



CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS DO BRASIL E DO MÉXICO  
ATRAVÉS DE BIOMARCADORES MOLECULARES USUAIS E NÃO USUAIS  
POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE  
ACOPLADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

Marcela Moreno Berg

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador(es): Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2018

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS DO BRASIL E DO MÉXICO  
ATRAVÉS DE BIOMARCADORES MOLECULARES USUAIS E NÃO USUAIS  
POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE  
ACOPLADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

Marcela Moreno Berg

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

---

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Celeste Yara dos Santos Siqueira, D.Sc.

---

Prof. Fernando Pellon de Miranda, Ph.D.

---

Prof. Arthur de Lemos Scofield, D.Sc.

---

Prof. Davyson de Lima Moreira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Berg, Marcela Moreno

Caracterização Geoquímica de Óleos do Brasil e do México Através de Biomarcadores Moleculares Usuais e não Usuais por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada por Espectrometria de Massas por Tempo de Voo/  
Marcela Moreno Berg. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVIII, 150 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador (es): Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 97-117.

1. Geoquímica. 2. Biomarcadores. 3. Óleos. I. Landau, Luiz, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

**Dedico este trabalho à minha família  
e aos amigos que me apoiaram e  
incentivaram a não desistir e  
lutar até o fim!**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram e me incentivaram na realização e conclusão deste trabalho, em especial:

A Deus, pelo dom da vida, por estar sempre presente, pelo seu infinito amor e bondade e por me dar energia e paciência, para chegar até aqui.

À minha família e meu marido, pelo amor, dedicação e apoio incondicional durante todo este tempo. E por sempre me incentivar e não deixar desistir dos meus sonhos, nem mesmo nos momentos mais difíceis.

A meus orientadores, Luiz Landau e Celeste Yara, pela amizade, apoio, confiança e valioso conhecimento cedido.

Aos amigos de longa data, que sempre estiveram presentes, de longe ou perto, sempre me apoiando.

Aos amigos que fiz durante esta jornada e aos amigos de laboratório, que me acompanharam nesta difícil e gratificante tarefa dentro ou fora da faculdade.

Aos amigos da COPPE, em especial a todos do LAMCE, da secretaria acadêmica e do laboratório de informática, pela amizade e apoio.

E a presença e sugestões dos professores presentes nesta banca.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS DO BRASIL E DO MÉXICO  
ATRAVÉS DE BIOMARCADORES MOLECULARES USUAIS E NÃO USUAIS  
POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE  
ACOPLADA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

Marcela Moreno Berg

Fevereiro/2018

Orientadores: Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Programa: Engenharia Civil

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (CGxCG - EMTdV), atualmente uma das ferramentas analíticas mais poderosas de separação de misturas em alta resolução, foi usada para caracterização de hidrocarbonetos em óleos do Brasil e México. Os parâmetros dos biomarcadores, que são tipicamente usados para predizer a contribuição da matéria orgânica, condições paleoambientais e maturação térmica dos óleos, foram calculados utilizando os dados CGxCG - EMTdV. De acordo com as razões, as amostras mexicanas estão associadas com ambiente anóxico e as amostras brasileiras com condições oxidadas. A respeito da escala de Peters e Moldowan, apenas a amostra CAC-CAM é biodegradada (nível 5). Além dos biomarcadores usuais, a técnica permitiu a identificação de compostos não usuais, tais como 2 $\alpha$ -metil-hopanos, 8,14-seco-hopanos, 8,14-secomoretanos e várias séries de esteranos metilados no anel-A, incluindo 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  e 4 $\alpha$ -metil-esteranos (C<sub>22</sub> e C<sub>28</sub>-C<sub>31</sub>) e dinosteranos. 8,14 secohopanos, 8,14 secomoretanos (C<sub>33</sub>) e esteróides metilados no anel A (C<sub>22</sub> e C<sub>31</sub>) foram identificados pela primeira vez em óleos brasileiros. Os 4 $\alpha$ -metil e dinosteranos podem estar relacionados à matéria orgânica de dinoflagelados e dinosteranos abundantes sugerindo a eflorescência de dinoflagelados durante a deposição da matéria orgânica. Já os C<sub>22</sub> esteranos de cadeia curta dão indicação de matéria orgânica depositada sob condições hipersalinas, marinhas carbonáticas ou ricas em enxofre. Estes resultados indicam a eficiência da CGxCG - EMTdV como uma técnica para separação e identificação dos biomarcadores de óleos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF OILS FROM BRAZIL AND MEXICO  
THROUGH USUAL AND UNUSUAL MOLECULAR BIOMARKERS BY  
COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY COUPLED  
TO TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETRY

Marcela Moreno Berg

February/2018

Advisors: Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Department: Civil Engineering

Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC - TOFMS), currently one of the most powerful analytical tools that can separate mixtures at a high resolution, was used to characterize hydrocarbons in oils from Brazil and Mexico. The biomarker parameters, which are typically used to predict the organic matter input, paleoenvironmental conditions and thermal maturity of the oils, were calculated using the GCxGC - TOFMS data. According to the ratios, Mexican samples are associated with anoxic environment and Brazilian samples with oxic conditions. Regarding to the Peters and Moldowan scale, only the CAC-CAM sample is biodegraded (level 5). Besides the usual biomarkers, the technique allowed for the identification of unusual compounds such as 2 $\alpha$ -methylhopanes, 8,14-seco-hopanes, 8,14-secomoretanes and several ring-A methyl sterane series, including 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  e 4 $\alpha$ -methyl steranes (C<sub>22</sub> and C<sub>28</sub>-C<sub>31</sub>) and dinosteranes. 8,14 secohopanes, 8,14 secomoretanes (C<sub>33</sub>), and ring A methyl steranes (C<sub>22</sub> and C<sub>31</sub>) were identified for the first time in Brazilian oils. The 4 $\alpha$ -methyl and 4,23,24-trimethyl steroids can be related to dinoflagellate organic matter and abundant dinosteranes suggesting dinoflagellate blooms during source rock deposition. Furthermore, C<sub>22</sub> short-chain steranes indicated organic matter deposited under hypersaline, marine carbonate or sulfur-rich depositional conditions. These results indicate the efficiency of GCxGC - TOFMS as a technique for separation and identification of biomarkers in oils.

## Sumário

Índice de Figuras .....	x
Índice de Tabelas .....	xiv
Lista de Abreviaturas .....	xv
Fórmulas Estruturais dos Principais Compostos Identificados .....	xviii
1. Introdução .....	1
1.1. Formação e Composição Química do Petróleo.....	2
1.2. Biomarcadores Moleculares da Fração de Hidrocarbonetos Saturados.....	3
1.3. Parâmetros Geoquímicos .....	12
1.3.1. Parâmetros de Maturação.....	13
1.3.2. Parâmetros de Origem da Matéria Orgânica e Paleoambiente. ....	15
1.3.3. Biodegradação e seus parâmetros .....	17
1.4. Técnicas Cromatográficas.....	20
1.4.1. Princípios da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (CGxCG)...	22
2. Motivação .....	28
3. Objetivos.....	30
3.1. Objetivos Específicos .....	30
4. Área de Estudo .....	31
4.1. Bacia de Campeche – México .....	31
4.2. Bacias Brasileiras.....	36
4.2.1. Solimões.....	37
4.2.2. Bacia Potiguar.....	40
4.2.3. Bacia de Campos .....	42
5. Materiais e Métodos .....	44
5.1. Amostras .....	44
5.2. Materiais .....	44
5.3. Padrão .....	45
5.4. Preparo das amostras .....	45
5.4.1. Análise de Óleos Totais .....	45
5.5. Análise de Compostos Individuais .....	46
5.5.1. Cromatografia em Coluna de Sílica.....	46
5.5.2 Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (CG-DIC) .....	47
5.5.3 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM).....	47
5.5.4. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada a Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (CGxCG-EMTdV).....	48
6. Resultados e Discussão.....	50



6.1. Análise de Óleos Totais .....	50
6.2. Análise de Biomarcadores .....	55
6.2.1. Terpanos.....	56
6.2.1.1. Terpanos Tricíclicos .....	56
6.2.1.2. Terpanos Tetracíclicos .....	58
6.2.1.3. Terpanos Pentacíclicos .....	59
6.2.2. Terpanos Metilados.....	61
6.2.3. Terpanos Desmetilados .....	62
6.2.4. Gamacerano .....	64
6.2.5. Esteranos .....	65
6.2.6. Poliprenóides Tetracíclicos .....	67
6.2.7. Secohopanos e Secomoretanos .....	68
6.2.8. Esteranos de cadeia curta metilados no anel A.....	73
6.2.9. Esteranos metilados no anel A nas posições 2, 3 ou 4 e Dinosteranos.....	75
6.3. Interpretação geoquímica.....	82
6.3.1. Maturação .....	82
6.3.2. Ambiente Depositional e Origem da Matéria Orgânica.....	87
6.3.3. Biodegradação .....	92
7. Conclusões.....	94
8. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	96
9. Referências Bibliográficas.....	97
Anexos.....	118
Anexo A – Cromatogramas de Íons Totais Unidimensionais da Fração 1 .....	118
Anexo B – Cromatogramas Unidimensionais de Íons Parciais do $m/z$ 191.....	123
Anexo C – Cromatogramas de Íons Totais Bidimensionais da Fração 1 .....	127
Anexo D – Cromatogramas Bidimensionais de Íons Parciais do $m/z$ 191 - Terpanos Pentacíclicos .....	131
Anexo E – Cromatogramas Bidimensionais de Íons Parciais do $m/z$ 218 – Esteranos .....	135
Anexo F – Cromatogramas Bidimensionais de Íons Parciais do $m/z$ 123 – Secohopanos .....	139
Anexo G – Cromatogramas Bidimensionais de Íons Parciais do $m/z$ 231 – Esteranos Metilados no Anel A e Dinosteranos .....	143
Anexo H – Cartas Estratigráficas das Bacias Sedimentares Brasileiras .....	147

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Estrutura representativa de um alcano, dos isoprenóides pristano e fitano e de um hopano. ....	4
<b>Figura 2:</b> Esquema de degradação do fitol em fitano e pristano. (LIMA, 2012, adaptada de KILLOPS & KILLOPS, 2005). ....	5
<b>Figura 3:</b> Estrutura geral do terpano tricíclico e a fragmentação que da origem ao íon diagnóstico (PETERS & MOLDOWAN, 1993). ....	6
<b>Figura 4:</b> Estrutura geral do terpano tetracíclico e a fragmentação que da origem ao íon diagnóstico (PETERS & MOLDOWAN, 1993). ....	7
<b>Figura 5:</b> Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (modificada de PETERS & MOLDOWAN, 1993). ....	9
<b>Figura 6:</b> Transformações diagenéticas sofridas pelo esterol e diferentes configurações estereoquímicas dos esteranos (SILVA, 2008). ....	10
<b>Figura 7:</b> Diagrama ternário ilustrativo representando a interpretação dos paleoambientes em função da distribuição dos esteranos regulares (C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> ). As proporções dos esteranos variam de zero a 100% (SILVA, 2007). ....	11
<b>Figura 8:</b> Estrutura de diasteranos e seu respectivo íon diagnóstico ( <i>m/z</i> 259) (adaptado de WAPLES & MACHIHARA, 1991). ....	12
<b>Figura 9:</b> Estrutura geral dos 8,14-secohopanos (PHILP, 1985). ....	12
<b>Figura 10:</b> Efeito da biodegradação sobre a composição dos óleos e sequência de remoção dos grupos de compostos selecionados em níveis crescentes de biodegradação (PETERS & MOLDOWAN, 1993). ....	19
<b>Figura 11:</b> Esquema representativo de um sistema CG×CG composto por um modulador criogênico de quatro jatos e duplo estágio, onde <b>I</b> = injetor, <b>D</b> = detector, <b>M</b> = modulador, <b><sup>1</sup>D</b> = coluna convencional 1D e <b><sup>2</sup>D</b> = coluna mais curta 2D (COUTINHO, 2017). ....	22
<b>Figura 12:</b> Forno do cromatógrafo aberto mostrando (a) a posição do modulador e as colunas de primeira e segunda dimensão e (b) o modulador em detalhes. ....	23
<b>Figura 13:</b> Esquema evidenciando a ortogonalidade das colunas cromatográficas ou os mecanismos de retenção independentes (SOARES, 2013). ....	24
<b>Figura 14:</b> Exemplo de cromatograma estruturado. ....	25
<b>Figura 15:</b> Exemplificação dos critérios de separação em um sistema bidimensional (Adaptado de SOARES, 2013). ....	26

<b>Figura 16:</b> Formas de visualização dos resultados (a) diagrama de cores bidimensional 2D, (b) diagrama de cores tridimensional 3D e (c) diagrama de contorno ou topográfico.....	27
<b>Figura 17:</b> Mapa de localização do Golfo do México. Fonte: Cedido pela <i>Digital Globe</i> e disponibilizado no <i>Google maps</i> 2018.....	31
<b>Figura 18:</b> Localização dos campos de óleo e gás da Sonda Campeche (Adaptado de TEIXEIRA, 2012). .....	33
<b>Figura 19:</b> Mapa com a localização espacial das famílias de óleos encontradas no Golfo do México (Adaptado de GUZMÁN-VEJA & MELLO, 1999 e TEIXEIRA, 2012). .....	34
<b>Figura 20:</b> Mapa de localização das bacias brasileiras, com destaque para aquelas estudadas neste trabalho (Modificado de MILANI & ARAÚJO, 2003).....	37
<b>Figura 21:</b> Bacia do Solimões, com a localização das principais acumulações petrolíferas já descobertas e da área produtora do Polo do Rio Urucu (MILANI & ARAÚJO, 2003). .....	38
<b>Figura 22:</b> Vista panorâmica da Província Petrolífera do Urucu e do ponto de localização do poço 1-RUC-AM. Fonte: Cedido pela <i>Digital Globe</i> e disponibilizado no <i>Google Earth</i> , 2017.....	40
<b>Figura 23:</b> Fluxograma representativo das análises realizadas com os óleos amostrados. ....	47
<b>Figura 24:</b> Cromatograma de óleos totais obtidos por CG-DIC dos óleos (a) KUC, (b) KUF e (c) Zaap D. ....	51
<b>Figura 25:</b> Cromatograma de óleos totais obtidos por CG-DIC dos óleos (a) SOL-AM, (b) POT-CE, (c) JUB-CAM (d) CAC-CAM. ....	52
<b>Figura 26:</b> Gráfico da correlação entre $Pri/nC_{17}$ e $Fit/nC_{18}$ (modificado de PRATA, 2012). ....	54
<b>Figura 27:</b> Gráfico da correlação entre $Pri/nC_{17}$ e $Fit/nC_{18}$ das amostras analisadas ampliado e em zoom destacando a região das amostras no gráfico. ....	55
<b>Figura 28:</b> Cromatograma de íon extraído $m/z$ 191, mostrando a presença dos hopanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos na amostra SOL-AM pelas análises (a) CG-EM e (b) CGxCG-EMTdV. ....	57
<b>Figura 29:</b> Cromatograma do íon extraído $m/z$ 191 da fração de hidrocarbonetos saturados para a amostra KUF, ilustrando o terpano tetracíclico Tet <sub>24</sub> e os terpanos triciclos Tr <sub>25</sub> e Tr <sub>26</sub> (isômeros A e B). ....	59
<b>Figura 30:</b> Hopanos e moretanos identificados na amostra JUB-CAM. ....	60
<b>Figura 31:</b> Cromatograma de íon extraído $m/z$ 205 da amostra JUB-CAM, ilustrando a série dos 2 $\alpha$ -metil-hopanos (2 $\alpha$ MH <sub>n</sub> ). ....	61

<b>Figura 32:</b> Comparação entre as concentrações de gamacerano encontradas nas amostras brasileiras e mexicanas. Na (a) amostra JUB-CAM e na (b) amostra KUC.....	64
<b>Figura 33:</b> Cromatograma de íon extraído $m/z$ 218 (a) da amostra KUF e (b) da amostra POT-CE, ilustrando a série dos esteranos e diasteranos regulares. ....	65
<b>Figura 34:</b> Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares $C_{27}$ , $C_{28}$ e $C_{29}$ com o tipo de matéria orgânica do paleoambiente deposicional. ....	67
<b>Figura 35:</b> Cromatograma de íon extraído $m/z$ 259 característico do composto poliprenóide tetracíclico $C_{30}$ (TPP) da amostra CAC-CAM. ....	68
<b>Figura 36:</b> Cromatograma de íon extraído $m/z$ 123 da amostra KUF, relativo à série dos 8,14-seco-hopanos, obtidos por CGxCG-EMTdV e espectros de massas representativo de alguns secohopanos. ....	69
<b>Figura 37:</b> Secohopanos e Secomoretanos $C_{33}$ identificados pela primeira vez nas bacias estudadas e seus espectros de massa com íons característicos destacados em vermelho. ....	70
<b>Figura 38:</b> (a) Esquema de fragmentação de massas dos secohopanos (modificado de SCHMITTER <i>et al.</i> , 1982); (b) Espectro de massas do SH30 obtido nesse trabalho. ....	71
<b>Figura 39:</b> Cromatograma parcial 3D de íons extraídos $m/z$ 232 (A-metil esteranos, $C_{22}$ ) da amostra KUF; $3\beta$ MDia21 $\beta\alpha$ = 13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)- 3 $\beta$ metil-diapregnano; $3\beta$ MSt21 $\alpha\alpha\alpha$ = 3 $\beta$ -metil-pregnano; $3\beta$ MSt21 $\alpha\beta\beta$ = 3 $\beta$ -metil-diginano.....	73
<b>Figura 40:</b> Espectro de massas dos metil esteranos de cadeia curta identificados pela primeira vez nas bacias estudadas (a) 13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)- 3 $\beta$ metil-diapregnano ( $3\beta$ MDia21 $\beta\alpha$ – $C_{22}$ ); (b) 3 $\beta$ -metil-pregnano ( $3\beta$ MSt21 $\alpha\alpha\alpha$ – $C_{22}$ ); (c) 3 $\beta$ -metil-diginano ( $3\beta$ MSt21 $\alpha\beta\beta$ – $C_{22}$ ). ....	74
<b>Figura 41:</b> Sequência completa de esteranos metilados no anel A de $C_{28}$ a $C_{31}$ encontrados na amostra JUB-CAM. ....	75
<b>Figura 42:</b> Fragmentações principais dos esteranos metilados no anel A (modificada de ARAÚJO & AZEVEDO, 2016). ....	76
<b>Figura 43:</b> Gráfico 3D dos metil-esteranos encontrados na amostra CAC-CAM, evidenciando a sequência de isômeros $C_{28}$ , $C_{29}$ , $C_{30}$ e $C_{31}$ em separado. ....	77
<b>Figura 44:</b> Espectro de massa e fragmentações de massa característicos dos dinosteranos. ....	78
<b>Figura 45:</b> Estruturas representativas da classe do 2-metil e 3-metil-esteranos ( $C_{28}$ – $C_{31}$ ) (SILVA, 2008) ....	79
<b>Figura 46:</b> Esquema diagenético de formação dos 4-metil-esteranos e 4-metil-diasteranos a partir do 4-metil-esteran-3-ol (WOLFF <i>et al.</i> , 1986a e b). ....	80

<b>Figura 47:</b> Estrutura química do 4-metil gorgostanol, que é um possível precursor dos 4-metil esteranos C <sub>31</sub> (THOMAS <i>et al.</i> , 1993).....	81
<b>Figura 48:</b> Espectro de massas representativos dos C <sub>31</sub> metil-esteranos.....	81
<b>Figura 49:</b> Gráfico de correlação entre as razões 20S/(20S + 20R)C <sub>29</sub> $\alpha\alpha\alpha$ versus 22S/(22S + 22R)H <sub>32</sub> . .....	83
<b>Figura 50:</b> Gráfico de correlação entre as razões 20S/(20S+20R) C <sub>29</sub> $\alpha\alpha\alpha$ versus $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C <sub>29</sub> para os óleos analisados.....	84
<b>Figura 51:</b> Gráfico de correlação entre as razões Tr <sub>26</sub> /Tr <sub>25</sub> versus Tr <sub>24</sub> /Tr <sub>21</sub> dos óleos estudados. ....	88
<b>Figura 52:</b> Gráfico de correlação entre as razões H <sub>35</sub> /H <sub>34</sub> versus H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub> dos óleos estudados. ....	89
<b>Figura 53:</b> Cromatograma de óleos totais por CG-DIC da amostra CAC-CAM. ....	92

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Dados dos campos petrolíferos de Pilar de Akal e propriedades de suas rochas reservatórios (TEIXEIRA, 2012). .....	35
<b>Tabela 2:</b> Código das amostras com suas respectivas localizações.....	44
<b>Tabela 3:</b> Resultado das razões IPC, Pri/Fit, Pri/nC <sub>17</sub> e Fit/nC <sub>18</sub> para todas as amostras. ....	54
<b>Tabela 4:</b> Íons monitorados para a fração de hidrocarbonetos saturados.....	56
<b>Tabela 5:</b> Terpanos tricíclicos identificados com suas respectivas abreviaturas.....	58
<b>Tabela 6:</b> Hopanos identificados com suas respectivas abreviaturas. ....	60
<b>Tabela 7:</b> Hopanos metilados identificados com suas respectivas abreviaturas.....	62
<b>Tabela 8:</b> Terpanos pentacíclicos desmetilados encontrados nas amostras.....	63
<b>Tabela 9:</b> Esteranos e diasteranos identificados com suas respectivas abreviaturas. ....	66
<b>Tabela 10:</b> Estruturas moleculares e nomes dos 8,14-secohopanóides em ordem de eluição.....	72
<b>Tabela 11:</b> Valores das relações de parâmetros de biomarcadores utilizados para avaliar a maturação dos óleos estudados. ....	82
<b>Tabela 12:</b> Resumo dos resultados dos parâmetros de maturação calculados para as amostras em estudo.....	86
<b>Tabela 13:</b> Valores das relações de parâmetros de biomarcadores utilizados para avaliar a origem dos óleos estudados. ....	87
<b>Tabela 14:</b> Resumo dos resultados dos parâmetros de maturação calculados para as amostras em estudo.....	91
<b>Tabela 15:</b> Avaliação da biodegradação dos óleos através da escala de Peters e Moldowan (1993). ....	93

## Lista de Abreviaturas

**1D** – PRIMEIRA DIMENSÃO

**2D** – SEGUNDA DIMENSÃO

**3D** – TERCEIRA DIMENSÃO

**ANP** – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

**°API** – GRAU API (*API GRAVITY*), CRIADO PELO *AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE*

**BBOE** – BILHÕES DE BARRIS DE ÓLEO EQUIVALENTE (DO INGLÊS, *BILLIONS OF BARRELS OF OIL EQUIVALENT*)

**BNH** – BISNORHOPANO

**BNG** – BISNORGAMACERANO

**CG** – CROMATOGRAFIA GASOSA

**CG-EM** – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

**CG-DIC** – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR POR IONIZAÇÃO EM CHAMA

**CGXCG-EMTDV** – CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

**CG-EM-EM** – CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS SEQUENCIAL

**COT** – CARBONO ORGÂNICO TOTAL

**D<sub>N</sub>** - DESMETILADO

**DH<sub>N</sub>** – DIAHOPANO, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**DIA** – DIASTERANOS

**DINO** – DINOSTERANO

**EMTDV** – ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR TEMPO DE VOO

**EST** – ESTERANO

**eV** – ELÉTRON-VOLT

**FIT** – FITANO

**GAM** – GAMACERANO

**HC** – HIDROCARBONETOS

**H<sub>N</sub>** – HOPANOS, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**HOP** – HOPANO

**IH** – ÍNDICE DE HIDROGÊNIO

**IPC** – ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO

**LADETEC** – Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico

**LAGEQUIM** – Laboratório de Análises Geológicas e Químicas

**LPCC** – Laboratório de Preparação de Colunas e Cromatografia

**M.O.** – MATÉRIA ORGÂNICA

**M/Z** – RAZÃO MASSA/CARGA

**MH<sub>N</sub>** – METIL HOPANOS, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**M<sub>N</sub>** – MORETANO, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**MSI** – MONITORAMENTO SELETIVO DE ÍONS



**MT<sub>m</sub>** – METIL TRISNORHOPANO

**ND** – NÃO DETECTADO OU NÃO DETERMINADO

**NE** – NORDESTE

**NH** – NORHOPANO

**NG** – NORGAMACERANO

**NSO** – COMPOSTOS POLARES FORMADOS POR NITROGÊNIO, ENXOFRE E OXIGÊNIO

**NSP** – NORSPERGULANO

**PRI** - PRISTANO

**SH<sub>N</sub>** – SECOHOPANO, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**SM<sub>N</sub>** – SECOMORETANO, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**SO** – SUDOESTE

**TET<sub>N</sub>** – TERPANOS TETRACÍCLICOS, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**TM** - 17A(H)-TRISNOR-HOPANO

**TNH** - TRISNORHOPANO

**TON** – TONELADA

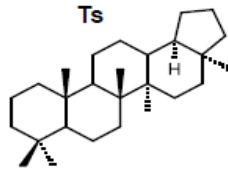
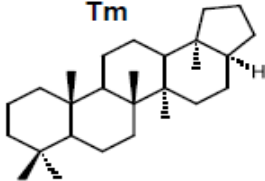
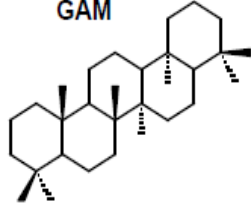
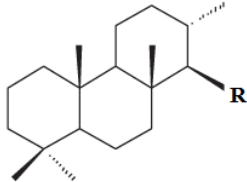
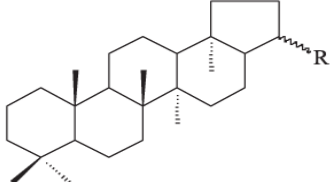
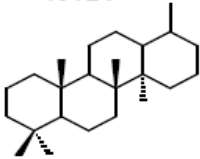
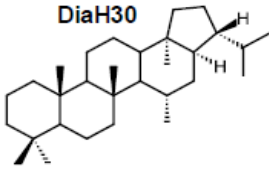
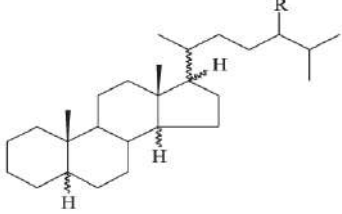
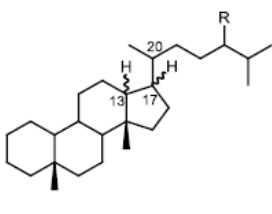
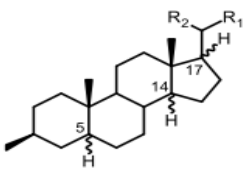
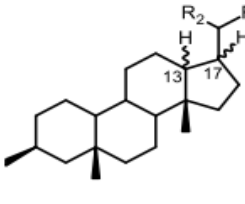
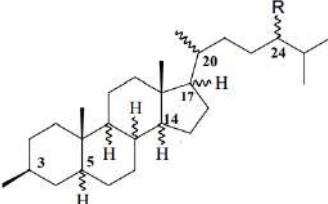
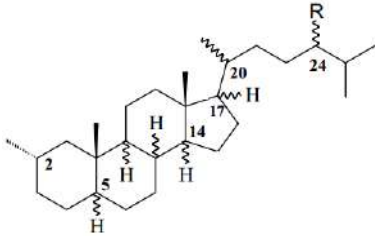
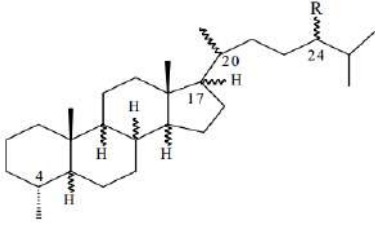
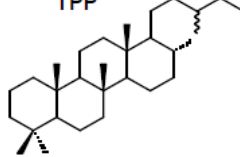
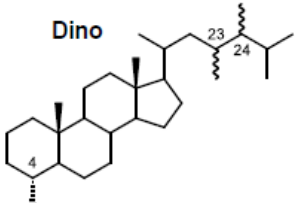
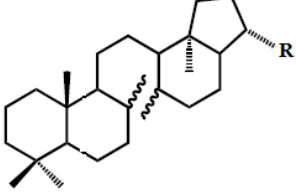
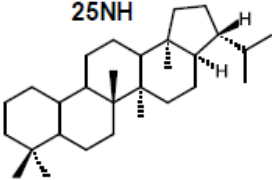
**TPP** – POLIPRENÓIDE TETRACÍCLICO

**TR<sub>N</sub>** – TERPANOS TRICÍCLICOS, ONDE N REPRESENTA O NÚMERO DE CARBONOS

**TS** - 18A(H)-22,29,30-TRISNOR-NEOHOPANO

**UCM** – MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (DO INGLÊS, *UNRESOLVED COMPLEX MIXTURE*)

## Fórmulas Estruturais dos Principais Compostos Identificados

<p style="text-align: center;"><b>18<math>\alpha</math>(H)-22,29,30-trisnor-neohopano</b></p> <p style="text-align: center;">Ts</p> 	<p style="text-align: center;"><b>17<math>\alpha</math>(H)-trisnor-hopano</b></p> <p style="text-align: center;">Tm</p> 	<p style="text-align: center;"><b>Gamacerano</b></p> <p style="text-align: center;">GAM</p> 
<p style="text-align: center;"><b>Terpanos Tricíclicos</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Hopano</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Terpano Tetracíclico C<sub>24</sub></b></p> <p style="text-align: center;">TeT24</p> 
<p style="text-align: center;"><b>17<math>\alpha</math>(H), 21<math>\beta</math>(H)-diahopano – C<sub>30</sub></b></p> <p style="text-align: center;">DiaH30</p> 	<p style="text-align: center;"><b>Esterano</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>Diasteranos</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>3<math>\beta</math>-metil esterano cadeia curta</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>3<math>\beta</math>-metil diasterano cadeia curta</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>3<math>\beta</math>-metil esterano</b></p> 
<p style="text-align: center;"><b>2<math>\alpha</math>-metil esteranos</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>4<math>\alpha</math>-metil esteranos</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>TPP</b></p>  <p style="text-align: center;">Terpano Poliprenóide Tetracíclico</p>
<p style="text-align: center;"><b>Dinosterano</b></p> <p style="text-align: center;">Dino</p> 	<p style="text-align: center;"><b>8, 14-Secohopano</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>17<math>\alpha</math>(H), 21<math>\beta</math>(H)-25-norhopano</b></p> <p style="text-align: center;">25NH</p> 

# 1. INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas petrolíferos tem como objetivo fundamental avaliar o potencial de um reservatório para ser explorado como fonte de combustível fóssil, tendo sempre como premissas a rentabilidade econômica e o impacto ambiental que isso possa gerar (MATEUS, 2016). A geoquímica orgânica é uma ciência desenvolvida no início da década de 70, que utiliza os princípios da química para o estudo da origem, migração, acumulação, exploração e produção do petróleo (óleo ou gás), assim como no apoio à resolução de problemas de contaminação e de poluições ambientais (HUNT, 1995; SILVA, 2007). A geoquímica orgânica pode ser dividida em geoquímica orgânica molecular, que se restringe à fração betume, e não-molecular, que caracteriza a fração de querogênio das rochas sedimentares (HUNT, 1995; SILVA, 2007). O estudo de suas características geoquímicas por meio da análise de biomarcadores é indispensável para a indústria petrolífera. Diversas informações podem ser obtidas a partir dos biomarcadores como, por exemplo, interpretação do paleoambiente deposicional, grau de maturação térmica da matéria orgânica, grau de degradação, correlações óleo/óleo e óleo/rocha geradora (HECKMANN *et al.*, 2011). Aliando-se a geoquímica orgânica à geofísica, é possível também determinar a extensão física de um reservatório, bem como o potencial de produção, qualidade e origem do petróleo a ser extraído (MATEUS, 2016).

A identificação dos compostos moleculares individuais, dentro de misturas complexas como o petróleo, é tipicamente alcançada por uma série de separações químicas e cromatográficas (VENTURA *et al.*; 2008; KIEPPER, 2013). O desenvolvimento contínuo de ferramentas analíticas de maior resolução e sensibilidade, como a cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (CGxCG-EMTdV), tem sido de grande utilidade na identificação e quantificação de biomarcadores presentes normalmente a nível traço no petróleo (MATEUS, 2016). Desde seu surgimento, a CGxCG tem mostrado um grande potencial na investigação de misturas complexas, como o petróleo, devido a um aumento do poder de separação (VENDEUVRE *et al.*, 2005; ÁVILA, 2010). É praticamente impossível realizar uma caracterização cromatográfica de todos os compostos de uma amostra de petróleo bruto em uma única separação cromatográfica. Para este tipo de amostras, a estruturação apresentada nos cromatogramas de CGxCG é

uma característica fundamental, por permitir a clara separação e identificação dos compostos por classe química (VON MÜHLEN *et al.*, 2006).

### **1.1. Formação e Composição Química do Petróleo**

A palavra petróleo, derivada do latim *petra* = rocha e *oleum* = óleo, significa, literalmente, óleo de pedra e refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos de origem natural, que ocorre amplamente em rochas sedimentares e pode ser encontrada no estado gasoso (gás natural), líquido (óleo), semi-sólido (betume) e sólido (cera ou asphaltite), a depender das condições de pressão e temperatura a que esteja submetida. Quando acontece no estado líquido em superfície ou em reservatórios de subsuperfície é denominada de óleo bruto (ou óleo cru, para diferenciar do óleo refinado) (SPEIGHT, 2006; SOARES, 2013).

O petróleo é originado a partir da matéria orgânica depositada nas bacias sedimentares. Com o progressivo soterramento, a matéria orgânica passa por uma série de transformações físico-químicas que podem ser agrupadas de acordo com os seguintes estágios evolutivos: diagênese, catagênese e metagênese (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A diagênese é o primeiro estágio de evolução térmica, ocorrendo sob condições brandas de temperatura e pressão. Nesse estágio, as transformações ocorrem principalmente devido à atividade microbiana, quando os lipídios, proteínas e carboidratos são convertidos em querogênio na rocha sedimentar. Na diagênese, em relação à exploração de óleo, as rochas geradoras são consideradas imaturas (TISSOT & WELTE, 1984). Ao final da diagênese, o principal hidrocarboneto formado é o metano biogênico e a biomassa original é convertida principalmente em querogênio, porção da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

O segundo estágio da evolução térmica, chamado de catagênese, é o período no qual ocorre um aumento da temperatura e pressão resultando na degradação térmica do querogênio. Assim, a matéria orgânica sofre diversas transformações químicas que convertem o querogênio em óleo e, posteriormente, em gás (TISSOT & WELTE, 1984). Durante o estágio inicial da catagênese, acontece a principal fase de geração dos hidrocarbonetos líquidos, conhecida por “janela de óleo”. Em seguida, encontra-se a

zona de gás úmido, onde se formam hidrocarbonetos progressivamente mais leves (TISSOT & WELTE, 1984).

Finalmente, na metagênese, as condições de soterramento e temperaturas são ainda maiores. Nesse estágio, conhecido por “janela de gás”, as moléculas orgânicas são craqueadas em hidrocarbonetos líquidos e gasosos de peso molecular progressivamente menor. Durante a metagênese, os biomarcadores são drasticamente reduzidos em concentração ou completamente destruídos devido à sua instabilidade sob tais condições de temperatura e pressão (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Nessa etapa, as rochas geradoras são consideradas supermaturas ou senis. Finalmente, um aumento da pressão de origem tectônica na rocha geradora faz com que o petróleo seja expulso para rochas mais porosas e permeáveis, processo conhecido como migração primária (FERNANDES, 2009; TEIXEIRA, 2012).

Pode-se definir o óleo bruto como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com odor característico e coloração variável, desde o castanho-claro até o preto. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes como cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, etc. (SZKLO, 2012; SOARES, 2013).

O petróleo possui milhares de substâncias, entre elas hidrocarbonetos saturados (mais abundantes), biomarcadores, hidrocarbonetos aromáticos, compostos polares (conhecidos como NSO) e organometálicos (WAPLES & MACHIARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005).

## **1.2. Biomarcadores Moleculares da Fração de Hidrocarbonetos Saturados**

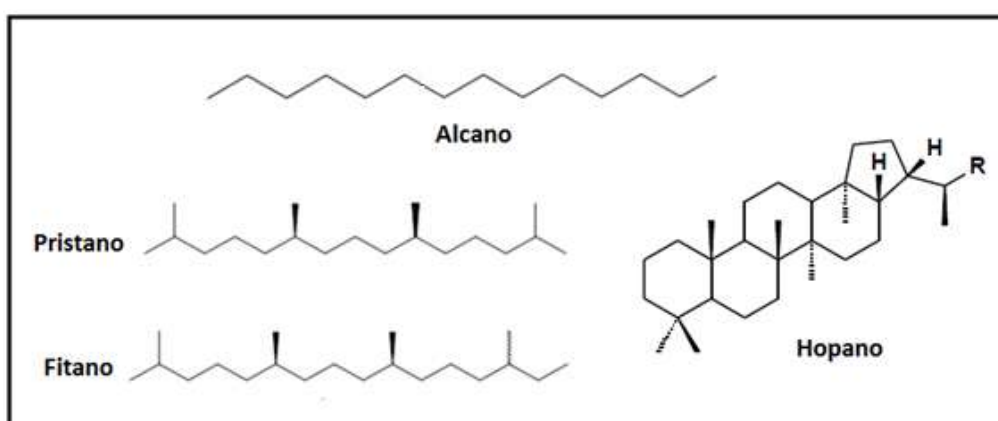
Marcadores moleculares ou biomarcadores são compostos orgânicos presentes nos sedimentos, rochas e óleos que têm a sua origem nos organismos vivos. São considerados “fósseis químicos”, porque seu esqueleto molecular apresenta pouca ou, até mesmo, nenhuma alteração em relação à estrutura original presente nos organismos vivos (EGLINTON & CALVIN, 1967).

Os biomarcadores constituem classes distintas de organismos contribuintes e, por isso, são considerados uma “impressão digital”. Além disso, devido à sua resistência aos processos diagenéticos, é possível correlacionar sua estrutura com seus precursores biológicos. A partir desse princípio, informações sobre a biodegradação, a origem e o

estágio de maturação térmica de óleos podem ser obtidas pela presença, distribuição, abundância relativa e até variações na estereoquímica dos biomarcadores (PHILP,1985; TEIXEIRA, 2012).

### - Hidrocarbonetos Saturados Normais

Os hidrocarbonetos saturados incluem os alcanos normais (parafinas lineares ou *n*-alcanos), os isoalcanos (isoparafinas ou alcanos ramificados) e os cicloalcanos (alcanos cíclicos ou naftenos) (Figura 1). Os *n*-alcanos presentes no petróleo são encontrados geralmente de 1 a 45 átomos de carbono e representam no máximo 15 a 20% do óleo, sendo menos reativos que os outros hidrocarbonetos (SOARES, 2013). A proporção de parafinas no petróleo bruto varia com o tipo de petróleo e geralmente diminui com o aumento da massa molecular média, com um aumento concomitante da aromaticidade e da proporção relativa de heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) (SPEIGHT, 2006). Amostras com predominância de *n*-alcanos de alta massa molecular ( $> n C_{22}$ ) apresentam contribuição de plantas terrestres, enquanto que em amostras com origem marinha, predominam os *n*-alcanos de baixa massa molecular ( $< n C_{22}$ ) (TISSOT & WELTE, 1984). Óleos ou extratos transicionais apresentam característica bimodal, com abundância de *n*-alcanos nas duas faixas de concentração (TISSOT & WELTE, 1984).



**Figura 1:** Estrutura representativa de um alcano, dos isoprenóides pristano e fitano e de um hopano.

O índice preferencial de carbono (IPC) é uma medida da quantidade de hidrocarbonetos *n*-alcanos com número ímpar de carbono em relação aos de número par (Equação 1) na faixa de  $C_{24}$  até  $C_{34}$ . Valores superiores a 1,0 indicam matéria orgânica

imatura e tendem a unidade quando o grau de maturação aumenta (PETERS & MOLDOWAN, 1993; BERG, 2013).

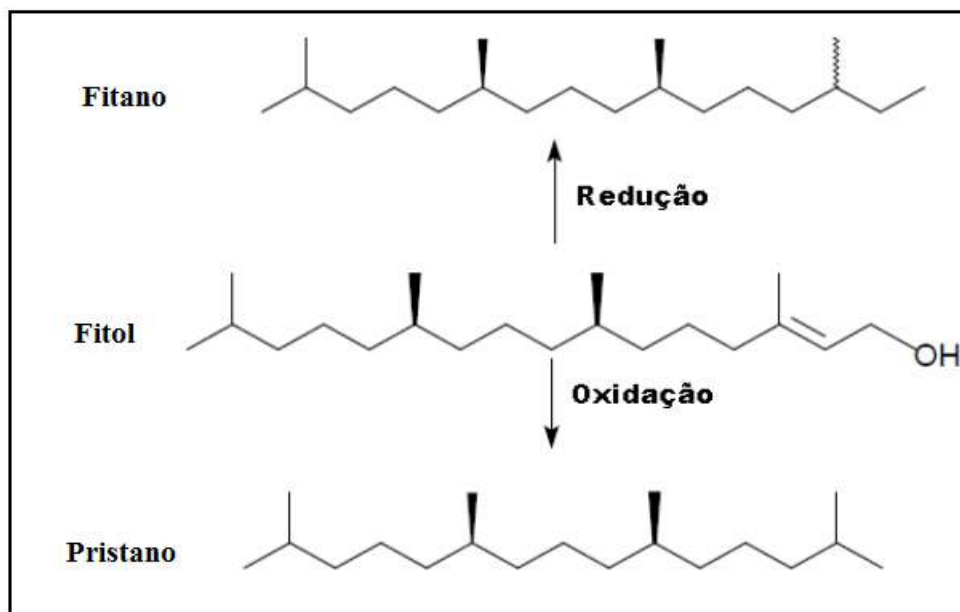
**Equação 1:**

$$IPC = \frac{1}{2} \left\{ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right.$$

Onde  $C_n$  é a concentração do  $n$ -alcano

### - Hidrocarbonetos Isoprenóides

Os hidrocarbonetos isoprenóides são alcanos saturados de cadeia ramificada. O pristano (2,6,10,14 – tetrametil-pentadecano) e o fitano (2,6,10,14 – tetrametil-hexadecano) são isoprenóides muito utilizados em estudos de origem de hidrocarbonetos, principalmente em ambiente marinho, onde o pristano se encontra em maior quantidade. Eles são originados da reação de oxirredução do fitol componente da clorofila A. O diterpeno fitol é um álcool insaturado abundante na natureza, que, sob condições oxidantes, forma o pristano e, sob condições redutoras, forma o fitano (Figura 2) (CRIPPS, 1989; KILLOPS & KILLOPS, 2005; LOURENÇO, 2003; LIMA, 2012; BERG *et al.*, 2016).



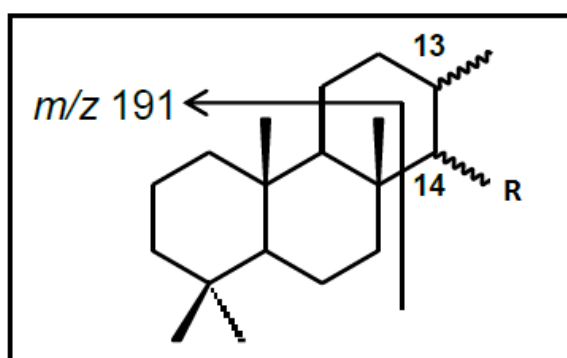
**Figura 2:** Esquema de degradação do fitol em fitano e pristano. (LIMA, 2012, adaptada de KILLOPS & KILLOPS, 2005).

A razão pristano/fitano é considerada como o melhor indicador do tipo de paleoambiente deposicional, já que variações na concentração dos isoprenóides poderiam diferenciar ambientes óxicos de anóxicos. Valores da razão pristano/fitano maiores que 1 indicam óleos ou extratos de ambiente deposicional óxico, enquanto que valores menores que 1 indicam óleo ou extratos de ambiente deposicional anóxico ou redutor (KILLOPS & KILLOPS, 2005; BERG, 2013).

### - Terpanos Tricíclicos

Terpanos tricíclicos ( $Tr_n$ , Figura 3) são geralmente utilizados para correlacionar óleos crus e extratos de rochas geradoras, prever as características dos ambientes deposicionais e avaliar o grau de evolução térmica e a biodegradação de óleos (KIEPPER, 2013). Sua procedência é associada às algas tasmanaceas (AQUINO NETO *et al.*, 1982; AZEVEDO, 1990; AZEVEDO *et al.*, 1998; MATEUS, 2016).

Moldowan *et al.* (1983) e De Grande *et al.* (1993) mostraram que as séries homólogas de terpanos tricíclicos têm início em  $Tr_{19}$  e podem se estender até  $Tr_{54}$  em amostras de óleos crus. No entanto, estas séries são geralmente observadas até  $Tr_{29}$  em amostras de petróleo, pois os compostos maiores são comumente mascarados pelos hopanos no cromatograma do íon extraído  $m/z$  191 (OLUKAYODE *et al.*, 2010; KIEPPER, 2013).



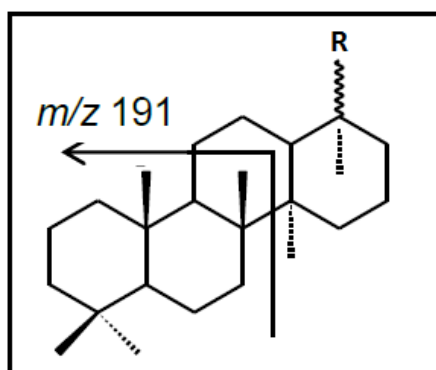
**Figura 3:** Estrutura geral do terpano tricíclico e a fragmentação que da origem ao íon diagnóstico (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A razão terpanos tricíclicos/ pentacíclicos é um indicativo de maturidade, uma vez que com o aumento da maturação, há um aumento na concentração dos terpanos tricíclicos, podendo ocorrer a degradação dos pentacíclicos (VAN GRAAS, 1990).



### - Terpano Tetracíclicos

Terpanos tetracíclicos (TeT<sub>n</sub>) são hidrocarbonetos saturados que apresentam em sua estrutura quatro anéis contendo seis átomos de carbono cada (Figura 4). Estão relacionados com precursores hopanóides pentacíclicos de origem microbiana, e podem ter sido originados a partir da clivagem da ligação entre C<sub>17</sub> e C<sub>21</sub> durante a diagênese precoce ou durante o processo de maturação (AQUINO NETO *et al.*, 1983; KIEPPER, 2013).



**Figura 4:** Estrutura geral do terpano tetracíclico e a fragmentação que da origem ao íon diagnóstico (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A abundância do terpano tetracíclico TeT<sub>24</sub> ou, alternativamente, a proporção de terpano tetracíclico TeT<sub>24</sub> em relação aos terpanos tricíclicos ou hopanos pode ser relacionada à origem da matéria orgânica da rocha geradora (FARRIMOND *et al.*, 1999). Grandes quantidades de terpano tetracíclico C<sub>24</sub> foram encontradas em amostras carbonáticas ou evaporíticas (CONNAN *et al.*, 1986) e lacustres (PHILP & GILBERT, 1986). Assim, as diferenças na distribuição destes compostos podem ser utilizadas para classificação do ambiente deposicional de óleos (GRICE *et al.*, 2001). Terpanos tetracíclicos parecem ser mais resistentes à maturação térmica e biodegradação do que terpanos tricíclicos e hopanos (FARRIMOND *et al.*, 1999; KIEPPER, 2013).

### - Terpanos Pentacíclicos (Hopanos)

Os terpanos pentacíclicos mais conhecidos como hopanos (H<sub>n</sub>) são hidrocarbonetos saturados que possuem de 29 a 35 átomos de carbono em uma estrutura composta por 4 anéis de seis membros e 1 anel de cinco membros. São derivados de reações de redução e desidratação do bacteriohopanotetrol, encontrado em membranas de organismos procarióticos (Figura 5) (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Hopanos

com mais de 30 átomos de carbono são chamados de homohopanos. Eles frequentemente exibem uma cadeia lateral estendida com um centro assimétrico adicional em C<sub>22</sub>, que resulta em dois picos no cromatograma de massas desses compostos, referentes aos homólogos 22R e 22S (PETERS & MOLDOWAN, 1993; BERG *et al.*, 2016).

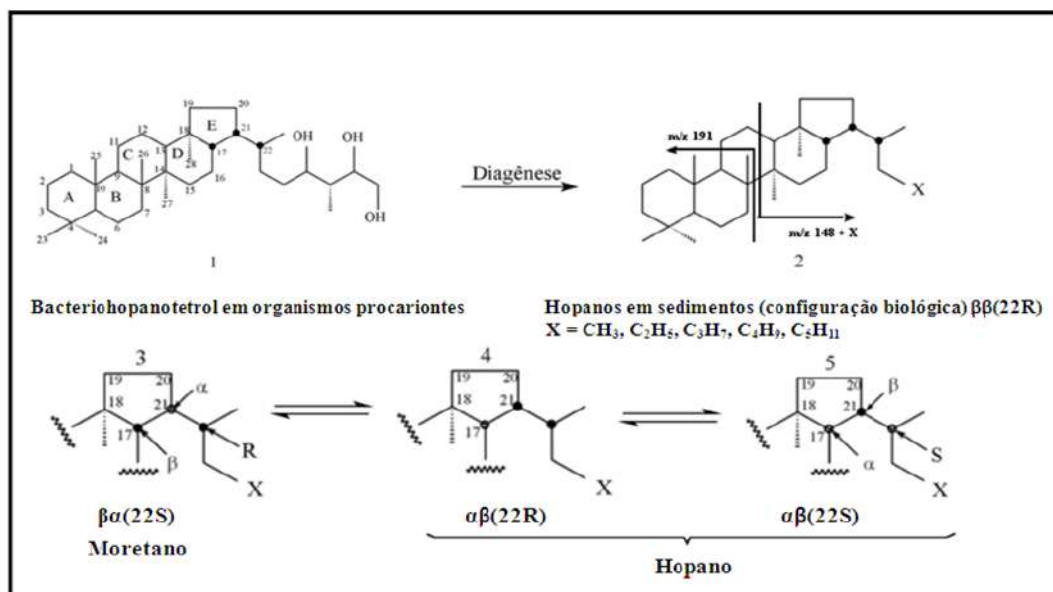
Estes compostos são capazes de fornecer informações relacionadas à contribuição da biomassa bacteriana aos sedimentos, além de permitir inferir as condições paleoambientais e a idade de deposição da matéria orgânica na rocha-geradora (INNES *et al.*, 1997). Podem existir em três séries:

- 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-hopanos ( $\beta\beta$ )

- 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopanos ( $\alpha\beta$ )

- 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopanos ( $\beta\alpha$ )

A notação  $\alpha$  e  $\beta$  indica se o átomo de hidrogênio está na posição equatorial ou axial, respectivamente. Os da série  $\beta\alpha$  são chamados moretanos e diminuem sua concentração com o aumento da maturidade. Os hopanos da série  $\alpha\beta$  com carbono variando entre C<sub>27</sub> e C<sub>35</sub> são característicos de petróleo, porque possuem maior estabilidade termodinâmica quando comparados aos seus epímeros das séries  $\beta\beta$  e  $\beta\alpha$ . A série  $\beta\beta$  geralmente não é encontrada em petróleo porque é termicamente instável e a série  $\alpha\alpha$  não é de produtos naturais, sendo improvável de ocorrer em sedimentos ou petróleo acima de níveis traços (Figura 5). O hopano 30 (H<sub>30</sub>) é o hopano mais abundante em petróleo (BAUER *et al.*, 1983; PETERS & MOLDOWAN, 1993; BERG, 2013).



**Figura 5:** Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (modificada de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A razão dos isômeros  $C_{27}$ , Ts ( $18\alpha(H)$ -trisorneohopano) em relação ao Tm ( $17\alpha(H)$ -trisorhopano) é utilizada para avaliar o grau de maturação da matéria orgânica. Com aumento da maturidade, a concentração de Tm diminui gradualmente em relação ao Ts, que aumenta (WAPLES & MACHIHARA, 1991). Já a razão  $Ts/(Tm + Ts)$  é alta em ambientes hipersalinos, baixa em óleos oriundos de rochas carbonáticas e também mais baixa em sedimentos óxicos que nos anóxicos (MOLDOVAN *et al.*, 1986; BERG, 2013).

#### - Esteranos e Diasteranos

Os esteranos são hidrocarbonetos cíclicos saturados derivados dos esteróis presentes nas membranas celulares de organismos eucarióticos (plantas superiores e algas) (PETERS & MOLDOWAN, 2005). Eles apresentam em sua estrutura três anéis contendo seis átomos de carbono, um anel contendo cinco átomos de carbono e uma cadeia lateral hidrocarbônica. Esteróis contendo 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono são os quatro principais precursores dos esteranos. Durante a diagenese, esses esteróis originam quatro diferentes esteranos regulares que são homólogos, diferem apenas pela adição de unidades de metileno ( $CH_2$ ) na molécula (WAPLES & MACHIHARA, 1991; TEIXEIRA, 2012).

