

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS NO ESTUDO GEOQUÍMICO DE  
MISTURAS DE ÓLEOS BIODEGRADADOS E NÃO-BIODEGRADADOS

Elizandra Cananéa de Sá

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

Aprovada por:

---

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Silvana Maria Barbanti, D.Sc.

---

Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado, Ph.D.

---

Prof. Nelson Francisco Favilla Ebecken, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2004

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

SÁ, ELIZANDRA CANANÉA

Aplicação de Técnicas Analíticas no Estudo Geoquímico de Misturas de Óleos Biodegradados e Não-Biodegradados [Rio de Janeiro] 2004.

XVIII, 284 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Civil, 2004).

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Mistura de óleos
2. Biodegradação
3. Geoquímica orgânica
4. Petróleo

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“Nós poderíamos ser muito melhores se não quiséssemos ser tão bons”.

(Freud)

*Ao Renato, meu marido e grande amigo.*

# Agradecimentos

Gostaria de oferecer meus sinceros votos de agradecimento:

\_\_ A Deus, pelo conforto nos momentos mais difíceis;

\_\_ Aos meus queridos pais e minha irmã pelo apoio incondicional, pela motivação e por depositar em mim tanta confiança;

\_\_ Ao meu grande amigo e marido Renato, pelo incentivo, paciência, apoio, perseverança e compreensão nos momentos de pânico e sofrimento;

\_\_ Ao Professor Luiz Landau, que foi o principal responsável por tornar possível a realização desse trabalho. Pelo empenho em garantir um curso de excelente infraestrutura e qualidade e pela compreensão das necessidades de cada pessoa que compõe sua equipe no Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia;

\_\_ Ao Dr. Luiz Antônio F. Trindade, gerente do Centro de Excelência em Geoquímica Orgânica (CEGEQ), por permitir a realização dos experimentos analíticos, me proporcionando a oportunidade de conviver com profissionais altamente qualificados e de manusear equipamentos de alta tecnologia;

\_\_ A Dr<sup>a</sup>. Silvana Maria Barbanti pela sua orientação acadêmica e pelo convívio, que foram imprescindíveis para o desenvolvimento desta dissertação e para o meu amadurecimento tanto profissional quanto pessoal;

\_\_ Ao Dr. Mike Moldowan pelo suporte técnico;

\_\_ A todos os técnicos que me ajudaram direta ou indiretamente para o desenvolvimento da pesquisa, pois sem eles nada disso teria se tornado realidade: Michele Pires, PC Mirres, Fatinha, Lígia, Maurieli, Gilbertinho, Helô, Rosiane, Michelle Gama, Verinha, Márcia, Jorge, Eduardo, Maurílio, Jussara, Dionísio, Eraldo, Paulo Velloso, Ralph, Ricardo, Ivanil, Baltazar, Alfredo e minha grande amiga Maria José;

\_\_ Aos funcionários do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ), em especial à Elinete, Bia e Damares;

\_\_ Ao geólogo Henrique Luiz de Barros Penteado, que além de ser uma pessoa excepcional, foi sumariamente eleito por mim, como um co-orientador. Um profissional extremamente atarefado, mas sempre preocupado em arrumar um “tempinho” para esclarecer minhas dúvidas. Enfim, dedico a ele meus sinceros agradecimentos;

\_\_ Ao geólogo Carlos Bandeira pelo suporte no tratamento estatístico dos dados. Agradeço as palavras de conforto e amizade, que foram de suma importância durante esta caminhada;

\_\_ Aos químicos Rosane e Alexandre pelo companheirismo e por terem se revelados grandes amigos;

\_\_ Aos seus sinceros amigos que sempre estiveram ao meu lado com uma palavra ou gesto de conforto: Caco, Papa Matar, Marquinho, Celeste, Hélen, Aninha, Érica, Alessandra, Lissandra, Patrícia e Michele;

\_\_ Ao CNPq e a ANP/PRH02 pelo apoio financeiro indispensável à realização deste trabalho;

\_\_ Aos funcionários do Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia (LAMCE) e da Secretária de Pós-Graduação da COPPE, em especial à Mônica, Sérgio e Magda (LAMCE) e Jairo, Bete e Rita (Sec. de Pós-Graduação).

\_\_ Finalizando, eu gostaria de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que esse sonho fosse possível.

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

## APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS NO ESTUDO GEOQUÍMICO DE MISTURAS DE ÓLEOS BIODEGRADADOS E NÃO-BIODEGRADADOS

Elizandra Cananéa de Sá

Julho/2004

Orientador: Luiz Landau  
Silvana Maria Barbanti

Programa: Engenharia Civil

Segundo dados geoquímicos, as acumulações de petróleo da Bacia de Campos são formadas por misturas de óleos biodegradado e não-biodegradado, e a proporção relativa entre eles é fator controlador da qualidade final do petróleo no reservatório. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento geoquímico das misturas de óleo e desenvolver uma metodologia que permita estimar a porcentagem de contribuição do óleo não-biodegradado em misturas de óleos, utilizando análises geoquímicas de rotina. As misturas de óleos preparadas em laboratório foram analisadas por diversas técnicas analíticas para avaliar tendências quanto à variação da proporcionalidade entre os óleos biodegradado e não-biodegradado. Os valores do grau API, teor de hidrocarbonetos saturados, razões de biomarcadores e razão de *UCM* (mistura complexa de compostos não resolvidos) contribuíram para estimar a proporção das misturas a partir do método de regressão linear múltipla seqüencial. Os valores da proporção experimental e da proporção estimada das misturas apresentaram comportamentos similares, sugerindo que tal metodologia pode ser uma ferramenta útil para estimar a qualidade do petróleo no reservatório, além de ser simples e rápida, uma vez que os dados necessários são gerados a partir de análises de rotina nos laboratórios de geoquímica.

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

APPLICATION OF ANALYTICAL TECHNIQUES IN THE GEOCHEMICAL STUDY OF  
MIXED OILS

Elizandra Cananéa de Sá.

July/2004

Advisor: Luiz Landau  
Silvana Maria Barbanti

Department: Civil Engineering

According to geochemical studies, the petroleum accumulations from the Campos Basin are the result of a mixing of biodegraded and nonbiodegraded oils from multiple episodes of charging, and the relative amount of each one controls the final oil quality. In this work, we propose to study the methodology to predict the amount of contribution of nonbiodegraded oil in the mixture, using results from several geochemical analyses. The results of API gravity, the percentage of saturated hydrocarbons, biomarker ratios and values of UCM (unresolved complex mixture) allowed the evaluation of trends of variations between the end members (biodegraded and nonbiodegraded oils) according to the increasing contribution of nonbiodegraded oil in the mixture. A multivariate linear method was used to estimate the amount of contribution of nonbiodegraded oil in the mixtures which were simulated in laboratory. The behaviour between the experimental and the estimated values of the contribution of nonbiodegraded oil in the mixtures are quite similar. Therefore, the methodology proposed could be used as a tool to evaluate the final quality of oils in reservoirs. It is simple, fast and it can be performed routinely in geochemical studies.

# Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xvi
Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	6
1.2. Objetivos.....	7
Capítulo 2.....	9
Aspectos Geológicos da Bacia de Campos.....	9
2.1. Área de Estudo.....	9
2.2. Geologia da Área de Estudo.....	12
2.2.1. Contexto Geodinâmico.....	12
2.2.2. Evolução da Margem Continental Brasileira.....	12
2.2.3. Evolução Tectono-Sedimentar da Bacia de Campos.....	18
2.3. Sistemas Petrolíferos da Bacia de Campos.....	21
2.3.1. Definição.....	21
2.3.2. Sistema Petrolífero Atual na Bacia de Campos.....	22
Capítulo 3.....	26
Geoquímica Orgânica.....	26
3.1. Introdução.....	26
3.2. A Origem do Petróleo.....	27
3.2.1. Composição Química do Petróleo.....	31
3.3. Biodegradação.....	35
3.3.1. Parâmetros Geoquímicos de Biodegradação.....	38
3.3.2. Efeitos do Processo de Biodegradação Frente aos Parâmetros Geoquímicos.....	54
3.3.3. Degradação Preferencial: Hopanos x Esteranos.....	59
3.4. Características Geoquímicas de Misturas de Óleos.....	64
Capítulo 4.....	71

Procedimentos Analíticos e Método de Trabalho .....	71
4.1. Seleção das Amostras.....	71
4.2. Preparação das Misturas.....	71
4.3. Registro das Amostras .....	72
4.4. Procedimentos e Técnicas Analíticas.....	73
4.4.1. Cromatografia Líquida Gravimétrica.....	75
4.4.2. Cromatografia em Camada Fina por Detecção por Ionização de Chama ( <i>FID</i> ).....	78
4.4.3. Cromatografia em Fase Gasosa (CG).....	82
4.4.4. Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).....	85
4.4.5. Isótopos Estáveis de Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) .....	90
4.4.6. Determinação do Grau API (Densidade).....	91
4.4.7. Métodos de Evaporação de Solvente das Frações de Hidrocarbonetos Saturados .....	92
4.5. Método de Trabalho .....	94
Capítulo 5.....	96
Discussão dos Resultados.....	96
5.1. Caracterização Geoquímica dos Óleos Originais ( <i>End-Members</i> ) .	96
5.1.1. Óleos não-biodegradados .....	96
5.1.2. Óleos biodegradados .....	106
5.2. As Misturas A/B e C/D.....	118
5.3. Interpretação dos Resultados Obtidos .....	122
5.3.1. Parâmetros Globais ( <i>bulk</i> ).....	122
5.3.2. <i>n</i> -Alcanos, Isoprenóides e <i>UCM</i> .....	124
5.3.3. Biomarcadores .....	135
5.3.4. Razão Isotópica do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) .....	147
5.3.5. Análise Elementar .....	148
5.4. Avaliação dos Métodos de Evaporação do Solvente das Frações de Hidrocarbonetos Saturados.....	151
5.5. Testes Estatísticos .....	157
5.5.1. Correlações das Variáveis Analisadas .....	157
5.5.2. Validação do Modelo de Regressão Múltipla .....	175
Capítulo 6.....	157

Conclusões.....	190
Sugestões.....	194
Referências Bibliográficas .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Apêndices.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Apêndice I.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Apêndice II.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Apêndice III.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

# Índice de Figuras

Figura 1.1a: Cromatograma do óleo total (CG). .....	4
Figura 2.1: Localização da Bacia de Campos, mostrando a distribuição dos campos de petróleo (GUARDADO <i>et al.</i> , 1997). .....	10
Figura 2.2: Mapa de localização da Bacia de Campos, limitada pelos Altos de Vitória (Norte) e Cabo Frio (Sul) (GUARDADO <i>et al.</i> , 1989). .....	11
Figura 2.3: Carta estratigráfica da Bacia de Campos (modificado de RANGEL <i>et al.</i> , 1994). .....	20
Figura 2.4: Carta de eventos do sistema petrolífero Lagoa Feia-Carapebus (!) da Bacia de Campos (modificado de MELLO <i>et al.</i> , 1994). .....	22
Figura 2.5: Perfil geoquímico dos depósitos lacustres salinos que indica o potencial gerador de hidrocarbonetos da Formação Lagoa Feia (GUARDADO <i>et al.</i> , 2000). .....	23
Figura 3.1: Esquema geral das transformações físico-químicas da matéria orgânica (modificado de TISSOT & WELTE, 1984). .....	30
Figura 3.2: Exemplos de hidrocarbonetos saturados. ....	31
Figura 3.3: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos. ....	32
Figura 3.4: Esquema de uma possível estrutura micelar de asfaltenos e resinas encontrada em óleos (transcrito de TISSOT & WELTE, 1984). .....	33
Figura 3.5: Estrutura hipotética do asfaleno de um óleo californiano (SPEIGHT, 1991). .....	34
Figura 3.6: Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (SPEIGHT, 1991). .....	34
Figura 3.7: Esquema de oxidação microbiológica exemplificada pela conversão do <i>n</i> -butano à cetona e ácido carboxílico (transcrito de HUNT, 1984). .....	37
Figura 3.8: Efeitos dos diversos níveis de biodegradação sobre a composição dos óleos (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993). .....	38
Figura 3.9: Cromatograma dos <i>n</i> -alcanos e isoprenóides presentes de uma amostra de óleo derivado de um ambiente lacustre de água doce. ....	41
Figura 3.10: Estrutura molecular da clorofila de seus derivados: porfirinas (DPEP), fitol, fitano e pristano (HUNT, 1996). .....	43

Figura 3.11: Cromatograma de massas m/z 191 mostrando o padrão de distribuição do terpanos tricíclicos. ....	46
Figura 3.12: Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (transcrito de PETERS & MOLDOWAN, 1993). ....	48
Figura 3.13: Cromatograma de massas m/z 191 mostrando o padrão de distribuição do terpanos pentacíclicos. ....	49
Figura 3.14: Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (transcrito de PETERS & MOLDOWAN, 1993). ....	50
Figura 3.15: As principais estruturas dos esteróis (C <sub>27</sub> –C <sub>30</sub> ) e seus esteranos correspondentes (HUNT, 1996; WAPLES & MACHIHARA, 1991). ....	52
Figura 3.16: Representação esquemática do rearranjo molecular dos diasterenos para obtenção dos diasteranos (modificada de PETERS & MOLDOWAN, 1993). ....	53
Figura 3.17: Representação esquemática da obtenção dos valores do UCM das amostras. ....	56
Figura 3.18: Cromatogramas de massas m/z 191 e 217 de uma amostra de óleo degradada pela primeira rota de biodegradação. ....	62
Figura 3.19: Cromatogramas de massas m/z 191 e 217 de um óleo degradado pela segunda rota de biodegradação. ....	63
Figura 3.20: Estrutura molecular do hopano (A) e dos 25-norhopanos (B), respectivamente. ....	65
Figura 3.21a: Cromatograma do óleo total (CG) ....	68
Figura 4.1: Fluxograma dos procedimentos realizados nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica do Cenpes/Petrobras. ....	74
Figura 4.2: Fluxograma dos procedimentos analíticos para os experimentos I, II e III para avaliar os diferentes métodos de evaporação dos solventes das frações de hidrocarbonetos saturados. Padrão I ( <i>surrogate</i> ) refere-se a uma solução de concentração definida composta por uma mistura de <i>n</i> -alcanos perdeuterados ( <i>n</i> -C <sub>12</sub> , <i>n</i> -C <sub>20</sub> , <i>n</i> -C <sub>24</sub> e <i>n</i> -C <sub>36</sub> ) e Padrão II (interno) refere-se a uma solução de concentração definida composta por <i>n</i> -C <sub>16</sub> perdeuterado. ....	75
Figura 4.3: Diagrama esquemático do processo de separação por cromatografia em coluna (modificado de COLLINS <i>et al.</i> , 1997). ....	76

Figura 4.4: Diagrama esquemático do processo de cromatografia em camada fina (modificado de COLLINS <i>et al.</i> , 1997).....	79
Figura 4.5: Diagrama esquemático do processo cromatografia em fase gasosa (modificado de COLLINS <i>et al.</i> , 1997). .....	83
Figura 4.6: Equipamento de cromatografia em fase gasosa utilizado. ....	84
Figura 4.7: Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993). .....	86
Figura 4.8: Equipamento de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas para análise de biomarcadores. ....	89
Figura 5.1a: Cromatograma do óleo A (não-biodegradado).....	97
Figura 5.2a: Cromatograma de massas m/z 191 do óleo A (não-biodegradado). .....	100
Figura 5.3a: Cromatograma de massas m/z 177 do óleo A (não-biodegradado). .....	102
Figura 5.4a: Cromatograma de massas m/z 217 do óleo A (não-biodegradado). .....	104
Figura 5.5a: Cromatograma do óleo B (biodegradado).....	107
Figura 5.6a: Cromatograma de massas m/z 177 do óleo B (biodegradado)..	110
Figura 5.7a: Cromatograma de massas m/z 177 do óleo D (biodegradado)..	114
Figura 5.8: Diagrama ternário mostrando a distribuição dos C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> e C <sub>29</sub> esteranos regulares (m/z 217) dos óleos selecionados para a simulação das misturas A/B e C/D.....	119
Figura 5.9: Cromatogramas das misturas A/B nas proporções de 10, 20, 40, 50, 80 e 90% relativas ao óleo A (não-biodegradado). ....	120
Figura 5.10: Cromatogramas das misturas C/D nas proporções de 10, 20, 40, 50, 80 e 90% relativas ao óleo C (não-biodegradado). ....	121
Figura 5.11a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação ao grau API. ....	123
Figura 5.12a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão pristano/fitano.....	125
Figura 5.13: Diagrama esquemático da procedência dos hidrocarbonetos saturados presentes nas misturas A/B.....	128
Figura 5.14a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à concentração de pristano presente nas misturas.....	129

Figura 5.15: Esquema comparativo do aumento da abundância relativa da <i>UCM</i> frente ao aumento de contribuição do óleo B (biodegradado) nas misturas. ....	131
Figura 5.16: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão <i>n</i> -alcanos/área total (%). ....	134
Figura 5.17: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão hopanos/esteranos. ....	136
Figura 5.18: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão 25-norhopanos/ $C_{30}$ -hopanos. ....	137
Figura 5.19: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão $C_{29}$ -25-norhopano/ $C_{29}$ -hopano. ....	138
Figura 5.20: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão terpanos tricíclicos/hopanos. ....	139
Figura 5.21: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão $C_{23}$ -terpano tricíclico/hopanos. ....	139
Figura 5.22: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão $C_{24}$ -terpano tetracíclico/hopanos. ....	140
Figura 5.23: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão diasteranos/esteranos regulares. ....	141
Figura 5.24: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão $C_{30}$ -tetracíclicos poliprenóides/ $C_{27}$ -diasteranos. ....	142
Figura 5.25a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação a concentração do 25-norhopano em ppm (m/z 177). ....	146
Figura 5.26: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}C$ ). ....	148
Figura 5.27: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação ao teor dos elementos químicos presentes nas misturas A/B. ....	149
Figura 5.28: Variação do teor dos elementos químicos presentes nos óleos originais A (não-biodegradados) e B (biodegradado). ....	150
Figura 5.29: Comparação dos resultados obtidos por cromatografia em fase gasosa do óleo total e das frações de hidrocarbonetos saturados referentes aos diferentes métodos de evaporação do solvente. ....	153

Figura 5.30: Comparação das porcentagens de perda das frações de hidrocarbonetos saturados referentes aos diferentes métodos de evaporação do solvente (experimentos I, II e III). .....	154
Figura 5.31: Comparação do comportamento do somatório de faixas de <i>n</i> -alcanos frente aos experimentos propostos.....	156
Figura 5.32: Comparação do comportamento das razões pristano/fitano, pristano/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> e fitano/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> frente aos experimentos propostos.....	156
Figura 5.33: Comportamento do erro padrão (%) em função do aumento da contribuição do óleo não-biodegradado nas misturas A/B. ....	167
Figura 5.34a: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo método de regressão. ....	167
Figura 5.35: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação ao grau API. ....	178
Figura 5.36: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação ao teor de hidrocarbonetos saturados (%). ....	178
Figura 5.37: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação à razão <i>n</i> -alcanos/área total.....	179
Figura 5.38: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação à razão hopanos/esteranos.....	179
Figura 5.39: Comportamento do erro padrão (%) em função do aumento da contribuição do óleo não-biodegradado nas misturas C/D.....	182
Figura 5.40a: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo método de regressão para as misturas C/D.....	182

# Índice de Tabelas

Tabela 2.1:Quadro estratigráfico simplificado da margem continental brasileira (modificado de CHANG & KOWSMAMM, 1987). .....	13
Tabela 3.1: Relação precursor/produto (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).....	43
Tabela 4.1: Relação das misturas com suas respectivas nomenclaturas e registros. ....	73
Tabela 4.2: Relação dos principais íons utilizados para monitorar vários biomarcadores e outros compostos. ....	90
Tabela 4.3: Procedimentos analíticos adotados nos experimentos de avaliação dos métodos de evaporação do solvente da fração de hidrocarbonetos saturados. ....	93
Tabela 5.1: Razões obtidas por cromatografia em fase gasosa (CG) dos óleos A e C (não-biodegradados). ....	99
Tabela 5.2: Razões de biomarcadores dos óleos A e C (não-biodegradados). ....	106
Tabela 5.3: Parâmetros globais ( <i>bulk</i> ) dos óleos A e C (não-biodegradados). ....	106
Tabela 5.4: Razões de biomarcadores dos óleos B e D (biodegradados). ....	117
Tabela 5.5: Parâmetros globais ( <i>bulk</i> ) dos óleos B e D (biodegradados). ....	117
Tabela 5.6: Distribuição dos C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> e C <sub>29</sub> esteranos regulares dos óleos originais.....	118
Tabela 5.7: Valores de grau API, teor de hidrocarbonetos saturados e proporção das misturas A/B.....	124
Tabela 5.8: Resultados da análise por cromatografia em fase gasosa do óleo total. ....	127
Tabela 5.9: Valores da razão <i>n</i> -alcanos/área total (%) obtidos por cromatografia em fase gasosa.....	133
Tabela 5.10: Resultados das razões de biomarcadores selecionadas.....	143
Tabela 5.11: Concentrações em ppm de biomarcadores.....	145

Tabela 5.12: Resultados dos teores dos elementos químicos presentes nas misturas A/B obtidos por análise elementar. ....	150
Tabela 5.13: Coeficientes de correlação das 16 variáveis analisadas neste estudo. ....	159
Tabela 5.14: Sumário da regressão múltipla seqüencial da variável dependente proporção estimada. ....	164
Tabela 5.15: Valores da proporção estimada das misturas a partir da equação de regressão linear múltipla seqüencial. ....	170
Tabela 5.16: Valores da proporção estimada das misturas em função do grau API. ....	171
Tabela 5.17: Valores da proporção estimada das misturas em função do teor de hidrocarbonetos saturados (%). ....	172
Tabela 5.18: Valores da proporção estimada das misturas em função da razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos. ....	173
Tabela 5.19: Valores da proporção estimada das misturas em função da razão <i>n</i> -alcanos/área total. ....	174
Tabela 5.20: Valores das principais variáveis independentes das misturas C/D. ....	176
Tabela 5.21: Coeficiente de correlação das 4 variáveis independentes principais analisadas para as misturas C/D. ....	177
Tabela 5.22: Sumário da regressão múltipla seqüencial da variável dependente das misturas C/D. ....	180
Tabela 5.23: Valores da proporção estimada das misturas C/D a partir da equação proposta pelo modelo de regressão linear. ....	185
Tabela 5.24: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função do grau API. ....	186
Tabela 5.25: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função do teor de hidrocarbonetos saturados (%). ....	187
Tabela 5.26: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função da razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos. ....	188
Tabela 5.27: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função da razão <i>n</i> -alcanos/área total. ....	189

# Capítulo 1

## Introdução

Segundo RÖLING *et al.* (2003) a maioria das reservas de petróleo do mundo apresenta algum grau de biodegradação. Por isso, é comum nas grandes empresas petrolíferas avaliar os riscos de exploração de óleos degradados. Assim, reservas de óleos menos lucrativas requerem estudos a respeito da estimativa do grau de biodegradação esperado. Entretanto, estas atividades dependem de conhecimentos sobre o mecanismo de degradação dos hidrocarbonetos nos reservatórios de petróleo, os microorganismos envolvidos e as condições favoráveis para a ocorrência do processo de biodegradação.

Nos últimos anos, os geoquímicos orgânicos têm feito avanços significativos a respeito do processo de degradação de óleos em subsuperfície. Durante o processo de biodegradação, observa-se a remoção gradativa de algumas classes de compostos orgânicos e conseqüente aumento da densidade, teor de enxofre, acidez e viscosidade (RÖLING *et al.*, 2003). Estas mudanças apresentam conseqüências econômicas negativas para a área de exploração e produção de petróleo e para as operações de refino.

Segundo HUANG *et al.* (2004), apesar dos avanços obtidos pelos geoquímicos na tentativa de estudar detalhadamente o mecanismo de biodegradação de óleos em subsuperfície, em muitos casos a biodegradação pode ser explicada

por fatores geológicos como a mistura de óleos, que define a composição final do óleo e suas propriedades físicas.

No Brasil, a maioria das acumulações de petróleo em algumas bacias sedimentares da margem continental é formada por misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados, e a proporção relativa entre eles é um dos fatores controladores da qualidade do petróleo no reservatório (CERQUEIRA *et al.*, 2002).

Em algumas situações, a análise geoquímica de óleos resulta em dados aparentemente contraditórios com a literatura, os quais necessitam de uma avaliação mais detalhada quanto ao processo de acumulação do petróleo no reservatório. Como exemplo, pode-se citar os óleos que contêm evidências de biodegradação variando de moderada a severa, baseada na presença de hopanos desmetilados e evidências da presença de hidrocarbonetos alifáticos leves (*n*-alcanos), que são normalmente degradados durante o estágio inicial do processo de biodegradação (ROONEY *et al.*, 1998).

O processo de biodegradação inicia-se pela ação de águas meteóricas que carregam o oxigênio juntamente com os microorganismos para dentro do reservatório que entra em contato com o óleo acumulado provocando a remoção ou alteração de várias classes de compostos orgânicos (TISSOT & WELTE, 1984).

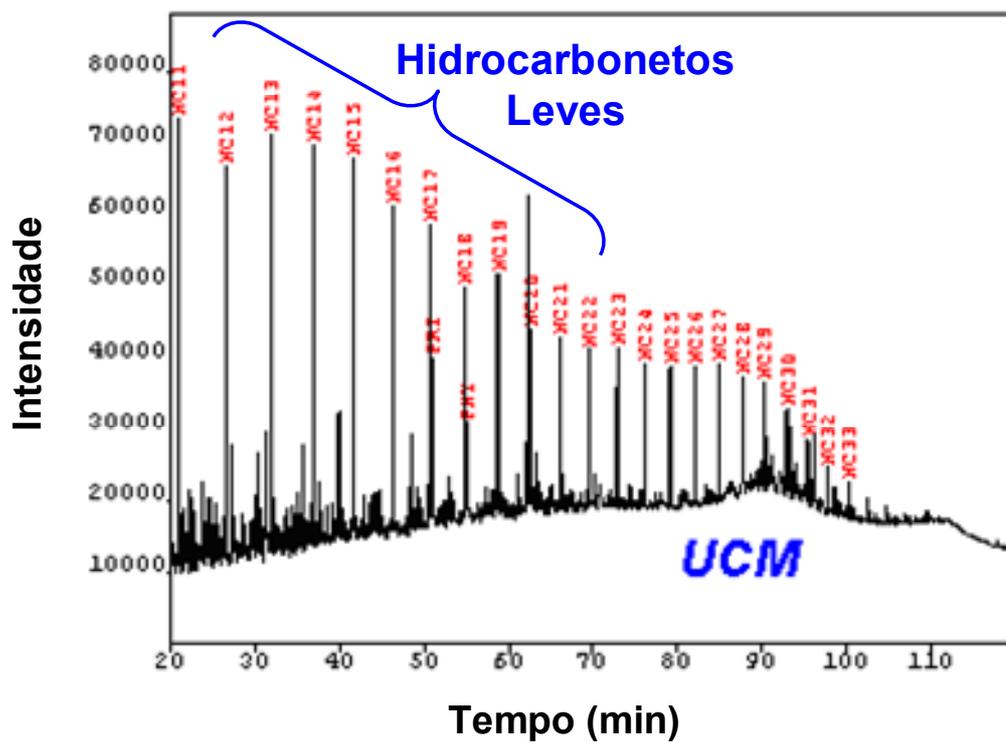
Os hopanos desmetilados, ou ainda 25-norhopanos, são compostos característicos de óleos biodegradados e são considerados produtos do processo de biodegradação severa dos hopanos (VOLKMAN *et al.*, 1983a). Estes compostos também podem ser encontrados em misturas de óleos de diferentes graus de biodegradação.

Segundo VOLKMAN *et al.* (1983a, 1983b), as acumulações de misturas de duas ou mais cargas de óleo durante o preenchimento do reservatório podem explicar a presença do composto 25-norhopano juntamente com os hidrocarbonetos alifáticos leves (*n*-alcanos) (Figura 1.1).

Outros parâmetros geoquímicos como densidade, teor de enxofre, viscosidade e presença da mistura complexa de compostos não resolvidos (*UCM - unresolved complex mixture*) podem ser utilizados como indicadores para estimar a porcentagem de contribuição do óleo biodegradado em misturas de óleos (ROONEY *et al.*, 1998).

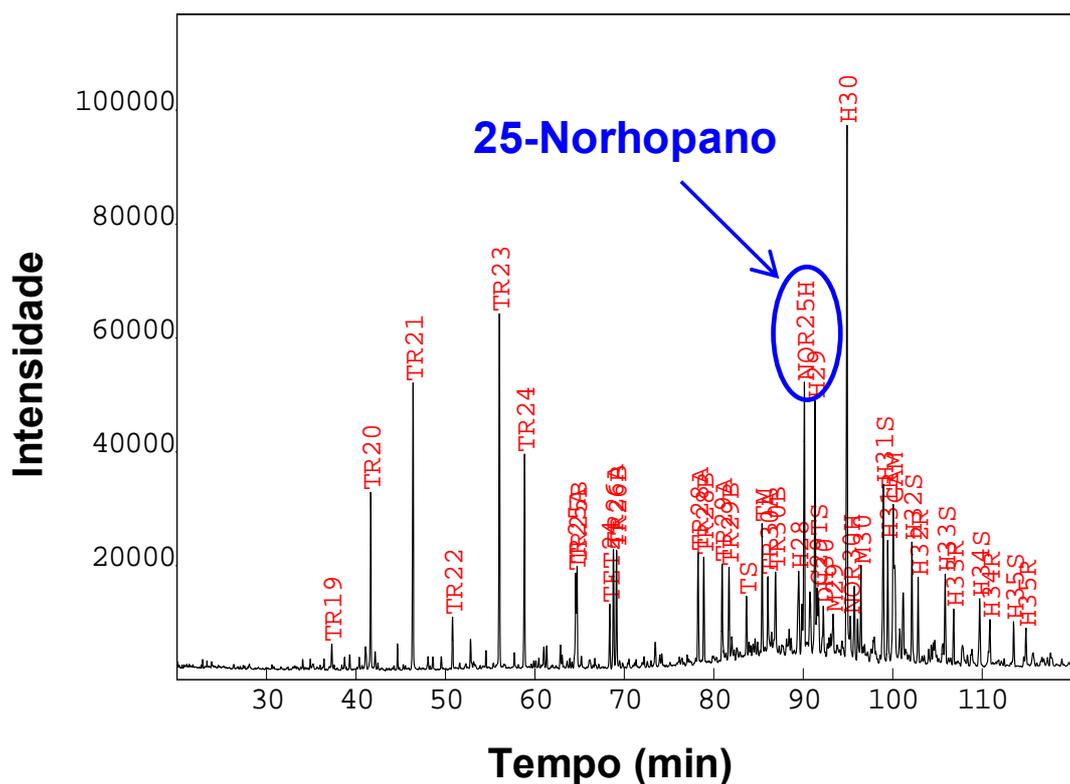
Do ponto de vista da produção, a estimativa da porcentagem de contribuição do óleo biodegradado em misturas de óleos é de grande utilidade, pois permite auxiliar nas estratégias para a completação e produção mais otimizadas dos campos de petróleo.

Os principais fatores que causam diferenças na qualidade e na composição dos óleos são especificamente: ambiente deposicional da rocha geradora, grau de evolução térmica, migração primária e secundária, biodegradação e segregação gravitacional (LEWAN, 1993). De um modo geral, os óleos de boa qualidade apresentam altos valores de grau API, baixo conteúdo de enxofre, enriquecimento da fração de hidrocarbonetos saturados, é oriundo de rochas geradoras não marinhas maduras, e migram a grandes distâncias ou sofrem alteração térmica secundária significativa. Em contrapartida, os óleos de baixa qualidade apresentam baixos valores de grau API, alto conteúdo de enxofre, perda da fração de hidrocarbonetos saturados, é oriundo de rochas marinhas (carbonáticas) de baixa maturação térmica, apresentam condições de migração a curtas distâncias e alteração significativa na composição química provocada por ação de bactérias (HUNT, 1996). Entre estes dois extremos ocorre uma grande variedade de petróleos de qualidades bem distintas, principalmente nas bacias onde ocorrem processos relacionados à biodegradação e à mistura de óleos, como por exemplo, nas bacias de Campos, Potiguar, Espírito Santo, Sergipe-Alagoas e Ceará.



<b>NC11</b>	Undecano	<b>NC22</b>	Docosano
<b>NC12</b>	Dodecano	<b>NC23</b>	Tricosano
<b>NC13</b>	Tridecano	<b>NC24</b>	Tetricosano
<b>NC14</b>	Tetradecano	<b>NC25</b>	Pentacosano
<b>NC15</b>	Pentadecano	<b>NC26</b>	Hexacosano
<b>NC16</b>	Hexadecano	<b>NC27</b>	Heptacosano
<b>NC17</b>	Heptadecano	<b>NC28</b>	Octacosano
<b>PRI</b>	Pristano	<b>NC29</b>	Nonacosano
<b>NC18</b>	Octadecano	<b>NC30</b>	Triacontano
<b>PHY</b>	Fitano	<b>NC31</b>	Henicontano
<b>NC19</b>	Nonadecano	<b>NC32</b>	Docontano
<b>NC20</b>	Icosano	<b>NC33</b>	Tricontano
<b>NC21</b>	Henicosano		

Figura 1.1a: Cromatograma do óleo total (CG).



<b>TR19</b>	C <sub>19</sub> -terpano tricíclico	<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17 $\alpha$ (H)-trisorhopano
<b>TR20</b>	C <sub>20</sub> -terpano tricíclico	<b>H28</b>	17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisorhopano
<b>TR21</b>	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano
<b>TR22</b>	C <sub>22</sub> -terpano tricíclico	<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopano
<b>TR23</b>	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico	<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano
<b>TR24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tricíclico	<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano
<b>TR25</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-norhopano
<b>TR26</b>	C <sub>26</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>M30</b>	moretano
<b>TR 28</b>	C <sub>28</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22R+22S)
<b>TR29</b>	C <sub>29</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>TET24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18 $\alpha$ (H)-trisorhopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopano (22R+22S)

Figura 1.1b: Cromatograma de massas referente ao íon m/z 191.

Na presente dissertação, foram selecionados quatro óleos da Bacia de Campos, sendo dois biodegradados (óleos B e D) e dois não-biodegradados (óleos A e C). Foram preparadas duas misturas em diferentes proporções com o propósito de simular o processo de mistura de óleos biodegradado e não-biodegradado que ocorre frequentemente em reservatórios de petróleo. Estas misturas foram analisadas por diferentes técnicas analíticas para se estudar o

comportamento dos parâmetros geoquímicos a partir do aumento da porcentagem de contribuição de óleo biodegradado em misturas de óleos. O objetivo deste trabalho foi desta forma, contribuir para uma melhor compreensão das características geoquímicas de misturas de óleos e estimar a proporcionalidade entre os óleos biodegradados e não-biodegradados e assim contribuir com subsídios para estudos futuros.

## **1.1. Motivação**

Estudos mostram que o processo de biodegradação ocorre na maioria dos reservatórios de petróleo em grande parte do mundo, o que reduz consideravelmente a sua qualidade. A degradação bacteriana proporciona um decréscimo sistemático da fração de hidrocarbonetos saturados, que é considerada a fração mais nobre do petróleo. Além disso, provoca uma diminuição considerável do grau API e um aumento do teor de enxofre e da viscosidade dos óleos, resultando em conseqüências econômicas negativas do ponto de vista exploratório e de refino. Portanto, a estimativa do grau de biodegradação em óleos é um dos fatores importantes para minimizar os riscos de exploração de óleos degradados.

Atualmente, a Bacia de Campos representa o maior patrimônio petrolífero do país e onde a questão da biodegradação e o processo de misturas entre óleos biodegradado e não-biodegradado são mais acentuados (DIAS *et al.*, 1990).

A estimativa da porcentagem de contribuição do óleo biodegradado em misturas de óleos permite avaliar a qualidade dos petróleos a serem explorados. Do ponto de vista exploratório, a estimativa desta grandeza pode ser uma ferramenta importante para subsidiar decisões importantes, pois pode auxiliar nas estratégias para a completação e produção mais otimizada dos campos de petróleo.

## 1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo contribuir para uma melhor compreensão das características geoquímicas de misturas de óleos e estudar mais detalhadamente a metodologia que permite estimar a porcentagem de contribuição do óleo não-biodegradado em misturas de óleos, proposta por CERQUEIRA *et al.*, (2002).

Outro objetivo é investigar se o aumento da contribuição do óleo não-biodegradado em misturas de óleos poderia provocar alterações nos dados geoquímicos, ou seja, alterar resultados obtidos por diversas técnicas analíticas como cromatografia em fase gasosa (CG), cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), razão isotópica do carbono ( $\delta C^{13}$ ) e parâmetros globais como o grau API, viscosidade e teor de níquel, enxofre e vanádio.

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas analíticas aplicadas em geoquímica orgânica, investigar parâmetros que possam expressar tendências de variações entre o óleo biodegradado e não-biodegradado a partir do aumento da porcentagem de contribuição do óleo não-biodegradado na mistura.

Outro propósito é avaliar a eficiência de diversos procedimentos analíticos (manipulação das amostras) referente à perda de hidrocarbonetos de baixo peso molecular durante o processo de evaporação do solvente das frações de hidrocarbonetos saturados do petróleo. A perda de hidrocarbonetos saturados abaixo de  $n-C_{20}$  pode alterar a assinatura original de uma amostra de óleo.

A importância deste método está associada ao grande número de acumulações resultantes da mistura de óleos biodegradados e não-biodegradados nas bacias sedimentares brasileiras.

O método tem como proposta viabilizar um custo mínimo, uma vez que os dados necessários são oriundos de análises de rotina dos laboratórios de geoquímica, não havendo, portanto, nenhum gasto adicional.

# Capítulo 2

## Aspectos Geológicos da Bacia de Campos

### 2.1. Área de Estudo

As amostras selecionadas para o presente estudo são provenientes de poços da Bacia de Campos (Figura 2.1) (GUARDADO *et al.*, 1997). Dentre as bacias da margem continental brasileiras, a Bacia de Campos é a maior produtora de petróleo, detentora de aproximadamente 80% da produção nacional e onde a questão da biodegradação e das misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados é das mais acentuadas (GUARDADO *et al.*, 1997).

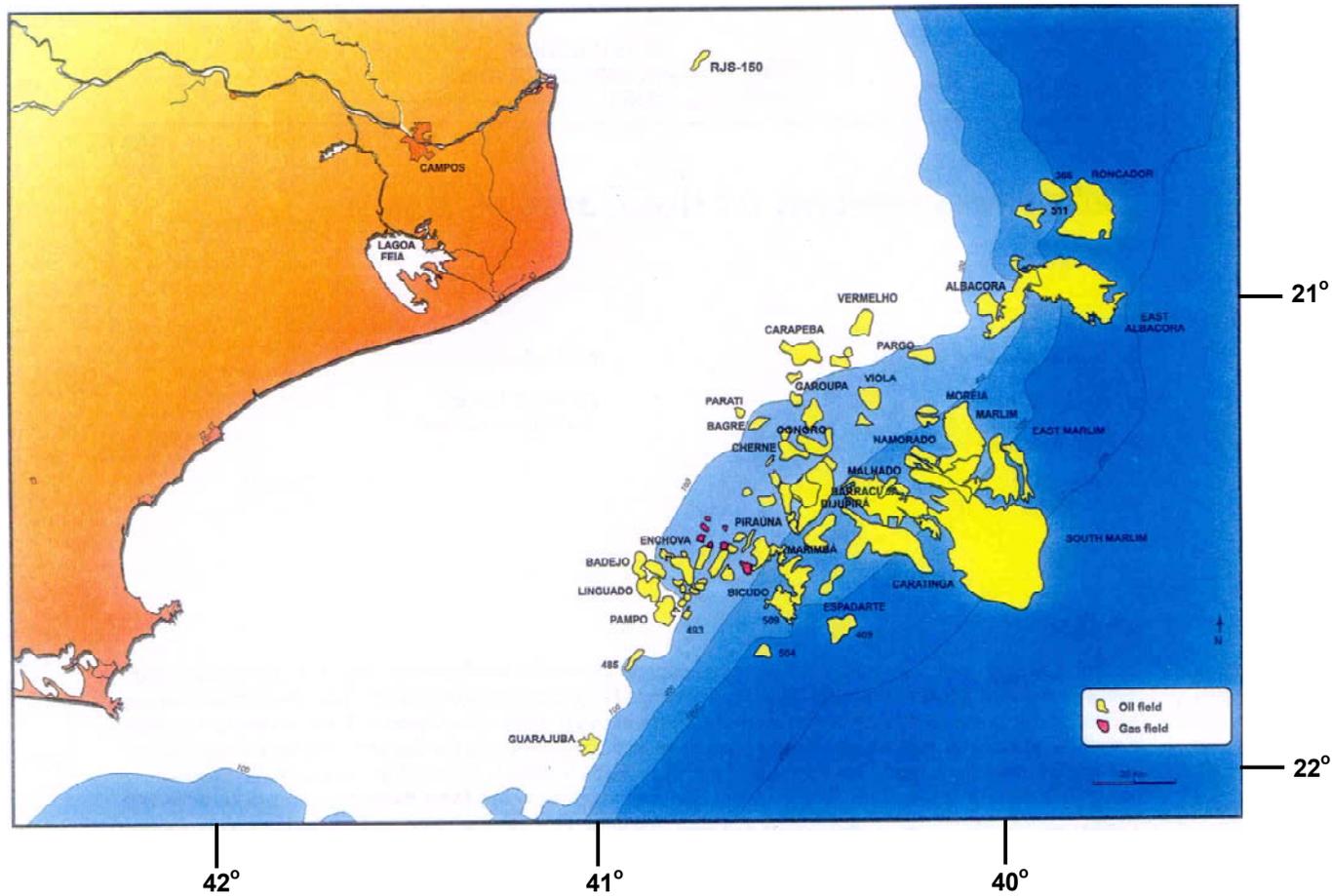


Figura 2.1: Localização da Bacia de Campos, mostrando a distribuição dos campos de petróleo (GUARDADO *et al.*, 1997).

A Bacia de Campos situa-se na posição sudeste do Brasil, ao longo da costa norte do Estado do Rio de Janeiro, abrangendo uma área de cerca de 100.000 km<sup>2</sup> até a cota de batimétrica de 3.400 m. Deste total, apenas uma pequena porção (cerca de 500 km<sup>2</sup>) encontra-se emersa. Encontra-se limitada ao norte, pelo Alto de Vitória, separando-a da Bacia do Espírito Santo e, ao sul, pelo Alto de Cabo Frio, separando-a da Bacia de Santos (Figura 2.2) (GUARDADO *et al.*, 1989).

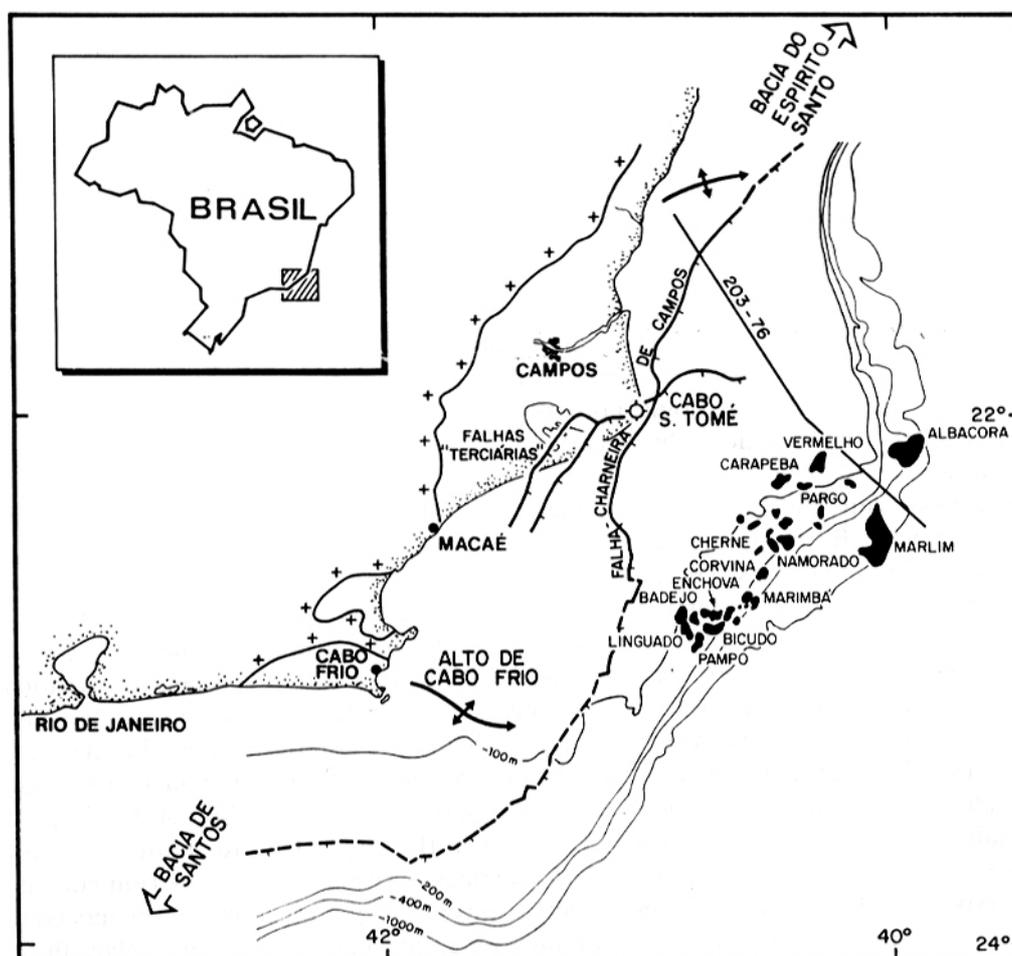


Figura 2.2: Mapa de localização da Bacia de Campos, limitada pelos Altos de Vitória (Norte) e Cabo Frio (Sul) (GUARDADO *et al.*, 1989).

## **2.2. Geologia da Área de Estudo**

### **2.2.1. Contexto Geodinâmico**

O final do período Jurássico foi marcado pelo início do rifteamento da porção meridional do Gondwana. Desde o final do período Triássico, uma série de fenômenos ligados à principal fase de quebra total do supercontinente Gondwana vinha acontecendo. Dentre estes, pode-se citar os pulsos magnéticos da porção meridional da Argentina, indicando que a fase de rompimento litosférico e a instalação de uma margem continental já eram iminentes (MILANI *et al.*, 2000).

O arcabouço estrutural pré-existente, que inclui *trends* de idade Pré-cambriana, Paleozóica e Triássica, exerceu um importante papel durante o rifteamento Mesozóico, uma vez que a ruptura do Atlântico Sul acomodou-se como falhas normais sobre um núcleo estrutural mais antigo. Do mesmo modo, a presença de estruturas transversais criou complicações no desenvolvimento da propagação do rifte de sul para norte (MILANI *et al.*, 2000).

### **2.2.2. Evolução da Margem Continental Brasileira**

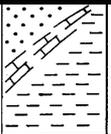
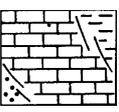
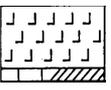
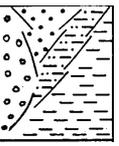
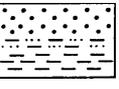
A margem continental do leste brasileiro compreende seis bacias, as quais foram iniciadas como rifte: Sergipe-Alagoas, Bahia Sul, Espírito Santo, Campos, Santos e Pelotas. Estas bacias ocupam a planície costeira, plataforma continental e talude da porção oeste do Oceano Atlântico Sul. Desde o final da década de sessenta, quando foi iniciada a exploração *offshore* de petróleo, grande quantidade de dados geológicos e geofísicos vem sendo obtida nestas bacias (CHANG *et al.*, 1991).

Dois aspectos principais ajudaram no aumento do conhecimento sobre a origem e desenvolvimento dessas bacias em anos recentes. O aspecto geológico é o progresso considerável na aquisição de dados (especialmente sísmicos) ao longo das bacias marginais. O outro é o desenvolvimento de modelos conceituais para explicar o comportamento termomecânico das bacias

sedimentares e o reconhecimento das variações globais do nível do mar no Mesozóico-Cenozóico (CHANG *et al.*, 1991).

A estratigrafia geral do Jurássico até o Cretáceo das bacias da margem leste brasileira pode ser representada por cinco megasseqüências: continental, evaporítica transicional, plataforma carbonática rasa, transgressiva marinha e regressiva marinha (Tabela 2.1). Estas megasseqüências estão relacionadas ao rompimento do continente Gondwana e a evolução do Oceano Atlântico (CHANG *et al.*, 1991).

Tabela 2.1:Quadro estratigráfico simplificado da margem continental brasileira (modificado de CHANG & KOWSMAMM, 1987).

Idade	Seqüências	Composição Litológica	Ambiente Depositional	Estágios Evolutivos
Terciário/Albiano	Marinha		Marinho transgressivo/regressivo	Pós-Rifte
			Plataforma carbonática rasa	
Aptiano	Evaporítica		Marinho restrito lagunar	Transicional
Neocomiano	Clástica não marinha		Deltaico-lacustre	Rifte
Jurássico			Flúvio-lacustre-eólico	Pré-Rifte

### I. Estágio Pré-Rifte

As informações estruturais e estratigráficas do Triássico-Jurássico permitem que, na reconstrução paleogeográfica desse estágio, se delineiem áreas positivas nos sítios hoje ocupados pelas bacias de Santos, Campos, Espírito Santo, Pelotas, Pernambuco-Paraíba e pelas bacias equatoriais (CHANG *et al.*, 1991).

Essas áreas elevadas atuaram então como fonte de sedimentos para as bacias interiores que se desenvolveram nas porções periféricas aos altos, como por exemplo: Bacia do Paraná, no Brasil, Bacia do Congo, na África, e depressão Afro-Brasileira, dividindo sua área entre o Brasil e a África (CHANG *et al.*, 1991).

## **II. Estágio Rifte**

Modelagens gravimétricas e de subsidências tectônicas realizadas ao longo da margem leste brasileira sugerem que cada bacia foi sujeita, individualmente, a graus de estiramento distintos. As diferenças entre as várias bacias foram compensadas por zonas de transferência, que são expressas por rejeitos observáveis no traçado das zonas de charneira das bacias. As zonas de charneira das bacias separam a crosta continental não estirada daquela que sofreu estiramento e são reconhecidas por um aprofundamento acentuado do embasamento e um soerguimento da descontinuidade de *Moho*. As zonas de transferência estendem-se normalmente mar adentro como zonas de fraturas oceânicas, e os exemplos mais conspícuos de zonas de transferências ocorrem ao sul, entre as Bacias de Pelotas, Santos e Campos. A zona de transferência Pelotas-Santos é marcada pelo complexo Alto de Florianópolis-Dorsal de São Paulo, que atuou como a barreira sul para a deposição dos evaporitos de idade Alagoas (Aptiano). A zona de transferência entre as Bacias de Campos e Santos é marcada por uma inflexão leste-oeste conspícua da zona de charneira adjacente à zona de fratura do Rio de Janeiro, que termina junto ao Alto de Cabo Frio (CHANG *et al.*, 1991).

O estiramento continental na região da Bacia de Pelotas começou, provavelmente, em torno do Jurássico médio a superior. Apenas o topo da seqüência rifte, que aqui é composta por derrames de basalto mergulhando na direção do mar, foi datado através de K-Ar, com idade aproximada de 120 Ma. O estiramento ao norte do Alto de Florianópolis-Dorsal de São Paulo, iniciou-se provavelmente mais tarde durante o Andar Dom João. O Aulacógeno Recôncavo-Tucano e a porção terrestre da bacia de Sergipe-Alagoas contêm a

seção mais desenvolvida da seqüência rifte Rio da Serra-Aratu, isso provavelmente, devido à rotação de blocos continentais regionais que precedeu o evento principal de rifteamento ao longo da margem adjacente (CHANG *et al.*, 1991).

Nas Bacias de Santos e Campos, esses sedimentos basais do rifte ainda não foram amostrados e podem constituir-se predominantemente por basaltos. O topo dessas lavas define o embasamento cuja idade K-Ar varia a partir de 135 Ma, concentrando-se em torno de 120 Ma. O pulso principal de estiramento e o desenvolvimento completo da linha de charneira ao longo da margem leste do Brasil ocorreram, de um modo geral, a um mesmo tempo, durante os andares Buracica-Jiquiá (CHANG *et al.*, 1991).

Uma discordância generalizada, produzida durante os andares Jiquiá Superior-Alagoas Inferior, marcou o final do evento de rifteamento. Esta discordância separa a seqüência rifte, basculada e em blocos falhados, da seqüência superior transicional. Essa discordância é bem conspícua próxima à zona de charneira onde fatores tais como intumescências térmicas e flexurais poderiam ter contribuído para a sua origem, e onde a subsidência tectônica pouco acentuada aumentou a vulnerabilidade da seqüência rifte a mudanças de nível de base. A natureza angular da discordância, muito proeminente nesta posição proximal, em geral torna-se mais discreta ao mar (CHANG *et al.*, 1991).

### **III. Estágio Transicional**

Esta megasseqüência, depositada durante o Andar Alagoas (Aptiano), é composta de sedimentos típicos de combinação entre ambientes continentais e marinhos. Esta seqüência foi depositada sobre uma ampla discordância pós-rifte responsável pela peneplanização geral da topografia rifte. Localmente, esta superfície plana foi coberta por uma cunha relativamente delgada de sedimentos clásticos grossos derivados das terras altas adjacentes, mas gradualmente ela foi inundada por água salgada proveniente do oceano localizado ao sul. Conglomerados e arenitos pobremente selecionados foram

depositados gradualmente e cobertos por clásticos finos e folhelhos ricos em matéria orgânica de natureza euxínica e salina (CHANG *et al.*, 1991).

Uma estreita passagem do mar evaporítico formou-se ao longo de toda a margem do leste brasileiro ao norte da Bacia de Pelotas e resultou na deposição de uma suíte completa de evaporitos. A espessura original do sal é estimada em cerca de dois mil metros nos depocentros desse golfo salino (CHANG *et al.*, 1991).

Nesta seção observam-se dois períodos distintos de sedimentação evaporítica em ambientes progressivo e regressivo foram reconhecidos, associados com um aumento gradual de salinidade seguido por uma diluição das salmouras que, a princípio, foi abrupta e mais tarde gradual. Os sedimentos desses dois ciclos fornecem evidências de outros ciclos menos dominantes, refletindo mudanças na salinidade e conteúdo detrítico. Em ordem sucessiva de formação, os componentes dominantes da suíte regressiva são anidrita, halita, carnalita e taquidrita (CHANG *et al.*, 1991).

Em outras bacias, a seqüência evaporítica é pobremente conhecida, porém há boas evidências apontando para existência de sais altamente solúveis. O controle e distribuição dessas suítes não são bem compreendidos, mas os depósitos de sal maciço presentes nas porções distais da margem continental são provavelmente constituídos por halita (CHANG *et al.*, 1991).

#### **IV. Estágio Pós-Rifte**

A seqüência tectônica pós-rifte pode ser aproximada, a exemplo de outras margens passivas, através de uma curva de declínio exponencial, característica do resfriamento e contração da litosfera. Essa subsidência produziu o basculamento para o oceano da margem continental, que foi então preenchida por uma cunha espessa de sedimentos marinhos. Essa cunha de sedimentação foi intensamente afetada por falhamentos lístricos, que se horizontalizam na base dos depósitos evaporíticos de idade Alagoas. As falhas

atravessam estratos progressivamente mais jovens em direção ao mar (CHANG *et al.*, 1991).

O falhamento e a conseqüente formação das estruturas de crescimento *rollover* têm sido atribuídos ao fluxo de sal ocasionado pelo basculamento da margem. Entretanto, estudos recentes de detalhe da Bacia de Sergipe-Alagoas demonstram que, em grande escala, o embasamento, a discordância regional e sedimentos *pós-rifte* estão todos ligeiramente arqueados, formando uma única estrutura de *rollover*, sugerindo, assim, que um falhamento rúptil maciço da crosta superior ocorreu durante a fase pós-rifte, prosseguindo até épocas bem recentes (CHANG *et al.*, 1991).

A orientação das falhas lístricas que limitam essas superfícies de deslocamento da crosta segue antigas falhas de empurrão proterozóicas, indicando que essas falhas foram reativadas por esforços de tensão pós-rifte. Experiências de laboratório usando modelos reduzidos em areia e cálculos independentes de mecânica de rochas sugerem que a ruptura rasa da crosta ocorre em ângulos de basculamento muito baixo ( $1-3^\circ$ ). A grande extensão do *onlap* flexural costeiro, característico da seção Terciária das bacias do leste brasileiro, é principalmente, conseqüência do aumento da rigidez flexural da litosfera com o seu resfriamento (CHANG *et al.*, 1991).

Movimentos tectônicos na forma de soerguimentos costeiros que deram origem a cadeias de montanhas (de até dois mil metros de altura) no sudeste do Brasil (Serra do Mar), e o soerguimento localizado no interior formando chapadas (com menos de 1.500 m), dominaram o cenário do Cretáceo Superior-Terciário da margem leste brasileira. Em paralelo, atividade vulcânica, de idade Senoniano Superior e Eoceno, ocorreu ao longo da margem do sudeste brasileiro, na forma de rochas alcalinas e basaltos alcalinos *offshore*. Anomalias térmicas induzidas por *hotspots* e zonas de fraturas são invocadas para explicar esses eventos magnéticos tardios e o soerguimento do continente. Ajustes isostáticos da bacia e de suas margens vêm sendo considerados para explicar o soerguimento costeiro. Recuperação flexural devido à retirada de carga, associada com a ruptura crustal, parece ser um

mecanismo razoável para explicar o soerguimento. No entanto, esses mecanismos vêm sendo propostos só de maneira qualitativa, carecendo de uma análise mais rigorosa da sua viabilidade (CHANG *et al.*, 1991).

Estudos de mecanismos focais de terremotos indicam que o bloco continental do leste brasileiro se encontra, no momento, sob compressão. Isto é comparável com a noção de que o bloco continental esteja sofrendo um empurrão vindo do leste, provocado pela cordilheira mesoceânica, e um bloqueio por um ambiente de subducção do lado oeste. Talvez esse estado de tensão venha ocorrendo desde o início do espalhamento do fundo oceânico no Atlântico Sul. Esse campo de esforço compressivo deve ter competido com um outro distensivo, gerado pelo basculamento da margem na direção do mar, uma vez que ambos ocorrem durante o estágio *pós-rifte*. A interação desses dois campos de esforços no tempo e espaço ainda não pôde ser diferenciada (CHANG *et al.*, 1991).

### **2.2.3. Evolução Tectono-Sedimentar da Bacia de Campos**

A Bacia de Campos é uma bacia sedimentar típica de margem divergente, coincidindo nos seus aspectos gerais com a história evolutiva das demais bacias da costa leste (DIAS *et al.*, 1990).

Apresenta, no entanto, características na sua evolução tectono-sedimentar que a tornam singular em termos de potencial petrolífero. Fatores como: baixo grau de afinamento crustal, reativação das fontes de sedimentos, intensa tectônica adiastrófica e as variações globais do nível do mar no Neocretáceo e Terciário interagiram de forma tal que propiciaram a acumulação de enorme volume de petróleo (DIAS *et al.*, 1990).

Genericamente, podem-se individualizar três grandes unidades com características tectono-sedimentares distintas: **Seqüência Continental** (ver seção I da Figura 2.3), englobando os basaltos de Formação Cabiúnas e parte dos sedimentos continentais da Formação Lagoa Feia, afetados pela tectônica rifte; **Seqüência Transicional** (ver seção II da Figura 2.3), caracterizada pela

disposição dos evaporitos e relativa quiescência tectônica; e **Seqüência Marinha** (margem passiva, ver seção III da Figura 2.3), caracterizada pela deposição marinha franca (carbonática no início e predominantemente siliciclástica posteriormente), afetada por intensa tectônica adiastrófica (DIAS *et al.*, 1990).

