o parâmetro de maturação observado pela análise de metil-fenantrenos.

Pu *et al.* (1990) observaram que existe diferença entre vários ambientes em relação aos esteranos triaromáticos, ambientes lacustre doce ou salino apresentam baixa abundância de esteranos triaromáticos enquanto que óleos de origem marinha (normais ou com alta salinidade) apresentam altas concentrações destes. Dos óleos estudados, as amostras A, B e C aparentam ter uma maior concentração de esteranos triaromáticos apresentando características de origem marinha normal ou hipersalina, enquanto os óleos D e E aparentam ter origem lacustre doce ou salina, no entanto estas informações podem conter erros, já que necessitaríamos de padrões internos para medir a concentração real destes.

Além dos esteranos triaromáticos, foi monitorada a série dos metil-esteranos triaromáticos pelo íon m/z 245 (Figura 43), cujos compostos foram identificados na Tabela 10.

Figura 43 – Fragmentogramas de íons seletivos da série dos metil-esteranos triaromáticos (m/z 245).

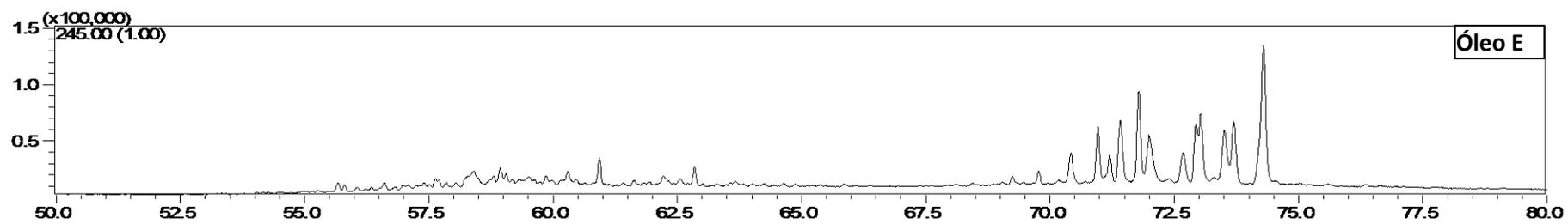
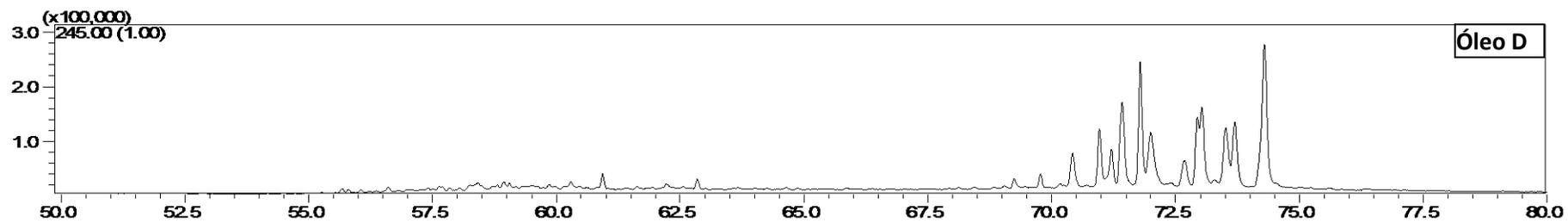


Tabela 10 – Compostos identificados da série dos metil-esteranos triaromáticos monitorados pelo íon m/z 245.

Nº do Pico	Composto
16	3-metil colestano triaromático (20S)
17	4-metil colestano triaromático (20S)
18	3-metil ergostano triaromático (20S)
19	3-metil colestano triaromático (20R)
20	4-metil ergostano triaromático (20S)
21	4-metil colestano triaromático (20R)
22	2-metil estigmasterano triaromático (20S)
23	3-metil estigmastano triaromático (20S)
24	4-metil estigmastano triaromático (20S) + 4-metil ergostano triaromático (20R)
25	2-metil estigmastano triaromático (20R)
26	3-metil estigmastano triaromático (20R)
27	4-metil estigmastano triaromático (20R)

Os esteranos triaromáticos metil substituídos foram determinados usando seu íon característico m/z 245 em frações da bacia de Sergipe-Alagoas. Apenas metil esteróides triaromáticos de cadeia longa (C₂₇-C₂₉) foram identificados usando para isto seus espectros de massa (LICHTFOUSE e ALBRECHT, 1994; PETERS *et al.*, 2005; ÁVILA *et al.*, 2011; ASIF e FAZEELAT, 2012) como observado na Figura 37. A substituição do grupo metila em diferentes posições (1-, 2-, 3-, 4-, e 6-) no núcleo triaromáticos tem sido relatado na matéria orgânica sedimentar e estas razões estão relacionadas com a origem biológica (ASIF e FAZEELAT, 2012). Análogo aos esteranos aromáticos que podem ser formados a partir dos esteranos metilados, os metil esteranos triaromático podem ser formados da mesma maneira por precursores correspondentes por aromatização (PETERS *et al.*, 2005).

Estes compostos são de interesse geológico, porque eles apresentam padrões de substituição não usuais visto que os seus possíveis precursores não são encontrados em qualquer organismo vivo (LOPES *et al.*, 1997). Estes esteróis fósseis retêm características estruturais e isotópicas herdadas de alguns precursores lipídicos e por isso podem ser considerados como poderosas ferramentas para a correlação geoquímica (SUMMONS e CAPON, 1991). Ávila *et al.* (2011) caracterizou

compostos aromáticos (entre eles os metil esteranos triaromáticos) em óleos pesados do Brasil através da cromatografia gasosa bidimensional acoplada com espectrômetro de massas por tempo de voo. Asif e Fazeelat (2012) observaram que óleos da Bacia Potwar (Paquistão) apresentaram apenas compostos de C₂₀-C₂₂ metil esteranos triaromáticos. Na Bacia de Sergipe-Alagoas, um aspecto interessante foi a presença de compostos do tipo colestano (C₂₇) e etil-colestanos (C₂₉) e seus isômeros respectivamente.

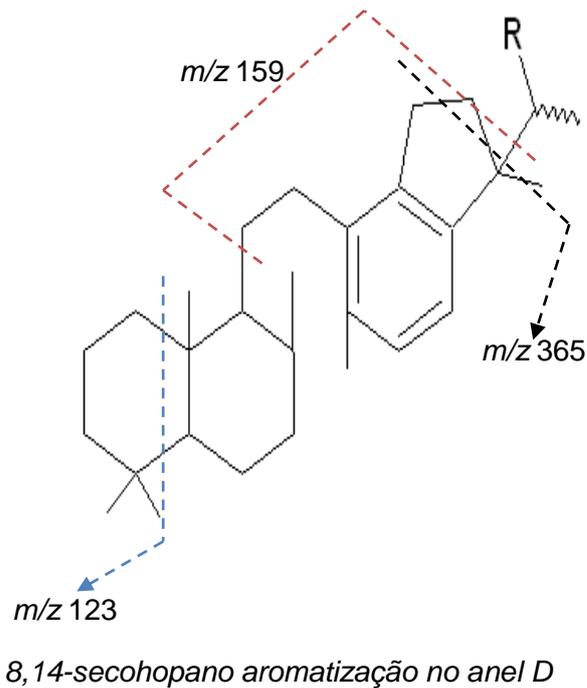
5.3.4. SECOHOPANOS

Os primeiros estudos sobre o 8,14-secohopanos foi feito em 1982 por Schmitter e colaboradores no estudo de óleos da Nigéria (FAZEELAT *et al.*, 1995). A identificação foi feita com auxílio da cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas e por comparação de padrões sintéticos. Foi observado que a distribuição dos compostos C₂₇, C₂₉ e C₃₀ foi similar aos 17 α (H)-hopanos, sugerindo que estes compostos podem ser formados da mesma maneira (FAZEELAT *et al.*, 1994). O processo de formação destes compostos começa durante a diagênese precoce, provavelmente por influência dos microorganismos e continua em fases posteriores por transferência de hidrogênio devido ao aumento da temperatura e atividade catalítica da matriz mineral (HUSSLER *et al.*, 1984).

