

APLICAÇÃO DOS DIAMANTÓIDES NA AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE
ÓLEOS EM BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS

Luciene Soares Jesuino

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

Prof. Alexandre Gonçalves Evsukoff, D.Sc.

Profa. Débora de Almeida Azevedo, D.Sc.

Dr. Félix Thadeu Teixeira Gonçalves, D.Sc.

Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto, Ph.D.

Dr. Luiz Antônio Freitas Trindade, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JESUINO, LUCIENE SOARES

Aplicação dos Diamantóides na Avaliação
Geoquímica de Óleos em Bacias Sedimentares
Brasileiras [Rio de Janeiro] 2005.

XVIII, 210 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Civil, 2005)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Diamantóides
2. Biomarcadores
3. Óleos
4. Evolução Térmica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais, irmã e a todas as pessoas que amo nesta vida.
Sem eles nada teria sentido.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma tornaram possível a realização deste trabalho.

A Deus, pela força, coragem para seguir em frente e conforto nos momentos difíceis.

Aos meus pais e irmã, em especial minha mãe Teresinha, pelo apoio incondicional, paciência e motivação sempre. Ela que sempre abriu mão dos seus próprios sonhos para a realização dos meus.

Ao meu namorado, grande amigo e companheiro, pelo incentivo, pela paciência e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos de aflição.

Ao Professor Luiz Landau, por ter confiado e acreditado no meu trabalho e por ter permitido a realização de um sonho junto à sua equipe. Pelo apoio constante e por ter se mostrado acessível e disposto a me atender sempre que possível.

Um enorme agradecimento ao meu orientador e amigo Félix T. T. Gonçalves, pela valorosa contribuição na minha formação profissional, pela paciência nos meus momentos de angústia, pela compreensão, pela brilhante dedicação e pelas importantes observações (sempre de forma clara e objetiva) que deram rumo ao trabalho desde os primeiros passos. Por ter me acolhido, me recebido de coração aberto, dedico meus sinceros agradecimentos.

Ao Dr. Ricardo Perez Bedregal, um ser humano especial que desde que me conheceu sempre acreditou no meu trabalho. Nada disso teria sido possível sem sua ajuda. A ele o meu muito obrigada.

A minha orientadora Débora A. Azevedo pela sua orientação acadêmica e pelo convívio que foram imprescindíveis para o desenvolvimento desta dissertação, para o meu amadurecimento profissional e pessoal.

Ao Dr. Luiz Antonio Trindade pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

Aos meus sinceros amigos, em especial Álissa, Verônica, Eldues, Aninha, Cris, Renata, Rosane, Rita, que sempre estiveram ao meu lado com uma palavra amiga ou um gesto de conforto e sempre preparados para ouvir os meus desabafos e enxugar minhas lágrimas.

A minha companheira de trabalho Juliana, pelo apoio e pela parceria durante todo esse tempo.

Aos meus amigos Joelma e Mário, hoje colegas de trabalho, que me apoiaram, sempre contribuíram para o meu desenvolvimento e sempre estiveram disponíveis para me atender e tirar minhas dúvidas.

A toda turma dos sistemas petrolíferos de 2003 que desde o início do curso de mestrado me incentivaram e apoiaram. Obrigada pela paciência e pelos conhecimentos passados a mim. A todos não poderia deixar de agradecer os momentos de descontração que foram indispensáveis para tornar nossos dias mais felizes e agradáveis.

A todos os meus professores das disciplinas do curso de mestrado pelos indispensáveis ensinamentos que iniciaram todo esse processo.

A Mônica e Magda (LAMCE) pela amizade e pelas inúmeras ajudas prestadas. Sempre estiveram ao meu lado com uma palavrinha de incentivo e de apoio. Tenho muito a agradecer-las.

Aos funcionários do LAMCE, Sergio e Adilson, por estarem sempre colaborando no fornecimento de materiais importantes para a realização da pesquisa.

Aos amigos do suporte computacional do LAMCE, Luiz Fernando, Ricardo, Fábio e Humberto, por se mostrarem sempre dispostos a ajudar fornecendo explicações relacionadas aos softwares e computação em geral. Agradeço também ao Roberto pelo apoio na organização deste trabalho.

A todos os técnicos, em especial Ana Paula e Fábio, que me ajudaram muito no desenvolvimento da pesquisa e sem sua ajuda nada disso teria se tornado realidade. Pela colaboração nas análises das amostras e pela paciência.

Aos novos amigos e colegas de trabalho do CEGEQ, dentre muitos, Beth, Vera, Michele, Clarisse, Alexandre, Jarbas, que apesar de pouco tempo juntos, sempre me apoiaram para a conclusão desta dissertação.

Aos Drs. Alexandre Gonçalves Evsukoff e Eugênio Vaz dos Santos Neto pelas importantes sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agencia Nacional do Petróleo (PRH-02) e a PETROBRAS S.A pelo suporte financeiro para execução deste trabalho.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desta dissertação, Muito Obrigada!

Resumo da Dissertação apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

APLICAÇÃO DOS DIAMANTÓIDES NA AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS EM BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS

Luciene Soares Jesuino

Dezembro/2005

Orientadores: Luiz Landau

Débora de Almeida Azevedo

Programa: Engenharia Civil

Os diamantóides são compostos orgânicos presentes no petróleo, que se caracterizam pela alta resistência ao craqueamento térmico, à oxidação e à biodegradação. Por isso, estes compostos têm sido muito utilizados na caracterização da maturação térmica (nível de craqueamento) de óleos e condensados. Neste trabalho, pioneiro na literatura especializada no Brasil, 19 amostras de óleo de bacias sedimentares da margem continental brasileira foram usadas para aprimorar e disponibilizar um método de separação de diamantóides por cromatografia líquida e de análise, identificação e quantificação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Também foram realizadas análises de CG-EM visando à caracterização de biomarcadores nas mesmas amostras. A análise integrada dos dados de diamantóides e de biomarcadores permitiu reconhecer diferentes graus de evolução térmica entre amostras que já haviam alcançado a faixa de equilíbrio da razão de isomerização de esteranos, bem como analisar a possibilidade de misturas de óleos provenientes de pulsos de migração distintos. Parâmetros de diamantóides indicativos da maturação e do tipo de ambiente deposicional propostos na literatura foram correlacionados com razões de biomarcadores com o propósito de testar sua aplicação nas bacias brasileiras.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DIAMONDOIDS OCCURRENCE AND DISTRIBUTION APPLIED TO THE
GEOCHEMICAL ASSESSMENT OF SELECTED OILS FROM BRAZILIAN
MARGINAL BASINS

Luciene Soares Jesuino

December/2005

Advisors: Luiz Landau

Débora de Almeida Azevedo

Department: Civil Engineering

Diamondoids is a class of saturated polycyclic hydrocarbons that occur naturally in petroleum. Highly stable, diamondoids are more resistant to thermal destruction, biodegradation and oxidation than other hydrocarbons. Due to those properties, diamondoids have been used in the maturity (cracking) assessment of light oils and condensates. In this study, novel in Brazilian scientific publications, methods were improved to separate diamondoids by liquid chromatography and to analyze their distribution and amounts by gas chromatography coupled to mass spectrometry using 19 oil samples from sedimentary basins of the Brazilian eastern margin. Analyses by gas chromatography coupled to mass spectrometry were carried out to identify and characterize the biomarkers distribution in the same samples. The integrated interpretation of biomarker and diamondoid data allowed the recognition of different levels of thermal maturity in oils with sterane that have reached isomerization equilibrium, as well as the consideration of possible mixtures of oils from distinct migration pulses. Diamondoid ratios used in the literature to evaluate the maturity and the depositional environment were correlated with biomarker ratios to test the application of the diamondoids indices in the Brazilian marginal basins.

ÍNDICE DO TEXTO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Apresentação do Trabalho.....	3
2 GEOQUÍMICA DOS DIAMANTÓIDES E DOS BIOMARCADORES.....	4
2.1 O Petróleo.....	4
2.2 Os Diamantóides.....	11
2.2.1 Trabalhos Anteriores.....	18
2.2.2 Trabalhos Anteriores no Brasil.....	25
2.3 Os Biomarcadores.....	26
2.3.1 Terpanos.....	27
2.3.2 Esteranos.....	34
2.3.3 Efeitos da Maturação sobre os Biomarcadores.....	38
2.3.4 Efeitos da Origem sobre os Biomarcadores.....	43
2.3.5 Trabalhos Anteriores no Brasil.....	53
3 EXPERIMENTAL.....	60
3.1 Amostras.....	60
3.2 Materiais e Métodos.....	61
3.2.1 Padrões.....	61
3.2.2 Reagentes e Vidrarias.....	62
3.2.3 Procedimentos e Técnicas Cromatográficas.....	63
3.3 Quantificação.....	71
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	75
4.1 Cromatografia Líquida.....	75
4.2 Cromatografia Gasosa (<i>Whole Oil</i>).....	77
4.3 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas para Análise de Biomarcadores.....	79
4.4 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas para Análise de Diamantóides.....	86
4.4.1 Identificação das Diferentes Classes de Diamantóides.....	86

4.4.2	Avaliação da Influência do Modo de Fracionamento sobre a Distribuição de Diamantóides.....	92
4.4.3	Quantificação dos Diamantóides Utilizando Padrões Autênticos.....	95
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	100
5.1	Grau de Evolução Térmica dos Óleos.....	100
5.1.1	Biomarcadores.....	100
5.1.2	Diamantóides.....	110
5.2	Origem.....	132
5.2.1	Caracterização da Origem dos Óleos com Base em Biomarcadores.....	132
5.2.2	Avaliação dos Diamantóides como Indicadores do Ambiente Depositional.....	138
6	CONCLUSÕES.....	148
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	150
8	REFERÊNCIAS.....	151
	ANEXOS.....	161
	ANEXO 1. Curvas de Calibração.....	162
	ANEXO 2. Razões Moleculares Utilizadas.....	167
	ANEXO 3. Sumários dos Cromatogramas -Biomarcadores e Diamantóides.....	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema geral de evolução da matéria orgânica (TISSOT e WELTE, 1984).....	5
Figura 2.2. Exemplo de hidrocarbonetos saturados.....	6
Figura 2.3. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos (TISSOT e WELTE, 1984).....	7
Figura 2.4. Estruturas do benzeno e do ciclohexano.....	8
Figura 2.5. Macroestrutura de asfaltenos encontrada em óleos (TISSOT e WELTE, 1984).....	9
Figura 2.6. Estrutura hipotética do asfaleno de um óleo californiano (SPEIGHT, 1991).....	9
Figura 2.7. Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (SPEIGHT, 1991).....	10
Figura 2.8. Diamantóides, com suas estruturas compostas de carbono e hidrogênio, são formados de pequenas subunidades da estrutura do diamante que são excepcionalmente resistentes ao craqueamento térmico (PETERS <i>et al.</i> , 2005)...	11
Figura 2.9. Estruturas de diamantóides selecionados com seus respectivos carbonos identificados (WINGERT, 1992).....	12
Figura 2.10. Estruturas do 1-metiladamantano e 2-metiladamantano mostrando a ligação do grupo metil no carbono terciário e secundário, respectivamente.....	16
Figura 2.11. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177 característicos da série dos adamantanos, mostrando a ordem de eluição e as abundâncias relativas de alguns compostos desta classe (CHEN <i>et al.</i> , 1996).....	17
Figura 2.12. Cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187, 201 e 215 característicos da série dos diamantanos, mostrando a ordem de eluição e as abundâncias relativas de alguns compostos desta classe (CHEN <i>et al.</i> , 1996).....	18
Figura 2.13. Gráfico entre as razões de MAI (índice de metiladamantano) e MDI (índice de metildiamantano) para os óleos e rochas geradoras das Bacias de Tarim, Yinggehai, Qiongdongnan e Zhujiangkou e o diagrama de correlação entre MDI (índice de metildiamantano) e reflectância de vitrinita para os óleos da Bacia de Tarim e Erdos (CHEN <i>et al.</i> , 1996).....	20
Figura 2.14. Ilustração da curva assintótica caracterizando a correlação entre as concentrações de diamantóides (metildiamantanos) e biomarcadores	

(estigmastano) para óleos de diferentes maturações térmicas, craqueados e não craqueados, de um sistema petrolífero específico (DAHL <i>et al.</i> , 1999).....	21
Figura 2.15. Cromatogramas de massas de óleos biodegradados das bacias Carnarvon (A) e Gippsland (B) mostrando a alta abundância relativa dos diamantóides (GRICE <i>et al.</i> , 2000).....	23
Figura 2.16. Quebra na estrutura do terpano tricíclico C ₂₀ , que gera o íon <i>m/z</i> 191 (GREENWOOD <i>et al.</i> , 2000; AQUINO NETO <i>et al.</i> , 1982).....	27
Figura 2.17. Exemplos de estruturas de terpanos tricíclicos (AQUINO NETO <i>et al.</i> , 1982).....	28
Figura 2.18. Estruturas de terpanos tetracíclicos (PETERS <i>et al.</i> , 2005).....	29
Figura 2.19. Origem proposta dos homohopanos a partir do precursor bacteriohopanotetrol em organismos procariontes (PETERS e MOLDOWAN, 1993).....	31
Figura 2.20. Estruturas de terpanos pentacíclicos selecionados (PETERS <i>et al.</i> , 2005).....	32
Figura 2.21. Cromatograma de massas <i>m/z</i> 191 de um óleo dinamarquês mostrando a distribuição dos terpanos pentacíclicos (NYTOFT e BOJESSEN-KOEFOED, 2001).....	33
Figura 2.22. Estruturas dos não-hopanóides Gamacerano e 18 α (H)-Oleanano (WAPLES e MACHIHARA, 1991).....	34
Figura 2.23. Estruturas de esteranos (C ₂₇ -C ₃₀) (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS <i>et al.</i> , 2005).....	35
Figura 2.24. Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (PHILP, 1985; WAPLES e MACHIHARA, 1991).....	36
Figura 2.25. Estrutura do epímero 20S do esterano rearranjado C ₂₉ (diacolestano). Círculos fechados representam o átomo de hidrogênio na configuração β e círculos abertos representam o átomo de hidrogênio na posição α (WAPLES e MACHIHARA, 1991).....	37
Figura 2.26. Origem diagenética do pristano e do fitano a partir do fitol (PETERS <i>et al.</i> , 2005).....	45
Figura 2.27. Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos, adaptado do original de HUANG e MEINSCHEN (1979) (WAPLES e MACHIHARA, 1991).....	47

Figura 2.28. Mapa de localização das bacias da margem continental brasileira (modificado de MELLO <i>et al.</i> , 1988b).....	54
Figura 2.29. Seção geológica esquemática generalizada das bacias da margem continental brasileira mostrando a estratigrafia e os estágios evolutivos (pré-rift, rift, transicional e drift) (modificado de MELLO <i>et al.</i> , 1988a).....	55
Figura 3.1. Fluxograma do método de separação das amostras de óleos.....	65
Figura 3.2. Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 Diamantóides (6.4 mg.L^{-1}) e dos 3 padrões deuterados (4.0 mg.L^{-1}). Adamantano-D16 (m/z 152); Adamantano (m/z 136); 1-metiladamantano (m/z 135); 1,3-dimetiladamantano (m/z 149); 1,3,5-trimetiladamantano (m/z 163); 2-metiladamantano (m/z 135); 1,4-dimetiladamantano, <i>cis</i> (m/z 149); 1,4-dimetiladamantano, <i>trans</i> (m/z 149); <i>n</i> -dodecano- d_{26} (m/z 66); 1,2-dimetiladamantano (m/z 149); 1-etiladamantano (m/z 135); 1-etil-3-metiladamantano (m/z 149); 2-etiladamantano (m/z 135); Diamantano (m/z 188); 1-metildiamantano (m/z 187); <i>n</i> -hexadecano- d_{34} (m/z 66).....	73
Figura 3.3. Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 3 padrões deuterados a uma concentração de 4.0 mg.L^{-1} . Adamantano- d_{16} (m/z 152); <i>n</i> -dodecano- d_{26} (m/z 66); <i>n</i> -hexadecano- d_{34} (m/z 98).....	73
Figura 4.1. Diagrama ternário das proporções de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas e asfaltenos para as amostras estudadas.....	75
Figura 4.2. Cromatograma de óleo total (<i>whole oil</i>) das amostras a) LSS-A, b) LSJ-71, c) LSC-11, d) LSC-10. PRI=Pristano; PHY=Fitano; as identificações nos picos referem-se ao carbono da <i>n</i> -parafina, assim: $\text{nC10}=\text{n-parafina com 10 átomos de carbono}$	78
Figura 4.3. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LSS-3S.....	80
Figura 4.4. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LSS-5.....	81
Figura 4.5. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LCP-1.....	82
Figura 4.6. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LSJ-21.....	83
Figura 4.7. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LSJ-71.....	84
Figura 4.8. Cromatograma de massas m/z 191 e m/z 217 do óleo LSC-10.....	85
Figura 4.9. Fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo LSS-D da bacia LSS. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177, característicos dos adamantanos (A) e cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187, 201 e 215,	

característicos dos diamantanos (B). Os números estão identificados na Tabela 4.2.....	87
Figura 4.10. Espectros de massas de alguns diamantóides analisados nas amostras, dados obtidos da amostra LSS-A.....	89
Figura 4.11. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177 (A) e cromatograma de íons totais (B) de condensados da Bacia Yinggehai (bacia localizada no sul da China) mostrando a eluição dos adamantanos entre os nC_{10} e nC_{13} (CHEN <i>et al.</i> , 1996).....	90
Figura 4.12. Cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187 e 201 característicos dos diamantanos (A) e cromatograma de íons totais (B) de condensados da Bacia Yinggehai (bacia localizada no sul da China) mostrando a eluição dos diamantanos entre os nC_{15} e nC_{16} (CHEN <i>et al.</i> , 1996).....	90
Figura 4.13. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177 do óleo LSS-5 da bacia LSS (A) e cromatograma de íons totais, mostrando a eluição dos adamantanos entre os nC_{10} e nC_{13} (B). A identificação dos picos é descrita por CHEN <i>et al.</i> (1996) e suas identificações são descritas na Tabela 4.2.....	91
Figura 4.14. Cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187 e 201 do óleo LSS-5 da bacia LSS (A) e cromatograma de íons totais, mostrando a eluição dos diamantanos entre os nC_{15} e nC_{16} (B). A identificação dos picos é descrita por CHEN <i>et al.</i> , 1996 e suas identificações são descritas na Tabela 4.2.....	91
Figura 4.15. Cromatogramas de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177, característicos dos adamantanos, para a fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo LSS-A da bacia LSS, obtidos a partir dos modos de fracionamento 1(A) e 2(B).....	93
Figura 4.16. Cromatogramas de massas dos íons m/z 187, 188, 201, 215, característicos dos diamantanos, para a fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo LSS-A da bacia LSS, obtidos a partir dos modos de fracionamento 1 (A) e 2 (B).....	94
Figura 5.1. Correlação dos parâmetros de maturação térmica ($\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} (m/z 217) e $S/(S+R)$ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217), baseados na aparente isomerização de centros assimétricos do C_{29} esterano para os óleos das áreas em estudo.....	102
Figura 5.2. Cromatogramas de massas m/z 217 das amostras de óleo LSC-10 e LSS-A mostrando as diferentes proporções de $\alpha\alpha\alpha$ 20R para um óleo menos maduro e para um óleo mais maduro, respectivamente.....	104

Figura 5.3. Correlação dos parâmetros indicadores de maturação térmica $S/(S + R)$ C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) versus $T_s/(T_s + T_m)$ (m/z 191) para os óleos em estudo.....	105
Figura 5.4. Correlação dos parâmetros indicadores de maturação térmica $S/(S+R)$ C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e terpanos tricíclicos/hopanos (m/z 191) para os óleos das áreas em estudo.....	106
Figura 5.5. Cromatogramas de massas do íon m/z 191 demonstrando os diferentes graus de evolução térmica. a) menos matura- LSJ-74; b) média maturação-LSC-09; c) mais matura-LSS-5S.....	108
Figura 5.6. Correlação dos parâmetros indicadores de maturação térmica $H_{32}S/(S+R)$ (m/z 191) e $S/(S+R)$ C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) para os óleos em estudo.....	109
Figura 5.7. Correlação entre %MDI, índice de metildiamantano, e %Ro _[B] , reflectância de vitrinita equivalente calculada segundo SOFER <i>et al.</i> (1993).....	115
Figura 5.8. Variação entre as razões de diamantóides, EAI, DMAI ₁ , TMAI ₁ e DMDI _[Z] , os dados de reflectância de vitrinita (%Ro _[Z]). Variações obtidas para as amostras em estudo.....	119
Figura 5.9. Correlação entre os valores de %Ro _[B] e %Ro _[Z] para as bacias estudadas. Valores estimados a partir dos $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ esteranos e de %MDI, respectivamente..	120
Figura 5.10. Correlação entre os valores de MDI e a razão de isomerização do C_{29} esterano $\beta\beta(\alpha\alpha+\beta\beta)$	121
Figura 5.11. Correlação entre as concentrações de 1-Metiladamantano e 4-Metildiamantano, em ng/mg.....	122
Figura 5.12. Correlação entre as concentrações de 3-+4-metildiamantanos (ng/mg) e a razão de isomerização do C_{29} esterano $\beta\beta(\alpha\alpha+\beta\beta)$	123
Figura 5.13. Correlação entre as concentrações de 3-+4-metildiamantanos (ng/mg) e a razão de terpanos tricíclicos/17 α -hopano.....	124
Figura 5.14. Correlação entre as concentrações de estigmastano (5 α ,14 α ,17 α (H)-24-etilcolestano 20R) e diamantóides (metildiamantanos), em ng/mg, para a série de óleos de diferentes maturações térmicas.....	125
Figura 5.15. Curva assintótica caracterizando a correlação entre as concentrações de diamantóides (metildiamantanos) e biomarcadores (estigmastano), em ng/mg, em óleos de diferentes maturações térmicas. Curva realizada utilizando as amostras de óleo da bacia LSS.....	127

Figura 5.16. Correlação entre os parâmetros de maturação de biomarcadores (A) $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ S/(S + R) e terpric/hopano e (B) $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta$ e S/(S + R) para os óleos da bacia LSS.....	128
Figura 5.17. Correlação entre as concentrações relativas totais de diamantóides (ng/mg) e a razão de isomerização do C_{29} esterano $\beta\beta(\alpha\alpha+\beta\beta)$	130
Figura 5.18. Correlação entre as razões TPP/Diasterano e 17α hopano/esteranos, indicadoras de ambientes deposicionais, (A) para todas as amostras em estudo e (B) para um grupo de óleos situados na faixa de valores entre 0 e 4 para o eixo x e entre 0 e 12 para o eixo y.....	135
Figura 5.19. Cromatogramas de massas m/z 259 das amostras LSC-11, LSJ-74 e LSJ-49 mostrando as diferentes proporções de TPP e diasteranos e a tendência aos 2 grupos de ambientes propostos: lacustre salino/marinho e lacustre doce/salobro.....	136
Figura 5.20. Cromatogramas de massas m/z 259 das amostras LCP-1, LSS-A e LSS-D mostrando as diferentes proporções de TPP e diasteranos e a tendência aos 2 grupos de ambientes propostos: lacustre salino/marinho e lacustre doce/salobro.....	137
Figura 5.21. Cromatogramas de massas m/z 135 mostrando a distribuição dos metil e etiladamantanos e cromatogramas de massas m/z 201 mostrando a distribuição dos dimetildiamantanos em alguns óleos estudados.....	139
Figura 5.22. Correlação entre DMDI-1 _[s] , DMDI-2 e EAI e a razão de isomerização $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) esteranos.....	142
Figura 5.23. Correlação entre DMDI-1 _[s] , DMDI-2 e EAI e o índice de maturação %MDI proposto por CHEN <i>et al.</i> (1996).....	143
Figura 5.24. Correlação entre DMDI-1 _[s] , DMDI-2 e EAI e a razão TPP/Diast.....	145
Figura 5.25. Correlação entre a proporção relativa dos dimetildiamantanos mostrando a distribuição dos diferentes ambientes deposicionais.....	146
Figura 5.26. Diagrama ternário das distribuições relativas dos dimetildiamantanos (4,9-, 4,8- e 3,4-dimetildiamantano) mostrando os grupos formados pelas amostras em estudo de acordo com as diferentes fácies orgânicas.....	147

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Identificação, estrutura, fórmula e massa molecular dos 26 diamantóides caracterizados.....	13
Tabela 2.2 Identificação, estrutura, fórmula e massa molecular dos 26 diamantóides caracterizados (continuação).....	14
Tabela 2.3. Identificação, estrutura, fórmula e massa molecular dos 26 diamantóides caracterizados (continuação).....	15
Tabela 2.4. Novos parâmetros de diamantóides propostos por ZHANG <i>et al.</i> (2005)....	24
Tabela 2.5. Dados dos parâmetros de biomarcadores para os diferentes ambientes deposicionais das bacias da margem continental brasileira (MELLO <i>et al.</i> , 1988a).....	57
Tabela 3.1. Relação das amostras de óleo analisadas com suas respectivas identificações e bacias de origem.....	60
Tabela 3.2. Compostos padrão, padrões de diamantóides e padrões perdeuterados, adquiridos para a realização do estudo.....	61
Tabela 3.3. Equações de calibração, coeficientes de correlação para os compostos em estudo, em solução padrão numa faixa de concentração de 0,4 a 6,4 mg.L ⁻¹ mais o padrão interno a 4,0 mg.L ⁻¹ , obtidos pela análise em CG/EM - MSI. Dados utilizados nas amostras LSS-2S, LSS-3S, LSS-4S, LSS-5S e LCP-1.....	72
Tabela 3.4. Equações de calibração, coeficientes de correlação para os compostos em estudo, em solução padrão numa faixa de concentração de 0,4 – 6,4 mg.L ⁻¹ mais o padrão interno a 4,0 mg.L ⁻¹ , obtidos pela análise em CG/EM - MSI. Dados utilizados nas bacias LSC, LSJ e LSS, exceto as amostras citadas na tabela anterior.....	72
Tabela 3.5. Identificação dos padrões de diamantóides e padrões perdeuterados utilizados nas curvas de calibração.....	74
Tabela 4.1. Quantidade percentual, em peso, das frações de hidrocarbonetos saturados (Sat), hidrocarbonetos aromáticos (Aro) e resinas e asfaltenos (NSO) nas amostras de óleo.....	76
Tabela 4.2. Identificação dos diamantóides.....	88
Tabela 4.3. Identificação dos padrões deuterados.....	88
Tabela 4.4. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LCP, LSJ e LSC. As concentrações absolutas foram reportadas em (ng/mg).....	96

Tabela 4.5. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LCP, LSJ e LSC. As concentrações relativas foram reportadas em (ng/mg).....	97
Tabela 4.6. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LSS. As concentrações absolutas foram reportadas em (ng/mg).....	98
Tabela 4.7. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LSS. As concentrações relativas foram reportadas em (ng/mg).....	99
Tabela 5.1 Valores dos parâmetros dependentes da maturação térmica para os óleos em estudo.....	101
Tabela 5.2. Correlação entre os parâmetros de diamantóides, %MAI e %MDI, e reflectância de vitrinita, %Ro, de acordo com CHEN <i>et al.</i> (1996).....	111
Tabela 5.3. Valores calculados para as razões de diamantóides, MAI e MDI, em percentagem, para as amostras de óleo em estudo.....	111
Tabela 5.4. Porcentagens de reflectância de vitrinita equivalente (%Ro _[B]) calculadas a partir dos C ₂₉ ααα esteranos (SOFER <i>et al.</i> , 1993).....	114
Tabela 5.5. Parâmetros de diamantóides propostos por ZHANG <i>et al.</i> (2005) calculados para as amostras em estudo.....	118
Tabela 5.6. Valores de R ² calculados para as bacias LSS, LSC e LSJ e os respectivos parâmetros de diamantóides, EAI, DMAI1, TMAI1 e DMDI1 _[Z]	118
Tabela 5.7. Concentração relativa total de diamantóides (adamantanos+diamantanos) em, ng/mg, das amostras estudadas.....	131
Tabela 5.9. Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais dos óleos estudados.....	133

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Os diamantóides são compostos orgânicos que apresentam estrutura cíclica rígida semelhante ao diamante, e ocorrem naturalmente no petróleo. Devido à sua estrutura molecular, os diamantóides apresentam uma elevada resistência ao craqueamento térmico, à degradação biológica e à oxidação. Por apresentarem uma alta estabilidade, estes compostos têm sido usados (1) na determinação da maturação térmica de óleos leves e condensados, cuja análise pode se tornar difícil usando técnicas geoquímicas de rotina (CHEN *et al.*, 1996), (2) na investigação de óleos em níveis extremos de biodegradação onde a maioria dos hidrocarbonetos já foi removida (GRICE *et al.*, 2000), (3) na avaliação do grau de redução termoquímica de sulfato e simultânea oxidação dos hidrocarbonetos (LIN e WILK, 1995; DAHL *et al.*, 1999), (4) na caracterização da ocorrência e da extensão do craqueamento térmico do óleo e na caracterização de óleos com diferentes níveis de maturações (DAHL *et al.*, 1999) e (5) para identificar as diferentes fácies orgânicas de rochas geradoras (SCHULZ *et al.*, 2001).

No que se refere especificamente a maturação, vários parâmetros de biomarcadores, como por exemplo, a razão de isomerização no carbono-20 nos C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ esteranos e a razão de isomerização no carbono-22 nos 17 α -hopanos de C₃₁-C₃₅, tem sido aplicadas no estudo da maturação para óleos e rochas geradoras com grau de evolução térmica de baixo a moderado (até 1,0% Ro). Estes parâmetros, entretanto, não podem ser aplicados a óleos mais evoluídos, submetidos a níveis de maturação mais elevados (acima de 1% Ro). Neste último estágio, estes biomarcadores estarão em seus valores de equilíbrio ou termicamente destruídos e, conseqüentemente, não apresentarão concentrações suficientes para serem detectados (CHEN *et al.*, 1996).

Os trabalhos anteriores mostram que poucos autores (FREITAS *et al.*, 2000; DAHL *et al.*, 1999) utilizaram os diamantóides como ferramenta auxiliar no estudo dos hidrocarbonetos gerados em amostras das bacias sedimentares brasileiras.

Os dados obtidos com as análises de diamantóides, quando integrados a outros dados geoquímicos e geológicos, como os parâmetros de biomarcadores, podem auxiliar de sobremaneira no entendimento da dinâmica dos processos de geração, migração e acumulação de petróleo em uma bacia sedimentar e, desta forma, permitindo uma avaliação mais acurada do risco de carga de hidrocarbonetos.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal caracterizar geoquimicamente um conjunto de óleos de bacias sedimentares brasileiras utilizando de modo integrado a ocorrência e distribuição dos diamantóides e os parâmetros moleculares obtidos através de análises de biomarcadores. Especificamente pretende-se:

- Aplicar e adaptar a metodologia de GRICE *et al.* (2000) para separação, análise e quantificação dos diamantóides em amostras de petróleo do Brasil.
- Identificar e quantificar por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), em óleos, as diferentes classes de diamantóides;
- Avaliar os parâmetros de diamantóides usados na definição do grau de evolução térmica, da extensão do craqueamento secundário de óleos leves e condensados e na determinação de misturas de óleos provenientes de diferentes pulsos de migração;
- Relacionar os dados de diamantóides com os parâmetros de biomarcadores para o entendimento dos processos ocorridos no sistema petrolífero;

1.3 Apresentação do trabalho

O trabalho desenvolvido apresenta-se nesta dissertação da seguinte maneira: no capítulo 2 são apresentados a teoria de formação do petróleo e seus componentes, a geoquímica dos diamantóides e dos biomarcadores e os parâmetros utilizados na caracterização geoquímica dos óleos. No capítulo 3 são apresentados a descrição das amostras analisadas, os materiais e métodos utilizados, as técnicas analíticas empregadas e a quantificação dos diamantóides. No capítulo 4 são apresentados os resultados das análises empregadas. No capítulo 5 são interpretados, discutidos e integrados os resultados das análises dos óleos. No capítulo 6 apresentam-se as conclusões do trabalho.

2 GEOQUÍMICA DOS DIAMANTÓIDES E DOS BIOMARCADORES

2.1 O Petróleo

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, cujos principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes são compostos orgânicos contendo elementos químicos como nitrogênio, enxofre, oxigênio (chamados genericamente de compostos NSO) e metais, principalmente níquel e vanádio. É uma substância de consistência oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar desde incolor ou castanho claro até preto.

Evidências geoquímicas e geológicas de estudos de sedimentos e petróleos mostram que o petróleo se origina de matéria orgânica soterrada com sedimentos em bacias sedimentares. De acordo com esta teoria, o petróleo é o produto da acumulação de matéria orgânica de organismos vivos e sua transformação pela ação da temperatura e da pressão (HUNT, 1979).

Após a sedimentação e com o progressivo soterramento, a matéria orgânica passa por três estágios de evolução denominados de diagênese, catagênese e metagênese (Figura 2.1).

A diagênese é o processo inicial de alteração física, química e biológica da matéria orgânica sob condições de soterramento incipiente e baixa temperatura (normalmente menor que 50°C; HUNT, 1979; PETERS *et al.*, 2005). Ao final dessa etapa, a biomassa de origem sedimentar se transforma em querogênio, constituinte orgânico das rochas sedimentares, insolúvel em solventes orgânicos (TISSOT e WELTE, 1984).

Com o progressivo soterramento e os aumentos de pressão e temperatura, se dá a degradação térmica do querogênio e dos compostos orgânicos associados para a formação do petróleo (HUNT, 1979). Este estágio, denominado de catagênese, ocorre em uma faixa de 50 a 150°C de temperatura e uma pressão de 300 a 1000/1500 bars

(TISSOT e WELTE, 1984; PETERS *et al.*, 2005). Neste estágio, o querogênio gera principalmente hidrocarbonetos líquidos (TISSOT e WELTE, 1984).

A última fase da evolução da matéria orgânica sedimentar é a metagênese. Neste estágio ocorrem mudanças mais severas no material orgânico que resultam na formação de hidrocarbonetos gasosos (principalmente metano) e em resíduos carbonosos. Estas transformações ocorrem em uma faixa de temperatura de 150 a 200°C e pressões mais elevadas (TISSOT e WELTE, 1984).

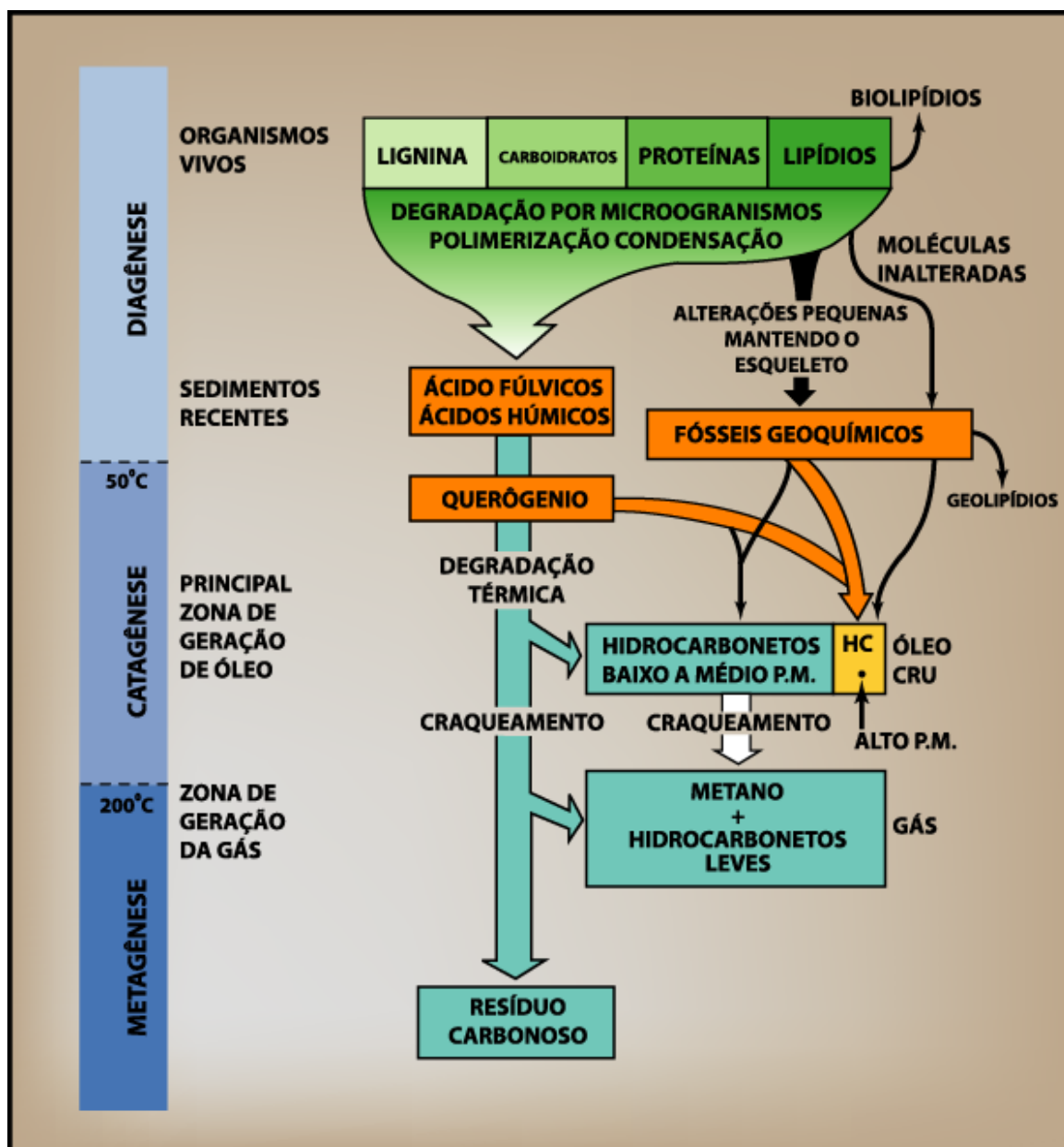


Figura 2.1. Esquema geral de evolução da matéria orgânica (TISSOT e WELTE, 1984).

As três maiores classes de compostos presentes em betumes e petróleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos e as resinas e asfaltenos (WAPLES, 1981).

Os hidrocarbonetos saturados são compostos orgânicos que contém em sua estrutura somente carbono e hidrogênio (BARKER, 1979). Suas ligações carbono-carbono são simples, ou seja, cada átomo de carbono forma quatro ligações com outro átomo, podendo ser carbono ou hidrogênio (WAPLES, 1981). Os átomos de carbono podem se dispor em cadeias lineares, a exemplo dos *n*-alcanos (Figura 2.2a), ramificadas, a exemplo dos isoprenóides (pristano e fitano) (Figura 2.2b), cíclicas, a exemplo dos terpanos e esteranos e diamantóides (Figura 2.2c e d) ou até mesmo a combinação destes (BARKER, 1979).

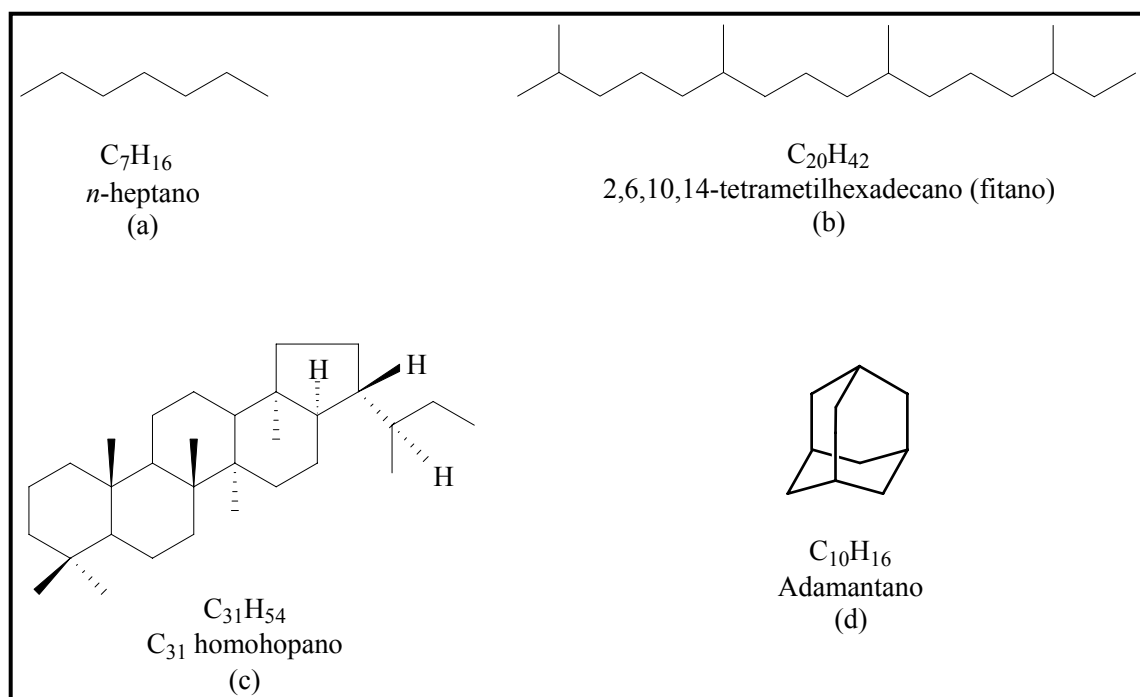


Figura 2.2. Exemplos de hidrocarbonetos saturados.

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos orgânicos que possuem alternadamente ligações carbono-carbono simples e dupla em uma estrutura cíclica com seis átomos de carbono (WAPLES, 1981). O composto mais simples desta classe é o benzeno (Figura 2.3a) que aparentemente é apenas um composto insaturado cíclico contendo várias duplas ligações, mas na verdade é notavelmente estável e quimicamente bastante diferente dos compostos insaturados. A ligação química do benzeno gera um aumento na densidade do elétron entre os átomos interligados e esta densidade é mais favorável à dupla ligação do que a simples (WAPLES, 1981; BARKER, 1979). Os anéis benzênicos podem ligar-se a outros anéis aromáticos formando anéis aromáticos polinucleares (Figura 2.3b), podem juntar-se a anéis saturados formando compostos cicloaromáticos (Figura 2.3c) ou podem também ligar-se a cadeias lineares formando alquilaromáticos (Figura 2.3d). Os compostos aromáticos possuem baixo conteúdo de hidrogênio e isto é bem ilustrado quando se compara benzeno com a parafina normal cíclica de 6 carbonos (Figura 2.4; BARKER, 1979).

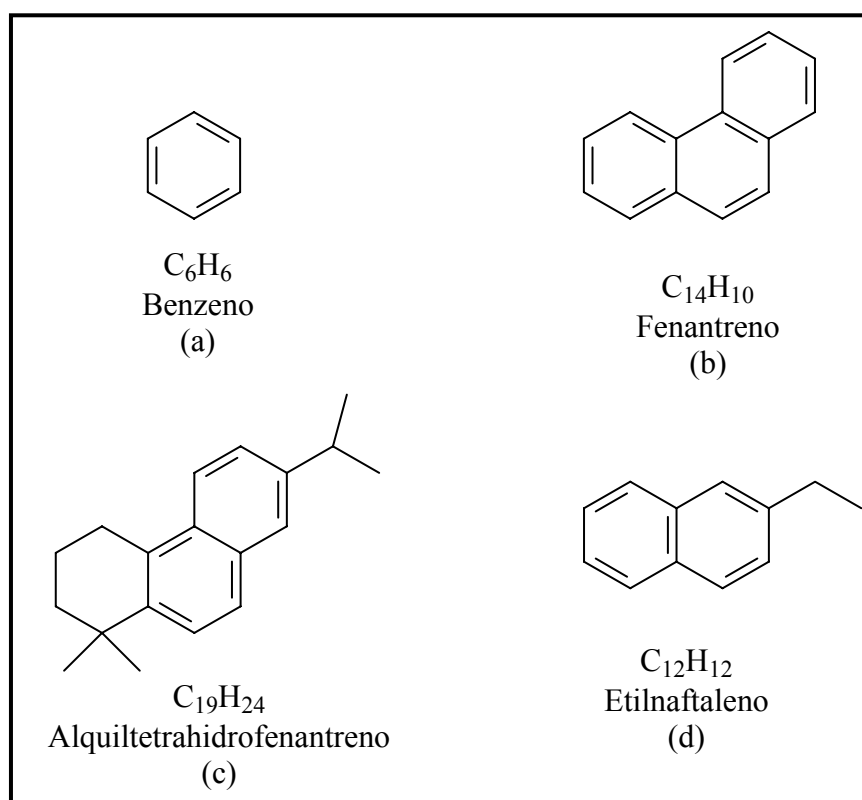


Figura 2.3. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos (TISSOT e WELTE, 1984).

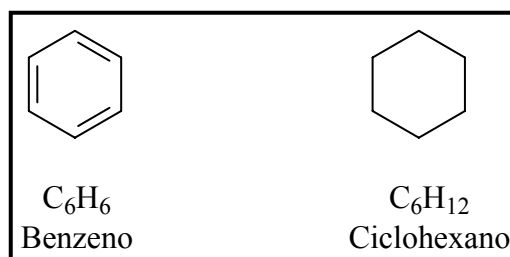


Figura 2.4. Estruturas do benzeno e do ciclohexano.

As resinas e asfaltenos são os constituintes mais pesados do petróleo, geralmente contendo átomos diferentes de carbono e hidrogênio, os chamados heteroátomos. Nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) são os heteroátomos mais comuns desta classe orgânica, também chamada de “compostos NSO” (WAPLES, 1981; BARKER, 1979). Fazem parte da fração mais pesada do óleo e devem ser considerados como os membros finais de alto peso molecular da série aromática e nafteno-aromática.

Resultados da aplicação de várias técnicas físicas, tais como difração de raio-X, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho permitiram elucidar o modelo estrutural dos asfaltenos (Figura 2.5 e 2.6). Estes compostos são constituídos por estruturas policíclicas aromáticas ou núcleos naftenoaromáticos. Para as resinas, propõe-se uma estrutura composta por longas cadeias parafínicas ligadas a anéis naftênicos ou também sistemas de anéis aromáticos condensados e naftênicos com heteroátomos distribuídos pela molécula (Figura 2.7). As resinas apresentam de um a seis anéis na estrutura e possuem substituintes com grande comprimento de cadeia (SPEIGHT, 1991).

As resinas e os asfaltenos são normalmente diferenciados pelo procedimento de separação. A precipitação com propano separa as resinas e os asfaltenos do resto do óleo. Em seguida, a precipitação por *n*-pentano ou *n*-heptano separa as resinas (solúveis) dos asfaltenos (insolúveis; TISSOT e WELTE, 1984).

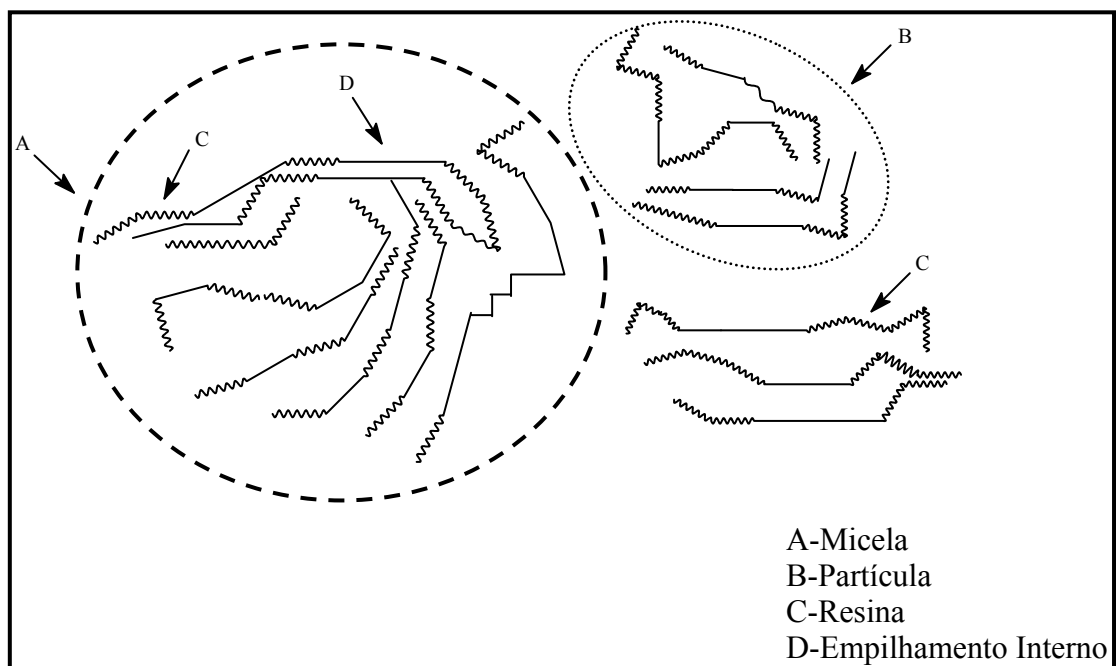


Figura 2.5. Macroestrutura de asfaltenos encontrada em óleos (TISSOT e WELTE, 1984).

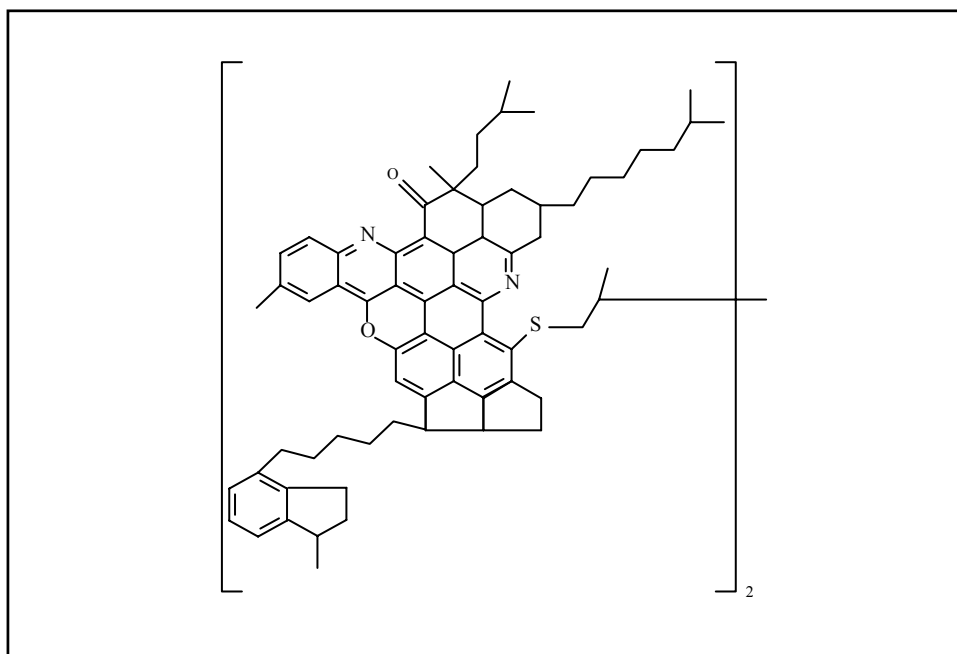


Figura 2.6. Estrutura hipotética do asfaleno de um óleo californiano (SPEIGHT, 1991)

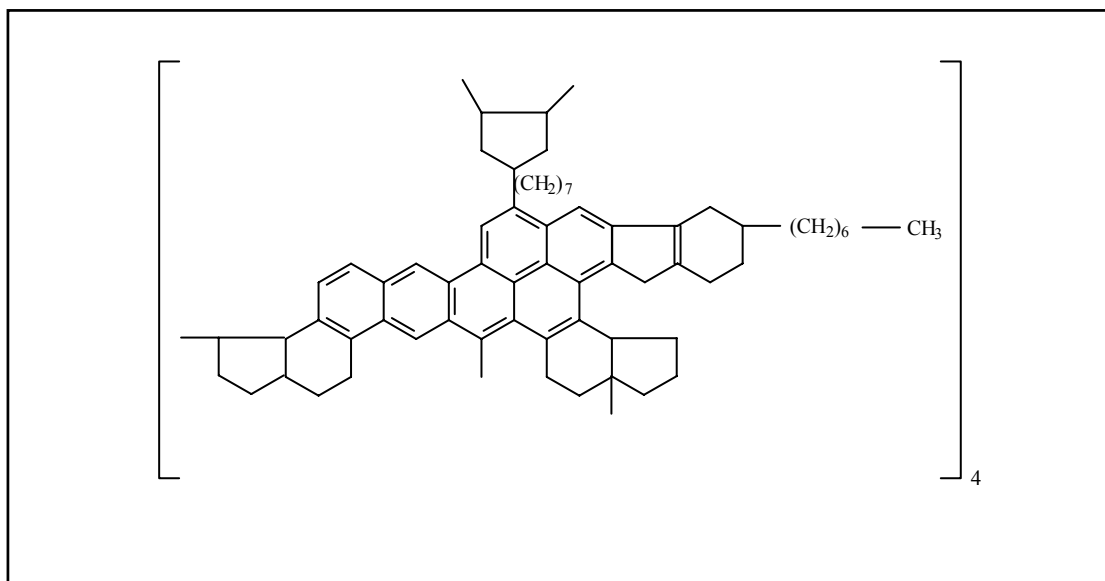


Figura 2.7. Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (SPEIGHT, 1991)

Dentre as classes de compostos presentes no petróleo, a mais investigada é a classe dos hidrocarbonetos saturados. Neste grupo, estão contidos os biomarcadores (terpanos e esteranos) e os diamantóides, compostos que são o objeto de estudo desta dissertação.

2.2 Os Diamantóides

Os diamantóides são hidrocarbonetos policíclicos saturados rígidos, cujos anéis tridimensionalmente unidos apresentam estrutura molecular similar ao diamante (Figura 2.8), e por isso são mais estáveis do que a maioria dos hidrocarbonetos (WINGERT, 1992; CHEN *et al.*, 1996). São pequenos e ocorrem naturalmente no petróleo (GRICE *et al.*, 2000; PETERS *et al.*, 2005), tendo sido identificados em inúmeros óleos (SCHULZ *et al.*, 2001; PETROV *et al.*, 1974; WILLIAMS *et al.*, 1986; WINGERT, 1992).

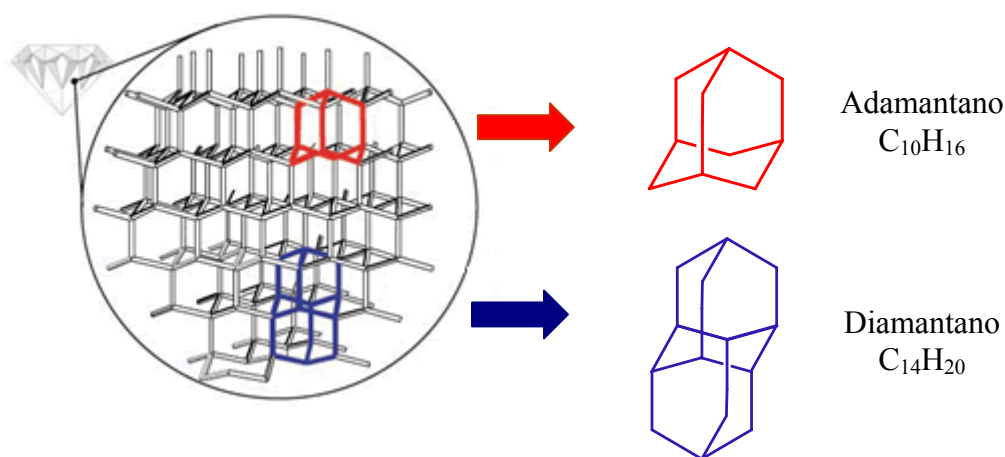


Figura 2.8. Diamantóides, com suas estruturas compostas de carbono e hidrogênio, são formados de pequenas subunidades da estrutura do diamante que são excepcionalmente resistentes ao craqueamento térmico (PETERS *et al.*, 2005).

Adamantanos e diamantanos pertencem a esta classe de compostos chamada diamantóides (GRICE *et al.*, 2000). O adamantano ($C_{10}H_{16}$) é o membro mais simples, sendo constituído por apenas uma subunidade estrutural do diamante (DAHL *et al.*, 2003). O esqueleto hidrocarbônico do adamantano compreende uma pequena estrutura de gaiola (cíclica; Figura 2.9) que se repete por toda a ligação do cristal do diamante. Todos os diamantóides, de acordo com essa classificação, são derivados da estrutura do adamantano. Os dois membros seguintes na série de homólogos dos diamantóides, cuja fórmula molecular geral é dada por $C_{4n+6}H_{4n+12}$, onde n é um valor inteiro maior ou igual a 1, são diamantano ($C_{14}H_{20}$) e triamantano ($C_{18}H_{24}$) (Figura 2.9; DAHL *et al.*, 2003; WINGERT, 1992; PETERS *et al.*, 2005).

Os diamantóides não ocorrem em organismos vivos (PETERS *et al.*, 2005), mas são formados durante ou após a geração do óleo, a partir do rearranjo de alguns hidrocarbonetos policíclicos sob estresse térmico e na presença de um forte ácido de Lewis como catalisador (GRICE *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 1996; SCHULZ *et al.*, 2001; PETROV *et al.*, 1974). Há muitos anos têm sido reconhecidos como constituintes traço (da ordem de parte por milhão; ppm) em muitos óleos e muitos deles tem sido isolados para análise (WINGERT, 1992; LIN e WILK, 1995).

Uma vez formados, os diamantóides são altamente resistentes à oxidação, à degradação biológica e ao craqueamento térmico (WINGERT, 1992; CHEN *et al.*, 1996; LIN e WILK, 1995). Como consequência, durante o craqueamento térmico do óleo, os diamantóides, termodinamicamente mais estáveis, se tornam relativamente enriquecidos em relação aos outros compostos do petróleo (GRICE *et al.*, 2000; LIN e WILK, 1995).

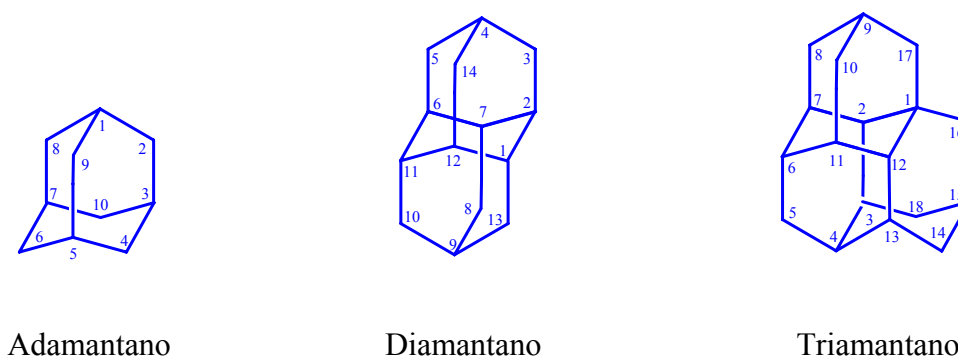


Figura 2.9. Estruturas de diamantóides selecionados com seus respectivos carbonos identificados (WINGERT, 1992).

Os polimantanos (homólogos maiores), incluindo o tetramantano, o pentamantano e o hexamantano, foram também relatados no petróleo (LIN e WILK, 1995). A origem dos polimantanos no petróleo não é conhecida. No entanto, tem sido sugerido que os homólogos maiores são formados por homologação dos menores, sob temperatura extrema e condições de pressão (GRICE *et al.*, 2000; LIN e WILK, 1995).

Na Tabela 2.1 apresenta-se todos os diamantóides identificados nos óleos estudados nesta dissertação, com suas respectivas estruturas moleculares.

Tabela 2.1. Identificação, estrutura, fórmula e massa molecular dos 26 diamantóides caracterizados.

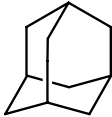
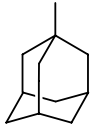
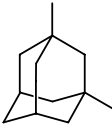
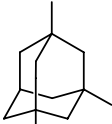
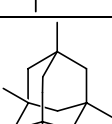
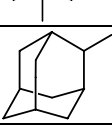
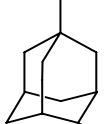
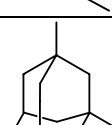
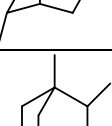
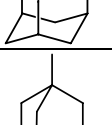
Nome	Fórmula	Massa Molecular	Estrutura
Adamantano	$C_{10}H_{16}$	136	
1-Metiladamantano	$C_{11}H_{18}$	150	
1,3-Dimetiladamantano	$C_{12}H_{20}$	164	
1,3,5-trimetiladamantano	$C_{13}H_{22}$	178	
1,3,5,7-Tetrametiladamantano	$C_{14}H_{24}$	192	
2-Metiladamantano	$C_{11}H_{18}$	150	
1,4-Dimetiladamantano, cis/trans	$C_{12}H_{20}$	164	
1,3,6-Trimetiladamantano	$C_{13}H_{22}$	178	
1,2-Dimetiladamantano	$C_{12}H_{20}$	164	
1,3,4-Trimetiladamantano, cis/trans	$C_{13}H_{22}$	178	

Tabela 2.2. Identificação, estrutura, fórmula e massa molecular dos 26 diamantóides caracterizados (continuação).

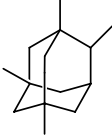
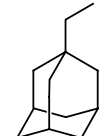
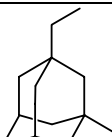
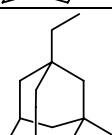
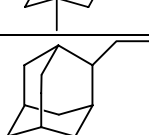
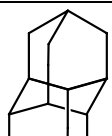
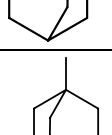
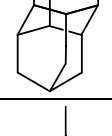
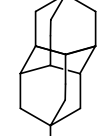
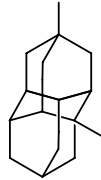
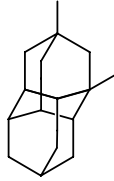
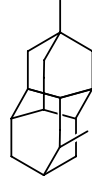
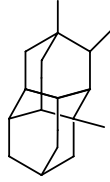
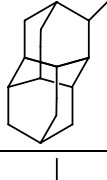
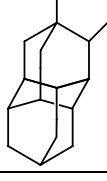
Nome	Fórmula	Massa Molecular	Estrutura
1,2,5,7-Tetrametiladamantano	$C_{14}H_{24}$	192	
1-Etiladamantano	$C_{12}H_{20}$	164	
1-Etil-3-Metiladamantano	$C_{13}H_{22}$	178	
1-Etil-3,5-Dimetiladamantano	$C_{14}H_{24}$	192	
2-Etiladamantano	$C_{12}H_{20}$	164	
Diamantano	$C_{14}H_{20}$	188	
4-Metildiamantano	$C_{15}H_{22}$	202	
4,9-Dimetildiamantano	$C_{16}H_{24}$	216	
1-Metildiamantano	$C_{15}H_{22}$	202	

Tabela 2.3. Identificação, estrutura, fórmula e massa molecular dos 26 diamantóides caracterizados (continuação).

Nome	Fórmula	Massa Molecular	Estrutura
1,4-Dimetildiamantano	$C_{16}H_{24}$	216	
2,4-Dimetildiamantano	$C_{16}H_{24}$	216	
4,8-Dimetildiamantano	$C_{16}H_{24}$	216	
Trimetildiamantano	$C_{17}H_{26}$	230	
3-Metildiamantano	$C_{15}H_{22}$	202	
3,4-Dimetildiamantano	$C_{16}H_{24}$	216	

A espectrometria de massas é uma técnica analítica que permite identificar e quantificar compostos. Através da molécula eletricamente carregada, é possível determinar sua massa, é assim elucidar as propriedades estruturais e químicas da molécula. Esta técnica é apresentada e discutida no Capítulo 3.2.3.

O adamantano, o diamantano e o triamantano apresentam como característica a semelhança entre o pico base e o íon molecular. A grande estabilidade dos íons moleculares para esses três diamantóides pode ser atribuída à sua baixa tensão do

sistema de encadeamento dos anéis e a habilidade de acomodar bem a perda de um elétron. A ocorrência dessa predominância do íon pai é típica de hidrocarbonetos poliaromáticos como naftaleno e pireno, mas raro entre os alcanos, com notável exceção do metano e aqueles com a estrutura dos diamantóides (WINGERT, 1992).

Substituições com o grupo metila no adamantano podem ocorrer em duas diferentes posições no anel: no carbono terciário e no carbono secundário. A substituição na ‘cabeça de ponte’ (posição 1), onde está o carbono terciário, cria uma estabilidade maior do que a substituição no carbono secundário. Além disso, a ligação do grupo metila na posição secundária cria repulsões adicionais que não ocorrem em uma ligação no carbono terciário. Desta forma, o composto 1-metiladamantano é mais estável que o 2-metiladamantano (Figura 2.10).



Figura 2.10. Estruturas do 1-metiladamantano e 2-metiladamantano mostrando a ligação do grupo metil no carbono terciário e secundário, respectivamente.

Só existem dois isômeros do metiladamantano devido à simetria da molécula e o espectro de massas de ambos apresenta o pico base em m/z 135, que corresponde a perda do grupo metila $[M-CH_3]^+$. Os adamantanos metil-substituídos apresentam como íons mais abundantes em seus espectros de massas a perda de um grupo metila, podendo citar como exemplo o 1,3-dimetiladamantano que tem o pico base m/z 149, $[(M-CH_3)]^+$. No entanto, se houver a presença dos grupos metil e etil, estando o último no carbono terciário, o pico base corresponderá à perda do grupo etila (WINGERT, 1992).

A ordem de eluição desses compostos através da coluna cromatográfica é bem estabelecida. Os metiladamantanos, que apresentam substituição no carbono terciário,

eluem antes dos compostos que apresentam substituição no carbono secundário. Uma ordem de eluição incomum ocorre com o 1,3,5,7-tetrametiladamantano, adamantano substituído por quatro grupos metil, que elui antes do composto 2-metiladamantano (Figura 2.11; WINGERT, 1992).

Na série dos diamantanos, os três metil isômeros exibem pico base m/z 187, que corresponde a perda do grupo metila. O 4-metildiamantano é o isômero mais estável, pois seu grupo metila está na posição equatorial a todos os ciclohexanos no sistema de anéis no qual ele está ligado. Este composto também é o mais abundante na sua série, como indicado pela intensidade do seu pico base (Figura 2.12; WINGERT, 1992; CHEN *et al.*, 1996).

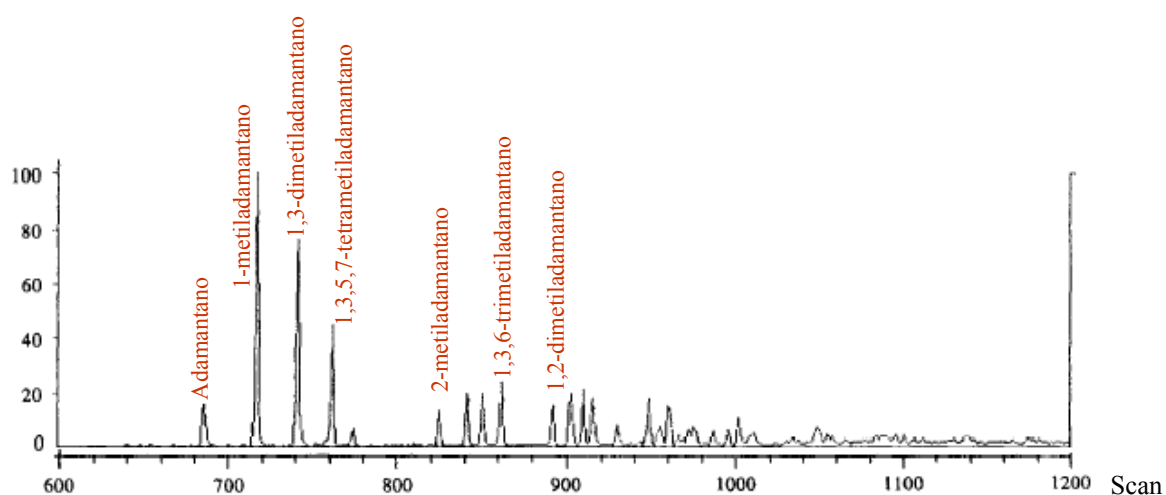


Figura 2.11. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177 característicos da série dos adamantanos, mostrando a ordem de eluição e as abundâncias relativas de alguns compostos desta classe (CHEN *et al.*, 1996).

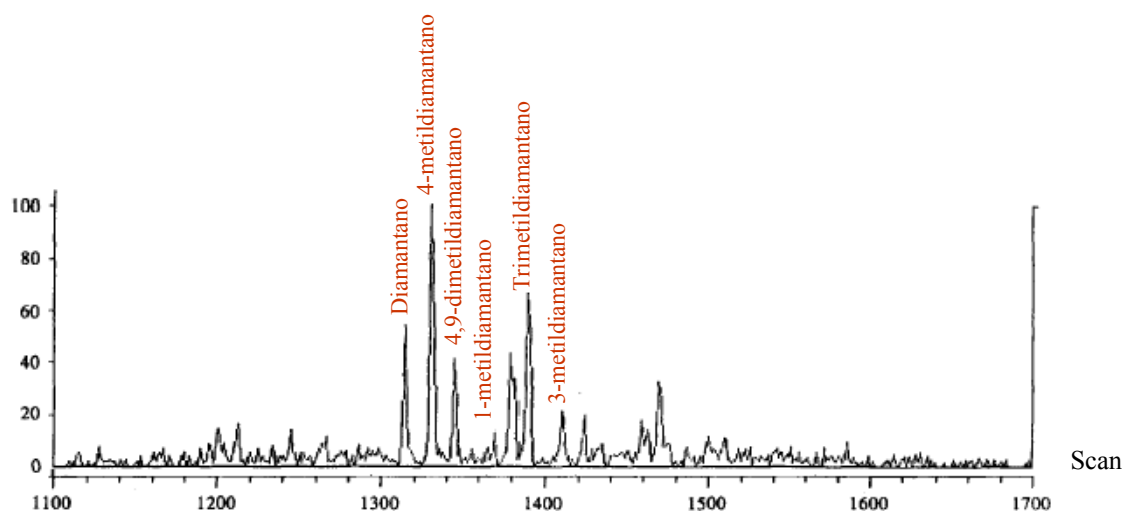


Figura 2.12. Cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187, 201 e 215 característicos da série dos diamantanos, mostrando a ordem de eluição e as abundâncias relativas de alguns compostos desta classe (CHEN *et al.*, 1996).

2.2.1 Trabalhos Anteriores

Os diamantóides foram primeiramente descobertos e isolados a partir de um petróleo tchecoslovaco em 1933 (DAHL *et al.*, 1999; LIN e WILK, 1995). A substância isolada foi chamada de adamantano, cujo nome é proveniente da palavra diamante em grego (RICHARDSON *et al.*, 2005). Em seguida, apresentam-se e discutem-se os principais trabalhos publicados sobre esta classe de compostos.

Nos estudos de óleos do sul do Texas, WILLIAMS *et al.* (1986) identificaram alguns adamantanos e observaram que os mesmos não foram afetados pela biodegradação nesta série de óleos, já que, pelos fragmentogramas obtidos, as abundâncias dos íons dos adamantanos foram equivalentes àsquelas encontradas em um óleo geneticamente não degradado. Foi sugerido, então, a utilização dos adamantanos em correlações de óleos severamente degradados.

WINGERT (1992) fez um estudo mais aprofundado no qual identificou e caracterizou por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, os diamantóides (adamantanos, diamantanos e triamantanos) presentes em óleos do sudoeste do

Alabama. O modo de monitoramento seletivo de íons foi usado para intensificar a detecção dos compostos e relatar importantes informações na caracterização dos diamantóides. Dentre elas, cita-se a identificação da série dos triamantanos, até então não reconhecida, e o principal controle do espectro de massas. Esse controle permitiu a identificação do alquil diamantóide pelas seguintes maneiras: substituições dos grupos alquil na estrutura do anel do diamantóide, pelo comprimento do grupo alquil e pelo número de substituições no anel.

LIN e WILKS (1995) descobriram a existência de um conjunto de polimantanos, incluindo tetramantano, pentamantano e hexamantano em condensados de um reservatório petrolífero localizado na Costa do Golfo dos EUA, a uma profundidade de cerca de 6800m. Os tetramantanos e pentamantanos foram identificados baseados em seus espectros de massas obtidos usando o modo varredura total. O modo de monitoramento seletivo de íons foi usado para identificar a presença dos compostos do hexamantano. Esta foi a primeira vez que foi reportada a ocorrência natural desses compostos.

CHEN *et al.* (1996) identificaram diamantóides em óleos e rochas geradoras de várias bacias chinesas e aplicaram os resultados para avaliar a maturação térmica de óleos e condensados destas bacias. Alguns aspectos geológicos e geoquímicos relacionados à formação e evolução do petróleo nas bacias puderam ser estudados em detalhe através de dois novos índices de maturação propostos por esses autores; MAI (*Methyl Adamantane Index* / Índice de Metiladamantano) e MDI (*Methyl Diamantane Index* / Índice de Metildiamantano); de acordo com as fórmulas abaixo:

$$\text{MAI} = \frac{1\text{-Metiladamantano}}{(1\text{-metiladamantano} + 2\text{-metiladamantano})}$$

$$\text{MDI} = \frac{4\text{-metildiamantano}}{(1\text{-metildiamantano} + 3\text{-metildiamantano} + 4\text{-metildiamantano})}$$

Com base na correlação entre os dados de reflectância de vitrinita e os índices MDI e MAI medidos em rochas geradoras, CHEN *et al.* (1996) propuseram um esquema de correlação entre as duas razões de diamantóides e o grau de evolução térmica de rochas e óleos (Figura 2.13). Estes parâmetros combinados com os parâmetros de maturação de hopanos e esteranos, puderam ser utilizados para avaliar o nível de craqueamento térmico de óleos e condensados altamente maduros nas bacias estudadas.

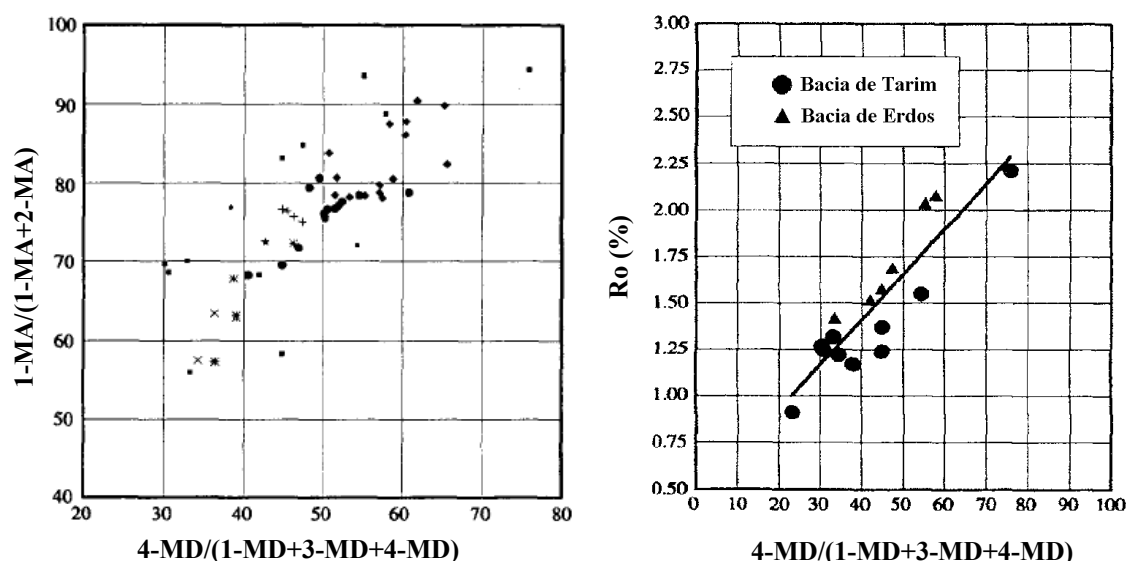


Figura 2.13. Gráfico entre as razões de MAI (índice de metiladamantano) e MDI (índice de metildiamantano) para os óleos e rochas geradoras das Bacias de Tarim, Yinggehai, Qiongdongnan e Zhujiangkou e o diagrama de correlação entre MDI (índice de metildiamantano) e reflectância de vitrinite para os óleos da Bacia de Tarim e Erdos (CHEN *et al.*, 1996).

FANG *et al.* (1996) analisaram amostras de gás e condensado na Bacia Yinggehai (China). Com base nos parâmetros de diamantóides propostos por CHEN *et al.* (1996), FANG *et al.* (1996) concluíram que os condensados e gases analisados foram gerados no início ou dentro da janela de geração de condensado (zona regressiva de geração de óleo).

DAHL *et al.* (1999) usaram a abundância relativa dos diamantóides, cuja grande estabilidade leva à progressiva concentração ao longo da evolução térmica, para identificar a ocorrência e estimar o avanço do processo de craqueamento do óleo. Estes autores propõem um método para estimar a maturação térmica de qualquer amostra de hidrocarboneto líquido baseado nas concentrações de estigmastano e diamantóides. Relataram a extensão do craqueamento (conversão de hidrocarbonetos líquidos em gás e pirobetume) com relação às concentrações de diamantóides (Figura 2.14). Este método é particularmente útil para condensados altamente maduros, onde outros métodos podem não ser confiáveis.

Os biomarcadores, por geralmente apresentarem ligações que podem ser facilmente rompidas, com o aumento da maturação térmica, sua concentração decresce antes do craqueamento da maioria dos componentes de óleos. Os diamantóides, que apresentam estrutura molecular bastante rígida quando comparada a outros componentes do petróleo, tendem a ter concentrações maiores no óleo residual. Desta forma, o craqueamento intenso de um óleo acarreta na destruição da maioria dos componentes e no aumento da concentração de diamantóides. Segundo DAHL *et al.* (1999), diferentes biomarcadores apresentam comportamentos diferentes frente à estabilidade térmica. Para obtenção da correlação entre diamantóides e biomarcadores, sugeriram preferencialmente a utilização da concentração de um dos biomarcadores menos estáveis, o 5 α ,14 α ,17 α (H)-24-etilcolestano 20R (estigmastano), pois sua concentração se aproxima de zero no ponto em que a concentração de diamantóides começa a aumentar. A utilização das concentrações dos 3- + 4-metildiamantanos foi sugerida pelo fato de que estes compostos, os C₁₅ diamantóides, não são facilmente perdidos por evaporação.

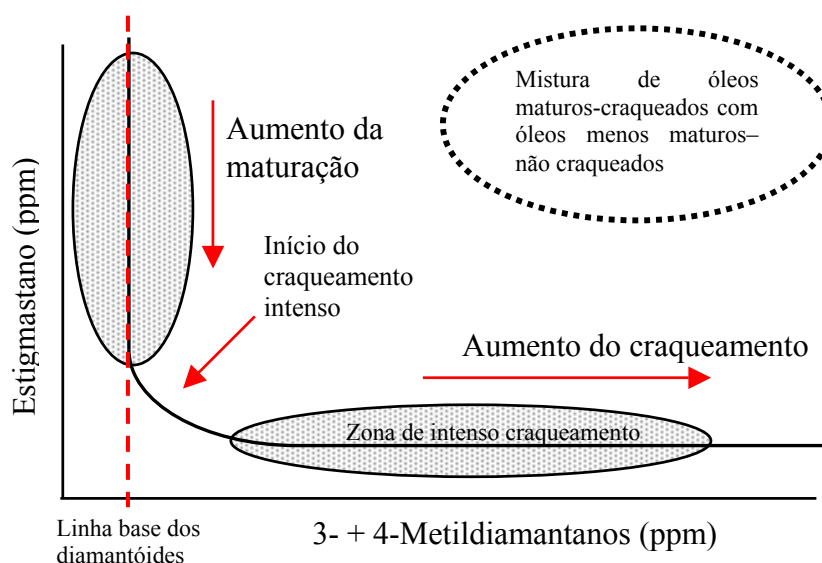
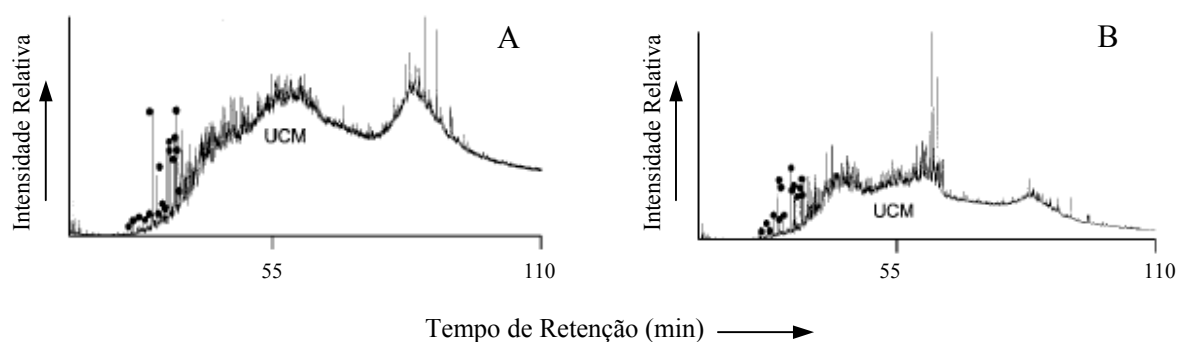


Figura 2.14. Ilustração da curva assintótica caracterizando a correlação entre as concentrações de diamantóides (metildiamantanos) e biomarcadores (estigmastano) para óleos de diferentes maturações térmicas, craqueados e não craqueados, de um sistema petrolífero específico (DAHL *et al.*, 1999).

DAHL *et al.* (1999) relataram que cada bacia apresenta uma linha base de diamantóides característica (valores medidos pelas concentrações de 3- + 4-metildiamantanos), e que cada uma deve ser determinada individualmente. Os autores citam como exemplo óleos da Formação Monterey (Califórnia) com linha base entre 1 e 2 ppm e óleos da Formação Curuá, na Bacia do Solimões, com linha base na faixa de 2 a 5 ppm.