A Figura 6 ilustra a estrutura básica e o sistema de numeração para a série dos esteranos. À medida que a cadeia lateral R é substituída, são formados os esteranos regulares C<sub>27</sub> (colestano), C<sub>28</sub> (24-metil-colestano), C<sub>29</sub> (24-etilcolestano) e C<sub>30</sub> (24-n-propilcolestano). Devido a seus diferentes centros quirais, os esteranos apresentam as estereoquímicas  $\alpha\alpha\alpha$  e  $\alpha\beta\beta$  nos carbonos C<sub>5</sub>, C<sub>14</sub> e C<sub>17</sub> (PETERS & MOLDOWAN, 1993). São identificados também os epímeros R e S na posição C<sub>20</sub> dos esteranos regulares gerando as configurações:

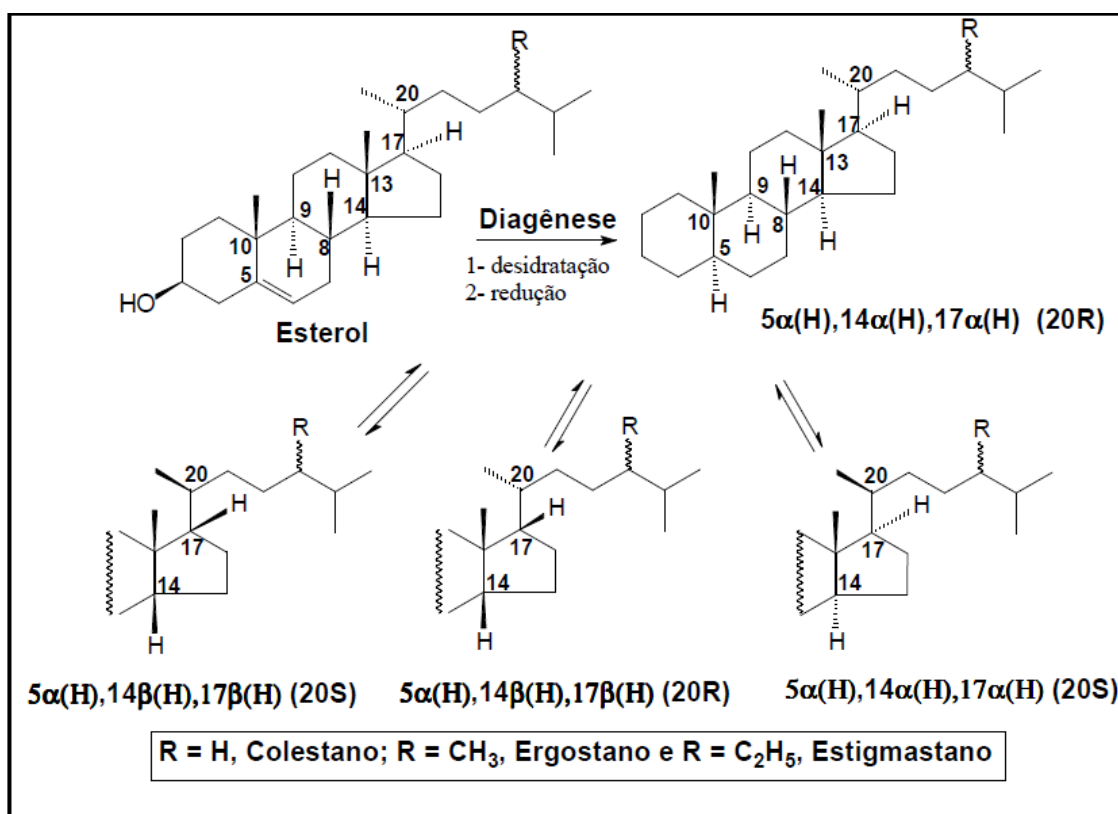
5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 20R- $\alpha\alpha\alpha$ R

5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 20S -  $\alpha\alpha\alpha$ S

5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H), 20R -  $\alpha\beta\beta$ R

5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H), 20S -  $\alpha\beta\beta$ S

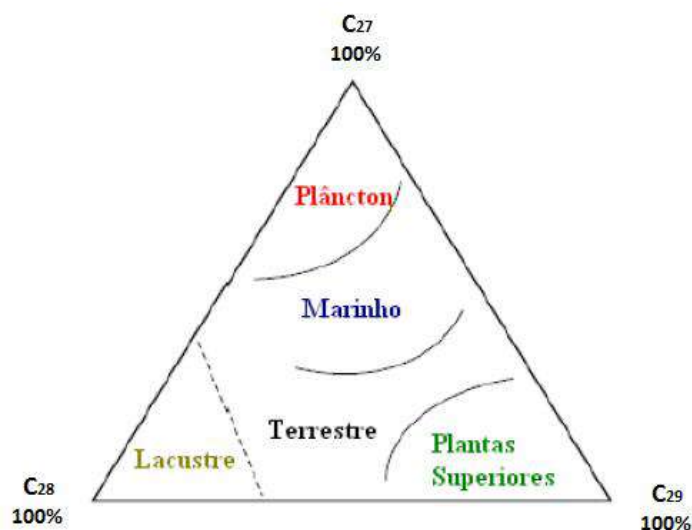
Durante a diagênese, a configuração biológica  $\alpha\alpha\alpha$ R sofre isomerização para configurações termodinamicamente mais estáveis (Figura 6), alcançado equilíbrio entre as configurações “ $\alpha\alpha\alpha$ R”, “ $\alpha\alpha\alpha$ S”, “ $\alpha\beta\beta$ R” e “ $\alpha\beta\beta$ S” (PETERS *et al.*, 2005).



**Figura 6:** Transformações diagenéticas sofridas pelo esteroide e diferentes configurações estereoquímicas dos esteranos (SILVA, 2008).

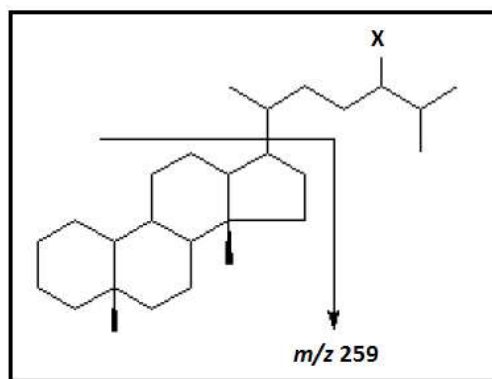
O diagrama ternário dos esteranos regulares C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> em configuração  $\alpha\alpha\alpha$ R dá informações sobre a origem da matéria orgânica presente nos sedimentos (Figura 7),

sendo utilizado como indicador de paleoambientes deposicionais (PETERS & MOLDOWAN, 1993). A predominância de C<sub>29</sub> é um indicativo de uma forte contribuição de matéria orgânica de fontes terrestres. Já o predomínio do esterano C<sub>27</sub> indicaria matéria orgânica derivada de plâncton marinho. O esterano C<sub>28</sub> é geralmente encontrado em menor abundância e indica forte contribuição de algas lacustres (WAPLES & MACHIHARA, 1991).



**Figura 7:** Diagrama ternário ilustrativo representando a interpretação dos paleoambientes em função da distribuição dos esteranos regulares (C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub>). As proporções dos esteranos variam de zero a 100% (SILVA, 2007).

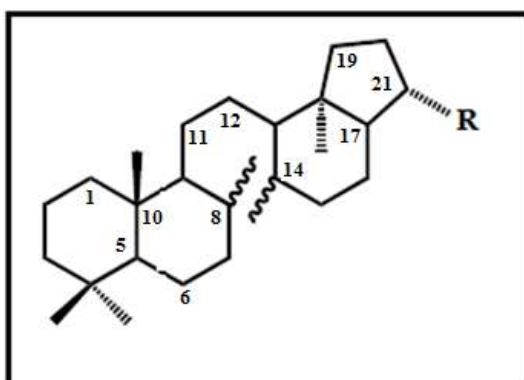
Além dos esteranos regulares, os diasteranos ou esteranos rearranjados são formados a partir da redução do esterol. A análise de diasteranos ocorre pelo monitoramento do íon  $m/z$  259, que é íon diagnóstico dessa classe de biomarcadores (Figura 8) (TEIXEIRA, 2012). Essa classe de biomarcadores difere dos esteranos regulares por apresentar grupos metil nas posições C<sub>5</sub> e C<sub>14</sub>, ao invés de átomos de hidrogênio, e átomos de hidrogênio nas posições C<sub>10</sub> e C<sub>13</sub>, ao invés de grupos metil (WAPLES & MACHIHARA, 1991). Os diasteranos são mais estáveis que os esteranos regulares e, portanto, mais resistentes aos processos de craqueamento térmico ou biodegradação (PETERS *et al.*, 2005). São também comumente usados para diferenciar ambientes carbonáticos e clásticos. Além disso, baixos teores de diasteranos indicam ambiente pobre em argilas ou ambiente carbonático (MELLO *et al.*, 1988b; MATEUS, 2016).



**Figura 8:** Estrutura de diasteranos e seu respectivo íon diagnóstico ( $m/z$  259) (adaptado de WAPLES & MACHIHARA, 1991).

### - 8, 14-Secohopanos

Os secohopanos são estruturas tetracíclicas originadas a partir de compostos pentacíclicos após a clivagem da ligação entre o carbono  $C_8$  e o carbono  $C_{14}$ , o que origina centros óticos nestas posições (Figura 9). Existem seis possíveis configurações, sendo a mais estável a  $8\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -, que corresponde à configuração equatorial para as metilas nas posições  $C_8$  e  $C_{14}$ . A origem dos 8,14-secohopanos em sedimentos permanece incerta. No entanto, a ocorrência dos 8,14-secohopanos em amostras biodegradadas sugere a alta resistência destes compostos a processos de biodegradação (FAZEELAT *et al.*, 1995; MATEUS, 2016).



**Figura 9:** Estrutura geral dos 8,14-secohopanos (PHILP, 1985)

### 1.3. Parâmetros Geoquímicos

Parâmetros geoquímicos são usados para fornecer interpretações geológicas sobre amostras de óleo e proporcionam uma melhor compreensão da relação entre a rocha geradora e o óleo no reservatório. Além disso, a utilização de razões de biomarcadores é

uma poderosa ferramenta na exploração do petróleo, pois fornece informações importantes sobre a origem, a maturação térmica e biodegradação de óleos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

### 1.3.1. Parâmetros de Maturação

O termo maturação térmica se refere ao avanço das reações resultantes do aumento de temperatura que leva à conversão da matéria orgânica sedimentar em petróleo. Em termos gerais, a matéria orgânica pode ser descrita como imatura, madura e sobremadura ou senil, dependendo da sua posição em relação à janela de geração de óleo e gás (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS *et al.*, 2005). A matéria orgânica imatura ocorre durante a diagênese e antes da janela de geração de óleo. A maturação ocorre durante a catagênese e é equivalente a janela de geração de óleo. A matéria orgânica sobremadura ou senil ocorre durante a metagênese e após a janela de geração de óleo (PETERS *et al.*, 2005; WIEDEMANN, 2006).

Ao longo dos estágios da evolução térmica, os biomarcadores sofrem transformações, que podem estar relacionadas à mudança na sua estereoquímica, modificando a proporção relativa dos isômeros. O avanço da evolução térmica envolve o aumento relativo do isômero mais estável termicamente (não biológico) comparado ao isômero que apresenta estereoquímica biológica (FARRIMOND *et al.*, 1999; TEIXEIRA, 2012). Assim algumas razões entre isômeros são utilizados para avaliar o grau de maturação térmica dos óleos.

#### - Razão 22S/(22S+22R)H<sub>32</sub> hopano

Estudos constataram que a isomerização do carbono C<sub>22</sub> na série homóloga dos 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -homohopanos (C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>) ocorre mais precocemente do que outras reações de biomarcadores utilizadas na avaliação da maturação térmica de óleos. A configuração 22R biológica, menos estável, é gradualmente convertida em uma mistura 22R + 22S, até a faixa de equilíbrio nos valores entre 0,57 e 0,62, onde ocorre o pico de geração. Essa razão pode ser calculada para todos ou apenas para um homohopano, a partir do cromatograma de íons extraídos *m/z* 191, utilizando as abundâncias relativas dos isômeros envolvidos. Contudo, os homólogos C<sub>31</sub> e C<sub>32</sub> são os mais utilizados, à medida

que os homólogos C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> e C<sub>35</sub> podem apresentar problemas de coeluição de picos (PETERS *et al.*, 2005).

**- Razão 20S/(20S+20R)C<sub>29</sub> αα esterano**

Este índice é calculado a partir do cromatograma de íons extraídos *m/z* 217, utilizando as abundâncias relativas dos isômeros envolvidos. Durante o processo de maturação, os esteranos normais sofrem crescente isomerização no carbono C-20, que passa de sua configuração biológica 20R para 20S. Essa razão aumenta de zero a aproximadamente 0,50 (com valor de equilíbrio entre 0,52 e 0,55) com aumento da maturação térmica (TEIXEIRA, 2012).

**- Razão ββ/( ββ + αα)C<sub>29</sub> esterano**

A configuração αα dos esteranos é a produzida biologicamente. A isomerização de C<sub>14</sub> e C<sub>17</sub> passando para a configuração ββ, decorre da maturação. Com isso, a razão aumenta de zero a aproximadamente 0,7. Os valores de equilíbrio ficam em torno de 0,67 e 0,71. A variação nas concentrações relativas destes isômeros também é atribuída a um processo de degradação seletiva deste composto. Esta razão é calculada pelas abundâncias relativas dos esteranos envolvidos, a partir do cromatograma de íons extraídos *m/z* 217.

**- Ts/(Ts + Tm)**

De acordo com Seifert e Moldowan (1978), devido à alta estabilidade térmica do 18α-22,29,30-tris-nor-neo-hopano (Ts) em relação ao 17α-22,29,30-tris-nor-neo-hopano (Tm), em óleo com elevada evolução térmica, a razão pode alcançar valores próximos a 1.

**- Moretano/ Hopano (M<sub>30</sub>/H<sub>30</sub>)**

Os moretanos, 17β(H), 21α(H)- hopanos ou βα hopanos, são termicamente menos estáveis que os hopanos, 17α(H), 21β(H)-hopanos ou αβ hopanos. Assim, com o aumento da maturação térmica, as abundâncias dos moretanos C<sub>29</sub> e C<sub>30</sub> diminuem



relativamente aos seus respectivos hopanos (WAPLES & MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005).

A razão  $M_{30}/H_{30}$  decresce de aproximadamente 0,8 para betume imaturo, a valores menores que 0,15, em rochas maduras e óleos, até o mínimo de 0,05 (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980).

### **1.3.2. Parâmetros de Origem da Matéria Orgânica e Paleoambiente.**

A origem da matéria orgânica e as condições de deposição dos sedimentos exercem controle primário sobre as “impressões digitais” dos biomarcadores em extratos de rochas geradoras e óleos crus (PETERS *et al.*, 2005). Comparados com outros parâmetros, biomarcadores de origem são particularmente úteis para descrever a rocha geradora, mesmo quando apenas amostras de óleo estão disponíveis (PETERS *et al.*, 2005; KIEPPER, 2013). A rocha geradora é formada a partir de matéria orgânica tipicamente marinha, lacustre ou terrestre e de misturas entre essas fontes. O tipo de rocha formado é geralmente carbonato ou folhelho (MATEUS, 2016).

Os sistemas lacustres, por não terem características específicas, são mais difíceis de identificar, quando comparados a sistemas marinhos, devido à grande variedade de condições deposicionais (HOLBA *et al.*, 2003). Lagos geralmente apresentam grandes variações espaciais e temporais em salinidade, potencial redutor, profundidade, temperatura e contribuição da matéria orgânica (HOLBA *et al.*, 2003; PETERS *et al.*, 2005). Por esta razão, a identificação de biomarcadores específicos de rochas geradoras lacustres se torna mais difícil (PETERS *et al.*, 2005). Existem diversas razões de origem de matéria orgânica e ambiente deposicional, dentre as quais podem ser destacadas as abaixo mencionadas.

#### **- Razão Ts/Tm**

Alguns estudos mostraram inicialmente que a razão Ts/Tm só era afetada pela maturação térmica (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980). Contudo, estudos posteriores indicaram a relação da razão Ts/Tm com condições diagenéticas (WAPLES & MACHIHARA, 1991). Diversos autores mostraram que os valores de Ts/Tm são menores em ambientes hipersalinos (RULLKOTTER & MARZI, 1988; WAPLES &

MACHIHARA, 1991) e maiores em ambientes carbonáticos (RULLKOTTER *et al.*, 1985; MATTAVELLI & NOVELLI, 1990; WAPLES & MACHIHARA, 1991). Óleos da região da Sonda de Campeche, Golfo do México, associados a reservatórios marinhos carbonáticos, apresentaram valores da razão  $Ts/Tm$  menores que 1 (GUZMÁN-VEGA & MELLO, 1999; TEIXEIRA, 2012).

#### **- Tr24/Tr21 versus Tr26/Tr25**

Chang *et al.* (2008) utilizaram um gráfico das razões  $Tr_{24}/Tr_{21}$  contra  $Tr_{26}/Tr_{25}$  como parâmetro para distinguir a origem de óleos. Segundo os autores, valores da razão  $Tr_{26}/Tr_{25}$  abaixo de 1 indicam óleos de origem marinha e valores acima de 1,2 indicam óleos de origem lacustre.

#### **- H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> versus H<sub>35</sub>/H<sub>34</sub>**

As razões  $H_{29}/H_{30}$  e  $H_{34}/H_{35}$  podem ser utilizadas a fim de avaliar a origem de óleos. A maioria dos óleos que apresentam rocha geradora marinha carbonática tem valores da razão  $H_{34}/H_{35}$  menor que 0,8, combinados com valores da razão  $H_{29}/H_{30}$  maiores que 0,6. Óleos que apresentam valores da razão  $H_{34}/H_{35}$  menores que 0,6 são indicativos de rocha geradora do tipo carvão/resina (PETERS *et al.*, 2005).

#### **- Hopanos/Esteranos**

Essa razão é obtida a partir do somatório dos hopanos  $H_{29}$  a  $H_{33}$  e somatório de todos os isômeros dos esteranos regulares,  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  (MELLO *et al.*, 1988a, 1988b; MELLO & MAXWELL, 1990). A razão Hop/Est está relacionada à maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores). Em geral, baixos valores (menores que 4) dessa razão indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Do contrário, valores altos (maiores que 7) dessa razão indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou retrabalhada por micro-organismos (MELLO *et al.*, 1988a, 1988b; TEIXEIRA, 2012).

#### **- TPP/Dia**

Poliprenóides tetracíclicos  $C_{30}$  são mais notoriamente observados em amostras de baixa salinidade, isto é, ambientes de água doce/salobra, e estão geralmente presentes

em baixos níveis em amostras derivadas de ambientes salinos – marinhos e lacustres salinos (HOLBA *et al.*, 2003). Em ambientes com água de baixa salinidade (doce/salobra), há uma importante contribuição de alga verde da espécie *Chlorococcalean*, produtoras do TPP. Dessa forma, altas concentrações relativas de TPPs em óleos e rochas geradoras são indicativas de ambiente lacustres ou ambientes de transição entre condições lacustres e marinhas (MATEUS, 2016).

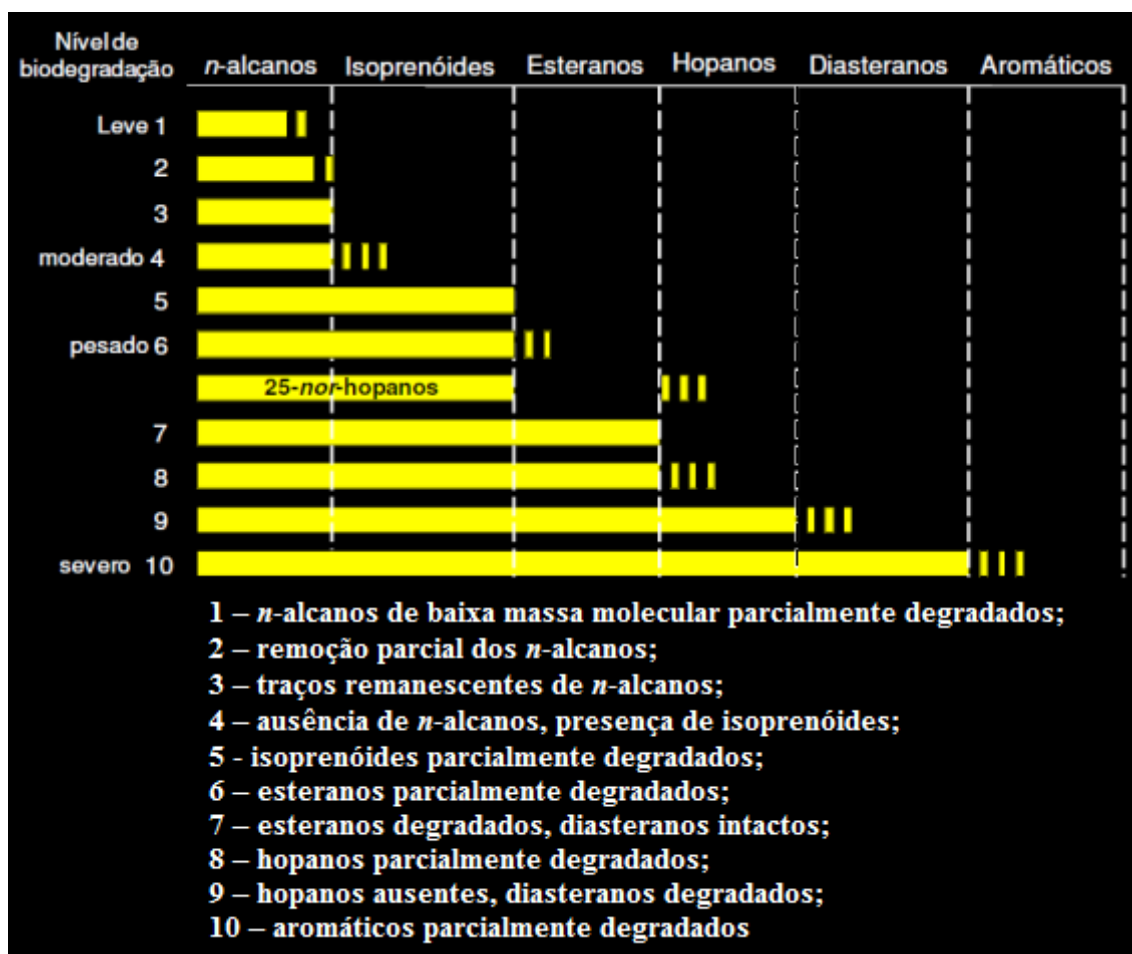
### **1.3.3. Biodegradação e seus parâmetros**

A alteração na composição química devida à ação de micro-organismos é chamada de biodegradação. Ela implica uma mudança na composição química que conduz à alteração de algumas propriedades físico-químicas. Desse modo, o efeito da oxidação causada pela ação de micro-organismos, principalmente bactérias, provoca um aumento na densidade, concentração de enxofre, acidez e viscosidade que, por sua vez, aumentam consideravelmente o custo de produção e refino de petróleo (PETERS *et al.*, 2005; MATEUS, 2016). A capacidade de prever e medir a extensão da alteração por biodegradação é muito importante para avaliar as perspectivas de desenvolvimento em campo. Portanto, a previsão exata da ocorrência e a extensão da biodegradação antes da perfuração são importantes para a avaliação dos riscos na exploração (PETERS *et al.*, 2005; SOARES, 2013).

O petróleo pode sofrer processos de alteração resultantes de degradação aeróbica ou anaeróbica promovida por micro-organismos nos reservatórios (AITKEN *et al.*, 2004, JONES *et al.*, 2007; SOARES, 2013). A velocidade da degradação causada pelas bactérias aeróbicas é maior, contudo, seu efeito não alcança grandes profundidades no reservatório. Isto porque a água que transporta o oxigênio, nem sempre encontra boa permeabilidade na rocha. Para muitos autores, os processos de biodegradação com bactérias anaeróbicas (e.g., bactérias sulfato redutoras) são os principais responsáveis pela degradação da maior parte do petróleo no reservatório. Mesmo sendo processos mais lentos, eles têm mais zonas de oxidação para acontecer e, portanto, abrangem uma maior parte do reservatório (CONNAN *et al.*, 1997). A metanogênese é assinalada como a principal via de biodegradação (MATEUS, 2016). A alta temperatura e salinidade são limitantes à ação microbiana no reservatório (LARTER *et al.*, 2003). Considera-se que a 80 °C a taxa de biodegradação é zero, pois em teoria não há possibilidades de ocorrer

em forma natural micro-organismos que degradem hidrocarbonetos, mesmo que estes sejam hipertermófilos. Em meios hipersalinos, a temperatura limite pode chegar a ser menor de 80°C. Por outro lado, se o reservatório já alcançou a temperatura de paleopasteurização, ainda que tenha uma recarga de hidrocarbonetos, o petróleo estéril não é recolonizado pelas bactérias (WILHELMS *et al.*, 2001; MATEUS, 2016).

Escalas mostrando as alterações químicas que ocorrem durante a biodegradação do petróleo são apresentadas em muitos trabalhos (PETERS & MOLDOWAN, 1993, WENGER *et al.*, 2002, LARTER *et al.*, 2012), sendo a escala de biodegradação de PETERS e MOLDOWAN (PM) a mais conhecida e mencionada. A escala de PM relaciona o grau de biodegradação do óleo com a ordem de remoção dos biomarcadores em níveis crescentes de biodegradação, onde a linha cheia mostra uma alteração inicial das classes de compostos até a total remoção dos mesmos na linha pontilhada (Figura 10). Esta escala varia de 1 a 10, onde em 1 o óleo é caracterizado como leve e 10 o óleo é caracterizado como muito pesado (PETERS *et al.*, 2005).



**Figura 10:** Efeito da biodegradação sobre a composição dos óleos e sequência de remoção dos grupos de compostos selecionados em níveis crescentes de biodegradação (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

O grau de biodegradação de hopanos e esteranos no petróleo é altamente dependente de processos microbiológicos específicos. Existem duas possíveis rotas de biodegradação. A primeira rota consiste no início da formação dos  $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopanos anterior à degradação dos esteranos (PETERS *et al.*, 2005). Em outras palavras, a presença dos  $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopanos indica que houve degradação preferencial dos  $17\alpha(\text{H})$ -hopanos em relação aos esteranos na seguinte ordem:  $\text{C}_{27}\text{-C}_{32} > \text{C}_{33} > \text{C}_{34} > \text{C}_{35}$  hopanos seguidos por  $\alpha\alpha\alpha 20\text{R}$  e  $\alpha\beta\beta 20\text{R} > \alpha\alpha\alpha 20\text{S}$  e  $\alpha\beta\beta 20\text{S}$  e  $\text{C}_{27} > \text{C}_{28} > \text{C}_{29} > \text{C}_{30}$  esteranos (PETERS *et al.*, 2005).

A segunda rota consiste na degradação preferencial dos esteranos regulares anterior à conversão dos  $17\alpha(\text{H})$ -hopanos em  $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopanos (PETERS *et al.*, 2005). Em outras palavras, em óleos biodegradados, a ausência dos  $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopanos pode indicar que houve degradação preferencial dos esteranos regulares em

relação aos 17 $\alpha$ (H)-hopanos na seguinte ordem:  $\alpha\alpha\alpha 20R(C_{27}-C_{29}) > \alpha\alpha\alpha 20S(C_{27}) > \alpha\alpha\alpha 20S(C_{28}) > \alpha\alpha\alpha 20S(C_{29}) \geq \alpha\beta\beta(20S+20R)(C_{27}-C_{29})$  seguidos por  $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29} > C_{27} 22R > 22S$  (PETERS *et al.*, 2005).

A identificação dos compostos desmetilados no petróleo é feita mediante a detecção do fragmento de massa característico  $m/z$  177 na espectrometria de massas.

Muitas razões de biodegradação vêm sendo estudadas e sugeridas nos últimos anos. Razões utilizando 25-*nor*-hopano (25NH), 25,30-bis-*nor*-hopano (25,30 BNH), 25,28-bis-*nor*-hopano (25,28-BNH) e o 25,28,30-tris-*nor*-hopano (TNH) têm sido muito empregadas na investigação da biodegradação por estarem presentes na maioria dos óleos sujeitos a esse processo. Assim, a concentração relativa desses compostos aumenta conforme aumenta o nível de biodegradação (PETERS *et al.*, 2005; SOARES, 2013; MATEUS, 2016).

#### 1.4. Técnicas Cromatográficas

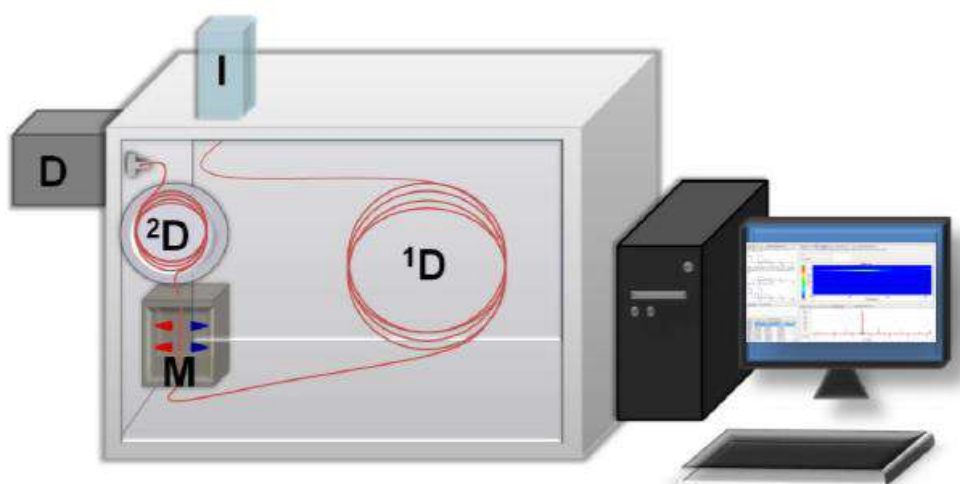
A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e a cromatografia gasosa por detecção com ionização de chama (CG-DIC) são técnicas amplamente empregadas na análise de petróleo. A primeira é utilizada para a identificação dos compostos e a segunda aplicada à quantificação dos mesmos e à análise de *whole oil*. A CG é um método físico-químico de separação fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (DEGANI *et al.*, 1998). É utilizada para separar compostos volatilizáveis (que tenham pontos de ebulição de até 300 °C) e que sejam termicamente estáveis. Na CG-EM, o espectrômetro de massas faz a caracterização dos compostos orgânicos através de fragmentos iônicos, que, na maioria das vezes, são produzidos pelo modo de impacto eletrônico. Este modo de ionização, cuja energia de bombardeamento pode variar de 12 a 100 eV, produz os fragmentos pelo bombardeio das moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons de alta energia. Geralmente é usado o valor de 70 eV. Imediatamente após a ionização da amostra, as moléculas ou seus fragmentos ionizados entram no setor de análise do espectrômetro de

massas, onde são separados de acordo com a razão massa/carga ( $m/z$ ). O analisador mais comumente usado é o de quadrupolo. Neste, a velocidade de varredura é grande suficiente para obter diversos espectros de massa por pico eluído no cromatógrafo (SILVERSTEIN *et al.*, 1994; SANTESTEVAN, 2008). O principal problema na análise por CG-EM são as coeluições, que dificultam a identificação correta de muitos compostos em misturas complexas como as amostras petroquímicas, obtendo interpretações equivocadas. A variedade de classes químicas com diferentes volatilidades e polaridades e o grande número de compostos presentes em amostras de óleo tornam difícil a separação e identificação de biomarcadores em análises por CG-EM.

A caracterização dos biomarcadores no petróleo requer técnicas sofisticadas de análise, que possibilitem a detecção de pequenas quantidades em uma matriz extremamente complexa, possibilitando contornar problemas de coeluição e obter informações mais confiáveis sobre a identidade e quantidade dos biomarcadores (DE GRANDE *et al.*, 1993; SOARES, 2013). O objetivo geral de novas tecnologias para cromatografia gasosa é viabilizar a separação, identificação e quantificação rápidas do maior número de constituintes em misturas complexas, usando equipamentos relativamente simples e robustos. Essas metas têm sido atingidas através de aperfeiçoamentos nos diversos módulos dos sistemas cromatográficos. Por exemplo, colunas cromatográficas capilares de diâmetros muito pequenos e, portanto, de alta eficiência, além de vazões elevadas de gás de arraste, rampas de aquecimento de forno de coluna de dezenas a centenas de graus por minuto, sistemas digitais de controle e aquisição de dados, aumento da capacidade aparente de separação, entre outros. Entretanto, muitos desses recursos já atingiram seus limites máximos de desempenho e aperfeiçoamento. Porém, uma das vertentes mais promissoras para esses desenvolvimentos se baseia no conceito da separação multidimensional, no qual a amostra é submetida sequencialmente a diferentes processos de eluição (PEDROSO *et al.*, 2009). A cromatografia a gás bidimensional abrangente (CGxCG) surge como uma ferramenta poderosa para superar as limitações da CG unidimensional. É uma técnica capaz de separar os componentes de uma amostra complexa em um plano de retenção, segundo suas volatilidades e polaridades.

### 1.4.1. Princípios da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (CG×CG)

A CG×CG, desenvolvida por John Phillips e colaboradores em 1991 (SCHOENMAKERS *et al.*, 2000), é caracterizada pela utilização sequencial de duas colunas cromatográficas, uma convencional e outra mais curta e estreita, conectadas em série através de um modulador (Figura 11) (SCHOENMAKERS *et al.*, 2000; VON MÜHLEN *et al.*, 2006). O sistema de modulação entre as duas colunas tem como funções principais fracionar e refocalizar as frações que eluem da primeira coluna, causando assim uma compressão das bandas cromatográficas. Além disso, ele direciona as frações da primeira para segunda coluna, onde a eluição é muito rápida (ADAHCHOUR *et al.*, 2006). Toda a amostra injetada na primeira coluna ou uma parte representativa da mesma é transferida para a segunda coluna e para o detector – por isso o uso do adjetivo abrangente (SCHOENMAKERS *et al.*, 2000; KIEPPER, 2013).



**Figura 11:** Esquema representativo de um sistema CG×CG composto por um modulador criogênico de quatro jatos e duplo estágio, onde **I** = injetador, **D** = detector, **M** = modulador, **<sup>1</sup>D** = coluna convencional 1D e **<sup>2</sup>D** = coluna mais curta 2D (COUTINHO, 2017).

Os sistemas de CG×CG podem funcionar com apenas um forno (Figura 12), apresentando assim condições idênticas de programação de temperatura para ambas as colunas, ou com dois fornos diferentes, permitindo que a programação de temperatura da segunda coluna seja mais flexível e independente (DALLÜGUE *et al.*, 2003). O programa de temperatura do segundo forno é sempre mais elevado que o do primeiro forno, normalmente na ordem de 10 °C.

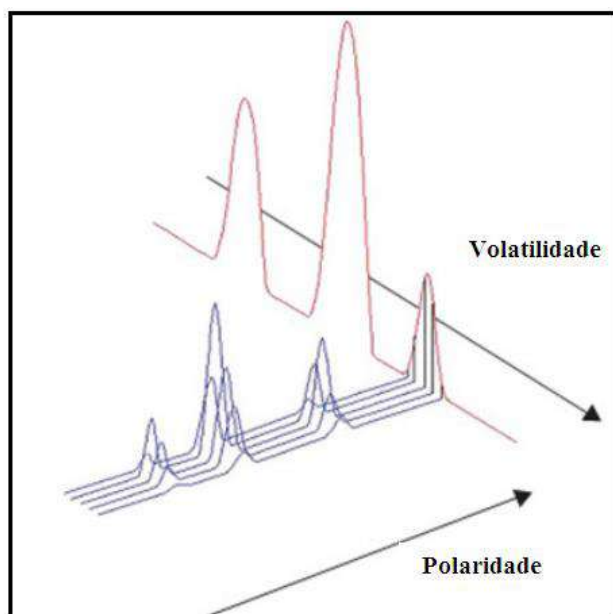




**Figura 12:** Forno do cromatógrafo aberto mostrando (a) a posição do modulador e as colunas de primeira e segunda dimensão e (b) o modulador em detalhes.

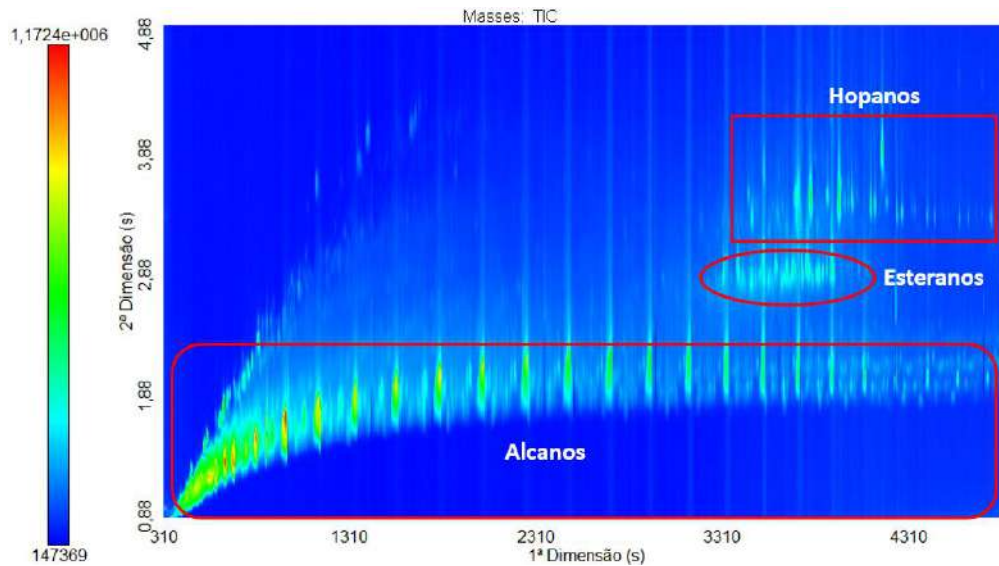
O modulador é considerado o coração da cromatografia bidimensional, e é uma interface entre duas colunas acopladas em série. Existem diversos tipos de moduladores, mas o mais utilizado é o modulador criogênico de dois estágios e quatro jatos. Os analitos saem da primeira coluna, entram no modulador, então recebem um jato frio, que os condensa e focaliza. Posteriormente, os analitos recebem um jato quente que vai liberá-los, depois novamente um jato frio para condensar e focalizar, e a seguir, outro jato quente para liberar os analitos que irão para a segunda coluna. Os jatos frios são de nitrogênio vaporizado que saem por orifícios e os jatos quentes são de ar comprimido aquecido saindo por frestas (SOARES, 2013). Os períodos de modulação devem ser ajustados, a fim de compatibilizá-los com o tempo de separação na segunda coluna, minimizando o alargamento da banda comprimida. Desta maneira, a sensibilidade e a resolução são significativamente aumentadas quando comparadas às da CG convencional (VON MÜHLEN *et al.*, 2006).

Idealmente, para atender ao princípio da ortogonalidade (Figura 13), as duas colunas utilizadas em CG×CG devem apresentar fases estacionárias com mecanismos de retenção diferentes e independentes um do outro (DALLÜGUE *et al.*, 2003; TRAN *et al.*, 2010).



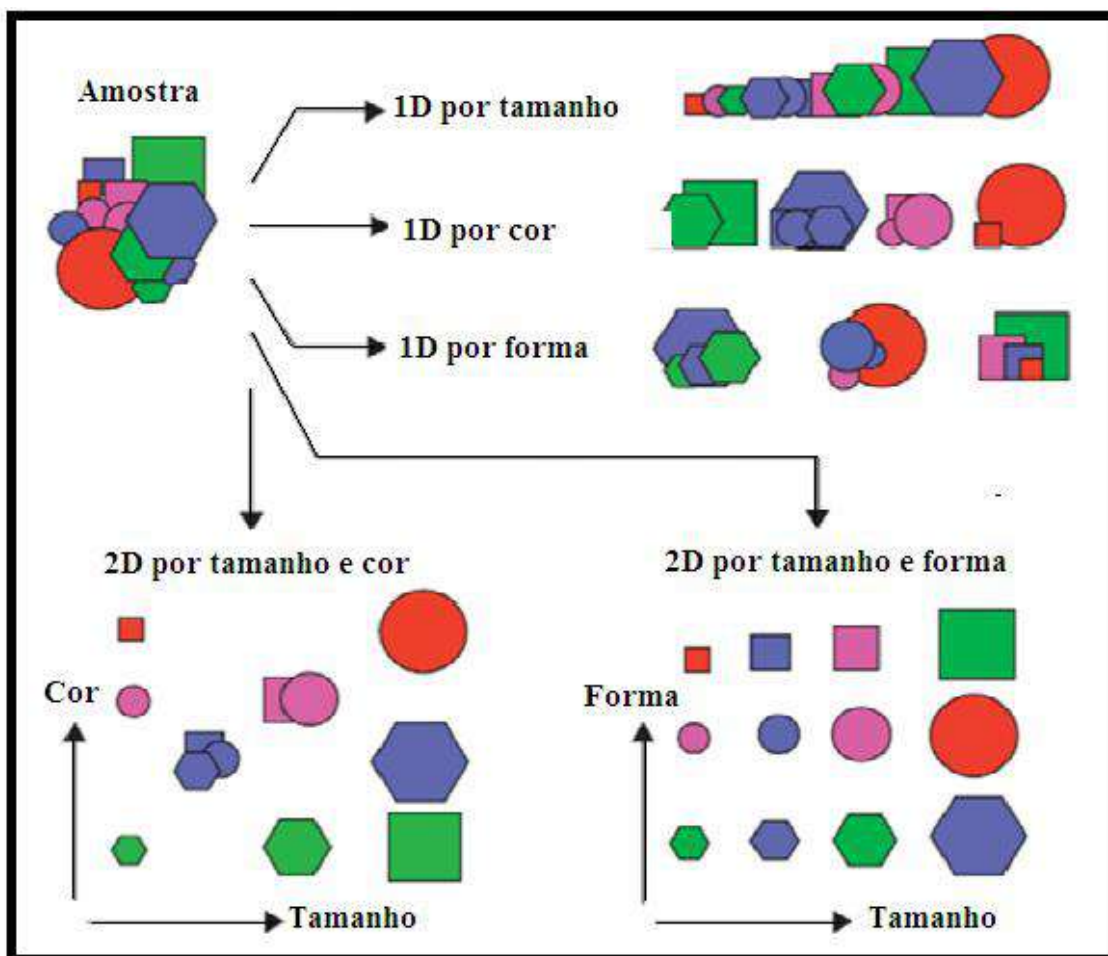
**Figura 13:** Esquema evidenciando a ortogonalidade das colunas cromatográficas ou os mecanismos de retenção independentes (SOARES, 2013).

A combinação de duas colunas cromatográficas com mecanismos de separação ortogonais entre si leva a um significativo aumento da seletividade (VON MÜHLEN *et al.*, 2006). A forma mais tradicional de separação ortogonal em CG×CG é a chamada “fase convencional”, que ocorre quando uma primeira coluna com uma fase estacionária apolar (ou de baixa polaridade) é associada a uma segunda coluna com uma fase estacionária polar (ou relativamente polar). Neste caso, a separação dos analitos na primeira dimensão (1D) se baseia na volatilidade, enquanto na segunda dimensão (2D) a separação é baseada na polaridade ou estrutura molecular (VAN DEURSEN *et al.*, 2000; VON MÜHLEN *et al.*, 2006; VENDEUVRE *et al.*, 2007; ÁVILA, 2010). A utilização de uma coluna polar na 1D e uma coluna apolar na 2D caracteriza a chamada “fase inversa” (VENDEUVRE *et al.*, 2005). A ortogonalidade da CG×CG leva à obtenção de cromatogramas estruturados (Figura 14), onde os compostos são distinguidos no plano cromatográfico por suas classes químicas (DALLÜGUE *et al.*, 2003; VENDEUVRE *et al.*, 2007; VON MÜHLEN *et al.*, 2006). Picos de substâncias relacionadas estruturalmente – séries homólogas, isômeros de cadeia ou de posição – aparecem agrupados em regiões claramente definidas do diagrama CG×CG (PEDROSO *et al.*, 2009; KIEPPER, 2013).



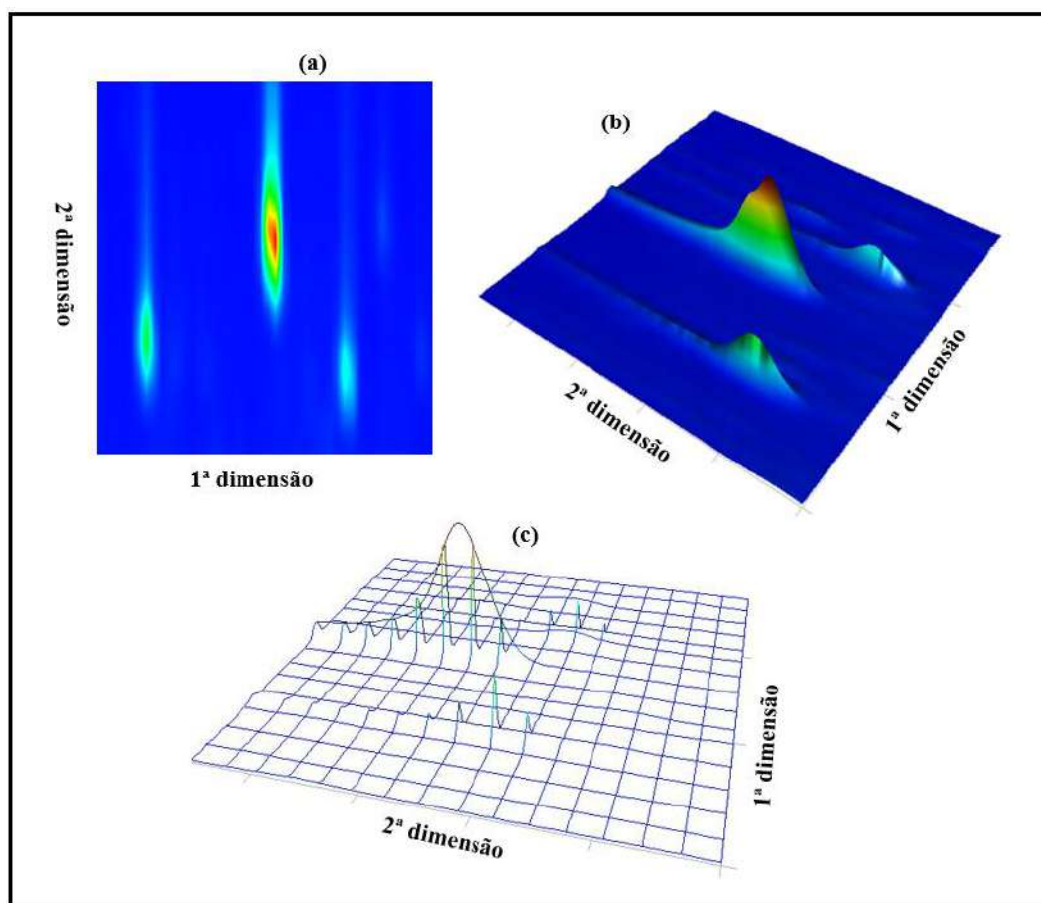
**Figura 14:** Exemplo de cromatograma estruturado.

Assim, a título de ilustração, suponha uma amostra genérica complexa com compostos de formas, tamanhos e cores diferentes. Quando analisada pelo sistema unidimensional, apenas um critério é empregado para a separação, quer seja ele cor, tamanho ou forma. Já o sistema bidimensional utiliza dois critérios para a separação, como forma e tamanho, cor e forma ou cor e tamanho (Figura 15) (SOARES, 2013).



**Figura 15:** Exemplificação dos critérios de separação em um sistema bidimensional (Adaptado de SOARES, 2013).

A visualização dos picos dos cromatogramas pode ser feita de três formas: diagrama 2D (bidimensional) ou 3D (tridimensional), onde as cores dão indicação da intensidade do sinal, ou ainda diagramas de contorno, onde as linhas de contorno fazem a indicação da intensidade do sinal (Figura 16).



**Figura 16:** Formas de visualização dos resultados (a) diagrama de cores bidimensional 2D, (b) diagrama de cores tridimensional 3D e (c) diagrama de contorno ou topográfico.

O acoplamento da CG×CG com a espectrometria de massas possibilita uma melhor caracterização individual dos compostos, pois além das separações obtidas pelas duas colunas cromatográficas, temos uma terceira dimensão de separação, o espectro de massas. Os detectores acoplados a CG×CG devem ter a capacidade de medir precisamente picos extremamente rápidos e estreitos. Dessa forma, um espectrômetro de massas de rápida aquisição de espectros é requerido. Neste contexto, o espectrômetro de massas com analisador de massas do tipo tempo de voo (EMTdV) é o mais adequado para ser acoplado a um sistema CG×CG. Outra vantagem da utilização do EMTdV é que o espectro de massas não varia ao longo do pico cromatográfico, possibilitando a realização da deconvolução espectral, um tratamento de dados realizado pelo *software* que permite a separação de compostos diferentes que coeluem cromatograficamente tanto em 1D quanto em 2D, por diferenças nos perfis dos espectros de massas (VON MÜHLEN *et al.*, 2006; KIEPPER, 2013).

## 2. MOTIVAÇÃO

Atualmente, diversas novas fontes de energia e combustíveis vêm sendo aprimoradas, contudo, o petróleo continua sendo a mais utilizada pela humanidade. A demanda por energia no mundo é cada vez maior. Na extensa cadeia de valor da indústria petrolífera, encontrar as acumulações de petróleo é o primeiro passo a ser dado. Uma vez constatada a viabilidade técnico-econômica de um campo ou de um bloco, a tarefa é então explorar o óleo, seja em terra (*onshore*), seja no mar (*offshore*). Estas atividades estratégicas são compostas por etapas complexas e processos decisórios que envolvem altos riscos e investimentos. A caracterização adequada dos constituintes do petróleo é uma informação indispensável para todas as operações de sua extração desde as estimativas das reservas existentes até os projetos para sua produção, transporte, refino e distribuição dos seus produtos. É de grande importância a correlação entre a composição do óleo e o estágio de maturação da rocha geradora que o originou. Esta correlação permite a reconstituição de rotas de migração a partir das rochas geradoras e a estimativa do tempo de geração e expulsão por técnicas de modelagem de bacias, reduzindo o risco exploratório na bacia investigada. A análise de biomarcadores geoquímicos no petróleo é de suma importância também para determinar a qualidade do óleo a ser extraído de cada reservatório. Óleos biodegradados possuem características como acidez e viscosidade elevadas e baixo grau API; como resultado, geram maiores custos financeiros na produção, transporte, processamento e refino. O estudo de óleos e das razões geradas pelos seus biomarcadores é bastante complexo. A inclusão de biomarcadores não usuais e razões que os envolva, podem gerar novas e valiosas informações sobre as amostras e o sistema petrolífero. Isto, aliado a uma boa técnica cromatográfica que permita separar, identificar e resolver a maior quantidade de compostos possíveis facilitaria em muito os estudos geoquímicos.

A grande diversidade de compostos presentes no petróleo e a complexidade da matriz dificultam a sua análise detalhada. A cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (CG×CG-EMTdV) surge como uma ferramenta poderosa para solucionar os problemas de coeluições que ocorrem em cromatografia unidimensional, devido à sua alta resolução cromatográfica e seletividade. Além disso, a possibilidade de obter o espectro de massas detalhado dos

óleos e suas frações torna possível, inclusive, a investigação sobre biomarcadores não usuais e, com isso, a proposta de novos parâmetros úteis nos estudos geoquímicos.

### 3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi a caracterização química da fração de hidrocarbonetos saturados de óleos com características diferentes por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (CGxCG-EMTdV), em amostras do Golfo do México e brasileiras, com intuito de identificar biomarcadores não usuais.

#### 3.1. Objetivos Específicos

- Analisar as amostras por CG-DIC (*whole oil* - óleo total) e por CG-EM;
- Caracterizar geoquimicamente os compostos usuais presentes por CGxCG-EMTdV;
- Determinar as razões de biomarcadores usuais;
- Caracterizar geoquimicamente os compostos não-usuais por CGxCG-EMTdV.



## 4. ÁREA DE ESTUDO

Neste trabalho foram usados óleos de diferentes bacias. Destes, três são da Bacia de Campeche, Golfo do México, e quatro de bacias brasileiras (Solimões, Potiguar e Campos). Portanto, a área de estudo será dividida em duas partes: Bacia de Campeche e bacias brasileiras.

### 4.1. Bacia de Campeche – México

O Golfo do México ocupa grande parte da porção Sudeste dos Estados Unidos. Sua porção mexicana faz fronteira a Norte com as águas territoriais dos Estados Unidos em um paralelo alinhado aproximadamente com a foz do Rio Grande. As porções costeiras a Leste, Norte e Noroeste do Golfo pertencem aos Estados Unidos da América, especificamente os Estados da Flórida, Alabama, Mississippi, Louisiana e Texas; suas porções costeiras a Sul e Sudoeste, ao território mexicano, especificamente os estados de Tamaulipas, Veracruz, Tabasco, Campeche e Yucatán; a Sudeste, o mesmo faz fronteira com Cuba. Além disso, é conectado ao Oceano Atlântico através do estreito de Flórida e ao Mar do Caribe através do Canal de Yucatán (Figura 17) (PEDROSO, 2009).