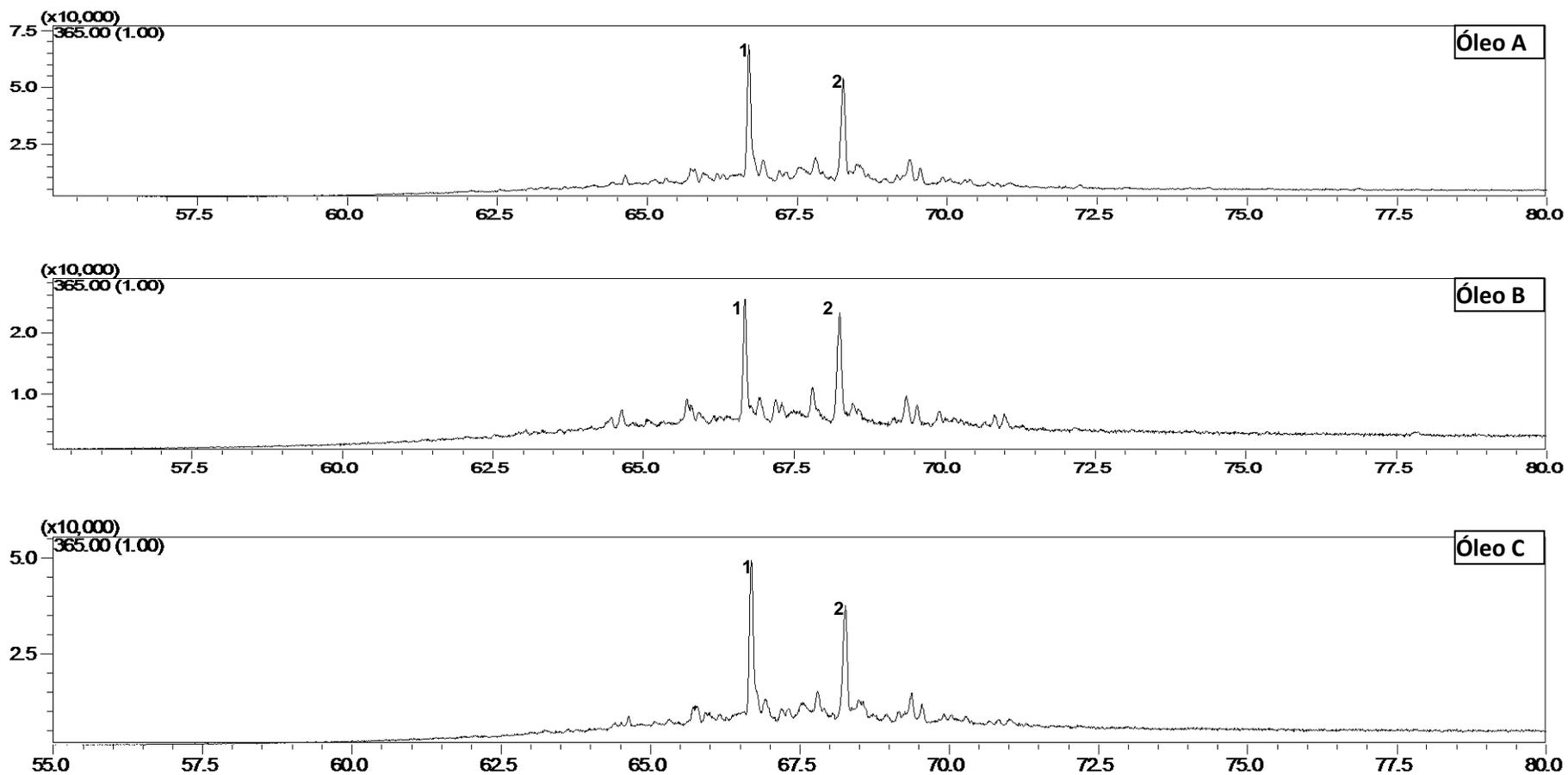
Os primeiros relatos mostram que estes compostos apresentam uma abundância considerável em óleos e sedimentos derivados de ambientes carbonatados, no entanto estudos mais recentes mostraram a presença destes compostos em várias amostras e regiões. Wei e Songnian (1989) propuseram a série dos 8,14-secohopanos como um novo parâmetro de maturidade baseado na mudança sistemática da abundância dos dois grupos hopanóides monoaromáticos através dos 8,14-secohopanos e benzohopanos. De acordo com Hussler *et al.* (1984), tanto os 8,14-secohopanos quanto os benzohopanos são formados a partir de bactérias hopanóides, porém os benzohopanos são formados em uma fase anterior a maturação, enquanto os secohopanos são formados posteriormente. Isto é explicado porque a formação da aromatização do anel D dos 8,14-secohopanos requer um maior tempo, pois este necessita da abertura do anel aromático C e aromatização de anel D, tornando esta molécula mais estável, em comparação com

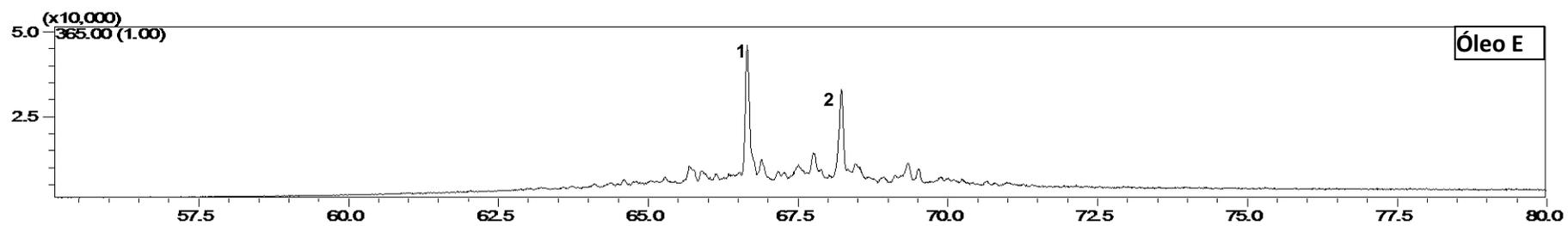
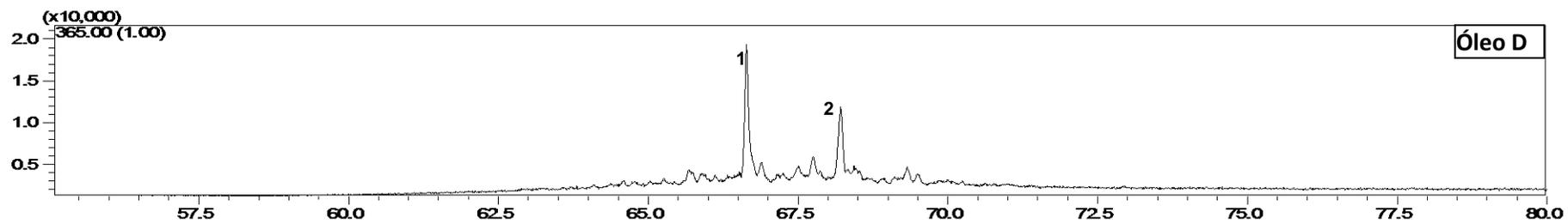
a formação dos benzohopanos que se formam apenas pela desidratação e ciclização do anel. A Figura 44 mostra a estrutura química do 8,14-secohopano e benzohopanos.

Figura 44 – Estrutura do 8,14-secohopano.



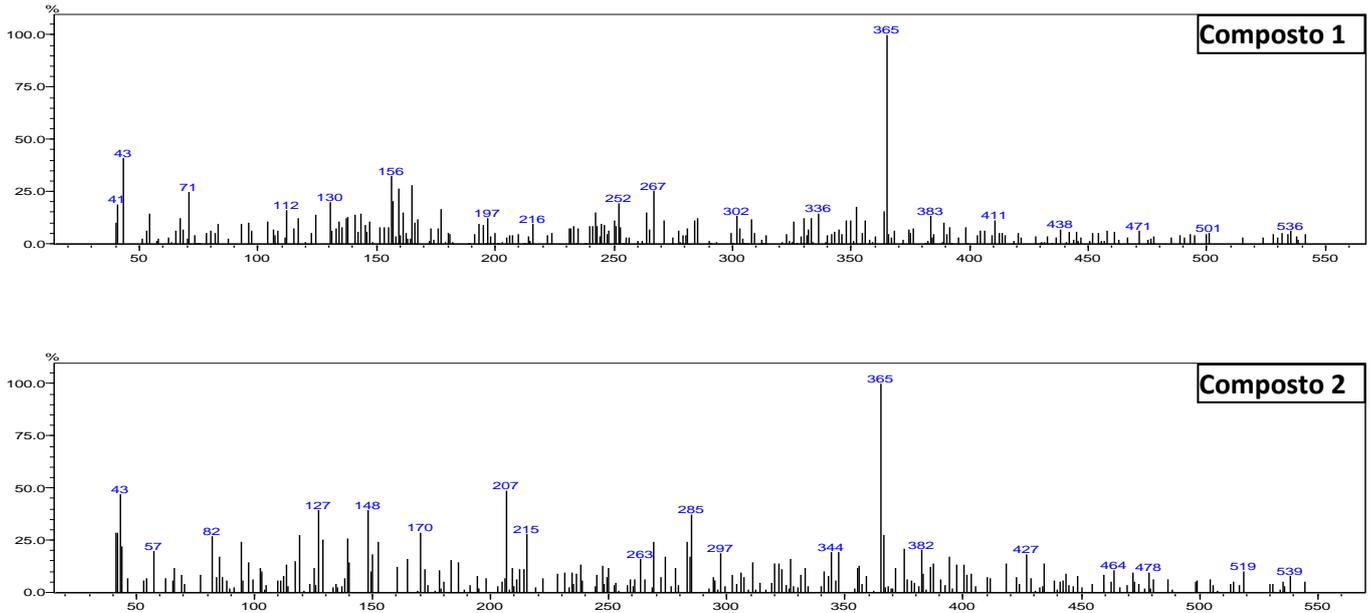
Com o aumento da maturidade dos óleos, há um aumento considerável dos secohopanóides. A Figura 45 mostra o fragmentograma seletivo de íons para m/z 365 nos os óleos estudados.

Figura 45 – Fragmentograma seletivo de íons para o 8,14-secohopanos (m/z 365) nos óleos estudados.



De todos os óleos analisados, todos apresentaram alta abundância de 8,14-secohopanos, dando características de um óleo no início da maturação. Os compostos da série dos secohopanos foram caracterizados através dos seus espectros de massas mostradas na Figura 46.

Figura 46 – Espectros de massa dos compostos 1 e 2 da série do 8,14-secohopanos.



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos experimentos foram realizadas análises de cinco amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas, que foram caracterizadas quanto ao tipo de matéria orgânica, ambiente deposicional, nível de maturação e biodegradação.

Foi feito um tratamento prévio das amostras por fracionamento utilizando o método de cromatografia por coluna aberta, com uma boa recuperação entre 91,03 a 98,59%. As amostras que apresentaram um maior nível de hidrocarbonetos saturados foram os óleo A (~ 54%) e B (~ 61%), as que apresentaram um maior nível de hidrocarbonetos aromáticos foram as amostras C (~ 36%) e D (~ 34), e as amostras que apresentaram maior percentual de compostos NOS foram as amostras E e C (~ 32%). Segundo o gráfico ternário sugerido por Tissot e Welte (1984) utilizando os percentuais do fracionamento por SARA e análise do óleo bruto por CG/EM, pode-se caracterizar os óleos com relação ao nível de biodegradação, e foi observando que os óleos não apresentam características de biodegradação.

Os *n*-alcanos em todos os óleos variaram entre *n*-C₀₉ a *n*-C₃₄, os óleos B, C, D e E apresentam características parecidas, indicando *n*-alcanos com maior predominância entre *n*-C₁₄ e *n*-C₁₇ e distribuição bimodal, com características de óleos pouco maduros e de origem marinha de águas rasas. A amostra A foi caracterizada pela distribuição unimodal de *n*-alcanos com maior predominância entre *n*-C₀₉ e *n*-C₁₄ e com uma menor abundância de *n*-alcanos maiores que *n*-C₂₁, característicos de óleos maduros e de origem marinha.