Os estudos de DAHL *et al.* (1999) permitiram também reconhecer misturas de óleos provenientes de diferentes pulsos de migração. A detecção destas misturas de óleos é importante, pois pode resultar em novos conceitos de exploração petrolífera e no melhor entendimento do processo de migração. Óleos que apresentam altas concentrações de diamantóides e de biomarcadores representam misturas de óleos de rochas geradoras de baixa maturação ricas em biomarcadores e rochas geradoras de alta maturação ricas em diamantóides. Esta correlação para avaliar misturas pode ser aplicada a muitas partes do mundo onde óleos podem originar de fontes múltiplas, incluindo em países como o Brasil.

GRICE *et al.* (2000) estudaram o comportamento dos diamantóides em função do grau de alteração de uma série de óleos em duas bacias sedimentares australianas e demonstraram que a distribuição desses compostos é afetada pela biodegradação (Figura 2.15). Estes autores mostraram o uso dos diamantóides como indicadores de níveis extremos de biodegradação, quando a maioria dos hidrocarbonetos já foi removida, e de mistura de óleos severamente biodegradados e não biodegradados.



Legenda

- Diamantóides
- UCM: Mistura complexa não-resolvida

Figura 2.15. Cromatogramas de massas de óleos biodegradados das bacias Carnarvon (A) e Gippsland (B) mostrando a alta abundância relativa dos diamantóides (GRICE *et al.*, 2000).

SCHULZ *et al.* (2001) mostraram que os diamantóides além de importantes parâmetros de maturação, também podem ser utilizados com grande eficiência na avaliação das diferentes fácies orgânicas. Estes autores investigaram as distribuições dos diamantóides em extratos provenientes de folhelhos marinhos siliciclásticos, marinhos carbonáticos e carvões de diferentes maturações e introduziram novos parâmetros que, aparentemente, não são afetados pelas mudanças da maturação para suas amostras em particular. SCHULZ *et al.* (2001) propuseram parâmetros para distinguir as diferentes fácies orgânicas analisadas: DMDI-1 (índice de dimetildiamantano), DMDI-2 (índice de dimetildiamantano 2) e EAI (índice de etiladamantano), dadas pelas equações abaixo:

$$\text{DMDI-1} = \frac{3,4\text{-dimetildiamantano}}{(3,4\text{-dimetildiamantano} + 4,9\text{-dimetildiamantano})}$$

$$\text{DMDI-2} = \frac{4,8\text{-dimetildiamantano}}{(4,8\text{-dimetildiamantano} + 4,9\text{-dimetildiamantano})}$$

$$\text{EAI} = \frac{2\text{-etiladamantano}}{(2\text{-etiladamantano} + 1\text{-etiladamantano})}$$

Concluíram que as distribuições de dimetildiamantanos e etiladamantanos podem ser usadas para diferenciar matéria orgânica de origem marinha siliciclástica, terrestre e carbonática. Segundo estes autores, os índices DMDI-1 e 2 não são afetados pela

maturação permitindo a correlação entre óleos não biodegradados e óleos muito biodegradados enquanto o índice EAI é bastante útil dentro da janela de geração de óleo.

Recentemente, ZHANG *et al.* (2005) integraram análises geoquímicas de diferentes frações do óleo e demonstraram que a aplicação dos hidrocarbonetos aromáticos e dos diamantóides apresentam grandes vantagens sobre o uso dos esteranos e terpanos na avaliação do grau de evolução térmica de óleos e condensados na Bacia de Tarim. Estes autores utilizaram vários parâmetros de maturação, tais como razão de dimetilnaftaleno, razão de trimetilnaftaleno, índice de metilfenantreno, razão de metildibenzotiofeno e índices de diamantóides. ZHANG *et al.* (2005) propõem uma escala de correlação entre reflectância de vitrinita e índice de metildiamantano, cuja equação é dada por:

$$R_z (\%) = 2,4389 \times MDI + 0,4364 \quad (\text{Equação 1})$$

Estes autores propõem também uma série de novos parâmetros de maturação de diamantóides (Tabela 2.4) embora reconheçam que os mesmos não são tão eficientes quanto os propostos por CHEN *et al.* (1996).

Tabela 2.4. Novos parâmetros de diamantóides propostos por ZHANG *et al.* (2005).

Parâmetro	Identificação	Equação
EAI	Índice de etiladamantano	=1-/2- etiladamantano
DMAI1	Índice de dimetiladamantano 1	= 1,3-/(1,2- + 1,3- dimetiladamantano)
DMAI2	Índice de dimetiladamantano 2	= 1,3-/(1,3- + 1,4- dimetiladamantano)
TMAI1	Índice de trimetiladamantano 1	= 1,3,5-/(1,3,5- + 1,3,4- trimetiladamantano)
TMAI2	Índice de trimetiladamantano 2	= 1,3,5-/(1,3,5- + 1,3,6- trimetiladamantano)
DMD1	Índice de dimetildiamantano 1	= 4,9-/(3,4- + 4,9- dimetildiamantano)
DMD2	Índice de dimetildiamantano 2	= 4,9-/(4,8- + 4,9- dimetildiamantano)

2.2.2 Trabalhos Anteriores no Brasil

Até o momento, pouco foi publicado sobre os diamantóides em bacias sedimentares brasileiras.

Em um estudo realizado na Bacia de Solimões, DAHL *et al.* (1999) relataram um dos exemplos mais claros de aumento na concentração dos diamantóides devido ao craqueamento natural do óleo. Devido ao intenso aquecimento causado pela proximidade a intrusões ígneas, grandes diferenças nas concentrações base de diamantóides, em diferentes partes da bacia, foram constatadas. Óleos não craqueados localizados longe das intrusões, apresentaram concentrações entre 2 e 5 ppm, enquanto óleos recolhidos de reservatórios mais próximos, localizados cerca de 150m das intrusões ígneas, se encontraram extensivamente craqueados, com concentrações de metildiamantanos de 32 ppm.

Nesta mesma bacia, FREITAS *et al.* (2000) utilizaram os diamantóides como ferramenta auxiliar e mostraram a aplicabilidade nos estudo dos hidrocarbonetos gerados e migrados para reservatórios acima e abaixo de um intervalo gerador afetado pelo efeito térmico de intrusões ígneas (soleiras de diabásio).

2.3 Os Biomarcadores

Os biomarcadores são “fósseis moleculares” derivados de substâncias presentes em organismos vivos. São compostos orgânicos complexos com carbono, hidrogênio e outros elementos, encontrados em rochas e sedimentos e que mostram pequena ou nenhuma mudança na estrutura herdada das moléculas orgânicas originais (ZUMBERGE, 1987a; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Por serem encontrados no petróleo e no betume, os biomarcadores permitem a correlação entre óleo e rocha geradora. Também podem ser usados para inferir as características da rocha geradora quando somente amostras de óleo estão disponíveis, fornecendo informações sobre a natureza da matéria orgânica, as condições ambientais que prevaleceram durante sua deposição, o grau de evolução térmica a que foi submetida, o grau de biodegradação (PETERS e MOLDOWAN, 1993; HUNT, 1979), bem como sobre alguns aspectos da mineralogia da rocha geradora e a idade.

Os biomarcadores mais empregados em correlações óleo-óleo e óleo-extrato de rocha geradora fazem parte das famílias dos hopanos e dos esteranos. Estes compostos não ocorrem em organismos vivos, mas seus precursores, os triterpenóides e esteróides, estão presentes em diferentes concentrações em inúmeros organismos. Durante a diagênese, as moléculas dos precursores, que contêm um ou mais átomos de oxigênio e que freqüentemente apresentam duplas ligações, passam por reações químicas nas quais perdem os átomos de oxigênio. Suas ligações duplas são hidrogenadas (reduzidas) para produzir o biomarcador saturado, mais estável, preservado nas amostras geológicas. Na maioria dos casos, estas reações têm pouco ou nenhum efeito sobre o resto da molécula, exceto quando ocorre a abertura de um dos anéis ou a formação direta de hidrocarbonetos aromáticos ao invés de saturados (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

2.3.1 Terpanos

Terpanos Tricíclicos

Os terpanos tricíclicos são compostos que ocorrem amplamente no petróleo e em extratos de rochas sedimentares marinhas e lacustres (AQUINO NETO *et al.*, 1982). Segundo AQUINO NETO *et al.* (1982), a série de terpanos tricíclicos, em geral, se estende de C₁₉ até C₃₀ e é melhor estudada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas utilizando o íon *m/z* 191, íon típico da fragmentação dos terpanos (normalmente o pico base; Figura 2.16). MOLDOWAN *et al.* (1983) identificaram uma série homóloga de terpanos tricíclicos até C₄₅ em óleos da Califórnia. Anos depois, DE GRANDE *et al.* (1993) relataram a série homóloga até C₅₄ em sedimentos e petróleos brasileiros, cuja matéria orgânica era proveniente de ambientes lacustres salinos e marinhos carbonáticos.

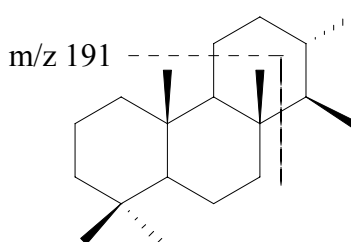


Figura 2.16. Quebra na estrutura do terpano tricíclico C₂₀, que gera o íon *m/z* 191 (GREENWOOD *et al.*, 2000; AQUINO NETO *et al.*, 1982).

Os terpanos tricíclicos estendidos (>C₂₄) estão associados a um grupo de algas planctônicas, abundante no Alaska e na Tasmânia durante o Permiano (ALBERDI *et al.*, 2001; SIMONEIT *et al.*, 1990). Entretanto, esta associação não prova a origem algal destes compostos, porque outros possíveis precursores biosintéticos tem sido identificados em algumas bactérias e precursores apropriados não tem sido encontrados em algas recentes (ALBERDI *et al.*, 2001). Diversos autores sugerem que precursores bioquímicos como o tritriclohexaprenol façam parte da formação dos terpanos tricíclicos

de C₁₉ até C₃₀ (ALBERDI *et al.*, 2001; AQUINO NETO *et al.*, 1982, JINCAI *et al.*, 1999; OURISSON *et al.*, 1982; PHILP, 1985).

Variações na distribuição relativa dos terpanos tricíclicos têm sido usadas em estudos de correlação óleo-óleo e óleo rocha geradora (SEIFERT, 1978; SEIFERT e MOLDOWAN, 1978, 1979; ZUMBERGE, 1983; PHILP *et al.*, 1989; GREENWOOD, *et al.*, 2000), na avaliação do grau de maturação térmica (AQUINO NETO *et al.*, 1983; EKWEOZOR e STRAUSZ, 1983; PETERS e MOLDOWAN, 1993; GREENWOOD, *et al.*, 2000; PETERS *et al.*, 2005) e do nível de biodegradação (PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS, 2000; ALBERDI *et al.*, 2001). A Figura 2.17 apresenta algumas estruturas de terpanos tricíclicos usados em estudos geoquímicos.

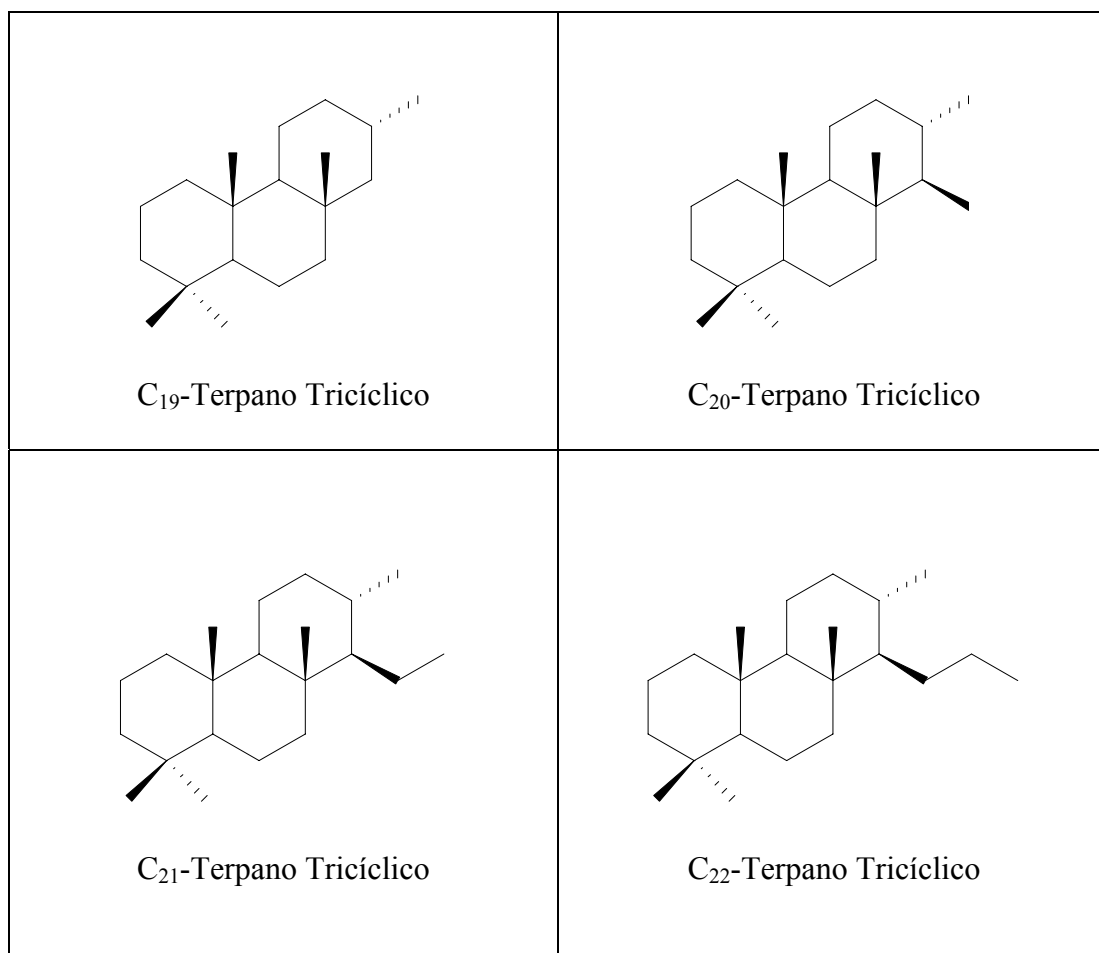


Figura 2.17. Exemplos de estruturas de terpanos tricíclicos (AQUINO NETO *et al.*, 1982).

Terpanos Tetracíclicos

Estes compostos também têm sido reconhecidos como constituintes freqüentes em muitos sedimentos e óleos. Apesar de estruturas parciais terem sido propostas (TRENDL *et al.*, 1982), somente na década de 80 os terpanos tetracíclicos foram identificados como compostos relacionados aos hopanos (AQUINO NETO *et al.*, 1982). Estudos estruturais (PETERS *et al.*, 2005; TRENDL *et al.*, 1982) sugerem que os terpanos tetracíclicos são provenientes da degradação de hopanos (PHILP, 1985).

Os terpanos tetracíclicos apresentam-se na faixa de C₂₄ até C₂₇ e são identificados por cromatogramas de massas de razão *m/z* 191 (Figura 2.18; AQUINO NETO *et al.*, 1982; 1983; HUNT, 1996).

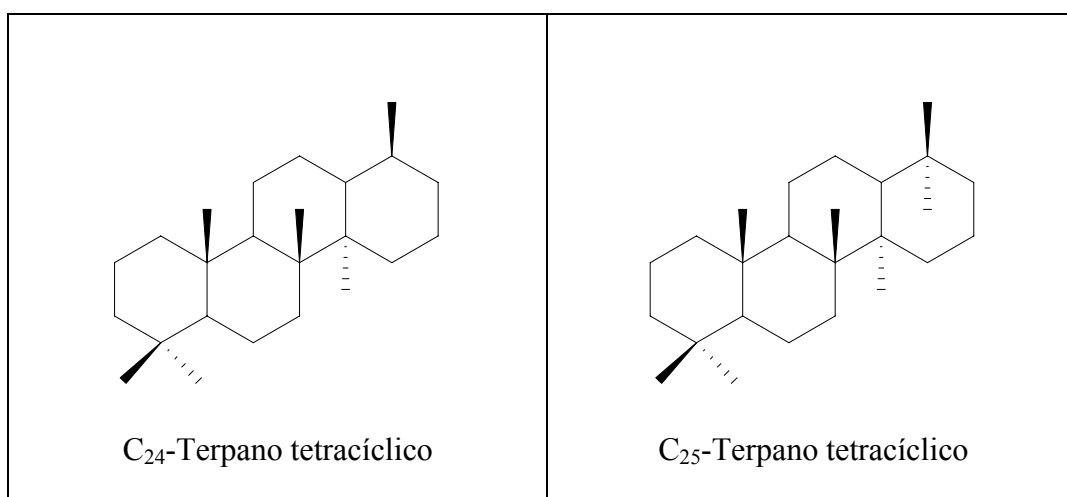


Figura 2.18. Estruturas de terpanos tetracíclicos (PETERS *et al.*, 2005).

Terpanos Pentacíclicos

Os triterpenóides pentacíclicos, incluindo os precursores dos hopanos, são encontrados em organismos primitivos e plantas superiores, mas aparentemente não estão presentes em algas. Bactérias são as principais fontes para os hopanóides em sedimentos, rochas e petróleo (ZUMBERGE, 1987a; PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005). Os precursores dos hopanos estendidos ou homohopanos (de C₃₁ até C₃₅) são relacionados a bacteriohopanopolióis específicos encontrados em bactérias, como por exemplo, bacteriohopanotetrol, enquanto os homólogos de menores números de carbono (C₃₀ ou menos) estão relacionados a precursores como diplopteno ou diplopterol (PETERS *et al.*, 2005).

Os hopanos contêm, normalmente, de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica composta de 4 anéis de 6 carbonos e 1 anel de 5 carbonos (VAN DORSSELAER *et al.*, 1977; PETERS *et al.*, 2005). São abundantes em rochas sedimentares e no petróleo porque seus precursores hopanóides são componentes em abundância na membrana de células vivas e são resistentes à degradação durante a diagênese (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Os terpanos pentacíclicos geralmente são divididos em “hopanóides” e “não-hopanóides”. Os hopanóides se apresentam sob a forma de três estereoquímicas diferentes que são: 17 β (H),21 β (H)-, 17 α (H),21 β (H)- e 17 β (H),21 α (H)-hopanos. A configuração biológica 17 β (H),21 β (H)-22R é termicamente mais instável quando comparada aos outros epímeros (KOLACZKOWSKA *et al.*, 1990; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Durante a diagênese, os hopanóides $\beta\beta$ são convertidos em hopanos $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ (PETERS e MOLDOWAN, 1993) através do esquema de reação proposto por SEIFERT e MOLDOWAN (1980) descrito na Figura 2.19. A configuração 17 β (H),21 α (H)-hopano é denominada moretano (Figura 2.20). Na década passada, foi mostrado que a série homóloga de moretanos contendo de 29 a 35 átomos de carbono também existe assim como a série dos 17 α -hopanos (SIMONEIT, 1990; WAPLES e MACHIARA, 1991).

A série dos homohopanos apresenta de 31 a 35 átomos de carbono com configuração 17 α (H),21 β (H)-hopano e possui epímeros 22S e 22R para cada homólogo devido a seu

centro assimétrico no C₂₂. Desta forma, no cromatograma de massas m/z 191 é possível observar um dublete para cada homohopano indicando os epímeros 22R e 22S (PETERS *et al.*, 1996). A Figura 2.21 apresenta um cromatograma de massas m/z 191 da fração de hidrocarbonetos saturados, mostrando o padrão de distribuição dos terpanos pentacíclicos.

Com relação aos não-hopanóides, não é pouco usual encontrar esses compostos em concentrações significantes em óleos e extratos, apesar das estruturas da maioria dessas moléculas não terem sido determinadas. Dentre os compostos identificados pode-se citar o gamacerano e a família dos compostos chamados oleananos, sendo este último proveniente de angiospermas (plantas terrestres; Figura 2.22).

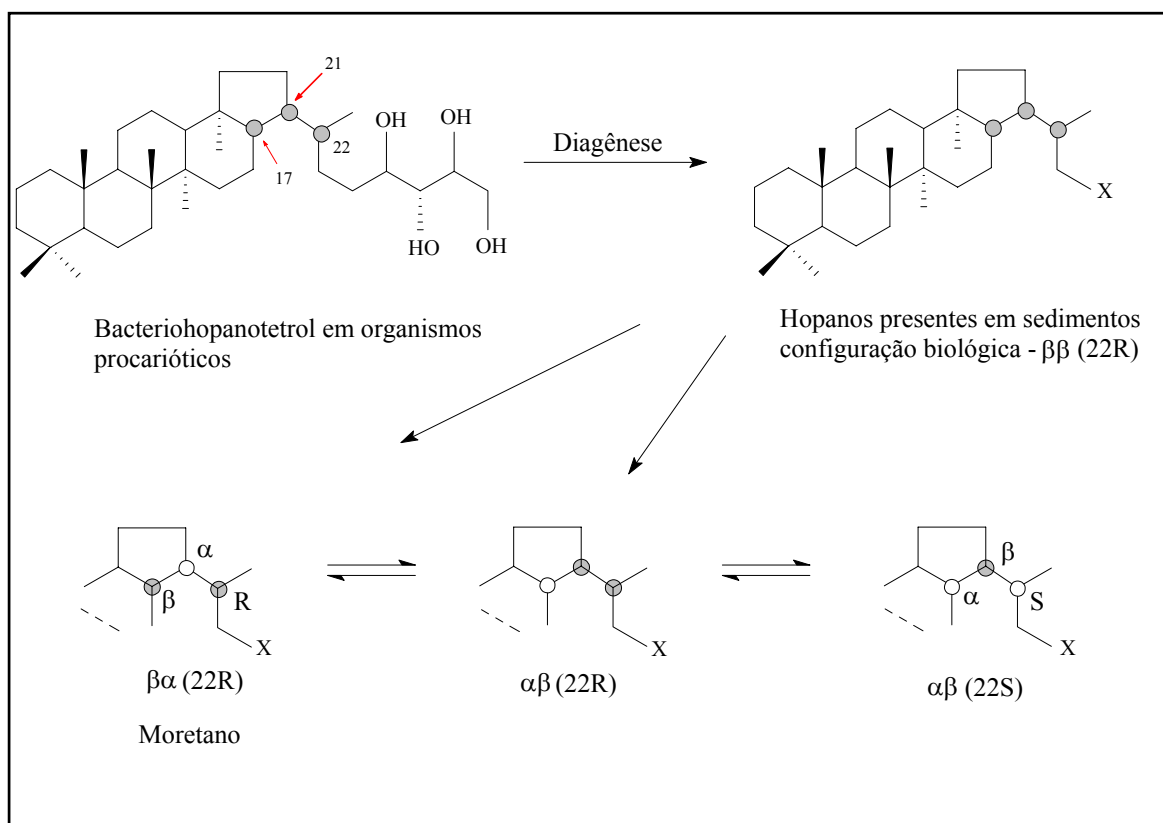


Figura 2.19. Origem proposta dos homohopanos a partir do precursor bacteriohopanotetrol em organismos procariontes (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

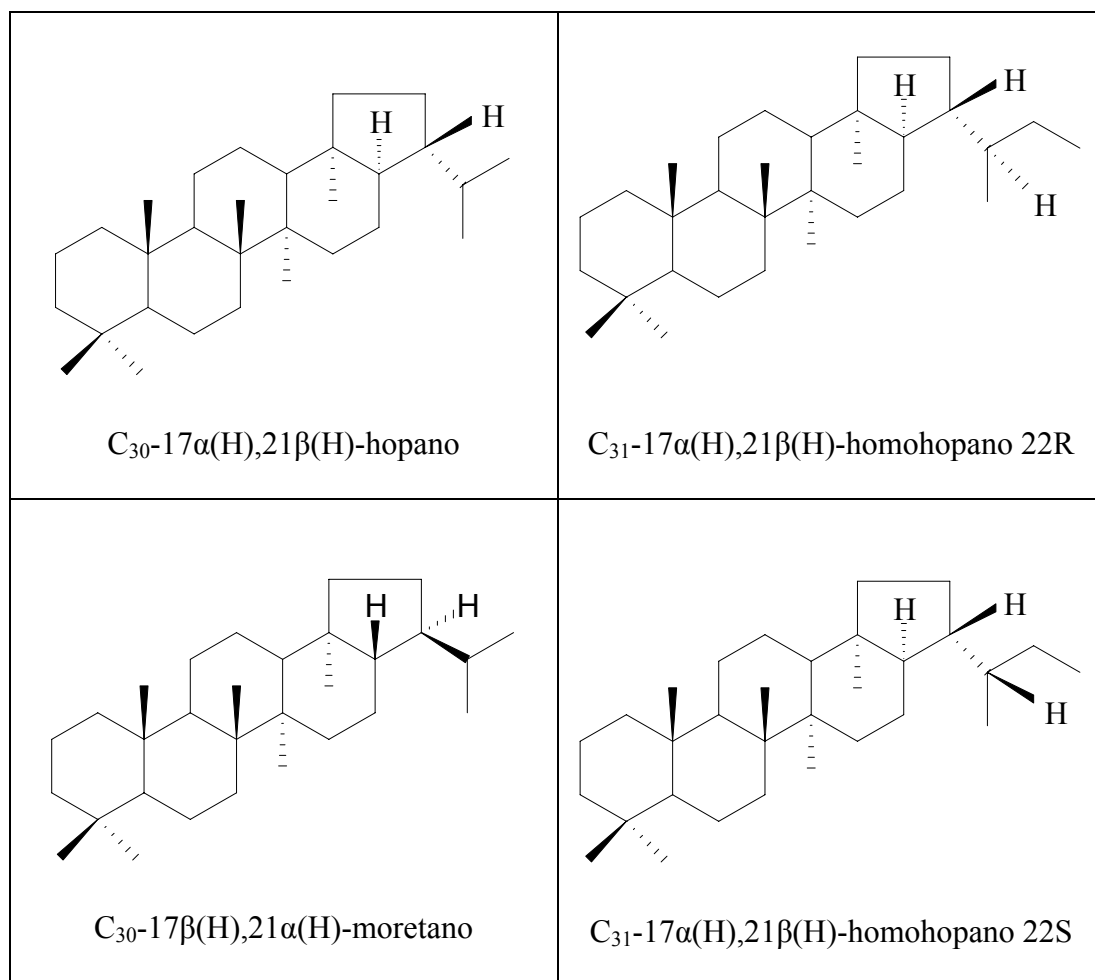
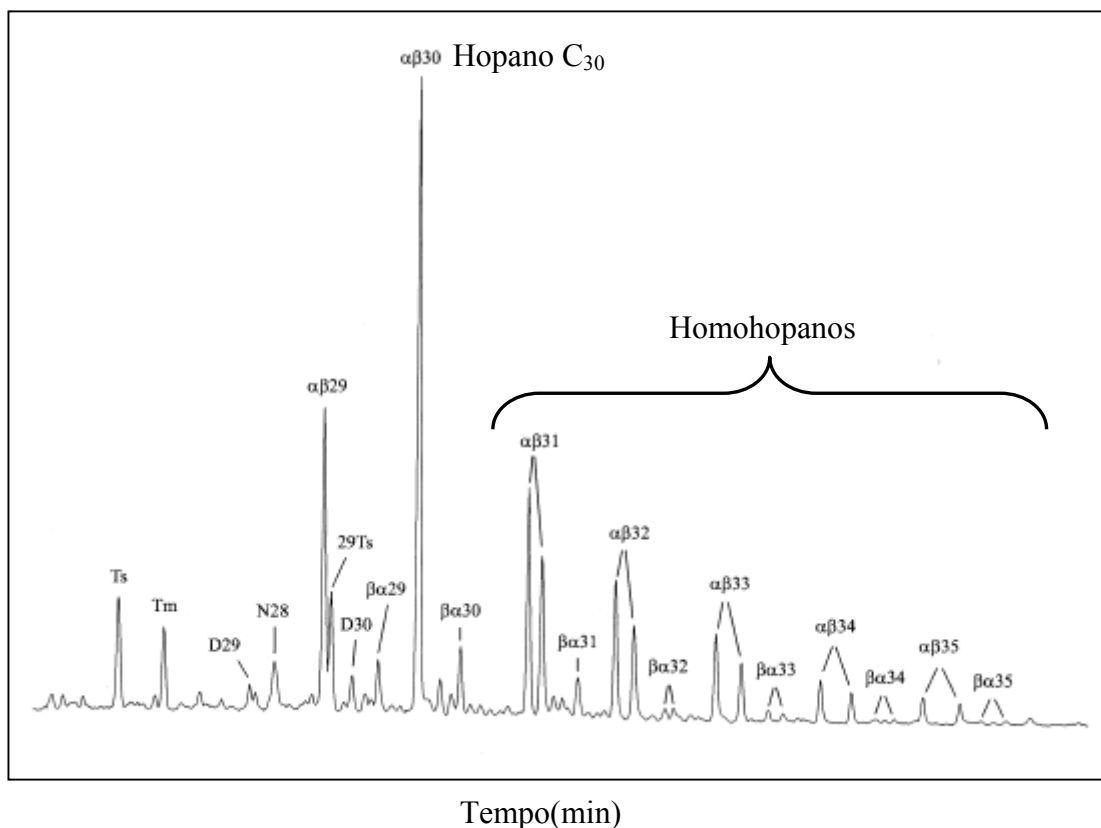


Figura 2.20. Estruturas de terpanos pentacíclicos selecionados (PETERS *et al.*, 2005).



Ts	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano
Tm	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano
D29	diahopano C29
N28	C28 17 α (H),21 β (H)-28,30-dinorhopano
$\alpha\beta$ 29	C ₂₉ -17 α (H),21 β (H)-norhopano
29Ts	18 α -30-norneohopano
D30	17 β (H),21 α (H)-hopano (C ₃₀)
$\beta\alpha$ 29	17 β (H),21 α (H)-30-normoretano (C ₂₉)
$\alpha\beta$ 30	17 α (H),21 β (H)-hopano (C ₃₀)
$\beta\alpha$ 30	17 β (H),21 α (H)-moretano (C ₃₀)
$\alpha\beta$ 31	17 α (H),21 β (H)-homohopano (22R e 22S) (C ₃₁)
$\beta\alpha$ 31	17 β (H),21 α (H)-moretano (C ₃₁)
$\alpha\beta$ 32	17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (22R e 22S) (C ₃₂)
$\beta\alpha$ 32	17 β (H),21 α (H)-moretano (22R e 22S) (C ₃₂)
$\alpha\beta$ 33	17 α (H),21 β (H)-trishomohopano (22R e 22S) (C ₃₃)
$\beta\alpha$ 33	17 β (H),21 α (H)-moretano (22R e 22S) (C ₃₃)
$\alpha\beta$ 34	17 α (H),21 β (H)-tetrahomohopano (22R e 22S) (C ₃₄)
$\beta\alpha$ 34	17 β (H),21 α (H)-moretano (22R e 22S) (C ₃₄)
$\alpha\beta$ 35	17 α (H),21 β (H)-pentahomohopano (22R e 22S) (C ₃₅)
$\beta\alpha$ 35	17 β (H),21 α (H)-moretano (22R e 22S) (C ₃₅)

Figura 2.21. Cromatograma de massas m/z 191 de um óleo dinamarquês mostrando a distribuição dos terpanos pentacíclicos (NYTOFT e BOJESSEN-KOEFOED, 2001).

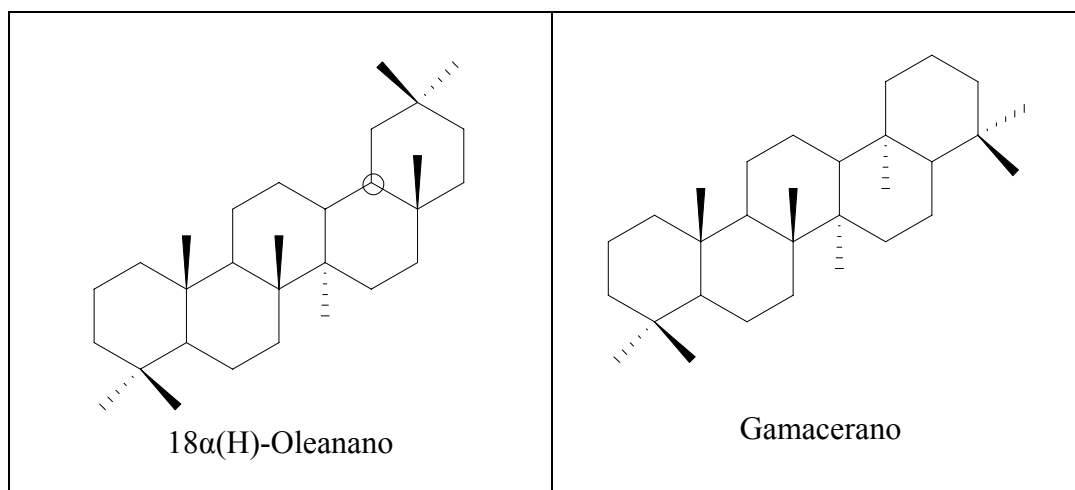


Figura 2.22. Estruturas dos não-hopanóides Gamacerano e 18α(H)-Oleanano (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

2.3.2 Esteranos

Os esteranos são derivados do processo diagenético dos esteróis que são encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas são raros em organismos procariontes (VOLKMAN, 1986, 1988; WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS e MOLDOWAN, 1993). São importantes componentes da membrana e dos hormônios em organismos eucariontes (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Os quatro principais precursores dos esteróis contendo 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono tem sido identificados em inúmeros organismos fotossintéticos. Esses esteróis dão origem a quatro diferentes esteranos regulares durante a diagênese, que podem ser chamados de homólogos ou membros da série homóloga pois só diferem pela adição de unidades de metileno (CH_2) na molécula. Estes compostos, de C_{27} a C_{29} , podem ser chamados colestano, ergostano, e sitostano, respectivamente (Figura 2.23). Em outros casos, são chamados de homólogos do colestano: colestano, 24-metilcolestano e 24-etilcolestano, respectivamente (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

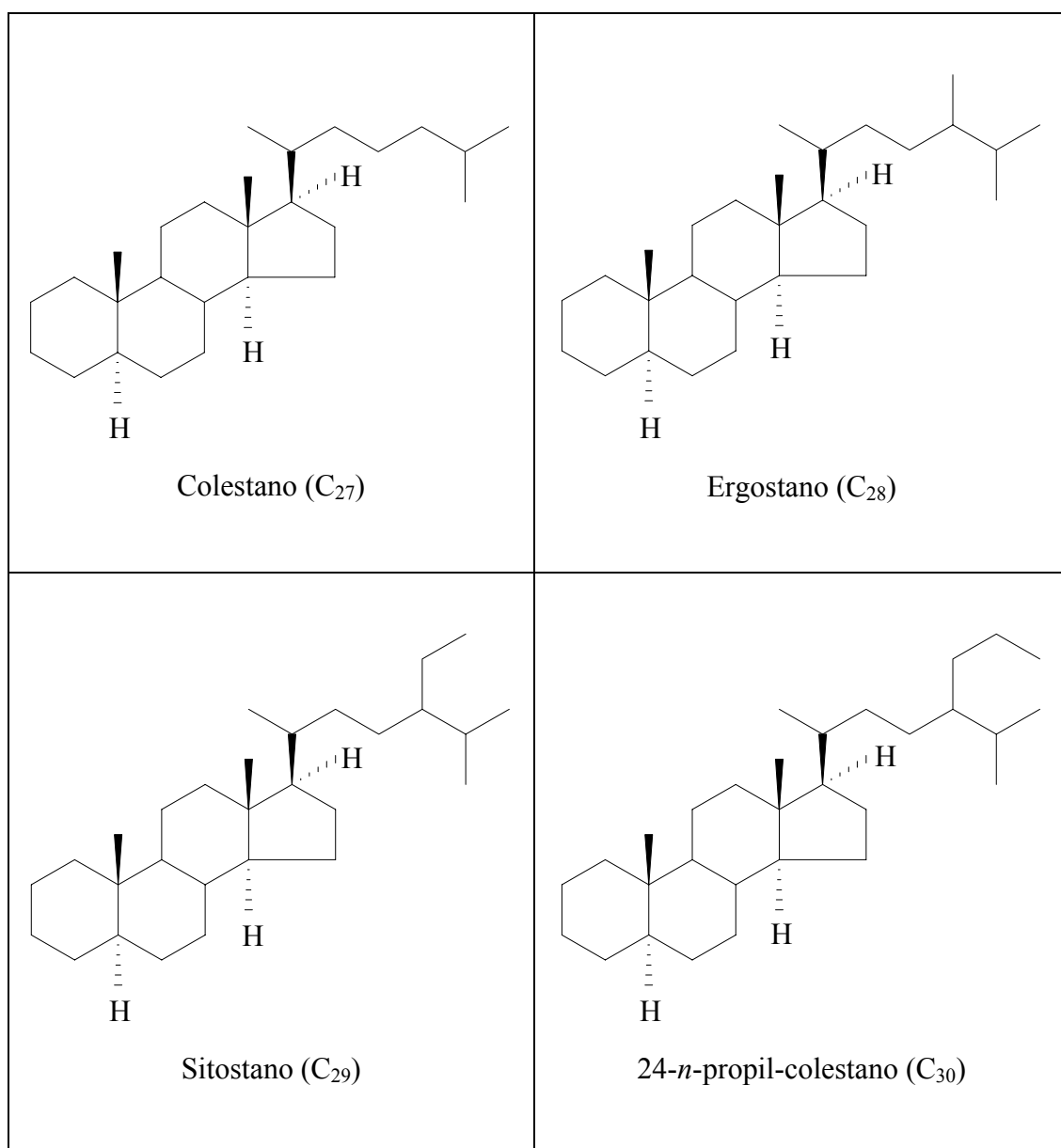


Figura 2.23.. Estruturas de esteranos (C₂₇-C₃₀) (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005).

Os precursores apresentam os mesmos detalhes estruturais das novas estruturas dos esteranos, cuja estereoquímica se encontra somente como epímero 20R, pois somente esta estrutura é formada biologicamente (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005). Estudos sugerem que durante a diagênese mudanças estereoquímicas podem ocorrer no carbono 14 e no carbono 17. As moléculas dos esteróis apresentam átomos de hidrogênio na configuração alfa (α) em ambas as posições. Esta forma é designada como 5 α (H),14 α (H),17 α (H) ou 14 α (H),17 α (H) ou simplesmente $\alpha\alpha\alpha$ ou $\alpha\alpha$. Apesar da forma diageneticamente produzida ser a forma dominante, tem sido sugerido

(RULLKOTTER e MARZI, 1988; PEAKMAN *et al.*, 1989; WAPLES e MACHIHARA, 1991) que a forma $5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H})$ ($\alpha\beta\beta$ ou $\beta\beta$) também pode ser produzida durante a diagênese (Figura 2.24), particularmente em ambientes hipersalinos.

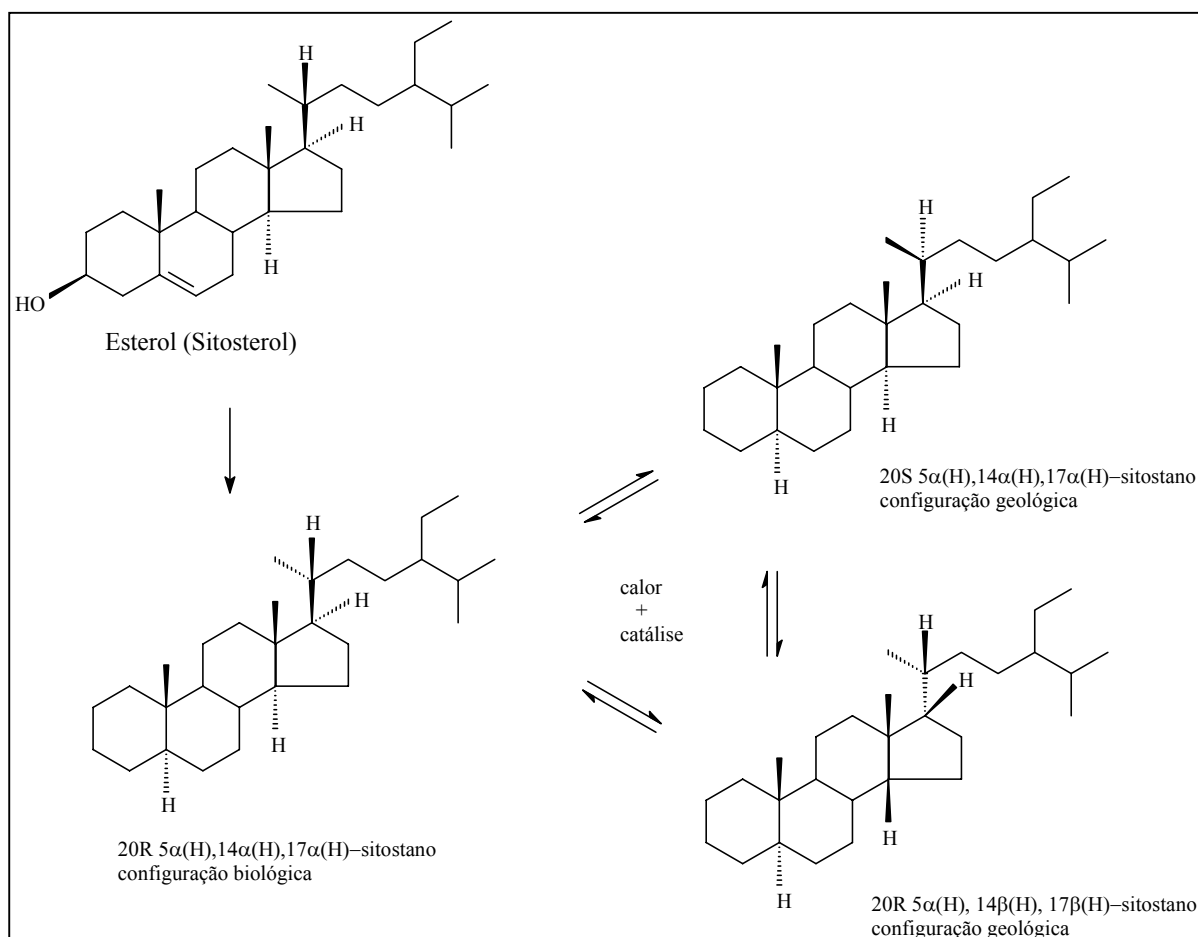


Figura 2.24. Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (PHILP, 1985; WAPLES e MACHIHARA, 1991).

A família dos esteranos rearranjados ou diasteranos (Figura 2.25) também é comumente encontrada e acredita-se que a transformação de esteranos regulares para diasteranos ocorra durante a diagênese sob certas condições e durante a catagênese em outros casos. A diferença destes compostos para os esteranos regulares se encontra nas posições carbono-5, carbono-10, carbono-13 e carbono-14, onde nas posições C-5 e C-14 ao invés de átomos de hidrogênio, estão ligados grupos metil e nas posições C-10 e C-13, ao invés de grupos metil, estão ligados átomos de hidrogênio (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

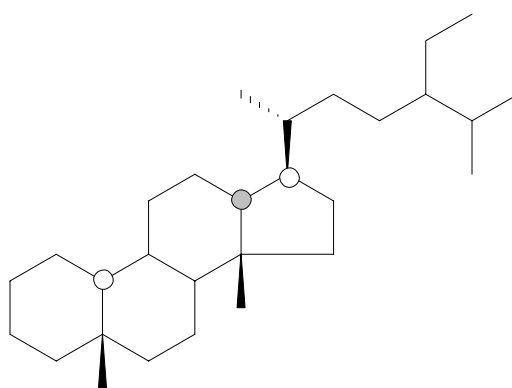


Figura 2.25. Estrutura do epímero 20S do esterano rearranjado C₂₉ (diacolestano). Círculos fechados representam o átomo de hidrogênio na configuração β e círculos abertos representam o átomo de hidrogênio na posição α (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Um outro grupo de esteranos são os 4-metilesteranos, que possuem um grupo metila adicional ligado ao carbono-4 no anel A. Eles formam duas famílias distintas. Uma família chamada de dinosteranos, que é derivado dos esteróides presentes nos dinoflagelados (DE LEEUW *et al.*, 1983; GOODWIN *et al.*, 1988) e é encontrado somente na forma do homólogo C₃₀, ou seja, é um colestano (esterano regular) com três (3) grupos metila adicionais. A outra família, que são os 4-metilcolestanos, cuja origem é incerta (GOODWIN *et al.*, 1988), podem ser considerados como os três esteranos regulares (colestano, 24-metilcolestano e 24-etilcolestano) contendo um grupo metila adicional no C-4, formando a série homóloga com 28, 29 e 30 átomos de carbono (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

2.3.3 Efeitos da Maturação Sobre os Biomarcadores

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

Reconhecendo a necessidade de descrever com acurácia o grau de evolução térmica de matéria orgânica sedimentar, geoquímicos desenvolveram vários parâmetros de maturação, como reflectância de vitrinita (R_o) e os da pirólise Rock-Eval. A reflectância de vitrinita que será utilizada no Capítulo 5 deste trabalho, pode ser descrita como um método utilizado para medir a intensidade de luz refletida de um componente com composição de lignocelulose – maceral vitrinita – em carvão ou na matéria orgânica dispersa em rochas geradoras de petróleo. Esta técnica é rotineiramente utilizada em análise de bacias (história de soterramento) e exploração de petróleo. O poder refletor da vitrinita é um dos mais importantes parâmetros utilizado para estudos da evolução térmica da matéria orgânica contida nos sedimentos, partindo-se do princípio que a reflectância da vitrinita pode representar todos os possíveis intervalos de paleotemperaturas. O perfil de refletância da vitrinita (em escala logarítmica) *versus* a profundidade (em escala linear) define, nos casos de bacias sedimentares com histórias de subsidência normal, um gradiente contínuo e linear. Nestes casos, a projeção do gradiente próximo à superfície deve corresponder a valores de R_o entre 0,18 e 0,20% e geralmente a “janela de petróleo” é definida pelos valores de R_o de 0,60% (topo da janela) e 1,35% (base da janela).

No entanto, os parâmetros mencionados acima, não podem ser aplicados a óleos. Dessa maneira, o uso de parâmetros moleculares baseados em razões e distribuições de biomarcadores específicos tem aumentado em estudos de maturação térmica desde 1970 (PETERS *et al.*, 2005). A maioria dos parâmetros de maturação é baseada nas

abundâncias relativas de dois estereoisômeros e envolvem um aumento relativo do isômero mais estável termicamente (o não biológico) comparado com o isômero que apresenta a estereoquímica original (FARRIMOND *et al.*, 1998). Inicialmente, acreditava-se que este processo compreendia na direta isomerização ou epimerização dos biomarcadores livres no betume (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980; FARRIMOND *et al.*, 1998). Entretanto, estudos forneceram dados quantitativos mostrando que os mecanismos que controlam os parâmetros de maturação são bem mais complicados, indicando que outros fatores como suas estabilidades térmicas (craqueamento) são também importantes (PETERS *et al.*, 1990; FARRIMOND *et al.*, 1996, 1998).

Os parâmetros moleculares mais usados na avaliação do grau de maturação térmica são:

- Razão de isomerização dos homohopanos 22S/(22S+22R)

A isomerização no C-22 nos 17 α -hopanos de C₃₁-C₃₅ (ENSMINGER *et al.*, 1977; PETERS *et al.*, 2005) ocorre mais cedo que muitas reações de biomarcadores usadas para estimar a maturação térmica do óleo e sedimentos. O precursor contém a configuração 22R que é convertida gradualmente para uma mistura de diastereoisômeros 22R e 22S. As proporções dos isômeros 22R e 22S podem ser calculadas para todos os homohopanos de C₃₁ a C₃₅. No entanto, os homohopanos C₃₁ e C₃₂ são mais usados para calcular a razão 22S/(22S+22R) (PETERS *et al.*, 2005). Isto ocorre porque os homólogos C₃₃, C₃₄ e C₃₅ apresentam pequenas diferenças nas razões, causadas por coeluição de picos (ZUMBERGE, 1987b).

A razão 22S/(22S+22R) aumenta de 0 a aproximadamente 0,6 (valor de equilíbrio na faixa de 0,57-0,62) durante a maturação térmica. Amostras cuja razão se encontra na faixa de 0,50-0,54, mal entraram na faixa de geração de óleo, enquanto razões entre 0,57-0,62 indicam que a fase principal de geração foi alcançada (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). Óleos expostos a um estresse térmico bem suave aparentemente têm valores abaixo de 0,50 (PETERS *et al.*, 2005).

Cabe ressaltar que alguns estudos mostram que esta razão deve ser usada com cautela, já que outros fatores influenciam esta razão. Sedimentos depositados em ambientes hipersalinos, por exemplo, podem apresentar uma série de homohopanos amplamente

isomerizados, no C-22, ainda num estágio inicial de diagênese (MELLO, 1988; PETERS *et al.*, 2005).

- Razão Moretanos/Hopanos

Os 17 β ,21 α (H)-hopanos, também denominados moretanos, são termicamente menos estáveis que os 17 α ,21 β (H) hopanos e as abundâncias dos moretanos C₂₉ e C₃₀ decrescem relativamente aos seus hopanos correspondentes com o aumento da maturação térmica (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005). A configuração biológica dos hopanóides 17 β ,21 β (H) é instável em organismos e ausente em óleos, a menos que esteja contaminado por matéria orgânica imatura (PETERS *et al.*, 2005).

A razão entre os 17 β ,21 α (H)-hopanos (moretanos) e seus correspondentes 17 α ,21 β (H)-hopanos decresce com a maturação térmica de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos para menos que 0,15 em rochas maduras e óleos, até um mínimo de 0,05 (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980; MACKENZIE *et al.*, 1980; PETERS *et al.*, 2005).

Os compostos C₃₀ são usados mais comumente para esta razão, apesar da mesma também poder ser quantificada usando os compostos C₂₉ (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980; MACKENZIE *et al.*, 1980; PETERS *et al.*, 2005).

Esta razão como indicador de maturação, no entanto, apresenta alguns problemas. Evidências sugerem que a razão moretano/hopano também depende, em parte, da contribuição da matéria orgânica ou do ambiente deposicional. RULLKOTTER e MARZI (1988) observaram que em betumes de rochas hipersalinas a razão apresentava um alto valor quando comparada aos folhelhos adjacentes.

- Razão Tricíclicos/17 α -hopanos

Apesar das variações associadas a fatores ambientais, a razão tricíclicos/17 α -hopanos aumenta com o aumento da maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978;

PETERS *et al.*, 2005). A razão aumenta porque, proporcionalmente, mais terpanos tricíclicos são liberados do querogênio em altos níveis de maturação (AQUINO NETO *et al.*, 1983). PETERS *et al.* (1990) mostra através de seus estudos de hidro-pirólise do folhelho de Monterrey, que a razão tricíclicos/ 17α -hopanos aumenta com o aumento da maturação.

Uma vez que a origem dos terpanos tricíclicos pode ser resultado da diagênese de diferentes precursores biológicos, esta razão pode variar consideravelmente entre óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas da mesma rocha geradora (PETERS *et al.*, 2005).

- Razão Ts/(Ts+Tm)

Durante a catagênese, C_{27} 17α -trisorhopano (Tm ou 17α -22,29,30-trisorhopano) é menos estável que C_{27} 18α -trisorhopano II (Ts ou 18α -22,29,30-trisorhopano) (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978; PETERS *et al.*, 2005). Também expresso por meio da razão Ts/Tm, este parâmetro depende tanto da origem quanto da maturação (MOLDOWAN *et al.*, 1986; PETERS *et al.*, 2005). Esta razão é mais confiável como indicador de maturação quando avalia óleos de mesma origem com fácies orgânicas compatíveis. A razão Ts/(Ts+Tm), aparentemente, também é sensível a reações catalisadas por ácido (PETERS *et al.*, 2005).

- Razão C_{29} Ts/ (C_{29} hopano+ C_{29} Ts)

O composto C_{29} Ts, 18α -30-norneohopano, por muito tempo descrito como um composto desconhecido, elui imediatamente após C_{29} 17α -hopano no cromatograma m/z 191 e foi identificado por avançados métodos de RMN (MOLDOWAN *et al.*, 1991). Alguns autores sugerem que a abundância de C_{29} Ts nos cromatogramas m/z 191, em relação ao C_{29} 17α -hopano, está associada a maturação térmica (HUGHES *et al.*, 1985; SOFER *et al.*, 1986), uma vez que o C_{29} Ts é mais resistente ao estresse térmico do que o C_{29} hopano.

- Razão de isomerização do C₂₉ααα 20S/(20S +20R) esterano

A razão 20S/(20S+20R) é um dos parâmetros moleculares de maturação mais aplicados em geoquímica de petróleo (FARRIMOND *et al.*, 1998). Somente a configuração R no C-20 ocorre nos precursores esteroidais presentes nos organismos vivos. Esta configuração é gradualmente convertida durante a maturação para uma mistura de esteranos de configurações R e S (PETERS *et al.*, 2005).

As razões de isomerização de esteranos normalmente são calculadas nos compostos C₂₉ (24-etilcolestanos, estigmastanos ou sitostanos) devido a facilidade na análise usando os cromatogramas de massas do íon *m/z* 217. As razões de isomerização baseadas nos esteranos C₂₇ e C₂₈ normalmente não são empregadas, pois apresentam interferência por coeluição de picos (PETERS *et al.*, 2005).

Com o aumento da maturação térmica, a isomerização no C-20 do C₂₉ esterano 5α(H),14α(H),17α(H) produz um aumento da razão de zero para aproximadamente 0,5, com valor de equilíbrio entre 0,52 e 0,55. Fatores como variação de organofácies e biodegradação também podem afetar as razões de isomerização dos esteranos. No caso de biodegradação, por exemplo, a remoção seletiva dos epímeros pode resultar no aumento da razão para valores acima de 0,55 (PETERS *et al.*, 2005).

- Razão de isomerização dos C₂₉ ββ/(ββ +αα) esteranos

Na natureza, a forma dos esteranos produzida biologicamente é a αα. Com o avanço da diagênese, esta forma progressivamente converte-se em uma mistura das formas αα e ββ. Esta transformação ainda não é bem conhecida, mas aparentemente dois átomos de hidrogênio próximos mudam simultaneamente da posição alfa (α) para a posição beta (β). Já que existem os diastereoisômeros 20S e 20R para cada forma, αα e ββ respectivamente, existirão quatro espécies distintas na família dos C₂₉ esteranos. Este mesmo fato ocorre para os C₂₇ e C₂₈ esteranos, mas a identificação dos isômeros é comumente dificultada por coeluições com outros compostos (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

A isomerização no C-14 e C-17 nos C₂₉ esteranos regulares 20S e 20R geram um aumento na razão $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, que com o progressivo aumento da maturação, varia de valores próximos a zero até valores próximos a 0,7 (valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; PETERS *et al.*, 2005). A plotagem conjunta desta razão e da razão 20S/(20S+20R) para os C₂₉ esteranos é uma das formas mais usadas na descrição da maturação térmica de rochas geradoras e óleos (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005)

Cabe ressaltar, entretanto, que esta razão, também pode ser bastante afetada por fatores ambientais (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Em ambientes hipersalinos, grandes quantidades de $\beta\beta$ esteranos são formadas (TEN HAVEN *et al.*, 1986; PETERS *et al.*, 2005), independente do efeito da catagênese.

MCKIRDY *et al.* (1983) também propõem que a matriz mineral pode afetar ambos os parâmetros de maturação do C₂₉ $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ e 20S/(20S + 20R). Apesar de experimentos laboratoriais indicarem que a razão $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ responde diferentemente às variações das litologias (PETERS *et al.*, 1990), a razão $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ é muito útil para a determinação da maturação para a maioria dos óleos e betumes (PETERS *et al.*, 2005)

2.3.4 Efeitos da Origem sobre os Biomarcadores

A caracterização de ambientes deposicionais das rochas geradoras de petróleo usando parâmetros de biomarcadores tem sido bastante usada nos últimos anos. Muitos autores têm mostrado que as evidências geoquímicas e as distribuições dos biomarcadores podem fornecer critérios para distinguir rochas geradoras depositadas em diferentes ambientes (MELLO *et al.*, 1988a, b; WAPLES e MACHIHARA, 1991; KAGYA, 1996; WASEDA *et al.*, 1996; BARAKAT, 1997; WASEDA e NISHITA, 1998; JINCAI *et al.*, 1999; HOLBA *et al.*, 2003; PETERS *et al.*, 2005).

Os organismos que contêm os precursores biológicos dos biomarcadores vivem em determinadas condições ambientais. Por isso, os biomarcadores são bastante utilizados como indicadores destas condições de vida. Os terpanos e esteranos que são compostos bastante utilizados nestas caracterizações, quando juntos, podem fornecer informações

importantes sobre os ambientes deposicionais (WAPLES e MACHIHARA, 1991). As razões de biomarcadores, quando comparadas com outros parâmetros, são bastante úteis na descrição da rocha geradora mesmo quando somente as amostras de óleo estão disponíveis (PETERS *et al.*, 2005) e qualquer interpretação das características apresentadas pela rocha geradora deve ser feita sabendo que as fácies orgânicas e a distribuição dos biomarcadores podem mudar tanto vertical quanto lateralmente (MOLDOWAN *et al.*, 1986; FARRIMOND *et al.*, 1990; WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005). Os parâmetros moleculares mais usados na caracterização de ambientes deposicionais são:

- Razão Pristano/Fitano

O pristano (iC_{19}) e o fitano (iC_{20}) são os compostos mais conhecidos e mais abundantes em sedimentos e óleos. A fonte mais comum destes isoprenóides regulares é a *clorofila A*, presentes em organismos fototróficos. Condições redutoras ou anóxicas em sedimentos promovem a quebra da cadeia fitil da clorofila para formar fitol, que sofre redução à dihidrofitol e chega a fitano. Em condições óxicas, o fitol também sofre oxidação à ácido fitênico, que em seguida descarboxila gerando o pristeno e por redução forma o pristano (Figura 2.26; BROOKS *et al.*, 1969; PETERS *et al.*, 2005). Outras fontes também já foram propostas para a formação do pristano e do fitano (RISATTI *et al.*, 1984; ROWLAND, 1990), dentre elas a proposição de GOOSSENS *et al.* (1984) que sugeriram que os tocoferóis podem ser a fonte principal de origem do pristano. TEN HAVEN *et al.* (1987) e MELLO *et al.* (1988) sugeriram que a razão pristano/fitano provavelmente reflete a relação entre seus precursores e a química dos ambientes deposicionais e não somente as condições óxicas ou anóxicas de um sedimento.

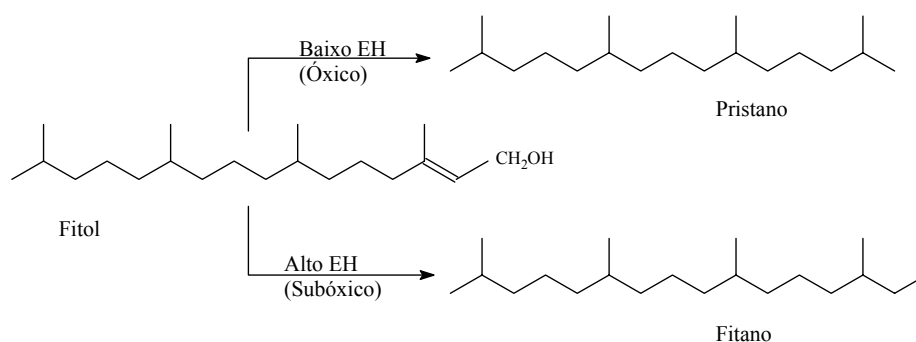


Figura 2.26. Origem diagenética do pristano e do fitano a partir do fitol (PETERS *et al.*, 2005).

DIDYK *et al.* (1978) propuseram uma relação direta entre a razão pristano/fitano e a oxidade do ambiente deposicional. Valores de razão pristano/fitano menores que 1 ($\text{Pr/Fi} < 1$) indicariam deposição anóxica, particularmente quando acompanhadas pela alta quantidade de porfirina e de enxofre. Já a razão pristano/fitano maior que 1 ($\text{Pr/Fi} > 1$) indicaria ambiente de deposição óxica.

Em estudos de bacias sedimentares da margem continental brasileira, alguns autores propuseram que em ambientes de água doce e salinos (lacustre de água doce, salino e marinho aberto) ocorre a predominância do pristano, com razão pristano/fitano maior que 1. Já em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos, ocorre a predominância de fitano, com razão pristano/fitano menor que 1 (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO E MAXWELL, 1990). Segundo PETERS *et al.* (2005), os valores desta razão normalmente se encontram na faixa entre 0,8 e 3,0, sendo que para ambientes óxicos característicos de matéria orgânica terrestre a razão pristano/fitano é maior que 3,0, enquanto que para ambientes anóxicos, comumente hipersalinos ou carbonáticos, a razão pristano/fitano é menor que 0,8.

- Razão *n*-alcanos ímpares/pares (CPI)

Um parâmetro bastante utilizado na caracterização da quantidade de matéria orgânica terrestre depositada é o grau de parafinidade que um óleo apresenta. Assume-se que a contribuição terrestre apresenta predominância das *n*-parafinas normais de alto peso

molecular. Além disso, a preferência por *n*-parafinas com carbonos pares ou ímpares pode refletir o ambiente de deposição da rocha geradora. A preferência por carbonos ímpares nas *n*-parafinas de alto peso molecular ou por descarboxilação de carbonos pares de ácidos graxos presentes em plantas terrestres é geralmente associada à deposição de matéria orgânica terrestre. Já a predominância de *n*-parafinas normais com carbonos pares indica redução direta de ácidos graxos em um ambiente extremamente anóxico, altamente redutor e hipersalino. A partir disso, alguns autores afirmam que é possível distinguir óleos marinhos carbonáticos (CPI normalmente menor que 1) de óleos não-marinhos (CPI normalmente maior que 1; MOLDOWAN *et al.*, 1985). Em estudos nas bacias da margem brasileira MELLO *et al.* (1988a) mostraram que óleos lacustres apresentam predominância de *n*-parafinas ímpares sobre as pares (CPI>1) enquanto os óleos marinhos apresentam predominância de *n*-parafinas pares sobre as ímpares (CPI<1).

- Razão Hopano/Esteranos

Na razão hopano/esteranos, os esteranos regulares compreendem os compostos C₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20S+20R) e o hopano compreende o C₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopano (MELLO, 1988; MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990). Esta razão reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores; PETERS *et al.*, 2005). Esta razão deve ser usada com cautela já que pode ser afetada pela maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978).

Em geral, altas concentrações de esteranos e baixos valores de razão hopano/esteranos (menor ou igual a 4) indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Diferentemente, baixas concentrações de esteranos e altos valores de razão hopano/esteranos (maior que 7) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (MELLO *et al.*, 1988a e b; PETERS *et al.*, 2005). Esta proposição foi confirmada por MOLDOWAN *et al.* (1985) que encontrou para amostras de óleo de origem marinha razões com valores próximos a zero.

- Correlação entre os Esteranos Regulares C₂₇-C₂₈-C₂₉

Os esteranos mais comuns em rochas e óleos são os C₂₇, C₂₈ e C₂₉ 5 α (H),14 α (H),17 α (H) 20R. HUANG e MEINSCHEN (1979) propuseram que as distribuições relativas dos esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ estariam relacionadas à ambientes específicos e sugeriram que os esteranos poderiam fornecer informações importantes dos paleoambientes. Propuseram também que a predominância dos C₂₉ esteranos indicaria contribuição terrestre enquanto a predominância dos C₂₇ esteranos indicaria maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C₂₈ esteranos, quando em maior proporção, poderiam indicar maior contribuição de algas lacustres. Assim, foi sugerido o uso de um diagrama ternário para representar as proporções relativas destes três esteranos, como mostra a Figura 2.27 (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

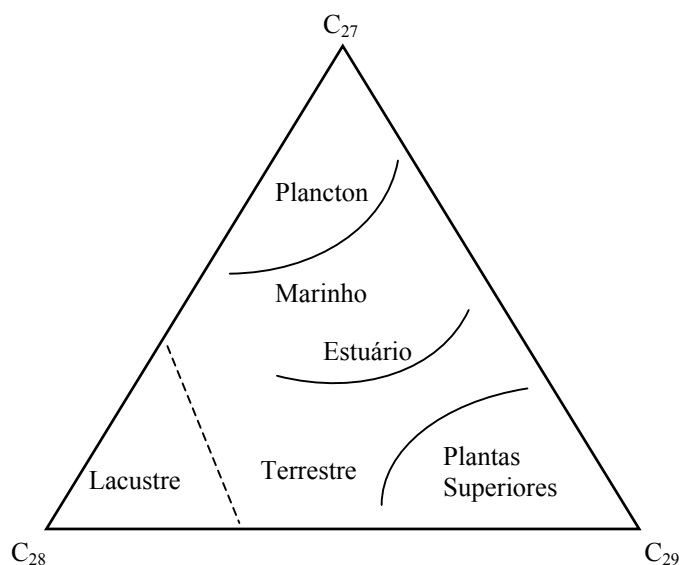


Figura 2.27. Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos, adaptado do original de HUANG e MEINSCHEN (1979) (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

O diagrama ternário dos esteranos é amplamente utilizado para distinguir grupos de óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas da mesma rocha geradora. Apesar da ampla utilização, deve-se ter cuidado ao aplicar essa regra pura e

simplesmente, pois alguns trabalhos apresentaram controvérsias. VOLKMAN (1986, 1988), por exemplo, encontrou predominância de C₂₉ esterano em sedimentos marinhos.

Alguns estudos mostram que este parâmetro pode ser influenciado pela maturação térmica (e.g. CURIALE, 1986). Porém, PETERS *et al.* (2005) sugere que as disposições dos grupos de amostras no gráfico não mudam consideravelmente em toda a janela de geração de óleo.

- Razão Diasteranos/Esteranos

Os diasteranos apresentam-se, principalmente, como C₂₇, C₂₈ e C₂₉ 13β(H),17α(H) 20S e 20R (MELLO, 1988; WAPLES e MACHIHARA, 1991). Estão presentes em quantidades significativas em óleos que apresentam alta maturação térmica (WAPLES e MACHIHARA, 1991). A razão diasteranos/esteranos é dada por $[(C_{27} \text{ 13}\beta,17\alpha(H) \text{ 20S} + 20R) / (C_{27} \text{ 5}\alpha,14\alpha,17\alpha(H) \text{ 20S} + 20R)] \times 100$ (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990). Como os diasteranos são formados facilmente em sedimentos clásticos, a razão diasteranos/esteranos é frequentemente usada para diferenciar rochas geradoras carbonáticas de clásticas (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005). Baixos valores de razão diasteranos/esteranos indicam matéria orgânica anóxica pobre em material argiloso, rocha carbonática ou hipersalina. Já altos valores, são típicos de rochas geradoras ricas em argila como por exemplo, ambientes lacustres e marinho deltáico (MELLO *et al.*, 1988a e b; PETERS *et al.*, 2005). No entanto, alguns estudos mostraram o oposto a esta afirmação, uma vez que altos valores da razão diasteranos/esteranos foram encontrados em extratos de rochas carbonáticas (MOLDOWAN *et al.*, 1991) e em rochas geradoras da Flórida pobres em argila (PALACAS *et al.*, 1984).

Alguns autores sugeriram que além do ambiente de deposição, esta razão é influenciada pelo potencial de oxi-redução (MOLDOWAN *et al.*, 1986), pela maturação e/ou biodegradação (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). Os diasteranos são mais estáveis que os esteranos e se tornam mais abundantes com o aumento da maturação (WAPLES e MACHIHARA, 1991). A intensa biodegradação também pode resultar na destruição

seletiva dos esteranos e alterar a interpretação do resultado. Assim, esta razão é útil para diferenciar condições deposicionais quando as amostras apresentam níveis de maturação e de biodegradação similares (PETERS *et al.*, 2005).

- Razão Terpanos Tricíclicos /17 α (H),21 β (H)-hopano

Inicialmente os terpanos tricíclicos foram propostos como compostos capazes de avaliar o grau de evolução térmica de rochas e óleos (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). Posteriormente, estes compostos foram utilizados para caracterizar ambientes deposicionais e a razão terpanos tricíclicos/C₃₀-hopano foi proposta como parâmetro de correlação (SEIFERT e MOLDOWAN, 1981). MELLO *et al.* (1988 a, b) sugeriram que a principal importância dos tricíclicos se encontra na sua abundância e não tanto no seu padrão de distribuição. Em uma ampla investigação nas amostras de óleo e rocha das bacias sedimentares brasileiras, foi proposto que os ambientes lacustres salinos (MELLO *et al.*, 1988a e b; e MELLO e MAXWELL, 1990) e marinhos carbonáticos (MELLO *et al.*, 1988 a e b) são caracterizados pela alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos na faixa de C₁₉ a C₃₅. O mesmo pode ser observado por AQUINO NETO *et al.* (1986) para amostras de óleo de ambientes lacustres salinos na bacia do Espírito Santo, por PALACAS *et al.* (1984) no sul da Flórida e por CASSANI e EGLINTON (1986) e TALUKDAR *et al.* (1986) em ambientes marinhos carbonáticos da Formação La Luna, na Venezuela. Segundo MELLO *et al.* (1988a e b), a alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos está ligada a salinidade do ambiente.

- Razão Terpano Tetracíclico/17 α (H),21 β (H)-hopano

O terpano tetracíclico C₂₄ tem sido encontrado em óleos e extratos de inúmeras rochas evaporíticas e carbonáticas (AQUINO NETO *et al.*, 1983; PALACAS *et al.*, 1984; PETERS *et al.*, 2005). No entanto, estudos mostram a presença deste composto em óleos australianos de origem principalmente terrestre (PHILP e GILBERT, 1986). A razão terpano tetracíclico C₂₄/C₃₀-hopano é bastante utilizada na caracterização de ambientes deposicionais (PETERS *et al.*, 2005) e de acordo com alguns estudos, as maiores abundâncias do terpano tetracíclico C₂₄ foram encontradas em ambientes

marinhos deltáicos e lacustres salinos (MELLO, 1988). No entanto, este autor afirma que na ausência de outras evidências a alta abundância relativa do terpano tetracíclico C_{24} indica abundante deposição de matéria orgânica terrestre.

- Razão Ts/Tm

Inicialmente, alguns estudos mostraram que esta razão só era afetada pela maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). Entretanto, estudos posteriores mostraram a correlação de Ts e de Tm com condições diagenéticas. Apesar da relação entre Ts/Tm e a litologia ainda não ser bastante clara (WAPLES e MACHIHARA, 1991), vários estudos já mostraram que os valores de Ts/Tm são menores em ambientes hipersalinos (RULLKOTTER e MARZI, 1988; WAPLES e MACHIHARA, 1991) e maiores em carbonáticos (RULLKOTTER *et al.*, 1985; WAPLES e MACHIHARA, 1991). ROBINSON (1987) mostrou também que em óleos de origem terrestre os valores de Tm são maiores e nos óleos de origem lacustre são baixos. Estudos de óleos e rochas de bacias sedimentares brasileiras (MELLO *et al.*, 1988a, b), mostram que em ambientes lacustres de água doce, marinhos deltáicos e marinhos siliciclásticos, os valores da razão Ts/Tm são maiores que 1, e em ambientes lacustres salinos, marinhos evaporíticos e marinhos carbonáticos os valores da razão Ts/Tm são menores que 1.

- Razão C_{34}/C_{35} $\alpha\beta$ hopanos

Alguns estudos mostraram que o padrão de distribuição destes compostos está relacionado com o ambiente de deposição. Alguns autores caracterizaram ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos, tendo como indicador a alta quantidade de C_{35} (FU JIAMO *et al.*, 1986; MELLO *et al.*, 1988 a e b; WAPLES e MACHIHARA, 1991). No entanto, PETERS e MOLDOWAN (1991) preferiram correlacionar o alto valor da razão em ambientes marinhos com o baixo potencial de redução ao invés de correlacionar com a litologia, já que alguns autores mostraram que nem todas as rochas carbonáticas tem altas concentrações de hopanos estendidos C_{35} (PALACAS *et al.*, 1984; FU JIAMO *et al.*, 1986). Estudos em bacias sedimentares brasileiras mostraram

que ambientes lacustres apresentaram alta razão C_{34}/C_{35} e ambientes marinhos apresentaram baixa razão C_{34}/C_{35} (MELLO *et al.*, 1988 a e b).

- Índice de Bisnorhopano (C_{28} 17 α (H)-hopano/17 α (H),21 β (H)-hopano)

Foi reportado que o C_{28} 17 α (H)-hopano, também conhecido como 28,30-bisnorhopano, ocorre em inúmeros ambientes deposicionais, como lacustre de água salgada, marinho carbonático, marinho hipersalino e marinho anóxico das bacias da margem continental brasileira (MELLO *et al.*, 1988 a e b; WAPLES e MACHIHARA, 1991). Segundo estes autores, as amostras marinhas altamente anóxicas apresentaram altos valores para o índice de bisnorhopano e as amostras depositadas nos ambientes lacustres de água doce, marinho deltáico, lacustre salino e marinho siliciclástico apresentaram quantidades de C_{28} 17 α (H)-hopano muito baixas ou nula.

O C_{28} 17 α (H)-hopano foi detectado em abundância anormal nas amostras depositadas sob condições anóxicas severas (RULLKOTTER *et al.*, 1982; WAPLES e MACHIHARA, 1991), indicando que seu precursor vive em condições fortemente redutoras. Entretanto, em muitos sedimentos anóxicos, não foi detectada a presença de C_{28} 17 α (H)-hopano. Visto que não há nenhuma evidência para uma origem exata, sua ocorrência é provavelmente dependente de uma população peculiar de bactérias (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

- Índice de Gamacerano (Gam/17 α (H),21 β (H)-hopano)

O gamacerano foi inicialmente detectado em um óleo lacustre, sendo sua origem inicialmente associada a este ambiente (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Entretanto, em estudos posteriores, este composto foi caracterizado em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos (MOLDOWAN *et al.*, 1985; FU JIAMO *et al.*, 1986) e em ambientes marinhos evaporíticos da margem continental brasileira (MELLO *et al.*, 1988b). Estes estudos mostraram que o gamacerano pode ocorrer em muitas rochas de diferentes origens. A alta abundância relativa deste composto em ambientes hipersalinos

indicou que este composto pode ser um importante indicador de salinidade dos ambientes deposicionais (MOLDOWAN *et al.*, 1985; FU JIAMO *et al.*, 1986; MELLO, 1988; MELLO *et al.*, 1988 a e b). Estudos nas bacias da margem continental brasileira reportam que ambientes marinhos evaporíticos apresentaram alta abundância de gamacerano, ambientes lacustres salinos e lacustres de água doce apresentaram média abundância, e ambientes marinhos carbonáticos e deltáicos apresentaram as mais baixas abundâncias (MELLO *et al.*, 1988 a e b). Outros estudos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1995) também mostraram a aplicação do gamacerano na indicação da eficiência da estratificação da coluna d'água.

- Razão dos Poliprenóides Tetracíclicos (TPP's)

Muitos estudos têm sido realizados a fim de elucidar as diferentes características apresentadas pelos ambientes lacustres e marinhos (e.g. BARAKAT *et al.*, 1997; KAGYA, *et al.*, 1996; WASEDA e NISHITA, 1998; MOLDOWAN *et al.*, 1985). No entanto, a caracterização de sistemas lacustres quando comparada com os sistemas marinhos é mais complexa porque eles possuem uma enorme variedade de condições deposicionais. Poucos indicadores geoquímicos de sistemas lacustres são universais devido a variedade de fatores (e.g. salinidade, profundidade da água, temperatura, idade e deposição matéria orgânica) que controlam este ambiente (HOLBA *et al.*, 2003).

Estudos recentes mostraram que indicadores específicos, os tetracíclicos poliprenóides (TPP), permitem uma melhor diferenciação entre os ambientes lacustres e marinhos (HOLBA *et al.*, 2000; 2003). Estes autores mostraram que a abundância destes compostos no petróleo reflete a natureza do ambiente. Altas concentrações relativas de TPP's em óleos e rochas geradoras indicam deposição em ambientes lacustres de água doce/salobro, enquanto baixas concentrações sugerem deposição em ambiente marinho. No Brasil, até o momento, não foram publicados trabalhos referentes à abundância relativa dos TPP's.

Alguns estudos mostraram que correlações entre a razão de TPP's, dada pela razão entre os isômeros α (alfa) e β (beta) dos poliprenóides tetracíclicos e os 27-norcolestanos (indicador de deposição lacustre), e a porcentagem de C₃₀ 24-n-propilcolestanos

(indicador específico de deposição marinha) permitem identificar óleos lacustres, marinhos e óleos com características de mistura das duas origens (HOLBA *et al.*, 2003; PETERS *et al.*, 2005). Óleos marinhos mostram baixas razões de TPP's e altas porcentagens de C₃₀ 24-n-propilcolestanos, enquanto óleos não-marinhos apresentam altas razões de TPP's e não apresentam 24-n-propilcolestanos.

2.3.5 Trabalhos Anteriores no Brasil

Diversos trabalhos têm sido publicados ao longo das duas últimas décadas acerca dos principais intervalos geradores de hidrocarbonetos das bacias marginais brasileiras, seus contextos estratigráficos e suas características geoquímicas (e.g. MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990; TRINDADE e BRASSEL, 1992; MELLO *et al.*, 1995; SANTOS NETO *et al.*, 1998; GONÇALVES *et al.*, 2000; PENTEADO e BEHAR, 2000). Neste capítulo faz-se uma breve revisão dos principais tipos de rochas geradoras e de óleos da margem continental brasileira e de suas características geoquímicas mais importantes, com ênfase na distribuição de biomarcadores.

Contexto Geológico-Geoquímico das Bacias Sedimentares da Margem Continental Brasileira

A origem das bacias sedimentares da margem continental brasileira (Figura 2.28) está diretamente relacionada ao processo de ruptura e separação das placas tectônicas africana e sul-americana (MELLO, 1988; MELLO *et al.*, 1988a, b). Como resultado de sua história evolutiva, o registro sedimentar dessas bacias pode ser subdividido em quatro grandes seqüências: pré-rift, rift, transicional e drift (Figura 2.29).

A seqüência pré-rift, depositada do final do Jurássico ao início do Cretáceo, é caracterizada por sedimentos continentais, principalmente lacustres, fluviais e deltáicos. A seqüência rift, de idade Neocomiana a Barremiana, se depositou na fase de extensão crustal e é caracterizada pelo predomínio de sedimentos lacustres de água doce/salobra a salina, e secundariamente, por depósitos flúvio-deltáicos. A seqüência transicional, de

idade Aptiana, depositou-se entre o final da fase rift e o início do estágio drift, sendo caracterizada por depósitos fluviais, deltáicos e lacustres com influência marinha e alta salinidade. Finalmente, a seqüência drift depositou-se do Albiano ao presente, em resposta ao processo de separação entre as placas africana e sul-americana e formação do oceano Atlântico. Seus depósitos são essencialmente marinhos.



Figura 2.28. Mapa de localização das bacias da margem continental brasileira (modificado de MELLO *et al.*, 1988b).

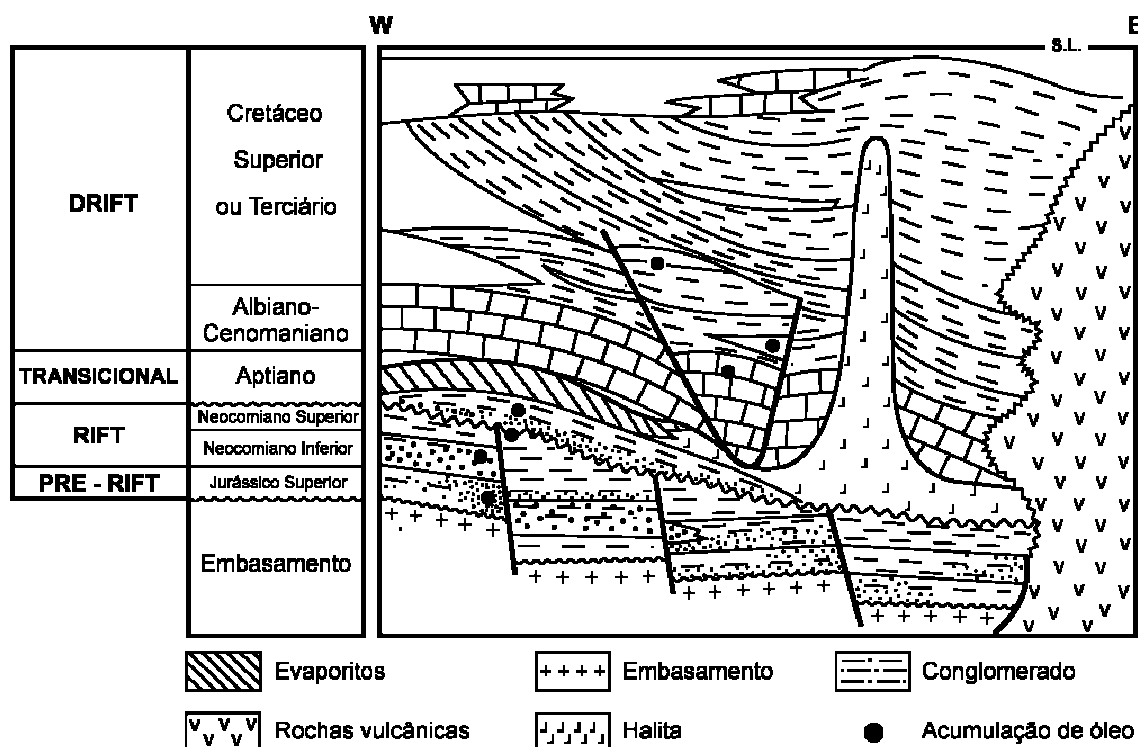


Figura 2.29. Seção geológica esquemática generalizada das bacias da margem continental brasileira mostrando a estratigrafia e os estágios evolutivos (pré-rift, rift, transicional e drift) (modificado de MELLO *et al.*, 1988a).