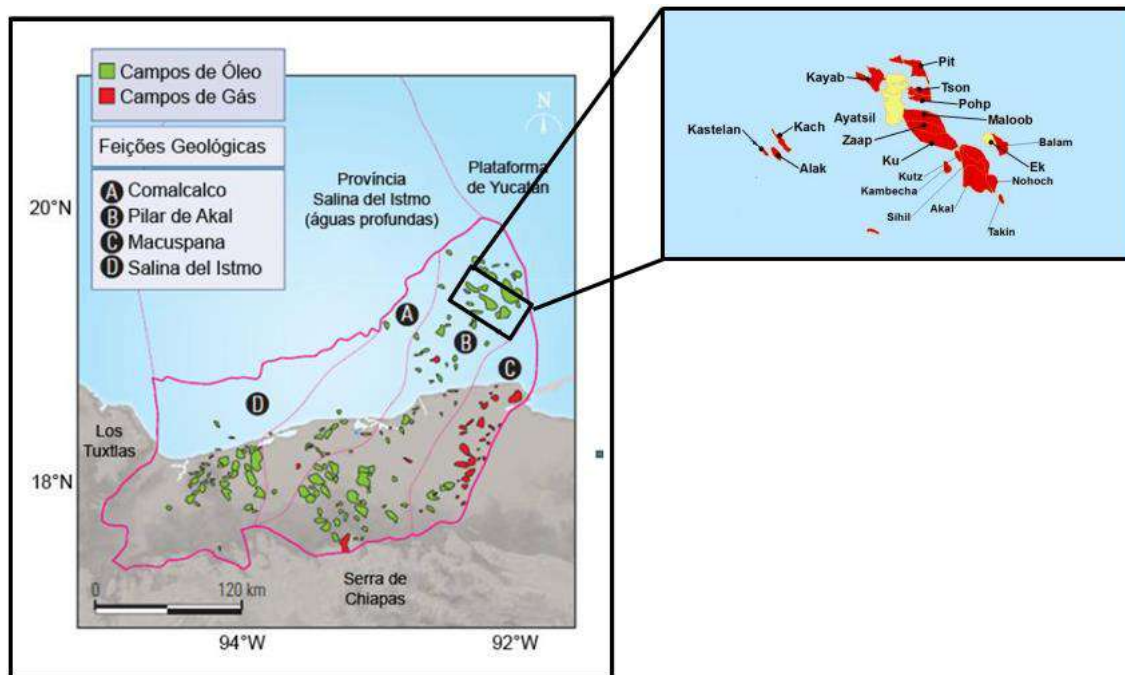


**Figura 17:** Mapa de localização do Golfo do México. Fonte: Cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google maps* 2018.

O Golfo do México ocupa uma área de aproximadamente 1,5 milhões de km<sup>2</sup>, medindo cerca de 1.600 km de Leste a Oeste e 900 km de Norte a Sul. Aproximadamente 38% do Golfo correspondem a zonas litorâneas e entremarés (< 20 m de profundidade) (TEIXEIRA, 2012). As áreas da plataforma continental (< 180 m) e a zona de talude (180 m a 3000 m) representam 22% e 20%, respectivamente, e as regiões abissais, com lâminas d'água superiores a 3000 m, equivalem aos últimos 20%. A província batimétrica “*Sigsbee Deep*”, localizada no quadrante sudoeste, consiste na região mais profunda do Golfo, com profundidades que variam de 3.750 a 4.384 metros (PEDROSO, 2009).

Golfo do México é uma das maiores províncias petrolíferas mundiais, com uma história de produção de petróleo de mais de 100 anos. Em meados da década de 90, foram descobertos na região mais de 230 bilhões de barris de óleo equivalente (Bboe). A seqüência sedimentar cenozóica constitui o principal reservatório, tendo armazenado 130 Bboe. Em seguida, as unidades do Cretáceo, com volumes superiores a 85 Bboe. Por fim, ocorrem as seções Jurássicas, que possuem reservas descobertas que somam 15 Bboe. Atualmente a produção de petróleo no Golfo do México gira em torno de quase 2 milhões de barris de óleo por dia (<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=30752>).

A porção mexicana do Golfo é constituída por diversas bacias sedimentares produtoras de óleo e gás. Esse estudo se concentra na Sonda de Campeche (em especial no Pilar de Akal), onde estão localizados os campos petrolíferos de Cantarell, compreendendo o bloco Ku-Mallob-Zaap (KuMaZa) (Figura 18) (TEIXEIRA, 2012) . A Sonda de Campeche é uma zona produtora localizada no sudeste do México, entre as latitudes de 18° N e 20° N e as longitudes de 92° W e 94° W. Compreende, na sua parte terrestre, os estados de Tabasco, Chiapas, Campeche e Veracruz. Seus limites no mar estão situados na atual plataforma continental desta região do Golfo do México (TEIXEIRA, 2012).



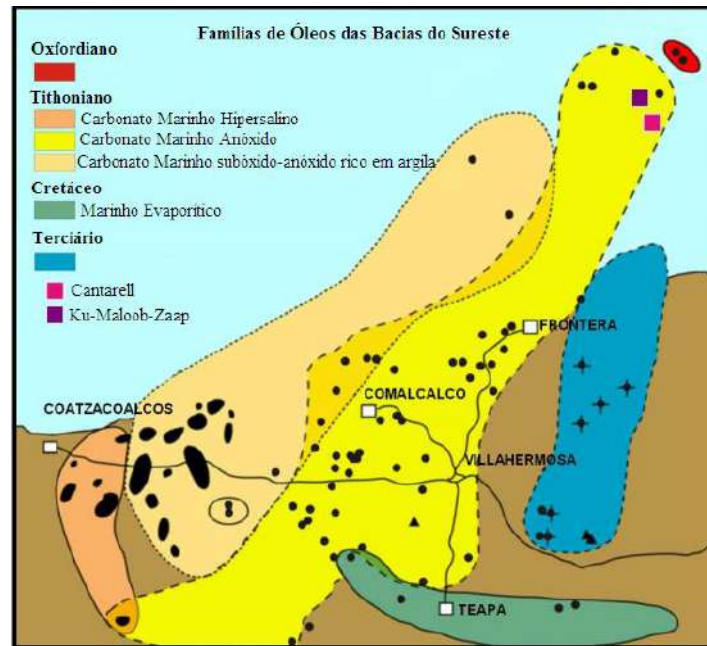
**Figura 18:** Localização dos campos de óleo e gás da Sonda Campeche (Adaptado de TEIXEIRA, 2012).

O Pilar de Akal é a extensão *offshore* do Villahermosa *Uplift*, que está localizado entre as bacias da Comalcalco e Macuspana. A zona de talude da plataforma de Yucatán define seu limite nordeste. A tectônica salina desempenha um papel importante na definição estrutural da maioria dos campos de petróleo, como Cantarell (MIRANDA *et al.*, 2004).

Os complexos petrolíferos de Cantarell e Ku-Maloob-Zaap são os mais significativos em termos de produção e estão localizados em um sistema complexo de estruturas compressivas na Sonda de Campeche. Essa região compreende mais de 24 campos e é a província de hidrocarbonetos mais prolífica do México (MITRA *et al.*, 2005).

Guzman-Vega e Mello (1999) identificaram em seus estudos quatro famílias de petróleo relacionadas a idades e sistemas deposicionais distintos em óleos e rochas da região sudeste do México: Oxfordiano (Jurássico Superior), Tithoniano (Jurássico Superior), Cretáceo Inferior e Terciário. As rochas geradoras associadas ao Jurássico (Oxfordiano e Tithoniano) e Cretáceo Inferior estão associadas a ambientes marinhos carbonáticos. Por outro lado, rochas geradoras relacionadas a óleos terciários correspondem a sistemas deposicionais siliciclásticos marinhos e deltaicos. Amostras de óleos dos complexos petrolíferos de Cantarell e Ku-Maloob-Zaap são correlacionadas

com a rocha geradora do Tithoniano (Jurássico Superior) depositada em ambiente marinho carbonático (Figura 19, Tabela 1) (PEDROSO, 2009; TEIXEIRA, 2012).



**Figura 19:** Mapa com a localização espacial das famílias de óleos encontradas no Golfo do México (Adaptado de GUZMÁN-VEJA & MELLO, 1999 e TEIXEIRA, 2012).

**Tabela 1:** Dados dos campos petrolíferos de Pilar de Akal e propriedades de suas rochas reservatórios (TEIXEIRA, 2012).

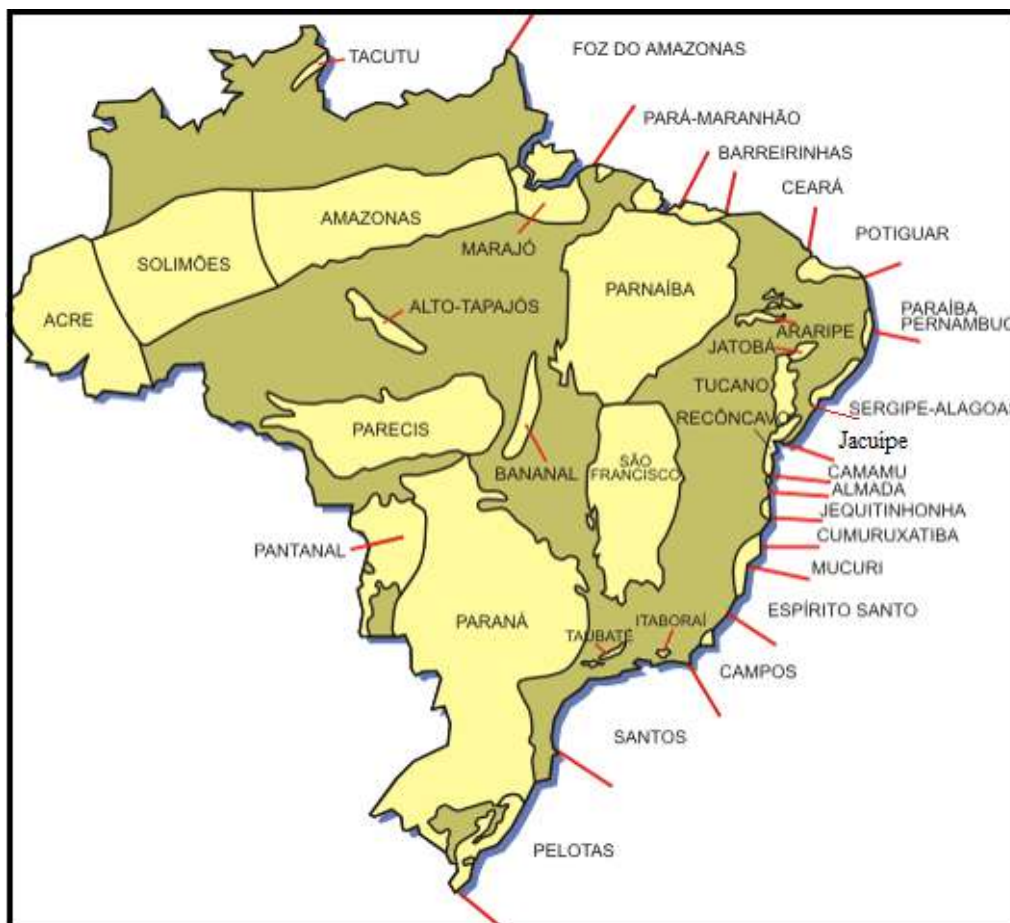
Propriedades das rochas reservatórios								
Campo	Ano da Descoberta	Profundidade do reservatório (m)	° API	Idade	Litologia	Fácies	Área (km <sup>2</sup> )	Tipo de Trapa
Akal	1976	2492	24	Jurássico	nd*	Brecha	nd	nd*
Chac	1976	3545	20	Paleoceno	Carbonato	Brecha	nd	nd*
Kutz	1976	3100	22	Eoceno/Paleoceno/Cretáceo	Dolomita	Brecha	nd	Anticlinal
Nohoch	1976	2350	24	Paleoceno	Carbonato	Brecha	nd	nd*
Ku	1979	2550	20	Eoceno/Paleoceno/Cretáceo	Dolomita	nd*	50	Anticlinal
Maloob	1979	2890	20	Paleoceno/Cretáceo	Dolomita	nd*	30	Anticlinal
Zaap	1975	2941	20	Eoceno/Paleoceno/Cretáceo	Dolomita	Brecha	nd*	Anticlinal

\*nd = não determinado

## 4.2. Bacias Brasileiras

O Brasil, com suas dimensões continentais, conta com uma área sedimentar de 6.436.000 km<sup>2</sup> (Figura 20). Em sua porção terrestre – cerca de 4.880.000 km<sup>2</sup> – mais de 20 bacias são conhecidas, possuindo diferentes histórias evolutivas e idades de formação, compondo um complexo terreno sedimentar de múltiplos desafios para os exploracionistas. Bacias proterozóicas, paleozóicas, cretáceas e terciárias distribuem-se desde o Sul-Sudeste até o Nordeste e Amazônia (LUCCHESI, 1998). O restante da área sedimentar brasileira está distribuído ao longo da margem continental, onde 1.550.000 km<sup>2</sup> se distribuem por bacias sedimentares cretácico-terciárias de Margem Atlântica, até a cota batimétrica de 3.000 metros, a partir do extremo sul, em águas territoriais limítrofes com o Uruguai, até o norte terminal, na fronteira com a Guiana Francesa. A região de águas profundas a ultraprofundas das bacias brasileiras abrange 780.000 km<sup>2</sup>, entre as cotas batimétricas de 400 e 3.000 metros. Oito províncias respondem, hoje em dia, pela produção doméstica de petróleo no Brasil, incluídas nas bacias Solimões, Ceará, Potiguar, Sergipe–Alagoas, Recôncavo, Espírito Santo, Campos e Santos (MILANI & ARAÚJO, 2003).

Para a formação do petróleo, é necessário que as bacias tenham sido formadas em condições muito específicas. No caso das bacias da margem continental, espessas camadas de sedimentos marinhos soterraram intervalos ricos em matéria orgânica a grandes profundidades e propiciaram condições para a geração de quantidades apreciáveis de petróleo (GUARDADO *et al.*, 1989; SILVA, 2008).



**Figura 20:** Mapa de localização das bacias brasileiras, com destaque para aquelas estudadas neste trabalho (Modificado de MILANI & ARAÚJO, 2003).

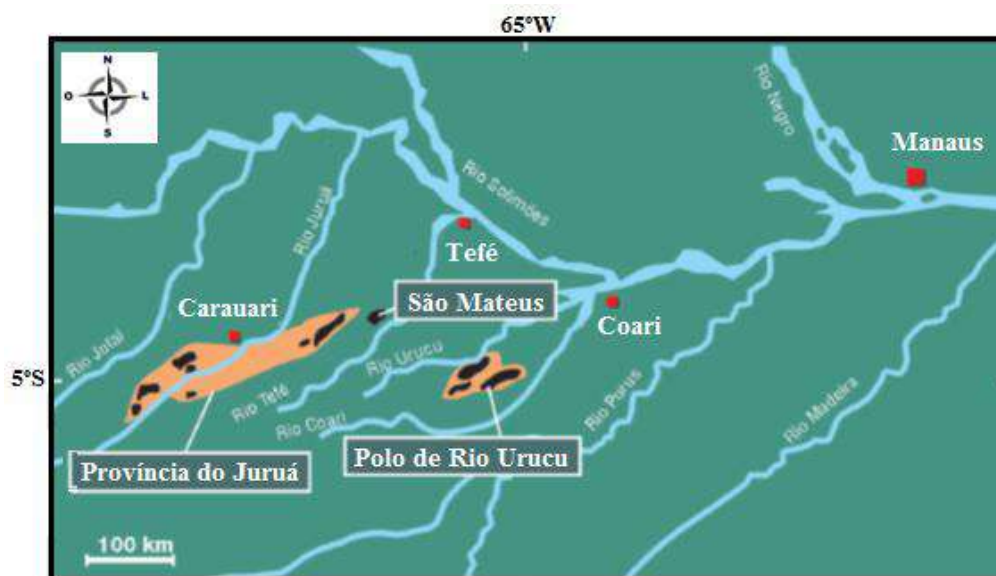
#### 4.2.1. Solimões

A Bacia do Solimões, situada na Região Norte do Brasil, entre os paralelos de 2° e 8° S e meridianos 62° e 72° O, abrange uma área total de cerca de 600.000 km<sup>2</sup>, dos quais apenas 350.000 km<sup>2</sup> são prospectáveis para petróleo. Esta bacia (Figura 21) é limitada a Norte pelo Escudo das Guianas, a Sul pelo Escudo Central Brasileiro, a Leste pelo Arco de Purus e a Oeste pelo Arco de Iquitos (SILVA, 2013). Em conjunto com a Bacia do Amazonas, a Bacia do Solimões constitui ampla calha intracratônica com 2.500 km de comprimento, 500 km de largura e até 5.000 m de profundidade (MILANI & ARAÚJO, 2003).

Atividades exploratórias têm sido executadas na bacia desde os anos 50. Em 1978, foi constatada a primeira acumulação de gás, na área do Rio Juruá; em meados dos anos 80, foi descoberta a província de gás e óleo do Rio Urucu. Foram perfurados 206 poços



exploratórios e 156 poços de desenvolvimento e produção na bacia (ANP/BDEP, 2015). O campo Rio Urucu possui 32 poços produtores somando um volume “*in place*” de 47,55 milhões de m<sup>3</sup> de óleo e 2,42 milhões de m<sup>3</sup> de condensado. Já a produção acumulada é de 19,31 milhões de m<sup>3</sup> de óleo e 0,10 milhões de m<sup>3</sup> de condensado (ANP, 2016).



**Figura 21:** Bacia do Solimões, com a localização das principais acumulações petrolíferas já descobertas e da área produtora do Polo do Rio Urucu (MILANI & ARAÚJO, 2003).

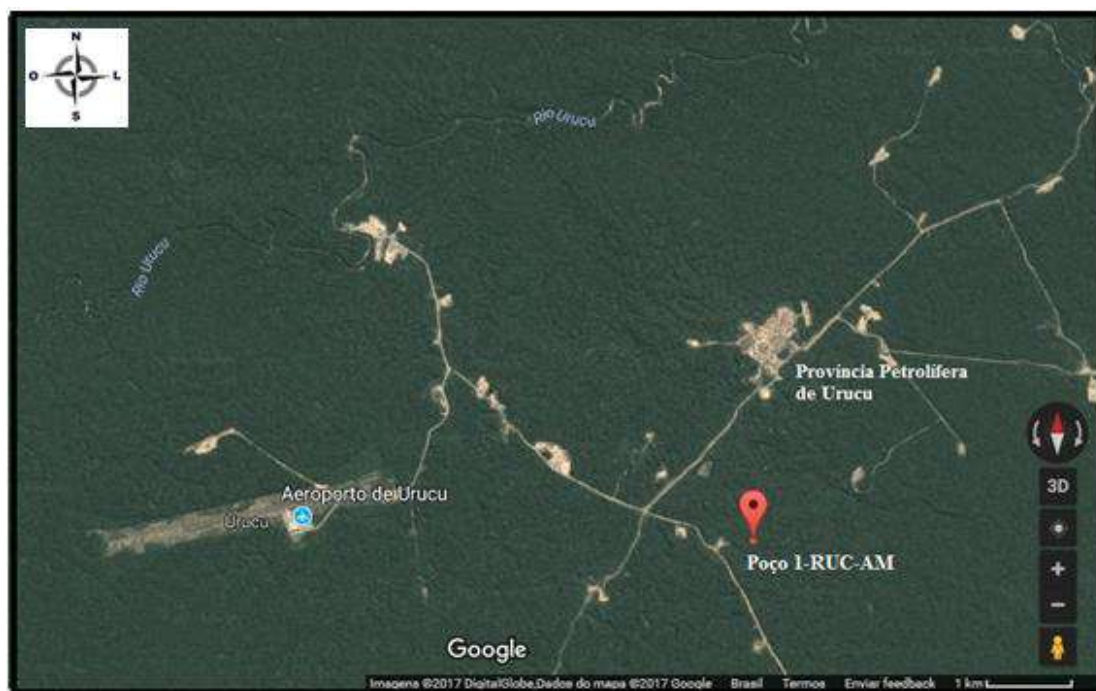
O Alto de Carauari divide a bacia em Sub-bacia do Juruá, a leste, e Sub-bacia do Jandiatuba, a oeste. As rochas paleozoicas não afloram e encontram-se intrudidas por diques e soleiras de diabásio, os quais influenciaram fortemente a evolução térmica da matéria orgânica contida na rocha geradora e do petróleo acumulado na rocha reservatório, compensando a baixa efetividade da sobrecarga sedimentar e reduzido gradiente geotérmico (BARATA & CAPUTO, 2007; EIRAS, 1998). A ocorrência dos pacotes sedimentares paleozoicos não-aflorantes restringe-se a dois terços de sua área total, uma vez que, com a evolução mesocenozoica do continente, esta seção mais antiga ficou sotoposta a um pacote arenoso continental de idade cretácica a recente.

Dois sistemas petrolíferos são identificados na bacia: Jandiatuba-Juruá (!) e Jandiatuba-Uerê (.). O primeiro contém atualmente 99,8% das acumulações comerciais, sendo constituído por rochas geradoras representadas pelos folhelhos radioativos devonianos (Frasniano Superior) da Formação Jandiatuba, com espessura máxima de 40



a 50 m e carbono orgânico total (COT) máximo de 8,25%. O sistema petrolífero Jandiatuba-Uerê é deficiente em vários aspectos, visto que os seus reservatórios, arenitos da Formação Uerê (Devoniano Superior), possuem grande variação e heterogeneidade de distribuição de porosidade. O contato gerador-reservatório é posicionado estratigraficamente acima do gerador, condição que favorece os processos de migração. As rochas reservatório são os arenitos carboníferos da Formação Juruá, com até 50 m espessura, onde os arenitos eólicos da seção superior apresentam até 22,5% de porosidade e permeabilidade de 100 a 320 mD. Por sua vez, os arenitos flúvio deltaicos da seção basal apresentam porosidade de 9-11% e permeabilidade de 1 a 350 mD. As rochas selantes são evaporitos (anidrita e halita) e folhelhos, também carboníferos, presentes dentro da própria Formação Juruá e na base da Formação Carauari. As trapas são do tipo estrutural e consistem em anticlinais formadas nos blocos altos de falhas reversas com direção geral NE-SO, desenvolvidas durante o megacisalhamento do Solimões (BARATA & CAPUTO, 2007).

O óleo amostrado da Bacia do Solimões no presente estudo provém do poço pioneiro, 1-RUC-AM, no Campo Rio Urucu (Figura 22). A perfuração deste poço, em 1986, revelou a primeira descoberta comercial de óleo em rochas paleozoicas no Brasil. O óleo tem densidade de 41° API, sendo produzido juntamente com condensado (60 a 70° API) e gás (80% metano, etano e propano) (BARATA & CAPUTO, 2007).



**Figura 22:** Vista panorâmica da Província Petrolífera do Urucu e do ponto de localização do poço 1-RUC-AM. Fonte: Cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google Earth*, 2017.

#### 4.2.2. Bacia Potiguar

Na Bacia Potiguar ocorreram bons resultados exploratórios, com as descobertas de inúmeros campos de petróleo, que se localizam na margem equatorial, extremo nordeste do Brasil, abrangendo o Estado do Rio Grande do Norte e uma pequena parte do Estado do Ceará. A bacia abrange dois domínios, o terrestre e o marítimo, com particularidades no tocante à geologia e à história exploratória (ARARIPE & FEIJÓ, 1994; SPIGOLON, 2003). A porção submersa da Bacia Potiguar situa-se na Plataforma Continental dos estados do Rio Grande do Norte e Ceará, abarcando uma área de 26.500 km<sup>2</sup>. Já a porção terrestre cobre a área de 22.000 km<sup>2</sup>, incluindo um gráben confinado, não-aflorante, que abriga sedimentos lacustres de idade neocomiana com espessura total máxima de 6.000 m (MILANI & ARAÚJO, 2003).

Os levantamentos sísmicos na porção *offshore* da Bacia Potiguar iniciaram-se em 1971, sendo que a primeira descoberta comercial, o Campo de Ubarana, aconteceu em 1973. Atualmente, a produção de óleo em Potiguar é de 59,927 boe/dia e 1196 Mm<sup>3</sup>/dia de gás natural (BOLETIM MENSAL DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 2017).

Nessa bacia, os horizontes geradores se restringem às formações Pendência (estágio rifte) e Alagamar (estágio golfo), que representam um volume considerável de folhelhos e margas, ricos em matéria orgânica do tipo I e II. Na Formação Pendência, o conteúdo de carbono orgânico total (COT) é, em média, de 4%, com potencial gerador de petróleo (S2) de 35 kg HC/ton rocha e índice de hidrogênio (IH) variando de 200 a 700 mg HC/g COT. Para a Formação Alagamar, os valores de COT alcançam 6%, com S2 de 40 kg HC/ton rocha e IH de 300 a 800 mg HC/g COT (TRINDADE *et al.* 1992; SANTOS NETO & HAYES, 1999; SPINGOLON, 2003).

Os óleos formados pela formação Alamar se dividem em duas classes distintas: óleos marinhos evaporíticos e óleos mistos. Os óleos marinhos evaporíticos são formados pelos folhelhos e margas das Camadas Ponta do Tubarão e Membro Galinhos. Estes óleos apresentam as seguintes características geoquímicas: porcentagem de hidrocarbonetos saturados em torno de 55%, teor de enxofre consideravelmente elevado para óleos brasileiros ( $> 0,5\%$ ) e valor de  $\delta^{13}\text{C}$  maior que  $-26,6\%$ ; predominância de alcanos normais de baixo peso molecular ( $< n \text{ C}_{19}$ ); maior abundância de fitano relativamente ao pristano; ligeira predominância par/ímpar na distribuição dos *n*-alcanos; baixa razão hopano/esterano (0,4-0,2); presença de C<sub>30</sub>-esteranos (2-, 3- e 4-metil esteranos) e dinosteranos; alta abundância relativa de  $\beta$ -carotano e gamacerano; razão Ts/Tm menor que 1; Razão C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub>-hopano maior ou igual a 1; alta abundância de C<sub>27</sub> esteranos relativamente ao homólogo C<sub>29</sub> (MELLO *et al.*, 1988a; MELLO *et al.*, 1988b; SILVA, 2008). Já os óleos mistos incluem óleos marinhos evaporíticos e óleos gerados a partir de folhelhos lacustres de água doce do Membro Upanema da Formação Pendência. Apresentam predominância de características geoquímicas ora relacionadas ao ambiente lacustre de água doce, ora ao ambiente marinho evaporítico (MELLO *et al.*, 1988a; SILVA, 2008). Os óleos marinhos evaporíticos e mistos apresentam variáveis graus de evolução térmica, ou seja, foram originados a partir de rochas geradoras com diferentes graus de maturação. Aqueles de maior evolução térmica ocorrem ao longo de uma faixa tendo como referência a linha de charneira de Areia Branca, a Norte da cidade de Mossoró, estendendo-se até a plataforma continental. É comum que os óleos marinhos evaporíticos e os mistos apresentem biodegradação. Em alguns, tal fenômeno é incipiente, notando-se apenas um decréscimo relativo dos alcanos normais de baixo peso molecular. Já em outros, a

biodegradação agiu severamente, eliminado quase que todos os alcanos normais e desmetilando os hopanos (SILVA, 2008).

#### **4.2.3. Bacia de Campos**

A Bacia de Campos, localizada no sudeste do Brasil, possui uma área de 100.000 km<sup>2</sup>. Seus limites são marcados pelos altos regionais de Vitória a Norte e de Cabo Frio a Sul. Sua origem está associada à quebra do continente Gondwana e à abertura do oceano Atlântico, em uma evolução geológica que pode ser representada por cinco mega-sequências: (I) continental rift, (II) evaporítica transicional, (III) carbonática de plataforma rasa, (IV) marinha transgressiva e (V) marinha regressiva (CONTRERAS *et al.*, 2010). Seus principais reservatórios são depósitos arenosos de água profunda de idade Cretácea a Terciária, contendo aproximadamente 69,8% do volume total de óleo *in place* e cerca de 89,4% da reserva total de óleo provada da bacia (FONTANELLI *et al.*, 2009).

Segundo Guardado *et al.* (1989), as principais rochas geradoras da bacia são os folhelhos lacustres dos andares Buracica e Jiquiá da Formação Lagoa Feia. Estas rochas apresentam valores de carbono orgânico total de até 5% e potencial de geração entre 7 e 50 kg de hidrocarbonetos por tonelada de rocha. Tais litologias foram depositadas em ambiente salobro a salino sob condições anóxicas. Os dados de reflectância de vitrinita indicam que este pacote se encontra em grande parte na janela de geração de óleo (MILLER, 2006).

Os carbonatos da Formação Macaé de idade albiana foram depositados em ambiente predominantemente oxigenado e geralmente apresentam baixos valores de carbono orgânico total. No entanto, em locais específicos da bacia, exibem condições propícias para geração, por estarem na janela de óleo e por possuírem teores relativamente maiores de carbono orgânico. Por outro lado, as margas e folhelhos do Neocenomaniano/Eoturoniano foram formados, na sua grande maioria, em condições anóxicas e contêm teores de carbono orgânico relativamente mais elevados, assim como potencial gerador de até 40 kg por tonelada de rocha. Porém, acredita-se que não tenham atingido a janela de geração de óleo em grande parte da bacia, excetuando-se a porção norte, onde a qualidade da matéria orgânica é inferior (MILLER, 2006).

O Campo de Jubarte localiza-se a aproximadamente a 80 km da costa do Espírito Santo, na porção norte da Bacia de Campos, em lâmina d'água em torno de 1355 metros e área em torno de 579,43 Km<sup>2</sup> (ANP, 2016). Possui reservas de 600 milhões de barris de óleo pesado em seus reservatórios areníticos com idade maastrichtiana superior. Esses reservatórios, com cerca de 300 metros de espessura, foram depositados por fluxos gravitacionais numa calha profunda criada pela movimentação do sal, através de falhas de crescimento (FONTANELLI *et al.*, 2009). A produção acumulada em 2015 de óleo era de 561,74 milhões de barris (ANP, 2016).

Os arenitos turbidíticos do Campo Cachalote são do Eoceno médio e pertencem à Formação Carapebus. Estão presentes também reservatórios do Eoceno Superior saturados de óleo, porém com menores espessuras em relação aos arenitos do Eoceno Médio e com distribuição mais localizada. Além dos reservatórios eocênicos, porém com distribuição restrita dentro da área da concessão, estão presentes reservatórios paleocênicos e aptianos. O óleo produzido é de 19°API e a produção acumulada em 2011 de óleo era de 40,5 milhões de barris (ANP, 2011).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Amostras

Foram selecionadas sete amostras de óleo para o presente trabalho. Três da Sonda de Campeche, Golfo do México, e quatro de bacias brasileiras (Tabela 2). Entre as amostras de bacias brasileiras uma é de Solimões, uma de Potiguar e duas de Campos.

**Tabela 2:** Código das amostras com suas respectivas localizações.

Código da Amostra	Bacia	Campo	Localização	Latitude	Longitude
<b>KUF</b>	Sonda de Campeche	Ku-Maloob-Zaap	Golfo do México	+19.494315	-92.173683
<b>KUC</b>	Sonda de Campeche	Ku-Maloob-Zaap	Golfo do México	+19.494537	-92.149991
<b>Zaap D</b>	Sonda de Campeche	Ku-Maloob-Zaap	Golfo do México	+19.564131	-92.277746
<b>SOL-AM</b>	Solimões	Rio Urucu	Amazonas-Brasil	-4.88683100	-65.30092900
<b>POT-CE</b>	Potiguar Mar	Caraúna	Ceará - Brasil	-4.44745400	-37.31202300
<b>JUB-CAM</b>	Campos Mar BC-60	Jubarte	Espírito Santo-Brasil	-21.27267722	-40.00294306
<b>CAC-CAM</b>	Campos Mar BC-60	Cachalote	Espírito Santo-Brasil	-21.19089361	-39.95850139

### 5.2. Materiais

Os solventes utilizados foram *n*-hexano (95%, Absolv, Tedia), diclorometano (Absolv, Tedia) e metanol (HPLC/Spectro, Tedia), todos de grau cromatográfico. A sílica gel neutra, Kieselgel 60 (0,063-0,200 nm), empregada na etapa de fracionamento, foi adquirida da Merck (Rio de Janeiro, Brasil).

Algodão e sílica foram previamente tratados por extração em aparelhagem Soxhlet com diclorometano PA por 48 horas. A sílica foi ativada em estufa a 120°C por 12 horas para a retirada de qualquer resíduo de água e de solvente. Após resfriamento, a sílica foi mantida em um recipiente fechado em dessecador até o momento do uso (por no máximo uma semana).

As vidrarias utilizadas foram limpas na seguinte sequência: lavagem com água em abundância; lavagem com detergente comercial neutro; lavagem com água em abundância; imersão em solução de Extran alcalino 2% (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), por no mínimo 24 horas; lavagem com água em abundância; rinsagem com água destilada; secagem em estufa a aproximadamente 105 °C (exceção para material volumétrico que foi seco a temperatura ambiente). Os procedimentos foram realizados nos laboratórios LAGEQUIM (Laboratório de Análises Geológicas e Químicas) e LPCC (Laboratório de Preparação de Colunas e Cromatografia) associados ao LADETEC (Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

### **5.3. Padrão**

O padrão de *n*-tetracosano- $d_{50}$  (*Cambridge Isotopes Laboratories*, EUA) foi preparado adicionando-se 2,3 mg do padrão em um balão volumétrico de 50 mL com quantidade suficiente de *n*-hexano para dissolver o padrão. Após a dissolução, o volume do balão volumétrico foi completado até o menisco com *n*-hexano, resultando em uma solução padrão de concentração igual a 46 ng/ $\mu$ L.

### **5.4. Preparo das amostras**

#### **5.4.1. Análise de Óleos Totais**

Cerca de 10 mg de cada amostra de óleo foram transferidos para frascos de 2 mL e adicionados a 500 $\mu$ L de solução do padrão interno *n*-tetracosano- $d_{50}$  previamente preparado. As amostras foram então analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-DIC). Foi utilizado o cromatógrafo a gás da Hewlett Packard, modelo 5890 série II equipado com coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (J e W) (30 m x 0,25 mm d.i,  $df = 0,25 \mu$ m). As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura de 40 °C a 310°C, com taxa de aquecimento de 2,5 °C  $min^{-1}$ ; temperatura do injetor de 300 °C e do detector de 325 °C; o hidrogênio foi utilizado como gás de arraste; injeção sem divisão de fluxo de 1  $\mu$ L de amostra (TEIXEIRA, 2012).

## 5.5. Análise de Compostos Individuais

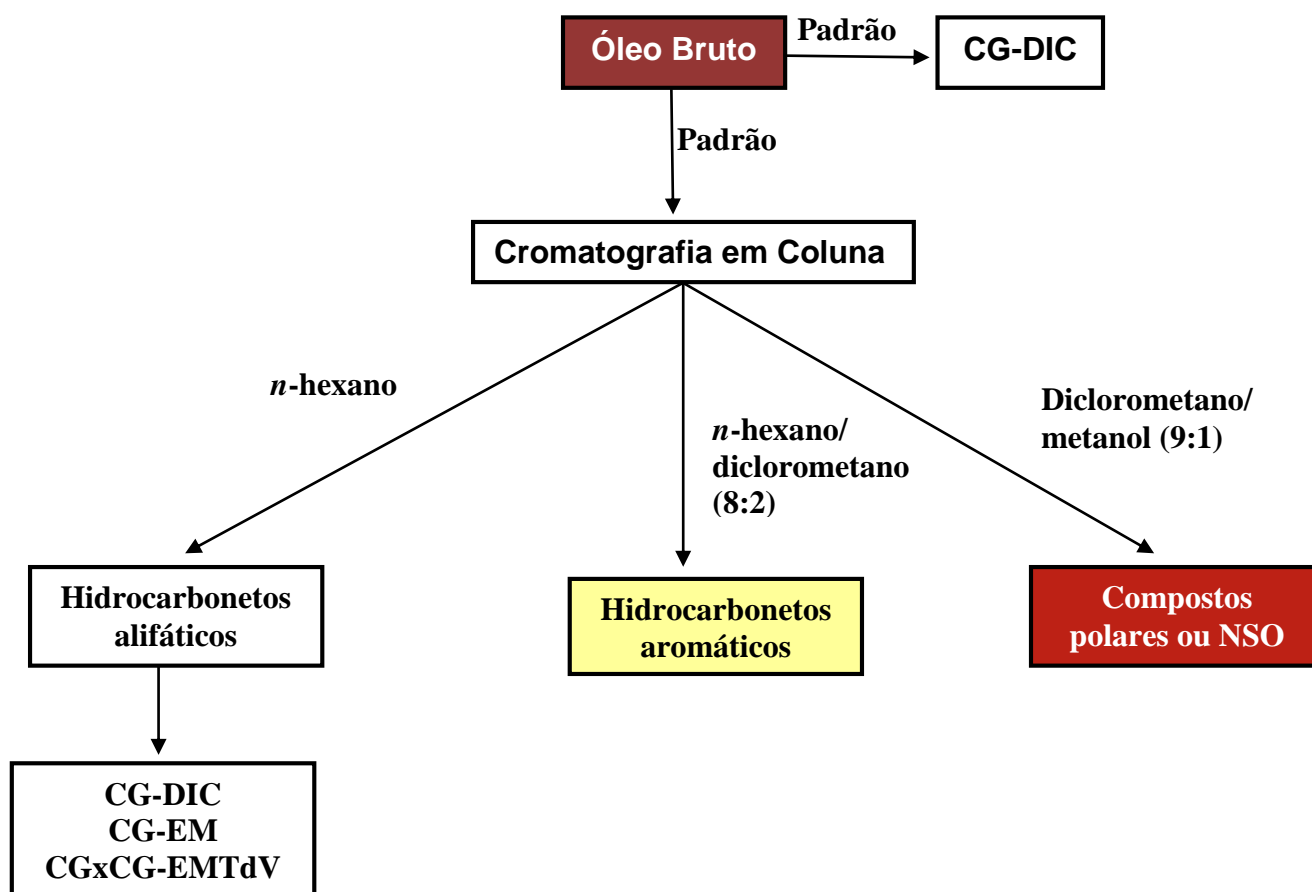
Para diminuir a complexidade das amostras e facilitar sua caracterização e a identificação individual dos compostos, estas foram fracionadas por cromatografia em coluna em hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares (NSO). A seguir, a fração de hidrocarbonetos saturados foi analisada por CG-DIC, CG-EM e CGxCG-EMTdV.

### 5.5.1. Cromatografia em Coluna de Sílica

Aproximadamente 100 mg de cada óleo foi pesado em balança analítica e dissolvido em soluções padrões previamente preparadas de 0,5 mL de *n*-tetracosano- $d_{50}$  (*Cambridge Isotopes Laboratories*, EUA) concentração 46 ng/ $\mu$ L e 0,5 mL de *n*-pireno- $d_{16}$  (*Cambridge Isotopes Laboratories*, EUA) 132 ng/ $\mu$ L. A seguir, adicionou-se de 0,1 a 0,15 g de sílica ativada. Então, utilizando um bastão de vidro, atritou-se o mesmo com a mistura no becker até secar todo solvente. A pastilha, sílica ativada contendo a amostra, pode então ser adicionada na coluna.

A coluna líquida foi feita com uma suspensão de 2,5 g de sílica (previamente ativada por 24 h a 120 °C) em 10 mL de *n*-hexano, que é adicionada a uma coluna de vidro de tamanho 16 cm x 1,4 cm. Para montá-la, basta verter a mistura de *n*-hexano com sílica ativada à coluna de fracionamento e adicionar a pastilha com a amostra pré-preparada. A fração dos hidrocarbonetos alifáticos foi eluída com 10 mL de *n*-hexano, a fração dos compostos aromáticos com 10 mL de *n*-hexano/diclorometano (8:2) e a fração dos compostos polares ricos em nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) com uma solução de 10 mL de diclorometano/metanol (9:1). As frações foram recolhidas em balões de 100 mL e o solvente foi evaporado em evaporador rotatório sob pressão reduzida. Após evaporação, cada fração foi transferida para frascos de 2 mL (previamente pesados e identificados) utilizando diclorometano, que posteriormente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio. Os frascos foram novamente pesados, obtendo-se a massa de cada fração eluída. Um esquema dos procedimentos adotados nas amostras pode ser visualizado na Figura 23.





**Figura 23:** Fluxograma representativo das análises realizadas com os óleos amostrados.

### 5.5.2 Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (CG-DIC)

As frações de hidrocarbonetos alifáticos foram analisadas por um cromatógrafo a gás de fabricação Hewlett Packard, modelo 5890, série II. As análises foram realizadas com coluna de sílica capilar de sílica fundida com fase estacionária HP5-MS, Agilent Technologies, USA (J e W) (30 m x 0,25 mm d.i,  $df = 0,25 \mu\text{m}$ ). As condições analíticas utilizadas foram 40 °C a 320 °C, 2,5 °C  $\text{min}^{-1}$ . O injetor apresentava temperatura de 300 °C e o detector de 340 °C, sendo usado hidrogênio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1  $\mu\text{L}$  de amostra.

### 5.5.3 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

As frações de hidrocarbonetos alifáticos obtidas a partir da cromatografia em coluna também foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) em um cromatógrafo a gás de fabricação Agilent Technologies,

modelo 6890, e Espectrômetro de Massas de fabricação Agilent Technologies, modelo 5973. As análises foram realizadas com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, Agilent Technologies, USA (J e W) (30 m x 0,25 mm d.i, df = 0,25  $\mu\text{m}$ ). O injetor apresentava temperatura de 280 °C e a interface de 300 °C, sendo usado hélio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1  $\mu\text{L}$  de amostra. As amostras foram analisadas por varredura total (SCAN de 50 a 600 Daltons), com ionização por impacto de elétrons a 70 eV. As condições analíticas utilizadas foram 40°C a 170 °C com taxa de aquecimento 10 °C.min<sup>-1</sup>, de 170 °C a 310°C com aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e isoterma de 5 min em 310 °C.

#### **5.5.4. Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada a Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (CGxCG-EMTdV)**

A análise foi feita no sistema Pegasus 4D (Leco, St. Joseph, MI, EUA), que consiste num cromatógrafo a gás Agilent Technologies, modelo 6890 (Palo Alto, CA, EUA), equipado com um forno secundário, um modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios, além de um espectrômetro de massas modelo Pegasus III (Leco, St. Joseph, MI, EUA).

Na primeira dimensão (1D), foi utilizada uma coluna DB-5 (Agilent, Palo Alto, CA, EUA), 5%-fenil-95%-metilsiloxano (dimensões 30 m x 0,25 mm d.i., df 0,25  $\mu\text{m}$ ), e, na segunda dimensão (2D), uma BPX 50 (SGE, Ringwood, Vic, Austrália), 50%-fenil-50%-metilsiloxano (dimensões 1,5 m x 0,1 mm d.i., df 0,1  $\mu\text{m}$ ). A coluna da segunda dimensão foi conectada ao espectrômetro de massas por tempo de voo através de um capilar sem fase estacionária e desativado (dimensões 0,5 m x 0,25 mm d.i.). O gás de arraste foi Hélio (99,999 % de pureza) com o modo de fluxo constante a 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. As condições de programação de temperatura foram de 70 °C (1 min) a 170°C, a 20°C.min<sup>-1</sup>, e 170 °C a 325 °C, a 2°C.min<sup>-1</sup>. Com o volume de injeção de 1 $\mu\text{L}$ , no modo sem divisão de fluxo a 290 °C, com tempo de purga de 60 s e fluxo de purga de 5 mL.min<sup>-1</sup>. A programação de temperatura do segundo forno foi paralela à programação do primeiro forno, porém com uma temperatura 10 °C maior. O período de modulação foi de 6s, com 2s de jato quente e com temperatura 30°C acima da programação de temperatura do forno 1D. A temperatura da linha de transferência para o espectrômetro de massas foi de 280°C. O espectrômetro operou no modo de ionização por impacto de elétrons, com energia aplicada de 70 eV, e a faixa de massas analisada

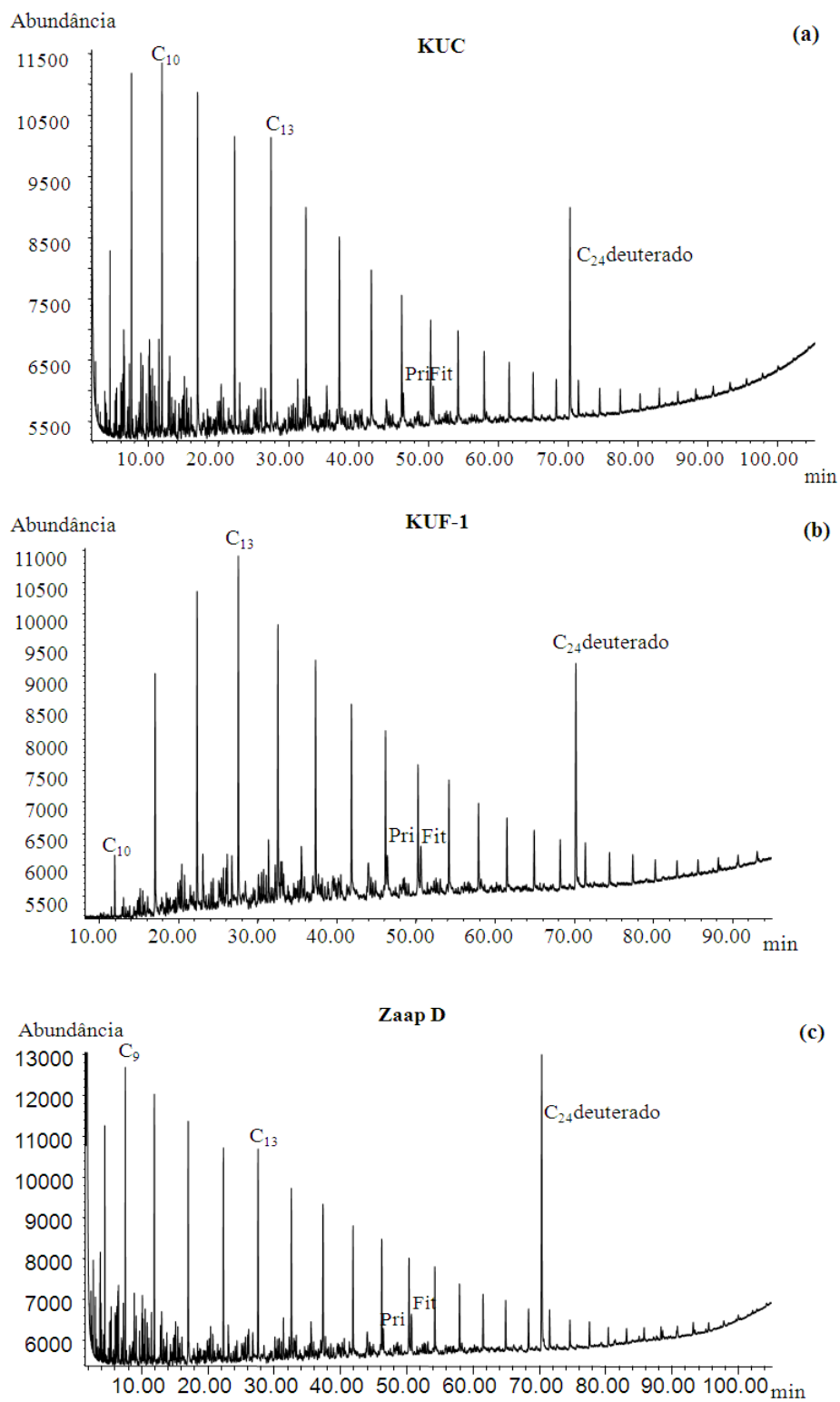
de 50 a 600 Daltons, com a temperatura da fonte iônica em 230°C, o detector com uma voltagem de 1595 V e a taxa de aquisição de 100 espectros·segundo<sup>-1</sup>.

Após a aquisição, os dados foram processados no programa Chroma TOFTM, versão 4.21 (Leco, St. Joseph, MI, EUA), no qual as áreas dos picos individuais são automaticamente adquiridas. A identificação foi feita comparando-se os espectros de massas deconvoluídos e tempos de retenção obtidos nos cromatogramas com as ordens de eluição dos compostos e espectros de massa apresentados pela literatura (PHILP, 1985; PETERS *et al.*, 2005).

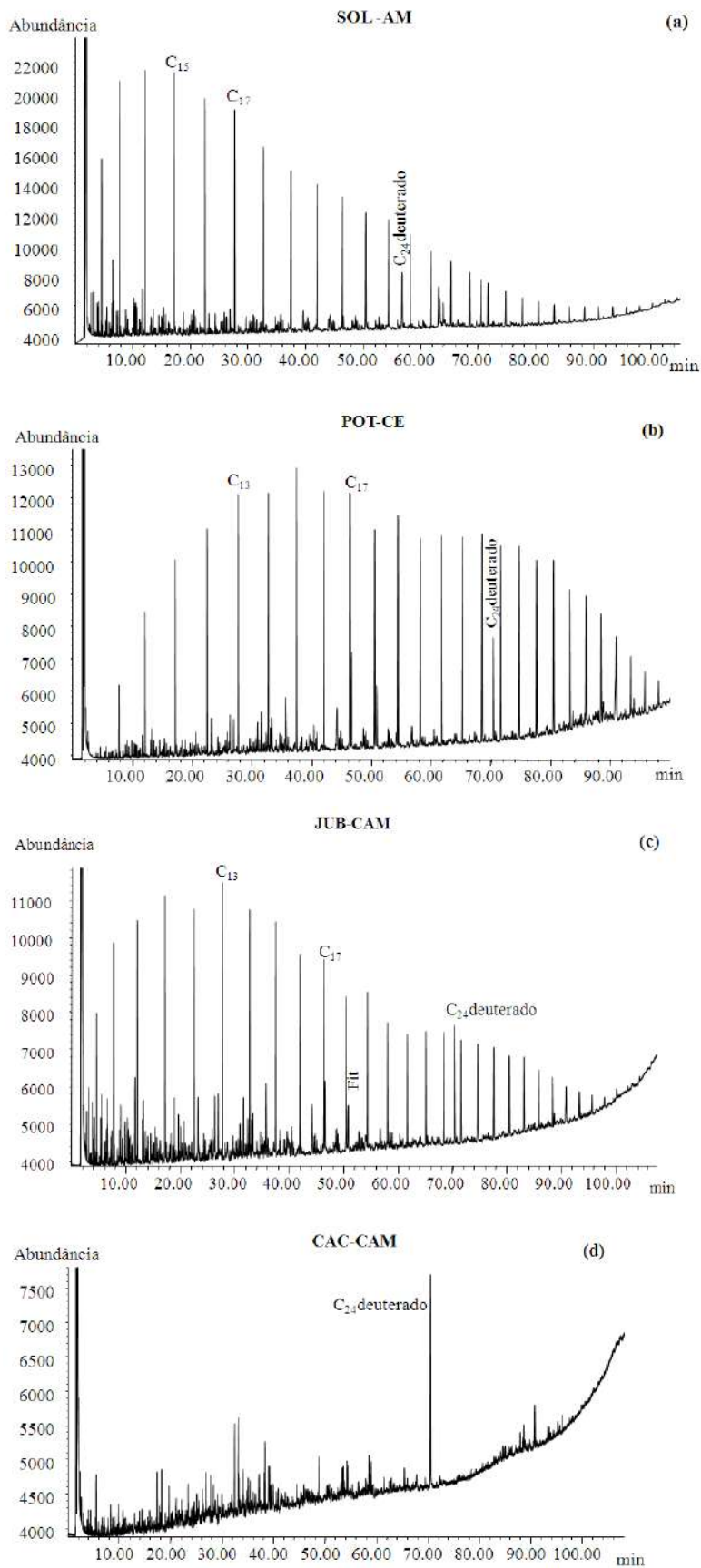
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Análise de Óleos Totais

A análise de óleos totais (*whoile-oil*) foi realizada por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC). Os perfis de óleos totais de cada uma das amostras analisadas estão reportados nas Figuras 24 e 25. Este procedimento permite a visualização do perfil cromatográfico das amostras. É uma importante ferramenta que possibilita uma avaliação preliminar do nível de biodegradação da mesma. A elevação da linha de base, por exemplo, ocorre pela presença de compostos de maior massa molecular não resolvidos cromatograficamente (Mistura Complexa Não Resolvida ou *Unresolved Complex Mixture* – UCM) e é característica de óleos biodegradados (PETERS & MOLDOWAN, 1993).



**Figura 24:** Cromatograma de óleos totais obtidos por CG-DIC dos óleos (a) KUC, (b) KUF e (c) Zaap D.



**Figura 25:** Cromatograma de óleos totais obtidos por CG-DIC dos óleos (a) SOL-AM, (b) POT-CE, (c) JUB-CAM (d) CAC-CAM.

As amostras mexicanas Zaap D e KUC apresentaram perfis cromatográficos idênticos, diferenciando apenas nas intensidades. A amostra KUF-1 apresentou uma menor abundância nos hidrocarbonetos mais leves ( $C_8$ - $C_{12}$ ), e que pode ser devido a um nível de biodegradação um pouco maior que a KUC e Zaap D. Já as amostras brasileiras (SOL-AM, POT-CE, JUB-CAM e CAC-CAM) se mostraram bem diferenciadas. A amostra CAC-CAM apresenta um perfil de amostra biodegradada, que se percebe pela ausência de (hidrocarbonetos lineares e ramificados) e pela elevação da linha base do Cromatograma (UCM). Pela escala de biodegradação de Peters e Moldowan (1993), a amostra CAC-CAM aparenta ser biodegradada de nível 5, pois todos os alcanos e isoprenóides acíclicos foram degradados. A amostra SOL-AM é a que menos sofreu processos de biodegradação entre as amostras brasileiras e possui uma elevada concentração de hidrocarbonetos leves. Um perfil bimodal pôde ser observado na amostra de POT-CE, o que pode indicar óleo pouco maturo (GAGLIANONE & TRINDADE, 1988). Ao se comparar visualmente pelo cromatograma de óleos totais CG-DIC (Figuras 24 e 25) a intensidade dos compostos existentes em todas as amostras com a do padrão de tetracosano deuterado ( $C_{24}$  deuterado) que foi adicionado, observa-se que os hidrocarbonetos das amostras brasileiras estão com maior intensidade no cromatograma quando comparadas às do Golfo do México.

No *whole oil* foram detectados hidrocarbonetos saturados da faixa de  $n$ - $C_8$  até  $n$ - $C_{35}$ . As razões IPC,  $Pri/nC_{17}$ ,  $Fit/nC_{18}$  e  $Pri/Fit$  foram calculadas para todas as amostras com exceção da amostra CAC-CAM, já que a mesma estava biodegradada e não apresentou nenhum  $n$ -alcano e isoprenóide acíclico. Valores da razão  $Pri/Fit$  menores que 1 indicam óleo de ambiente deposicional anóxico ou redutor e valores maiores que a unidade indicam óleo de ambiente deposicional óxico (KILLOPS & KILLOPS, 2005). Os resultados desta razão indicam ambiente deposicional anóxico ou redutor para as amostras do Golfo do México e óleo de ambiente deposicional óxico para as amostras brasileiras.