A análise dos isoprenóides Pristano (Pr) e Fitano (Fi) e suas relações mostraram que os óleos A e E apresentaram um ambiente deposicional oxidante (1,05 e 1,12). Já os óleos B, C e D, apresentam características de ambiente deposicional redutor (0,49, 0,95 e 0,65). As relações de *n*-alcanos e isoprenóides (Pr/C₁₇ e Fi/C₁₈) foram também utilizadas. De acordo com o gráfico de correlação entre Pr/C₁₇ e Fi/C₁₈, as amostras estudadas apresentaram características de origem marinha, sem sinais de biodegradação e características de óleos maduros e de ambiente redutor, com destaque para o óleo A, que apresenta sinais de maior maturidade. A presença de β-carotano (perhidro-β-caroteno), atribuída a ambientes anóxicos, salino e deposicional lacustre de matéria orgânica algal, foi encontrada em todas os óleos. O gamacerano também foi encontrado nos óleos estudados, comprovando a origem hipersalina dos óleos.

Na análise de hidrocarbonetos aromáticos, foi observada a presença de trimetil-alquil-benzenos. As distribuições desta série em todas as amostras mostraram uma baixa abundância principalmente de compostos a partir de números de carbono C_{15} , sugerindo um padrão de ramificação irregular da cadeia lateral alquila dos isoprenóides, suportando a sua origem carotenóide por reações de degradação. Outro composto estudado foi o Isorenieratano (derivado diagenético de isorenierateno, molécula produzida exclusivamente pela sulfobactéria verde *Chlorobiaceae*), foi encontrado em todos os óleos estudados da Bacia de Sergipe-Alagoas, no entanto apresentaram baixa intensidade do pico de Isorenieratano sugerindo conjuntos de *Chromatiaceae*

Outros compostos aromáticos muito estudados é a classe do fenantreno e seus alquil derivados mais importantes (1-MF, 2-MF, 3-MF e 9-MF). Analisando o perfil das amostras estudadas, pôde-se observar que os óleos não estão biodegradados. Foi observado que as amostras têm um perfil de óleos pouco maduros, pois apresentam um nível semelhante dos homólogos 2-MF (estável) e 9-MF (mais instável), e entre 3-MF (estável) e 1-MF (menos estável). No entanto esta informação não está de acordo com os parâmetros analisados anteriormente. Isto pode acontecer devido à capacidade de alteração que estes compostos podem sofrer com o tipo de matéria orgânica que deu origem ao óleo e pela migração sofrida por este, tornando assim esta informação passível de erro.

Os esteranos mono-, tri- e metil- triaromáticos também foram analisados. Para os esteranos monoaromáticos, os óleos estudados apresentam uma maior concentração de C_{27} e C_{28} esteranos monoaromáticos e baixa concentração de C_{29} -MA, característicos de óleos marinhos. Dos óleos estudados, as amostras A, B e C aparentam ter uma maior concentração de esteranos triaromáticos apresentando características de origem marinha normal ou hipersalina, enquanto os óleos D e E aparentam ter origem lacustre doce ou salina.

A partir destes estudos, pode-se perceber que os óleos analisados apresentaram uma grande variedade de biomarcadores. Estas informações foram suficientes para caracterizar os óleos como sendo de origem marinha com ambiente deposicional salino, sem sinais de biodegradação e com baixa maturidade.

REFERÊNCIAS

ABBAS, O.; REBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J., Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. **Talanta**. N. 75, p. 857-871, 2008.

AGUIAR, A.; JÚNIOR, A. I. S.; AZEVEDO, A. A.; AQUINO NETO, F.R. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled totime-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils. **Fuel**. n. 89, p. 2760-2768, 2010.

ALVES, P.B., Detalhes sobre a história geológica da bacia Sergipe/Alagoas a partir de biomarcadores ácidos e síntese de biomarcadores. 241 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1997.

ANDERS D.E., ROBINSON, W.E., Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 35, p. 661-678, 1971.

ANP (Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis), 2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/> Acesso em: 04 Maio 2012, 14:20:30.

AQUINO NETO, F.R., Hidrocarbonetos saturados como indicadores geoquímicos moleculares. *Química Nova*, v. 7, n° 2, p. 79-85, 1984.

ASIF, M., FAZEELAT, T., Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: II – Oil classification based on heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Applied Geochemistry**, v. 27, p. 1655-1665, 2012.

ÁVILA, B.M.F., PEREIRA, R., GOMES, A.O., AZEVEDO, D.A., Chemical characterization of aromatic compounds in extra heavy gas oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 3208-3216, 2011.

BABINSKI, N.A., SANTOS, R.C.R., Origem e classificação dos Hidrocarbonetos da bacia Sergipe-Alagoas – Caracterização Geoquímica, **B. Geociências PETROBRÁS**, v.1, n.1, p. 87-95, 1987.

BARKER, C., Origem, Composition and Properties of Petroleum. Chapter 2., **Developments in Petroleum Science**, v. 17, Part A, p. 11-45, 1985.

BASTOW, T.P., VAN AARSEN, B.G.K., LANG, D., Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 1235-1250, 2007.

BENNETT, B., LARTER, S.R., Biodegradation scales: Applications and limitations. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1222-1228, 2008.

BISHOP, A.N., FARRIMOND, P., A new method of comparing extended hopane distributions. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 10, p. 987-990, 1995.

BIZZI, L.A., SCHOBENHAUS, C., VIDOTTI, R.M., GONÇALVES, J.H., **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: Texto, Mapas & Sig.** - Brasília: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 692 p., parte I, cap. III, 2003.

BRASSELL, S.C., MCEVOY, J., HOFFMANN, C.F., LAMB, N.A., PEAKMAN, T.M., MAXWELL, J.R., Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis, **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 11-23, 1984.

BROCKS, J.J., BUICK, R., LOGAN, G.A., SUMMONS, R.E., Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 22, p. 4289-4319, 2003.

BROCKS, J.J., SCHAEFFER, P., Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 1396-1414, 2008.

BUDZINSKI, H., RAYMOND, N., NADALIG, T., GILEWICZ, M., GARRIGUES, P., BERTRAND, J.C., CAUMETTE, P., Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community, **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 5., p. 337-348, 1998.

CAMPOS NETO, O.P.A., LIMA, W.S., CRUZ, F.E.G.; Bacia de Sergipe-Alagoas, **B. Geoci. Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 405-415, 2007.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S., **Fundamentos de Cromatografia**. 1. ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2006, 456p.

CURIALE, J.A., Steroidal hydrocarbons of the Kishenehn Formation, northwest Montana. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 4, p. 233-244, 1987.

DAHL, J., MOLDOWAN, J.M., SUMMONS, R.E., MCCAFFREY, M.A., LIPTON, P., WATT, D.S., HOPE, J.M., Extended 3 β -alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 18, p. 3717-3729, 1995.

DAMSTÉ, J.S.S., DUIN, A.C.T.V., HOLLANDER, D., KOHNEN, M.E.L., LEEUW, J.W., Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 24, p. 5141-5147, 1995.

EDWARDS, H.G.M., HERSCHY, B., PAGE, K., MUNSHI, T., SCOWEN, I.J., Raman spectra of biomarkers of relevance to analytical astrobiological exploration: Hopanoids, sterols and steranes. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 78, p. 191-195, 2011.

FARIAS, C.O., Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ. 301 f. **Tese** (Doutorado em Química)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

FAZEELAT, T., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., Extended 8,14-secohopanes in some seep oils from Pakistan. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 3-4, p. 257-264, 1994.

FAZEELAT, T., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., Molecular structures of sedimentary 8,14-secohopanes inferred from their gas chromatographic retention behavior. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 7, p. 641-646, 1995.

FERNÁNDEZ-VARELA, R., ANDRADE, J.M., MUNIATEGUI, S., PRADA, D., Selecting a reduced suite of diagnostic ratios calculated between petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons to characterize a set of crude oils. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 8279-8289, 2010.

GONZÁLEZ- VILA, F.J.; POLVILLO, O.; BOSKI, T.;MOURA, D.; ANDRÉS, J.R., Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border), **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1601-1613, 2003.

GRAAS, G.W.V., Biomarker maturity parameters for high maturities: Calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. **Organic Geochemistry**. v. 16, n. 4-6, p. 1025-1032, 1990.

GRICE, K., SCHOUTEN, S., PETERS, K.E., DAMSTÉ, J.S.S., Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. **Organic Geochemistry**. v. 29, n. 5-7, p. 1745-1764, 1998.

HAKIMI, H.H., ABDULLAH, W.H., SHALABY, M.R., Organic geochemical characteristics of crude oils from the Masila Basin, eastern Yemen, **Organic Geochemistry**. v. 42, p. 465-476, 2011.

HARTGERS, W.A., DAMSTÉ, J.S.S., REQUEJO, A.G., ALLAN, J., HAYES, J.M., YUE, L., XIE, T., PRIMACK, J., LEEUW, J.W., A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. **Advances in Organic Geochemistry**, v. 22, n° 3-5, p. 703-725, 1994.

HAUTEVELLE, Y., MICHELS, R., MALARTRE, F., ELIE, M., TROUILLER, A., Tracing of variabilities within a geological barrier by molecular organic geochemistry. Case of the Callovo-Oxfordian sedimentary series in the East of the Paris Basin (France). **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 736-759, 2007.

HECKMANN, J.H., LANDAU, L., Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos, **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1328-1333, 2011.

HEGAZI, A.H., EL-GAYAR, M.Sh., Geochemical characterization of a biodegraded crude oil, Assran field, central gulf of suez, **Journal of Petroleum Geology**, v. 32, n. 4, p. 343-355, 2009.

HÖÖK, M., BARDI, U., FENG, L., PANG, X., Development of oil formation theories and their importance for peak oil, **Marine and Petroleum Geology**, v. 27, p. 1995-2004, 2010.

HUANG, H., BOWLER, B.F.J., OLDENBURG, T.B.P., LARTER, S.R., The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China, **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 1619-1634, 2004.

HUGUES, W.B., HOLBA, A.G., DZOU, L.I.P., The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 17, p. 3581-3598, May 1995.

HUNT, J.M., PHILP, R.P., KVENVOLDEN, K.A., Early developments in petroleum geochemistry, **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 1025-1052, 2002.

HUSSLER, G., CONNAN, J., ALBRECHT, P., Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 39-48, 1984.

ISHIWATARI, R., ISHIWATARI, M., Insights on the origin of pristane and phytane in sediments and oils from laboratory heating experiments, **The Geochemical Society Special Publications**, v. 9, p. 85-96, 2004.