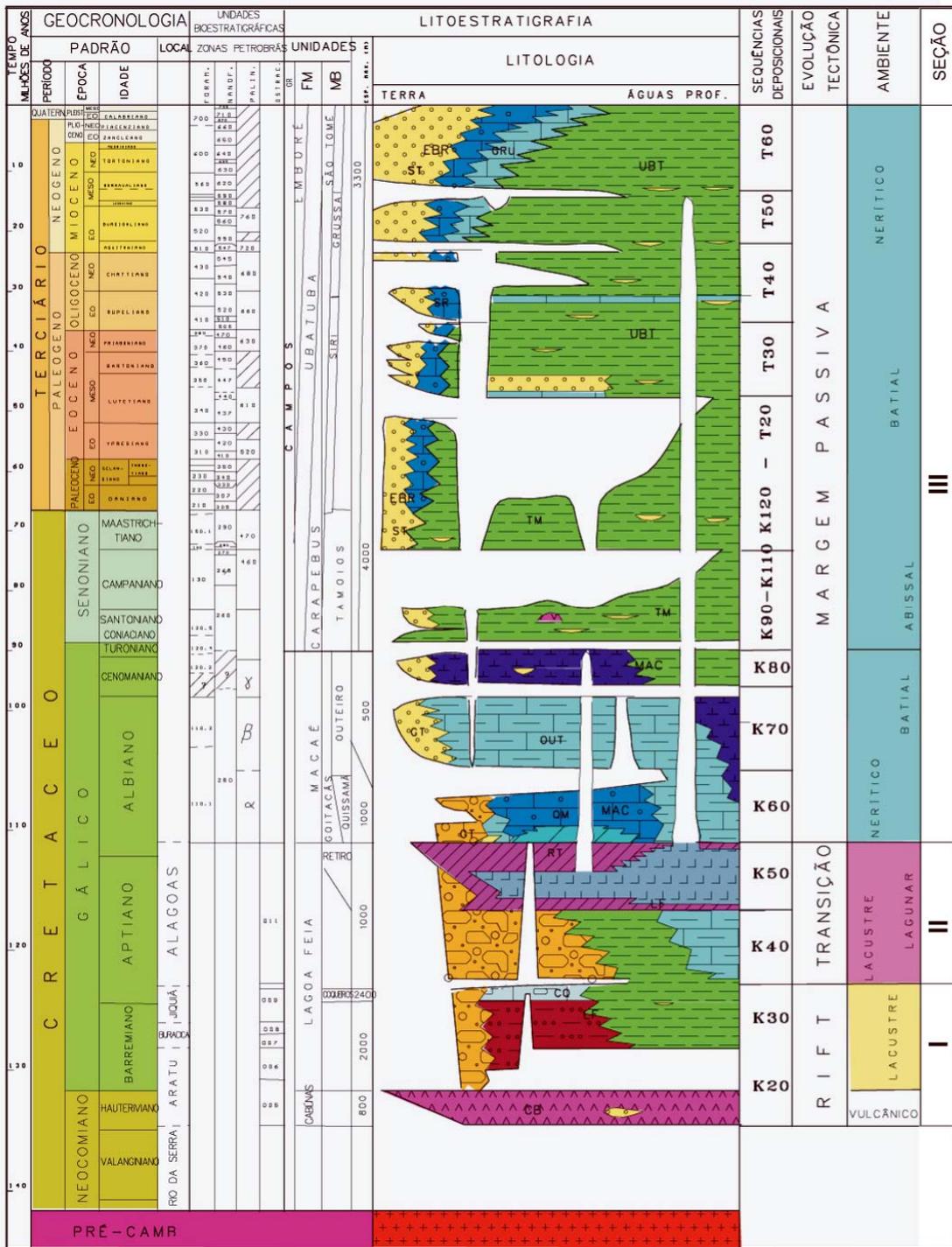


Figura 2.3: Carta estratigráfica da Bacia de Campos (modificado de RANGEL *et al.*, 1994).

## 2.3. Sistemas Petrolíferos da Bacia de Campos

### 2.3.1. Definição

Um sistema petrolífero é definido como um sistema natural que compreende um *pod*<sup>1</sup> de rocha geradora ativa de óleo ou gás, e que engloba os elementos geológicos e os processos que são essenciais para que possam existir acumulações de petróleo (MAGOON & DOW, 1994).

O termo sistema descreve a interdependência entre elementos e processos que formam uma unidade funcional para criar acumulações de petróleo. Os elementos essenciais incluem (1) rocha geradora do petróleo, (2) rocha reservatório, (3) rocha selante e (4) rocha de sobrecarga e os processos são: formação da trapa e geração-migração-acumulação de petróleo (MAGOON & DOW, 1994).

Tais elementos e processos devem ocorrer no tempo e no espaço para que a matéria orgânica, contida na rocha geradora, possa ser convertida em uma acumulação de petróleo. Um sistema petrolífero existe somente se os elementos essenciais e os processos ocorrerem de forma sincronizada (MAGOON & DOW, 1994).

O nome referente ao sistema petrolífero é uma combinação dos nomes da rocha geradora e da maior rocha reservatório com um símbolo que representa o nível de certeza: conhecido (!), hipotético (.) e especulativo (?). Por exemplo, o sistema petrolífero da Bacia de Campos é denominado Lagoa Feia-Carapebus (!), embora, naquela bacia ocorram reservatórios na própria Formação Lagoa Feia, nas Formações Macaé, Emborê e Cabiúnas.

A carta de eventos apresentada na Figura 2.4 resume a relação temporal entre os elementos essenciais e os processos, com o tempo de preservação e o

---

<sup>1</sup> *Pod*: quantidade de matéria orgânica contida na rocha geradora que vai ser transformada em petróleo.

momento crítico do sistema petrolífero Lagoa Feia-Carapebus (!) (MELLO *et al.*, 1994). Esta carta indica que todos os elementos estão dispostos no tempo necessário para a acumulação de petróleo na Bacia de Campos.

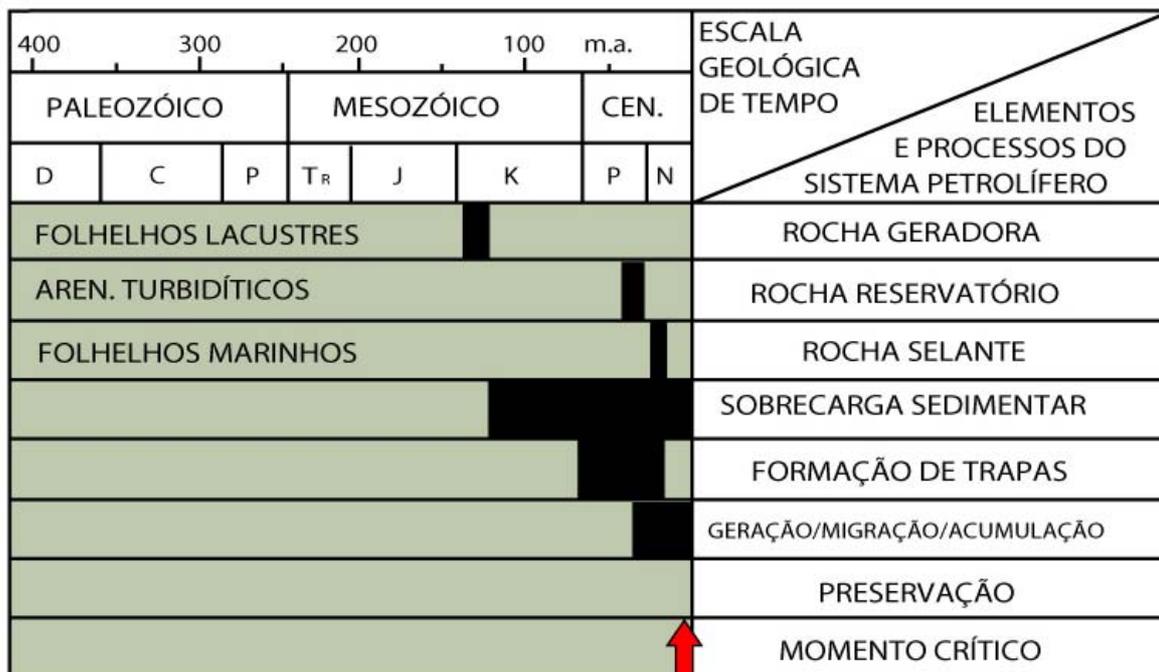


Figura 2.4: Carta de eventos do sistema petrolífero Lagoa Feia-Carapebus (!) da Bacia de Campos (modificado de MELLO *et al.*, 1994).

## 2.3.2. Sistema Petrolífero Atuante na Bacia de Campos

### 2.3.2.1. Elementos Essenciais

#### I. Rocha Geradora

A mais importante seqüência geradora na Bacia de Campos é constituída por folhelhos calcíferos negros do Cretáceo Inferior (Formação Lagoa Feia), com espessuras variando entre 100 e 300 m (GUARDADO *et al.*, 1989). Os teores de carbono orgânico total (COT) variam de 2 a 6% e podem exceder 9%, o potencial gerador da pirólise *Rock-Eval* é em média de 38 gHC/ton rocha. Os índices de hidrogênio atingem valores de até 900 mgHC/gCOT, correspondente ao querogênio do tipo I (Figura 2.5). Os óleos e os extratos orgânicos dos folhelhos geradores mostram biomarcadores típicos de um ambiente

deposicional lacustre de água salobra/salgada (MELLO *et al.*, 1989; MELLO *et al.*, 1994).

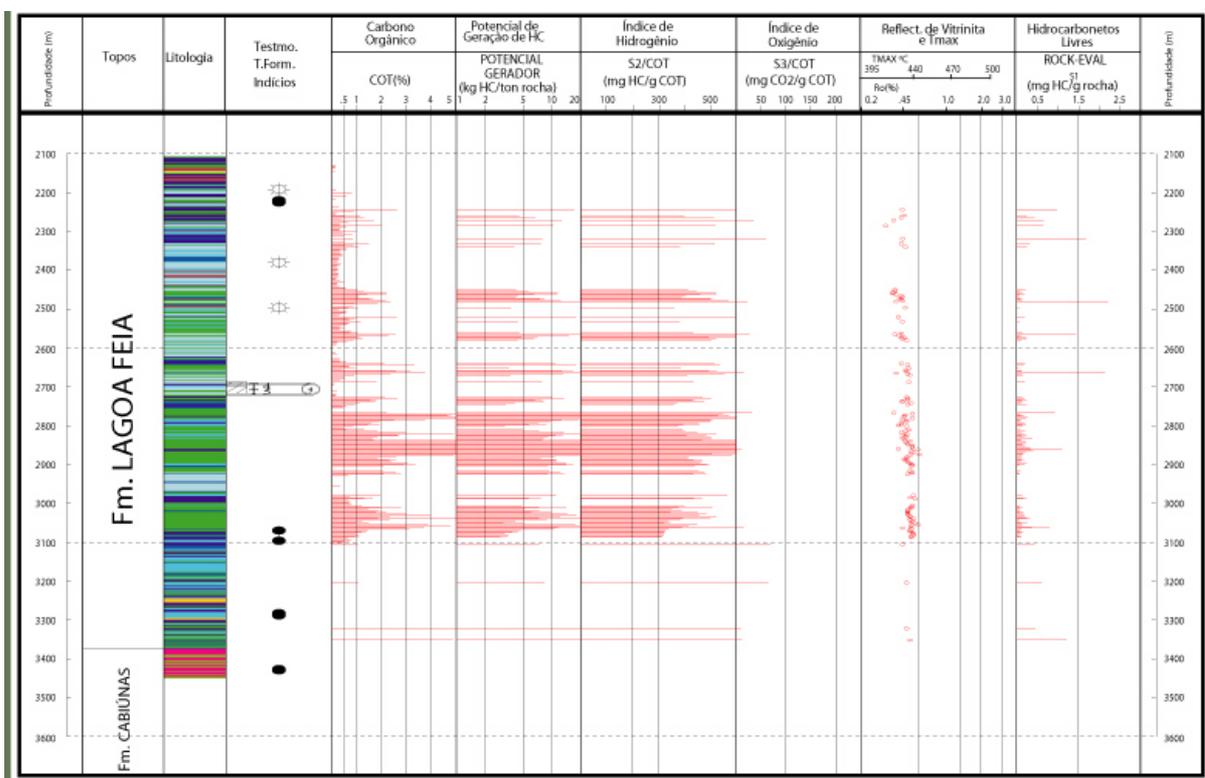


Figura 2.5: Perfil geoquímico dos depósitos lacustres salinos que indica o potencial gerador de hidrocarbonetos da Formação Lagoa Feia (GUARDADO *et al.*, 2000).

## II. Rocha Reservatório

Rochas reservatórios com boas a excelentes características de permeabilidade são encontradas em toda a bacia. Os carbonatos (coquinas) da seqüência rifte, bem como os basaltos fraturados e vesiculares do embasamento, também se constituem em excelentes reservatórios. As rochas carbonáticas do Albiano apresentam um grande espectro de reservatórios, que possuem de alta a baixa permeabilidade, característicos de ambientes de alta a baixa energia. Os arenitos turbidíticos do Cretáceo Superior (principalmente fácies de canais) e do Terciário (principalmente lóbulos) são os maiores produtores de petróleo da Bacia de Campos (GUARDADO *et al.*, 1989; GUARDADO *et al.*, 1997).

### III. Rocha Selante

As rochas que funcionam como selantes dos reservatórios são constituídas por folhelhos marinhos de água profunda da Formação Campos no caso dos reservatórios turbidíticos do Membro Carapebus da mesma formação.

### IV. Rocha de Soterramento

As rochas de soterramento foram depositadas a partir do Cretáceo até o Holoceno.

#### 2.3.2.2. Processos

A geração de petróleo iniciou-se ao redor do Santoniano/Coniaciano, atingiu o pico de geração de óleo durante o Mioceno e a seção superior da rocha geradora continua gerando óleo até os dias atuais (Figura 2.4), (GUARDADO *et al.*, 1989; GUARDADO *et al.*, 1997; MELLO *et al.*, 1989; MELLO *et al.*, 1994).

Os campos de óleo na seção rifte estão associados aos altos intra-bacinais, onde os movimentos das falhas criaram estruturas monoclinais mergulhando bacia adentro (GUARDADO *et al.*, 1989). O óleo migrou lateralmente a partir dos geradores adjacentes e se acumulou nos poros das coquinas depositadas nos altos. As estruturas que acumulam óleo nos carbonatos Albianos foram formadas como consequência dos movimentos do sal (GUARDADO *et al.*, 1989). As acumulações dos turbiditos oligocênicos são controladas pelo *pinch-out*<sup>2</sup> dos corpos turbidíticos (GUARDADO *et al.*, 1997). As janelas do sal e as falhas lístricas exerceram papel fundamental para a migração do petróleo até os reservatórios do Cretáceo Superior e do Terciário (GUARDADO *et al.*, 1989; MEISTER, 1994; MELLO *et al.*, 1994).

---

<sup>2</sup> *Pinch-out*: terminação de corpo arenoso lenticulares.

### **2.3.2.3.Preservação**

A preservação, alteração e distribuição são processos importantes após a geração-migração-acumulação de petróleo, e o tempo durante o qual estes processos ocorrem é denominado tempo de preservação (Figura 2.4). Se o processo de geração-migração-acumulação de petróleo em um determinado sistema petrolífero se estende até o presente, não existe tempo de preservação e, sendo assim, espera-se que a maioria do petróleo acumulado seja preservada, sendo pouco biodegradado ou destruído (MAGOON & DOW, 1994).

Observa-se na Bacia de Campos que o principal processo de alteração do petróleo está associado à biodegradação. Considerando que a biodegradação tenha sido provocada por bactérias aeróbicas, este processo tem sido associado às infiltrações de águas meteóricas nos reservatórios (principalmente terciários) durante os períodos de rebaixamento do nível do mar (TRINDADE & CERMINATTI, 1987). Com a posterior elevação do nível do mar o processo de biodegradação foi interrompido e alguns reservatórios continuaram recebendo óleos provenientes das rochas geradoras, que continuam gerando óleo até os dias atuais. Desta forma, a qualidade do óleo resultante dessa mistura foi bastante melhorada, conforme corroboram as análises geoquímicas correspondentes (TRINDADE & CERMINATTI, 1987).

### **2.3.2.4.Momento Crítico**

O momento crítico é o ponto no tempo selecionado pelo investigador que melhor representa a geração-migração-acumulação da maior parte do petróleo no sistema petrolífero (Figura 2.4).

# Capítulo 3

## Geoquímica Orgânica

### 3.1. Introdução

A geoquímica orgânica é fruto do questionamento sobre a origem do petróleo e do seu desenvolvimento na área de exploração petrolífera, tornando-se uma ciência autônoma somente após os anos 60. Durante o período de 1965 a 1985, o mecanismo de formação do óleo e do gás natural foi sendo desvendado e diversas teorias para a origem orgânica dos óleos foram esclarecidas (DURAND, 2003).

O período atual é caracterizado pela aplicação crescente da geoquímica orgânica e sua interação com as disciplinas da geologia, visando a identificação da rocha geradora, as rotas de migração e volumes de petróleo gerado. Esta interação tem, entre outros fatores, contribuído para o desenvolvimento principalmente da área de simulação de bacias, que permite simular matematicamente, com o passar do tempo, a evolução das bacias sedimentares resultando em informações sobre a origem do óleo e a formação de campos de gás natural (DURAND, 2003).

## 3.2. A Origem do Petróleo

O petróleo pode ser tratado como uma mistura sólida, líquida ou gasosa, complexa, de ocorrência natural, formada predominantemente por hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. Apresenta, freqüentemente, quantidades significativas de nitrogênio, enxofre e oxigênio, além de pequenas quantidades de níquel, vanádio e outros elementos (TISSOT & WELTE, 1984).

SPEIGHT (1991) relata que as primeiras teorias referiam-se a origem inorgânica do petróleo. O autor cita o exemplo de Berthelot que, em 1866, afirmava que o petróleo era formado a partir de reações inorgânicas que produziram grande quantidade de acetileno, o qual seria convertido em petróleo a elevadas temperatura e pressão (Equação (3.1)). Também é citado o exemplo de Mendelejeff que propunha que a ação de ácidos diluídos ou água quente sobre uma mistura de carbetos de ferro e manganês produziria uma mistura de hidrocarbonetos da qual o petróleo evoluiria (Equação (3.2)).



SZATMARI (1986) comentou sobre o processo inorgânico de preparação industrial do petróleo que abasteceu o exército alemão durante a Segunda Guerra Mundial, processo que era utilizado na produção atual de gasolina, óleo diesel e ceras parafínicas em uma planta na África do Sul. Tal petróleo é produzido pela reação do monóxido de carbono com o hidrogênio na presença de catalisadores contendo ferro, níquel ou cobalto, a temperaturas de 200-300°C. O autor afirma que, na natureza, zonas de subducção, obducção e rifteamento poderiam criar ambientes propícios para formação de monóxido de carbono e hidrogênio e sua posterior reação na presença de catalisadores contendo ferro, níquel ou cobalto produzindo assim, os hidrocarbonetos do petróleo sintético.

Segundo BARKER (1984), ELLIOTT & MELCHIOR (1984) e SPEIGHT (1991), a gênese inorgânica do petróleo tem sido questionada devido à presença no petróleo de compostos opticamente ativos, de marcadores biológicos (fósseis químicos), de compostos termossensíveis, à composição elementar do petróleo, à sua composição isotópica, à presença de materiais semelhantes ao petróleo em sedimentos recentes e a estudos geoquímicos e paleontológicos, os quais são fortes evidências da origem biológica do material gerador do petróleo.

A hipótese mais aceita para origem do petróleo é de que este tenha sido gerado a partir de uma grande variedade de matéria orgânica depositada junto com outros sedimentos em bacias sedimentares (BARKER, 1984; ELLIOTT & MELCHIOR, 1984; NEIVA, 1983; SPEIGHT, 1991). Durante milhões de anos, por um processo de diagênese e catagênese, essa matéria orgânica sedimentada teria se convertido em petróleo (BÉHAR & VANDERBROUCKE, 1986; ELLIOTT & MELCHIOR, 1984; SPEIGHT, 1991).

De acordo com ELLIOTT & MELCHIOR (1984) e SPEIGHT (1991), na diagênese, a matéria orgânica original sofre modificações a temperaturas abaixo de 50°C, por ação microbiológica e reações químicas (ciclização, condensação, polimerização, etc.). Os autores relatam que a maioria dos petróleos é formada durante a catagênese a temperaturas de 50-200°C, através de reações de craqueamento termocatalítico, descarboxilação e desproporcionamento (Figura 3.1).

A metagênese consiste no último estágio do processo evolutivo dos sedimentos, também conhecido por metamorfismo, onde as rochas são expostas às influências do magma e dos efeitos hidrotermais, além de elevadas temperatura e pressão. Neste estágio final de transformação do querogênio e do óleo, produz-se gás natural, principalmente na forma de metano, e o carbono residual (TISSOT & WELTE, 1984).

O petróleo é formado em rochas geradoras cuja constituição, espessura, extensão das camadas, conteúdo de matéria orgânica, idade geológica e

ambiente formador são potencialmente capazes de permitir a geração de petróleo. Uma vez gerado, o petróleo migra para regiões de menor pressão, acumulando-se em rochas reservatórios (arenitos, calcários, etc.), onde pode ser encontrado, geralmente, em quantidades comercialmente significativas (BARKER, 1984; ELLIOTT & MELCHIOR, 1984; NEIVA, 1983; SPEIGHT, 1991).

Não existe uma composição única para o petróleo. Isso se deve à diferente distribuição da matéria orgânica derivada de plantas e microorganismos nos sedimentos depositados, além da história geológica de cada depósito (ELLIOTT & MELCHIOR, 1984). Assim, por exemplo, uma fonte de matéria orgânica rica em restos de coberturas vegetais, ésteres de ácidos e álcoois de longas cadeias poderá produzir óleos com alto conteúdo de ceras e alto ponto de fluidez (BARKER, 1984).

A formação do petróleo e do gás natural depende também do aumento da temperatura, isto é, do gradiente geotérmico. Quando a temperatura atinge uma média de 50°C, a quantidade de petróleo gerada ainda é muito pequena. Entretanto, este volume aumenta progressivamente com o aumento da temperatura até atingir 100°C, sem que ocorra um craqueamento significativo dos compostos. Mas ao atingir 150°C ocorre o craqueamento, mesmo que o aquecimento se dê por um curto período de tempo geológico (TISSOT & WELTE, 1984).

O primeiro gás a ser produzido é denominado gás úmido (*wet gas*), que contém hidrocarbonetos entre C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, mas com o aumento da temperatura e conseqüentemente com o craqueamento, são gerados compostos gasosos entre C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, denominado gás seco (*dry gas*) (TISSOT & WELTE, 1984).

Além do gradiente geotérmico, o tempo também é fator importante na formação de petróleo. Assume-se que diferentes volumes de petróleo seriam gerados de rochas geradoras similares se elas estiverem sujeitas à mesma temperatura, mas em intervalos de tempo diferentes.

Considera-se que as rochas geradoras sujeitas a temperaturas de 50°C por 30 milhões de anos não seriam suficientemente aquecidas para gerar petróleo, mas sim somente metano biogênico. Já as rochas aquecidas por um período similar a 190°C poderiam gerar gás natural.

Devido a variações no gradiente geotérmico, profundidade e duração do soterramento, pode haver variações no tempo decorrido para gerar petróleo em cada bacia sedimentar (TISSOT & WELTE, 1984).

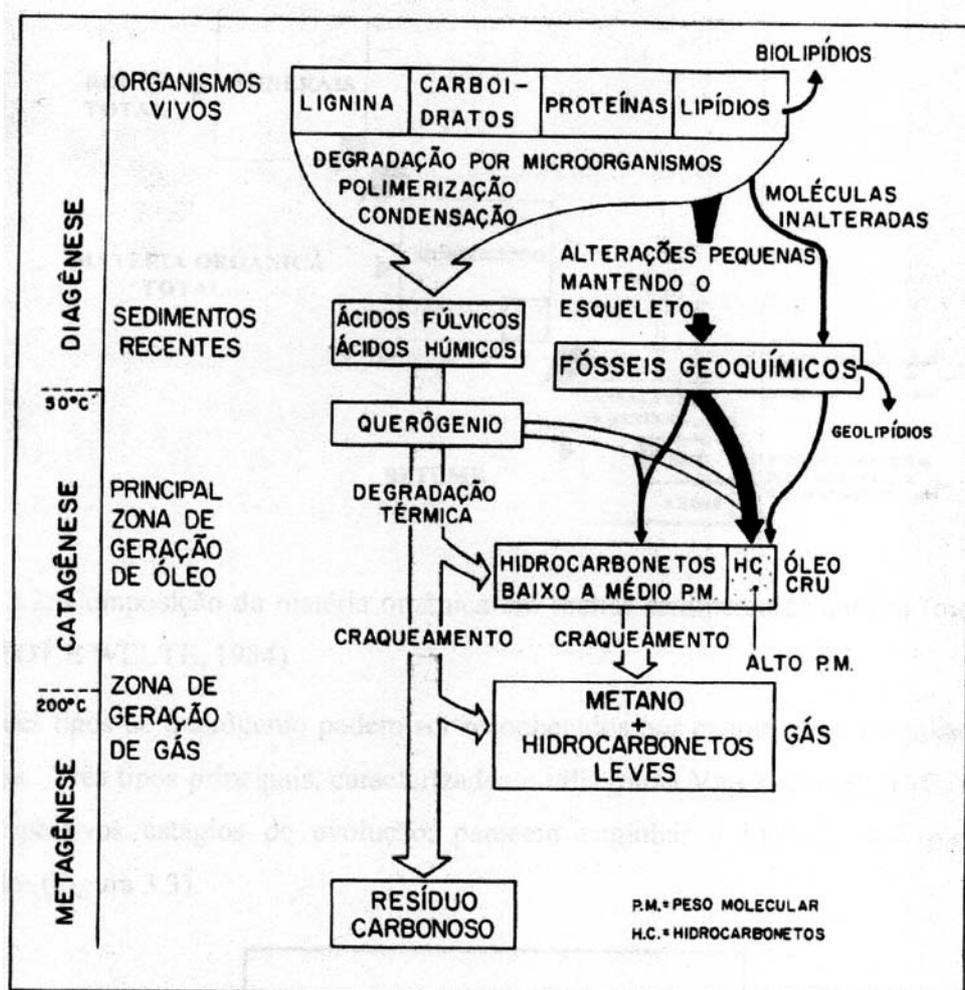


Figura 3.1: Esquema geral das transformações físico-químicas da matéria orgânica (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).

### 3.2.1. Composição Química do Petróleo

A composição total do petróleo pode ser definida pela presença de quatro grupos de compostos (TISSOT & WELTE, 1984): hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos.

#### 3.2.1.1. Hidrocarbonetos Saturados

Os hidrocarbonetos saturados são compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura carbono e hidrogênio cujas ligações C-C são simples. Estes compostos podem ser lineares, a exemplo dos *n*-alcanos, ramificados, a exemplo dos isoprenóides (pristano e fitano) e cíclicos, a exemplo dos terpanos e esteranos (Figura 3.2).

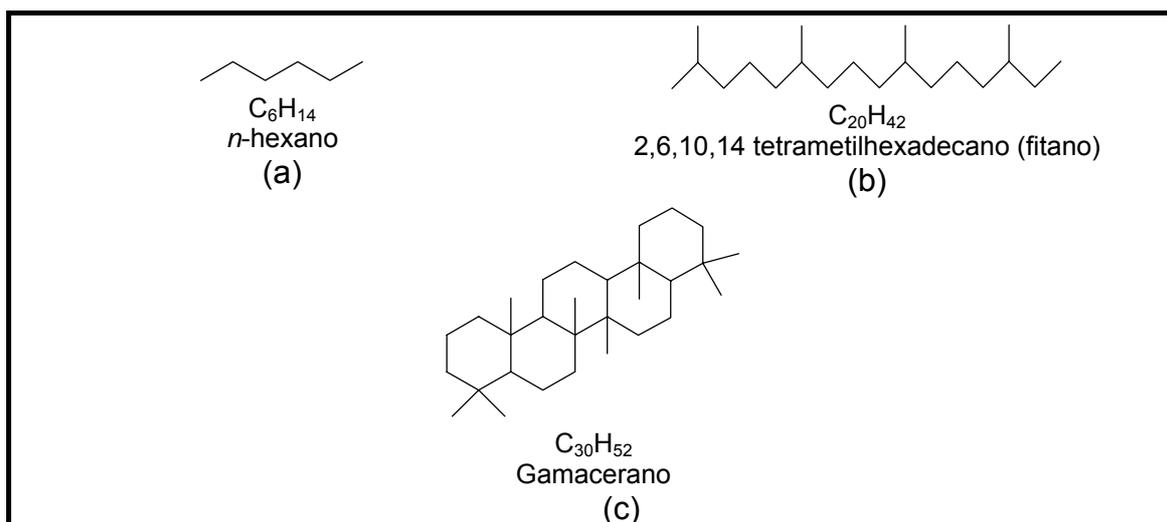


Figura 3.2: Exemplos de hidrocarbonetos saturados.

#### 3.2.1.2. Hidrocarbonetos Aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura anéis com seis átomos de carbono com ligações C-C do tipo simples e duplas dispostas alternadamente. O composto mais simples desta classe é o benzeno, que apresenta uma considerável estabilidade devido ao fenômeno de ressonância, o que dificulta a saturação de suas ligações químicas.

Os anéis benzênicos podem juntar-se a outros anéis formando hidrocarbonetos polinucleares, podem juntar-se a cicloalcanos formando hidrocarbonetos ciclo-aromáticos e a hidrocarbonetos saturados de cadeias lineares formando os alquilaromáticos. (Figura 3.3).

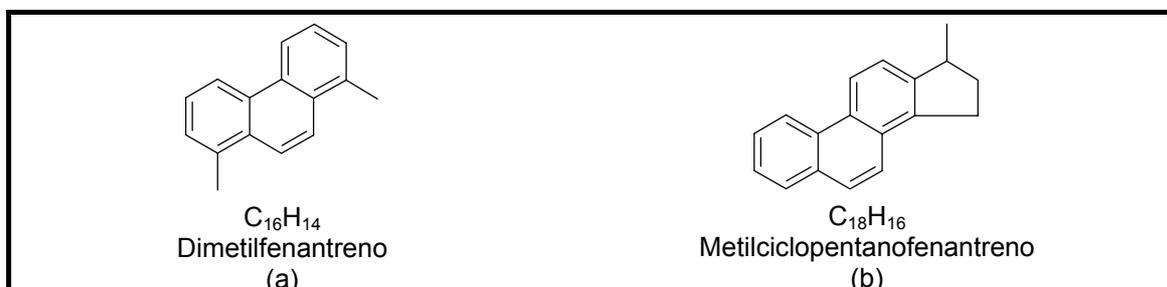


Figura 3.3: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.

### 3.2.1.3. Asfaltenos

Os asfaltenos constituem uma fração pesada do petróleo, que engloba diferentes compostos, os quais apresentam as mesmas características de solubilidade em óleo (Figura 3.5). São geralmente separados do petróleo cru por precipitação com alcanos de baixo peso molecular, como *n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano. Apresentam solubilidade em solventes aromáticos e, quando separados, se apresentam geralmente sob a forma de um sólido amorfo quebradiço, com uma coloração que varia do marrom escuro ao negro. Ao serem aquecidos não apresentam ponto de fusão definido e sofrem decomposição (SPEIGHT, 1991).

Em termos de composição, a principal semelhança encontrada entre asfaltenos extraídos de petróleos de diferentes procedências é a variação porcentual dos teores de carbono e hidrogênio. A análise elementar de asfaltenos, precipitados por meio de *n*-pentano, apresenta teores de 82±3% para o carbono, 8.1±0.7 para o hidrogênio e 1.15±0.05 para a relação H/C (SPEIGHT, 1991). Essas análises também mostram uma grande variação no teor de heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) presentes nos petróleos. As maiores variações encontradas são para os átomos de oxigênio e enxofre e, segundo SPEIGHT (1991), são decorrentes do contato dos asfaltenos com o ar atmosférico (oxidação), com enxofre elementar ou minerais contendo enxofre.

PELET *et al.* (1985) citam que os asfaltenos consistem numa fração de macromoléculas hidroaromáticas com baixo conteúdo de hidrogênio, que se diferenciam por seu tamanho e, talvez, por sua estrutura química (Figura 3.4).

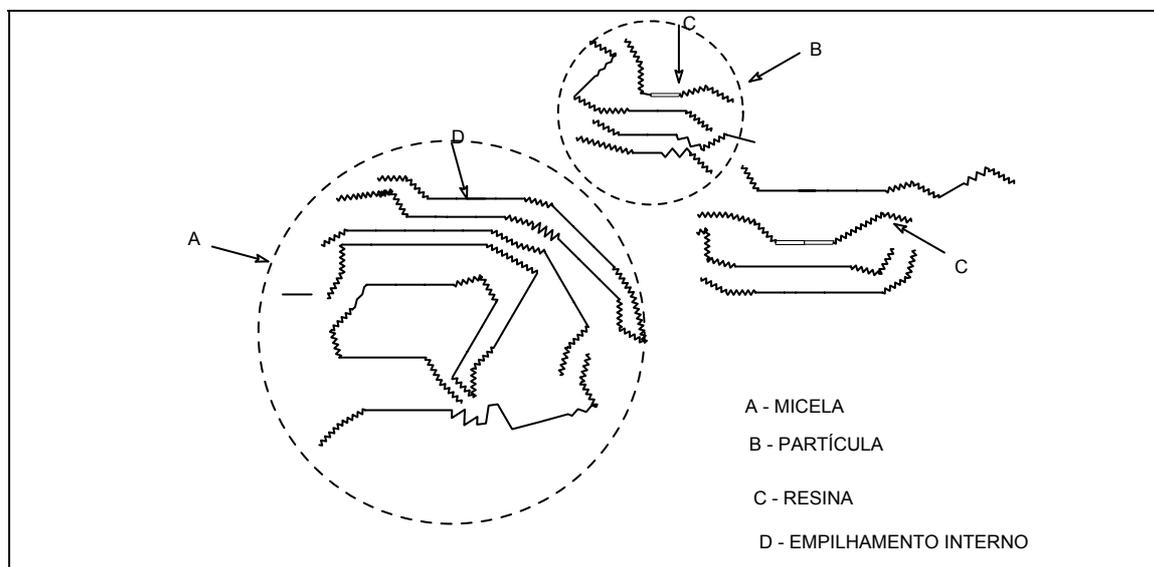


Figura 3.4: Esquema de uma possível estrutura micelar de asfaltenos e resinas encontrada em óleos (transcrito de TISSOT & WELTE, 1984).

#### 3.2.1.4. Resinas

As resinas têm características de solubilidade intermediárias entre as dos asfaltenos e as das frações alifáticas do petróleo (Figura 3.6). São solúveis em solventes normalmente utilizados para precipitar os asfaltenos (*n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano) e insolúveis em propano e butano líquidos, sendo freqüentemente coprecipitadas com os asfaltenos durante o processo de desasfaltação do resíduo de destilação a vácuo do petróleo (SPEIGHT, 1991). São extraídas do filtrado derivado da etapa de precipitação dos asfaltenos através de métodos de adsorção com sílica, alumina, HPLC ou por precipitação com propano (PELET *et al.*, 1985 e SPEIGHT, 1991).

Os valores obtidos através de análise elementar das resinas mostram pouca variação nos percentuais de carbono e hidrogênio para diferentes petróleos e um aumento da relação H/C para a faixa de 1.4 -1.6. Isso indica um aumento

da porção alifática das moléculas e uma diminuição da aromaticidade (SPEIGHT, 1991).

No caso das resinas, as propostas estruturais iniciais sugeriam longas cadeias parafínicas ligadas por anéis naftênicos, ou usavam a idéia de sistemas de anéis aromáticos condensados e naftênicos com heteroátomos distribuídos pela molécula. Dados de RMN indicam que as resinas são muito menores que os asfaltenos, que têm de um a seis anéis em sua estrutura e que possuem substituintes com grande comprimento de cadeia (SPEIGHT, 1991).

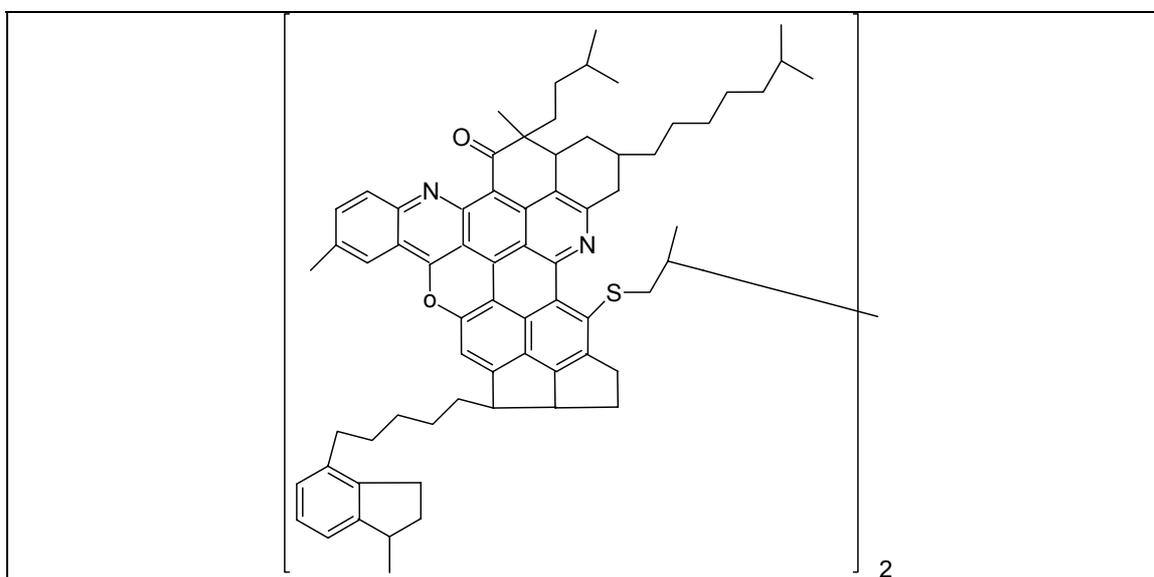


Figura 3.5: Estrutura hipotética do asfaleno de um óleo californiano (SPEIGHT, 1991).

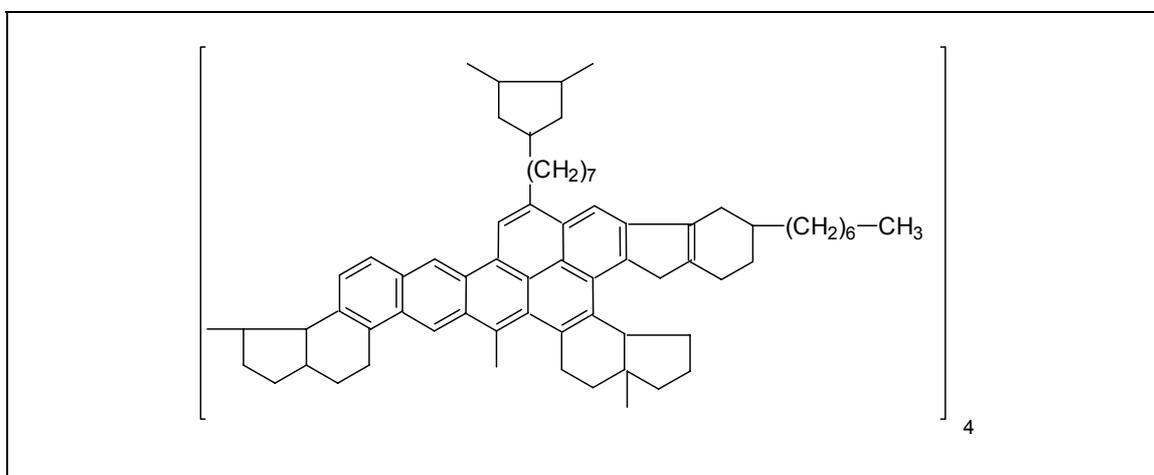


Figura 3.6: Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (SPEIGHT, 1991).

Dos quatro grupos de compostos presentes no petróleo, o grupo dos hidrocarbonetos saturados é o mais importante, pois é considerado a fração mais nobre do óleo. Em óleos biodegradados, observa-se a perda parcial ou até mesmo integral dos *n*-alcanos por ação bacteriana, alterando desta forma, a composição do óleo residual (TISSOT & WELTE, 1984).

O grupo dos hidrocarbonetos aromáticos compreende o segundo grupo mais importante presente no petróleo. A concentração destes compostos varia de 20 a 40% do peso total da amostra (TISSOT & WELTE, 1984).

O grupo das resinas e asfaltenos pode variar de 0 a 40% em óleos não-degradados. A concentração destes compostos é elevada em óleos imaturos, porém tende a diminuir à medida que aumenta a subsidência e conseqüentemente o craqueamento dos hidrocarbonetos. Em óleos pesados, oriundos de alterações por ação bacteriana, lixiviação e oxidação, apresentam concentração que variam de 25 a 60%, devido à eliminação ou degradação de hidrocarbonetos de menor peso molecular. A presença abundante de resinas e asfaltenos em óleos resulta na alteração de suas propriedades físico-químicas como a densidade específica (grau API) e a viscosidade (TISSOT & WELTE, 1984).

### **3.3. Biodegradação**

A biodegradação do petróleo no reservatório consiste na degradação seletiva de determinados compostos orgânicos por ação dos microorganismos (bactérias) presentes em águas meteóricas no reservatório na seguinte seqüência: hidrocarbonetos saturados lineares, ramificados, cicloalcanos, aromáticos. Este processo provoca o aumento da densidade específica, o teor de enxofre, a acidez e a viscosidade. Estas mudanças provocam alterações na qualidade do petróleo resultando em conseqüências econômicas negativas para a indústria do petróleo (RÖLING *et al.*, 2003).

O processo de biodegradação inicia-se pela ação dos movimentos das águas que preferencialmente dissolvem os hidrocarbonetos solúveis, tais como metano, etano, benzeno e tolueno, e carregam oxigênio dissolvido juntamente com os microrganismos para dentro do reservatório, que entram em contato com o óleo acumulado, tornando-o mais pesado com um baixo grau API (TISSOT & WELTE, 1984). Os óleos degradados que estão associados com águas meteóricas têm sido encontrados a profundidades de 2.134 m (7.000 ft) no Delta da Nigéria, 1.830 m (6.000 ft) no Golfo do México e 3.048 m (10.000 ft) nos campos petrolíferos na Venezuela (HUNT, 1996).

Sedimentos, solos, rochas sedimentares e águas intersticiais contêm ampla variedade de microrganismos que podem utilizar os hidrocarbonetos como fonte de energia no seu metabolismo. Parafinas, compostos naftênicos e aromáticos, incluindo gases, líquidos e sólidos, são todos suscetíveis à decomposição microbiana. São mais de trinta gêneros e 100 espécies de bactérias e fungos que podem metabolizar um ou mais tipos de hidrocarbonetos. Além disso, os microrganismos são altamente adaptáveis ao meio e podem alterar seu próprio metabolismo com a finalidade de atacar os hidrocarbonetos disponíveis (HUNT, 1996).

As bactérias anaeróbicas (sulfato-redutoras) também podem oxidar os hidrocarbonetos, entretanto são menos eficientes e mais lentas que as bactérias aeróbicas. De um modo geral, as bactérias aeróbicas podem biodegradar os óleos mediante as seguintes condições: entrada de água com oxigênio em sub-superfície; temperaturas entre 65°C e 80°C, e ausência de H<sub>2</sub>S (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Entretanto, um estudo de caso recente sugere que as águas meteóricas podem ser mais importantes do que a atividade bacteriana para a degradação do petróleo para algumas bacias sedimentares (HUANG *et al.*, 2004).

CONNAN (1984) apresenta uma revisão sobre biodegradação de óleos em reservatório cuja temperatura máxima foi limitada a 88°C (190°F) para os reservatórios de óleos biodegradados conhecidos. Ele concluiu que os efeitos da biodegradação diminuíam à medida que a temperatura aumentava.

Observou-se que na Bacia de *Aquitaine*, localizada no sudoeste da França, a biodegradação mais severa ocorria mediante uma faixa de temperatura de 20 a 60°C (68°F a 140°F), uma leve alteração a uma temperatura de 77°C (171°F) e nenhuma alteração mediante temperaturas de 80°C (176°F) (HUNT, 1996). Entretanto, LARTER *et al.* (2003) observaram que o processo de biodegradação não era inteiramente controlado pela temperatura do reservatório. Nem todos os reservatórios de baixas temperaturas apresentavam óleos degradados, e por isso o tempo de residência do óleo e o histórico de temperatura do reservatório devem ser considerados.

HUNT (1996) e CONNAN (1984) propuseram um possível mecanismo de degradação dos hidrocarbonetos onde os mesmos são oxidados a álcoois, cetonas e ácidos (Figura 3.7). A ordem de oxidação dos hidrocarbonetos depende de vários fatores, entretanto, de um modo geral, as moléculas de menor peso molecular são degradadas preferencialmente. No caso de moléculas que apresentam aproximadamente a mesma faixa de peso molecular, a ordem é a seguinte: *n*-parafinas > isoparafinas ramificadas > naftênicos > aromáticos > aromáticos policíclicos. Os naftenos e aromáticos compostos por apenas um anel são atacados antes dos isoprenóides, esteranos e triterpanos.

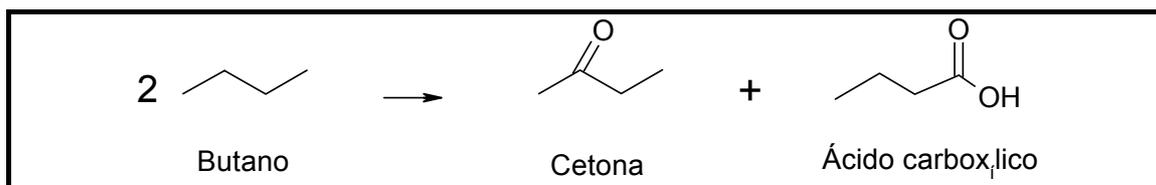


Figura 3.7: Esquema de oxidação microbiológica exemplificada pela conversão do *n*-butano à cetona e ácido carboxílico (transcrito de HUNT, 1984).

PETERS & MOLDOWAN (1993) propuseram uma seqüência de nível de biodegradação iniciando com a degradação leve de *n*-alcanos (nível 1) até a degradação severa e completa dos hidrocarbonetos saturados em geral e degradação parcial dos hidrocarbonetos aromáticos (nível 10). A Figura 3.8 apresenta o esquema dos efeitos progressivos causados pela biodegradação sobre a composição dos óleos.

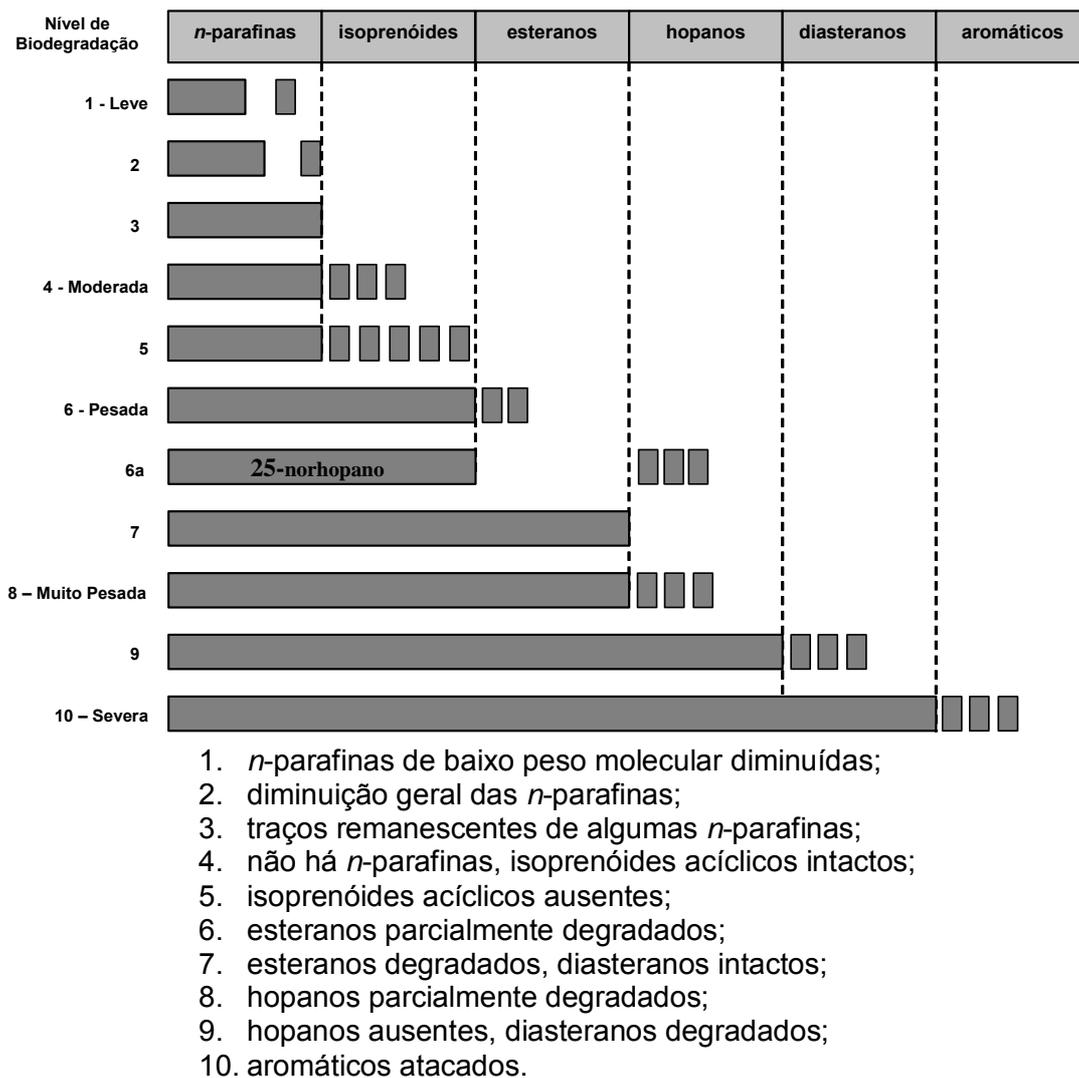


Figura 3.8: Efeitos dos diversos níveis de biodegradação sobre a composição dos óleos (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

### 3.3.1. Parâmetros Geoquímicos de Biodegradação

PETERS & MOLDOWAN (1993) observaram que diversos parâmetros geoquímicos podem refletir alterações frente o aumento do grau de biodegradação em óleos: parâmetros globais (grau API, teor de enxofre e viscosidade), hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos e isoprenóides), e razões de biomarcadores.

### 3.3.1.1. Parâmetros Globais (*bulk*)

O grau API, teor de enxofre e viscosidade compreendem os parâmetros globais que expressam as propriedades físicas e químicas do petróleo.

Em óleo biodegradados, ocorre a remoção preferencial da fração mais leve dos hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos e isoprenóides). A concentração elevada de compostos de maior peso molecular resulta no aumento da densidade específica e conseqüentemente na diminuição do grau API (BLANC & CONNAN, 1994; CONNAN, 1984; HUNT, 1996; TISSOT & WELTE, 1984).

O teor de enxofre é inversamente proporcional ao grau API. Óleos com valores elevados de grau API apresentam baixo teor de enxofre e óleos com baixos valores de grau API apresentam alto teor de enxofre. Este fato é explicado pela presença da maioria dos compostos sulfurados na fração residual dos asfaltenos, cuja faixa de grau API varia de 5 a 20 (HUNT, 1996).

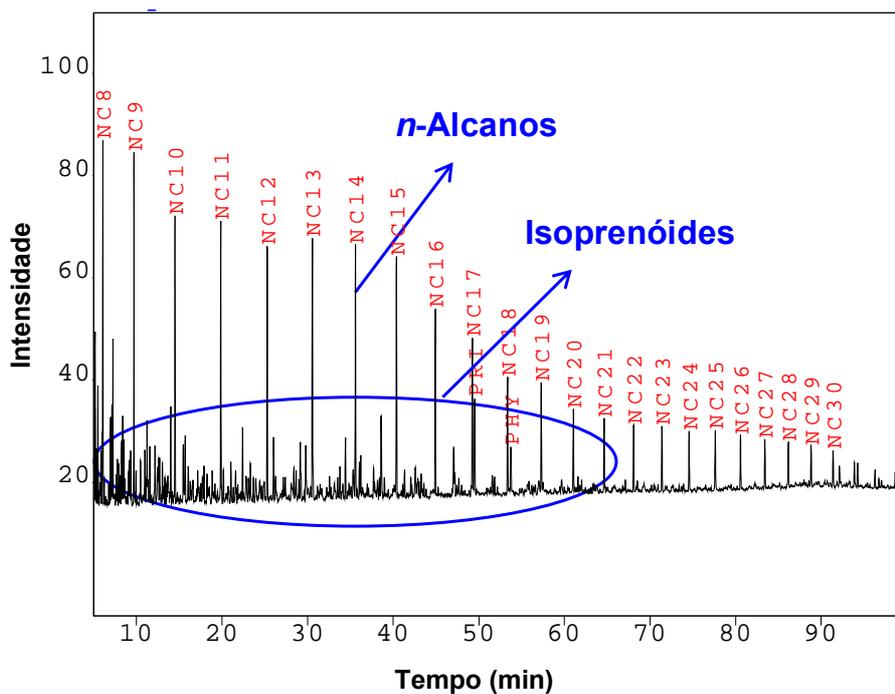
A viscosidade dos óleos varia diretamente com a densidade e é função do número de átomos de carbono de seus compostos e da quantidade de gás dissolvido no óleo (NORTH, 1985). Em óleos intensamente biodegradados, a abundância de resinas e asfaltenos influencia a viscosidade e a densidade específica (SPEIGHT, 1985 e 1991). As interações resina-asfalteno são formadas preferencialmente em relação às interações asfalteno-asfalteno, dando origem a uma estrutura micelar observada na Figura 3.4. Nesta micela, o núcleo é formado por moléculas de asfaltenos que são rodeadas por interações com resinas, e estas por sua vez são rodeadas por hidrocarbonetos aromáticos. Em óleos degradados, a perda dos hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular e de parte das resinas favorece a agregação dos asfaltenos. Quando o óleo contém quantidade suficiente de resinas e hidrocarbonetos aromáticos, os asfaltenos ficam dispersos e o óleo apresenta menor viscosidade. Entretanto, se ocorre uma diminuição da proporção destas moléculas, há um favorecimento da interação dos asfaltenos tornando o óleo mais viscoso. Estas observações podem explicar os valores elevados da

viscosidade em óleos biodegradados que apresentam baixos valores de grau API (TISSOT & WELTE, 1984).

### **3.3.1.2. *n*-Alcanos e Isoprenóides**

Os *n*-alcanos e os isoprenóides são compostos orgânicos da classe dos hidrocarbonetos saturados que estão compreendidos na fração mais nobre do petróleo. Sua distribuição pode ser facilmente observada pela análise por cromatografia em fase gasosa (CG) e normalmente é utilizada como indicador de origem, maturação térmica e biodegradação (PHILP & LEWIS, 1987).

A Figura 3.9 apresenta um cromatograma, onde se observa a distribuição dos *n*-alcanos e isoprenóides, (pristano (C<sub>19</sub>) e fitano (C<sub>20</sub>)) de uma amostra de óleo de origem lacustre de água doce.



<b>NC8</b>	Octano	<b>NC19</b>	Nonadecano
<b>NC9</b>	Nonano	<b>NC20</b>	Icosano
<b>NC10</b>	Decano	<b>NC21</b>	Henicosano
<b>NC11</b>	Undecano	<b>NC22</b>	Docosano
<b>NC12</b>	Dodecano	<b>NC23</b>	Tricosano
<b>NC13</b>	Tridecano	<b>NC24</b>	Tetricosano
<b>NC14</b>	Tetradecano	<b>NC25</b>	Pentacosano
<b>NC15</b>	Pentadecano	<b>NC26</b>	Hexacosano
<b>NC16</b>	Hexadecano	<b>NC27</b>	Heptacosano
<b>NC17</b>	Heptadecano	<b>NC28</b>	Octacosano
<b>PRI</b>	Pristano	<b>NC29</b>	Nonacosano
<b>NC18</b>	Octadecano	<b>NC30</b>	Triacotano
<b>PHY</b>	Fitano		

Figura 3.9: Cromatograma dos *n*-alcanos e isoprenóides presentes de uma amostra de óleo derivado de um ambiente lacustre de água doce.

### 3.3.1.3. Biomarcadores

Os biomarcadores ou marcadores biológicos são compostos orgânicos presentes em materiais geológicos (petróleos, rochas sedimentares e carvões), cujas estruturas sofreram pouca ou nenhuma alteração em relação às estruturas das substâncias orgânicas presentes na membrana celular dos organismos vivos (procarióticos e eucarióticos) que lhes deram origem (PHILP, 1985).

Para que um composto seja considerado um biomarcador, ele deve apresentar as seguintes características (PETERS & MOLDOWAN, 1993):

- O composto deve apresentar uma estrutura indicativa de que foi ou pode ter sido, um componente de organismos vivos;
- O composto precursor deve estar altamente concentrado nos organismos que mostram uma ampla distribuição;
- As principais características estruturais do composto permanecem estáveis quimicamente durante o processo de sedimentação e soterramento da matéria orgânica.

O termo “fósseis químicos” foi introduzido por EGLINTON & CALVIN (1967) para descrever os compostos orgânicos encontrados em rochas e óleos derivados da matéria orgânica depositada nos sedimentos. Em 1969, SPEERS & WHITEHEAD (1969) empregaram a expressão “marcadores biológicos” o qual mais tarde foi posteriormente reduzido para “biomarcadores”, termo este, amplamente utilizado no meio científico.

A chave para o estudo dos biomarcadores está no esqueleto molecular dos organismos que permanece pouco alterado, mesmo após terem sido submetidos aos processos de diagênese e maturação térmica, de forma tal que as relações produto/precursor podem ser reconhecidas ou definidas (MELLO *et al.*, 1989). A proporção da matéria orgânica (algas, plantas e *etc*) remanescente da degradação bacteriana exaustiva, desde a morte dos organismos precursores até a incorporação de marcadores aos sedimentos, são indícios de sua origem biológica.

A Tabela 3.1 apresenta alguns dos vários biomarcadores que podem ser encontrados na fração saturada do petróleo.

Tabela 3.1: Relação precursor/produto (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

BIOMARCADOR	PRECURSOR
Esteranos	Algas
Hopanos	Bactérias
Terpanos tricíclicos	Algas (Tasmanáceas)
C <sub>30</sub> Esteranos	Algas crisófitas
18 $\alpha$ (H)-oleanano	Angiospermas
$\beta$ -caroteno	Algas
28,30-bisnorhopano	Bactérias sulfatorredutoras
Gamacerano	Bactérias

A relação inequívoca entre de um biomarcador (geolipídeo) e seu precursor natural (biolipídeo) foi facilmente identificada por TREIBS (1934) em sedimentos e amostras de petróleo através de seus estudos sobre porfirinas (DPEP - *vanadyl deoxophylloerythroetioporphyrin*) (estrutura II) e sua relação estrutural com a clorofila a (estrutura I) (Figura 3.10). Este trabalho pode ser considerado como o ponto inicial para o conceito de biomarcadores e a relação precursor/produto (PHILP & LEWIS, 1987).

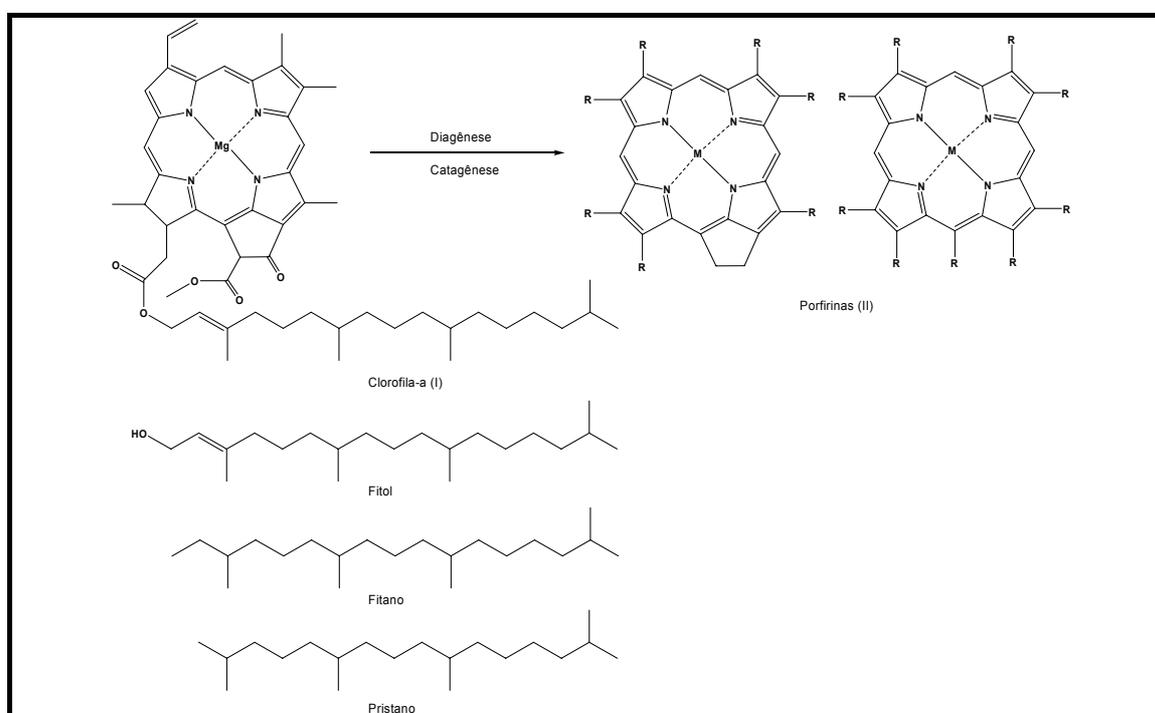


Figura 3.10: Estrutura molecular da clorofila de seus derivados: porfirinas (DPEP), fitol, fitano e pristano (HUNT, 1996).

Os biomarcadores são uma ferramenta poderosa para a geoquímica do petróleo, principalmente porque são altamente resistentes ao processo de biodegradação (HUNT, 1996).

Os biomarcadores são amplamente utilizados na correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. São utilizados também para avaliar a maturação térmica e principalmente o grau de biodegradação. Por fim, os biomarcadores proporcionam a possibilidade de compreender melhor a cinética da geração do petróleo e a história termal das bacias sedimentares (HUNT, 1996).

## I. Terpanos

- **Terpanos Tricíclicos**

Os terpanos tricíclicos são compostos amplamente distribuídos em óleos e extratos de rochas geradoras de origem marinha e lacustre (ALBERDI *et al.*, 2001). Segundo SIMONEIT *et al.* (1990), os terpanos tricíclicos podem ser originários de algas *tasmanaceas*, abundantes no Alaska e na Tasmânia durante o Permiano. Entretanto, estas associações não comprovam a origem algal destes compostos, uma vez que bactérias procarióticas foram identificadas como possíveis precursores dos tricíclicos terpanos (AQUINO NETO *et al.*, 1982; AQUINO NETO *et al.*, 1986; OURISSON *et al.*, 1994; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS, 2000).