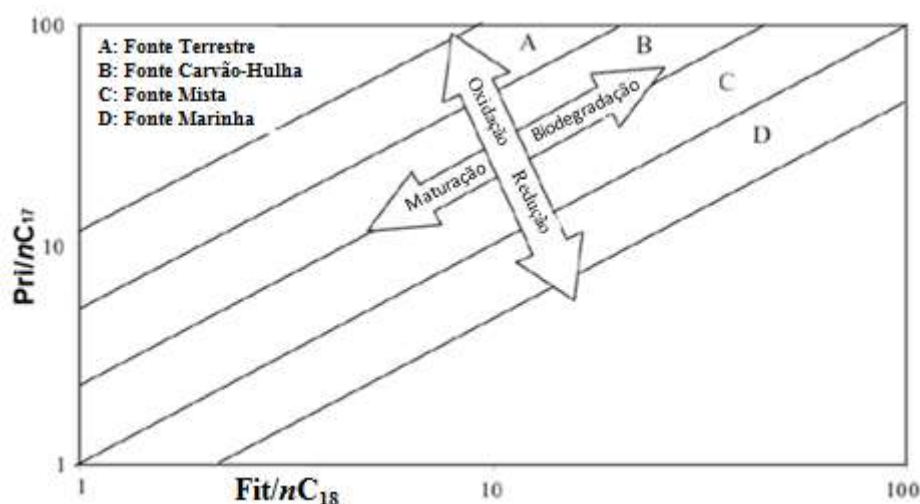
Os valores de IPC próximos à unidade que foram encontrados nas amostras indicam que as mesmas estão maduras termicamente. Da mesma forma, valores das razões  $Pri/nC_{17}$  e  $Fit/nC_{18}$  menores que 1, denotam maturidade térmica (SILVA, 2007). Portanto, todas as amostras foram classificadas como maduras para estes índices (Tabela 3).

**Tabela 3:** Resultado das razões IPC, Pri/Fit, Pri/nC<sub>17</sub> e Fit/nC<sub>18</sub> para todas as amostras.

Amostra/Razão	IPC	Pri/Fit	Pri/nC <sub>17</sub>	Fit/nC <sub>18</sub>
<b>KUF</b>	1,06	0,68	0,29	0,49
<b>KUC</b>	1,03	0,68	0,31	0,48
<b>Zaap D</b>	1,01	0,59	0,30	0,55
<b>SOL-AM</b>	1,04	2,59	0,16	0,07
<b>POT-CE</b>	1,07	1,61	0,56	0,40
<b>JUB-CAM</b>	0,98	1,77	0,54	0,41
<b>CAC-CAM</b>	-	-	-	-

IPC=Índice preferencial de carbono (calculado através da Equação 1), Pri/Fit= razão pristano/fitano, Pri/nC<sub>17</sub>= razão pristano/ nC<sub>17</sub>, Fit/nC<sub>18</sub> = razão fitano/ nC<sub>18</sub>. A amostra CAC-CAM não teve tais valores calculados por não apresentar nenhum destes compostos.

Segundo Peters *et al.* (2005), a relação Pri/nC<sub>17</sub> e Fit/ nC<sub>18</sub> podem ser usadas para obter informações sobre o ambiente redox, o tipo de matéria orgânica e o nível de biodegradação e maturação quando plotadas em um gráfico como o da Figura 26.

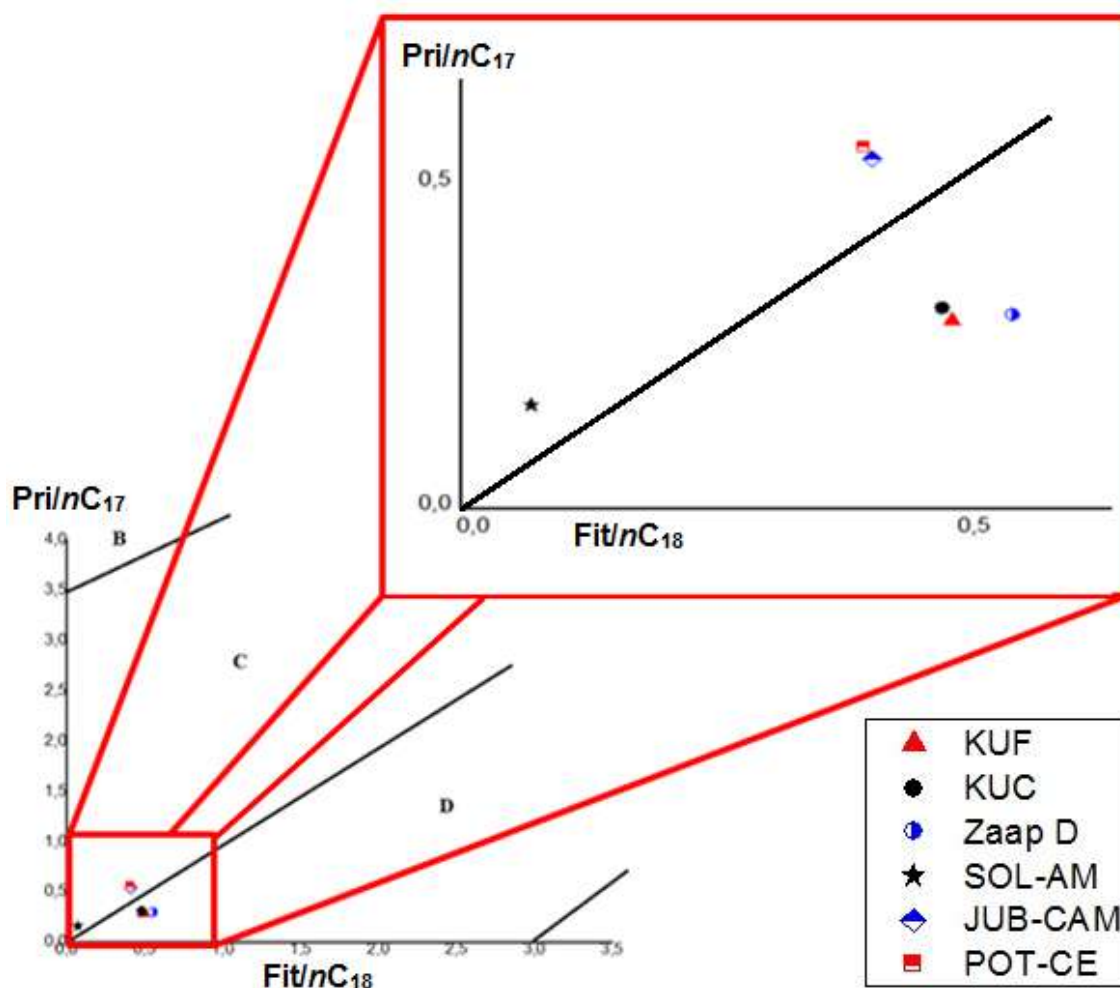


**Figura 26:** Gráfico da correlação entre Pri/nC<sub>17</sub> e Fit/nC<sub>18</sub> (modificado de PRATA, 2012).

De acordo com o gráfico da correlação entre Pri/nC<sub>17</sub> e Fit/nC<sub>18</sub> (Figura 27) das amostras em estudo, a SOL-AM é a mais madura e menos biodegradada. O gráfico indicou também que as amostras do Golfo do México estão em ambiente mais redutor e



que a matéria orgânica é de origem marinha. Já as amostras brasileiras estão em ambiente mais oxidante e a matéria orgânica é de origem mista ou transicional (fontes terrestres e marinhas).



**Figura 27:** Gráfico da correlação entre  $Pri/nC_{17}$  e  $Fit/nC_{18}$  das amostras analisadas ampliado e em zoom destacando a região das amostras no gráfico.

## 6.2. Análise de Biomarcadores

A análise de biomarcadores, a partir da fração de hidrocarbonetos saturados, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a espectrômetro de massas por tempo de voo (CGxCG-EMTdV) por monitoramento seletivo de íons (MSI) (Tabela 4).

**Tabela 4:** Íons monitorados para a fração de hidrocarbonetos saturados.

<b>Classe de Biomarcadores</b>	<b>Íon Diagnóstico (<i>m/z</i>)</b>
Terpanos tri, tetra e pentacíclicos	191
25-norhopanos (hopanos desmetilados)	177
Hopanos metilados	205
Esteranos	217, 218
Diasteranos e poliprenóides tetracíclicos	259
Secohopanos e secomoretanos	123
Dinosteranos e esteranos metilados	231, 232

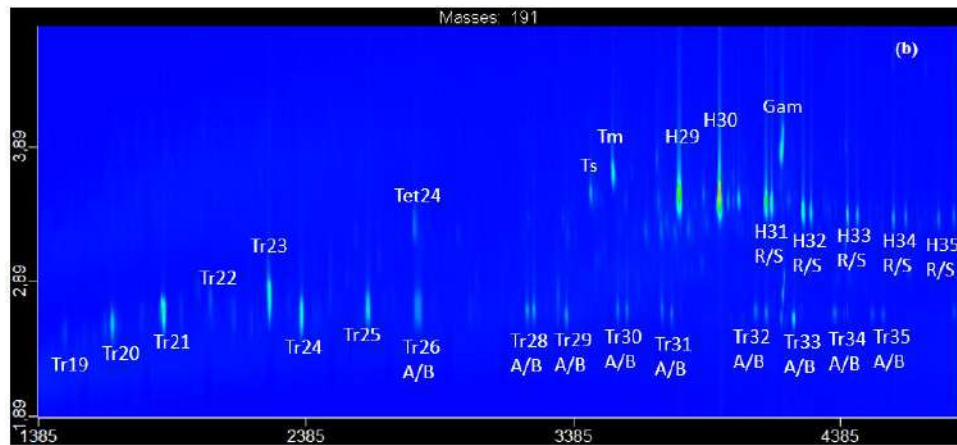
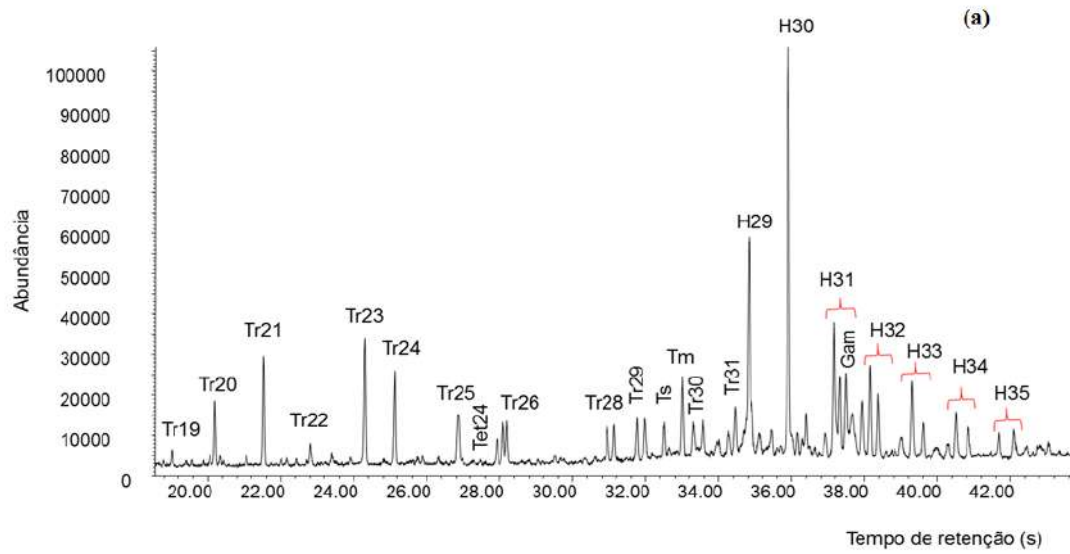
Os compostos foram identificados através da comparação de seus espectros de massas e tempo de retenção relativo com os dados da literatura (PHILP, 1985; PETERS & MOLDOWAN, 1993). A partir das áreas destes compostos, foram determinados alguns parâmetros indicadores de maturação, origem, ambiente deposicional e biodegradação.

### **6.2.1. Terpanos**

#### **6.2.1.1. Terpanos Tricíclicos**

Terpanos tricíclicos variando entre C<sub>19</sub> e C<sub>36</sub>, com exceção dos triciclos Tr<sub>27</sub> e Tr<sub>32</sub>, foram identificados em todas as amostras por CGxCG-EMTdV (Figura 28, Tabela 5) e apresentaram o mesmo perfil. Não foi possível identificar a sequência completa desses triciclos por CG-EM devido à baixa intensidade de alguns e à coeluições com os hopanos; obteve-se apenas a sequência de C<sub>19</sub> a C<sub>31</sub>.

Terpanos tricíclicos são compostos com uma provável origem microbiana ou algal (PETERS *et al.*, 2005), frequentemente usados para correlacionar óleos e extratos de rochas geradoras, inferir as características de rochas geradoras e avaliar o grau de maturação térmica e biodegradação. São compostos amplamente distribuídos em óleos e betumes derivados de rochas geradoras de origem marinha e lacustre.



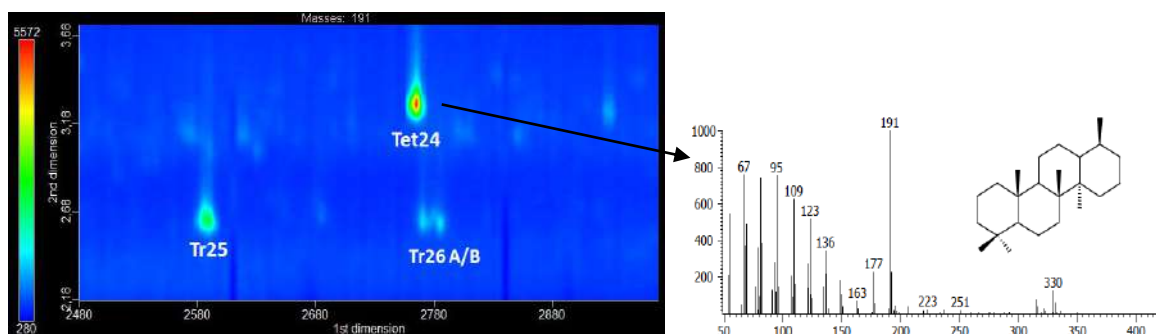
**Figura 28:** Cromatograma de íon extraído  $m/z$  191, mostrando a presença dos hopanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos na amostra SOL-AM pelas análises (a) CG-EM e (b) CGxCG-EMTDV.

**Tabela 5:** Terpanos tricíclicos identificados com suas respectivas abreviaturas.

Composto	Sigla	MM	m/z
Terpano tricíclico C <sub>19</sub>	Tr <sub>19</sub>	262	191
Terpano tricíclico C <sub>20</sub>	Tr <sub>20</sub>	276	191
Terpano tricíclico C <sub>21</sub>	Tr <sub>21</sub>	290	191
Terpano tricíclico C <sub>22</sub>	Tr <sub>22</sub>	304	191
Terpano tricíclico C <sub>23</sub>	Tr <sub>23</sub>	318	191
Terpano tricíclico C <sub>24</sub>	Tr <sub>24</sub>	332	191
Terpano tricíclico C <sub>25</sub>	Tr <sub>25</sub>	346	191
Terpano tricíclico C <sub>26</sub> A	Tr <sub>26A</sub>	360	191
Terpano tricíclico C <sub>26</sub> B	Tr <sub>26B</sub>	360	191
Terpano tricíclico C <sub>28</sub> A	Tr <sub>28A</sub>	388	191
Terpano tricíclico C <sub>28</sub> B	Tr <sub>28B</sub>	388	191
Terpano tricíclico C <sub>29</sub> A	Tr <sub>29A</sub>	402	191
Terpano tricíclico C <sub>29</sub> B	Tr <sub>29B</sub>	402	191
Terpano tricíclico C <sub>30</sub> A	Tr <sub>30A</sub>	416	191
Terpano tricíclico C <sub>30</sub> B	Tr <sub>30B</sub>	416	191
Terpano tricíclico C <sub>31</sub> A	Tr <sub>31A</sub>	430	191
Terpano tricíclico C <sub>31</sub> B	Tr <sub>31B</sub>	430	191
Terpano tricíclico C <sub>33</sub> A	Tr <sub>33A</sub>	458	191
Terpano tricíclico C <sub>33</sub> B	Tr <sub>33B</sub>	458	191
Terpano tricíclico C <sub>34</sub> A	Tr <sub>34A</sub>	472	191
Terpano tricíclico C <sub>34</sub> B	Tr <sub>34B</sub>	472	191
Terpano tricíclico C <sub>35</sub> A	Tr <sub>35A</sub>	486	191
Terpano tricíclico C <sub>35</sub> B	Tr <sub>35B</sub>	486	191
Terpano tricíclico C <sub>36</sub> A	Tr <sub>36A</sub>	500	191
Terpano tricíclico C <sub>36</sub> B	Tr <sub>36B</sub>	500	191

#### 6.2.1.2. Terpanos Tetracíclicos

Apenas o terpano tetracíclico Tet<sub>24</sub> foi identificado em todas as amostras (Figura 29). JUB-CAM e POT-CE tiveram as menores abundâncias do Tet<sub>24</sub> dentre elas. O terpano tetracíclico Tet<sub>24</sub> tem sido considerado como produto degradado de precursores hopanóides pentacíclicos por clivagem da ligação entre C<sub>17</sub> e C<sub>21</sub>, bem como pela abertura do anel E (WANG *et al.*, 1990). A elevada abundância do terpano tetracíclico Tet<sub>24</sub> pode indicar ambiente de deposição carbonático ou evaporítico (PETERS *et al.*, 2005).

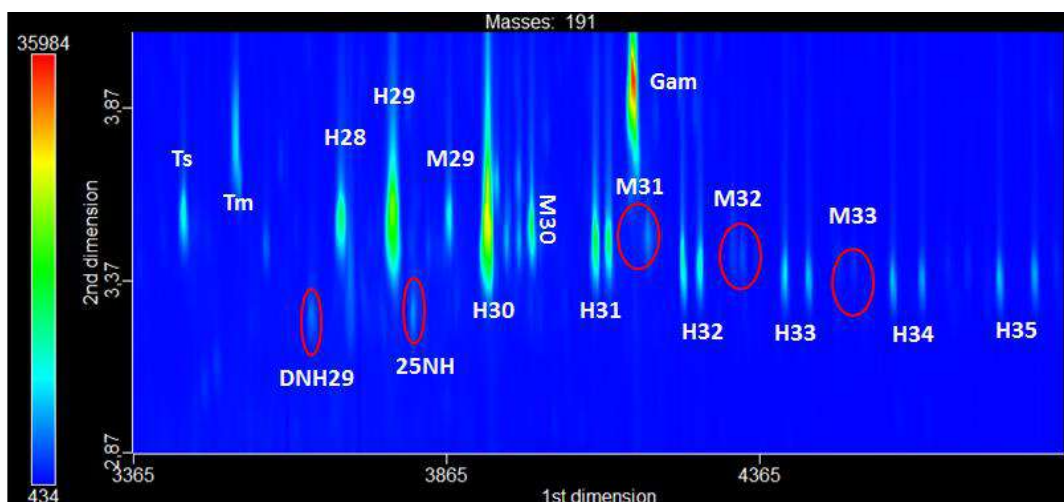


**Figura 29:** Cromatograma do íon extraído  $m/z$  191 da fração de hidrocarbonetos saturados para a amostra KUF, ilustrando o terpano tetracíclico Tet<sub>24</sub> e os terpanos triciclos Tr<sub>25</sub> e Tr<sub>26</sub> (isômeros A e B).

### 6.2.1.3. Terpanos Pentacíclicos

Foram detectados, nas amostras em estudo,  $\alpha\beta$ -hopanos H<sub>27</sub> (Ts e Tm), H<sub>28</sub>, H<sub>29</sub> e H<sub>30</sub> e a série homóloga (R e S) dos homohopanos (H<sub>31</sub> a H<sub>35</sub>). Dentre os  $\beta\alpha$ -hopanos ou moretanos, foram detectados o M<sub>29</sub> e M<sub>30</sub> assim como a série homóloga dos moretanos (M<sub>31</sub> a M<sub>34</sub>) (Figura 30, Tabela 6). Dos diastereoisômeros C<sub>22</sub> (R e S), o epímero que elui primeiro tanto para os homohopanos quanto para os homomoretanos é o C<sub>22</sub> (S) (FAZEELAT *et al.*, 1995).

O grupo dos terpanos pentacíclicos ou hopanos (H<sub>n</sub>) é o mais amplamente utilizado em estudos de biomarcadores geoquímicos orgânicos e em estudos de exploração de petróleo como parâmetros de origem e indicadores de maturação térmica (PETERS & MOLDOWAN, 1993).



**Figura 30:** Hopanos e moretanos identificados na amostra JUB-CAM.

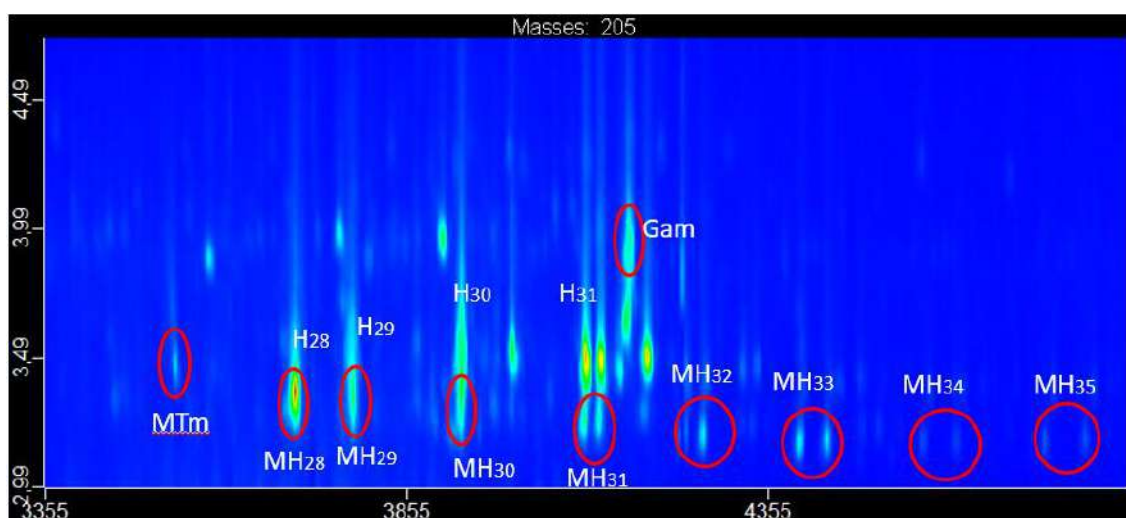
**Tabela 6:** Hopanos identificados com suas respectivas abreviaturas.

Composto	Sigla	MM	$m/z$
18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopano	Ts	370	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopano	Tm	370	191
17 $\alpha$ (H)-30-nordiahopano	DH <sub>29</sub>	398	191
17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano	H <sub>28</sub>	384	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano	H <sub>29</sub>	398	191
17 $\alpha$ (H)-diahopano	DH <sub>30</sub>	412	191
17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-norhopano	M <sub>29</sub>	398	191
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano	H <sub>30</sub>	412	191
17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano	M <sub>30</sub>	412	191
22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopano	H <sub>31S</sub>	426	191
22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopano	H <sub>31R</sub>	426	191
22S-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-homohopano	M <sub>31S</sub>	426	191
22R-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-homohopano	M <sub>31R</sub>	426	191
22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopano	H <sub>32S</sub>	440	191
22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopano	H <sub>32R</sub>	440	191
22S-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30,31-bishomohopano	M <sub>32S</sub>	440	191
22R-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30,31-bishomohopano	M <sub>32R</sub>	440	191
22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32-trishomohopano	H <sub>33S</sub>	454	191
22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32-trishomohopano	H <sub>33R</sub>	454	191
22S-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30,31,32-trishomohopano	M <sub>33S</sub>	454	191
22R-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30,31,32-trishomohopano	M <sub>33R</sub>	454	191
22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano	H <sub>34S</sub>	468	191
22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano	H <sub>34R</sub>	468	191
22S-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano	M <sub>34S</sub>	468	191
22R-17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano	M <sub>34R</sub>	468	191
22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano	H <sub>35S</sub>	482	191
22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano	H <sub>35R</sub>	482	191

Dois hopanos rearranjados com sinais de baixa intensidade foram identificados em todas as amostras brasileiras e inferidos como 17 $\alpha$ (H)-diahopanos [17 $\alpha$ (H)-15 $\alpha$ -metil-27-nor-hopano] DH<sub>29</sub>, DH<sub>30</sub> no cromatograma de íon ( $m/z$  191). A ocorrência do DH<sub>29</sub> e do DH<sub>30</sub> pode estar relacionada com precursores hopanóides bacterianos que sofreram oxidação no anel D e rearranjo por catálise ácida mediada por argila. Muitas rochas geradoras ricas em material orgânico terrestre foram depositadas sob condições óxicas para subóxicas e são ricas em argilas. Assim, a ocorrência desses hopanos rearranjados são derivados de contribuição bacteriana em sedimentos contendo argilas e da deposição sobre condições óxicas ou subóxicas (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

### 6.2.2. Terpanos Metilados

A série dos 2 $\alpha$ -metil-hopanos (2 $\alpha$ MH<sub>n</sub>) foi caracterizada através do cromatograma do íon extraído  $m/z$  205. Foram encontrados hopanos metilados de C<sub>28</sub> a C<sub>35</sub>, além do 2 $\alpha$ -metil-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopano (MT<sub>m</sub>) (Figura 31 e Tabela 7). Os 2 $\alpha$ -metil-hopanos de cadeia lateral estendida são compostos específicos de cianobactérias produtoras de oxigênio (PETERS *et al.*, 2005). Estes compostos são destaque em uma ampla gama de amostras marinhas, lacustres e de água doce (SUMMONS, *et al.*, 1999; KIEPPER, 2013) e de ocorrência comum em alguns sedimentos e óleos maduros (AGUIAR *et al.*, 2011; SUMMONS & JAHNKE, 1990). Provavelmente, se originam dos 2 $\beta$ -metil-hopanos biogênicos e menos estáveis.



**Figura 31:** Cromatograma de íon extraído  $m/z$  205 da amostra JUB-CAM, ilustrando a série dos 2 $\alpha$ -metil-hopanos (2 $\alpha$ MH<sub>n</sub>).

**Tabela 7:** Hopanos metilados identificados com suas respectivas abreviaturas.

Hopanos Metilados	Abreviação	MM	<i>m/z</i>
C28 2 $\alpha$ -metil-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopano	MTm	384	205
C29 2 $\alpha$ -metil -17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano	MH <sub>28</sub>	398	205
C30 2 $\alpha$ -metil-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano	MH <sub>29</sub>	412	205
C31 2 $\alpha$ -metil-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano	MH <sub>30</sub>	426	205
C32 2 $\alpha$ -metil-22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopano	MH <sub>31S</sub>	440	205
C32 2 $\alpha$ -metil-22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopano	MH <sub>31R</sub>	440	205
C33 2 $\alpha$ -metil 22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopano	MH <sub>32S</sub>	454	205
C33 2 $\alpha$ -metil 22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopano	MH <sub>32R</sub>	454	205
C34 2 $\alpha$ -metil-22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32-trishomohopano	MH <sub>33S</sub>	468	205
C34 2 $\alpha$ -metil-22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32-trishomohopano	MH <sub>33R</sub>	468	205
C35 2 $\alpha$ -metil-22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopano	MH <sub>34S</sub>	482	205
C35 2 $\alpha$ -metil-22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopano	MH <sub>34R</sub>	482	205
C36 2 $\alpha$ -metil-22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopano	MH <sub>35S</sub>	496	205
C36 2 $\alpha$ -metil-22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopano	MH <sub>35R</sub>	496	205

### 6.2.3. Terpanos Desmetilados

A detecção dos terpanos desmetilados ( $D_n$ ) foi realizada através do íon diagnóstico *m/z* 177. Foram detectados alguns terpanos desmetilados de forma isolada nas amostras brasileiras (Tabela 8). A amostra CAC-CAM foi a que mais apresentou compostos desmetilados, comprovando sua maior biodegradação, como foi visto na análise de *whole oil*. Já a presença de terpanos desmetilados nas outras amostras brasileiras (SOL-AM, POT-CE e JUB-CAM) pode indicar o início de um processo de biodegradação.



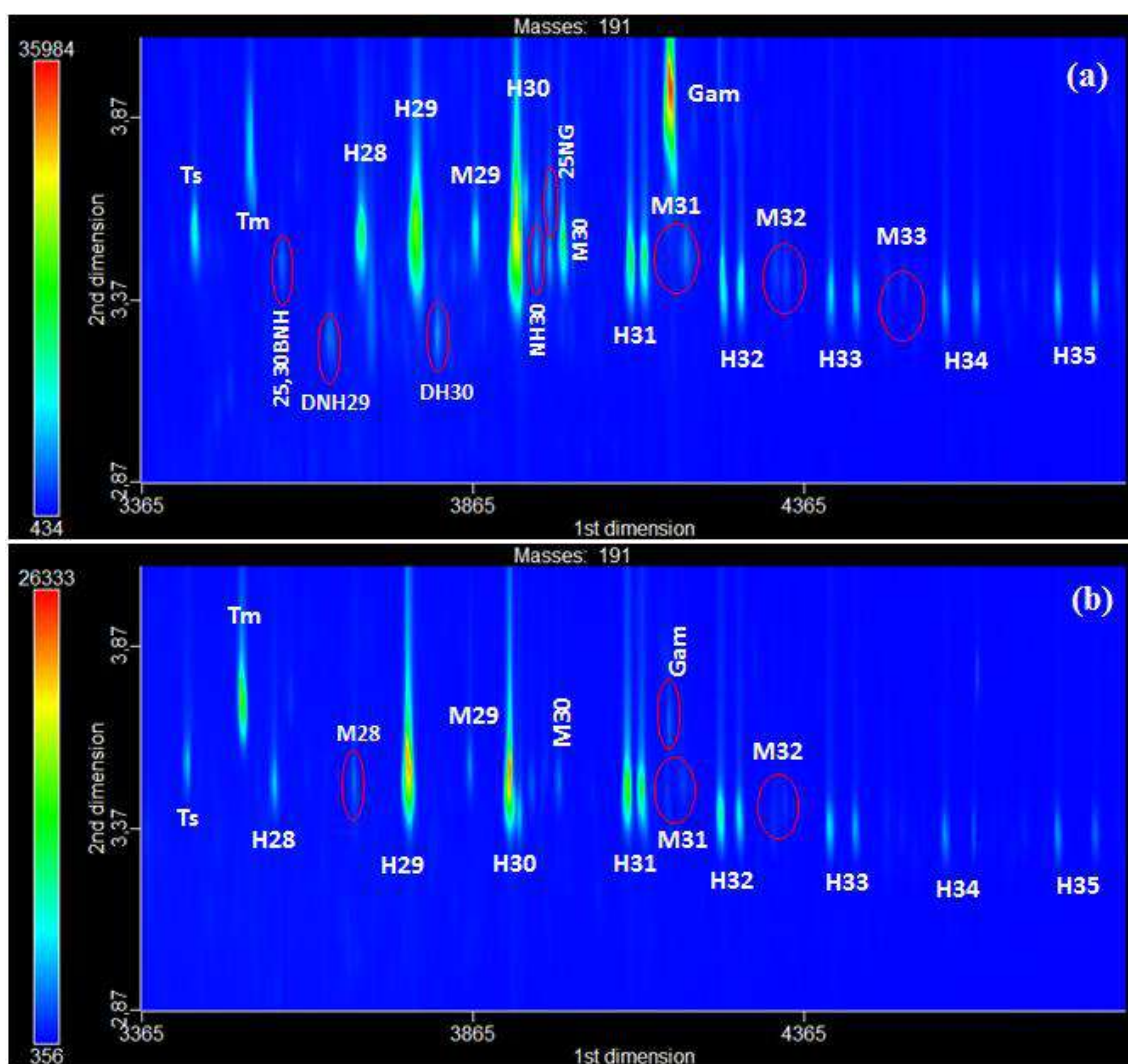
**Tabela 8:** Terpanos pentacíclicos desmetilados encontrados nas amostras.

Terpanos pentacíclicos desmetilados	Abreviação	MM	KUF	KUC	Zaap D	SOL-AM	POT-CE	JUB-CAM	CAC-CAM
17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25,28,30-trisnorhopano	TNH	370	nd	nd	nd	+	+	nd	+
17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25,30-bisnorhopano	25,30BNH	384	nd	nd	nd	+	+	+	+
17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25,28-bisnorhopano	25,28BNH	384	nd	nd	nd	+	nd	nd	nd
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25-norhopano	25NH	398	nd	nd	nd	nd	+	+	+
25,30-bisnorgamacerano	25,30BNG	384	nd	nd	nd	+	nd	nd	+
21-metil-28,30-bisnorhopano	28NSP	398	nd	nd	nd	nd	+	+	+
17 $\alpha$ (H),30-nor-29-homohopano	NH30	412	nd	nd	nd	+	+	+	+
25-norgamacerano	25NG	398	nd	nd	nd	+	+	+	+

nd = não detectado, + = detectado.

#### 6.2.4. Gamacerano

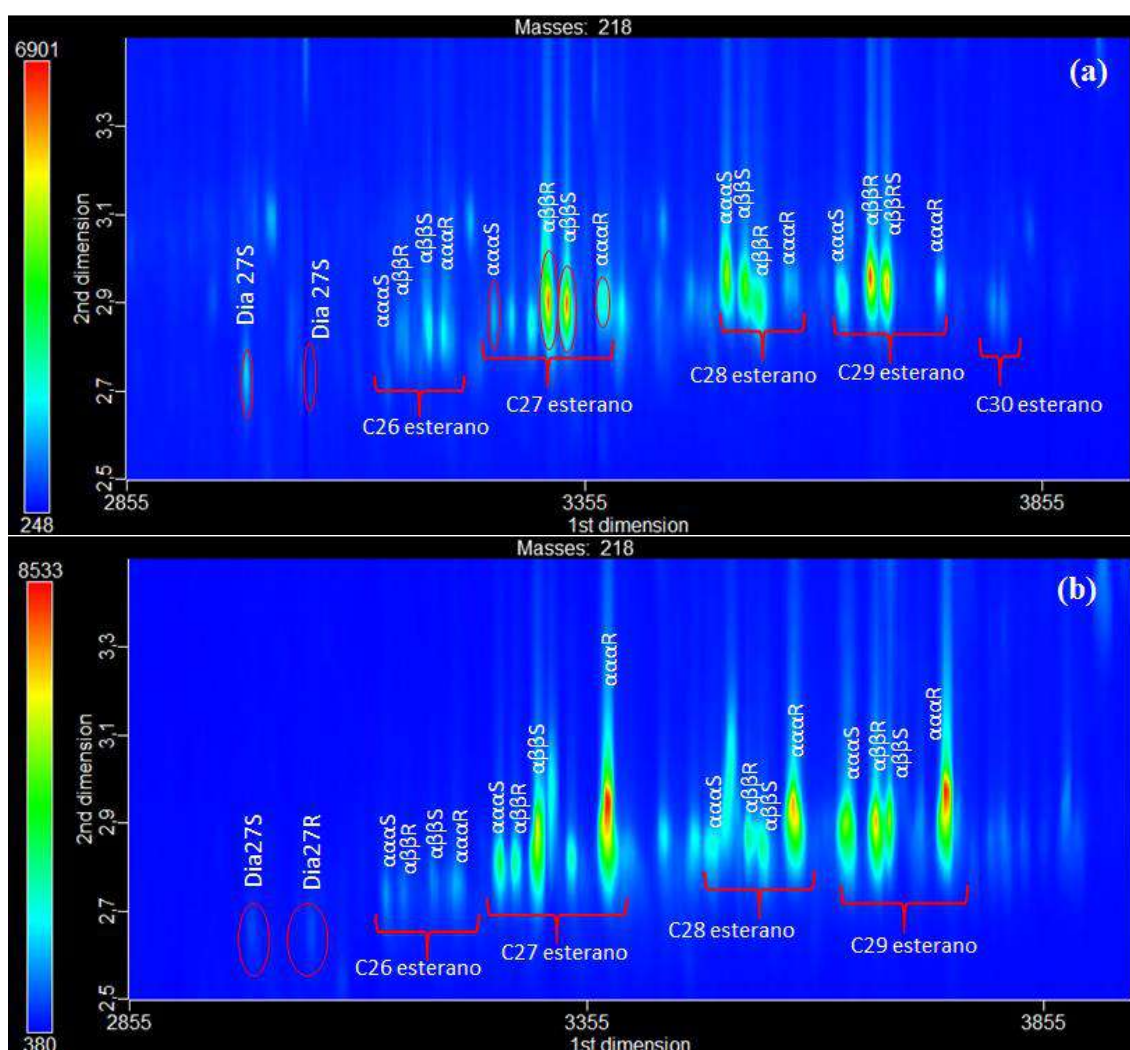
O gamacerano é um composto não-hopanoíde derivado do tetrahimanol (gamacer-3 $\beta$ -ol), um lípido que substitui os esteróis na membrana de certos protozoários ou espécies de *protozoas*, indicativo de ambientes hipersalinos marinhos e não marinhos (PETERS & MOLDOWAN, 1993; SILVA, 2007). Gamacerano (Gam) foi detectado em todas as amostras analisadas (Figura 32), através do íon diagnóstico  $m/z$  191. As amostras do México foram as que tiveram menor concentração do composto. Entre as amostras brasileiras, POT-CE e JUB-CAM apresentaram as maiores concentrações, pelo fato do gamacerano ser um biomarcador que indica estratificação da coluna d'água, geralmente devido à hipersalinidade, no ambiente deposicional da rocha geradora (PETERS *et al.*, 2005; KIEPPER, 2013).



**Figura 32:** Comparação entre as concentrações de gamacerano encontradas nas amostras brasileiras e mexicanas. Na (a) amostra JUB-CAM e na (b) amostra KUC.

### 6.2.5. Esteranos

Os esteranos regulares  $C_{26}$  a  $C_{29}$  ( $\alpha\alpha\alpha S$ ,  $\alpha\beta\beta R$ ,  $\alpha\beta\beta S$  e  $\alpha\alpha\alpha R$ ) e os diasteranos (Dia27S e Dia27R) foram identificados em todas as amostras por CGxCG-EMTdV ao monitorar o íon  $m/z$  217 e 218 (Figura 33 e Tabela 9). Os isômeros  $\alpha\beta\beta$  (R e S) são visualizados de maneira melhor quando se utiliza o íon  $m/z$  218. Nas amostras do México, ainda foi possível observar a presença de um ou mais isômeros do esterano  $C_{30}$  ( $\alpha\beta\beta R$ ,  $\alpha\beta\beta S$  e  $\alpha\alpha\alpha R$ ).

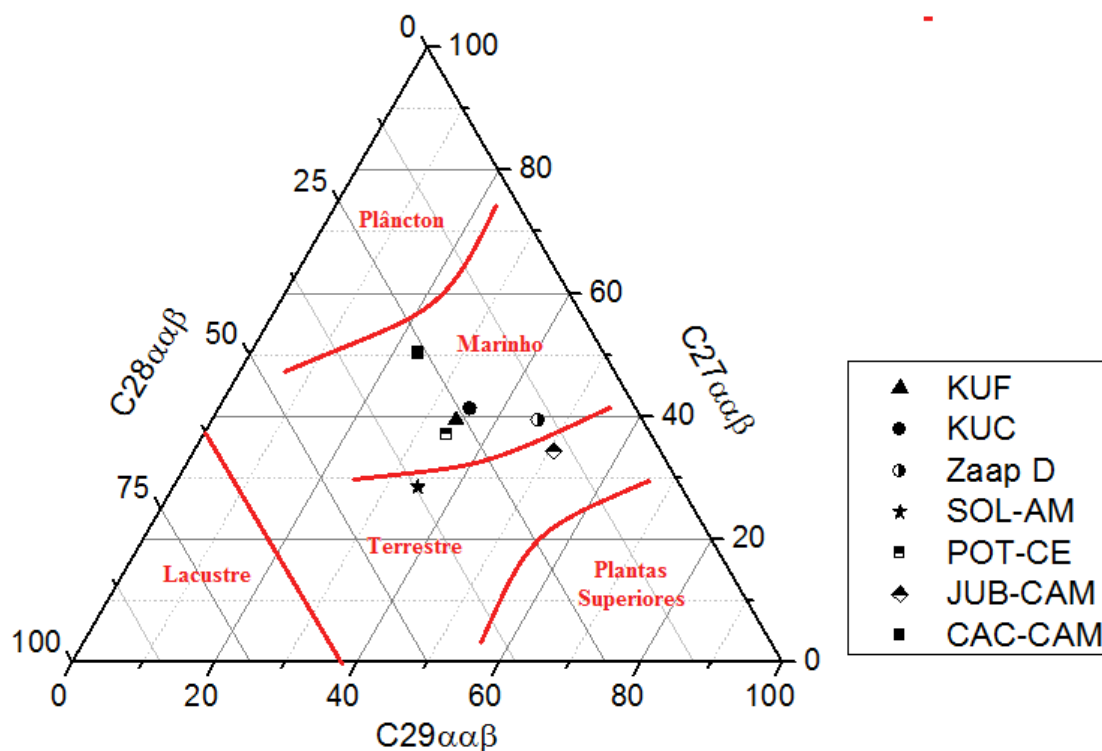


**Figura 33:** Cromatograma de íon extraído  $m/z$  218 (a) da amostra KUF e (b) da amostra POT-CE, ilustrando a série dos esteranos e diasteranos regulares.

**Tabela 9:** Esteranos e diasteranos identificados com suas respectivas abreviaturas.

Esteranos	Abreviação	MM	m/z
13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-Diacolestano 20S	Dia27S	372	217 e 218
13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-Diacolestano 20R	Dia27R	372	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Colestano 20S	C26 $\alpha\alpha\alpha$ S	358	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Colestano 20R	C26 $\alpha\beta\beta$ R	358	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Colestano 20S	C26 $\alpha\beta\beta$ S	358	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Colestano 20R	C26 $\alpha\alpha\alpha$ R	358	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Colestano 20S	C27 $\alpha\alpha\alpha$ S	372	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Colestano 20R	C27 $\alpha\beta\beta$ R	372	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Colestano 20S	C27 $\alpha\beta\beta$ S	372	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Colestano 20R	C27 $\alpha\alpha\alpha$ R	372	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Ergostano 20S	C28 $\alpha\alpha\alpha$ S	386	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Ergostano 20R	C28 $\alpha\beta\beta$ R	386	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Ergostano 20S	C28 $\alpha\beta\beta$ S	386	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Ergostano 20R	C28 $\alpha\alpha\alpha$ R	386	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Estigmastano 20S	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S	400	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Estigmastano 20R	C29 $\alpha\beta\beta$ R	400	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-Estigmastano 20S	C29 $\alpha\beta\beta$ S	400	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-Estigmastano 20R	C29 $\alpha\alpha\alpha$ R	400	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-24-n-Propilcolestano 20R	C30 $\alpha\beta\beta$ R	414	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (H)-24-n-Propilcolestano 20S	C30 $\alpha\beta\beta$ S	414	217 e 218
5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-n-Propilcolestano 20R	C30 $\alpha\alpha\alpha$ R	414	217 e 218

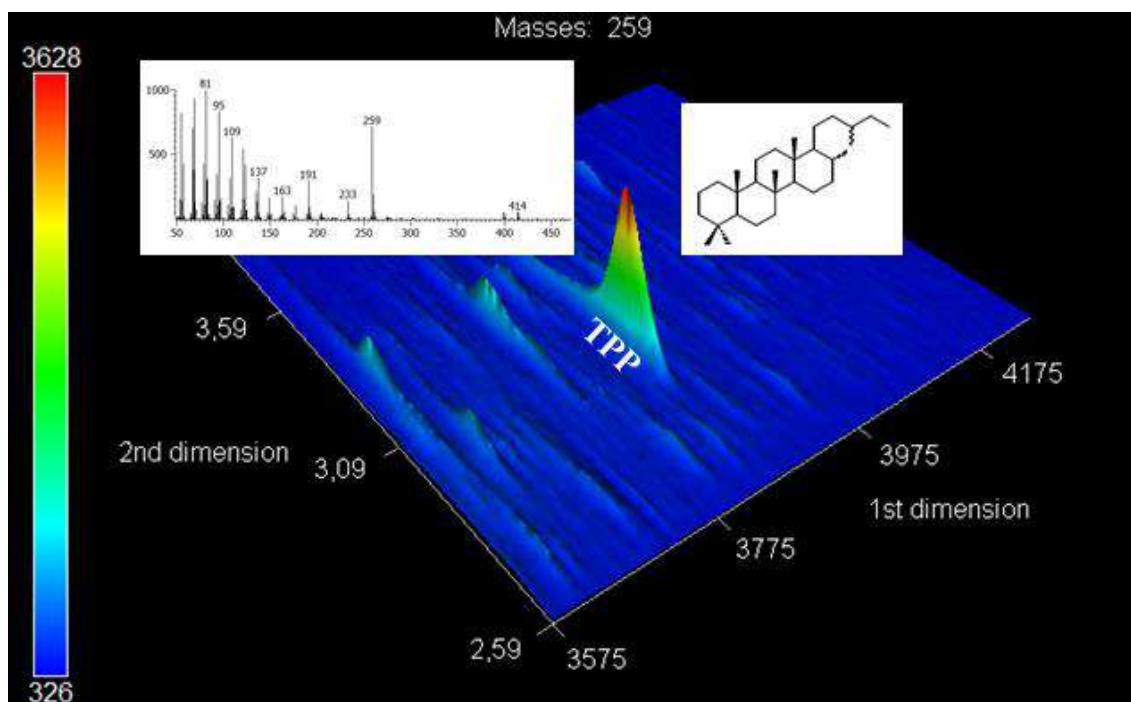
Em termos gerais, os esteranos C<sub>27</sub> e C<sub>28</sub> são majoritários em plâncton marinho, enquanto que os C<sub>27</sub> e C<sub>29</sub> predominam em vegetais superiores e animais (PETERS *et al.*, 2005; SOARES, 2013). O diagrama ternário dos esteranos regulares C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub>, que informa as características ambientais dos extratos orgânicos, está apresentado na Figura 34. Pela análise do diagrama, tem-se que as amostras SOL-AM e JUB-CAM exibem características de material orgânico terrestre ou transicional, por estarem muito próximas à linha divisória dos ambientes terrestres e marinho. As demais têm características de material orgânico marinho.



**Figura 34:** Diagrama ternário relacionando os percentuais (%) dos esteranos regulares  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  com o tipo de matéria orgânica do paleoambiente deposicional.

### 6.2.6. Poliprenóides Tetracíclicos

O composto poliprenóide tetracíclico  $C_{30}$  (TPP) (Figura 35) foi detectado em todas as amostras, porém sua abundância foi maior nas amostras brasileiras, principalmente em POT-CE e SOL-AM. Este composto é geralmente mais presente em óleos derivados de ambientes deposicionais lacustres, que exibem baixa salinidade (HOLBA *et al.*, 2003; KIEPPER, 2013). O íon monitorado para esta detecção foi o  $m/z$  259.



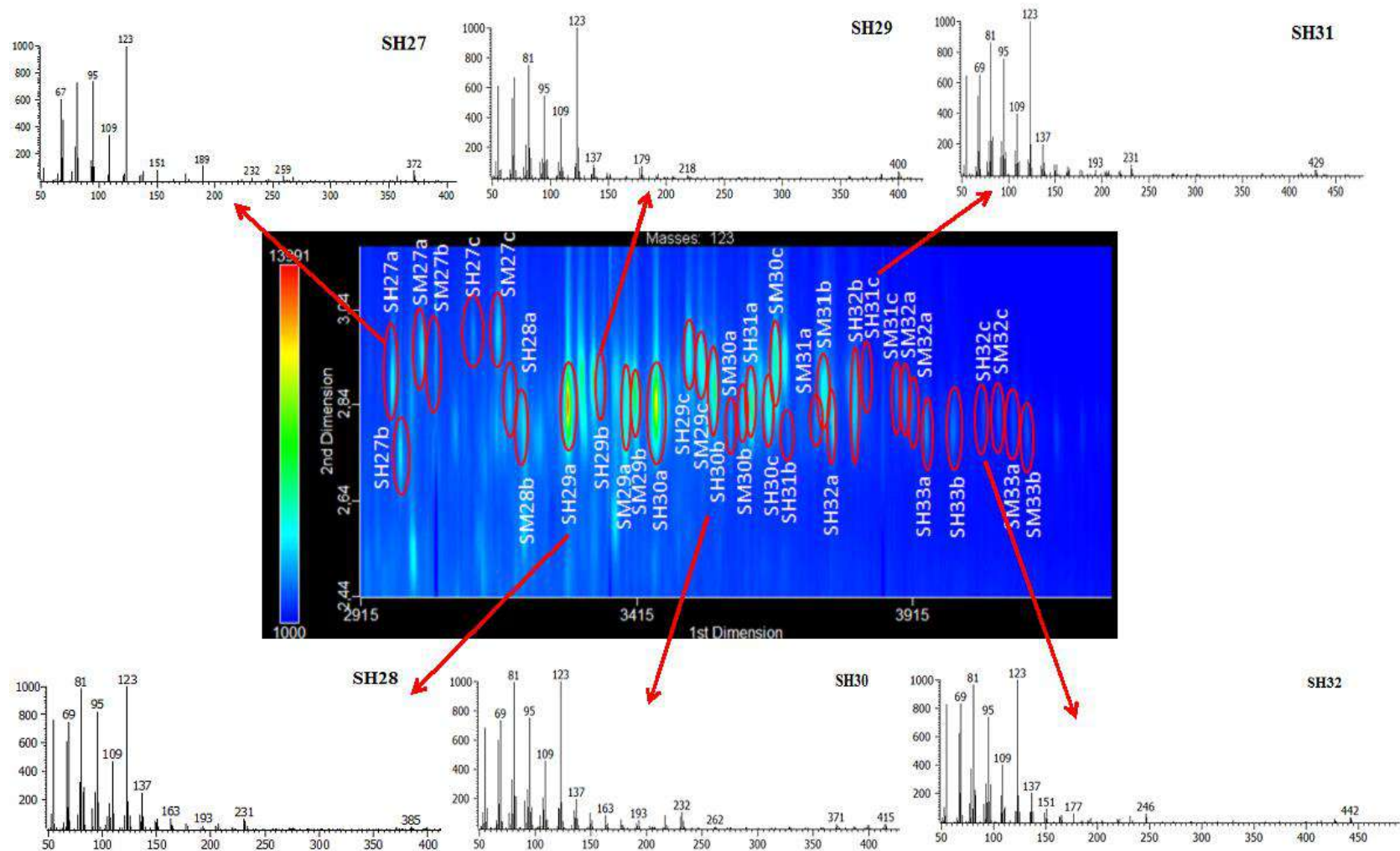
**Figura 35:** Cromatograma de íon extraído  $m/z$  259 característico do composto poliprenóide tetracíclico  $C_{30}$  (TPP) da amostra CAC-CAM.

### 6.2.7. Secohopanos e Secomoretanos

O alto poder de resolução da CGxCG permitiu a identificação da série dos 8,14-seco-hopanos ( $SH_n$ ), através do íon extraído  $m/z$  123. Os secohopanos possuem centros ópticos nos carbonos  $C_{17}$ ,  $C_{21}$  e  $C_{22}$ , além de uma abertura no anel C que gera mais dois centros ópticos nos carbonos 8 e 14. Assim, eles eluem como uma mistura complexa de seis configurações de isômeros ópticos (FAZEELAT *et al.*, 1994; SOARES, 2013). O conjunto mais estável de 8,14-seco-hopanos de cadeia lateral estendida é aquele com a estereoquímica mais estável  $8\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H), 21\beta(H)$  (configuração equatorial – equatorial para os grupos metila nas posições C-8 e C-14).

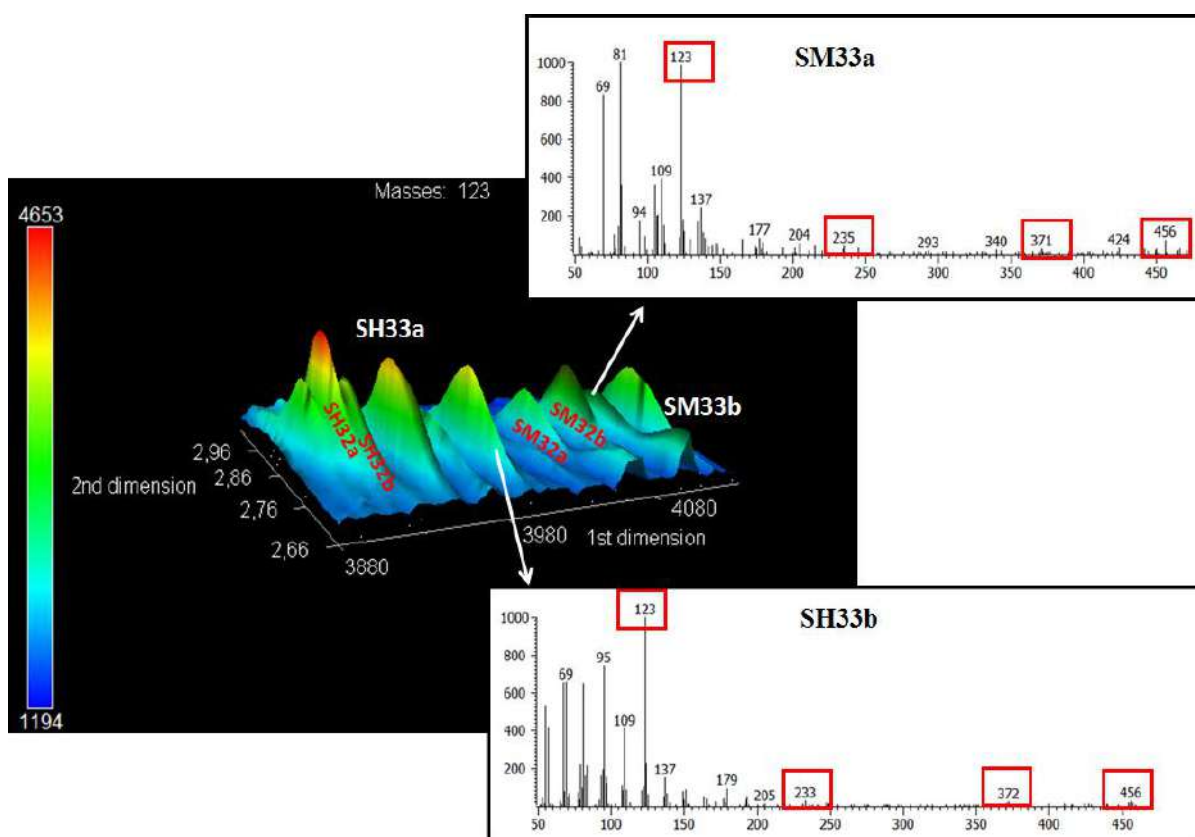
Neste trabalho, foram identificadas seis séries contendo 8,14-seco-hopanos e secomoretanos com 6 isômeros cada e número de carbonos variando de  $C_{27}$  até  $C_{32}$  em todas as amostras (Figura 36).