IZART, A., PALHOL, F., GLEIXNER, G., ELIE, M., BLAISE, T., SUAREZ-RUIZ, I., SACHSENHOFER, R.F., PRIVALOV, V.A., PANOVA, E.A., Palaeoclimate reconstruction from biomarker geochemistry and stable isotopes of n-alkanes from Carboniferous and Early Permian humic coals and limnic sediments in western and eastern Europe, **Organic Geochemistry**, v. 43, p. 125-149, 2012.

JAFFÉ, R., GALLARDO, M.T., Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela, **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 973-984, 1993.

JESUÍNO, L.S.; Aplicação dos diamantóides na avaliação geoquímica de óleos em bacias sedimentares brasileiras. 220 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

KIKUCHI, T., SUZUKI, N., SAITO, H., Change in hydrogen isotope composition of n-alkanes, pristane, phytane, and aromatic hydrocarbons in Miocene siliceous mudstones with increasing maturity. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 940-946, 2010.

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J., **An introduction to organic geochemistry**. 1. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1993. 265 p.

KOOPMANS, M.P., SCHOUTEN, S., KOHNEN, M.E.L., DAMASTÉ, J.S.S., Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 23, p. 4873-4676, 1996.

KRUGE, M.A., Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds. **International Journal of Coal Geology**, v. 43, p. 27-51, 2000.

LARCHER, A.V., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., Differences in reactivities of sedimentary hopane diastereomers when heated in the presence of clays. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 4-6, p. 665-669, 1988.

LARTER, S., HUANG, H., ADAMS, J., BENNETT, B., SNOWDON, L.R., A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils, **Organic Geochemistry**, v. 45, p. 66-76, 2012.

LEE, C., BROCKS, J., Identification of carotane breakdown products in the 1.64 billion year old Barney Creek Formation, McArthur Basin, northern Australia. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 425-430, 2011.

LICHTFOUSE, E., ALBRECHT, P., Synthesis of Triaromatic Steroid Hydrocarbons Methylated at Position 2, 3 or 6: Molecular Fossils of Yet Unknown Biological Origin. **Tetrahedron**, v. 50, n. 6, p. 1731-1744, 1994.

LIMA, A.F.A. Contribuição AP estudo de óleos das bacias petrolíferas brasileiras: biomarcadores da fração neutra de óleos da bacia de Sergipe-Alagoas. 104 f. **Dissertação** (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, 2010.

LIU, L., LEE, Y., Geochemistry of source rocks in the lower Tertiary Nadu Formation, Eastern Depression of the Baise Basin, Guangxi Province, China, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 41, p. 135-137, 2004.

LOPES, J.A.D., NETO, E.V.S., MELLO, M.R., REIS, F.A.M., KOIKE, L., MARSAIOLI, A.J., REIS, F.A.M., 3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil. **Chemical Geology**, v. 158, p. 1-20, 1999.

LUCCHESI, C.F., Petróleo, **Estudos Avançados**, v. 12, n.33, p. 17-24, 1998.

LUELLEN, D.R., SHEA, D., Semipermeable membrane devices accumulate conserved ratios of sterane and hopane petroleum biomarkers, **Chemosphere**, v. 53, p. 705-713, 2003.

LU, SHAN-TAN, RUTH, E., KAPLAN, I.R., Pyrolysis of kerogens in the absence and presence of montmorillonite - I. The generation, degradation and isomerization of steranes and triterpanes at 200 and 300°C. **Organic Geochemistry**, v. 14, n. 5, p. 491-499, 1989.

MARTINELLI, G., Petroleum Geochemistry, Petroleum Engineering-**Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)**, 2009.

MARYNOWSKI, L., KURKIEWICZ, S., RAKOCINSKI, M., SIMONEIT, B.R.T., Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale. **Chemical Geology**, v. 285, p. 144-156, 2011.

MARYNOWSKI, L., FILIPIAK, P., PISARZOWSKA, A., Organic geochemistry and palynofacies of the Early–Middle Frasnian transition (Late Devonian) of the Holy Cross Mountains, Southern Poland. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology**, v. 289, p. 152-165, 2008.

MELLO, M.R., GAGLIANONE, P.C., BRASSEL, S.C., MAXWELL, J.R., Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**. v. 5, p. 205-223, 1988.

MELLO, M.R., TELNAES, N., GAGLIONE, P.C., CHICARELLI, M.I., Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 1-3, p. 31-45, 1987.

MILES, J.A., *Illustrated Glossary of Petroleum Geochemistry*. Oxford: **Oxford University Press**, New York, 137 p., 1989.

MOLDOWAN, J.M, FAGO, F.J., Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 343-351, 1986.

NASCIMENTO, A.; Exploração de petróleo em camadas do pré-sal no Brasil: um estudo de caso no poço 1-SPS-50. 134 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências em Engenharia de Energia)- Universidade Federal de Minas Gerais, Itajubá, Minas Gerais, 2010.

OLIVEIRA, C.R., OLIVEIRA, C.J.F., FERREIRA, .A., AZEVEDO, D.A., AQUINO NETO, F.R., Characterization of aromatic steroids and hopanoids in marine and lacustrine crude oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS), **Organic Geochemistry**, *In Press*, 2012.

PAN, C., PENG, D., ZHANG, M., YU, L., SHENG, G., FU, J., Distribution and isomerization of C₃₁–C₃₅ homohopanes and C₂₉ steranes in oligocene saline lacustrine sediments from Qaidam Basin, Northwest China. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 646-657, 2008.

PARFENOVA, T.M., Hydrocarbons of the lanostane homologous series in the Phanerozoic organic matter and their probable biologic sources. **Russian Geology and Geophysics**, v. 52, p. 773-780, 2011.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments**. 1. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1993, 363 p.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments**. 2. ed. v.1, New Jersey: Cambridge University Press, 2005, 471 p.

PHILP, R.P. **Fossil fuel biomarkers: Applications and Spectra**. 1. ed., New York: Elsevier Sci. Pub., 1985. 294 p.

PU, F., PHILP, R.P., ZHENXI, L., GUANGGUO, Y., Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments. **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 1-3, p. 427-435, 1990.

RACKA, M., MARYNOWSKI, L., FILIPIAK, P., SOBSTEL, M., PISARZOWSKA, A., BOND, D.P.G., Anoxic Annulata Events in the Late Famennian of the Holy Cross Mountains (Southern Poland): Geochemical and palaeontological Record. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 297, p. 549-575, 2010.

RADKE, M., GARRIGUES, P., WILLSCH, H., Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia. **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 1, p. 17-34, 1990.

REBOUÇAS, L.M.C., NOGUEIRA, F.A.R., SABINO, A.R., MORAIS, R.J.R., SANT'ANA, A.E.G., Hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos em óleos do campo pilar, sub-bacia Alagoas: identificação e concentração. **Geochemical Brasiliensis**, v. 22, n. 2, p. 091-102, 2008.

RIOLO, J., ALBRECHT, G., Novel rearranged ring C monoaromatic steroid hydrocarbons in sediments and petroleums. **Tetrahedron letters**, v. 26, n. 22, p. 2701-2704, 1985.

RIOLO, J., HUSSLER, G., ALBRECHT, P., CONNAN, J., Distribution of aromatic steroids in geological samples: Their evaluation as geochemical parameters. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 981-990, 1986.

RONTANI, J.F., VOLKMAN, J.K.; Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments, **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1-35, 2003.

RUBLE, T.E., BAKEL, A.J., PHILP, R.P., Compound specific isotopic variability in Uinta Basin native bitumens: paleoenvironmental implications, **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 6/7, p. 661-671, 1994.

SAMUEL, O.J., CORNFORD, C., JONES, M., ADEKEYE, O.A., AKANDE, A.O., Improved understanding of the petroleum systems of the Niger Delta Basin, Nigeria, **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 461-483, 2009.

SCHWARK, L., PÜTTMANN, W., Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany, **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 4-6, p. 749-761, 1990.

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., Applications of steranes, terpanes and monoaromatics the maturation, migration and source of crude oils, **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 42, p. 77-95, 1978.

SILVA, A.A., Estudos geoquímicos com evidências paleoambientais, maturação e biodegradação dos óleos de diferentes origens da bacia Potiguar, Brasil. Síntese de biomarcadores de esteróis. 376 f., **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, São Paulo.

SILVA, D.A.M., BÍCEGO, M.C., Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination, **Marine Environmental Research**, v. 69, p. 277-286, 2010.

SILVA, R.S.F.; AGUIAR, H.G.M.; RANGEL, M.D.; AZEVEDO, D.A.; AQUINO NETO, F.R. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry applied to biomarker analysis of oils from Colombia. **Fuel**. n. 90, p. 2694-2699, 2011.

STOUT, S.A., WANG, Z., Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum - Methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment, **Oil Spill Environmental Forensics**, p. 1-53, 2007.

SUMMONS, R.E., POWELL, T.G., Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 51, p. 557-566, 1987.

SUMMONS, R.E., CAPON, R.J., Identification and significance of 3 β -ethyl steranes in sediments and petroleum. **Geochimica and Cosmochimica Acta**. v. 55, p. 2391-2395, 1991.

TANAKA, R., MATSUNAGA, S., Saturated hopane and gammacerane triterpenediols from the stem bark of *Abies Veitchii*. **Phytochemistry**, v. 31, n. 10, p. 3535-3539, 1992.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., **Petroleum formation and occurrence**. Second revised and enlarged. edition 2. ed., New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.

TRIGUIS, J. Al; SOUZA, E. S. Aplicação da geoquímica na indústria do petróleo e no meio ambiente impactado, **UFPE**, 2009.

TRINDADE, A.L., Normalização de trabalhos acadêmicos: **Normalização segundo ABNT**, Universidade Luterana do Brasil, Biblioteca Martinho Lutero/ Canoas, Setor de Recursos Online de Informação. NBR 14724/2011, 2011.

TRINDADE, L.A.F., BRASSELL, S.C., Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins, **Organic Geochemistry**, v. 19, n. 1-3, p. 13-27, 1992

TSATSKIN, A., BALABAN, O., Peak oil in the light of oil formation theories, **Energy Policy**, v. 36, p. 1826-1828, April 2008.

VOLKMAN, J.K.; BARRETT, S.M.; BLACKBURN, S.I.; MANSOUR, M.P.; SIKES, E.L.; GELIN, F. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Org. Geochem.** v. 29, n. 5-7, p. 1163-1179, 1998.