Inicialmente, a série homóloga dos terpanos tricíclicos estendeu-se de C<sub>19</sub> a C<sub>30</sub> e foi identificada por AQUINO NETO *et al.* (1983) em quarenta amostras de óleos e extratos de sedimentos abrangendo do Jurássico ao Terciário de diferentes países. Alguns anos depois, MOLDOWAN & SEIFERT (1983) identificaram a série homóloga dos terpanos tricíclicos que estendeu-se até C<sub>45</sub> em concentrados de terpanos tricíclicos.

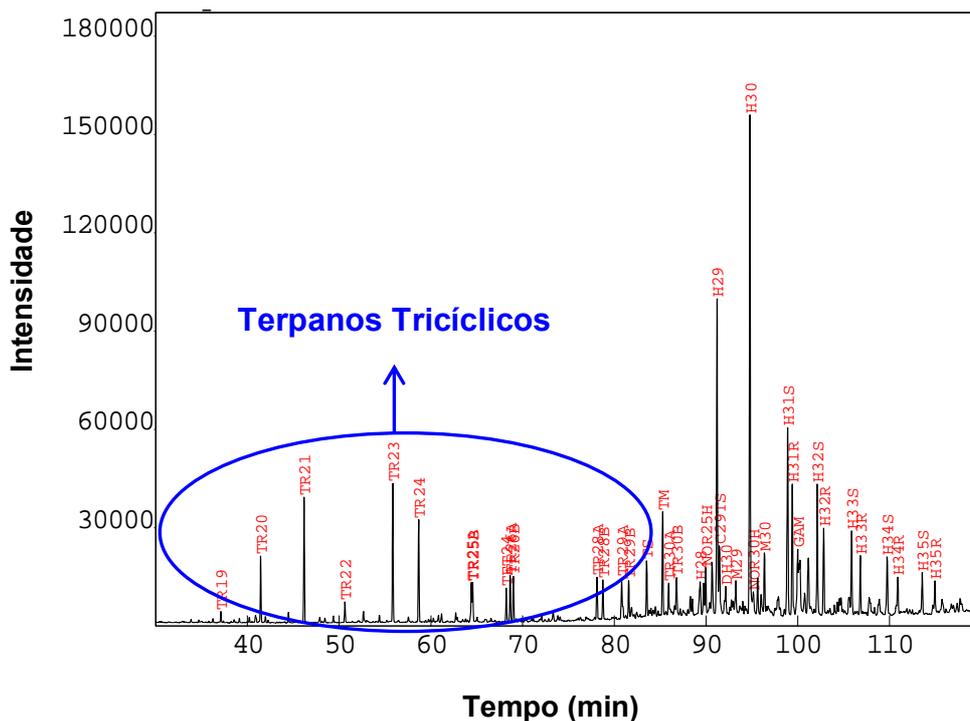
Trabalho posterior mostrou que a série homóloga dos terpanos tricíclicos pode se estender até C<sub>54</sub> em óleos gerados a partir de matéria orgânica depositada

em ambientes de salinidade normal, a exemplo dos ambientes lacustres salinos e marinhos (DE GRANDE *et al.*, 1993).

Os tricíclicos terpanos são utilizados na correlação óleo-óleo, óleo-rocha geradora (GREENWOOD *et al.*, 2000; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979 e 1986; SEIFERT, 1979), na avaliação da extensão de maturação térmica (AQUINO NETO *et al.*, 1983) e do grau de biodegradação (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS, 2000). Devido à sua grande resistência à degradação bacteriana, estes compostos são utilizados na correlação de óleos intensamente biodegradados (CONNAN *et al.*, 1980; SEIFERT *et al.*, 1984).

Os terpanos tricíclicos desmetilados foram observados em alguns óleos levemente biodegradados e não-biodegradados, entretanto não se sabe como foram originados, ou seja, se são formados ainda na rocha geradora ou se são produtos da alteração microbiana dos terpanos tricíclicos no reservatório (ALBERDI *et al.*, 2001; HOWELL *et al.*, 1984; PETERS *et al.*, 1996; PETERS, 2000).

A Figura 3.11 apresenta um cromatograma de massas  $m/z$  191 da fração de hidrocarbonetos saturados de uma amostra de óleo derivado de um ambiente lacustre de água doce mostrando, o padrão de distribuição dos terpanos tricíclicos de  $C_{18}$  a  $C_{29}$ .



<b>TR19</b>	C <sub>19</sub> -terpano tricíclico	<b>H28</b>	17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano
<b>TR20</b>	C <sub>20</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano
<b>TR21</b>	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico	<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopano
<b>TR22</b>	C <sub>22</sub> -terpano tricíclico	<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano
<b>TR23</b>	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico	<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano
<b>TR24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-norhopano
<b>TR25</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>M30</b>	moretano
<b>TR26</b>	C <sub>26</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>GAM</b>	Gamacerano
<b>TR28</b>	C <sub>28</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22R+22S)
<b>TR29</b>	C <sub>29</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>TET24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18 $\alpha$ (H)-trisorhopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopano (22R+22S)
<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17 $\alpha$ (H)-trisorhopano		

Figura 3.11: Cromatograma de massas m/z 191 mostrando o padrão de distribuição do terpanos tricíclicos.

### • Terpanos Tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos são identificados em fragmentogramas de massas de razão carga/massa (m/z) 191 numa faixa de C<sub>24</sub> a C<sub>27</sub>. Estes compostos foram encontrados em muitas amostras de óleos de origem deltaica (AQUINO NETO *et al.*, 1983; HUNT, 1996).

PHILP (1985) observou uma alta abundância relativa de C<sub>24</sub>-terpanos tetracíclicos na maioria dos óleos e extratos de rochas da Austrália. Segundo o

autor, os terpanos tetracíclicos são produtos da degradação térmica e bacteriana dos C<sub>30</sub>-terpanos pentacíclicos, a partir da ruptura do anel E.

- **Terpanos Pentacíclicos**

Os hopanos têm como principal precursor o bacteriohopanotetrol, composto constituinte da membrana celular de organismos procarióticos, mais precisamente, de bactérias e cianobactérias (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Ocorrem em três formas distintas com relação à estereoquímica: 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-, 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H)- e 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-hopanos, sendo este último conhecido como moretano. Os hopanos de configuração 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H) C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub> são encontrados em petróleo (material fóssil) por serem termodinamicamente mais estáveis quando comparados às configurações 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H), característicos de organismos vivos e 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H), dos moretanos (Figura 3.12) (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A série homóloga dos hopanos, os homohopanos, estende-se de C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>, e seus compostos apresentam um centro quiral na posição C-22. Assim, a partir do homólogo C-31, pode-se observar no cromatograma de massas m/z 191 um dublete para cada homohopano referente aos diastereoisomêros 22S e 22R (PETERS *et al.*, 1996; ROHMER *et al.*, 1992).

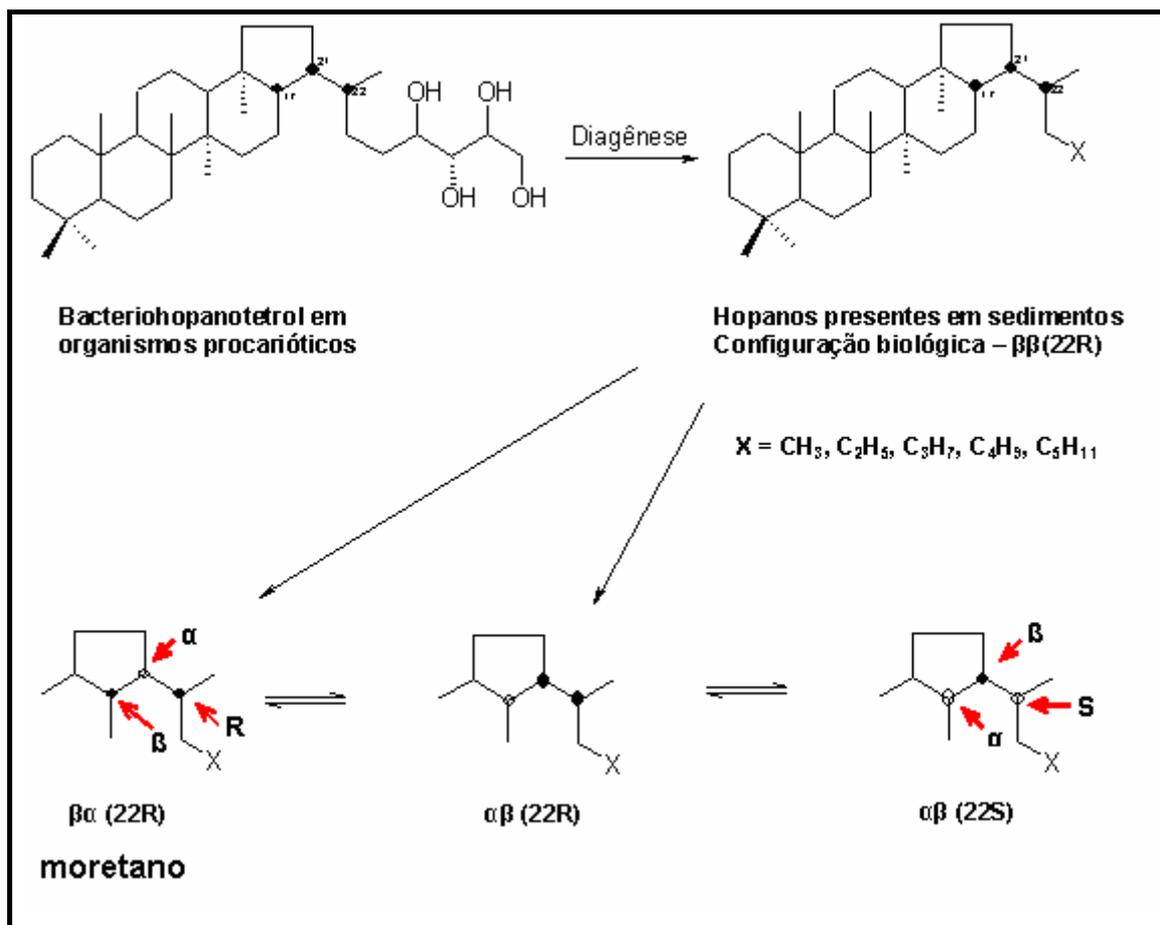
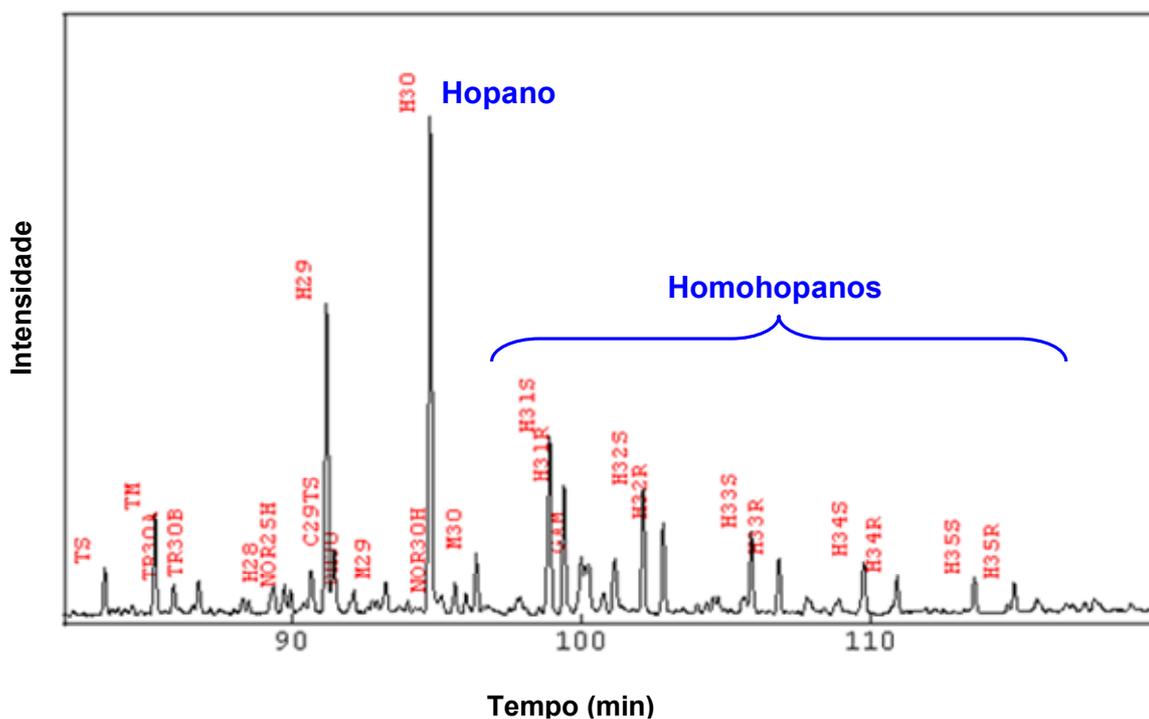


Figura 3.12: Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanetetrol (transcrito de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A Figura 3.13 apresenta um cromatograma de massas  $m/z$  191 da fração de hidrocarbonetos saturados de uma amostra de óleo proveniente de um ambiente lacustre de água doce, mostrando o padrão de distribuição dos terpanos pentacíclicos.



<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18α(H)-trisorhopano	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17β(H),21α(H)-norhopano
<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17α(H)-trisorhopano	<b>M30</b>	moretano
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>GAM</b>	Gamacerano
<b>H28</b>	17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-bisorhopano	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17α(H),21β(H)-homohopano (22R+22S)
<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17α(H),21β(H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17α(H),21β(H)-norhopano	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17α(H),21β(H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17β(H),21α(H)-hopano	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17α(H),21β(H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17α(H),21β(H)-hopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17α(H),21β(H)-pentahomohopano (22R+22S)

Figura 3.13: Cromatograma de massas  $m/z$  191 mostrando o padrão de distribuição do terpanos pentacíclicos.

Os hopanos desmetilados (17α(H),21β(H)-25-norhopanos) são compostos típicos de óleos biodegradados, e resultam da remoção do grupo metila na posição C-10 dos hopanos por ação das bactérias. A ocorrência destes compostos no petróleo é utilizada como indicativo de (1) biodegradação severa no reservatório e (2) mistura de óleos, quando ocorre a presença do 25-norhopano juntamente com outros compostos mais susceptíveis à biodegradação, a exemplo dos *n*-alcanos (PETERS *et al.*, 1996; VOLKMAN *et al.*, 1983a).

### III. Esteranos

Os esteranos são derivados do processo diagenético dos esteróides encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos, principalmente do fitoplâncton (Figura 3.14). Estes biomarcadores são menos resistentes à degradação bacteriana frente aos hopanos, dependendo de certos fatores a serem discutidos no item a seguir (PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996).

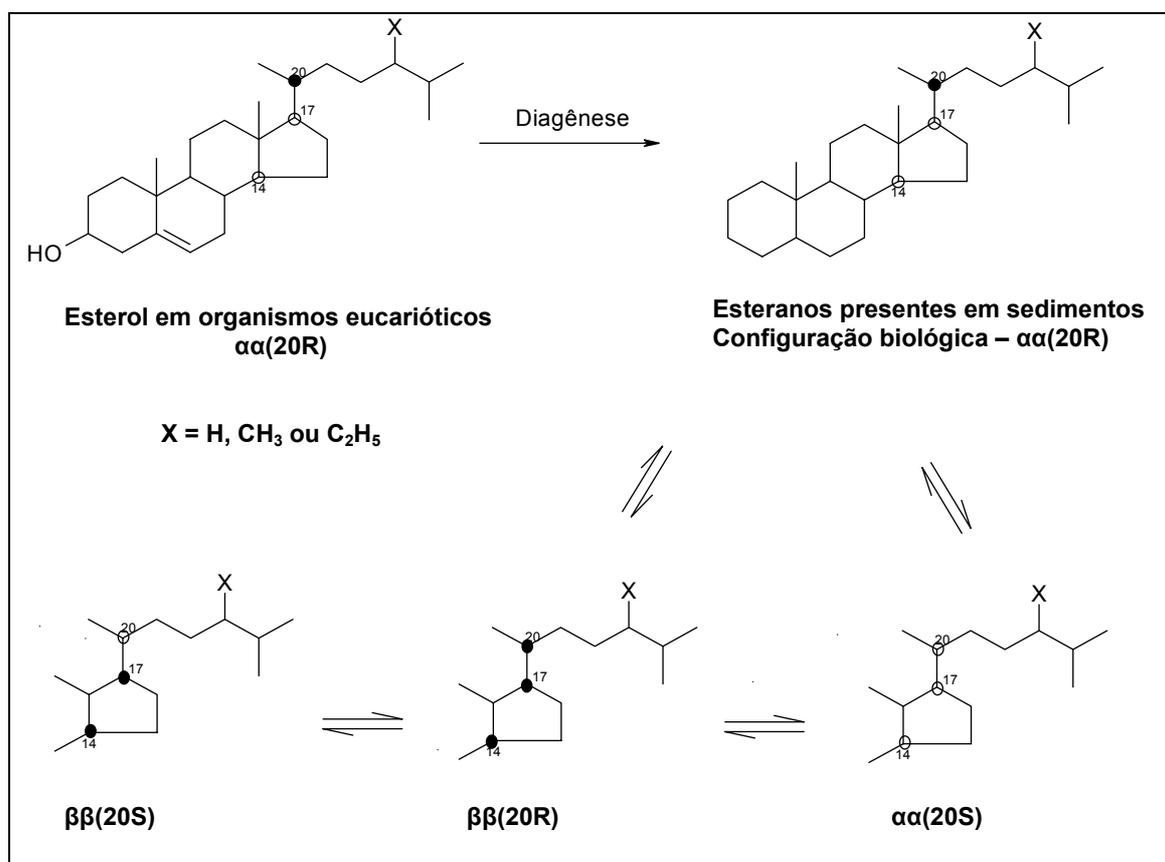


Figura 3.14: Esquema de origem dos esteranos a partir dos esteróis encontrados na membrana celular de organismos eucarióticos (transcrito de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os principais precursores dos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>30</sub> esteranos foram identificados em inúmeros organismos fotossintéticos. Durante a diagenese, estes esteróides transformam-se nos quatro esteranos regulares muito comuns em rochas sedimentares e petróleo (Figura 3.15). Apresentam oito centros quirais, sendo um a mais na posição C<sub>24</sub> para os homólogos C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>30</sub> esteranos.

Os isômeros mais abundantes são  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\alpha(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$  e  $5\alpha(\text{H})$ ,  $14\beta(\text{H})$ ,  $17\beta(\text{H})$  20S e 20R (HUNT, 1996; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os diasteranos são produtos de um rearranjo molecular dos diasterenos correspondentes. Inicialmente, ocorre a conversão dos esteróides a diasterenos durante a diagênese por meio de reações catalisadas por sítios ácidos presentes em argilas. Por último, os diasterenos são reduzidos a diasteranos de isomeria  $13\beta,17\alpha(\text{H})$ 20S e 20R e  $13\alpha,17\beta(\text{H})$ 20S e 20R (Figura 3.16) (PETERS & MOLDOWAN, 1993). A razão diasteranos/esteranos regulares é utilizada como indicador de maturação térmica e de ambiente deposicional. Assim, baixos valores para a razão diasteranos/esteranos regulares são referentes a óleos de origem carbonática. Entretanto, esta razão também pode refletir o grau de biodegradação devido a uma maior estabilidade dos diasteranos em relação às demais classes de biomarcadores (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

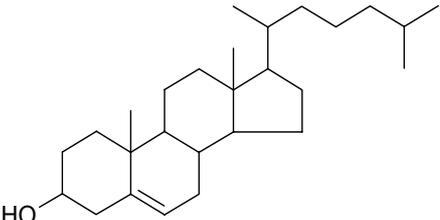
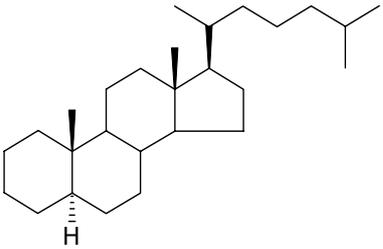
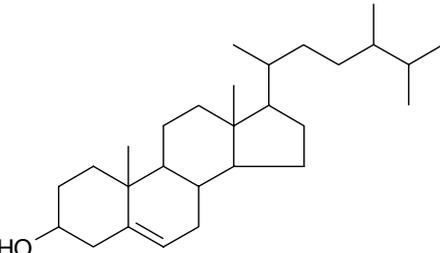
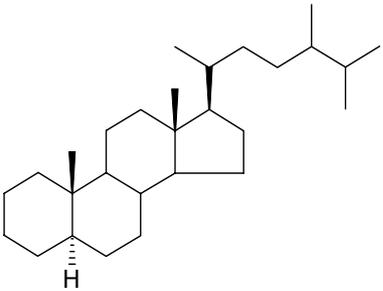
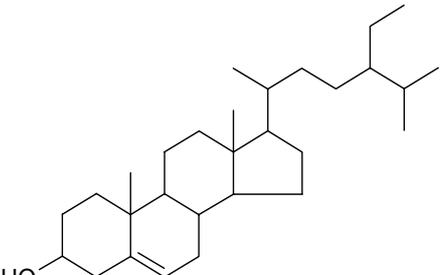
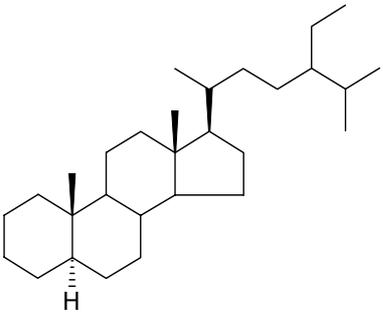
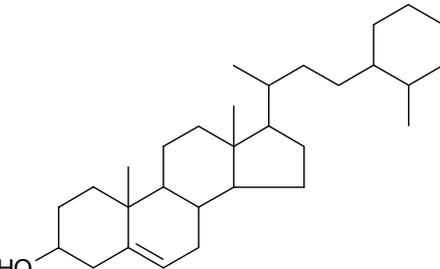
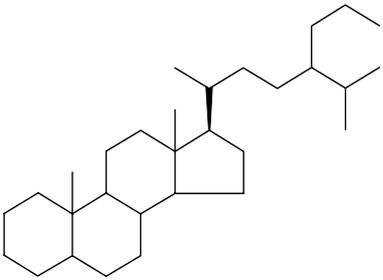
ESTERÓIS (precursores)	ESTERANOS (biomarcadores)
 <p data-bbox="411 472 603 506">Colesterol (C<sub>27</sub>)</p>	 <p data-bbox="992 495 1184 528">Colestano (C<sub>27</sub>)</p>
 <p data-bbox="411 801 603 835">Ergosterol (C<sub>28</sub>)</p>	 <p data-bbox="992 831 1184 864">Ergostano (C<sub>28</sub>)</p>
 <p data-bbox="411 1167 603 1200">Sistosterol (C<sub>29</sub>)</p>	 <p data-bbox="992 1189 1184 1223">Sistostano (C<sub>29</sub>)</p>
 <p data-bbox="347 1518 667 1552">24-<i>n</i>-propil-colesterol (C<sub>30</sub>)</p>	 <p data-bbox="928 1518 1248 1552">24-<i>n</i>-propil-colestano (C<sub>30</sub>)</p>

Figura 3.15: As principais estruturas dos esteróis (C<sub>27</sub>–C<sub>30</sub>) e seus esteranos correspondentes (HUNT, 1996; WAPLES & MACHIHARA, 1991).

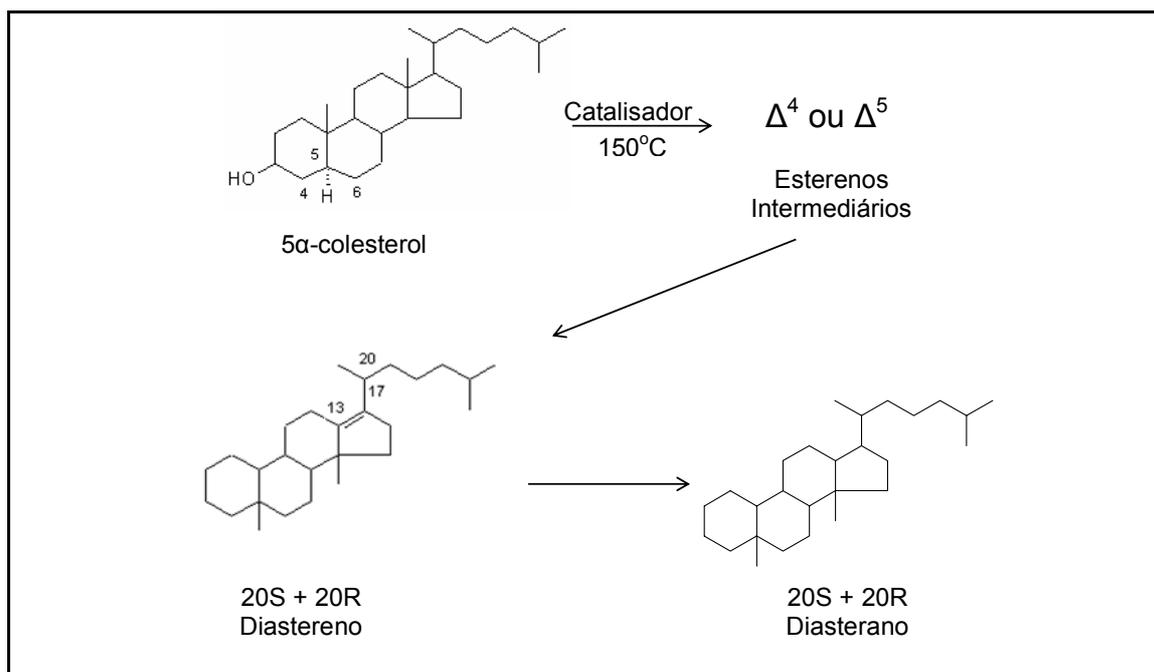


Figura 3.16: Representação esquemática do rearranjo molecular dos diasterenos para obtenção dos diasteranos (modificada de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

#### 3.3.1.4. Razão Isotópica do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ )

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos petróleos são determinados pela composição isotópica da matéria orgânica sedimentar (CONNAN, 1984; TISSOT & WELTE, 1984).

Segundo HOEFS (1980), os processos de maturação, migração e biodegradação podem influenciar os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos óleos.

STAHL (1977) relacionou as características da razão isotópica em algumas classes de compostos de óleos que não tenham sido alterados por processos secundários:

- As isoparafinas são mais enriquecidas em  $^{13}\text{C}$  em relação as *n*-parafinas;
- As cicloparafinas são mais enriquecidas em  $^{13}\text{C}$  em relação as *n*-parafinas;

- O teor de  $^{13}\text{C}$  em hidrocarbonetos aromáticos tende a aumentar com a ciclicidade.

PHILP & TRINDADE (1986) afirmaram que a migração torna o petróleo mais enriquecido em  $^{12}\text{C}$ , o que poderia explicar a razão isotópica mais negativa de óleos de reservatórios recentes e mais rasos.

MCKIRDY & POWELL (1974) e BARKER & FRIEDMAN (1969) observaram que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se tornam menos negativos (devido ao enriquecimento do  $^{13}\text{C}$ ) com o aumento do grau de metamorfismo. O enriquecimento do  $^{13}\text{C}$  pode ser resultado da formação de metano pelo craqueamento térmico do querogênio.

A degradação bacteriana consiste em outro fator que pode mudar a composição isotópica do carbono de óleos, tornando-os mais pesados (BAILEY *et al.*, 1973). Os hidrocarbonetos alifáticos, que são isotopicamente mais leves, podem ser craqueados durante atividade bacteriana, deixando um resíduo isotopicamente mais pesado (HOEFS, 1980).

### **3.3.2. Efeitos do Processo de Biodegradação Frente aos Parâmetros Geoquímicos**

#### **3.3.2.1. Parâmetros Globais (*bulk*)**

A biodegradação provoca a destruição gradativa de várias classes de compostos presentes nos óleos por ação metabólica das bactérias. Quando ocorre o processo de biodegradação em reservatórios de petróleo, as propriedades físico-químicas do fluido são drasticamente afetadas (HUANG *et al.*, 2004; LARTER *et al.*, 2003; RÖLING *et al.*, 2003).

Em óleos biodegradados, observa-se: (1) redução do grau API, provocando desvalorização do petróleo no comércio; (2) aumento da viscosidade, reduzindo produtividade no setor de Produção & Exploração de petróleo, (3) aumento da concentração de asfaltenos em relação aos hidrocarbonetos

saturados e aromáticos e (4) aumento do teor de enxofre. Estas considerações são responsáveis pela qualidade final óleo acumulado em reservatórios (PETERS & MOLDOWAN, 1993; SPEIGHT, 1991).

Por convenção, óleos com grau API acima de 30° são considerados leves, aqueles entre 30° e 22° são médios e aqueles com valores abaixo de 22° são pesados (NORTH, 1985).

### 3.3.2.2. *n*-Alcanos e Isoprenóides

A abundância relativa dos hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos e isoprenóides) é inversamente proporcional ao grau de biodegradação em óleos. Em outras palavras, à medida que aumenta o grau de biodegradação os *n*-alcanos são preferencialmente depletados em relação a outras classes de compostos, tais como os isoprenóides acíclicos, pristano (C<sub>19</sub>) e fitano (C<sub>20</sub>), como mostra o esquema da Figura 3.8 (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Dentre as razões de isoprenóides/*n*-parafinas, as mais utilizadas em estudos geoquímicos são pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub>. Observam-se valores elevados destas razões frente o aumento do grau de biodegradação, pois os *n*-alcanos (*n*-C<sub>17</sub> e *n*-C<sub>18</sub>) são preferencialmente degradados. Em óleos de biodegradação moderada, as razões pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> são mais elevadas em relação aos óleos não-biodegradados. Em contrapartida, em óleos extremamente biodegradados, as razões tendem a zero devido à ausência destes compostos, observando-se apenas um relevo na linha base do cromatograma, mais conhecida por *UCM* (*unresolved complex mixture*), ou mistura complexa de compostos não resolvidos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os valores de *UCM* podem ser calculados pela seguinte equação:

$$UCM = \Sigma (X) - \Sigma (Y) \quad (3.3)$$

onde (X) refere-se à área total do cromatograma (relevo mais picos resolvidos), e (Y) refere-se ao somatório das áreas dos picos resolvidos, como se pode observar no esquema da Figura 3.17.

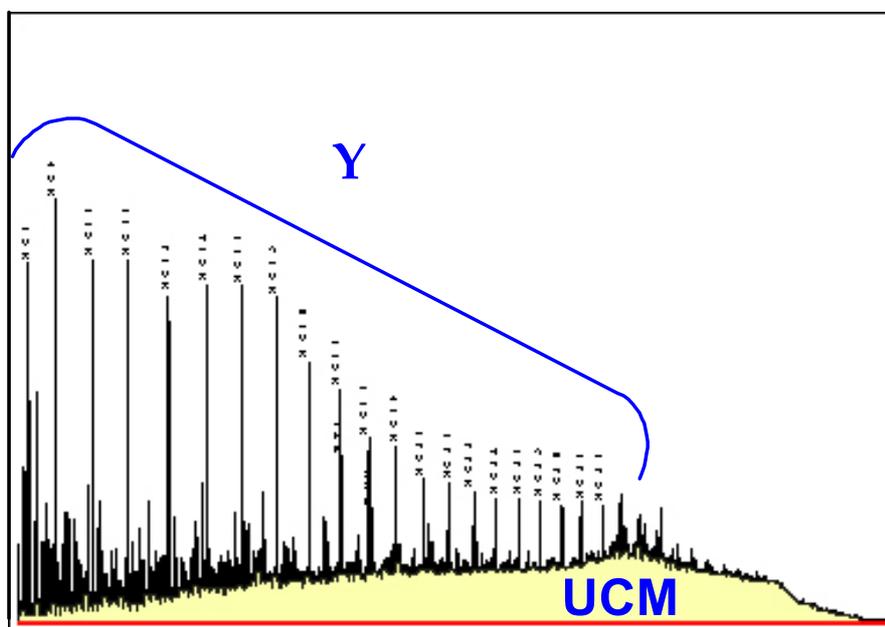


Figura 3.17: Representação esquemática da obtenção dos valores do *UCM* das amostras.

Pristano ( $C_{19}$ ) e o fitano ( $C_{20}$ ) são mais resistentes que os *n*-alcanos e menos resistentes que os biomarcadores policíclicos frente ao processo de biodegradação (SEIFERT & MOLDOWAN, 1979). De um modo geral, os óleos biodegradados são desprovidos de *n*-alcanos, mas podem apresentar o pristano e fitano acompanhados de outros isoprenóides (isoparafinas e cicloparafinas) de maior peso molecular inalterado (SEIFERT & MOLDOWAN, 1979).

### 3.3.2.3. Biomarcadores

#### I. Terpanos

- **Terpanos Tricíclicos**

Os terpanos tricíclicos são mais resistentes à alteração microbiana em relação a muitos outros biomarcadores, assim eles tornam-se evidentes em óleo biodegradados (CONNAN *et al.*, 1980). Portanto, devido à grande resistência à biodegradação, a razão terpanos tricíclicos/17 $\alpha$ (H)-hopanos possibilita a correlação de óleos intensamente biodegradados (ALBERDI *et al.*, 2001; SEIFERT *et al.*, 1984).

- **Terpanos Tetracíclicos**

A razão terpanos tetracíclicos/17 $\alpha$ (H)-hopanos também pode ser utilizada como parâmetro de biodegradação, devido à maior estabilidade dos terpanos tetracíclicos frente aos 17 $\alpha$ (H)-hopanos. Os terpanos tetracíclicos são produtos da degradação térmica e bacteriana dos precursores dos hopanos, a partir da ruptura do anel E dos hopanóides pentacíclicos (PHILP, 1985). Portanto, a razão terpanos tetracíclicos/17 $\alpha$ (H)-hopanos tende a aumentar à medida que aumenta o grau de biodegradação, refletindo a maior estabilidade dos terpanos tetracíclicos em relação aos hopanos (AQUINO NETO *et al.*, 1983; PETERS & MOLDOWAN, 1993; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979).

- **Terpanos Pentacíclicos**

Os hopanos desmetilados (17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos) são produtos de degradação bacteriana dos 17 $\alpha$ (H)-hopanos (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1991 e 1993; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979; VOLKMAN *et al.*, 1983a).

A presença dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos juntamente com relativa abundância de *n*-alcanos e isoprenóides em óleos tem sido proposta por diferentes autores como um indicador de mistura de óleos intensamente biodegradados com

óleos não-biodegradados provenientes possivelmente de um segundo pulso (PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996; VOLKMAN *et al.*, 1983a). Estudos sugerem que os 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos são formados mediante condições de intensa biodegradação, onde há uma depleção das parafinas normais e dos isoprenóides. Portanto, a coexistência destes compostos geralmente é interpretada como uma indicação de mistura (HUANG *et al.*, 2004; LARTER *et al.*, 2003; RÖLING *et al.*, 2003).

Dentre a série homóloga dos hopanos, a abundância relativa do C<sub>35</sub>-homohopano pode estar relacionada à extensiva atividade bacteriana no ambiente deposicional. O processo de biodegradação também pode alterar esta distribuição devido à degradação seletiva de alguns homólogos em relação a outros por variações da população bacteriana no reservatório (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

## **II. Esteranos**

A biodegradação dos esteranos geralmente ocorre logo após a degradação total dos *n*-alcanos e isoprenóides. Entretanto, frente à biodegradação severa, a degradação dos esteranos pode tomar duas rotas distintas: (1) após a degradação dos hopanos, (2) anteriormente ao início da degradação dos hopanos. De modo geral, a degradação preferencial dos esteranos se dá na seguinte ordem:  $\alpha\alpha\alpha 20R > \alpha\alpha\alpha 20S > \alpha\beta\beta 20R > \alpha\beta\beta 20S >$  diasteranos (PETERS & MOLDOWAN, 1993; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979).

A razão diasteranos/esteranos regulares é utilizada principalmente para distinção entre petróleos de origem carbonática e de origem siliciclástica (MELLO *et al.*, 1988). Entretanto, em óleos biodegradados a razão diasteranos/esteranos regulares apresenta valores elevados devido à degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos diasteranos (CONNAN, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979). De acordo com a seqüência de níveis de biodegradação proposta por Peters & Moldowan (Figura 3.8), pode-se observar a degradação completa dos

C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> esteranos regulares antes do início da degradação dos diasteranos frente ao processo de biodegradação severa (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

#### **3.3.2.4. Razão Isotópica do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ )**

Segundo RODRIGUES, (1978) e CONNAN, (1984), a biodegradação dos petróleos torna o valor da razão isotópica do carbono mais positivo devido à perda preferencial das parafinas normais, que são enriquecidas em <sup>12</sup>C. Com isso, o óleo torna-se mais enriquecido em <sup>13</sup>C e os valores das razões isotópicas mais positivos. Entretanto, na Bacia de Campos, foram observadas razões isotópicas mais negativas para os óleos biodegradados de vários reservatórios (LOPES, 2002).

Este comportamento em que óleos biodegradados apresentam razões isotópicas mais negativas poderia estar relacionado possivelmente à origem dos componentes mais leves do petróleo. Os compostos de baixo peso molecular poderiam ter sua origem a partir do fitoplâncton encontrado no próprio ambiente lacustre salino, portanto, mais enriquecido em <sup>13</sup>C. Os compostos de maior peso molecular teriam origem a partir de matéria orgânica terrestre (pólenes, esporos e cutículas de vegetais superiores), além de bactérias do próprio ambiente de sedimentação, que são mais enriquecidas em <sup>12</sup>C (LOPES, 2002).

A maturação do querogênio leva à geração de compostos cada vez mais depletados em <sup>12</sup>C, que podem estar presentes entre os componentes mais leves do petróleo gerados pelo fitoplâncton. Com o aumento da degradação preferencial dos compostos mais leves (enriquecido em <sup>13</sup>C) pela ação das bactérias, o óleo se enriquece relativamente em <sup>12</sup>C, tornando a razão isotópica cada vez mais negativa (LOPES, 2002).

#### **3.3.3. Degradação Preferencial: Hopanos x Esteranos**

A razão hopanos/esteranos é normalmente utilizada como parâmetro de origem, entretanto também pode ser utilizada na investigação de maturação

térmica e biodegradação. De acordo com PETERS & MOLDOWAN (1993), os biomarcadores da família dos esteranos sofrem degradação térmica e bacteriana preferencialmente em relação aos biomarcadores da família dos hopanos.

A extensão relativa de biodegradação dos hopanos e esteranos em óleos depende de vários fatores como tipo de biodegradação, condições ambientais e população microbiana. Foi observado em algumas amostras de óleos a biodegradação parcial dos esteranos dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). VOLKMAN *et al.* (1983b) explicam que a presença dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos em óleos não-biodegradados é resultado da presença de óleo biodegradado residual que foi sendo dissolvido pelo óleo não-biodegradado recente durante a acumulação no reservatório.

Na Sibéria Ocidental, foram observados óleos biodegradados que não apresentaram evidências de degradação dos esteranos, mas apresentaram uma conversão significativa dos 17 $\alpha$ (H)-hopanos em 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos (PETERS & MOLDOWAN, 1991). Os autores verificaram que nestes óleos os homólogos C<sub>27</sub>-C<sub>32</sub> 17 $\alpha$ (H)-hopanos eram depletados preferencialmente em relação aos homólogos de maior peso molecular, mostrando comportamento de maior resistência frente à biodegradação na ordem C<sub>35</sub> > C<sub>34</sub> > C<sub>33</sub>. Esta evidência sugere que houve preferencialmente degradação bacteriana dos 17 $\alpha$ (H)-hopanos em relação aos esteranos para a formação dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos. Em contrapartida, os mesmos autores observaram em exsudações de óleos biodegradados da Grécia a perda gradativa dos esteranos sem que nenhum hopano tenha sido aparentemente degradado (SEIFERT *et al.*, 1984). Outras exsudações da mesma região apresentaram degradação total dos esteranos juntamente com a degradação parcial dos 17 $\alpha$ (H)-hopanos, mas nenhuma evidência de formação de 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos foi observada.

Estas observações sugerem que o processo de biodegradação (severa) pode apresentar dois caminhos distintos frente à degradação preferencial com relação aos hopanos e esteranos.

### 3.3.3.1. Rotas de Biodegradação

#### I. Primeira Rota

A primeira rota de biodegradação consiste no início da formação dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos anterior à degradação dos esteranos (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996).

Em outras palavras, a presença dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos indica que houve degradação preferencial dos 17 $\alpha$ (H)-hopanos em relação aos esteranos na seguinte ordem: C<sub>27</sub>-C<sub>32</sub> > C<sub>33</sub> > C<sub>34</sub> > C<sub>35</sub> hopanos seguidos por  $\alpha\alpha\alpha$ 20R e  $\alpha\beta\beta$ 20R >  $\alpha\alpha\alpha$ 20S e  $\alpha\beta\beta$ 20S e C<sub>27</sub> > C<sub>28</sub> > C<sub>29</sub> > C<sub>30</sub> esteranos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Neste caso, a razão hopanos/esteranos apresenta baixos valores devido à degradação preferencial dos hopanos em relação aos esteranos, como pode ser observado nos cromatogramas de massas de m/z 191 e m/z 217 da Figura 3.18.

A razão 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos/C<sub>30</sub>-hopanos apresenta valores mais elevados (0.94) devido a maior abundância relativa dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos em relação aos 17 $\alpha$ (H)-hopanos. Por isso, esta razão normalmente é utilizada como parâmetro de biodegradação (m/z 191), pois a abundância relativa dos 17 $\alpha$ (H)-25-norhopanos está diretamente relacionada ao grau de biodegradação.

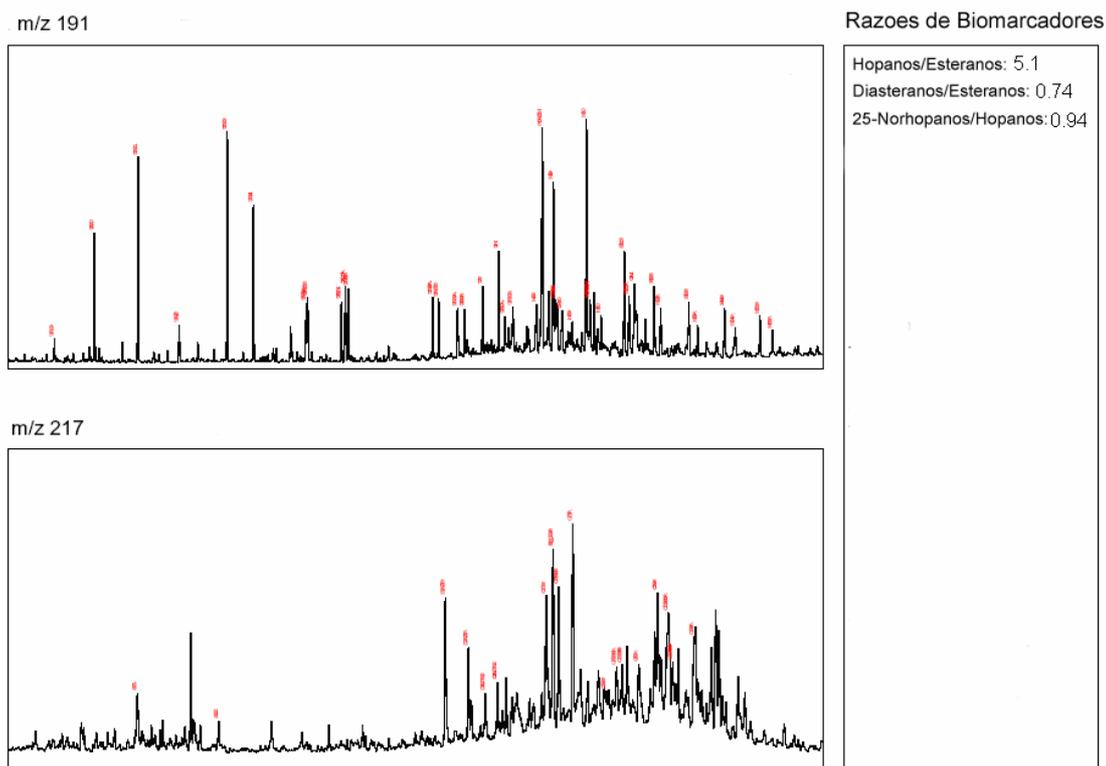


Figura 3.18: Cromatogramas de massas m/z 191 e 217 de uma amostra de óleo degradada pela primeira rota de biodegradação.

## II. Segunda Rota

A segunda rota consiste na degradação preferencial dos esteranos regulares anterior à conversão dos  $17\alpha(\text{H})$ -hopanos em  $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopanos (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996).

Em outras palavras, em óleos biodegradados, a ausência dos  $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopanos pode indicar que houve degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos  $17\alpha(\text{H})$ -hopanos na seguinte ordem:  $\alpha\alpha\alpha 20\text{R}(\text{C}_{27}\text{-}\text{C}_{29}) > \alpha\alpha\alpha 20\text{S}(\text{C}_{27}) > \alpha\alpha\alpha 20\text{S}(\text{C}_{28}) > \alpha\alpha\alpha 20\text{S}(\text{C}_{29}) \geq \alpha\beta\beta(20\text{S}+20\text{R})(\text{C}_{27}\text{-}\text{C}_{29})$  seguidos por  $\text{C}_{35} > \text{C}_{34} > \text{C}_{33} > \text{C}_{32} > \text{C}_{31} > \text{C}_{30} > \text{C}_{29} > \text{C}_{27}$  22R > 22S (PETERS & MOLDOWAN, 1993), conforme foi observado em um dos óleos biodegradados selecionados para este trabalho a ser discutido no capítulo 5.

Neste caso a razão hopanos/esteranos apresenta comportamento inverso do que foi observado no caso anterior, ou seja, apresenta valores mais elevados devido à degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos

hopanos, como se pode observar nos cromatogramas de massas m/z 191 e m/z 217 da Figura 3.19.

A degradação preferencial dos esteranos regulares também pode ser observada pelos valores elevados da razão diasteranos/esteranos regulares.

A razão  $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopanos/ $\text{C}_{30}$ -hopanos também apresenta comportamento inverso do que foi observado anteriormente, ou seja, apresenta baixos valores devido à preservação dos hopanos.

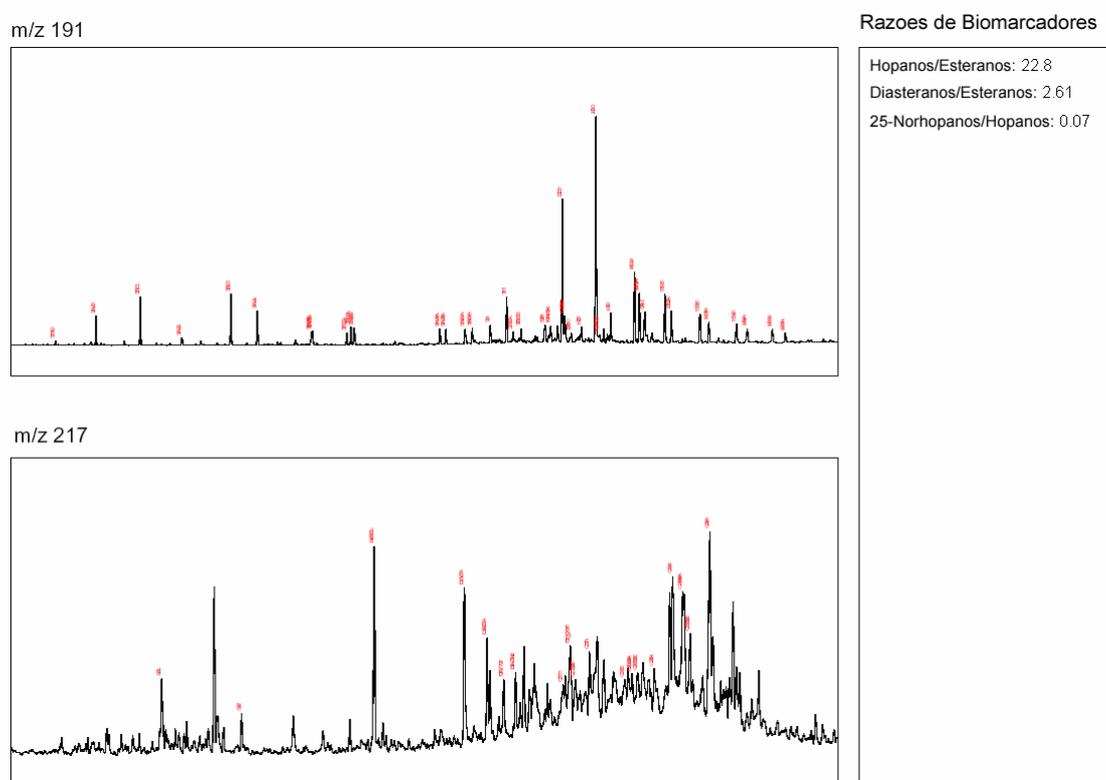


Figura 3.19: Cromatogramas de massas m/z 191 e 217 de um óleo degradado pela segunda rota de biodegradação.

### 3.4. Características Geoquímicas de Misturas de Óleos

A análise geoquímica de óleos que supostamente sejam produtos de acumulações de misturas de óleos provenientes de múltiplas cargas durante o preenchimento do reservatório apresenta dados aparentemente contraditórios com a literatura. Neste caso, podem ser observadas evidências de biodegradação variando de moderada a severa, com base na presença de hopanos desmetilados (25-norhopanos) juntamente com evidências de hidrocarbonetos saturados leves e presença notável da mistura complexa de compostos não resolvidos (HUANG *et al.*, 2004; ROONEY *et al.*, 1988; VOLKMAN *et al.*, 1983a e 1983b).

Inicialmente, o óleo acumula-se no reservatório logo após o processo de expulsão e migração da rocha geradora. Durante este período, o reservatório encontra-se a uma profundidade e temperatura tais que propiciam o desenvolvimento bacteriano, através de prováveis contribuições de aquíferos de água doce para suprir a demanda de oxigênio. Devido a estas condições, o óleo acumulado sofre biodegradação, ocorrendo a remoção de sua fração mais nobre, *n*-alcanos e isoprenóides, alteração da família dos esteranos e conversão de uma fração significativa da família dos hopanos nos homólogos de hopanos desmetilados correspondentes (ROONEY *et al.*, 1988).

Quando ocorre subsidência da bacia sedimentar ao longo do tempo geológico, o processo de biodegradação é interrompido e então uma segunda carga de óleo é acumulada no reservatório. Este óleo recente é adicionado ao óleo residual anteriormente acumulado no reservatório resultando em uma mistura cuja composição final apresenta tanto os 25-norhopanos quanto os hidrocarbonetos alifáticos lineares (*n*-alcanos) (ROONEY *et al.*, 1988).

A presença de hopanos desmetilados, também conhecidos como 25-norhopanos ou ainda 10-desmetilhopanos, está relacionada com a maioria dos óleos severamente biodegradados, devido à remoção da metila 25 do carbono 10 da molécula do hopano por ação das bactérias (Figura 3.20). Entretanto, observou-se a presença de 25-norhopanos em extratos de rochas geradoras

(ROONEY *et al.*, 1988). Assim foi postulado que estes compostos são concentrados nos óleos durante o processo de biodegradação, e não gerados durante a desmetilação bacteriana dos hopanos (PETERS & MOLDOWAN, 1991; PETERS *et al.*, 1996; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979; VOLKMAN *et al.*, 1983a).

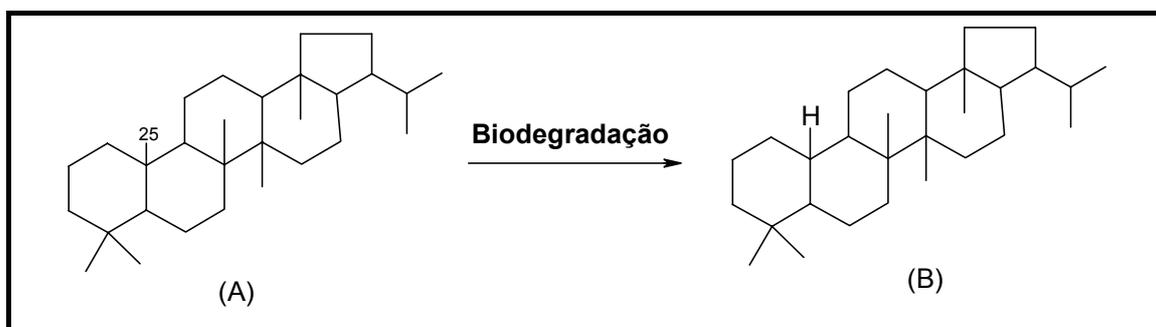


Figura 3.20: Estrutura molecular do hopano (A) e dos 25-norhopanos (B), respectivamente.

Os óleos que supostamente são produtos de acumulações de misturas de duas ou mais cargas durante o preenchimento do reservatório podem ser a explicação mais coerente para a presença de 25-norhopanos juntamente com os hidrocarbonetos alifáticos leves na faixa de  $C_5-C_{20}$  (VOLKMAN *et al.*, 1983a e 1983b). Entretanto, CERQUEIRA *et al.* (2002) sugerem que o composto 25-norhopano encontrado em pequenas concentrações nos extratos orgânicos de rochas geradoras da Bacia de Campos seja provavelmente devido à exposição da rocha geradora ao processo de intemperismo ocasionado pela erosão das camadas superiores. Mediante tais condições, as águas meteóricas penetrariam através das fraturas, conduzindo as bactérias que degradariam o betume precocemente. Ao sofrer nova subsidência, a rocha geradora atingiria condições de geração de óleo, que ao migrar para os reservatórios carregaria também o betume biodegradado já contendo o 25-norhopano (LOPES, 2002). Segundo CERQUEIRA *et al.* (2002), esta teoria corrobora com as várias discordâncias observadas na carta estratigráfica da Bacia de Campos, conforme apresentado na Figura 2.3 do capítulo 2.

Com o desenvolvimento das técnicas analíticas aplicadas à geoquímica do petróleo, os geoquímicos têm obtido avanços significativos no estudo sobre as

características geoquímicas de misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados (CONNAN, 1984; HUAHG *et al.*, 2004; RÖLING *et al.*, 2003).

Segundo HUANG *et al.* (2004), misturas entre óleos biodegradados e não-biodegradados podem ser identificadas pela presença notável da mistura complexa de compostos não resolvidos caracterizada por cromatografia em fase gasosa (CG), juntamente com os hopanos desmetilados (25-norhopanos) e *n*-alcanos. Outros parâmetros geoquímicos como densidade, teor de enxofre e viscosidade também podem ser utilizados para avaliar a composição molecular final de misturas (ROONEY *et al.*, 1998).

A Figura 3.21 mostra os resultados analíticos de uma possível mistura de óleos proveniente da Bacia de Campos, onde se observam características geoquímicas marcantes de óleo biodegradado e não-biodegradado. No cromatograma de massas  $m/z$  177 (Figura 3.21c), pode-se observar a presença do 17 $\alpha$ (H)-25-norhopano, e no cromatograma de massas  $m/z$  191 (Figura 3.21b), pode-se observar uma maior abundância relativa dos terpanos tricíclicos em relação aos terpanos pentacíclicos. Estas características descritas acima são observadas normalmente em óleos intensamente biodegradados. Entretanto, o cromatograma da Figura 3.21a, mostra a presença notável dos *n*-alcanos de baixo peso molecular, característicos de óleos não-biodegradados. Portanto, estas características geoquímicas tão distintas sugerem que houve mais de uma carga de óleo durante o preenchimento do reservatório (TRINDADE & CERMINATTI, 1987; VOLKMAN *et al.*, 1983a).

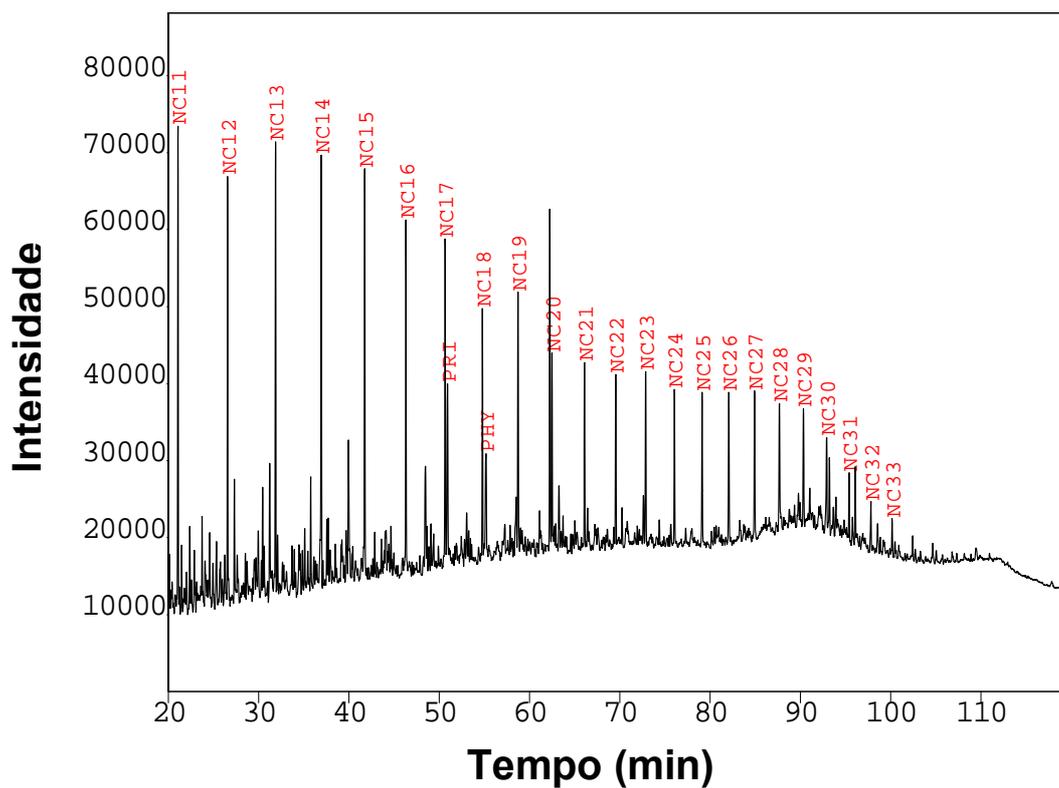
No estudo realizado por VOLKMAN *et al.* (1983b), a razão C<sub>29</sub>-25-norhopano/C<sub>29</sub>-hopano ( $m/z$  191) foi utilizada como parâmetro de medida para estimar as proporções relativas entre misturas de petróleos biodegradado e não-biodegradado em acumulações. Segundo os autores, valores acima de 1 para esta razão estão diretamente relacionados a maior contribuição do óleo biodegradado à mistura de óleos.

Segundo ROONEY *et al.* (1998), é possível estabelecer correlações entre óleos biodegradados com outros óleos não-biodegradados pela análise isotópica de

compostos individuais ( $\delta^{13}\text{C}$ ). Entretanto, segundo os autores, esta análise é aplicada somente para óleos de mesma origem.

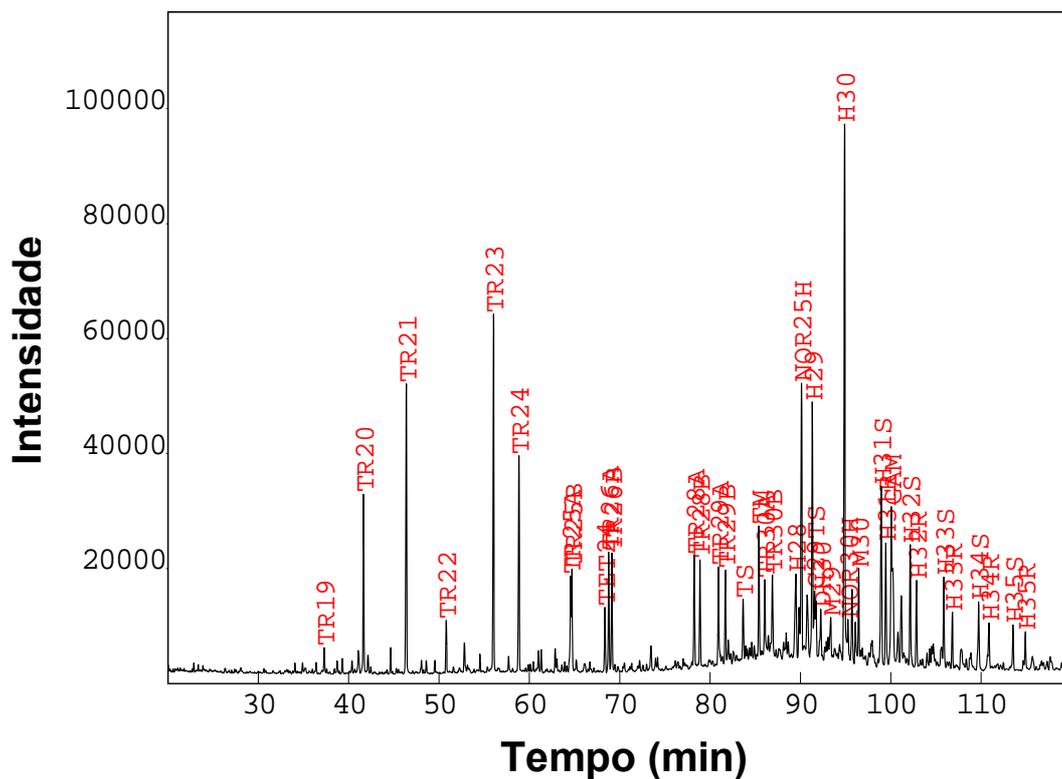
Segundo HUANG *et al.* (2004), misturas formadas a partir de cargas contínuas de óleos não-biodegradados com óleo biodegradado residual por difusão podem ser consideradas um fator controlador do processo de biodegradação em reservatórios petrolíferos.

Uma vez que o preenchimento do reservatório é um processo dinâmico, LARTER *et al.* (2003) propuseram que a acumulação de cargas de óleos recentes no reservatório concomitante com a biodegradação seja a chave para a compreensão da biodegradação de óleos em subsuperfície.