Com base nos trabalhos publicados é possível agrupar as rochas geradoras das bacias sedimentares da margem continental brasileira em 5 grandes intervalos geradores de hidrocarbonetos com características deposicionais e geoquímicas distintas. São eles: lacustre de água doce, lacustre salino, marinho evaporítico, marinho carbonático e marinho deltáico.

As bacias sedimentares que apresentaram características deste ambiente foram Ceará, Potiguar, Sergipe/Alagoas e as bacias do sul da Bahia. Para estas bacias, os dados elementares revelaram características comuns como alto conteúdo de hidrocarbonetos saturados, baixas concentrações de enxofre ($\leq 0,1\%$), alta abundância relativa de *n*-alcanos de alto peso molecular (nC_{23} - nC_{25}), pristano maior que fitano e valores de $\delta^{13}C$ de $-28,0\%$ para óleo total, $-28,5\%$ para a fração de hidrocarbonetos saturados e $-27,0\%$ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos (MELLO *et al.*, 1988a; b; MELLO e MAXWELL, 1990).

Aspectos nos dados de biomarcadores também auxiliaram na caracterização deste ambiente. Os óleos apresentaram baixas concentrações de esteranos e de 4-metilesteranos, baixa abundância relativa dos esteranos de baixo peso molecular e dos diasteranos, alta abundância relativa dos $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ em relação $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ esteranos e ausência dos C_{30} esteranos. O cromatograma de massas m/z 191 apresentou a série de terpanos tricíclicos de C_{20} a C_{29} , abundância predominante do $17\alpha(H),21\beta(H)-C_{30}$ hopano, pequenas quantidades de C_{29} e C_{30} $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopanos (moretanos), predominância do hopano Ts sobre o Tm e presença de gamacerano (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990; MELLO *et al.*, 1995; MELLO, 1988). Os dados de biomarcadores também apresentaram importantes parâmetros que estão descritas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Dados dos parâmetros de biomarcadores para os diferentes ambientes deposicionais das bacias da margem continental brasileira (MELLO *et al.*, 1988a).

Razões	Lacustre de Água doce	Lacustre Salino	Marinho Evaporítico	Marinho Carbonático	Marinho Deltáico
Índice de Diasterano	30-100	30-100	<30	<30	>100
Índice de 4-metilesterano	<60	>80	60-80	60-80	<60
Hopano/esteranos	>7	>7	<4	<4	<4
Índice de tricíclicos	50-100	>100	<50	>100	>100
Índice de Tetracíclicos	5-10	5-10	<5	5-10	>10
Índice de Bisnorhopano	-	<10	>50	10-50	-
Índice de Gamacerano	<50	<50	>60	<50	-
C ₃₄ /C ₃₅	>1	>1	<1	<1	<1
Ts/Tm	>1	<1	<1	<1	>1

Geradores Lacustres Salinos

Os óleos deste ambiente foram característicos das áreas leste e sul da margem continental brasileira, nas bacias do Espírito Santo e Campos. Suas características geoquímicas comuns incluíram médio conteúdo de enxofre (0,25-0,32%), alto conteúdo de saturados, predominância dos *n*-alcanos entre *n*C₁₇-*n*C₂₁, altos valores para a razão Pr/Fi e valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -23,0‰ e -25,6‰ para óleo total, -23,7‰ e -25,8‰ para a fração de hidrocarbonetos saturados e -22,3‰ e -24,4‰ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos (MELLO *et al.*, 1988a; b).

Os dados de biomarcadores mostraram menor concentração dos diasteranos em relação aos esteranos, distribuição dominada pelos C₂₇ esteranos, ausência dos C₃₀ esteranos, altas abundâncias dos esteranos de baixo peso molecular e baixa abundância dos componentes $\alpha\alpha\alpha$ 20S em relação aos $\alpha\alpha\alpha$ 20R e dos $\alpha\beta\beta$ em relação aos $\alpha\alpha\alpha$. Os cromatogramas de massas *m/z* 191 mostraram alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos de C₂₀ a C₃₅, razão Ts/Tm maior que 1, presença de gamacerano e dos compostos 17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopano e 25,28,30-trisnorhopano, H₂₈ e 25-norhopano, respectivamente. (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990; MELLO, 1988). Os parâmetros de biomarcadores característicos das amostras estão descritos na Tabela 2.5.

Geradores Marinhos Evaporíticos

Os óleos deste grupo foram característicos das bacias do sul da Bahia, Potiguar, Sergipe/Alagoas e Ceará. Suas características geoquímicas incluíram altos conteúdos de enxofre, baixo conteúdo de hidrocarbonetos saturados, predomínio das *n*-parafinas pares sobre as ímpares e dos *n*-alcanos de baixo peso molecular (nC_{15} - nC_{17}), baixas razões pristano/fitano e valores de $\delta^{13}C$ entre -25,4‰ e -26,6‰ para óleo total, -26,4‰ e -27,3‰ para a fração de hidrocarbonetos saturados e -25,4‰ e -26,4‰ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos. (MELLO *et al.*, 1988a, b).

Para os biomarcadores, as distribuições e as concentrações dos esteranos e terpanos foram similares dentre as amostras do grupo, mas bem diferentes dos outros grupos de amostras. Os cromatogramas de massas m/z 217 apresentaram as altas concentrações de esteranos, baixas concentrações de diasteranos, predomínio dos compostos C_{27} sobre os C_{28} e C_{29} , alta abundância dos $\alpha\alpha\alpha$ 20R sobre os $\alpha\alpha\alpha$ 20S, baixa abundância dos isômeros $\alpha\beta\beta$ e presença dos C_{30} esteranos. Os cromatogramas de massas m/z 191 apresentaram baixas concentrações dos terpanos tricíclicos, altas concentrações de gamacerano, C_{35} hopano maior ou igual a C_{34} hopano e predomínio do composto Tm sobre o Ts (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO *et al.*, 1995). Os parâmetros de biomarcadores característicos deste ambiente estão descritos na Tabela 2.5.

Geradores Marinhos Carbonáticos

Os óleos que apresentaram características deste ambiente foram das bacias Cassiporé e Maranhão e suas propriedades geoquímicas gerais foram similares aos óleos pertencentes ao ambiente marinho evaporítico. Apresentaram altos conteúdos de enxofre, predominância dos *n*-alcanos de baixo peso molecular, leve predominância das *n*-parafinas pares sobre as ímpares, razões pristano/fitano maiores que 1 e valores de $\delta^{13}C$ para o óleo total na faixa entre -26,8‰ e -27,6‰, -27,5‰ para a fração de hidrocarbonetos saturados e entre -26,7‰ e -27,1‰ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos.

Os cromatogramas de massas m/z 217 mostraram alta abundância relativa dos esteranos de baixo peso molecular, baixa abundância relativa dos diasteranos, leve predominância do esterano C_{27} $\alpha\alpha\alpha$ 20R sobre o respectivo C_{29} e altas concentrações de C_{30} esteranos. Os cromatogramas de massas m/z 191 mostraram as distribuições dos terpanos tricíclicos entre C_{20} a C_{35} , presença de gamacerano, H_{28} e 25-norhopano, Ts/Tm sempre menor que 1 e predominância de C_{35} hopano sobre o C_{34} hopano (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO *et al.*, 1995). Os parâmetros de biomarcadores característicos destes óleos estão descritos na Tabela 2.5.

Geradores Marinhos Deltáicos

Estes óleos foram característicos da parte norte da margem continental brasileira. Apresentaram conteúdos de enxofre que variam na faixa entre 0,25 e 0,40% altas conteúdos de hidrocarbonetos saturados, predominância dos n -alcanos de baixo peso molecular (nC_{18} - nC_{22}), predominância das n -parafinas pares sobre as ímpares, predominância do fitano sobre o pristano e valores de $\delta^{13}C$ entre -24,4‰ e -25,1‰ para o óleo total, -25,1‰ a -26,2‰ para a fração de hidrocarbonetos saturados e de -23,6‰ a -24,3‰ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO *et al.*, 1995).

Nos cromatogramas de massas m/z 217 os esteranos de baixo peso molecular, os diasteranos e os 4-metilesteranos estão abundantes. Além disso, ocorre uma leve predominância dos C_{27} esteranos sobre os C_{29} esteranos e a presença dos C_{30} esteranos. Os cromatogramas de massas m/z 191 mostraram a predominância do C_{30} hopano, traços dos $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopanos (moretanos), altos valores de razão Ts/Tm e presença de biomarcadores característicos de deposição de plantas superiores, como $18\alpha(H)$ -oleanano e terpanos tetracíclicos C_{24} e C_{26} (MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO *et al.*, 1995). Os parâmetros de biomarcadores característicos destes óleos estão descritos na Tabela 2.5.

3 EXPERIMENTAL

As análises das amostras de óleo selecionadas para este estudo foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental (LAGOA), do Instituto de Química da UFRJ.

3.1 Amostras

As amostras usadas neste estudo foram cedidas gentilmente por companhias de petróleo que atuam no Brasil. Foram analisadas 19 amostras de óleo de diferentes bacias sedimentares brasileiras, identificadas conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Relação das amostras de óleo analisadas com suas respectivas identificações e bacias de origem.

BACIA	AMOSTRA
LSS	LSS-A
	LSS-B
	LSS-D
	LSS-3
	LSS-5
	LSS-6
	LSS-2S
	LSS-3S
	LSS-4S
	LSS-5S
LCP	LCP-1
LSC	LSC-07
	LSC-09
	LSC-10
	LSC-11
LSJ	LSJ-21
	LSJ-49
	LSJ-71
	LSJ-74

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Padrões

Treze padrões de diamantóides e três padrões perdeuterados foram adquiridos junto à empresa Chiron AS (Stiklestadvn.1, N-7041 Trondheim, Norway, part nº 0810,11 para os adamantanos e part nº 1368,2 para os diamantanos), todos a uma concentração de 1.0mg/mL (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Compostos padrão, padrões de diamantóides e padrões perdeuterados, adquiridos para a realização do estudo.

Padrões de Diamantóides		Padrões Perdeuterados
Adamantano	1-Etiladamantano	<i>n</i> -dodecano-d ₂₆
1,2-Dimetiladamantano	1-Metiladamantano	<i>n</i> -hexadecano-d ₃₄
1,4-Dimetiladamantano- <i>cis/trans</i>	2-Metiladamantano	adamantano-d ₁₆
1,3,5-Trimetiladamantano	1-Etil-3-Metiladamantano	
1,3-Dimetiladamantano	Diamantano	
2-Etiladamantano	1-Metildiamantano	

As soluções iniciais dos padrões de diamantóides contendo 1 mL a uma concentração de 1,0 mg/mL foram transferidas cada uma para um balão volumétrico de 10 mL e o volume final foi completado com *n*-hexano (TediaBrazil, Rio de Janeiro). Para a preparação de uma mistura dos padrões, com uma concentração de 100 µg/mL, foi retirada uma alíquota de 1 mL de cada solução padrão com auxílio de uma pipeta volumétrica de 1 mL. A alíquota foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e o volume final completado com *n*-hexano, de forma que cada padrão apresentasse a concentração final de 8 µg/mL.

As soluções iniciais dos padrões deuterados contendo 1 mL foram transferidas cada uma para um balão volumétrico de 10 mL e o volume final foi completado com *n*-hexano (TediaBrazil, Rio de Janeiro). A partir desta solução na concentração de 100 µg/mL, foi retirada uma alíquota de 1 mL de cada solução padrão com auxílio de uma pipeta volumétrica de 1 mL. A alíquota foi transferida para um balão volumétrico de 5 mL e o

volume final completado com *n*-hexano, resultando em uma concentração de 20 µg/mL. Esta solução foi utilizada como padrão interno (PI) na quantificação, sendo adicionada no início do processo de extração, passando por todos os estágios da análise.

3.2.2 Reagentes e Vidrarias

Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica gel neutra, kieselgel 60 (70-230 mesh, grade no. 107734), adquirida da Merck (Rio de Janeiro, Brasil). Solventes (*n*-hexano, diclorometano, metanol) de grau cromatográfico da TediaBrazil (Rio de Janeiro, Brasil).

Algodão e sílica foram previamente tratados por extração em aparelhagem de 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 recipiente tampado em dessecador até o momento do uso (por no máximo uma semana).

A vidraria utilizada foi limpa de acordo com a seguinte sequência de etapas:

- 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).

3.2.3 Procedimentos e Técnicas Cromatográficas

As amostras de óleo foram submetidas a análises de cromatografia líquida, cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

Cromatografia Líquida

Na geoquímica orgânica a cromatografia líquida em coluna, é amplamente utilizada para separar óleos e extratos de rochas em frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e os compostos polares, também chamados NSO (resinas e asfaltenos). O princípio da cromatografia líquida é o de que em uma fase estacionária, os compostos são eluídos por uma fase móvel de polaridade similar à sua (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

A cromatografia de adsorção, que é um tipo de cromatografia líquida em coluna, está baseada nas interações do soluto com os centros ativos fixos de um adsorvente sólido finamente dividido, que é a fase estacionária. O adsorvente que pode recheir uma coluna ou estar espalhado sobre uma placa, é em geral um sólido ativo com grande área específica, como alumina, carvão ou sílica gel, dentre os quais o último é mais amplamente utilizado (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

O papel do solvente é fundamental, pois as moléculas da fase móvel competem pelos sítios de adsorção polar com as moléculas do soluto. Quanto mais forte for a interação entre a fase móvel e a fase estacionária, mais fraca será a adsorção do soluto e vice-versa (COLLINS *et al.*, 1997). A pureza do solvente é muito importante, pois a água e outras impurezas polares podem afetar significativamente o desempenho da coluna. Em geral, os compostos mais bem separados pela cromatografia por adsorção são solúveis em solventes orgânicos (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

- Condições de Análise

Neste estudo, aproximadamente 100 mg de cada amostra de óleo foram fracionadas por cromatografia líquida, utilizando coluna de vidro (~ 13cm x 0.5cm) recheada com 2,5 g de sílica previamente ativada por 12 h a 120 °C. O preenchimento da coluna com sílica foi feito a seco e as amostras foram transferidas para o topo da coluna de sílica com o auxílio de um pouco (~300 µL) de *n*-hexano. A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 5 mL de *n*-hexano e recolhida diretamente em um frasco de 2 mL, sendo levada para a análise por CG/EM no mesmo dia. A fração dos hidrocarbonetos aromáticos foi eluída com 10 mL de *n*-hexano/diclorometano (1:1), enquanto a fração dos compostos polares foi eluída com 10 mL de diclorometano/metanol (8:2). As duas últimas frações foram recolhidas e concentradas em evaporador rotatório sob pressão reduzida e posteriormente transferidas para frascos de 2 mL com auxílio de uma pequena quantidade de diclorometano, que em seguida foi eliminado sob fluxo de nitrogênio. O fluxograma da Figura 3.1 ilustra o procedimento descrito para a separação dos óleos.

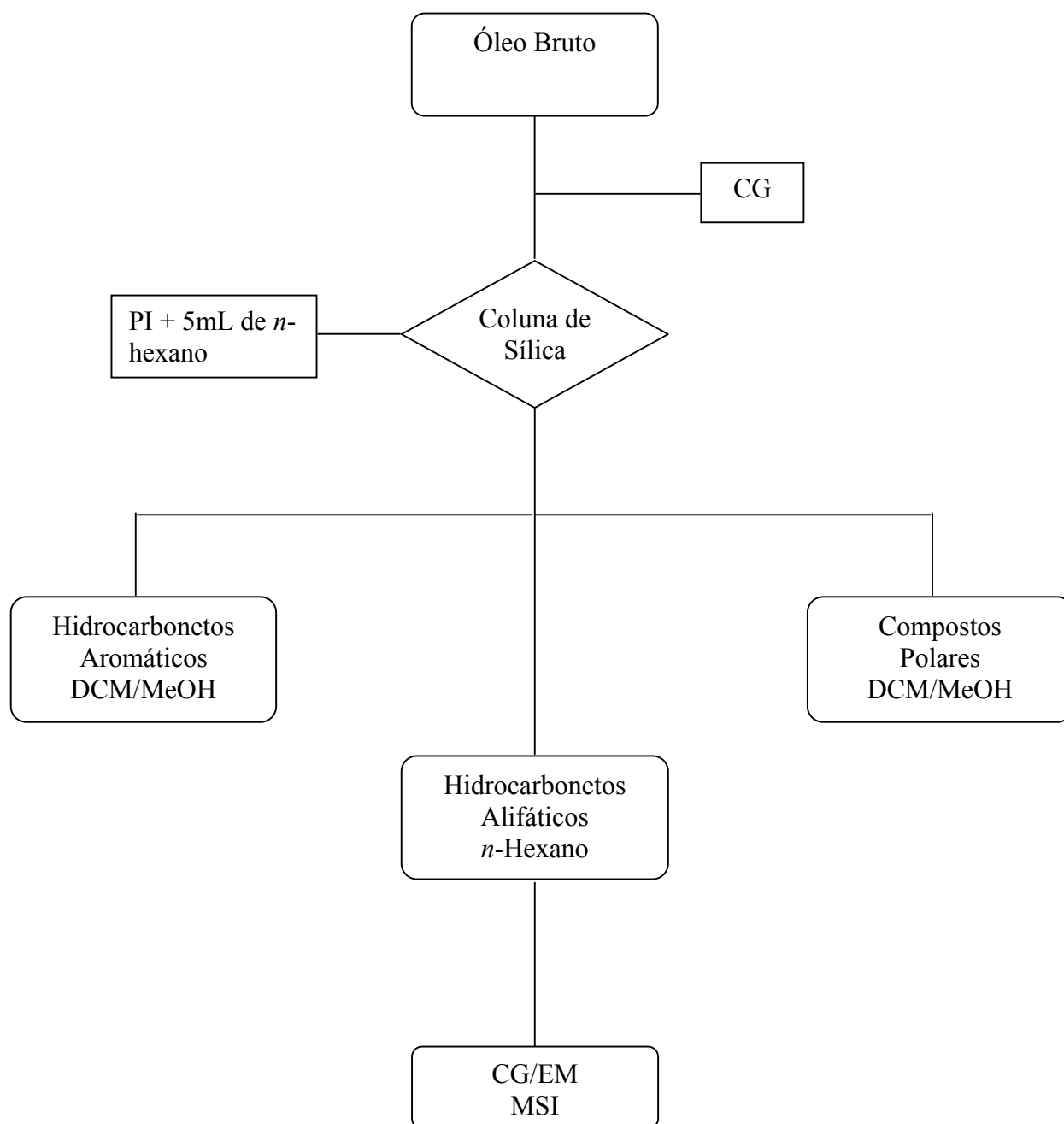


Figura 3.1. Fluxograma do método de separação das amostras de óleos

Dois modos de fracionamento foram testados com o propósito de otimizar a separação das frações do óleo e a análise posterior dos diamantóides.

Modo 1. A amostra de óleo foi diluída em 5mL de *n*-hexano e então aplicada ao topo da coluna contendo sílica gel previamente ativada à 120°C. A fração de hidrocarbonetos saturados foi coletada diretamente em um frasco de 2 mL e analisada imediatamente.

Modo 2. A amostra de óleo (100mg) foi aplicada ao topo da coluna vidro que continha uma mistura de sílica com solvente (*n*-hexano), sendo descartado o restante do solvente utilizado para preparar a coluna. A fração de hidrocarbonetos saturados foi eluída com *n*-hexano (5mL). Todas as frações coletadas, foram concentradas até secura incompleta. A fração de hidrocarbonetos saturados foi analisada após ter sofrido o mesmo processo das frações de hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares, ou seja, sofreu todos os processos de evaporação.

Para cada amostra de óleo, após o fracionamento, foi determinado o percentual de cada fração obtida. Através da diferença de pesos do frasco vazio e do mesmo com a amostra foi determinada a massa da fração. As percentagens foram determinadas com relação a massa inicial pesada do óleo.

Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário (AQUINO NETO e NUNES, 2003). Esta técnica é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação (COLLINS *et al.*, 1997; AQUINO NETO e NUNES, 2003). A cromatografia gasosa que apresenta um poder de resolução excelente e alta sensibilidade, permite a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra (COLLINS *et al.*, 1997) e a separação e identificação mais refinada dos compostos orgânicos presentes em óleos.

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma corrente de gás inerte (normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio) que atuará como gás de

arraste. O fluxo de gás passa pela coluna contendo fase estacionária. As amostras líquidas vaporizam-se antes da injeção no gás de arraste e o uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. As substâncias que tem maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, portanto, separadas daquelas de menor interação. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias (COLLINS *et al.*, 1997; AQUINO NETO e NUNES, 2003), cujos resultados são apresentados sob a forma de um cromatograma onde é possível observar os picos correspondentes aos compostos analisados.

- Condições de Análise

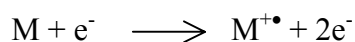
Na análise das amostras usadas neste estudo, foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard, modelo HP 5890 série II, coluna capilar modelo DB-5 de 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de fase estacionária. Empregou-se uma programação de temperatura de 40°C (isoterma de 1min) a 310°C (isoterma de 19min), com taxa de aquecimento de 6°C/min. A temperatura do injetor foi de 290°C e do detector foi de 320°C. Os resultados das análises gerados pelo cromatógrafo foram processados pelo sistema *Agilent Chemstation*.

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

A cromatografia gasosa por si só não é capaz de revelar detalhes sobre a estrutura ou a massa de uma determinada molécula. Para isso, é necessário utilizar a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e assim obter a identificação de compostos específicos de interesse, como por exemplo, os biomarcadores e os diamantóides.

A espectrometria de massas utiliza o movimento de íons em campos elétricos e magnéticos para classificá-los de acordo com sua relação massa-carga (m/z). Os instrumentos usados nestes estudos chamam-se espectrômetros de massas, sob o princípio de que os íons podem ser desviados por campos elétricos e magnéticos.

Os compostos separados na coluna capilar do cromatógrafo a gás são analisados no espectrômetro de massas, onde são submetidos à ionização por impacto de elétrons de alta energia, 70eV (McLAFFERTY, 1993). Com o bombardeamento de elétrons na câmara de ionização, os compostos ionizados fragmentam-se em íons de diferentes massas, e cada molécula forma o íon molecular, da seguinte maneira (PETERS *et al.*, 2005):



Os fragmentos podem ainda se dissociar, dando origem a outros fragmentos de menor peso molecular. Os fragmentos de íons gerados dessa forma são acelerados na direção do analisador de massas por uma diferença de potencial. O analisador de massas é a parte do espectrômetro responsável pela dispersão dos íons produzidos nas fontes de íons e caracterizam o tipo de espectrômetro de massas. No analisador de massas, os íons são separados de acordo com a sua razão massa /carga (m/z) em um analisador de massas magnético ou quadrupolo, onde somente íons positivos são detectados (McLAFFERTY, 1993; SILVERSTEIN *et al.*, 1994; PETERS *et al.*, 2005). No final, são detectados por meio de um multiplicador de elétrons (PETERS *et al.*, 2005).

Durante a análise, o espectrômetro de massas detecta uma faixa de massas a cada 3 segundos e gera milhares de espectros de massas para cada amostra, cuja quantidade varia de acordo com o tempo de análise (PETERS *et al.*, 2005). O espectrômetro de massas pode operar de dois modos: o monitoramento seletivo de íon (MSI) e a varredura linear (*scan*). No monitoramento seletivo de íons é possível medir a intensidade de um íon específico ou de um conjunto de íons separadamente e cada gráfico de intensidade da razão m/z , em função do tempo, é chamado de fragmentograma. No modo varredura linear são medidas as intensidades de todas as razões m/z numa faixa selecionada, normalmente de m/z 50-700, obtendo-se assim um espectro de massas completo para aquele ponto de cromatograma. O cromatograma de massas é o resultado do somatório das intensidades de todos os íons que chegam ao detector a cada instante (AQUINO NETO e NUNES, 2003). Os dados obtidos com as análises são encaminhados a uma estação de trabalho, e as variáveis normalmente são tempo de retenção, íons analisados e abundância relativa.

- Condições de Análise

Para realizar a caracterização dos biomarcadores e dos diamantóides nas amostras selecionadas, as frações de hidrocarbonetos saturados foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Empregou-se um espectrômetro de massas Hewlett-Packard 5972 (Agilent, USA), interfaceado ao cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 series II, com as seguintes especificações e condições de análise:

Cromatógrafo

- Coluna: capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (5% fenil, 95% metilsilicone), 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (J&W Scientific).
- Gás carreador: hélio
- Pressão do gás carreador: 10 psi
- Método de injeção: sem divisão de fluxo
- Volume injetado: 2µL
- Temperatura do injetor: 290°C
- Temperatura do detector: 310°C
- Temperatura da interface: 160 °C
- Vazão de gás carreador na coluna: 1,22 mL/min

Espectrômetro de Massas

- Analisador de massas: quadrupolo
- Modo de ionização: impacto de elétrons
- Energia de ionização: 70 eV
- Modo de operação: monitoramento seletivo de íons (MSI) e varredura linear na faixa de 50-580 Daltons

A programação da temperatura empregada na análise de diamantóides foi: temperatura inicial de 40°C (isoterma de 3min); rampa de aquecimento de 3°C/min até 170°C, taxa de aquecimento de 6°C/min até temperatura final de 310°C, isoterma por 10 min. Foram analisados os íons m/z 66, 152, 102, 135, 136, 149, 163, 177, 187, 188, 201, 215, onde o tempo de retenção e os íons característicos (m/z) de cada composto em estudo (Tabela 4.1, Capítulo 4) foram obtidos através da análise dos padrões autênticos e da comparação do perfil de distribuição dos diamantóides obtido pelo cromatograma de massas das amostras em estudo com os publicados previamente na literatura, como CHEN *et al.* (1996) e WINGERT (1992).

Para a análise de biomarcadores, a programação de temperatura utilizada foi: temperatura inicial de 70°C, taxa de aquecimento de 20 °C/min, até a temperatura de 170 °C, taxa de aquecimento de 2 °C/min até temperatura final de 310°C, mantendo-se em isoterma por 5 min. Foram monitorados os íons m/z 177, 191, 217, 218, 231, 259. A identificação dos componentes foi baseada na comparação do perfil de distribuição dos biomarcadores obtido pelo cromatograma de massas das amostras em estudo com os publicados previamente na literatura (e.g. PETERS e MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005) e interpretação dos espectros de massas. O cálculo das razões entre compostos foi efetuado utilizando-se áreas dos picos.

3.3 Quantificação

Para quantificar os diamantóides nos óleos foram utilizadas curvas de calibração com padronização interna, as quais foram construídas plotando-se no eixo das ordenadas (y) a razão entre concentrações do analito (mg.L^{-1}) e dos padrões internos (mg.L^{-1}) e no eixo das abcissas (x) razão entre a área do analito e a área do padrão interno. A linearidade do sistema foi medida utilizando 6 pontos de concentração na faixa de 0,4 a 6,4 mg.L^{-1} das soluções padrão contendo os 13 diamantóides. Na Figura 3.2 é apresentado o cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 diamantóides na concentração de 6,4 mg.L^{-1} mais os 3 padrões perdeuterados na concentração de 4,0 mg.L^{-1} e na Figura 3.3 apresenta-se o cromatograma de íons totais ilustrando-se a identificação dos 3 padrões internos perdeuterados. As curvas de calibração utilizadas estão apresentadas no Anexo 1 e as equações de calibração obtidas por CG/EM no modo MSI e os valores de R^2 estão apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4.

A identificação dos padrões de diamantóides e dos padrões perdeuterados foi obtida através dos seus picos base e ordem de eluição. Os padrões de diamantóides, os padrões perdeuterados e seus respectivos picos base e íons moleculares estão apresentados na Tabela 3.5.

A quantificação dos compostos cujos padrões autênticos não foram adquiridos, foi realizada através da correlação direta com os padrões deuterados, onde a concentração do padrão foi obtida em relação a massa do óleo determinada antes do procedimento analítico (massa PI/ massa do óleo; ng/mg). A concentração do composto foi calculada pela equação:

$$\text{Concentração do composto} = \frac{\text{Área do composto} \times \text{concentração do padrão}}{\text{Área do padrão}}$$

Tabela 3.3. Equações de calibração, coeficientes de correlação para os compostos em estudo, em solução padrão numa faixa de concentração de 0,4 – 6,4 mg.L⁻¹ mais o padrão interno a 4,0 mg.L⁻¹, obtidos pela análise em CG/EM - MSI. Dados utilizados nas amostras LSS-2S, LSS-3S, LSS-4S, LSS-5S e LCP-1.

Compostos	Faixa de Concentração (mg.L ⁻¹)	Curva	R ²
Adamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,3986x + 0,0096$	0,9965
1-Metiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,2601x + 0,009$	0,9971
1,3-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,2355x + 0,0128$	0,9969
1,3,5-Trimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,2777x + 0,0136$	0,9973
2-Metiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,4998x + 0,0085$	0,9968
<i>Cis</i> 1,4-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 1,5829x - 0,0033$	0,998
<i>Trans</i> 1,4-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 1,7655x + 0,0138$	0,9972
1,2-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,6101x + 0,0026$	0,9973
1-Etiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,1876x + 0,0112$	0,9971
1-Etil-3-Metiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,2074x + 0,0173$	0,9967
2-Etiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,255x + 0,0132$	0,997
Diamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,3949x + 0,0348$	0,994
1-Metildiamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,3432x - 0,0156$	0,9775

Tabela 3.4. Equações de calibração, coeficientes de correlação para os compostos em estudo, em solução padrão numa faixa de concentração de 0,4 – 6,4 mg.L⁻¹ mais o padrão interno a 4,0 mg.L⁻¹, obtidos pela análise em CG/EM - MSI. Dados utilizados nas bacias LSC, LSJ e LSS, exceto as amostras citadas na tabela anterior.

Compostos	Faixa de Concentração (mg.L ⁻¹)	Curva	R ²
Adamantano	0.4 – 6.4	$y = 1,3043x - 0,0062$	0,9996
1-Metiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,4997x - 0,01$	0,9997
1,3-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,3725x - 0,0104$	0,9997
1,3,5-Trimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,5408x - 0,0087$	0,9998
2-Metiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,9898x - 0,0074$	0,9995
<i>Cis</i> 1,4-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 2,7532x - 0,0063$	0,9998
<i>Trans</i> 1,4-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 3,0713x - 0,0009$	0,9987
1,2-Dimetiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 1,0445x - 0,0027$	0,9995
1-Etiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,3935x - 0,0067$	0,9996
1-Etil-3-Metiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,4134x - 0,0049$	0,9999
2-Etiladamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,4847x - 0,0072$	0,9993
Diamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,4648x + 0,0097$	0,9989
1-Metildiamantano	0.4 – 6.4	$y = 0,3431x + 0,0155$	0,9990

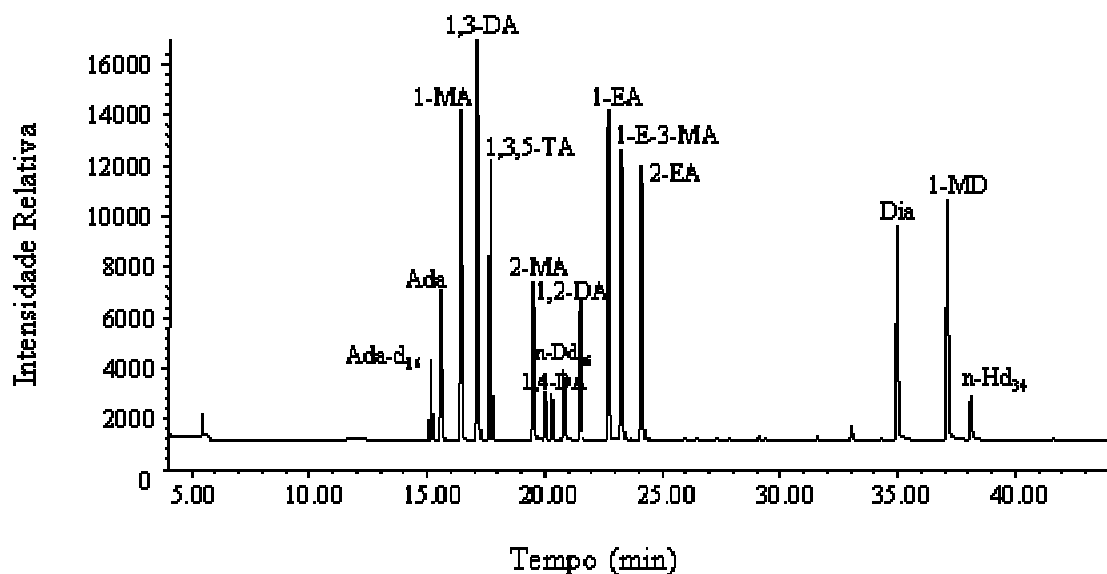


Figura 3.2. Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 Diamantóides (6.4 mg.L^{-1}) e dos 3 padrões deuterados (4.0 mg.L^{-1}). Adamantano-D16 (m/z 152); Adamantano (m/z 136); 1-metiladamantano (m/z 135); 1,3-dimetiladamantano (m/z 149); 1,3,5-trimetiladamantano (m/z 163); 2-metiladamantano (m/z 135); 1,4-dimetiladamantano,*cis* (m/z 149); 1,4-dimetiladamantano,*trans* (m/z 149); *n*-dodecano- d_{26} (m/z 66); 1,2-dimetiladamantano (m/z 149); 1-etiladamantano (m/z 135); 1-etil-3-metiladamantano (m/z 149); 2-etiladamantano (m/z 135); Diamantano (m/z 188); 1-metildiamantano (m/z 187); *n*-hexadecano- d_{34} (m/z 66).

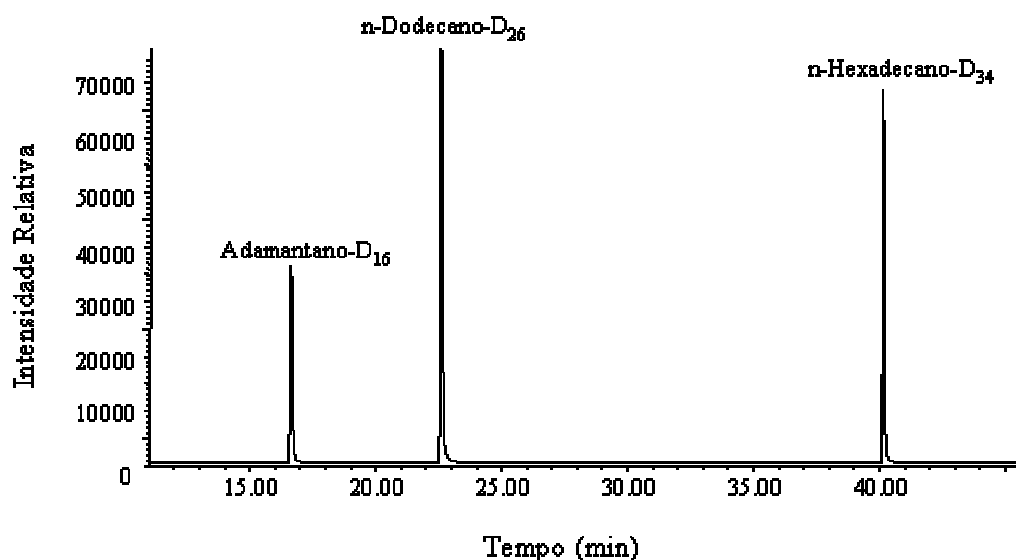


Figura 3.3. Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 3 padrões deuterados a uma concentração de 4.0 mg.L^{-1} . Adamantano- d_{16} (m/z 152); *n*-dodecano- d_{26} (m/z 66); *n*-hexadecano- d_{34} (m/z 98).

Tabela 3.5. Identificação dos padrões de diamantóides e padrões perdeuterados utilizados nas curvas de calibração.

Número	Nomenclatura	Pico Base (m/z)	M ⁺ (m/z)
1	Adamantano-D ₁₆	152	152
2	Adamantano	136	136
3	1-Metiladamantano	135	150
4	1,3-Dimetiladamantano	149	164
5	1,3,5-Trimetiladamantano	163	178
6	2-Metiladamantano	135	150
7	1,4-DimetilAdamantano- <i>cis</i>	149	164
8	1,4-DimetilAdamantano- <i>trans</i>	149	164
9	<i>n</i> -Dodecano-D ₂₆	66	196
10	1,2-DimetilAdamantano	149	164
11	1-EtilAdamantano	135	164
12	1-Etil-3-MetilAdamantano	149	164
13	2-EtilAdamantano	135	164
14	Diamantano	188	188
15	1-Metildiamantano	187	202
16	<i>n</i> -Hexadecano-D ₃₄	66	252

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 Cromatografia Líquida

Após o fracionamento, foi determinado o percentual em peso (Figura 4.1 e Tabela 4.1) das frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (também chamados compostos NSO) para cada amostra de óleo. Os resultados mostram que na maioria das amostras predominam os hidrocarbonetos saturados, com valores na faixa entre 40,6% e 71,2%, seguido dos hidrocarbonetos aromáticos, cujas proporções variam entre 9,8% e 32,1%, e dos compostos polares, com valores entre 2,8% e 20,1%. Em algumas amostras, entretanto, nota-se um perfil diferenciado. Nos óleos LSS-D, LSC-10 e LSJ-49 predominam os hidrocarbonetos aromáticos (entre 40% e 46%), seguidos dos hidrocarbonetos saturados (entre 26% e 36%) e compostos NSO (15-20%).

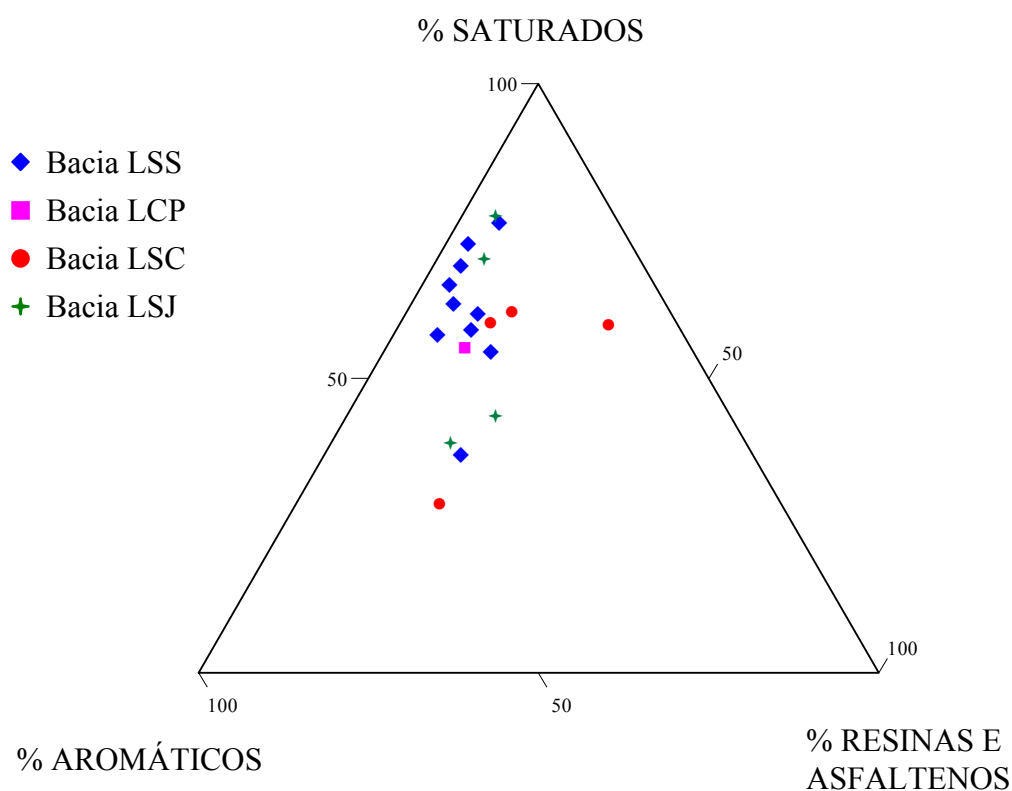


Figura 4.1. Diagrama ternário das proporções de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas e asfaltenos para as amostras estudadas.

Tabela 4.1. Quantidade percentual, em peso, das frações de hidrocarbonetos saturados (Sat), hidrocarbonetos aromáticos (Aro) e resinas e asfaltenos (NSO) nas amostras de óleo.

Amostra	Sat (%)	Aro (%)	NSO (%)
LSS-A	49,3	22,6	2,8
LSS-B	47,6	22,2	8,0
LSS-5	50,7	31,9	5,5
LSS-6	53,8	26,8	5,0
LSS-3	66,0	21,6	2,8
LSS-D	35,9	41,4	19,1
LSS-2S	58,8	13,5	4,5
LSS-3S	53,4	29,2	15,1
LSS-4S	60,2	23,4	3,3
LSS-5S	53,2	28,2	9,7
LCP-1	46,0	27,5	9,5
LSC-07	52,4	24,1	11,6
LSC-09	53,2	20,1	13,3
LSC-10	26,4	46,0	19,2
LSC-11	56,6	9,8	29,2
LSJ-21	40,6	32,1	20,1
LSJ-49	36,0	40,1	15,9
LSJ-71	71,2	16,1	4,3
LSJ-74	61,8	20,1	5,9

4.2 Cromatografia Gasosa (*Whole Oil*)

Os resultados das análises de cromatografia em fase gasosa são apresentados nos cromatogramas das Figuras 4.2 e Anexo 3. Em geral, os perfis cromatográficos dos óleos das bacias LSS, LSJ e o óleo LCP-1 mostram a presença abundante de *n*-parafinas de baixa massa molecular ($< nC_{20}$) e a presença do pristano (C_{19}) e do fitano (C_{20}) (Figura 4.2a e b). Já as amostras de óleo pertencentes à bacia LSC apresentam perfis cromatográficos diferenciados. Nos cromatogramas das amostras LSC-07 e LSC-11 nota-se a presença abundante dos *n*-alcanos de alta massa molecular (nC_{17} - nC_{23}) e baixa abundância das parafinas normais de baixa massa molecular ($< nC_{16}$; Figura 4.2c). Nas amostras LSC-09 e LSC-10, por sua vez, estão ausentes os *n*-alcanos, o pristano e o fitano. Observa-se a elevação da UCM (Unresolved Complex Mixture) sob a linha base dos dois cromatogramas (Figura 4.2d).

Com base nas áreas dos compostos obtidas através dos cromatogramas, calculou-se as razões pristano/fitano, pristano/ nC_{17} , fitano/ nC_{18} e CPI (apresentadas no Anexo 2). Para as razões pristano/fitano observa-se que todas as amostras apresentam valores maiores que 1 (entre 1,1 e 2,1), exceto as amostras LSJ-49 e LSJ-21, cujos valores são menores que 1 ($\approx 0,9$). As razões pristano/ nC_{17} apresentam valores entre 0,3 e 1,1, onde o menor e o maior valor correspondem às amostras LSS-4S e LCP-1. Já as razões fitano/ nC_{18} apresentam valores na faixa de 0,2 a 1,2, e os menores valores são característicos das amostras LSC-07 e LSS-3S e os maiores das amostras LSJ-71 e LSJ-74. Para determinar a predominância de *n*-parafinas pares ou ímpares, calcularam-se os valores de CPI para as amostras em estudo e os resultados mostram que, exceto a amostra LSS-D que apresenta valor igual a 1,0, todas as amostras da bacia LSS apresentam valores levemente menores que 1,0, assim como as amostras LSJ-49 e LSJ-21. As amostras LCP-1, LSJ-74, LSJ-71 e as amostras pertencentes à bacia LSC apresentam valores maiores que 1,0. Nas amostras LSC-09 e LSC-10 devido a ausência destes compostos, os valores das razões pristano/fitano, pristano/ nC_{17} , fitano/ nC_{18} e CPI não podem ser calculados.

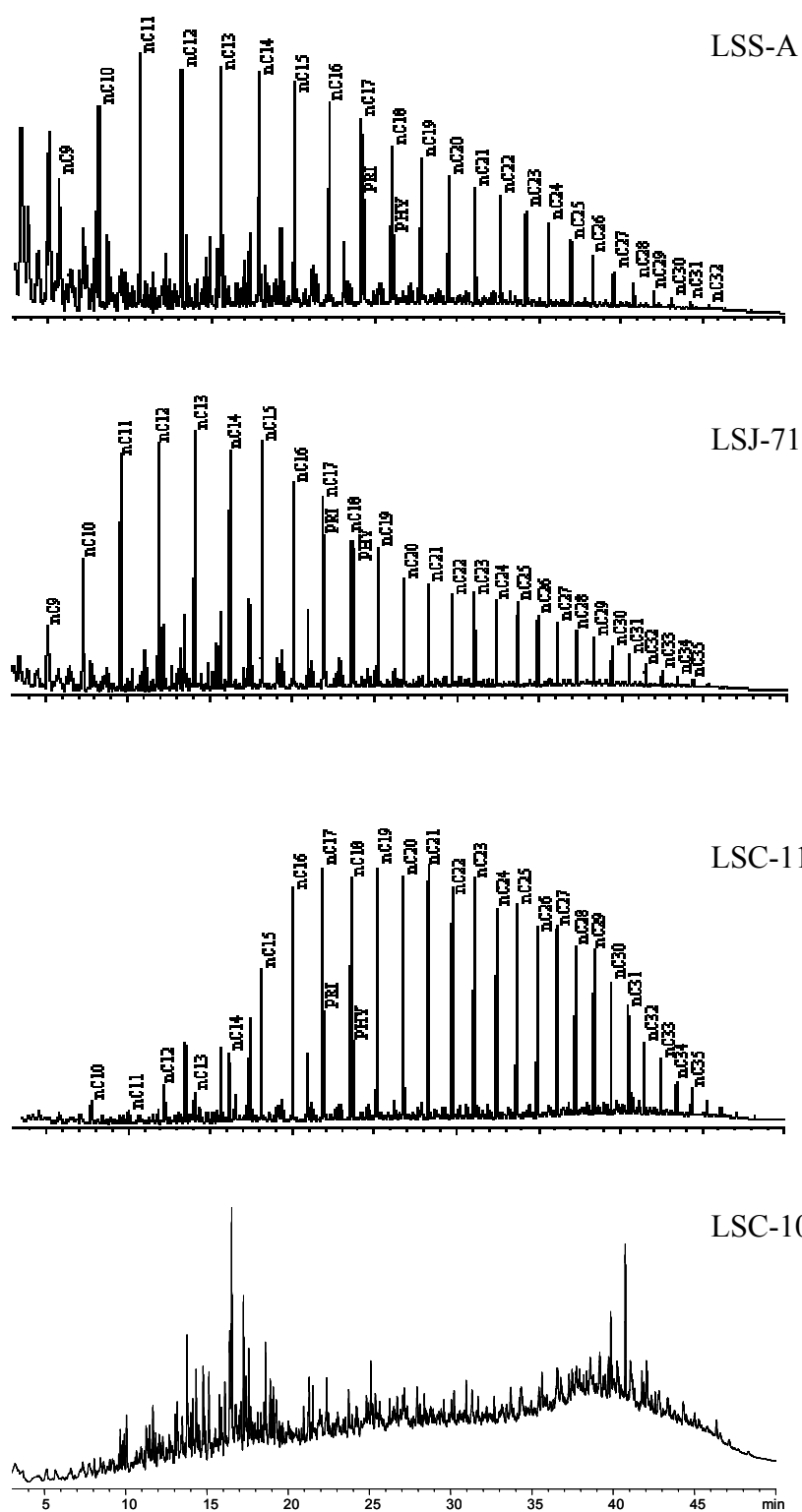


Figura 4.2. Cromatograma de óleo total (*whole oil*) das amostras a) LSS-A, b) LSJ-71, c) LSC-11, d) LSC-10. PRI=Pristano; PHY=Fitano; as identificações nos picos referem-se ao carbono da *n*-parafina, assim: nC10=*n*-parafina com 10 átomos de carbono.

4.3 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas para Análise de Biomarcadores

Os resultados das análises de biomarcadores empregando a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) são apresentados por meio dos cromatogramas de massas das Figuras 4.3 a 4.8 e do Anexo 3. Também foram calculadas razões moleculares que são indicadores de maturação e origem (Anexo 2 e Capítulo 5).

Os cromatogramas de massas m/z 191 dos óleos da bacia LSS, em geral, mostram que os óleos contêm alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos em relação aos hopanos (Figura 4.3a), abundâncias moderadas do terpano tetracíclico C_{24} quando comparadas com os terpanos tricíclicos, predominância do Ts sobre o Tm (razões Ts/Tm maiores que 1), a ausência de $17\alpha(H),21\beta(H)-28,30$ -bisnorhopano (H_{28}) e $25,28,30$ -trisorhopano (25-norhopano) e a presença de gamacerano mesmo que em baixa abundância relativa. Em algumas amostras, entretanto, nota-se um perfil diferenciado nos cromatogramas. Os óleos LSS-5 (Figura 4.4a), LSS-D, LSS-3 e LSS-4S apresentam maior abundância dos hopanos em relação aos terpanos tricíclicos, o óleo LSS-3S apresenta alta abundância do terpano tetracíclico C_{24} , as amostras LSS-D e LSS-3S apresentam predominância do Tm sobre o Ts (razões Ts/Tm menores que 1) e alta abundância relativa de $25,28,30$ -trisorhopano (25-norhopano), cuja presença é confirmada pelos cromatogramas de massas m/z 177 e 191.

Nos cromatogramas de massas m/z 217 dos óleos da bacia LSS, pode-se observar a alta abundância dos diasteranos, principalmente $13\beta(H),17\alpha(H)$ 20S e 20R, em relação aos esteranos e similar distribuição por números de carbonos, dominada pelos compostos C_{27} . As amostras não apresentam notáveis diferenças quanto a abundância dos componentes $\alpha\alpha\alpha$ 20R e $\alpha\alpha\alpha$ 20S e quanto aos componentes $\alpha\beta\beta$. Entretanto, os óleos LSS-D e LSS-3S (Figura 4.3b) apresentam maiores abundâncias relativas de esteranos e maior abundância dos componentes $\alpha\alpha\alpha$ 20R em relação aos componentes $\alpha\alpha\alpha$ 20S.

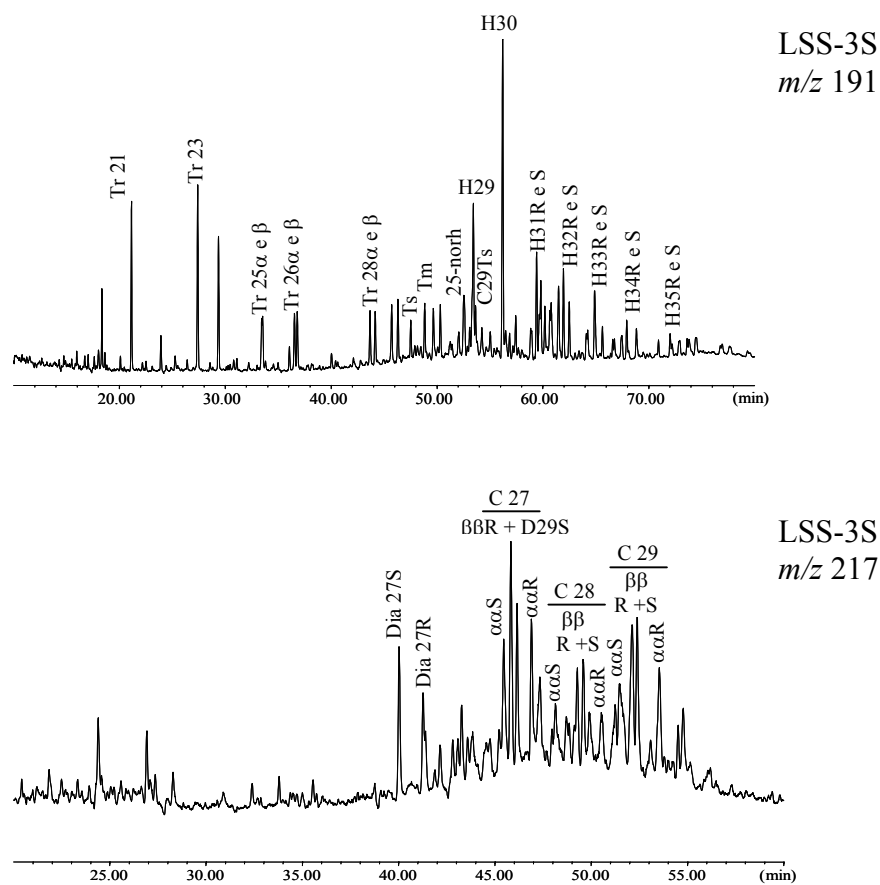


Figura 4.3. Cromatograma de massas a) *m/z* 191 e b) *m/z* 217 do óleo LSS-3S.

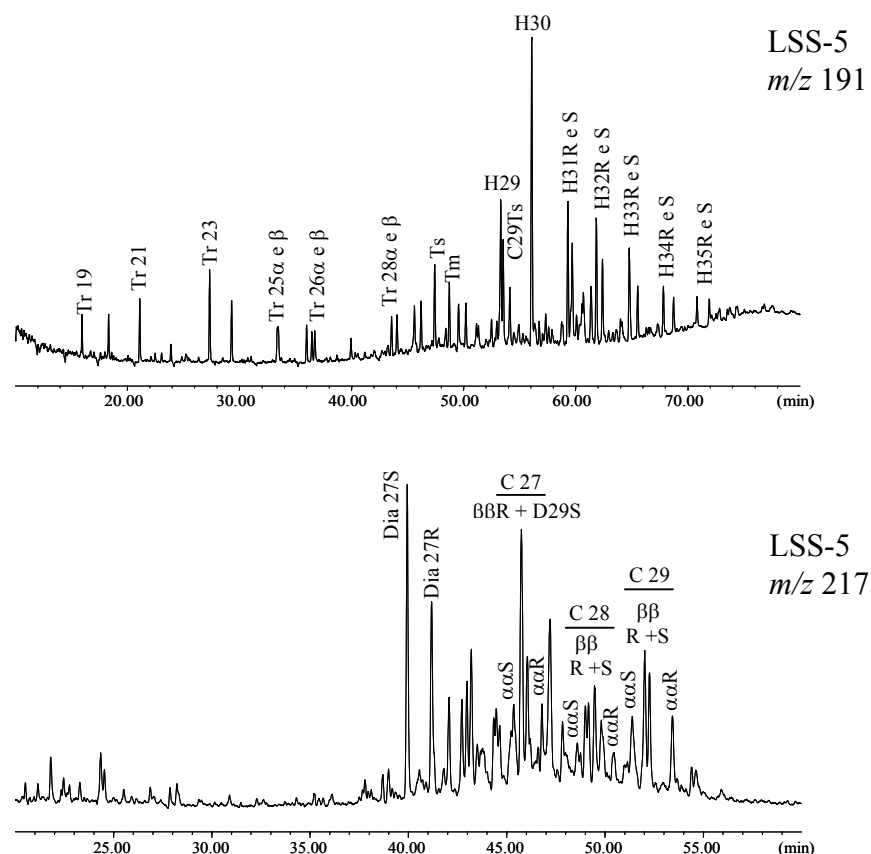


Figura 4.4. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LSS-5.

O cromatograma de massas do íon m/z 191 do óleo LCP-1 (Figura 4.5a) mostra a baixa abundância relativa dos terpanos tricíclicos (C_{20} - C_{29}) em relação aos hopanos e a baixa abundância relativa do terpano tetracíclico C_{24} . As abundâncias relativas dos hopanos se apresentam em uma típica seqüência de C_{27} a C_{35} (com ausência de C_{28} e apresentando a faixa de C_{31} a C_{35} com seus isômeros 22S e 22R) e com predominância do C_{30} 17 α (H),21 β (H)-hopano. Pequenas abundâncias de C_{29} e C_{30} 17 β (H),21 α (H)-hopanos (moretanos) podem ser observadas e os C_{27} hopanos, Ts e Tm, estão presentes com predominância do composto Ts sobre o Tm. Uma característica deste óleo é a presença, em baixa abundância, do gamacerano.

O cromatograma de massas m/z 217 (Figura 4.5b), por sua vez, apresenta abundâncias relativas similares entre os esteranos e os diasteranos, principalmente os isômeros 13 β (H),17 α (H) 20S e R. Na distribuição dos esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} e seus componentes observa-se a predominância dos $\alpha\beta\beta$ sobre os $\alpha\alpha\alpha$ e dos componentes

$\alpha\alpha\alpha$ 20R em relação ao 20S. A extensão de isomerização do C₂₉ esterano no C-14 e C-17 ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$) foi baixa e os esteranos de baixo peso molecular C₂₁ e C₂₂ estão presentes em abundância significativa quando comparados com os esteranos.

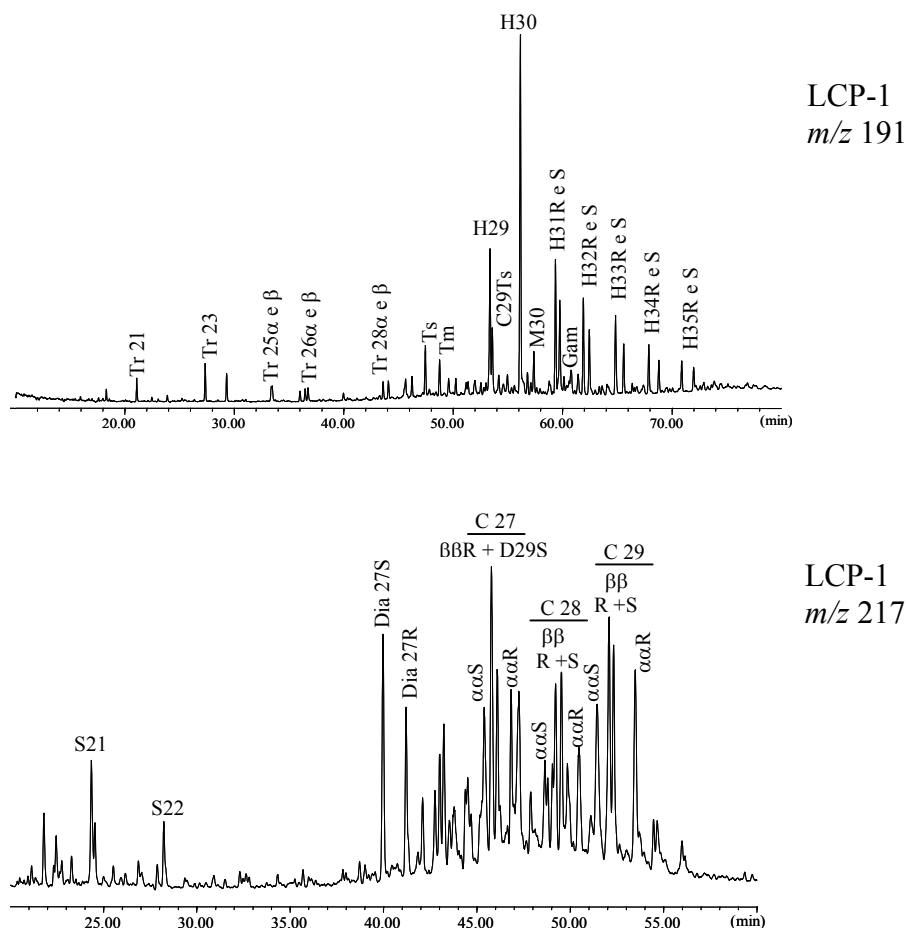


Figura 4.5. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LCP-1.

Os cromatogramas de massas m/z 191 dos óleos da bacia LSJ (Figura 4.6a e 4.7a), em geral, mostram a baixa abundância relativa dos terpanos tricíclicos (na série de C₂₀-C₂₉), a presença de gamacerano em alta abundância quando comparada aos hopanos, alta abundância dos hopanos 17 α (H),21 β (H)-hopano de C₂₉ a C₃₅ em relação a seus respectivos 17 β (H),21 α (H)-hopanos (moretanos) e predominância de Ts sobre o Tm para as amostras LSJ-21 e LSJ-71 e de Tm sobre o Ts para as amostras LSJ-49 e LSJ-

74. O óleo LSJ-49 apresentou algumas diferenças como alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos e do 25,28,30-trisnorhopano (25-norhopano).

Já nos cromatogramas de massa m/z 217 (Figuras 4.6b e 4.7 b), observa-se abundâncias relativas similares entre esteranos e diasteranos (principalmente C_{27}), maior abundância dos compostos $\alpha\alpha\alpha$ 20R sobre os $\alpha\alpha\alpha$ 20S, principalmente nos C_{29} esteranos, baixa abundância dos componentes $\alpha\beta\beta$ e não se observa os esteranos de baixo peso molecular, C_{21} e C_{22} . Entretanto, a amostra LSJ-21 (Figura 4.6b) apresenta maior abundância dos $\alpha\alpha\alpha$ 20S sobre os $\alpha\alpha\alpha$ 20R, alta abundância dos componentes $\alpha\beta\beta$ e abundância moderada dos esteranos de baixo peso molecular.

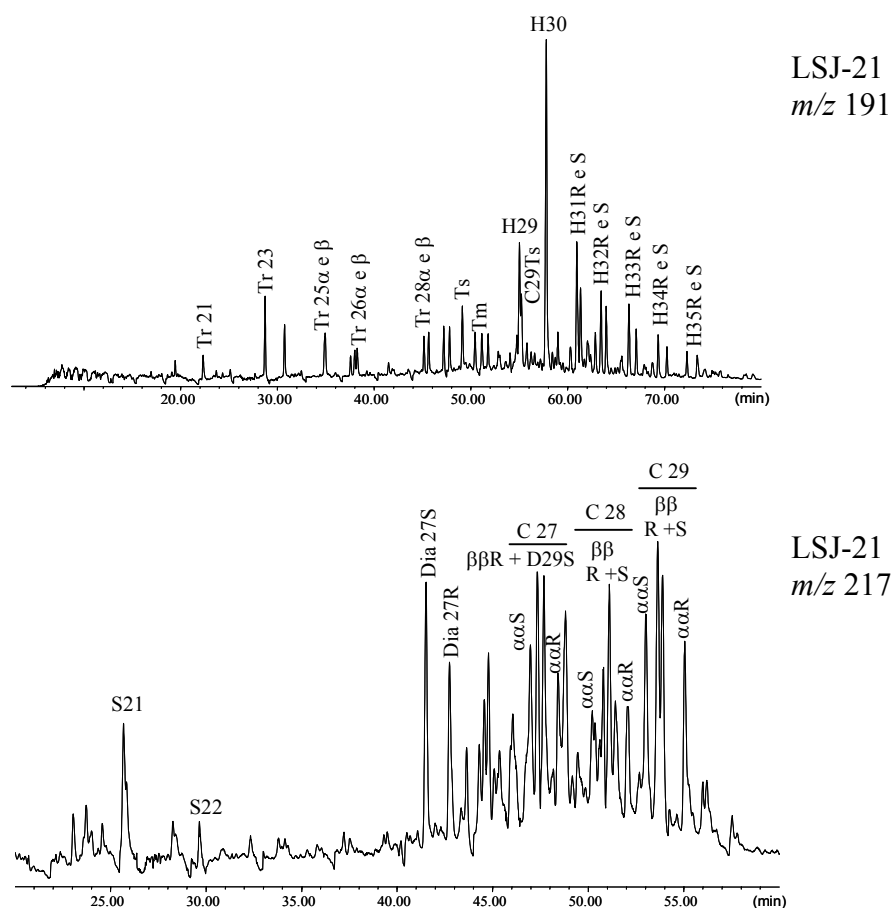


Figura 4.6. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LSJ-21.

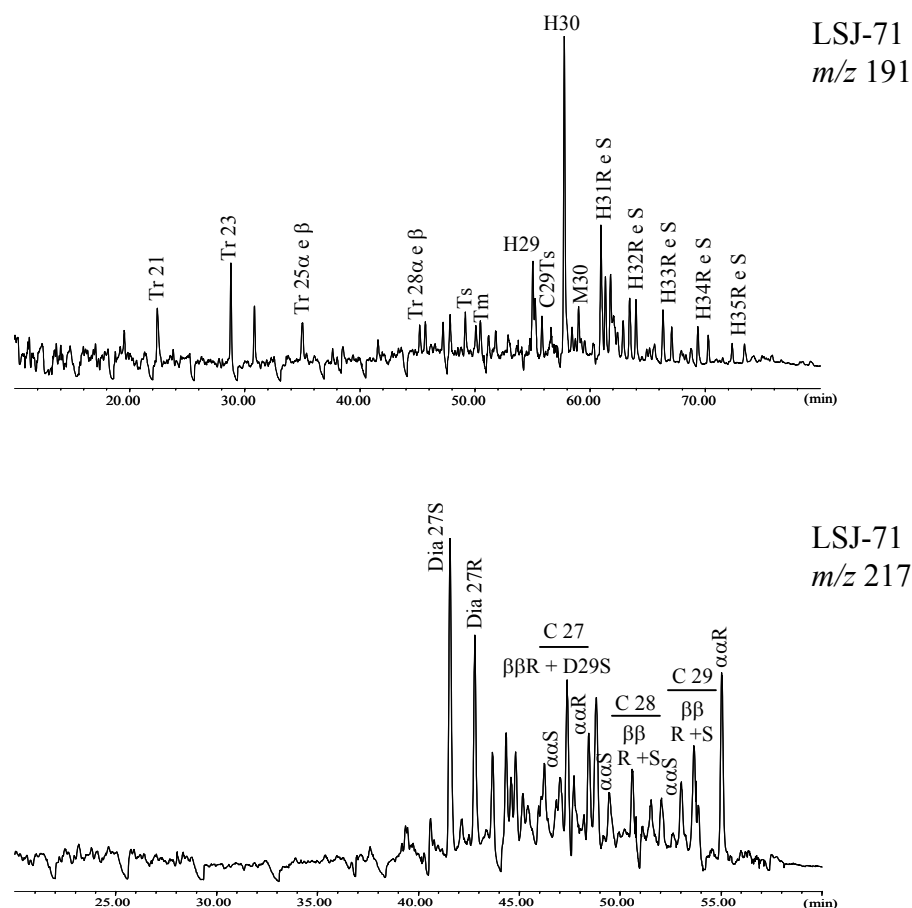


Figura 4.7. Cromatograma de massas a) m/z 191 e b) m/z 217 do óleo LSJ-71.

Em geral, os cromatogramas de massas m/z 191 dos óleos da bacia LSC (Figura 4.8a), mostram a média abundância relativa dos terpanos tricíclicos (na faixa de C_{20} - C_{29}) que se apresentam, ainda assim, em maior abundância que o terpano tetracíclico C_{24} , predominância do C_{30} 17 α (H),21 β (H)-hopano em uma típica seqüência de hopanos de C_{27} a C_{35} e presença de C_{29} e C_{30} 17 β (H),21 α (H)-hopano (moretanos) e 25-norhopano, mesmo que em baixa abundância. Uma característica destas amostras é a presença de gamacerano. Uma das discrepâncias observadas é a alta abundância relativa de terpanos tricíclicos na amostra LSC-09.

As análises dos esteranos mostradas nos cromatogramas de massas do íon m/z 217 (Figura 4.8b) apresentam traços ou baixa abundância relativa de diasteranos e esteranos de baixo peso molecular. As distribuições de esteranos, representadas basicamente por

C₂₇, C₂₈ e C₂₉ mostram as altas abundâncias de C₂₇ e C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ R, a alta abundância dos isômeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R em relação ao $\alpha\alpha\alpha$ 20S e a baixa isomerização do C₂₉ esterano no C-14 e C-17 ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$).

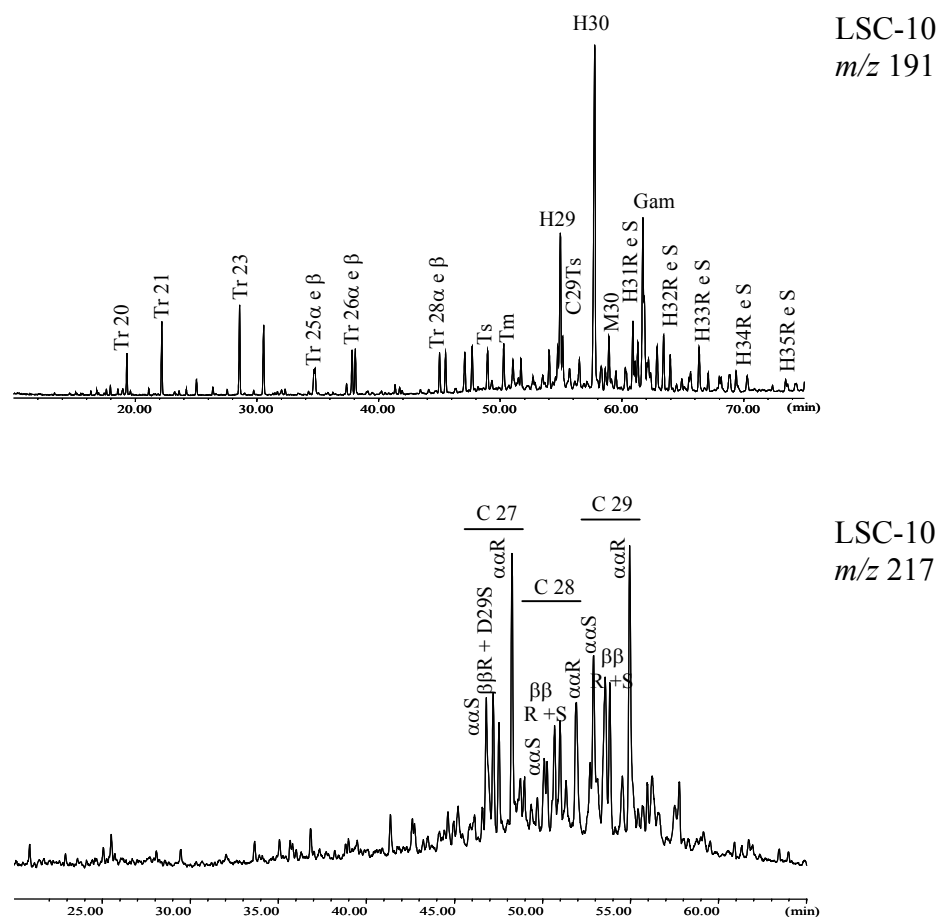


Figura 4.8. Cromatograma de massas m/z 191 e m/z 217 do óleo LSC-10.

4.4 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas para Análise de Diamantóides

4.4.1 Identificação das Diferentes Classes de Diamantóides

A distribuição dos diamantóides foi determinada usando os modos monitoramento seletivo de íons e varredura linear. Nas frações de hidrocarbonetos saturados dos óleos analisados as classes de compostos dos diamantóides, adamantanos e diamantanos, foram identificadas através dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177 e m/z 187, 188, 201 e 215, respectivamente. Os cromatogramas de massas das Figuras 4.9 A e B mostram a distribuição e ordem de eluição dos adamantanos e diamantanos em uma das amostras analisadas (óleo LSS-D da bacia LSS). No anexo 3 são apresentados os resultados de todas as amostras analisadas.

Os adamantanos, diamantanos e seus isômeros estão descritos na Tabela 4.2 e os padrões deuterados utilizados na quantificação dos compostos estão descritos na Tabela 4.3. Pelo menos 26 compostos de diamantóides foram identificados nas amostras de óleo analisadas, dentre os quais encontram-se 17 adamantanos e 9 diamantanos.

Os resultados obtidos nas análises foram correlacionados com os resultados obtidos por cromatogramas de massas e espectros de massa publicados por WINGERT (1992) e CHEN *et al.* (1996), onde os espectros de massas obtidos nas análises de diamantóides das amostras em estudo (Figura 4.10) foram equivalentes aos obtidos por CHEN *et al.* (1996), comprovando a identificação dos compostos.

Através dos estudos de CHEN *et al.* (1996), os adamantanos eluem entre os *n*-alcanos C_{10} e C_{13} (Figura 4.11), e os diamantanos eluem entre os *n*-alcanos C_{15} e C_{16} (Figura 4.12). O mesmo foi observado para as amostras analisadas neste estudo, onde o cromatograma de massas dos adamantanos (Figura 4.13) e o cromatograma de massas dos diamantanos (Figura 4.14) comprovam a distribuição e identificação dos diamantóides.

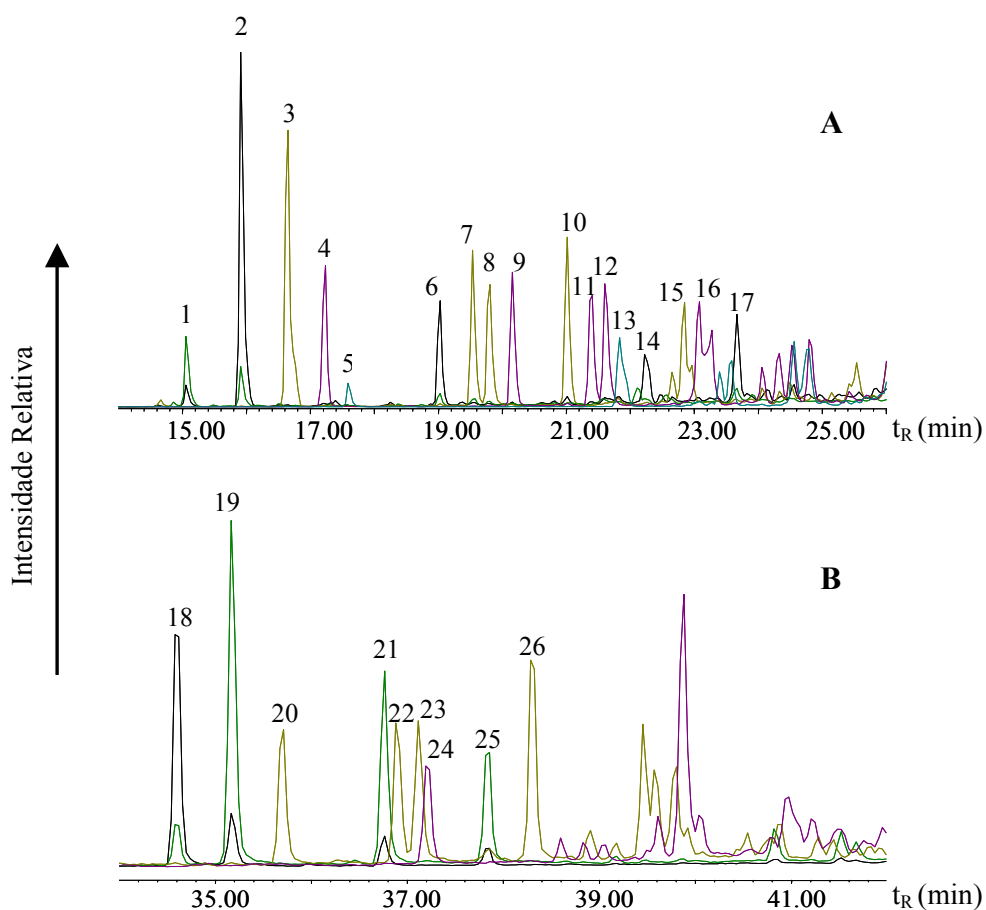


Figura 4.9. Fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo LSS-D da bacia LSS. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177, característicos dos adamantanos (A) e cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187, 201 e 215, característicos dos diamantanos (B). Os números estão identificados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Identificação dos diamantóides.

N ^{os} dos Picos	Nomenclatura	Abreviatura	Pico Base (<i>m/z</i>)	M ⁺ . (<i>m/z</i>)	t _R (min)
<i>Adamantanos</i>					
1	Adamantano	Ada	136	136	16,92
2	1-Metiladamantano	1-MA	135	150	17,83
3	1,3-Dimetiladamantano	1,3-DA	149	164	18,58
4	1,3,5-Trimetiladamantano	1,3,5-TA	163	178	19,20
5	1,3,5,7- Tetrametiladamantano	1,3,5,7-TrA	177	192	19,60
6	2-Metiladamantano	2-MA	135	150	21,06
7	1,4-Dimetiladamantano, <i>cis</i>	1,4-DAC	149	164	21,60
8	1,4-Dimetiladamantano, <i>Trans</i>	1,4-DAt	149	164	21,86
9	1,3,6-Trimetiladamantano	1,3,6-TA	163	178	22,24
10	1,2-Dimetiladamantano	1,2-DA	149	164	23,11
11	1,3,4-Trimetiladamantano, <i>cis</i>	1,3,4-TAc	163	178	23,49
12	1,3,4-Trimetiladamantano, <i>trans</i>	1,3,4-TAt	163	178	23,72
13	1,2,5,7- Tetrametiladamantano	1,2,5,7-TrA	177	192	23,95
14	1-Etiladamantano	1-EA	135	164	24,36
15	1-Etil-3-metiladamantano	1-E-3-MA	149	178	24,97
16	1-Etil-3,5-dimetiladamantano	1-E-3,5-DA	163	192	25,21
17	2-Etiladamantano	2-EA	135	164	25,82
<i>Diamantanos</i>					
18	Diamantano	Dia	188	188	36,84
19	4-Metildiamantano	4-MD	187	202	37,41
20	4,9-Dimetildiamantano	4,9-MD	201	216	37,94
21	1-Metildiamantano	1-MD	187	202	39,00
22	1,4 e 2,4-Dimetildiamantano	1,4 e 2,4-DD	201	216	39,14
23	4,8-Dimetildiamantano	4,8-DD	201	216	39,36
24	Trimetildiamantano	TD	215	230	39,45
25	3-Metildiamantano	3-MD	187	202	40,08
26	3,4-Dimetildiamantano	3,4-DD	201	216	40,55

Tabela 4.3. Identificação dos padrões deuterados

N ^{os} dos Picos	Nomenclatura	Abreviatura	Pico Base (<i>m/z</i>)	M ⁺ . (<i>m/z</i>)	t _R (min)
<i>Padrões internos</i>					
1	Adamantano-d ₁₆	Ada-d ₁₆	152	152	16,64
2	<i>n</i> -Dodecano-d ₂₆	n-Dd ₂₆	66	196	22,61
3	<i>n</i> -Hexadecano-d ₃₄	n-Hd ₃₄	66	252	40,17

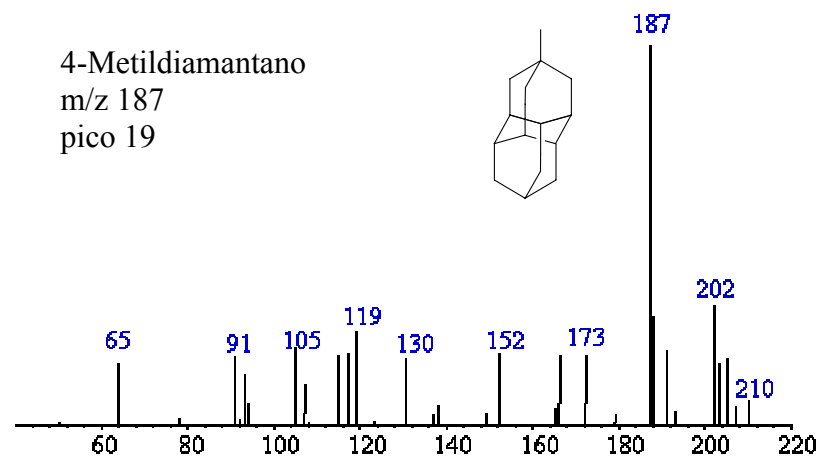
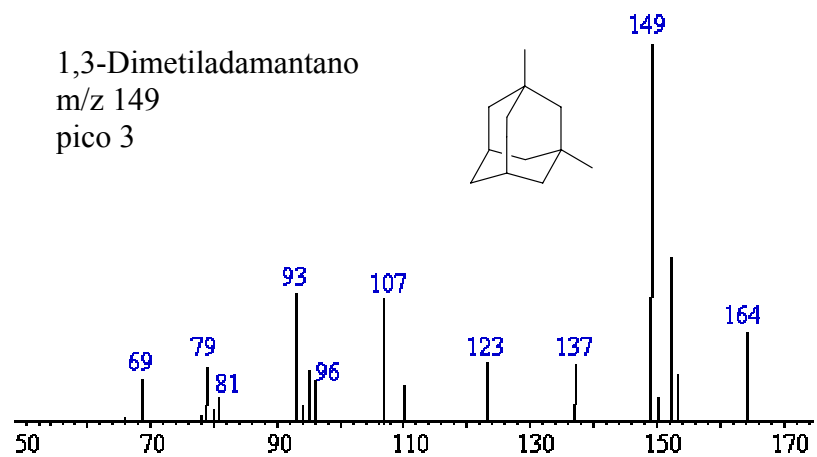
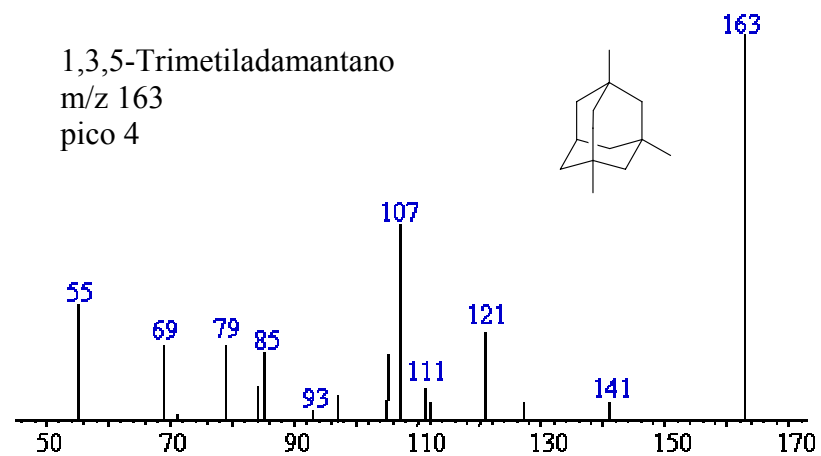
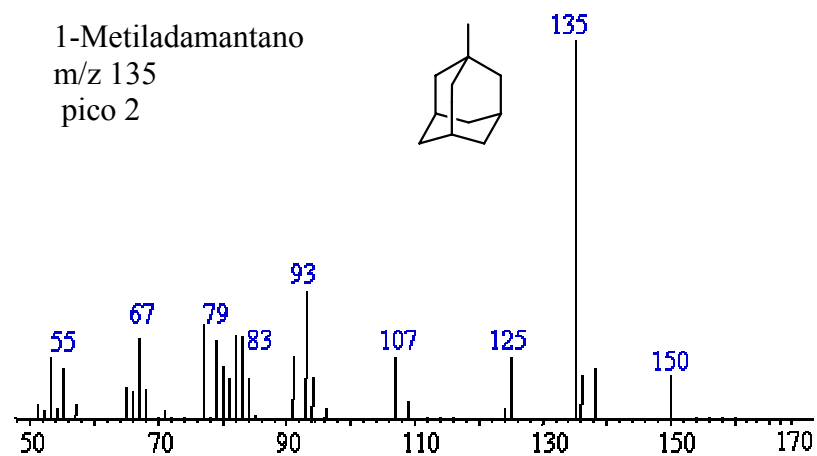


Figura 4.10. Espectros de massas de alguns diamantóides analisados nas amostras, dados obtidos da amostra LSS-A.