WANG, Hui Tong; WENG, Na; ZHANG, Shui Chang; ZHU, Guang You; WEI, CaiYun. Comparison of geochemical parameters derived from comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry and conventional gas chromatography-mass spectrometry. **Science China Earth Sciences**, v. 54, n. 12, 2011.

WANG, Y.; FANG, X.; ZHANG, T.; Li, Y.; WU, Y.; HE, D.; WANG, Y., Predominance of even carbon-numbered n-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. **Applied Geochemistry**, v.25, p. 1478-1486, 2010.

WANG, Z.; Fingas, M.F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, p. 423-452, 2003.

WANG, Z.; STOUT, S.A. **Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification**. 1. ed., Academic Press, 554 p. cap 3, pág: 73, 2007a.

WANG, Z.; STOUT, S.A. **Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification**. 1. ed., Academic Press, 554 p. cap 3, pág: 131, 2007b.

WANG, Z., STOUT, S.A., FINGAS, M., Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. **Environmental Forensics**, v. 7, p. 105-146, 2007.

WARDROPER, A.M.K., HOFFMANN, C.F., MAXWELL, J.R., BARWISE, A.J.G., GOODWIN, N.S., PARK, P.J.D., Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions--II. Aromatic steroid hydrocarbons. **Organic Geochemistry**. v. 6, p. 605-617, 1984.

WEI, H., SONGNIAN, L., A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids, **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 4-6, p. 1007-1013, Feb. 1990.

WOODS, J., KUNG, L., KINGSTON, D., KOTLYAR, L., SPARKS, B., McCracken, T., Canadian Crudes: A Comparative Study of SARA Fractions from a Modified

HPLC Separation Technique, **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 63, n. 1, p. 151-163, 2008.

YU XINKE, FAN PU, PHILP, R.P., Novel biomarkers found in South Florida Basin, **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 4, p. 433-438, 1990

ZHANG, C., ZHANG, Y., CAI, C., Aromatic isoprenoids from the 25–65 Ma saline lacustrine formations in the western Qaidam Basin, NW China, **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 851-855, 2011.

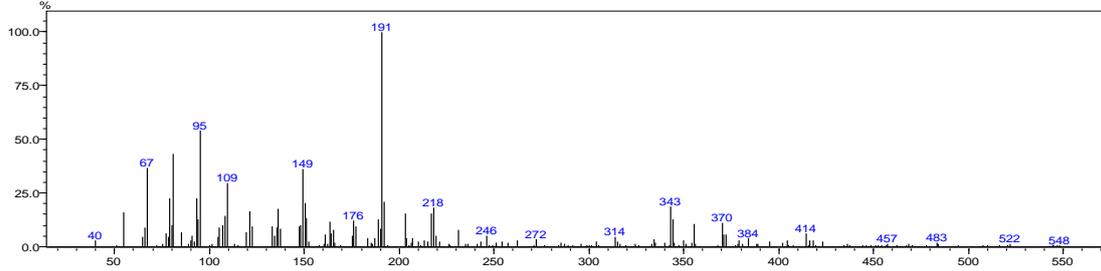
ZHANG, JING-LIAN., Debate over the origin of petroleum: A reply to WAN Lan-sheng's paper. **Petroleum Exploration Development**, v. 35, n. 1, p. 124-128, 2008.

ZHANG, S., HUANG, H., XIAO, Z., LIANG, D., Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China. Part 2: Maturity assessment. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 1215-1225, 2005.

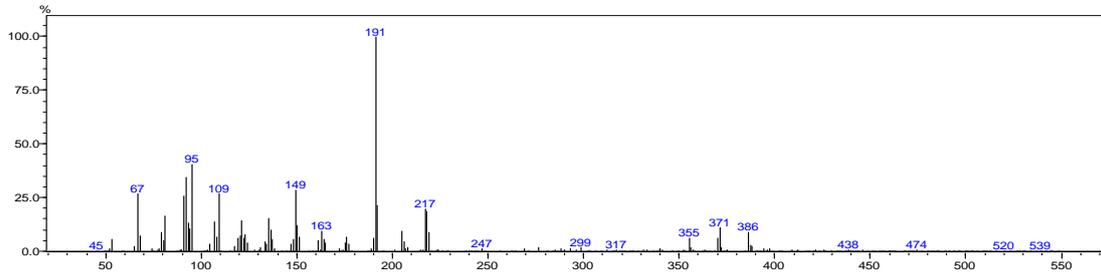
7. ANEXOS
ESPECTRO DE MASSAS DAS DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS

8.1. Espectro de massa dos Terpanos Pentacíclicos (Hopanos) m/z 191.

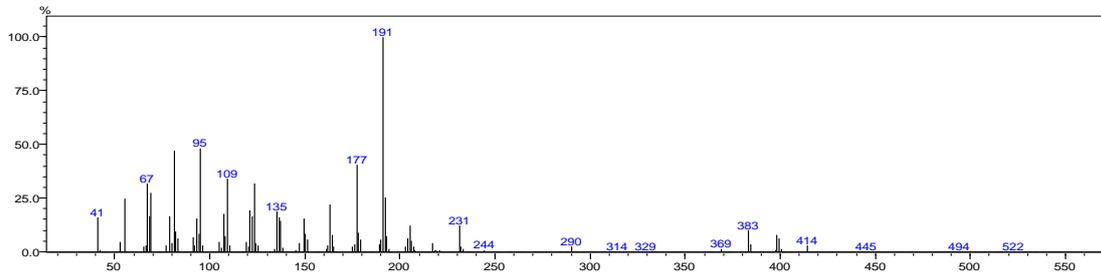
Pico 1



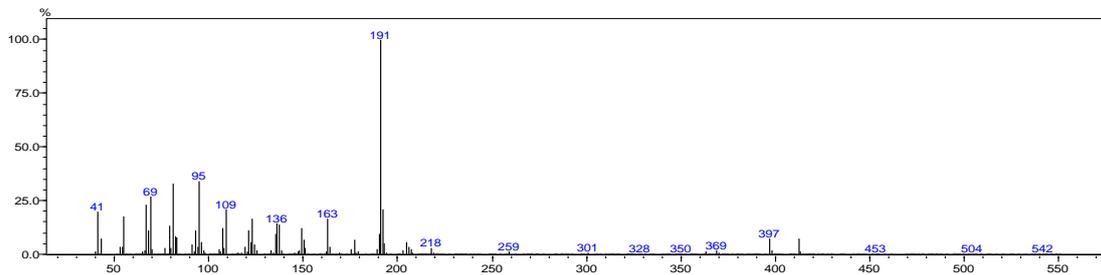
Pico 2



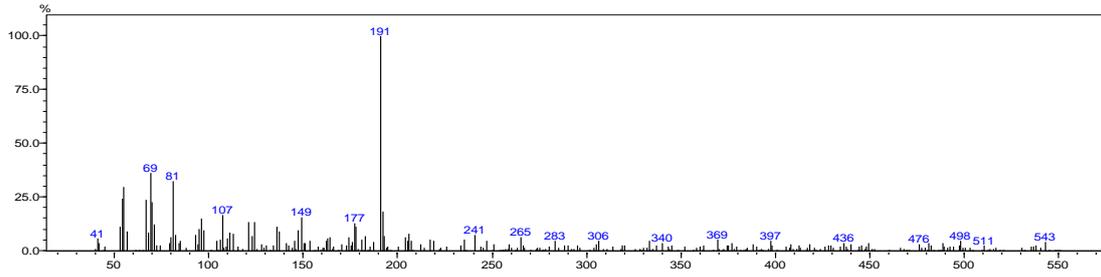
Pico 3



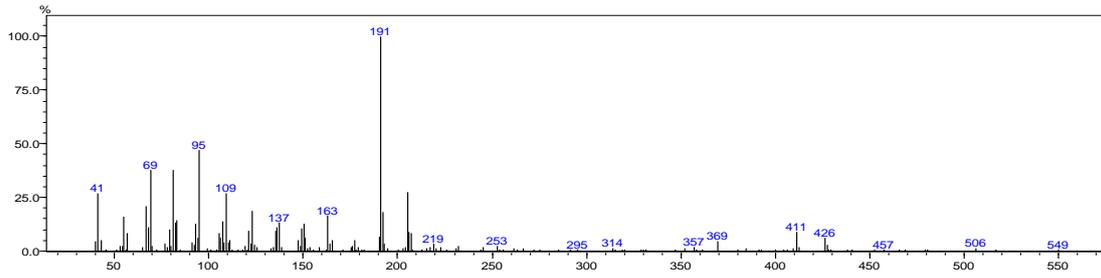
Pico 4



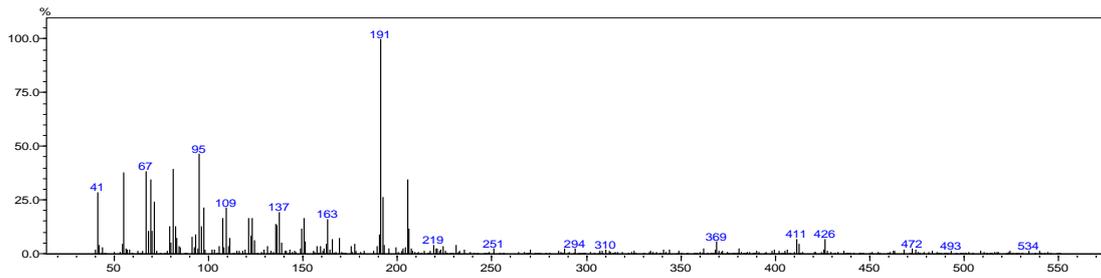
Pico 6



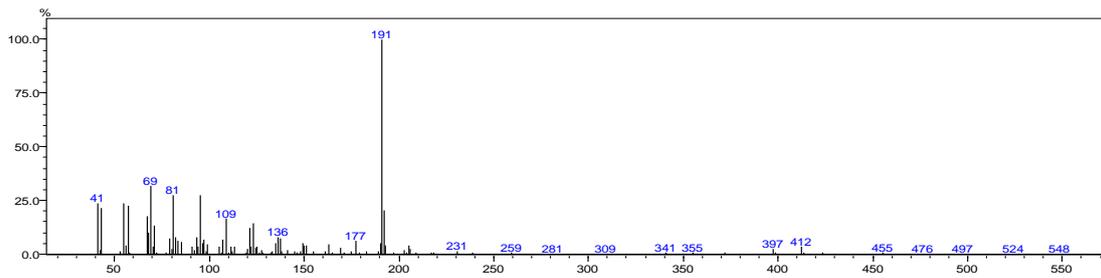
Pico 7



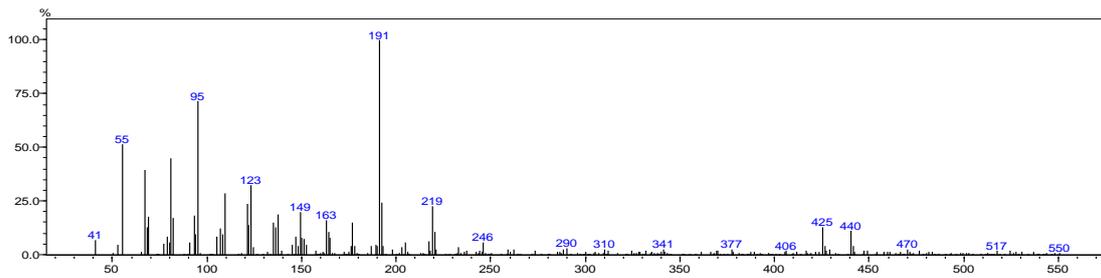
Pico 8

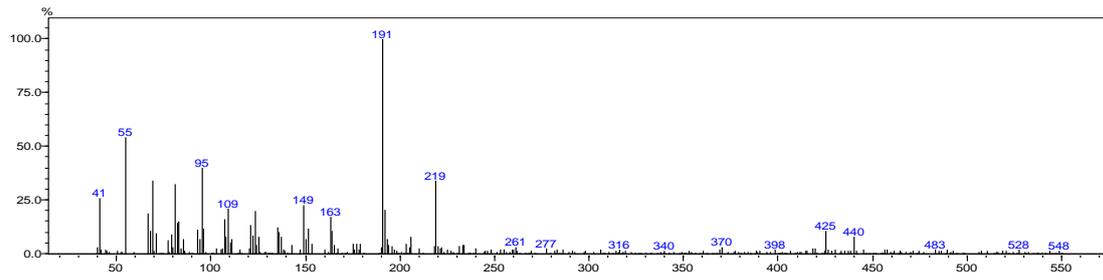
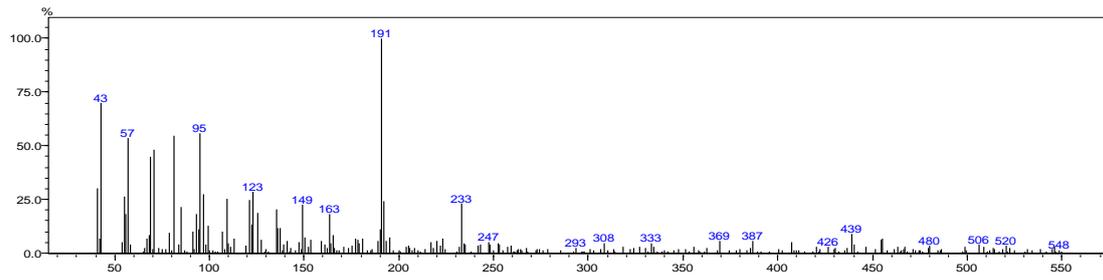
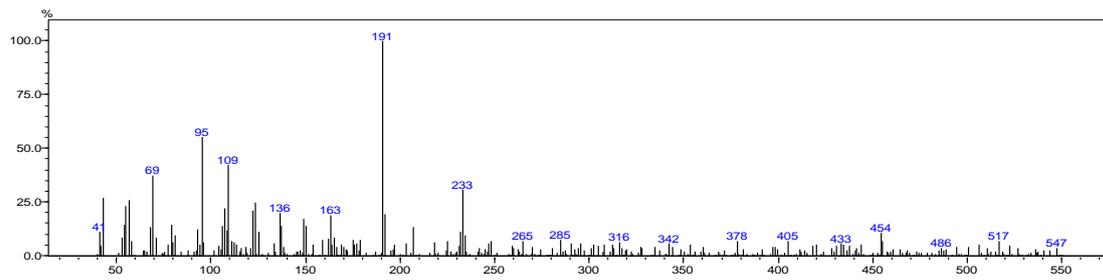