<b>NC11</b>	Undecano	<b>NC22</b>	Docosano
<b>NC12</b>	Dodecano	<b>NC23</b>	Tricosano
<b>NC13</b>	Tridecano	<b>NC24</b>	Tetricosano
<b>NC14</b>	Tetradecano	<b>NC25</b>	Pentacosano
<b>NC15</b>	Pentadecano	<b>NC26</b>	Hexacosano
<b>NC16</b>	Hexadecano	<b>NC27</b>	Heptacosano
<b>NC17</b>	Heptadecano	<b>NC28</b>	Octacosano
<b>PRI</b>	Pristano	<b>NC29</b>	Nonacosano
<b>NC18</b>	Octadecano	<b>NC30</b>	Triacosano
<b>PHY</b>	Fitano	<b>NC31</b>	Henicosano
<b>NC19</b>	Nonadecano	<b>NC32</b>	Docontano
<b>NC20</b>	Icosano	<b>NC33</b>	Tricontano
<b>NC21</b>	Henicosano		

Figura 3.21a: Cromatograma do óleo total (CG)



<b>TR19</b>	C <sub>19</sub> -terpano tricíclico	<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17α(H)-trisorhopano
<b>TR20</b>	C <sub>20</sub> -terpano tricíclico	<b>H28</b>	17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-bisorhopano
<b>TR21</b>	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano
<b>TR22</b>	C <sub>22</sub> -terpano tricíclico	<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17α(H),21β(H)-norhopano
<b>TR23</b>	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico	<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17β(H),21α(H)-hopano
<b>TR24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tricíclico	<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17α(H),21β(H)-hopano
<b>TR25</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17β(H),21α(H)-norhopano
<b>TR26</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>M30</b>	moretano
<b>TR28</b>	C <sub>28</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17α(H),21β(H)-homohopano (22R+22S)
<b>TR29</b>	C <sub>29</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17α(H),21β(H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17α(H),21β(H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>TET24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17α(H),21β(H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18α(H)-trisorhopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17α(H),21β(H)-pentahomohopano (22R+22S)

Figura 3.21b: Cromatograma de massas m/z 191.

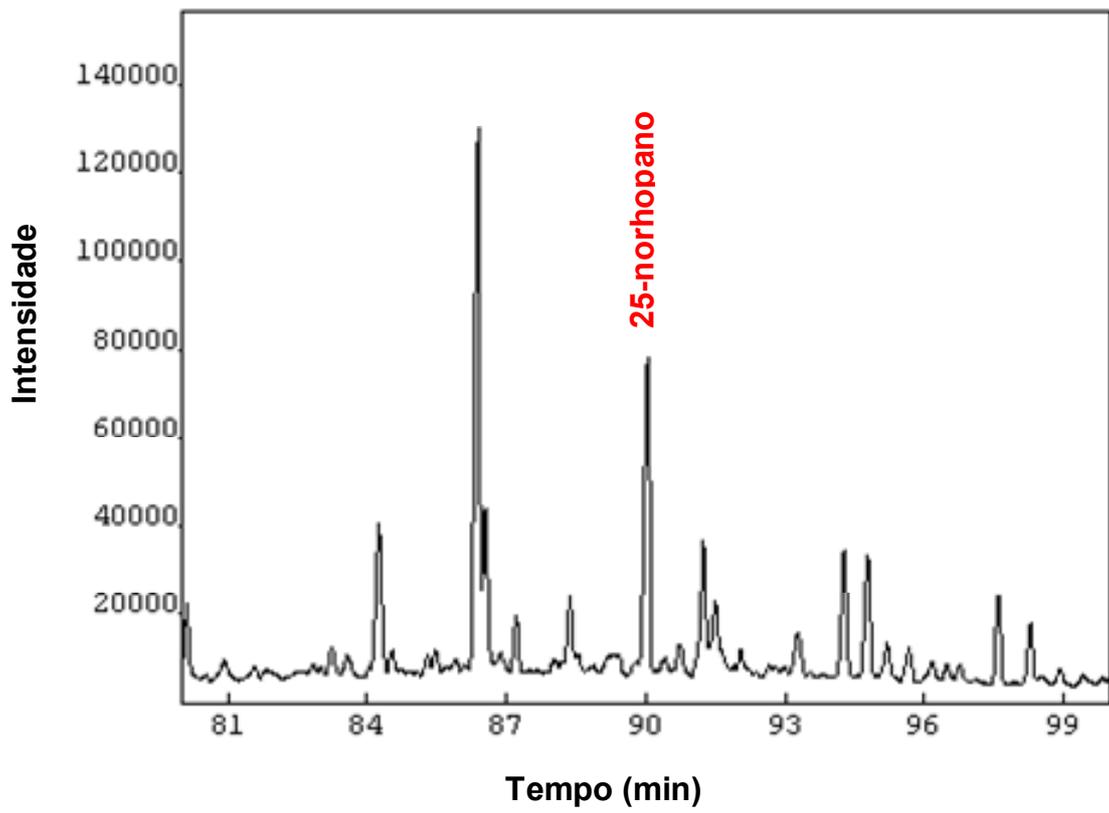


Figura 3.21c: Cromatograma de massas m/z 177.

# Capítulo 4

## Procedimentos Analíticos e Método de Trabalho

### 4.1. Seleção das Amostras

Foram selecionados quatro óleos, sendo dois biodegradados (óleos B e D) e dois não biodegradados (óleos A e C), com base em algumas premissas:

- Óleos de mesma origem, ou seja, provenientes do mesmo tipo de rocha geradora;
- Óleos de mesmo intervalo de grau de maturação térmica;
- Disponibilidade;
- Volume suficiente para preparação de todas as misturas.

### 4.2. Preparação das Misturas

As misturas foram preparadas em proporções de 10%, 20%, 40%, 50%, 80% e 90% relativas ao óleo não-biodegradado em massa, com o propósito de simular o processo de mistura de óleos biodegradado e não-biodegradado no reservatório.

Para cada mistura proposta, foram preparados três ensaios distintos (triplicata) para avaliar o erro analítico e o desvio padrão ( $2\sigma$ ) (ver sumários geoquímicos no Apêndice I).

Nos dados apresentados no capítulo de resultados, pode-se observar nos gráficos (x/y) a ocorrência de uma dispersão maior dos pontos referentes aos resultados das misturas referentes a uma maior contribuição do óleo biodegradado, ou seja, as proporções de 10% e 20% (relativo ao óleo não-biodegradado). Assim, observou-se uma menor dispersão dos dados referentes às triplicatas à medida que a contribuição do óleo biodegradado diminuía nas misturas preparadas no laboratório.

Deve-se ressaltar a dificuldade de manipulação do óleo biodegradado (óleo B) devido às suas propriedades físico-químicas, ou seja, alta viscosidade, dificultando o processo de transferência e subsequente homogeneização das misturas preparadas.

### **4.3. Registro das Amostras**

As amostras receberam uma nomenclatura específica e um registro para um maior controle nos laboratórios (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Relação das misturas com suas respectivas nomenclaturas e registros.

Misturas A/B	Registros	Misturas C/D	Registros
ECS A 100 11 <sup>(*)</sup>	020648093	ECS C 100 11	020650052
ECS A 100 12	030481941	ECS C 100 12	030499248
ECS A 100 13	030482053	ECS C 100 13	030499321
ECS AB 10 11 <sup>(**)</sup>	020648177	ECS CD 10 11	020650196
ECS AB 10 12	020648769	ECS CD 10 12	020650788
ECS AB 10 13	020649329	ECS CD 10 13	020651348
ECS AB 20 11	020648252	ECS CD 20 11	020650272
ECS AB 20 12	020648842	ECS CD 20 12	020650861
ECS AB 20 13	020649452	ECS CD 20 13	020651421
ECS AB 40 11	020648334	ECS CD 40 11	020650353
ECS AB 40 12	020648926	ECS CD 40 12	020650945
ECS AB 40 13	020649596	ECS CD 40 13	020651555
ECS AB 50 11	020648414	ECS CD 50 11	020650437
ECS AB 50 12	020649088	ECS CD 50 12	020651057
ECS AB 50 13	020649672	ECS CD 50 13	020651699
ECS AB 80 11	020648551	ECS CD 80 11	020650512
ECS AB 80 12	020649161	ECS CD 80 12	020651182
ECS AB 80 13	020649753	ECS CD 80 13	020651772
ECS AB 90 11	020648685	ECS CD 90 11	020650654
ECS AB 90 12	020649245	ECS CD 90 12	020651264
ECS AB 90 13	020649837	ECS CD 90 13	020651856
ECS B 100 11 <sup>(***)</sup>	020649912	ECS D 100 11	020651932
ECS B 100 12	030482262	ECS D 100 12	030499455
ECS B 100 13	030482344	ECS D 100 13	030499599

(\*) óleo A (não-biodegradado);

(\*\*) **ECS** refere-se à identificação das amostras; **AB** refere-se aos óleos que foram misturados; **100** refere-se à proporção da mistura; **1** refere-se ao primeiro experimento e **1** refere-se ao primeiro ensaio de cada triplicata;

(\*\*\*) óleo B (biodegradado).

#### 4.4. Procedimentos e Técnicas Analíticas

Os métodos analíticos utilizados no presente trabalho seguem a rotina dos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica Orgânica (CEGEQ) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras (Cenpes) (Figura 4.1).

As condições utilizadas durante o processo de evaporação do solvente das frações do petróleo podem alterar a assinatura original da amostra (CASSANI & EGLINTON, 1986). Por isso, avaliou-se também a eficiência de alguns procedimentos analíticos (manipulação das amostras) referentes à perda de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, conforme o fluxograma da Figura 4.2.

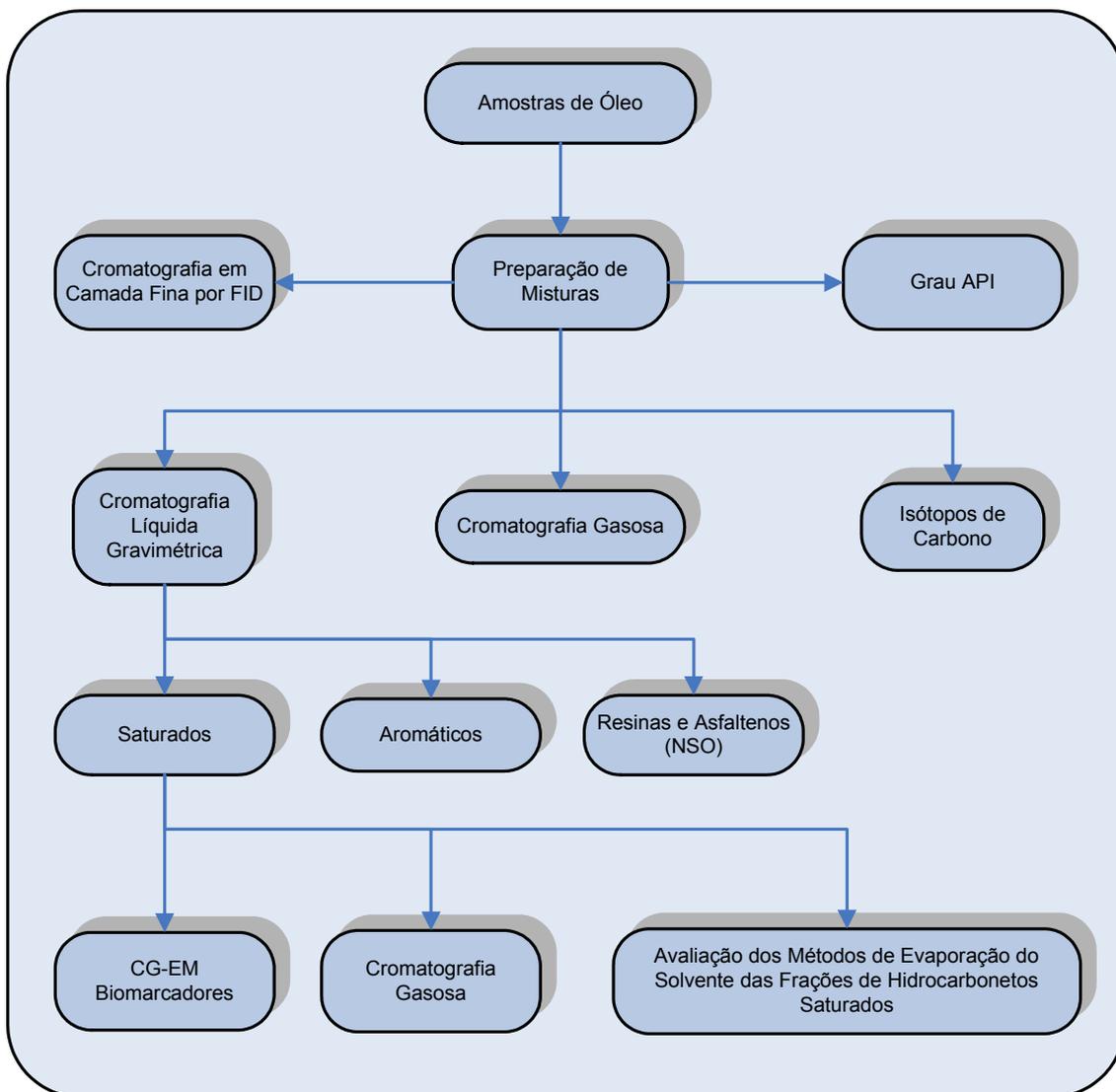


Figura 4.1: Fluxograma dos procedimentos realizados nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica do Cenpes/Petrobras.

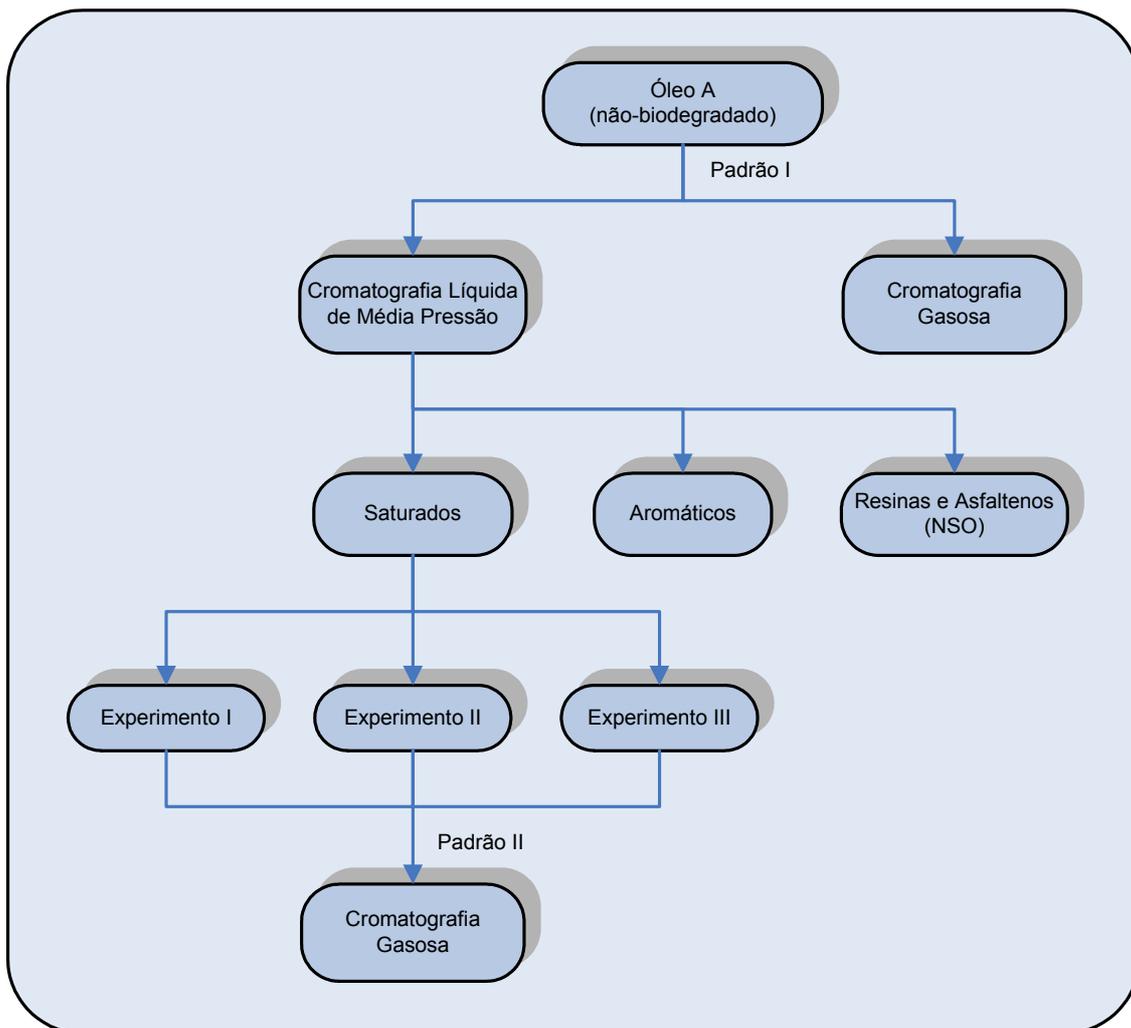


Figura 4.2: Fluxograma dos procedimentos analíticos para os experimentos I, II e III para avaliar os diferentes métodos de evaporação dos solventes das frações de hidrocarbonetos saturados. Padrão I (*surrogate*) refere-se a uma solução de concentração definida composta por uma mistura de *n*-alcanos perdeuterados (*n*-C<sub>12</sub>, *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>24</sub> e *n*-C<sub>36</sub>) e Padrão II (interno) refere-se a uma solução de concentração definida composta por *n*-C<sub>16</sub> perdeuterado.

#### 4.4.1. Cromatografia Líquida Gravimétrica

A cromatografia líquida em coluna de vidro, também denominada cromatografia por adsorção, está baseada nas interações do soluto com os centros ativos de um adsorvente sólido finamente dividido, que é a fase estacionária. O adsorvente é em geral um sólido ativo com grande área específica (Figura 4.3). A sílica gel, além de ser um dos adsorventes mais utilizados, é ligeiramente ácida e pode reter fortemente compostos básicos (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

Na cromatografia líquida, o solvente apresenta uma função fundamental, pois as moléculas da fase móvel (solvente) competem pelos sítios de adsorção polar com as moléculas presentes na amostra. Quanto mais forte for a interação entre a fase móvel e a fase estacionária, mais fraca será a adsorção do soluto e vice-versa. A classificação dos solventes de acordo com sua respectiva intensidade de adsorção é denominada série eluotrópica, que pode ser empregada como guia para se determinar o solvente apropriado para uma dada separação. A pureza do solvente é muito importante, pois a água e outros interferentes podem afetar significativamente o desempenho da coluna (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

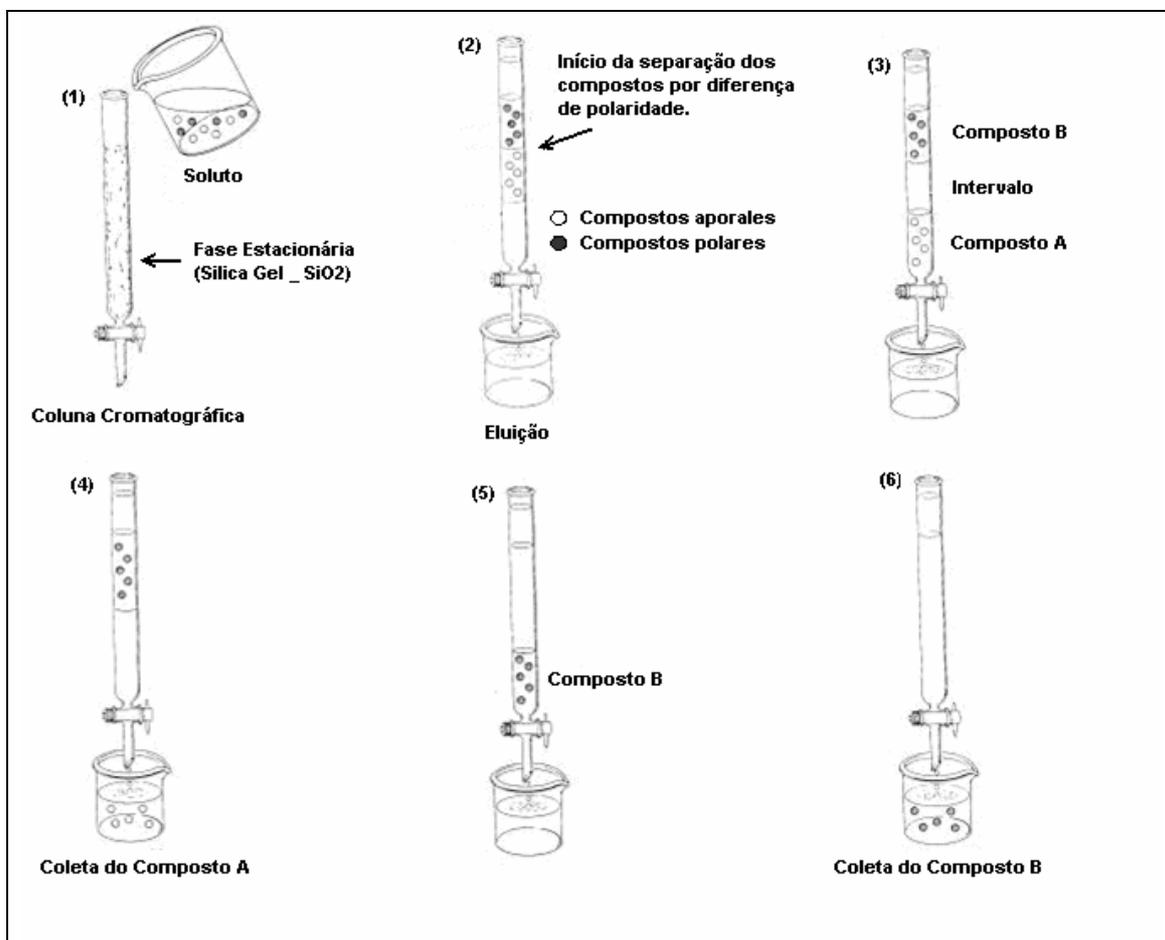


Figura 4.3: Diagrama esquemático do processo de separação por cromatografia em coluna (modificado de COLLINS *et al.*, 1997).

Neste trabalho, aplicou-se a cromatografia líquida em coluna de vidro a partir de um método desenvolvido no laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular da Universidade de *Stanford*.

Cada uma das amostras (alíquota de aproximadamente 25 mg de óleo) foi solubilizada em 0.5 mL de *n*-hexano e transferida para a coluna de vidro previamente empacotada com sílica gel.

Foram utilizadas colunas de vidro da *Corning Glass* com 29 cm de altura e 0.9 cm de diâmetro interno. A sílica gel utilizada foi *Baker* sílica gel para *Flash Chromatography* de 40 micran, a qual foi previamente ativada sob temperatura de 200–250°C durante 16 horas.

As colunas foram mantidas na vertical e a amostra foi introduzida no topo da coluna. Verteu-se, escorregando pela parede da coluna (para não dispersar bolhas de ar na amostra a ser eluída), o solvente (*n*-hexano) utilizado para a separação da primeira fração (hidrocarbonetos saturados). Após a eluição de 9 mL, trocou-se o solvente (fase móvel) para diclorometano e coletaram-se mais 2 mL, dando um total de 11 mL para a primeira fração. É comum utilizar pressão (nitrogênio) para acelerar o processo de eluição logo após terem sido coletados os primeiros 2 mL. Rinsou-se com *n*-hexano a extremidade inferior externa da coluna ainda dentro do frasco coletor da primeira fração para remover qualquer indício de hidrocarbonetos saturados que possivelmente tenham ficado retidos na parte externa inferior da coluna. Trocou-se o frasco coletor (proveta 25 mL) para a coleta da segunda fração (hidrocarbonetos aromáticos). Após terem sido eluídos 20 mL utilizando o diclorometano, repetiu-se o mesmo procedimento de rinsagem da extremidade inferior externa da coluna e troca do frasco coletor. Então, adicionou-se metanol no topo da coluna para a coleta da terceira e última fração (resinas e asfaltenos). Após a eluição de 30 mL, o processo foi encerrado.

Durante o processo de separação das frações, é muito importante que o nível do solvente não fique abaixo do topo do leito da sílica gel, pois poderia haver oclusão de ar à medida que mais solvente fosse adicionado. A presença de

bolhas de ar na camada da fase estacionária poderia resultar em dois problemas: (1) perturbar a homogeneidade do fluxo da fase móvel, provocando alargamento de banda e (2) reduzir a região de contato entre as fases móvel e estacionária, ambos prejudicando a eficiência da separação (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

#### **4.4.2. Cromatografia em Camada Fina por Detecção por Ionização de Chama (FID)**

A cromatografia em camada fina (TLC - *Thin Layer Chromatography*) é uma ferramenta que tem como objetivo a determinação semiquantitativa de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

Uma gota de solução contendo a amostra (soluto) é colocada a cerca de 1 cm da base da placa. Após a evaporação do solvente, a placa é colocada em contato com a fase móvel que está contida em uma cuba cromatográfica. A cromatografia se desenvolve com a fase móvel migrando através da fase estacionária por ação da capilaridade; a este processo chama-se corrida. Como a amostra interage com a fase móvel e a fase estacionária, à medida que o solvente vai ascendendo na placa a amostra vai sendo “arrastada” pelo solvente numa velocidade que depende da atração do soluto pela fase estacionária. Assim, diferentes solutos com diferentes interações com a fase estacionária seriam arrastados a velocidades diferentes e, a partir de uma única mancha, seria obtido um cromatograma com várias manchas tantas quanto forem os componentes da mistura (Figura 4.4) (AQUINO NETO & NUNES, 2003; RADKE *et al.*, 1985).

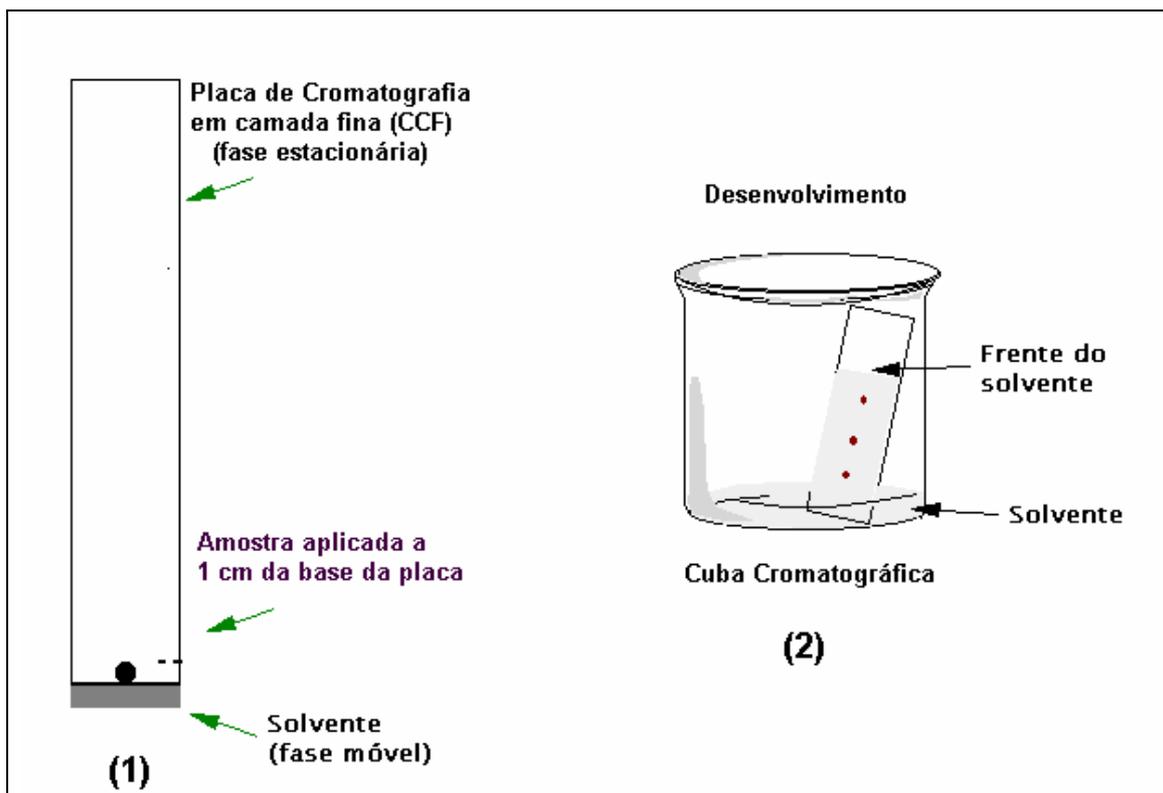


Figura 4.4: Diagrama esquemático do processo de cromatografia em camada fina (modificado de COLLINS *et al.*, 1997).

### I. Preparação da solução de ácido sulfúrico

Uma solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 35.8% m/m foi colocada no fundo da cuba cromatográfica para proporcionar uma umidade constante em torno de 65%.

### II. Preparo das cubas cromatográficas

Colocou-se um papel de filtro na parede posterior de cada uma das três cubas cromatográficas. Em seguida, adicionou-se *n*-hexano na cuba 1 pelo compartimento de alumínio. Molhou-se o papel de filtro com este mesmo solvente. Na cuba 2, fez-se o mesmo procedimento utilizando tolueno e na cuba 3 utilizou-se uma mistura de solvente (diclorometano/metanol) a 95%/5% v/v. A cada análise feita, completou-se o volume de solvente no compartimento de alumínio e molhou-se o papel de filtro.

### **III. Preparo das amostras**

As amostras foram levemente aquecidas previamente para permitir a homogeneização. Pesou-se 0.1 g de cada amostra em frasco *erlenmeyer* de 50 mL, diluiu-se com 10 mL de clorofórmio e filtrou-se cada uma das amostras em papel de filtro.

### **IV. Preparo dos bastões**

Os bastões, que são recobertos por sílica gel modelo SIII, foram instalados na grade de sustentação para serem ativados pelo analisador de TLC-FID (*Thin Layer Chromatography–FID*). Para que este procedimento fosse realizado, foi necessário ajustar o analisador nas seguintes condições: fluxo de ar de 2000 L/min; fluxo de hidrogênio de 160 mL/min e velocidade de varredura de 30 s/bastão.

### **V. Injeção da amostra nos bastões**

Após a ativação, os bastões foram transportados para o suporte injetor procurando alinhar a grade de sustentação dos bastões com a seringa do injetor. Depositou-se 1 L da solução de amostras em alíquotas de 0.25 L no ponto de origem do bastão. Este ponto de origem é definido pela altura de aproximadamente 1 cm da extremidade do bastão. Foram utilizados pelo menos 3 bastões para cada amostra.

A seringa do injetor foi limpa utilizando-se clorofórmio. Após a injeção das amostras, os bastões foram secos por 1 min em estufa a 60°C.

### **VI. Desenvolvimento nos tanques de solvente**

Os bastões foram levados para a cuba cromatográfica de *n*-hexano e mantidos em suspensão por 10 min para que houvesse equilíbrio com os vapores do solvente. Em seguida, os bastões foram mergulhados em *n*-hexano e foram deixando percolar até 10 cm a partir do ponto de origem por cerca de 20 min.

Então, evaporou-se todo o solvente levando os bastões a estufa a 60°C por 1 min.

Os bastões foram mergulhados na cuba cromatográfica contendo tolueno, onde ficaram suspensos por 10 min. Após o equilíbrio com os vapores do solvente, os bastões foram mergulhados no próprio solvente e foram deixados percolar por cerca de 5 cm por aproximadamente 7 min. Evaporou-se todo o solvente levando os bastões a estufa a 60°C por mais 2 min.

Por fim, os bastões foram mergulhados na cuba cromatográfica contendo diclorometano/metanol e deixados em suspensão por 10 min. Após o equilíbrio com os vapores da mistura de solventes, os bastões foram mergulhados nesta mistura de solventes e deixados percolar por cerca de 2 cm. Evaporou-se toda a mistura de solventes levando os bastões a estufa a 60°C por mais 1 min.

## **VII. Queima dos bastões no analisador *FID***

Para que o procedimento de queima dos bastões fosse realizado foi necessário ajustar o analisador nas seguintes condições: fluxo de hidrogênio de 160mL/min; fluxo de ar de 2000 L/min e velocidade de varredura de 30 s/bastão.

O integrador deve sempre estar ligado para fazer o papel de interface entre os dados no *latroscane* e o *Millenium*. Selecionou-se no analisador a função *Normal Scan* e *Aux Sig*. No *Millenium*, entrou-se em *File* para criar um *Instrument Method Set*. Em seguida, entrou-se em *Quick Set* e foram estabelecidas todas as condições cromatográficas necessárias: nome da amostra; *function: inject sample*; *method set report: tlc*; *inject vol* ( $\mu\text{L}$ ): 1 e *run time* (min): 0.5. Cada bastão corresponde no *Millenium* a um frasco (*vial*).

## **VIII. Resultados**

O processamento dos cromatogramas das amostras foi realizado traçando uma linha de base do primeiro ao último pico. Para que este procedimento seja

realizado, são selecionadas as condições de integração que atendam o traçado de uma linha de base criando um *process method* no *Millenium*. A área de saturados está compreendida entre 0.1min e 0.25 min. A área de aromático entre 0.25 min e 0.35 min, resina entre 0.35 min e 0.45 min e finalmente a de asfalteno a partir de 0.45 min até o final do cromatograma. Estas áreas são delimitadas usando condições de integração, tal como *force drop line*.

## **IX. Cálculo**

Os resultados foram expressos em porcentagem em peso com dois algarismos significativos. O resultado final é a média de todas as injeções. Resultados com valores abaixo de 1%, são reportados como “menor que 1%” e devem ser desprezados.

### **4.4.3. Cromatografia em Fase Gasosa (CG)**

A cromatografia em fase gasosa (CG) consiste numa técnica analítica que permite a separação altamente refinada dos compostos orgânicos de um extrato de rocha ou óleo. Os resultados são apresentados em um cromatograma onde se observa a distribuição das parafinas e outros compostos. Nos cromatogramas, as parafinas normais (cadeias lineares) geralmente são representadas por picos predominantes, as isoparafinas (cadeias ramificadas) e cicloparafinas aparecem como numerosos picos entre as parafinas normais (AQUINO NETO & NUNES, 2003; GROB & GROB, 1981).

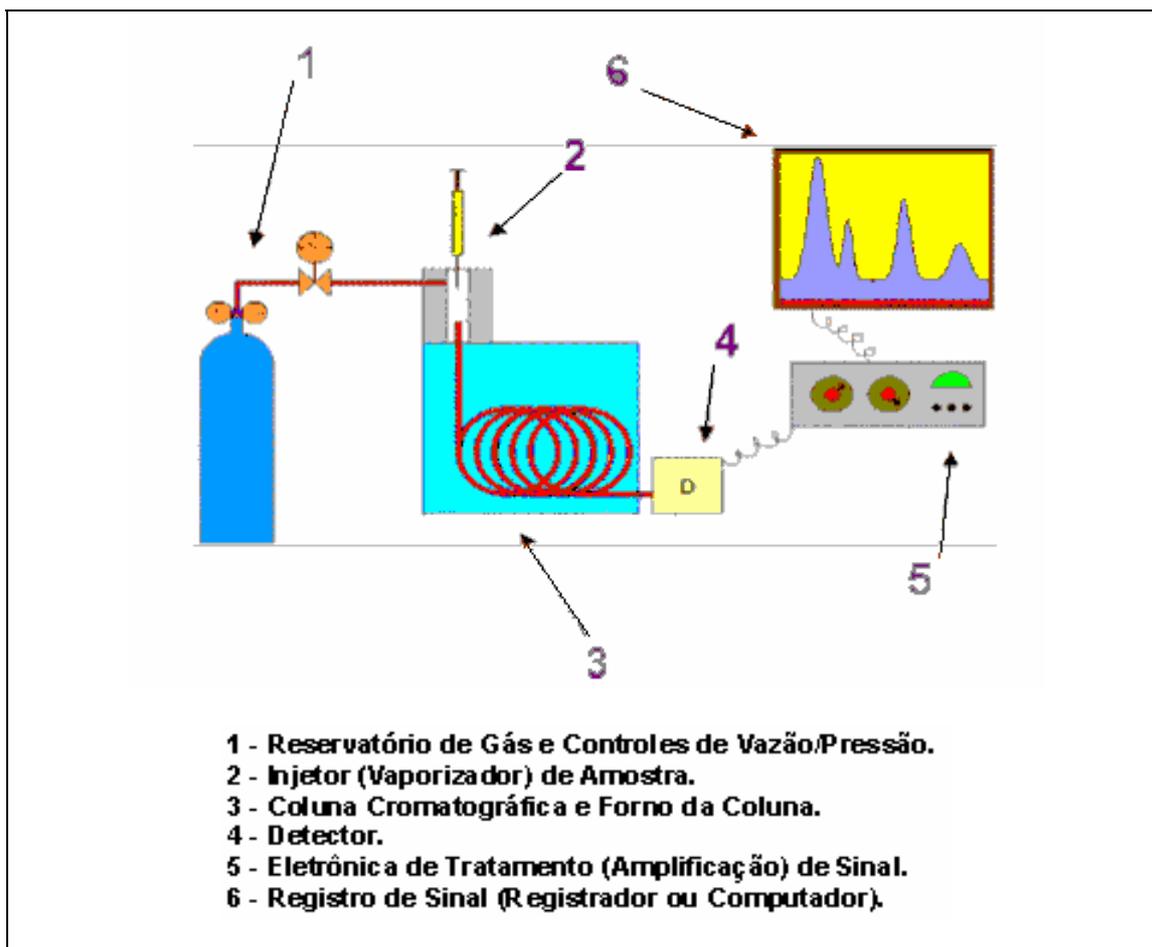


Figura 4.5: Diagrama esquemático do processo cromatografia em fase gasosa (modificado de COLLINS *et al.*, 1997).

Neste trabalho, utilizou-se a cromatografia em fase gasosa para analisar amostras de óleo total e amostras de hidrocarbonetos saturados.

Na análise de cromatografia em fase gasosa de óleo total (*whole oil*), injetou-se no cromatógrafo uma alíquota de 1  $\mu\text{L}$  de uma solução de 50 mg de óleo em 1 mL de solvente (diclorometano).

À medida que as moléculas orgânicas, empurradas pelo gás de arraste, se movem pela coluna capilar, elas são retidas e liberadas pela película (fase estacionária). As moléculas com maior peso molecular são mais retidas na coluna capilar, ou seja, apresentam maior tempo de retenção. Assim, há um aumento gradual da temperatura da coluna capilar para permitir a eluição das moléculas de maior peso molecular. Ao final da separação, as moléculas são

detectadas por um detector por ionização em chama de hidrogênio (*FID*). A magnitude da corrente iônica resultante é apresentada em um cromatograma onde cada um dos picos indica a proporção de moléculas com um dado número de átomos de carbono no tempo (OURISSON *et al.*, 1994).

Foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard, modelo HP6890 (Figura 4.6), equipado com sistema de injeção com e sem divisão de fluxo (*split-splitless*), coluna capilar modelo DB5 de 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno, fase estacionária de 0.25  $\mu\text{m}$  de espessura e fluxo de gás de arraste (hélio) de 30 cm/s. A programação de temperatura abrange o intervalo de 40°C a 320°C, em uma taxa de elevação de temperatura de 2,5°C/min, resultando um total de 130 min por análise. O injetor foi mantido a uma temperatura de 300°C e o detector a 340°C. O sinal gerado pelo cromatógrafo foi processado pelo sistema *Agilent Chemstation*.



Figura 4.6: Equipamento de cromatografia em fase gasosa utilizado.

De um modo geral, a análise por cromatografia em fase gasosa da fração de hidrocarbonetos saturados consiste basicamente no mesmo procedimento para o óleo total, porém com algumas diferenças na programação de temperatura.

Para a análise por cromatografia em fase gasosa da fração de hidrocarbonetos saturados, injetou-se no cromatógrafo uma alíquota de 0.5  $\mu\text{L}$  de uma solução de 5 mg da fração em 1 mL de solvente (*n*-hexano).

Foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard, modelo HP6890, equipado com sistema de injeção na coluna a frio (*cold on-column*), coluna capilar modelo DB1 de 30 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de 0.25  $\mu\text{m}$  de espessura. A programação de temperatura abrange o intervalo de 40°C a 100°C, com uma taxa de elevação de temperatura de 20°C/min, e de 100°C a 320°C, com uma taxa de elevação de temperatura de 2.5°C/min. Por fim, a temperatura é mantida a 320°C por mais 20 min, totalizando 110 min por análise. A temperatura do injetor foi mantida a 40°C e do detector a 340°C. O sinal gerado pelo cromatógrafo também foi processado pelo sistema *Agilent Chemstation*.

#### **4.4.4. Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)**

A espectrometria de massas é uma poderosa ferramenta que permite, dentre inúmeras aplicações, a elucidação de compostos orgânicos. Um espectrômetro de massas é um instrumento que bombardeia um composto com um feixe de elétrons e registra quantitativamente o resultado na forma de um espectro de fragmentos iônicos positivos. Um registro obtido desta forma é denominado espectro de massas. A separação dos íons positivos é feita em função de razão massa-carga ( $m/z$ ) (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

No caso de análises quantitativas de misturas de compostos orgânicos, é necessária uma etapa prévia de separação destes compostos, o que é realizado normalmente por cromatografia em fase gasosa.

Várias empresas têm utilizado o sistema de cromatografia em fase gasosa acoplado à espectrometria de massas (CG-EM) para várias finalidades. A velocidade de varredura (*scanning*) é grande o suficiente para permitir a obtenção de diversos espectros de massas por pico eluído no cromatógrafo (PETERS & MOLDOWAN, 1993; SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

A Figura 4.7 mostra um diagrama esquemático de um sistema formado pelo cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas que constitui-se, basicamente, nas seguintes partes:

1. Cromatógrafo a gás;
2. Espectrômetro de massas;
  - Fonte de ionização;
  - Analisador de íons;
  - Coletor e amplificador de íons;
  - Estação de trabalho.

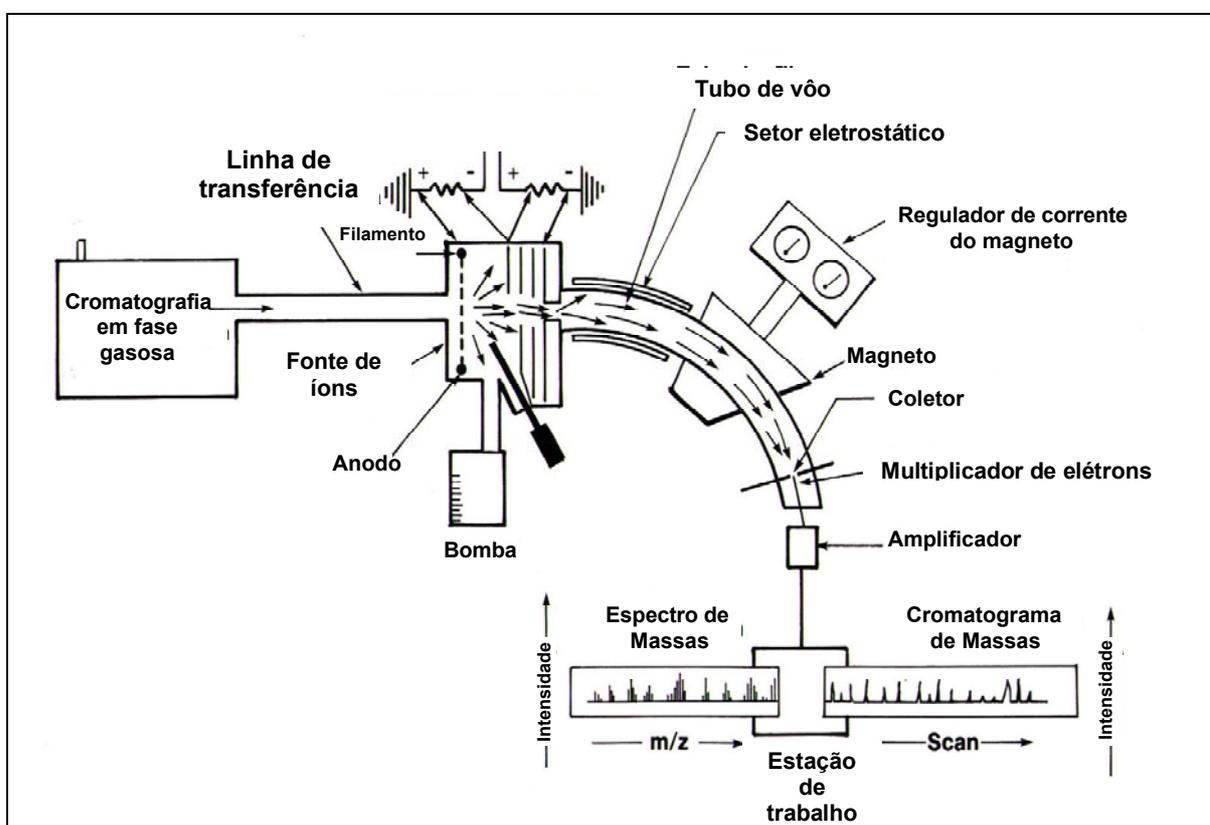


Figura 4.7: Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

## 1. Cromatógrafo a Gás

Inicialmente, injeta-se no cromatógrafo a gás uma alíquota de 1  $\mu\text{L}$  de uma solução da fração de hidrocarbonetos saturados diluída em solvente (*n*-hexano). A amostra líquida é vaporizada e misturada a uma corrente de gás

inerte. Normalmente, utiliza-se hidrogênio ou hélio que atuam como gás de arraste (fase móvel). O fluxo de gás que passa continuamente pela coluna cromatográfica desloca os componentes da amostra a diferentes velocidades de acordo com o grau de interação dos compostos com a fase estacionária. As substâncias que apresentam maior interação com a fase estacionária são retidas por um tempo maior e, assim são separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem pela coluna cromatográfica, são direcionadas para o espectrômetro de massas através da interface (AGILENT, 2004; AGA, 2004; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

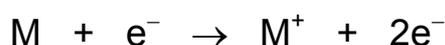
## 2. Espectrômetro de Massas

- **Fonte de Íons: Ionização por impacto de Elétrons**

Impacto de elétrons é o método de ionização mais utilizado. A fonte de íons consiste, geralmente, de um filamento de rênio, irídio ou tungstênio que se aquece quando submetido a uma diferença de potencial e por ele passa uma corrente elétrica, emitindo elétrons. Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados a uma energia da ordem de 70 eV através do campo elétrico entre as placas e anodo. A fonte de íons é mantida normalmente à temperatura na faixa de 200 a 280°C e pressão de  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  torr (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Na ionização por impacto de elétrons, as moléculas neutras são bombardeadas pelo feixe de elétrons e assim ionizadas com a conseqüente formação de seus respectivos íons moleculares ( $M^+$ ). Os íons moleculares podem sofrer um processo de fragmentação subsequente.

Cada molécula eluída da cromatografia em fase gasosa é bombardeada pelo feixe de elétrons, sendo então ionizada (íon molecular) e fragmentada a uma pressão de  $10^{-4}$  a  $10^{-7}$  torr (mm Hg) e temperatura de aproximadamente 200°C.



Os íons formados na fonte de ionização do espectrômetro de massas são subseqüentemente analisados de acordo com a razão massa-carga ( $m/z$ ) a partir de um analisador de massas quadrupolo.

- **Analisador de Íons**

O objetivo do analisador de massas é analisar os íons que são produzidos na fonte de acordo com as diferentes relações de massa-carga. Os modelos de analisador mais comuns incluem os analisadores de quadrupolo, de setor magnético e analisadores de massa por tempo de voo (AGILENT, 2004).

- **Coletor e Amplificador de Íons**

Um coletor de íons típico consiste em uma ou mais fendas colimadoras e um cilindro Faraday. O feixe de íons atravessa o coletor no eixo do cilindro e o sinal é amplificado por um eletrômetro de tubo a vácuo ou por um multiplicador de elétrons (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

- **Estação de Trabalho**

Os dados gerados pelo espectrômetro de massas são transferidos para uma estação de trabalho. As variáveis envolvidas são: tempo de retenção, íons analisados e abundância relativa.

No presente estudo, as amostras foram submetidas à análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) utilizando ionização por impacto de elétrons e monitoramento seletivo de íons com a finalidade de identificar as famílias de biomarcadores presentes.

Inicialmente as amostras foram diluídas em uma concentração relativa a 1 mg da fração de hidrocarbonetos saturados em 100  $\mu$ L de *n*-hexano e foram analisadas no sistema CG-EM nas seguintes condições operacionais:

### a) Equipamento

Cromatógrafo a gás modelo HP 6890A acoplado a um espectrômetro de massas modelo HP 5973 MSD (Figura 4.8).



Figura 4.8: Equipamento de cromatografia em fase gasosa acoplado à espectrometria de massas para análise de biomarcadores.

### b) Condições cromatográficas e especificações do espectrômetro de massas.

#### • Cromatógrafo:

- Coluna capilar de sílica fundida de metil-fenil-silicone DB5 com 60 m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de 0.25  $\mu\text{m}$  de espessura;
- Sistema de injeção utilizado: sem divisão de fluxo (*splitless*) e volume de injeção de 1  $\mu\text{l}$ ;
- Gás de arraste: Hélio com vazão na coluna de 50 cm/s a 40°C;
- Temperatura do injetor: 300°C;
- Temperatura do detector: 310°C
- Temperatura da interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro: 310°C;
- Programação de Temperatura: 55°C-150°C a 20°C/min e 190°C- 320°C a 1.5°C/min.

#### • Espectrômetro de Massas:

- Analisador de massas: quadrupolo;

- Energia de ionização: 70 eV;
- Modo de ionização: impacto de elétrons;
- Velocidade de varredura: 0.5 scan/s;
- Modo de operação: monitoramento seletivo de íons;

No método utilizado no laboratório de Biomarcadores do Centro de Excelência em Geoquímica Orgânica para a análise da fração de hidrocarbonetos saturados (Tabela 4.2), as classes de compostos de maior interesse para a geoquímica orgânica do petróleo são: hopanos (m/z 191), esteranos (m/z 217) e metil-esteranos (m/z 231), os quais fornecem informações sobre a origem, maturação e grau de biodegradação do petróleo.

Os dados foram processados pelo sistema *Agilent Chemstation*. A identificação dos compostos foi realizada pela comparação com o tempo de retenção e íons específicos. Os cálculos das razões entre compostos foram efetuados utilizando-se alturas dos picos.

Tabela 4.2: Relação dos principais íons utilizados para monitorar vários biomarcadores e outros compostos.

Íon (m/Z)	Biomarcadores Correspondentes
177	25-norhopanos
191	Terpanos
217	Esteranos
218	14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-esteranos
231	Metil-esteranos
253	Esteróides monoaromáticos
259	Tetracíclicos poliprenóides (TPP)
384	H28-bisnorhopano
398	25-norhopanos
412	Hopanos, oleananos e gamacerano

#### 4.4.5. Isótopos Estáveis de Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ )

A razão isotópica de carbono é expressa na notação delta em partes por mil (‰), utilizando-se como referência um padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (carbonatos de *belemites* da Formação *Pee Dee* do Estado

da Carolina do Sul, Estados Unidos). Esta notação é definida pela seguinte equação:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_a - R_p)/R_p \times 10^3 \quad (4.1)$$

onde  $R_a$  e  $R_p$  referem-se às relações  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  da amostra e do padrão, respectivamente. Portanto, os valores medidos representam o desvio com relação ao padrão internacional ou ao padrão secundário calibrado pelo padrão internacional PDB.

O método analítico do Analisador Elementar (*Flash EA 1112 Series*) é baseado em “*flash combustion*”. Esta reação promove a combustão e oxidação completa de todas as substâncias orgânicas e algumas inorgânicas presentes na amostra. Os produtos gasosos desse processo ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e outros) passam através de um forno de redução e uma trapa de água, e são carregados por hélio através de uma coluna cromatográfica. Após a separação, os componentes são detectados por um detector de condutividade térmica (DCT), ou via *Isotope Ratio Mass Spectrometer* (IRMS). O DCT gera um sinal proporcional à concentração dos componentes individuais na mistura.

O acoplamento Analisador Elementar e Espectrômetro de Massas tem como objetivo determinar a razão isotópica de carbono em amostras de óleo, extrato, frações de óleo e amostras de solo.

#### **4.4.6. Determinação do Grau API (Densidade)**

A densidade específica dos óleos apresenta valores entre 0.73–1.00 g/cm<sup>3</sup>. De um modo geral, os óleos parafínicos são leves, enquanto que os asfálticos são mais pesados. Por convenção, a densidade é expressa pela letra grega  $\rho$  (ro). Inicialmente, a densidade era expressa em graus da escala *European Beaumé scale*, cuja leitura era feita diretamente em um aparelho denominado hidrômetro. O valor da escala *European Beaumé* é inversamente proporcional à densidade. O valor da escala de *Beaumé* padronizada a 15.6°C (60°F) é dado pela seguinte equação:

$$Bé = \frac{140}{\rho} - 130 \quad (4.2)$$

Posteriormente, a escala *Beumé* foi substituída pela escala do *American Petroleum Institute*, denominada escala API, que é inversamente proporcional à densidade ( $\rho$ ) a 60°F, expressa pela seguinte equação:

$$API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (4.3)$$

Por convenção, óleos com grau API maiores que 30° são considerados leves, aqueles entre 30° e 22° são médios e aqueles com valores abaixo de 22° são pesados (NORTH, 1985). Entretanto, esses valores não são universais e podem variar.

A determinação do grau API é feita a partir dos valores de densidade obtidos pela introdução de 2 a 5 mL da amostra de petróleo no densitômetro digital AANTON PAAR modelo DMA-58. Este equipamento mede a densidade a 20°C/4°C utilizando-se a norma ASTM-D5002. Então, converte-se a densidade a 20°C/4°C medida pelo densitômetro, para densidade 60°F/60°F e calcula-se o grau API aplicando-se a equação (4.3).

#### **4.4.7. Métodos de Evaporação de Solvente das Frações de Hidrocarbonetos Saturados**

Foram realizados os experimentos I, II e III para verificar a influência de cada procedimento adotado na perda dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular (Tabela 4.3). Para cada experimento, os ensaios foram feitos em triplicatas para minimizar os erros analíticos.

Primeiramente, foram preparadas as soluções padrões I e II a 5000 ppm de concentração:

- Padrão I (*surrogate*): solução de uma mistura de *n*-alcanos perdeuterados (*n*-C<sub>12</sub>, *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>24</sub> e *n*-C<sub>36</sub>).
- Padrão II (interno): solução de *n*-C<sub>16</sub> perdeuterado.

Para cada amostra de 300 mg de óleo, adicionou-se 2,5 mL de cada solução padrão.

Tabela 4.3: Procedimentos analíticos adotados nos experimentos de avaliação dos métodos de evaporação do solvente da fração de hidrocarbonetos saturados.

Experimentos	Método de Separação	Método de Evaporação do Solvente	
		Etapa 1 <sup>(b)</sup>	Etapa 2 <sup>(c)</sup>
Experimento I	CLMP <sup>(a)</sup>	Turbo Vap	Evaporação em capela por aproximadamente 12 horas <sup>(d)</sup> .
Experimento II	CLMP	Turbo Vap	Evaporação frente a um fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura controlada (T < 40°C) <sup>(e)</sup> .
Experimento III	CLMP	Turbo Vap	Evaporação parcial do solvente frente a um fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura controlada (T < 40°C) até um volume de 0,5 mL <sup>(f)</sup> .

**(a)** A cromatografia líquida de média pressão foi utilizada na separação das frações do petróleo;

**(b)** Na etapa 1 do processo de evaporação do solvente foi utilizado o sistema automático de evaporação rotativo (Turbo Vap) no qual o volume total é reduzido para aproximadamente 1mL sob temperatura de água do banho a 60°C;

**(c)** Na etapa 2 do processo de evaporação do solvente, cada experimento apresentou uma particularidade:

**(d)** No experimento I, as amostras foram manipuladas seguindo os métodos convencionais do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ), ou seja, foram deixadas em repouso em capela até que todo o solvente fosse evaporado;

**(e)** No experimento II, as amostras foram submetidas ao fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura controlada (< 40°C) até que todo solvente remanescente fosse totalmente evaporado. Nesta etapa, foi imprescindível uma observação permanente das amostras durante o fluxo contínuo de nitrogênio para monitorar rigorosamente a temperatura e perceber o momento exato em que todo o solvente tivesse sido evaporado;

**(f)** No experimento III, as amostras foram submetidas ao fluxo contínuo de nitrogênio sob as mesmas condições e cuidados de (d), até atingir um volume final de 0.5 mL, ou seja, o volume utilizado em análises por cromatografia em fase gasosa;

Ao final da etapa 2 (Tabela 4.3) do processo de evaporação do solvente para cada um dos três experimentos, as amostras foram submetidas à análise por

cromatografia em fase gasosa para verificação da porcentagem de perda dos hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular frente aos diferentes procedimentos de manipulação da amostra.

## 4.5. Método de Trabalho

No presente trabalho, objetivou-se estudar mais detalhadamente a metodologia para estimar a porcentagem de contribuição do óleo não-biodegradado em misturas de óleos. A pesquisa concentrou-se nos seguintes procedimentos:

Inicialmente, foram investigadas as razões que apresentaram relação direta com o processo de biodegradação do petróleo (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Com base nestas razões, foram avaliadas tendências de variação entre o óleo biodegradado e não-biodegradado frente o aumento da contribuição do óleo não-biodegradado na mistura. Dentre as razões analisadas, pode-se citar as razões de biomarcadores, razões calculadas a partir da análise por cromatografia em fase gasosa do óleo total, teor de hidrocarbonetos saturados expresso em porcentagem e valores de grau API.

Uma vez selecionadas as razões que poderiam satisfazer tais condições, a meta seguinte consistiu na plotagem de gráficos  $x/y$  do tipo dispersão de pontos das variáveis duas a duas para investigar as maiores correlações e visualizar espacialmente a disposição dos pontos considerados, a partir da utilização do programa *Statistica for Windows* versão 6.0.

Os resultados obtidos a partir da relação da variável dependente ( $y$ ) com as variáveis independentes ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) foram avaliados através de duas ferramentas estatísticas: coeficiente de correlação e regressão linear múltipla seqüencial (BUCHEB & RODRIGUES, 1997).

O coeficiente de correlação de *Pearson* ou coeficiente de correlação amostral, normalmente representado pela letra ( $r$ ), permite fazer uma estimativa do parâmetro  $\rho$  que expressa a relação entre duas variáveis.

A regressão linear múltipla seqüencial permite determinar as relações entre uma variável dependente  $y$  (proporção das misturas) e um conjunto de variáveis independentes (razões selecionadas) através do método de mínimos quadrados, na qual é produzida uma equação que prevê valores de  $y$ , sob a contribuição dos valores das variáveis independentes (BUCHEB & RODRIGUES, 1997).

A última etapa do processo consistiu na validação do modelo de regressão obtido a partir da mistura C/D, também simulada em laboratório, utilizando-se a contribuição das mesmas variáveis independentes.

# Capítulo 5

## Discussão dos Resultados

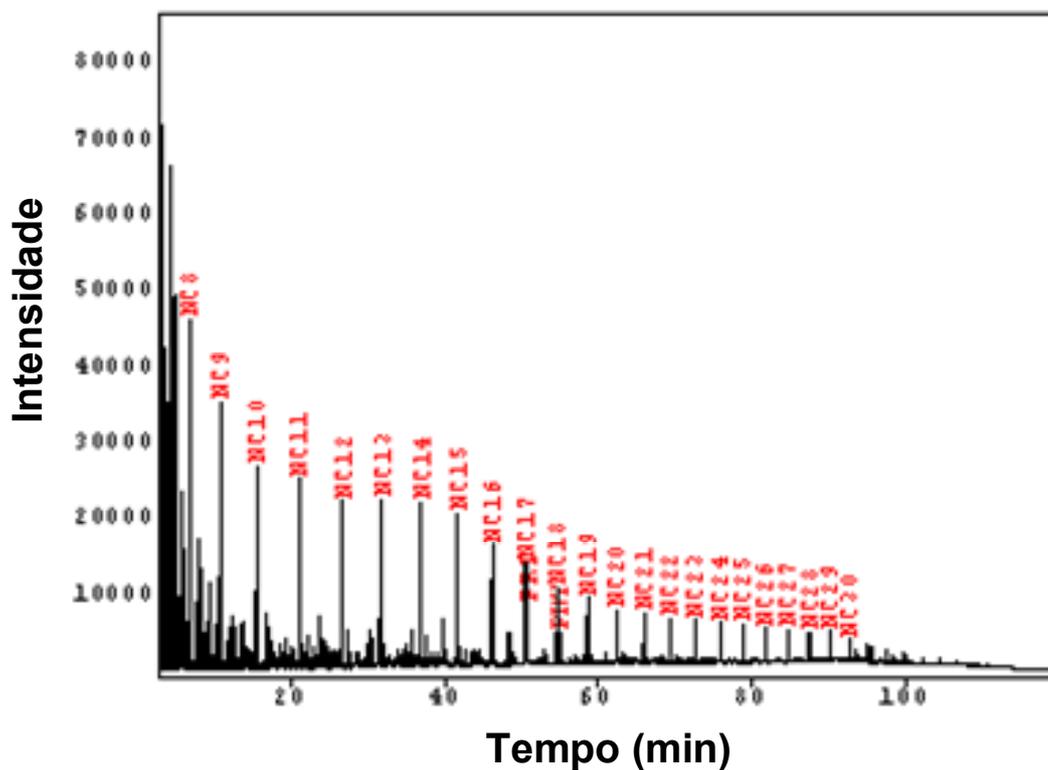
### 5.1. Caracterização Geoquímica dos Óleos Originais (*End-Members*)

Neste capítulo são apresentados os resultados do comportamento geoquímico das misturas A/B e C/D frente ao aumento da contribuição do óleo não-biodegradado obtidos por diversas análises geoquímicas de rotina.