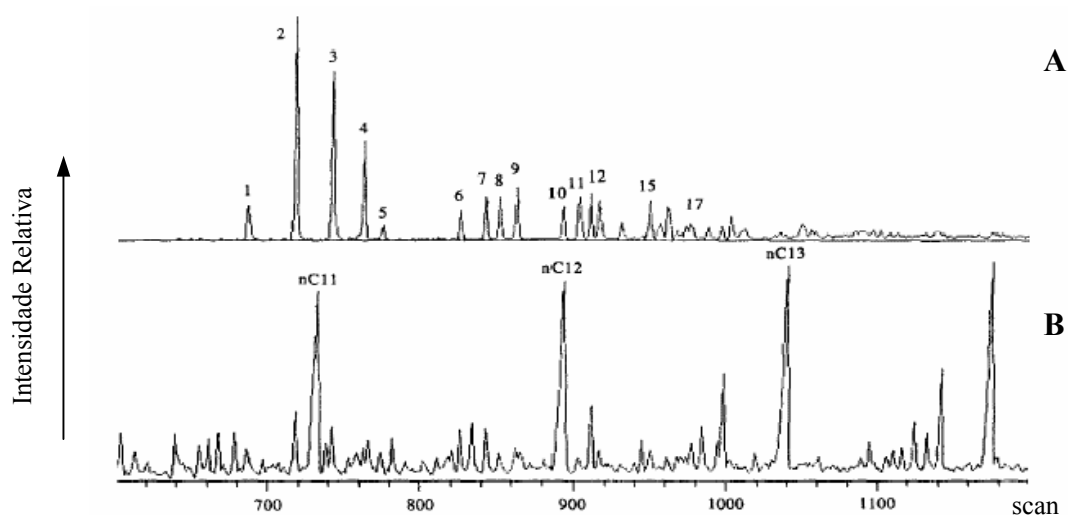


Figura 4.11. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177 (A) e cromatograma de íons totais (B) de condensados da Bacia Yinggehai (bacia localizada no sul da China) mostrando a eluição dos adamantanos entre os nC_{10} e nC_{13} (CHEN *et al.*, 1996).

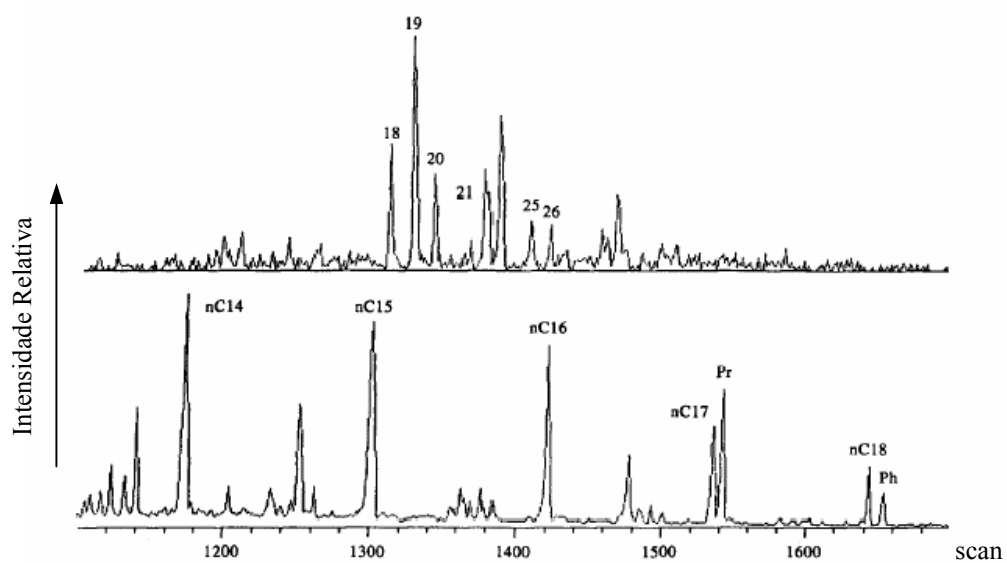


Figura 4.12. Cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187 e 201 característicos dos diamantanos (A) e cromatograma de íons totais (B) de condensados da Bacia Yinggehai (bacia localizada no sul da China) mostrando a eluição dos diamantanos entre os nC_{15} e nC_{16} (CHEN *et al.*, 1996).

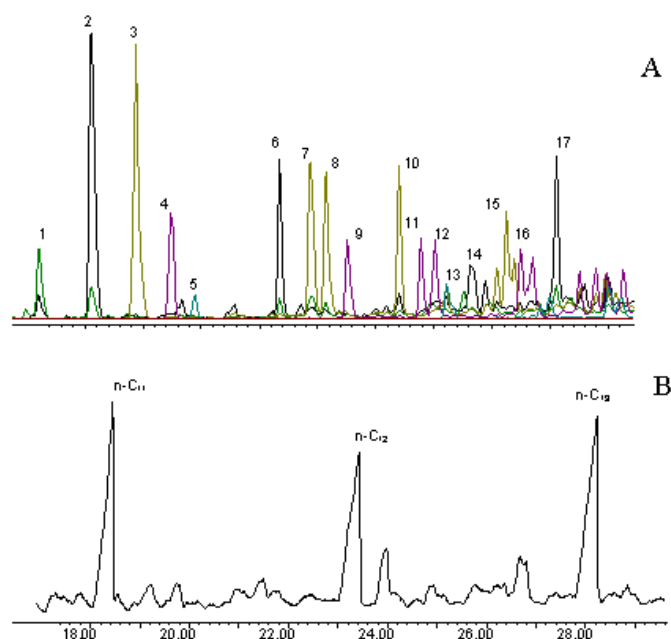


Figura 4.13. Cromatograma de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177 do óleo LSS-5 da bacia LSS (A) e cromatograma de íons totais, mostrando a eluição dos adamantanos entre os nC_{10} e nC_{13} (B). A identificação dos picos é descrita por CHEN *et al.* (1996) e suas identificações são descritas na Tabela 4.2.

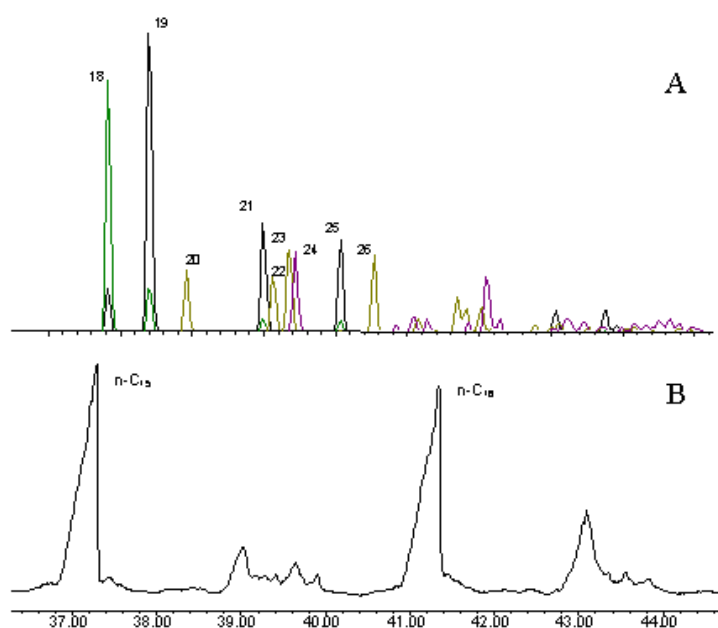


Figura 4.14. Cromatograma de massas dos íons m/z 188, 187 e 201 do óleo LSS-5 da bacia LSS (A) e cromatograma de íons totais, mostrando a eluição dos diamantanos entre os nC_{15} e nC_{16} (B). A identificação dos picos é descrita por CHEN *et al.*, 1996 e suas identificações são descritas na Tabela 4.2.

4.4.2 Avaliação da Influência do Modo de Fracionamento sobre a Distribuição de Diamantóides

Após a realização experimental dos modos de fracionamento, descritos no capítulo 3.2.3., analisou-se as frações de hidrocarbonetos saturados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os resultados mostram que o modo 1 apresenta uma melhor eficiência, um menor tempo de fracionamento e utiliza um menor volume de solventes para eluição da amostra. No modo 1, a amostra percorre a coluna seca e a fração de hidrocarbonetos saturados não sofre a etapa de evaporação. Isso permite uma melhor separação das frações presentes no óleo e evita qualquer possível perda dos diamantóides durante o processo de evaporação, processo no qual estes hidrocarbonetos leves são facilmente perdidos. Assim, é mais fácil concentrar todos os compostos de diamantóides na fração que eles são encontrados.

Os cromatogramas de massas obtidos pelos dois modos de fracionamento estudados estão apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16 e é possível observar a grande diferença na abundância relativa dos dois cromatogramas. A abundância relativa dos compostos no cromatograma de massas característicos dos adamantanos obtidos a partir do modo 1 (Figura 4.15A) é aproximadamente 6 vezes maior que no cromatograma de massas obtido a partir do modo 2 (Figura 4.15B). O mesmo pode ser observado para os compostos pertencentes à classe dos diamantanos (Figura 4.16A e B). O modo de fracionamento 1 mostrou-se o modo mais adequado e desta forma, para todas as amostras neste estudo, seguiu-se o procedimento descrito no modo 1.

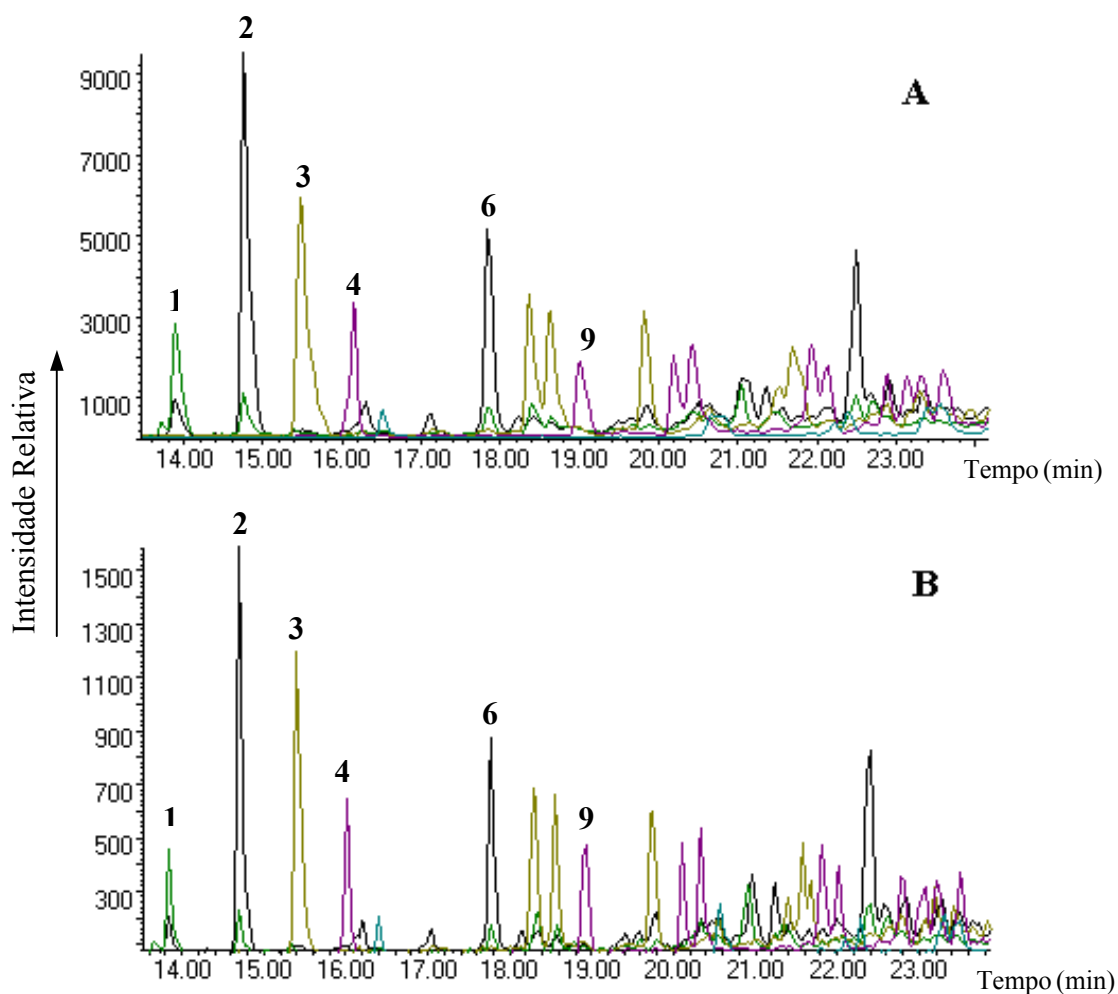


Figura 4.15. Cromatogramas de massas dos íons m/z 135, 136, 149, 163 e 177, característicos dos adamantanos, para a fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo LSS-A da bacia LSS, obtidos a partir dos modos de fracionamento 1 (A) e 2 (B).

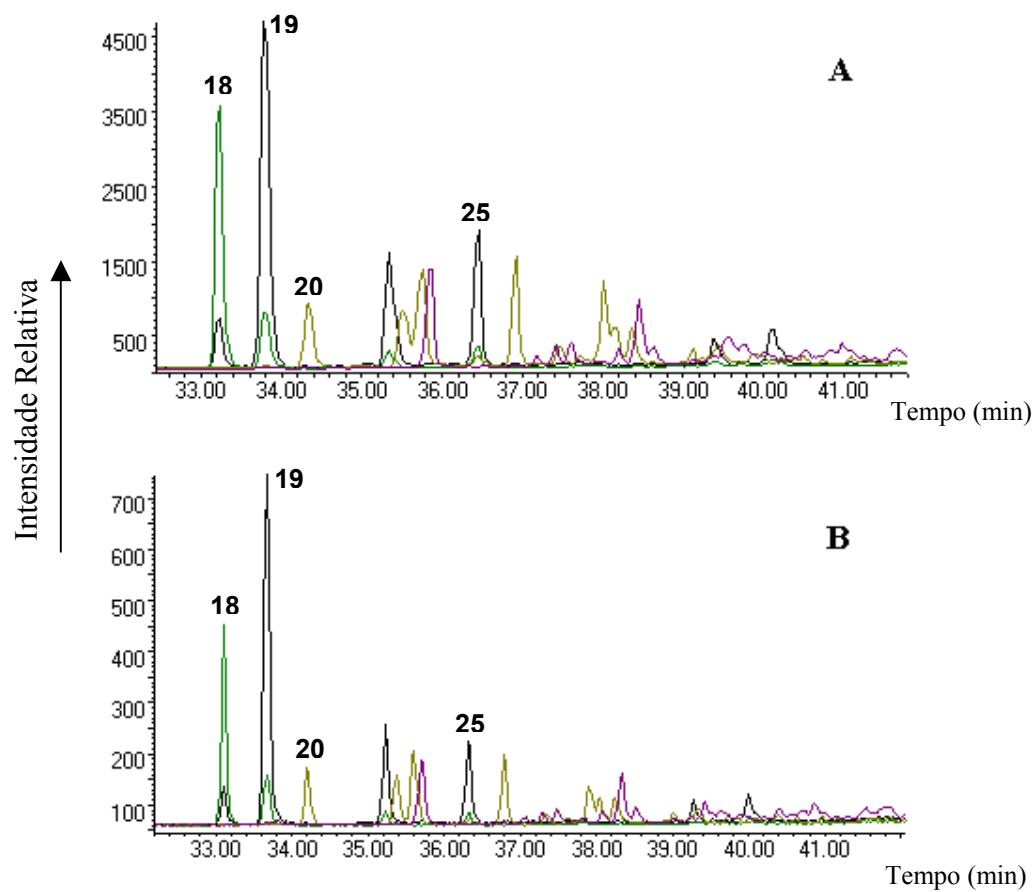


Figura 4.16. Cromatogramas de massas dos íons m/z 187, 188, 201, 215, característicos dos diamantanos, para a fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo LSS-A da bacia LSS, obtidos a partir dos modos de fracionamento 1 (A) e 2 (B).

4.4.3 Quantificação dos Diamantóides Utilizando Padrões Autênticos

Foram determinadas as concentrações absolutas e relativas para os diamantóides selecionados (para os que foram adquiridos os padrões, vide capítulo 3.3) através do auxílio de curvas de calibração com os padrões autênticos e padrão interno. Para os demais diamantóides (sem padrão autêntico) e para os biomarcadores (estigmastano), as concentrações são relativas aos padrões internos: *n*-dodecano- d_{26} para os adamantanos e *n*-hexadecano- d_{34} para os biomarcadores e para os diamantanos (proposto por SCHULZ *et al.*, 2001). Não foi utilizada a curva de calibração para estes casos por não terem sido adquiridos os padrões. As concentrações estão descritas nas Tabelas 4.4 a 4.7.

A quantificação dos diamantóides nas amostras de óleo da bacia LSS indicam que o óleo LSS-6 apresentou a maior concentração de diamantóides seguido do óleo LSS-4. A menor quantidade de diamantóides foi apresentada pelas amostras LSS-3S e LSS-B. Para as bacias LSJ e LSC, as amostras de maior concentração de diamantóides foram LSJ-74 e LSC-07 e as amostras de menor concentração foram LSJ-49 e LSC-11. As concentrações de diamantóides no óleo LCP-1 são menores que às concentrações da amostra LSS-3S.

Tabela 4.4. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LCP, LSJ e LSC. As concentrações absolutas foram reportadas em (ng/mg).

N ^{os} dos Picos	Composto	<i>m/z</i>	LCP-1	LSJ-74	LSJ-71	LSJ-49	LSJ-21	LSC-07	LSC-10	LSC-11	LSC-09
<i>Adamantanos</i>											
1	Adamantano	136	3,27	17,83	17,10	2,74	5,30	10,64	5,90	2,19	5,82
2	1-Metiladamantano	135	4,84	42,54	39,86	13,13	4,42	17,86	8,26	2,76	8,83
3	1,3-Dimetiladamantano	149	3,66	29,96	27,38	19,73	1,58	8,78	4,46	1,16	4,85
4	1,3,5-Trimetiladamantano	163	2,20	23,57	20,24	19,34	0,25	4,37	1,92	0,55	2,79
6	2-Metiladamantano	135	7,54	35,94	34,31	14,97	8,87	20,39	9,30	3,47	12,97
7	1,4-Dimetiladamantano, <i>cis</i>	149	17,81	142,19	131,73	107,43	21,22	59,81	34,19	11,11	40,87
8	1,4-Dimetiladamantano, <i>Trans</i>	149	22,91	163,93	150,30	120,72	27,91	66,63	41,48	13,19	45,85
10	1,2-Dimetiladamantano	149	10,12	57,91	52,55	49,58	10,54	24,19	15,61	4,87	18,61
14	1-Etiladamantano	135	3,44	8,74	8,01	6,20	1,36	4,18	1,90	0,33	2,46
15	1-Etil-3-metiladamantano	149	4,53	20,20	17,87	23,02	1,49	4,27	1,18	0,62	6,30
17	2-Etiladamantano	135	8,04	26,18	24,28	18,23	8,45	14,31	7,32	2,33	10,42
<i>Diamantanos</i>											
18	Diamantano	188	3,69	3,48	3,04	5,80	1,37	1,29	1,32	0,69	1,36
21	1-Metildiamantano	187	1,81	3,90	3,59	5,76	1,88	1,75	1,54	1,03	1,90

Tabela 4.5. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LCP, LSJ e LSC. As concentrações relativas foram reportadas em (ng/mg).

N ^{os} dos Picos	Composto	<i>m/z</i>	LCP-1	LSJ-74	LSJ-71	LSJ-49	LSJ-21	LSC-07	LSC-10	LSC-11	LSC-09
<i>Adamantanos</i>											
1	Adamantano	136	6,03	13,76	12,80	2,56	4,18	8,94	4,84	1,98	4,53
2	1-Metiladamantano	135	15,53	84,79	77,00	28,13	10,02	39,10	17,90	6,79	18,04
3	1,3-Dimetiladamantano	149	10,61	80,95	71,87	55,50	6,58	27,15	14,21	4,86	14,54
4	1,3,5-Trimetiladamantano	163	3,43	43,97	36,77	37,20	1,97	9,91	4,93	2,02	6,23
5	1,3,5,7- Tetrametiladamantano	177	20,83	8,64	6,86	9,64	0,36	1,35	0,91	0,36	1,11
6	2-Metiladamantano	135	13,61	36,06	33,34	15,80	8,93	22,15	9,82	3,98	12,68
7	1,4-Dimetiladamantano, <i>cis</i>	149	11,52	50,50	45,25	39,07	7,28	22,84	12,28	4,19	13,78
8	1,4-Dimetiladamantano, <i>Trans</i>	149	12,33	51,99	46,09	39,16	8,35	22,63	13,15	4,32	13,67
9	1,3,6-Trimetiladamantano	163	37,30	63,82	54,89	53,46	3,19	17,65	8,79	3,48	11,95
10	1,2-Dimetiladamantano	149	16,29	54,22	47,60	47,51	9,49	24,37	14,76	4,84	16,53
11	1,3,4-Trimetiladamantano, <i>cis</i>	163	30,51	37,04	30,18	48,17	3,21	13,44	8,23	3,38	11,93
12	1,3,4-Trimetiladamantano, <i>trans</i>	163	38,89	62,59	52,10	55,14	4,42	18,34	9,00	3,86	12,76
13	1,2,5,7- Tetrametiladamantano	177	42,83	39,48	32,48	45,73	1,49	9,18	5,15	2,13	7,83
14	1-Etiladamantano	135	12,94	23,24	20,80	17,38	4,81	12,63	6,26	1,89	7,31
15	1-Etil-3-metiladamantano	149	14,24	48,69	41,82	56,60	4,44	11,85	3,87	2,24	15,05
16	1-Etil-3,5-dimetiladamantano	163	40,57	60,95	51,91	58,05	5,73	22,96	12,62	4,96	29,20
17	2-Etiladamantano	135	26,91	53,99	48,57	38,92	17,39	32,13	16,04	5,75	21,05
<i>Diamantanos</i>											
18	Diamantano	188	1,24	5,32	4,14	10,36	0,68	0,96	0,83	0,19	0,71
19	4-Metildiamantano	187	68,63	11,28	8,79	21,88	0,83	1,58	0,91	0,27	0,90
20	4,9-Dimetildiamantano	201	16,68	5,97	4,50	9,75	0,16	0,70	0,31	0,16	0,46
21	1-Metildiamantano	187	1,09	6,77	5,50	12,25	0,64	1,13	0,21	0,19	0,80
22	1,4 e 2,4-Dimetildiamantano	201	16,36	6,43	4,86	9,79	0,35	0,65	0,38	0,13	0,43
23	4,8-Dimetildiamantano	201	27,29	7,21	5,48	10,35	0,36	0,74	0,41	0,14	0,43
24	Trimetildiamantano	215	19,82	5,13	4,04	8,84	0,17	0,43	0,25	0,09	0,35
25	3-Metildiamantano	187	22,26	6,03	4,76	10,46	0,52	1,14	0,63	0,18	0,71
26	3,4-Dimetildiamantano	201	20,18	11,67	9,33	17,20	0,44	1,82	0,93	0,30	1,30

Tabela 4.6. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LSS. As concentrações absolutas foram reportadas em (ng/mg).

N ^{os} dos Picos	Composto	<i>m/z</i>	LSS-A	LSS-B	LSS-5	LSS-6	LSS-3	LSS-D	LSS-2S	LSS-3S	LSS-4S	LSS-5S
<i>Adamantanos</i>												
1	Adamantano	136	66,29	6,74	44,77	184,67	86,63	37,17	25,38	4,13	64,73	34,37
2	1-Metiladamantano	135	72,19	7,86	61,91	263,34	134,17	69,39	54,73	8,92	166,91	77,41
3	1,3-Dimetiladamantano	149	42,13	4,50	19,10	177,65	83,95	48,34	39,08	8,12	124,03	57,55
4	1,3,5-Trimetiladamantano	163	21,41	2,19	21,91	102,70	42,93	30,55	19,69	4,33	61,27	29,80
6	2-Metiladamantano	135	71,83	6,98	57,79	246,75	121,54	42,60	54,49	11,32	148,50	67,01
7	1,4-Dimetiladamantano, <i>cis</i>	149	207,90	22,07	162,90	752,41	399,58	173,02	163,32	38,09	530,42	214,72
8	1,4-Dimetiladamantano, <i>Trans</i>	149	221,33	23,89	229,75	812,12	448,22	185,47	180,44	45,16	604,63	230,22
10	1,2-Dimetiladamantano	149	73,59	7,36	62,13	258,73	141,11	74,46	61,79	18,18	200,45	75,98
14	1-Etiladamantano	135	14,62	0,93	12,52	52,53	26,32	11,11	11,28	3,78	31,04	14,02
15	1-Etil-3-metiladamantano	149	28,89	2,81	28,41	113,69	57,00	25,56	22,94	4,64	69,81	28,24
17	2-Etiladamantano	135	44,80	0,65	36,87	43,73	57,76	19,47	34,68	9,62	75,59	40,99
<i>Diamantanos</i>												
18	Diamantano	188	23,11	34,50	25,03	30,14	21,44	6,22	23,39	4,46	54,79	38,41
21	1-Metildiamantano	187	11,16	16,05	12,37	14,00	11,41	4,79	10,77	2,45	28,64	17,39

Tabela 4.7. Resultado da análise quantitativa das amostras de óleo referentes às bacias LSS. As concentrações relativas foram reportadas em (ng/mg).

N ^{os} dos Picos	Composto	m/z	LSS-A	LSS-B	LSS-5	LSS-6	LSS-3	LSS-D	LSS-2S	LSS-3S	LSS-4S	LSS-5S
Adamantanos												
1	Adamantano	136	51,29	5,61	31,79	155,34	82,36	43,71	59,26	7,84	152,04	79,84
2	1-Metiladamantano	135	146,39	17,60	114,99	578,26	332,96	212,31	200,26	29,81	606,05	280,24
3	1,3-Dimetiladamantano	149	115,79	14,69	49,46	524,19	280,52	200,17	155,26	28,29	495,14	227,64
4	1,3,5-Trimetiladamantano	163	41,14	5,56	38,52	209,19	99,41	87,88	63,83	10,69	205,19	97,54
5	1,3,5,7- Tetrametiladamantano	177	20,83	3,03	8,96	48,24	18,30	13,79	3,03	8,96	48,24	18,30
6	2-Metiladamantano	135	73,29	7,75	54,01	273,37	152,10	66,05	103,85	20,20	280,52	126,11
7	1,4-Dimetiladamantano, <i>cis</i>	149	75,73	8,23	54,23	299,14	179,15	94,79	100,07	23,19	318,20	129,46
8	1,4-Dimetiladamantano, <i>Trans</i>	149	72,09	7,81	68,32	289,27	179,95	90,72	98,16	23,79	324,35	123,50
9	1,3,6-Trimetiladamantano	163	37,30	4,23	33,41	162,37	99,58	87,71	4,23	33,41	162,37	99,58
10	1,2-Dimetiladamantano	149	70,70	7,29	54,55	271,19	166,80	107,53	97,61	28,14	311,44	118,26
11	1,3,4-Trimetiladamantano, <i>cis</i>	163	30,51	3,49	12,46	108,89	69,82	85,21	3,49	12,46	108,89	69,82
12	1,3,4-Trimetiladamantano, <i>trans</i>	163	38,89	4,15	43,02	164,87	108,19	95,01	4,15	43,02	164,87	108,19
13	1,2,5,7- Tetrametiladamantano	177	42,83	5,21	16,84	83,55	53,22	64,15	5,21	16,84	83,55	53,22
14	1-Etiladamantano	135	38,79	3,96	30,65	147,55	84,09	45,66	52,33	14,15	151,89	65,47
15	1-Etil-3-metiladamantano	149	71,01	7,90	63,86	301,91	171,12	95,10	98,86	14,20	312,27	121,71
16	1-Etil-3,5-dimetiladamantano	163	40,57	4,10	32,46	155,51	98,70	90,45	4,10	32,46	155,51	98,70
17	2-Etiladamantano	135	93,87	2,73	70,85	100,04	148,34	63,14	126,54	31,62	276,87	148,17
Diamantanos												
18	Diamantano	188	47,72	72,28	47,19	69,06	54,86	16,12	48,68	3,22	124,11	84,18
19	4-Metildiamantano	187	68,63	104,51	69,01	98,90	81,15	22,10	104,51	69,01	98,90	81,15
20	4,9-Dimetildiamantano	201	16,68	25,44	16,61	23,59	19,99	9,37	25,44	16,61	23,59	19,99
21	1-Metildiamantano	187	28,17	42,56	28,63	40,56	36,66	12,33	25,92	2,93	75,28	43,89
22	1,4 e 2,4-Dimetildiamantano	201	16,36	25,34	16,32	23,45	20,35	9,35	25,34	16,32	23,45	20,35
23	4,8-Dimetildiamantano	201	27,29	42,71	26,42	39,90	31,81	10,26	42,71	26,42	39,90	31,81
24	Trimetildiamantano	215	19,82	32,04	16,43	24,30	19,28	7,02	32,04	16,43	24,30	19,28
25	3-Metildiamantano	187	22,26	32,66	22,76	31,50	29,92	7,67	32,66	22,76	31,50	29,92
26	3,4-Dimetildiamantano	201	20,18	29,88	20,27	27,49	26,72	14,59	29,88	20,27	27,49	26,72

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

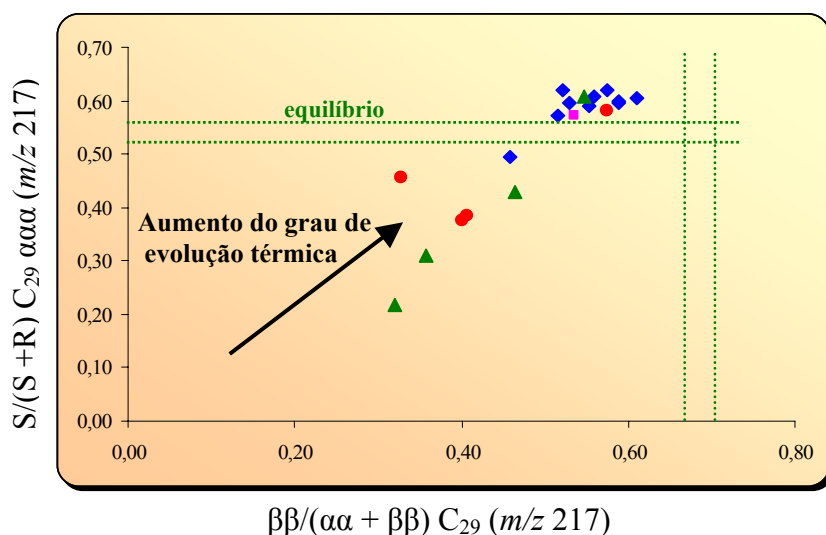
5.1 Grau de Evolução Térmica dos Óleos

5.1.1 Biomarcadores

Uma série de parâmetros de biomarcadores propostos na literatura como indicadores do nível de evolução térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1991; WAPLES e MACHIYHARA, 1991; WASEDA e NISHITA, 1998; PETERS *et al.*, 2005) foram calculados (Tabela 5.1) e avaliados para os óleos em estudo. No entanto, somente os parâmetros que melhor caracterizam as amostras são utilizados na discussão dos resultados.

Tabela 5.1 Valores dos parâmetros dependentes da maturação térmica para os óleos em estudo

Amostras	$22[S/(S+R)]H32$	$Ts/(Ts + Tm)$	$C29Ts/(H29+C29Ts)$	$M30/H30$	Tric/Hopan	$S/(S+R) (C29\alpha\alpha\alpha)$	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)(C29)$
LSS-A	-	0,72	0,35	-	6,27	0,61	0,61
LSS-B	0,59	0,70	0,50	0,13	0,84	0,61	0,56
LSS-5	0,57	0,56	0,41	0,13	0,41	0,62	0,57
LSS-6	0,58	0,71	0,48	0,14	0,64	0,59	0,55
LSS-3	0,58	0,62	0,39	0,12	0,25	0,62	0,52
LSS-D	0,58	0,38	0,21	0,19	0,54	0,50	0,46
LSS-2S	-	0,89	0,30	-	5,74	0,60	0,59
LSS-3S	0,59	0,37	0,21	0,16	0,78	0,60	0,53
LSS-4S	0,58	0,59	0,40	0,12	0,26	0,57	0,51
LSS-5S	-	0,87	0,58	0,26	2,75	0,60	0,59
LCP-1	0,57	0,57	0,32	0,13	0,18	0,57	0,54
LSJ-74	0,52	0,44	0,43	0,10	0,49	0,22	0,32
LSJ-71	0,52	0,50	0,37	0,08	0,51	0,31	0,36
LSJ-49	0,54	0,24	0,45	0,10	1,27	0,43	0,46
LSJ-21	0,56	0,57	0,40	0,12	0,38	0,61	0,55
LSC-07	0,62	0,62	0,29	0,11	0,58	0,58	0,48
LSC-10	0,62	0,47	0,24	0,13	0,49	0,38	0,41
LSC-11	0,59	0,44	0,23	0,11	0,66	0,46	0,33
LSC-09	0,62	0,51	0,24	0,10	1,86	0,38	0,40



Legenda

▲ Bacia LSJ ● Bacia LSC ■ Bacia LCP ◆ Bacia LSS

Figura 5.1. Correlação dos parâmetros de maturação térmica ($\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} (m/z 217) e $S/(S+R)$ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217), baseados na aparente isomerização de centros assimétricos do C_{29} esterano para os óleos das áreas em estudo.

Com o aumento da maturação térmica, a isomerização no C-20 dos $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)-C_{29}$ esteranos aumenta a razão $20[S/(S+R)]$ de zero para aproximadamente 0,5 (valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,55), pois onde inicialmente continha somente a configuração R (epímero biológico), passa a apresentar uma mistura das duas configurações R e S (epímero geológico; PETERS *et al.*, 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986).

Os resultados mostram que a maioria dos óleos da bacia LSS e os óleos LSC-07, LSJ-21 e LCP-1 apresentam valores de razão $20[S/(S+R)]$ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ acima da faixa de equilíbrio (entre 0,57 e 0,62). Nos óleos das bacias LSC e LSJ, os valores para a razão estão entre 0,22 e 0,46.

Com o aumento da maturação, a isomerização no C-14 e no C-17 nos esteranos regulares C_{29} 20S e 20R aumentam a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ de 0 para aproximadamente 0,7, cujos valores de equilíbrio se encontram entre 0,67 e 0,71 (PETERS *et al.*, 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986). Os resultados mostram que a maioria dos óleos da bacia LSS, os óleos LSC-07, LSJ-21 e LCP-1 apresentam valores de razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$

abaixo da faixa de equilíbrio (entre 0,5 a 0,61). Nos óleos das bacias LSC e LSJ, os valores para a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} se encontram na faixa entre 0,32 e 0,46. Os óleos das bacias LSS e LCP-1 apresentam os maiores valores, enquanto os óleos das bacias LSJ e LSC apresentam os menores valores.

Na Figura 5.1 correlaciona-se os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C_{29} esterano, razões $S/(S+R)$ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ versus $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} a fim de avaliar do grau de evolução térmica de óleos. Os resultados mostram que um grupo de amostras atingiu ou ultrapassou os valores de equilíbrio para a razão $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ $20[S/(S+R)]$ e altos valores de razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$. Um outro grupo de amostras apresenta valores menores (óleos da bacia LSC e LSJ) para ambas as razões e seus valores estão mais distantes da faixa de equilíbrio. Estes dados indicam que os óleos da bacia LSS e LCP-1, LSC-07 e LSJ-21, se apresentam num estágio mais avançado de maturação térmica (pico da janela de geração de óleo; %Ro>0,6-0,7). É importante ressaltar que ao atingir a faixa de equilíbrio, o valor da razão de isomerização dos esteranos permanece constante, mesmo que apresente maior grau de maturação térmica.

Alguns estudos mostram que um óleo que possui menor grau de evolução térmica apresenta maiores concentrações relativas de C_{27} , C_{28} e C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ 20R esteranos, enquanto um óleo de maior evolução térmica apresenta menor abundância relativa desses compostos (PETERS *et al.*, 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; WAPLES e MACHIHARA, 1991; FARRIMOND *et al.*, 1998). Neste estudo, é possível evidenciar os diferentes níveis de maturação dos óleos através das abundâncias relativas de C_{27} , C_{28} e C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ 20R esteranos observadas nos cromatogramas de massas do íon m/z 217 (Figura 5.2).

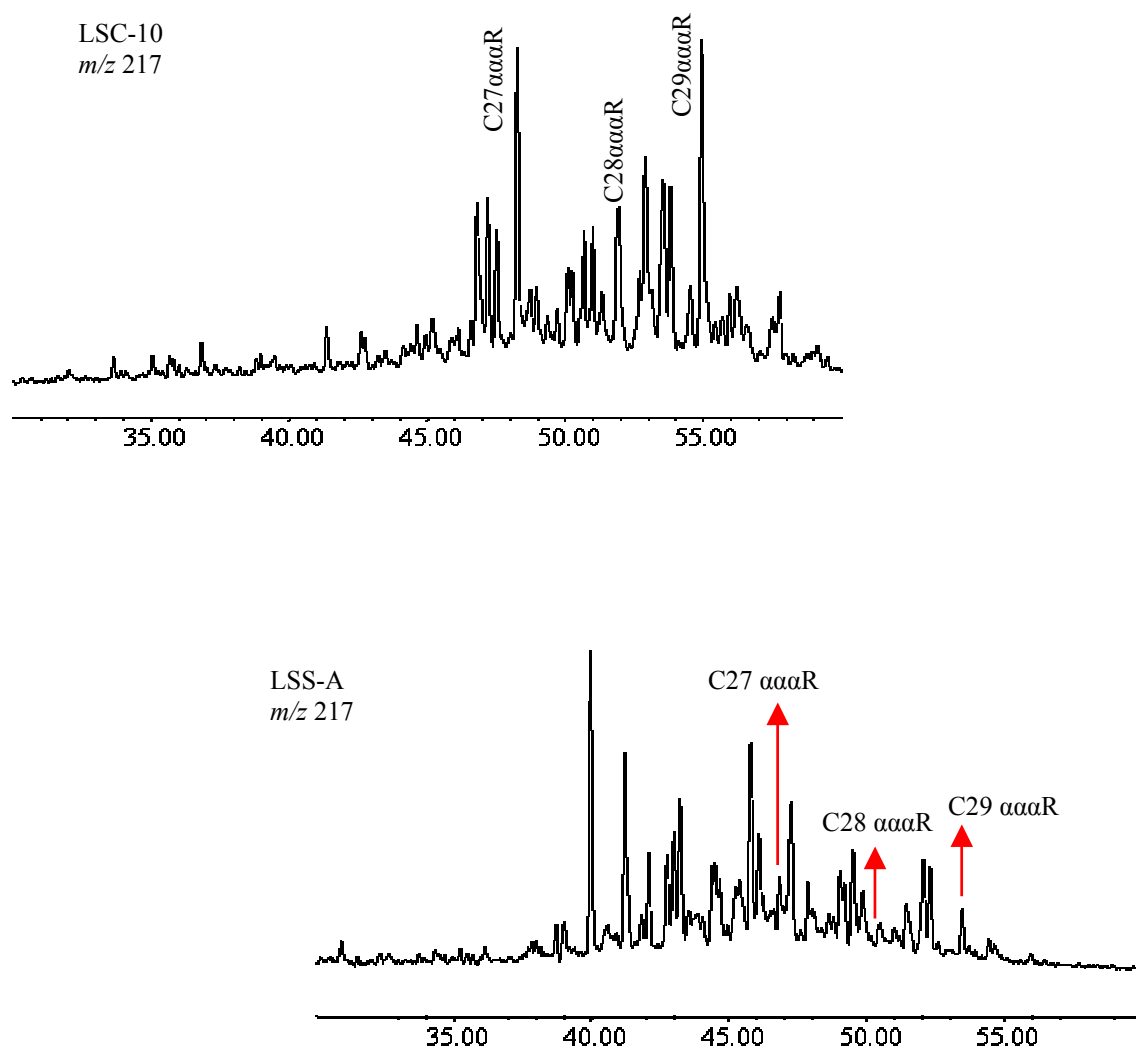
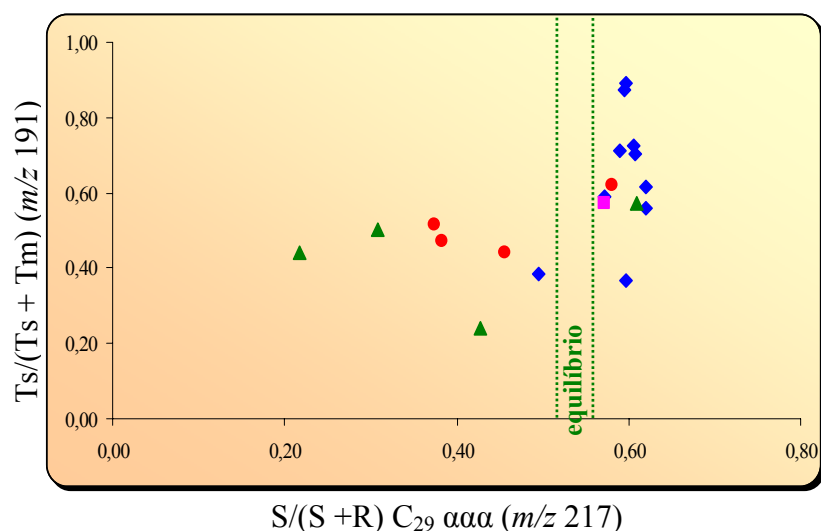


Figura 5.2. Cromatogramas de massas m/z 217 das amostras de óleo LSC-10 e LSS-A mostrando as diferentes proporções de $\alpha\alpha\alpha$ 20R para um óleo menos maduro e para um óleo mais maduro, respectivamente.



Legenda

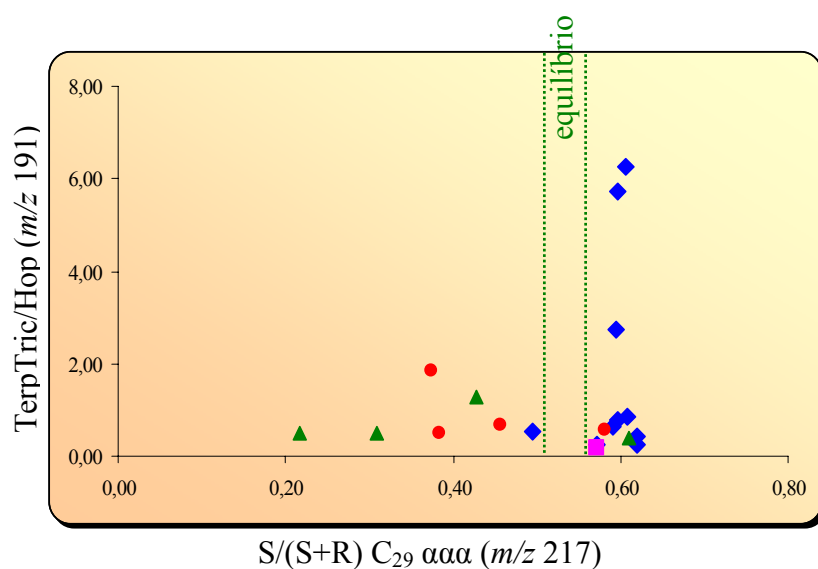
▲ Bacia LSJ ● Bacia LSC ■ Bacia LCP ◆ Bacia LSS

Figura 5.3. Correlação dos parâmetros indicadores de maturação térmica $S/(S+R) C_{29} \alpha\alpha\alpha (m/z 217)$ versus $Ts/(Ts+Tm) (m/z 191)$ para os óleos em estudo.

A razão C_{29} esterano $20S/(20S + 20R)$ alcança seus valores de equilíbrio antes ou durante o início da janela de geração de óleo enquanto a razão $Ts/(Ts+Tm)$, que aumenta de 0 a 1 com o aumento da maturação (WASEDA e NISHITA, 1998), alcança seu valor final em torno do final da janela de geração (WASEDA e NISHITA, 1998; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Por esta razão, após o pico da janela de geração, a razão $20S/(20S + 20R)$ permanece constante no seu valor de equilíbrio e somente a razão $Ts/(Ts+Tm)$ aumenta com o aumento da maturação (WASEDA e NISHITA, 1998).

Nenhuma das amostras estudadas alcança o valor máximo da razão $Ts/(Ts+Tm)$, cujo valor mínimo foi de 0,24 para a amostra LSJ-49 e o valor máximo foi de 0,89 para a amostra LSS-2S. Já 2/3 das amostras estudadas alcançam seus valores de equilíbrio para a razão $20S/(S+R)$. Nota-se que quando se correlaciona as razões $Ts/(Ts+Tm)$ e C_{29} esterano $20S/(S+R)$ (Figura 5.3), as amostras que apresentam os maiores graus de maturação não diferem das que apresentam a mesma característica na correlação entre as razões C_{29} esterano $20S/(S+R)$ e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (Figura 5.1).

A correlação entre $T_s/(T_s + T_m)$ e $20S/(S+R)$ permite uma melhor distribuição das amostras, pois os óleos que apresentam valores na faixa de equilíbrio da razão $20S/(S+R)$, apresentam valores crescentes de razão $T_s/(T_s+T_m)$, podendo citar LSS-A, LSS-2S e LSS-5S como os óleos de mais alto grau de evolução térmica. Assim, a razão $T_s/(T_s+T_m)$ auxilia na indicação de que algumas amostras parecem ter ultrapassado o limite de equilíbrio da razão de isomerização dos C_{29} esteranos. As amostras LSJ-21, LSC-07 e LCP-1, em ambas as correlações realizadas (Figura 5.1 e 5.3), demonstra ter um grau elevado de evolução térmica, fato que é confirmado pelos maiores valores nas razões de isomerização de esteranos e hopanos, dentre as amostras estudadas.



Legenda

▲ **Bacia LSJ** ● **Bacia LSC** ■ **Bacia LCP** ◆ **Bacia LSS**

Figura 5.4. Correlação dos parâmetros indicadores de maturação térmica $S/(S+R) C_{29} \alpha\alpha\alpha (m/z 217)$ e terpanos tricíclicos/hopanos ($m/z 191$) para os óleos das áreas em estudo.

Dentre os óleos da bacia LSS, somente a amostra LSS-D não se apresenta na faixa de equilíbrio da razão $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20[S/(S+R)]$. Entretanto, as amostras LCP-1, LSC-07, LSJ-21 e a maioria dos óleos da bacia LSS apresentam seus valores na faixa de equilíbrio da razão $C_{29} \alpha\alpha\alpha S/(S+R)$. As amostras apresentam valores de razão terpanos

tricíclicos/hopanos entre 0,2 e 6,3. Em geral, as amostras LSS apresentam os maiores valores para a razão terpanos tricíclicos/hopanos. Os óleos da bacia LSJ apresentam valores de terpanos tricíclicos/hopanos entre 0,38 e 0,51, apresentando um valor discrepante para a amostra LSJ-49. Já na bacia LSC, os valores foram entre 0,49 e 0,66, tendo seu valor máximo na amostra LSC-09.

Na Figura 5.4 correlaciona-se as razões $S/(S+R)$ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ e terpanos tricíclicos/hopanos. Dentre as amostras da bacia LSS, os óleos LSS-A, LSS-2S e LSS-5S apresentam os maiores valores para a razão terpanos tricíclicos/ 17α -hopanos. Assim, como a razão $Ts/(Ts+Tm)$, a razão terpanos tricíclicos/ 17α -hopanos auxilia na indicação de que algumas amostras parecem ter ultrapassado o limite de equilíbrio da razão de isomerização dos esteranos, uma vez que os óleos que apresentam valores da razão $20[S/(S+R)]$ na faixa de equilíbrio, apresentam valores crescentes de razão terpanos tricíclicos/ 17α -hopanos. Desta maneira, pode-se dizer que os óleos LSS-A, LSS-2S e LSS-5S são os que apresentam o grau de evolução térmica mais elevado. As amostras que apresentam alta abundância de terpanos tricíclicos e, conseqüentemente, alta razão terpanos tricíclicos/ 17α -hopanos, não apresentam indícios de biodegradação, uma vez que o composto 25-norhopano não se mostra abundante.

Alguns estudos mostram que uma amostra de menor grau de evolução térmica apresenta uma menor abundância relativa dos terpanos tricíclicos com relação aos hopanos e uma amostra de maior grau de evolução térmica apresenta baixa abundância relativa dos hopanos em relação aos terpanos tricíclicos (WAPLES e MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005).

É possível confirmar nos cromatogramas de massas do íon m/z 191 das amostras em estudo (Figura 5.5) que uma amostra de menor grau de evolução térmica apresenta uma menor abundância relativa dos terpanos tricíclicos com relação aos hopanos (Figura 5.5a), uma amostra de média evolução térmica mostra uma pequena diferença quanto a abundância relativa dos terpanos tricíclicos e hopanos com relação a amostra menos matura (Figura 5.5b), e uma amostra de maior grau de evolução térmica apresenta baixa abundância relativa dos hopanos em relação aos terpanos tricíclicos (Figura 5.5c).

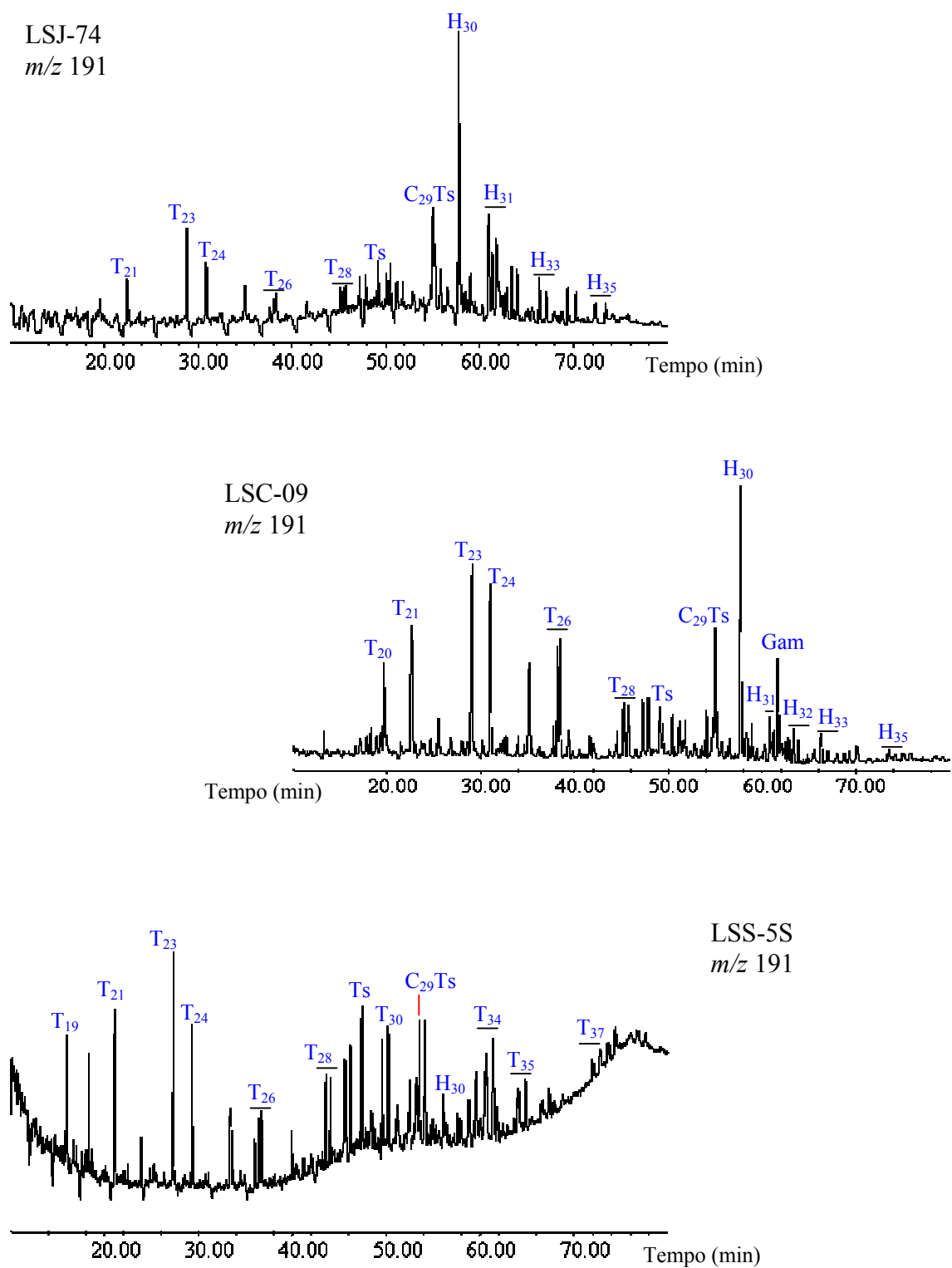
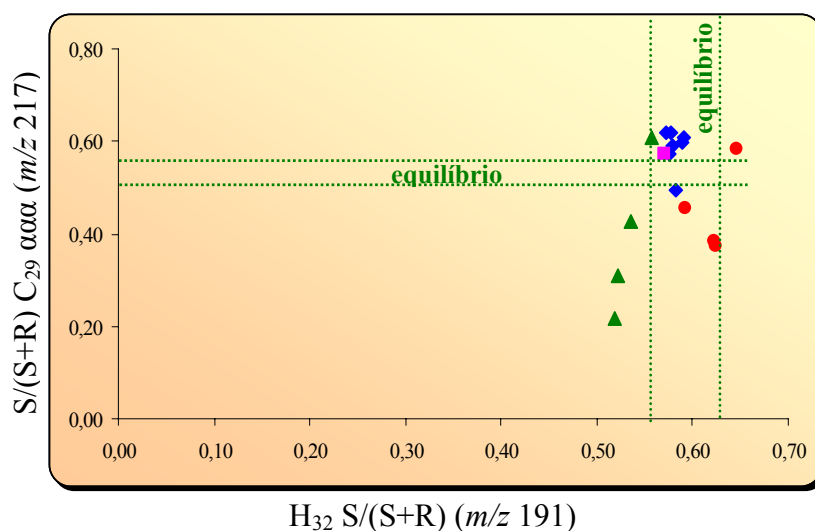


Figura 5.5. Cromatogramas de massas do íon m/z 191 demonstrando os diferentes graus de evolução térmica. a) menos madura- LSJ-74; b) média maturação-LSC-09; c) mais madura-LSS-5S.



Legenda

▲ **Bacia LSJ** ● **Bacia LSC** ■ **Bacia LCP** ◆ **Bacia LSS**

Figura 5.6. Correlação dos parâmetros indicadores de maturação térmica $H_{32}S/(S+R)$ (m/z 191) e $S/(S+R) C_{29} \alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) para os óleos em estudo.

A razão $22S/(22S+22R)$ aumenta de 0 a aproximadamente 0,6, com valores de equilíbrio na faixa de 0,57 a 0,62 durante a maturação térmica. Amostras cuja razão se encontra entre 0,50 a 0,54, mal entraram na faixa de geração de óleo, enquanto razões entre 0,57 a 0,62 indicam que a fase principal de geração foi alcançada ou ultrapassada (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980).

De acordo com os dados obtidos pela razão $H_{32}S/(S+R)$ observa-se que os valores se encontram na faixa entre 0,52 e 0,62 (Figura 5.6). A maioria das amostras, quando comparados com estudos anteriores (PETERS *et al.*, 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1980), exceto as que já não apresentam os homohopanos em abundância, indicam que a fase de geração foi alcançada.

5.1.2 Diamantóides

Vários parâmetros de maturação baseados em diamantóides têm sido propostos para o estudo de amostras altamente maduras (PETERS *et al.*, 2005). Baseado em estudos geoquímicos anteriores, onde hidrocarbonetos estáveis aumentam em abundância relativa sobre os menos estáveis com o aumento da maturação térmica, dois índices de diamantóides foram apresentados por CHEN *et al.* (1996) como novos parâmetros de maturação, utilizados por eles na avaliação térmica de óleos de bacias sedimentares chinesas. São eles:

%MAI = índice de metiladamantano = $1\text{-MA} / (1\text{-MA} + 2\text{-MA})$

%MDI = índice de metildiamantano = $4\text{-MD} / (1\text{-MD} + 3\text{-MD} + 4\text{-MD})$

De acordo com estudos realizados por CHEN *et al.* (1996) em bacias sedimentares chinesas que apresentam diferentes tipos de matéria orgânica, as amostras apresentam boas correlações entre MDI e %Ro, onde os índices de metiladamantano e metildiamantano aumentam com o aumento da reflectância de vitrinite das rochas. Desta forma, CHEN *et al.* (1996) apresenta as correlações dos dois parâmetros de diamantóides com os valores de reflectância de vitrinite, descritos na Tabela 5.2.

A fim de avaliar o grau de evolução térmica dos óleos em estudo, utiliza-se os parâmetros de maturação propostos por CHEN *et al.* (1996). Os valores de %MAI e %MDI (Tabela 5.3) foram calculados através das áreas dos compostos obtidas pelos cromatogramas de massas dos íons m/z 135 e m/z 187, respectivamente.

Tabela 5.2. Correlação entre os parâmetros de diamantóides, %MAI e %MDI, e reflectância de vitrinita, %Ro, de acordo com CHEN *et al.* (1996).

%MAI	%MDI	%Ro
50-70	30-40	1.1-1.3
70-80	40-50	1.3-1.6
80-90	50-60	1.6-1.9
>90	>60	>1.9

Tabela 5.3. Valores calculados para as razões de diamantóides, MAI e MDI, em percentagem, para as amostras de óleo em estudo.

BACIA	AMOSTRA	%MAI	%MDI
LSS	LSS-A	67	58
	LSS-B	69	58
	LSS-5	68	57
	LSS-6	68	58
	LSS-3	69	55
	LSS-D	76	52
	LSS-2S	66	57
	LSS-3S	60	42
	LSS-4S	68	54
	LSS-5S	69	58
LCP	LCP-1	53	44
LSJ	LSJ-74	70	47
	LSJ-71	70	46
	LSJ-49	64	49
	LSJ-21	53	42
LSC	LSC-07	64	41
	LSC-10	65	52
	LSC-11	63	42
	LSC-09	59	37

Nas amostras em estudo, os valores de %MAI para a bacia LSS se encontram na faixa entre 50 e 70 e os valores de %MDI se encontram na faixa entre 40 e 60. Nas amostras da bacia LSJ os valores de %MAI se encontram entre 50 e 70 e os valores de %MDI se encontram na faixa entre 40 e 50. Nas amostras da bacia LSC, os valores de %MAI se encontram entre 50 e 70 % e os valores de %MDI se encontram na faixa entre 35 e 55 e a amostra da bacia LCP apresenta os valores de 53 e 44 para %MAI e %MDI, respectivamente. De acordo com os valores obtidos, não é possível correlacionar diretamente os dois parâmetros de diamantóides (%MAI e %MDI) como proposto por CHEN *et al.* (1996). Os valores de %MDI calculados são maiores do que os valores propostos por CHEN *et al.* (1996). Acredita-se que os valores obtidos por CHEN *et al.* (1996) são específicos para a bacia chinesa estudada, não podendo aplicar às bacias em deste estudo.

Como não se dispõe de valores de reflectância de vitrinita, calculou-se os valores de %Ro equivalente (%Ro_[B]) segundo a equação proposta por SOFER *et al.* (1993). Esta equação que calcula as porcentagens de reflectância de vitrinita a partir dos esteranos foi obtida a partir do estudo de óleos do Sul da África e é importante ressaltar que o ideal é que cada bacia possua sua fórmula específica. A equação segundo SOFER *et al.* (1993) é descrita a seguir.

$$\%Ro_{[B]} = 0,5 (C_{29}\alpha\alpha\alpha \text{ esteranos } 20S/20R) + 0,35 \quad (\text{Equação 2})$$

Segundo os valores de %Ro_[B] (Tabela 5.4) verifica-se que a maioria dos óleos da bacia LSS se encontram na fase final da janela de geração, o que estaria de acordo com os valores de CHEN *et al.* (1996) se somente observar a correlação entre MAI e %Ro_[B], que indicam estar na faixa entre 1,1-1,3%. No entanto, ao correlacionar os três parâmetros, %MAI, %MDI e %Ro_[B], não se obtêm a relação dos valores proposta por CHEN *et al.* (1996).

Nos óleos da bacia LSJ e LSC, a correlação entre %MAI e os valores de %Ro propostos por CHEN *et al.* (1996), indicam que as amostras estão na faixa entre 1,1 e 1,3% e estes óleos estariam num grau mais elevado de maturação térmica do que os dados da maturação determinados mediante os terpanos, esteranos e %Ro_[B] propõem. Desta forma, utilizando as correlações de esteranos, S/(S+R) C₂₉ααα com valor máximo de

0,46 (exceto no óleo LJ-121) e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉ com valor máximo de 0,55 e os valores %Ro_[B], indica-se que os óleos são menos evoluídos termicamente que os óleos da bacia LSS. Este fato pode indicar que a correlação proposta por CHEN *et al.* (1996) não é aplicável diretamente a todos os grupos de óleos e/ou indica que as tendências dos valores de %MAI e %MDI publicados por CHEN *et al.* (1996) não funcionam para amostras com valores de %Ro abaixo do pico da janela de geração.

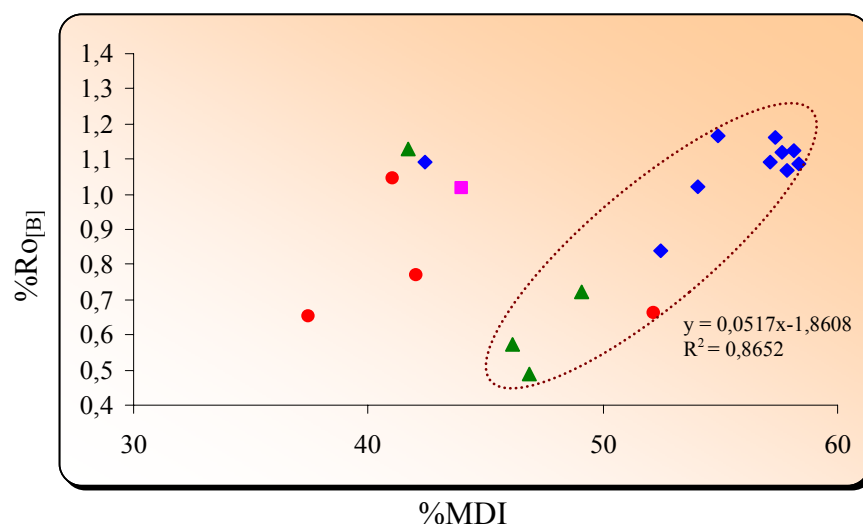
Algumas amostras apresentam discrepâncias quanto aos dados de biomarcadores e de diamantóides. Para o óleo LSS-D, o valor de %Ro_[B] é característico de amostra que se encontra no início da janela de geração e se correlaciona com os dados de biomarcadores como a razão S/(S+R) C₂₉ααα e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉ esterano. Já com os dados de diamantóides, esperava-se que seus valores de %MAI e %MDI fossem os menores da bacia. Este óleo apresenta o menor valor de MDI (52%), mas apresenta o maior valor de MAI (76%).

A amostra LSJ-21 apresenta alto valor de %Ro_[B] (1,1%) indicando que a fase principal de geração foi alcançada ou ultrapassada (%Ro entre 1,1 e 1,3%), mas apresentou os menores valores de %MAI e %MDI dentre as amostras da bacia LSJ. Segundo os dados de biomarcadores para a amostra LSJ-21, os valores das razões S/(S+R) C₂₉ααα, com valor na faixa de equilíbrio, alto valor de $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉ esterano e %Ro_[B] indicam ser um óleo de alto grau de evolução térmica. Os óleos LSJ-49, LSJ-71 e LSJ-74, que apresentam valores de razões de isomerização de hopanos e esteranos como sendo de um óleo pouco maduro, apresentam valores %Ro_[B] de 0,7, 0,6 e 0,5, respectivamente, mas apresentam valores de %MAI e %MDI com ordem inversa, valores de 64, 70 e 70% para MAI e valores de 49, 46 e 47% para MDI.

No grupo de óleos da bacia LSC nota-se que o óleo LSC-07 apresenta o maior valor de %Ro_[B], com valor na faixa de equilíbrio da razão C₂₉ esterano ααα S/(S+R) e alto valor de $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ indicando ser o de mais alto grau de evolução térmica. No entanto, seus valores de %MAI e %MDI não são os maiores dentre os óleos da bacia LSC.

Tabela 5.4. Porcentagens de reflectância de vitrinite equivalente (%Ro_[B]) calculadas a partir dos C₂₉ααα esteranos (SOFER *et al.*, 1993).

BACIA	AMOSTRA	%Ro _[B]
LSS	LSS-A	1,1
	LSS-B	1,1
	LSS-5	1,2
	LSS-6	1,1
	LSS-3	1,2
	LSS-D	0,8
	LSS-2S	1,1
	LSS-3S	1,1
	LSS-4S	1,0
	LSS-5S	1,1
LSJ	LSJ-74	0,5
	LSJ-71	0,6
	LSJ-49	0,7
	LSJ-21	1,1
LSC	LSC-07	1,0
	LSC-10	0,7
	LSC-11	0,8
	LSC-09	0,7
LCP	LCP-1	1,0



Legenda

▲ Grupo LSJ ● Grupo LSC ■ Grupo LCP ◆ Grupo LSS

Figura 5.7. Correlação entre %MDI, índice de metildiamantano, e %Ro_[B], reflectância de vitrinita equivalente calculada segundo SOFER *et al.* (1993).

Na Figura 5.7 correlaciona-se os valores de %MDI e %Ro_[B] para os diferentes grupos de amostras, com o objetivo de obter uma relação entre os dois parâmetros. Uma subpopulação amostral representada por quase todos os óleos das bacias LSJ, LSS e uma amostra da bacia LSC mostram uma correlação linear significativa entre %Ro_[B] e %MDI. Já os óleos das bacias LSC, LCP, uma amostra da bacia LSJ e outra da bacia LSS se agruparam, mas não apresentaram correlação significativa entre %Ro_[B] e %MDI (Figura 5.7). A falta de correlação significativa entre %Ro_[B] e %MDI, quando se usa todas as amostras de óleo estudadas, sugere que a correlação encontrada por CHEN *et al.* (1996) foi influenciada por alguma outra variável não identificada.

Por isso, enquanto não existirem amostras representativas analisadas de um número maior de bacias deve-se considerar como não conclusiva a utilidade de diamantóides como estimadores de %Ro.

Apesar de FANG *et al.* (1996) em estudos na Bacia Yinggehai confirmar as proposições de CHEN *et al.* (1996), PETERS *et al.* (2005) mostra que mudanças no índice de metildiamantano (%MDI) em seções altamente maduras são muito pequenas e não

ocorrem correlações lineares entre %MDI e %Ro ou entre %MDI e profundidade, sugerindo que, ao contrario de CHEN *et al.* (1996), MDI tem aplicabilidade limitada na avaliação da maturação térmica.

Além dos estudos de CHEN *et al.* (1996), outros autores utilizaram os diamantóides como ferramenta principal na caracterização da maturação térmica em óleos (ZHANG *et al.*, 2005). ZHANG *et al.* (2005) propuseram que compostos mais complexos da família dos adamantanos e dos diamantanos podem indicar o grau de maturação. Estes autores propuseram também que seria possível o cálculo da reflectância de vitrinita equivalente (%Ro_[Z]) através da Equação 2, %Ro_[Z] = 2,4389 x MDI + 0,4364, e assim correlacionar os parâmetros de diamantóides com %Ro_[Z] para também estimar os diferentes níveis de evolução térmica nas quais as amostras se encontram.

Os parâmetros indicados por ZHANG *et al.* (2005) estão descritos na Tabela 2.4. Em seus estudos, estes autores somente demonstraram a utilização dos seguintes parâmetros de diamantóides: EAI, DMAI₁, TMAI₁ e DMDI_{1[Z]} e suas variações com os valores de %Ro_[Z]. ZHANG *et al.* (2005) não apresentaram nenhuma faixa de correlação para os valores calculados de EAI, DMAI₁, TMAI₁ e DMDI_{1[Z]} somente apresentaram as correlações destes parâmetros com a reflectância de vitrinita equivalente (%Ro_[Z]). Seus resultados mostraram que os valores para as razões EAI, DMAI₁, TMAI₁ e DMDI_{1[Z]} aumentaram com o aumento dos valores %Ro_[Z]. Mostraram também que com o aumento do número de grupos metila na molécula, os valores dos coeficientes de correlação entre os parâmetros e %Ro_[Z] decresceram, sugerindo que estruturas mais complexas são menos eficazes como indicadores de maturação.

A partir disso, foram determinados os parâmetros de diamantóides propostos por ZHANG *et al.* (2005) para as amostras deste estudo com o intuito de obter maiores informações sobre o grau de evolução térmica dos óleos. Os valores de %Ro_[Z] e dos parâmetros de diamantóides calculados estão descritos na Tabela 5.5.

Os resultados obtidos para as amostras em estudo mostram que, em geral, os óleos da bacia LSS apresentam alguma correlação com os parâmetros de diamantóides, mas as amostras da bacia LSC e LSJ não apresentam uma clara tendência (Figura 5.8). O esperado seria que os valores das razões aumentassem com o aumento de %Ro_[Z].

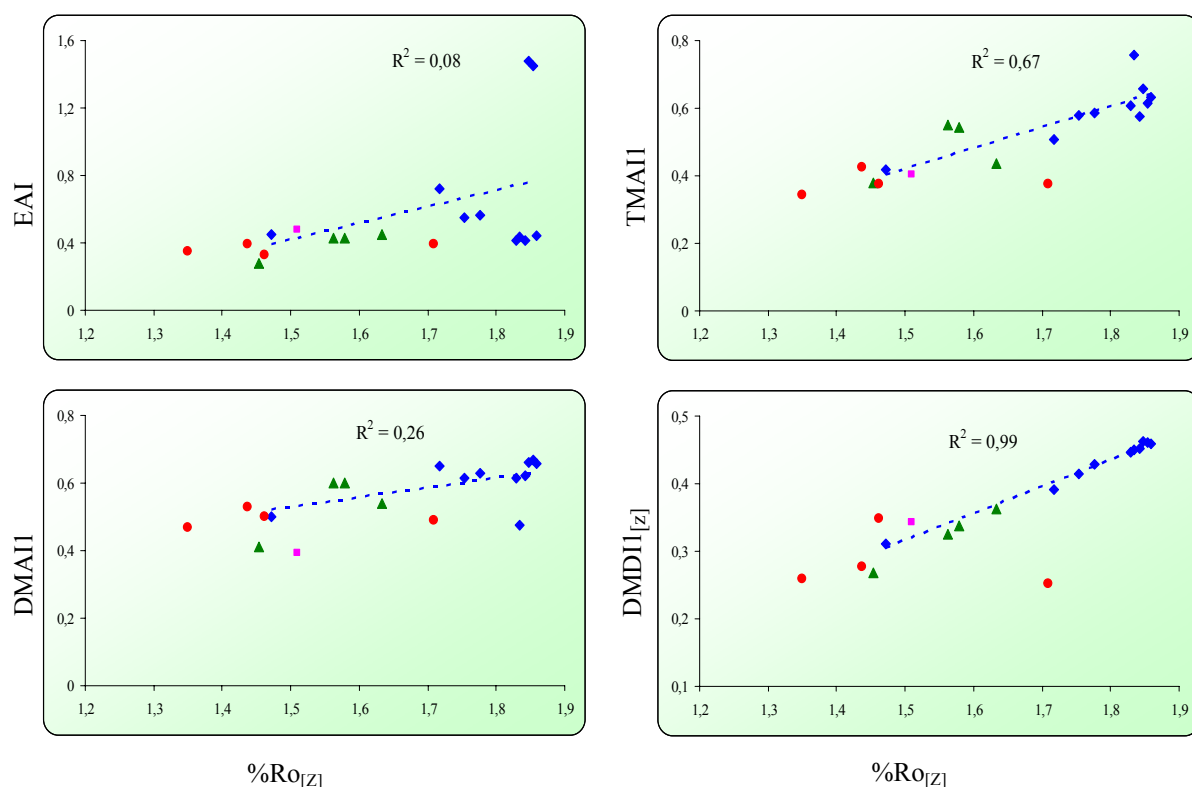
Para as amostras em estudo, foram calculados também os coeficientes de correlação (Tabela 5.6) para demonstrar a linearidade dos mesmos de acordo com a correlação entre $\%Ro_{[Z]}$ e os parâmetros de diamantóides utilizados. Os coeficientes (R^2) calculados não apresentaram linearidade ou mostraram linearidade inversa. Na bacia LSS, cuja linearidade foi inversa, a razão EAI, que segundo ZHANG *et al.* (2005), deveria apresentar o maior valor, apresentou o menor valor (0,08) e $DMDI1_{[Z]}$, que deveria apresentar o menor valor de razão, apresentou o maior valor (0,99) (a linha de tendência e os valores de R^2 da bacia LSS estão mostrados na figura 5.8). Na bacia LSC e LSJ não houve linearidade de valores, onde EAI (0,26 e 0,91, respectivamente) e $DMDI1_{[Z]}$ (0,06 e 0,98, respectivamente) apresentam os maiores valores. Desta maneira, pode-se dizer que a maior ou menor linearidade destas correlações não é um fator determinante e este parâmetro deve ser associado a outros parâmetros para a caracterização do grau de evolução térmica de uma bacia.

Tabela 5.5. Parâmetros de diamantóides propostos por ZHANG *et al.* (2005) calculados para as amostras em estudo.

BACIA	AMOSTRA	EAI	DMAI1	TMAI1	DMDI1 _[z]	%Ro _[z]
LSS	LSS-A	0,41	0,62	0,57	0,45	1,8
	LSS-B	1,45	0,67	0,61	0,46	1,9
	LSS-5	0,43	0,48	0,76	0,45	1,8
	LSS-6	1,48	0,66	0,66	0,46	1,8
	LSS-3	0,57	0,63	0,59	0,43	1,8
	LSS-D	0,72	0,65	0,51	0,39	1,7
	LSS-2S	0,41	0,61	0,61	0,45	1,8
	LSS-3S	0,45	0,50	0,42	0,31	1,5
	LSS-4S	0,55	0,61	0,58	0,41	1,8
	LSS-5S	0,44	0,66	0,63	0,46	1,9
LCP	LCP-1	0,48	0,39	0,40	0,34	1,5
LSJ	LSJ-74	0,43	0,60	0,54	0,34	1,6
	LSJ-71	0,43	0,60	0,55	0,33	1,6
	LSJ-49	0,45	0,54	0,44	0,36	1,6
	LSJ-21	0,28	0,41	0,38	0,27	1,5
LSC	LSC-07	0,39	0,53	0,42	0,28	1,4
	LSC-10	0,39	0,49	0,37	0,25	1,7
	LSC-11	0,33	0,50	0,37	0,35	1,5
	LSC-09	0,35	0,47	0,34	0,26	1,4

Tabela 5.6. Valores de R^2 calculados para as bacias LSS, LSC e LSJ e os respectivos parâmetros de diamantóides, EAI, DMAI1, TMAI1 e DMDI1_[z].

Razões/Bacias	Bacia LSS	Bacia LSC	Bacia LSJ
EAI	$R^2 = 0,08$	$R^2 = 0,26$	$R^2 = 0,91$
DMAI1	$R^2 = 0,26$	$R^2 = 0,02$	$R^2 = 0,55$
TMAI1	$R^2 = 0,67$	$R^2 = 0,01$	$R^2 = 0,21$
DMDI1	$R^2 = 0,99$	$R^2 = 0,06$	$R^2 = 0,98$



Legenda

▲ Grupo LSJ ● Grupo LSC ■ Grupo LCP ◆ Grupo LSS

Figura 5.8. Variação entre as razões de diamantóides, EAI, DMAI1, TMAI1 e DMDI1_[Z], os dados de reflectância de vitrinita ($\%Ro_{[Z]}$). Variações obtidas para as amostras em estudo.

Analisando os dados de reflectância de vitrinita propostos neste trabalho, $\%Ro_{[B]}$ calculado a partir da equação proposta por SOFER *et al.* (1993) e $\%Ro_{[Z]}$ calculado a partir da equação proposta por ZHANG *et al.* (2005), verifica-se que os valores de reflectância calculados pelas duas equações são diferentes (Figura 5.9). Para as amostras da bacia LSS, na sua grande maioria, enquanto $\%Ro_{[Z]}$ fornece valores entre 1,7 e 1,9, $\%Ro_{[B]}$ se encontra na faixa entre 1,0 e 1,3. Para a bacia LSJ, os valores de $\%Ro_{[Z]}$ e $\%Ro_{[B]}$ se encontram na faixa entre 1,5 e 1,7 e 0,4 e 0,8, respectivamente. Para a bacia LSC, os valores se apresentam entre 1,3 e 1,5 para $\%Ro_{[Z]}$ e entre 0,6 e 0,8 para $\%Ro_{[B]}$. É necessário ressaltar que em algumas amostras estudadas, enquanto para $\%Ro_{[Z]}$ são consideradas menos maduras, para $\%Ro_{[B]}$ são mais maduras. Como exemplo, cita-se as amostras LSJ-21 e LSS-3S. Na amostra LSJ-21, cujo valor de $\%Ro_{[B]}$ se encontra na

faixa das amostras mais maduras (1,1%), para $\%Ro_{[Z]}$, o valor se encontra na faixa das amostras menos maduras (1,5%). O mesmo ocorre para LSS-3S. Isto indica que os valores de $\%Ro$ calculados a partir dos dois parâmetros não são covariantes, ou seja, eles não aumentam concomitantemente e assim não se observa uma correlação linear entre os dois valores de reflectância de vitrinite calculados para cada amostra.

Notou-se que esta correlação apresentou o mesmo padrão observado e discutido na Figura 5.7. Além disso, foi também observado que os valores de $\%Ro_{[B]}$ e $\%Ro_{[Z]}$ foram diferentes para todos os óleos, uma vez que o maior valor de $\%Ro_{[B]}$ foi 1,1 e o menor valor de $\%Ro_{[Z]}$ foi de 1,35. É importante citar que a equação do cálculo da reflectância de vitrinite proposta por ZHANG *et al.* (2005) foi reportada recentemente e, conseqüentemente, pouco aplicada em estudos posteriores. Já a equação proposta por SOFER *et al.* (1993) foi reportada há 20 anos, e foi inúmeras vezes aplicada e correlacionada com outros fatores (e.g. ARAUJO *et al.*, 2003; TOBIN e CLAXTON, 2000).