Pico 9



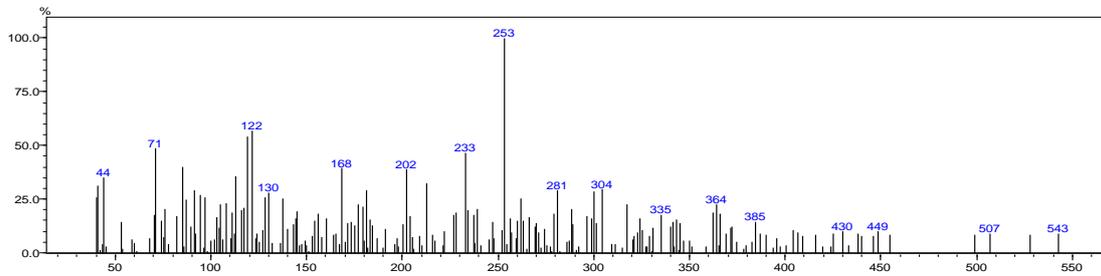
Pico 10



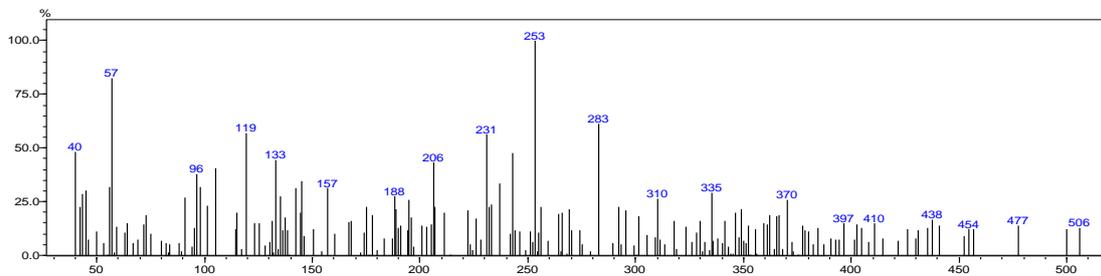
Pico 11**Pico 12****Pico 13**

8.2. Espectros de massa dos estaranos monoaromáticos (Anel C) m/z 253

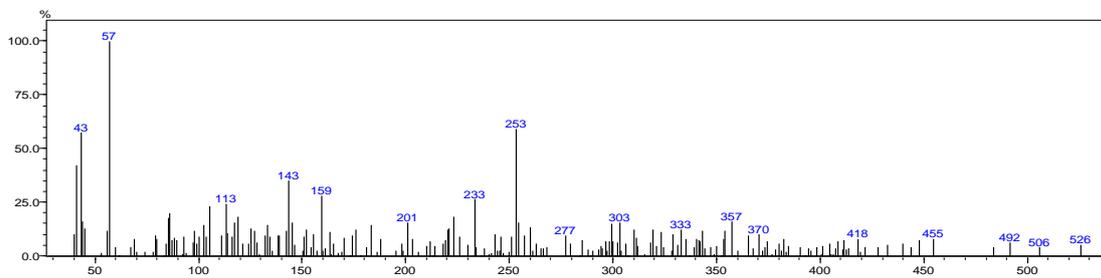
Pico 1



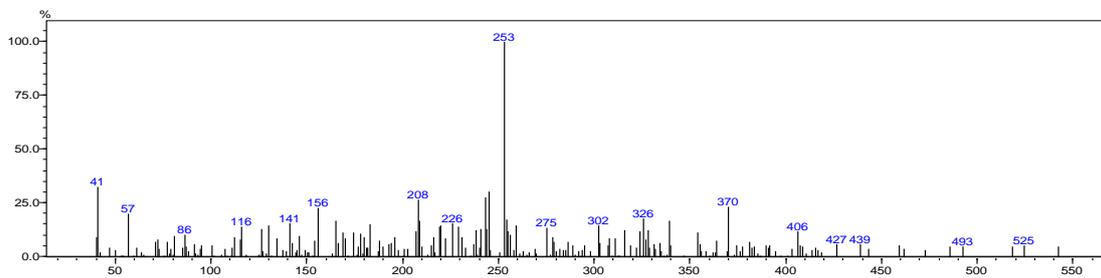
Pico 2

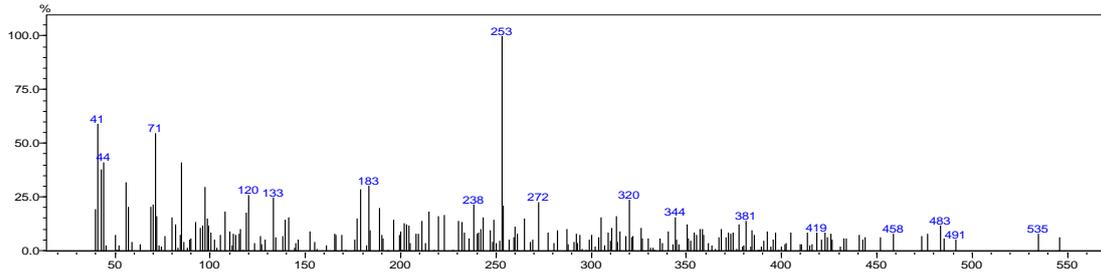
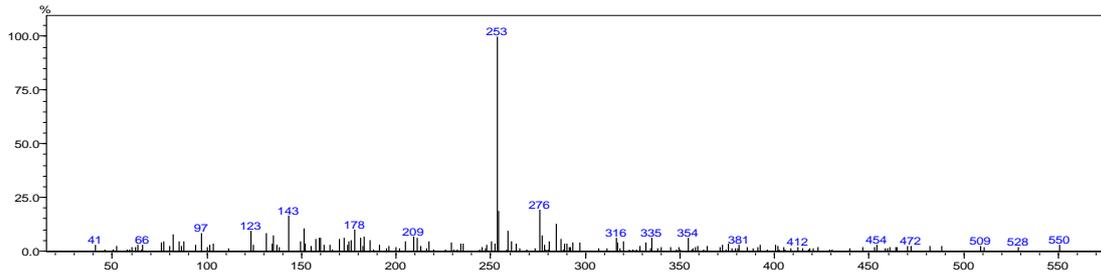
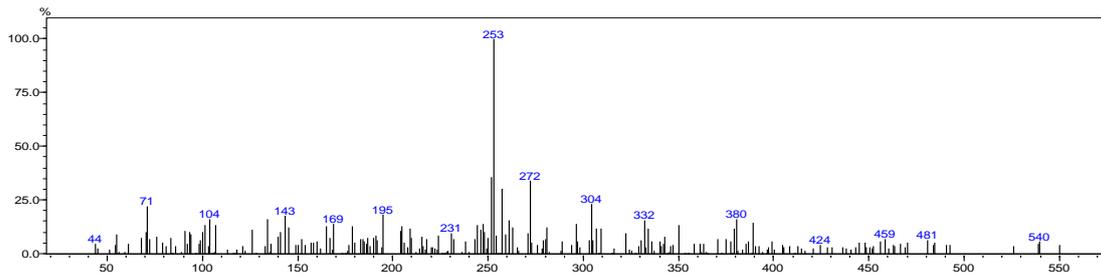
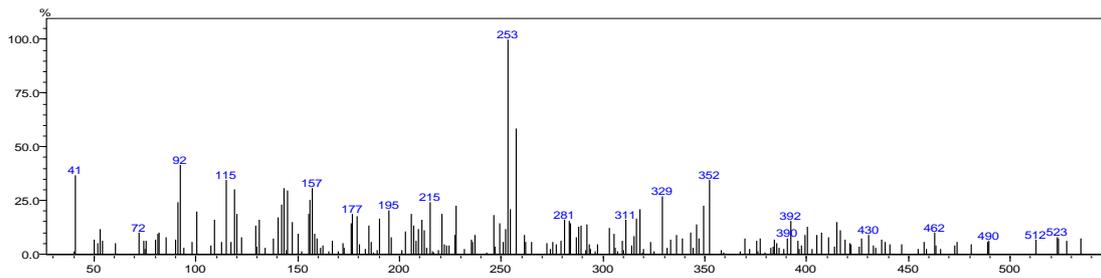


Pico 3



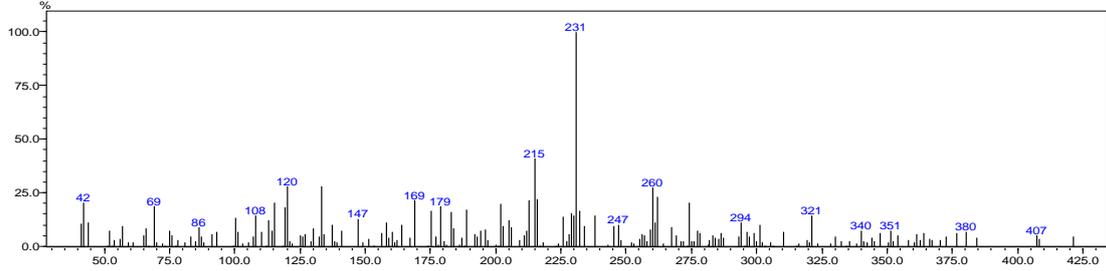
Pico 4



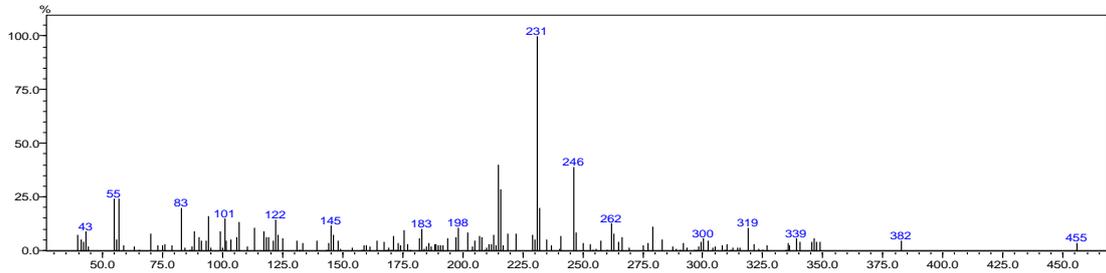
Pico 5**Pico 6****Pico 7****Pico 8**

8.3. Espectros de Massa dos Estaranos Triaromáticos (m/z 231)

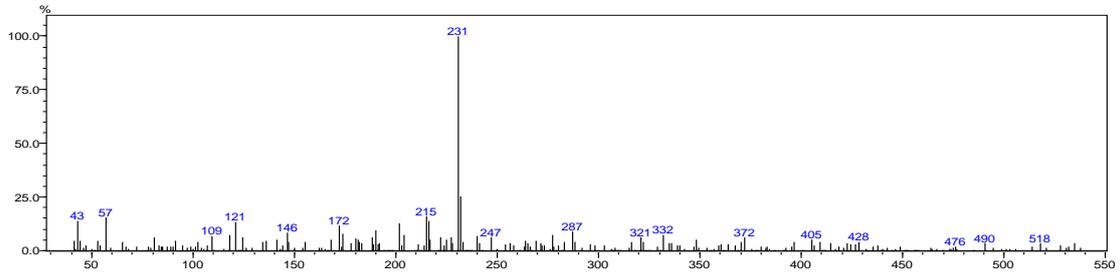
Pico 8



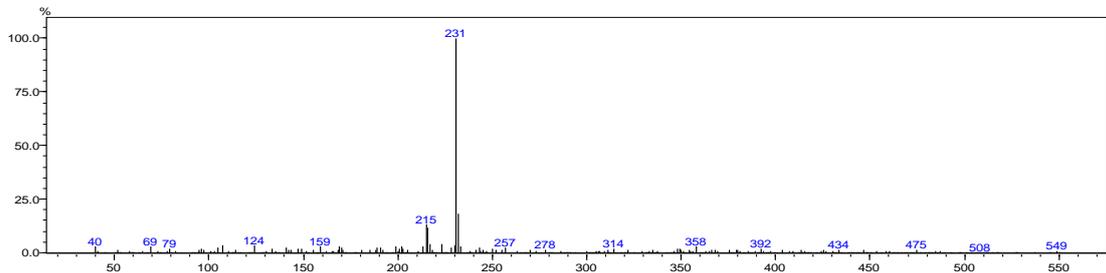
Pico 9

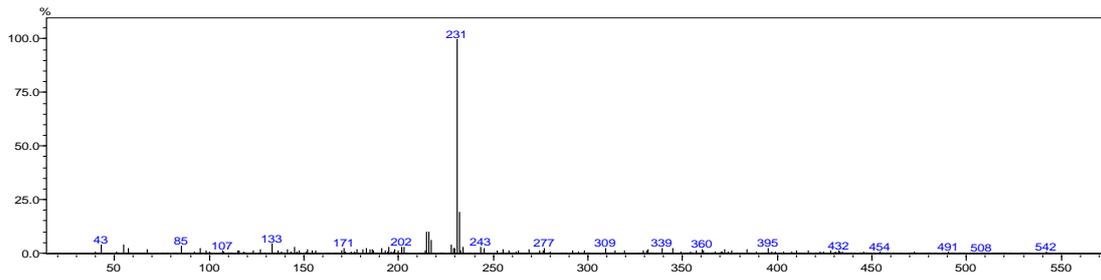
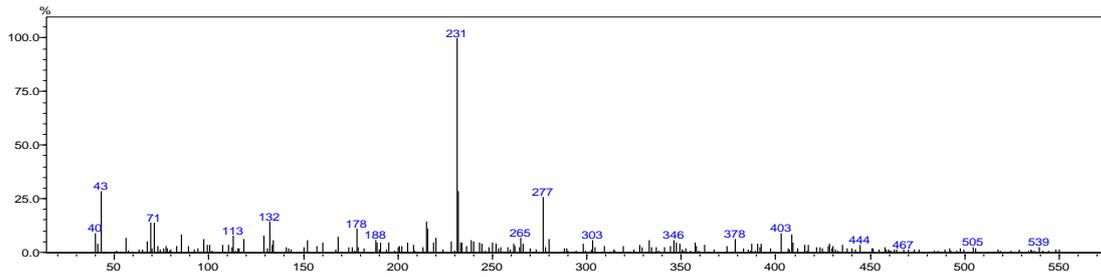
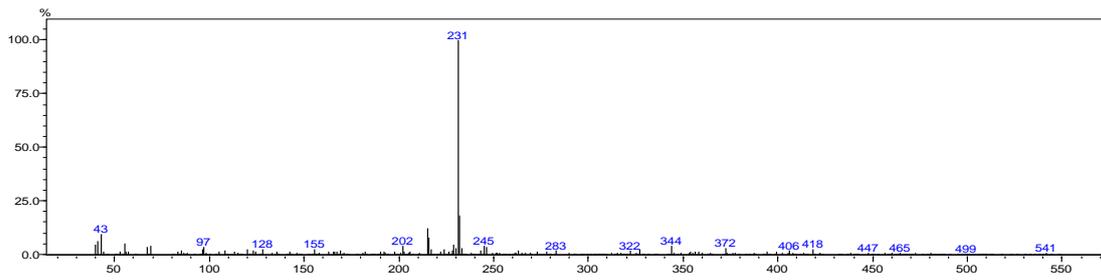