#### 5.1.1. Óleos não-biodegradados

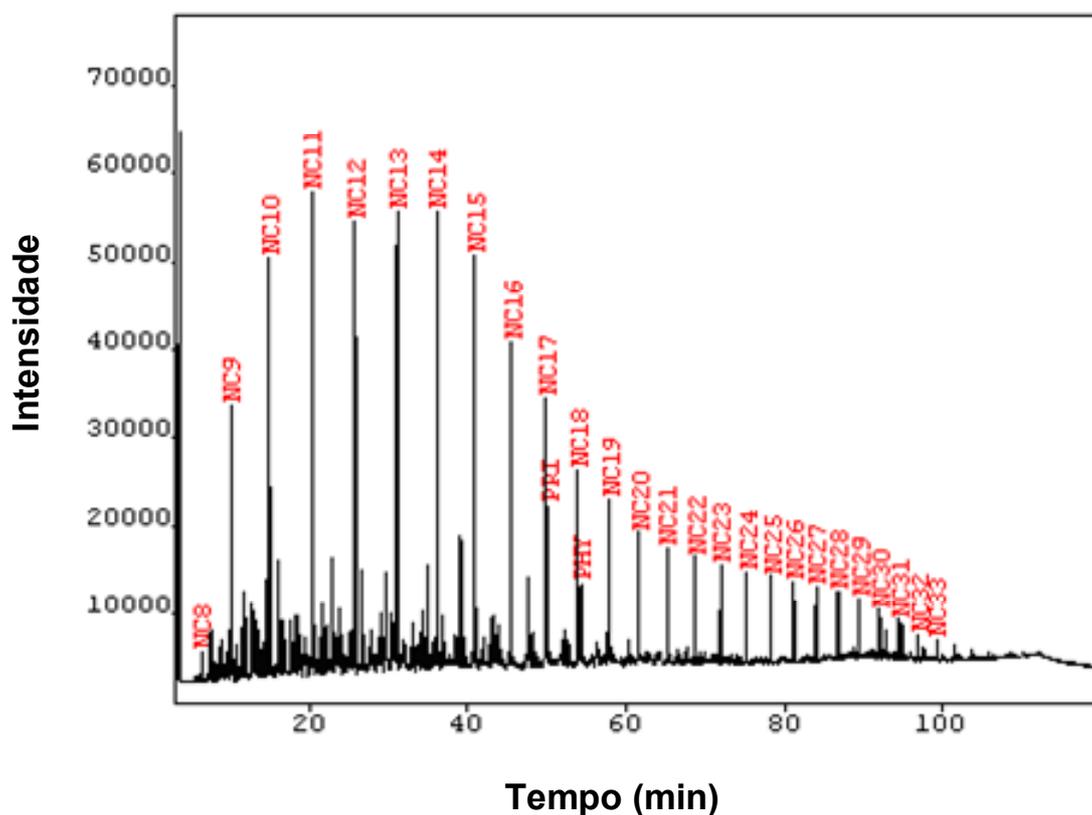
Os óleos A e C consistem nos óleos não-biodegradados que foram previamente selecionados para a preparação das misturas. Os perfis cromatográficos mostram características geoquímicas tipicamente de óleos não-biodegradados, que serão descritas a seguir.

Na Figura 5.1 observam-se os cromatogramas do óleo total dos óleos A e C.



<b>NC8</b>	Octano	<b>NC19</b>	Nonadecano
<b>NC9</b>	Nonano	<b>NC20</b>	Icosano
<b>NC10</b>	Decano	<b>NC21</b>	Henicosano
<b>NC11</b>	Undecano	<b>NC22</b>	Docosano
<b>NC12</b>	Dodecano	<b>NC23</b>	Tricosano
<b>NC13</b>	Tridecano	<b>NC24</b>	Tetricosano
<b>NC14</b>	Tetradecano	<b>NC25</b>	Pentacosano
<b>NC15</b>	Pentadecano	<b>NC26</b>	Hexacosano
<b>NC16</b>	Hexadecano	<b>NC27</b>	Heptacosano
<b>NC17</b>	Heptadecano	<b>NC28</b>	Octacosano
<b>PRI</b>	Pristano	<b>NC29</b>	Nonacosano
<b>NC18</b>	Octadecano	<b>NC30</b>	Triacotano
<b>PHY</b>	Fitano		

Figura 5.1a: Cromatograma do óleo A (não-biodegradado).



<b>NC11</b>	Undecano	<b>NC22</b>	Docosano
<b>NC12</b>	Dodecano	<b>NC23</b>	Tricosano
<b>NC13</b>	Tridecano	<b>NC24</b>	Tetricosano
<b>NC14</b>	Tetradecano	<b>NC25</b>	Pentacosano
<b>NC15</b>	Pentadecano	<b>NC26</b>	Hexacosano
<b>NC16</b>	Hexadecano	<b>NC27</b>	Heptacosano
<b>NC17</b>	Heptadecano	<b>NC28</b>	Octacosano
<b>PRI</b>	Pristano	<b>NC29</b>	Nonacosano
<b>NC18</b>	Octadecano	<b>NC30</b>	Triacotano
<b>PHY</b>	Fitano	<b>NC31</b>	Henicotano
<b>NC19</b>	Nonadecano	<b>NC32</b>	Docontano
<b>NC20</b>	Icosano	<b>NC33</b>	Tricotano
<b>NC21</b>	Henicosano		

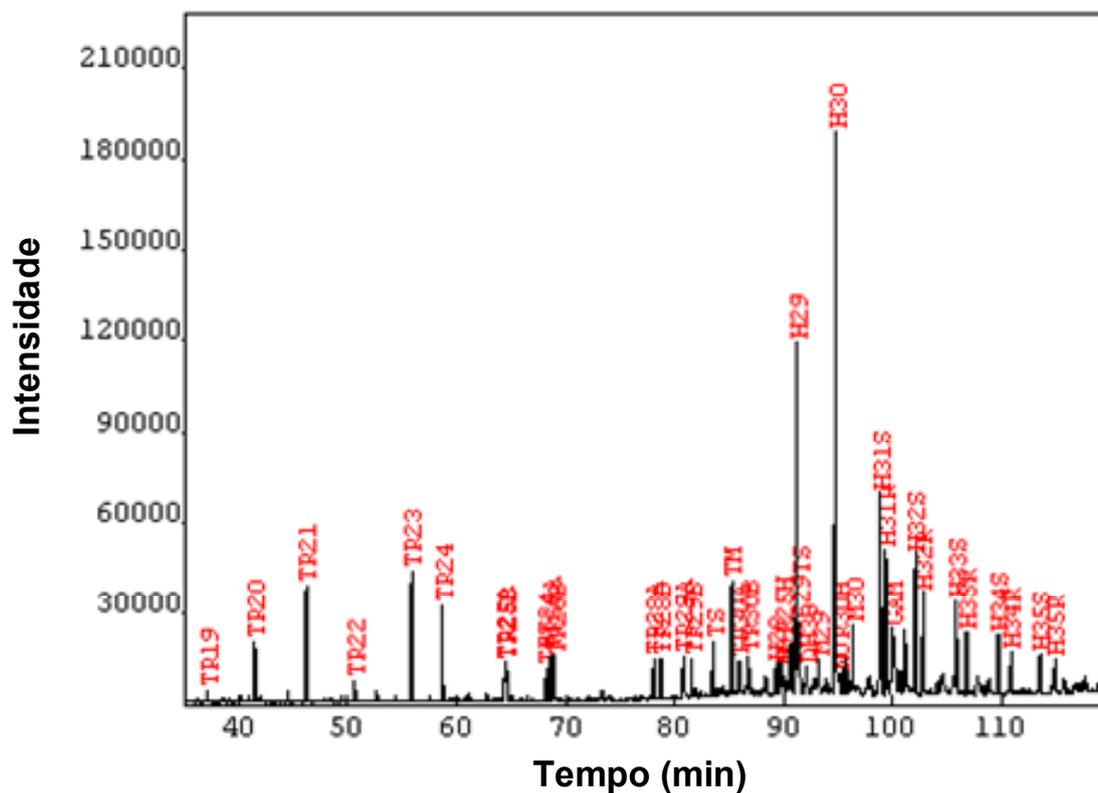
Figura 5.1b: Cromatograma do óleo C (não-biodegradado).

Verificou-se a presença abundante das parafinas normais (cadeias lineares), representadas pelos picos predominantes seguidos das isoparafinas (cadeias ramificadas) e cicloparafinas representadas pelos numerosos picos entre as parafinas normais, além da presença notável do pristano (C<sub>19</sub>) e do fitano (C<sub>20</sub>). As razões pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> apresentam baixos valores (Tabela 5.1) devido à maior abundância relativa das *n*-parafinas em relação ao pristano e fitano em óleos não-biodegradados ou levemente biodegradados.

Tabela 5.1: Razões obtidas por cromatografia em fase gasosa (CG) dos óleos A e C (não-biodegradados).

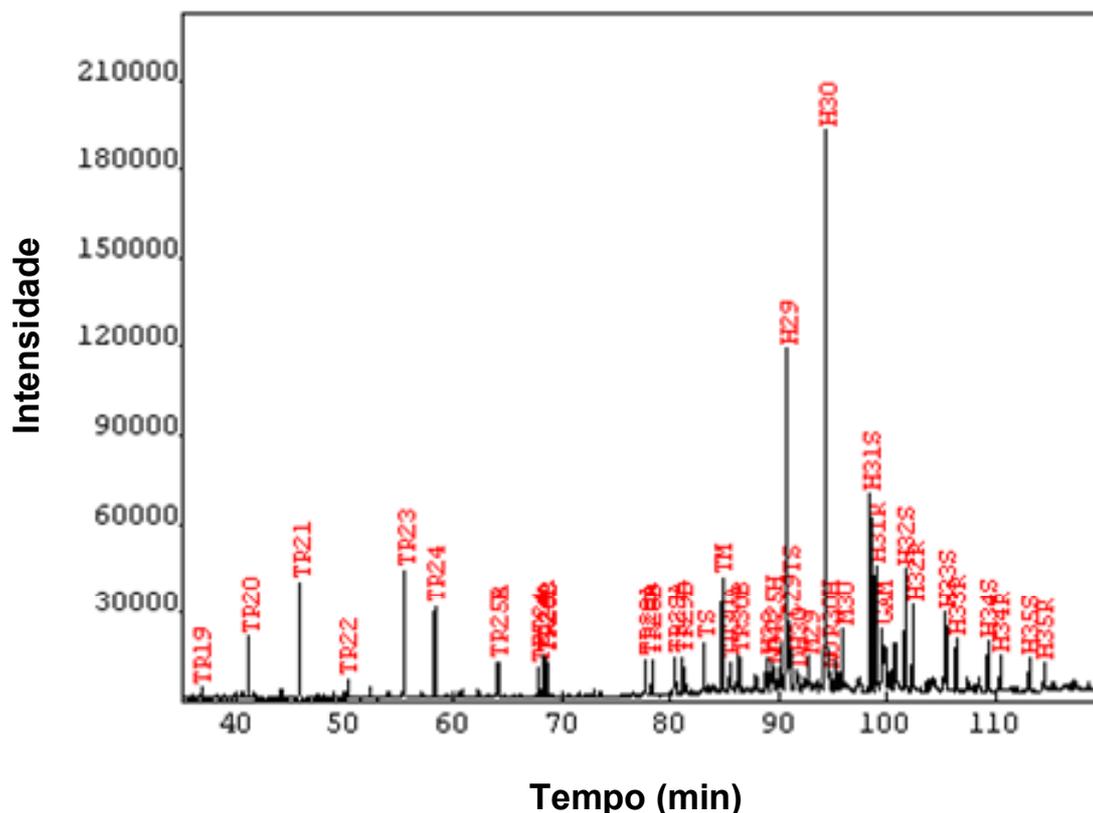
Razões de CG	ÓLEO A	ÓLEO C
<b>Pristano/Fitano</b>	2.12	2.09
<b>Pristano/<i>n</i>-C<sub>17</sub></b>	0.59	0.59
<b>Fitano/<i>n</i>-C<sub>18</sub></b>	0.38	0.39

No cromatograma de massas  $m/z$  191 (Figura 5.2), observa-se uma maior abundância relativa dos terpanos pentacíclicos em relação aos terpanos tricíclicos e tetracíclicos. Os baixos valores das razões terpanos tricíclicos/hopanos e C<sub>24</sub>-terpano tetracíclico/hopanos (Tabela 5.2) corroboram estas observações, sugerindo que os óleos não foram submetidos à degradação bacteriana ou que se encontram no estágio inicial de biodegradação. Entretanto, à medida que aumenta o grau de biodegradação, os valores para estas razões tendem a aumentar, refletindo uma maior vulnerabilidade dos hopanos em relação aos terpanos tricíclicos e tetracíclicos frente à ação das bactérias.



<b>TR19</b>	C <sub>19</sub> -terpano tricíclico	<b>H28</b>	17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano
<b>TR20</b>	C <sub>20</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano
<b>TR21</b>	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico	<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopano
<b>TR22</b>	C <sub>22</sub> -terpano tricíclico	<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano
<b>TR23</b>	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico	<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano
<b>TR24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-norhopano
<b>TR25</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>M30</b>	moretano
<b>TR26</b>	C <sub>26</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>GAM</b>	Gamacerano
<b>TR28</b>	C <sub>28</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22R+22S)
<b>TR29</b>	C <sub>29</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>TET24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18 $\alpha$ (H)-trisinorhopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopano (22R+22S)
<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17 $\alpha$ (H)-trisinorhopano		

Figura 5.2a: Cromatograma de massas m/z 191 do óleo A (não-biodegradado).



<b>TR19</b>	C <sub>19</sub> -terpano tricíclico	<b>H28</b>	17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano
<b>TR20</b>	C <sub>20</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano
<b>TR21</b>	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico	<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopano
<b>TR22</b>	C <sub>22</sub> -terpano tricíclico	<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano
<b>TR23</b>	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico	<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano
<b>TR24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-norhopano
<b>TR25</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>M30</b>	moretano
<b>TR26</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>GAM</b>	Gamacerano
<b>TR 28</b>	C <sub>28</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22R+22S)
<b>TR29</b>	C <sub>29</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>TET24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18 $\alpha$ (H)-trisinorhopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopano (22R+22S)
<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17 $\alpha$ (H)-trisinorhopano		

Figura 5.2b: Cromatograma de massas m/z 191 do óleo C (não-biodegradado).

No cromatograma de massas m/z 177 (Figura 5.3), verificou-se uma baixa abundância de hopanos desmetilados. Como a presença dos hopanos desmetilados está relacionada diretamente com óleos intensamente biodegradados, o baixo valor da razão 25-norhopano/hopano (Tabela 5.2) sugere que os hopanos encontram-se preservados, ou seja, não foram convertidos em 25-norhopanos por ação das bactérias.

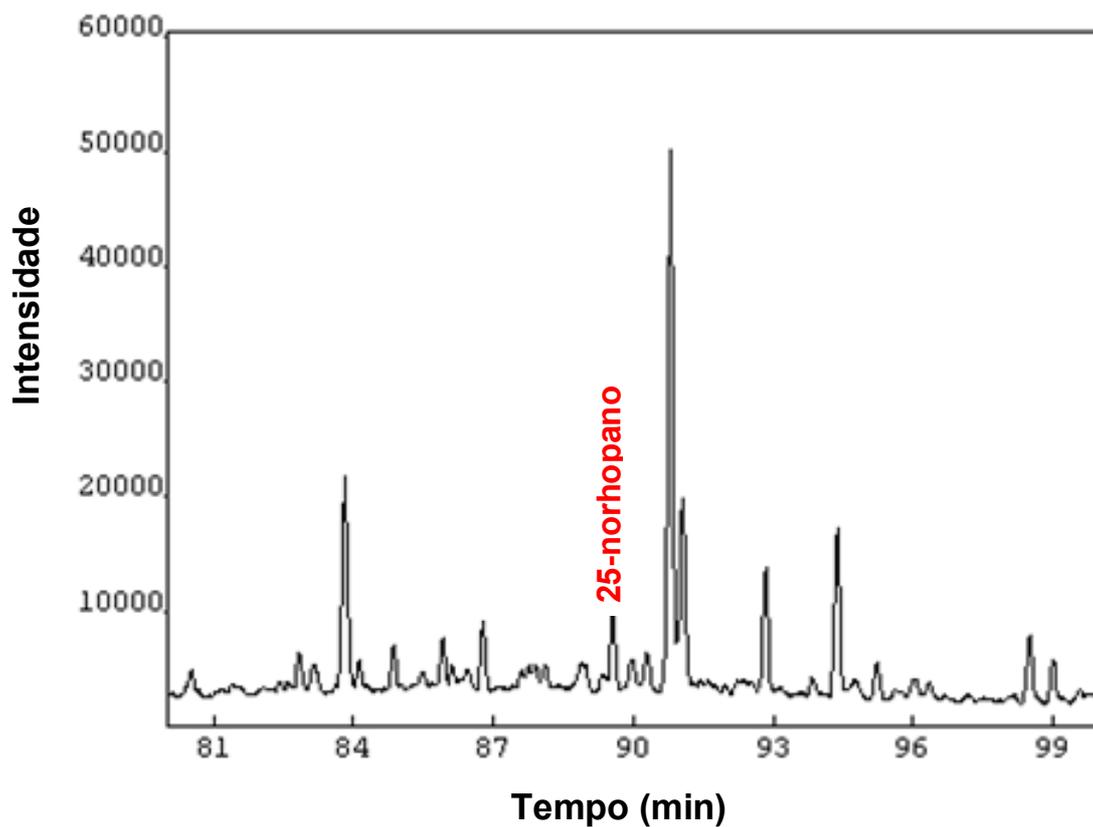


Figura 5.3a: Cromatograma de massas  $m/z$  177 do óleo A (não-biodegradado).

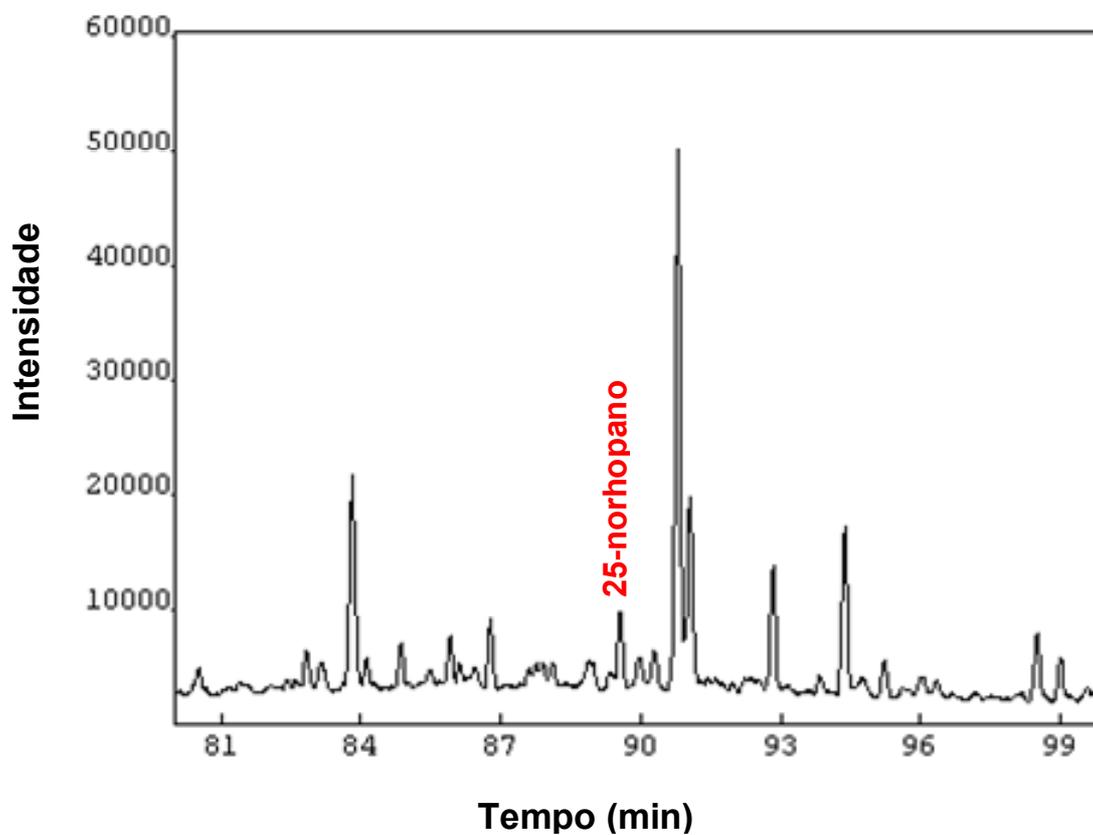
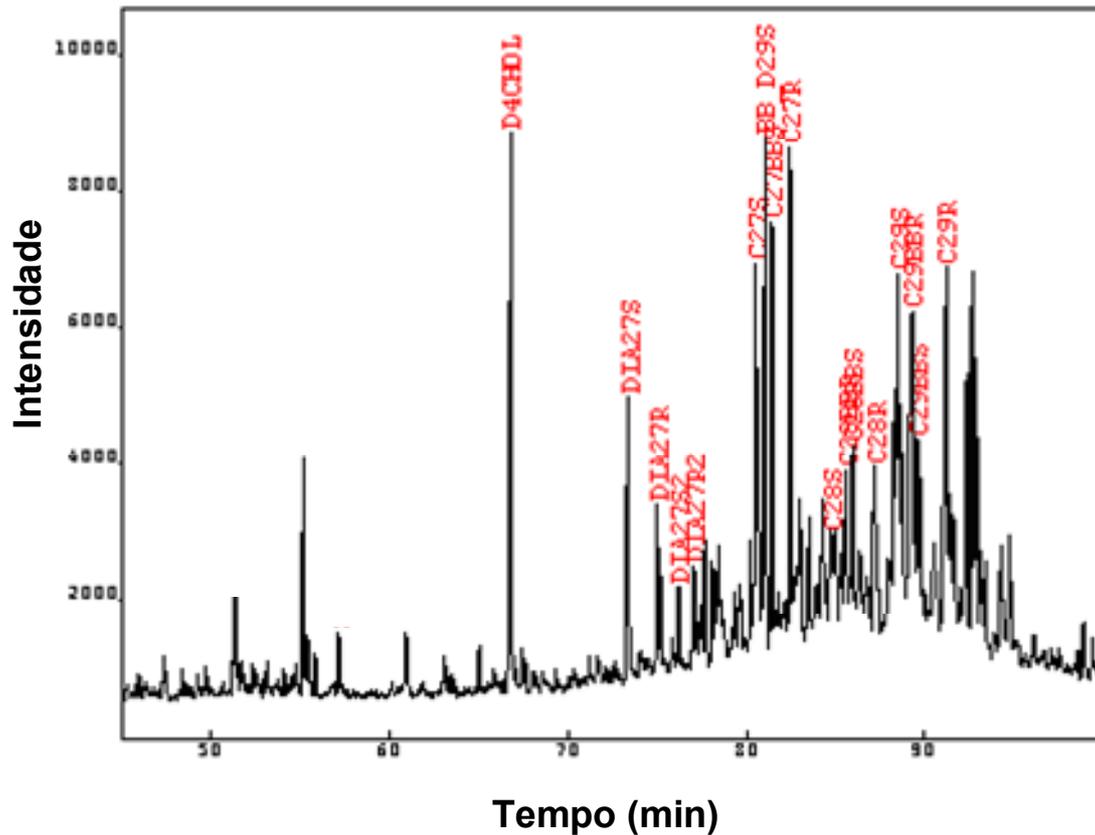


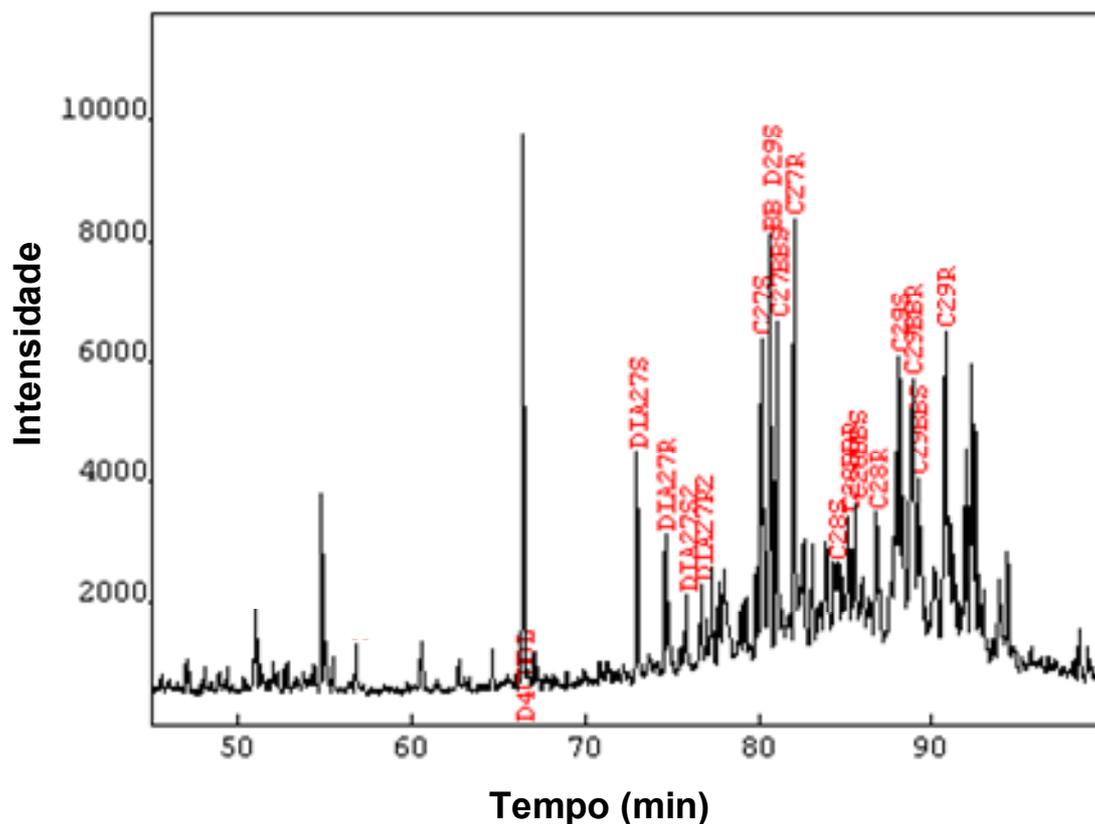
Figura 5.3b: Cromatograma de massas  $m/z$  177 do óleo C (não-biodegradado).

No cromatograma de massas  $m/z$  217, observa-se a distribuição dos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  esteranos regulares e dos diasteranos (Figura 5.4). Verificou-se uma maior abundância relativa dos esteranos regulares em relação aos diasteranos, resultando em um baixo valor para a razão diasteranos/esteranos regulares (Tabela 5.2). Entretanto, o aumento desta razão é diretamente proporcional ao aumento do grau de biodegradação, indicando uma maior estabilidade dos diasteranos em relação aos esteranos regulares, como se pode observar no esquema proposto por PETERS & MOLDOWAN (1993) que mostra os efeitos progressivos causados pela ação das bactérias sobre a composição dos óleos (Figura 3.8). Tais observações também podem explicar o baixo valor da razão hopanos/esteranos. Na maioria dos casos, a razão hopanos/esteranos tende a diminuir com o aumento do grau de biodegradação devido à degradação preferencial dos esteranos em relação aos hopanos, frente às condições descritas na primeira rota de biodegradação no capítulo 3.



<b>D4CHOL</b>	D <sub>4</sub> -colestano (padrão interno)
<b>DIA27S</b>	C <sub>27</sub> -13β(H),17α(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R</b>	C <sub>27</sub> -13β(H),17α(H)-diasterano 20R
<b>DIA27S2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H),17β(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H),17β(H)-diasterano 20R
<b>C27S</b>	C <sub>27</sub> -5α(H),14α(H),17α(H)-esterano 20S
<b>C27BBR</b>	C <sub>27</sub> -5α(H),14β(H),17β(H)-esterano 20R
<b>C27BB S</b>	C <sub>27</sub> -5α(H),14β(H),17β(H)-esterano 20S
<b>C27R</b>	C <sub>27</sub> -5α(H),14α(H),17α(H)-esterano 20R
<b>C28S</b>	C <sub>28</sub> -5α(H),14α(H),17α(H)-esterano 20S
<b>C28BBR</b>	C <sub>28</sub> -5α(H),14β(H),17β(H)-esterano 20R
<b>C28BB S</b>	C <sub>28</sub> -5α(H),14β(H),17β(H)-esterano 20S
<b>C28R</b>	C <sub>28</sub> -5α(H),14α(H),17α(H)-esterano 20R
<b>C29S</b>	C <sub>29</sub> -5α(H),14α(H),17α(H)-esterano 20S
<b>C29BBR</b>	C <sub>29</sub> -5α(H),14β(H),17β(H)-esterano 20R
<b>C29BB S</b>	C <sub>29</sub> -5α(H),14β(H),17β(H)-esterano 20S
<b>C29R</b>	C <sub>29</sub> -5α(H),14α(H),17α(H)-esterano 20R

Figura 5.4a: Cromatograma de massas m/z 217 do óleo A (não-biodegradado).



<b>D4CHOL</b>	D <sub>4</sub> -colestano (padrão interno)
<b>DIA27S</b>	C <sub>27</sub> -13β(H), 17α(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R</b>	C <sub>27</sub> -13β(H), 17α(H)-diasterano 20R
<b>DIA27S2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H), 17β(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H), 17β(H)-diasterano 20R
<b>C27S</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C27BBR</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C27BBS</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C27R</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R
<b>C28S</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C28BBR</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C28BBS</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C28R</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R
<b>C29S</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C29BBR</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C29BBS</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C29R</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R

Figura 5.4b: Cromatograma de massas m/z 217 do óleo C (não-biodegradado)

Tabela 5.2: Razões de biomarcadores dos óleos A e C (não-biodegradados).

Razões de Biomarcadores	ÓLEO A	ÓLEO C
Hopanos/Esteranos	11.7	12.3
Terpanos tricíclicos /Hopanos	0.39	0.39
C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico /Hopanos	0.06	0.05
25-norhopano/Hopano (m/z 191)	0.05	0.04
Diasteranos/Esteranos regulares	0.52	0.50

Com relação às propriedades físico-químicas dos óleos A e C (não-biodegradados), pode-se observar uma baixa densidade específica devido à elevada concentração dos hidrocarbonetos saturados (*n*-parafinas e isoprenóides), resultando conseqüentemente, no alto grau API e no baixo teor de enxofre (Tabela 5.3). Segundo HUNT (1996), o teor de enxofre é inversamente proporcional ao grau API, pois a maioria dos compostos sulfurados encontram-se na fração residual do petróleo (resinas + asfaltenos), cuja faixa de grau API varia aproximadamente de 5 a 20.

Tabela 5.3: Parâmetros globais (*bulk*) dos óleos A e C (não-biodegradados).

Parâmetros Globais ( <i>bulk</i> )	ÓLEO A	ÓLEO C
Grau API	29.0	27.9
Teor de enxofre (%)	0.3	0.4
Teor de hidrocarbonetos saturados (%)	31	40
Teor de hidrocarbonetos aromáticos (%)	44	37
Teor de resinas+asfaltenos (%)	25	23

### 5.1.2. Óleos biodegradados

Os óleos B e D consistem nos óleos biodegradados que foram selecionados para compor as misturas estudadas neste trabalho. Os perfis cromatográficos mostram características geoquímicas típicas de óleos intensamente degradados pela ação das bactérias, porém por rotas de biodegradação distintas.

Na Figura 5.5 observam-se os cromatogramas dos óleos B e D. Verificou-se a depleção total dos hidrocarbonetos lineares e ramificados (*n*-parafinas e isoprenóides), afetando inclusive o pristano e o fitano. Devido à ausência destes compostos, o relevo referente à mistura complexa de compostos não-resolvidos tornou-se extremamente acentuado. Conseqüentemente, os valores das razões pristano/fitano, pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> não podem ser calculados.

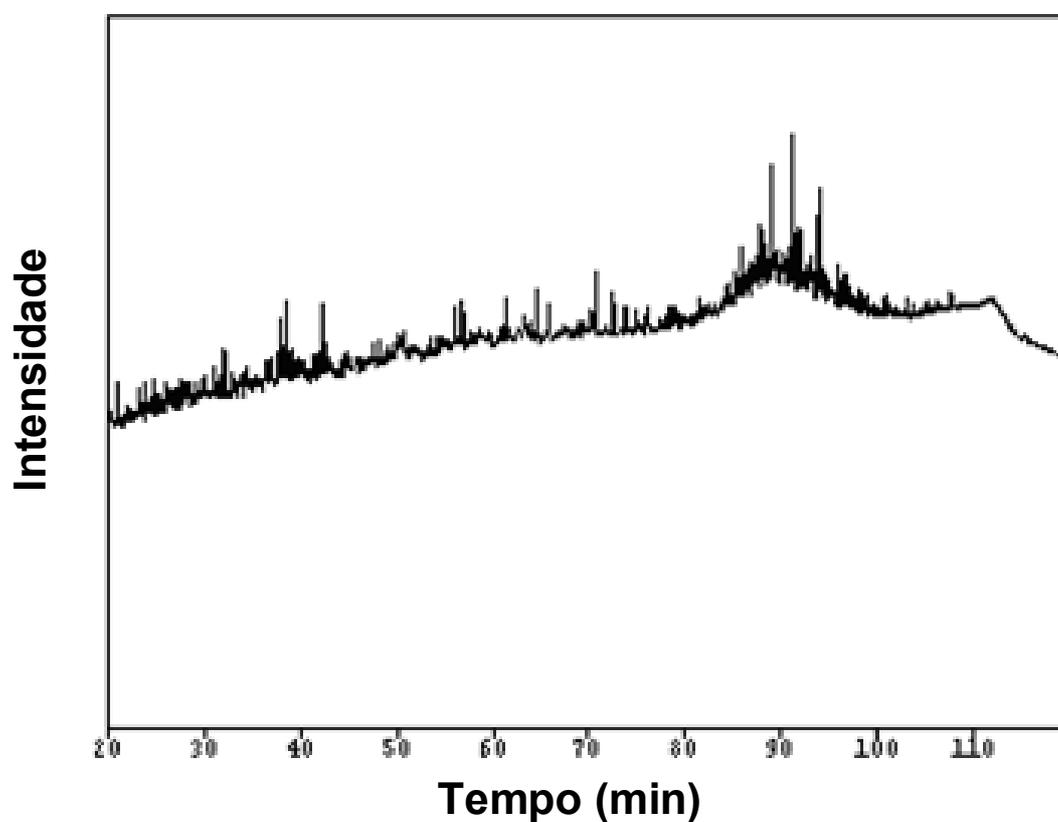


Figura 5.5a: Cromatograma do óleo B (biodegradado).

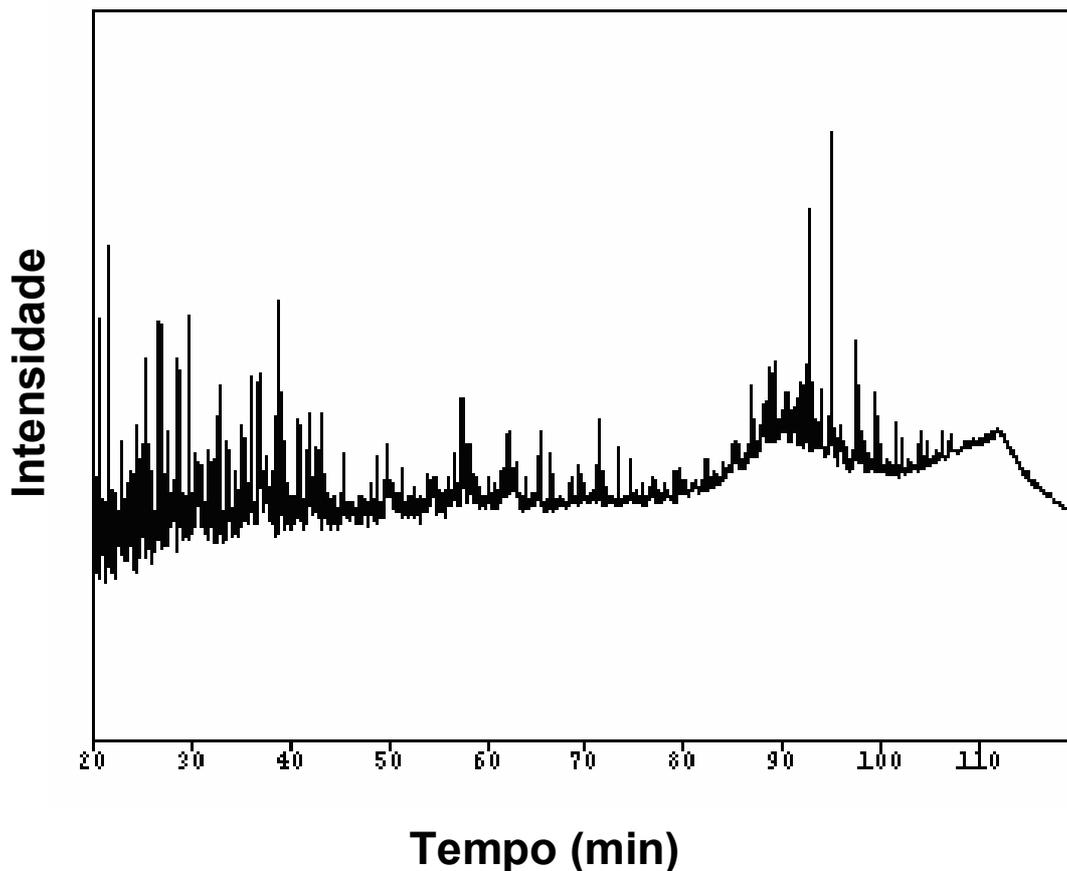


Figura 5.5b: Cromatograma do óleo D (biodegradado).

De acordo com as características geoquímicas apresentadas pelos óleos B e D (cromatogramas de massas  $m/z$  177, 191 e 217 das Figura 5.6a, Figura 5.6b e Figura 5.6c, respectivamente), verificou-se que o óleo B foi submetido ao processo intenso de biodegradação frente à primeira rota de biodegradação, enquanto que o óleo D foi submetido ao processo intenso de biodegradação via segunda rota de biodegradação, conforme descrito anteriormente no capítulo 3.

A rota de biodegradação traçada pelo óleo B consiste primeiramente na degradação dos hopanos e conseqüente formação dos hopanos desmetilados (25-norhopanos) e posterior degradação dos esteranos. Portanto, a presença dos 25-norhopanos (razão 25-norhopano/hopano de 0.94) juntamente com uma

baixa razão hopanos/esteranos de 5.1 sugerem que houve uma degradação preferencial dos hopanos em relação aos esteranos (Tabela 5.4).

No cromatograma de massas  $m/z$  177 (Figura 5.6a), pode-se observar uma maior abundância do hopano desmetilado (25-norhopano) em relação ao hopano. Portanto, o elevado valor da razão 25-norhopano/hopano de 0.94 indica que os hopanos foram preferencialmente degradados e conseqüentemente transformados em 25-norhopanos (Tabela 5.4).

No cromatograma de massas  $m/z$  191 (Figura 5.6b), verificou-se uma maior abundância relativa dos terpanos tricíclicos em relação aos terpanos pentacíclicos, resultando em uma razão terpanos tricíclicos/hopanos de 0.90 (Tabela 5.4), sendo que nos óleos não-biodegradados (óleos A e C) esta razão está na faixa de 0.40 (Tabela 5.2). Tal fato indica que no óleo B os hopanos foram preferencialmente biodegradados.

O cromatograma de massas  $m/z$  217 (Figura 5.6c) apresenta a distribuição dos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  esteranos regulares e diasteranos do óleo B. Verificou-se uma maior abundância relativa dos esteranos regulares em relação aos diasteranos, juntamente com uma razão diasteranos/esteranos regulares (0.74) próxima aos valores apresentados para os óleos não-biodegradados (óleo A razão de 0.52 e óleo C razão de 0.50). Já no óleo D, a razão diasteranos/esteranos regulares apresentou valores mais elevados, na ordem de 2.61, indicando rotas distintas de biodegradação traçadas pelos óleos biodegradados selecionados. Portanto, estas observações indicam que durante a biodegradação do óleo B houve uma degradação preferencial dos hopanos em relação aos esteranos.

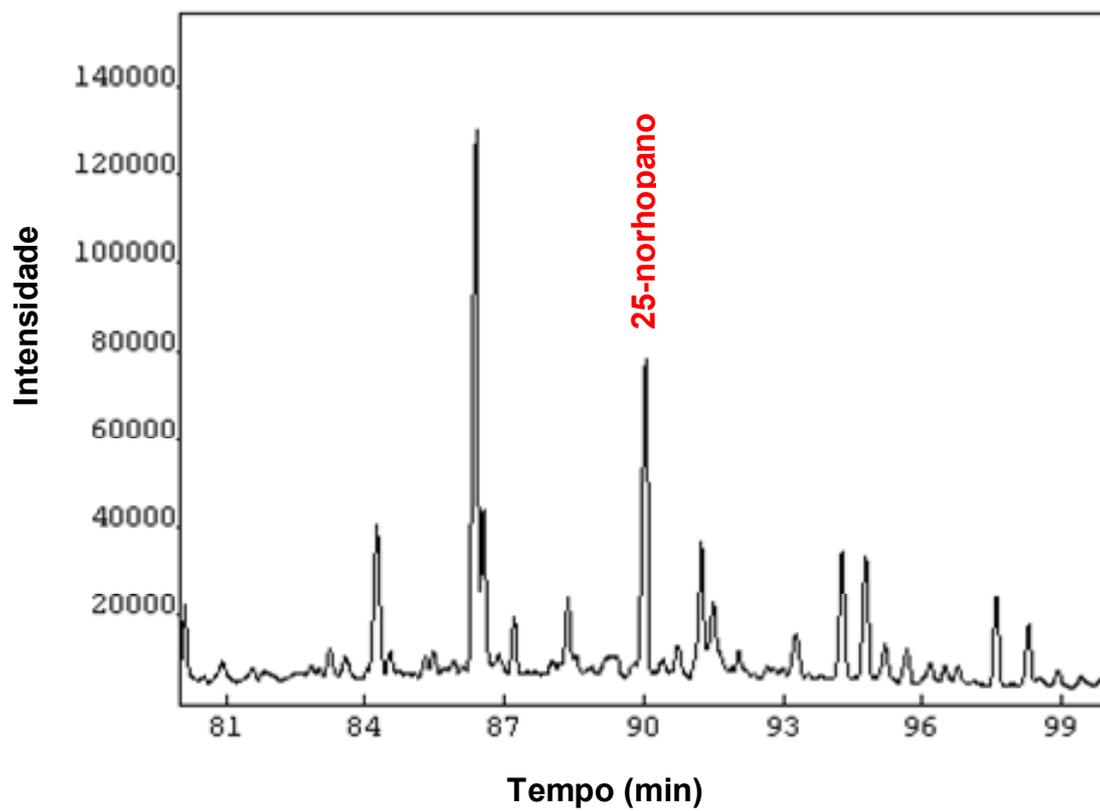
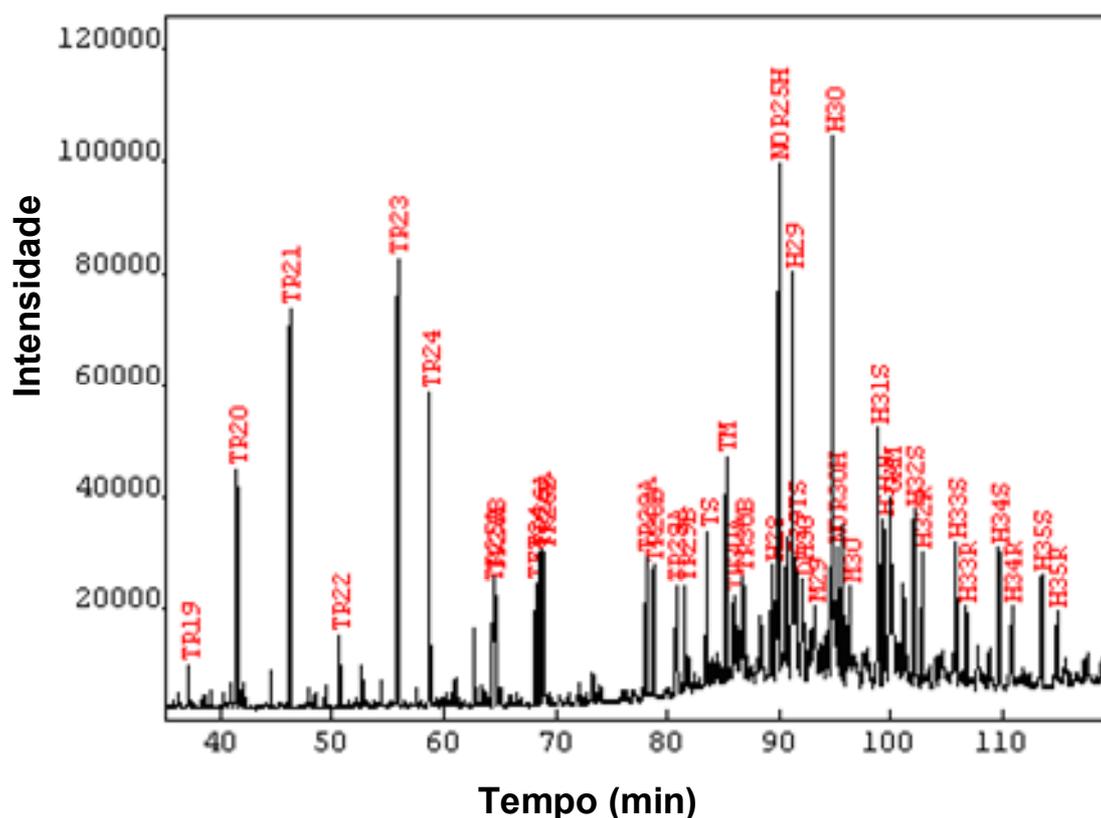
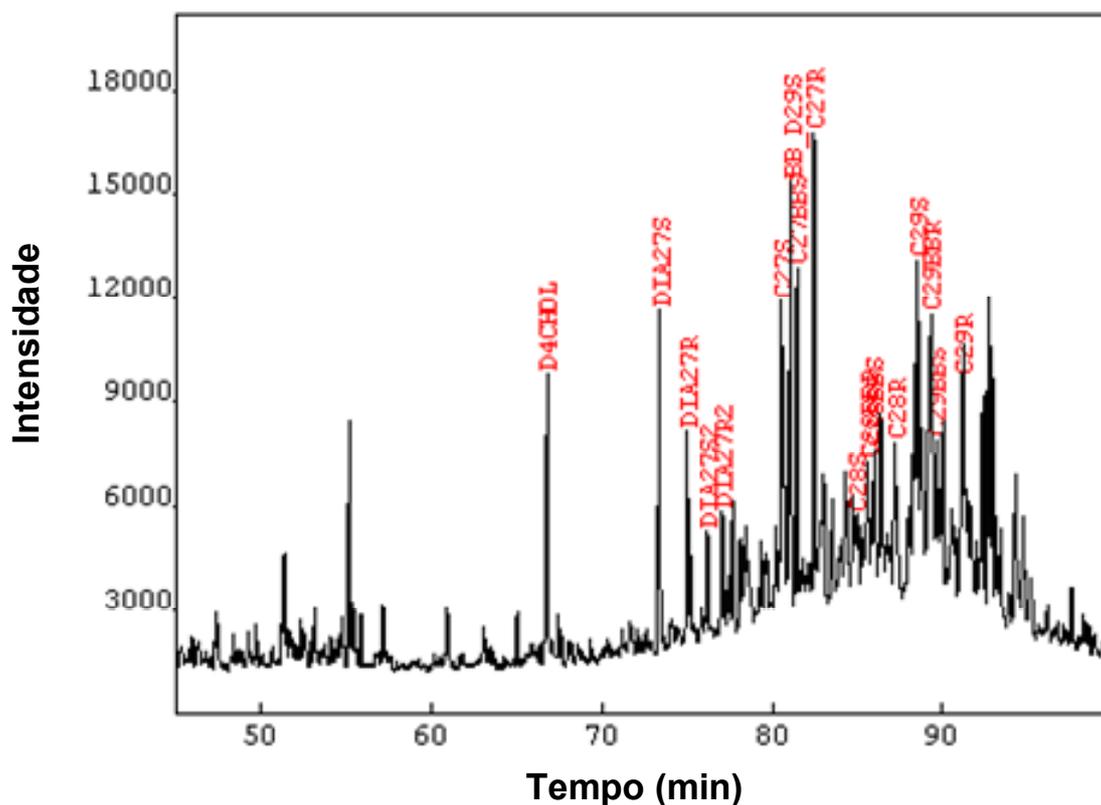


Figura 5.6a: Cromatograma de massas  $m/z$  177 do óleo B (biodegradado).



<b>TR19</b>	C <sub>19</sub> -terpano tricíclico	<b>H28</b>	17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano
<b>TR20</b>	C <sub>20</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano
<b>TR21</b>	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico	<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopano
<b>TR22</b>	C <sub>22</sub> -terpano tricíclico	<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano
<b>TR23</b>	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico	<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano
<b>TR24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-norhopano
<b>TR25</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>M30</b>	moretano
<b>TR26</b>	C <sub>26</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>GAM</b>	Gamacerano
<b>TR 28</b>	C <sub>28</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22R+22S)
<b>TR29</b>	C <sub>29</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>TET24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18 $\alpha$ (H)-trisorhopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopano (22R+22S)
<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17 $\alpha$ (H)-trisorhopano		

Figura 5.6b: Cromatograma de massas m/z 191 do óleo B (biodegradado).



<b>D4CHOL</b>	D <sub>4</sub> -colestano (padrão interno)
<b>DIA27S</b>	C <sub>27</sub> -13β(H), 17α(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R</b>	C <sub>27</sub> -13β(H), 17α(H)-diasterano 20R
<b>DIA27S2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H), 17β(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H), 17β(H)-diasterano 20R
<b>C27S</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C27BBR</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C27BBS</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C27R</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R
<b>C28S</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C28BBR</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C28BBS</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C28R</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R
<b>C29S</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C29BBR</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C29BBS</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C29R</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R

Figura 5.6c: Cromatograma de massas  $m/z$  217 do óleo B (biodegradado).

A rota de biodegradação traçada pelo óleo D durante o processo de biodegradação consiste na degradação preferencial dos esteranos regulares anteriormente à conversão dos hopanos em 25-norhopanos. Portanto, a pequena abundância do 25-norhopano no cromatograma de massas  $m/z$  191 (Figura 5.7b) sugere que houve degradação preferencial dos esteranos

regulares em relação aos hopanos. Tal fato pode ser observado pelo baixo valor da razão 25-norhopano/hopano, que está abaixo de 0.07, juntamente com um alto valor para a razão hopanos/esteranos, na ordem de 22.8.

No caso do óleo D, o cromatograma de massas  $m/z$  177 (Figura 5.7a) apresenta uma baixa abundância relativa do 25-norhopano, resultando em uma baixa razão 25-norhopano/hopano no cromatograma de massas  $m/z$  191 de 0.07, comparado com o valor de 0.94 para o óleo B (Tabela 5.4).

No cromatograma de massas  $m/z$  191 (Figura 5.7b), verificou-se uma maior abundância relativa dos hopanos em relação aos terpanos tricíclicos. A razão terpanos tricíclicos/hopanos apresentou um valor mais baixo (0.41) comparado com o valor de 0.90 para o óleo B (Tabela 5.4).

O cromatograma de massas  $m/z$  217 (Figura 5.7c) apresenta uma maior abundância relativa dos diasteranos em relação aos esteranos regulares. Assim, o valor elevado da razão diasteranos/esteranos regulares de 2.61 para o óleo D (comparado com o valor de 0.74 para o óleo B) indica que os esteranos regulares foram preferencialmente degradados (Tabela 5.4).

A razão hopanos/esteranos para o óleo D apresentou comportamento inverso ao observado para o óleo B, ou seja, apresentou um elevado valor da razão de 22.8 comparado ao valor de 5.1 para o óleo B. Tal fato sugere a degradação preferencial dos esteranos em relação aos hopanos, como pode ser observado nos cromatogramas de massas  $m/z$  191 e 217 (Figura 5.7b, Figura 5.7c).

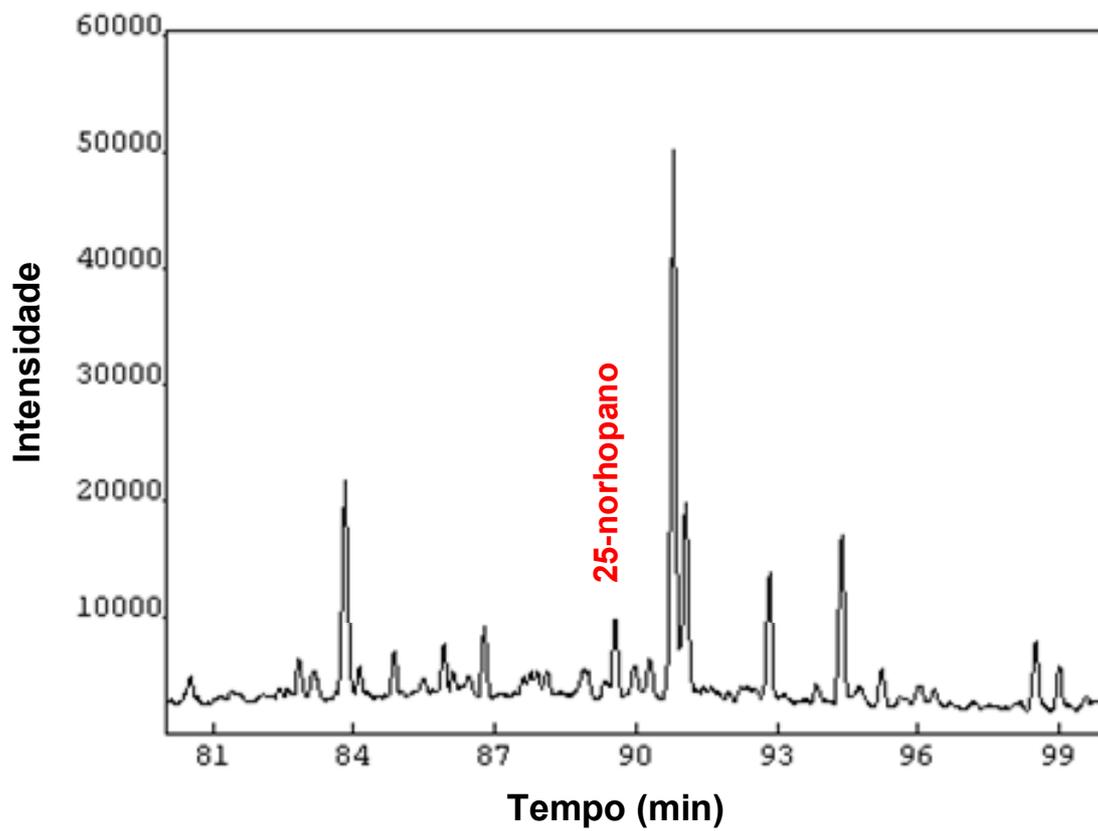
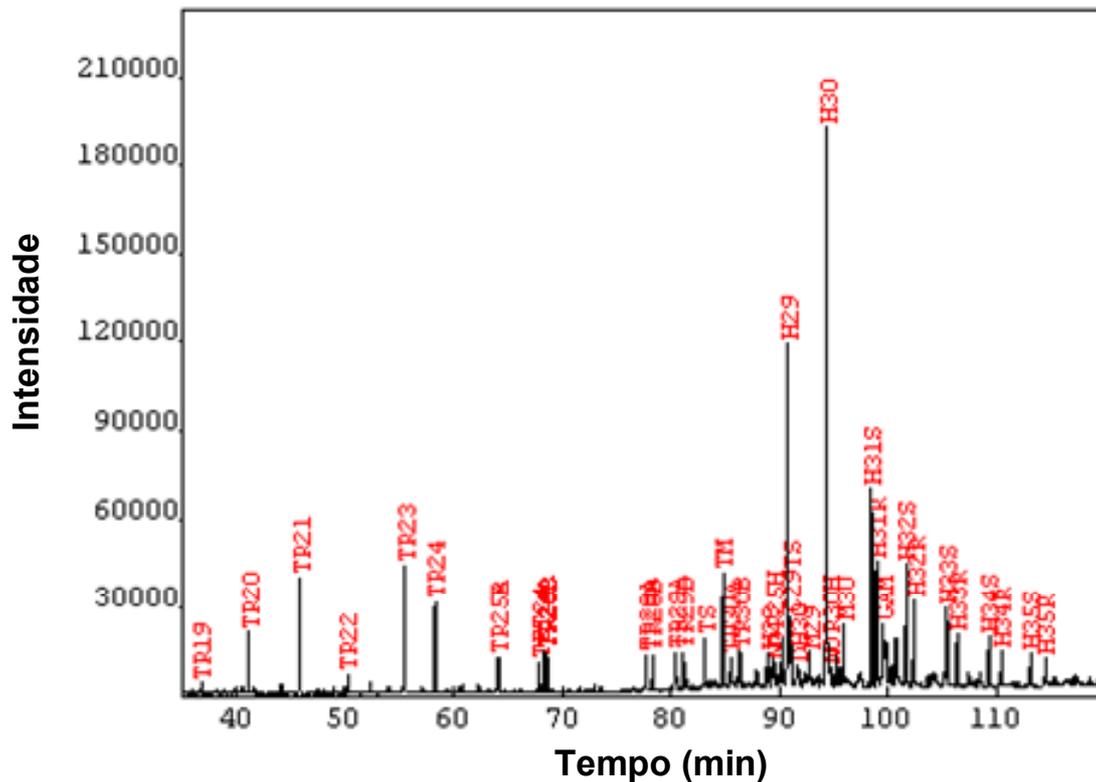
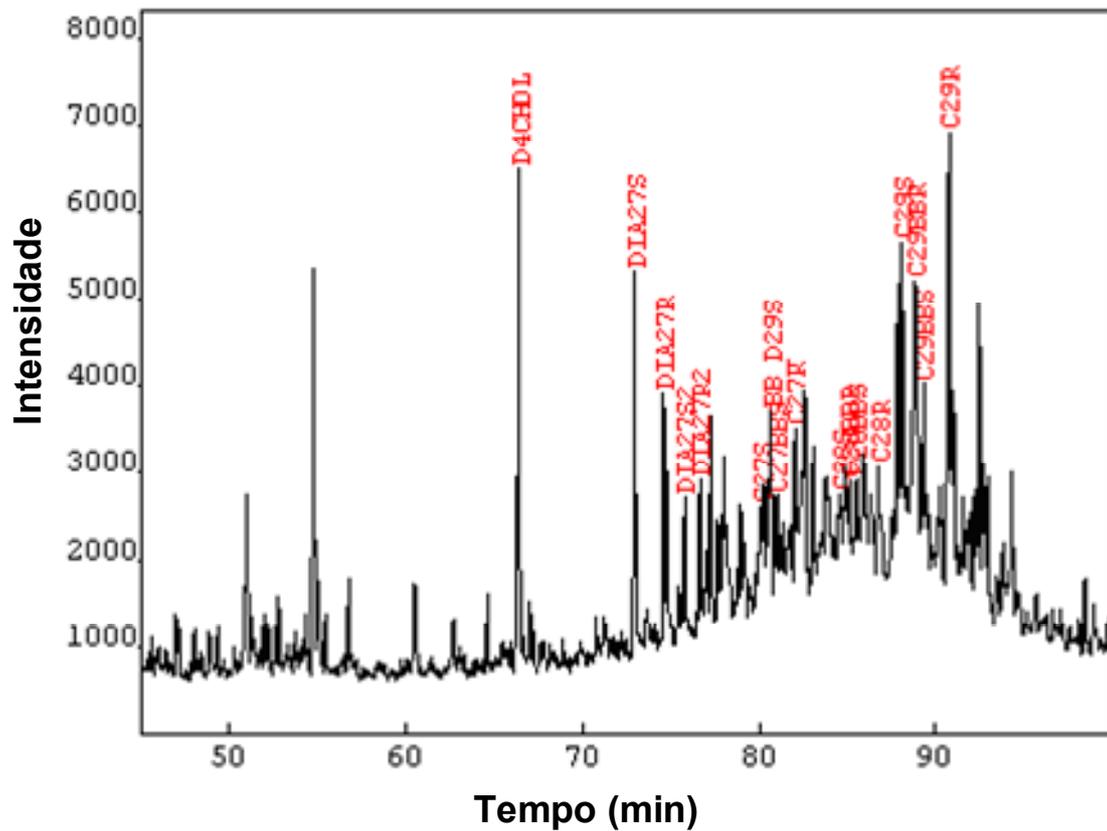


Figura 5.7a: Cromatograma de massas  $m/z$  177 do óleo D (biodegradado).