**Figura 36:** Cromatograma de íon extraído  $m/z$  123 da amostra KUF, relativo à série dos 8,14-seco-hopanos, obtidos por CGxCG-EMTdv e espectros de massas representativo de alguns secohopanos.

Além disso, pela primeira vez nas bacias estudadas, foram identificados 2 isômeros do secohopano SH<sub>33</sub> e 2 isômeros do secometano SM<sub>33</sub> (Figura 37). Acredita-se que exista nas amostras a série completa (de 6 isômeros, 3 de secohopano e 3 de secometano), porém a baixíssima concentração dos SH<sub>33</sub>C e SM<sub>33</sub>C, não permitiu sua identificação com segurança.

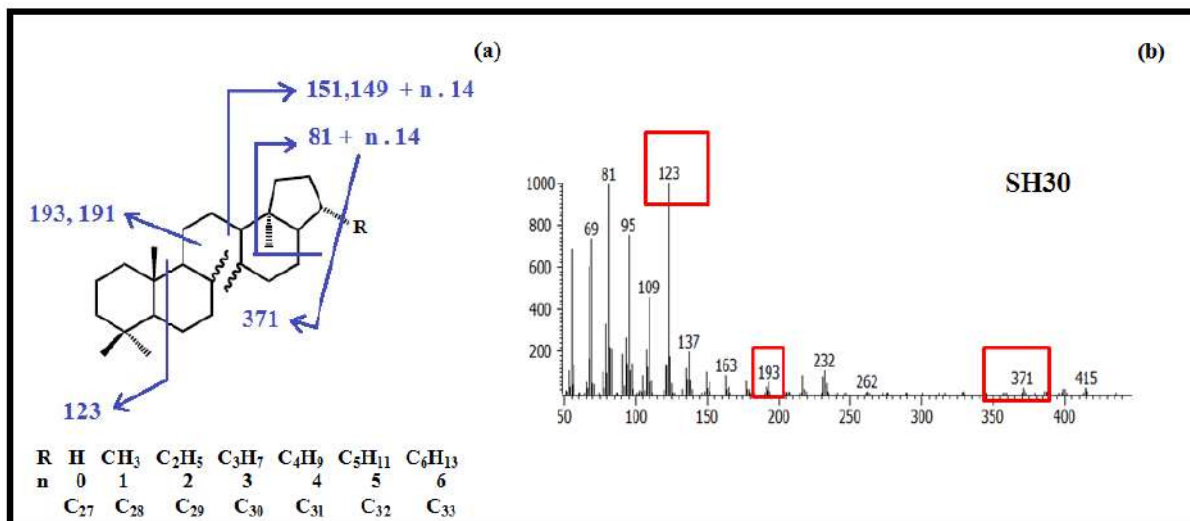


**Figura 37:** Secohopanos e Secometanos C<sub>33</sub> identificados pela primeira vez nas bacias estudadas e seus espectros de massa com íons característicos destacados em vermelho.

Todos os isômeros apresentam padrões de fragmentação em massa semelhantes e o íon  $m/z$  123 é o principal. Provavelmente, devido às variações na estereoquímica dos carbonos nas posições C<sub>8</sub> e C<sub>14</sub>, conseguimos observar variações na razão dos íons 191 e 193. Uma característica relevante é a ocorrência do fragmento  $m/z$  371, correspondente à perda da cadeia lateral isopropílica. Isto permite a diferenciação dos 8,14-secohopanos que possuem a cadeia lateral ligada a um anel pentacíclico, em relação aos onoceranos, que possuem a cadeia lateral ligada a um anel hexacíclico (Figura 38) (SCHMITTER *et al.*, 1982; KIEPPER, 2013). Não foram detectados onoceranos nas



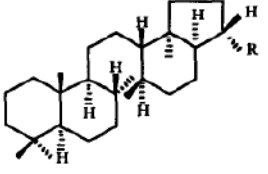
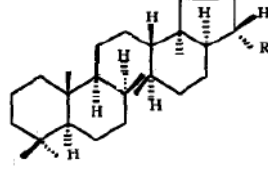
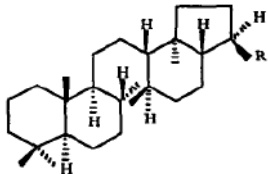
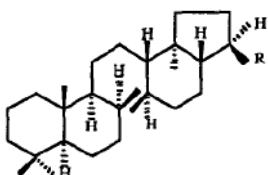
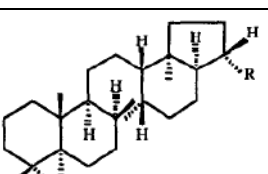
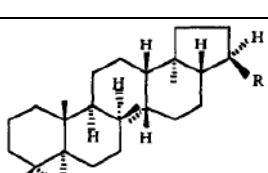
amostras, o que comprova que as mesmas não pertencem a ambientes lacustres ou restritos (PEARSON *et al.*, 1999; JACOB *et al.*, 2004; KIEPPER, 2013).



**Figura 38:** (a) Esquema de fragmentação de massas dos secohopanos (modificado de SCHMITTER *et al.*, 1982); (b) Espectro de massas do SH30 obtido nesse trabalho.

A ordem de eluição dos secohopanos pôde ser prevista usando dados da literatura (Tabela 10) (FAZEELAT *et al.*, 1995; OLIVEIRA *et al.*, 2012; KIEPPER, 2013). Os secohopanos C<sub>29</sub> e C<sub>30</sub> foram os que apresentaram maior concentração nas amostras.

**Tabela 10:** Estruturas moleculares e nomes dos 8,14-secohopanóides em ordem de eluição.

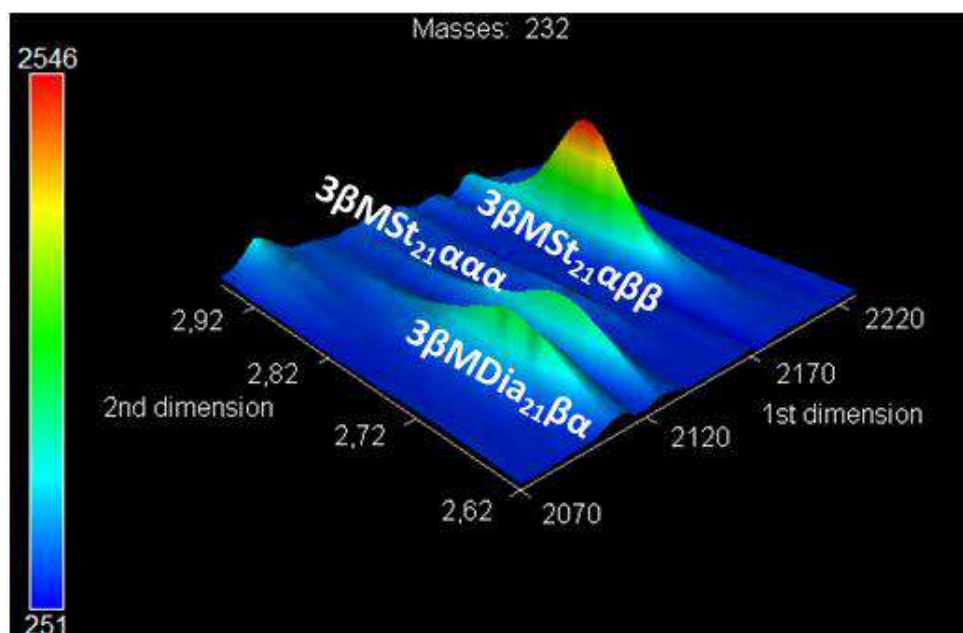
Séries	Abreviatura	Nome	Estrutura
1	SHa	8 $\beta$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-secohopano	
2	SHb	8 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-secohopano	
3	SMa	8 $\beta$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-secomoretano	
4	SMb	8 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-secomoretano	
5	SHc	8 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-secohopano	
6	SMc	8 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-secomoretano	

Essa classe de compostos, formada pela ação microbiana dos hopanos, pode ser considerada como derivada da série dos hopanos e moretanos durante os estágios iniciais de maturação e degradação dos hidrocarbonetos via quebra do anel C. A ocorrência e abundância de 8,14 secohopanos sugerem que estes compostos são altamente bioresistentes e formados por alteração microbiana no reservatório (FAZEELAT *et al.*, 1995; OLIVEIRA *et al.*, 2012; KIEPPER, 2013). Os secohopanos

já foram relatados em petróleos biodegradados (FAZEELAT *et al.*, 1994) e em extratos de rocha não biodegradados da China, indicando que estes biomarcadores possuem um precursor direto ou podem se formar durante o primeiro estágio da diagênese (PETERS *et al.*, 2005). Na maioria dos relatos de secohopanos em óleos, eles se apresentam como um conjunto de isômeros de número de carbonos variando entre C<sub>27</sub> e C<sub>32</sub> (SCHIMITTER *et al.*, 1982; WANG *et al.*, 1990; KIEPPER *et al.*, 2014). Entretanto, FAZEELAT *et al.*, (1994), chegaram a relatar uma série de secohopanos de até C<sub>35</sub> em óleos biodegradados do Paquistão.

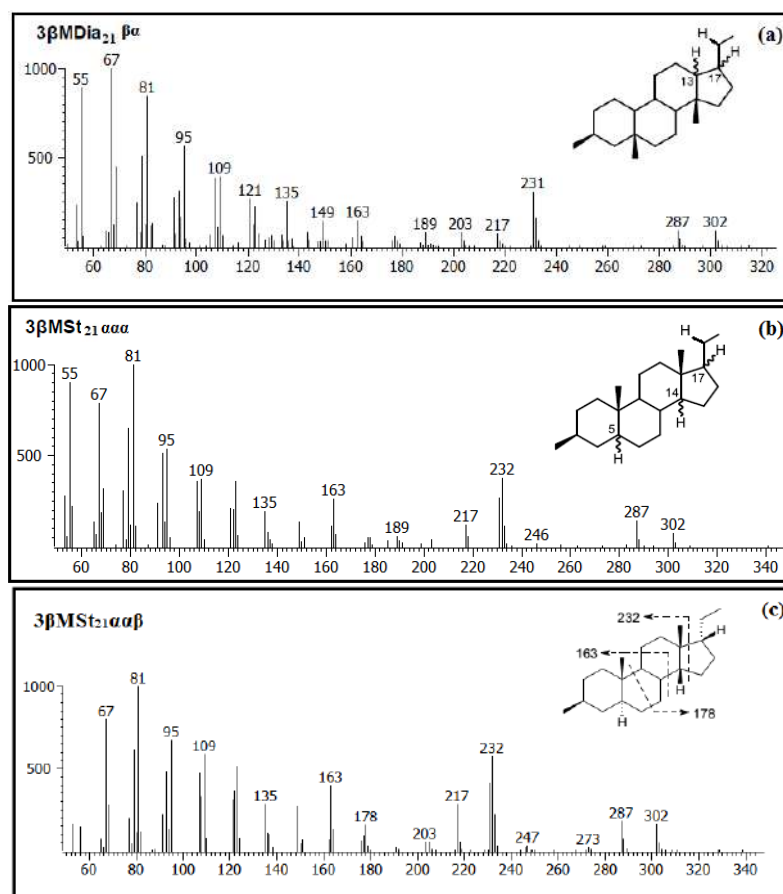
### 6.2.8. Esteranos de cadeia curta metilados no anel A

Uma série não-usual de 3 $\beta$ -metil-esteranos C<sub>22</sub> foi identificada no cromatograma de íons extraídos *m/z* 232 (Figura 39) em todas as amostras, indicando matéria orgânica depositada em ambientes hipersalinos, marinho carbonático ou ambiente rico em enxofre (TEN HAVEN *et al.*, 1985; REGUEJO *et al.*, 1997; LU *et al.*, 2011; ARAÚJO & AZEVEDO, 2016). Este é o primeiro relato da identificação destes compostos nas bacias estudadas.



**Figura 39:** Cromatograma parcial 3D de íons extraídos *m/z* 232 (A-metil esteranos, C<sub>22</sub>) da amostra KUF; 3 $\beta$ MDia21 $\beta\alpha$  = 13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)- 3 $\beta$  metil-diapregnano; 3 $\beta$ MSt21 $\alpha\alpha\alpha$  = 3 $\beta$ -metil-pregnano; 3 $\beta$ MSt21 $\alpha\beta\beta$  = 3 $\beta$ -metil-diginano.

Os espectros de massas dessa série de esteranos curtos (Figura 40) apresentaram os íons diagnósticos  $m/z$  163 [Fragmento AB, configuração  $5\alpha(H)$ ],  $m/z$  231 [ $14\alpha(H)$ ] ou 232 [ $14\beta(H)$ ] e  $m/z$  178 (Fragmento BCD). A identificação dos compostos foi realizada com base em um trabalho reportado desses compostos nas bacias de Sergipe-Alagoas e Espírito Santo (ARAÚJO & AZEVEDO, 2016).



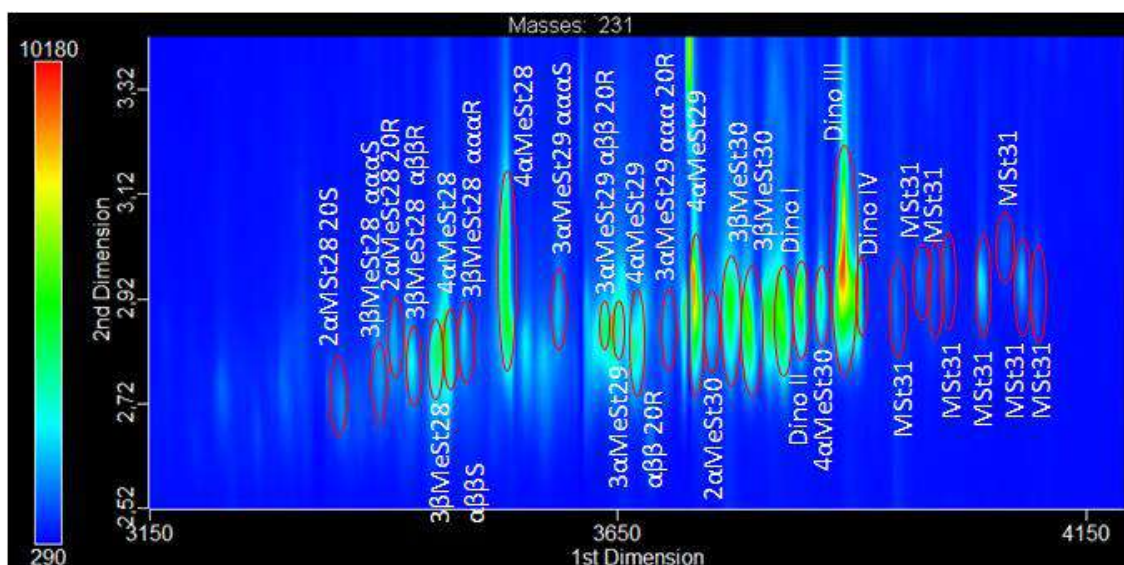
**Figura 40:** Espectro de massas dos metil esteranos de cadeia curta identificados pela primeira vez nas bacias estudadas (a)  $13\beta(H)$ ,  $17\alpha(H)$ -  $3\beta$  metil-diapregnano ( $3\beta\text{MDia}21\beta\alpha$  – C<sub>22</sub>); (b)  $3\beta$ -metil-pregnano ( $3\beta\text{MSt}21\alpha\alpha\alpha$  – C<sub>22</sub>); (c)  $3\beta$ -metil-diginano ( $3\beta\text{MSt}21\alpha\beta\beta$  – C<sub>22</sub>).

Existem poucos registros de esteranos de cadeia curta discutidos na literatura (TEN HAVEN *et al.*, 1985; LICHTFOUSE *et al.*, 1990; ARAÚJO & AZEVEDO, 2016). Os precursores naturais desta classe de compostos são desconhecidos, embora esteranos curtos (C<sub>19</sub> e C<sub>21-26</sub>) com estrutura  $3\beta$ -hidroxi-androst-5-eno tenham sido reportados em organismos marinhos (CARLSON *et al.*, 1978, ARAÚJO & AZEVEDO, 2016). Esteranos curtos C<sub>21</sub> e C<sub>22</sub> têm sido identificados em matéria orgânica depositada em ambientes hipersalinos, marinho carbonático ou ambiente rico em enxofre (TEN

HAVEN *et al.*, 1985; REGUEJO *et al.*, 1997; LU *et al.*, 2011; ARAÚJO & AZEVEDO, 2016). A presença de C<sub>21</sub> pregnano em depósitos de matéria orgânica rica em enxofre tem sido atribuída à degradação de esteranos com cadeia lateral contendo um grupo tiofeno (LU *et al.*, 2011). Assim, pode-se supor que a formação de esteranos de cadeia curta com o grupo 3 $\beta$ -metila esteja estreitamente relacionada aos esteranos de cadeia curta dealquilados (ARAÚJO & AZEVEDO, 2016).

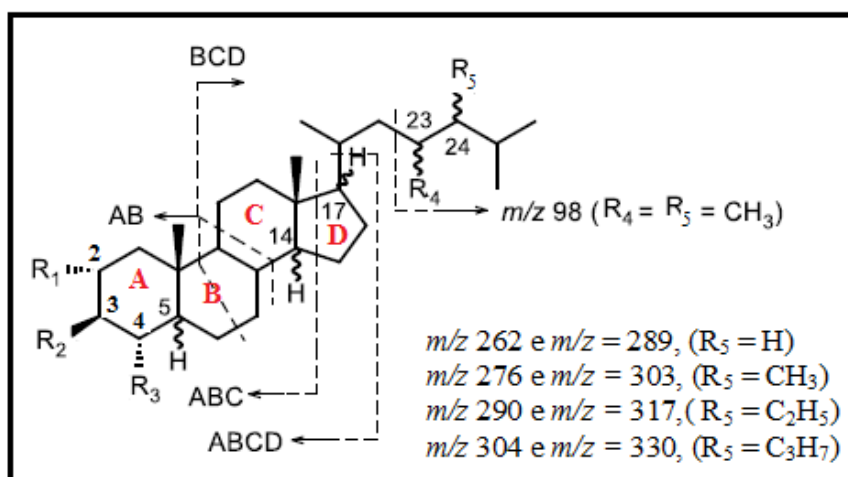
### 6.2.9. Esteranos metilados no anel A nas posições 2, 3 ou 4 e Dinosteranos

Através da análise do íon diagnóstico  $m/z$  231 e  $m/z$  232, detectou-se uma série complexa não usual de isômeros de esteranos metilados no anel A (Figura 41), com número de carbonos variando de C<sub>28</sub> a C<sub>31</sub> e compreendendo 4 $\alpha$ -metil esteranos, 3 $\beta$ -metil esteranos, 2 $\alpha$ -metil esteranos e dinosteranos. A sequência compreendendo os isômeros 2 $\alpha$ , 3 $\beta$  e 4 $\alpha$ , não tem sido reportados em trabalhos anteriores nas bacias estudadas.



**Figura 41:** Sequência completa de esteranos metilados no anel A de C<sub>28</sub> a C<sub>31</sub> encontrados na amostra JUB-CAM.

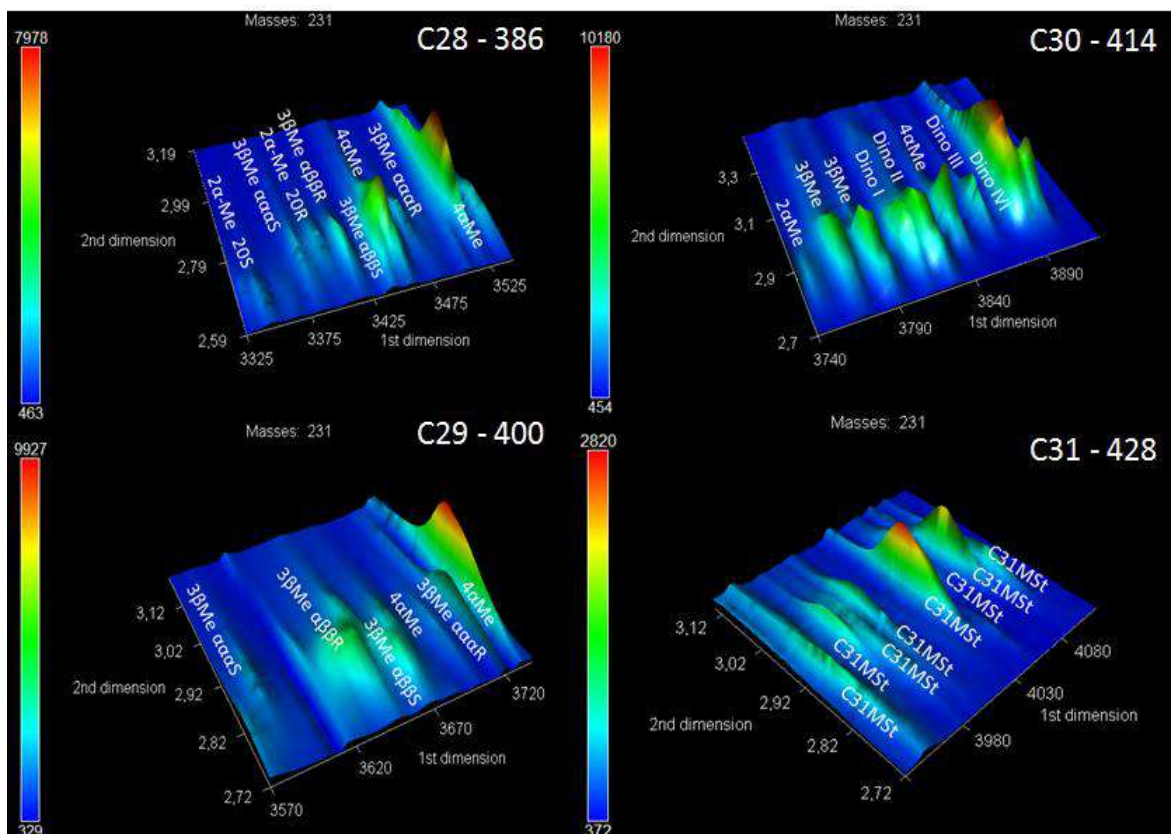
Além dos íons diagnósticos  $m/z$  231 (14 $\alpha$ ) e  $m/z$  232 (14 $\beta$ ) (Fragmento ABC), também foram utilizados os íons  $m/z$  163 (5 $\alpha$ ),  $m/z$  165 (5 $\beta$ ) (Fragmento AB) e fragmento BCD característico do íon  $[M-124]^+$ , relativos aos substituintes no C<sub>24</sub> na cadeia lateral e íons moleculares 386, 400, 414 e 428 (Figura 42) para a identificação desses compostos (SUMMONS & CAPON, 1988).



**Figura 42:** Fragmentações principais dos esteranos metilados no anel A (modificada de ARAÚJO & AZEVEDO, 2016).

Ao todo foram detectados neste estudo 8 isômeros metilados  $C_{28}$  e  $C_{30}$  e 6 isômeros  $C_{29}$  em todas as amostras. Nas amostras brasileiras (JUB-CAM, CAC-CAM e POT-CE), também foram detectados, pela primeira vez nessas bacias, uma sequência que varia de 6 (na amostra POT-CE) ou 8 (nas amostras JUB-CAM, CAC-CAM) isômeros de esteranos metilados no anel A  $C_{31}$ . A identificação tentativa dos compostos foi baseada no estudo da fragmentação das moléculas e na comparação com o espectro de massas fornecido pelo sistema CGxCG-EMTdV, como também na consulta de espectros de massas e ordens de eluição da literatura (Figura 43).



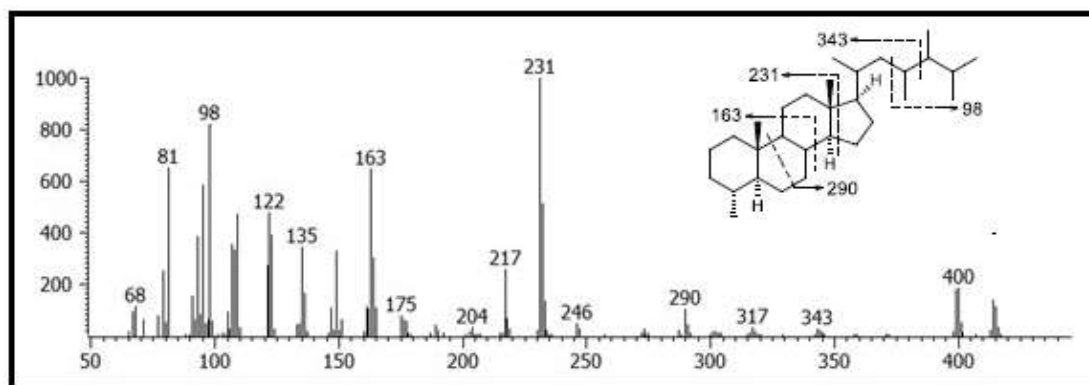


**Figura 43:** Gráfico 3D dos metil-esteranos encontrados na amostra CAC-CAM, evidenciando a sequência de isômeros C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>30</sub> e C<sub>31</sub> em separado.

A diferenciação precisa entre os isômeros destes compostos é de extrema dificuldade, já que existem muitos deles, sendo mínima a diferença em seus espectros. Alguns autores se utilizaram da cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas (CG-EM-EM) como técnica de análise desses compostos, e ainda assim a identificação de cada componente foi dificultada por apresentarem a mesma transição precursor-íon produto e por muitos coeluírem no mesmo tempo de retenção (SILVA, 2008; GOODWIN *et al.*, 1988).

Foram identificados 4 isômeros do dinosterano (Dino I, II, III e IV) em todas as amostras. O dinosterano (4 $\alpha$ -metil,23,24R-trimetil-5 $\alpha$ (H) colestano) é um biomarcador específico de dinoflagelados que é usado para distinguir petróleos mesozoicos de outros mais antigos (MOLDOWAN *et al.*, 2001; BARBANTI *et al.*, 2011; GOODWIN *et al.*, 1988). Os dinoflagelados são os principais produtores nos oceanos (ROBINSON *et al.*, 1987), sendo considerados como importantes algas geradoras de óleo. O que pode ser justificado pela abundância de esporopolenina em suas paredes orgânicas e devido à sua

capacidade de proliferação rápida em oceanos e lagos. Dinoflagelados têm sido relatados como a principal fonte biológica de querogênio do Tipo I em depósitos mesozoicos e cenozoicos (WAN *et al.*, 2004; JI, *et al.*, 2011). O Dinosterol ou 4-metil esterol (4 $\alpha$ , 23, 24R-trimetil-5 $\alpha$ -colest-22E-en-3 $\beta$ -ol) e esteróis associados têm sido propostos como lipídeos naturais precursores dos dinosteranos e biomarcadores dinosteróides triaromáticos (WITHERS, 1987; VOLKMAN *et al.*, 1990; MOLDOWAN & TALYZINA, 1998; ABOGLILA *et al.*, 2011). O espectro de massas dos dinosteranos (Figura 44) apresenta um íon diagnóstico  $m/z$  98 característico da clivagem da ligação do C<sub>22</sub> e C<sub>23</sub> da cadeia lateral do dinosterano. Assim, podem ser diferenciados dos outros esteranos metilados C<sub>30</sub> pela comparação dos íons  $m/z$  98 e 95, já que possuem o íon  $m/z$  98 >  $m/z$  95 e vice-versa para os esteranos metilados no anel A (GOODWIN *et al.*, 1988; SUMMONS *et al.*, 1992).

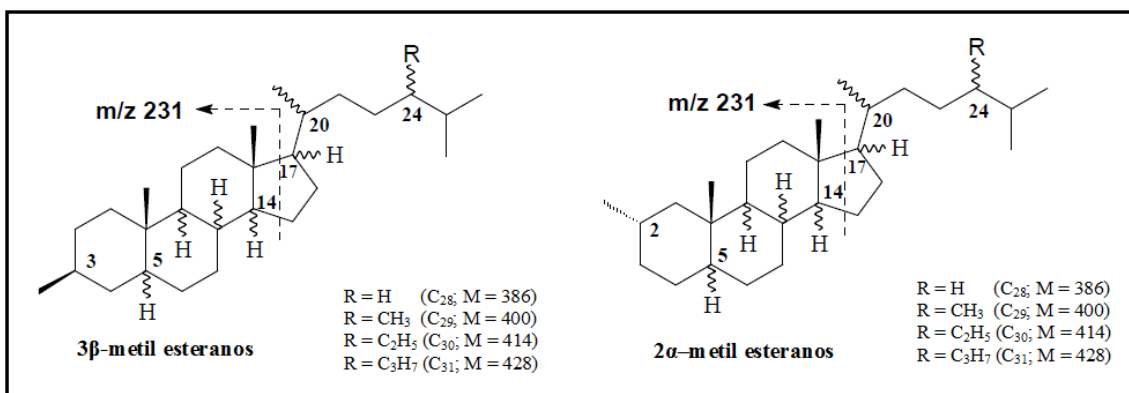


**Figura 44:** Espectro de massa e fragmentações de massa característicos dos dinosteranos.

Dentre os esteranos metilados identificados nas amostras, a mistura dos metil-esteranos com 30 átomos de carbono é a mais complexa, isso porque possui as quatro classes de isômeros: 2 $\alpha$ -metil-24etil colestano, 3 $\beta$ -metil-24etil colestano, 4 $\alpha$ -metil-24etil colestano e dinosteranos (4 $\alpha$ -metil,23,24-trimetil-colestano). Os esteranos substituídos nas posições C-2, C-3 e C-4 do anel A tem se tornado um importante foco de estudo para precursores específicos nos últimos anos (GUANGLI *et al.*, 2006). Os compostos 2 $\alpha$ -metil e 3 $\beta$ -metil esteranos (Figura 45) são geralmente atribuídos a produtos de alquilação bacteriana de esteróis, embora existam relatos de outras possibilidades quanto a sua origem (SUMMONS & CAPON, 1988; DAHL *et al.*, 1995). Os 3 $\beta$ -metil predominam sobre os 2 $\alpha$ -metil esteranos, mas essa abundância pode

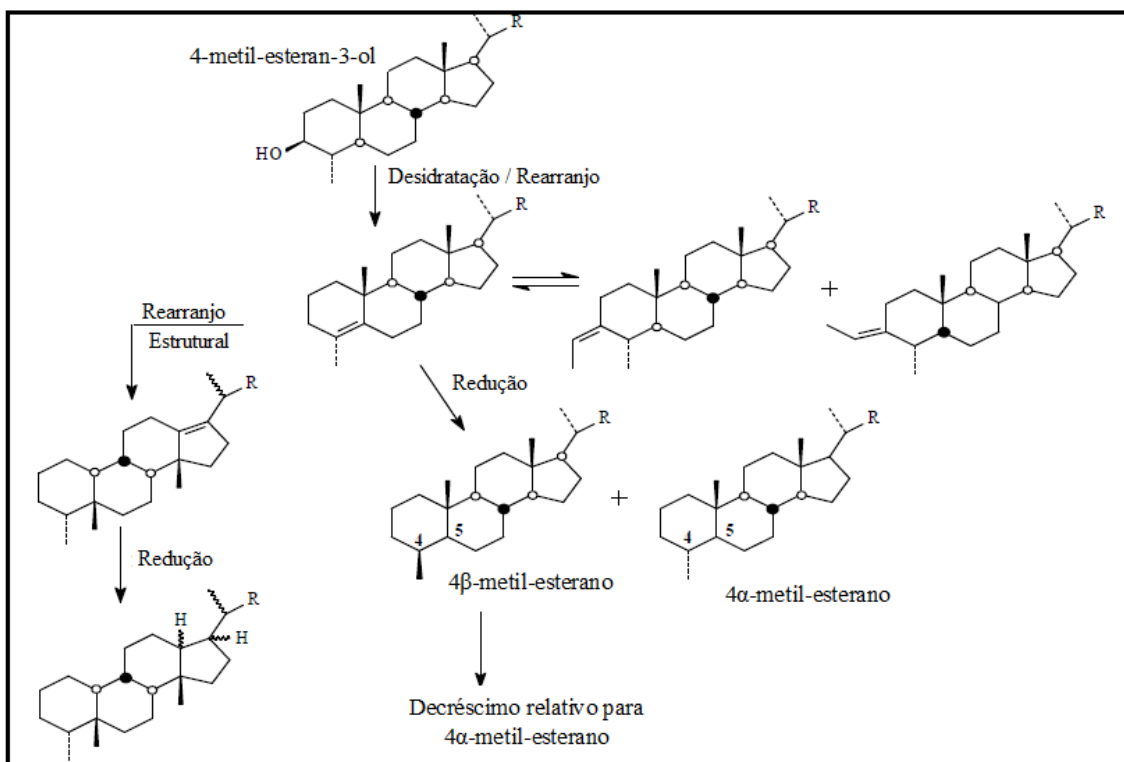


ser controlada pelo ambiente deposicional. Eles estão principalmente em ambientes salinos ou nas margens de lagos, em quantidade moderada em lagos rasos e em pequenas quantidades em lagos profundos (GUANGLI *et al.*, 2006).



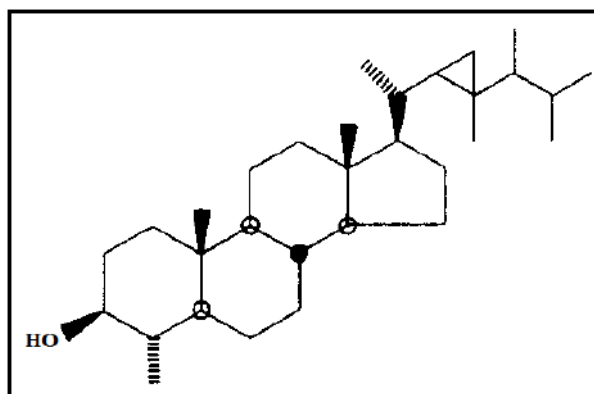
**Figura 45:** Estruturas representativas da classe do 2-metil e 3-metil-esteranos (C<sub>28</sub> – C<sub>31</sub>) (SILVA, 2008)

Já a origem dos 4-metil esteranos substituídos no anel A pode ser principalmente atribuída ao 4α-metil-esterol biossintetizado por dinoflagelados vivos (WOLFF *et al.*, 1986a, WOLFF *et al.*, 1986b). No entanto, 4α-metil-esterol também tem sido encontrado em microalgas *Prymnesiophyte* do gênero *Pavlova* e certas bactérias *Methylococcus capsulatus*, sendo que nessas últimas os 4-metil-esteranos não são alquilados no carbono C<sub>24</sub> (VOLKMAN *et al.*, 1990; SILVA, 2008). Após realização de vários testes sintéticos e biossintéticos em laboratório, Wolff *et al.* (1986a e b) propuseram um esquema biossintético para formação de 4-metil-esteranos e 4-metil-diasteranos a partir de 4-metil-esteran-3-ol (Figura 46).



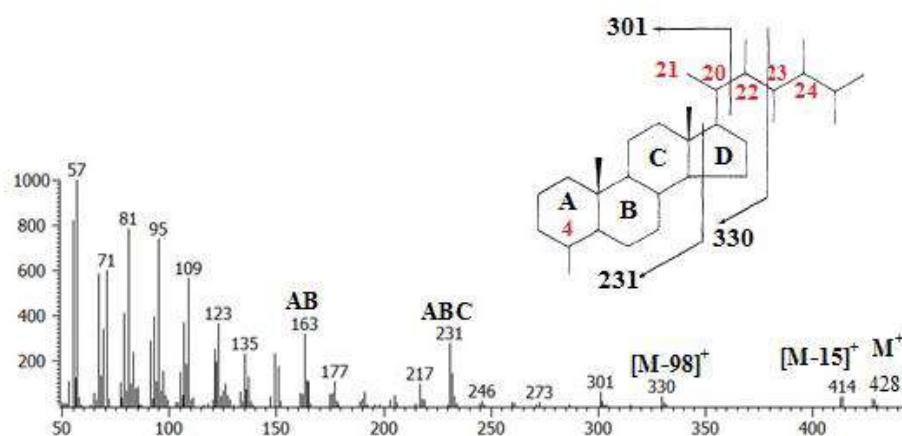
**Figura 46:** Esquema diagenético de formação dos 4-metil-esteranos e 4-metil-diasteranos a partir do 4-metil-esteran-3-ol (WOLFF *et al.*, 1986a e b).

Os esteranos metilados no anel A com 31 carbonos foram identificados pela primeira vez neste trabalho nas bacias de Campos e Potiguar. Existe apenas um relato anterior de quatro isômeros C<sub>31</sub> metilados em sedimentos marinhos da Inglaterra (THOMAS *et al.*, 1993). Thomas *et al.* (1993) identificaram esses isômeros tentativamente como 4, 22, 23, 24-tetrametil colestano. Embora o 4-metil-esterol com cadeia lateral 22, 23, 24-trimetil não tenha sido encontrado em nenhum organismo marinho existente, o 4-metil gorgostanol (Figura 47) tem sido reportado em culturas unicelulares de dinoflagelados *G. foliaceum* (27% dos totais dos esteróis) (ALAM *et al.*, 1979) e *P. foliaceum* (14% do total dos esteróis) (WITHERS *et al.*, 1979). A clivagem diagenética do anel ciclopropil tensionado poderia, talvez, dar origem ao esqueleto do metil-esterano C<sub>31</sub>. Assim, esteróis como 4-metil gorgostanol têm sido considerados como possíveis precursores dos presumidos 4 metil esteranos C<sub>31</sub> (THOMAS *et al.*, 1993).



**Figura 47:** Estrutura química do 4-metil gorgostanol, que é um possível precursor dos 4-metil esteranos  $C_{31}$  (THOMAS *et al.*, 1993).

O espectro de massas dos metil esteranos  $C_{31}$  monitorado principalmente pelos  $m/z$  231 (íon principal) e  $m/z$  428 (íon molecular), também apresenta os íons  $m/z$  301 (referente à quebra da ligação dos carbonos 20 e 22) e  $m/z$  330 (Figura 48). O íon  $m/z$  330 ( $M^+ - 98$ ) é atribuído à fragmentação da ligação dos carbonos  $C_{22}$  e  $C_{23}$  com retenção de carga no fragmento do anel. Este fato contrasta com o que ocorre no espectro de massas dos dinosteranos, que exibe um íon  $m/z$  98 decorrente da clivagem da ligação nos carbonos  $C_{22}$  e  $C_{23}$  com retenção de carga no fragmento da cadeia lateral (GOODWIN *et al.*, 1988). Esta diferença evidencia a assinatura da metila adicional no carbono 22. Ao mesmo tempo, os íons  $m/z$  163 e  $m/z$  231 garantem a metilação no anel A. Contudo, não podemos excluir a possibilidade da metila do anel A estar situada no carbono 3 (THOMAS *et al.* 1993). Uma comparação com padrões adequados de cada isômero poderia determinar melhor a posição correta do grupo metil no anel A.



**Figura 48:** Espectro de massas representativos dos  $C_{31}$  metil-esteranos.

### 6.3. Interpretação geoquímica

A interpretação geoquímica de maturação térmica, tipo de ambiente deposicional, origem e biodegradação é baseada nos parâmetros calculados a partir dos resultados de área dos compostos obtidos com as análises por CGxCG-EMdTV.

#### 6.3.1. Maturação

Os parâmetros  $22S / (22S + 22R)$  H<sub>32</sub> hopano,  $\alpha\alpha\alpha S / (S + R)$  C<sub>29</sub> esterano,  $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  C<sub>29</sub> esterano, M<sub>30</sub>/H<sub>30</sub> e Ts/(Ts + Tm) foram calculados para todas as amostras e seus resultados estão expressos na Tabela 11.

**Tabela 11:** Valores das relações de parâmetros de biomarcadores utilizados para avaliar a maturação dos óleos estudados.

Parâmetros	KUF	KUC	Zaap D	SOL-AM	POT-CE	JUB-CAM	CAC-CAM
$22S / (22S + 22R)$ H <sub>32</sub> hopano <sup>a</sup>	0,60	0,61	0,59	0,69	0,84	0,50	0,61
$\alpha\alpha\alpha S / (S + R)$ C <sub>29</sub> esterano <sup>b</sup>	0,54	0,49	0,64	0,70	0,30	0,28	0,38
$\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ C <sub>29</sub> esterano <sup>c</sup>	0,62	0,55	0,58	0,64	0,36	0,31	0,61
M <sub>30</sub> /H <sub>30</sub> <sup>d</sup>	0,06	0,10	0,05	0,07	0,34	0,77	0,15
Ts/(Ts + Tm) <sup>e</sup>	0,24	0,17	0,25	0,46	0,41	0,42	0,36

<sup>a</sup> Calculado através do epímero C<sub>22</sub>S sobre a somatória das áreas dos epímeros C<sub>22</sub>S e C<sub>22</sub>R do homohopano H<sub>32</sub> no cromatograma *m/z* 191.

<sup>b</sup> Calculado através da área do C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-24-etil-colestano(20S) sobre a área do C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-24-etil-colestano (20S+20R) no cromatograma *m/z* 217.

<sup>c</sup> Calculado através da área do C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-24-etil-colestano e C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-24-etil-colestano (20 R+S) no cromatograma *m/z* 217.

<sup>d</sup> Calculado através das áreas do moretano C<sub>30</sub> e hopano C<sub>30</sub> no Cromatograma *m/z* 191.

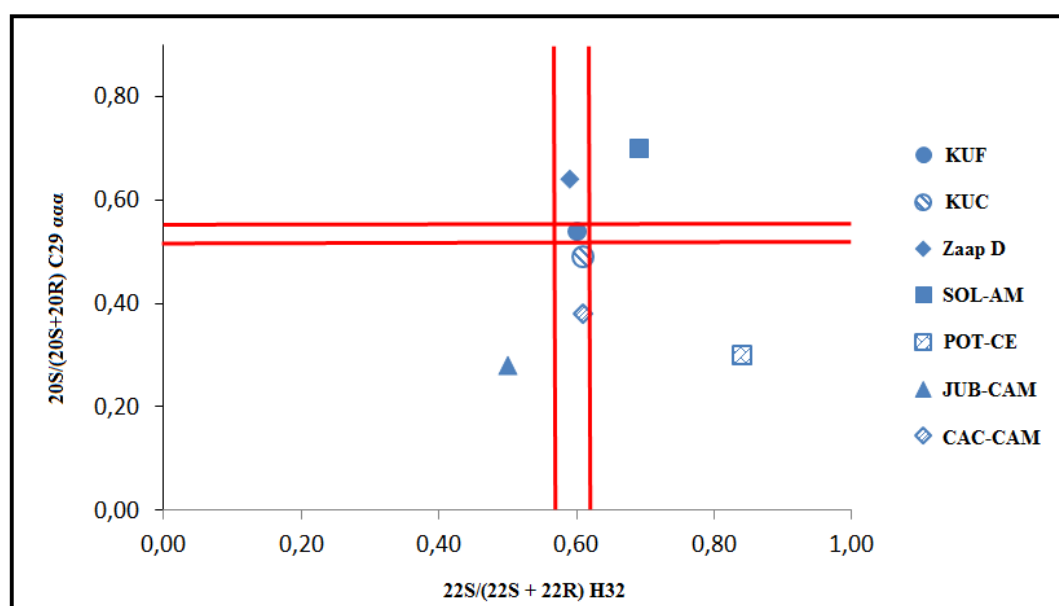
<sup>e</sup> Calculado através das áreas dos triterpanos Ts e Tm.

A razão  $22S / (22S + 22R)$  H<sub>32</sub> aumenta de zero a aproximadamente 0,60 (faixa de equilíbrio entre 0,57 a 0,62) durante a maturação térmica (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980). Os óleos analisados tiveram essa razão calculada com o hopano H<sub>32</sub> e as amostras KUC, KUF, Zaap D e CAC-CAM apresentaram valores de 0,59 e 0,61, dentro da faixa de equilíbrio. A amostra JUB-CAM apresentou o valor de 0,50, indicando estar

próxima à janela de geração de óleo. Por outro lado, as amostras SOL-AM e POT-CE ultrapassaram a janela de geração segundo esta razão.

A razão  $20S/(20S + 20R)$   $C_{29}$  esterano varia de 0 a 0,50, alcançando seu valor de equilíbrio (0,52-0,55) antes ou durante da janela de geração de óleo (PETERS *et al.*, 2005). Os resultados dessa razão Est  $C_{29}$   $\alpha\alpha\alpha$   $S(S + R)$  para as amostras POT-CE, JUB-CAM e CAC-CAM ficaram abaixo do valor de equilíbrio (entre 0,28 – 0,38). A amostra KUC ficou bem próxima a faixa de equilíbrio (0,49), KUF ficou dentro da faixa e Zaap D e SOL-AM ultrapassaram este valor, demonstrando esses óleos possuem um grau de evolução térmica considerável.

A Figura 49 apresenta a correlação entre as razões  $22S/(22S + 22R)$   $H_{32}$  versus  $20S/(20S + 20R)$   $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ . O gráfico permite visualizar que apenas o óleo KUF está na faixa de equilíbrio para as duas razões, a amostra SOL-AM ultrapassou a faixa de equilíbrio para as duas razões e a JUB-CAM está abaixo da faixa de equilíbrio para as duas razões.

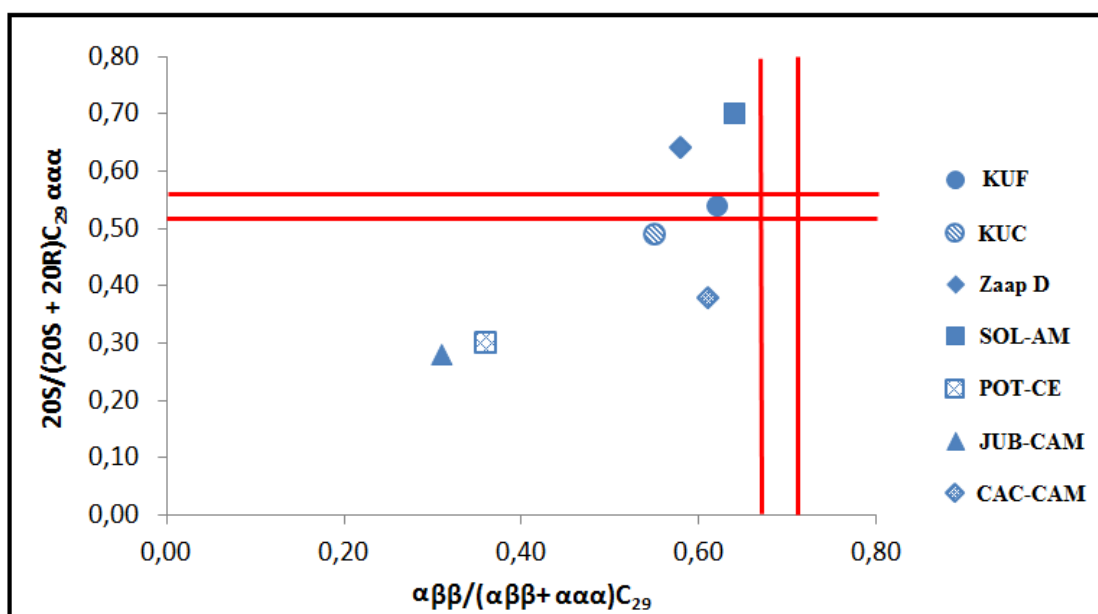


**Figura 49:** Gráfico de correlação entre as razões  $20S/(20S + 20R)C_{29} \alpha\alpha\alpha$  versus  $22S/(22S + 22R)H_{32}$ .

Na natureza, a forma dos esteranos produzida biologicamente é a  $\alpha\alpha\alpha$ . Com o avanço da diagênese, esta forma progressivamente converte-se em uma mistura das formas  $\alpha\alpha\alpha$  e  $\alpha\beta\beta$ . A isomerização nas posições C-14 e C-17 dos  $C_{29}$  esteranos 20S e 20R provoca um aumento na razão  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$   $C_{29}$  esterano de zero para aproximadamente 0,7, cujo valor de equilíbrio se encontra entre 0,67 e 0,71 com o

aumento da maturação (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986; PETERS *et al.*, 2005). Esta razão parece ser independente da fonte de entrada de matéria orgânica e é mais difícil de atingir o equilíbrio do que a razão  $20S/(20S+20R) C_{29} \alpha\alpha\alpha$ , o que a torna mais eficaz em altos níveis de maturação (SOARES, 2013). Para essas razões os resultados mostram que nenhum óleo atingiu a faixa de equilíbrio já que os valores variaram entre 0,31 e 0,64. Valores concordantes a este para as bacias do México, Potiguar e Campos já foram relatados por outros autores (TEIXEIRA, 2012; SILVA, 2011; SILVA, 2008; SANTOS NETO & HAYES, 1999; MELLO & MAXWELL, 1990; MELLO *et al.*, 1988a e b).

O gráfico de correlação entre as razões  $20S/(20S + 20R)C_{29} \alpha\alpha\alpha$  e  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) C_{29}$  (Figura 50) possibilita uma melhor avaliação das mesmas. Pelo gráfico, é fácil notar que nenhuma amostra ficou na faixa de equilíbrio das duas razões ao mesmo tempo e que JUB-CAM e POT-CE são as que possuem menor maturidade térmica para as duas razões.



**Figura 50:** Gráfico de correlação entre as razões  $20S/(20S+20R) C_{29} \alpha\alpha\alpha$  versus  $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) C_{29}$  para os óleos analisados.

Moretanos ( $17\beta,21\alpha(H)$ -hopanos) são termicamente menos estáveis que os hopanos ( $17\alpha,21\beta(H)$ -hopanos). Consequentemente, com o aumento da maturação térmica, as abundâncias dos moretanos  $M_{29}$  e  $M_{30}$  decrescem relativamente aos seus respectivos hopanos (WAPLES & MACHIARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005). Assim, a diminuição da razão  $M_{30}/H_{30}$  é um indicativo do aumento da maturidade (TEIXEIRA,

2012). Valores próximos a 0,8 são encontrados em amostras imaturas, como foi o caso da JUB-CAM, enquanto POT-CE apresentou valor 0,34. Todas as outras amostras apresentaram valores entre 0,05 e 0,15. Valores inferiores a 0,15 com mínimo em 0,05 são representativos de amostras maduras.

A razão  $T_s/(T_s + T_m)$  é frequentemente utilizada como parâmetro de maturidade térmica para a avaliação de óleos de mesma origem. Os valores observados dessa razão nas amostras do México variaram de 0,17 a 0,25 e nas brasileiras entre 0,36 e 0,46. Devido à alta estabilidade térmica do tris-nor-neo-hopano ( $T_s$ ), valores próximos de 1,00 indicam que o óleo possui elevada evolução térmica (PETERS *et al.*, 2005). Esses valores propõem que os óleos não atingiram a maturação relativa ao máximo de produção na janela de geração. Entretanto, essa razão pode ser influenciada pelo tipo de paleoambiente deposicional (óxico, anóxico, hipersalino) e pelo tipo de rocha geradora (carbonática, siliciclástica). Sabe-se que a razão  $T_s/(T_s+T_m)$  é alta para ambientes hipersalinos e que baixas concentrações de  $T_s/(T_s+T_m)$ , têm sido encontradas em óleos oriundos de rochas carbonáticas (WAPLES & MACHIHARA, 1991). Este último é o ambiente deposicional das amostras do Golfo do México. Além disso, a mesma razão é mais baixa em sedimento óxicos que nos anóxicos (MOLDOVAN *et al.*, 1986; SILVA, 2007), o que justifica os valores das amostras brasileiras. Pelos resultados das outras razões, conclui-se que esta razão sofreu interferência e não expressou bem a maturidade térmica das amostras.

Os resultados de todos os parâmetros analisados neste item estão expressos na Tabela 12. Além destes parâmetros, foram adicionados na tabela os resultados dos parâmetros de maturação calculados na análise de óleos totais no item 6.1, para dar uma visão mais ampla sobre o estudo da maturação nas amostras. De forma geral, as amostras apresentaram comportamento termicamente maturo, resultado este que já era esperado para aquelas do México, que foram objeto de estudo anteriores (TEIXEIRA, 2012; SANTOS, 2017). Das amostras brasileiras, foi constatado o maior nível de maturação térmica na SOL-AM. As demais parecem estar próximas à maturação. Os eventos magmáticos, ocorridos durante o Triássico e o Jurássico, com intrusões básicas sob a forma de diques e soleiras, na seção Paleozóica da Bacia de Solimões podem ter contribuído para o aumento da maturação deste óleo.