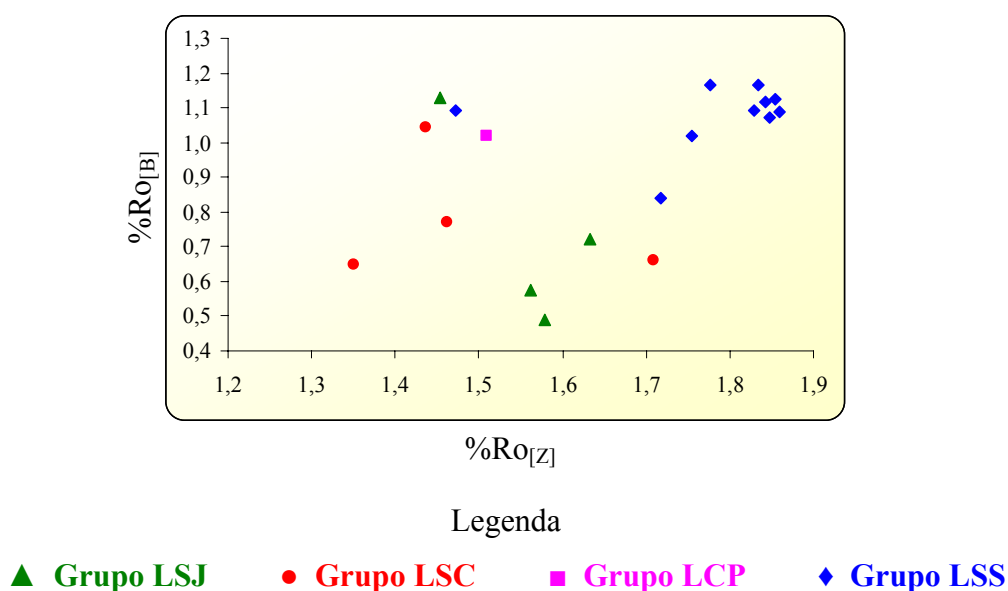
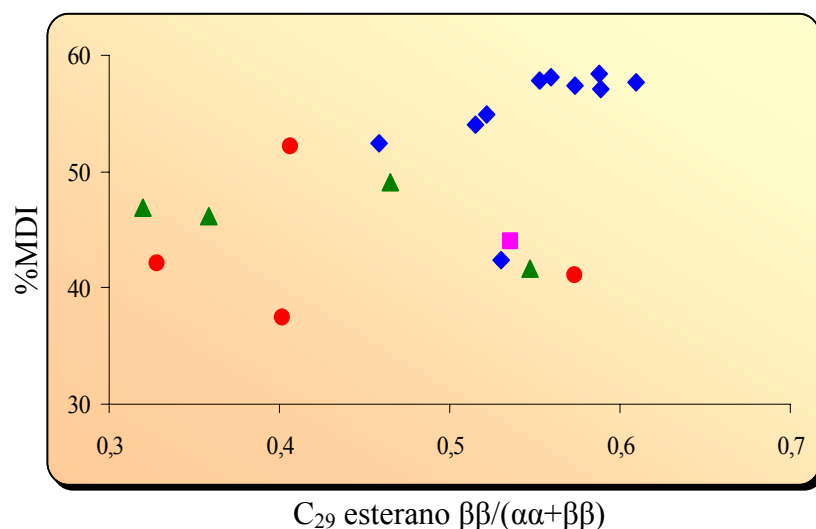


Figura 5.9. Correlação entre os valores de $\%Ro_{[B]}$ e $\%Ro_{[Z]}$ para as bacias estudadas. Valores estimados a partir dos $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ esteranos e de $\%MDI$, respectivamente.



Legenda

▲ Grupo LSJ ● Grupo LSC ■ Grupo LCP ◆ Grupo LSS

Figura 5.10. Correlação entre os valores de MDI e a razão de isomerização do C₂₉ esterano $\beta/(\alpha+\beta)$.

A fim de verificar a correlação entre os parâmetros de maturação estudados, correlacionou-se os valores de %MDI e da razão de isomerização dos C₂₉ esteranos $\beta/(\alpha+\beta)$ (Figura 5.10). É possível observar o mesmo perfil apresentado e discutido na Figura 5.7, uma vez que a correlação não é boa para toda a população de amostras, mas apresenta uma correlação linear significativa para um grupo de óleos estudados. Nota-se que a amostra LSS-3S representa este perfil diferenciado, uma vez que apresenta razão $\beta/(\alpha+\beta)$ igual a 0,53, mas apresenta o mais baixo valor de %MDI.

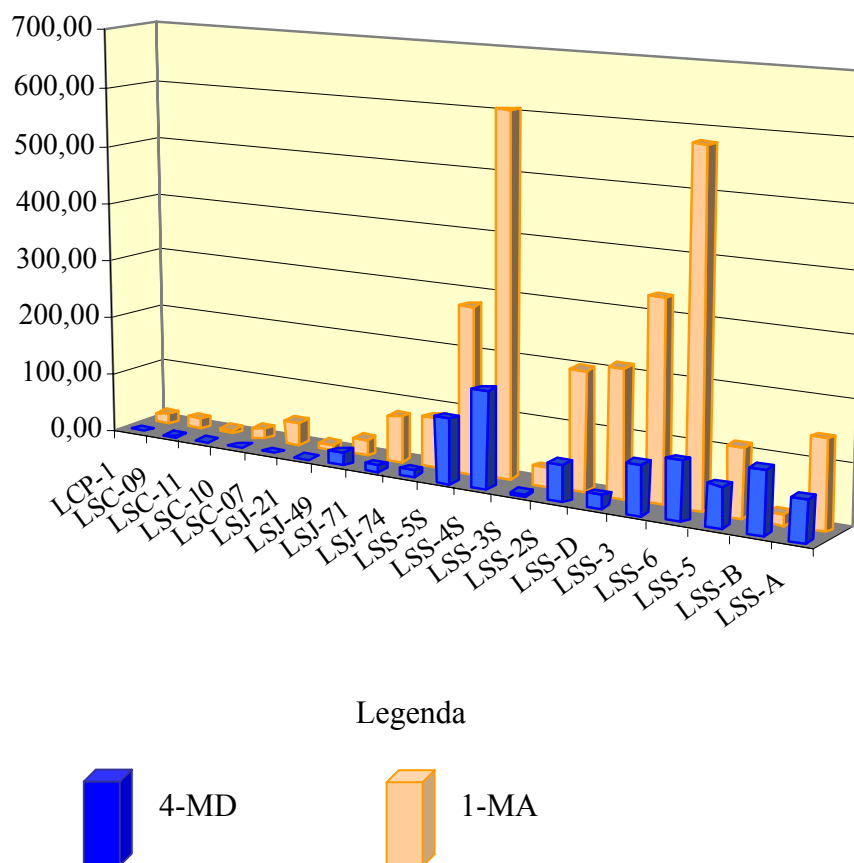


Figura 5.11. Correlação entre as concentrações de 1-Metiladamantano e 4-Metildiamantano, em ng/mg.

O 1-metiladamantano (1-MA) e o 4-metildiamantano (4-MD) por apresentarem grupos metil em posições estáveis, são considerados os compostos com estruturas moleculares mais estáveis dentre os citados como índice de maturação. Por esse motivo, teoricamente, a abundância relativa de 1-MA e 4-MD deve aumentar com o aumento do estresse térmico (CHEN *et al.*, 1996). A partir disso propõe-se a correlação entre as concentrações de 1-MA e 4-MD para verificar se através das concentrações dos compostos é possível avaliar o grau de evolução térmica dos óleos.

A Figura 5.11 mostra que, em geral, os óleos da bacia LSS, que apresentam maior grau de evolução térmica, apresentam também maior concentração de 1-MA e 4-MD. Já as amostras da bacia LSC, que apresentam menor grau de evolução térmica, possuem 1-MA e 4-MD em menor concentração.

De acordo com os dados, a amostra LSC-11 apresenta menor concentração de 1-MA e 4-MD e as amostras LSS-4S e LSS-6 apresentam maior concentração. Nota-se que as amostras que apresentam maior concentração de 1-MA e 4-MD não são as amostras que apresentam maior grau de evolução térmica nas razões de isomerização de terpanos e esteranos, sendo elas LSS-A, LSS-2S e LSS-5S. Este fato indica que a concentração destes compostos, considerados os mais estáveis, não infere, por si só, a maturação de um óleo. Ou ainda, a alta concentração de 1-MA e 4-MD nestas amostras podem indicar misturas de óleos altamente maduros com óleos de baixa maturação.

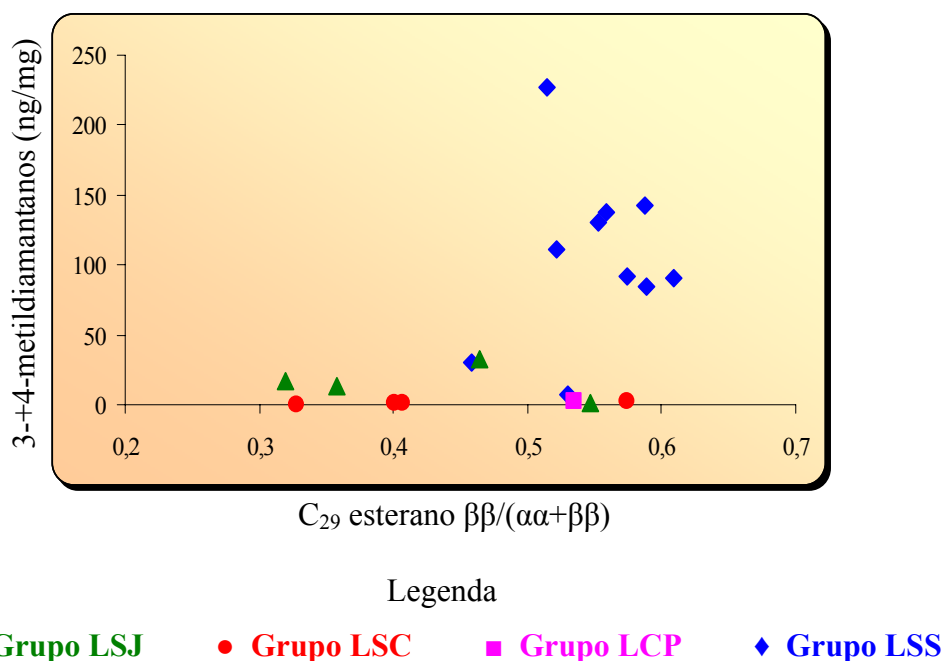


Figura 5.12. Correlação entre as concentrações de 3-+4-metildiamantanos (ng/mg) e a razão de isomerização do C₂₉ esterano $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$.

Na correlação entre a razão de isomerização $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ e o somatório das concentrações de 3-+4-metildiamantanos (Figura 5.12) verifica-se que algumas amostras, todas elas da bacia LSS, apresentam altas concentrações de diamantóides, estando na sua maioria, no limite ou acima da faixa de equilíbrio da razão de isomerização de esteranos. É notável que os óleos da bacia LSS se apresentam graficamente sob a forma de um grupo. Mas, dentre as amostras, uma delas destaca-se

na concentração de diamantóides. Este óleo, o LSS-4S, apesar de não se encontrar na faixa de equilíbrio da razão de isomerização de esteranos, apresenta o mais alto valor na concentração de 3-+4-metildiamantanos. Este valor elevado de concentração de diamantóides também pode estar atribuído a um óleo que seja proveniente de pulsos de migração diferentes, apresentando característica de um óleo muito maturo e craqueado e um óleo pouco maturo e não craqueado.

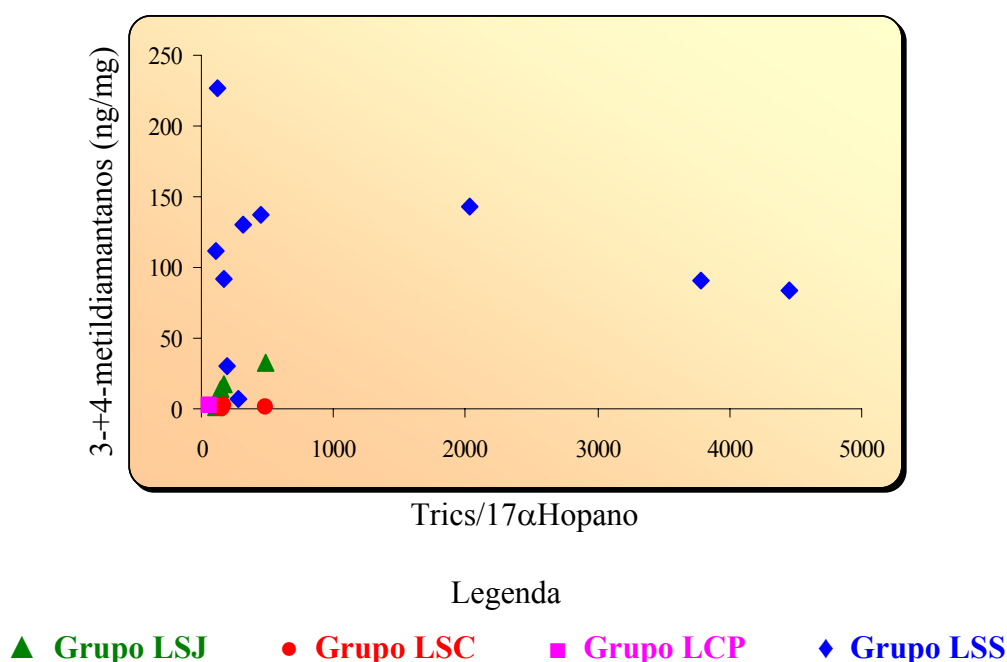


Figura 5.13. Correlação entre as concentrações de 3-+4-metildiamantanos (ng/mg) e a razão de terpanos tricíclicos/17 α -hopano.

Um outro parâmetro analisado foi a correlação entre os valores da razão de terpanos tricíclicos/17 α -hopano e as concentrações de 3-+4-metildiamantanos (Figura 5.13). Nesta correlação, nota-se que as amostras LSS-A, LSS-2S e LSS-5S, que se apresentam em destaque, possuem altos valores de razão terpanos tricíclicos/17 α -hopano e altas concentrações de diamantóides. Outras amostras não apresentam terpanos tricíclicos/17 α -hopano tão altos, mas suas concentrações de diamantóides estão próximas às das amostras com maior grau de evolução térmica, segundo a razão de terpanos tricíclicos/17 α -hopano. Esta correlação mostra que as amostras LSS-A, LSS-2S e LSS-5S apesar de apresentarem maior evolução térmica e terem ultrapassado a

faixa de equilíbrio dos esteranos 20[S/(S+R)], não apresentam concentrações de 3-+4-metildiamantanos maiores do que as amostras que se encontram no limite de equilíbrio. Nota-se também que o óleo LSS-4S, cuja concentração de diamantóides se mostra discrepante, apresenta o mais baixo valor de razão terpanos tricíclicos/17 α -hopano e a mais alta concentração de 3-+4-metildiamantanos. Tendo em vista que suas razões de isomerização apresentam valores abaixo da faixa de equilíbrio, este óleo apresenta indícios de mistura de óleo muito maturo com óleo de baixa maturação térmica.

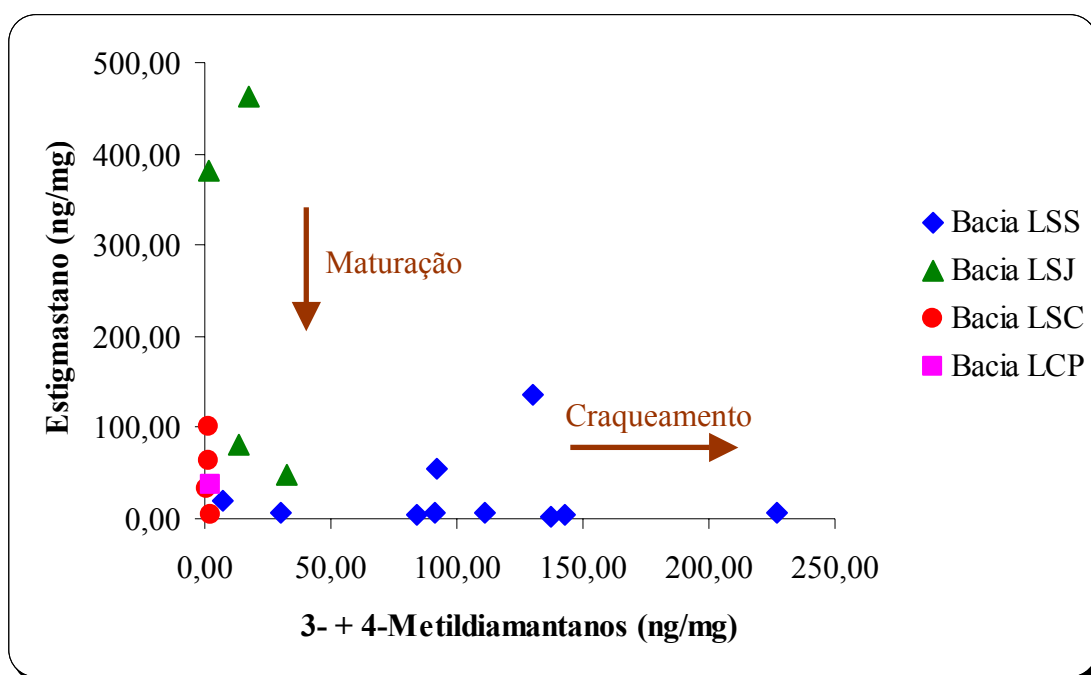


Figura 5.14. Correlação entre as concentrações de estigmastano (5 α ,14 α ,17 α (H)-24-etilcolestano 20R) e diamantóides (metildiamantanos), em ng/mg, para a série de óleos de diferentes maturações térmicas.

O resultado gráfico entre as concentrações de metildiamantanos e estigmastano representado na Figura 5.14 é controlado pela maturação térmica relativa das amostras. Utilizando a correlação proposta por DAHL *et al.* (1999) para as amostras em estudo, é possível observar que as amostras da bacia LSJ têm características tanto imaturas quanto maduras, mas não estão craqueadas. As amostras da bacia LSC são maduras mas ainda não se encontram na fase de craqueamento, assim como a amostra LCP-1. A maioria das amostras do grupo LSS são altamente maduras e já se encontram na fase de

craqueamento, com maior concentração dos 3- e 4-metildiamantanos em relação ao biomarcador estigmastano. Estes resultados mostram que a distribuição das amostras pelo grau de evolução térmica nos diferentes grupos pode ser mais detalhada observando a correlação entre biomarcador e diamantóides proposta por DAHL *et al.* (1999).

No gráfico da correlação entre diamantóides e o estigmastano somente para as amostras do grupo LSS (Figura 5.15), observa-se claramente os diferentes graus de evolução térmica nos quais os óleos se encontram, sendo que LSS-3S e LSS-D ainda se encontram na fase inicial de craqueamento enquanto as outras amostras já se encontram na fase de craqueamento térmico. As amostras mais maduras nas correlações de biomarcadores apresentadas são LSS-A, LSS-2S, LSS-5S (como mostrado nas Figuras 5.16 A e B). Tais amostras apresentam baixas abundâncias relativas de $17\alpha(\text{H})$ -hopanos, valores de 0,61, 0,59 e 0,59 para a razão $S/(S+R)$ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$, respectivamente, valores de 0,60 para a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} , valores mais próximos a 1 na razão $Ts/(Ts + Tm)$, indicando serem as amostras mais evoluídas termicamente. Nos dados de diamantóides também são amostras de alto grau de evolução térmica, e se encontram, inclusive, na fase de craqueamento. As amostras mais imaturas nas correlações de biomarcadores apresentadas são LSS-D, LSS-3S e LSS-4S, já que apresentam alta abundância relativa de $17\alpha(\text{H})$ -hopanos, razão $S/(S+R)$ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ com valores entre 0,5 e 0,6, razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} com valores entre 0,46 e 0,53, valores estes abaixo da faixa de equilíbrio dos esteranos e baixos valores de $Ts/(Ts + Tm)$, entre 0,37 e 0,59. As amostras LSS-D e LSS-3S, de acordo com os dados de diamantóides são amostras menos maduras e que não se encontram na fase de craqueamento. No entanto, é possível observar que a amostra LSS-4S, que apresenta a maior concentração de diamantóides no grupo, não é a amostra que durante a discussão dos resultados se apresentou como a mais madura. Apesar da baixa concentração relativa de estigmastano e de não se encontrar graficamente localizada na faixa de mistura de óleos (Figura 5.15), os resultados indicam que esta amostra é uma mistura de um óleo maduro craqueado com um óleo pouco maduro e não craqueado.

Já a amostra LSS-6 apresenta características como valor da razão $S/(S+R)$ ($C_{29}\alpha\alpha\alpha$) na faixa de equilíbrio e valor da razão $Ts/(Ts+Tm)$ próximo a 1. Por se encontrar na faixa de equilíbrio de razões de biomarcadores, acredita-se que esta amostra apresenta

características de um óleo maturo. Estas características estão de acordo com a alta concentração de diamantóides determinada. No entanto, este óleo mostrou alta concentração de estigmastano e se encaixou na faixa característica de mistura de um óleo maturo craqueado com um óleo pouco maturo e não craqueado.

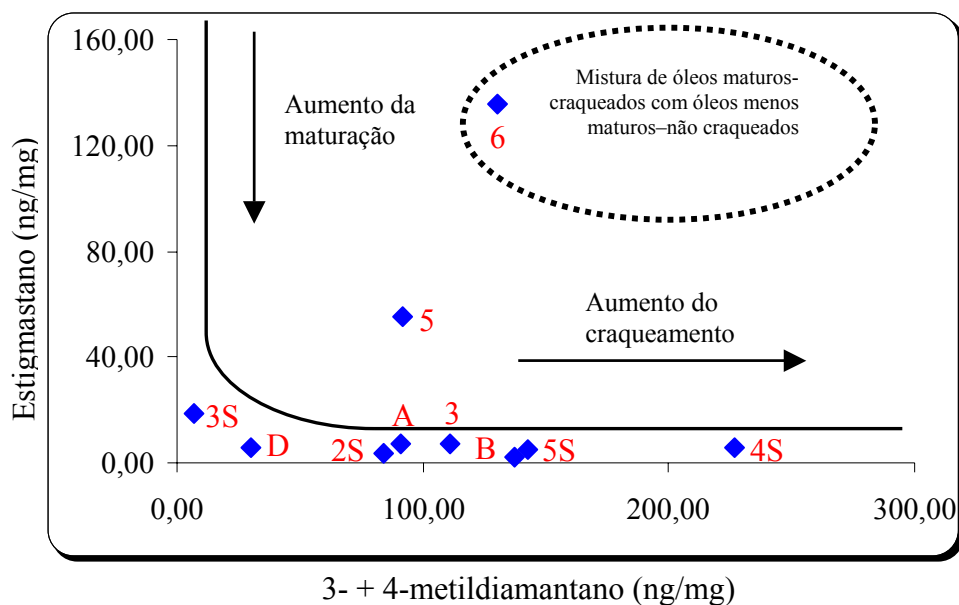


Figura 5.15. Curva assintótica caracterizando a correlação entre as concentrações de diamantóides (metildiamantanos) e biomarcadores (estigmastano), em ng/mg, em óleos de diferentes maturações térmicas. Curva realizada utilizando as amostras de óleo da bacia LSS.

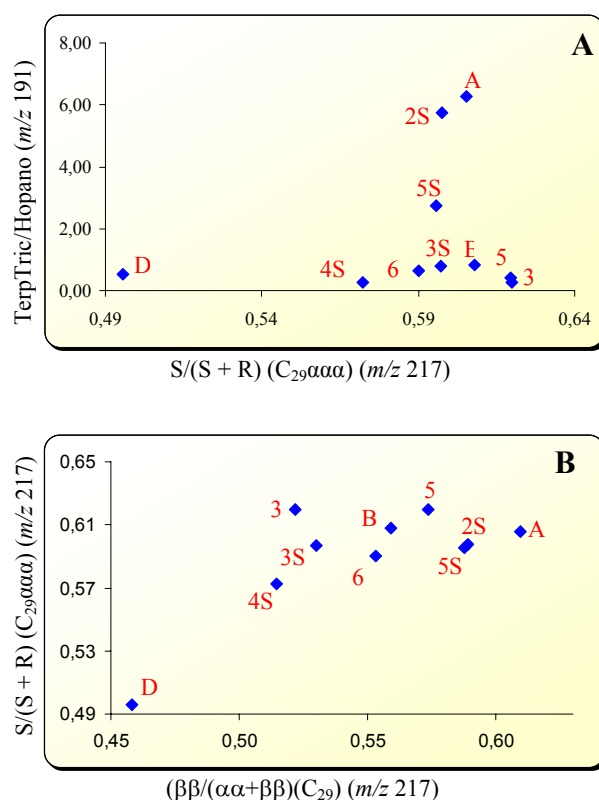
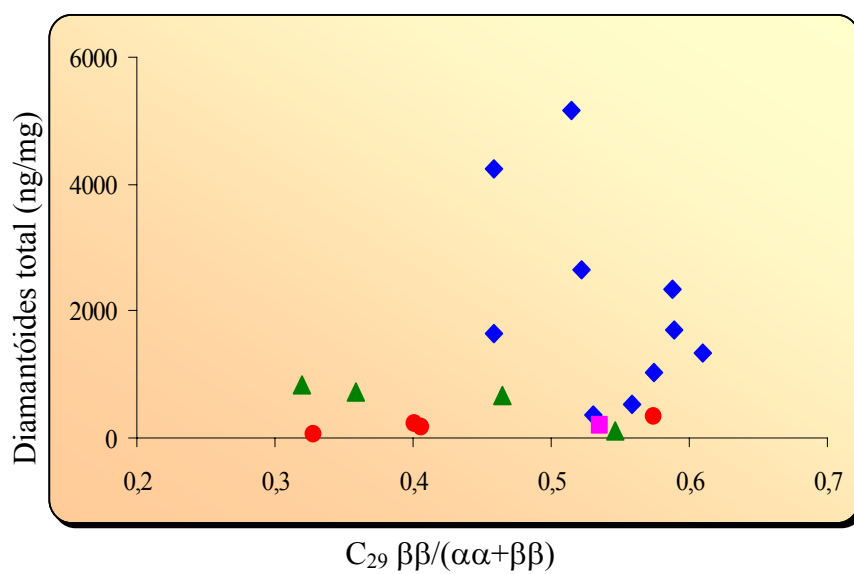


Figura 5.16. Correlação entre os parâmetros de maturação de biomarcadores (A) C₂₉ααα S/(S + R) e terptric/hopano e (B) C₂₉ ββ/(αα+ββ) e S/(S + R) para os óleos da bacia LSS.

A fim de correlacionar as diferentes bacias e suas respectivas concentrações, foram calculadas as concentrações totais de diamantóides a partir da soma das concentrações relativas (em ng/mg) de adamantanos e diamantanos (Tabela 5.7). Os resultados mostram que as amostras da bacia LSS são as que apresentam as maiores concentrações relativas de diamantóides e as amostras da bacia LSC apresentam as menores concentrações relativas destes compostos. No entanto, não é possível afirmar que um grupo de amostras é mais evoluído termicamente por apresentar uma maior concentração de diamantóides. Isto se deve ao fato de que cada bacia possui sua linha base de diamantóides característica, e para esta afirmação ser considerada verdadeira, é preciso conhecer a quantidade inicial de diamantóides que a rocha geradora apresenta. De acordo com as concentrações calculadas para a bacia LSS, verifica-se que a amostra LSS-4S apresenta a maior concentração de diamantóides seguida pelas amostras LSS-6 e LSS-3. A amostra LSS-3S apresenta a menor concentração de diamantóides do grupo.

A amostra LSS-4S apresenta uma alta concentração de diamantóides e elevado grau de maturação devido a mistura de óleos. A amostra LSS-6 apresenta o mesmo comportamento. No entanto, é possível observar que óleos menos evoluídos, segundo os dados das razões de esteranos e terpanos, apresentam maior concentração de diamantóides do que óleos que se apresentem na faixa de equilíbrio das razões de isomerização de esteranos e terpanos. Na amostra LSS-D, que de acordo com a correlação proposta por DAHL *et al.* (1999) e de acordo com os dados de biomarcadores, possui um baixo grau de evolução, apresentou maior concentração de diamantóides do que um óleo que tem características de alta maturação, como a amostra de óleo LSS-A. Este resultado sugere que a alta concentração de diamantóides (adamantanos+diamantanos) não pode ser usada por si só como indicador de alta ou baixa maturação de um determinado grupo de amostras. O mesmo pode ser observado para as amostras da bacia LSJ, onde a amostra LSJ-21 possui características como valores de razão S/(S+R) ($C_{29}\alpha\alpha\alpha$) de 0,61, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} de 0,55, próximo a faixa de equilíbrio dos esteranos, $Ts/(Ts+Tm)$ de 0,57, cujas características estão similares a maioria dos óleos da bacia LSS. Este óleo, considerado até então como sendo de alta maturação, apresentou a menor concentração de diamantóides da bacia.

Na Figura 5.17 correlaciona-se a razão C_{29} esterano $\beta\beta(\alpha\alpha+\beta\beta)$ e a concentração relativa total de diamantóides de cada amostra de óleo estudada. Esta correlação mostra que, no geral, com o aumento da razão de isomerização de esteranos aumenta a concentração total de diamantóides. No entanto, como citado, alguns óleos apresentam uma tendência diferenciada, podendo citar como exemplo os óleos LSS-D e LSS-3.



Legenda

▲ Grupo LSJ ● Grupo LSC ■ Grupo LCP ◆ Grupo LSS

Figura 5.17. Correlação entre as concentrações relativas totais de diamantóides (ng/mg) e a razão de isomerização do C_{29} esterano $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$.

Tabela 5.7. Concentração relativa total de diamantóides (adamantanos+diamantanos) em, ng/mg, das amostras estudadas.

AMOSTRA	Concentração Total de Diamantóides (ng/mg)
LSS-4S	5165,48
LSS-6	4251,60
LSS-3	2645,37
LSS-5S	2340,30
LSS-2S	1705,01
LSS-D	1652,14
LSS-A	1328,14
LSS-5	1042,02
LSS-B	520,72
LSS-3S	362,48
LSJ-74	826,37
LSJ-71	719,65
LSJ-49	665,22
LSJ-21	102,29
LCP-1	184,37
LSC-07	325,76
LSC-09	224,28
LSC-10	167,64
LSC-11	62,71

5.2 Origem

Como mencionado no capítulo 2.3.4, os biomarcadores permitem a caracterização dos diferentes ambientes deposicionais das rochas geradoras. Neste capítulo usa-se os biomarcadores para caracterizar a origem dos óleos estudados e em seguida, razões de biomarcadores consideradas como indicadores de origem são correlacionadas a parâmetros de diamantóides propostos por SCHULZ *et al.* (2001) para distinguir tais ambientes.

5.2.1 Caracterização da Origem dos Óleos com base em Biomarcadores

Com base nos estudos publicados (e.g. MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO e MAXWELL, 1990; MELLO *et al.*, 1995), foram calculados vários parâmetros de biomarcadores (Tabela 5.8) indicativos dos ambientes deposicionais. Dentre vários parâmetros calculados, as razões que permitiram a melhor separação das amostras em ambientes foram TPP/Diasterano e 17 α hopano/esteranos.

É importante ressaltar que são desconhecidas as bacias sedimentares e os poços de origem dos óleos analisados. Além disso, não foram realizadas outras análises, tais como análise isotópica de carbono e do conteúdo de enxofre. Tais limitações, dificultam sobremaneira a definição dos ambientes de deposição das rochas geradoras dos óleos analisados.

Tabela 5.8. Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais dos óleos estudados.

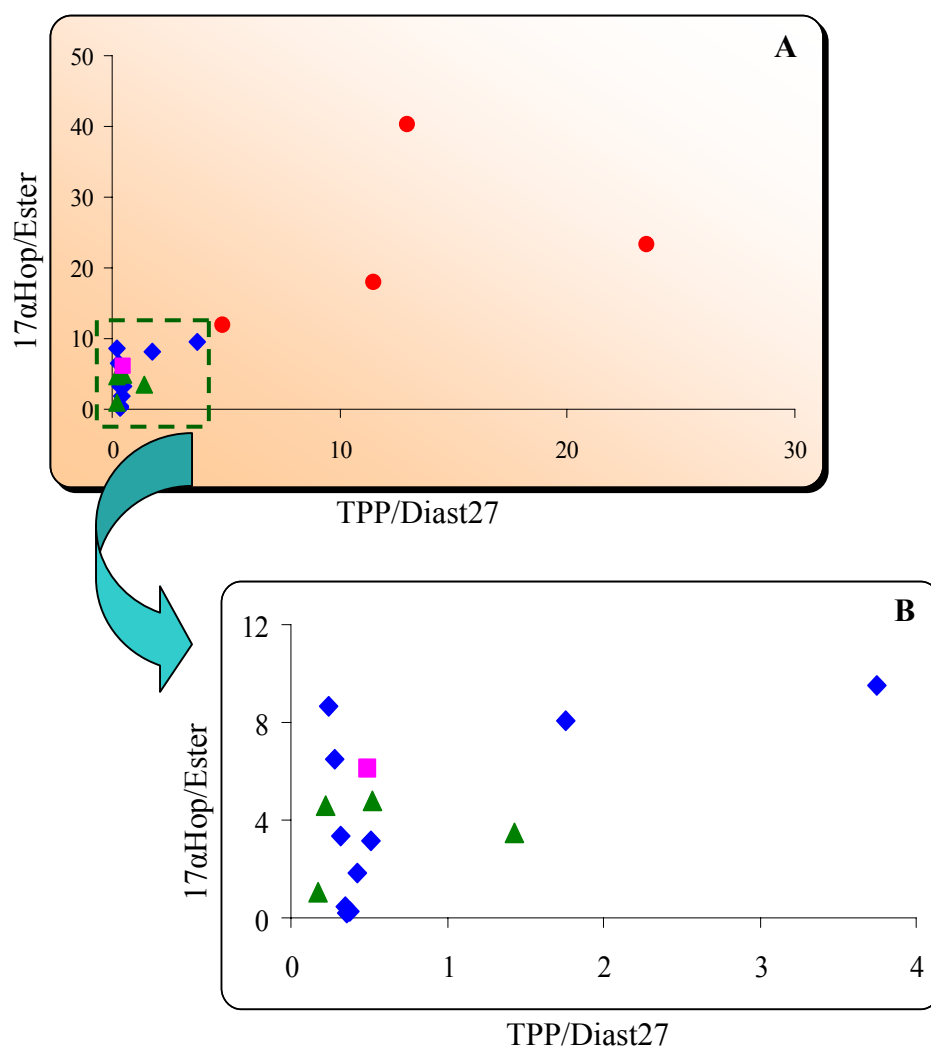
Amostras	Pr/Fi	CPI	nC17/nC31	17 α Hop /Ester	Diast/Ester	Tric/17 α Hop	Tetr/17 α Hop	Ts/Tm	C ₃₄ /C ₃₅ hop	C ₂₈ /17 α Hop	Gam/17 α Hop	Tri26/25	TPP/Diast27
LSS-A	1,5	0,97	35	0,2	268	3782	42	2,6	-	-	-	1,0	0,4
LSS-B	1,4	0,98	11	2	274	451	23	2,3	1,2	15	0,13	1,1	0,4
LSS-5	1,3	0,7	10	3	235	175	11	1,3	1,7	5	0,14	1,0	0,3
LSS-6	1,5	0,98	10	3	259	314	15	2,5	1,2	11	0,17	1,1	0,5
LSS-3	1,8	0,98	14	7	251	113	17	1,6	1,4	3	0,06	1,2	0,3
LSS-D	1,4	1,0	14	9	60	199	6	0,6	1,6	12	0,29	1,5	3,8
LSS-2S	1,4	0,98	11	0,2	404	4453	81	8,0	-	-	-	1,1	0,4
LSS-3S	1,4	0,98	11	8	76	283	7	0,6	1,7	16	0,19	1,3	1,8
LSS-4S	1,5	0,97	14	9	304	120	17	1,4	0,7	4	0,9	1,0	0,2
LSS-5S	1,5	0,96	29	0,5	363	2033	71	6,9	-	-	-	1,2	0,3
LCP-1	1,6	1,0	10	6	105	57	3	1,3	1,3	8	0,06	1,1	0,5
LSJ-74	1,0	1,1	8,6	1	87	172	5	0,8	1,4	5	0,32	1,5	0,2
LSJ-71	1,0	1,1	7,6	5	300	143	4	1,0	1,4	2	0,26	0,5	0,2
LSJ-49	1,1	1,1	7,7	3,5	184	489	10	0,3	2,8	20	0,15	2,3	1,4
LSJ-21	1,5	1,1	4,2	5	120	111	4	1,3	1,2	7	0,05	1,0	0,5
LSC-07	2,1	1,1	3,0	40	-	168	3	1,6	1,7	0,3	0,23	1,9	13
LSC-10	-	-	-	23	13	108	2	0,9	2,0	0,5	0,42	1,8	23
LSC-11	1,3	1,1	2,2	18	-	156	3	0,8	2,2	0,3	0,29	0,9	11
LSC-09	-	-	-	12	24	483	9	1,1	3,0	0,6	0,30	1,7	4,9

Na figura 5.18 correlacionam-se as razões TPP/Diasterano (Figura 5.19 e 5.20) e 17 α hopano/esteranos. Em geral, os valores da razão TPP/Diasterano para os óleos da bacia LSS, LSJ e o óleo LCP-1 se encontram entre 0,2 e 0,5. Três amostras, LSS-D, LSS-3S e LSJ-49, apresentam valores um pouco mais altos (entre 1-4). Os óleos da bacia LSC, apresentam valores bem mais elevados, na faixa entre 5 e 23. A razão 17 α hopano/esteranos apresenta valores entre 0,2 e 40. Os óleos da bacia LSC apresentam os maiores valores, entre 12 e 40, os óleos da bacia LSS apresentam valores entre 0,2 e 10 e os óleos da bacia LSJ valores entre 1 e 5.

Estes resultados indicam que os óleos da bacia LSC, bem como as amostras de óleos LSS-3S, LSS-D e LSJ-49, estão relacionados a rochas geradoras depositadas em ambientes lacustres de água doce/salobra. Os óleos da bacia LSC além da alta razão 17 α hopano/esteranos e alta abundância relativa de TPP, apresentam predominância de *n*-alcanos de alto peso molecular, o que reforça a indicação de que estes óleos são provenientes de ambiente lacustre doce/salobro.

Por outro lado, os óleos da bacia LSS, LSJ e LCP-1, devem estar relacionados a rochas geradoras marinhas e/ou lacustres salinas.

A partir dos resultados apresentados, notou-se que os óleos estudados apresentam tendências a dois grupos de ambientes: um grupo de amostras que se caracteriza por apresentar uma maior tendência a ambiente lacustre doce /salobro e um outro grupo de amostras que apresenta maior tendência ao ambiente lacustre salino/marinho.



Legenda

▲ Grupo LSJ ● Grupo LSC ■ Grupo LCP ◆ Grupo LSS

Figura 5.18. Correlação entre as razões TPP/Diasterano e 17α hopano/esteranos, indicadoras de ambientes deposicionais, (A) para todas as amostras em estudo e (B) para um grupo de óleos situados na faixa de valores entre 0 e 4 para o eixo x e entre 0 e 12 para o eixo y.

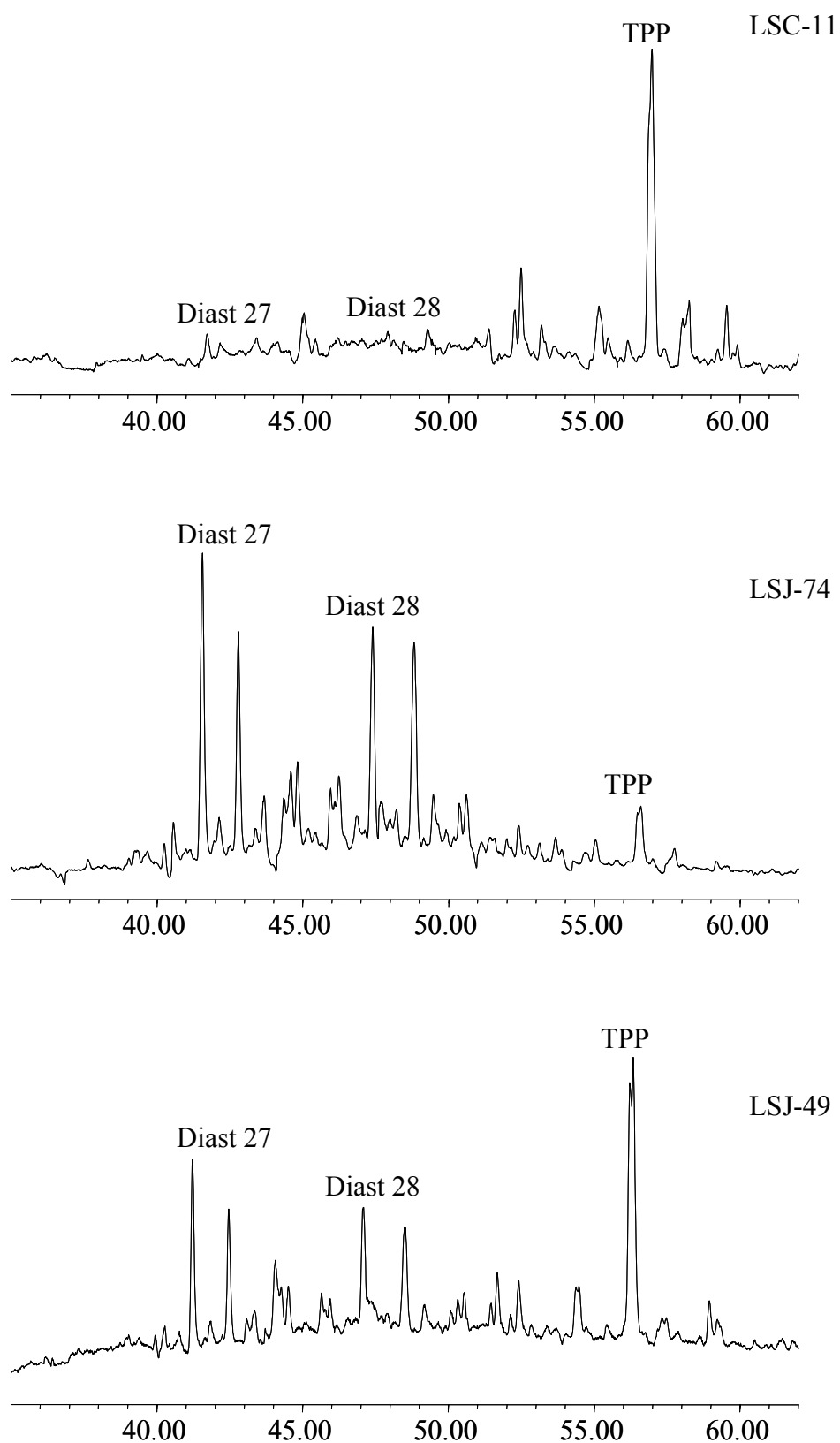


Figura 5.19. Cromatogramas de massas m/z 259 das amostras LSC-11, LSJ-74 e LSJ-49 mostrando as diferentes proporções de TPP e diasteranos e a tendência aos 2 grupos de ambientes propostos: lacustre salino/marinho e lacustre doce/salobro.

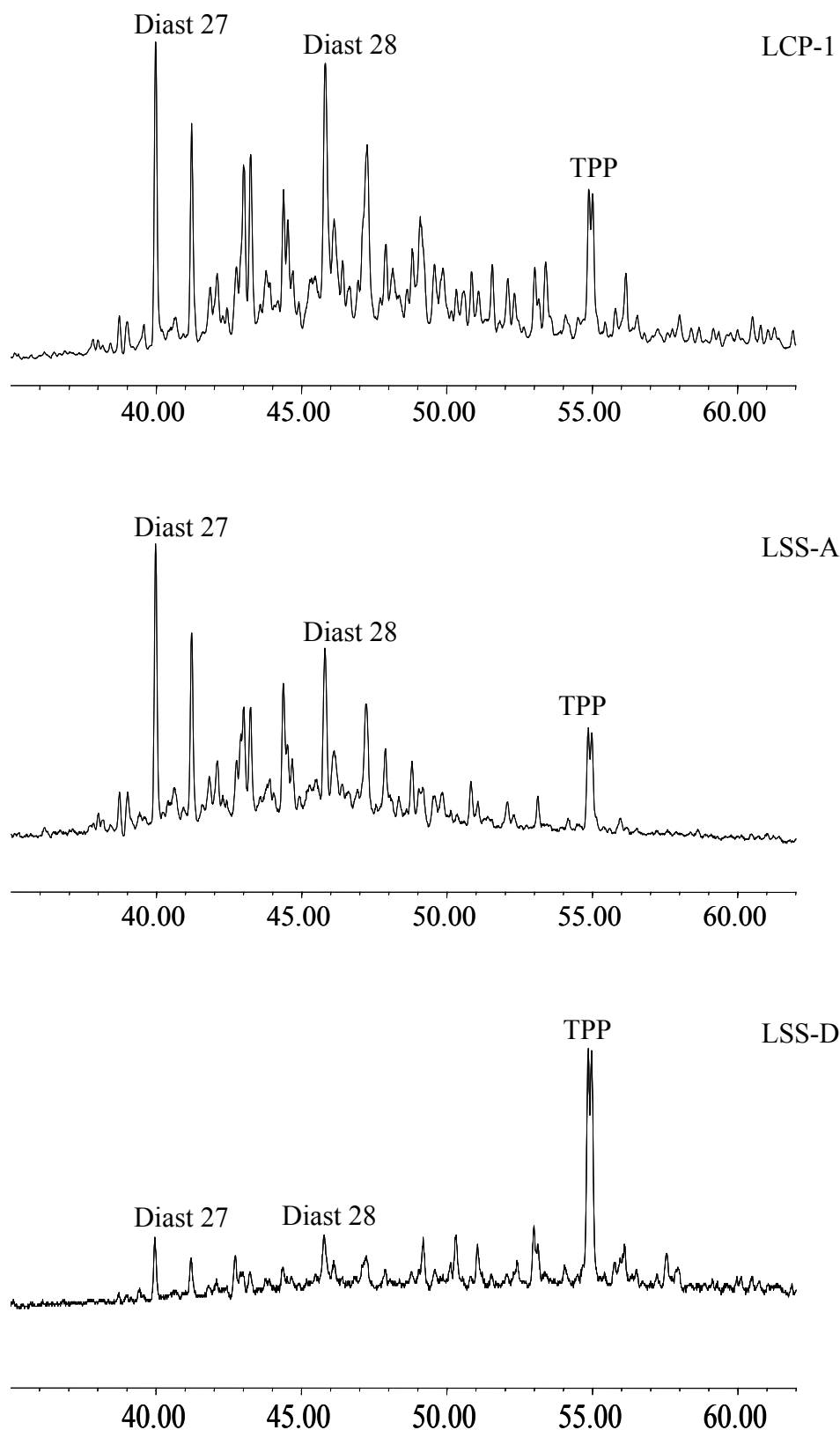


Figura 5.20. Cromatogramas de massas m/z 259 das amostras LCP-1, LSS-A e LSS-D mostrando as diferentes proporções de TPP e diasteranos e a tendência aos 2 grupos de ambientes propostos: lacustre salino/marinho e lacustre doce/salobro.

5.2.2 Avaliação dos Diamantóides como Indicadores do Ambiente Depositional

Poucos trabalhos têm aplicado os diamantóides na caracterização do ambiente deposicional da rocha geradora. SCHULZ *et al.* (2001) não apresentaram nenhum tipo de relação precursor-produto e utilizaram a distribuição dos adamantanos e dimetildiamantanos para propor três novos parâmetros indicativos dos ambientes marinho carbonático, marinho siliciclástico e terrestre. Os novos parâmetros são: índice de dimetildiamantano-1 (DMDI-1_[s]), índice de dimetildiamantano-2 (DMDI-2) e índice de etiladamantano (EAI), conforme as fórmulas abaixo.

$$\text{DMDI-1}_{[s]} = \frac{3,4\text{-dimetildiamantano}}{(3,4\text{-dimetildiamantano} + 4,9\text{-dimetildiamantano})}$$

$$\text{DMDI-2} = \frac{4,8\text{-dimetildiamantano}}{(4,8\text{-dimetildiamantano} + 4,9\text{-dimetildiamantano})}$$

$$\text{EAI} = \frac{2\text{-etiladamantano}}{(2\text{-etiladamantano} + 1\text{-etiladamantano})}$$

Segundo estes autores, as abundâncias relativas de 2-etiladamantano e 3,4-dimetildiamantano são maiores em ambientes terrestres, enquanto a proporção de 4,8-dimetildiamantano é maior em ambientes marinhos carbonáticos. Conseqüentemente, os valores de EAI e DMDI-1_[s] são maiores para amostras de ambiente terrestre e de DMDI-2 são maiores para as amostras marinhas carbonáticas.

Na Figura 5.21 estão apresentados os cromatogramas de massas m/z 135 e 201 de algumas amostras em estudo, mostrando a distribuição dos metil e etiladamantanos e dos dimetildiamantanos, respectivamente. As amostras apresentadas nos cromatogramas de massas caracterizadas em dois diferentes grupos de ambientes são LSC-10 e LSS-D, que possuem indicativos de ambiente lacustre doce/salobro e LCP-1, LSJ-71 e LSS-5, que possuem indicativos de ambiente lacustre salino/marinho.

Os resultados mostram que, para as amostras estudadas, não existe qualquer tipo de correlação entre as abundâncias dos compostos 2-etiladamantano, 3,4-dimetildiamantano e 4,8-dimetildiamantano e os ambientes propostos, fato que pode estar atribuído ao critério estabelecido por SCHULZ *et al.* (2001), uma vez que seus estudos descrevem a distribuição dos diamantóides em amostras de ambientes carbonáticos, siliciclásticos e terrestres, especificamente.

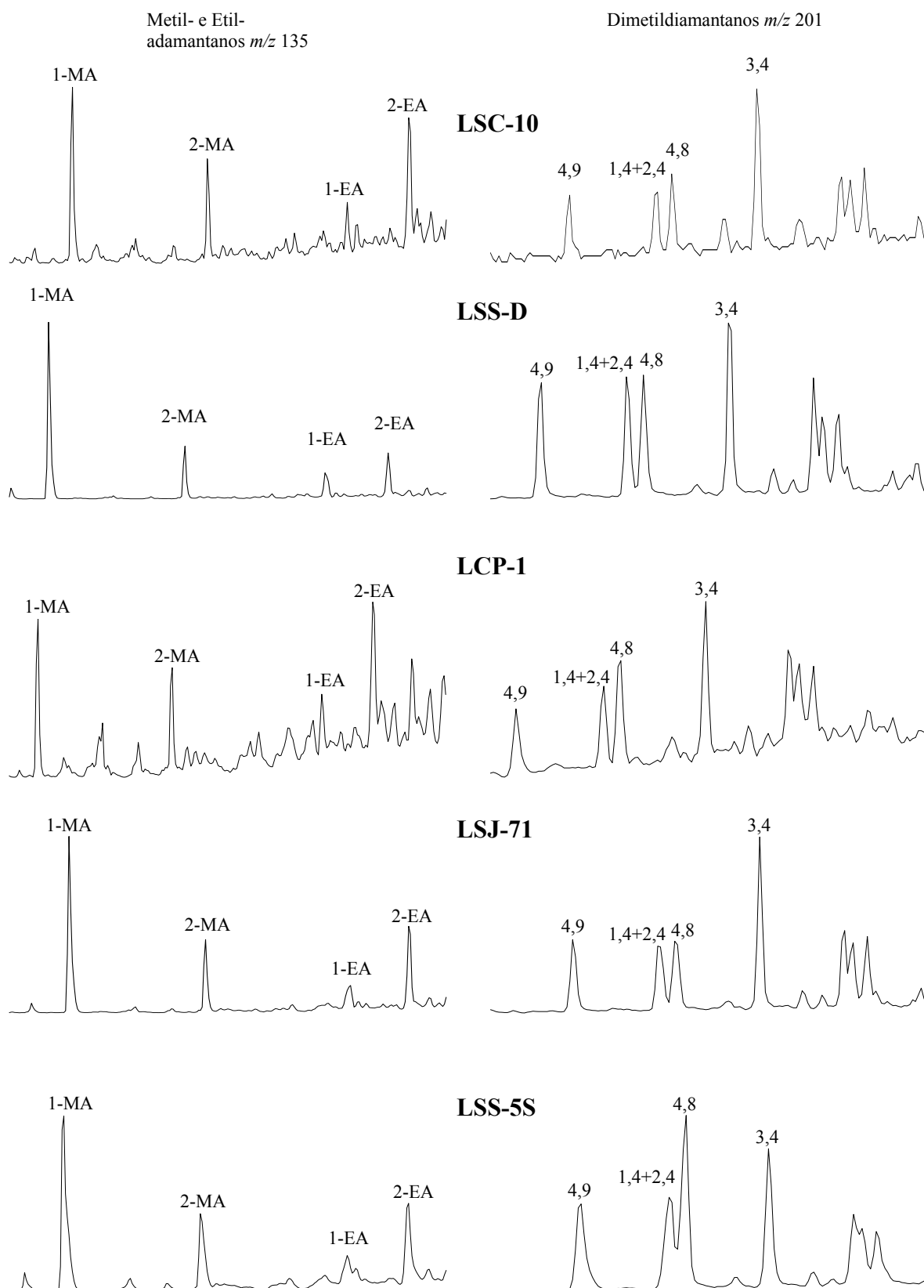


Figura 5.21. Cromatogramas de massas m/z 135 mostrando a distribuição dos metil e etiladamantanos e cromatogramas de massas m/z 201 mostrando a distribuição dos dimetildiamantanos em alguns óleos estudados.

No estudo dos dimetildiamantanos, SCHULZ *et al.* (2001) notaram que os valores de DMDI-1_[s], para as amostras terrestres e carbonáticas, apresentaram pequeno aumento com o aumento da maturação. Já os valores de DMDI-2 mostraram-se estáveis para cada série de amostras, mas as diferenças entre as séries não foram suficientes para distinguir as diferentes fácies. Os etiladamantanos (EAI) também auxiliaram na distinção dos ambientes, mas apresentaram restrições ao serem usados em amostras muito maduras, cuja faixa se encontrava na zona de geração de gás. Na janela de geração de óleo, as amostras de origem terrestre não apresentaram variações significantes nos valores de EAI, mas em altos níveis de maturação ($R_o > 1,3\%$) os valores decresceram rapidamente. Já nas amostras carbonáticas, os valores de EAI aumentaram com o aumento da maturação.

Neste estudo, a fim de verificar a influência da maturação térmica nos parâmetros de origem DMDI-1_[s], DMDI-2 e EAI, correlaciona-se estes parâmetros com as razões de biomarcadores e diamantóides indicadoras do grau de evolução térmica sofrido pelo óleo, $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) esteranos e MDI, respectivamente (Figuras 5.22 e 5.23).

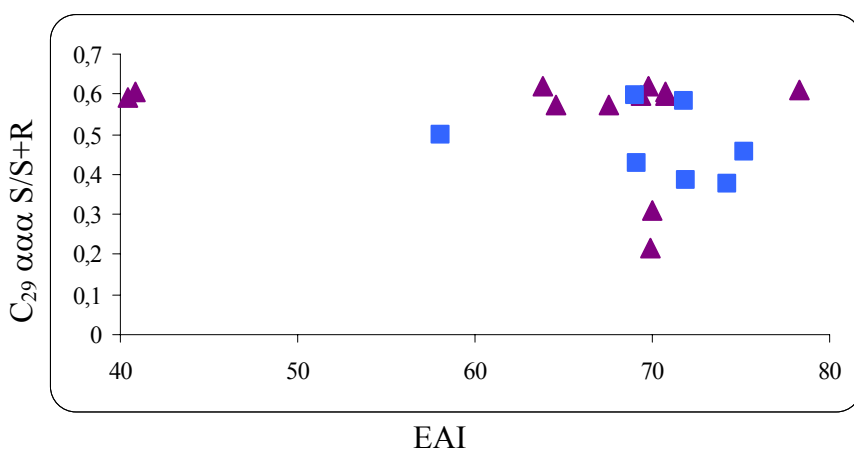
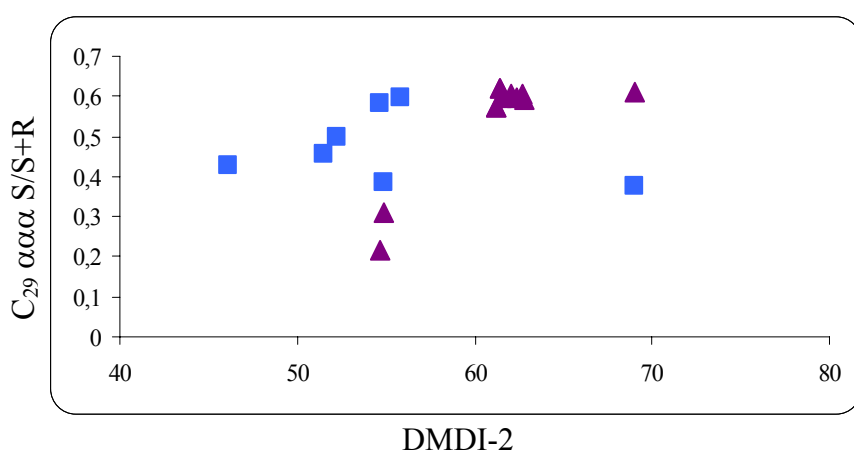
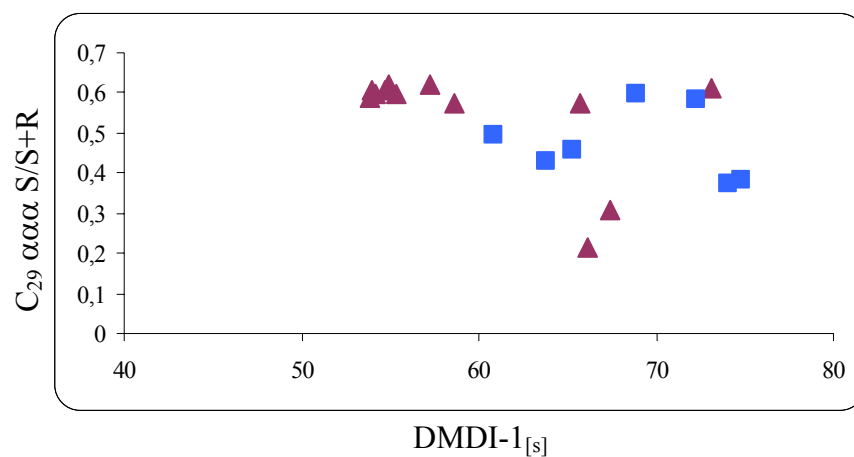
Nas correlações entre DMDI-1_[s] e $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) e EAI e $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) (Figura 5.22), em geral, as amostras do grupo lacustre salino/marinho, com valores próximos de razão 20S/(20S+20R), apresentam valores diferentes de DMDI-1_[s] e EAI. As amostras do grupo lacustre doce/salobro não apresentam uma correlação linear, uma vez que amostras com valores de razão 20S/(20S+20R) dentro da faixa de equilíbrio, apresentam razão DMDI-1_[s] e EAI menores que amostras com valores de razão 20S/(20S+20R) fora da faixa de equilíbrio dos esteranos. Na correlação entre DMDI-2 e a razão 20S/(20S+20R), em geral, para os dois ambientes, os valores de DMDI-2 não apresentam uma variação definida. Como a maioria dos valores da razão 20S/(20S+20R) está na faixa de equilíbrio, não se pode determinar se os valores de DMDI-1_[s], DMDI-2 e EAI estão sendo influenciados pela maturação ou se não existe nenhuma correlação entre estes parâmetros.

Na correlação entre %MDI e os parâmetros DMDI1_[s], DMDI2 e EAI (Figura 5.23) nota-se que, em geral, nos dois grupos de ambientes, os três parâmetros de origem variam com o aumento dos valores de %MDI. Na correlação entre %MDI e DMDI1_[s], observa-se que os valores de DMDI1_[s] decrescem com o aumento dos valores de

%MDI indicando que estes dois parâmetros são inversamente proporcionais para as amostras em estudo. Na correlação entre DMDI-2 e %MDI, em geral, os valores de DMDI-2 das amostras do grupo lacustre salino/marinho não variam com o aumento de %MDI, mas no grupo de amostras do ambiente lacustre salino/marinho, os valores de DMDI-2 tendem a aumentar com o aumento dos valores de %MDI. Na correlação entre EAI e %MDI, os valores de EAI tendem a crescer com o decréscimo dos valores de %MDI.

As correlações entre %MDI e os parâmetros de diamantóides, DMDI-1_[s], DMDI-2 e EAI, indicam que estes parâmetros podem ser influenciados pelo grau de evolução térmica, sabendo que o parâmetro MDI pode ter sua aplicação restrita, conforme discutido no Capítulo 5.1

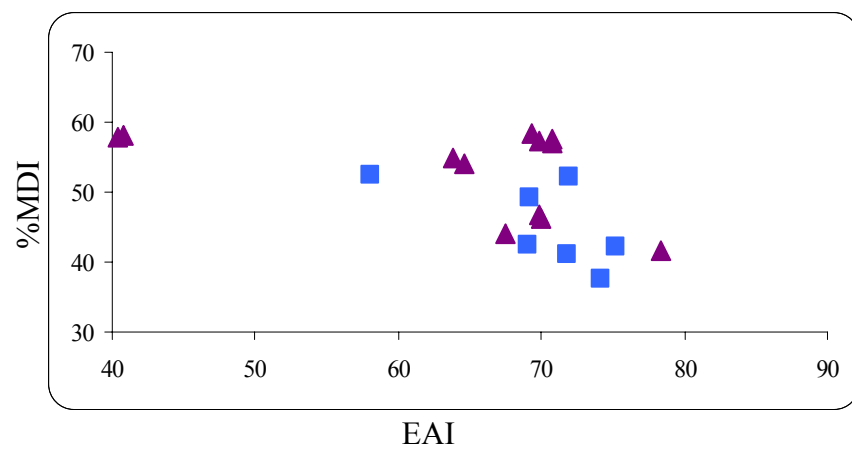
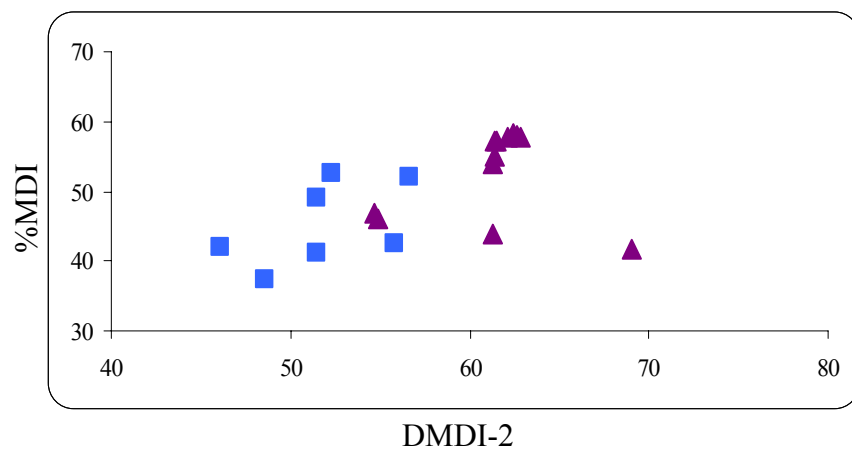
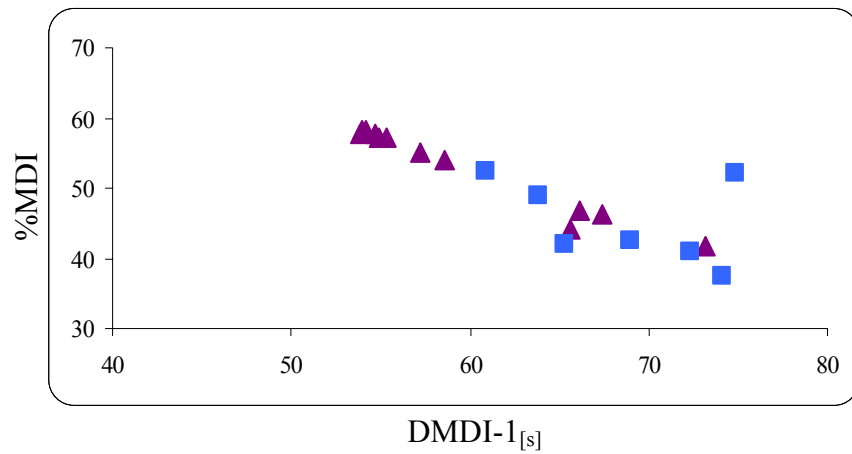
Os estudos de ZHANG *et al.* (2005) e SCHULZ *et al.* (2001) propuseram a razão de dimetildiamantanos como indicadora de maturação térmica e de ambiente deposicional, respectivamente. SCHULZ *et al.* (2001) notaram que os valores de DMDI-1_[s], para alguns ambientes, apresentaram pequeno aumento com o aumento da maturação. Para as amostras em estudo, não é possível afirmar que este parâmetro é afetado pelo grau de evolução térmica dos óleos, uma vez que os resultados não mostraram uma correlação clara entre DMDI-1_[s] e $C_{29}\alpha\alpha\alpha\ 20S/(20S+20R)$ e/ou entre DMDI-1_[s] e %MDI. O mesmo ocorreu para a correlação entre DMDI-1_[z] e %Ro_[z].



Legenda

▲ lacustre salino/marinho ■ lacustre doce/salobro

Figura 5.22. Correlação entre DMDI-1_[s], DMDI-2 e EAI e a razão de isomerização $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ esteranos.



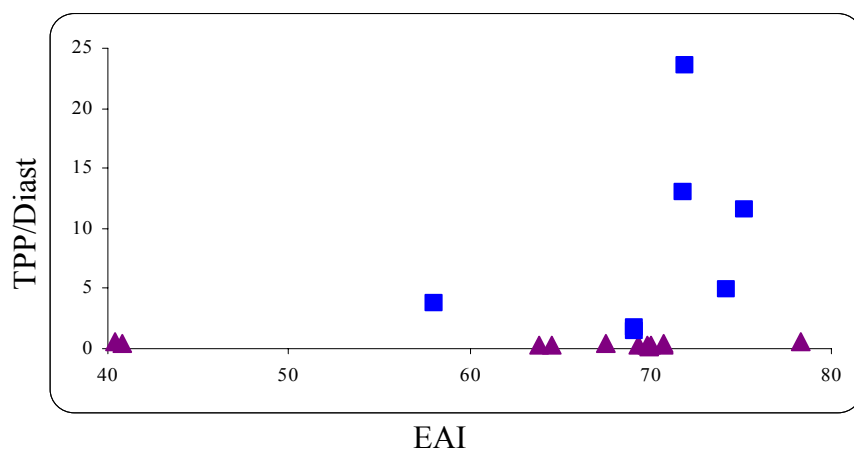
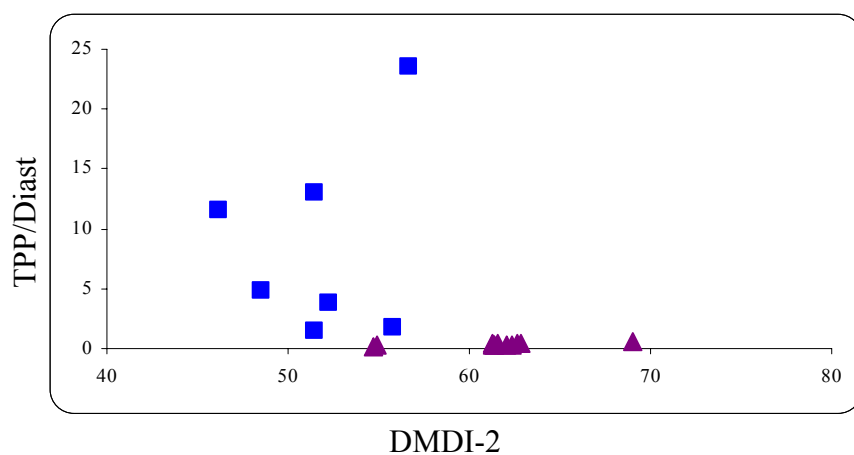
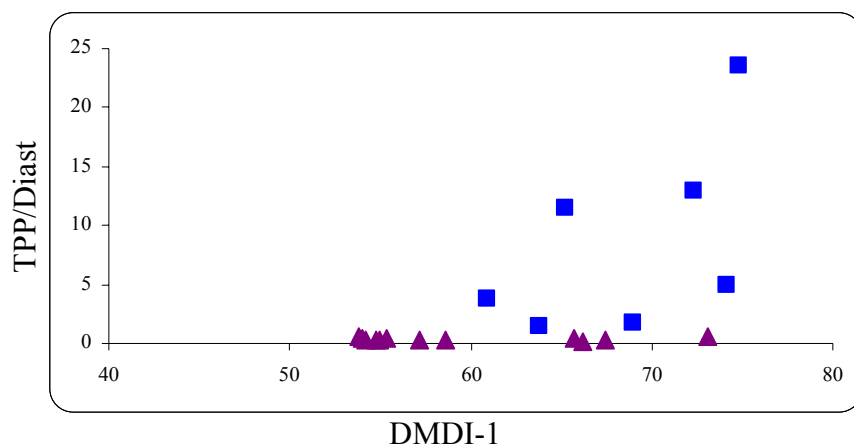
Legenda

▲ lacustre salino/marinho ■ lacustre doce/salobro

Figura 5.23. Correlação entre DMDI-1[s], DMDI-2 e EAI e o índice de maturação %MDI proposto por CHEN *et al.* (1996).

Um outro parâmetro analisado é o comportamento dos óleos dos dois diferentes ambientes deposicionais estudados perante a razão que melhor separa as amostras em grupos, a razão TPP/Diasterano. A correlação entre a razão TPP/Diasterano e os parâmetros de diamantóides está mostrada na Figura 5.24. Em duas correlações, as amostras dos dois ambientes (lacustre salino/marinho e lacustre doce/salobro) apresentam a mesma faixa de valores para DMDI-1_[s] e EAI. Na correlação entre TPP/Diasterano e DMDI-2, nota-se uma leve tendência à separação dos ambientes.

Os resultados mostram que os parâmetros DMDI-1_[s], DMDI-2 e EAI não separam os 2 grupos de ambientes, lacustre doce/salobro x lacustre salino/marinho, indicando que os parâmetros propostos por SCHULZ *et al.* (2001) são bons indicadores de ambientes marinhos carbonáticos, siliciclásticos e terrestres, mas não caracterizam os ambientes deste estudo.



Legenda

▲ lacustre salino/marinho ■ lacustre doce/salobro

Figura 5.24. Correlação entre DMDI-1_[s], DMDI-2 e EAI e a razão TPP/Diasterano.

SCHULZ *et al.* (2001) também propõem que as distribuições dos compostos de dimetildiamantano analisados, 4,9-dimetildiamantano-4,9DMD, 4,8-dimetildiamantano-4,8-DMD, 3,4-dimetildiamantano-3,4-DMD, ilustrados em um diagrama ternário (Figura 5.25), permitem diferenciar os ambientes carbonáticos, siliciclásticos e terrestres. O predomínio do diamantóide 3,4-dimetildiamantano indica maior contribuição de matéria orgânica terrestre, o maior predomínio de 4,9-dimetildiamantano indica ambiente marinho siliciclástico e a maior contribuição de 4,8-dimetildiamantano tende ao ambiente marinho carbonático.

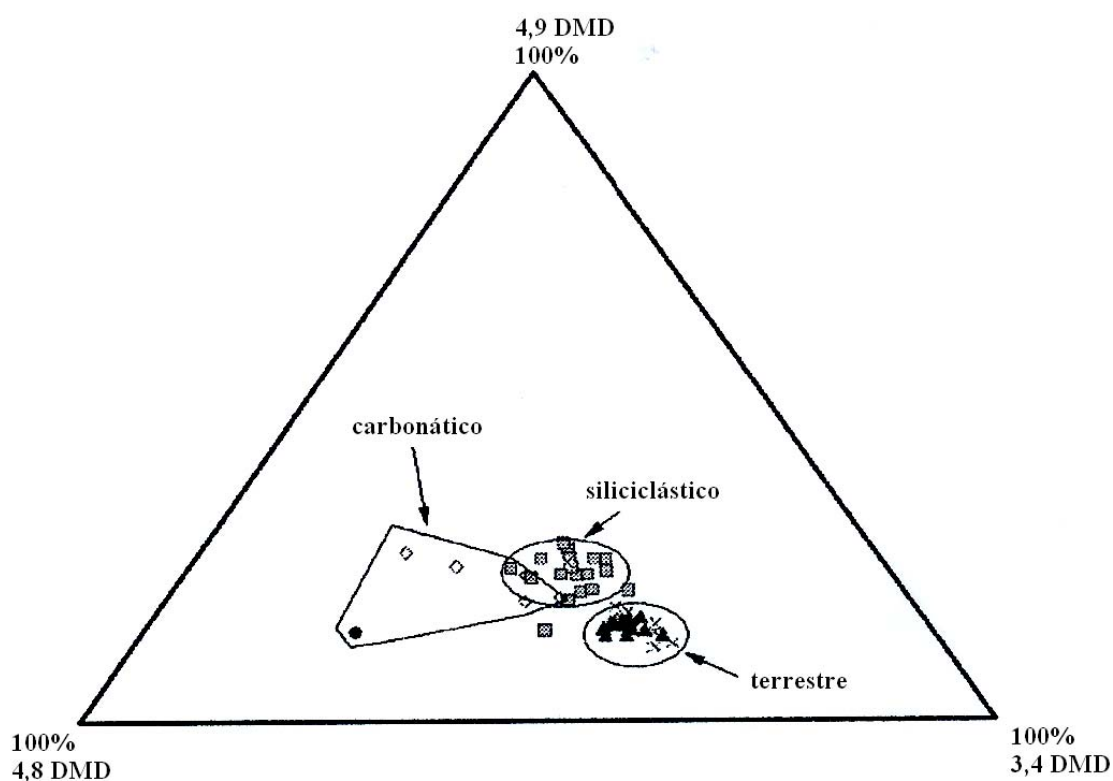


Figura 5.25. Correlação entre a proporção relativa dos dimetildiamantanos mostrando a distribuição dos diferentes ambientes deposicionais.

O diagrama proposto por SCHULZ *et al.* (2001) foi empregado para o conjunto de amostras analisadas (Figura 5.26). Observa-se que os grupos de óleos definidos por meio dos parâmetros de biomarcadores (lacustre doce/salobro x lacustre salino/marinho) também se diferenciam no diagrama ternário.

Entretanto, algumas amostras não se adequam ao perfil esperado. As amostras LSJ-71 e LSJ-74 apresentam-se no grupo das amostras caracterizadas como lacustre doce/salobro. De acordo com as razões de maturação estudadas, estas amostras não possuem elevado grau de evolução térmica. Por isso, o resultado das amostras com perfil diferenciado pode estar atribuído ao fato de que os autores estabeleceram este parâmetro como critério para caracterizar os ambientes deposicionais das rochas geradoras das amostras por eles estudadas e não uma variedade de ambientes deposicionais.

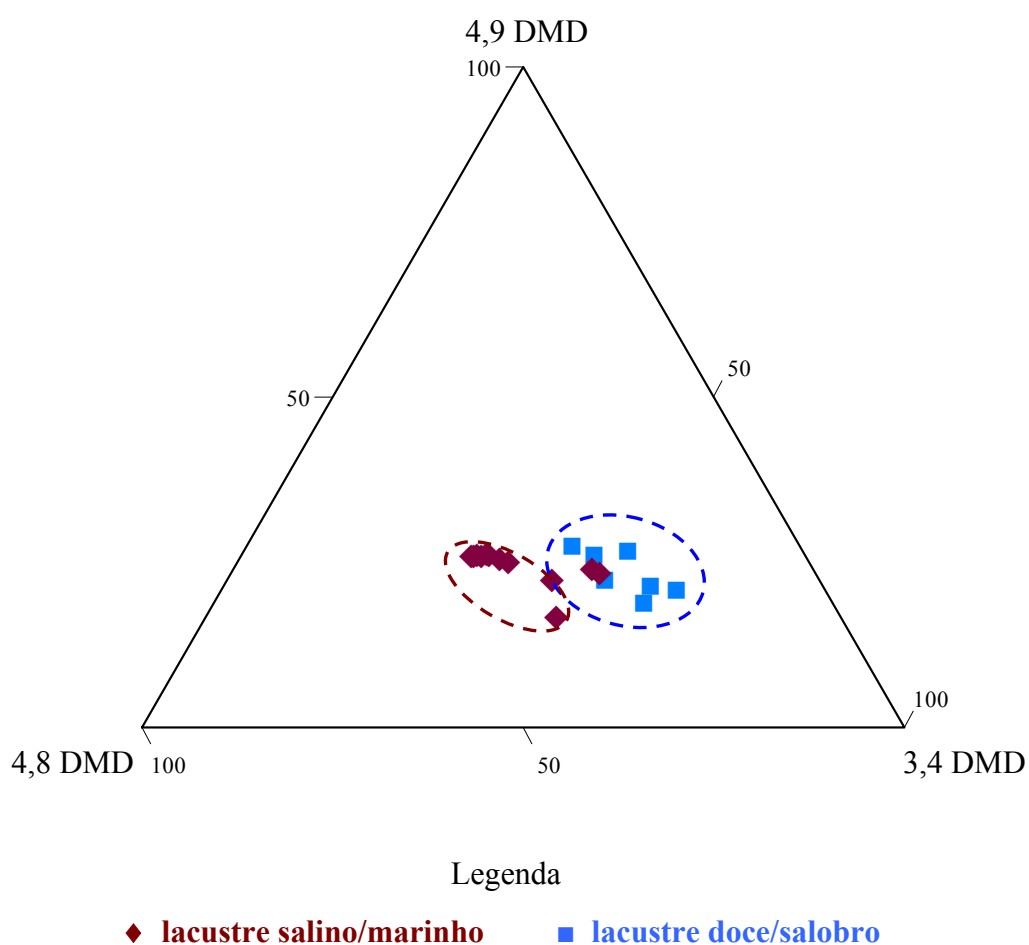


Figura 5.26. Diagrama ternário das distribuições relativas dos dimetildiamantanos (4,9-, 4,8- e 3,4-dimetildiamantano) mostrando os grupos formados pelas amostras em estudo de acordo com as diferentes fácies orgânicas.

6 CONCLUSÕES

Essa pesquisa, envolvendo a aplicação de diamantóides na avaliação de óleos provenientes de bacias sedimentares brasileiras, é pioneira. A metodologia disponível na literatura especializada para separação e identificação de diamantóides foi adaptada para uso em amostras de óleo com as características físico-químicas encontradas nos casos brasileiros, bem como sofreu um aprimoramento significativo para reduzir a perda desses compostos por evaporação.

Duas modalidades de fracionamento dos óleos foram adaptadas a partir da metodologia de GRICE *et al.* (2000) para análise das amostras. Constata-se que o “modo 1” é o mais adequado para identificação, caracterização e quantificação dos diamantóides.

A utilização de padrões autênticos de diamantóides e de padrões internos permite a quantificação dos diamantóides e a utilização destes dados como ferramenta de caracterização do grau de evolução térmica dos óleos.

A razão de isomerização de esteranos $20S/(20R+20S)$ de algumas amostras mostram valores que se encontram na faixa de equilíbrio, enquanto outras ainda estão no início da “janela de geração”. As razões $Ts/(Ts+Tm)$ e terpanos tricíclicos/hopanos sugerem, entretanto, que algumas amostras apresentam níveis de evolução térmica correspondentes a estágios além do pico de geração do óleo.

Não se encontrou correlação entre os parâmetros de maturação de biomarcadores ($C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$) e de diamantóides (%MDI). Isto sugere que os parâmetros de diamantóides podem ser afetados por fatores como mistura e/ou origem dos óleos, ou somente são aplicáveis à níveis de maturação térmica mais elevados.

Não se observa a correlação entre os valores de %MAI e %MDI calculados para as amostras em estudo e a reflectância de vitrinite equivalente ($\%Ro_{[B]}$) calculada segundo SOFER *et al.* (1993). A falta de correlação sugere que a tendência dos valores

encontrados por CHEN *et al.* (1996) foi influenciada por alguma outra variável não identificada e por isso, enquanto não existirem amostras representativas de um número maior de bacias não se pode considerar como conclusiva a utilização dos diamantóides na caracterização do grau de evolução térmica.

Como consequência das duas conclusões anteriores, os valores de %Ro calculados segundo a fórmula de SOFER *et al.* (1993) e os valores de %Ro calculados segundo a fórmula de ZHANG *et al.* (2005) não apresentam correlação significativa. Estes resultados podem indicar mistura de óleos ou a baixa aplicabilidade de uma ou das duas equações propostas para o cálculo da reflectância de vitrinita.

A correlação entre as concentrações do biomarcador estigmastano e dos metildiamantanos no gráfico proposto por DAHL *et al.* (1999) mostra que:

- a) as amostras estudadas apresentam diferentes graus de evolução térmica, estando alguns óleos na fase de craqueamento;
- b) uma amostra se destaca do grupo de óleos estudados, uma vez que se apresenta na faixa de mistura de óleos. Este resultado é coerente com os dados de biomarcadores, já que esta amostra se encontra na faixa de equilíbrio da razão $C_{29}aaa\ 20R/(20R+20S)$, apresenta alta concentração de estigmastano e alta concentração de metildiamantanos.
- c) o óleo que apresenta a maior concentração de metildiamantanos dentre as amostras estudadas, apresenta razão $C_{29}aaa\ 20R/(20R+20S)$ abaixo da faixa de equilíbrio, baixo valor de razão terpano tricíclico/hopano e baixa concentração de estigmastano. Este resultado pode sugerir a existência de mistura de óleos apesar da baixa concentração de estigmastano.

Através das razões de biomarcadores TPP/Diasteranos e 17α hopano/esteranos foi possível separar as amostras em dois grandes grupos de origens distintas (lacustre salino/marinho e lacustre doce/salobro) e os parâmetros de diamantóides propostos por SCHULZ *et al.* (2001) pouco auxiliaram na diferenciação destes dois grupos de amostras.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar as variações dos diferentes parâmetros de maturação, origem e biodegradação expressos por diamantóides e biomarcadores para uma série de óleos com características geoquímicas conhecidas, como por exemplo óleos de mesma origem e diferentes graus de evolução térmica e óleos de mesma maturação e diferentes níveis de biodegradação. Desta forma, será possível estudar mais profundamente se os diamantóides apresentam mudanças significativas e sistemáticas em relação a essas variáveis.

Realizar ensaios de pirólise em amostras de rocha e de óleo para monitorar, em condições controladas, variações sistemáticas de razões de diamantóides e biomarcadores em função da evolução térmica.

Aplicar técnicas de estatística multivariadas para reconhecer padrões de correlação entre os diversos parâmetros de diamantóides e biomarcadores.