<b>TR19</b>	C <sub>19</sub> -terpano tricíclico	<b>H28</b>	17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopano
<b>TR20</b>	C <sub>20</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR25H</b>	C <sub>30</sub> -25-norhopano
<b>TR21</b>	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico	<b>H29</b>	C <sub>29</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopano
<b>TR22</b>	C <sub>22</sub> -terpano tricíclico	<b>DH30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano
<b>TR23</b>	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico	<b>H30</b>	C <sub>30</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano
<b>TR24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tricíclico	<b>NOR30</b>	C <sub>29</sub> -17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-norhopano
<b>TR25</b>	C <sub>25</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>M30</b>	moretano
<b>TR26</b>	C <sub>26</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>GAM</b>	Gamacerano
<b>TR 28</b>	C <sub>28</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H31</b>	C <sub>31</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopano (22R+22S)
<b>TR29</b>	C <sub>29</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H32</b>	C <sub>32</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R+22S)
<b>TR30</b>	C <sub>30</sub> -terpano tricíclico (A e B)	<b>H33</b>	C <sub>33</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22R+22S)
<b>TET24</b>	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico	<b>H34</b>	C <sub>34</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-tetrahomohopano (22R+22S)
<b>TS</b>	C <sub>27</sub> -18 $\alpha$ (H)-trisinorhopano	<b>H35</b>	C <sub>35</sub> -17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-pentahomohopano (22R+22S)
<b>TM</b>	C <sub>27</sub> -17 $\alpha$ (H)-trisinorhopano		

Figura 5.7b: Cromatograma de massas m/z 191 do óleo D (biodegradado).



<b>D4CHOL</b>	D <sub>4</sub> -colestano (padrão interno)
<b>DIA27S</b>	C <sub>27</sub> -13β(H), 17α(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R</b>	C <sub>27</sub> -13β(H), 17α(H)-diasterano 20R
<b>DIA27S2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H), 17β(H)-diasterano 20S
<b>DIA27R2</b>	C <sub>27</sub> -13α(H), 17β(H)-diasterano 20R
<b>C27S</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C27BBR</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C27BBS</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C27R</b>	C <sub>27</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R
<b>C28S</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C28BBR</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C28BBS</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C28R</b>	C <sub>28</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R
<b>C29S</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20S
<b>C29BBR</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20R
<b>C29BBS</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14β(H), 17β(H)-esterano 20S
<b>C29R</b>	C <sub>29</sub> -5α(H), 14α(H), 17α(H)-esterano 20R

Figura 5.7c: Cromatograma de massas m/z 217 do óleo D (biodegradado).

Tabela 5.4: Razões de biomarcadores dos óleos B e D (biodegradados).

<b>Razões de Biomarcadores</b>	<b>ÓLEO B</b>	<b>ÓLEO D</b>
<b>Hopanos/Esteranos</b>	5.1	22.8
<b>Terpanos tricíclicos /Hopanos</b>	0.90	0.41
<b>C<sub>24</sub>-terpano tetracíclico /Hopanos</b>	0.23	0.05
<b>25-norhopano/hopano (m/z 191)</b>	0.94	0.07
<b>Diasteranos/Esteranos regulares</b>	0.74	2.61

Com relação às propriedades físico-químicas dos óleos biodegradados B e D, verificou-se uma diminuição significativa do teor de hidrocarbonetos saturados devido à degradação preferencial das *n*-parafinas e isoprenóides comparados aos não-biodegradados (31% para o óleo A e 40% para o óleo C, Tabela 5.3). Com isso, ocorreu um aumento da concentração dos compostos de maior peso molecular, resultando no aumento da densidade específica dos óleos e conseqüentemente na diminuição do grau API e no aumento do teor de enxofre (Tabela 5.5). Já nos óleos não-biodegradados A e C, observou-se uma menor densidade específica devido à elevada concentração de hidrocarbonetos saturados que resultou no em um maior grau API (29.0 para o óleo A e 27.9 para o óleo C) e em um menor teor de enxofre ( 0.3 para o óleo A e 0.4 para o óleo C)

Tabela 5.5: Parâmetros globais (*bulk*) dos óleos B e D (biodegradados).

<b>Parâmetros Globais (<i>bulk</i>)</b>	<b>ÓLEO B</b>	<b>ÓLEO D</b>
<b>Grau API</b>	13.4	16.0
<b>Teor de enxofre (%)</b>	0.9	0.7
<b>Teor de hidrocarbonetos saturados (%)</b>	19	23
<b>Teor de hidrocarbonetos aromáticos (%)</b>	44	40
<b>Teor de resinas+asfaltenos (%)</b>	36	37

## 5.2. As Misturas A/B e C/D

A partir dos quatro óleos apresentados acima, foram preparadas as misturas A/B e C/D em diferentes proporções de óleos biodegradados e não-biodegradados (10, 20, 40, 50, 80 e 90% relativo ao óleo não-biodegradado em massa).

Segundo ROONEY *et al.* (1998), é possível estabelecer correlações entre óleos biodegradados com outros óleos não-biodegradados. Entretanto, esta análise é aplicada somente para óleos de mesma origem, ou seja, provenientes do mesmo tipo de rocha geradora.

Com o propósito de avaliar o grau de correlação de origem entre os óleos selecionados para este trabalho, foi realizada uma análise comparativa dos valores da distribuição dos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> esteranos regulares (m/z 217) (Tabela 5.6). De acordo com o gráfico ternário (Figura 5.8), verificou-se grande similaridade entre os óleos, indicando que são provenientes da mesma rocha geradora.

Tabela 5.6: Distribuição dos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> esteranos regulares dos óleos originais.

ÓLEOS	C <sub>27</sub> (%)	C <sub>28</sub> (%)	C <sub>29</sub> (%)
A (não-biodegradado)	56.3	19.3	24.2
B (biodegradado)	57.8	17.9	24.3
C (não-biodegradado)	57.4	18.1	24.5
D (biodegradado)	51.2	24.7	24.1

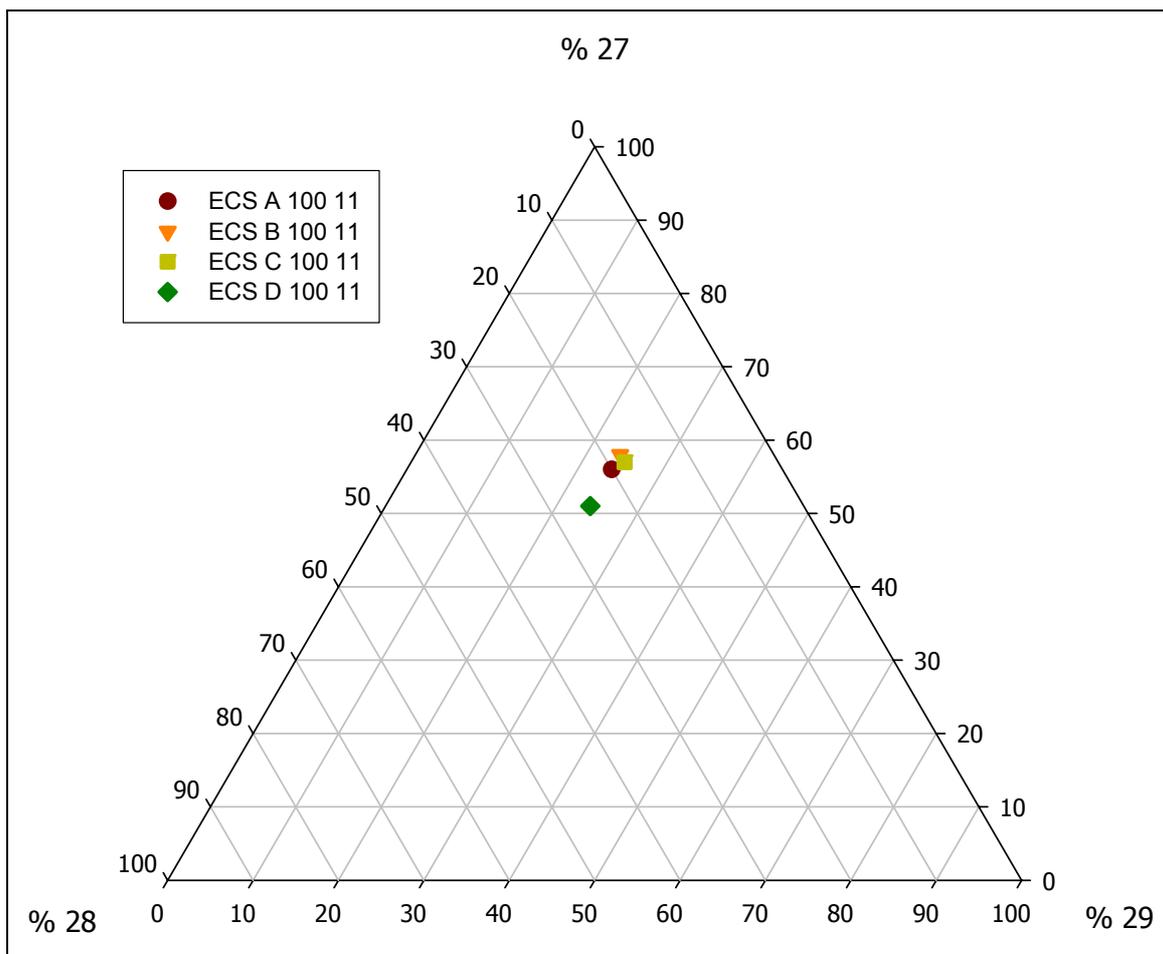


Figura 5.8: Diagrama ternário mostrando a distribuição dos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  esteranos regulares ( $m/z$  217) dos óleos selecionados para a simulação das misturas A/B e C/D.

As misturas A/B e C/D foram analisadas por diferentes técnicas analíticas. A partir dos resultados obtidos, foi realizada uma investigação detalhada com o objetivo de estudar parâmetros que pudessem estimar a proporção do óleo biodegradado na mistura, além de compreender melhor as características geoquímicas de misturas de óleos.

Nas Figuras 5.9 e 5.10, pode-se observar os perfis de distribuição do óleo total resultante da mistura de óleos A/B e C/D nas proporções de 10, 20, 40, 50, 80 e 90% (relativo ao óleo não-biodegradado) obtidos por cromatografia em fase gasosa (CG).

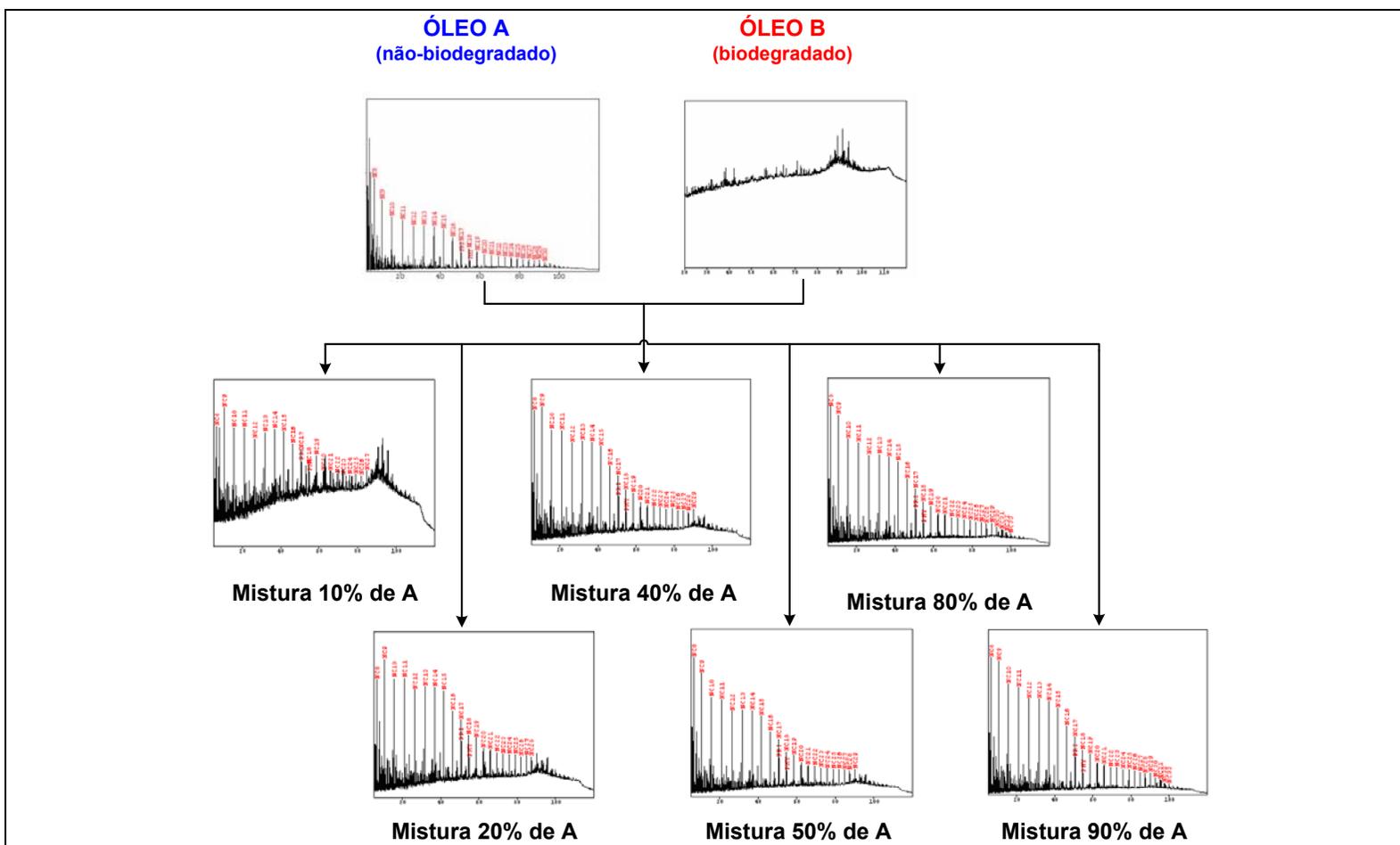


Figura 5.9: Cromatogramas das misturas A/B nas proporções de 10, 20, 40, 50, 80 e 90% relativas ao óleo A (não-biodegradado).

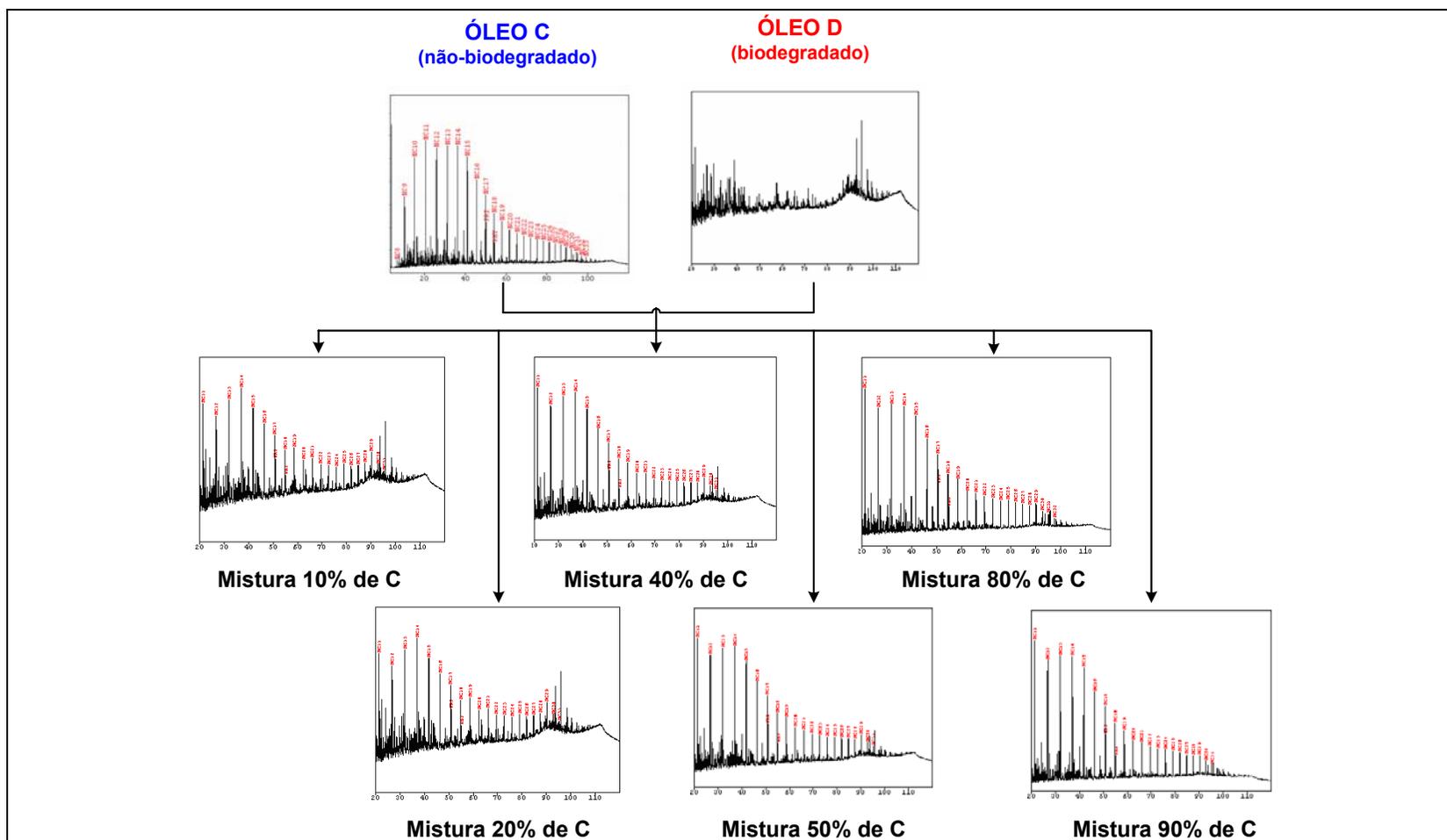


Figura 5.10: Cromatogramas das misturas C/D nas proporções de 10, 20, 40, 50, 80 e 90% relativas ao óleo C (não-biodegradado).

## 5.3. Interpretação dos Resultados Obtidos

Os resultados discutidos a seguir são referentes às misturas A/B.

### 5.3.1. Parâmetros Globais (*bulk*)

Dentre os parâmetros geoquímicos para avaliar as propriedades físico-químicas do petróleo, verificou-se que os valores do grau API e o teor de hidrocarbonetos saturados (%) expressaram variações frente ao aumento de contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas.

O grau API das misturas (Tabela 5.7) foi calculado com base na equação (4.3), conforme descrito anteriormente no capítulo 4.

A densidade das misturas ( $\rho$ ) foi estimada a partir do grau API dos dois óleos originais (*end-members*), óleo A (não-biodegradado) e óleo B (biodegradado) de acordo com a proporcionalidade para cada mistura simulada.

A Figura 5.11 apresenta os gráficos que mostram o comportamento dos valores do grau API e do teor de hidrocarbonetos saturados versus a proporção das misturas. Verificou-se uma tendência progressiva do aumento dos valores do grau API e do teor de hidrocarbonetos saturados com o aumento da contribuição do óleo não-biodegradado (óleo A) nas misturas.

Portanto, o aumento progressivo da contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas colabora para o aumento da concentração de hidrocarbonetos saturados, resultando na diminuição da densidade específica final das misturas e conseqüentemente no aumento do grau API, conforme descrito anteriormente no capítulo 3.

Segundo CERQUEIRA *et al.* (2002), é possível estabelecer uma estimativa razoável das proporções entre petróleos biodegradados e não-biodegradados em misturas a partir da correlação do grau API e teor de hidrocarbonetos saturados (%).

Os valores do teor de hidrocarbonetos saturados (%) presentes nas misturas em estudo, bem como o teor de hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (Tabela 5.7) foram obtidas por cromatografia em camada fina por detecção por ionização de chama (*TLC-FID*), conforme descrito no capítulo 4.

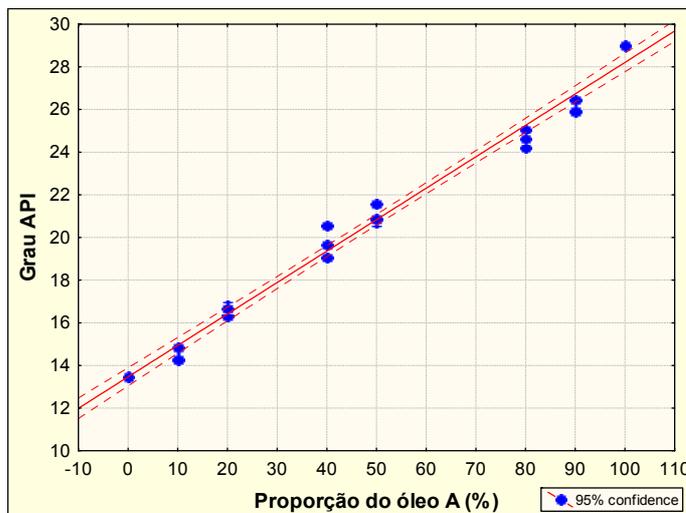


Figura 5.11a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação ao grau API.

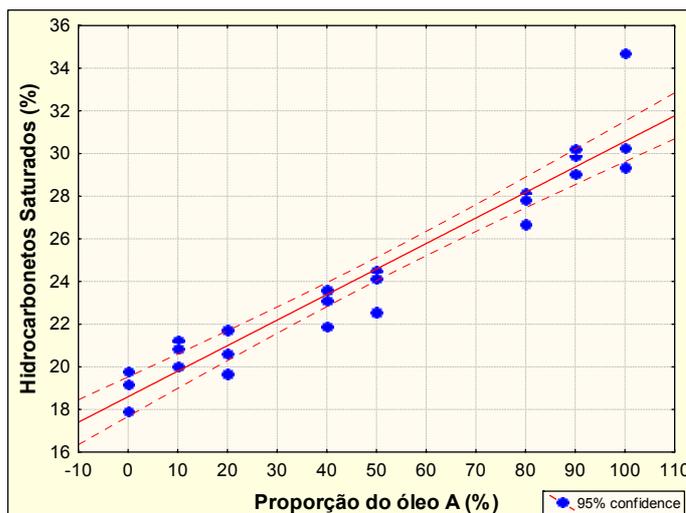


Figura 5.11b: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação ao teor de hidrocarbonetos saturados (%).

Tabela 5.7: Valores de grau API, teor de hidrocarbonetos saturados e proporção das misturas A/B.

Amostras	Grau API	Saturados (%)	Proporção
ECS B 100 11	13.4	18	0
ECS B 100 12	13.4	19	
ECS B 100 13	13.4	20	
ECS AB 10 1 1	14.8	21	10
ECS AB 10 1 2	14.2	20	
ECS AB 10 1 3	14.9	21	
ECS AB 20 1 1	16.8	21	20
ECS AB 20 1 2	16.3	20	
ECS AB 20 1 3	16.7	22	
ECS AB 40 1 1	20.6	23	40
ECS AB 40 1 2	19.1	22	
ECS AB 40 1 3	19.6	23	
ECS AB 50 1 1	20.7	24	50
ECS AB 50 1 2	20.8	23	
ECS AB 50 1 3	21.6	24	
ECS AB 80 1 1	24.2	28	80
ECS AB 80 1 2	25.0	27	
ECS AB 80 1 3	24.6	28	
ECS AB 90 1 1	26.1	30	90
ECS AB 90 1 2	26.4	29	
ECS AB 90 1 3	25.9	30	
ECS A 100 11	29.0	35	100
ECS A 100 12	29.0	29	
ECS A 100 13	29.0	30	

### 5.3.2. *n*-Alcanos, Isoprenóides e UCM

As misturas foram analisadas por cromatografia em fase gasosa (CG) para avaliar a distribuição dos *n*-alcanos e isoprenóides incluindo pristano e fitano, e suas variações frente ao aumento da contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas.

A Figura 5.12 apresenta o comportamento das razões pristano/fitano,  $\Sigma C_8-C_{17}/\Sigma C_{18}-C_{27}$ , pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> versus a proporção das misturas. Com base nesses resultados, verifica-se que não há uma variação significativa dos valores das razões estudadas frente à variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) nas misturas (Tabela 5.8) devido ao fato de que apenas o óleo A contribuiu com os compostos incluídos nestas razões.

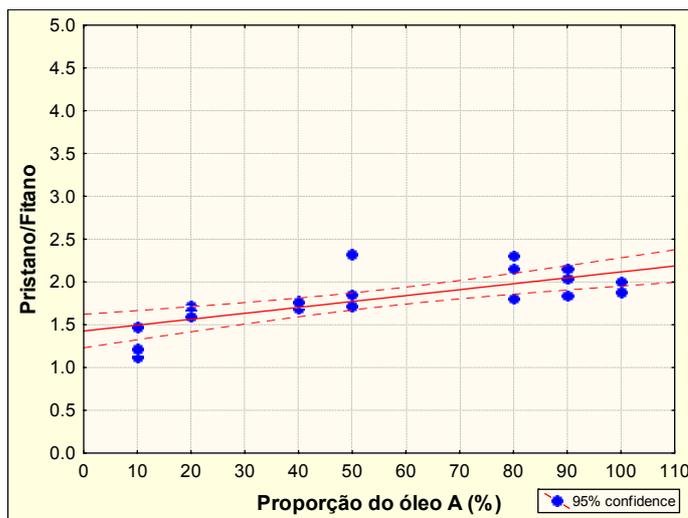


Figura 5.12a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão pristano/fitano.

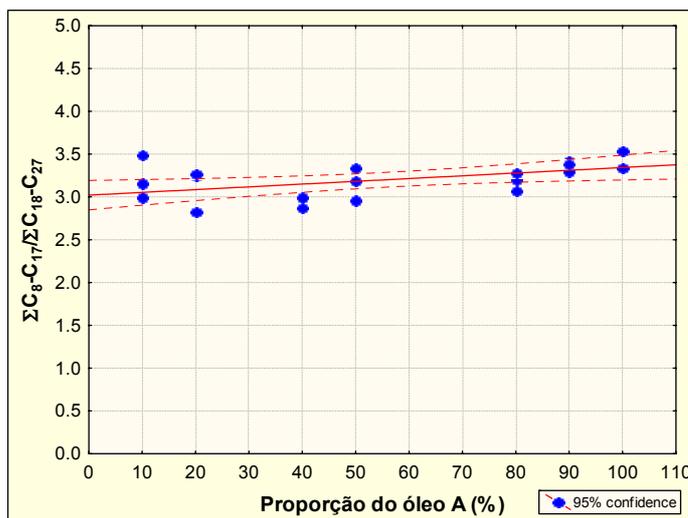


Figura 5.12b: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação a razão  $\Sigma C_8-C_{17}/\Sigma C_{18}-C_{27}$ .

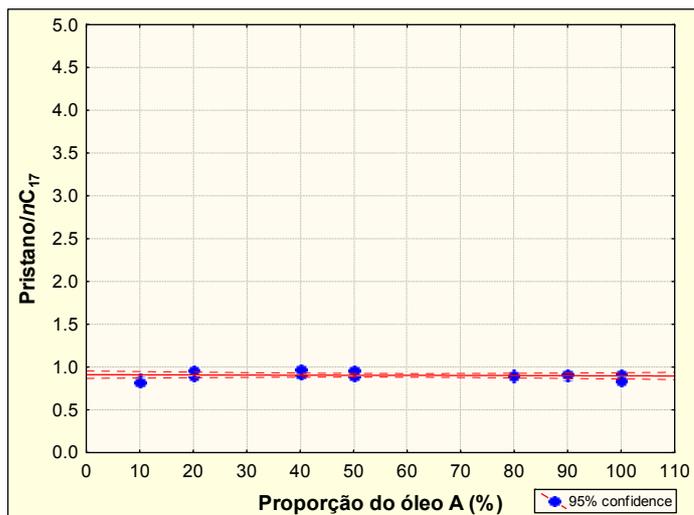


Figura 5.12c: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão pristano/ $n$ -C<sub>17</sub>.

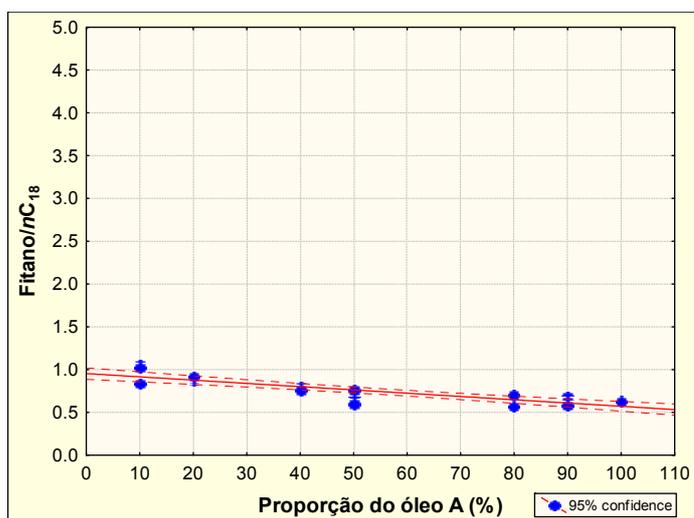


Figura 5.12d: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão fitano/ $n$ -C<sub>18</sub>.

Tabela 5.8: Resultados da análise por cromatografia em fase gasosa do óleo total.

Amostras	Pristano/Fitano	Pri/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Fit/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	$\Sigma C_8-C_{17}/\Sigma C_{18}-C_{27}$	Proporção
ECS AB 10 1 1	1.12	0.86	1.05	3.16	10
ECS AB 10 1 2	1.21	0.84	1.01	3.48	
ECS AB 10 1 3	1.47	0.82	0.84	2.99	
ECS AB 20 1 1	1.71	0.95	0.87	2.82	20
ECS AB 20 1 2	1.65	0.90	0.90	3.24	
ECS AB 20 1 3	1.58	0.95	0.91	3.26	
ECS AB 40 1 1	1.69	0.98	0.80	2.96	40
ECS AB 40 1 2	1.77	0.92	0.79	2.99	
ECS AB 40 1 3	1.76	0.97	0.76	2.86	
ECS AB 50 1 1	1.86	0.94	0.70	3.33	50
ECS AB 50 1 2	2.32	0.90	0.59	3.18	
ECS AB 50 1 3	1.72	0.95	0.76	2.95	
ECS AB 80 1 1	1.80	0.92	0.70	3.19	80
ECS AB 80 1 2	2.31	0.88	0.56	3.27	
ECS AB 80 1 3	2.15	0.90	0.56	3.07	
ECS AB 90 1 1	1.83	0.91	0.68	3.28	90
ECS AB 90 1 2	2.03	0.90	0.62	3.41	
ECS AB 90 1 3	2.16	0.91	0.58	3.38	
ECS A 100 11	1.88	0.91	0.64	3.33	100
ECS A 100 12	2.00	0.83	0.62	3.53	
ECS A 100 13	2.00	0.83	0.62	3.53	

O comportamento observado se deve ao fato da contribuição dos hidrocarbonetos saturados presentes (*n*-alcanos e isoprenóides) nas misturas estar diretamente relacionada ao óleo A (não-biodegradado), uma vez que o óleo B (biodegradado) não apresenta esses compostos (Figura 5.13).

No esquema da Figura 5.13, pode-se observar através da comparação visual dos perfis de distribuição do óleo total referente ao óleo A (não-biodegradado) e das misturas (40% e 50% relativo ao óleo não-biodegradado), que os hidrocarbonetos saturados presentes estão diretamente relacionados com a contribuição do óleo A (não-biodegradado) de fato.

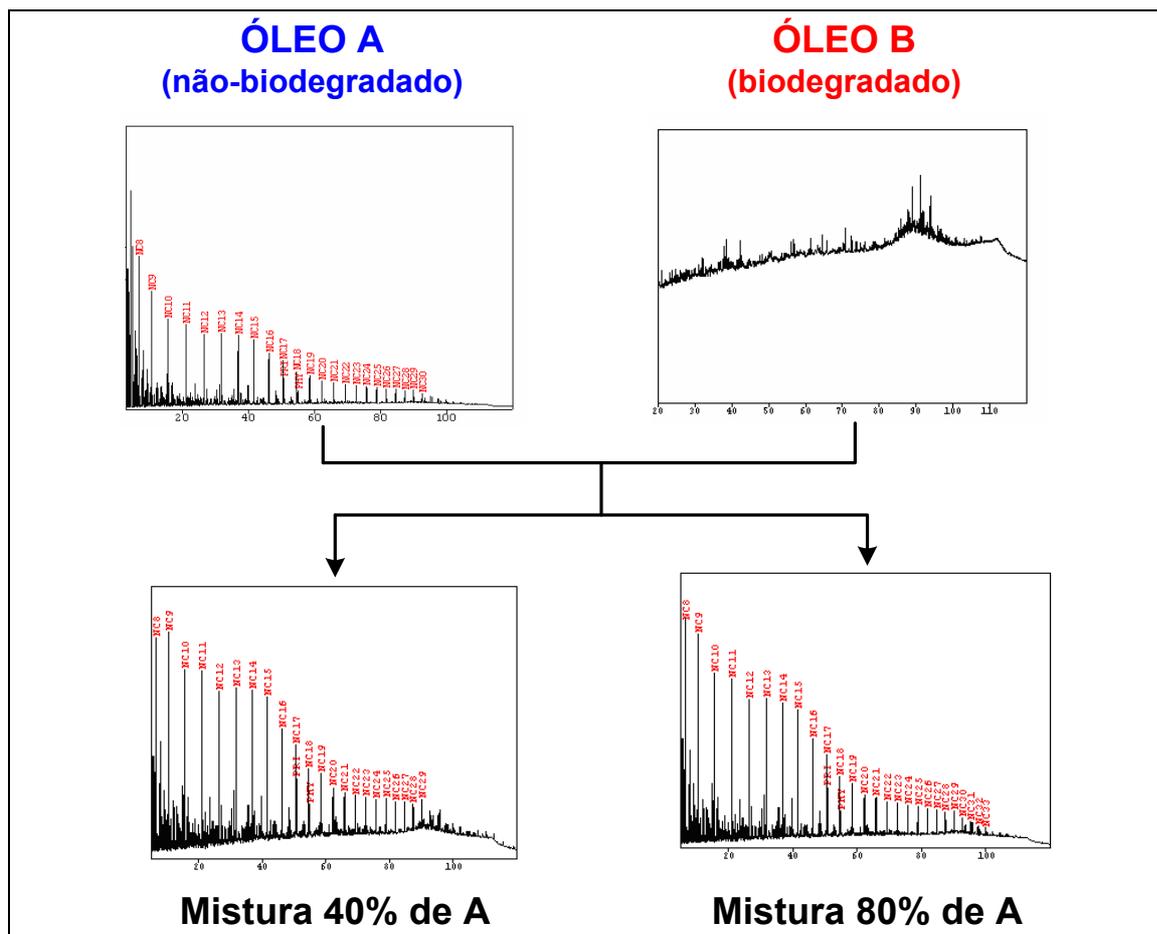


Figura 5.13: Diagrama esquemático da procedência dos hidrocarbonetos saturados presentes nas misturas A/B.

Realizou-se a análise quantitativa das misturas utilizando-se padrões autênticos perdeuterados. Assim, verificou-se que a concentração em ppm dos hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos e isoprenóides) é diretamente proporcional ao aumento da contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas (Figura 5.14).

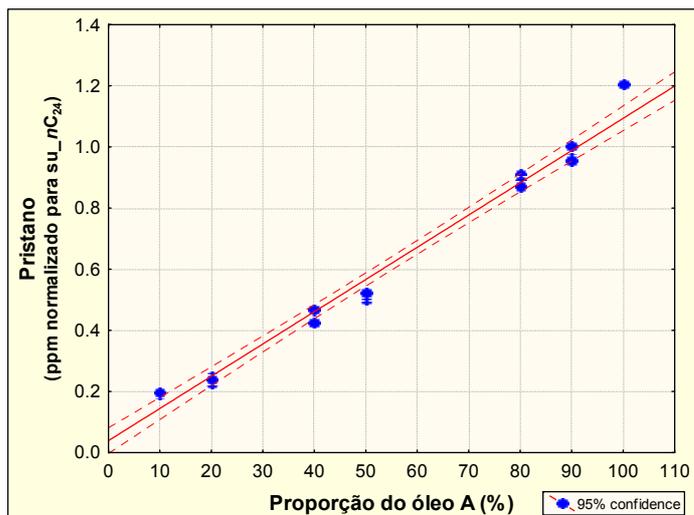


Figura 5.14a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à concentração de pristano presente nas misturas.

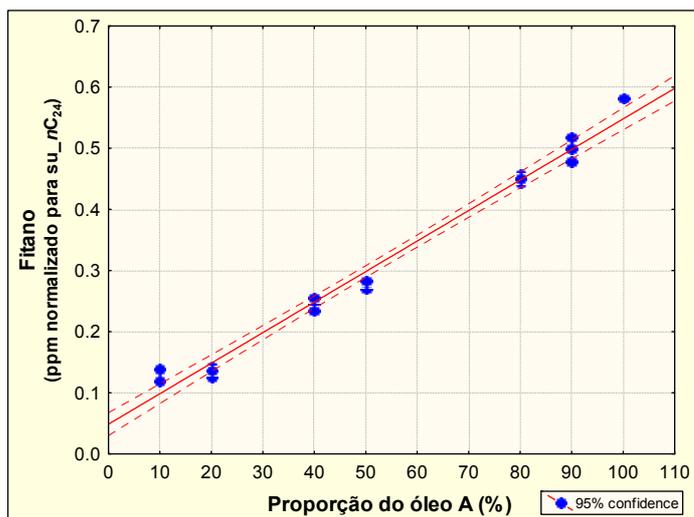


Figura 5.14b: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à concentração de fitano presente nas misturas.

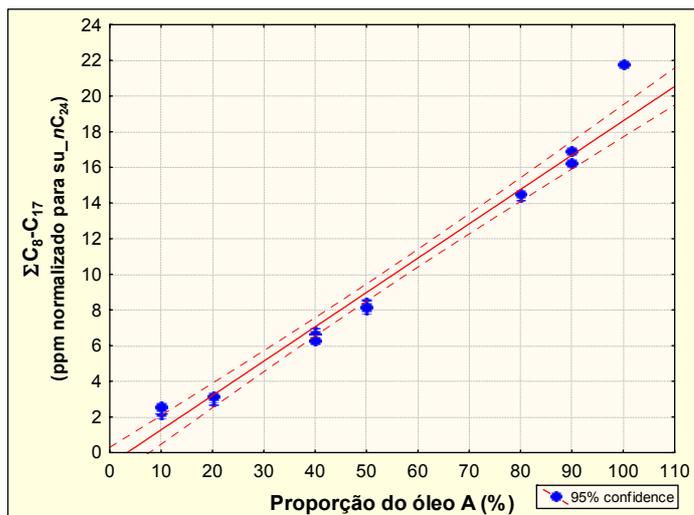


Figura 5.14c: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à quantidade de *n*-alcanos da faixa de C<sub>8</sub> a C<sub>17</sub>.

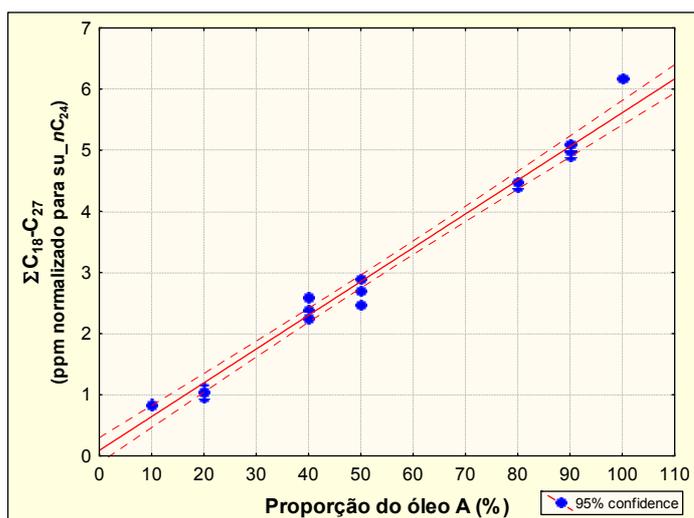
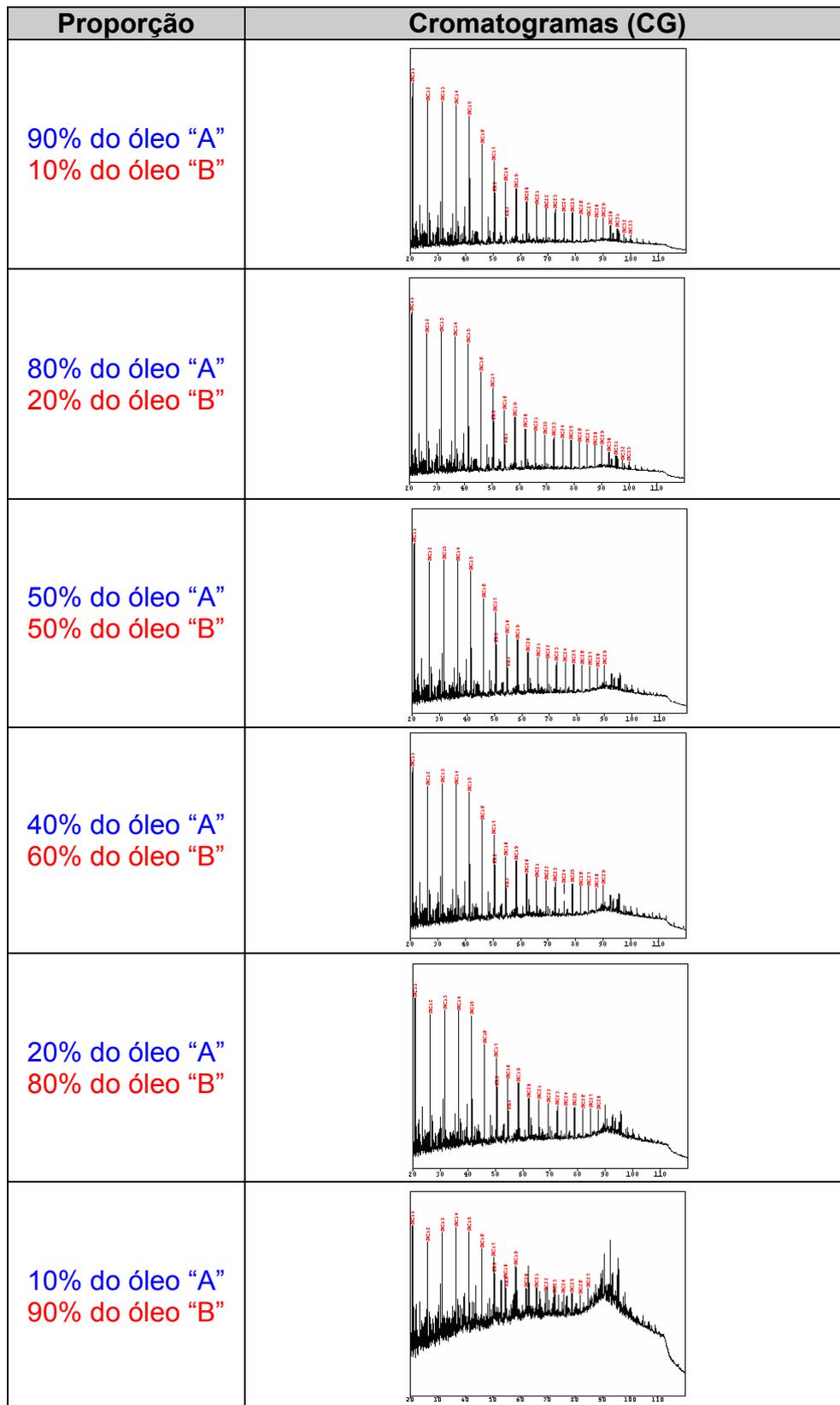


Figura 5.14d: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à quantidade de *n*-alcanos da faixa de C<sub>18</sub> a C<sub>27</sub>.

Além disso, foi observado um aumento progressivo da presença de *UCM* (mistura complexa de compostos não-resolvidos), ou seja, do relevo da linha base proporcionalmente ao aumento da contribuição do óleo B (biodegradado) nas misturas, como pode ser observado na Figura 5.15.



↓

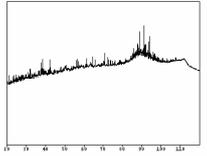
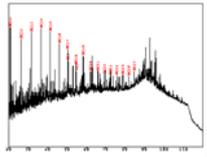
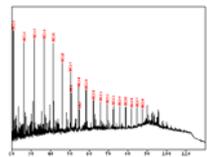
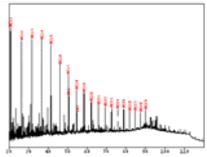
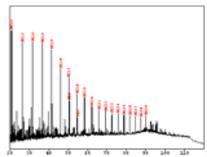
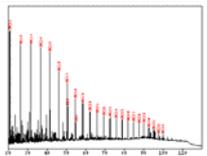
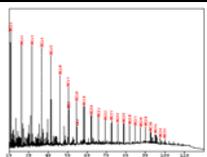
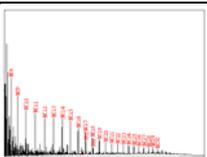
Aumento da contribuição do óleo "B" (biodegradado) nas misturas.

Figura 5.15: Esquema comparativo do aumento da abundância relativa da UCM frente ao aumento de contribuição do óleo B (biodegradado) nas misturas.

O gráfico da Figura 5.16 apresenta o comportamento da razão de *n*-alcanos/área total versus a proporção das misturas. Esta razão foi calculada a partir da divisão entre o somatório das áreas dos picos dos *n*-alcanos e o somatório da área total do cromatograma (relevo + todos os picos resolvidos), conforme mostra o esquema da Figura 3.17 do capítulo 3.

Com base nos resultados obtidos (Tabela 5.9), observou-se que a razão de *n*-alcanos/área total apresenta tendências expressivas quanto à variação da proporcionalidade entre os óleos A (não-biodegradado) e B (biodegradado) nas misturas. Deve-se ressaltar que o aumento progressivo dos valores desta razão é inversamente proporcional à abundância relativa da *UCM* nas misturas.

Tabela 5.9: Valores da razão *n*-alcanos/área total (%) obtidos por cromatografia em fase gasosa.

Amostras	Proporção	<i>n</i> -alcanos/área total (%)	Cromatogramas
ECS B 100 11 ECS B 100 12 ECS B 100 13	0	0.00 0.00 0.00	
ECS AB 10 1 1 ECS AB 10 1 2 ECS AB 10 1 3	10	1.90 2.21 1.69	
ECS AB 20 1 1 ECS AB 20 1 2 ECS AB 20 1 3	20	4.96 3.59 2.88	
ECS AB 40 1 1 ECS AB 40 1 2 ECS AB 40 1 3	40	6.09 5.30 5.18	
ECS AB 50 1 1 ECS AB 50 1 2 ECS AB 50 1 3	50	6.59 6.36 5.61	
ECS AB 80 1 1 ECS AB 80 1 2 ECS AB 80 1 3	80	9.04 7.92 7.95	
ECS AB 90 1 1 ECS AB 90 1 2 ECS AB 90 1 3	90	10.76 8.93 9.09	
ECS A 100 11 ECS A 100 12 ECS A 100 13	100	11.09 11.36 11.30	

Este comportamento se deve ao fato de que o aumento da contribuição do óleo B (biodegradado) nas misturas resulta no decréscimo dos valores da razão de *n*-alcanos/área total devido à ausência de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos) e conseqüentemente realçando a presença da *UCM*, conforme discutido anteriormente no capítulo 3. Portanto, valores mais elevados da razão de *n*-alcanos/área total relacionam-se com uma menor abundância da *UCM* nas misturas.

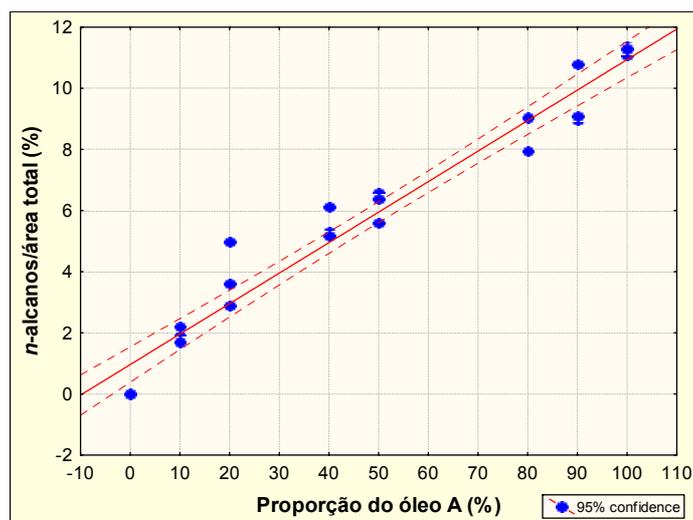


Figura 5.16: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão *n*-alcanos/área total (%).

Embora a razão tenha expressado certa variação frente às diferentes proporções das misturas, os valores dos resultados obtidos apresentam-se dentro de uma faixa restrita variando de 0 a 11%.

PENTEADO (2004) verificou que na maioria dos óleos da Bacia de Campos a razão *n*-alcanos/área total apresenta valores dentro de uma pequena faixa de variação devido ao somatório das áreas dos *n*-alcanos corresponder a apenas 10% do valor da área total do cromatograma (Tabela 5.9).

Portanto, dentre os resultados obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa do óleo total (CG), os valores da razão *n*-alcanos/área total apresentam uma

correlação mais satisfatória frente à contribuição do óleo não-biodegradado à mistura.

### 5.3.3. Biomarcadores

As frações de hidrocarbonetos saturados das misturas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) com o objetivo de verificar a influência da proporção do óleo A (não-biodegradado) nas misturas frente à distribuição dos biomarcadores.

A partir dos resultados obtidos, foram calculadas várias razões de biomarcadores (ver Apêndice II). Entretanto, foram selecionadas somente aquelas que melhor responderam à variação frente ao aumento de contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas.

Verificou-se que as razões de biomarcadores que respondem ao processo de biodegradação como: hopanos/esteranos, 25-norhopano/ $C_{30}$ hopano,  $C_{29}$ -25-norhopano/ $C_{29}$ hopano, terpanos tricíclicos/hopanos,  $C_{23}$ -terpano tricíclico/hopanos,  $C_{24}$ -terpano tetracíclico/hopanos, diasteranos/esteranos regulares (Tabela 5.10) apresentaram tendências não lineares bem significativas frente ao aumento da porcentagem de contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas.

Nos gráficos (x/y) a seguir, que mostram o comportamento das razões de biomarcadores frente às proporções das misturas, observou-se a ocorrência de uma maior dispersão dos dados referentes às triplicatas das misturas de maior contribuição do óleo B (biodegradado) (10% e 20% relativo ao óleo não-biodegradado). Em outras palavras, observou-se uma menor dispersão dos dados referentes às triplicatas à medida que a contribuição do óleo biodegradado diminuía nas misturas. Tal fato reflete a dificuldade de manipulação do óleo biodegradado (óleo B) durante o processo de transferência e subsequente homogeneização das misturas devido à sua alta viscosidade.

O gráfico apresentado na Figura 5.17 mostra o comportamento não linear da razão hopanos/esteranos versus a proporção das misturas.

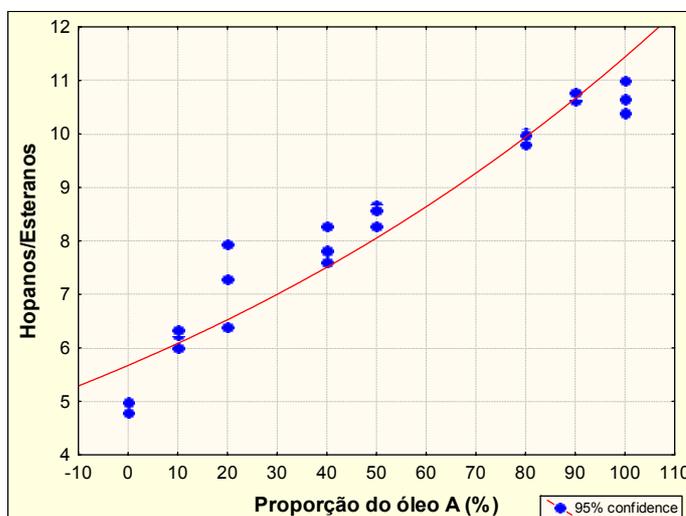


Figura 5.17: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão hopanos/esteranos.

A razão hopanos/esteranos apresentou tendências significativas frente às diferentes proporções entre o óleo A (não-biodegradado) e B (biodegradado) nas misturas. Isto porque os valores expressos pelos óleos originais (*end-members*) são da ordem de 11.7 para o óleo A (não-biodegradado) e de 5.1 para o óleo B (biodegradado). Assim, o aumento progressivo da contribuição do óleo A (não-biodegradado) na mistura se reflete no aumento da razão hopanos/esteranos (Figura 5.17).

Entretanto, na maioria dos casos, observa-se o inverso, ou seja, o aumento da razão frente ao aumento do grau de biodegradação devido à degradação preferencial dos biomarcadores da família dos esteranos em relação aos biomarcadores da família dos hopanos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Este comportamento se deve ao fato de que o óleo B (biodegradado) sofreu degradação preferencial dos hopanos em relação ao esteranos (primeira rota de biodegradação), resultando no decréscimo da razão, como discutido no capítulo 3 e início do capítulo 5.

O gráfico da Figura 5.18 apresenta o comportamento não linear da razão 25-norhopano/ $C_{30}$ hopano medida no cromatograma de massas  $m/z$  191 versus a proporção das misturas.

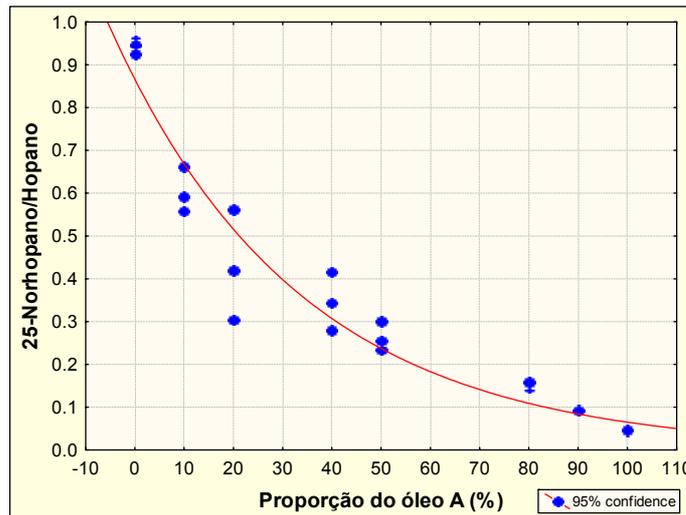


Figura 5.18: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão 25-norhopanos/ $C_{30}$ -hopanos.

Neste gráfico, verificou-se um decréscimo progressivo do valor da razão frente ao aumento de contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas. Este comportamento pode ser explicado pela concentração elevada de hopanos desmetilados (25-norhopano) resultante da degradação dos hopanos no óleo B (biodegradado).

O gráfico da Figura 5.19 apresenta o comportamento não linear da razão  $C_{29}$ -25-norhopano/ $C_{29}$ hopano versus a proporção das misturas.

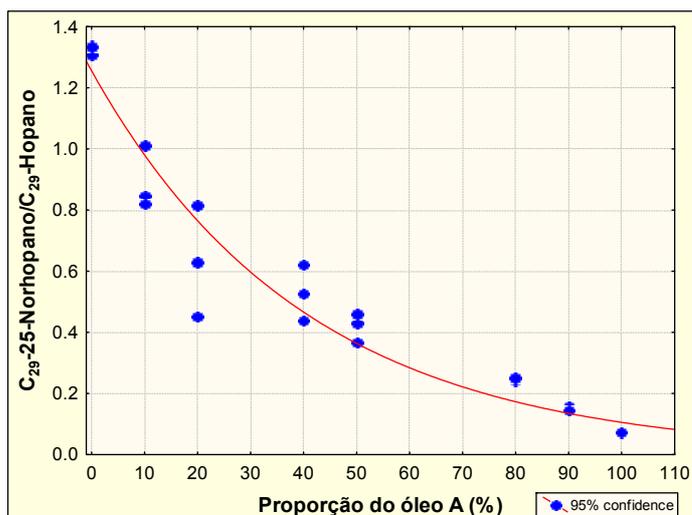


Figura 5.19: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão C<sub>29</sub>-25-norhopano/C<sub>29</sub>-hopano.

A razão C<sub>29</sub>-25-norhopano/C<sub>29</sub>-hopano apresentou comportamento similar ao observado para a razão 25-norhopano/hopano. Verificou-se um decréscimo dos valores da razão proporcionalmente ao aumento da contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas, corroborando com o estudo realizado por ROONEY *et al.*, (1998). Segundo esses autores, valores acima de 1 para esta razão estão diretamente relacionados com uma maior contribuição de óleo biodegradado nas misturas.

O gráfico da Figura 5.20 apresenta o comportamento não linear da razão terpanos tricíclicos/hopanos versus a proporção das misturas.

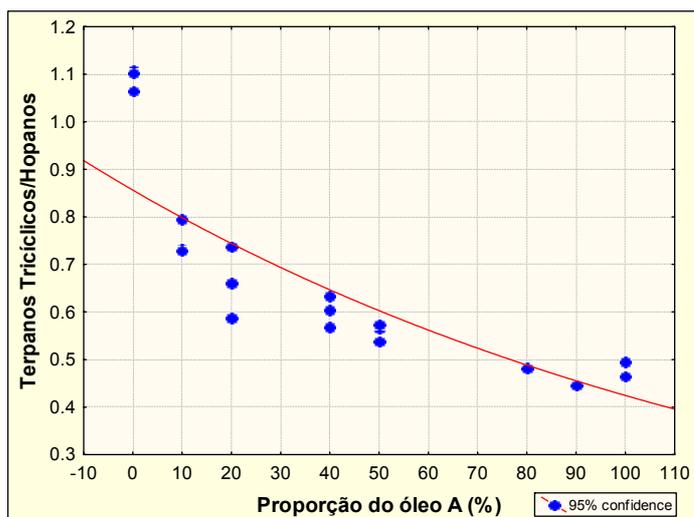


Figura 5.20: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão terpanos tricíclicos/hopanos.

Para a razão terpanos tricíclicos/hopanos observou-se um decréscimo dos seus valores com o aumento da proporção do óleo A (não-biodegradado) nas misturas, refletindo uma maior estabilidade dos terpanos tricíclicos frente ao processo de biodegradação (CONNAN *et al.*, 1980; SEIFERT *et al.*, 1984).

O gráfico da Figura 5.21 apresenta o comportamento não linear da razão C<sub>23</sub>-terpano tricíclico/hopanos versus a proporção das misturas.

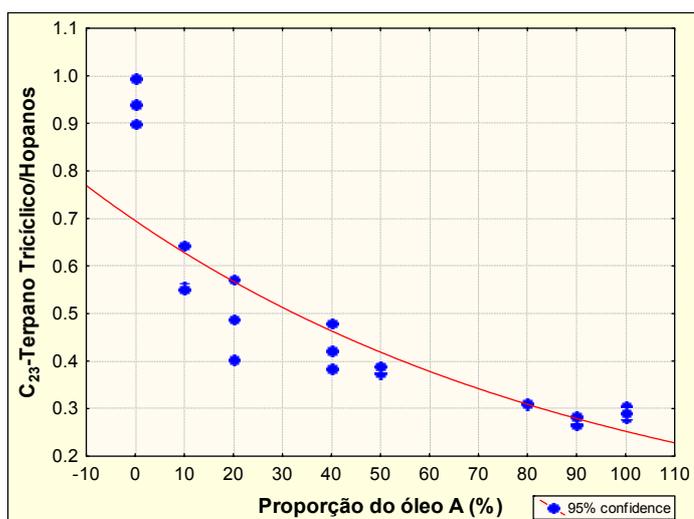


Figura 5.21: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão C<sub>23</sub>-terpano tricíclico/hopanos.

Como esperado, a razão  $C_{23}$ -terpano tricíclico/hopanos apresentou o mesmo comportamento observado para a razão terpanos tricíclicos/hopanos. Assim, os valores apresentaram um decréscimo com o aumento de contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas.

O gráfico da Figura 5.32 apresenta o comportamento não linear da razão  $C_{24}$ -terpano tetracíclico/hopanos versus a proporção das misturas.

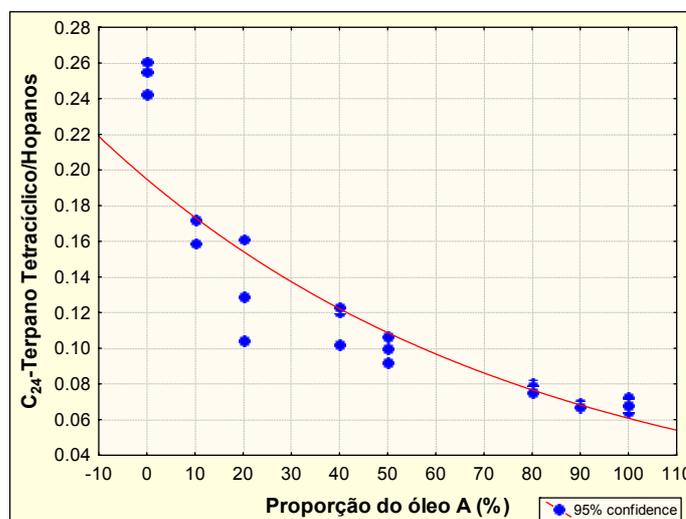


Figura 5.22: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão  $C_{24}$ -terpano tetracíclico/hopanos.

Verificou-se que os valores da razão  $C_{24}$ -terpano tetracíclicos/hopanos também apresentavam um decréscimo frente o aumento da porcentagem de contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas, refletindo maior estabilidade dos terpanos tetracíclicos em relação aos hopanos frente à biodegradação, conforme discutido no capítulo 3.

O gráfico da Figura 5.23 apresenta o comportamento não linear da razão diasteranos/esteranos regulares versus a proporção das misturas.