**Tabela 12:** Resumo dos resultados dos parâmetros de maturação calculados para as amostras em estudo.

Amostras	22S/ (22S + 22R) H <sub>32</sub> hopano	ααα S/(S +R) C <sub>29</sub> esterano	αββ/(ααα + αββ) C <sub>29</sub> esterano	M <sub>30</sub> /H <sub>30</sub>	Pri/nC <sub>17</sub> *	Fit/nC <sub>18</sub> *	IPC*
KUF	matura	matura	próximo à janela de geração	matura	matura	matura	matura
KUC	matura	próximo à janela de geração	próximo à janela de geração	matura	matura	matura	matura
ZAAP D	matura	passou da janela de geração	próximo à janela de geração	matura	matura	matura	matura
SOL-AM	passou da janela de geração	passou da janela de geração	próximo à janela de geração	matura	matura	matura	matura
POT-CE	passou da janela de geração	imatura	imatura	não atingiu a maturação	matura	matura	matura
JUB-CAM	imatura	imatura	imatura	imatura	matura	matura	matura
CAC-CAM	matura	imatura	próximo à janela de geração	matura	-	-	-

\*Foram mostrados e discutidos no item 6.1 da tese. Estes itens não foram calculados para amostra CAC-CAM porque a mesma se encontrava biodegradada e não apresentava tais compostos.



### 6.3.2. Ambiente Depositional e Origem da Matéria Orgânica

Os parâmetros Ts/Tm, Tr<sub>24</sub>/Tr<sub>21</sub>, Tr<sub>26</sub>/Tr<sub>25</sub>, Hop<sub>29</sub>/H<sub>30</sub>, H<sub>35</sub>/H<sub>34</sub>, Hop/Est, TPP/Dia<sub>27</sub> foram usados para avaliar o ambiente deposicional e a origem da matéria orgânica dos óleos estudados (Tabela 13).

**Tabela 13:** Valores das relações de parâmetros de biomarcadores utilizados para avaliar a origem dos óleos estudados.

Parâmetros	KUF	KUC	Zaap D	SOL-AM	POT-CE	JUB-CAM	CAC-CAM
Ts/Tm <sup>a</sup>	0,32	0,21	0,33	0,86	0,69	0,73	0,55
Tr <sub>24</sub> /Tr <sub>21</sub> <sup>b</sup>	1,02	0,68	1,03	0,68	1,51	1,00	0,59
Tr <sub>26</sub> /Tr <sub>25</sub> <sup>c</sup>	0,87	0,60	0,60	0,67	1,10	0,97	1,08
H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub> <sup>d</sup>	1,21	1,24	1,26	1,52	1,26	3,05	0,95
H <sub>35</sub> /H <sub>34</sub> <sup>e</sup>	1,59	1,33	1,05	0,72	1,07	1,06	0,62
Hop/Est <sup>f</sup>	1,90	1,31	2,08	10,30	1,92	6,69	5,64
TPP/Dia <sub>27</sub> <sup>g</sup>	0,57	0,09	0,05	4,26	0,38	0,58	0,85

<sup>a</sup> Calculado através das áreas dos triterpanos Ts e Tm.

<sup>b</sup> Calculado através das áreas dos triciclos Tr<sub>24</sub> e Tr<sub>26</sub>.

<sup>c</sup> Calculado através das áreas dos triciclos Tr<sub>25</sub> e Tr<sub>26</sub>.

<sup>d</sup> Calculado através das áreas dos hopanos H<sub>29</sub> e H<sub>30</sub>.

<sup>e</sup> Calculado através das áreas dos hopanos H<sub>34</sub> e H<sub>35</sub>.

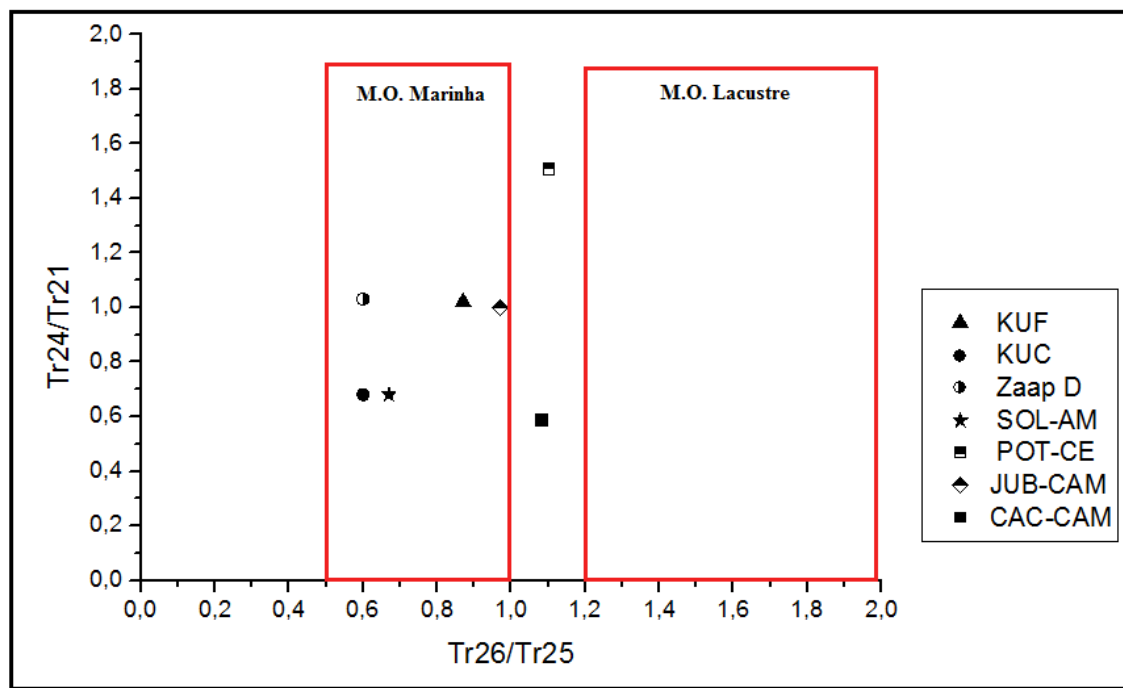
<sup>f</sup> Calculado através da soma das áreas dos hopanos entre H<sub>29</sub> e H<sub>33</sub> (R e S) e os esteranos C<sub>27</sub> à C<sub>29</sub> (ααα e αββ, R e S).

<sup>g</sup> Calculado através das áreas do Poliprenóide TPP e dos diasteranos 27 (R e S).

A relação entre os triterpanos Ts e Tm pode ser utilizada para avaliar a origem de óleos, já que a abundância relativa entre esses compostos é influenciada pela constituição mineralógica da rocha (MOLDOWAN, *et al.*, 1986). As amostras do México tiveram os valores dessa razão variando entre 0,21 e 0,33, enquanto que as amostras brasileiras variaram entre 0,55 e 0,86. Valores menores que 1 indicam que os óleos são associados a geradores marinhos carbonáticos (GUZMÁN-VEGA & MELLO, 1999; TEIXEIRA, 2012).

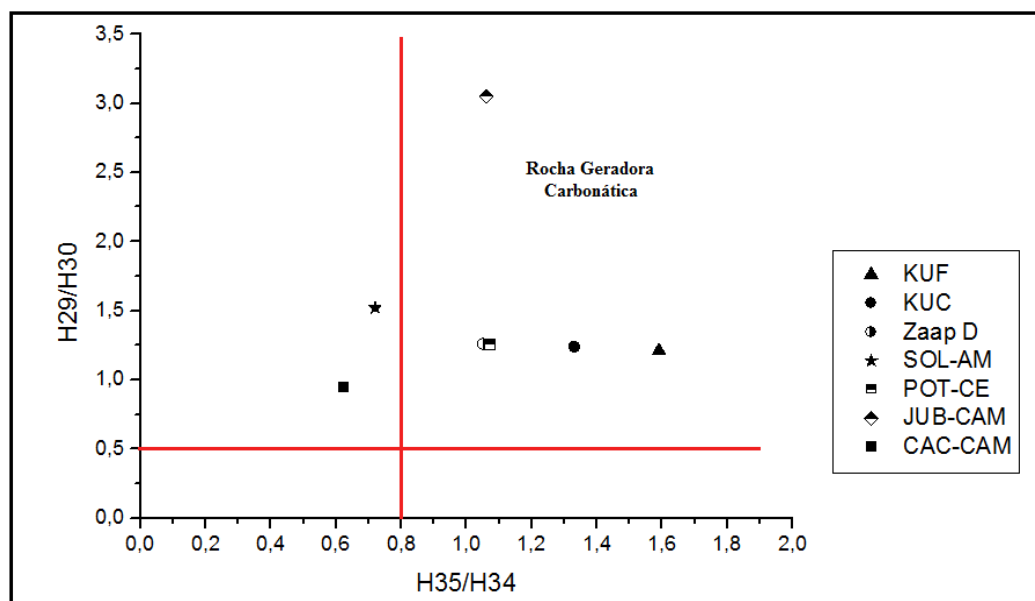
A correlação Tr<sub>24</sub>/Tr<sub>21</sub> versus Tr<sub>26</sub>/Tr<sub>25</sub> foi usada por Chang *et al.* (2008) para diferenciar amostras com contribuição por material orgânico marinho e lacustre

(TEIXEIRA, 2012). Através da análise do gráfico  $Tr_{24}/Tr_{21}$  versus  $Tr_{26}/Tr_{25}$  (Figura 51), os óleos POT-CE e CAC-CAM podem ser derivados de fontes mistas; todos os outros óleos são oriundos de matéria orgânica marinha.



**Figura 51:** Gráfico de correlação entre as razões  $Tr_{26}/Tr_{25}$  versus  $Tr_{24}/Tr_{21}$  dos óleos estudados.

Segundo Peters *et al.* (2005), a maioria dos óleos que apresentam rocha geradora marinha carbonática tem valores da razão  $H_{35}/H_{34}$  maior que 0,8 combinados com valores da razão  $H_{29}/H_{30}$  maiores que 0,6. Todos os óleos analisados tiveram valores de  $H_{29}/H_{30}$  maiores que 0,6. Com exceção aos óleos SOL-AM e CAC-CAM, todos outros apresentaram valores de  $H_{35}/H_{34}$  maiores que 0,8 caracterizando origem marinha carbonática (Figura 52).



**Figura 52:** Gráfico de correlação entre as razões  $H_{35}/H_{34}$  versus  $H_{29}/H_{30}$  dos óleos estudados.

A razão hopanos/esteranos (Hop/Est) reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou eucarióticos (algas e plantas superiores). Baixos valores da razão ( $\leq 4$ ) indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Por outro lado, valores altos ( $> 7$ ) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbiana retrabalhada (MELLO *et al.*, 1988a). As amostras mexicanas KUF, KUC, Zaap D e a amostra POT-CE apresentaram valores menores que 4, evidenciando matéria orgânica de origem marinha. A amostra SOL-AM teve valor da razão maior que 7 caracterizando que sua matéria orgânica teria origem terrestre. As amostras da bacia de campos JUB-CAM e CAC-CAM tiveram valores intermediários (próximos a 7), o que pode evidenciar matéria orgânica transicional (contribuição de matéria orgânica marinha e terrestre).

As concentrações relativas ao poliprenóide tetracíclico (TPP), biomarcador específico de identificação de ambientes lacustres, segundo Holba *et al.* (2003), avaliadas mediante os valores obtidos pela razão TPP/Dia27 são indicativos de baixa salinidade para todas as amostras (valores variando entre 0,05 e 0,85). A exceção foi a amostra SOL-AM, cujo valor mais alto (4,26) denota um ambiente com características lacustres.

O resumo dos resultados de todos os parâmetros analisados neste item está expresso na Tabela 14. Além destes parâmetros, foram adicionados na tabela os

resultados dos parâmetros de Pri/Fit da análise de óleos totais do item 6.1 para auxiliar no estudo de tipo de ambiente deposicional das amostras. De forma geral, as amostras apresentaram perfis de gerador marinho carbonático, a amostra SOL-AM e CAC-CAM apresentaram algumas características de ambientes transicionais com contribuições marinhas e terrestres. A principal diferenciação entre as amostras do México e do Brasil, é que as do México pertencem a ambiente anóxico e as do Brasil a ambiente óxico. Ainda sobre os ambientes deposicionais, o Golfo do México é conhecido por diversos trabalhos pelo ambiente deposicional marinho carbonático (GUZMÁN-VEJA & MELLO, 1999; TEIXEIRA, 2012). Já na Bacia de Potiguar, duas sequências eocrétácicas são consideradas as principais rochas geradoras de petróleo: a Formação Pendência, relacionada ao estágio tectono-sedimentar rift, e Formação Alagamar, associada ao estágio tectono-sedimentar proto-oceânico (SPIGOLON & SANTOS NETO, 2005). Os óleos gerados na primeira formação estão associados a ambiente deposicional lacustre de água doce; enquanto que em Alagamar, os óleos podem ter diferentes níveis de maturação, dependendo da localização na bacia, e ser marinhos evaporíticos ou mistos (resultantes da mistura de óleos marinho evaporíticos com óleos gerados a partir de folhelhos lacustre de água doce) (SILVA, 2008). O óleo POT-CE do presente estudo possui características consistentes com as dos óleos da Formação Alagamar.

O ambiente deposicional de Campos e Solimões também estão associados a ambientes marinho carbonáticos segundo as razões estudadas. Este resultado para a Bacia do Solimões sugere que o óleo em estudo provém da 3ª sequência deposicional caracterizada pela continentalização parcial da bacia, com a instalação de um processo de desertificação durante a sedimentação da porção superior da Formação Juruá. A retomada de sedimentação marinha na bacia ocorreu de forma pulsativa, responsável pela espessa seção carbonática-evaporítica cíclica da Formação Carauari. Ao todo, existem 7 sequências deposicionais, sendo as quatro primeiras restritas ao Paleozóico, onde foram verificadas condições marinhas registradas na história geológica da bacia (SILVA, 1988; CAPUTO & SILVA, 1990).

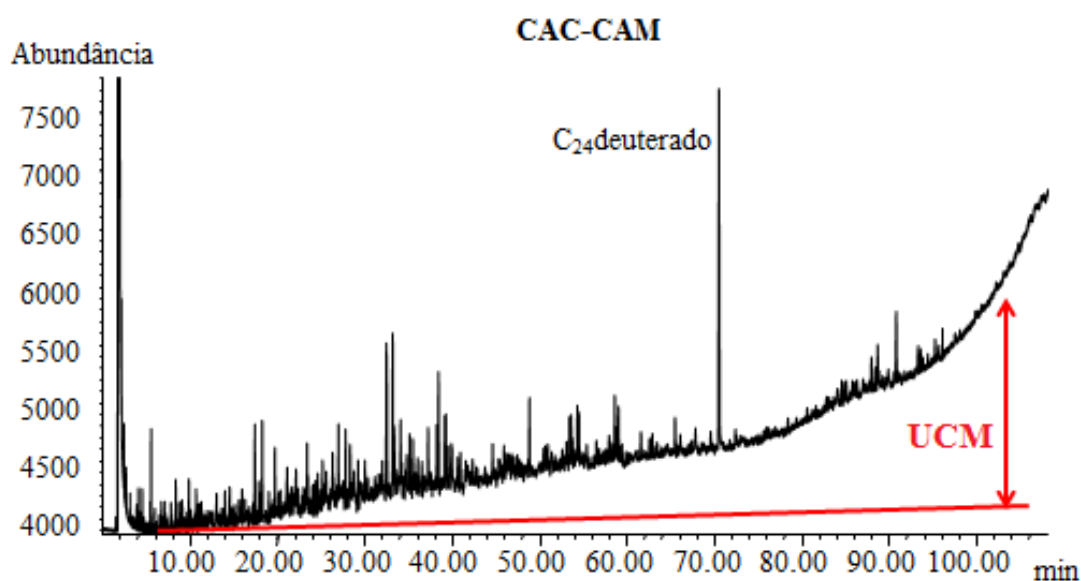
**Tabela 14:** Resumo dos resultados dos parâmetros de maturação calculados para as amostras em estudo.

Parâmetros	KUF	KUC	Zaap D	SOL-AM	POT-CE	JUB-CAM	CAC-CAM
Ts/Tm	Gerador marinho carbonático	Gerador marinho carbonático	Gerador marinho carbonático	Gerador marinho carbonático	Gerador marinho carbonático	Gerador marinho carbonático	Gerador marinho carbonático
Tr <sub>24</sub> /Tr <sub>21</sub> versus Tr <sub>26</sub> /Tr <sub>25</sub>	M.O. Marinha	M.O. Marinha	M.O. Marinha	M.O. Marinha	M.O. Marinha	M.O. Marinha	M.O. Marinha
H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub>	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático
H <sub>35</sub> /H <sub>34</sub>	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Inconclusivo	Ambiente carbonático	Ambiente carbonático	Inconclusivo
Hop/Est	M.O. Marinha	M.O. Marinha	M.O. Marinha	M.O. Terrestre	M.O. Marinha	M.O. Transicional	M.O. Transicional
TPP/Dia <sub>27</sub>	Baixa salinidade	Baixa salinidade	Baixa salinidade	Ambiente lacustre	Baixa salinidade	Baixa salinidade	Baixa salinidade
Pri/Fit	Ambiente anóxico	Ambiente anóxico	Ambiente anóxico	Ambiente óxico	Ambiente óxico	Ambiente óxico	Ambiente óxico

\*Foram mostrados e discutidos no item 6.1 da tese. Estes itens não foram calculados para amostra CAC-CAM porque a mesma se encontrava biodegradada e não apresentava tais compostos.

### 6.3.3. Biodegradação

Um dos principais fatores de alteração dos parâmetros geoquímicos de fonte e maturação é a biodegradação; por isso, é de grande importância a avaliação do grau de sua ocorrência nos óleos. Tal avaliação iniciou-se pela análise prévia dos óleos totais como visto no item 6.1.1. Por este procedimento, apenas a amostra CAC-CAM apresentou-se biodegradada, fato percebido pela ausência de todos os *n*-alcanos e isoprenóides e pela presença da UCM na linha de base (Figura 53).



**Figura 53:** Cromatograma de óleos totais por CG-DIC da amostra CAC-CAM.

Pela escala de biodegradação de Peters e Moldowan (1993), as amostras aparentam ter biodegradação leve, com excessão da amostra CAC-CAM, possivelmente associada ao nível 5 (Tabela 15), pois todos os alcanos e isoprenóides acíclicos foram degradados. Esse fato foi confirmado pela presença em baixas intensidades de compostos desmetilados. A amostra CAC-CAM foi a amostra que mais apresentou compostos desmetilados, apesar de os mesmos estarem com intensidades baixas quando comparadas à intensidade do hopano H<sub>30</sub>. As amostras do México não tem nenhum traço de biodegradação forte e não possuem nenhum hopano desmetilado. Apesar das amostras SOL-AM, JUB-CAM, POT-CE apresentarem hopanos desmetilados, estes também estão com baixas intensidades quando comparadas àquela do hopano H<sub>30</sub>, o que poderia indicar talvez um início de biodegradação dos hopanos mais leves.

**Tabela 15:** Avaliação da biodegradação dos óleos através da escala de Peters e Moldowan (1993).

<b>Nível</b>	<b>Grau de Biodegradação</b>	<b>Característica</b>	<b>Amostras</b>
1	Leve	<i>n</i> -alcanos de baixo peso molecular parcialmente degradados	KUF, KUC, Zaap D, SOL-AM, POT-CE, JUB-CAM
2		Remoção parcial dos <i>n</i> -alcanos	-
3		Traços remanescentes dos <i>n</i> -alcanos	-
4	Moderada	Não há <i>n</i> -alcanos, isoprenóides acíclicos intactos	-
5		Ausência de isoprenóides acíclicos e <i>n</i> -alcanos	CAC-CAM
6	Pesada	Esteranos parcialmente degradados	-
7		Degradação de esteranos e diasteranos intactos	-
8	Muito pesada	Hopanos parcialmente degradados	-
9		Ausência de hopanos e diasteranos atacados	-
10	Severa	Aromáticos atacados	-

## 7. CONCLUSÕES

A CG×CG-EMTdV demonstrou-se muito eficiente na análise e caracterização de todos os óleos, proporcionando um perfil detalhado dos biomarcadores. A alta capacidade de pico, resolução e sensibilidade da CG×CG comparada à CG convencional permitiu a identificação, além dos biomarcadores usuais, das séries de 2 $\alpha$ -metil-hopanos, 8,14-seco-hopanos, hopanos desmetilados, TPP, esteranos metilados no anel A de cadeia curta, 2-metil, 3-metil e 4-metil esteranos e dinosteranos.

Através da análise e interpretação dos parâmetros geoquímicos usuais de maturação as amostras do Golfo do México apresentaram-se maduras. Os resultados relativos às amostras brasileiras demonstraram que as mesmas estão próximas a maturação e dentre elas a de Solimões é a mais madura. De acordo com o potencial oxidante do ambiente deposicional as amostras podem ser divididas em dois grupos distintos, as do Golfo do México que são de ambiente deposicional anóxico e as amostras brasileiras, que são de ambiente deposicional óxico. Entretanto, todas as amostras provêm de gerador marinho de baixa salinidade. As amostras do México e a POT-CE possuem matéria orgânica de origem marinha, enquanto a matéria orgânica das outras amostras (JUB-CAM, CAC-CAM e SOL-AM) parece ser transicional entre marinho e lacustre ou terrestre.

Com relação ao parâmetro de biodegradação, com exceção da amostra CAC-CAM, todas as outras apresentam nível de biodegradação leve. As amostras brasileiras apresentam alguns hopanos desmetilados e por isso são consideradas mais degradadas que as do México, que não apresentam estes compostos. Apesar disso, não foram detectadas séries homólogas de compostos desmetilados em nenhuma amostra, apenas compostos isolados, demonstrando o início da biodegradação nas mesmas. A amostra mais biodegradada foi a CAC-CAM, que aparenta ser biodegradada de nível 5, segundo a escala de Peters e Moldowan. Esta amostra não apresenta nenhum alceno e nem isoprenóides acíclicos, além de possuir a UCM, características de amostras biodegradadas.

É importante ressaltar que este estudo possibilitou a detecção e identificação de compostos inéditos nas bacias estudadas, tais como: secohopanos (SH<sub>33</sub>), secomoretanos (SM<sub>33</sub>), esteranos metilados no anel A de cadeia curta (C<sub>22</sub>) além da série contendo 2 $\alpha$ -metil, 3 $\beta$ -metil, 4 $\alpha$ -metil esteranos (C<sub>28</sub>-C<sub>31</sub>) e dinosteranos. Estes



compostos podem ser usados para dar indicação de tipo de ambiente deposicional, idade geológica das amostras, e podem ser usados em razões novas que ajudem na interpretação de amostras de óleos .

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Com intuito de aprimorar a avaliação de maturação, ambiente deposicional, tipo de matéria orgânica e complementar as análises feitas neste estudo, recomenda-se fazer a investigação por CGxCG-EMDTV dos compostos aromáticos e diamantóides.

- Recomenda-se fortemente utilizar padrões de esteranos metilados e dinosteranos na avaliação dos mesmos. Aliado a isto, o uso de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas sequencial (CG-EM-EM), pode fornecer maiores informações sobre a sequencia dos isômeros e melhor diferenciação dos mesmos.

- Por fim, análises como grau °API,  $^{13}\delta\text{C}$  e porcentagem de compostos saturados, aromáticos e polares podem complementar a análise sobre o tipo de óleo, grau de maturação e biodegradação.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### A

ABOGLILA, S., GRICE, K., TRINAJSTIC, K., SNAPE, C., WILLIFORD, K. H., 2011, “The significance of 24-norcholestanes, 4-methylsteranes and dinosteranes in oils and source-rocks from East Sirte Basin (Libya)”, **Applied Geochemistry**, v. 26, pp. 1694-1705.

ADAHCHOUR, M., BEENS, J., VREULS, R. J. J.; BRINKMAN U. A. TH., 2006, “Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC). II. Modulation and detection”, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25 n. 6, pp. 540-553.

AGUIAR, A., AGUIAR, H. G. M., AZEVEDO, D. A., AQUINO NETO, F. R., 2011, “Identification of methylhopane and methylmoretane series in Ceará basin oils, Brazil, using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry”, **Energy & Fuels**, v. 25, n. 3, pp. 1060-1065.

AITKEN, C. M., JONES, D. M., LARTER, S. R., 2004, “Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs”, **Nature**, v. 431, pp. 291-294.

ALAM M., MARTIN G. E., RAY S. M., 1979, “Dinoflagellate sterols 2. Isolation and structure of 4-methylgorgostanol from the dinoflagellate *Glenodinium foliaceum*”, **Journal of Organic Chemistry**, v. 44, pp. 4466-4467.

AQUINO NETO, F. R., NUNES, D. S. S., 2003, **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Editora Interciência.

AQUINO NETO, F. R., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., OURISSON, G., 1982, “Novel tricyclic terpanes (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>) in sediments and petroleums”, **Tetrahedron Letters**, v. 23, n. 19, pp. 2027–2030.

AQUINO NETO, F. R., TRENDEL, J. M., RESTLÉ, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., 1983, “Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums”, **Advances in Organic Geochemistry**, v. 1981, pp. 659-676.

ARARIPE, P. T., FEIJÓ, F. J., 1994, “Bacia do Potiguar”. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 8, n.1, pp. 127-141.

ARAÚJO, B. Q., AZEVEDO, D. A., 2016, “Uncommon steranes in Brazilian marginal crude oils: Dinoflagellate molecular fossil in the Sergipe-Alagoas Basin, Brazil”, **Organic Geochemistry**, v. 99, pp. 38-52.

ÁVILA, B. M. F., 2010. **Caracterização química de gasóleos ultra-pesados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

AZEVEDO, D. A. 1990, **Análise dos hidrocarbonetos de Taasmanitas e síntese do terpano tricíclico C<sub>20</sub> desmetilado em C<sub>8</sub>**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil .

AZEVEDO, D. A., AQUINO NETO, F. R., SIMONEIT, B. R. T., 1998, “Extended ketones of the tricyclic terpane series in a Tasmanian tasmanite bitumen”, **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 5, pp. 289–295.

## B

BARATA, C. F., CAPUTO, M. V., “Geologia do Petróleo da Bacia do Solimões. O “Estado da Arte”. **4º PDPetro**, 1.1.0147-1, Campinas, SP, 21-24 de Outubro 2007.

BARBANTI, S. M., MOLDOWAN, J.M., WATT, D. S., KOLACKKOWSKA, E., 2011, “New triaromatic steroids distinguish Paleozoic from Mesozoic oil”, **Organic Geochemistry**, v. 42, pp. 409-424.

BAUER, P. E., DUNLAP, N.K., ARSENIYADIS, S., WATT, D. S., SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., 1983, “Synthesis of biological markers in fossil fuels. I: 17 $\alpha$  and 17 $\beta$  Isomers of 30-norhopane and 30-normoretane”, **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, pp. 4493-497.

BERG, M. M., 2013, **Análise geoquímica de biomarcadores em sedimentos na região de Coari – Amazonas, Brasil**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BERG, M. M., SIQUEIRA, C. Y. S., LANDAU, L., MIRANDA, F. P., MELLO, T. S., AQUINO NETO, F. R., 2016, “Evaluation of the organic matter sources and  $\delta^{13}\text{C}$  composition of individual alkanes for the baseline assessment of hydrocarbons in a pristane area from Amazon region, Brazil”, **Environmental Earth Science**, v. 75, pp. 1034.

## C

CARLSON, R. M. K., POPOV, S., MASSEY, I., DELSETH, C., AYANOGLU, E., VARKONY, T. H., DJERASSI, C., 1978, “Minor and trace sterols in marine invertebrates: VI. Occurrence and possible origins of sterols possessing unusually short hydrocarbon side chains”, **Bioorganic Chemistry**, v. 7, n. 4, pp. 453-479.

CAPUTO, M. V., SILVA, O. B., 1990, “Sedimentação e tectônica da Bacia do Solimões”, In: **Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J.** (Eds.) Origem e Evolução das Bacias Sedimentares. Rio de Janeiro. Petrobras. P. 169-193.

CHANG, H. K., ASSINE, M. L., CORRÊA, F. S., TINEN, J. S., VIDAL, A. C., KOIKE, L., 2008, “Sistemas petrolíferos e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos”, **Revista Brasileira de Geociências**, v. 8, pp. 29-46, 2008.

CONNAN, J., BOUROULLEC, J., DESSERT, D., ALBRECHT, P., 1986, “The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach”, **Advances in Organic Geochemistry**, v. 10, pp. 29-50.

CONNAN, J., LACRAMPE-COULOUME, G., MARGOT, M., “Anaerobic biodegradation of petroleum in reservoirs: a widespread phenomenon in nature”, In: **Proceeding of the 18<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry. Anais International Meeting on Organic Geochemistry**, Maastricht, The Netherlands, 1997.

CONTRERAS, J., ZUHLKE R., BOWMAN, S., BECHSTADT, T., 2010, “Seismic stratigraphy and subsidence analysis of the southern Brazilian margin (Campos, Santos and Pelotas basins)”, **Marine and Petroleum Geology**, v. 27, pp. 1952-1980.

COUTINHO, D. M., 2017, **Especiação e semiquantificação de classes de hidrocarbonetos em petróleo por cromatografia gasosa bidimensional abrangente**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CRIPPS, G. C., 1989, "Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic", **Antartic Science**, v.1, pp. 307-312.

## D

DAHL, J., MOLDOWAN, J. M., SUMMONS, R. E., 1995, "Extended 3 $\beta$ -alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts", **Geochimica et Cosmochimica Acta.**, v. 59, pp. 3717-3729.

DALLÜGE, J., BEENS, J., BRINKMAN, U. A. TH., 2003, "Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool", **Journal of Chromatography A**, v. 1000, pp. 69-108.

DE GRANDE, S. M. B., AQUINO NETO, F. R., MELLO, M. R., 1993, "Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum", **Organic Geochemistry**, v. 20, pp. 1039-1047.

DEGANI, A. L. G., CASS, Q. B., VIEIRA, P. C., 1998, "Cromatografia um breve ensaio", **Química Nova na Escola**, n. 7.

## E

EGLINTON, G., CALVIN, M., 1967, "Chemical fossils", **Scientific American.**, v. 216, pp. 32-43.

EIRAS, J. F., "Cenário geológico nas bacias sedimentares no Brasil: Tectônica, sedimentação e sistemas petrolíferos da Bacia do Solimões, Estado do Amazonas". In: **Searching for oil and gas in the land of giants, Buenos Aires, Anais**. Buenos Aires: Schlumberger, pp. 23-31, 1998.

## F

FARRIMOND, P., BEVAN, J. C., BISHOP, A. N., 1999, “Tricyclic terpane maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion”, **Organic Geochemistry**, v. 30, pp. 1011-1019.

FAZEELAT, T., ALEXANDER, R., KAGI, R. I., 1994, “Extended 8,14-secohopanes in some seep oils from Pakistan”, **Organic Geochemistry**, v. 21, pp. 257-264.

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

FERNANDES, T. F., 2009, **Estudo geoquímico com base em biomarcadores e isótopos estáveis de carbono da Formação Irati**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FONTANELLI, P. R., ROS, L. F., REMUS, M. V. D., 2009, “Provenance of deep-water reservoir sandstones from the Jubarte oil field, Campos Basin, Eastern Brazilian Margin”, **Marine and Petroleum Geology**, v. 26, pp. 1274-1298.

## G

GAGLIANONE, P. C., TRINDADE, L. A. F., 1988, “Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia do Recôncavo”, **Geochimica Brasiliensis**, v. 2, n. 1, pp. 15-39.

GOODWIN, N. S., MANN, A. L., PATIENCE, R. L., 1988, “Structure and significance of C<sub>30</sub> 4-methyl steranes in lacustrine shale oils”, **Organic Geochemistry**, v. 12, n.5, pp. 495-506.



GRICE, K., AUDINO, M., BOREHAM, C. J., ALEXANDER, R., KAGI, R. I., 2001, "Distributions and stable carbon isotopic compositions of biomarkers in torbanites from different palaeogeographical locations", **Organic Geochemistry**, v. 32, pp. 1195-1210.

GUANGLI, W., ZHANG, L., TIEGUAN, W., 2006, "Identification and significance of 3 $\beta$ -alkyl steranes in the Eocene lacustrine sediments and petroleum of China", **Chinese Science Bulletin**, v. 51, n. 13, pp. 1628-1632.

GUARDADO, L. R., GAMBOA, L. A. P., LUCCHESI, C. F., 1989, "Petroleum geology of the Campos Basin, Brazil: a model for producing Atlantic type basins. In: **J. D. Edwards and P. A. Santogrossi (eds.), American Association of Petroleum Geologists Memoir**, v. 48, pp. 3-80.

GUZMÁN-VEGA, M. A., MELLO, M. R., 1999, "Origin of oil in the Sureste Basin, Mexico" **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 83, pp. 1068-1095.

## H

HECKMANN, J. R., LANDAU, L., 2011, "Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos", **Química Nova**, v. 34, n. 8, pp. 1328-1333.

HOLBA, A. G., DZOU, L. I., WOOD, G. D., ELLIS, L., ADAM, P., SCHAEFFER, P., ALBRECHT, P., GREENE, T., HUGHES, W. B., 2003, "Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments", **Organic Geochemistry**, v. 34, pp. 441-469.

HUNT, J. M., 1995, **Petroleum Geochemistry and Geology**, 2 ed., New York, Ed. Freeman.

## I

INNES, H. E., BISHOP, A. N., HEAD, I. M., FARRIMOND, P., 1997, “Preservation and diagenesis of hopanoids in recent lacustrine sediments of Priest Pot, England”, **Organic Geochemistry**, v. 26, pp. 565-576.

## J

JACOB, J., DIRNAR, J. R., BOUSSAFIR, M., LEDRU, M. P., ALBUQUERQUE, A. L. S., SIFEDDINE, A., TURCQ, B., 2004, “Onocerane attests to dry climatic events during the Quaternary in the tropics”, **Organic Geochemistry**, v. 35, pp. 289-297.

JI, L., MENG, F., YAN, K., SONG, Z., 2011, “The dinoflagellate cyst *Subtilisphaera* from the Eocene of the Qaidam Basin, northwest China, and its implications for hydrocarbon exploration”, **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 167, pp. 40-50.

JONES, D. M., HEAD, I. M., GRAY, N. D., ADAMS, J. J., ROWA, A. K., AITKEN, C. M., BENNETT, B., HUANG, H., BROWN, A., BOWLER, B. F. J., 2007, “Crude oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs”, **Nature**, v. 451, pp. 176-180.

## K

KIEPPER, A. P., 2013, **Caracterização Química e Geoquímica de Óleos Brasileiros por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada à Espectrometria de Massas por Tempo de Voo**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KIEPPER, A. P., CASILLI, A., AZEVEDO, D. A., 2014, “Depositional paleoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry”, **Organic Geochemistry**, v. 70, pp. 62-75.

KILLOPS, S, KILLOPS, V. J., 2005, **An Introduction to Organic Geochemistry**. United Kingdom, Blackwell Science.

## L

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

LARTER, S., WILHELMS, A., HEAD, I., KOOPMANS, M., APLIN, A., DI PRIMIO, R., ZWACH, C., ERDMANN, M., TELNAES, N. A., 2003, “The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface - Part 1: Biodegradation rates in petroleum reservoirs”, **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 4, pp. 601–613.

LICHTFOUSE, E., RIOLO, J., ALBRECHT, P., 1990, “Occurrence of 2-methyl, 3-methyl- and 6-methyltriaromatic steroid hydrocarbons in geological samples”, **Tetrahedron Letters**, v. 31, n. 27, pp. 3937-3940.

LIMA, M. B., 2012, **Distribuição e quantificação de hidrocarbonetos em sedimentos do estuário do Rio Sergipe**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Sergipe - UFS, Sergipe, Brasil.

LOURENÇO, R. A., 2003, **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil.

LU, H., SHENG, G., PENG, P., MA, Q., LU, Z., 2011, “Identification of C<sub>24</sub> and C<sub>25</sub> lanostanes in Tertiary sulfur rich crude oils from the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, Northern China”, **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 2, pp. 146-155.

LUCCHESI, C. F., 1998, “Petróleo”, **Estudos Avançados**, v.12, n. 33, pp. 17-40.

## M

MATTAVELLI, L., NOVELLI, L., 1990, “Geochemistry and habitat of the oils in Italy”. **Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists**. v. 74, pp. 1623-1639.

MATEUS, E. G., 2016, **Caracterização geoquímica de petróleo biodegradados dos Llanos Orientales, Colômbia, por cromatografia gasosa bidimensional abrangente – espectrometria de massas**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

MELLO, M. R., MAXWELL, J. R., 1990, “Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin”, In: **KATZ, B. J., Lacustrine basin exploration: case studies and modern analogs**, **American Association of Petroleum Geologists Memoir**, v. 50, pp. 77-99.

MELLO, M. R., TELNAES, N., GAGLIANONE, P. C., CHICARELLI, M. I., BRASSELL, S. C., MAXWELL, J. R., 1988b, “Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins”, **Advance in Organic Geochemistry**, v. 13, p. 31–45.

MILANI, E. J., ARAÚJO, L. M., 2003, “Recursos Minerais Energéticos: Petróleo”, **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti e J. H. Gonçalves (eds.) CPRM, Brasília.

MILLER, D. J., 2006, **Caracterização geoquímica e geológica de duas exsudações de hidrocarbonetos na Bacia de Campos**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MIRANDA, F. P., MARMOL, A. M. Q., PEDROSO, E. C., BEISL, C. H., WELGAN, P., MORALES, L. M., 2004, “Analysis of RADARSAT-1 data for offshore monitoring activities in the Cantarell Complex, Gulf of Mexico, using the unsupervised semivariogram textural classifier (USTC)”, **Canadian Journal of Remote Sensing**, v. 30, pp. 424 – 436.

MITRA, S., FIGUEROA, G.C., GARCIA, J.H., ALVARADO, A.M., 2005, “Three dimensional structural model of the Cantarell and Sihil structures, Campeche Bay, Mexico”, **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 89, pp. 1–26.

MOLDOWAN, J.M., JACOBSON, S.R., DAHL, J., AL-HAJJI, A., HUIZINGA, B.J., FAGO, F.J., 2001, “Molecular fossils demonstrate Precambrian origin of dinoflagellates”. In: **Zhuravlev, A., Riding, R. (Eds.), Ecology of the Cambrian Radiation**. pp. 474–493, Columbia University Press, New York.

MOLDOWAN, J. M., SEIFERT, W. K., GALLEGOS, E. J., 1983, “Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, pp. 1531-1534.

MOLDOWAN, J. M., SUNDARARAMAN, P., SCHOELL, M., 1986, “Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW Germany”, **Organic Geochemistry**, v. 10, pp. 915-926.

MOLDOWAN, J. M., TALYZINA, N. M., 1998. “Biogeochemical evidence for dinoflagellate ancestors in the Early Cambrian”, **Science** v. 281, pp. 1168–1170.

## O

OLIVEIRA, C. R., FERREIRA, A. A., OLIVEIRA, C. J. F., AZEVEDO, D. A., SANTOS NETO, E. V., AQUINO NETO, F. R., 2012, “Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies”, **Organic Geochemistry**, v. 46, pp. 154-164.

OLUKAYODE, J. S., KILDAHL-ANDERSEN, G., NYTOFT, H. P., JOHANSEN, J. E., JONES, M., 2010, “Novel tricyclic and tetracyclic terpanes in Tertiary deltaic oils: structural identification, origin and application to petroleum correlation”, **Organic Geochemistry**, v. 41, pp. 1326-1337.

## P

PEARSON, M. J., OBAGE, N. G., 1999, “Onocerane and other triterpenoids in Late Cretaceous sediments from the Upper Benue Trough, Nigeria: tectonic and palaeoenvironmental implications”, **Organic Geochemistry**, v. 30, pp. 583-592.

PEDROSO, E. C., 2009, **Ranking de exsudações de óleo como suporte à exploração petrolífera em águas ultra-profundas: estudo de caso no Golfo do México**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PEDROSO, M. P., GODOY, L. A. F., FIDÉLIS, C. H. V., FERREIRA, E. C., POPPI, R. J., AUGUSTO, F., 2009, “Cromatografia Bidimensional Abrangente (GCxGC)”, **Química Nova**, v. 32, n. 2, pp. 421-430.

PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M., 1993, **The Biomarker Guide, Interpreting molecular Fossils in Petroleum and Sediments**. New Jersey: Prentice Hall Inc.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M., 2005, **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**, 2 ed., v. 2, Cambridge: Cambridge University Press.

PHILP, R. P., 1985, **Fossil fuel biomarkers**, Applications and Spectra. Amsterdam, Elsevier.

PHILP., R.P., FAN, A., 1987, “Geochemical investigation of oils and source rocks from Qianjiang Depression of Jiangnan Basin, a terrigenous saline basin, China”, **Organic Geochemistry**, v. 11, pp. 549-562.

PHILP, R. P., GILBERT, T. D., 1986, “Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material”, **Advances in Organic Geochemistry**, v. 10, pp. 73-84.

PRATA, P. S., 2012, **Caracterização geoquímica orgânica de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas**, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Sergipe – UFSE, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

## R

REGUEJO, A. G., HIESHIMA, G. B., HSU, C. S., MCDONALD, T. J., SASSEN, R., 1997, “Short-chain (C21 and C22) diasteranes in petroleum and source rocks as indicators of maturity and depositional environment”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 13, pp. 2653-2667.

ROBINSON, N., CRANWELL, P. A., EGLINTON, G., JAWORSKI, G. H. M., 1987, “Lipids of four species of freshwater dinoflagellates”, **Phytochemistry**, v. 26, n. 2, pp. 411-421.

RULLKOTTER, J., MARZI, R., 1988, “Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany”, In: Mattavelli, L. and Novelli, L., **Advances in Organic Geochemistry**, pp. 639-645.

RULLKOTTER, J., SPIRO, B., NISSENBAUM, A., 1985, “Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate sources in a rapidly subsiding graben”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, pp. 1357-1370.

## S

SANTESTEVAN, V. A., 2008, **Caracterização de frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa**, TCC, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

SANTOS NETO, E. V., HAYES, J. M., 1999, “Use of hydrogen and carbon stable isotopes characterizing oils from the Potiguar Basin (onshore), Northeastern Brazil”, **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 83, n. 3, pp. 496-518.

SANTOS, T. L., **Caracterização de óleo do Golfo do México por parâmetros geoquímicos**, TCC, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, RJ, Brasil, 2017.

SCHMITTER, J. M., SUCROW, W., ARPINO, P. J., 1982, “Occurrence of novel tetracyclic geochemical markers: 8, 14-secohopanes in a Nigerian crude oil”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, pp. 2345-2350.



SCHOENMAKERS, P. J., OOMEN, J. L. M. M., BLOMBERG, J., GENUIT, W., VAN VELZEN, G., 2000, “Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography – mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures”, **Journal of Chromatography A** v. 892, pp. 29-46.

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

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., 1980, “The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry”, **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, pp. 229-237.

SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., 1986, “Use of biological markers in petroleum Exploration”, In: **Jonhs, R.B. (eds), Methods in Geochemistry and Geophysics**, ed.: Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, v. 24, pp. 261-290.

SILVA, A. A., 2008, **Estudos geoquímicos com evidências paleoambientais, maturação e biodegradação dos óleos de diferentes origens da Bacia Potiguar, Brasil. Síntese de Biomarcadores de Esteróis**. Tese de D.Sc., Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, SP, Brasil.

SILVA, A. G., 2013, **Magmatismo e sistemas petrolíferos na Bacia do Solimões**. TCC, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, C. G. A., 2007, **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, Brasil.

SILVA, O. B. 1988. “Revisão estratigráfica da Bacia do Solimões”. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**. 35, Belém, Anais. Belém. SBG, 3:2.428-2.438.

SILVA, S. R. C., 2011, **Caracterização geoquímica de óleos acumulados da Bacia de Campos**, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVERTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., 1994, **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan.

SOARES, R. F., 2013. **Caracterização Química e Geoquímica de óleos biodegradados da Colômbia por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada a Espectrometria de Massas por Tempo de Voo**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

SPEIGHT, J. G., 2006, **The chemistry and technology of petroleum**, 4<sup>th</sup> Edition, New York, Boca Raton: CRC Press.

SPIGOLON, A. L. D., 2003, **Palinofácies e Faciologia Orgânica da Formação Alagamar (Aptiano da Bacia Potiguar, Brasil): Paleoambiente e Maturação Térmica**. Dissertação de M.Sc., Universidade de Brasília, Brasília, Brasil.

SPIGOLON, A. L. D., SANTOS NETO, E. V., 2005, “Geoquímica orgânica do Eocretáceo da Bacia Potiguar: Implicações paleoambientais e paleoclimáticas”, In: **X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas**, Pernambuco, Brasil.

SUMMONS, R. E., CAPON, R. J., 1988, “Fossil steranes with unprecedented methylation in ring-A”, **Geoquímica et Cosmoquímica Acta**, v. 52, pp. 2733-2736.

SUMMONS, R. E., JAHNKE, L. L., 1990, “Identification of the methylhopanes in sediments and petroleum”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, pp. 247-251.

SUMMONS, R. E., JAHNKE, L. L., HOPE, J. M., LOGAN, G. A., 1999, “2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis”, **Nature**, v. 400, pp. 554-557.

SUMMONS, R. E., THOMAS, J., MAXWELL, J. R., BOREHAM, C. J., 1992, “Secular and environmental constraints on the occurrence of dinosteranes in sediments”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 6, pp. 2437-2444.

SZKLO, A. S., 2012, **Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia**. 3ª ed., Rio de Janeiro: Interciência.

## T

TEIXEIRA, C. C., 2012, **Utilização de Dados Geoquímicos na Caracterização de Óleos do Golfo do México**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

TEN HAVEN, H. L., DE LEEUW, J. W., SCHENCK, P. A., 1985, “Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment”. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, n. 10, p. 2181-2191, 1985.

THOMAS, J. B., MARSHALL, J., MANN, A. L., SUMMONS, R. E., MAXWELL, J. R., 1993, "Dinosteranes (4, 23, 24-trimethylsteranes) and other biological markers in dinoflagellate-rich marine sediments of Rhaetian age", **Organic Geochemistry**, v. 20, pp. 91-104.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H., 1984, **Petroleum Formation and Occurrence**, Berlin: Springer-Verlag.

TRAN, T. C., LOGAN, G. A., GROSJEAN, E., RYAN, D., MARRIOTT, P. J., 2010, "Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum", **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, pp. 6468-6484.

TRINDADE, L. A. F., BRASSEL, S. C., SANTOS NETO, E. V., 1992. "Petroleum migration and mixing in the Potiguar Basin, Brazil", **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 76, n. 12, pp. 1903-1924.

## V

VAN DEURSEN, M., BEENS, J., REIJENGA, J., LIPMAN, P., CRAMERS, C., 2000, "Group-type identification of oil samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a time-of-flight mass spectrometer (GCxGC-TOFMS)", **Journal of High Resolution Chromatograph**, v. 23, pp. 507-510.

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

VENDEUVRE, C., BERTONCINI, F., ESPINAT, D., THIÉBAUT, D., HENNION, M. C., 2005, “Multidimensional gas chromatography for the detailed PIONA analysis of heavy naphtha: hyphenation of an olefin trap to comprehensive two-dimensional gas chromatography”, **Journal of Chromatography A**, v. 1090, pp. 116-125.

VENDREUVE, C., RUIZ-GUERRERO, R., BERTONCINI, F., DUVAL, L., THIÉBAUT, D., 2007, “Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterization of petroleum products”, **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, pp. 43-55.

VENTURA, G. T., KENIG, F., REDDY, C. M, FRYSSINGER, G. S., NELSON, R. K., VAN MOOY, B., GAINES, R. B., 2008, “Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)”, **Organic Geochemistry**, v. 39, pp. 846-867.

VOLKMAN, J. K., BARRETT, S. M., DUNSTAN, G. A., 1990. “A new source of 4-methyl sterols and 5 $\alpha$ (H)-stanols in sediments: Prymnesiophyte microalgae of the genus Pavlova”. **Organic Geochemistry**, v. 15, pp. 489–497.

VON MÜHLEN, C., ZINI, C. A., CARAMÃO, E. B., MARRIOTT, P. J., 2006, “Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples”, **Journal of Chromatography A**, v. 1105, pp. 39-50.

## W

WAN, C. B., QIAO, X. Y., ZHAO, C. B., CHEN, C. R., JIN, Y. D., WANG, P., 2004, “Discussion on original bodies of gas-oil formation in different stages in China”, **Global Geology**, v. 23, n. 1, pp. 35–40.

WANG, T. G., SIMONEIT, B. R. T., PHILP, R. P., YU, C. P., 1990, “Extended 8 $\beta$ -(H)-drimane and 8,14-secohopane series in a Chinese Boghead coal, **Energy & Fuels**, v. 4, n. 2, pp. 177-183.

WAPLES, D. W., MACHIYARA, T., 1991, **Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology**. AAPG Methods in Exploration Series, v. 9, pp. 1-76.

WENGER, L. M., DAVIS, C. L., ISAKSEN, G. H., 2002, “Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality”, **SPE Reservoir Evaluation and Engineering**, v. 5, pp. 375–383.

WIEDEMANN, L. S. M., 2006, **Caracterização Geoquímica de Óleos de Bacia Sedimentar Brasileira**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

WILHELMS, A., LARTER, S., HEAD, I., FARRIMOND, P., DI PRIMIO, R., ZWACH, C., 2001, “Biodegradation of oil in uplifted basins prevented by deep-burial sterilization”, **Nature**, v. 411, p. 1034 – 1037.

WITHERS, N. W., KOKKE, W. C. M. C., ROHMER, M., FENICAL, W. H., DJERASSI, C., 1979, “Isolation of sterols with cyclopropyl-containing side chains from the cultured marine alga *Peridinium foliaceum*”, **Tetrahedron Letts**, v. 38, pp. 3605-3608.

WITHERS, N., 1987. “Dinoflagellate sterols”, In: **Taylor, F. J. R. (Ed.), The Biology of Dinoflagellates**, Blackwell Scientific, Oxford.

WOLFF, G. A., LAMB, N. A., MAXWELL, J. R., 1986a, “The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons. I. Diagenesis of 4-methyl sterenes”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, pp. 335-342.

WOLFF, G. A., LAMB, N. A., MAXWELL, J. R., 1986b, “The origin and fate of 4-methyl steroids—II. Dehydration of stanols and occurrence of C<sub>30</sub> 4-methyl steranes”, **Organic Geochemistry**, v. 10, pp. 965-974.

#### **Referências de Internet**

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (2011). Disponível em: [www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=61180](http://www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=61180) Acessado: 07/08/2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (2015). Banco de Dados de Exploração e Produção – BDEP. Disponível em <http://www.bdep.gov.br>, acessado em: 07/08/2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, (2016). Disponível em: [www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81123](http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81123) Acessado: 07/08/2017.

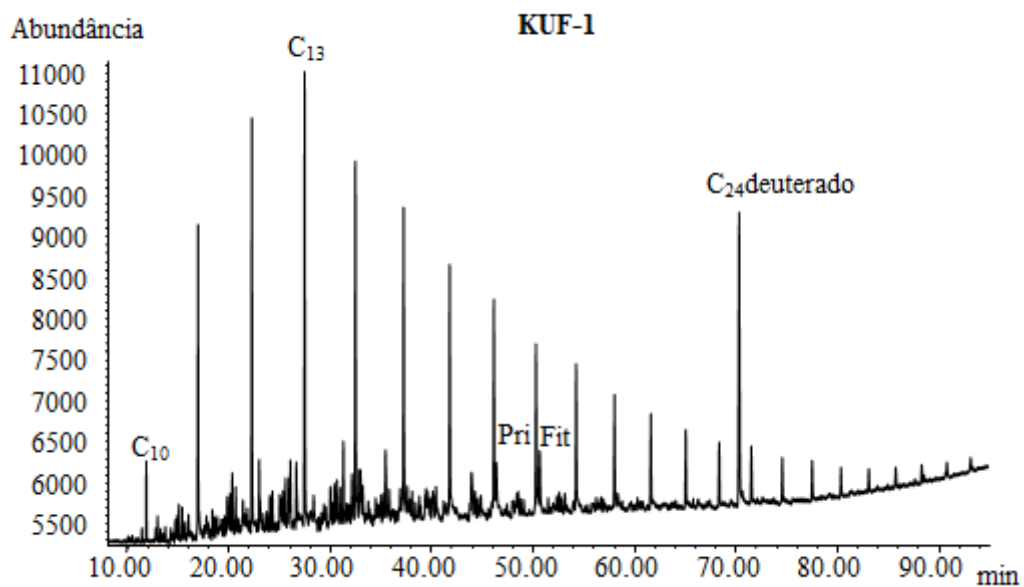
BOLETIM DA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL – ANP (2017). Disponível em: [http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim\\_Mensal-Producao\\_Petroleo\\_Gas\\_Natural/Boletim\\_de\\_fevereiro-2017.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal-Producao_Petroleo_Gas_Natural/Boletim_de_fevereiro-2017.pdf), acessado em: 16/08/2017.

Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=30752>, Acessado em: 08/2017.