8 REFERÊNCIAS

- ALBERDI, M., MOLDOWAN, J.M., PETERS, K.E., DAHL, J.E., 2001. "Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the bolívar coastal fields, Venezuela", *Organic Geochemistry*, v.32, pp.181-191.
- AQUINO NETO, F.R.A., NUNES, D.S.S., *Cromatografia-Princípios básicos e Técnicas afins*. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda, 2003.
- AQUINO NETO, F.R., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., OURISSON, G., 1982. "Novel tricyclic terpanes (C₁₉,C₂₀) in sediments and petroleum", *Tetrahedron Letters*, v.23, 2027-2030.
- AQUINO NETO, F.R., TRENDL, J.M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P.A., 1983. "Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum", In: Bjoroy, M. *et al* (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, Wiley, pp. 659-667.
- AQUINO NETO, F.R., CARDOSO, J.N., RODRIGUES, R., TRINDADE, L.A., 1986. "Evolution of tricyclic alkanes in the Espírito Santo basin", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, pp. 2069-2072.
- ARAUJO, C.V., BARBANTI, S.M., CONDÉ, V.C., KALKREUTH, W., MACEDO, A.C., NEWMAN, J., PICKEL, W., STASIUK, L., VOLK, H., 2003. "Thermal indices W.G. results of the round robin 2002", ICCP NEWS Letter 29, pp. 5-12.
- BARAKAT, A.O., MOSTAFA, A., EL-GAYAR, M.S., RULLKOTTER, J., 1997. "Source-dependent biomarker properties of five crude oils from the Gulf of Suez, Egypt", *Organic Geochemistry*, v.26, pp.441-450.
- BARKER, C., *Organic Geochemistry in Petroleum Exploration*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, 1979.
- BEIN, A., SOFER, Z., 1987. "Origin of oils in Helez region, Israel-Implications for exploration in the eastern Mediterranean", *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v.71, pp. 65-75.
- BROOKS, J.D., GOULD, K., SMITH, J.W., 1969. "Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum", *Nature*, v.222, pp. 257-259.
- CASSANI, F., EGLINTON, G., 1986. "Organic geochemistry of venezuelan extra-heavy oils. 1. Pyrolysis of asphaltenes: a technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils", *Chem. Geol.*, v.56, pp. 167-183.

- CHEN, J., FU, J., SHEN, G., LIU, D., ZHANG, J., 1996, "Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils". *Organic Geochemistry*, v.25, pp.179-190.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S., *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 7ª Edição, Campinas, Editora da Unicamp, 1997.
- 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", *Organic Geochemistry*, v.10, pp. 29-50.
- CURIALE, J.A., 1986. "Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results", In Leythaeuser, D. and Rullkötter, J. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1985, Pergamon Press, Oxford, pp. 59-580.
- DAHL, J., MOLDOWAN, M., PETERS, K., CLAYPOOL, G., ROONEY, M., MICHAEL, G., MELLO, M., KOHNEN, M., 1999, "Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural cracking", *Nature* 399, pp.54-56.
- DAHL, J.E., LIU, S.G., CARLSON, R.M.K., 2003. "Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules", *Science*, v.299, pp. 96-99.
- 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.
- DE LEEW, J.W., RIJPSTRA, W.I.C., SCHENCK, P.A., VOLKMAN, J.K., 1983. "Free, esterified, and residual bound sterols in Black Sea, Unit 1 sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.47, pp.455-465.
- DIDYK, B.M., SIMONEIT, B.R.T., BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., 1978. "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation", *Nature*, v.272, pp. 216-222.
- ENSMINGER, A., ALBRECHT, P., OURISSON, G., TISSOT, B., 1977. "Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris basin)". In Campos, R. and Goni, J. eds, *Advances in Organic Geochemistry* 1975, Enadimsa, Madrid, pp. 45-52.
- EKWEOZOR, C.M., STRAUSS, O.P., 1983. "Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry", In: Bjoroy, M. et al (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, Wiley, pp. 746-766.
- FANG, H., SITIAN, L., YONGCHUAN, S., QIMING, Z., 1996, "Characteristics and origin of the gas and condensate in the Yinggehai Basin, offshore South China Sea: evidence for effects of overpressure on petroleum generation and migration", *Organic Geochemistry*, v.24, pp. 363-375.

- FARRIMOND, P., EGLINTON, G., BRASSEL, S.C., JENKYN, H.C., 1990. "The cenomanian/turonian anoxic event in Europe: an organic geochemical study", *Marine and Petroleum Geology*, v.7, pp. 75-89.
- FARRIMOND, P., TELNAES, N., 1996. "Three series of rearranged hopanes in toarcian sediments (northern Italy)", *Organic Geochemistry*, v.25, pp. 165-177.
- FARRIMOND, P., TAYLOR, A., TELNAES, N., 1998. "Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation", *Organic Geochemistry*, v.29, pp. 1181-1197.
- FOWLER, M.G., BROOKS, P.W., 1990. "Organic Geochemistry as an aid in the interpretation of the history of oil migration into different reservoirs at the hibernian k-18 and ben nevis I-45 wells, Jeanne d'Arc basin, offshore eastern Canada", *Organic Geochemistry*, v.16, pp.461-475.
- FREITAS, L.C.S., CERQUEIRA, J.R., BARBANTI, S.M., 2000, "Diamondoids as indicators of oil cracking in the Juruá sub-basin, Solimões basin, northern Brazil". In 7th Latin-American Congress on Organic Geochemistry (ALAGO), pp. 33-34, Brasil.
- FU JIAMO., GUOYING, S., PINGAN, P., BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., JINGANG, J., 1986. "Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China", In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1985, Pergamon Press, Oxford, pp. 119-127.
- GOODWIN, N.S., MANN, A.L., PATIENCE, R.L., 1988. "Structure and significance of C₃₀ 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils", *Organic Geochemistry*, v.12, pp.495-506.
- GONÇALVES, F.T.T., BEDREGAL, R.P., COUTINHO, L.F.C., MELLO, M.R., 2000. "Petroleum system of the Camamu-Almada Basin: a quantitative modeling approach", In: Mello, M.R. and Katz, B.J. (eds), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, AAPG Memoir 73, pp. 257-271.
- GOOSSENS, H., DE LEEUW, J.W., SCHENCK, P.A., BRASSELL, S.C., 1984. "Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils", *Nature*, v.312, pp. 440-442.
- GRANTHAM, P.J., WAKEFIELD, L.L., 1986. "Sterane isomerization and moretane/hopane ratios in crude oils derived from tertiary source rocks", *Organic Geochemistry*, v.9, pp. 293-304.
- GREENWOOD, P.F., AROURI, K.R., GEORGE, S.C., 2000. "Tricyclic terpenoid composition of *tasmanites* kerogen as determined by pyrolysis GC-MS", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.64, pp. 1249-1263.
- GRICE, K., ALEXANDER, R., KAGI, R., 2000, "Diamondoid hydrocarbons as indicators of biodegradation in Australian crude oils", *Organic Geochemistry*, v. 31, pp.67-73.

- HANSON, A.D., RITTS, B.D., ZINNIKER, D., MOLDOWAN, J.M., BIFFI, U., 2001. "Upper Oligocene lacustrine source rocks and petroleum systems of the northern qaidam basin, northwest China", *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 85, pp. 601-619.
- HOLBA, A.G., TEGELAAR, E., ELLIS, L., SINGLETARY, M.S., 2000. "Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input", *Geology*, v.28, pp. 251-254.
- 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.
- HUANG, W.Y., MEINSCHEN, W.G., 1979. "Sterols as ecological indicators", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.43, pp. 739-745.
- HUNT, M.J., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*, New York, W.H.Freedman.
- HUGHES, W.B., HOLBA, A.G., MUELLER, D.E., RICHARDSON, J.S., 1985. "Geochemistry of greater ekofisk crude oils. In: Thomas, B.M. (eds), *Geochemistry in exploration of the Norwegian shelf*, Graham and Trotman, London, pp. 75-92.
- JINCAI, T., XIANBIN, W., JIANFA, C., 1999. "Distribution and evolution of tricyclic terpanes in lacustrine carbonates", *Organic Geochemistry*, v. 30, pp. 1429-1435.
- KAGYA, M.L.N., 1996. "Geochemical characterization of Triassic petroleum source rock in the Mandawa basin, Tanzania", *Journal of African Earth Sciences*, v.23, pp. 73-88.
- KOLACZKOWSKA, E., SLOUGUI, N.E., WATT, D.S., MARCURA, R.E., MOLDOWAN, J.M., 1990. "Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated, and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations", *Organic Geochemistry*, v.16, pp. 1033-1038.
- LIJMBACH, G.W., 1975. On the origin of petroleum, In: Proceedings of the 9th World Petroleum Congress Applied Science, pp. 357-369, London.
- LIN R., WILK Z. A., 1995, "Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂), and hexamantane (C₃₀H₃₆) in deep petroleum reservoir", *Fuel*, v.74, pp.1512-1521.
- MACKENZIE, A.S., QUIRKE, J.M.E., MAXWELL, J.R., 1980. "Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.44, pp. 1709-1721.
- MCLAFFERTY, F.W., *Interpretation of Mass Spectra*, 4^a ed. Sausalito, California University Science Books, 371p., 1993.

- MCKIRD, D.M., ALDRIDGE, A.K., YPMA, P.J.M., 1983. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks, In: Bjoroy, M., Albrecht, C., Cornford, C. *et al.* (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, John Wiley & Sons, New York, pp. 99-107.
- MELLO, M.R., 1988, *Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins*. Tese de Ph.D., Universidade de Bristol, pp240.
- 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: B.J.Katz (eds), *Lacustrine basin exploration : case studies and modern analogs*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 77-99
- 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., TELNAES, N., GAGLIANONE, P.C., CHICARELLI, M.I., BRASSEL, S.C., MAXWELL, J.R., 1988b. "Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins", *Organic Geochemistry*, v.13, pp. 31-45.
- MELLO, M.R., TELNAES, N., MAXWELL, J.R., 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical an paleoenvironmental assessment. In: Huc, A.Y (eds), *Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 233-272.
- MICHAELIS, W.A., JENISCH, A., RICHNOW, H.H., 1990. "Hydrothermal petroleum generation in red sea sediments from the Kebrit and Shaban deeps", *Applied Geochemistry*, v.5, pp. 103-114.
- 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., SEIFERT, W.K., GALLEGOS, E.J., 1985. "Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks", *American Association of Petroleum Geologists bulletin*, v.69, pp. 1255-1268.
- MOLDOWAN, J.M., SUNDARARAMAN, P., SCHOELL, M., 1986. "Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the lower toarcian of S.W.Germany", *Organic Geochemistry*, v.10, pp. 915-926.
- MOLDOWAN, J.M., LEE, C.Y., WATT, D.S., *et al.* (1991). "Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.55, pp. 1065-1081.

- NYTOFT, H.P., BOJESSEN-KOEFOED, J.A., 2001. “ $17\alpha,21\alpha(\text{H})$ -hopanes: natural and synthetic”, *Organic Geochemistry*, v.32, pp. 841-856.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1979. “The hopanoides. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products”, *Pure Appl. Chem.*, v.51, pp. 709-729.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1982. “Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes”, *Trends in Biol Sciences*, v.7, pp. 236-239.
- PALACAS, J.G., ANDERS, D.E., KING, J.D., 1984. South Florida basin - a prime example of carbonate source rocks in petroleum, In: Palacas, J.G. (eds), *Petroleum Geochemistry and Source Rocks Potential of Carbonate Rocks*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 71-96.
- PEAKMAN, T.L., Ten HAVEN, H.L., RECHKA, J.R., De LEEUW, J.W., MAXWELL, J.R., 1989. “Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{8(14)}$ and Δ^{14} $5\alpha(\text{H})$ -sterenes and the origin of $5\alpha(\text{H})$, $14\beta(\text{H})$, $17\beta(\text{H})$ -steranes in an immature sediment”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.53, pp.2001-2009.
- PENTEADO, H.L., BEHAR, F., 2000. Geochemical characterization and compositional evolution of the Gomo member source rocks in the Recôncavo Basin, Brazil, In Mello, M.R. and Katz, B.J. (eds), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, AAPG Memoir 73, pp. 179-194.
- PETERS, K.E., 2000. “Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations”. *Organic Geochemistry*, v. 31, pp. 497-507.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., SUNDARARAMAN, P., 1990. “Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members”, *Organic Geochemistry*, v.15, pp. 249-265.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., McCAFFREY, M.A., FAGO, F.J., 1996. “Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics”, *Organic Geochemistry*, v.24, pp. 765-783.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, 2nd Edition, Vol.1, Cambridge University Press, 2005.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd Edition, Vol.2, Cambridge University Press, 2005.

- PETROV, A., Arefjev, O.A., Yakubson, Z.V., 1974, "Hydrocarbons of adamantane series as indices of petroleum catagenesis process". In: Tissot, B., Biennier, F. (eds) *Advances in Organic Geochemistry* 1973, Editions Technip, Paris, pp.517-522.
- PHILP, R.P., *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*, Elsevier, New York, 1985.
- PHILP, R.P., GILBERT, T.D., 1986. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material, In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1983, Pergamon Press, Oxford, pp. 73-84.
- PHILP, R.P., JINGGUI, L., LEWIS, C.A., 1989. "An organic geochemistry investigation of crude oils from Shangganning Jiangnan, Chaidamu and Zhungeer basins, People's Republic of China", *Organic Geochemistry*, v.14, pp. 447-460.
- RICHARDSON, S.L., BARUAH, T., MEHL, M., PEDERSON, M.R., 2005. "Theoretical confirmation of the experimental Raman spectra of the lower-order diamondoid molecule: cyclohexamantane (C₂₆H₃₀)", *Chemical Physics Letters*, v.403, pp. 83-88.
- RISSATI, J.B., ROWLAND, S.J., YON, D.A., MAXWELL, J.R., 1984. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids, XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contribution to sediments. In: Schenck, P.A., De Leeuw, J.W., Lijmbach, G.W.M., (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1983, Pergamon Press, Oxford, pp. 93-104.
- ROBINSON, K.M., 1987. "An overview of source rocks and oils in Indonesia". In: *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, Sixteenth Annual Convention*, Indonesian Petroleum Association, v.1, Jakarta, pp. 97-122.
- ROWLAND, S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria, *Organic geochemistry*, v.15, pp. 9-16.
- RULLKÖTTER, J., MARZI, R., 1988. "Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany", In: Mattavelli, L. and Novelli, L. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1987, Pergamon Press, Oxford, pp. 639-645.
- RULLKÖTTER, J., WENDISCH, D., 1982. "Microbial alteration of 17 α (H)-hopane in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.46, pp. 1543-1553.
- RULLKÖTTER, J., LEYTHAEUSER, D., WENDISCH, D., 1982. "Novel 23,28-bisnorlupanes in tertiary sediments. Widespread occurrence of nuclear demethylated triterpanes", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.46, pp. 2501-2509.
- RULLKÖTTER, 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.

- SANTOS NETO, E.V., HAYES, J.M., TAKAKI, T. 1998. "Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil", *Organic Geochemistry*, v. 28, pp. 361-381.
- SCHOELL, M., TESCHNER, M., WEHNER, H., DURAND, B., OUDIN, J.L., 1983. "Maturity related biomarker and stable isotope variations and their application to oil/source rock correlation in the Mahakam delta, Kalimantan". In: Bjoroy, M., Albrecht, C., Cornford, C. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, John Wiley & Sons, New York, pp. 156-163.
- SCHULZ, L.K., Wilhelms, A., Rein, E., Steen, R.A., 2001. "Application of Diamondoids to Distinguish Source Rock Facies", *Organic Geochemistry*, v.32, pp.365-375.
- SEIFERT, W.K., 1978. "Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.42, pp. 473-484.
- 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*, 42, pp. 77-95.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1979. "The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.43, pp. 111-126.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1980. "The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry", *Phys. Chem. Earth*, v.12, pp. 229-237.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1981. "Palaeoreconstruction by biological markers", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, pp. 783-794.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1986. "Use of biological markers in petroleum exploration". In: Jonhs, R.B. (eds), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, Elsevier, Amsterdam, pp. 261-290.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., DEMAISON, G.J., 1984. "Source correlation of biodegraded oils", *Organic Geochemistry*, v.6, pp. 633-643.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5^a ed., Editora Guanabara Koogan S.A, pp. 3-39, 1994.
- SIMONEIT, B.R.T., LEIF, R.N., AQUINO NETO, F.R., AZEVEDO, D.A., PINTO, A.C., ALBRECHT, P., 1990. "On the presence of tricyclic terpane hydrocarbons in permian tasmanite algae", *Naturwissenschaften*, v.77, pp. 80-83.
- SIMONEIT, B.R.T., 1990. "Petroleum generation, an easy and widespread process in hydrothermal systems: an overview", *Applied Geochemistry*, v.5, pp.3-15.

- SIMONEIT, B.R.T., LONSDALE, P.F., EDMOND, J.M., SHANKS III, W.C., 1990. "Deep-water hydrocarbon seeps in Guaymas basin, Gulf of California", *Applied Geochemistry*, v.5, pp. 41-49.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., KENING, F., KOOPMANS, M.P., KÖSTER, J., SCHOUTEN, S., HAYES, J.M., DE LEEUW, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59, pp. 1895-1900.
- SOFER, Z., ZUMBERGE, J. E., LAY, V., 1986. "Stable carbon isotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation, and migration in crude oils in the Northern Peruvian Oriente (Maranon) basin". *Organic Geochemistry*, v.10, pp.377-389.
- SOFER, Z., REGAN, D.R., MULLER, D.S., 1993. "Sterane isomerization ratios of oils as maturity indicators and their use as an exploration tool, Neuquen basin, Argentina", In: *XII Congreso de Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, Actas I, pp. 407-411.
- SPEIGHT, J.G., *The chemistry and technology of petroleum*, 2^o ed. New York, Marcel Dekker, 1991.
- TALUKDAR, S., GALLANGO, O., CHIN-A-LIEN, M., 1986. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo basin, Venezuela: An integrated basin study, In: Leythaeuser, D., Rullkotter, J. (eds) *Advances in Organic Geochemistry* 1983, Pergamon Press, Oxford, pp. 261-280.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W., PEAKMAN, T.M., MAXWELL, J.R., 1986. "Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, pp. 853-855.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W., RULLKOTTER, J., SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., 1987. "Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator", *Nature*, v.330, pp. 641-643.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H., *Petroleum Formation and Occurrence*, 2^o ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984.
- TOBIN, R.C., CLAXTON, B. L., 2000. "Multidisciplinary thermal maturity studies using vitrinite reflectance and fluid inclusion microthermometry: a new calibration of old techniques", *AAPG Bulletin*, v.84, n^o10, pp. 1647-1665.
- TRENDEL, J.M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., 1982. "Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄-C₂₇) in sediments and petroleum", *Journal of the Chemical Society*, Chemical Communications, pp. 304-306.

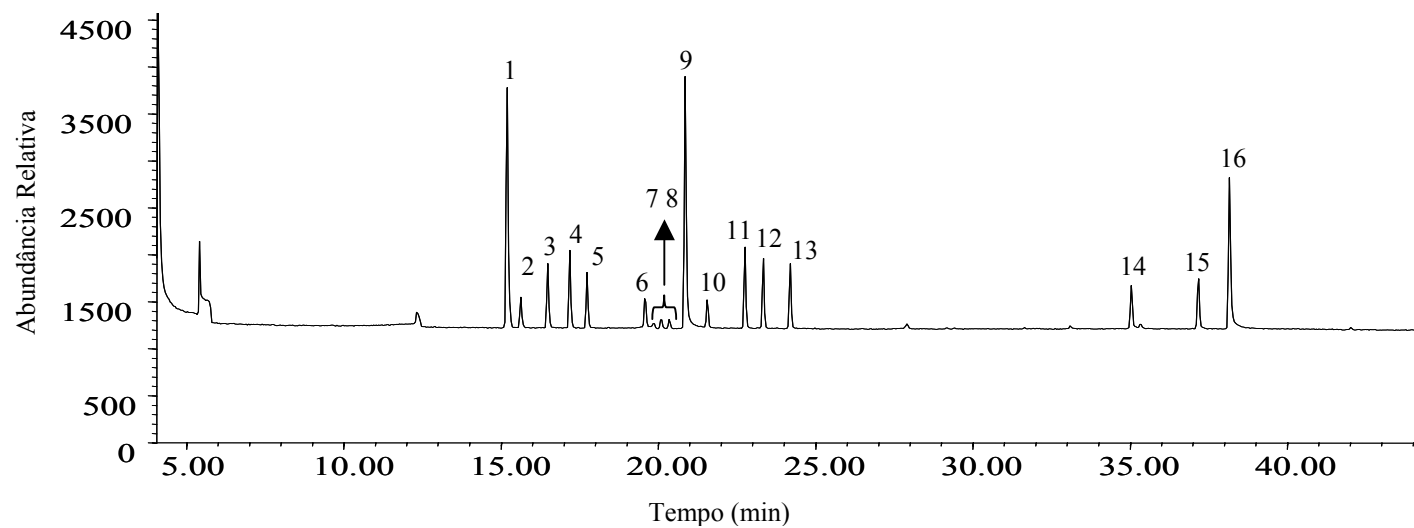
- TRINDADE, L. A. F., BRASSEL, S. C., 1992. "Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins", *Organic Geochemistry*, v.19, pp. 13-27.
- VAN DORSSELAER, A., ALBRECHT, P., OURISSON, G., 1977. "Identification of novel 17 α (H)-hopanes in shales, coals, lignites, sediments and petroleum", *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1-2, pp. 165-170.
- VOLKMAN, J.K., 1986. "A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter", *Organic Geochemistry*, v.9, pp.83-99.
- VOLKMAN, J.K., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, In: A.J.Fleet, K.Kelts, e M.R.Talbot (eds), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Oxford, Blackwell, pp.103-122.
- WAPLES, D.W., *Organic geochemistry for explorations geologists*, Burgess Publishing Company, USA. 1981
- WAPLES, D.W. e 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.
- WASEDA, A., NISHITA, H., 1998. "Geochemical characteristics of terrigenous and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan", *Organic Geochemistry*, v.28, pp. 27-41.
- WILLIAMS, J.A., 1986. Bjoroy, M, Dolcater, D.L. and Winters, J.C., "Biodegradation in South Texas Eocene oils - Effects on Aromatic and Biomarkers", *Organic Geochemistry*, v.10, pp.451-461.
- WINGERT, W.S., 1992, G.C.M.S. "Analysis of Diamondoid Hydrocarbons in Smackover Petroleum", *Fuel*, v.71, pp. 37-43.
- ZHANG, S., HUANG, H., XIAO, Z., LIANG, D., 2005. "Geochemistry of palaeozoic marine petroleum from the Tarim basin, NW China. Part 2: Maturity assessment", *Organic Geochemistry*, v.36, pp. 1215-1225.
- ZUMBERGE, J.E., 1983. "Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from the Williston basin", In: M.Bjoroy *et al.* (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, Wiley, pp. 738-745.
- ZUMBERGE, J.E., 1987a. "Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: a multivariate statistical approach", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.51, pp. 1625-1637.
- ZUMBERGE, J.E., 1987b. "Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils". *Organic Geochemistry*, v.11, pp. 479-496.

ANEXOS

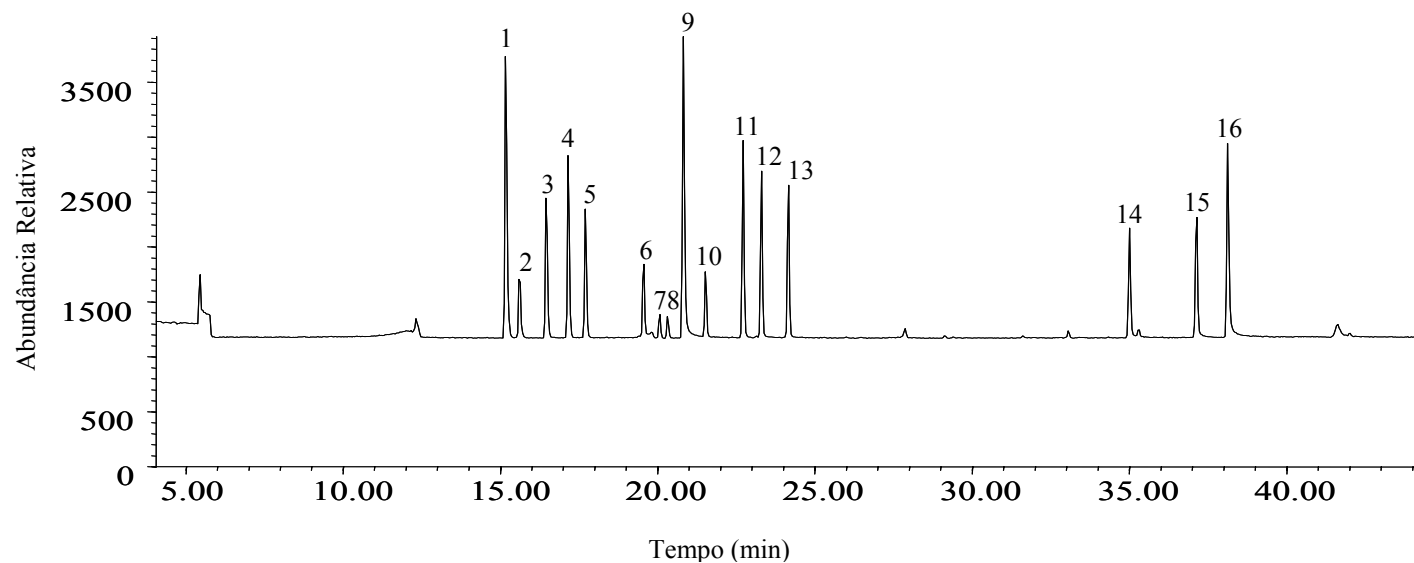
ANEXO I

PADRÕES DE DIAMANTÓIDES E PADRÕES PERDEUTERADOS

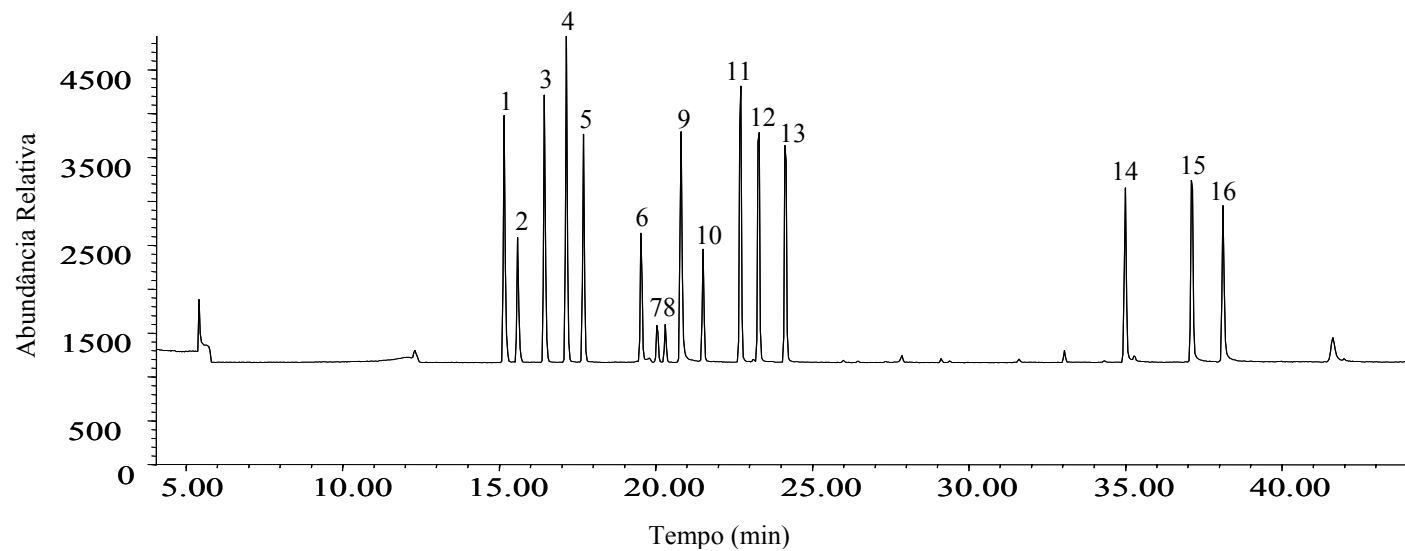
1	Adamantano-D	Ada-d ₁₆
2	Adamantano	Ada
3	1-Metiladamantano	1-MA
4	1,3-Dimetiladamantano	1,3-DA
5	1,3,5-Trimetiladamantano	1,3,5-TA
6	2-Metiladamantano	2-MA
7	1,4-Dimetiladamantano, cis	1,4-DAC
8	1,4-Dimetiladamantano, Trans	1,4-DAt
9	n-Dodecano-D	n-Dd ₂₆
10	1,2-Dimetiladamantano	1,2-DA
11	1-Etiladamantano	1-EA
12	1-Etil-3-metiladamantano	1-E-3-MA
13	2-Etiladamantano	2-EA
14	Diamantano	Dia
15	1-Metildiamantano	1-MD
16	n-Hexadecano-D	n-Hd ₃₄



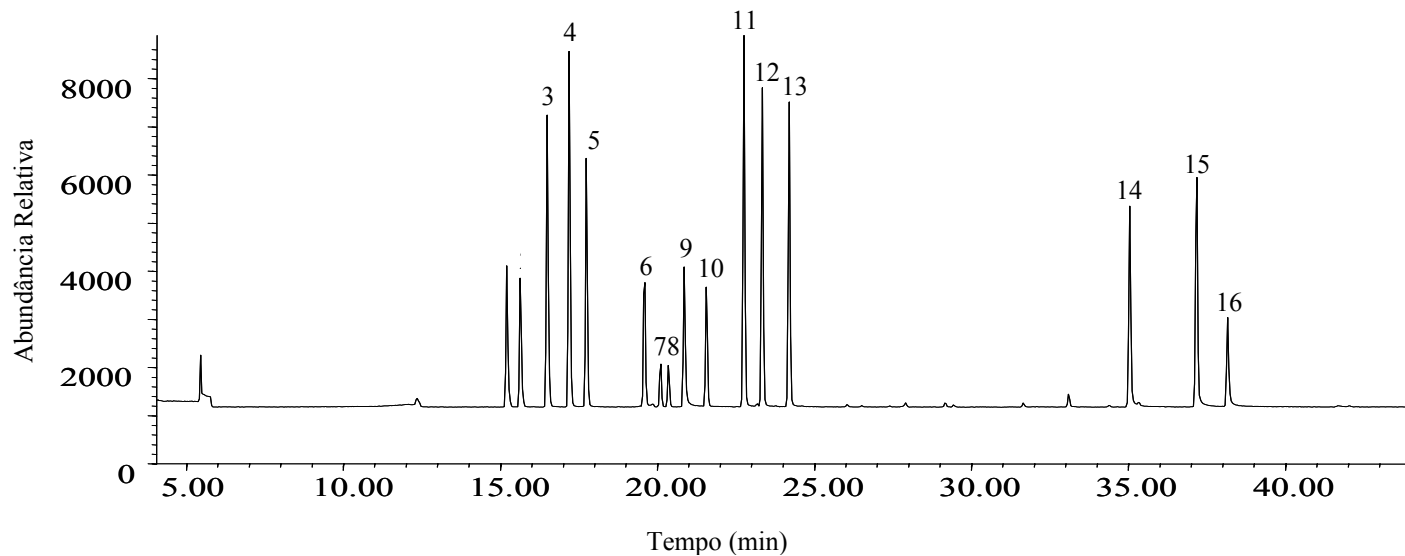
Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 diamantóides na concentração de 0.4 mg.L^{-1} e dos 3 padrões perdeuterados na concentração de 4.0 mg.L^{-1} .



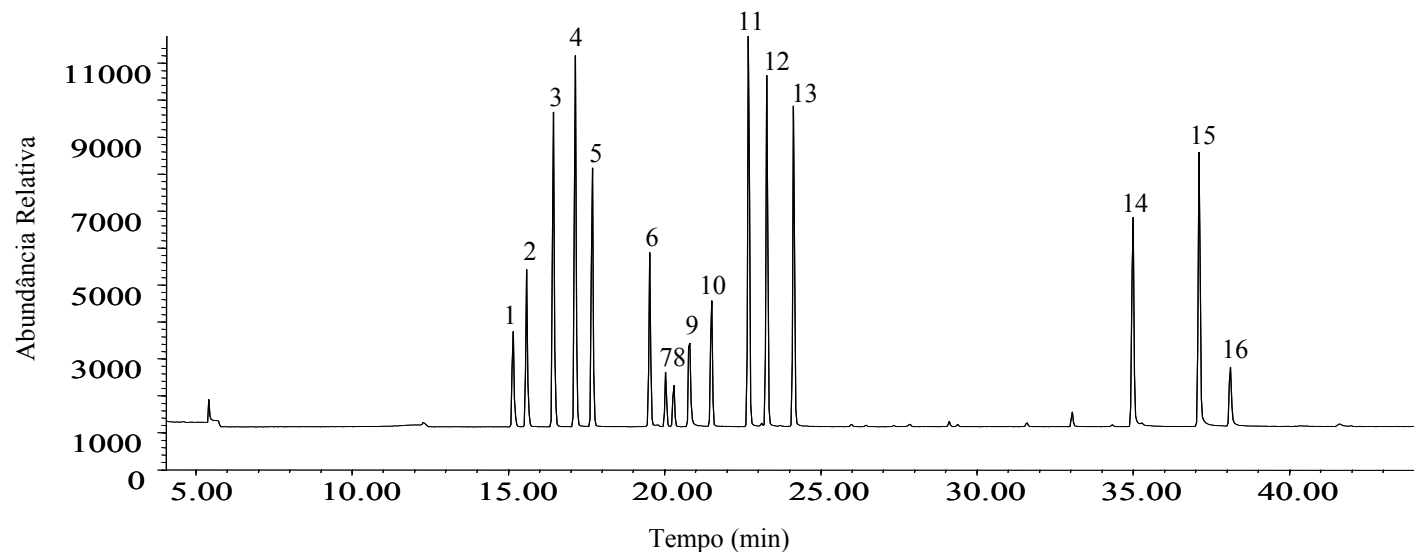
Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 diamantóides na concentração de 0.8 mg.L^{-1} e dos 3 padrões perdeuterados na concentração de 4.0 mg.L^{-1} .



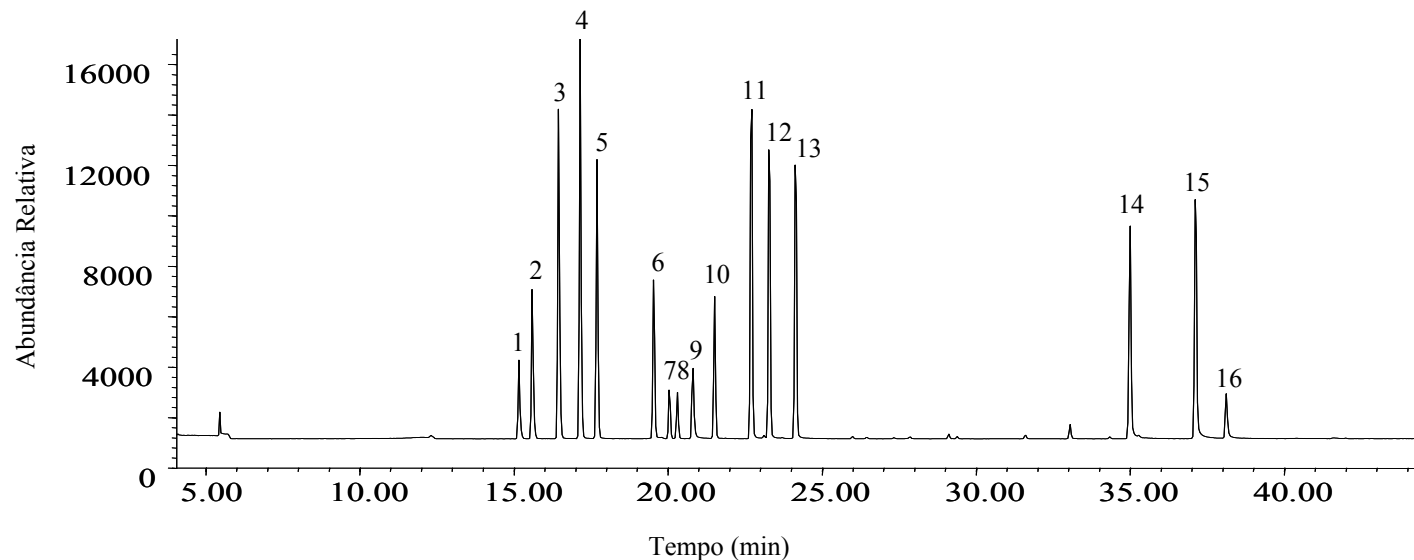
Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 diamantóides na concentração de 1.6 mg.L^{-1} e dos 3 padrões perdeuterados na concentração de 4.0 mg.L^{-1} .



Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 diamantóides na concentração de 3.2 mg.L^{-1} e dos 3 padrões perdeuterados na concentração de 4.0 mg.L^{-1} .



Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 diamantóides na concentração de 4.8 mg.L^{-1} e dos 3 padrões perdeuterados na concentração de 4.0 mg.L^{-1} .



Cromatograma de massas composto de uma solução contendo a mistura dos 13 diamantóides na concentração de 6.8 mg.L^{-1} e dos 3 padrões perdeuterados na concentração de 4.0 mg.L^{-1} .

ANEXO II

RAZÕES MOLECULARES ANALISADAS

SIGLA	RAZÃO	FÓRMULA
Cromatografia Gasosa		
Pr/Fi	Pristano/Fitano	Pr/Fi
CPI	<i>Carbon Preference Index</i>	$\frac{2(nC_{23}+nC_{25}+nC_{27}+nC_{29})}{[nC_{22}+2(nC_{24}+nC_{26}+nC_{28})+nC_{30}]}$
nC_{17}/nC_{31}	<i>n</i> -parafina C_{17}/n -parafina C_{31}	nC_{17}/nC_{31}
Esteranos (<i>m/z</i> 217;218)		
%27ββ Est	% C_{27} Esteranos αββS (<i>m/z</i> 218)	$100 * C_{27}\alpha\beta\beta S / (C_{27}\alpha\beta\beta S + C_{28}\alpha\beta\beta S + C_{29}\alpha\beta\beta S)$
%28ββ Est	% C_{28} Esteranos αββS (<i>m/z</i> 218)	$100 * C_{28}\alpha\beta\beta S / (C_{27}\alpha\beta\beta S + C_{28}\alpha\beta\beta S + C_{29}\alpha\beta\beta S)$
%29ββ Est	% C_{29} Esteranos αββS (<i>m/z</i> 218)	$100 * C_{29}\alpha\beta\beta S / (C_{27}\alpha\beta\beta S + C_{28}\alpha\beta\beta S + C_{29}\alpha\beta\beta S)$
20S/(S+R) $C_{29}\alpha\alpha\alpha$	S/(S + R) (C_{29} Esteranos ααα) (<i>m/z</i> 217)	$C_{29}\alpha\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$
ββ/(αα + ββ)	ββS/(ααR + ββS) (C_{29} Esteranos) (<i>m/z</i> 217)	$C_{29}\beta\beta S / (C_{29}\beta\beta S + C_{29}\beta\beta R)$
Diast/Ester	Diasteranos / ααα C_{27} Esteranos (<i>m/z</i> 217)	$C_{27} 20(R+S) 13\beta, 17\alpha(H)\text{-diasterano} / C_{27} 20(R+S) \alpha, \alpha, \alpha(H)\text{-colestano}$
TPP	Tetracíclicos poliprenóides	TPP (Ta+Tb)/DIA27 S+R
Terpanos (<i>m/z</i> 191)		
Ts/Tm	Trisnorhopanos Ts / Tm	$18\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisnorneohopano} / 17\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisnorhopano}$
Ts/(Ts+Tm)	Trisnorhopanos Ts/(Ts+Tm)	$18\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisnorneohopano} / (18\alpha(H)+17\alpha(H)\text{-}22,29,30\text{-trisnorneohopano})$
$C_{29}Ts/(H_{29}+C_{29}Ts)$	$C_{29}Ts/(C_{29}Ts + H_{29})$	$18\alpha\text{-}30\text{-norneohopano} / (18\alpha\text{-}30\text{-norneohopano} + C_{29}\text{-}17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-norhopano})$
M_{30}/H_{30}	Moretano/ C_{30} Hopano	$M_{30}/C_{30} 17\alpha, 21\beta(H)\text{-hopano}$
$H_{32}S/(S+R)$	$H_{32} S/(R+S)$ Homohopanos	$C_{32} 17\alpha, 21\beta(H)\text{-hopano} [S/(R + S)]$
$C_{28}/17\alpha\text{Hop}$	Bisnorhopano / 17α -hopano	$C_{28} 28,30\text{-bisnorhopano} / C_{30} 17\alpha, 21\beta(H)\text{-hopano}$
Tric/ $17\alpha\text{Hop}$	Terpanos Tricíclicos/ 17α -hopano	Tricíclicos de Tr ₁₉ a Tr ₂₉ (α+β)(exceto Tr ₂₂ e Tr ₂₇)/ $C_{30} 17\alpha, 21\beta(H)\text{-hopano}$
Tetr/ $17\alpha\text{Hop}$	Terpano Tetracíclico/ 17α -hopano	Terpano Tetracíclico $C_{24}/C_{30} 17\alpha, 21\beta(H)\text{-hopano}$

RAZÕES MOLECULARES ANALISADAS

SIGLA	RAZÃO	FÓRMULA
Terpanos (m/z 191)		
C ₃₄ /C ₃₅ hop	C ₃₄ hopano/C ₃₅ hopano	C ₃₄ 22R e 22S 17 α ,21 β (H)-hopanos/C ₃₅ 22R e 22S 17 α ,21 β (H)-hopano
Gam/17 α Hop	Gamacerano /17 α -hopano	Gamacerano/C ₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopano
Tr26/25	Terpano tricíclico 26/25	Tr (26 α +26 β)/(25 α +25 β)
Outros (m/z 191, 217)		
Tric/Hopan	Tricíclicos / Hopanos	Soma dos Tricíclicos Tr ₁₉ a Tr ₂₉ (α + β) /Hopanos H ₂₉ a H ₃₃ (S+R)
17 α Hop/Ester	17 α -hopano/Esteranos	C ₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopano/ C ₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ (S+R)
Diamantóides		
MAI	Índice de metiladamantano	1-/(1- + 2-) metiladamantano
MDI	Índice de metildiamantano	4-/(1- + 3- + 4-) metildiamantano
EAI [ZHANG]	Índice de etiladamantano	1-/(1- + 2-) etiladamantano
DMAI1	Índice de dimetiladamantano 1	1,3-/(1,2- + 1,3-) dimetiladamantano
TMAI1	Índice de trimetiladamantano 1	1,3,5-/(1,3,5-+1,3,4-) trimetiladamantano
DMDI1 [ZHANG]	Índice de dimetildiamantano 1	4,9-/(3,4- + 4,9-) dimetildiamantano
DMDI1 [SCHULZ]	Índice de dimetildiamantano 1	3,4-/(3,4- + 4,9-) dimetildiamantano
DMDI2	Índice de dimetildiamantano 2	4,8-/(4,8- + 4,9-) dimetildiamantano
EAI [SCHULZ]	Índice de etiladamantano	2-/(2- + 1-) etiladamantano

ANEXO III

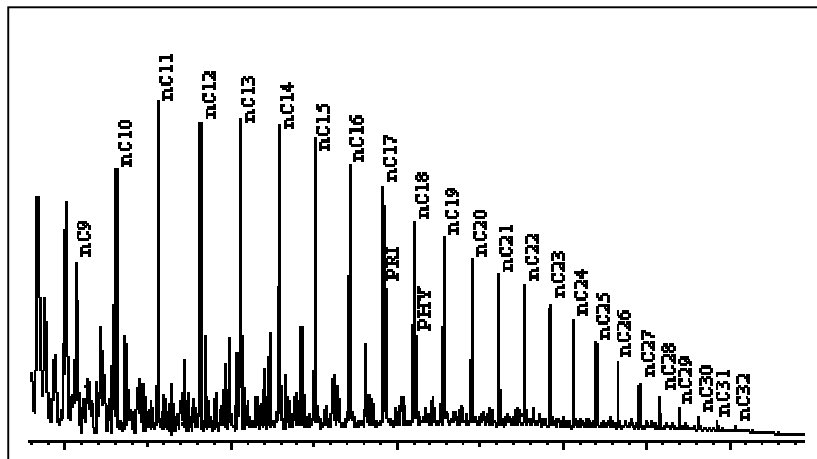
IDENTIFICAÇÃO DOS BIOMARCADORES

BIOMARCADORES			
	Terpanos		Esteranos
Tr 19	Terpano tricíclico C ₁₉	S21	
Tr 20	Terpano tricíclico C ₂₀	S22	
Tr 21	Terpano tricíclico C ₂₁	DIA 27S	13 β ,17 α -diacolestano 20S C ₂₇
Tr 22	Terpano tricíclico C ₂₂	DIA 27R	13 β ,17 α -diacolestano 20R C ₂₇
Tr 23	Terpano tricíclico C ₂₃	C27 $\alpha\alpha$ S	14 α ,17 α -colestano 20S C ₂₇
Tr 24	Terpano tricíclico C ₂₄	C27 $\beta\beta$ R	14 β ,17 β -colestano 20R C ₂₇
Tetr 24	Terpano tetracíclico C ₂₄	D29S	24-etil-13 β ,17 α -diacolestano 20S C ₂₉
Tr 25 α	Terpano tricíclico C ₂₅ α	C27 $\beta\beta$ S	14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₇
Tr 25 β	Terpano tricíclico C ₂₅ β	C27 $\alpha\alpha$ R	14 α ,17 α -colestano 20R C ₂₇
Tr 26 α	Terpano tricíclico C ₂₆ α	C28 $\alpha\alpha$ S	24-metil-14 α ,17 α -colestano 20S C ₂₈
Tr 26 β	Terpano tricíclico C ₂₆ β	C28 $\beta\beta$ R	24-metil-14 β ,17 β -colestano 20R C ₂₈
Tr 28 α	Terpano tricíclico C ₂₈ α	C28 $\beta\beta$ S	24-metil-14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₈
Tr 28 β	Terpano tricíclico C ₂₈ β	C28 $\alpha\alpha$ R	24-metil-14 α ,17 α -colestano 20R C ₂₈
Tr 29 α	Terpano tricíclico C ₂₉ α	C29 $\alpha\alpha$ S	24-etil-14 α ,17 α -colestano 20S C ₂₉
Tr 29 β	Terpano tricíclico C ₂₉ β	C29 $\beta\beta$ R	24-etil-14 β ,17 β -colestano 20R C ₂₉
Ts	18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇	C29 $\beta\beta$ S	24-etil-14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₉
Tm	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇	C29 $\alpha\alpha$ R	24-etil-14 α ,17 α -colestano 20R C ₂₉
H28	17 α (H),21 β (H)-28,30-dinorhopano C ₂₈		
25-norhop	25,28,30-trisnorhopano		
H29	17 α (H),21 β (H)-30-norhopano C ₂₉		
C29Ts	18 α -30-norneohopano		
DH30	17 α (H)-diahopano C ₃₀		
M29	17 β (H),21 α (H)-normoretano C ₂₉		
H30	17 α (H),21 β (H)-hopano C ₃₀		
M30	17 β (H),21 α (H)-moretano C ₃₀		
H31S	17 α (H),21 β (H)-30-homohopano C ₃₁ 22S		
H31R	17 α (H),21 β (H)-30-homohopano C ₃₁ 22R		
Gam	Gamacerano C ₃₀		
H32S	17 α (H),21 β (H)-30-dihomohopano C ₃₂ 22S		
H32R	17 α (H),21 β (H)-30-dihomohopano C ₃₂ 22R		
H33S	17 α (H),21 β (H)-30-trihomohopano C ₃₃ 22S		
H33R	17 α (H),21 β (H)-30-trihomohopano C ₃₃ 22R		
H34S	17 α (H),21 β (H)-30-tetrakishomohopano C ₃₄ 22S		
H34R	17 α (H),21 β (H)-30-tetrakishomohopano C ₃₄ 22R		
H35S	17 α (H),21 β (H)-30-pentakishomohopano C ₃₅ 22S		
H35R	17 α (H),21 β (H)-30-pentakishomohopano C ₃₅ 22R		



Amostra: LSS-A
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,5

%Satur: 49,3

Pr / nC17: 0,5

%Arom: 22,6

Fi / nC18: 0,5

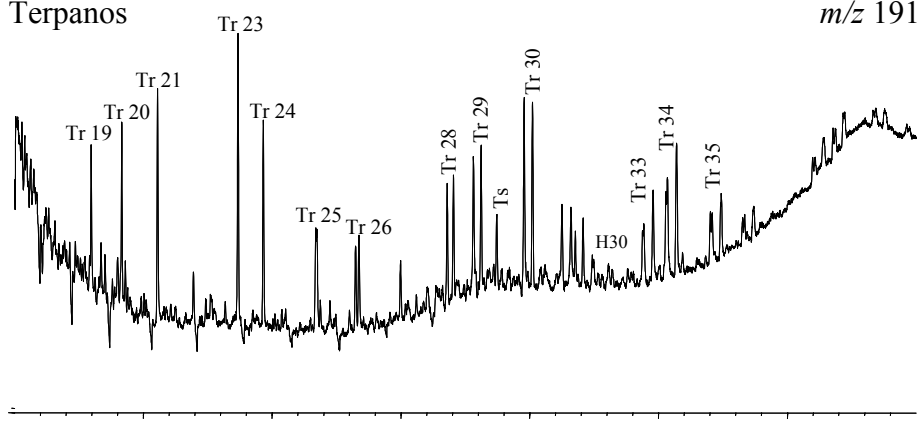
%Resinas e
Asfaltenos: 2,8

CPI: 0,97

nC₁₇/nC₃₁: 35

Biomarcadores

Terpanos



m/z 191

Razões:

Hop/Ester: 0,2

Tric/Hop: 6,27

H32S(S+R):

Ts/(Ts+Tm): 0,72

Ts/Tm: 2,6

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,35

M30/H30:

H28/H30:

GAM/H30:

C34/C35:

Tri/H30: 3782

Tri26/25: 1,0

20S/(20S+20R) Est: 0,61

αββ/ (αββ+ααα): 0,61

DIA/Ester: 268

Tet24/H30: 42

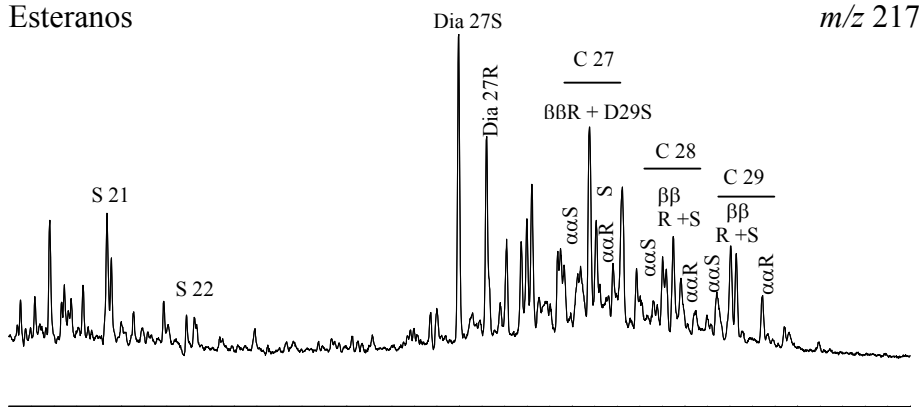
TPP/Dia (259): 0,4

%27ββEst (218): 29,4

%28ββEst (218): 34,7

%29ββEst (218): 35,8

Esteranos

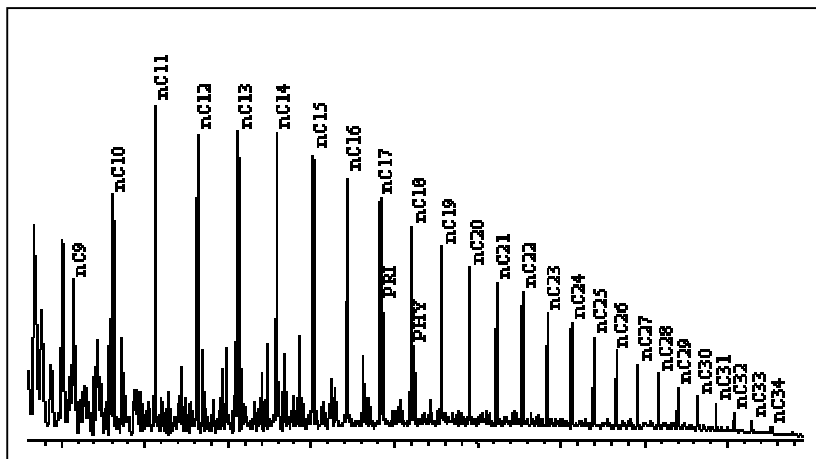


m/z 217



Amostra: LSS-B
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,4

%Satur: 47,6

Pr / nC17: 0,5

%Arom: 22,2

Fi / nC18: 0,5

%Resinas e
Asfaltenos: 8,0

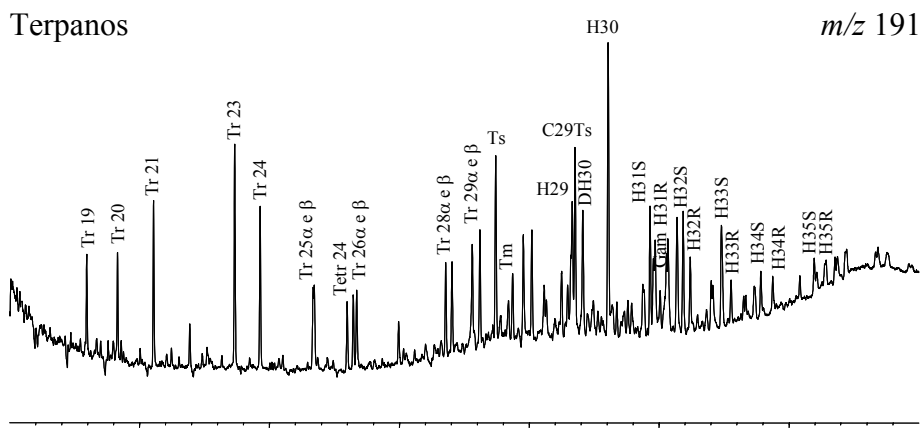
CPI: 0,98

nC₁₇/nC₃₁: 11

Biomarcadores

Razões:

Terpanos



Hop/Ester: 2,0

Tric/Hop: 0,84

H32S(S+R): 0,59

Ts/(Ts+Tm): 0,70

Ts/Tm: 2,3

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,50

M30/H30: 0,13

H28/H30: 15

GAM/H30: 0,13

C34/C35: 1,2

Tri/H30: 45

Tri26/25: 1,0

20S/(20S+20R) Est: 0,61

αββ/ (αββ+ααα): 0,56

DIA/Ester: 274

Tet24/H30: 23

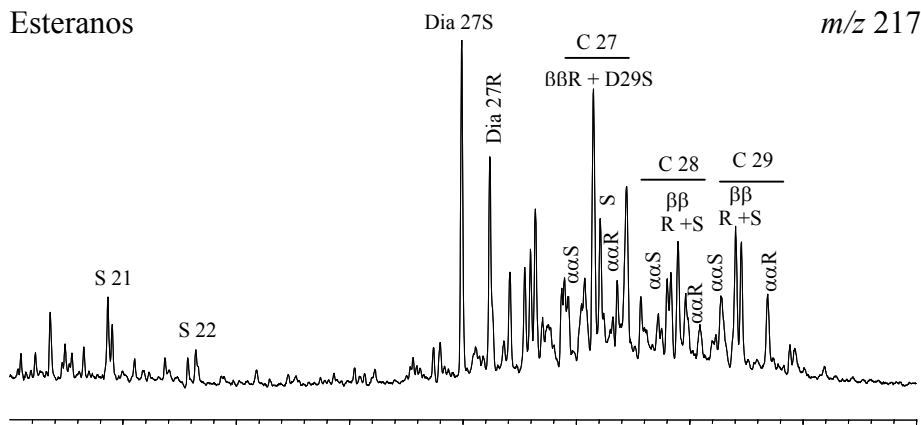
TPP/Diast (259): 0,4

%27ββEst (218): 37,5

%28ββEst (218): 28,6

%29ββEst (218): 33,9

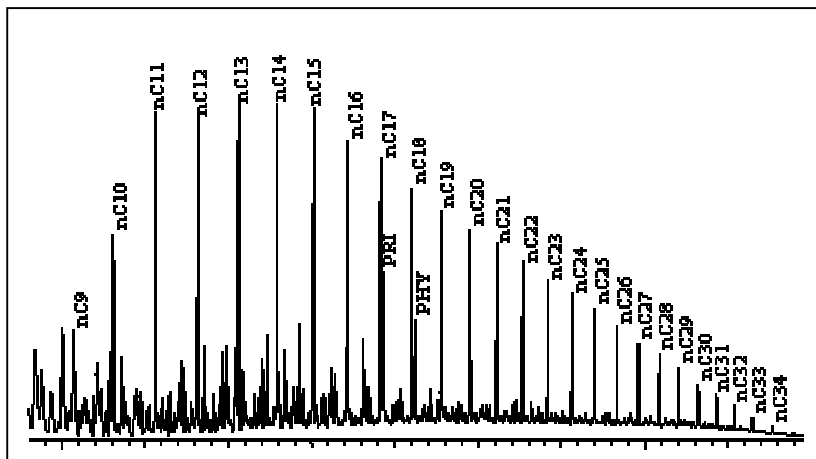
Esteranos





Amostra: LSS-5
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,3

%Satur: 50,7

Pr / nC17: 0,5

%Arom: 31,9

Fi / nC18: 0,5

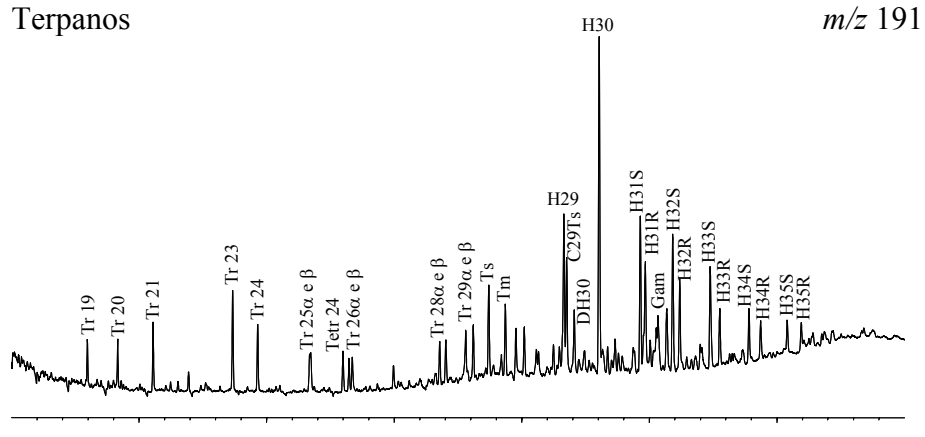
%Resinas e
Asfaltenos: 5,5

CPI: 0,7

nC₁₇/nC₃₁: 10

Biomarcadores

Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 3,0

Tric/Hop: 0,41

H32S(S+R): 0,57

Ts/(Ts+Tm): 0,56

Ts/Tm: 1,3

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,41

M30/H30: 0,13

H28/H30: 5

GAM/H30: 0,14

C34/C35: 1,7

Tri/H30: 175

Tri26/25: 1,0

20S/(20S+20R) Est: 0,62

αββ/ (αββ+ααα): 0,57

DIA/Ester: 235

Tet24/H30: 11

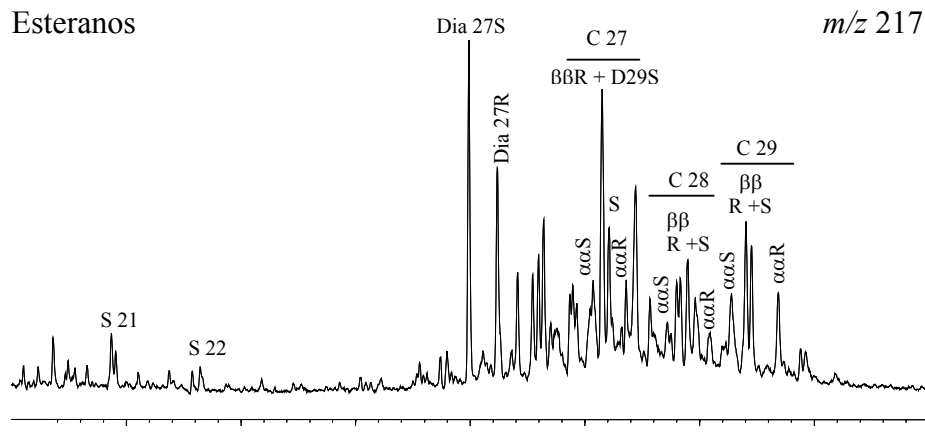
TPP/Diast (259): 0,3

%27ββEst (218): 36,9

%28ββEst (218): 28,6

%29ββEst (218): 34,5

Esteranos





%Satur: 53,8

%Arom: 26,8

%Resinas e

Asfaltenos: 5,0

Terpanos m/z 191

Mass spectrum showing relative intensity versus m/z for Terpanos. The base peak is at m/z 191. Other labeled peaks include: Tr 19, Tr 20, Tr 21, Tr 23, Tr 24, Tr 25 α e β , Tetr 24, Tr 26 α e β , Tr 28 α e β , Tr 29 α e β , Ts, Tm, H29, C29Ts, DH30, H30, H31S, Gam, H31R, H32S, H32R, H33S, H33R, H34S, H34R, H35S, and H35R.

Mass spectrum of Esteranos showing relative intensity versus m/z . The spectrum displays several characteristic peaks labeled with their corresponding chemical structures or fragmentation patterns:

- $S\ 21$
- $S\ 22$
- $Dia\ 27S$
- $Dia\ 27R$
- $C\ 27$ (B8R + D29S)
- $C\ 28$ ($\beta\beta$ R + S)
- $C\ 29$ ($\beta\beta$ R + S)

Tric/Hop: 0,64

H32S(S+R): 0,58

Ts/(Ts+Tm): 0,71

Ts/Tm: 2,5

$$\text{C}_{29}\text{Ts}/(\text{H}_{29}+\text{C}_{29}\text{Ts}): 0,48$$

M30/H30: 0,14

H28/H30: 11

GAM/H30: 0,17

C34/C35: 1,2

Tri21/H30: 314

Tri26/25: 1,1

20S/(20S+20R) Est: 0,59

$$\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha): 0,55$$

DIA/Ester: 259

Tet24/H30: 15

TPP/Diast (259): 0,5

%27ββEst (218): 34,8

%28ββEst (218): 30,6

%29ββEst (218): 34,6



Mass spectrum of the sample showing relative intensity versus m/z. The base peak is at m/z 100. Other significant peaks are labeled with their m/z values: nC9, nC10, nC11, nC12, nC13, nC14, nC15, nC16, nC17, nC18, nC19, nC20, nC21, nC22, nC23, nC24, nC25, nC26, nC27, nC28, nC29, nC30, nC31, and nC32.

%Satur: 35,9

%Arom: 41,4

%Resinas e
Asfaltenos:
19,1

 $nC_{17}/nC_{31}: 14$ [illegible]

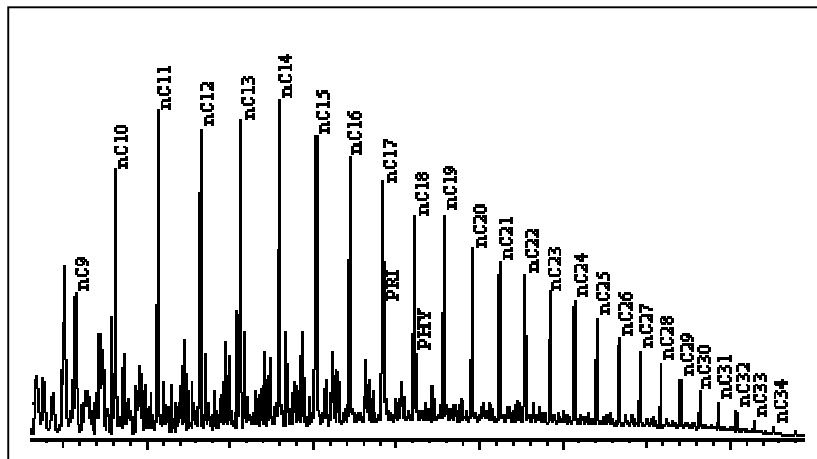
Hop/Ester: 9,0
Tric/Hop: 0,54
H32S(S+R): 0,58
Ts/(Ts+Tm): 0,38
Ts/Tm: 0,6
C ₂₉ Ts/(H ₂₉ +C ₂₉ Ts): 0,21
M30/H30: 0,19
H28/H30: 12
GAM/H30: 0,29
C34/C35: 1,6
Tri/H30: 199
Tri26/25: 1,5
20S/(20S+20R) Est: 0,50
$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$: 0,46
DIA/Ester: 60
Tet24/H30: 6,0
TPP/Diast (259): 3,8
%27 $\beta\beta$ Est (218): 31,1
%28 $\beta\beta$ Est (218): 26,0
%29 $\beta\beta$ Est (218): 42,9

Mass spectrum of Esteranos showing relative intensity versus m/z . The spectrum displays a base peak at m/z 271 and several other significant peaks labeled with chemical structures. Key labels include Dia 27S, Dia 27R, BBR + D29S, C 27, C 28, C 29, and various stereoisomers like $\alpha\alpha$ S, S, $\alpha\alpha$ R, $\beta\beta$, R + S, and $\alpha\alpha$ S. The x-axis is labeled m/z 217.



Amostra: LSS-3
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,8

%Satur: 66,0

Pr / nC17: 0,4

%Arom: 21,6

Fi / nC18: 0,2

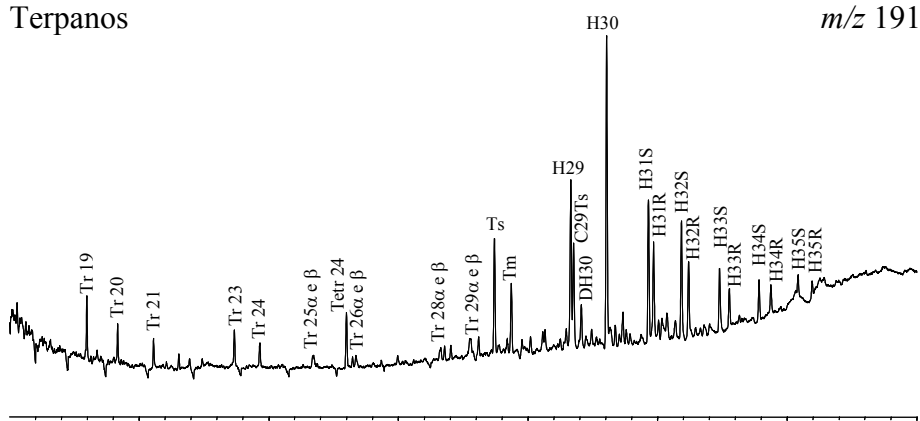
%Resinas e
Asfaltenos: 2,8

CPI: 0,98

nC₁₇/nC₃₁: 14

Biomarcadores

Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 7,0

Tric/Hop: 0,25

H32S(S+R): 0,58

Ts/(Ts+Tm): 0,62

Ts/Tm: 1,6

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,39

M30/H30: 0,12

H28/H30: 3,0

GAM/H30: 0,6

C34/C35: 1,4

Tri/H30: 113

Tri26/25: 1,2

20S/(20S+20R) Est: 0,62

αββ/ (αββ+ααα): 0,52

DIA/Ester: 251

Tet24/H30: 17

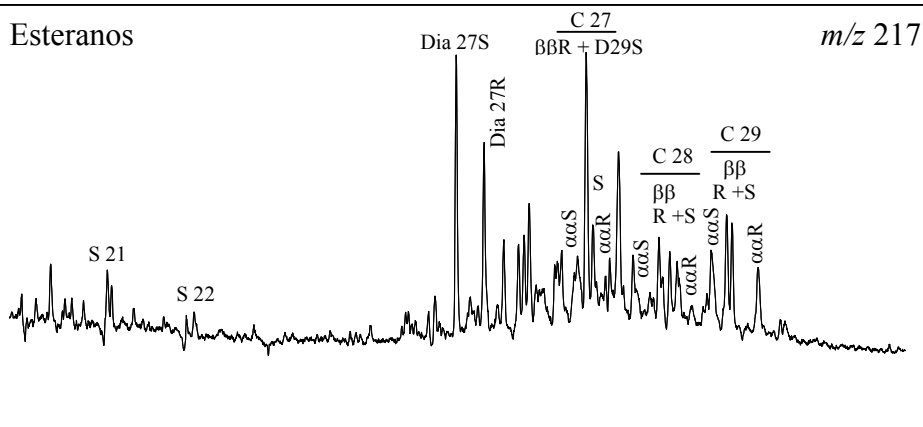
TPP/Dia27 (259): 0,3

%27ββEst (218): 32,5

%28ββEst (218): 23,5

%29ββEst (218): 44,0

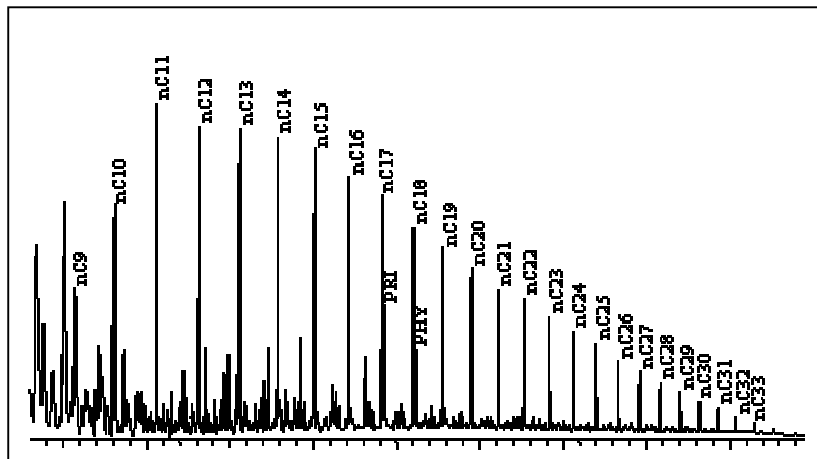
Esteranos





Amostra: LSS-2S
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,4

%Satur: 58,8

Pr / nC17: 0,5

%Arom: 13,5

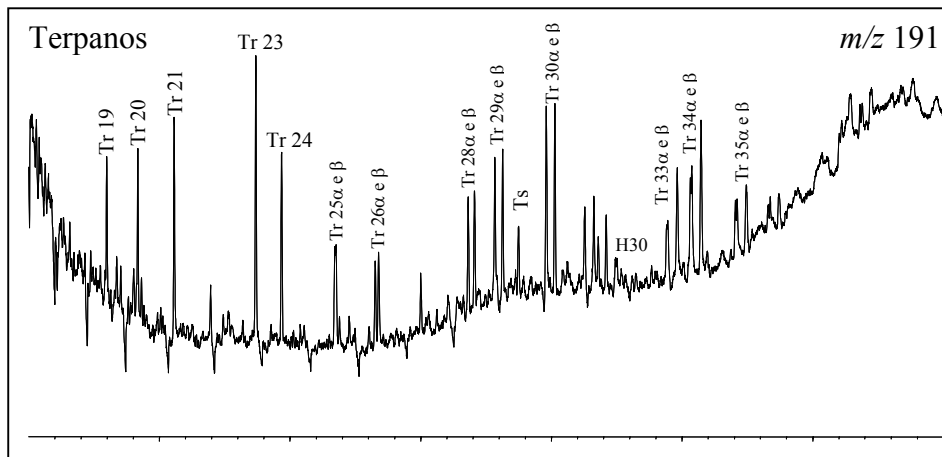
Fi / nC18: 0,4

%Resinas e
Asfaltenos: 4,5

CPI: 0,98

nC₁₇/nC₃₁: 11

Biomarcadores



Razões:

Hop/Ester: 0,2

Tric/Hop: 5,74

H32S(S+R):

Ts/(Ts+Tm): 0,89

Ts/Tm: 8,0

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,30

M30/H30:

H28/H30:

GAM/H30:

C34/C35:

Tri/H30: 4453

Tri26/25: 1,1

20S/(20S+20R) Est: 0,60

αββ/ (αββ+ααα): 0,59

DIA/Ester: 404

Tet24/H30: 81

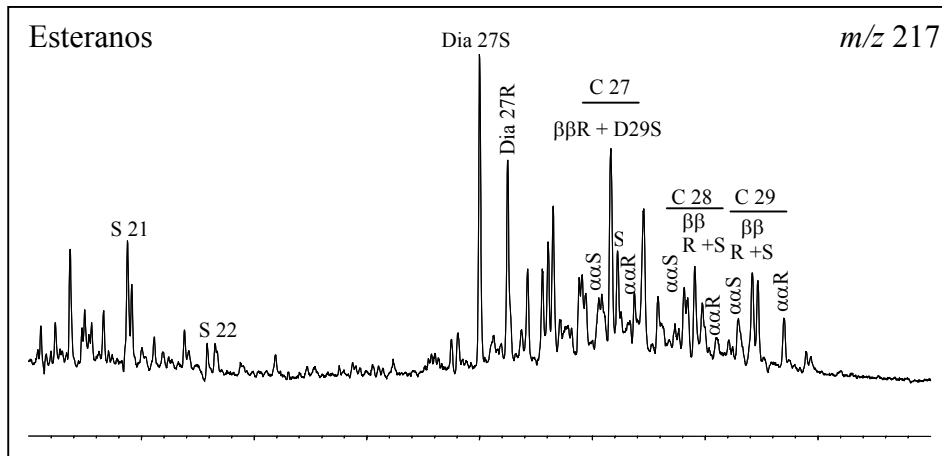
TPP/Dia (259): 0,4

%27ββEst (218): 27,2

%28ββEst (218): 37,0

%29ββEst (218): 35,8

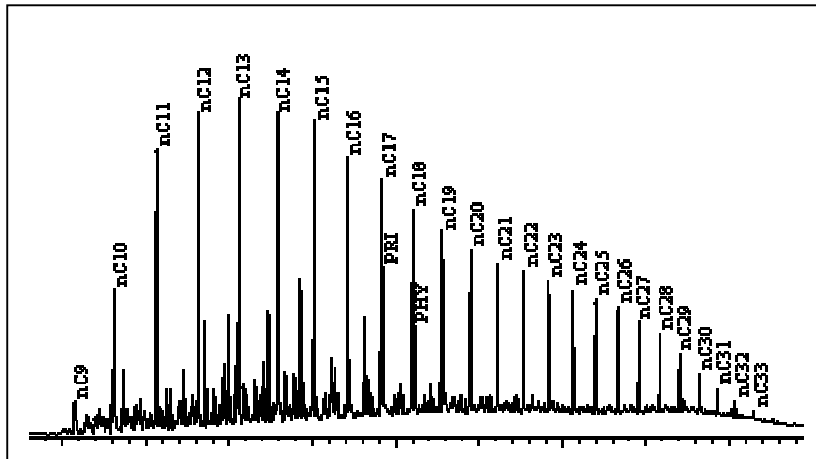
Esteranos





Amostra: LSS-3S
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,4

%Satur: 53,4

Pr / nC17: 0,6

%Arom: 29,2

Fi / nC18: 0,6

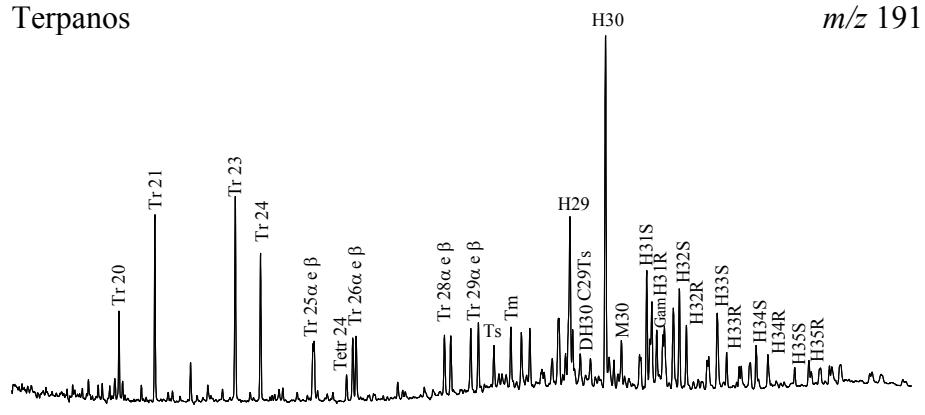
%Resinas e
Asfaltenos:
15,1

CPI: 0,98

nC₁₇/nC₃₁: 11

Biomarcadores

Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 8,0

Tric/Hop: 0,78

H32S(S+R): 0,59

Ts/(Ts+Tm): 0,37

Ts/Tm: 0,6

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,21

M30/H30: 0,16

H28/H30: 16

GAM/H30: 0,19

C34/C35: 1,7

Tri/H30: 283

Tri26/25:

20S/(20S+20R) Est: 0,60

αββ/ (αββ+ααα): 0,59

DIA/Ester: 76

Tet24/H30: 7,0

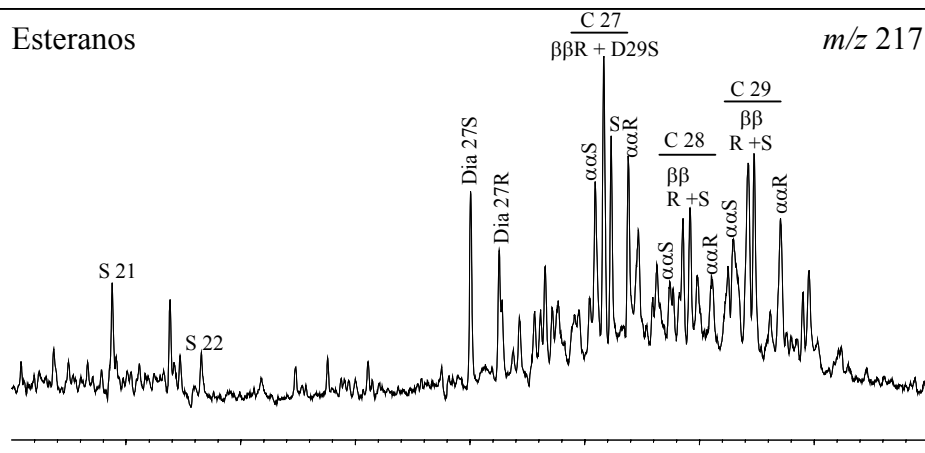
TPP/Dia25 (259):

%27ββEst (218): 39,2

%28ββEst (218): 26,6

%29ββEst (218): 34,2

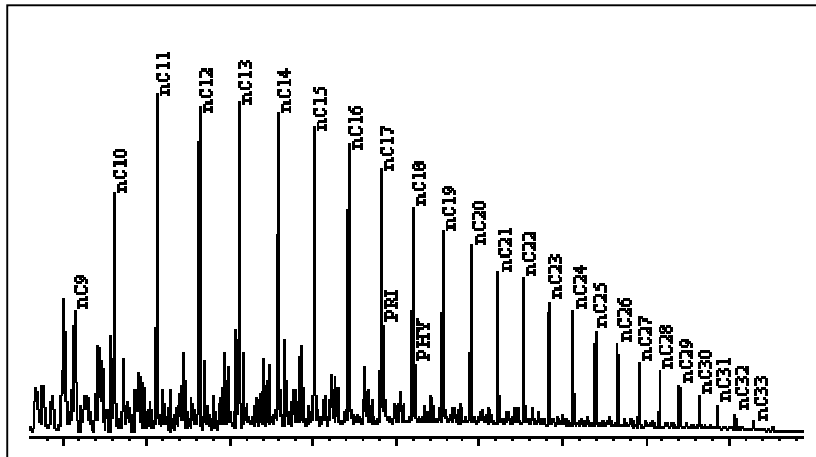
Esteranos





Amostra: LSS-4S
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,5

%Satur: 60,2

Pr / nC17: 0,3

%Arom: 23,4

Fi / nC18: 0,3

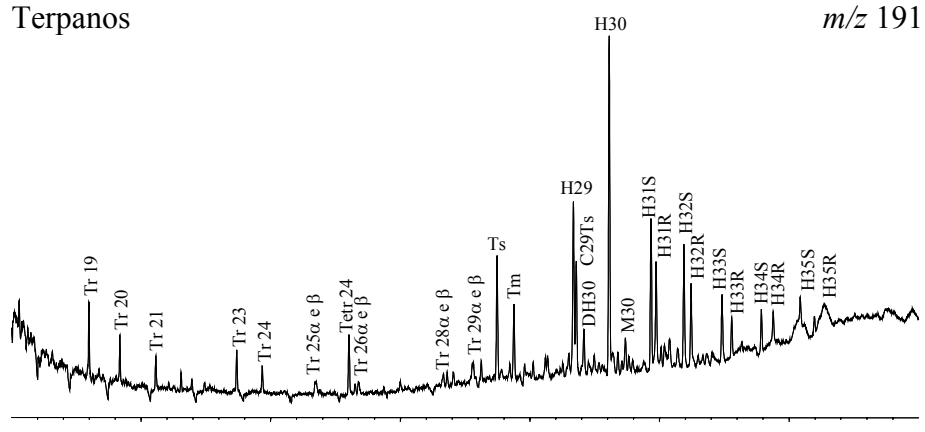
%Resinas e
Asfaltenos: 3,3

CPI: 0,97

nC₁₇/nC₃₁: 14

Biomarcadores

Terpanos



m/z 191

Razões:

Hop/Ester: 9,0

Tric/Hop: 0,26

H32S(S+R): 0,58

Ts/(Ts+Tm): 0,59

Ts/Tm: 1,4

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,40

M30/H30: 0,12

H28/H30: 4,0

GAM/H30: 0,09

C34/C35: 0,7

Tri/H30: 120

Tri26/25: 1,0

20S/(20S+20R) Est: 0,57

αββ/ (αββ+ααα): 0,51

DIA/Ester: 304

Tet24/H30: 17

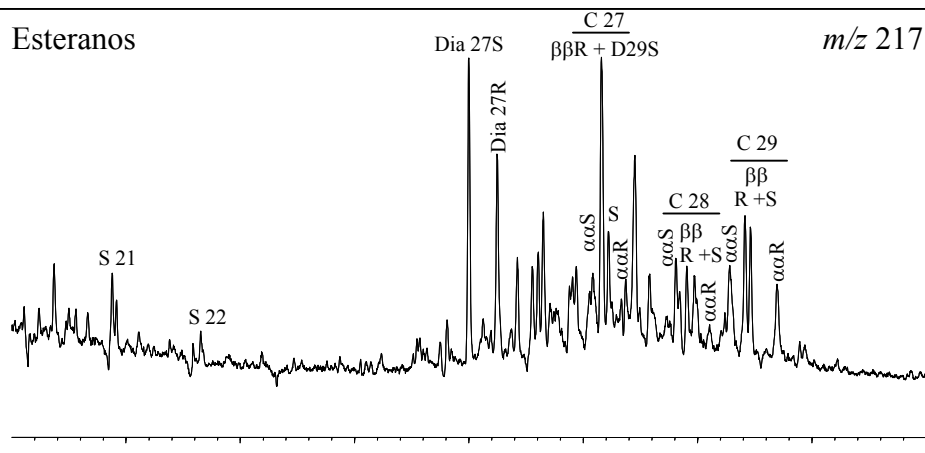
TPP/Diast (259): 0,2

%27ββEst (218): 31,0

%28ββEst (218): 23,6

%29ββEst (218): 45,4

Esteranos

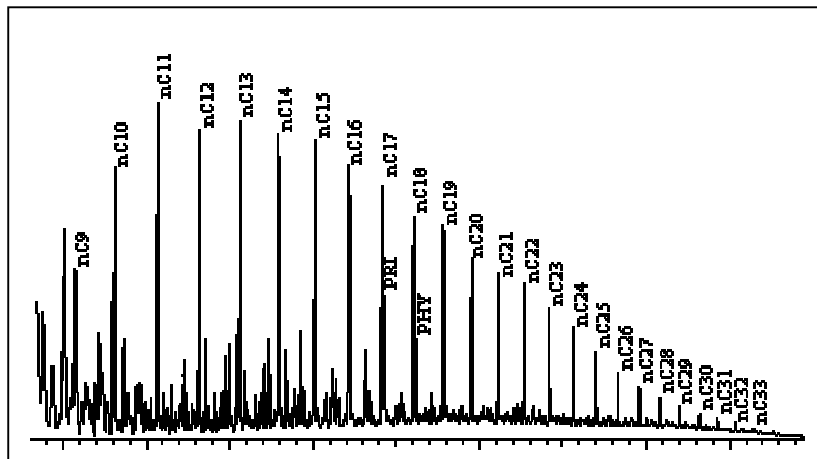


m/z 217



Amostra: LSS-5S
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,5

%Satur: 53,2

Pr / nC17: 0,6

%Arom: 28,2

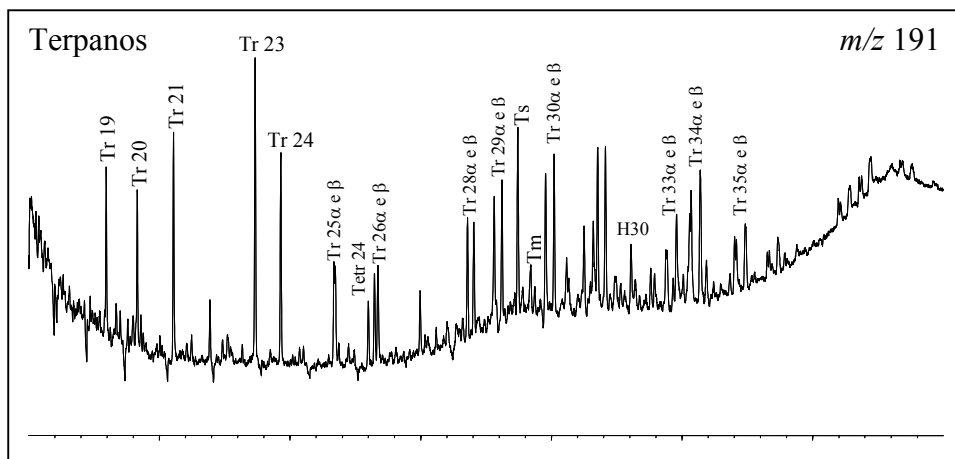
Fi / nC18: 0,4

%Resinas e
Asfaltenos: 9,7

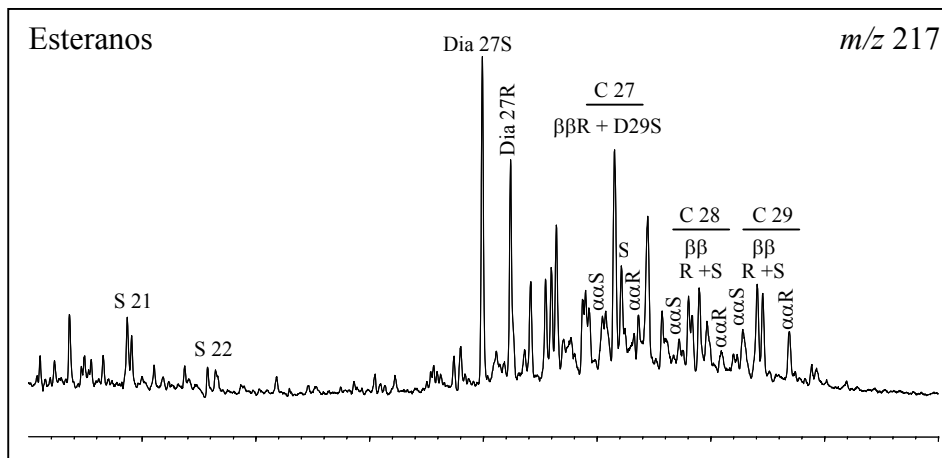
CPI: 0,96

nC₁₇/nC₃₁: 29

Biomarcadores



Esteranos



Razões:

Hop/Ester: 0,5

Tric/Hop: 2,75

H32S(S+R):

Ts/(Ts+Tm): 0,87

Ts/Tm: 6,9

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,58

M30/H30: 0,26

H28/H30:

GAM/H30:

C34/C35:

Tri/H30: 2033

Tri26/25: 1,2

20S/(20S+20R) Est: 0,60

αββ/ (αββ+ααα): 0,59

DIA/Ester: 363

Tet24/H30: 71

TPP/Dia (259): 0,3

%27ββEst (218): 36,1

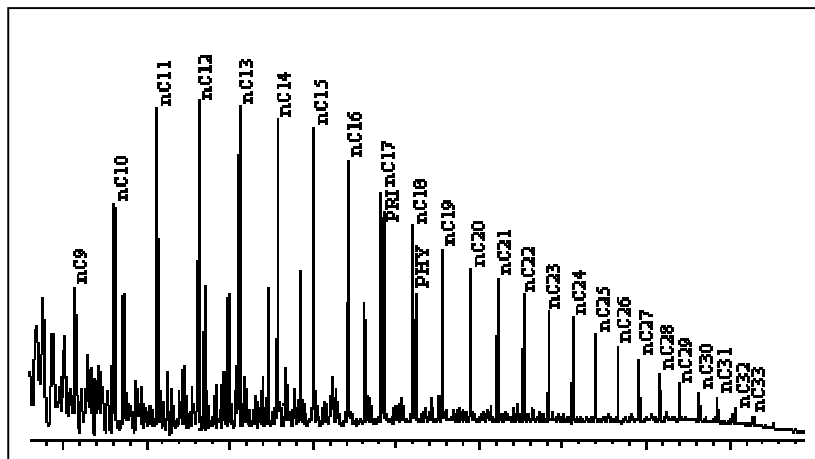
%28ββEst (218): 30,5

%29ββEst (218): 33,4



Amostra: LCP-1
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,6

%Satur: 46,0

Pr / nC17: 1,1

%Arom: 27,5

Fi / nC18: 0,8

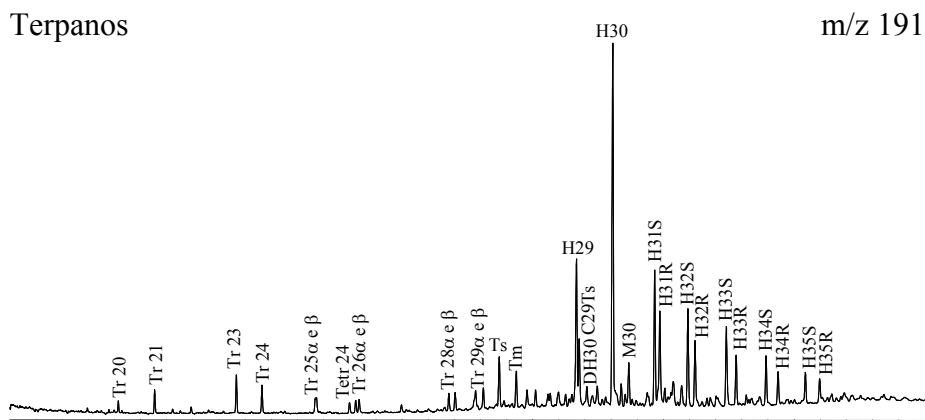
%Resinas e
Asfaltenos: 9,5

CPI: 1,0

nC₁₇/nC₃₁: 10

Biomarcadores

Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 6,0

Tric/Hop: 0,18

H32S(S+R): 0,57

Ts/(Ts+Tm): 0,57

Ts/Tm: 1,3

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,32

M30/H30: 0,13

H28/H30: 8,0

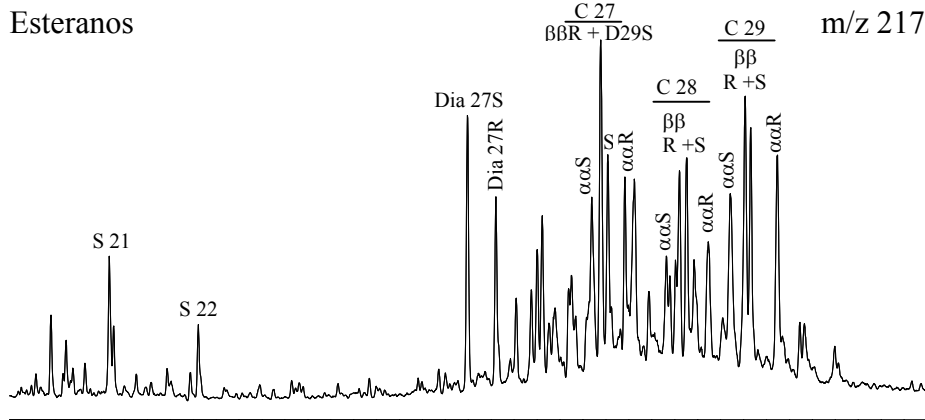
GAM/H30: 0,06

C34/C35: 1,3

Tri/H30: 109

Tri26/25: 1,1

Esteranos



20S/(20S+20R) Est: 0,57

αββ/ (αββ+ααα): 0,54

DIA/Ester: 105

Tet24/H30: 6,0

TPP/Dia27 (259): 0,5

%27ββEst (218): 30,8

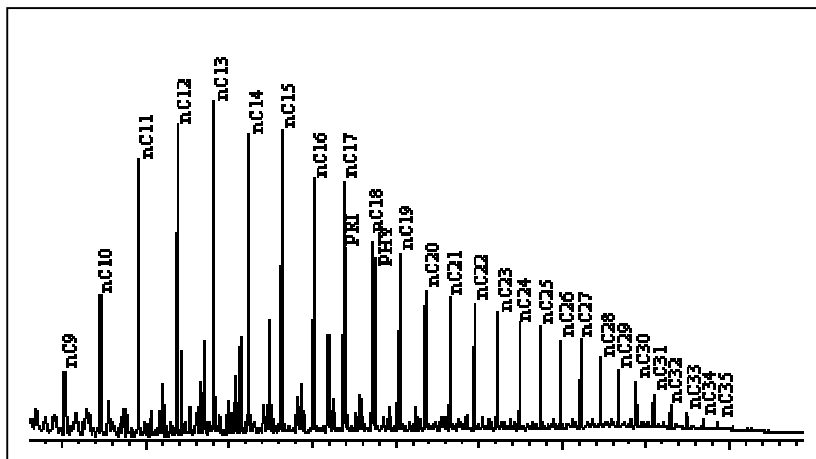
%28ββEst (218): 30,2

%29ββEst (218): 39,0



Amostra: LSJ-74
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,0

%Satur: 61,8

Pr / nC17: 0,8

%Arom: 20,1

Fi / nC18: 1,2

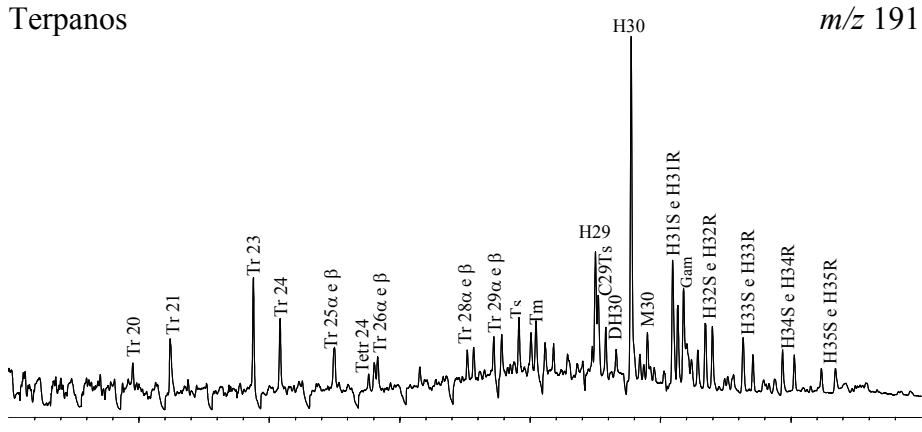
%Resinas e
Asfaltenos: 5,9

CPI: 1,1

nC₁₇/nC₃₁:8,6

Biomarcadores

Terpanos



m/z 191

Razões:

Hop/Ester: 1,0

Tric/Hop: 0,49

H32S(S+R): 0,52

Ts/(Ts+Tm): 0,44

Ts/Tm: 0,8

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,43

M30/H30: 0,10

H28/H30: 5

GAM/H30: 0,32

C34/C35: 1,4

Tri/H30: 172

Tri26/25: 1,5

20S/(20S+20R) Est: 0,22

αββ/ (αββ+ααα): 0,32

DIA/Ester: 87

Tet24/H30: 5

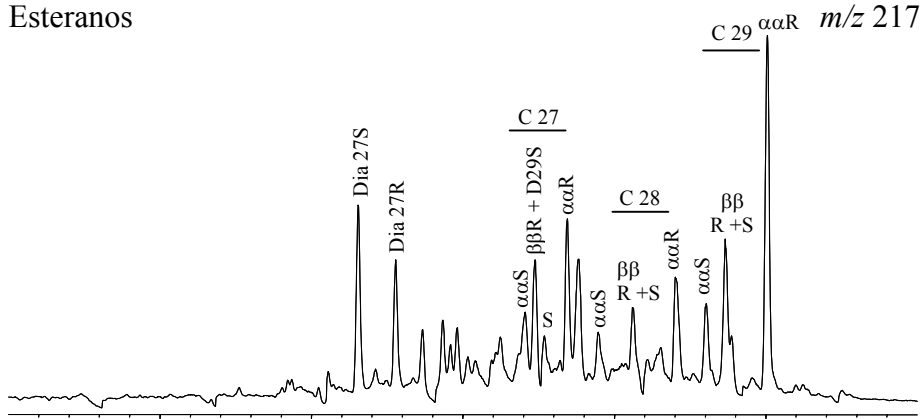
TPP/Diast (259): 0,2

%27ββEst (218): 29,6

%28ββEst (218): 26,3

%29ββEst (218): 44,1

Esteranos

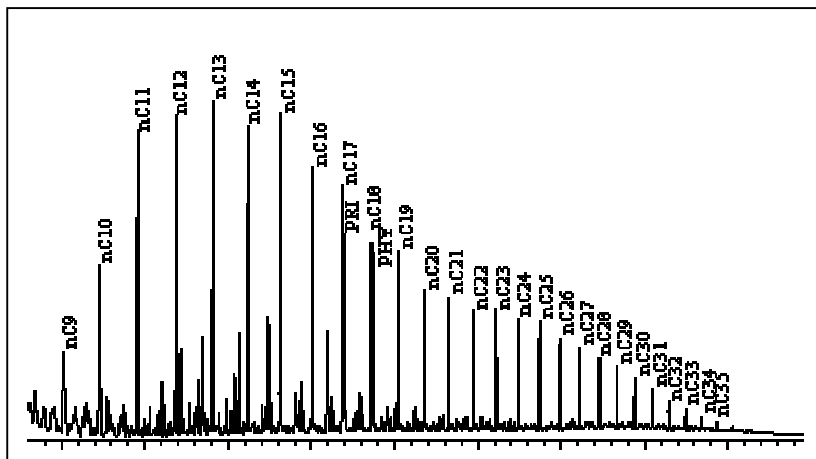


m/z 217



Amostra: LSJ-71
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,0

%Satur: 71,2

Pr / nC17: 0,8

%Arom: 16,1

Fi / nC18: 1,2

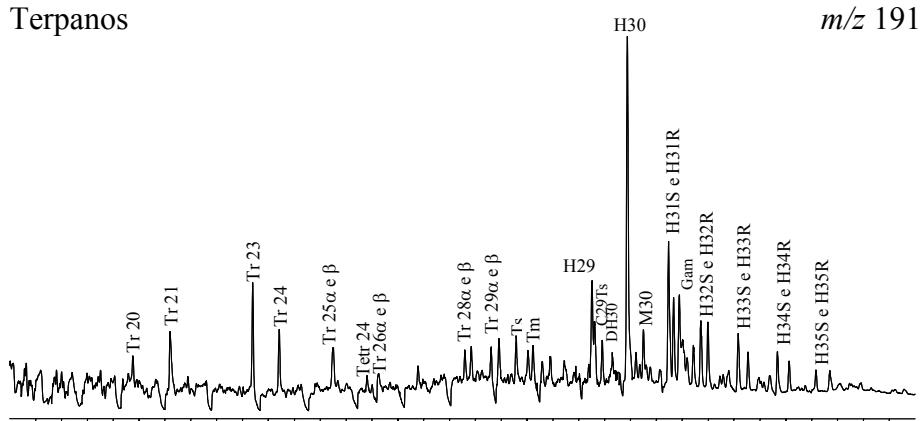
%Resinas e
Asfaltenos: 4,3

CPI: 1,1

nC₁₇/nC₃₁: 7,6

Biomarcadores

Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 5,0

Tric/Hop: 0,51

H32S(S+R): 0,52

Ts/(Ts+Tm): 0,50

Ts/Tm: 1,0

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,37

M30/H30: 0,08

H28/H30: 2

GAM/H30: 0,26

C34/C35: 1,4

Tri/H30: 143

Tri26/25: 0,5

20S/(20S+20R) Est: 0,31

αββ/ (αββ+ααα): 0,36

DIA/Ester: 300

Tet24/H30: 6

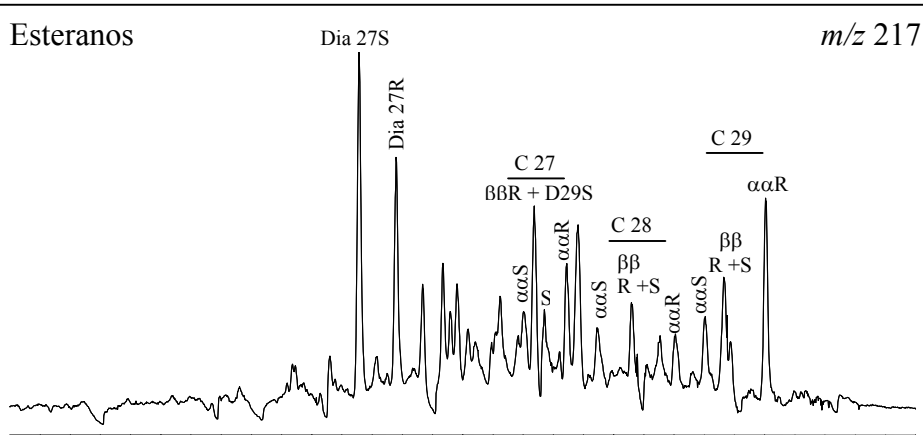
TPP/Dia (259): 0,2

%27ββEst (218): 41,2

%28ββEst (218): 18,4

%29ββEst (218): 40,4

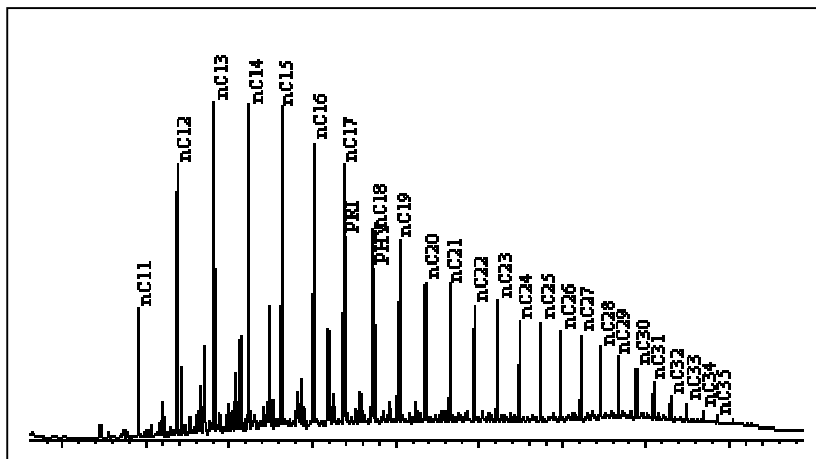
Esteranos





Amostra: LSJ-49
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,1

%Satur: 36,0

Pr / nC17: 0,8

%Arom: 40,1

Fi / nC18: 1,1

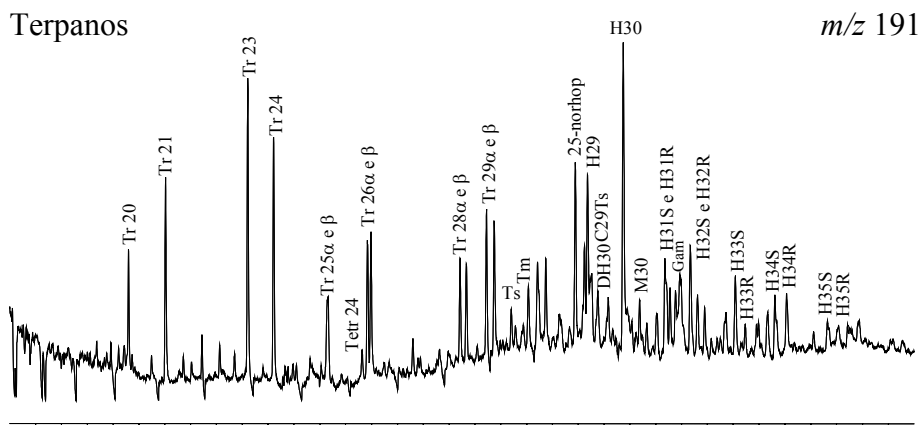
%Resinas e
Asfaltenos:
15,9

CPI: 1,1

nC₁₇/nC₃₁: 7,7

Biomarcadores

Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 3,5

Tric/Hop: 1,27

H32S(S+R): 0,54

Ts/(Ts+Tm): 0,24

Ts/Tm: 0,3

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,45

M30/H30: 0,10

H28/H30: 20

GAM/H30: 0,15

C34/C35: 2,8

Tri/H30: 489

Tri26/25: 2,3

20S/(20S+20R) Est: 0,43

αββ/ (αββ+ααα): 0,46

DIA/Ester: 184

Tet24/H30: 10

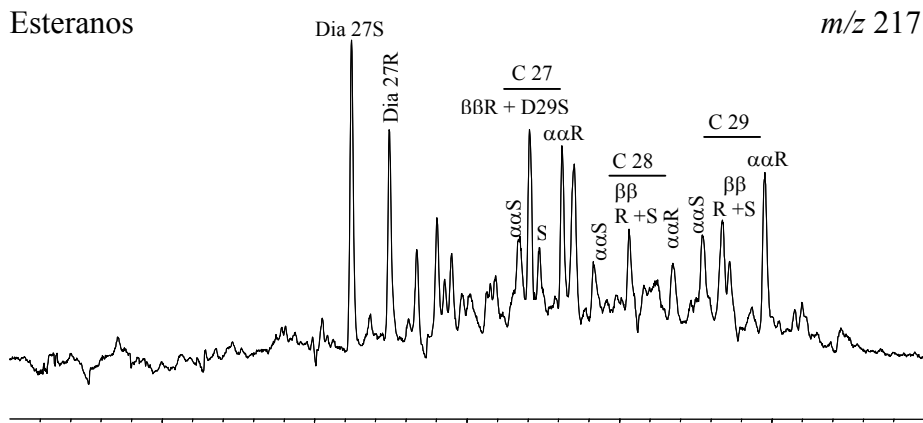
TPP/DiaSt (259): 1,4

%27ββEst (218): 29,6

%28ββEst (218): 31,6

%29ββEst (218): 38,8

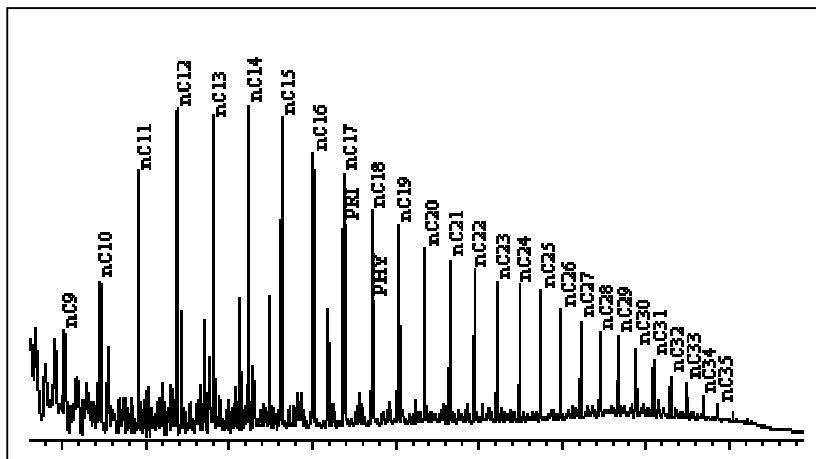
Esteranos





Amostra: LSJ-21
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 1,5

%Satur: 40,6

Pr / nC17: 0,9

%Arom: 32,1

Fi / nC18: 0,8

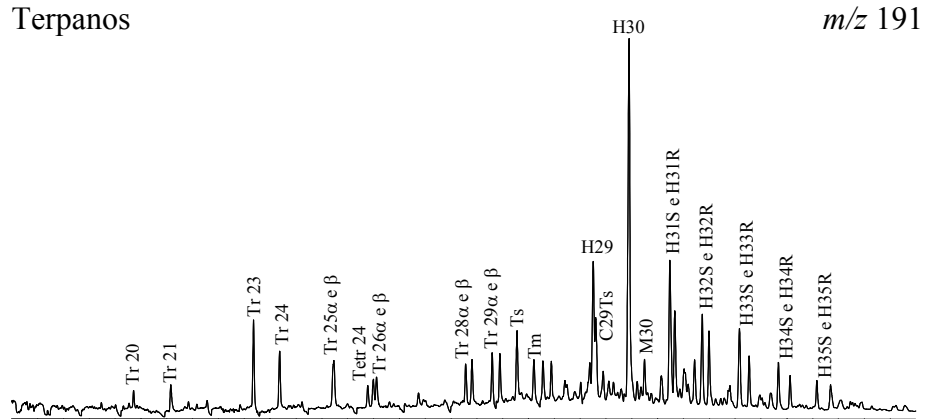
%Resinas e
Asfaltenos:
20,1

CPI: 1,1

nC₁₇/nC₃₁:4,2

Biomarcadores

Terpanos

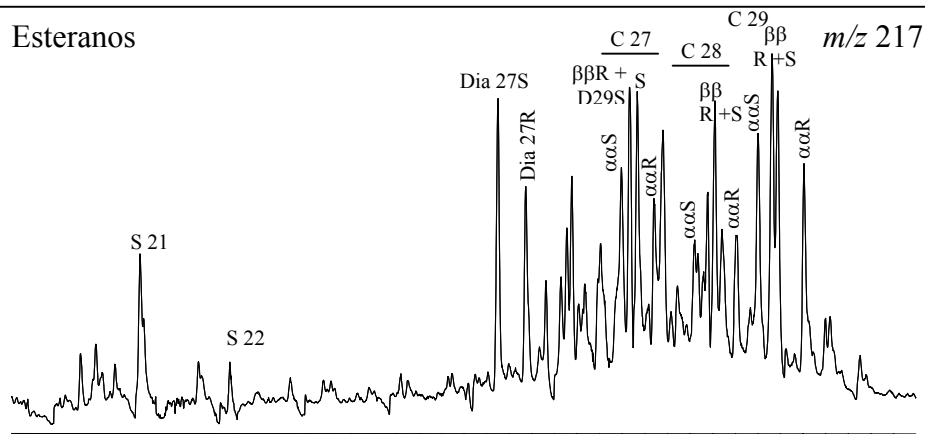


m/z 191

Razões:

Hop/Ester: 5,0
Tric/Hop: 0,38
H32S(S+R): 0,56
Ts/(Ts+Tm): 0,57
Ts/Tm: 1,3
C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,40
M30/H30: 0,12
H28/H30: 7
GAM/H30: 0,05
C34/C35: 1,2
Tri/H30: 111
Tri26/25: 1,0
20S/(20S+20R) Est: 0,61
αββ/ (αββ+ααα): 0,55
DIA/Ester: 120
Tet24/H30: 6
TPP/Dia (259): 0,5
%27ββEst (218): 32,4
%28ββEst (218): 31,8
%29ββEst (218): 35,8

Esteranos

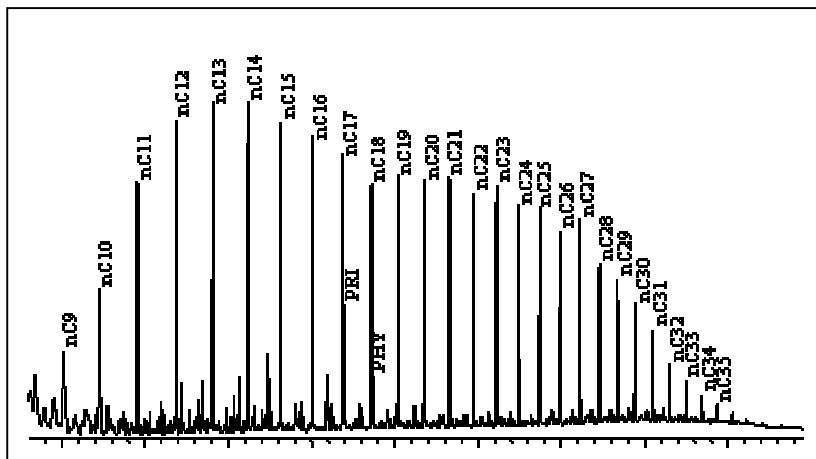


m/z 217



Amostra: LSC-07
País: Brasil Tipo: Óleo

Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi: 2,1

%Satur: 52,4

Pr / nC17: 0,5

%Arom: 24,1

Fi / nC18: 0,2

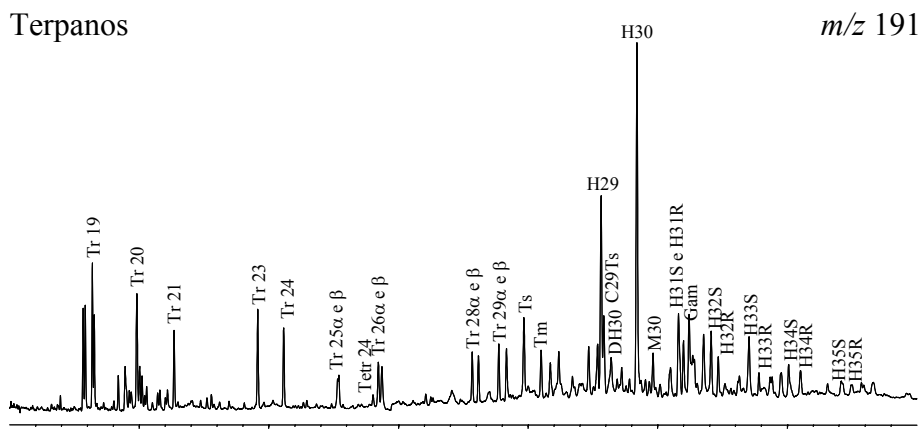
%Resinas e
Asfaltenos:
11,6

CPI: 1,1

nC₁₇/nC₃₁:3,0

Biomarcadores

Terpanos



m/z 191

Razões:

Hop/Ester: 40,0

Tric/Hop: 0,58

H32S(S+R): 0,65

Ts/(Ts+Tm): 0,62

Ts/Tm: 1,6

C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,29

M30/H30: 0,11

H28/H30: 0,3

GAM/H30: 0,23

C34/C35: 1,7

Tri/H30: 168

Tri26/25: 1,9

20S/(20S+20R) Est: 0,58

αββ/ (αββ+ααα): 0,48

DIA/Ester:

Tet24/H30: 3,0

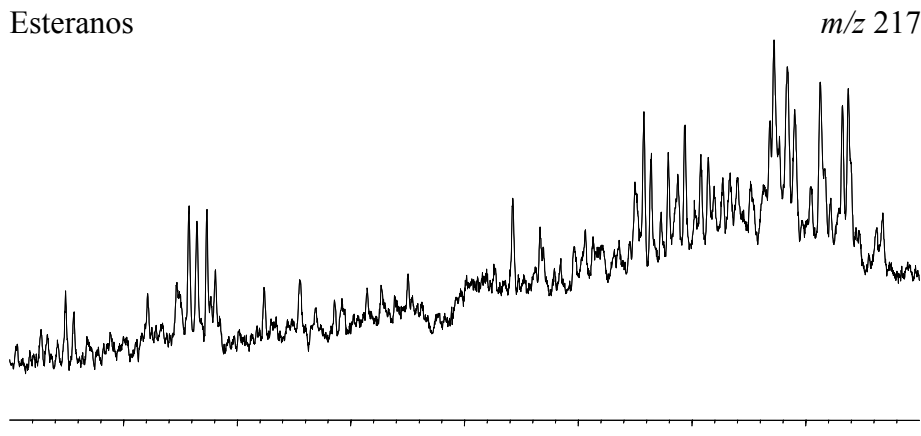
TPP/DiaSt (259): 13,0

%27ββEst (218): 39,9

%28ββEst (218): 23,1

%29ββEst (218): 37,0

Esteranos

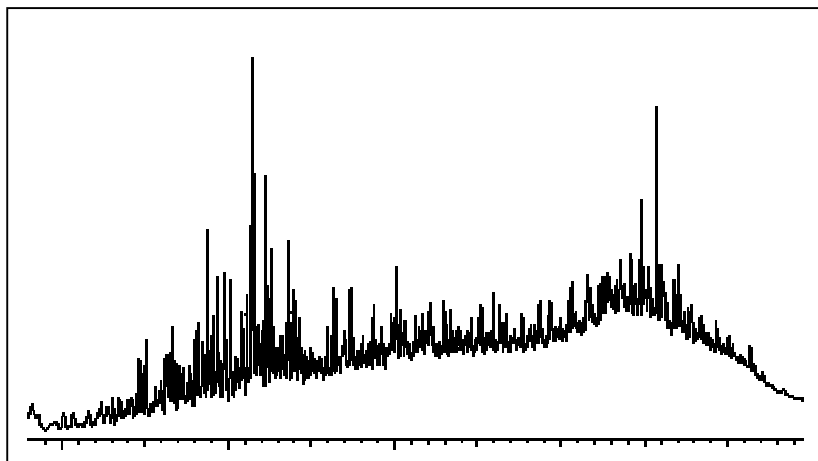


m/z 217



Amostra: LSC-10
País: Brasil Tipo: Óleo

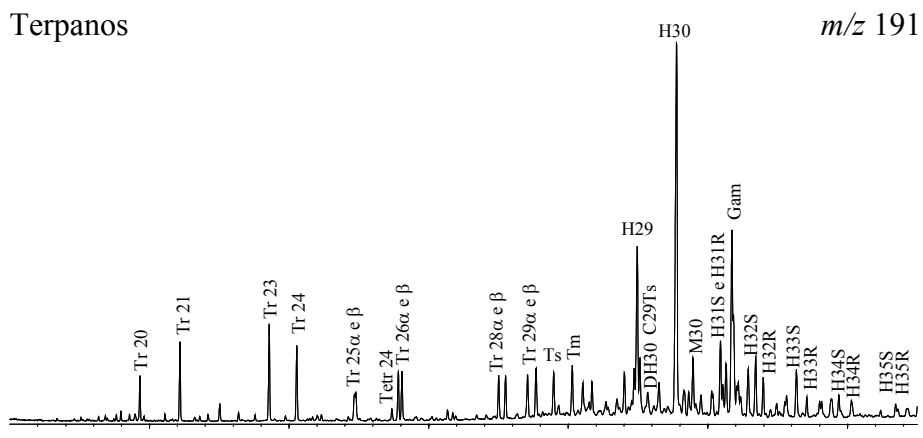
Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi:	%Satur: 26,4
Pr / nC17:	%Arom: 46,0
Fi / nC18:	%Resinas e Asfaltenos:
CPI:	19,2
nC ₁₇ /nC ₃₁ :	

Biomarcadores

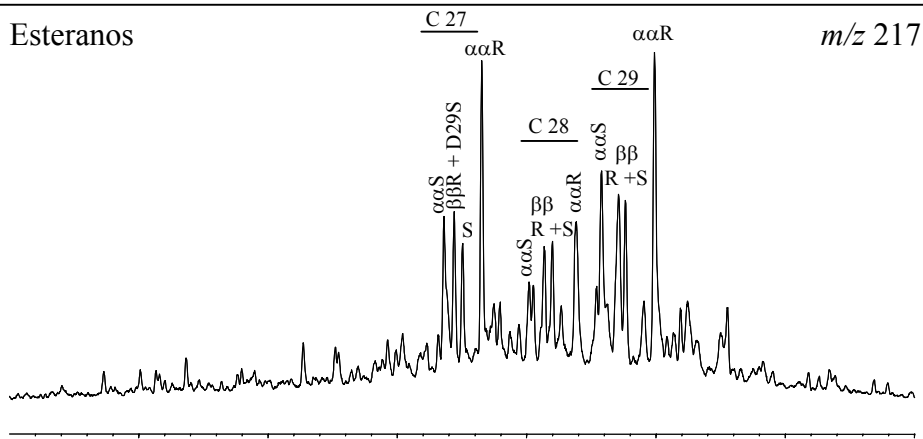
Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 23,0
Tric/Hop: 0,49
H32S(S+R): 0,62
Ts/(Ts+Tm): 0,47
Ts/Tm: 0,9
C ₂₉ Ts/(H ₂₉ +C ₂₉ Ts): 0,24
M30/H30: 0,13
H28/H30: 0,5
GAM/H30: 0,42
C34/C35: 2,0
Tri/H30: 17
Tri26/25: 1,8
20S/(20S+20R) Est: 0,38
αββ/ (αββ+ααα): 0,41
DIA/Ester: 13
Tet24/H30: 6,0
TPP/DiaSt (259): 23
%27ββEst (218): 31,8
%28ββEst (218): 31,4
%29ββEst (218): 36,8

Esteranos





Mass spectrum showing relative intensity versus m/z. The base peak is at m/z 414. Other significant peaks are labeled with their m/z values.

m/z	Relative Intensity (approx.)
410	10
412	15
414	100
416	10
418	15
420	10
422	15
424	10
426	15
428	10
430	15
432	10
434	15
436	10
438	15
440	10
442	15
444	10
446	15
448	10
450	15
452	10
454	15
456	10
458	15
460	10
462	15
464	10
466	15
468	10
470	15
472	10
474	15
476	10
478	15
480	10
482	15
484	10
486	15
488	10
490	15
492	10
494	15
496	10
498	15
500	10
502	15
504	10
506	15
508	10
510	15
512	10
514	15
516	10
518	15
520	10
522	15
524	10
526	15
528	10
530	15
532	10
534	15
536	10
538	15
540	10
542	15
544	10
546	15
548	10
550	15
552	10
554	15
556	10
558	15
560	10
562	15
564	10
566	15
568	10
570	15
572	10
574	15
576	10
578	15
580	10
582	15
584	10
586	15
588	10
590	15
592	10
594	15
596	10
598	15
600	10
602	15
604	10
606	15
608	10
610	15
612	10
614	15
616	10
618	15
620	10
622	15
624	10
626	15
628	10
630	15
632	10
634	15
636	10
638	15
640	10
642	15
644	10
646	15
648	10
650	15
652	10
654	15
656	10
658	15
660	10
662	15
664	10
666	15
668	10
670	15
672	10
674	15
676	10
678	15
680	10
682	15
684	10
686	15
688	10
690	15
692	10
694	15
696	10
698	15
700	10
702	15
704	10
706	15
708	10
710	15
712	10
714	15
716	10
718	15
720	10
722	15
724	10
726	15
728	10
730	15
732	10
734	15
736	10
738	15
740	10
742	15
744	10
746	15
748	10
750	15
752	10
754	15
756	10
758	15
760	10
762	15
764	10
766	15
768	10
770	15
772	10
774	15
776	10
778	15
780	10
782	15
784	10
786	15
788	10
790	15
792	10
794	15
796	10
798	15
800	10
802	15
804	10
806	15

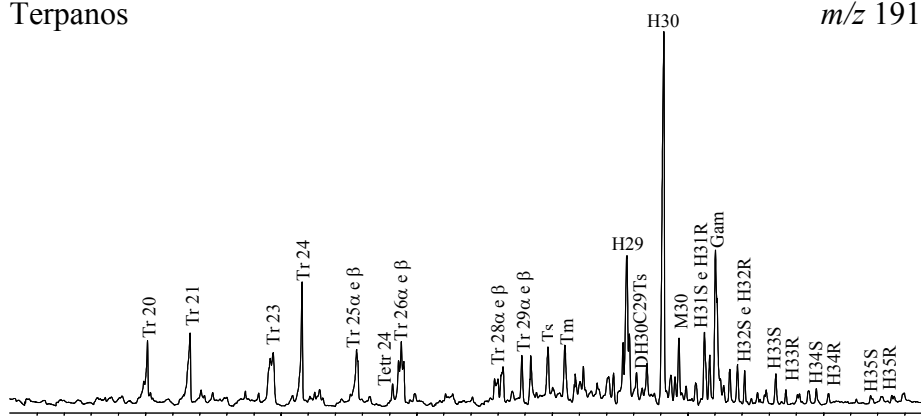
%Satur: 56,6

%Arom: 9,8

%Resinas e
Asfaltenos:

29,2

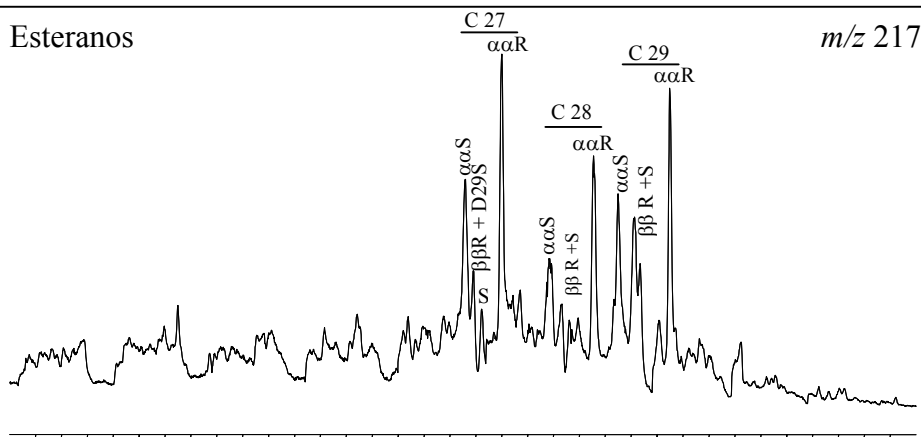
Terpanos



m/z 191

Hop/Ester: 18,0
 Tric/Hop: 0,66
 H32S(S+R): 0,59
 Ts/(Ts+Tm): 0,44
 Ts/Tm: 0,8
 C₂₉Ts/(H₂₉+C₂₉Ts): 0,23
 M30/H30: 0,11
 H28/H30: 0,3
 GAM/H30: 0,29
 C34/C35: 2,2
 Tri/H30: 76
 Tri26/25: 0,9
 20S/(20S+20R) Est: 0,46
 αββ/ (αββ+ααα): 0,33
 DIA/Ester:
 Tet24/H30: 5,0
 TPP/Diast (259): 11
 %27ββEst (218): 29,0
 %28ββEst (218): 22,6
 %29ββEst (218): 48,4

Esteranos

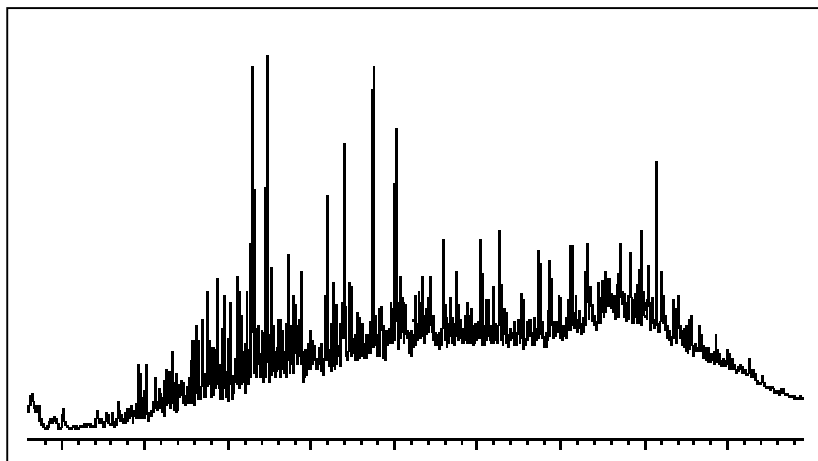


m/z 217



Amostra: LSC-09
País: Brasil Tipo: Óleo

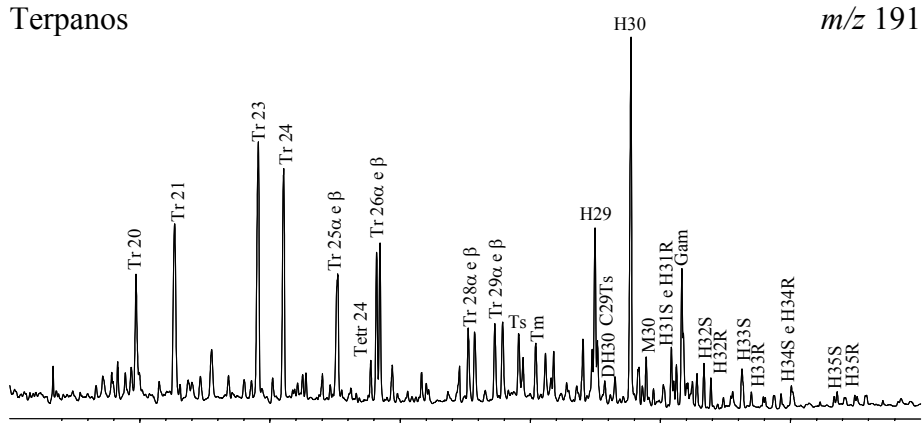
Cromatografia Gasosa – Óleo Total



Pr / Fi:	%Satur: 53,2
Pr / nC_{17} :	%Arom: 20,1
Fi / nC_{18} :	%Resinas e Asfaltenos: 13,3
CPI:	
nC_{17}/nC_{31} :	

Biomarcadores

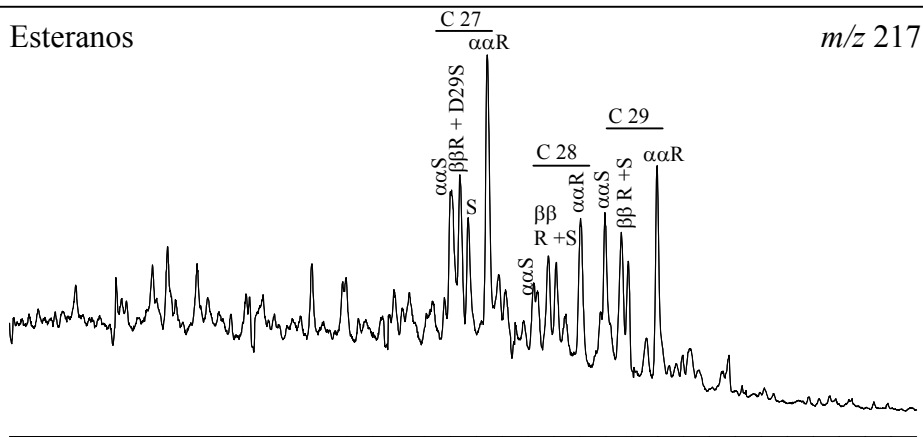
Terpanos



Razões:

Hop/Ester: 12,0
Tric/Hop: 1,86
H32S(S+R): 0,62
Ts/(Ts+Tm): 0,51
Ts/Tm: 1,1
$C_{29}Ts/(H_{29}+C_{29}Ts)$: 0,24
M30/H30: 0,10
H28/H30: 0,6
GAM/H30: 0,30
C34/C35: 3,0
Tri/H30: 483
Tri26/25: 1,7
$20S/(20S+20R)$ Est: 0,38
$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$: 0,40
DIA/Ester: 24
Tet24/H30: 9,0
TPP/Diast (259): 4,9
%27 $\beta\beta$ Est (218): 38,8
%28 $\beta\beta$ Est (218): 28,7
%29 $\beta\beta$ Est (218): 32,5

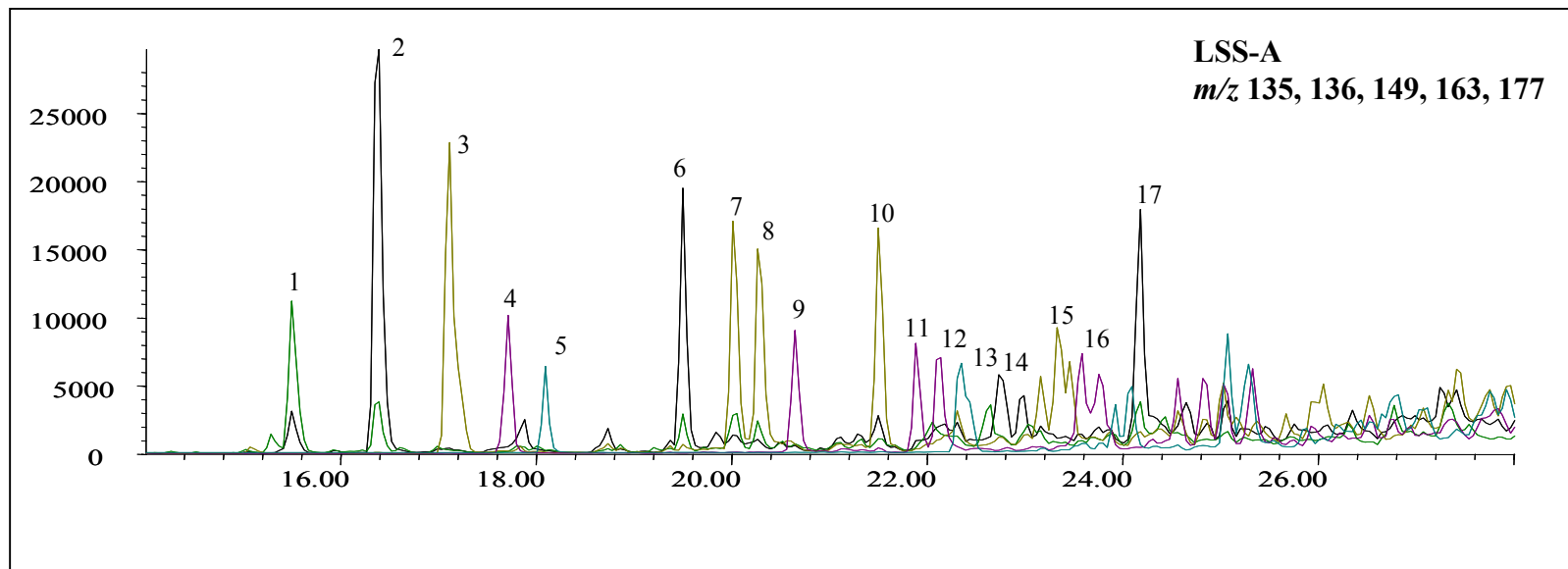
Esteranos



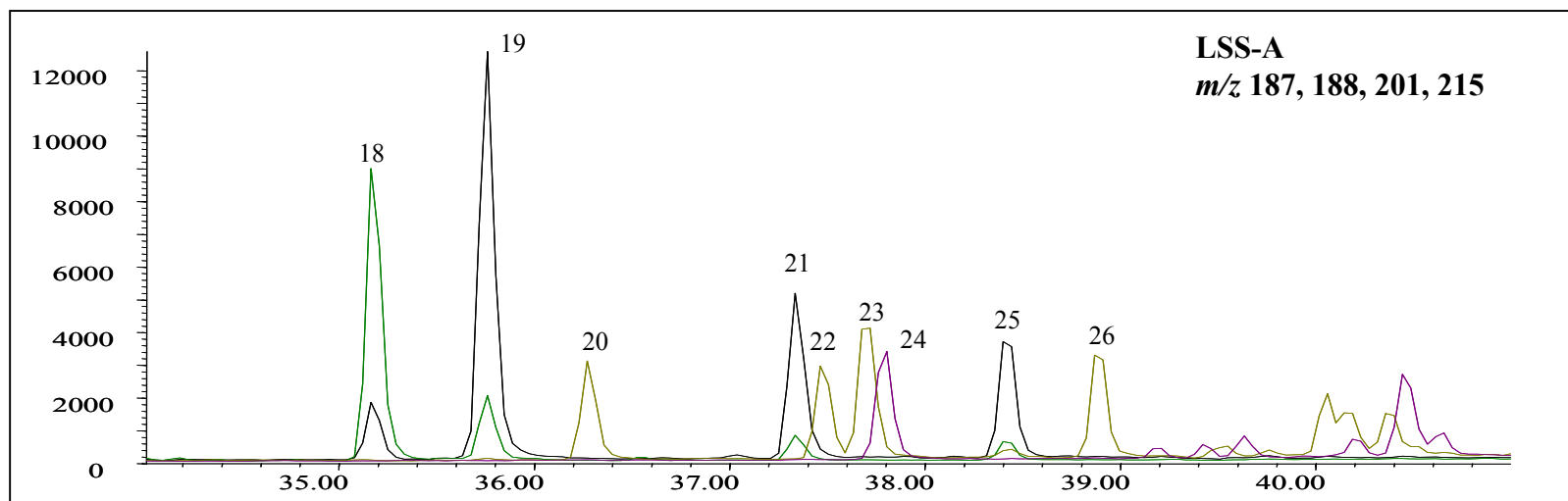
IDENTIFICAÇÃO DOS DIAMANTÓIDES

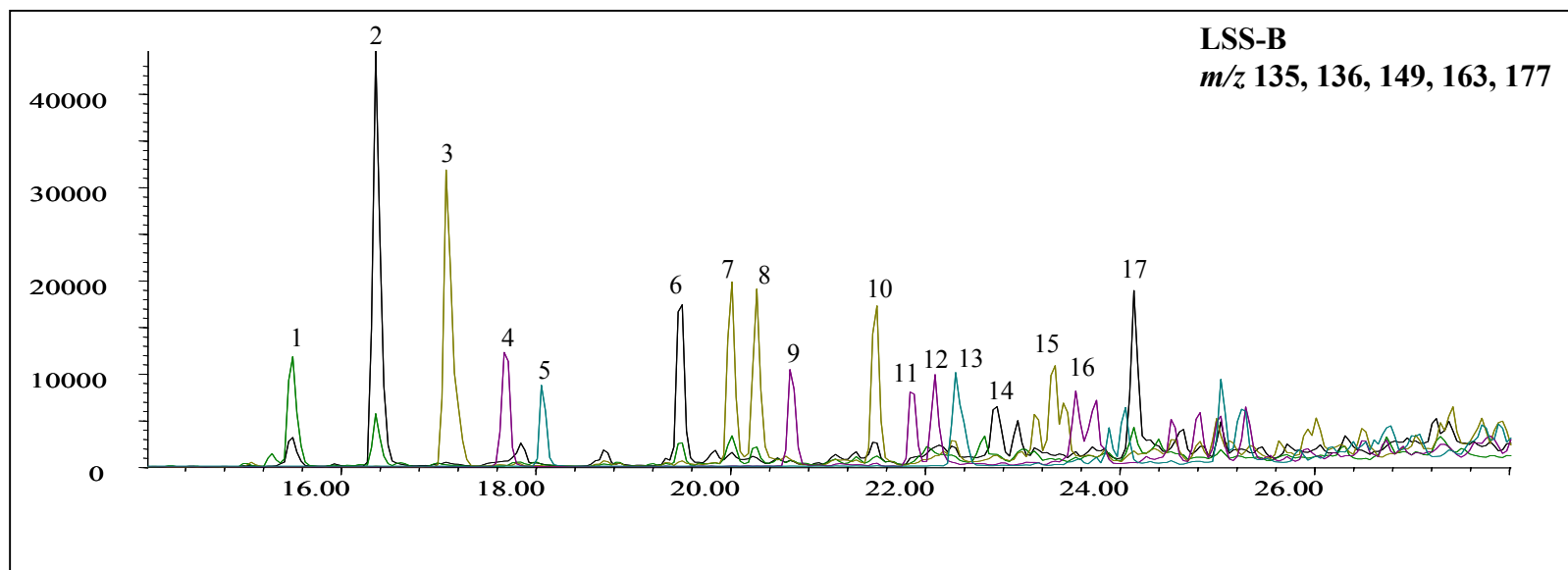
DIAMANTÓIDES	
Adamantanos	
1	Adamantano
2	1-Metiladamantano
3	1,3-Dimetiladamantano
4	1,3,5-Trimetiladamantano
5	1,3,5,7- Tetrametiladamantano
6	2-Metiladamantano
7	1,4-Dimetiladamantano, cis
8	1,4-Dimetiladamantano, Trans
9	1,3,6-Trimetiladamantano
10	1,2-Dimetiladamantano
11	1,3,4-Trimetiladamantano,cis
12	1,3,4-Trimetiladamantano,trans
13	1,2,5,7- Tetrametiladamantano
14	1-Etiladamantano
15	1-Etil-3-metiladamantano
16	1-Etil-3,5-dimetiladamantano
17	2-Etiladamantano
Diamantanos	
18	Diamantano
19	4-Metildiamantano
20	4,9-Dimetildiamantano
21	1-Metildiamantano
22	1,4 e 2,4-Dimetildiamantano
23	4,8-Dimetildiamantano
24	Trimetildiamantano
25	3-Metildiamantano
26	3,4-Dimetildiamantano

OBS: As variáveis dos resultados das análises de diamantóides obtidas por CG-EM são abundância relativa (eixo y) e Tempo, em minutos (eixo x).

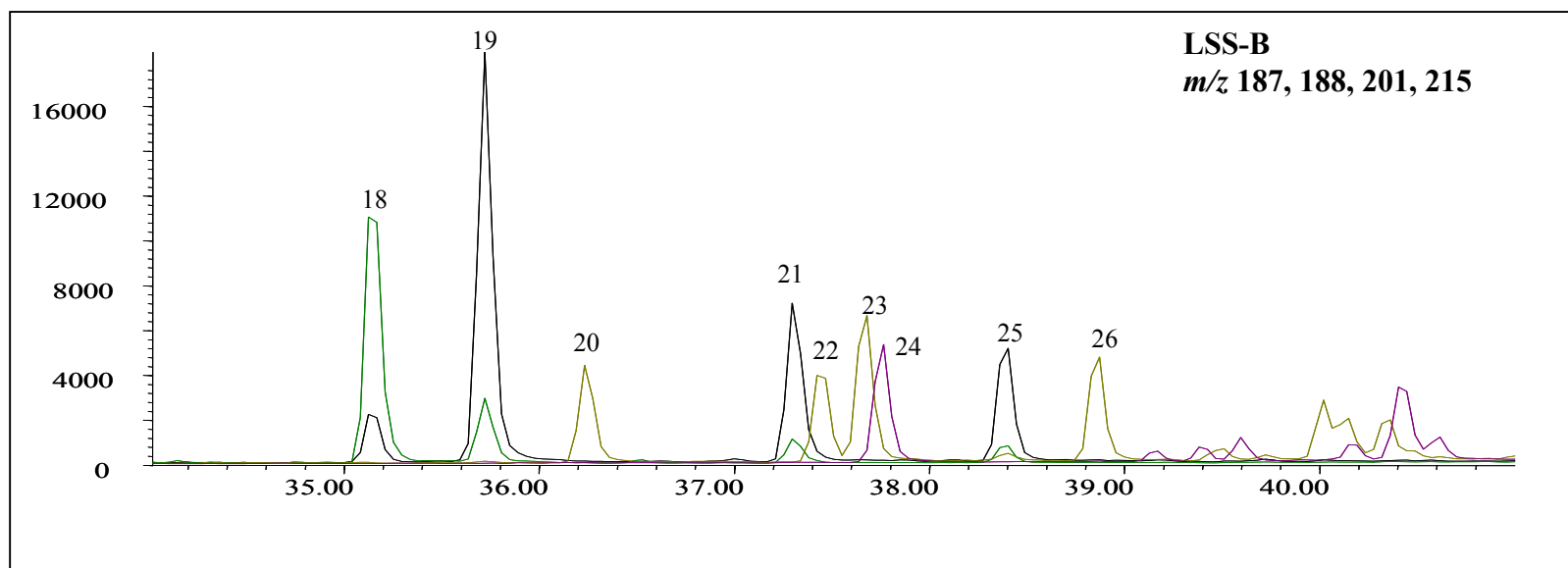
**Razões:**

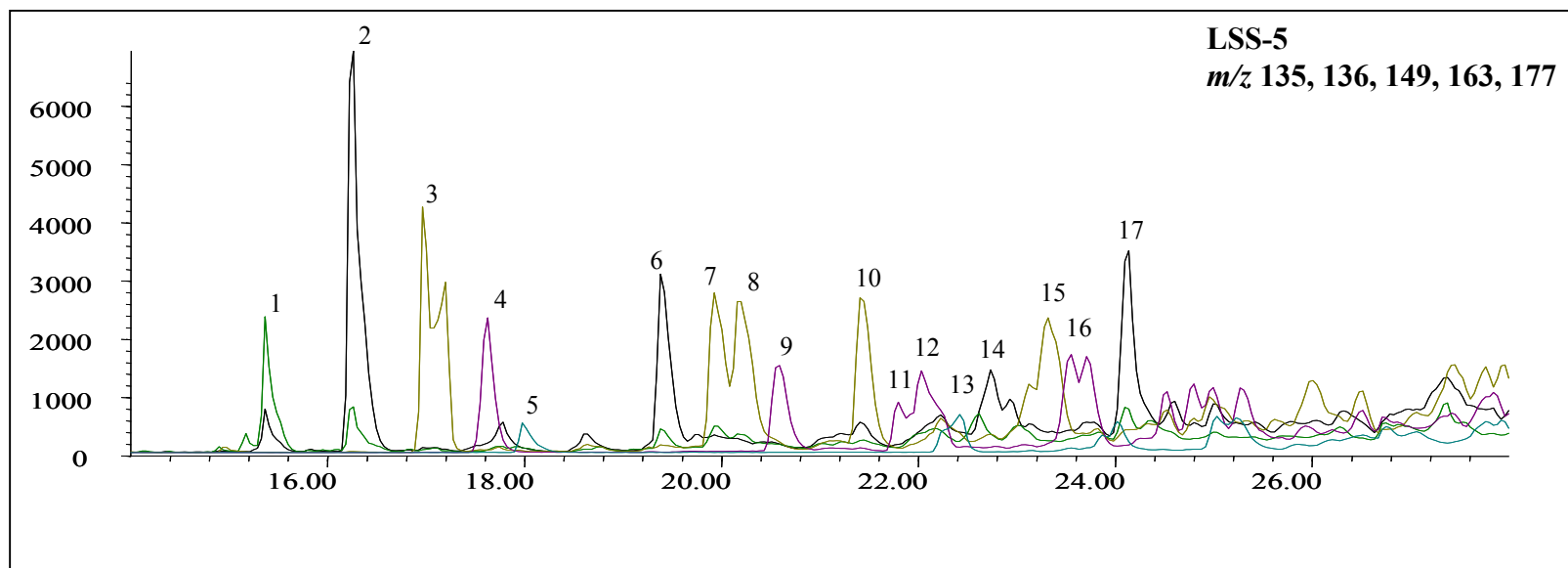
%MAI: 67
%MDI: 58
EAI[z]: 0,41
DMAI1: 0,62
TMAI1: 0,57
DMDI1[z]: 0,45
DMDI1[s]: 55
DMDI2: 62
EAI[s]: 71



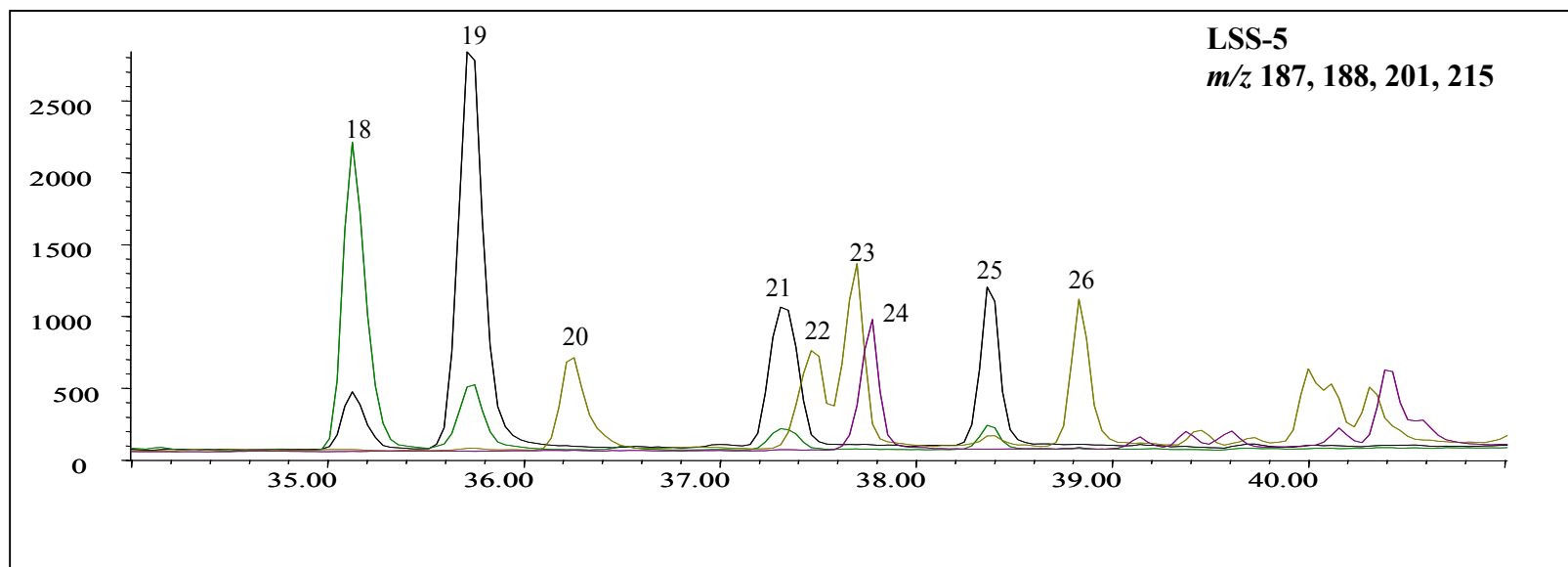
**Razões:**

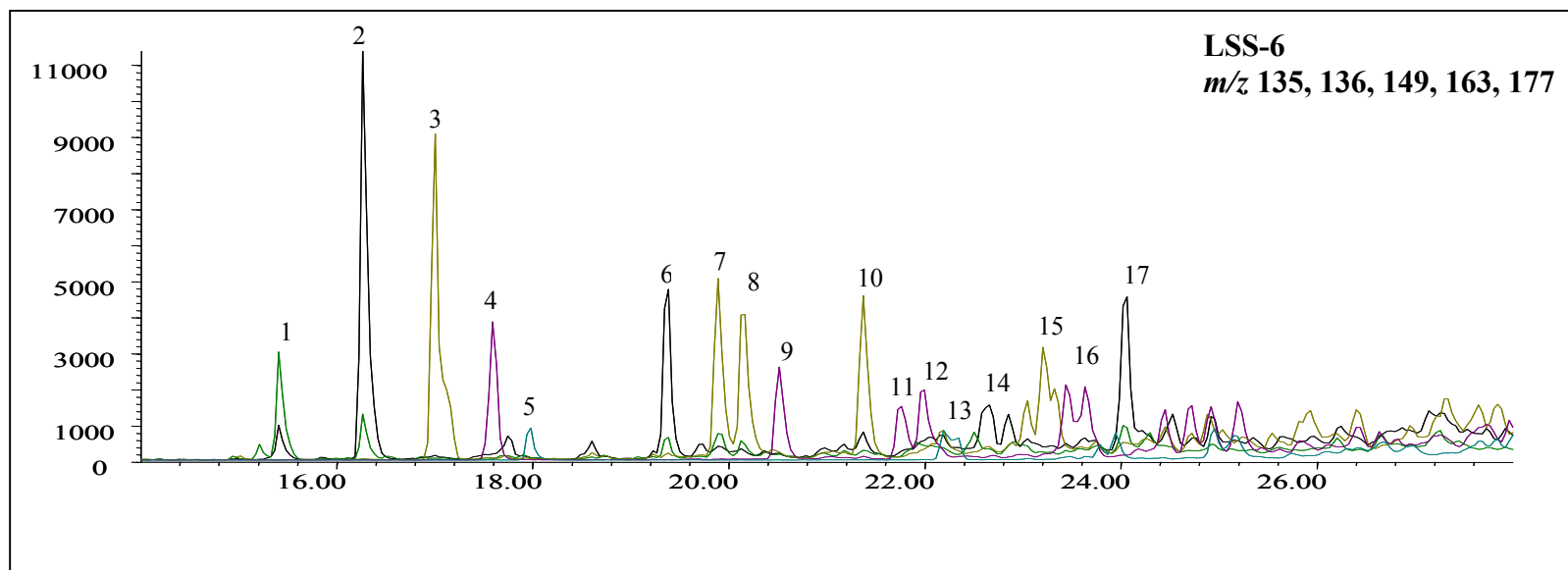
%MAI: 69
%MDI: 58
EAI[z]: 1,45
DMAI1: 0,67
TMAI1: 0,61
DMDI1[z]: 0,46
DMDI1[s]: 54
DMDI2: 63
EAI[s]: 41



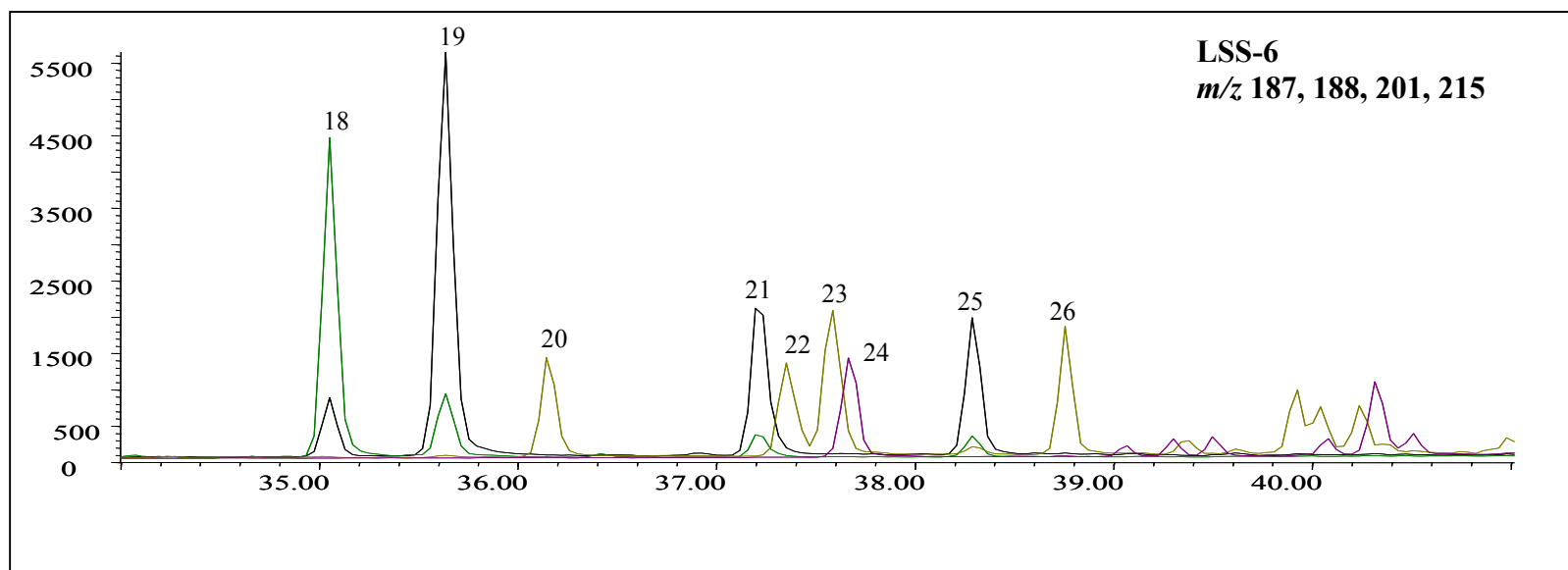
**Razões:**

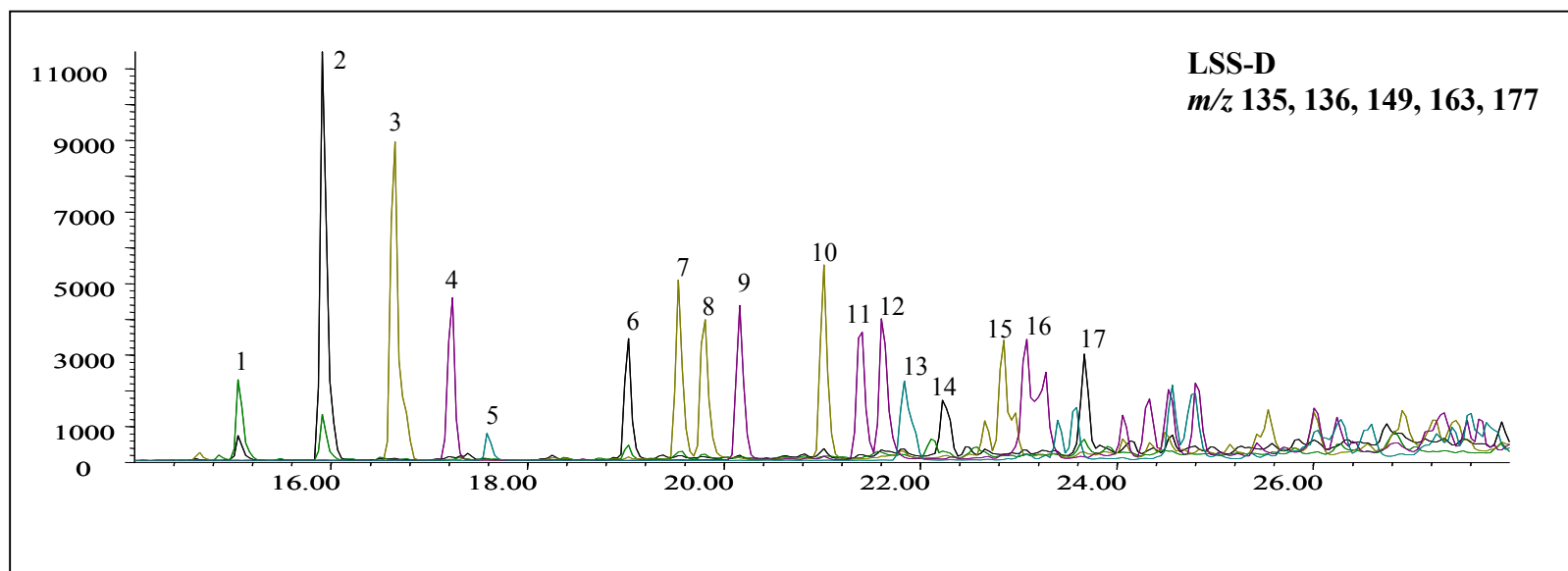
%MAI: 68
%MDI: 57
EAI[z]: 0,43
DMAI1: 0,48
TMAI1: 0,76
DMDI1[z]: 0,45
DMDI1[s]: 55
DMDI2: 61
EAI[s]: 70



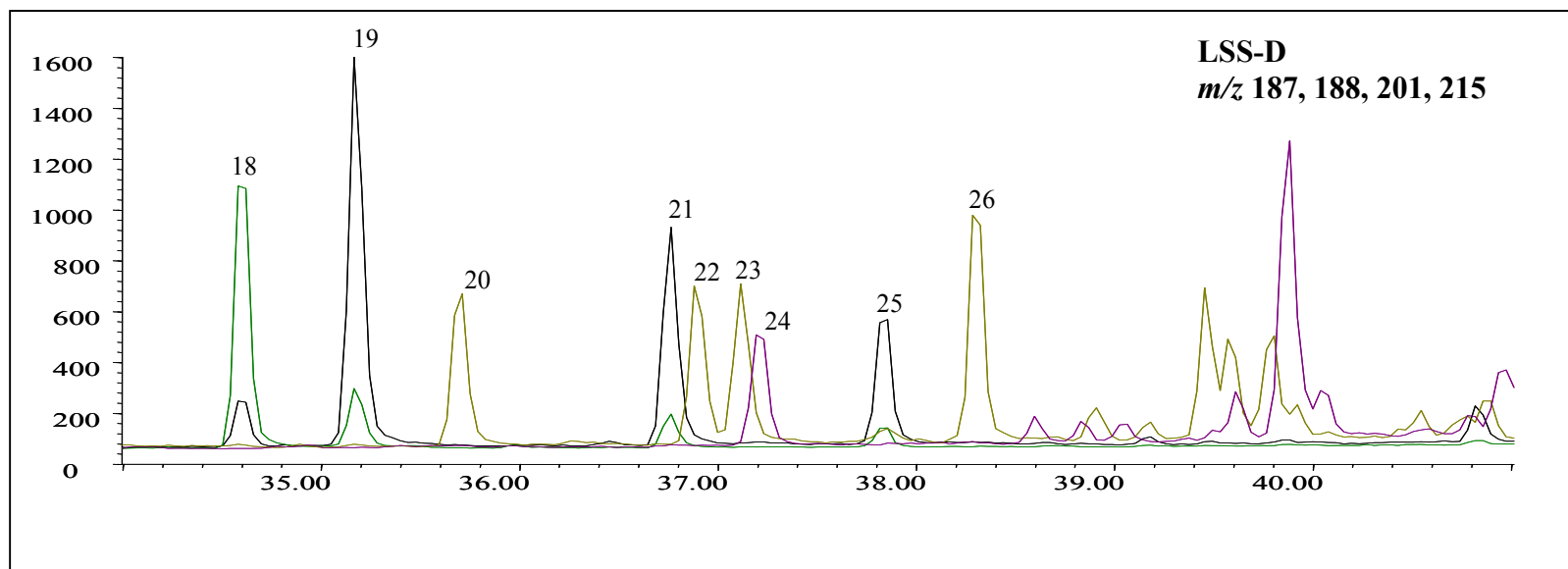
**Razões:**

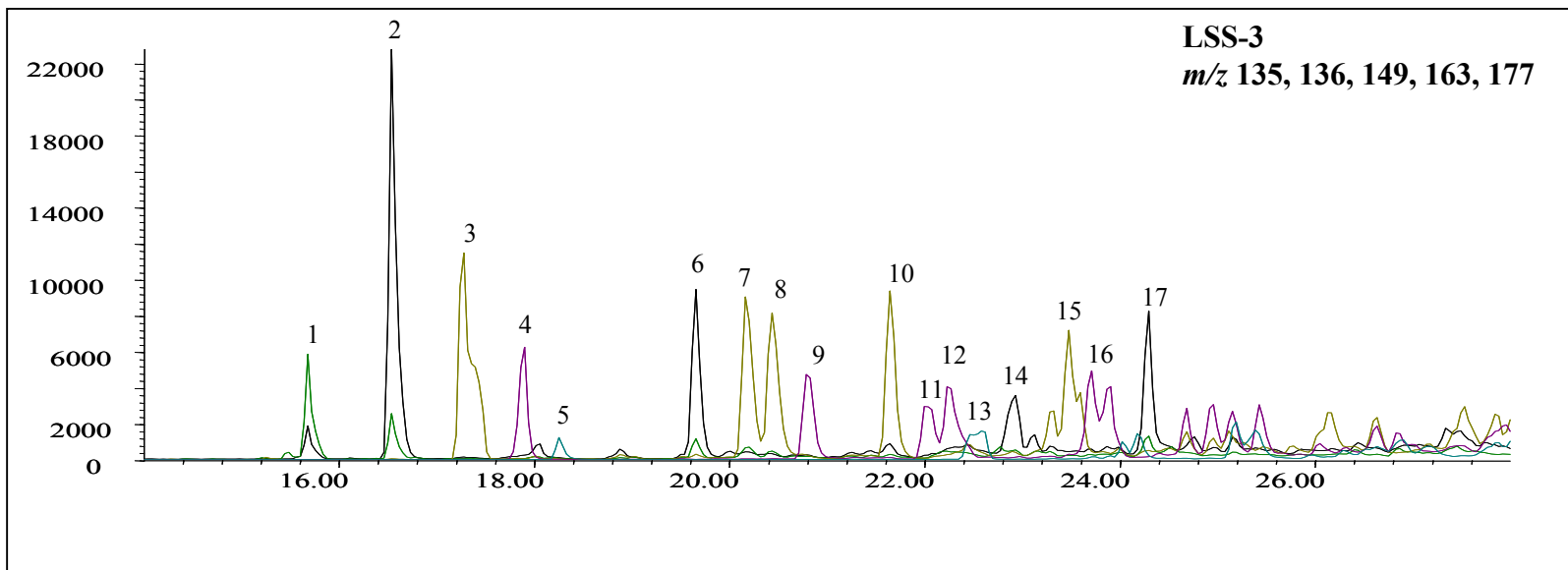
%MAI: 68
%MDI: 58
EAI[z]: 1,48
DMAI1: 0,66
TMAI1: 0,66
DMDI1[z]: 0,46
DMDI1[s]: 54
DMDI2: 63
EAI[s]: 40