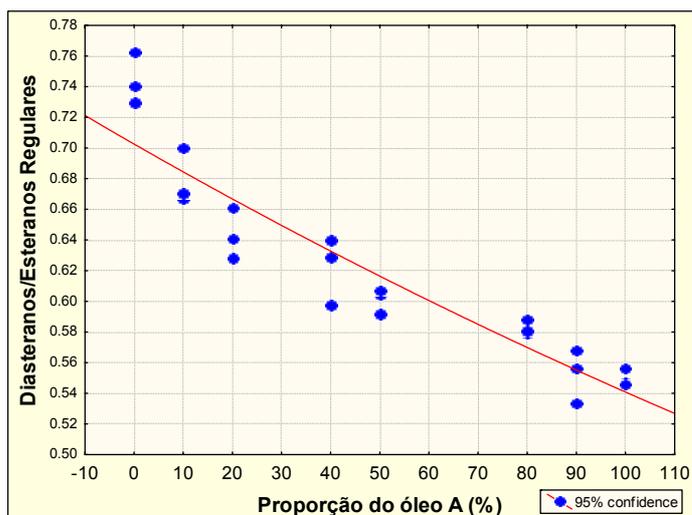


Figura 5.23: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão diasteranos/esteranos regulares.

Verificou-se um decréscimo dos valores da razão diasteranos/esteranos regulares frente ao aumento da porcentagem do óleo A (não-biodegradado) nas misturas, refletindo a degradação dos esteranos regulares, conforme discutido no capítulo 3.

A razão de TPP (compostos tetracíclicos poliprenóides)/C<sub>27</sub>-diasteranos é muito utilizada para a determinação de ambientes deposicionais do tipo lacustre de água doce (HOLBA *et al.*, 2000).

O gráfico da Figura 5.24 apresenta o comportamento linear da razão de compostos tetracíclicos poliprenóides/C<sub>27</sub>-diasteranos versus a proporção das misturas.

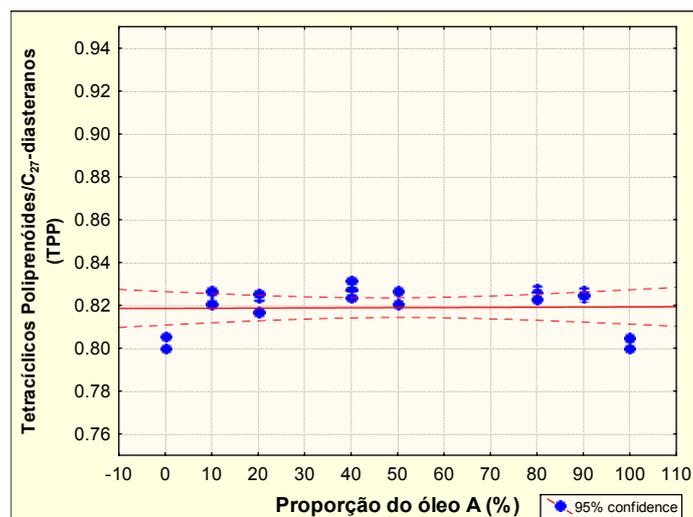


Figura 5.24: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão C<sub>30</sub>-tetracíclicos poliprenóides/C<sub>27</sub>-diasteranos.

Como já era esperado, a razão de compostos tetracíclicos poliprenóides/C<sub>27</sub>-diasteranos (TPP) apresentou um comportamento muito pouco expressivo frente ao aumento da porcentagem de contribuição do óleo A (não-biodegradado) à mistura. Este comportamento indica que esta razão não sofre influência frente ao processo de biodegradação.

Portanto, verificou-se que algumas razões de biomarcadores influenciadas por processos de biodegradação apresentaram tendências significativas com a variação da proporcionalidade entre o óleo A (não-biodegradado) e o óleo B (biodegradado) nas misturas. Estes resultados sugerem que o aumento da porcentagem de contribuição do óleo não-biodegradado à mistura, no reservatório, poderia resultar em variações expressivas nos parâmetros de biodegradação.

Tabela 5.10: Resultados das razões de biomarcadores selecionadas.

Amostras	Hopanos/ Esteranos	25norhopano/ hopanos	C <sub>29</sub> -25-norhopano/ C <sub>29</sub> -hopano	Diasteranos/ esteranos regulares	TerpanosTricíclicos/ Hopanos	C <sub>23</sub> -terpano tricíclico/hopanos	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico/hopanos	TPP	Proporção
ECS B 100 11	4.94	0.95	1.31	0.73	1.11	0.99	0.26	0.80	0
ECS B 100 12	4.79	0.94	1.34	0.76	1.10	0.94	0.25	0.80	
ECS B 100 13	4.96	0.93	1.33	0.74	1.06	0.90	0.24	0.81	
ECS AB 10 1 1	6.24	0.59	0.85	0.67	0.73	0.56	0.17	0.83	10
ECS AB 10 1 2	6.00	0.66	1.01	0.70	0.79	0.64	0.17	0.82	
ECS AB 10 1 3	6.32	0.56	0.82	0.67	0.73	0.55	0.16	0.83	
ECS AB 20 1 1	7.94	0.30	0.45	0.64	0.59	0.40	0.10	0.82	20
ECS AB 20 1 2	7.29	0.42	0.63	0.63	0.66	0.49	0.13	0.83	
ECS AB 20 1 3	6.37	0.56	0.81	0.66	0.74	0.57	0.16	0.82	
ECS AB 40 1 1	7.80	0.34	0.53	0.63	0.60	0.42	0.12	0.83	40
ECS AB 40 1 2	8.28	0.28	0.44	0.60	0.57	0.38	0.10	0.82	
ECS AB 40 1 3	7.59	0.41	0.62	0.64	0.63	0.48	0.12	0.83	
ECS AB 50 1 1	8.67	0.23	0.36	0.59	0.54	0.37	0.09	0.82	50
ECS AB 50 1 2	8.57	0.26	0.43	0.60	0.57	0.38	0.10	0.83	
ECS AB 50 1 3	8.27	0.30	0.46	0.61	0.57	0.39	0.11	0.83	
ECS AB 80 1 1	9.80	0.15	0.24	0.59	0.48	0.31	0.08	0.83	80
ECS AB 80 1 2	10.01	0.15	0.24	0.58	0.48	0.31	0.08	0.83	
ECS AB 80 1 3	9.97	0.16	0.25	0.58	0.48	0.31	0.07	0.82	
ECS AB 90 1 1	10.62	0.09	0.15	0.57	0.45	0.28	0.07	0.83	90
ECS AB 90 1 2	10.75	0.09	0.16	0.53	0.44	0.27	0.07	0.82	
ECS AB 90 1 3	10.77	0.09	0.14	0.56	0.45	0.28	0.07	0.82	
ECS A 100 11	10.98	0.04	0.07	0.55	0.46	0.28	0.06	0.80	100
ECS A 100 12	10.63	0.04	0.07	0.55	0.49	0.30	0.07	0.80	
ECS A 100 13	10.38	0.05	0.07	0.56	0.49	0.29	0.07	0.80	

### **5.3.3.1. Análise Quantitativa de Biomarcadores**

A Tabela 5.11 apresenta os resultados da análise quantitativa de biomarcadores referentes aos óleos originais A (não-biodegradado) e B (biodegradado) e às misturas A/B nas respectivas proporções.

Observou-se uma variação significativa das concentrações, em ppm na fração de hidrocarbonetos saturados, para o 25-norhopano na ordem de 10 entre os óleos A (não-biodegradado) e B (biodegradado). Entretanto, para os demais biomarcadores foi verificada uma variação na ordem de aproximadamente 2 (Tabela 5.11).

Tabela 5.11: Concentrações em ppm de biomarcadores.

Amostras	Proporção	25norhopano (m/z 177)	25norhopano (m/z 191)	Hopanos	Esteranos	TerpanosTricíclicos	Diasteranos/	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico
ECS B 100 11 (*)	0	667	849	257	946	5178	342	231
ECS B 100 12		675	857	246	973	5135	341	231
ECS B 100 13		748	929	262	1013	5345	343	231
ECS AB 10 1 1	10	774	978	328	1287	5867	545	285
ECS AB 10 1 2		825	1034	332	1255	5979	548	269
ECS AB 10 1 3		762	949	316	1268	5841	517	270
ECS AB 20 1 1	20	649	787	285	1127	5441	439	233
ECS AB 20 1 2		613	766	286	1141	5477	456	237
ECS AB 20 1 3		695	860	287	1156	5419	481	246
ECS AB 40 1 1	40	412	503	235	800	4565	436	175
ECS AB 40 1 2		435	535	227	977	4583	427	196
ECS AB 40 1 3		423	517	278	915	5540	413	182
ECS AB 50 1 1	50	345	441	207	917	4280	335	174
ECS AB 50 1 2		397	495	221	924	4476	348	192
ECS AB 50 1 3		366	468	190	806	3814	306	165
ECS AB 80 1 1	80	257	308	184	841	3989	301	168
ECS AB 80 1 2		270	330	204	846	4073	308	169
ECS AB 80 1 3		282	351	197	890	4262	316	165
ECS AB 90 1 1	90	64	77	67	305	1440	101	57
ECS AB 90 1 2		66	79	70	299	1428	102	57
ECS AB 90 1 3		59	71	63	280	1343	97	52
ECS A 100 11 (**)	100	59	70	128	550	2807	150	108
ECS A 100 12		56	65	110	512	2689	142	106
ECS A 100 13	0	57	69	115	540	2767	142	103

(\*) óleo biodegradado, (\*\*) óleo não-biodegradado.

O incremento proporcional dos biomarcadores na ordem de um fator 2 reflete a depleção dos compostos majoritários do petróleo, a exemplo dos *n*-alcanos (Figura 5.25c e Figura 5.25d). Já o aumento significativo da concentração do 25-norhopano, da ordem de 10 reflete a provável geração desse composto a partir do C<sub>30</sub>-hopano durante o processo de biodegradação (Figura 5.25a e Figura 5.25b).

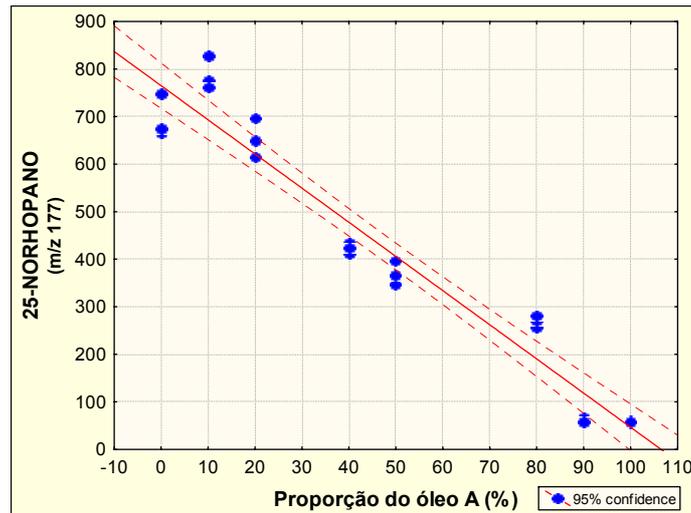


Figura 5.25a: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação a concentração do 25-norhopano em ppm (m/z 177).

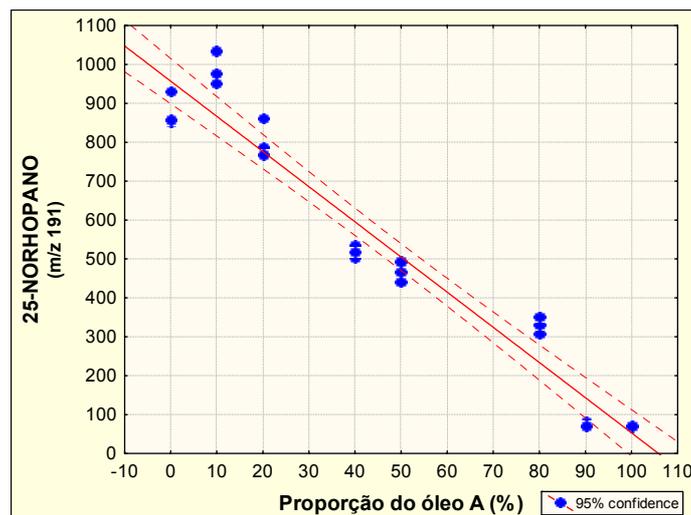


Figura 5.25b: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação a concentração do 25-norhopano em ppm (m/z 191).

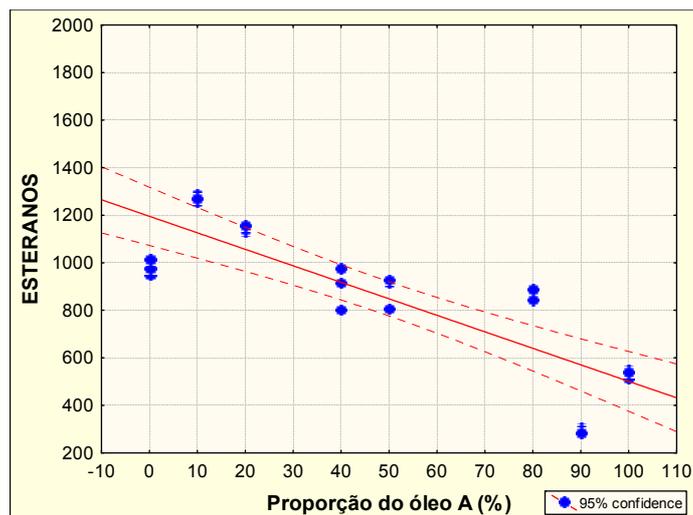


Figura 5.25c: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação a concentração de esteranos em ppm.

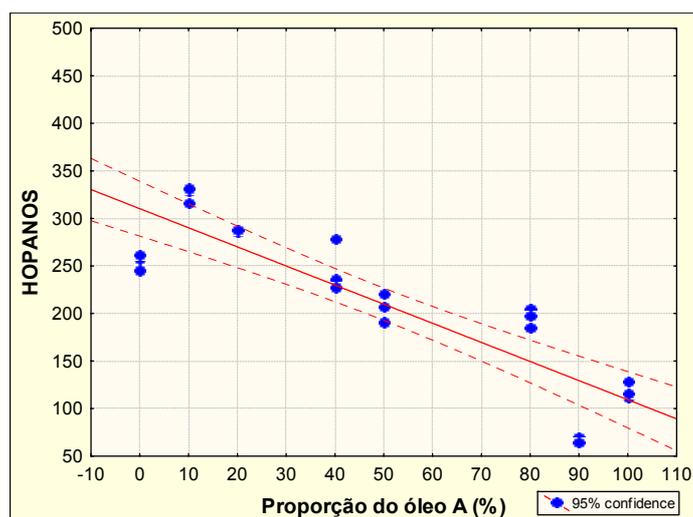


Figura 5.25d: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação a concentração de hopanos em ppm.

### 5.3.4. Razão Isotópica do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ )

Uma vez que os valores da razão isotópica de carbono dos óleos biodegradados e não-biodegradados são muito similares, variando de -24.3‰ para o óleo B e -24.2‰ para o óleo A, os valores da razão isotópica das diferentes misturas foram praticamente constantes.

O gráfico da Figura 5.26 apresenta o comportamento da razão isotópica do carbono versus a proporção das misturas.

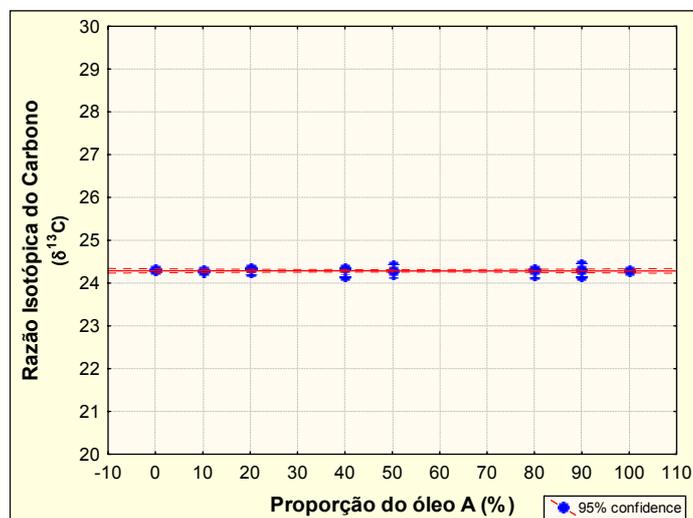


Figura 5.26: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação à razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ).

Verificou-se que a razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) não apresentou variação frente ao aumento da contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas devido ao fato dos óleos misturados apresentarem valores das razões isotópicas do carbono muito próximos.

### 5.3.5. Análise Elementar

O gráfico da Figura 5.27 apresenta os resultados dos teores dos elementos químicos presentes nas misturas obtidos por análise elementar.

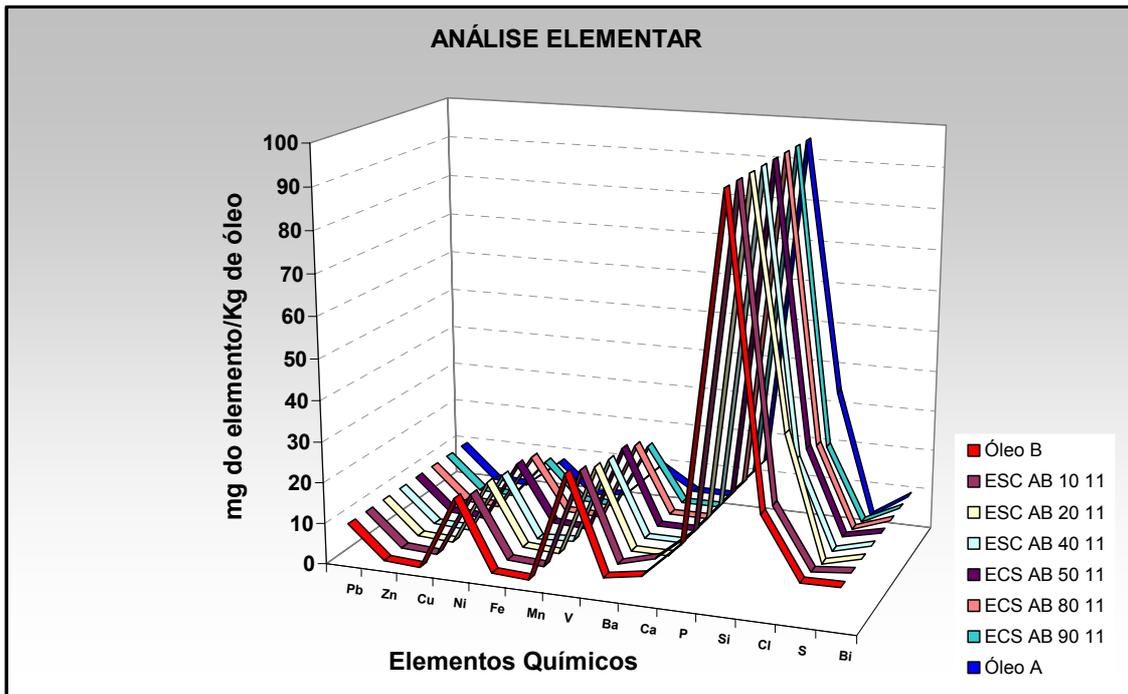


Figura 5.27: Variação da proporção do óleo A (não-biodegradado) em relação ao teor dos elementos químicos presentes nas misturas A/B.

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que não houve variações significativas dos teores dos elementos químicos frente ao aumento da contribuição do óleo A (não-biodegradado) nas misturas, com exceção do níquel, vanádio e enxofre (Figura 5.28), uma vez que nos óleos originais os valores dos teores dos elementos químicos presentes são muito similares (Tabela 5.12).

Tabela 5.12: Resultados dos teores dos elementos químicos presentes nas misturas A/B obtidos por análise elementar.

Elementos Químicos	Óleo B	ESC AB 10 11	ESCAB 20 11	ESC AB 40 11	ESC AB 50 11	ESC AB 80 11	ESC AB 90 11	Óleo A
Pb	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
Zn	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Cu	1	1	1	1	1	1	1	1
Ni	19	17	17	16	16	15	11	8
Fe	2	2	2	1	2	2	2	0.5
Mn	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
V	28	26	24	23	23	21	18	10
Ba	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Ca	6	7	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
P	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
Si	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5
Cl	24	23	37	28	28	26	23	34
S	9.3	8.6	7.2	7.0	7.4	6.2	5.0	3.4
Bi	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5

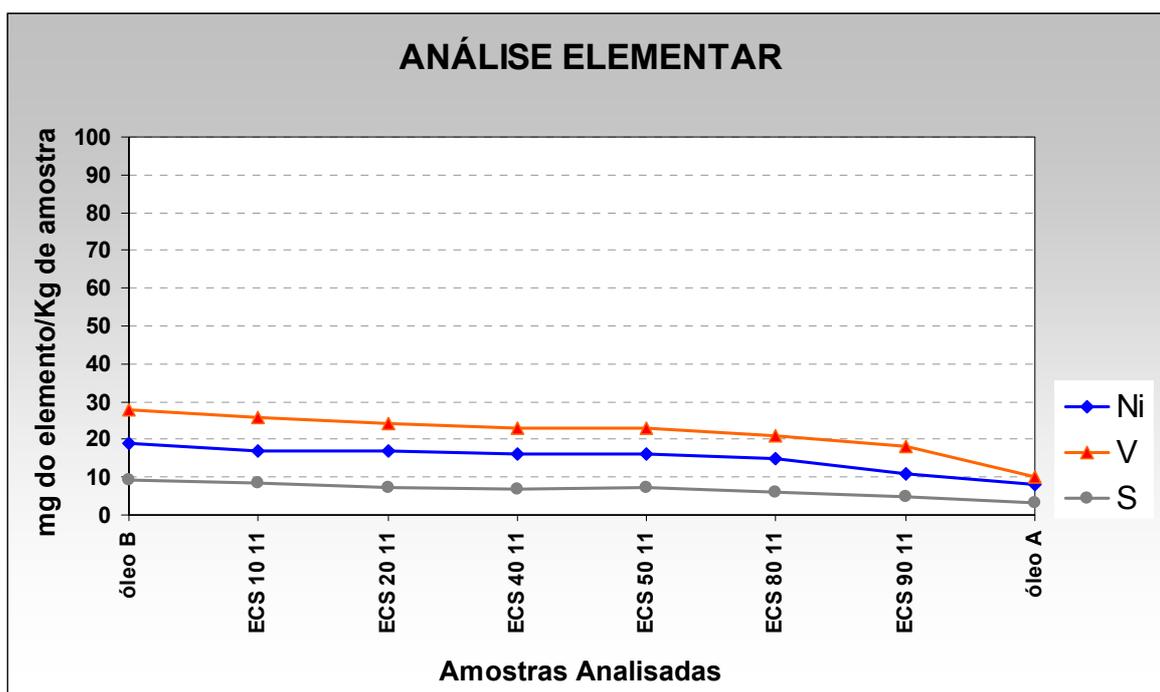


Figura 5.28: Variação do teor dos elementos químicos presentes nos óleos originais A (não-biodegradados) e B (biodegradado).

## 5.4. Avaliação dos Métodos de Evaporação do Solvente das Frações de Hidrocarbonetos Saturados

A distribuição dos hidrocarbonetos em óleos não-biodegradados pode ser alterada em função da manipulação da amostra em laboratório ou até mesmo devido à estocagem inadequada.

Óleos e extratos de rochas são misturas de compostos orgânicos extremamente complexas. Alguns dos compostos presentes no petróleo apresentam-se em maior concentração que outros. Geólogos e geoquímicos utilizam como ferramenta de estudo informações baseadas na composição química e estrutural dos compostos orgânicos constituintes dos óleos (AHMED & GEORGE, 2004).

Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular constituem a fração mais abundante do petróleo, que compreende a faixa de C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> e representa aproximadamente 50% dos compostos orgânicos presentes em petróleos. A composição molecular dos hidrocarbonetos leves dos óleos tem sido amplamente utilizada como parâmetro de origem (AHMED & GEORGE, 2004).

LEYTHAEUSER *et al.* (1979) utilizaram a composição dos hidrocarbonetos leves a partir de rochas geradoras para estudar como, por que e quando estes compostos são gerados e de que maneira eles migram em subsuperfície.

THOMPSON (1987) também utilizou a distribuição dos hidrocarbonetos leves de óleos para determinar a aromaticidade e o teor de parafinas e desta forma distinguir gases-condensados de outros gerados por craqueamento térmico. A distribuição dos hidrocarbonetos leves tem sido utilizada também como ferramenta de pesquisa em outras áreas, incluindo estudos de índices de razão de difusão, tempo, temperatura e fracionamento evaporativo.

Os experimentos I, II e III foram realizados para avaliar a perda dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular frente a diferentes procedimentos de manipulação das amostras em laboratório.

- O experimento I envolve a evaporação total do solvente em capela por aproximadamente 12 horas;
- O experimento II envolve a evaporação total frente a um fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura controlada ( $T < 40^{\circ}\text{C}$ );
- O experimento III envolve a evaporação parcial do solvente frente a um fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura controlada ( $T < 40^{\circ}\text{C}$ ) até um volume pré-estabelecido de 0.5 mL.

A Figura 5.29 mostra os resultados da análise por cromatografia em fase gasosa do óleo total e das frações de hidrocarbonetos saturados obtidos através dos três procedimentos analíticos propostos nos experimentos I, II e III (Tabela 4.3). Verificou-se que o experimento III, que envolve evaporação parcial do solvente frente a um fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura controlada ( $T < 40^{\circ}\text{C}$ ) até um volume pré-estabelecido de 0.5 mL, apresentou resultados mais satisfatórios, ou seja, houve uma maior preservação dos hidrocarbonetos na faixa de  $n\text{-C}_9$  a  $n\text{-C}_{11}$ , comparados aos outros dois experimentos.

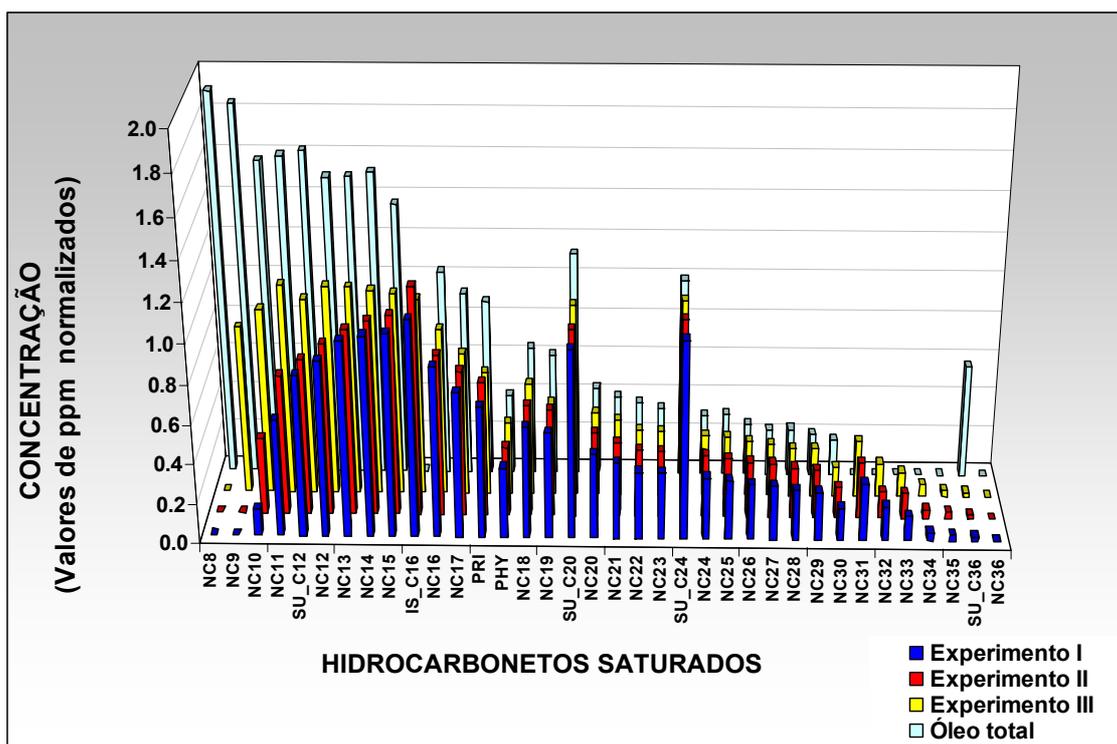


Figura 5.29: Comparação dos resultados obtidos por cromatografia em fase gasosa do óleo total e das frações de hidrocarbonetos saturados referentes aos diferentes métodos de evaporação do solvente.

Os resultados referentes aos diferentes métodos de evaporação do solvente das frações de hidrocarbonetos saturados sugerem que quanto menor o tempo de exposição das amostras ao ambiente, menor será a perda dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular, principalmente na faixa de  $n\text{-C}_8$  a  $n\text{-C}_{19}$ , e conseqüentemente maior será a confiabilidade dos resultados obtidos.

A Figura 5.30 apresenta a porcentagem de perda dos hidrocarbonetos saturados referente aos três experimentos de separação propostos. Estes resultados mostram que o experimento III foi o mais eficiente na preservação dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

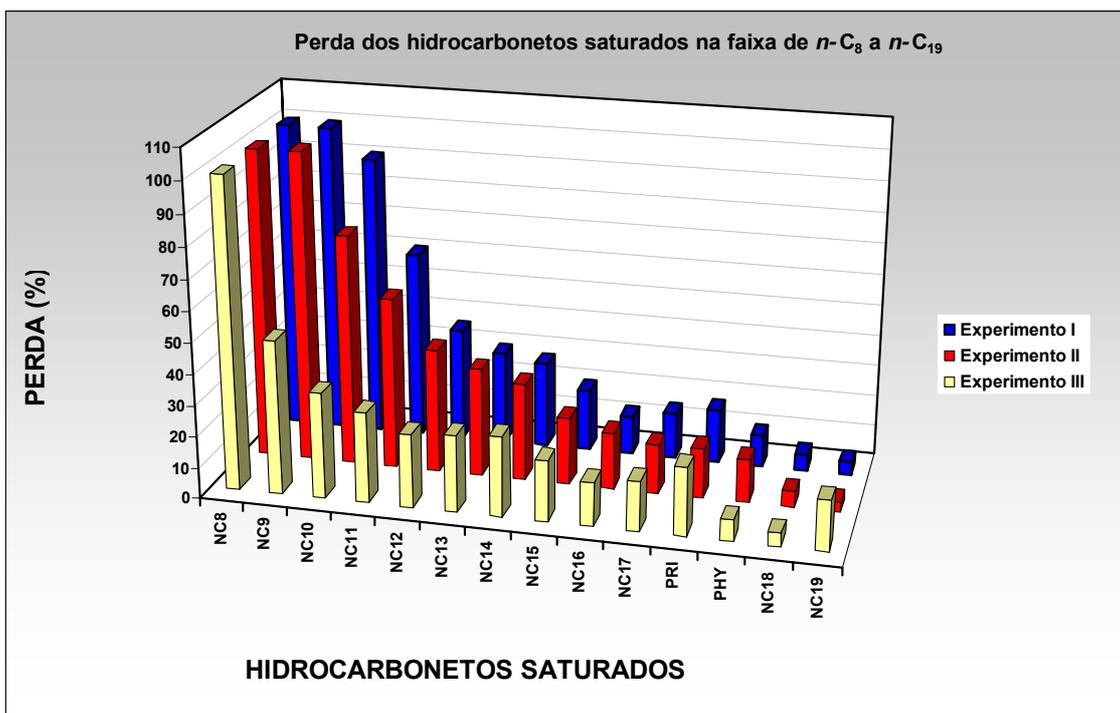


Figura 5.30: Comparação das porcentagens de perda das frações de hidrocarbonetos saturados referentes aos diferentes métodos de evaporação do solvente (experimentos I, II e III).

Os efeitos causados pelo procedimento de evaporação do solvente podem ser controlados com base em propriedades físicas específicas. Durante o processo evaporativo do solvente, a perda dos hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular depende (1) da temperatura de aquecimento (água do banho-maria) do sistema de evaporação rotativo, (2) do tempo de exposição ao fluxo contínuo de nitrogênio e (3) da quantidade de solvente a ser reduzido (AHMED & GEORGE, 2004).

Estes fatores podem ser determinantes para o aumento da extensão da perda dos compostos abaixo de  $n-C_{20}$ , reduzindo assim, os valores de determinadas razões como pristano/fitano e razões de metilnaftalenos e dimetilnaftalenos (AHMED & GEORGE, 2004).

Segundo AHMED & GEORGE (2004), os hidrocarbonetos saturados abaixo de  $n-C_{15}$  são amplamente susceptíveis aos diversos procedimentos de evaporação do solvente durante a manipulação da amostra. A distribuição dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular abaixo de  $n-C_9$  e suas respectivas

razões são bruscamente alteradas por qualquer procedimento de evaporação, sugerindo cuidados especiais na manipulação das amostras e interpretação dos dados.

A Figura 5.31 e a Figura 5.32 mostram o comportamento de diferentes faixas de *n*-alcanos e razões de pristano/fitano, pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> frente aos três métodos de separação propostos (experimento I, II e III).

Verificou-se que a faixa de *n*-C<sub>8</sub> a *n*-C<sub>12</sub> apresenta uma maior abundância relativa no experimento III (Figura 5.31). As demais faixas de hidrocarbonetos (*n*-C<sub>13</sub> a *n*-C<sub>17</sub> e *n*-C<sub>18</sub> a *n*-C<sub>21</sub>) não apresentaram variações significativas nos experimentos I, II e III.

Verificou-se que as razões de pristano/fitano, pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> apresentaram comportamento praticamente constante nos três experimentos realizados (Figura 5.32). Este comportamento sugere que a extensão da perda atingiu os compostos abaixo de *n*-C<sub>15</sub>.

A evaporação total do solvente causa a perda completa de todos os compostos abaixo de *n*-C<sub>8</sub>, seguida do decréscimo da perda gradual de compostos até *n*-C<sub>15</sub> (Figura 5.31) (AHMED & GEORGE, 2004).

AHMED & GEORGE (2004) verificaram que na evaporação parcial do solvente a perda dos compostos abaixo de *n*-C<sub>12</sub> em quantidades variadas está diretamente relacionada com a quantidade de solvente reduzido (observar os resultados do experimento III na Figura 5.31).

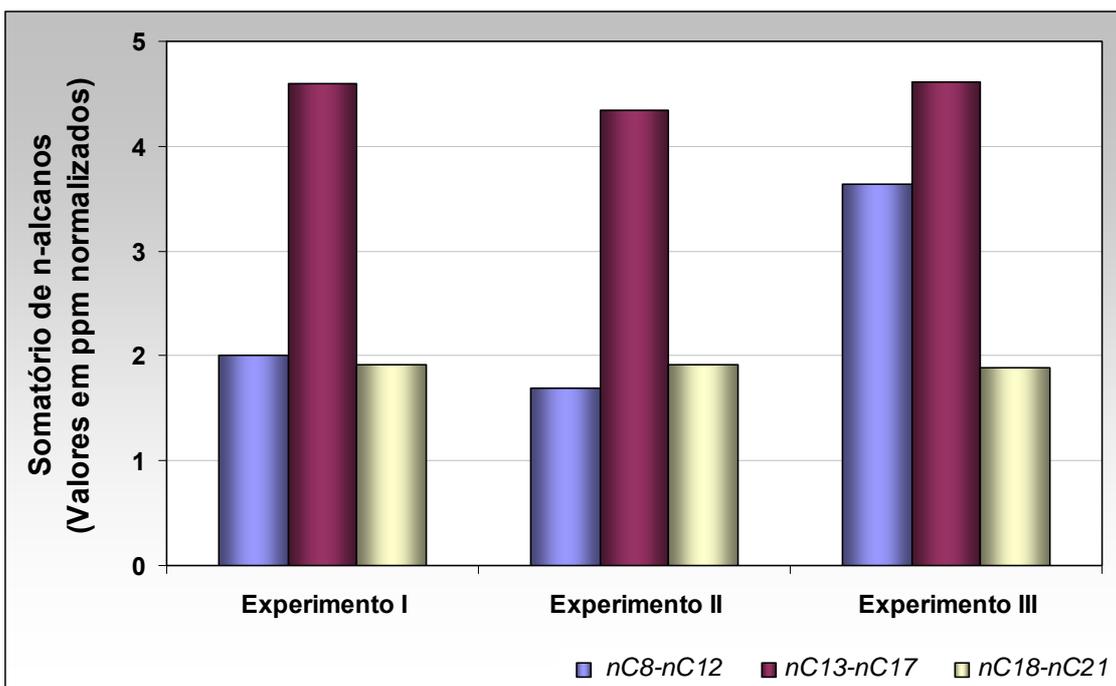


Figura 5.31: Comparação do comportamento do somatório de faixas de *n*-alcenos frente aos experimentos propostos.

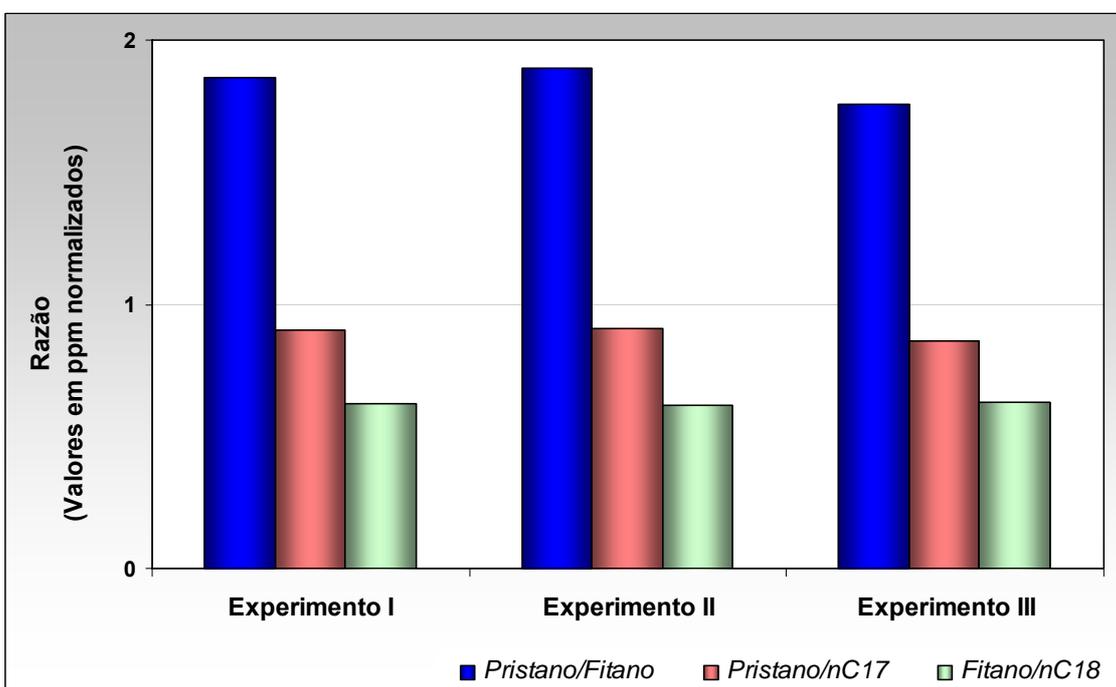


Figura 5.32: Comparação do comportamento das razões pristano/fitano, pristano/*n*-C<sub>17</sub> e fitano/*n*-C<sub>18</sub> frente aos experimentos propostos.

## 5.5. Testes Estatísticos

### 5.5.1. Correlações das Variáveis Analisadas

Esta etapa do trabalho consiste em selecionar, dentre os parâmetros geoquímicos estudados (variáveis independentes), aqueles que apresentaram forte relação com a proporção das misturas, de modo que pudessem ser empregados como seus possíveis indicadores. Uma vez alcançada a meta, os parâmetros selecionados foram utilizados para estimar a porcentagem de óleo biodegradado e não-biodegradado em misturas.

O comportamento entre os parâmetros geoquímicos e a proporção das misturas foi avaliado através de duas ferramentas: coeficiente de correlação e regressão linear múltipla seqüencial.

#### 5.5.1.1. Obtenção dos coeficientes de correlação entre pares de variáveis

Na medição do coeficiente de correlação, que mede o grau de relação linear entre pares de variáveis, utilizou-se o método de *Pearson*. Este coeficiente é normalmente representado pela letra (*r*) e a sua fórmula de cálculo está representada pela seguinte equação:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum (x_i - \bar{x})^2)(\sum (y_i - \bar{y})^2)}} \quad (5.1)$$

onde *x* e *y* são pares de variáveis.

### 5.5.1.2. Coeficiente de correlação das variáveis analisadas

A Tabela 5.13 mostra a matriz de correlação das 16 variáveis investigadas. Para efeito de visualização, os coeficientes de correlação foram identificados com cores diferentes. Como o número de amostras é relativamente baixo, optou-se trabalhar com três faixas de valores de coeficientes, ou seja, aceitável, alto e perfeito. Para isto, consideraram-se aceitáveis os coeficientes acima de 0.6; altos entre 0.7 e 0.8 e perfeitos entre 0.9 e 1.0 (GONZÁLES, 1999).

Dentre as 16 variáveis investigadas, quatro apresentaram coeficiente de correlação abaixo de 0.7, que é considerado um valor baixo de acordo com a classificação proposta por GONZÁLES (1999). Considerando-se que a proporção das misturas (variável dependente) é o objeto de estudo, observaram-se todos os coeficientes de correlação em relação a ela. A Tabela 5.13 mostra que as variáveis grau API, teor de hidrocarbonetos saturados (%), razão de *UCM* (obtida pelas áreas dos picos dos *n*-alcanos e do relevo formado na linha de base dos cromatogramas CG) e razão de biomarcadores (hopanos/esteranos) apresentaram correlações perfeitas entre -1 e +1. Verificou-se também um comportamento semelhante com os pares da variável dependente e as demais razões de biomarcadores analisadas, variando de -0.9 a -0.8.

Muitas vezes, a presença de pontos discrepantes ou o predomínio de uma determinada classe de valores pode dar uma falsa impressão de boas correlações, uma vez que a maioria dos programas estatísticos delinea a equação da reta considerando, muitas vezes, pontos isolados e unindo-os. Assim, a correlação, para ser perfeitamente aceitável, deve passar pelo crivo espacial através de gráficos de dispersão de pontos (MELLO, 2004). Neste caso, as plotagens das variáveis duas a duas mostram também os pontos incluídos nos intervalos de confiabilidade de 95% (ver Figuras 3.8a, 3.8b, 3.11a e 3.13a).

No Apêndice III, pode-se observar os histogramas para todas as variáveis investigadas.

Tabela 5.13: Coeficientes de correlação das 16 variáveis analisadas neste estudo.

	Proporção	Grau API	Saturados (%)	Pristano/ Fitano	Pristano/ n-C17	Fitano/ n-C18	C <sub>8</sub> -C <sub>17</sub> / C <sub>18</sub> -C <sub>27</sub>	n-alcano/ área total	Hopanos/ Esteranos	25- norhopano/ hopano	C <sub>29</sub> -25- norhopano/ C <sub>29</sub> hopano	Diasteranos/ Esteranos regulares	Terpanos Tricíclicos/ hopanos	C <sub>23</sub> terpano Tricíclico/ hopanos	C <sub>24</sub> terpano Tetracíclico/ hopanos
Proporção	1.0	1.0	1.0	0.7	0.5	0.1	0.6	1.0	1.0	-0.9	-0.9	-0.9	-0.8	-0.8	-0.9
Grau API	1.0	1.0	1.0	0.7	0.5	0.1	0.6	1.0	1.0	-0.9	-0.9	-0.9	-0.8	-0.8	-0.9
Saturados (%)	1.0	1.0	1.0	0.6	0.5	0.1	0.5	0.9	0.9	-0.8	-0.9	-0.9	-0.8	-0.8	-0.8
Pristano/ Fitano	0.7	0.7	0.6	1.0	0.9	0.6	0.9	0.8	0.8	-0.9	-0.9	-0.9	-1.0	-1.0	-0.9
Pristano/n-C17	0.5	0.5	0.5	0.9	1.0	0.9	1.0	0.6	0.6	-0.8	-0.7	-0.7	-0.9	-0.9	-0.8
Fitano/n-C18	0.1	0.1	0.1	0.6	0.9	1.0	0.8	0.2	0.2	-0.4	-0.4	-0.4	-0.5	-0.6	-0.5
C <sub>8</sub> -C <sub>17</sub> /C <sub>18</sub> -C <sub>27</sub>	0.6	0.6	0.5	0.9	1.0	0.8	1.0	0.7	0.7	-0.8	-0.8	-0.8	-0.9	-0.9	-0.8
n-alcano/área total	1.0	1.0	0.9	0.8	0.6	0.2	0.7	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9
Hopanos/ Esteranos	1.0	1.0	0.9	0.8	0.6	0.2	0.7	1.0	1.0	-1.0	-1.0	-1.0	-0.9	-0.9	-0.9
25-norhopano/ hopano	-0.9	-0.9	-0.8	-0.9	-0.8	-0.4	-0.8	-1.0	-1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
C <sub>29</sub> -25- norhopano/ C <sub>29</sub> hopano	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.7	-0.4	-0.8	-1.0	-1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Diasteranos/ Esteranos regulares	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.7	-0.4	-0.8	-0.9	-1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Terpanos Tricíclicos/ hopanos	-0.8	-0.8	-0.8	-1.0	-0.9	-0.5	-0.9	-0.9	-0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
C <sub>23</sub> terpano Tricíclico/ hopanos	-0.8	-0.8	-0.8	-1.0	-0.9	-0.6	-0.9	-0.9	-0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
C <sub>24</sub> terpano Tetracíclico/ hopanos	-0.9	-0.9	-0.8	-0.9	-0.8	-0.5	-0.8	-0.9	-0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Coeficiente de correlação positivo	Valor original		Valor arredondado	
Aceitável	0.55 ≤ x ≤ 0.64		0.6	
Alto	0.65 ≤ x ≤ 0.74	0.75 ≤ x ≤ 0.84	0.7	0.8
Perfeito	0.85 ≤ x ≤ 0.94	0.95 ≤ x ≤ 1.00	0.9	1.0

Coeficiente de correlação negativo	Valor original		Valor arredondado	
Aceitável	0.55 ≤ x ≤ 0.64		0.6	
Alto	0.65 ≤ x ≤ 0.74	0.75 ≤ x ≤ 0.84	0.7	0.8
Perfeito	0.85 ≤ x ≤ 0.94	0.95 ≤ x ≤ 1.00	0.9	1.0

### **5.5.1.3. Equações de regressão linear múltipla seqüencial**

Esta etapa do tratamento estatístico envolve a determinação das equações de regressão linear múltipla seqüencial entre os indicadores e seus respectivos correlacionáveis, de modo a se obter novos valores para as proporções das misturas.

Para testar a significância e a real validade dos valores entre a proporção experimental e a proporção estimada, foram calculados valores de erro padrão, desvio padrão, média, máximo e mínimo.

### **5.5.1.4. Resumo da teoria e o significado da regressão linear múltipla seqüencial**

A obtenção e o significado das equações de regressão linear múltipla são bastante difundidos na literatura. Resumidamente, a teoria preconiza que as relações entre duas variáveis, (x) considerada independente e (y), admitida como dependente, podem ser representadas num diagrama de dispersão, tendo os valores de  $y_i$  em ordenada e os de  $x_i$  em abscissa. Para cada par de valores  $x_i$  e  $y_i$  haverá um ponto, sendo que o conjunto de pontos compõe o que se chama de nuvem de dispersão. Pode-se utilizar, por exemplo, o método dos mínimos desvios ao quadrado, para calcular a equação de uma curva de tendência que melhor se ajuste a essa nuvem de distribuição (MELLO, 2001). O método mais simples é o da análise de regressão linear simples, que fornece a equação de uma reta a partir da seguinte equação:

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i \quad (5.2)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes desconhecidas a serem determinadas e  $\varepsilon_i$  representa toda a fonte de variabilidade em y não explicada por x. Operacionalmente, neste caso, encontra-se a equação da reta para o cálculo dos valores  $y_i$ :

$$y = a + bx. \quad (5.3)$$

onde  $a$  e  $b$  são os coeficientes que determinaram a interseção da função com o eixo das ordenadas e a inclinação da linha de tendência.

Quando são necessárias diversas variáveis para explicar o comportamento de  $y$ , como é o caso deste estudo, o modelo é chamado de análise de regressão linear múltipla. Assim, a regressão múltipla testa as dependências cumulativas de uma única variável dependente em relação a diversas variáveis independentes. Cada variável é isolada e os seus efeitos sobre a variável dependente são observados. A variável a ser inicialmente mantida constante é aquela que apresenta a maior influência na variabilidade da variável dependente.

O modelo geral é representado por:

$$y_i = \alpha_0 + \alpha_1 X_i + \dots + \alpha_m X_m + \varepsilon_i \quad (5.4)$$

onde,

- $x_i$  são as variáveis independentes, responsáveis pela maior variabilidade,
- $\alpha_0$  e  $\alpha_i$  são os coeficientes,
- $\varepsilon_i$  é o erro, isto é, a variabilidade em  $Y$  não explicada pela relação linear.

A variável que, em seguida, mais reduz a variabilidade do erro é adicionada, de tal modo que  $y = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \varepsilon_2$ , sendo  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  calculados e  $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ . O processo segue por etapas até que o comportamento de todas as variáveis independentes em relação à dependente seja verificado.

Os coeficientes “ $\alpha_i$ ” são conhecidos como parciais de regressão porque cada um deles fornece a taxa de mudança na variável dependente correspondente à respectiva variável independente, mantendo constantes as demais variáveis independentes. A equação (5.5) representa a relação linear entre uma variável ( $y_i$ ) e uma única variável independente ( $x_i$ ):

$$y_i = \alpha_0 + \alpha_1 x_i \quad (5.5)$$

As equações normais que fornecem os valores de  $\alpha_0$  e  $\alpha_1$  são:

$$\sum y_i - \alpha_0 n + \alpha_1 \sum x_i^2 \quad (5.6)$$

$$\sum x_i y_i + \alpha_0 \sum x_i + \alpha_1 \sum x_i^2 \quad (5.7)$$

As equações (5.6) e (5.7) constituem um par de equações a duas incógnitas, as quais podem ser resolvidas para a obtenção dos coeficientes, por cálculo matricial, segundo:

$$[X]^* [a] = [y]$$

Multiplicando ambos os termos da equação pelo inverso de  $[X]$ , fica-se com:

$$[X]^{-1} * [X]^* [a] = [y]^* [X]^{-1}$$

Como  $[X]^{-1} * [X] = [I]$  (matriz de identidade) e

$$[I] \cdot [a] = [y] [X]^{-1}$$

Por extensão, a análise de regressão linear múltipla de quaisquer  $m$  variáveis independentes sobre uma variável dependente, sendo expressa por:

$$Y_i = \alpha_0 + \alpha_1 X_{1i} + \alpha_2 X_{2i} + \alpha_m X_{mi} \quad (5.8)$$

pode ser resolvida segundo:

$$\begin{bmatrix} n & \sum x_{1i} & \cdots & \sum x_{mi} \\ \sum x_{1i} & \sum x_{1i}^2 & \cdots & \sum x_{1i} x_{mi} \\ \sum x_{2i} & \sum x_{2i} x_{1i} & \cdots & \sum x_{2i} x_{mi} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum x_{mi} & \sum x_{mi} x_{1i} & \cdots & \sum x_{mi}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum y_i \\ \sum x_{1i} y_i \\ \sum x_{2i} y_i \\ \vdots \\ \sum x_{mi} y_i \end{bmatrix}$$

$[X] \qquad [A] \qquad [Y]$

Uma das mais importantes aplicações da análise de regressão múltipla é a escolha, entre diversas variáveis independentes, daquelas mais úteis na previsão de Y. De acordo com LANDIN (1990), a variância total de Y é em parte “explicada” pelas diversas variáveis X’s e o restante pela variabilidade devido ao erro ( $\epsilon_i$ ). A proporção da variância dos Y observados e “explicados” por uma equação de regressão ajustada é representada pelo coeficiente de determinação  $R^2$ , onde  $R^2 = \text{variância de Y explicada pela análise de regressão} / \text{variância total}$ .

Para fornecer uma medida dimensional de quantidade do ajuste do modelo de regressão múltipla aos dados, os valores de  $R^2$  irão dispor-se no intervalo de zero a um. Se o valor de  $R^2$  for próximo de 1, isso significa que as diversas variáveis X’s medidas são responsáveis quase que totalmente pela variabilidade de Y. Caso contrário,  $R^2$  apresentará um valor próximo a zero. Como os coeficientes de regressão são parciais, devem ser obtidas as porcentagens explicadas da soma de quadrados de Y segundo  $2^k - 1$  combinações, onde k é o número de variáveis independentes. Ao final, através de comparações sucessivas entre os diversos resultados, pode-se verificar a contribuição pura de cada variável independente.

#### **5.5.1.5. Avaliação dos resultados obtidos por regressão linear múltipla seqüencial**

Na determinação dos resultados, utilizou-se o programa *Statistica for Windows*. Os resultados entre as variáveis dependentes e independentes são mostrados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Sumário da regressão múltipla seqüencial da variável dependente proporção estimada.

	Beta	Erro padrão de Beta	B	Erro padrão de B	T(19)	Nível p
<b>Interseção</b>			-102.073	12.266	-8.321	0.000
<b>API</b>	0.669	0.129	4.470	0.866	5.160	0.000
<b>Saturados (%)</b>	0.112	0.077	0.886	0.611	1.450	0.163
<b>n-alcanos/Área total</b>	-0.046	0.133	-0.456	1.3011	-0.350	0.730
<b>Hopanos/Esteranos</b>	0.272	0.106	4.817	1.887	2.552	0.019
(R= 0.9955; R <sup>2</sup> = 0.9909; Ajustada R <sup>2</sup> = 0.9890; Erro padrão da estimativa: 3.7990)						

Os coeficientes relacionados a esta tabela são:

- R (correlação múltipla) – Expressa como duas ou mais variáveis dependentes estão relacionadas a uma independente. Seus valores variam de 0 a 1. Semelhante a um coeficiente simples, a correlação é mais perfeita quanto mais próximo de 1.
- R<sup>2</sup> (determinação) – O valor de R<sup>2</sup> de 0.68 significa que a variabilidade de Y ao redor da linha de regressão é igual a 1 menos 0.68 vezes a variância original, ou seja, 68% da variância original foram explicados e os restantes 32% da variabilidade residual foram abandonados.
- B – correlação geral ou sem refinamento (*raw regression*) que representa a inclinação da reta.
- Beta (regressão padronizada, *standardized regression coefficient*) – Este é obtido quando todas as variáveis são normalizadas, ficando com médias iguais a zero e desvios padrões iguais a 1. Serve, portanto, para comparar a relativa contribuição de cada variável independente na predição da variável dependente.

Além dos coeficientes acima citados, outros parâmetros são ainda considerados, a saber:

- T – refere-se ao teste t que é o método mais comumente utilizado para avaliar as diferenças entre significâncias de dois grupos.
- Nível p – relaciona-se ao teste t e representa a probabilidade de erro envolvida ao aceitar-se a hipótese pesquisada no tocante à existência de uma diferença. Em termos técnicos, trata-se da probabilidade de erro associada com a rejeição da hipótese de não haver diferença entre as duas categorias de observações (correspondente ao grupo) na população quando, de fato, a hipótese é verdadeira.

A Tabela 5.14 mostra que a variável grau API é predominante na definição da equação da regressão múltipla (ver coluna Beta). A variável teor de hidrocarbonetos saturados (%) apresentou menor influência (ver coluna B) para o cálculo da variável dependente (proporção estimada das misturas) na equação proposta pelo método de regressão linear múltipla seqüencial. O ponto de interseção da reta ocorre em -102.073. Portanto, considerando-se os valores identificados na coluna B, a predição da proporção estimada das misturas pode ser obtida a partir da equação (5.9):

$$\text{Proporção Estimada} = -102.073 + (4.470 \text{ } ^\circ\text{API}) + (0.886 \text{ Saturados}(\%)) + \left(-0.466 \frac{n\text{-alcanos}}{\text{Área total}}\right) + \left(4.817 \frac{\text{Hopanos}}{\text{Esteranos}}\right) + \text{erros padrões respectivos} \quad (5.9)$$

A proporção estimada das misturas foi calculada a partir da equação proposta pelo método de regressão linear múltipla seqüencial (Tabela 5.15) e de suas respectivas variáveis independentes: grau API (Tabela 5.16), teor de hidrocarbonetos saturados (%) (Tabela 5.17), hopanos/esteranos (Tabela 5.18) e n-alcanos/área total (Tabela 5.19).

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a média do erro padrão para as diferentes proporções apresenta uma certa tendência a decrescer à medida que aumentava a contribuição do óleo não-biodegradado na mistura. Em outras palavras, o maior erro padrão ocorre nas misturas cuja proporção apresenta predominância do óleo biodegradado.

Este comportamento pode ser explicado pelo fato do óleo biodegradado (óleo B) apresentar dificuldades de manipulação devido às suas propriedades físicas (alta viscosidade), comprometendo o processo de homogeneização durante a preparação das misturas em laboratório.

A Figura 5.33 mostra a relação do erro padrão (da proporção estimada obtida pelo método de regressão, Tabela 5.15) em função da proporção experimental das misturas. O gráfico fornece uma curva que mais se ajusta pela regressão potencial, que mostra ser a melhor aproximação à função que relaciona os pontos, tanto para interpolar como para extrapolar, pelos seguintes motivos:

- O valor do coeficiente de correlação  $R^2 = 0.86$  foi o melhor de todos os encontrados;
- O gráfico nunca cortará o eixo da abscissa por este ser uma assíntota da função obtida;
- A função  $y=282.46x^{-1.0624}$  é semelhante à função da proporcionalidade inversa  $y=k/x$ .

Os gráficos da Figura 5.34 mostram o comportamento entre os valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo método de regressão e de suas respectivas variáveis independentes. Na Figura 5.34a, verificou-se que a predição da proporção estimada pelo método de regressão apresentou comportamento semelhante à proporção experimental das misturas (valor médio do erro padrão foi de 8.7%), com exceção para as proporções de 10% e 20% (relativo ao óleo não-biodegradado) devido à dificuldade de manipulação do óleo biodegradado durante a preparação das misturas, conforme explicado anteriormente.

Portanto, baseados nos conceitos fundamentais de estatística, verificou-se que a estimativa da proporção das misturas proposta pelo método de regressão apresenta uma maior confiabilidade dos resultados.

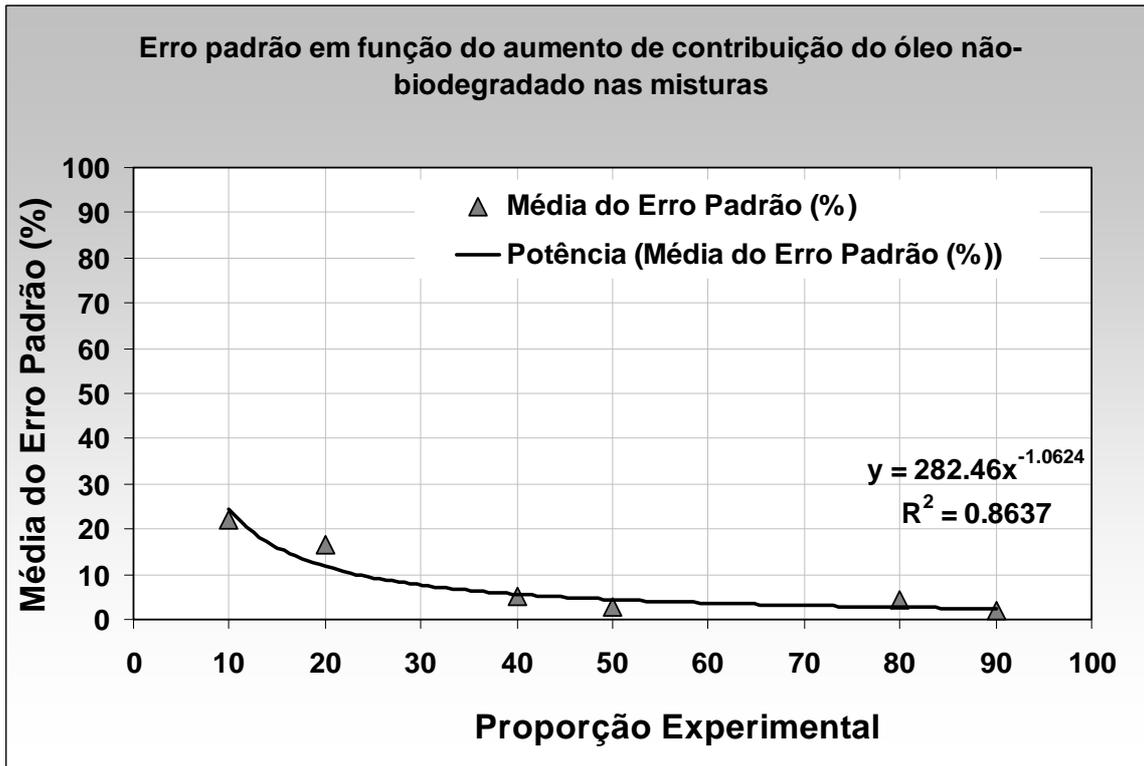


Figura 5.33: Comportamento do erro padrão (%) em função do aumento da contribuição do óleo não-biodegradado nas misturas A/B.