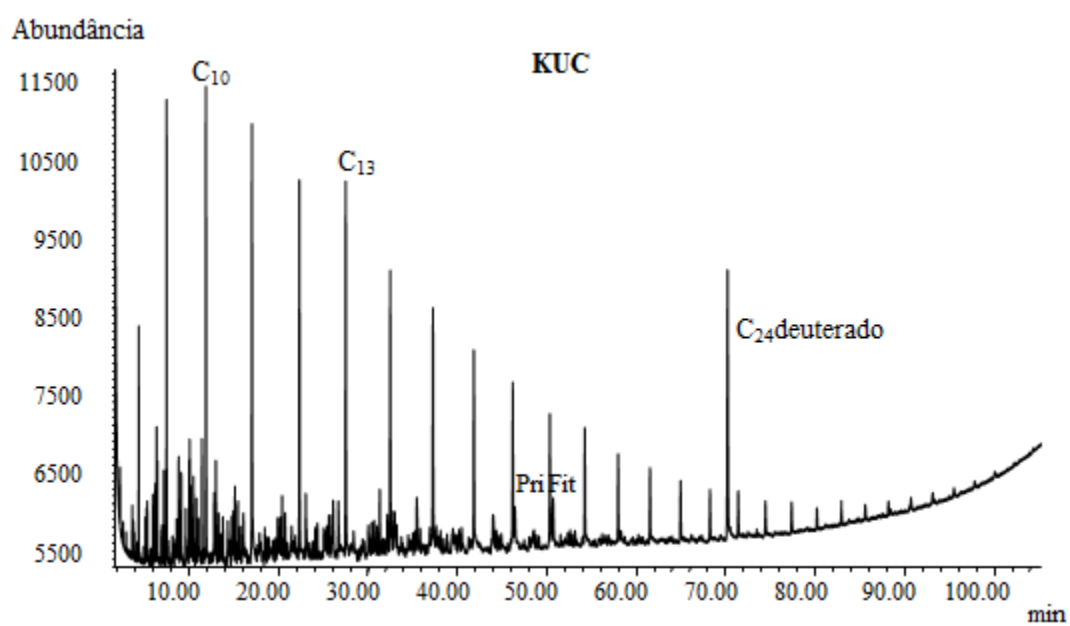
# **ANEXOS**

## **ANEXO A – CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS UNIDIMENSIONAIS DA FRAÇÃO 1**

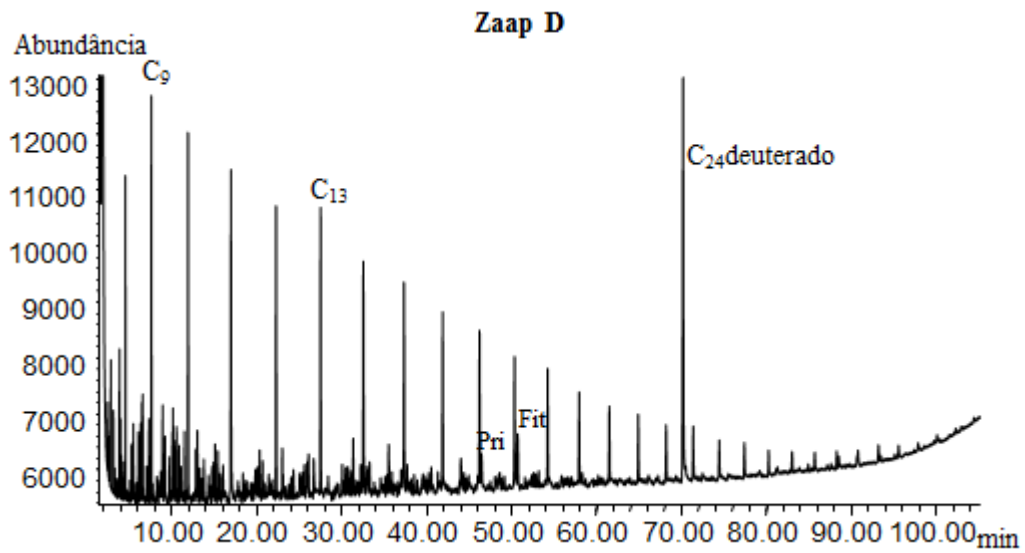




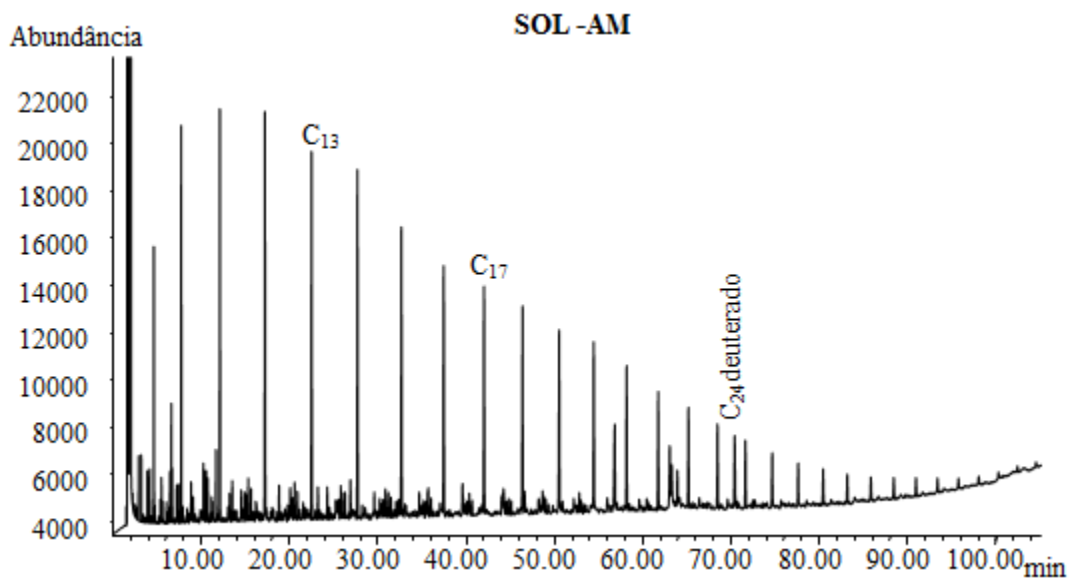
**Figura A1:** Cromatograma unidimensional de íons totais da fração 1 da amostra KUF.



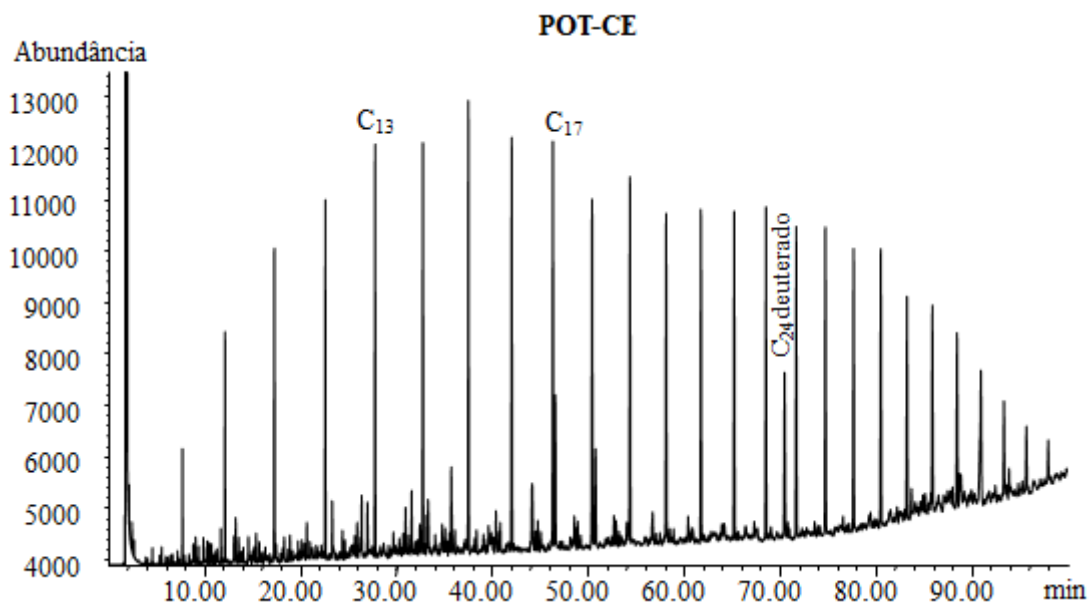
**Figura A2:** Cromatograma unidimensional de íons totais da fração 1 da amostra KUC.



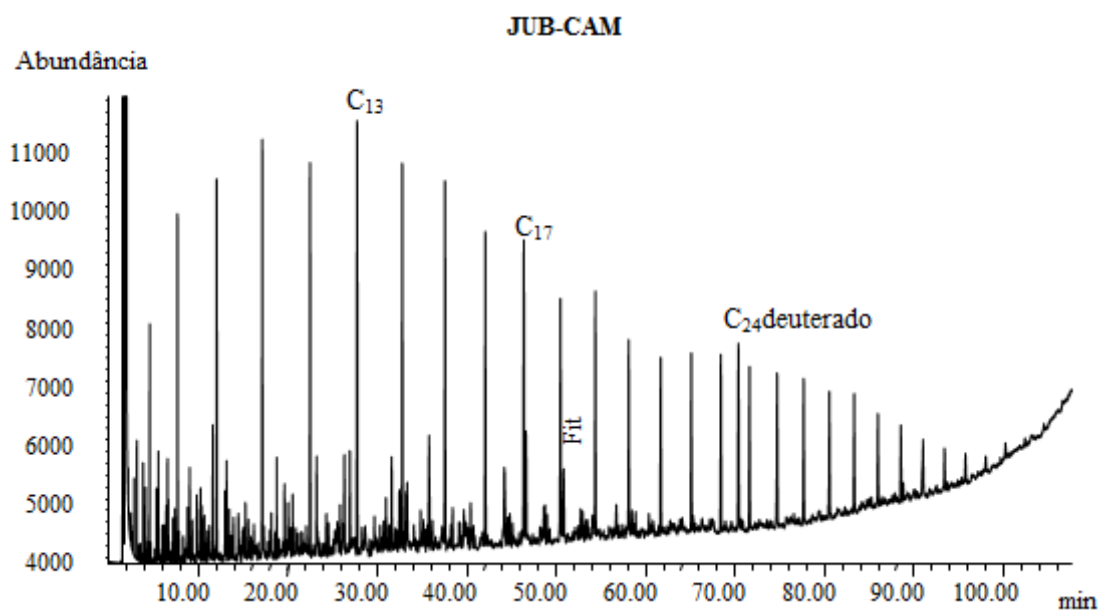
**Figura A3:** Cromatograma unidimensional de íons totais da fração 1 da amostra Zaap D.



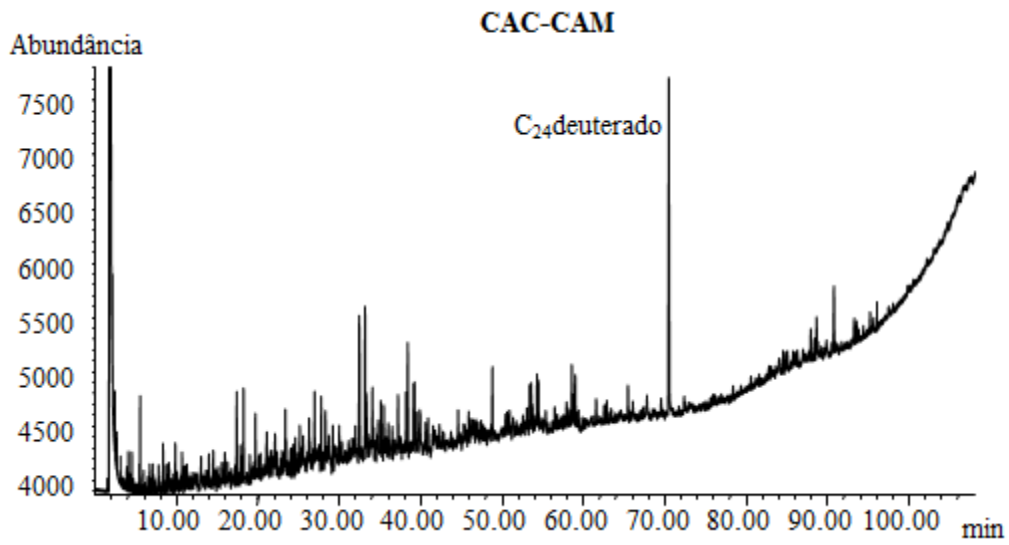
**Figura A4:** Cromatograma unidimensional de íons totais da fração 1 da amostra SOL-AM.



**Figura A5:** Cromatograma unidimensional de íons totais da fração 1 da amostra POT-CE.

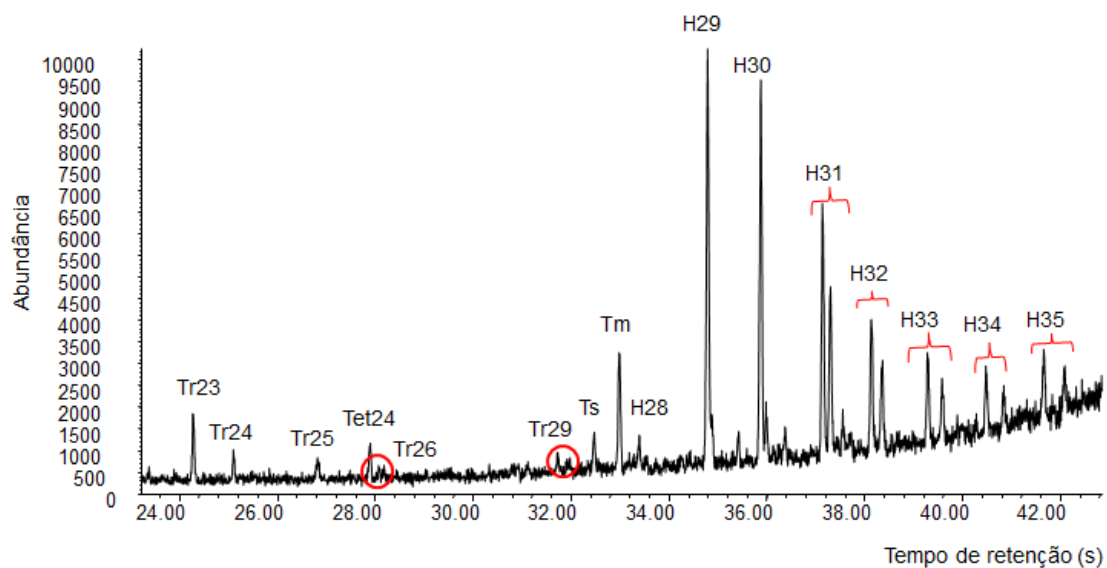


**Figura A6:** Cromatograma unidimensional de íons totais da fração 1 da amostra JUB-CAM.

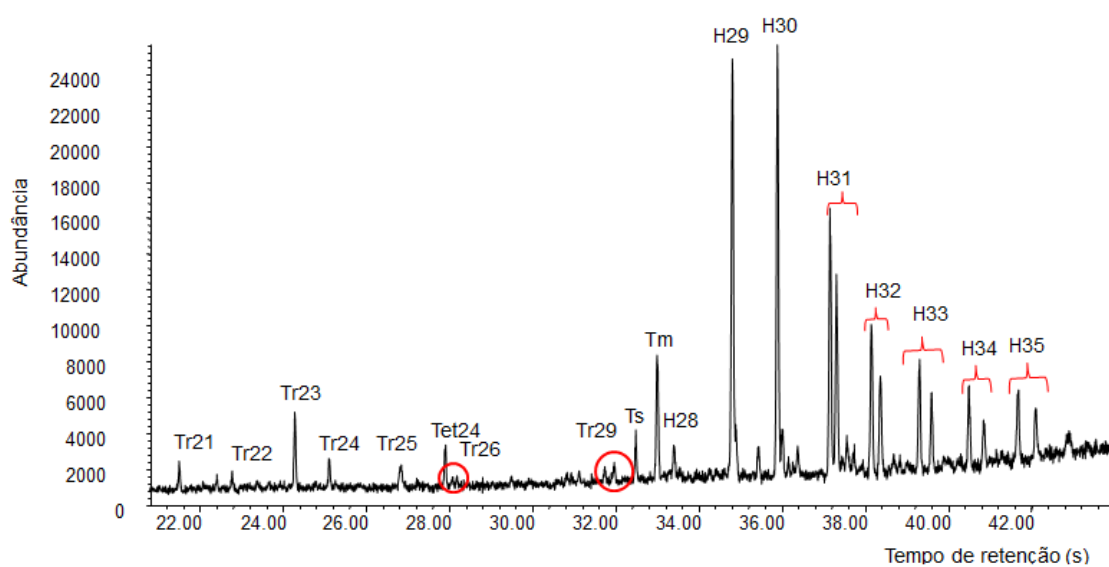


**Figura A7:** Cromatograma unidimensional de íons totais da fração 1 da amostra CAC-CAM.

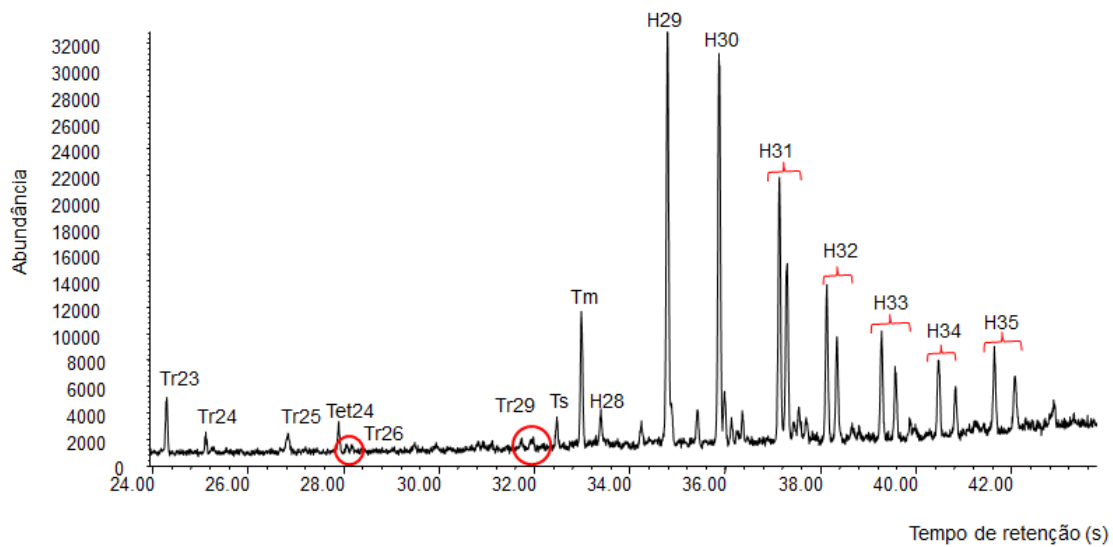
**ANEXO B – CROMATOGRAMAS UNIDIMENSIONAIS  
DE ÍONS PARCIAIS DO *M/Z* 191**



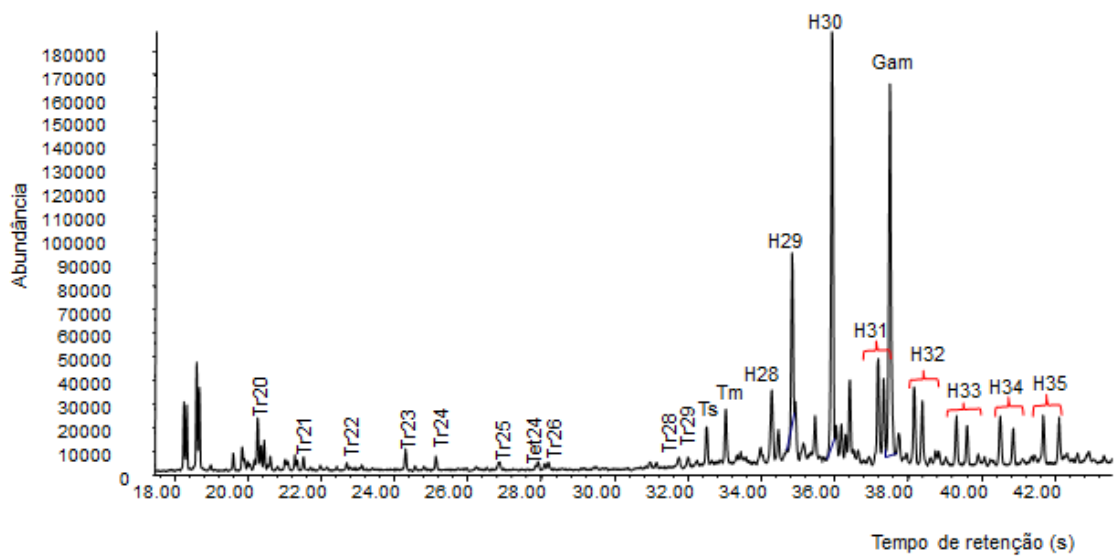
**Figura 1B:** Cromatograma de íons  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra KUF.



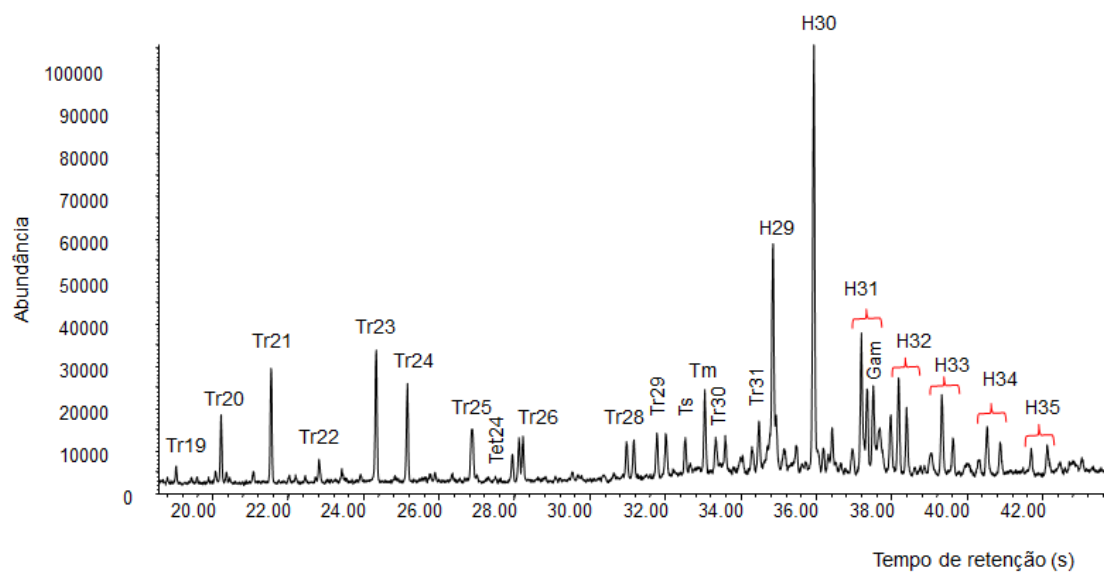
**Figura 2B:** Cromatograma de íons  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra KUC.



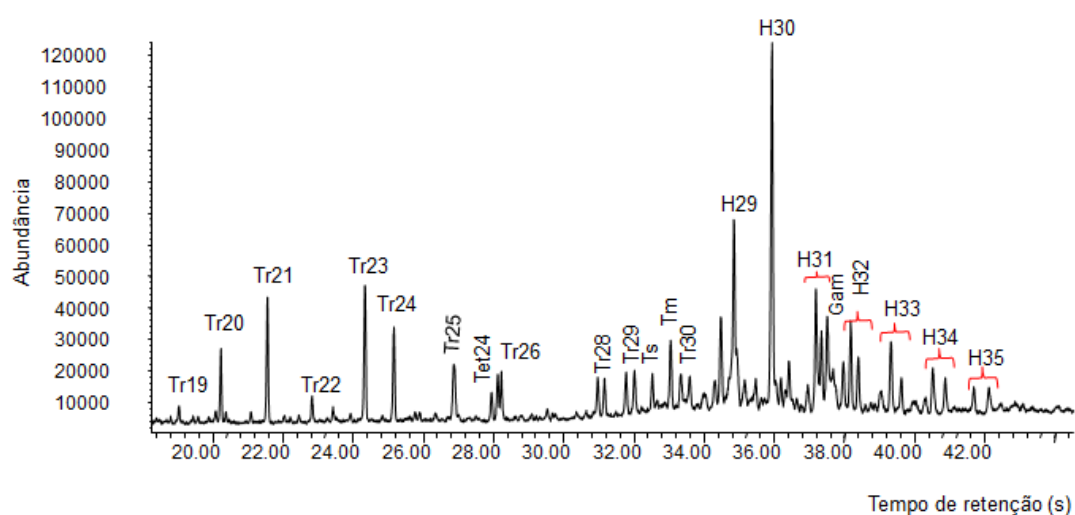
**Figura 3B:** Cromatograma de íons  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra Zaap D.



**Figura 4B:** Cromatograma de íons  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra POT-CE.



**Figura 5B:** Cromatograma de íons  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra JUB-CAM.

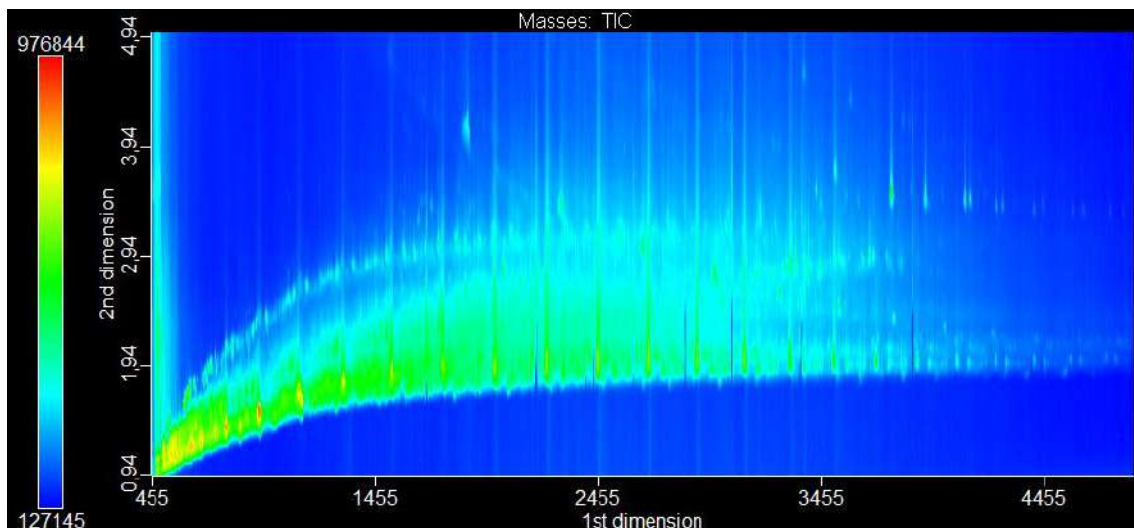


**Figura 6B:** Cromatograma de íons  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra CAC-CAM.

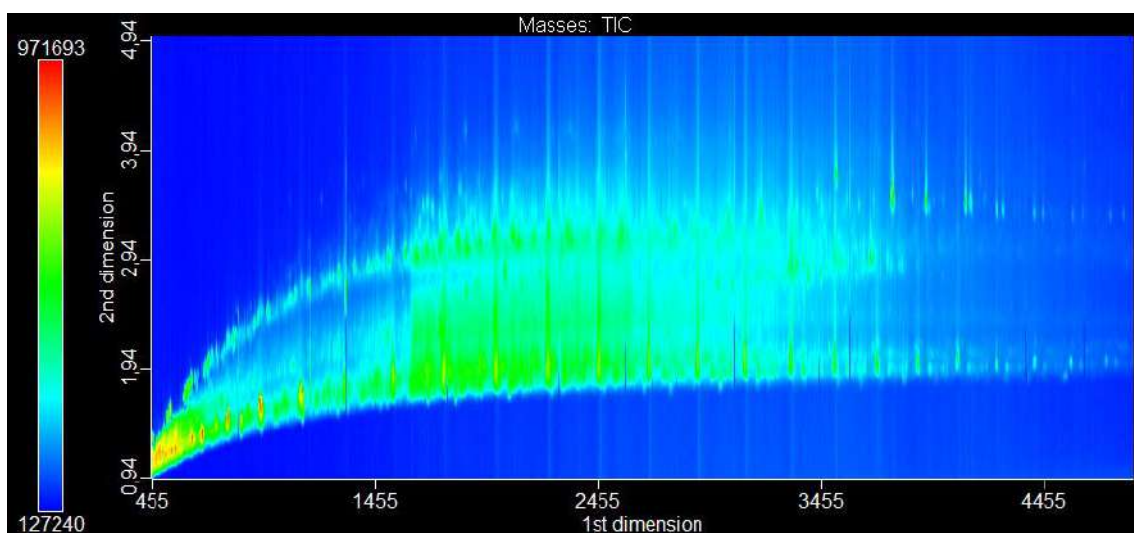
Obs.: A amostra SOL-AM não apresentou hopanos na primeira dimensão ou a intensidade foi muito baixa.



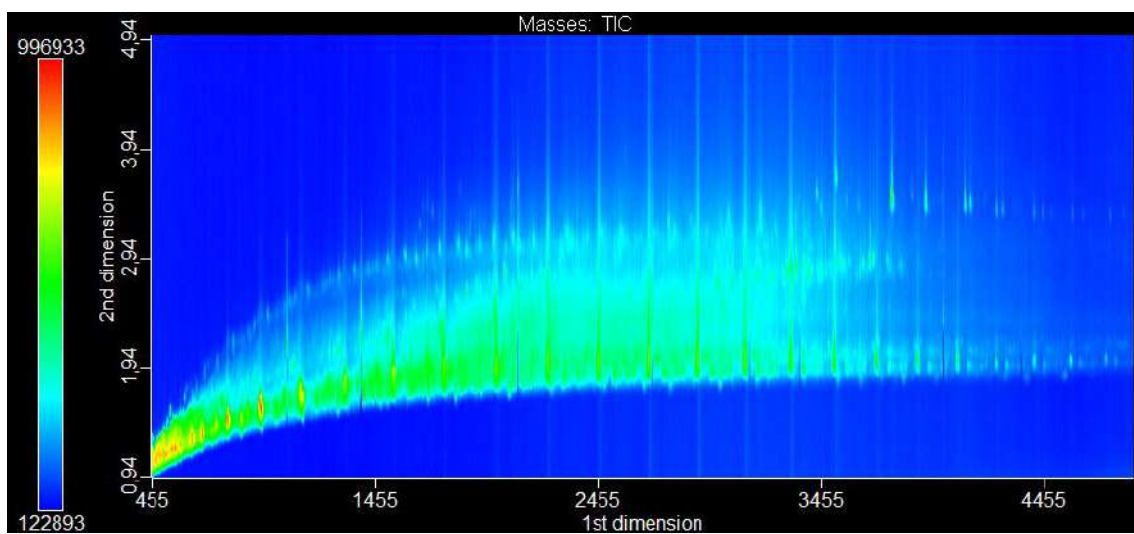
**ANEXO C – CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS  
BIDIMENSIONAIS DA FRAÇÃO 1**



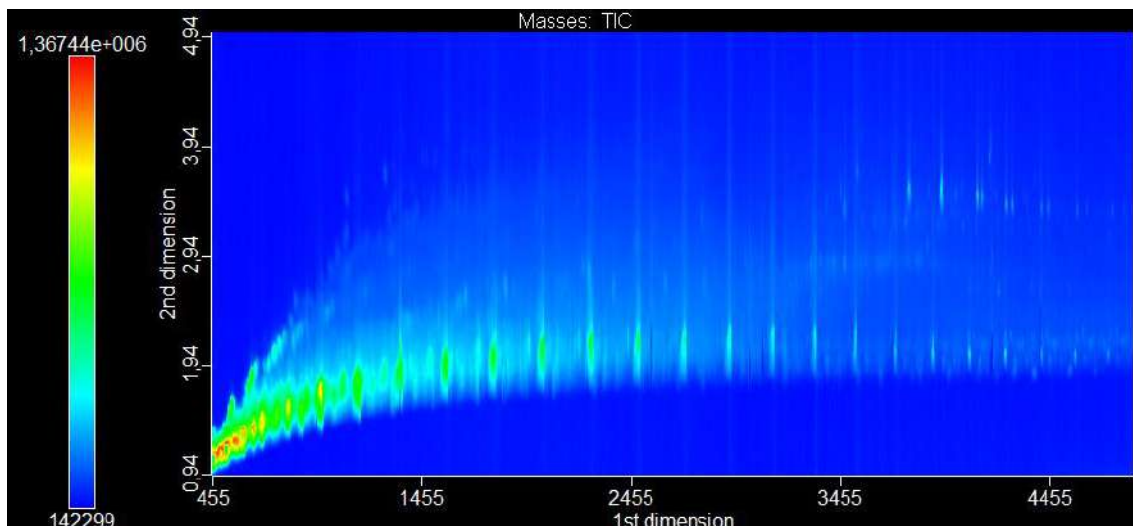
**Figura 1C:** Cromatograma bidimensional de íons totais da amostra KUF.



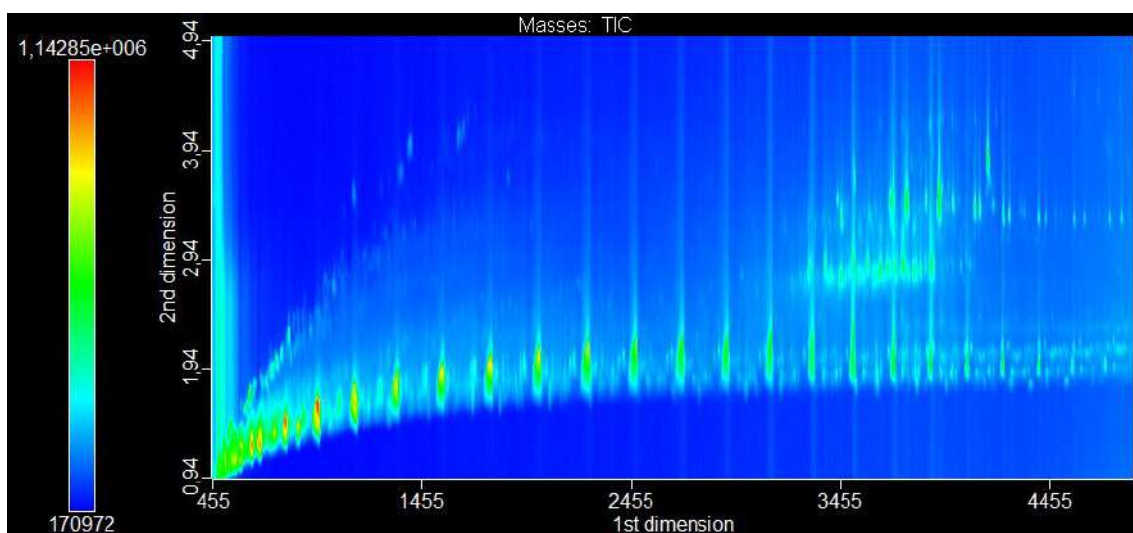
**Figura 2C:** Cromatograma bidimensional de íons totais da amostra KUC.



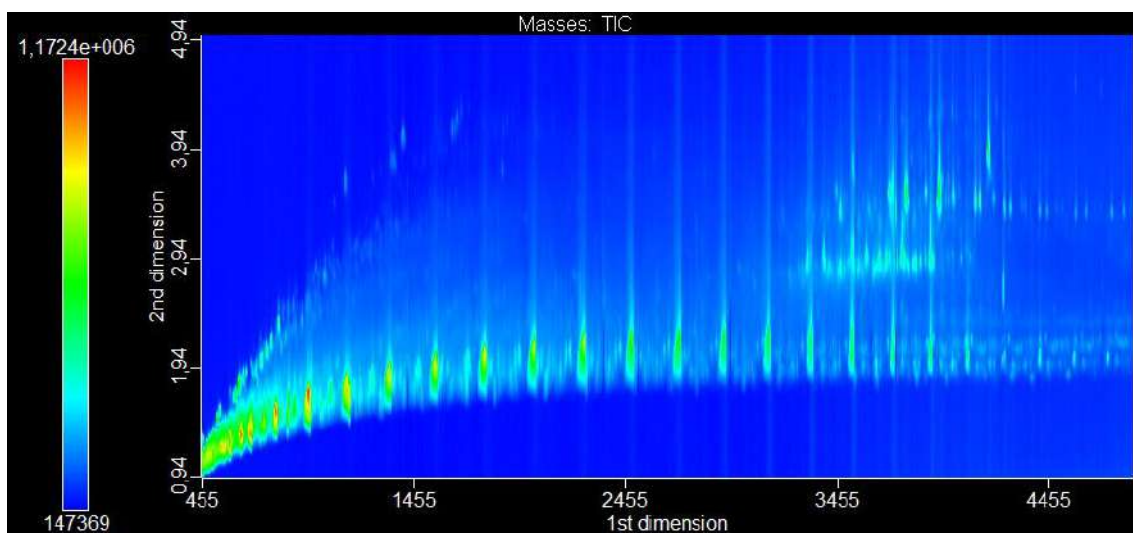
**Figura 3C:** Cromatograma bidimensional de íons totais da amostra Zaap D.



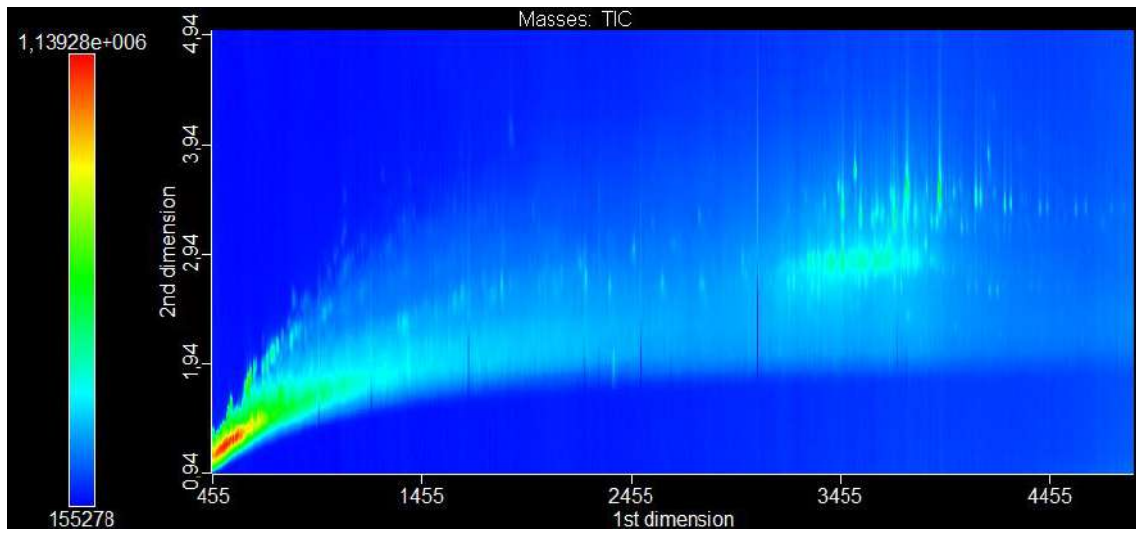
**Figura 4C:** Cromatograma bidimensional de íons totais da amostra SOL-AM.



**Figura 5C:** Cromatograma bidimensional de íons totais da amostra POT-CE.

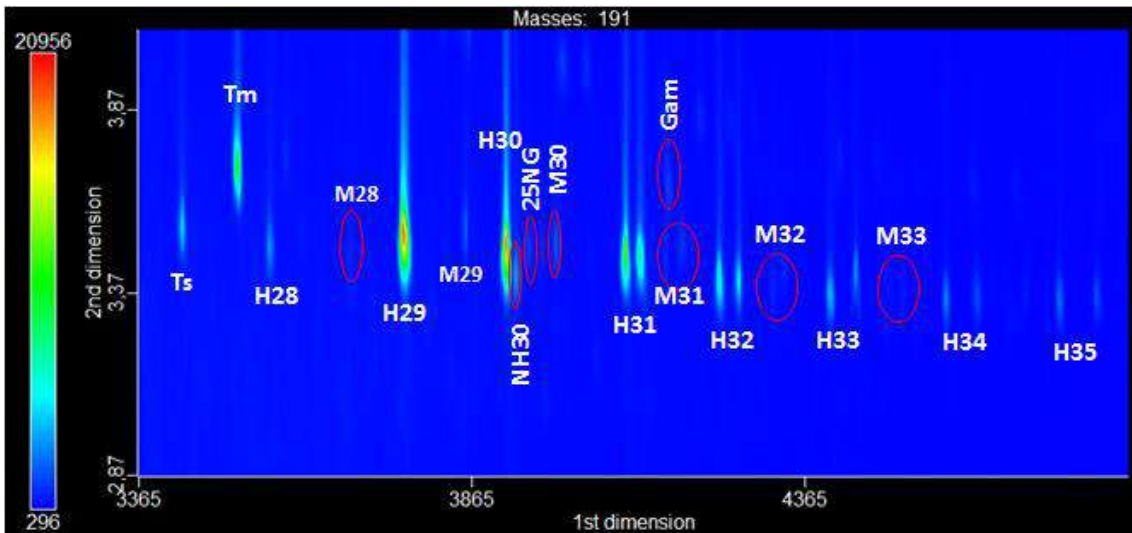


**Figura 6C:** Cromatograma bidimensional de íons totais da amostra JUB-CAM.

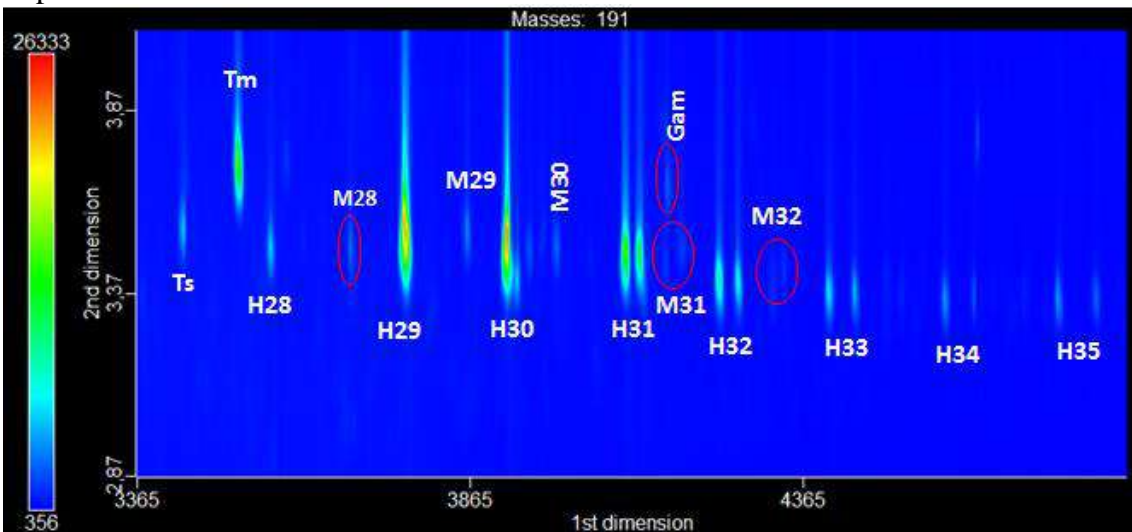


**Figura 7C:** Cromatograma bidimensional de íons totais da amostra CAC-CAM.

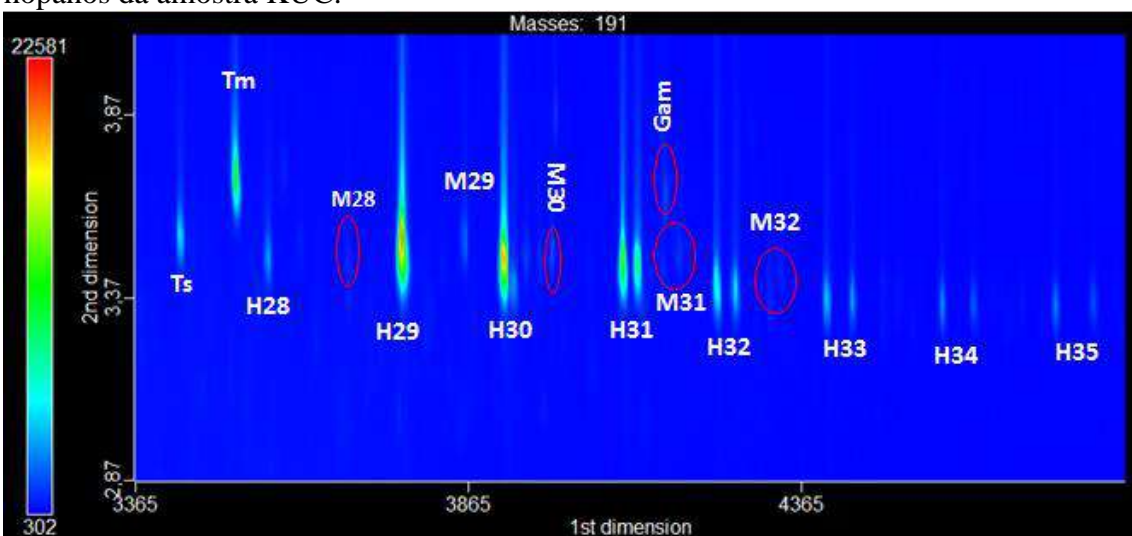
**ANEXO D – CROMATOGRAMAS BIDIMENSIONAIS DE  
ÍONS PARCIAIS DO *M/Z* 191 - TERPANOS  
PENTACÍCLICOS**



**Figura 1D:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra KUF.

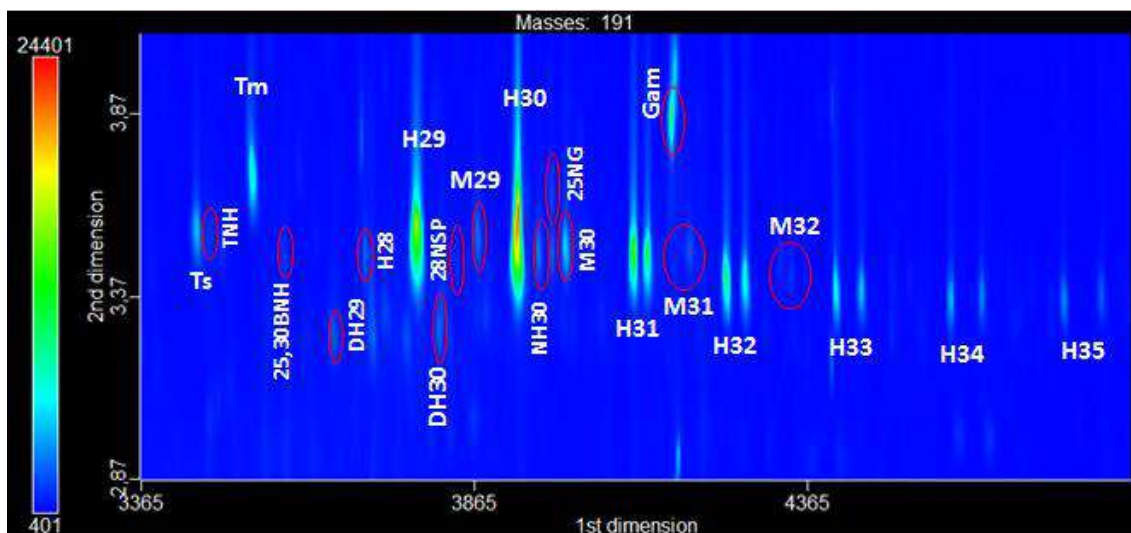


**Figura 2D:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra KUC.

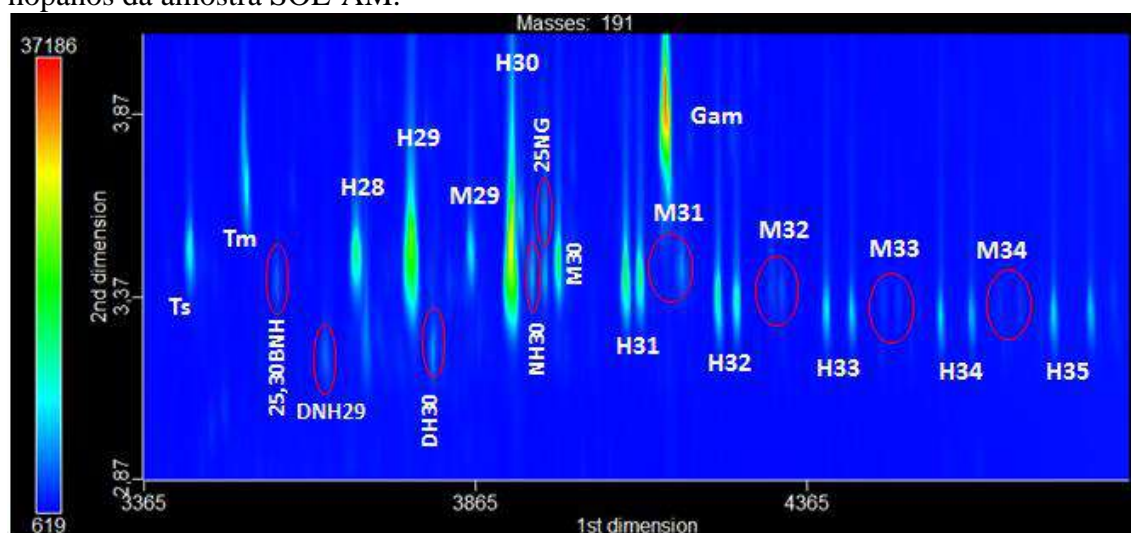


**Figura 3D:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra Zaap D.

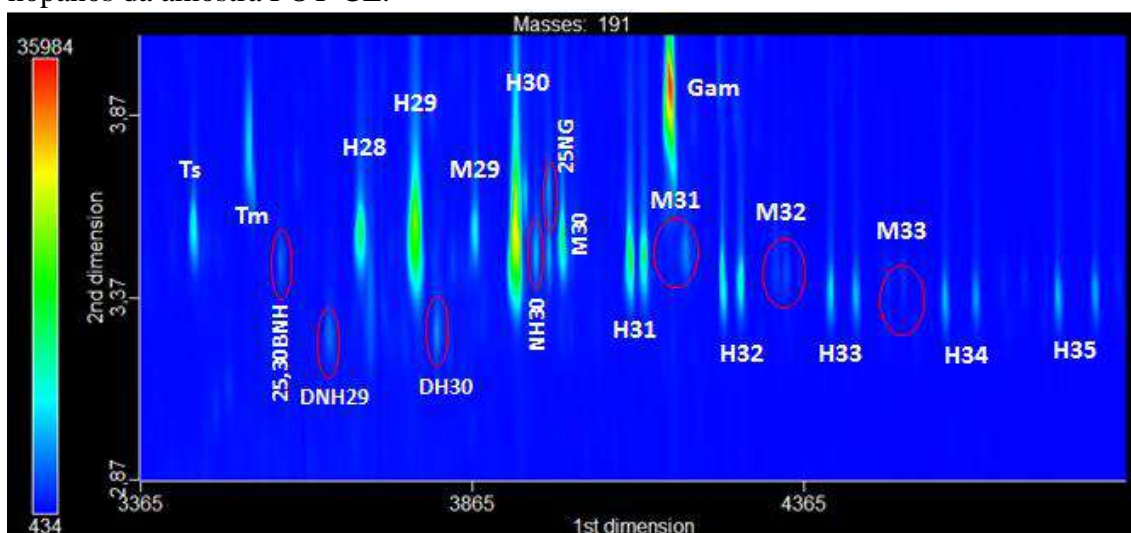




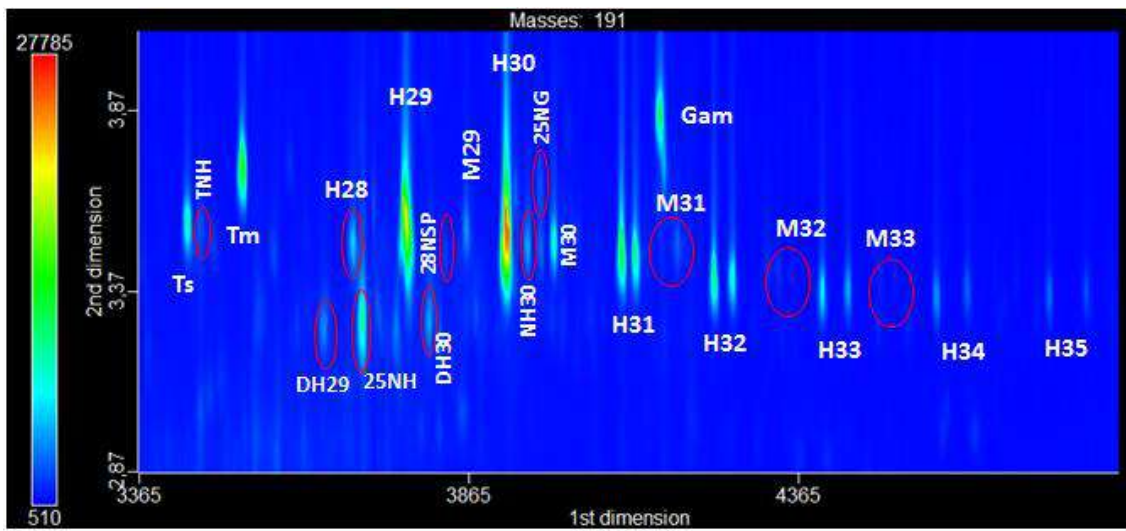
**Figura 4D:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra SOL-AM.