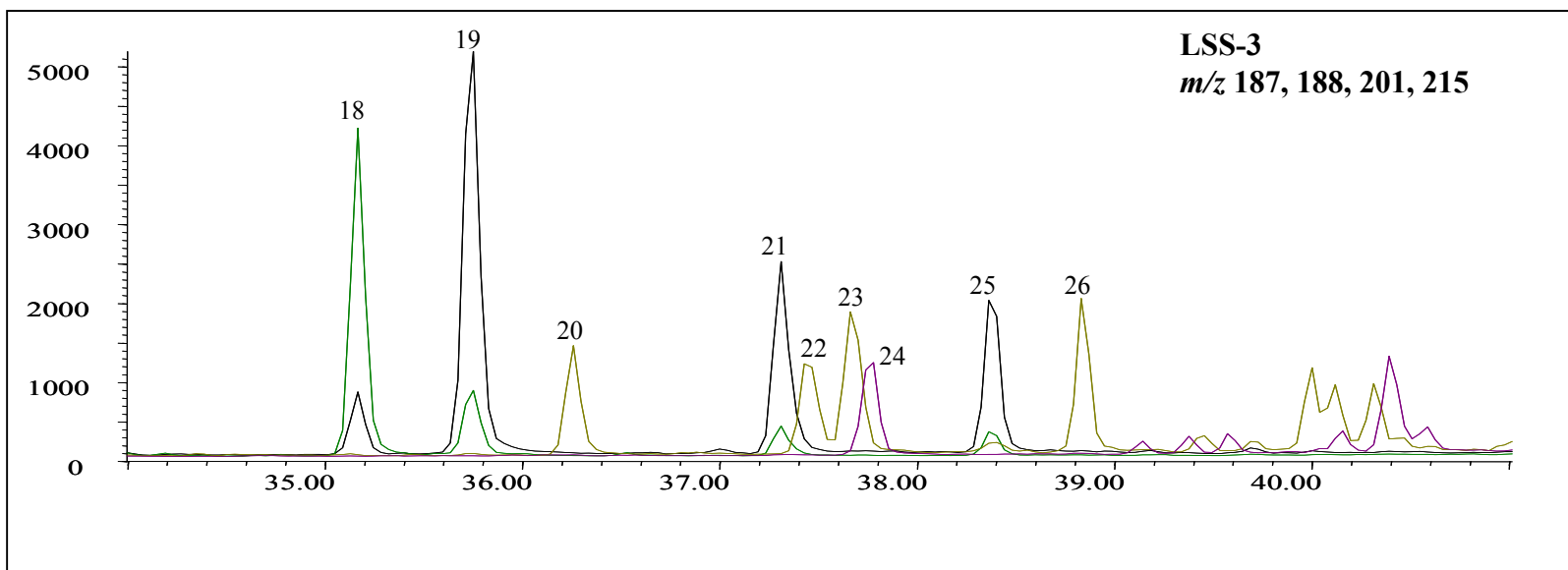
**Razões:**

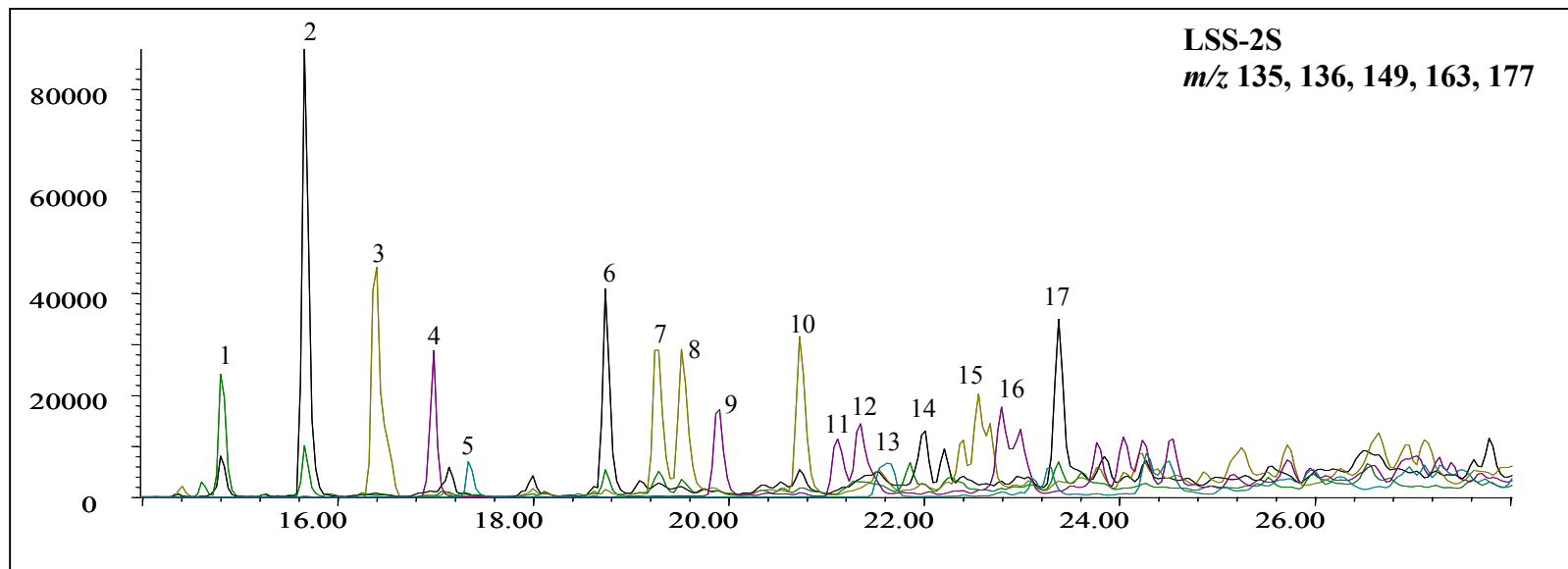
%MAI: 76
%MDI: 52
EAI[z]: 0,72
DMAI1: 0,65
TMAI1: 0,51
DMDI1[z]: 0,39
DMDI1[s]: 61
DMDI2: 52
EAI[s]: 58



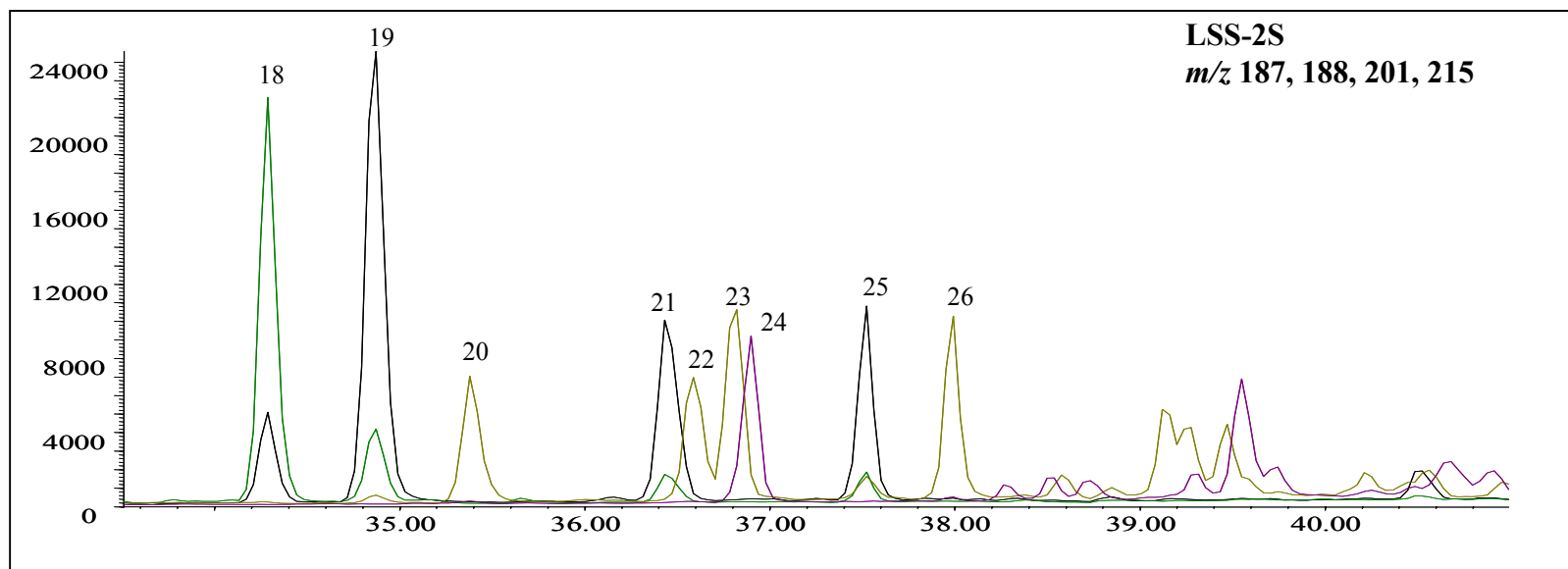
**Razões:**

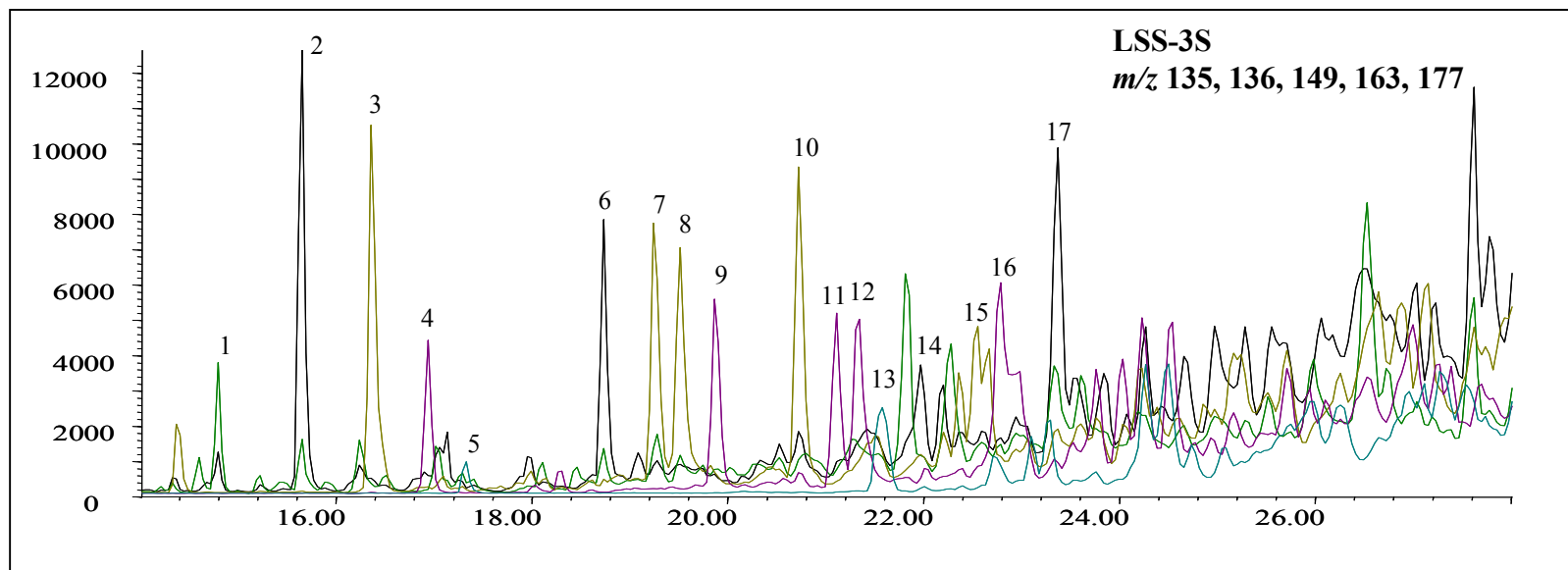
%MAI: 69
%MDI: 55
EAI[z]: 0,57
DMAI1: 0,63
TMAI1: 0,59
DMDI1[z]: 0,43
DMDI1[s]: 57
DMDI2: 61
EAI[s]: 64



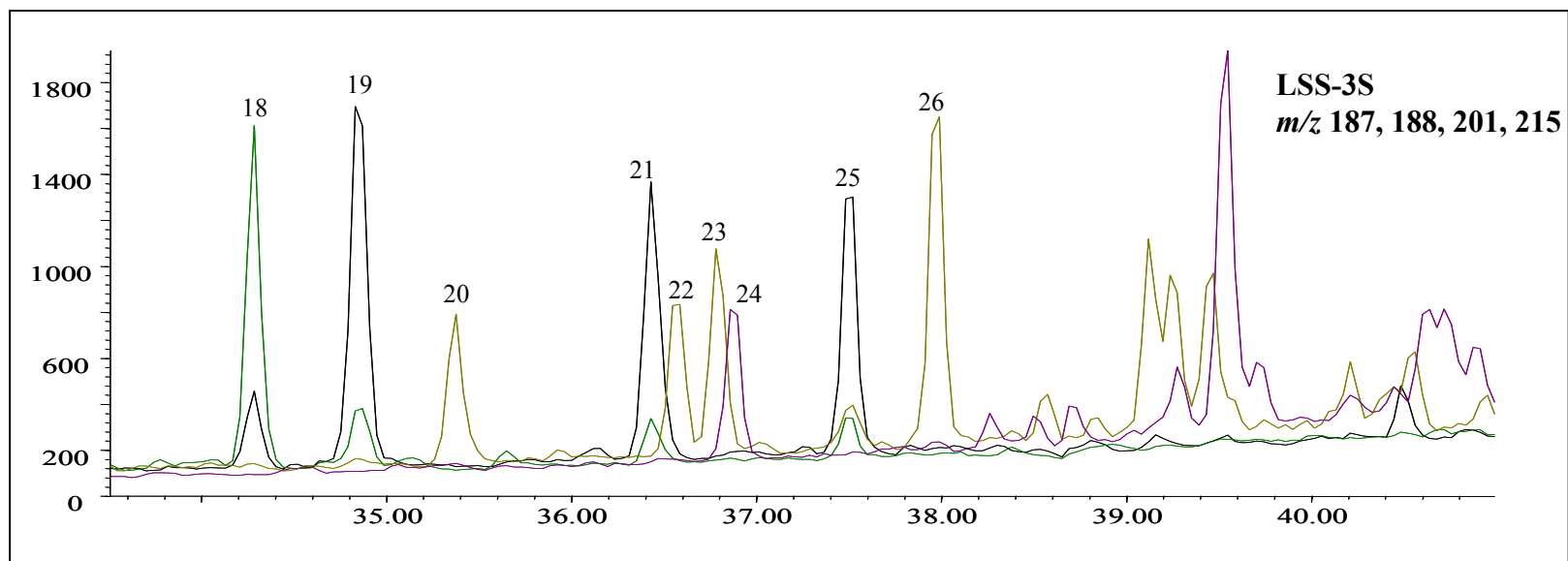
**Razões:**

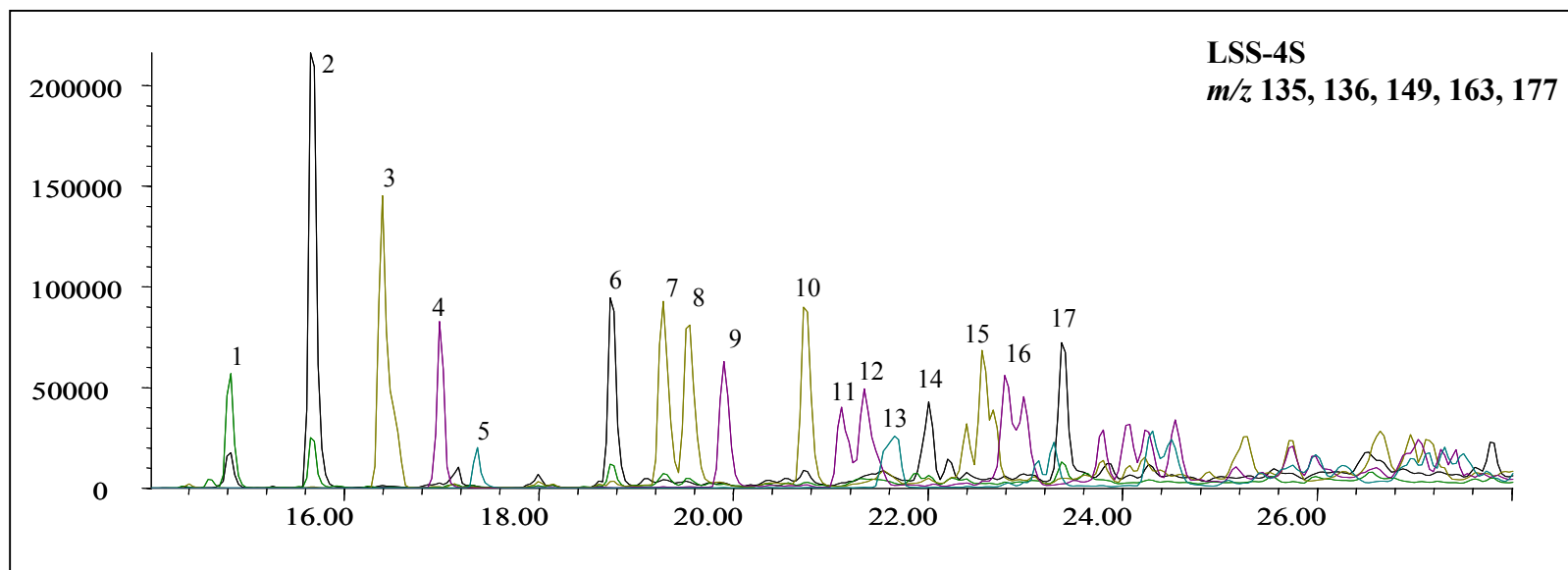
%MAI: 66
%MDI: 57
EAI[z]: 0,41
DMAI1: 0,61
TMAI1: 0,61
DMDI1[z]: 0,45
DMDI1[s]: 55
DMDI2: 62
EAI[s]: 71



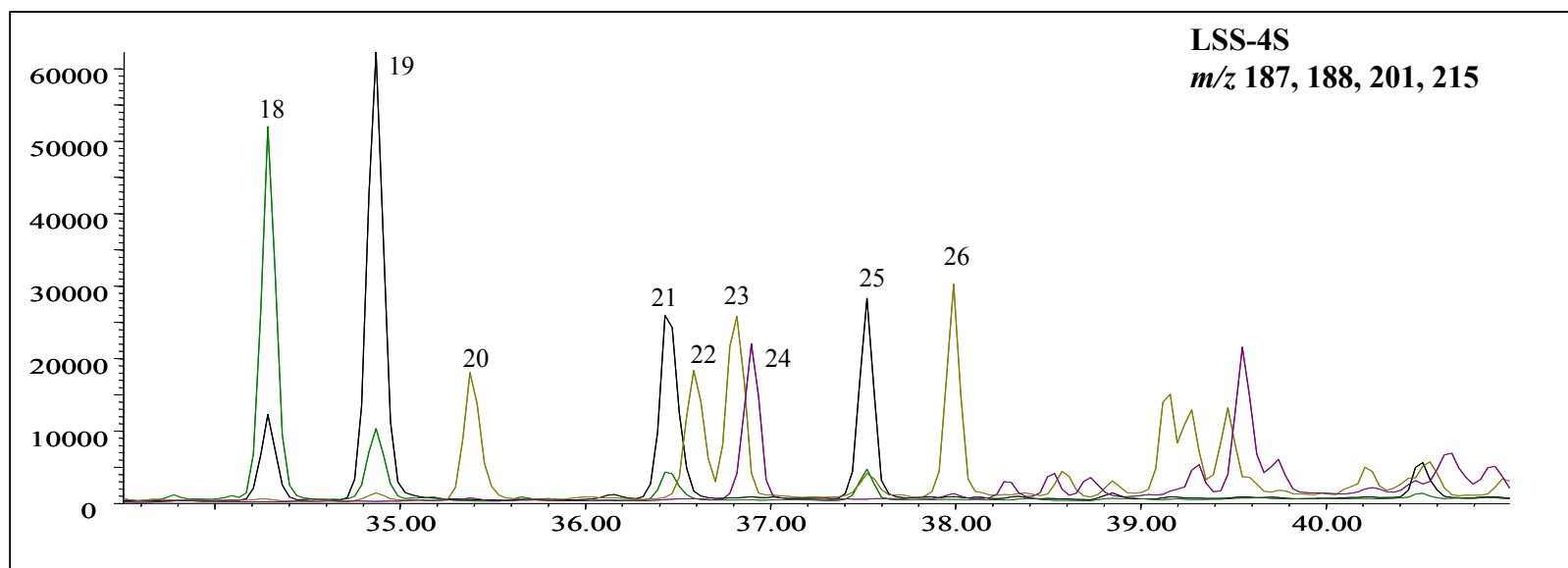
**Razões:**

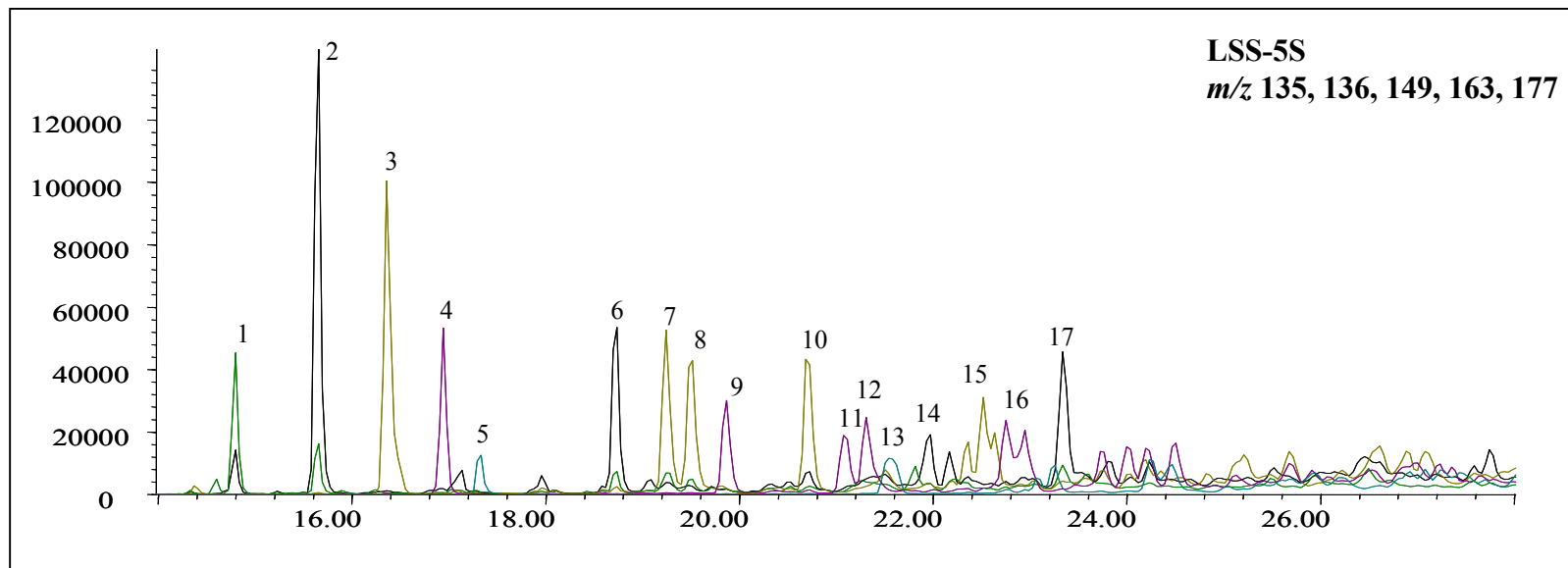
%MAI: 60
 %MDI: 42
 EAI[z]: 0,45
 DMAI1: 0,50
 TMAI1: 0,42
 DMDI1[z]: 0,31
 DMDI1[s]: 69
 DMDI2: 56
 EAI[s]: 69



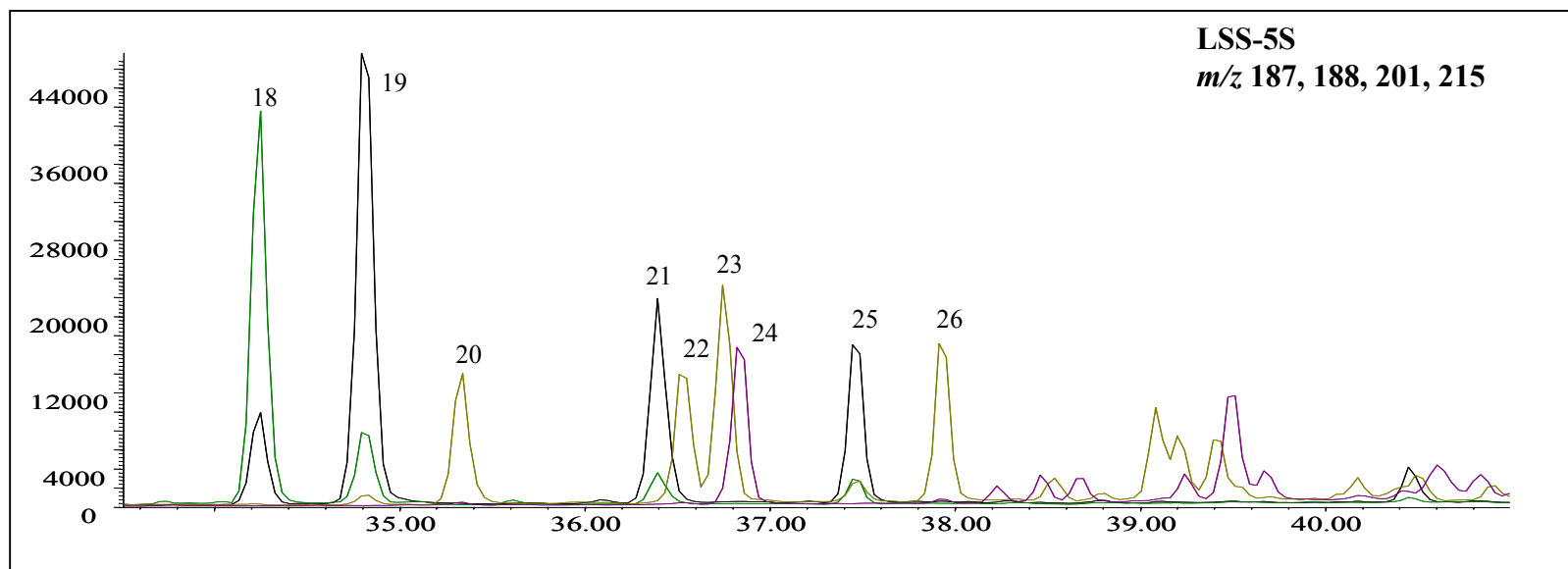
**Razões:**

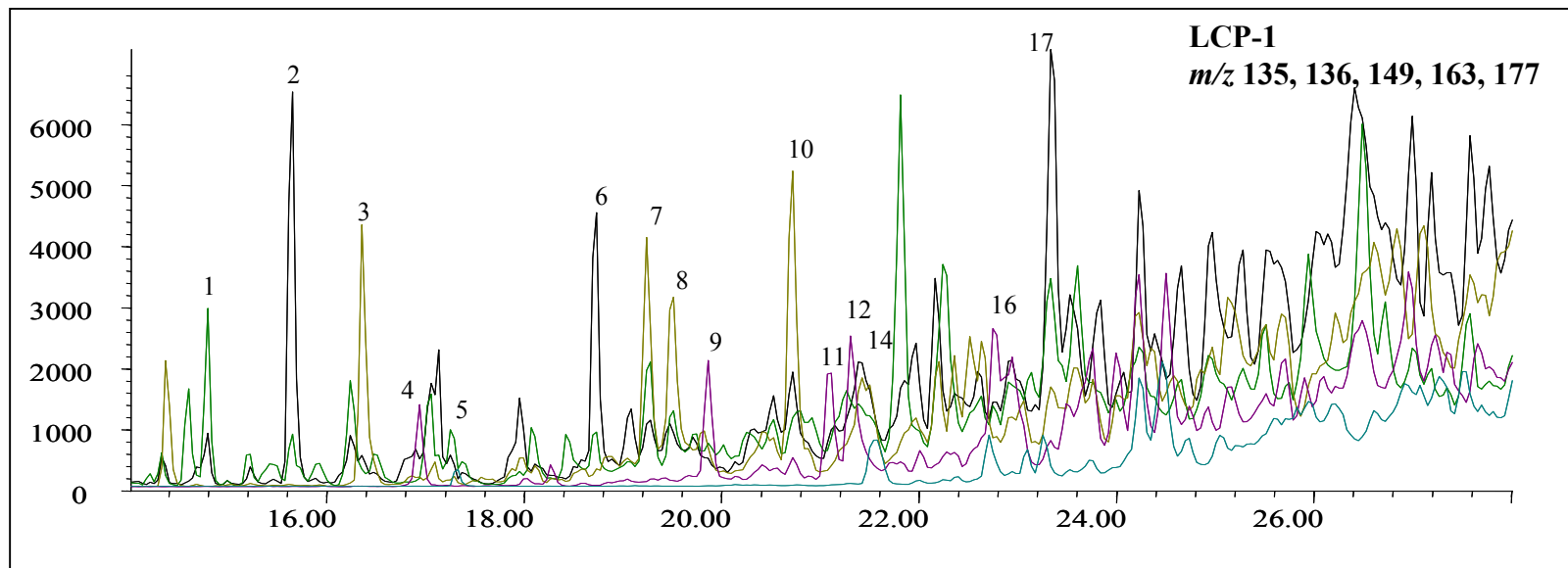
%MAI: 68
%MDI: 54
EAI[z]: 0,55
DMAI1: 0,61
TMAI1: 0,58
DMDI1[z]: 0,41
DMDI1[s]: 59
DMDI2: 61
EAI[s]: 65



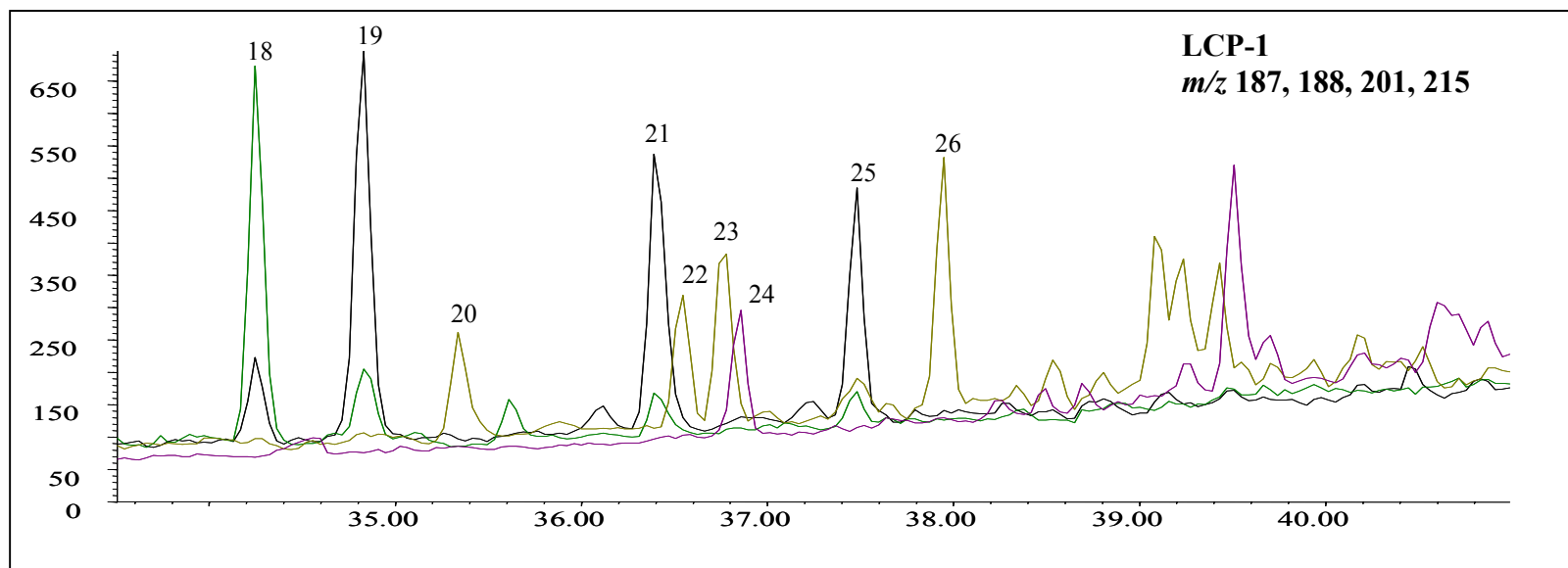
**Razões:**

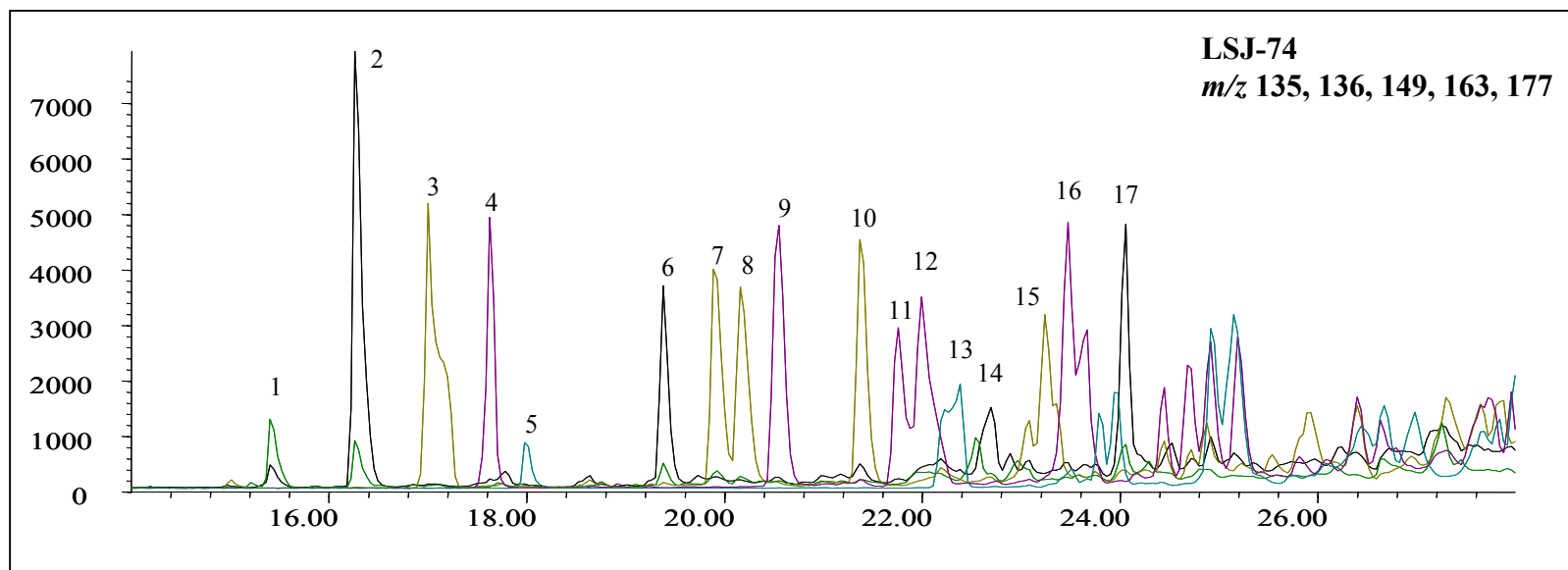
%MAI: 69
%MDI: 58
EAI[z]: 0,44
DMAI1: 0,66
TMAI1: 0,63
DMDI1[z]: 0,46
DMDI1[s]: 54
DMDI2: 62
EAI[s]: 69



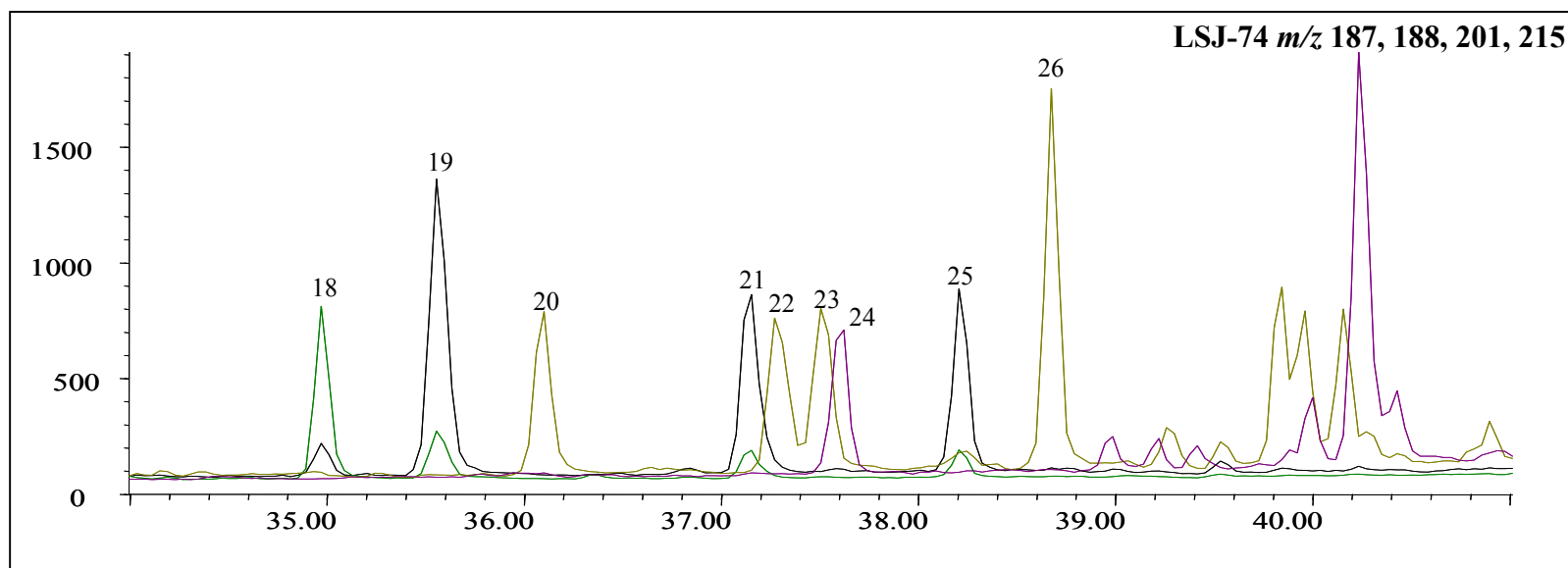
**Razões:**

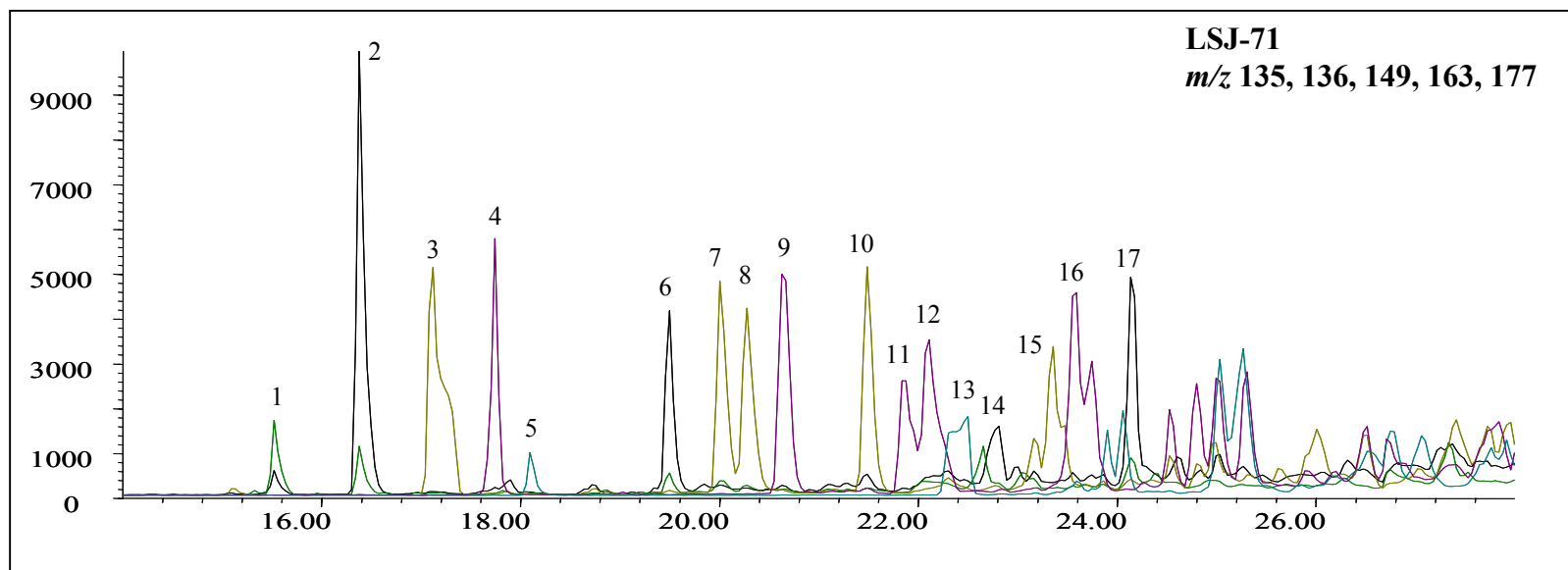
%MAI: 53
 %MDI: 44
 EAI[z]: 0,48
 DMAI1: 0,39
 TMAI1: 0,40
 DMDI1[z]: 0,34
 DMDI1[s]: 66
 DMDI2: 61
 EAI[s]: 68



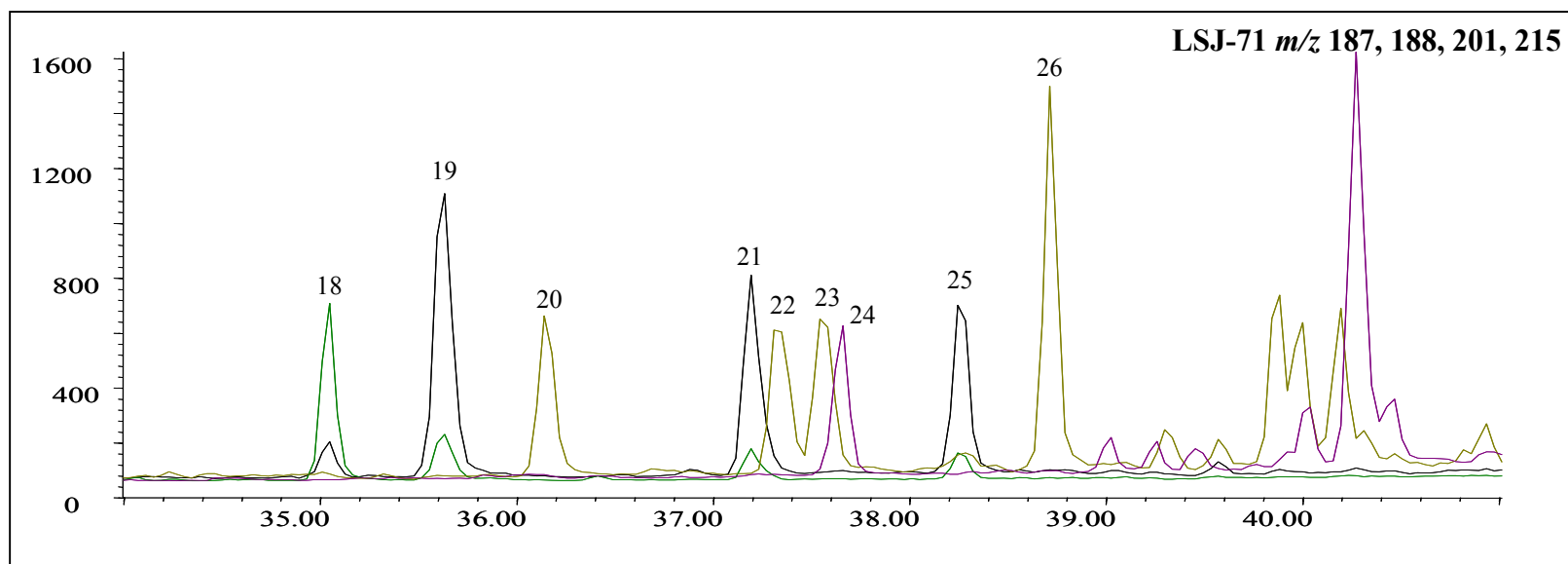
**Razões:**

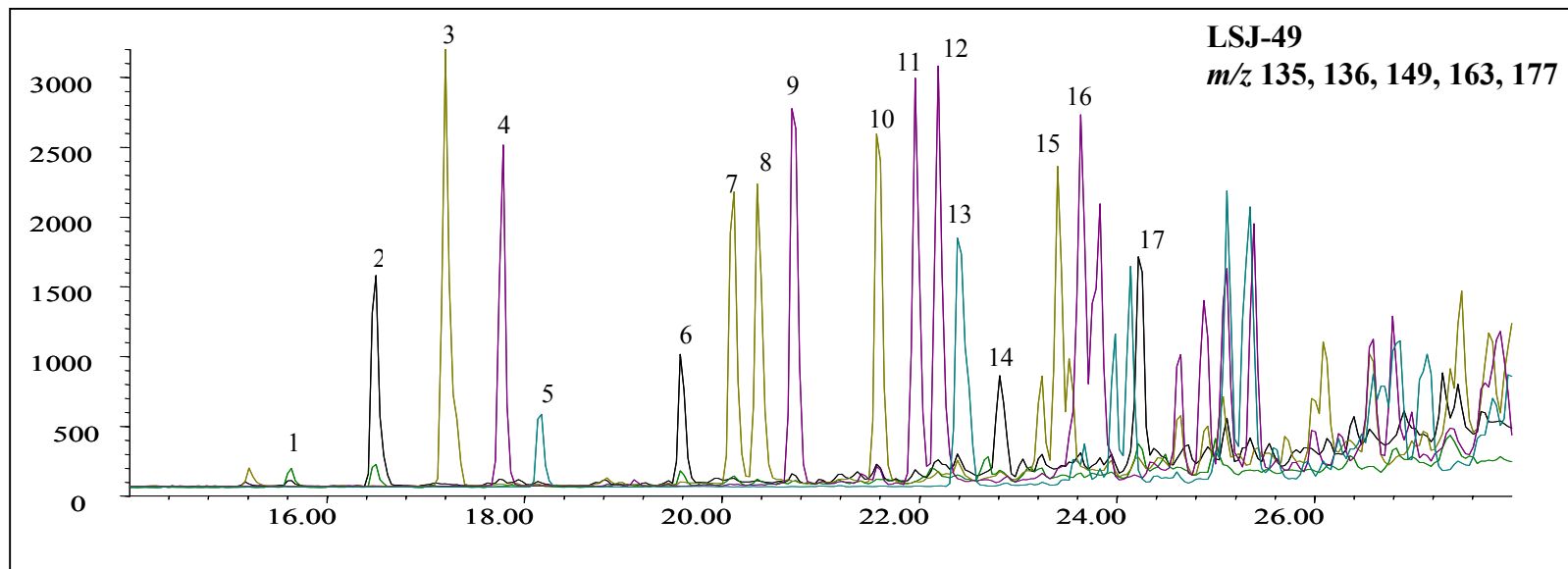
%MAI: 70
 %MDI: 47
 EAI[z]: 0,43
 DMAI1: 0,60
 TMAI1: 0,54
 DMDI1[z]: 0,34
 DMDI1[s]: 66
 DMDI2: 55
 EAI[s]: 70



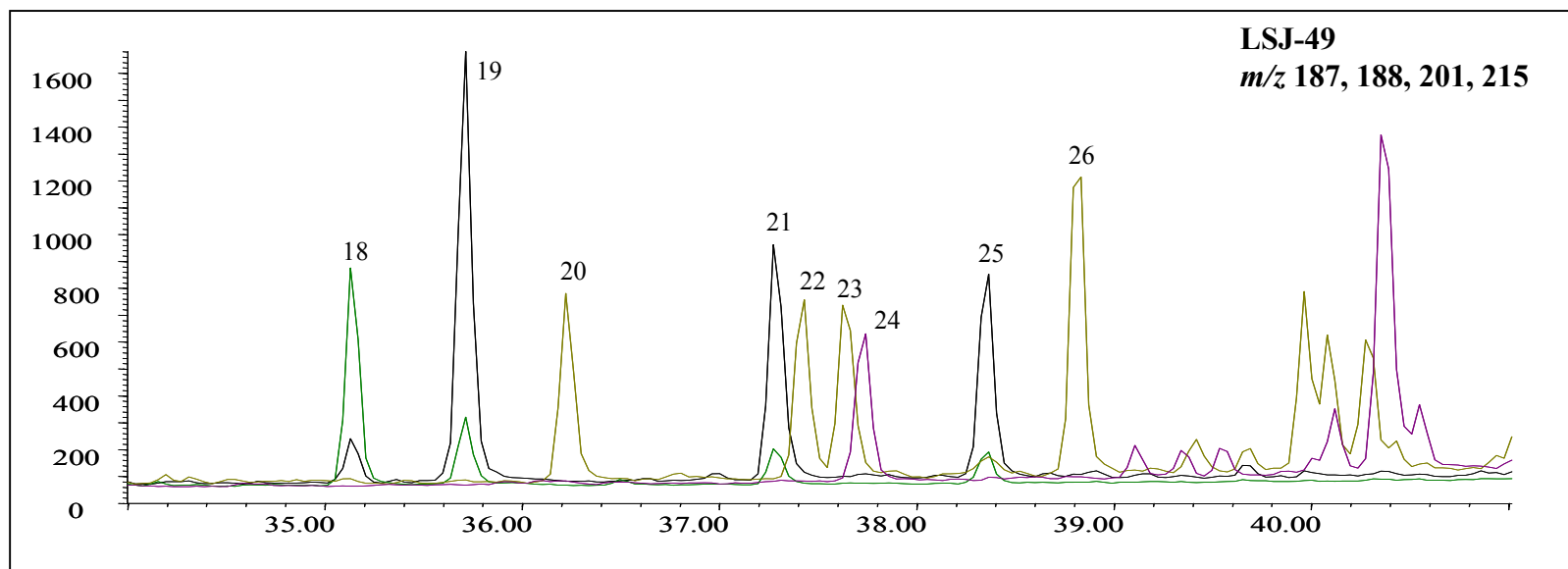
**Razões:**

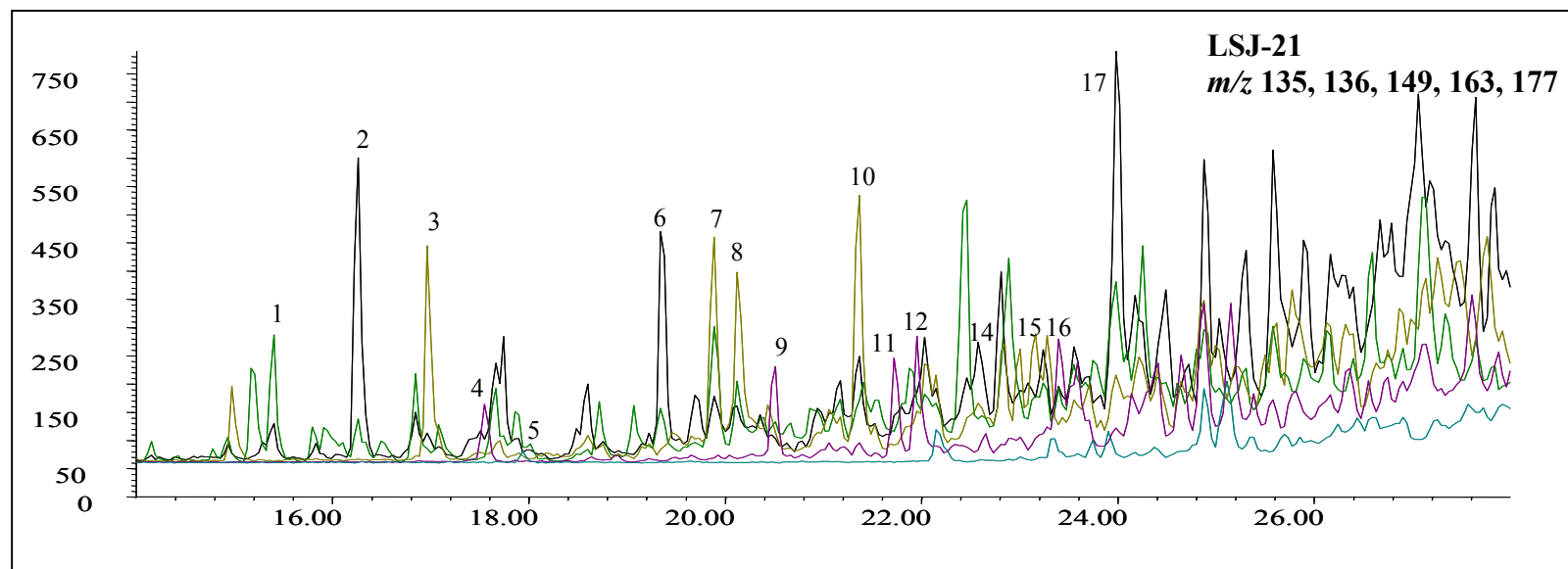
%MAI: 70
%MDI: 46
EAI[z]: 0,43
DMAI1: 0,60
TMAI1: 0,55
DMDI1[z]: 0,33
DMDI1[s]: 67
DMDI2: 5
EAI[s]: 70



**Razões:**

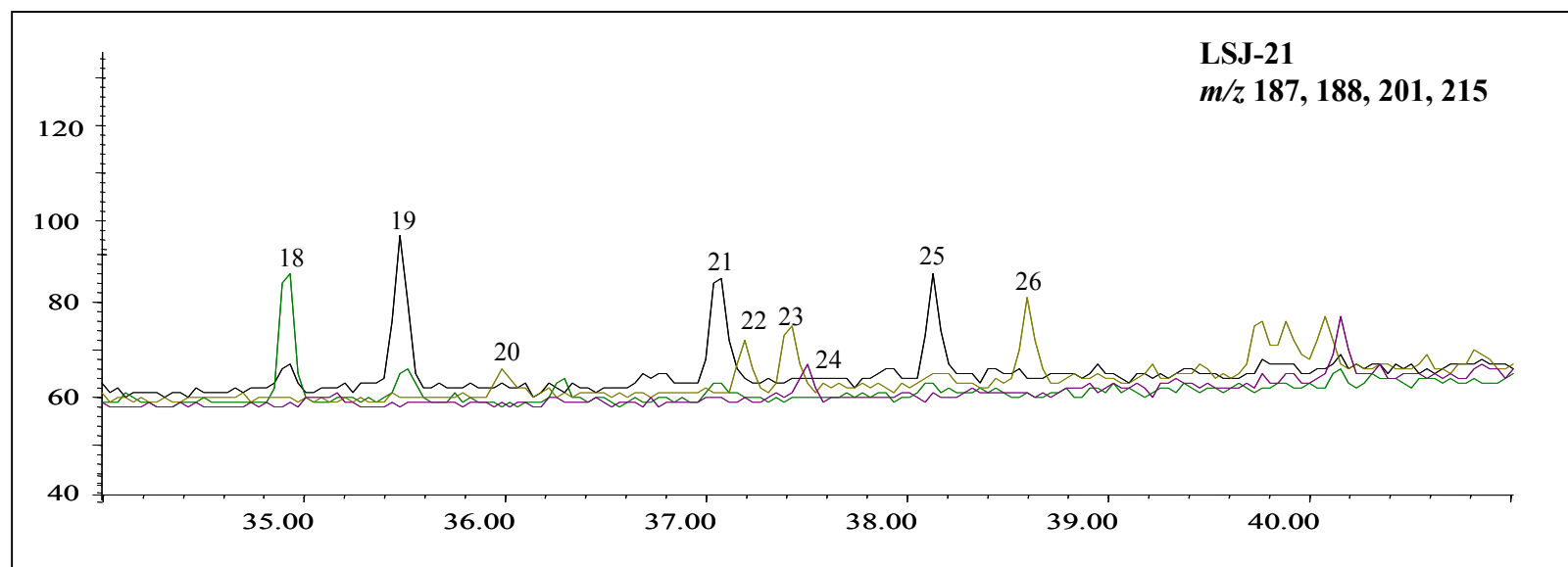
%MAI: 64
%MDI: 49
EAI[z]: 0,45
DMAI1: 0,54
TMAI1: 0,44
DMDI1[z]: 0,36
DMDI1[s]: 64
DMDI2: 51
EAI[s]: 69

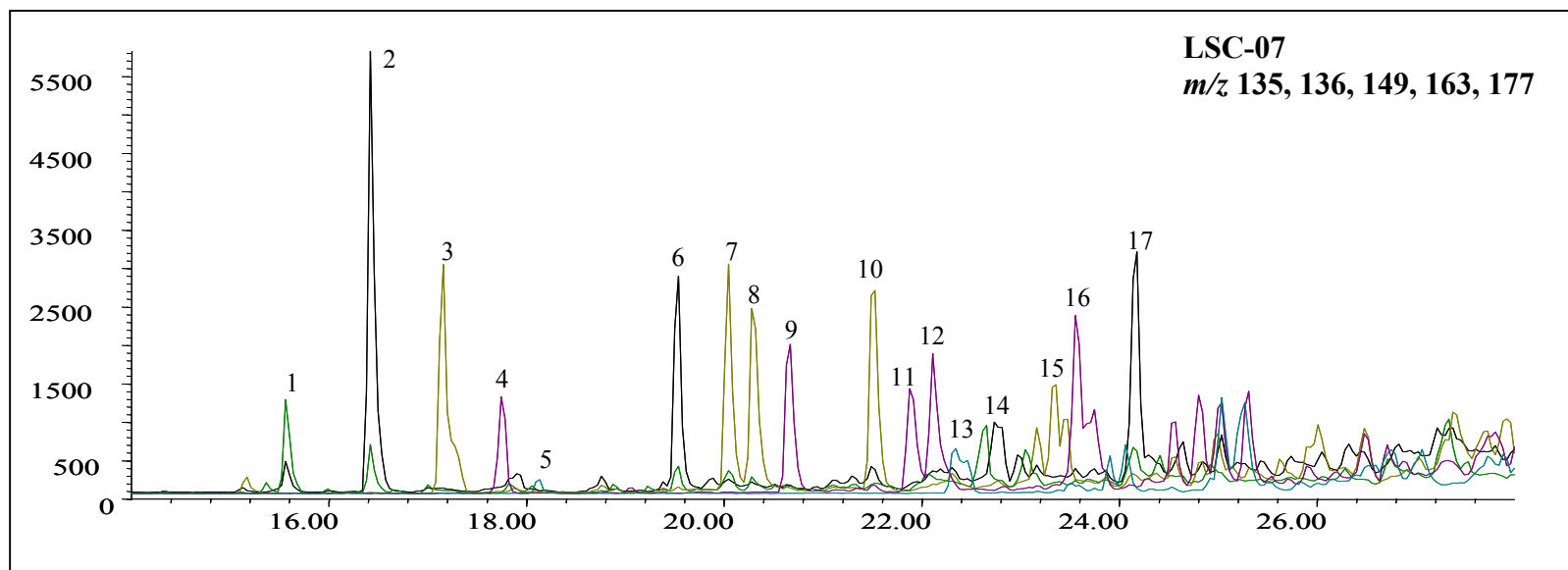




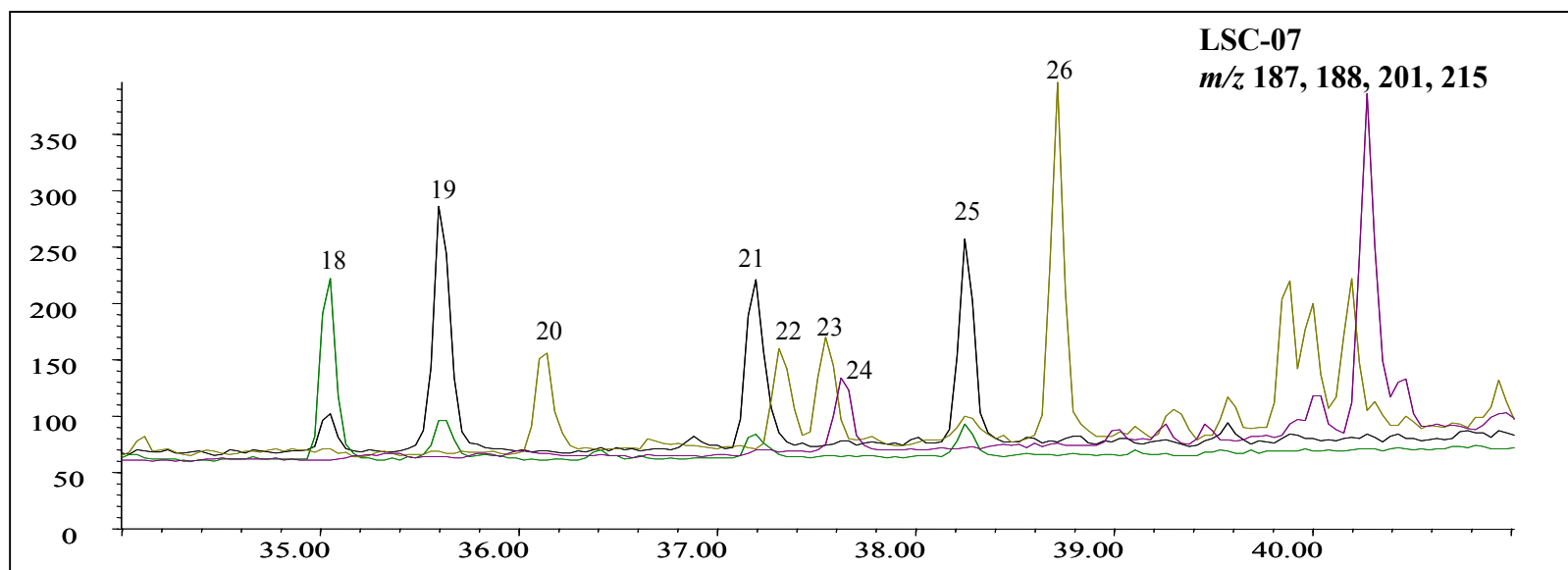
Razões:

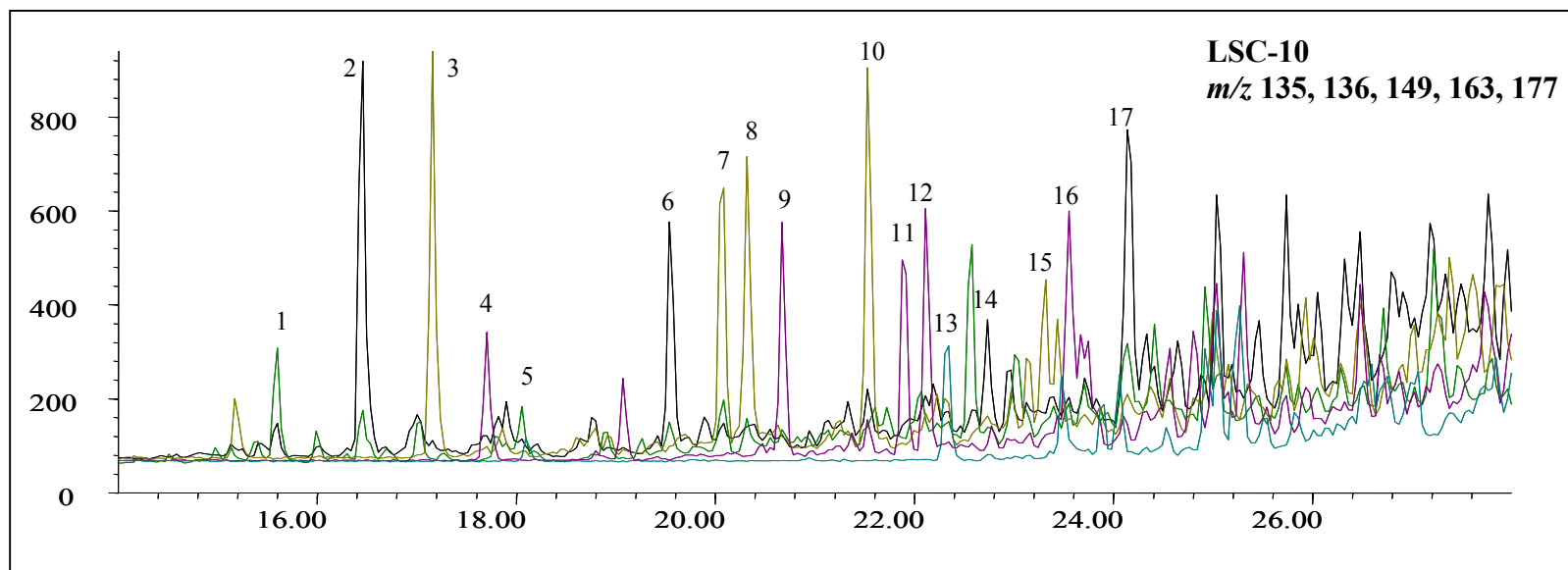
%MAI: 53
 %MDI: 42
 EAI[z]: 0,28
 DMAI1: 0,41
 TMAI1: 0,38
 DMDI1[z]: 0,27
 DMDI1[s]: 73
 DMDI2: 69
 EAI[s]: 78



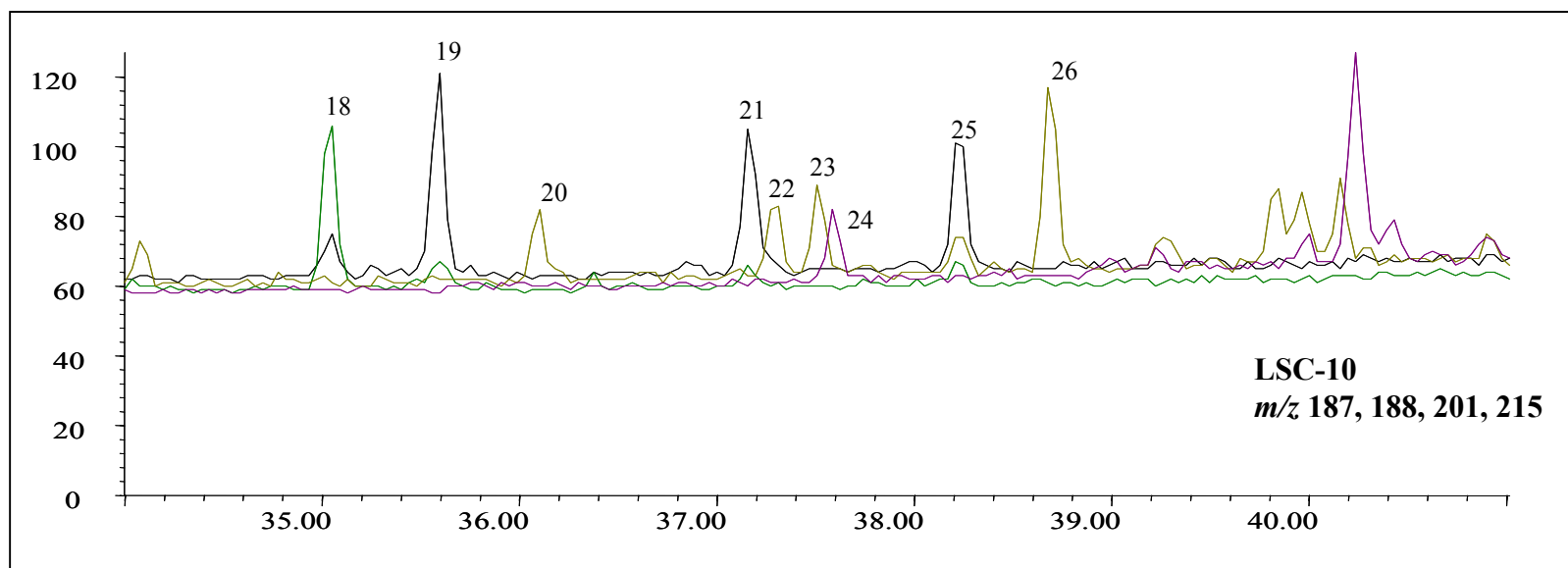
**Razões:**

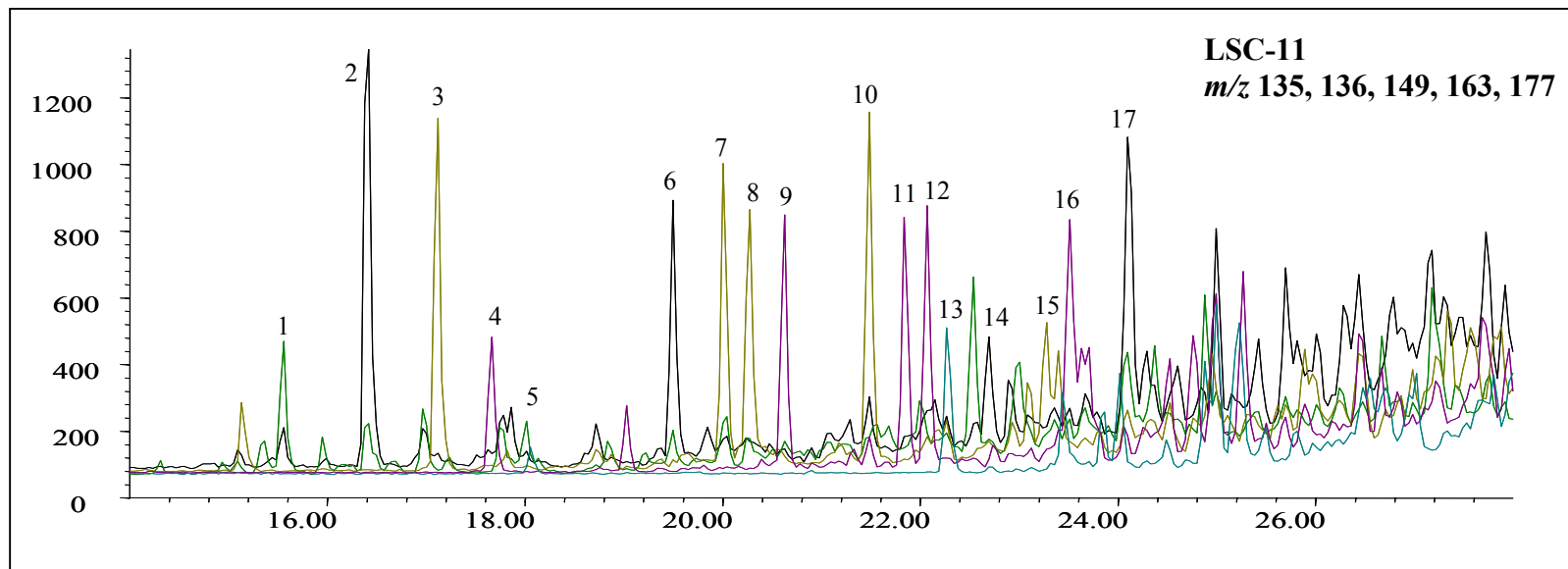
%MAI: 64
%MDI: 41
EAI[z]: 0,39
DMAI1: 0,53
TMAI1: 0,42
DMDI1[z]: 0,28
DMDI1[s]: 72
DMDI2: 51
EAI[s]: 72



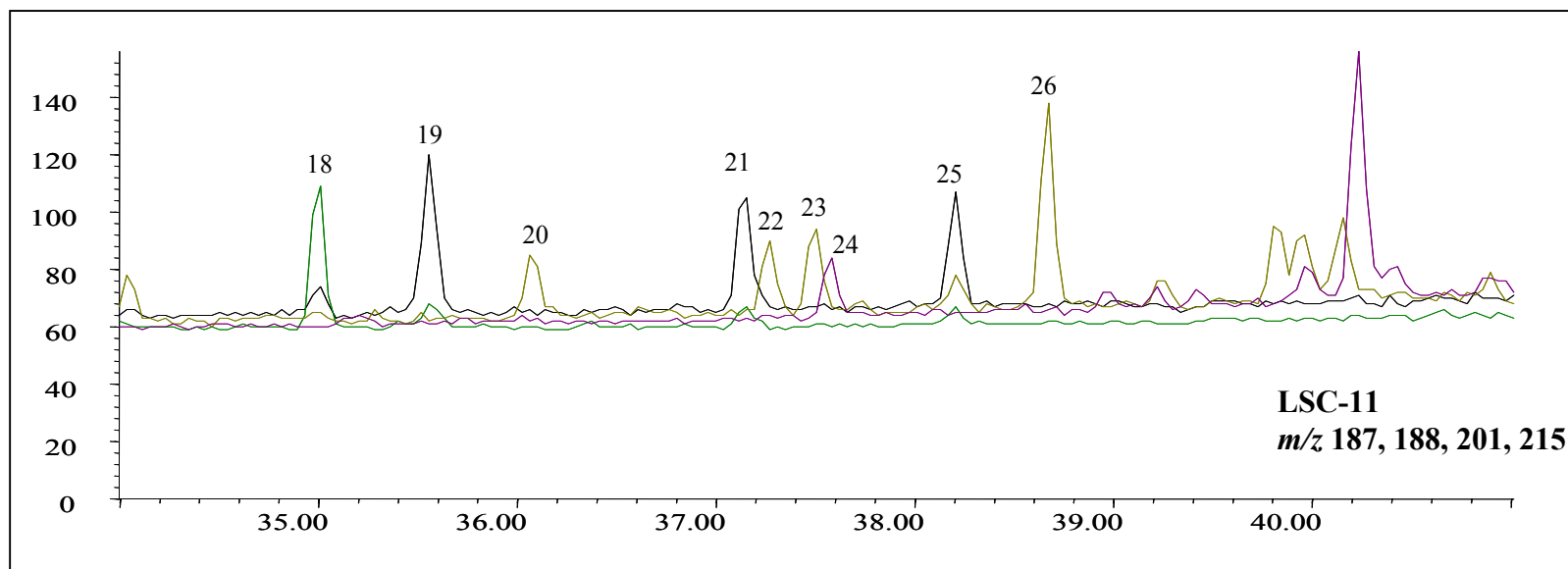
**Razões:**

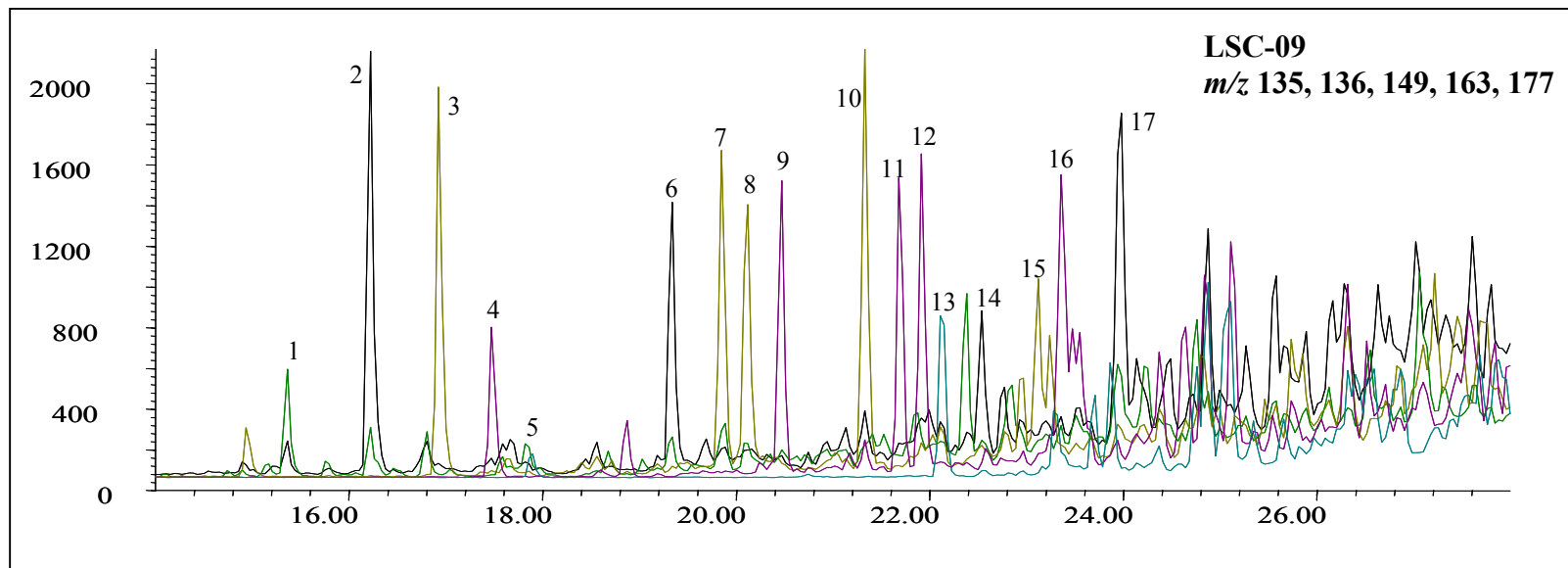
%MAI: 65
%MDI: 52
EAI[z]: 0,39
DMAI1: 0,49
TMAI1: 0,37
DMDI1[z]: 0,25
DMDI1[s]: 75
DMDI2: 57
EAI[s]: 72



**Razões:**

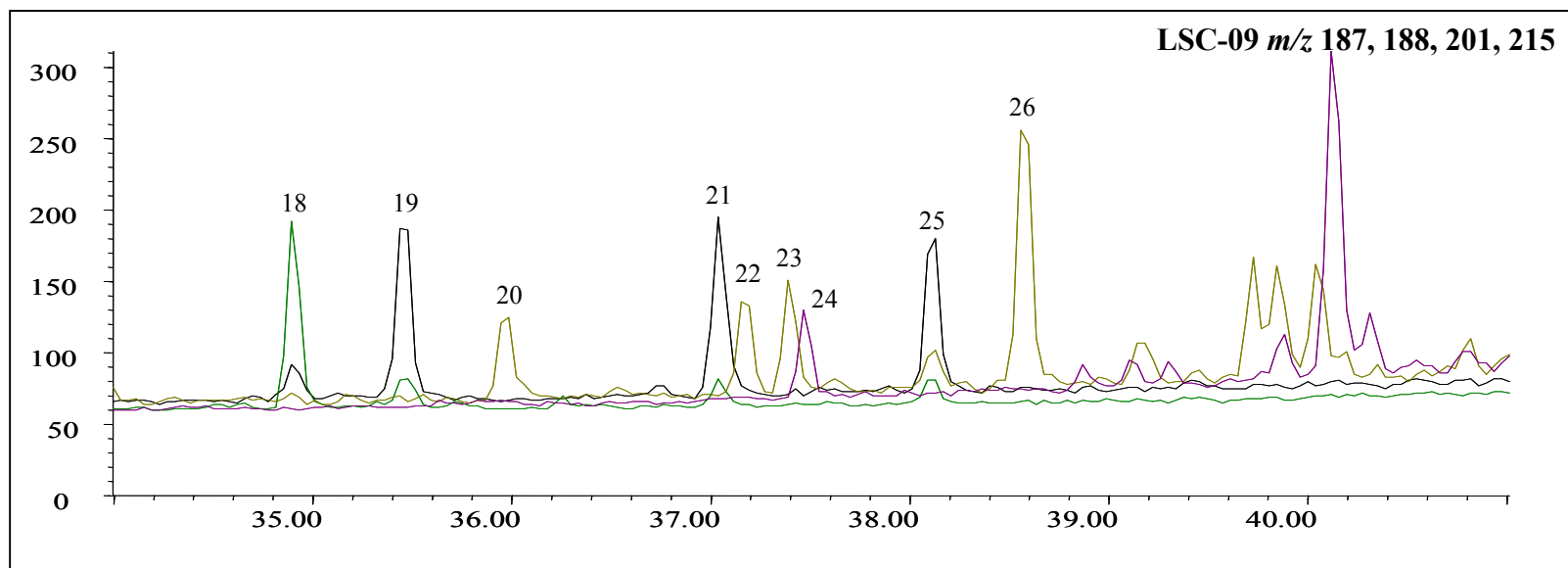
%MAI: 63
%MDI: 42
EAI[z]: 0,33
DMAI1: 0,50
TMAI1: 0,37
DMDI1[z]: 0,35
DMDI1[s]: 65
DMDI2: 46
EAI[s]: 75





Razões:

%MAI: 59
 %MDI: 37
 EAI[z]: 0,35
 DMAI1: 0,47
 TMAI1: 0,34
 DMDI1[z]: 0,26
 DMDI1[s]: 74
 DMDI2: 49
 EAI[s]: 74



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)