Pico 10



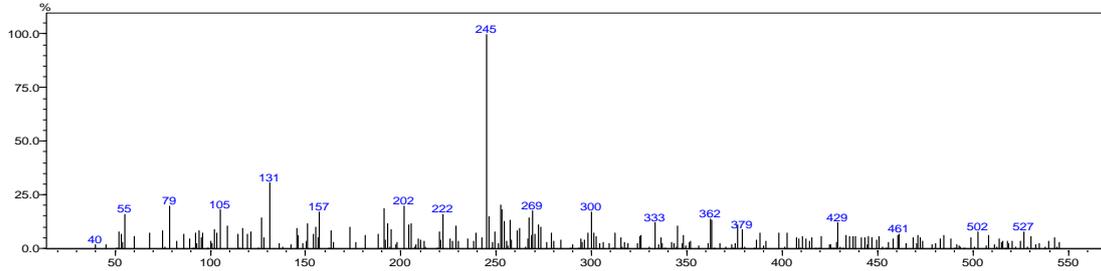
Pico 11



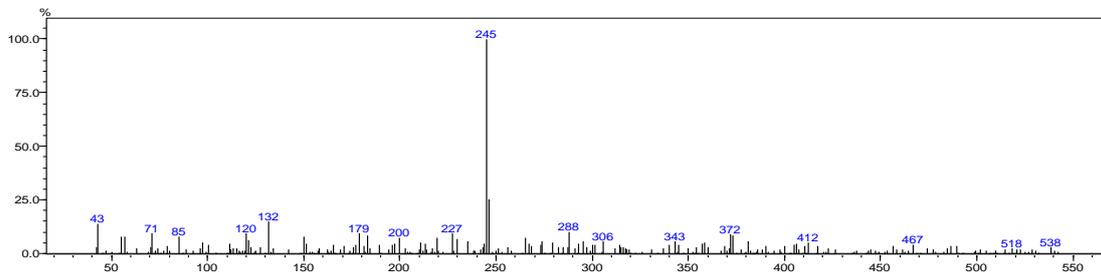
Pico 12**Pico 13****Pico 14**

8.4. Espectro de Massa dos Metil-Esteranos Triaromáticos (m/z 245)

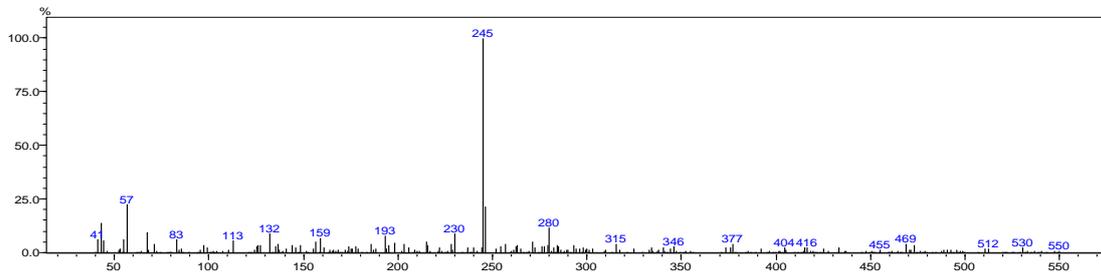
Pico 15



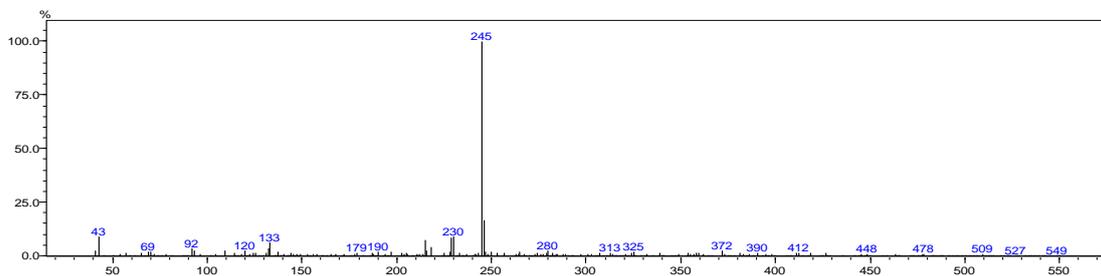
Pico 16



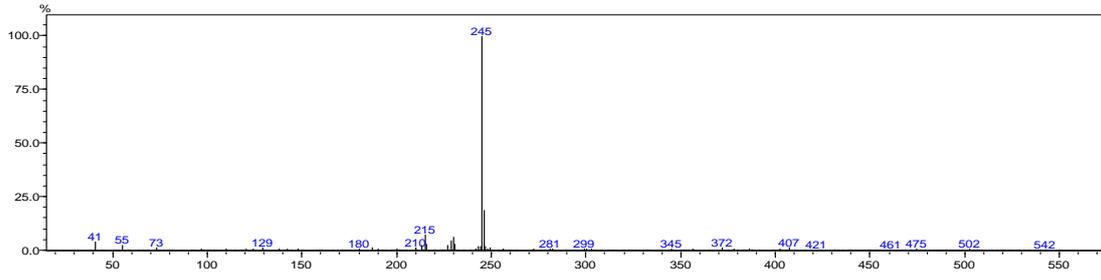
Pico 17



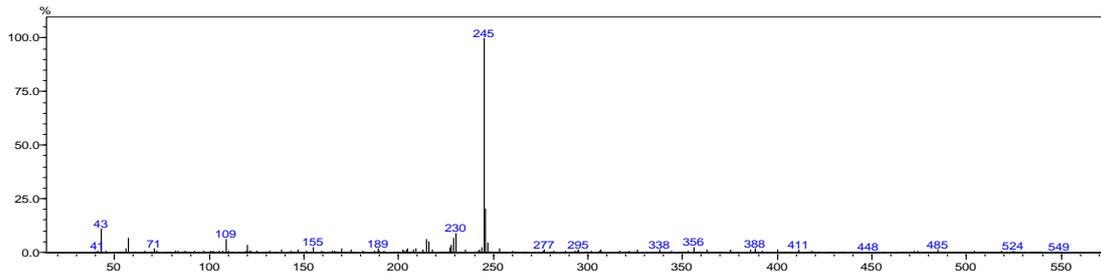
Pico 18



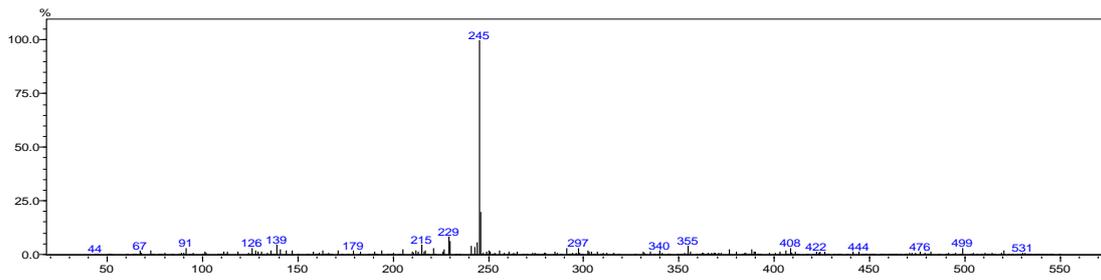
Pico 19



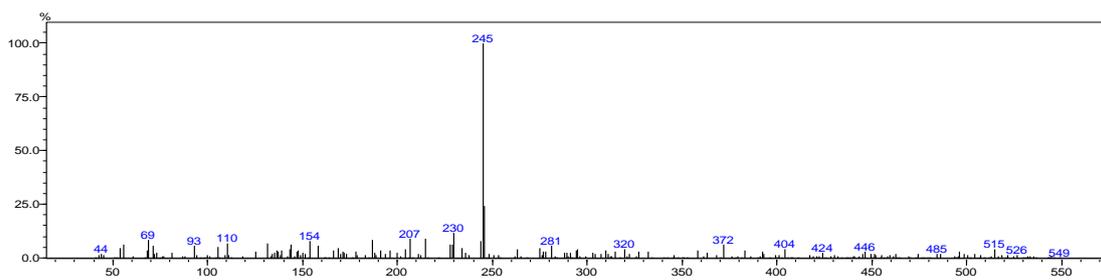
Pico 20



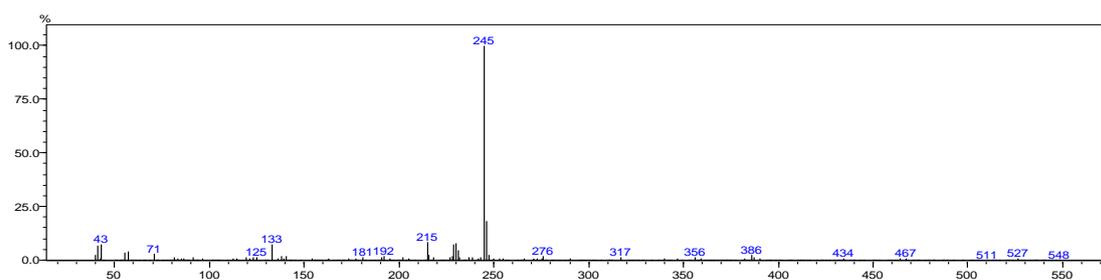
Pico 21

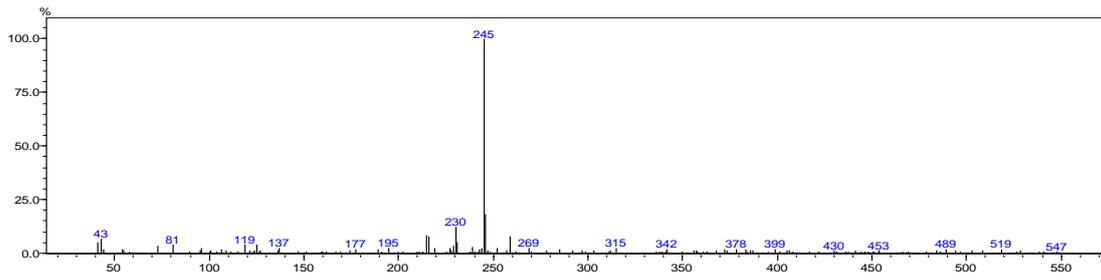
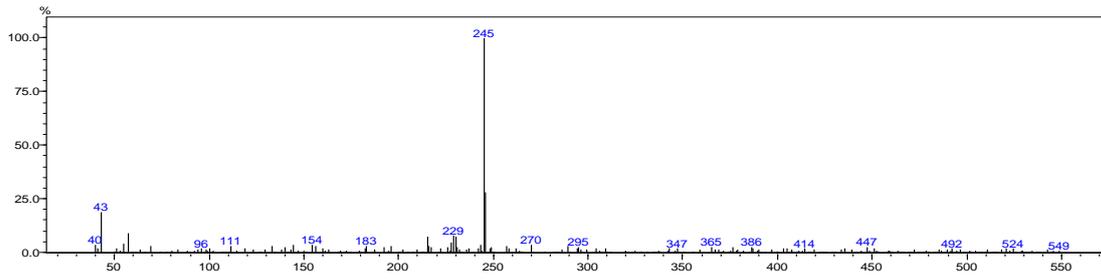


Pico 22



Pico 23



Pico 24**Pico 25****Pico 26**