**Figura 5D:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra POT-CE.



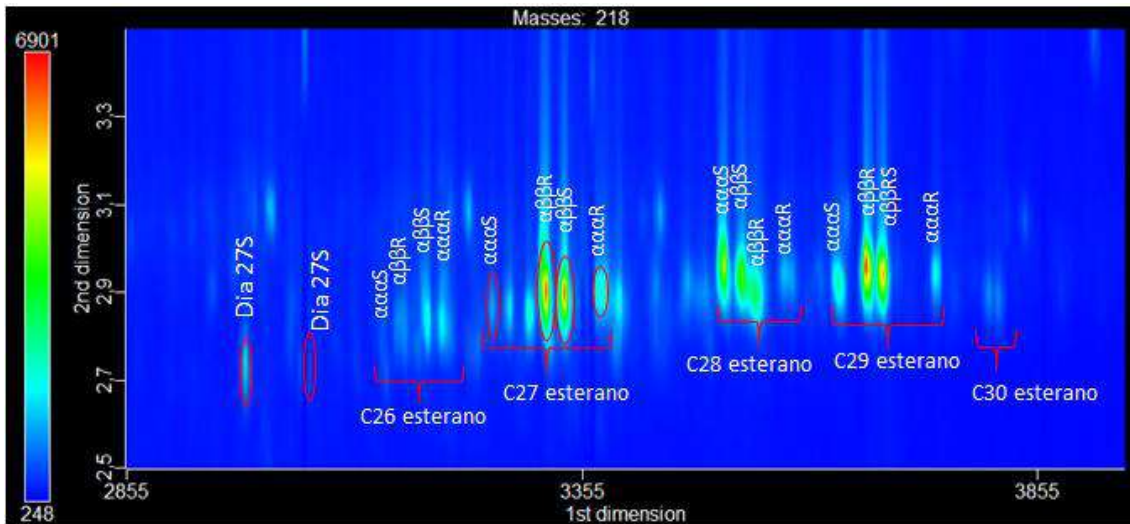
**Figura 6D:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra JUB-CAM.



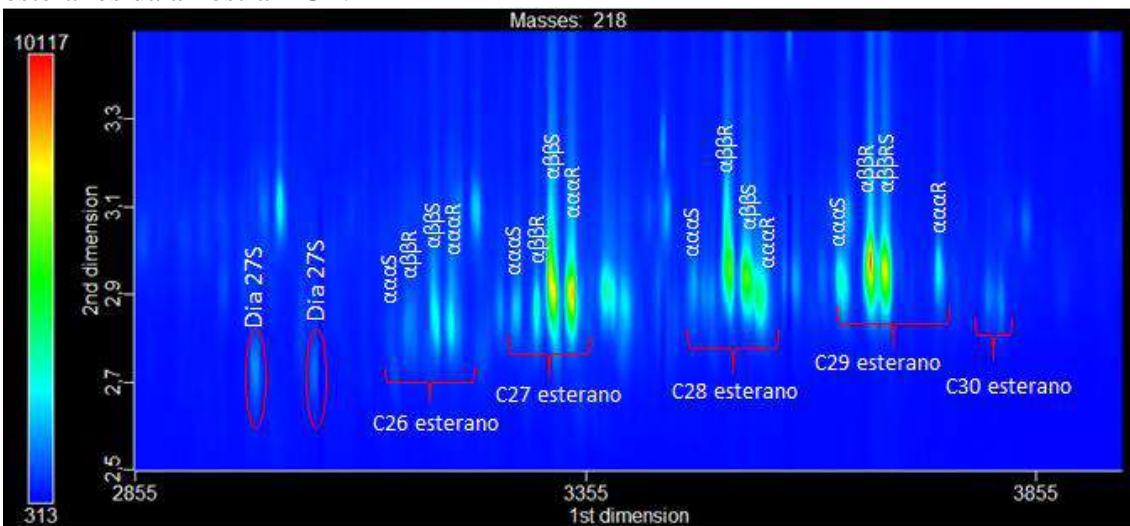
**Figura 7D:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  191 característico de hopanos da amostra CAC-CAM.



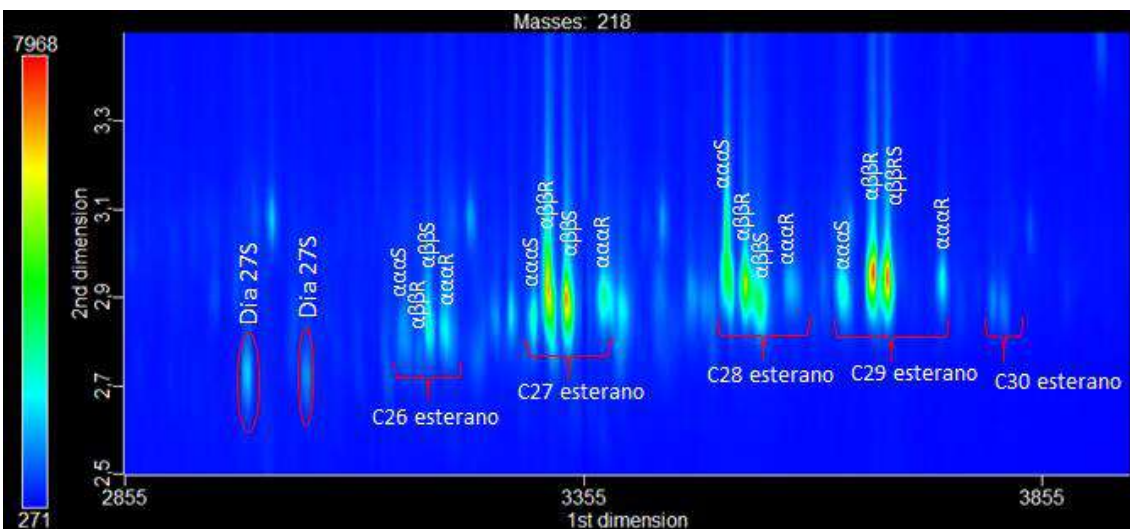
**ANEXO E – CROMATOGRAMAS BIDIMENSIONAIS DE  
ÍONS PARCIAIS DO *M/Z* 218 – ESTERANOS**



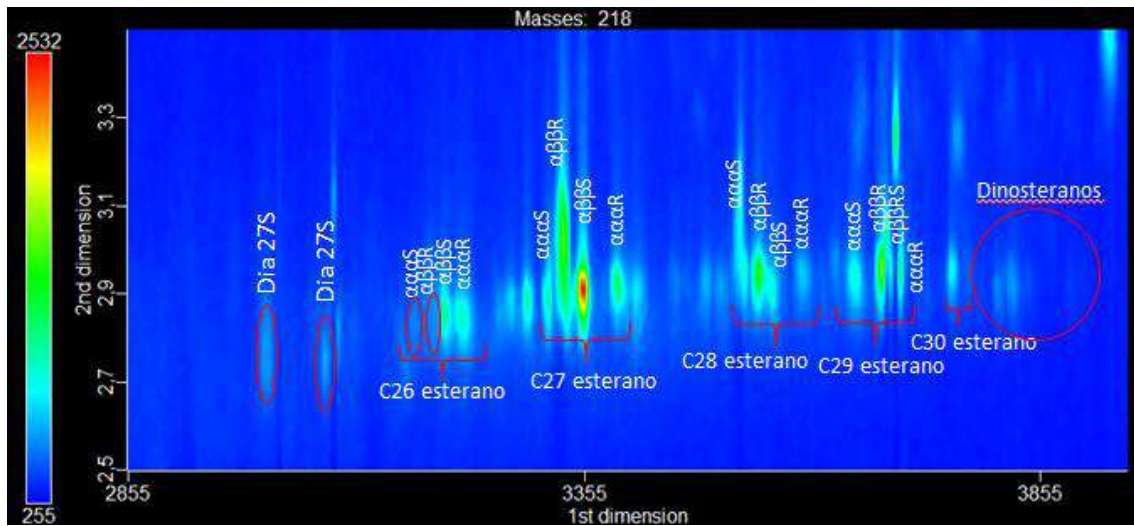
**Figura 1E:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  218 característico de esteranos da amostra KUF.



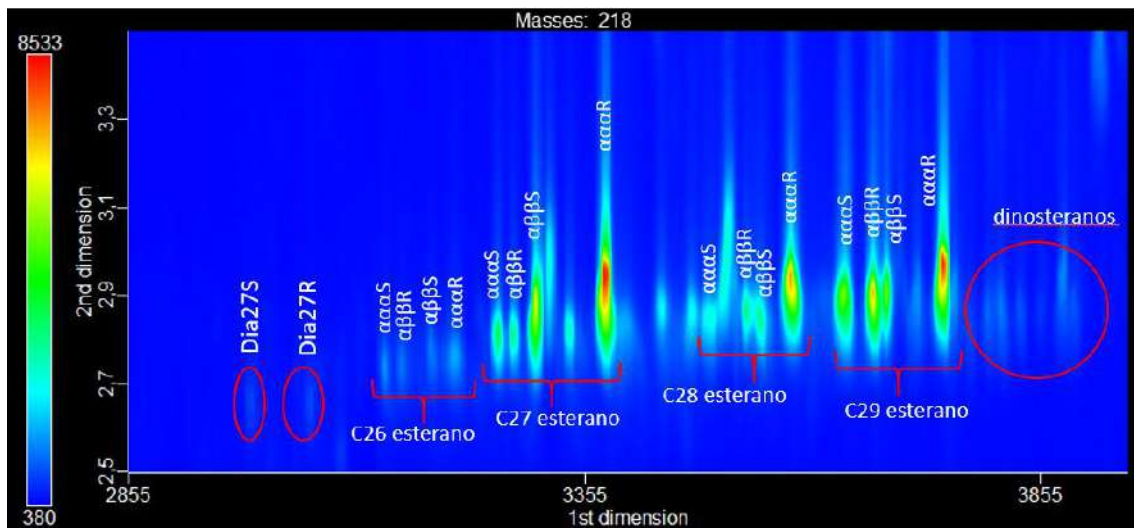
**Figura 2E:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  218 característico de esteranos da amostra KUC.



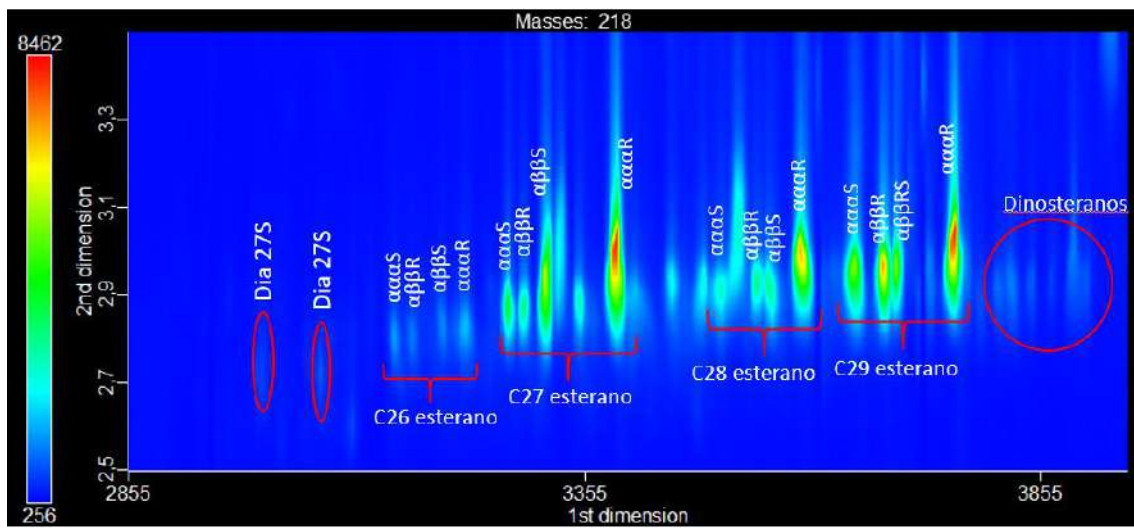
**Figura 3E:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  218 característico de esteranos da amostra Zaap D.



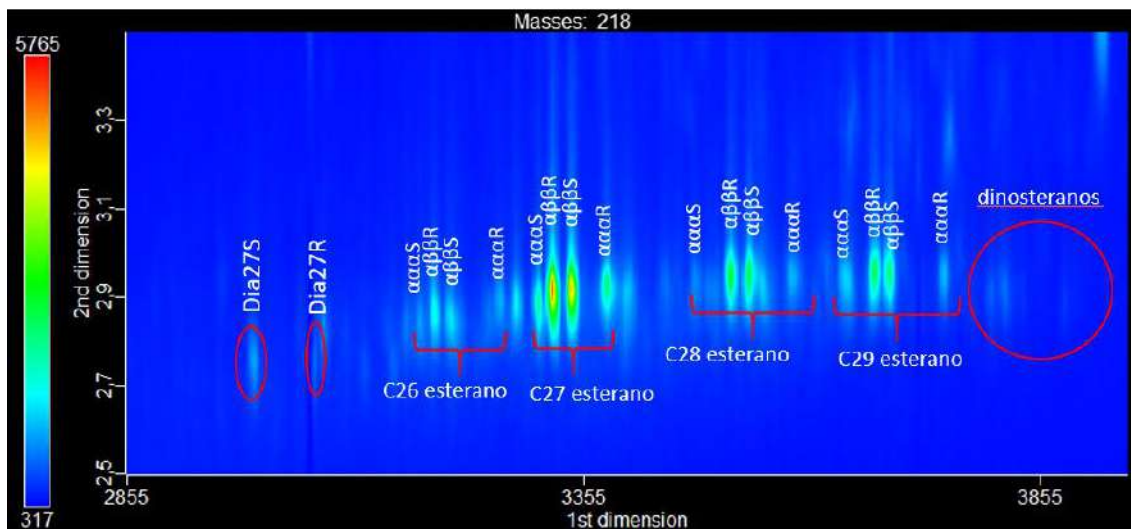
**Figura 4E:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  218 característico de esteranos da amostra SOL-AM.



**Figura 5E:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  218 característico de esteranos da amostra POT-CE.



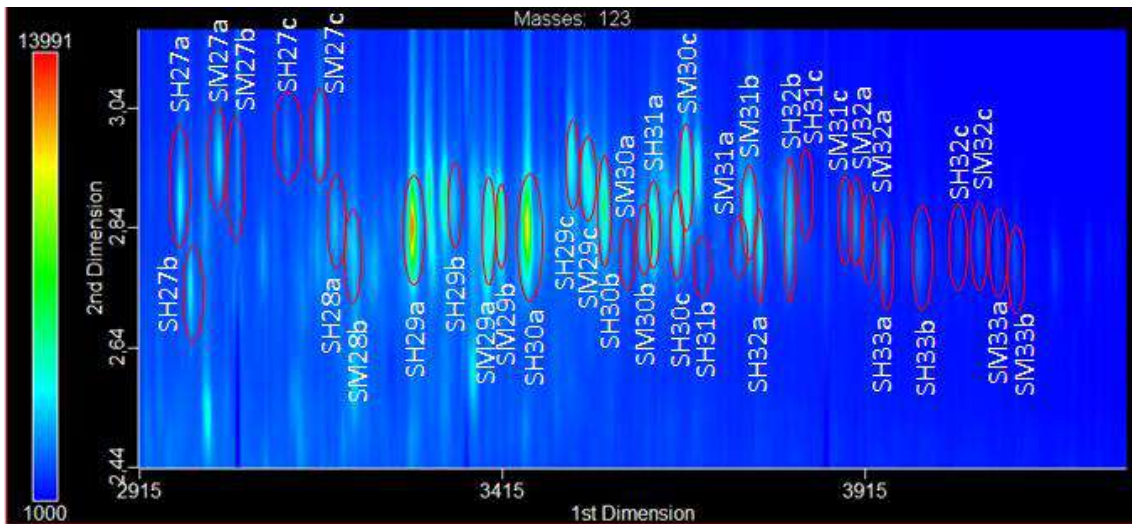
**Figura 6E:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  218 característico de esteranos da amostra JUB-CAM.



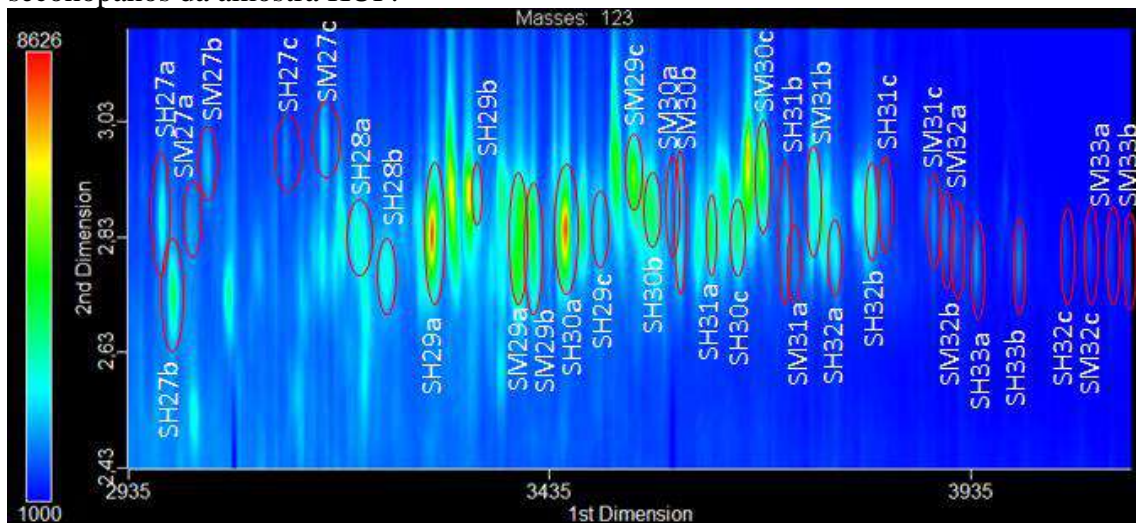
**Figura 7E:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  218 característico de esteranos da amostra CAC-CAM.

**ANEXO F – CROMATOGRAMAS BIDIMENSIONAIS DE  
ÍONS PARCIAIS DO *M/Z* 123 – SECOHOPANOS**

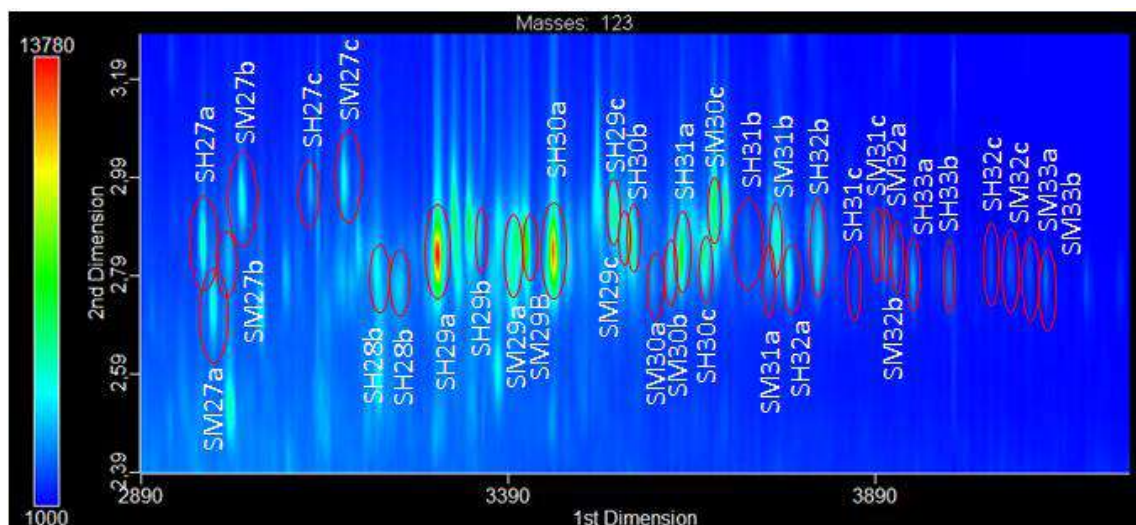




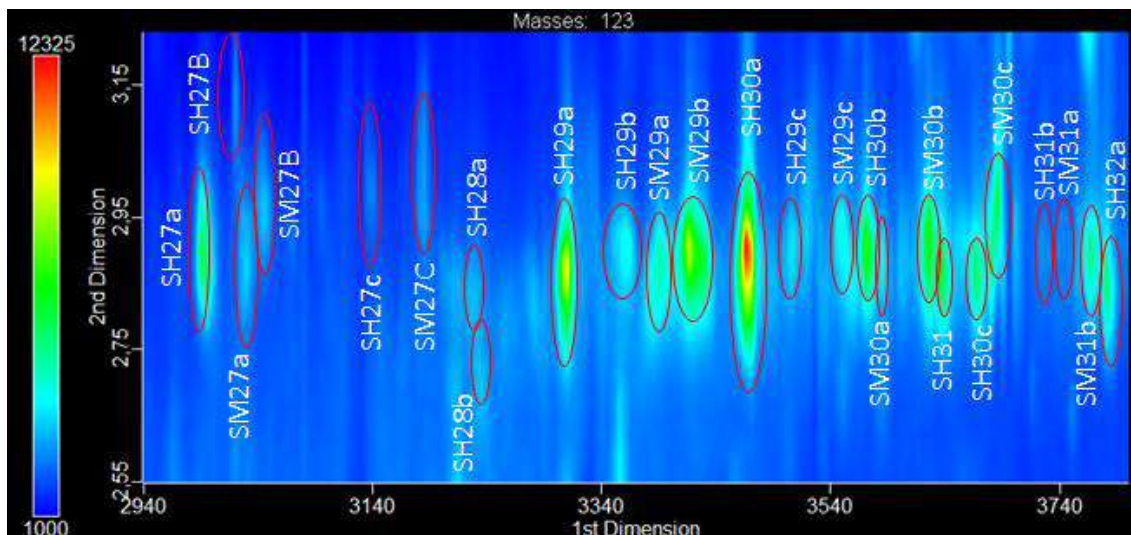
**Figura 1F:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  123 característico de secohopanos da amostra KUF.



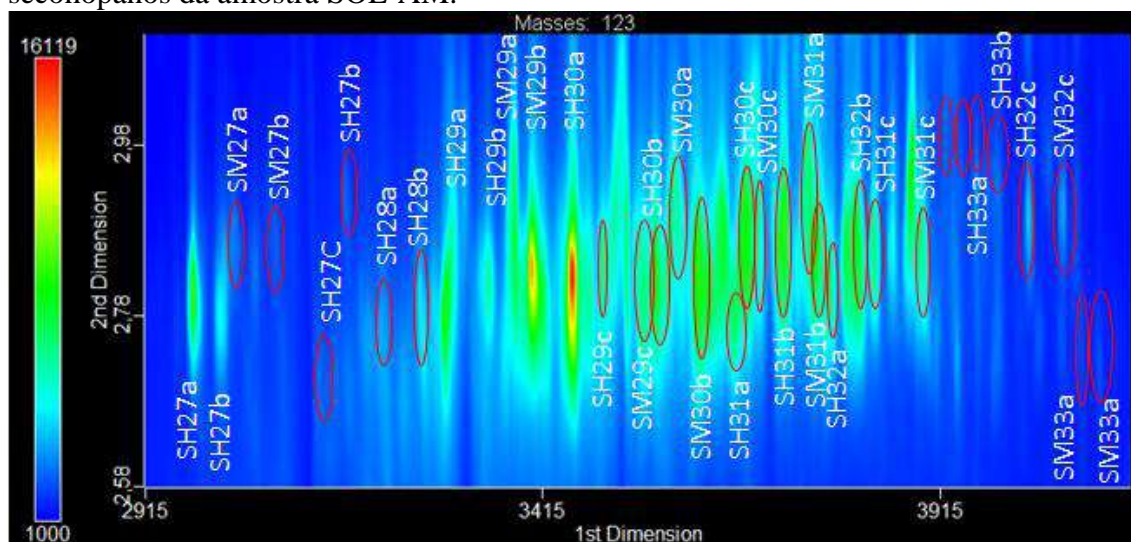
**Figura 2F:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  123 característico de secohopanos da amostra KUC.



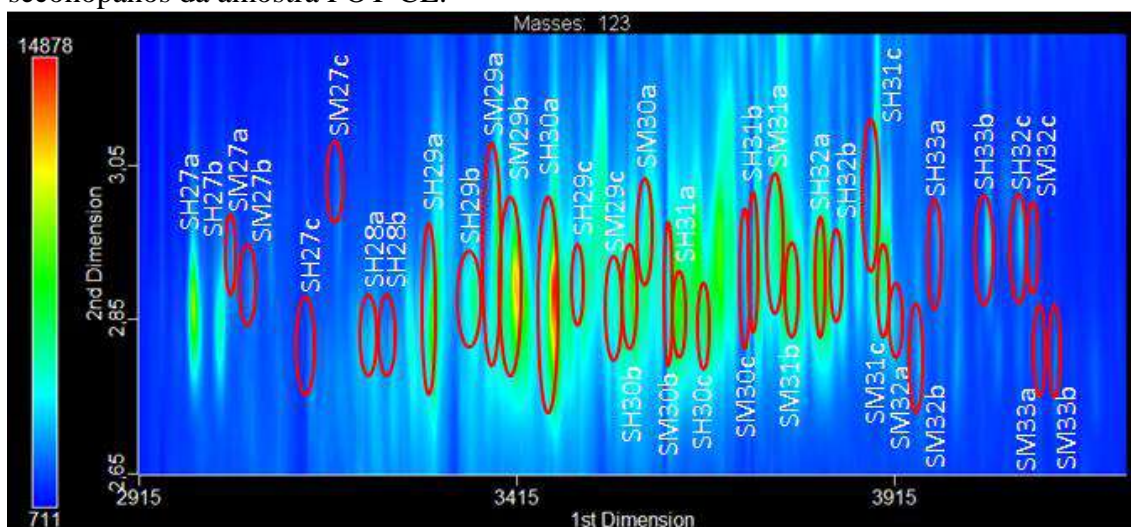
**Figura 3F:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  123 característico de secohopanos da amostra Zaap D.



**Figura 4F:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  123 característico de secohopanos da amostra SOL-AM.

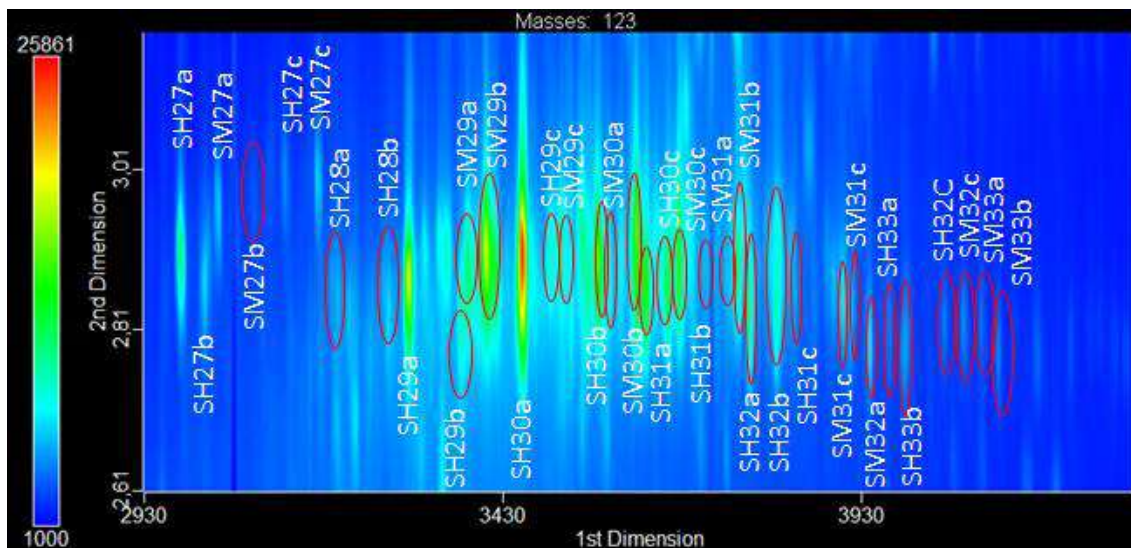


**Figura 5F:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  123 característico de secohopanos da amostra POT-CE.



**Figura 6F:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  123 característico de secohopanos da amostra JUB-CAM.

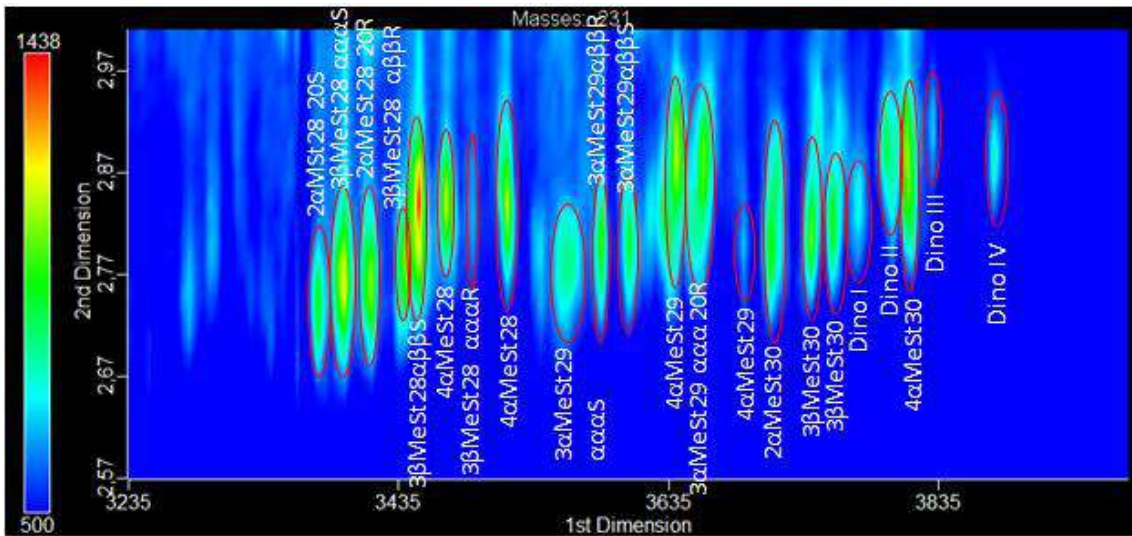




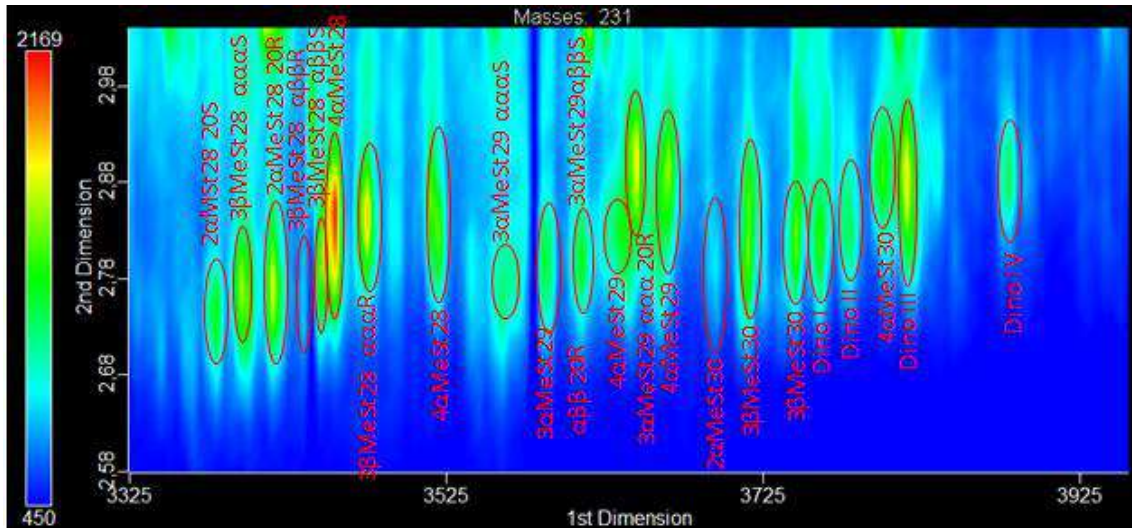
**Figura 7F:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  123 característico de secohopanos da amostra CAC-CAM.



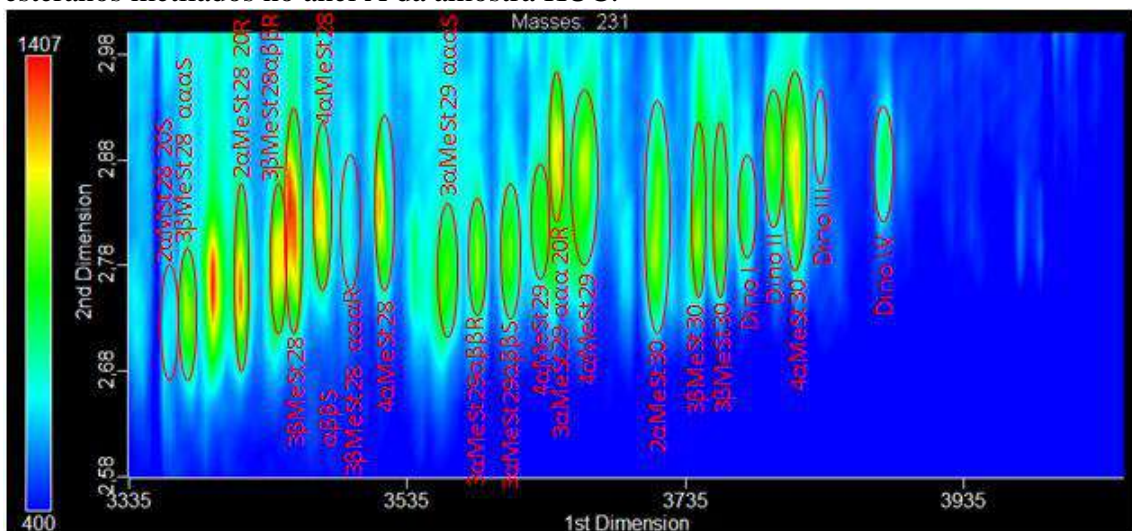
**ANEXO G – CROMATOGRAMAS BIDIMENSIONAIS DE  
ÍONS PARCIAIS DO *M/Z* 231 – ESTERANOS  
METILADOS NO ANEL A E DINOSTERANOS**



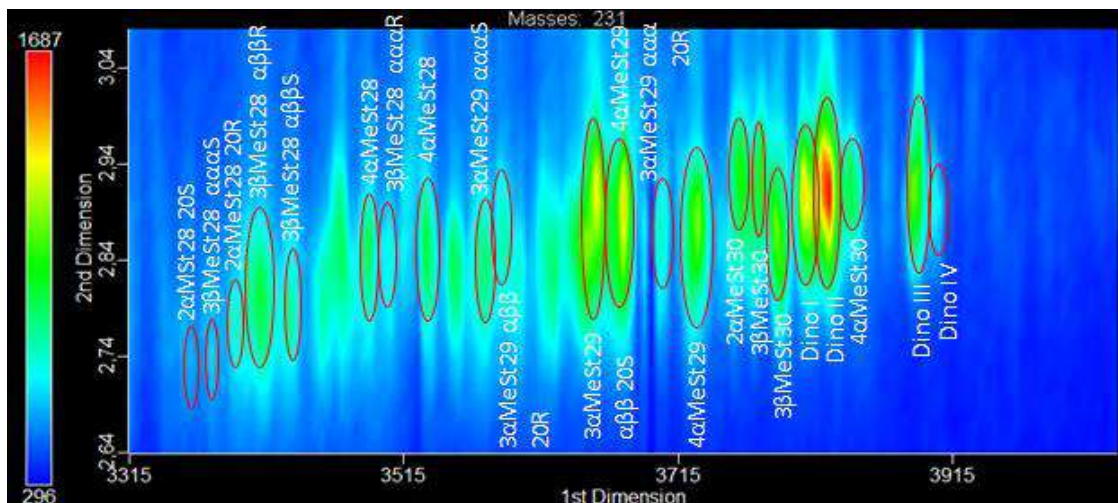
**Figura 1G:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  231 característico dos esteranos metilados no anel A da amostra KUF.



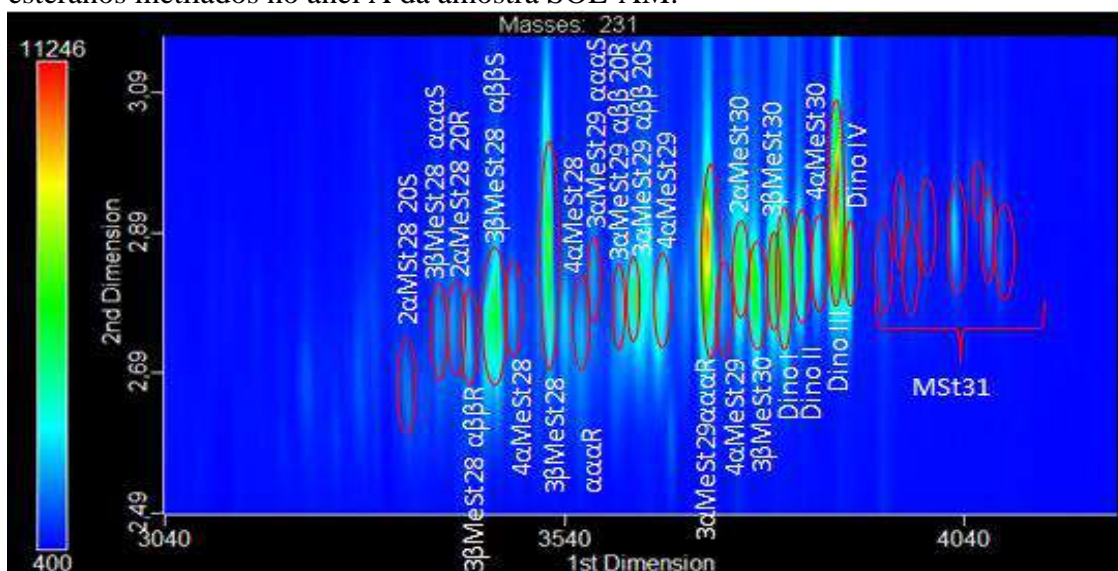
**Figura 2G:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  231 característico dos esteranos metilados no anel A da amostra KUC.



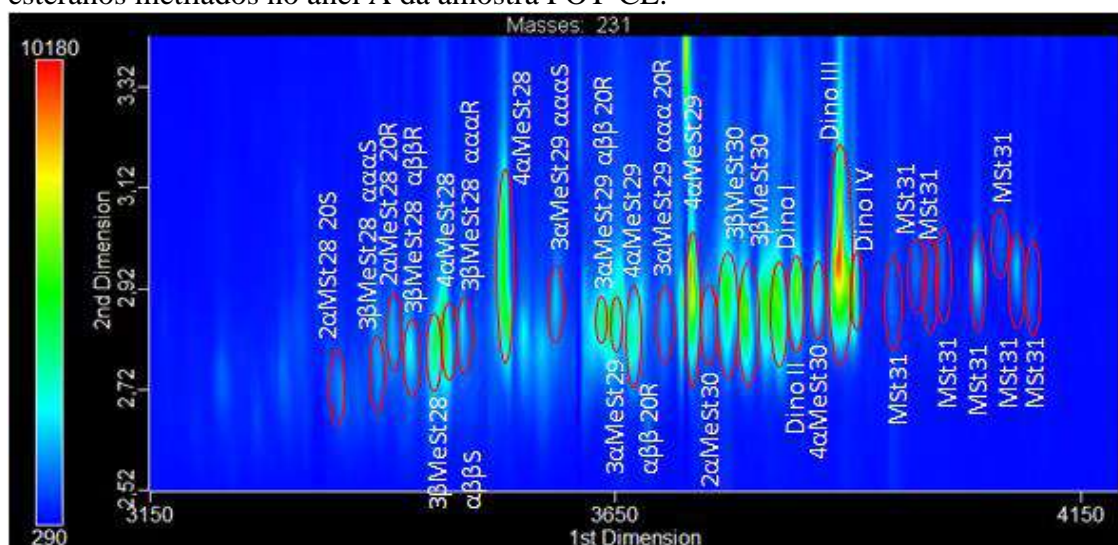
**Figura 3G:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  231 característico dos esteranos metilados no anel A da amostra Zaap D.



**Figura 4G:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  231 característico dos esteranos metilados no anel A da amostra SOL-AM.

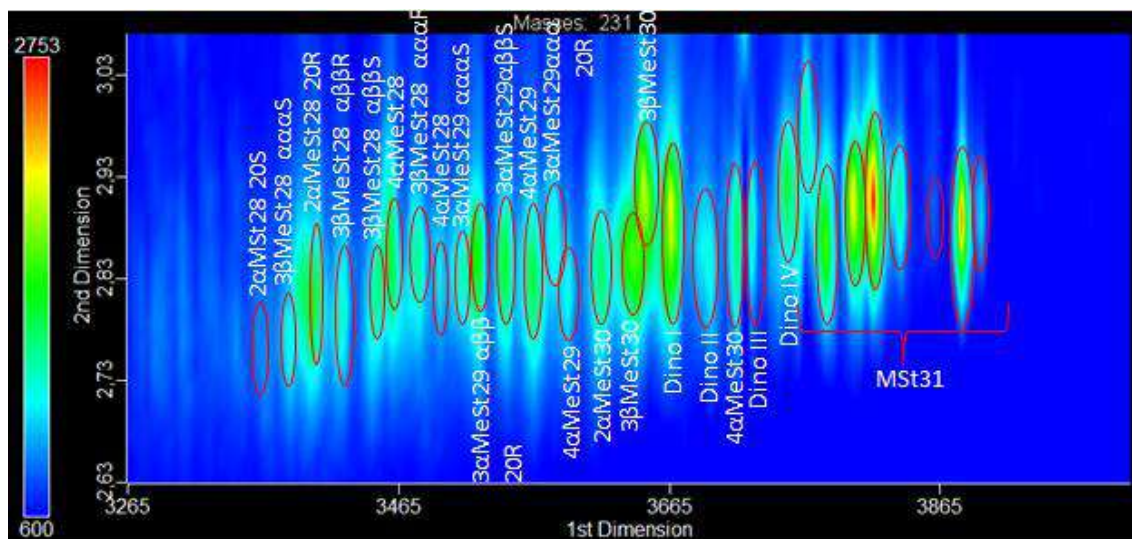


**Figura 5G:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  231 característico dos esteranos metilados no anel A da amostra POT-CE.



**Figura 6G:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  231 característico dos esteranos metilados no anel A da amostra JUB-CAM.





**Figura 7G:** Cromatograma bidimensional de íons parciais  $m/z$  231 característico dos esteranos metilados no anel A da amostra CAC-CAM.

**ANEXO H – CARTAS ESTRATIGRÁFICAS DAS BACIAS  
SEDIMENTARES BRASILEIRAS**



# CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO SOLIMÕES

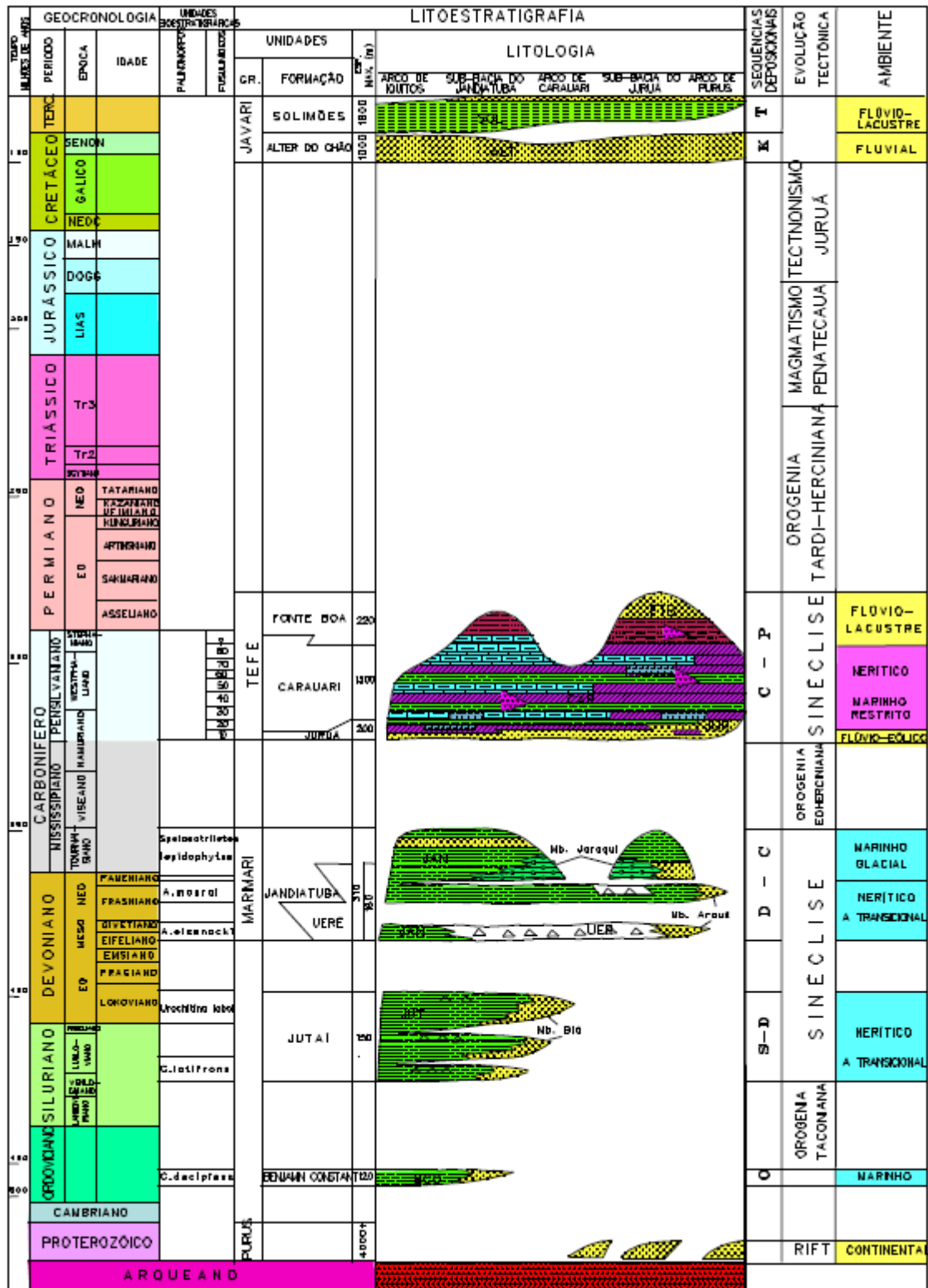
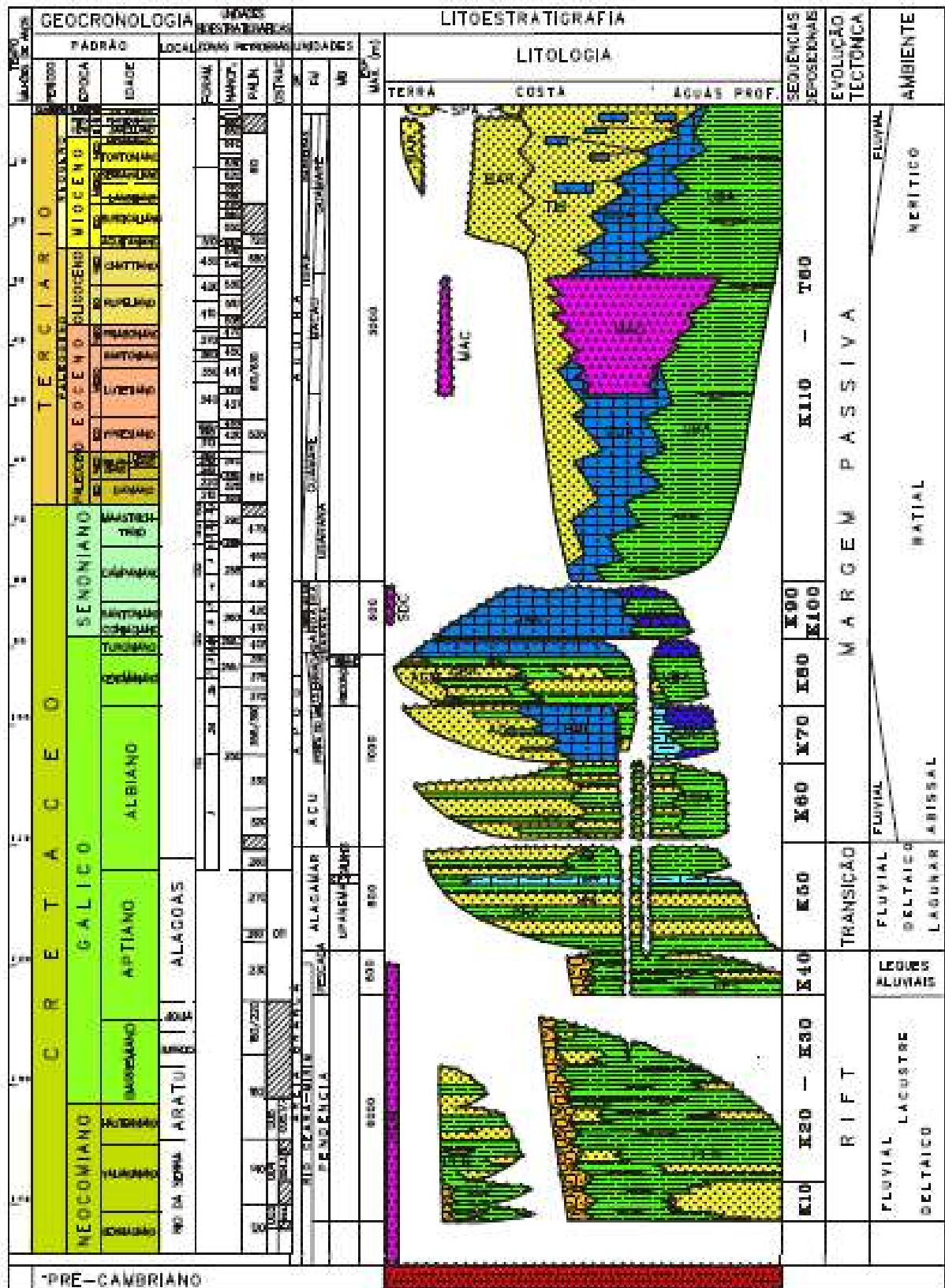


Figura 1H: Carta estratigráfica da Bacia de Solimões – Amazonas.



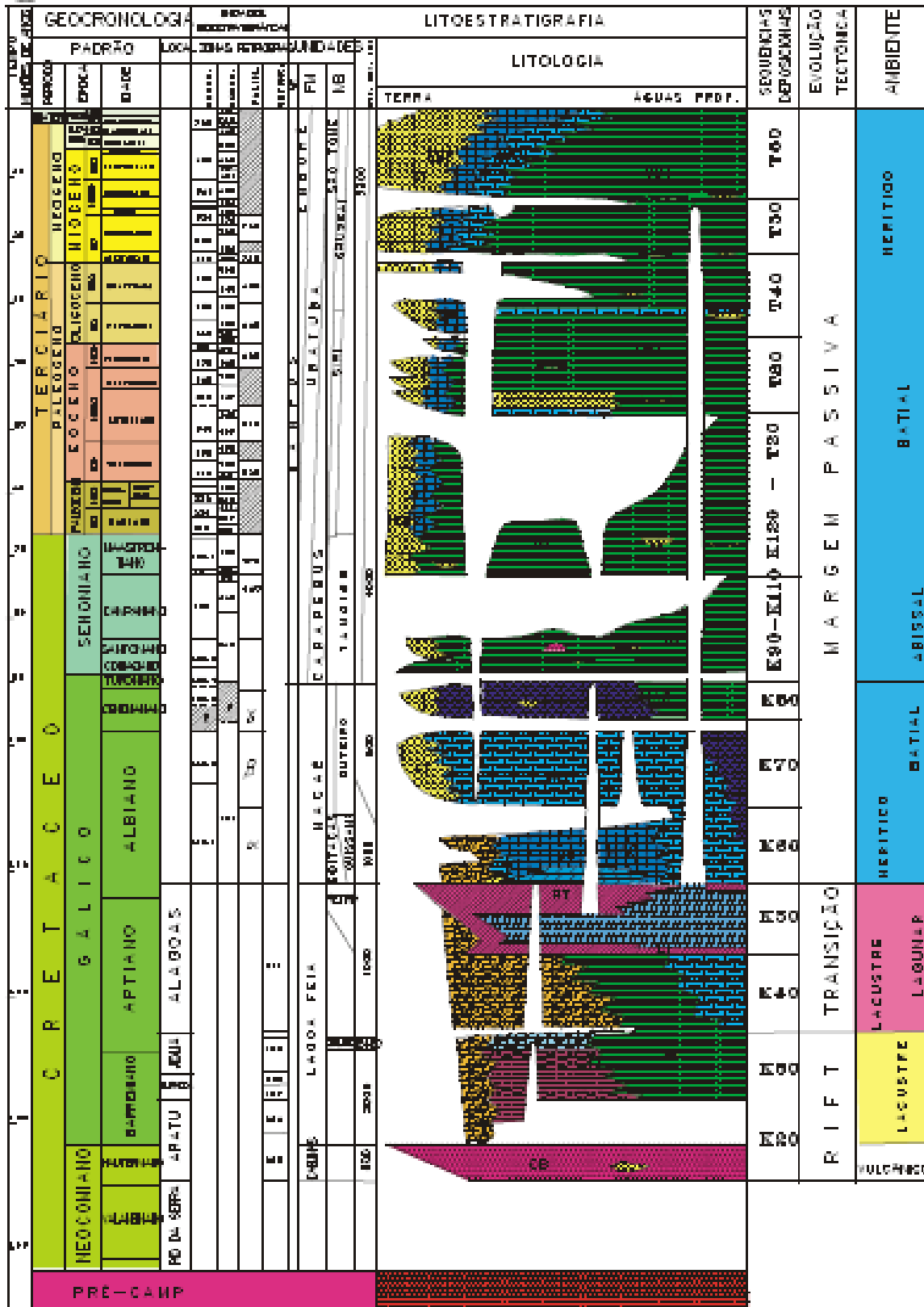
# CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA POTIGUAR POTIGUAR BASIN STRATIGRAPHIC CHART



Paulo de T. Azerite e Rênio J. Feijó, 1994

**Figura 2H:** Carta estratigráfica da Bacia de Potiguar – Ceará.

**CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DE CAMPOS**  
*CAMPOS BASIN STRATIGRAPHIC CHART*



H.D. RANGEL, 1983

Figura 3H: Carta estratigráfica da Bacia de Campos.