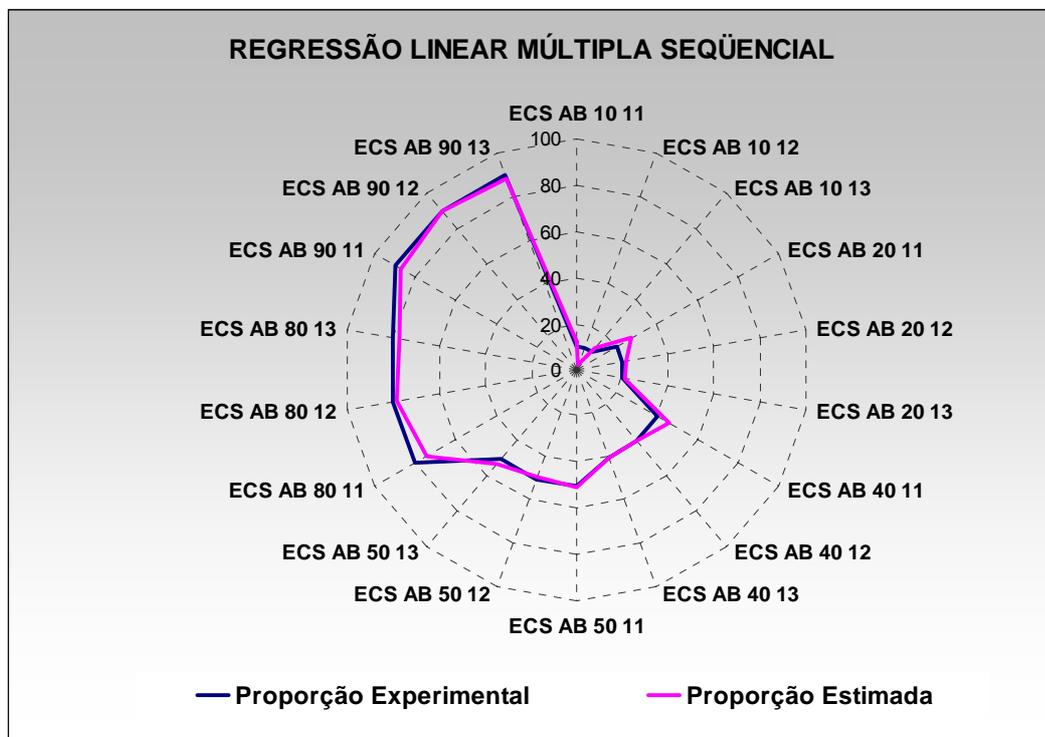


Figura 5.34a: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo método de regressão.

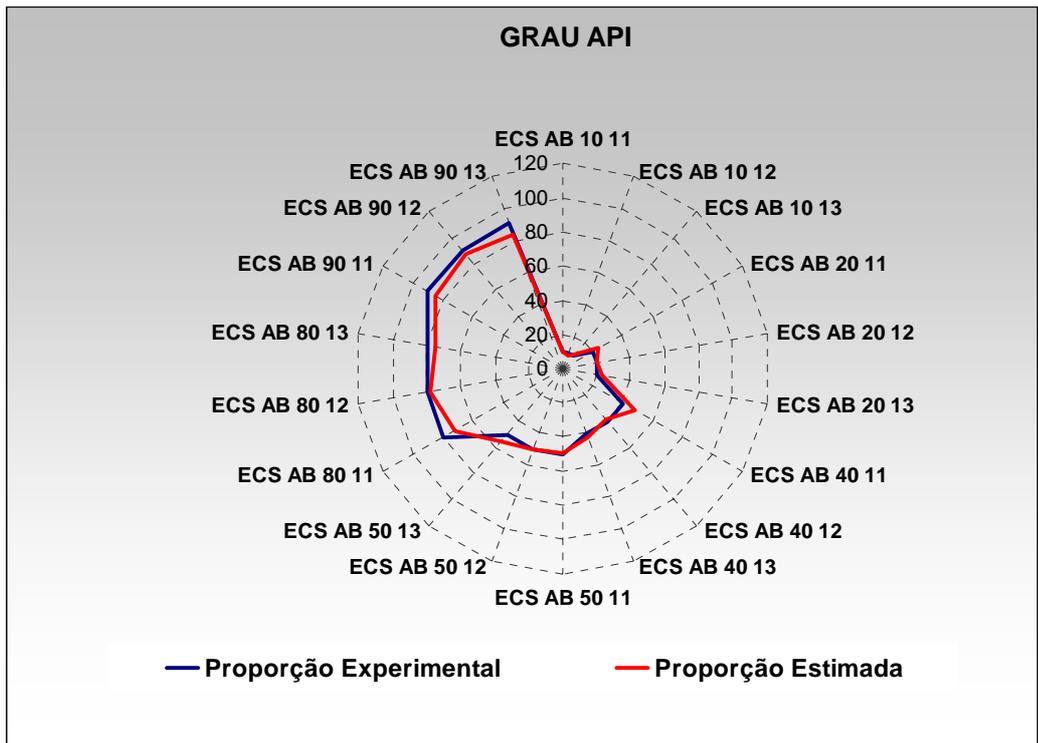


Figura 5.34b: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo grau API.

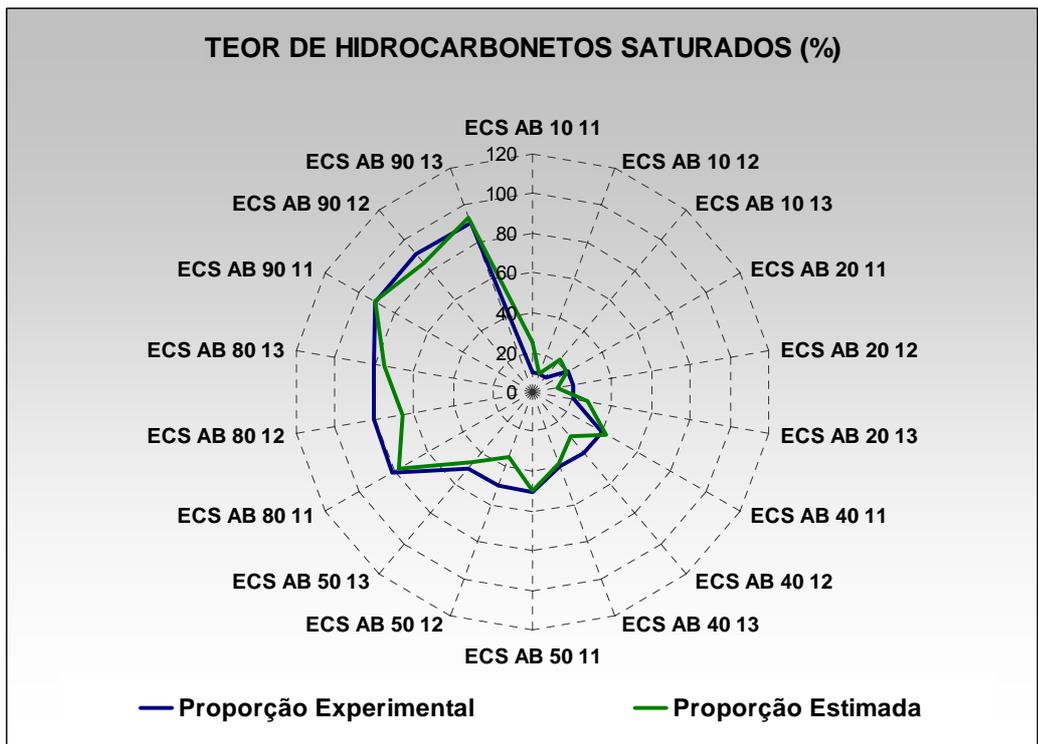


Figura 5.34c: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo teor de hidrocarbonetos saturados (%).

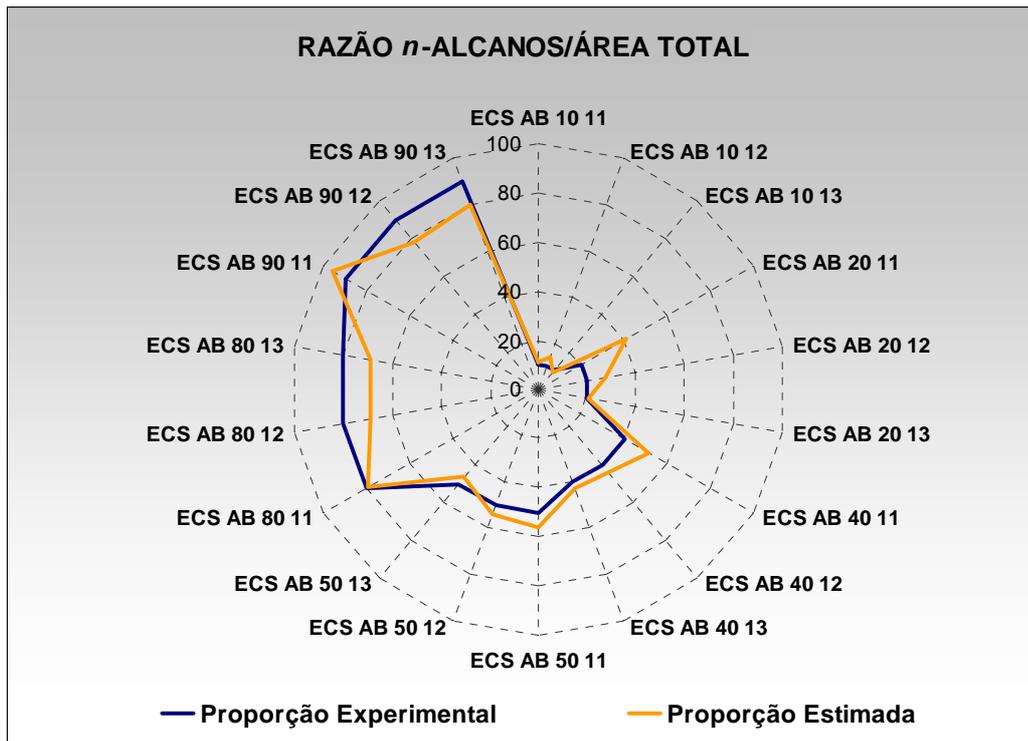


Figura 5.34d: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pela razão *n*-alcanos/área total.

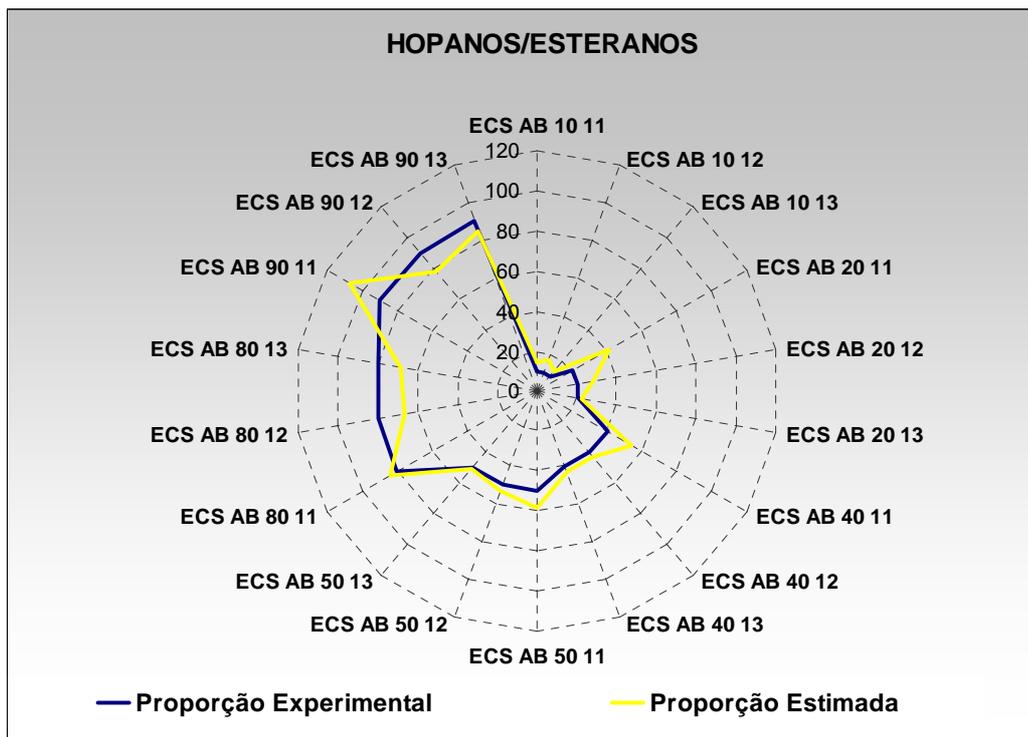


Figura 5.34e: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pela razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos.

Tabela 5.15: Valores da proporção estimada das misturas a partir da equação de regressão linear múltipla seqüencial.

		REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA SEQUENCIAL (*)						
Amostras	Proporção Experimental	Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) <sup>(**)</sup>	Média do Erro Padrão (%)
ECS AB 10 11		12.0	11.0	10.0	12.0	1.4	20.4	
ECS AB 10 12	10	7.5	8.7	7.5	10.0	1.7	25.0	22.0
ECS AB 10 13		12.5	11.2	10.0	12.5	1.8	20.8	
ECS AB 20 11		27.3	23.5	20.0	27.3	5.0	35.6	
ECS AB 20 12	20	21.5	20.8	20.0	21.5	1.1	8.0	16.4
ECS AB 20 13		21.1	20.5	20.0	21.1	0.7	5.5	
ECS AB 40 11		45.8	42.8	40.0	45.8	3.9	14	
ECS AB 40 12	40	39.9	39.9	39.9	40.0	0.02	0.06	5.0
ECS AB 40 13		40.4	40.2	40.0	40.4	0.2	1.0	
ECS AB 50 11		50.8	50.4	50.0	50.8	0.5	1.6	
ECS AB 50 12	50	49.4	49.7	49.4	50.0	0.4	1.1	2.9
ECS AB 50 13		52.7	51.5	50.0	52.7	2.1	6.0	
ECS AB 80 11		74.2	77.0	74.2	80.0	4.2	7.4	
ECS AB 80 12	80	77.6	79.0	77.6	80.0	1.3	2.4	4.5
ECS AB 80 13		76.6	78.5	76.6	80.0	2.1	3.7	
ECS AB 90 11		87.5	88.6	87.5	90.0	1.9	3.0	
ECS AB 90 12	90	89.1	89.7	89.1	90.0	0.3	0.4	1.9
ECS AB 90 13		87.6	89.0	87.6	90.0	1.3	2.1	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>8.7%</b>

(\*)  $ProporçãoEstimada = 102.073 + (Grau\ API * 4.470) + (Saturados(\%) * 0.886) + ((n\ alcanos / \acute{a}rea\ total) * (-0.456)) + ((Hopano / Esterano) * 4.817)$

(\*\*)  $Erro = ((\mu - x) / \mu) * 100$

Tabela 5.16: Valores da proporção estimada das misturas em função do grau API.

Amostras	Proporção Experimental	GRAU API (*)						
		Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	Média do Erro Padrão (%)
ECS AB 10 11		9.4	9.7	9.4	10.0	0.4	6.0	
ECS AB 10 12	10	6.0	7.9	6.0	10.0	2.9	68.0	25.0
ECS AB 10 13		9.9	9.9	9.9	10.0	0.1	1.0	
ECS AB 20 11		22.7	21.3	20.0	23.3	1.9	12.0	
ECS AB 20 12	20	19.5	19.7	20.0	20.1	0.4	3.0	8.3
ECS AB 20 13		22.1	21.0	20.0	22.7	1.5	10.0	
ECS AB 40 11		48.2	44.1	40.0	48.5	5.8	17.0	
ECS AB 40 12	40	38.0	39.0	38.5	40.0	1.4	5.0	9.0
ECS AB 40 13		42.0	41.0	40.0	42.3	1.4	5.0	
ECS AB 50 11		48.9	49.4	49.2	50.0	0.8	2.0	
ECS AB 50 12	50	50.0	50.0	50.0	50.2	0.0	0.0	3.6
ECS AB 50 13		54.9	52.4	50.0	55.2	3.5	9.0	
ECS AB 80 11		72.4	76.2	72.4	80.0	5.3	10.0	
ECS AB 80 12	80	78.1	79.0	78.1	80.0	1.3	2.0	6.0
ECS AB 80 13		75.2	77.6	75.2	80.0	3.3	6.0	
ECS AB 90 11		85.1	87.5	85.0	90.0	3.4	6.0	
ECS AB 90 12	90	87.6	88.8	87.4	90.0	1.7	3.0	5.3
ECS AB 90 13		83.7	86.8	83.6	90.0	4.4	7.0	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>9.5%</b>

(\*) Proporção Estimada=  $-89.73+6.7054*(\text{Grau API})$

(\*\*) Erro=  $((\mu - x)/\mu)*100$

Tabela 5.17: Valores da proporção estimada das misturas em função do teor de hidrocarbonetos saturados (%).

		TEOR DE HIDROCARBONETOS SATURADOS (*)						
Amostras	Proporção Experimental	Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	Média do Erro Padrão (%)
ECS AB 10 11		24.4	17.2	10.0	24.4	10.2	144.7	
ECS AB 10 12	10	9.7	9.8	9.7	10.0	0.2	2.7	87.4
ECS AB 10 13		21.5	15.7	10.0	21.5	8.1	115.1	
ECS AB 20 11		19.7	19.8	19.7	20.0	0.2	1.3	
ECS AB 20 12	20	12.3	16.2	12.3	20.0	5.4	38.3	26.5
ECS AB 20 13		27.9	24	20.0	27.9	5.6	39.9	
ECS AB 40 11		42.2	41.1	40.0	42.2	1.6	5.6	
ECS AB 40 12	40	29.5	34.7	29.5	40.0	7.4	26.2	11.72
ECS AB 40 13		38.6	39.3	38.6	40.0	0.9	3.3	
ECS AB 50 11		49.4	49.7	49.4	50.0	0.4	1.2	
ECS AB 50 12	50	34.5	42.2	34.5	50.0	10.9	30.8	13.0
ECS AB 50 13		46.5	48.2	46.5	50.0	2.5	7.1	
ECS AB 80 11		77.2	78.6	77.2	80.0	1.9	3.4	
ECS AB 80 12	80	65.9	72.9	65.9	80.0	9.9	17.6	9.1
ECS AB 80 13		75	77.5	75	80.0	3.5	6.2	
ECS AB 90 11		90.9	90.4	90.0	90.9	0.6	1.0	
ECS AB 90 12	90	84.2	87.1	84.2	90	4.1	6.4	3.6
ECS AB 90 13		93.1	91.5	90.0	93.1	2.2	3.4	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>25.2%</b>

(\*) Proporção Estimada=  $-138.1+7.6568*\text{Saturados} (\%)$

(\*\*) Erro=  $((\mu - x)/\mu)*100$

Tabela 5.18: Valores da proporção estimada das misturas em função da razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos.

Amostras	Proporção Experimental	HOPANOS/ESTERANOS (*)						Média do Erro Padrão (%)
		Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	
ECS AB 10 11		14.1	12.0	10.0	14.1	2.8	40.8	
ECS AB 10 12	10	9.8	9.9	9.8	10.0	0.1	1.2	32.4
ECS AB 10 13		15.5	12.7	10.0	15.5	3.9	55.2	
ECS AB 20 11		43.4	31.7	20.0	43.4	16.5	117.1	
ECS AB 20 12	20	32.1	26.1	20.0	32.1	8.5	60.6	65.4
ECS AB 20 13		16.3	18.1	16.3	20.0	2.6	18.4	
ECS AB 40 11		41.1	40.5	40.0	41.1	0.7	2.7	
ECS AB 40 12	40	49.3	44.6	40.0	49.3	6.5	23.1	10.7
ECS AB 40 13		37.4	38.7	37.4	40.0	1.8	6.5	
ECS AB 50 11		55.9	52.9	50.0	55.9	4.2	11.9	
ECS AB 50 12	50	54.2	52.1	50.0	54.2	3.0	8.5	7.3
ECS AB 50 13		49.1	49.5	49.1	50.0	0.6	1.7	
ECS AB 80 11		75.5	77.7	75.5	80.0	3.1	5.5	
ECS AB 80 12	80	79.2	79.6	79.2	80.0	0.5	0.9	2.7
ECS AB 80 13		78.5	79.2	78.5	80.0	1.0	1.8	
ECS AB 90 11		89.6	89.8	89.6	90.0	0.2	0,3	
ECS AB 90 12	90	91.9	90.9	90.0	91.9	1.3	2,1	1.6
ECS AB 90 13		92.2	91.1	90.0	92.2	1.6	2,5	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>							<b>20.0%</b>	

(\*) Proporção Estimada=  $-93.69+17.271*(\text{Hopanos/Esteranos})$

(\*\*) Erro=  $((\mu - x)/\mu)*100$

Tabela 5.19: Valores da proporção estimada das misturas em função da razão *n*-alcanos/área total.

Amostras	Proporção Experimental	<i>n</i> -ALCANOS/ÁREA TOTAL (*)						Média do Erro Padrão (%)
		Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	
ECS AB 10 11		11.2	10.6	10.0	11.2	0.8	12.3	
ECS AB 10 12	10	14.2	12.1	10.0	14.2	2.9	42.1	20.8
ECS AB 10 13		9.2	9.6	9.2	10.0	0.5	7.9	
ECS AB 20 11		40.4	30.2	20.0	40.4	14.4	102.4	
ECS AB 20 12	20	27.3	23.6	20.0	27.3	5.1	36.6	47.2
ECS AB 20 13		20.5	20.2	20.0	20.5	0.3	2.7	
ECS AB 40 11		51.2	45.6	40.0	51.2	7.9	28.1	
ECS AB 40 12	40	43.7	41.8	40.0	43.7	2.6	9.3	14.6
ECS AB 40 13		42.6	41.3	40.0	42.6	1.8	6.4	
ECS AB 50 11		56.0	53.0	50.0	56.0	4.2	12.0	
ECS AB 50 12	50	53.8	51.9	50.0	53.8	2.7	7.6	8.7
ECS AB 50 13		46.6	48.3	46.6	50.0	2.3	6.6	
ECS AB 80 11		79.5	79.7	79.5	80.0	0.3	0.6	
ECS AB 80 12	80	68.7	74.4	68.7	80.0	7.9	14.0	9.4
ECS AB 80 13		69.0	74.5	69.0	80.0	7.7	13.7	
ECS AB 90 11		95.9	92.9	90.0	95.9	4.2	6.6	
ECS AB 90 12	90	78.5	84.2	78.5	90.0	8.1	12.7	10.1
ECS AB 90 13		80.0	85.0	80.0	90.0	7.0	11.0	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>18.5%</b>

(\*) Proporção Estimada=  $-6.982+9.5679*(n\text{-alcanos}/\text{área total})$

(\*\*) Erro=  $((\mu - x)/\mu)*100$

### **5.5.2. Validação do Modelo de Regressão Múltipla**

Esta última etapa do trabalho consiste na avaliação do desempenho do modelo de regressão linear múltipla seqüencial proposto a partir da análise das misturas C/D (Figura 5.10), aplicando-se o modelo de regressão linear múltipla seqüencial com a contribuição das mesmas variáveis independentes (grau API, teor de hidrocarbonetos saturados (%), razão hopanos/esteranos e razão *n*-alcanos/área total) (Tabela 5.20) com o objetivo de comparar o comportamento entre os valores da proporção experimental com a proporção estimada das misturas C/D.

Tabela 5.20: Valores das principais variáveis independentes das misturas C/D.

Amostras	Proporção Experimental	Grau API	Saturados (%)	<i>n</i> -alcanos/ área total	Hopanos/ Esteranos
ECS D 100 11	0	16.0	24	0.00	22.8
ECS D 100 12		16.0	24	0.00	22.8
ECS D 100 13		16.0	24	0.00	22.8
ECS CD 10 11	10	16.9	25	1.68	20.2
ECS CD 10 12		17.3	25	1.72	20.7
ECS CD 10 13		17.2	25	1.62	22.8
ECS CD 20 11	20	18.4	27	2.53	22.5
ECS CD 20 12		17.7	26	2.84	23.0
ECS CD 20 13		17.7	26	2.76	22.6
ECS CD 40 11	40	19.4	28	4.47	20.3
ECS CD 40 12		20.5	30	4.51	21.0
ECS CD 40 13		20.4	30	4.36	20.5
ECS CD 50 11	50	21.9	32	5.32	18.0
ECS CD 50 12		21.8	32	5.48	18.0
ECS CD 50 13		21.6	31	5.39	18.3
ECS CD 80 11	80	25.0	36	8.41	14.4
ECS CD 80 12		24.2	35	8.35	15.3
ECS-CD-80-13		23.6	34	7.73	15.3
ECS CD 90 11	90	27.2	39	9.61	14.7
ECS CD 90 12		26.8	39	9.20	14.4
ECS CD 90 13		26.7	39	9.49	14.2
ECS C 100 11	100	27.9	40	10.58	12.3
ECS C 100 12		27.9	40	10.89	12.3
ECS C 100 13		27.9	40	10.79	12.3

### 5.5.2.1. Coeficiente de correlação das variáveis analisadas

As misturas C/D foram analisadas mediante os mesmos critérios adotados para as misturas A/B.

A Tabela 5.21 apresenta a matriz de correlação das quatro variáveis independentes principais que foram investigadas durante o estudo de predição das proporções das misturas A/B. Observou-se que as variáveis apresentaram coeficiente de correlação acima de 0.9, que de acordo com a classificação

proposta por GONZÁLES (1999), foi considerado perfeito. Como a proporção das misturas (variável dependente) é o objeto de estudo, analisaram-se todos os coeficientes de correlação em relação a ela.

Tabela 5.21: Coeficiente de correlação das 4 variáveis independentes principais analisadas para as misturas C/D.

	Proporção	Grau API	Saturados (%)	n-alcenos/área total	Hopanos/Esteranos
Proporção	1.00				
Grau API	0.99	1.00			
Saturados (%)	0.99	1.00	1.00		
n-alcenos/área total	1.00	0.99	0.99	1.00	
Hopanos/Esteranos	-0.97	-0.97	-0.97	-0.96	1.00

Coeficiente de correlação positivo	Valor original		Valor arredondado	
Aceitável	0.55 ≤ x ≤ 0.64		0.6	
Alto	0.65 ≤ x ≤ 0.74	0.75 ≤ x ≤ 0.84	0.7	0.8
Perfeito	0.85 ≤ x ≤ 0.94	0.95 ≤ x ≤ 1.00	0.9	1.0

Coeficiente de correlação negativo	Valor original		Valor arredondado	
Aceitável	0.55 ≤ x ≤ 0.64		0.6	
Alto	0.65 ≤ x ≤ 0.74	0.75 ≤ x ≤ 0.84	0.7	0.8
Perfeito	0.85 ≤ x ≤ 0.94	0.95 ≤ x ≤ 1.00	0.9	1.0

Entretanto, para que a correlação fosse aceita, foi necessária uma análise dos gráficos de dispersão de pontos. Neste caso, as plotagens das variáveis duas a duas mostraram pontos incluídos nos intervalos de confiabilidade de 95%, conforme apresentados nos gráficos da Figura 5.35, Figura 5.36, Figura 5.37 e Figura 5.38.

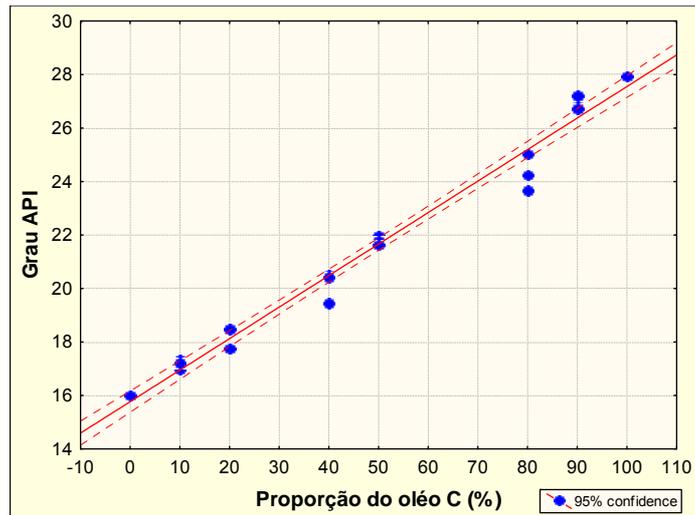


Figura 5.35: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação ao grau API.

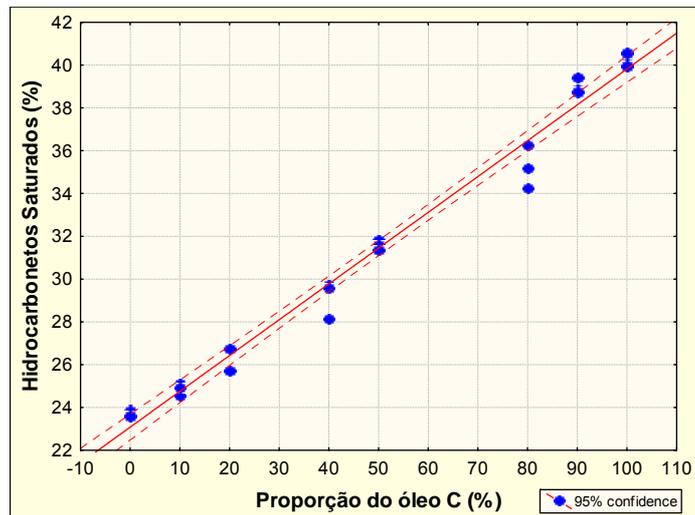


Figura 5.36: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação ao teor de hidrocarbonetos saturados (%).

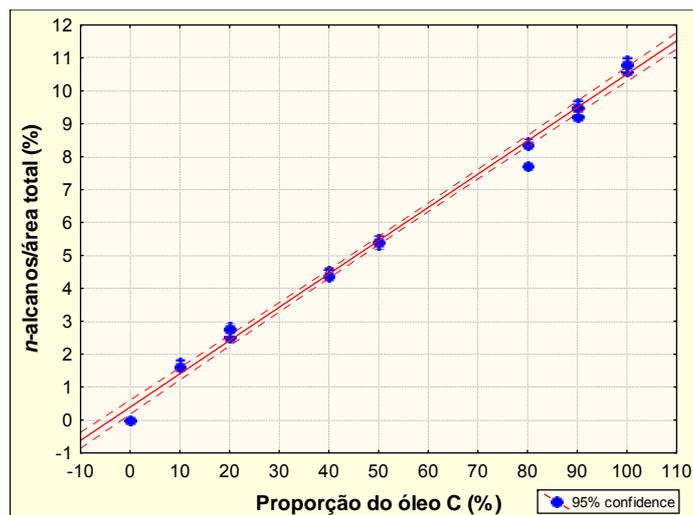


Figura 5.37: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação à razão *n*-alcenos/área total.

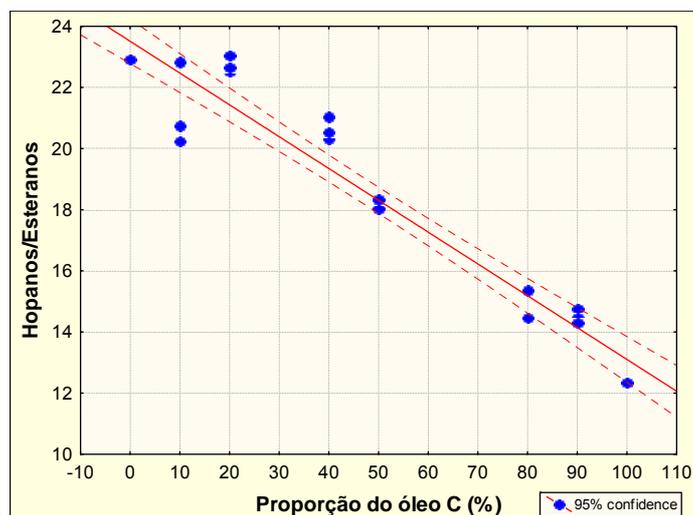


Figura 5.38: Variação da proporção do óleo C (não-biodegradado) em relação à razão hopanos/esteranos.

### 5.5.2.2. Aplicação do modelo de regressão linear múltipla seqüencial

Na determinação dos resultados, utilizou-se como ferramenta o programa *Statistica for Windows*. Os resultados entre a variável dependente (proporção das misturas) e as variáveis independentes (grau API, teor de hidrocarbonetos saturados (%), razão hopanos/esteranos e razão de *n*-alcenos/área total) estão relacionados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22: Sumário da regressão múltipla seqüencial da variável dependente das misturas C/D.

	Beta	Erro padrão de Beta	B	Erro padrão de B	T(19)	Nível p
<b>Interseção</b>			2.488	25.01	0.099	0.921
<b>Grau API</b>	-1.289	0.630	-10.861	5.305	-2.047	0.054
<b>Saturados (%)</b>	1.283	0.550	7.597	3.260	2.330	0.030
<b>n-alcanos/ área total</b>	0.962	0.141	9.486	1.391	6.819	0.000
<b>Hopanos/ Esteranos</b>	-0.046	0.060	-0.428	0.561	-0.762	0.454
(R= 0.9980; R <sup>2</sup> = 0.9960; Ajustada R <sup>2</sup> = 0.9950, Erro padrão da estimativa: 2.5750)						

Neste estudo de caso, a Tabela 5.22 mostra que a variável grau API é função predominante na definição da equação proposta pelo modelo de regressão (ver coluna Beta). A variável hopanos/esteranos apresentou menor influência (ver coluna B) para o cálculo da variável dependente (proporção estimada das misturas). O ponto de interseção da reta ocorre em 25.014, e considerando os valores identificados na coluna B, a predição da proporção estimada das misturas C/D pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$\text{Proporção Estimada} = 2.488 + (-10.861 \cdot \text{API}) + (7.597 \cdot \text{Saturados}(\%)) + \left( 9.486 \frac{n\text{-alcanos}}{\text{Área total}} \right) + \left( -0.428 \frac{\text{Hopanos}}{\text{Esteranos}} \right) + \text{erros padrões respectivos} \quad (5.10)$$

A proporção estimada das misturas C/D foi calculada a partir da equação (5.10), obtida pelo método de regressão linear múltipla seqüencial (Tabela 5.23), e de suas respectivas variáveis independentes: grau API (Tabela 5.24), teor de hidrocarbonetos saturados (%) (Tabela 5.25), hopanos/esteranos (Tabela 5.26) e n-alcanos/área total (Tabela 5.27).

Com base nos resultados obtidos, observou-se uma menor faixa de variação do erro padrão frente às diferentes proporções das misturas C/D, com exceção para a razão hopanos/esteranos (Tabela 5.26). Em outras palavras, o comportamento do erro padrão para as misturas C/D foi mais estável do que o comportamento observado nas misturas A/B.

Este comportamento pode ser explicado pela menor viscosidade (grau API em torno de 16.0) do óleo biodegradado (óleo D), facilitando a preparação das misturas. Além disso, durante o processo de mistura dos óleos, utilizou-se um banho de aquecimento com temperatura controlada, em torno de 30°C, para garantir uma boa homogeneização.

O gráfico da Figura 5.39 mostra a relação do erro padrão (da proporção estimada obtida pelo método de regressão, Tabela 5.23) em função da proporção experimental para as misturas C/D. Observou-se que a média do erro padrão apresentou comportamento praticamente constante frente às diferentes proporções das misturas C/D.

Observa-se nos gráficos da Figura 5.40 o comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada para as misturas C/D obtidos pelo método de regressão múltipla e de suas respectivas variáveis independentes.

No gráfico da Figura 5.40a, verificou-se que a estimativa da proporção estimada pelo método de regressão múltipla para as misturas C/D apresentou comportamento mais satisfatório do que foi observado anteriormente para as misturas A/B, no qual o valor obtido para a média do erro padrão foi de 8.7% contra 6.3% para as misturas C/D. Este valor obtido para a média do erro padrão confirma a eficiência e a confiabilidade da aplicação do método de regressão múltipla seqüencial no estudo da estimativa da contribuição do óleo não-biodegradado em misturas de óleos.

Neste estudo de caso, observou-se que, com exceção da variável independente hopanos/esteranos, todas as demais apresentaram valores de erro padrão próximos ao obtido pelo método de regressão, sugerindo que houve uma maior influência na variabilidade da variável dependente (proporção estimada) por parte destas variáveis independentes.

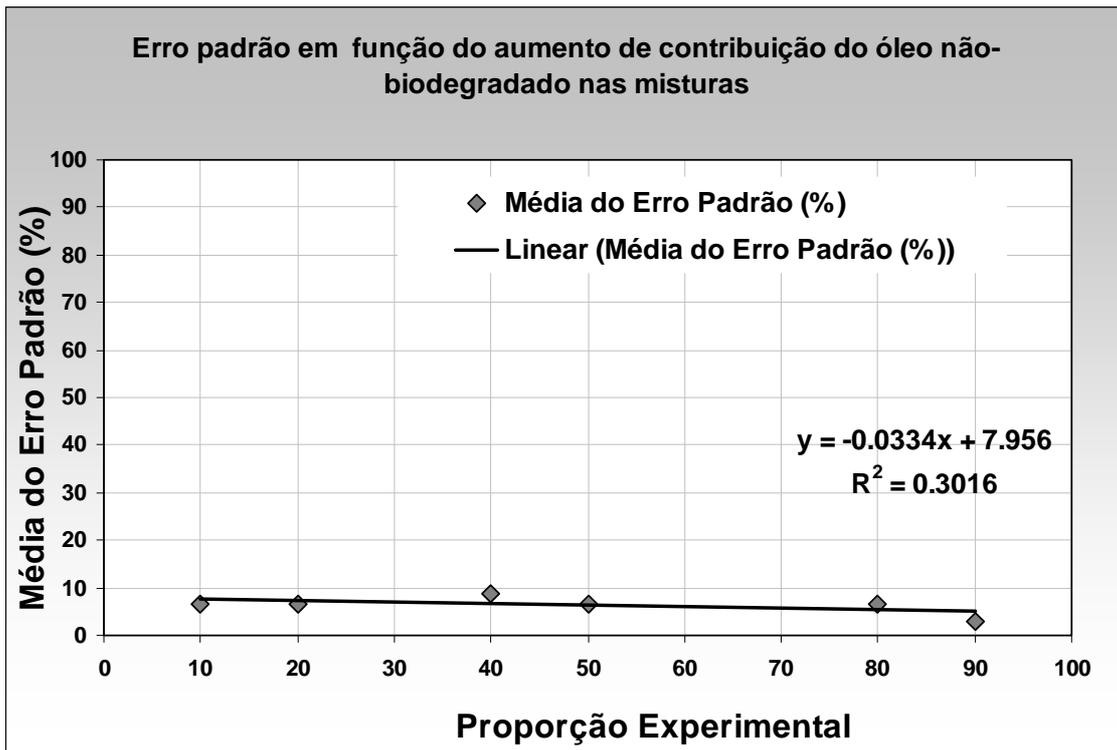


Figura 5.39: Comportamento do erro padrão (%) em função do aumento da contribuição do óleo não-biodegradado nas misturas C/D.

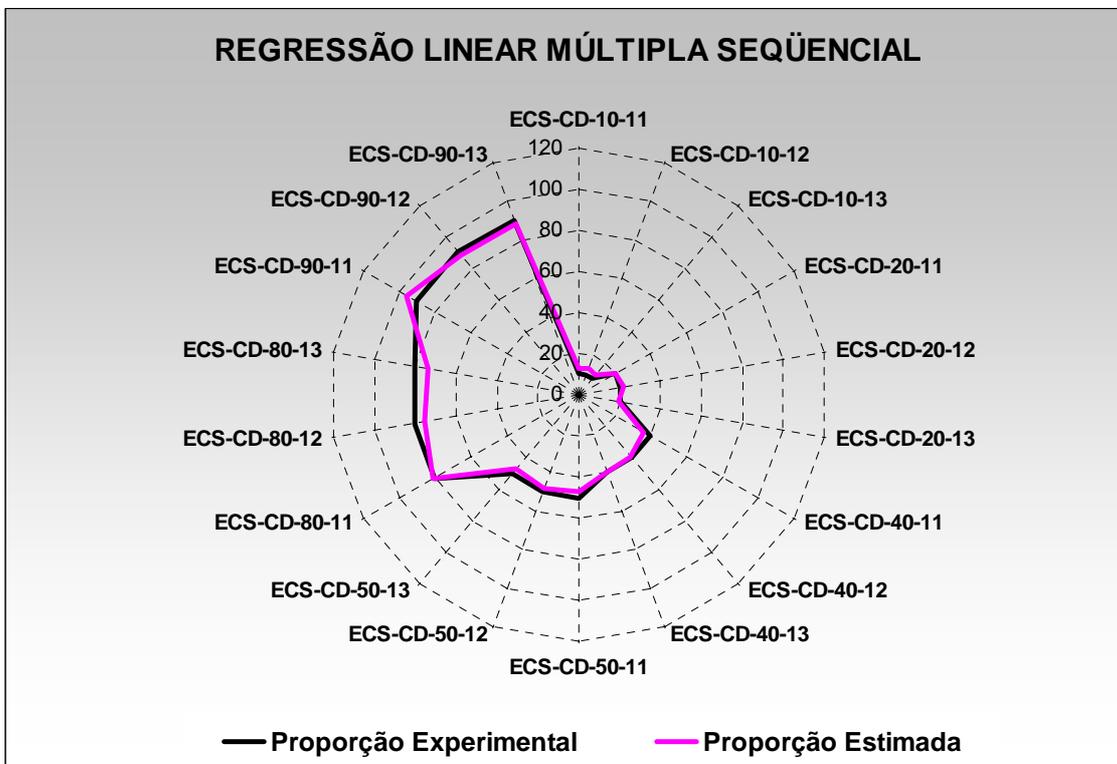


Figura 5.40a: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo método de regressão para as misturas C/D.

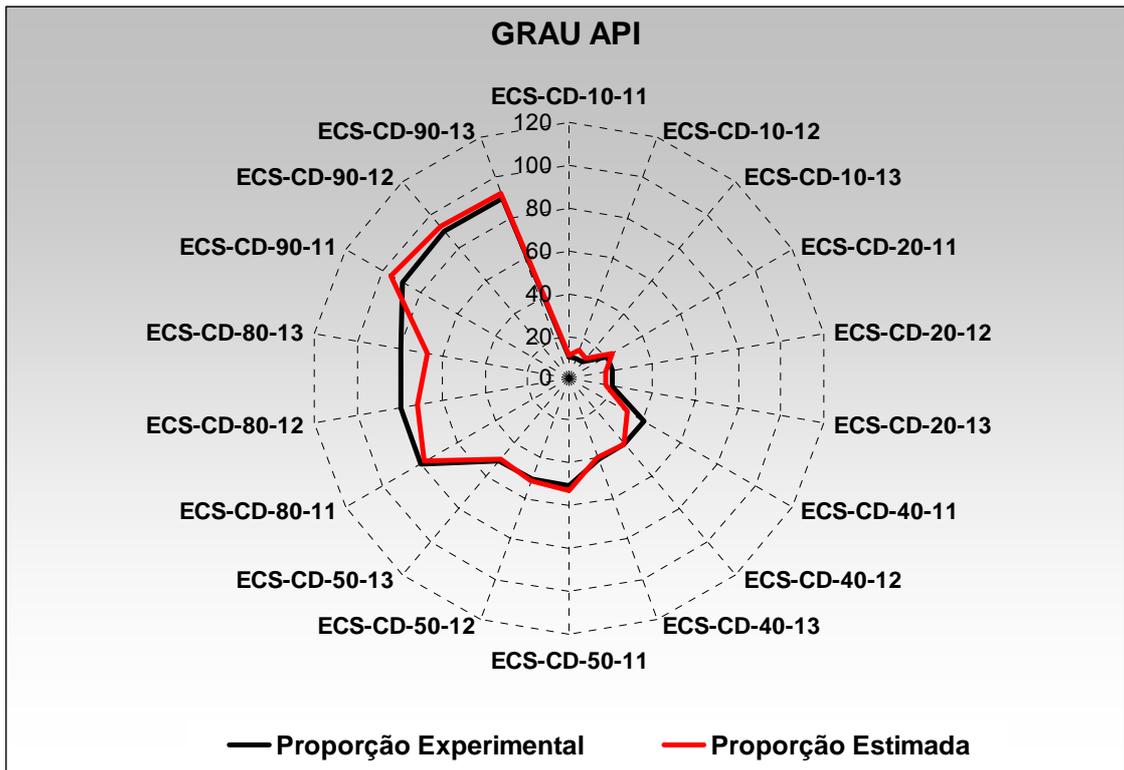


Figura 5.40b: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo grau API para as misturas C/D.

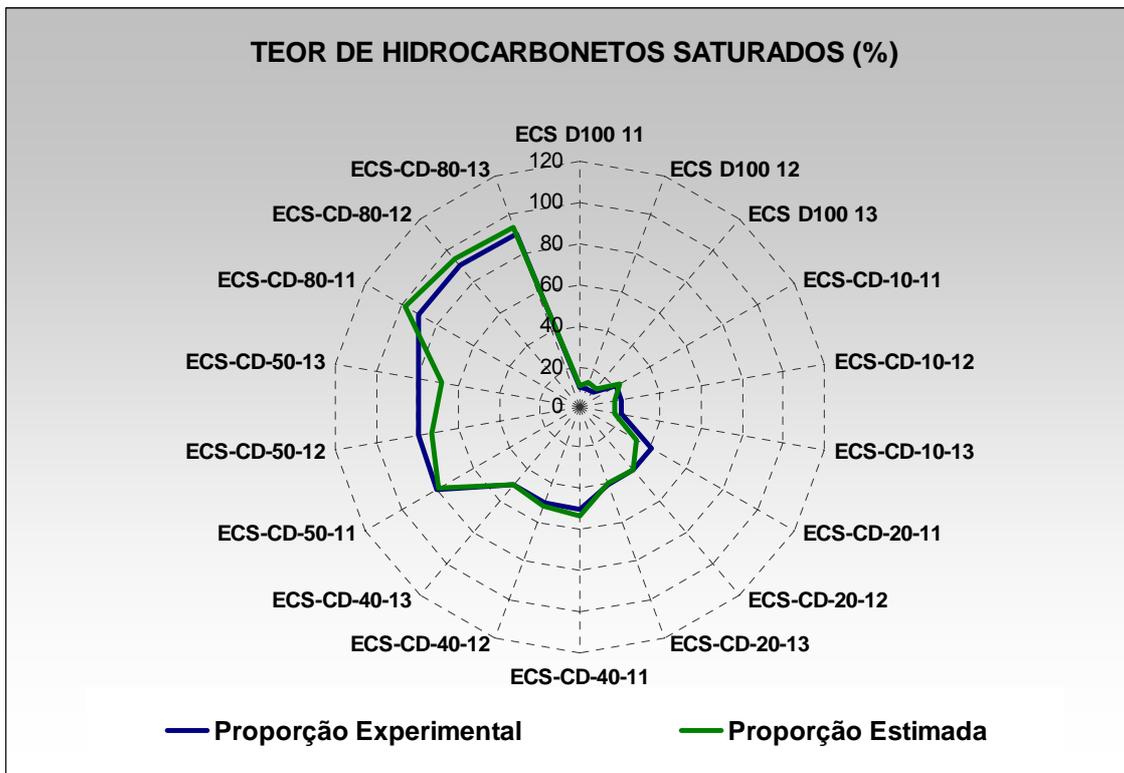


Figura 5.40c: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pelo teor de hidrocarbonetos saturados (%) para as misturas C/D.

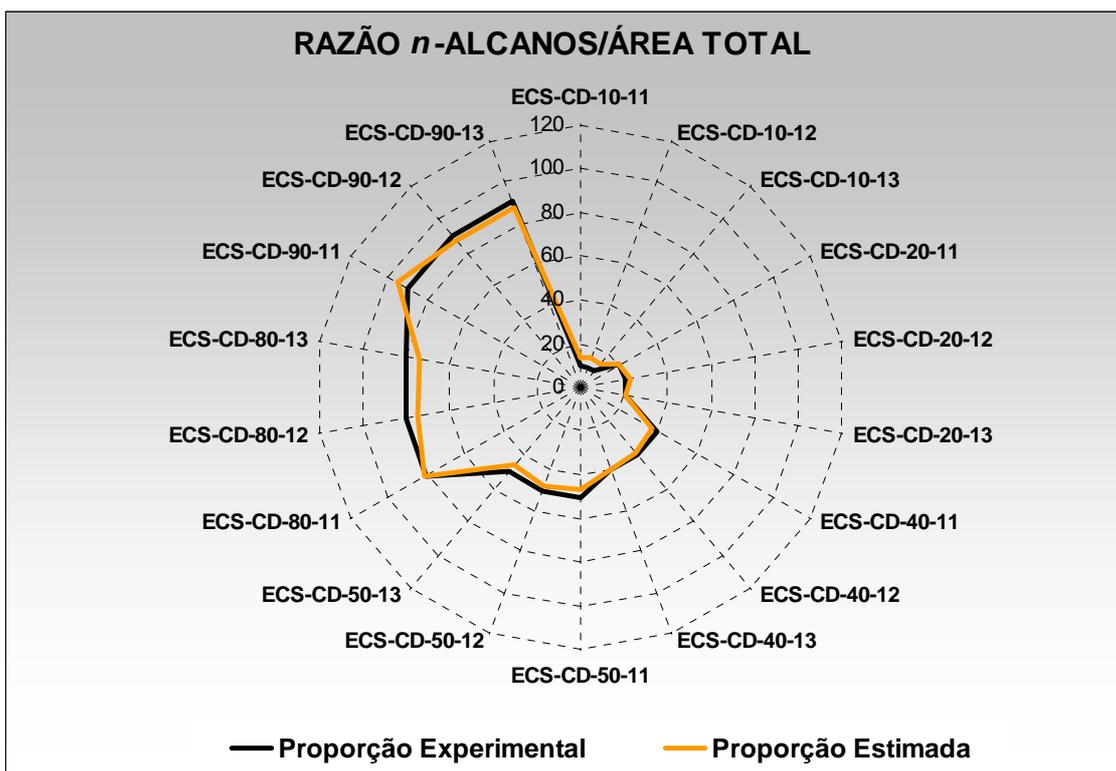


Figura 5.40d: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pela razão *n*-alcanos/área total para as misturas C/D.

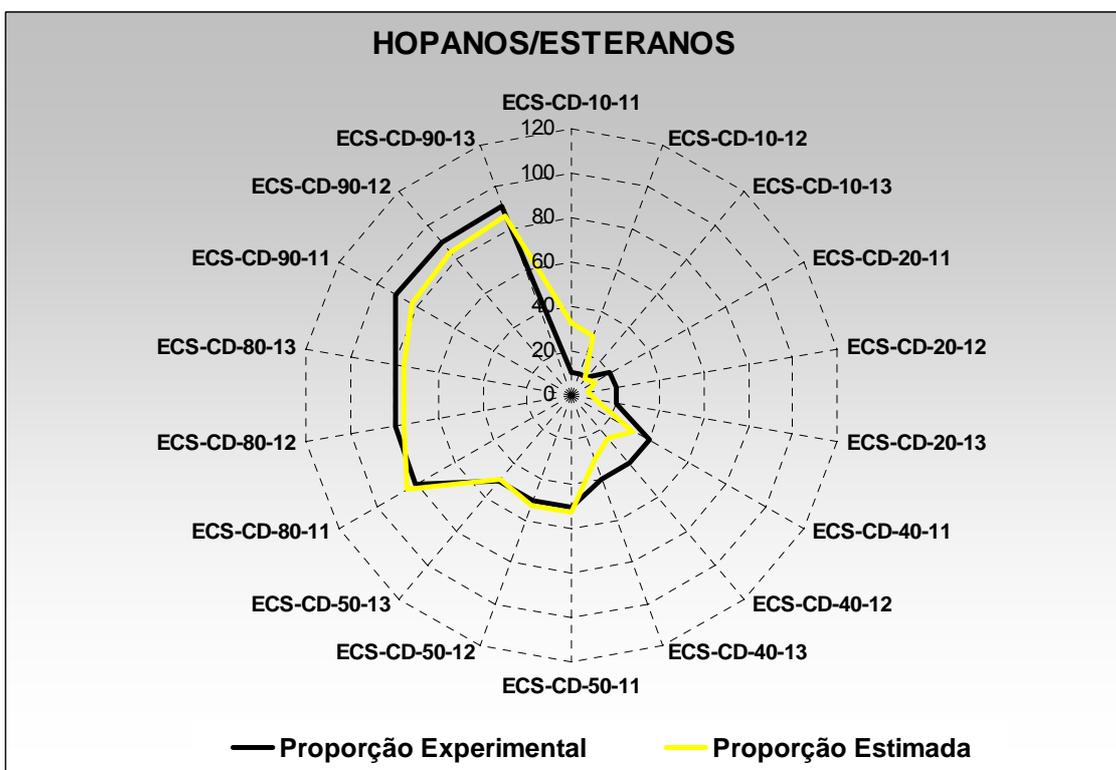


Figura 5.40e: Comparação do comportamento dos valores da proporção experimental e da proporção estimada obtidos pela razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos para as misturas C/D.

Tabela 5.23: Valores da proporção estimada das misturas C/D a partir da equação proposta pelo modelo de regressão linear.

		REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA SEQUENCIAL (*)						
Amostras	Proporção Experimental	Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	Média do Erro Padrão (%)
ECS CD 10 11		9.8	9.9	9.8	10.0	0.1	1.7	
ECS CD 10 12	10	10.0	10.0	10.0	10.0	0.0	0.2	6.6
ECS CD 10 13		8.2	9.1	8.2	10.0	1.2	17.9	
ECS CD 20 11		17.0	18.5	17.0	20.0	2.0	14.5	
ECS CD 20 12	20	19.8	19.9	19.8	20.0	0.1	0.9	6.4
ECS CD 20 13		19.2	19.6	19.2	20.0	0.5	3.8	
ECS CD 40 11		36.6	38.3	36.6	40.0	2.3	8.4	
ECS CD 40 12	40	36.9	38.4	36.9	40.0	2.1	7.6	8.9
ECS CD 40 13		35.7	37.8	35.7	40.0	3.0	10.7	
ECS CD 50 11		46.1	48.0	46.1	50.0	2.7	7.7	
ECS CD 50 12	50	47.6	48.8	47.6	50.0	1.6	4.7	6.4
ECS CD 50 13		46.5	48.2	46.5	50.0	2.4	6.9	
ECS CD 80 11		77.3	78.6	77.3	80.0	1.8	3.2	
ECS CD 80 12	80	76.3	78.1	76.3	80.0	2.5	4.5	6.6
ECS CD 80 13		70.3	75.1	70.3	80.0	6.8	12.1	
ECS CD 90 11		89.0	89.5	89.0	90.0	0.7	1.1	
ECS CD 90 12	90	85.1	87.5	85.1	90.0	3.4	5.3	2.9
ECS CD 90 13		87.9	89.0	87.9	90.0	1.4	2.2	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>6.3%</b>

(\*)ProporçãoEstimada= 2.489+(Grau API\*(-10.861))+(Saturados(%)\*7.597)+((n-alcanos/área total)\*9.486)+((Hopanos/Esteranos)\*(-0.428))

(\*\*) Erro= ((μ - x)/μ)\*100

Tabela 5.24: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função do grau API.

Amostras	Proporção Experimental	GRAU API (*)						
		Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	Média do Erro Padrão (%)
ECS CD 10 11		10.7	10.3	10.0	10.7	0.5	7.0	
ECS CD 10 12	10	13.6	11.8	10.0	13.6	2.5	36.0	23.1
ECS CD 10 13		12.6	11.3	10.0	12.6	1.8	26.2	
ECS CD 20 11		23.0	21.5	20.0	23.0	2.1	15.3	
ECS CD 20 12	20	17.2	18.6	17.2	20.0	1.9	13.9	14.3
ECS CD 20 13		17.2	18.6	17.2	20.0	1.9	13.9	
ECS CD 40 11		31.2	35.6	31.2	40.0	6.1	21.8	
ECS CD 40 12	40	40.2	40.1	40.0	40.2	0.1	0.5	7.7
ECS CD 40 13		39.6	39.8	39.6	40.0	0.2	0.9	
ECS CD 50 11		52.3	51.2	50.0	52.3	1.6	4.7	
ECS CD 50 12	50	50.8	50.4	50.0	50.8	0.6	1.7	2.5
ECS CD 50 13		49.4	49.7	49.4	50.0	0.3	1.1	
ECS CD 80 11		77.7	78.9	77.7	80.0	1.5	2.7	
ECS CD 80 12	80	71.6	75.8	71.6	80.0	5.9	10.5	10.0
ECS CD 80 13		66.5	73.2	66.5	80.0	9.5	16.8	
ECS CD 90 11		96.1	93.0	90.0	96.1	4.3	6.8	
ECS CD 90 12	90	93.0	91.5	90.0	93.0	2.1	3.3	4.1
ECS CD 90 13		92.0	91.0	90.0	92.0	1.4	2.3	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>10.3%</b>

(\*) Proporção Estimada =  $-131.0 + 8.3551 * \text{Grau API}$ .

(\*\*) Erro =  $((\mu - x) / \mu) * 100$

Tabela 5.25: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função do teor de hidrocarbonetos saturados (%).

Amostras	Proporção Experimental	TEOR DE HIDROCARBONETOS SATURADOS (*)						
		Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	Média do Erro Padrão (%)
ECS CD 10 11		10.2	10.1	10.0	10.2	0.1	2.1	
ECS CD 10 12	10	13.2	11.6	10.0	13.2	2.2	32.2	18.8
ECS CD 10 13		12.2	11.1	10.0	12.2	1.5	22.2	
ECS CD 20 11		22.8	21.4	20.0	22.8	2.0	14.4	
ECS CD 20 12	20	16.9	18.4	16.9	20.0	2.1	15.3	15.0
ECS CD 20 13		16.9	18.4	16.9	20.0	2.1	15.3	
ECS CD 40 11		31.2	35.6	31.2	40.0	6.2	21.9	
ECS CD 40 12	40	40.4	40.2	40.0	40.4	0.3	1.0	7.8
ECS CD 40 13		39.7	39.8	39.7	40.0	0.1	0.6	
ECS CD 50 11		52.8	51.4	50.0	52.8	2.0	5.6	
ECS CD 50 12	50	51.3	50.6	50.0	51.3	0.9	2.6	8.6
ECS CD 50 13		49.8	49.9	49.8	50.0	0.1	0.3	
ECS CD 80 11		78.8	79.4	78.8	80.0	0.8	1.5	
ECS CD 80 12	80	72.5	76.2	72.5	80.0	5.3	9.3	8.9
ECS CD 80 13		67.2	73.6	67.2	80.0	9.0	15.9	
ECS CD 90 11		97.5	93.7	90.0	97.5	5.3	8.4	
ECS CD 90 12	90	94.3	92.1	90.0	94.3	3.0	4.8	5.6
ECS CD 90 13		93.4	91.7	90.0	93.4	2.4	3.7	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>10.8%</b>

(\*) Proporção Estimada=  $-134.5+5.8875*\text{Saturados} (\%)$

(\*\*) Erro=  $((\mu - x)/\mu)*100$

Tabela 5.26: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função da razão de biomarcadores Hopanos/Esteranos.

Amostras	Proporção Experimental	HOPANOS/ESTERANOS (*)						
		Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	Média do Erro Padrão (%)
ECS CD 10 11	10	32.6	21.3	10.0	32.6	16.0	226.4	137.1
ECS CD 10 12		28.0	19.0	10.0	28.0	12.7	180.5	
ECS CD 10 13		9.5	9.7	9.5	10.0	0.3	4.5	
ECS CD 20 11	20	11.9	15.9	11.9	20.0	5.6	40.1	48.9
ECS CD 20 12		7.5	13.7	7.5	20.0	8.7	62.1	
ECS CD 20 13		11.0	15.5	11.0	20.0	6.3	44.6	
ECS CD 40 11	40	31.8	35.9	31.8	40.0	5.7	20.4	27.2
ECS CD 40 12		25.4	32.7	25.4	40.0	10.2	36.3	
ECS CD 40 13		30.0	35.0	30.0	40.0	7.0	24.9	
ECS CD 50 11	50	52.4	51.2	50.0	52.4	1.7	4.8	3.2
ECS CD 50 12		52.4	51.2	50.0	52.4	1.7	4.8	
ECS CD 50 13		49.9	49.9	49.9	50.0	0.0	0.0	
ECS CD 80 11	80	84.5	82.3	80.0	84.5	3.2	5.7	4.9
ECS CD 80 12		76.3	78.1	76.3	80.0	2.6	4.5	
ECS CD 80 13		76.3	78.1	76.3	80.0	2.6	4.5	
ECS CD 90 11	90	81.9	85.9	81.9	90.0	5.6	8.9	6.3
ECS CD 90 12		84.6	87.3	84.6	90.0	3.7	5.9	
ECS CD 90 13		86.1	88.0	86.1	90.0	2.7	4.3	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>37.9%</b>

(\*) Proporção Estimada= 214.47-8.988\*(Hopanos/Esteranos).

(\*\*) Erro=  $((\mu - x)/\mu)*100$

Tabela 5.27: Valores da proporção estimada das misturas C/D em função da razão *n*-alcanos/área total.

Amostras	Proporção Experimental	<i>n</i> -ALCANOS/ÁREA TOTAL (*)						
		Proporção Estimada	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão (%) (**)	Média do Erro Padrão (%)
ECS CD 10 11		12.9	11.5	10.0	12.9	2.1	29.9	
ECS CD 10 12	10	13.3	11.6	10.0	13.3	2.3	33.4	29.0
ECS CD 10 13		12.3	11.1	10.0	12.3	1.6	23.7	
ECS CD 20 11		21.2	20.6	20.0	21.2	0.9	6.3	
ECS CD 20 12	20	24.3	22.1	20.0	24.3	3.0	21.8	15.4
ECS CD 20 13		23.6	21.8	20.0	23.6	2.5	18.0	
ECS CD 40 11		40.3	40.1	40.0	40.3	0.2	0.9	
ECS CD 40 12	40	40.7	40.3	40.0	40.7	0.5	1.8	1.5
ECS CD 40 13		39.3	39.6	39.3	40.0	0.4	1.6	
ECS CD 50 11		48.7	49.3	48.7	50.0	0.8	2.4	
ECS CD 50 12	50	50.3	50.1	50.0	50.3	0.2	0.6	1.4
ECS CD 50 13		49.4	49.7	49.4	50.0	0.4	1.1	
ECS CD 80 11		79.0	79.5	79.0	80.0	0.6	1.1	
ECS CD 80 12	80	78.5	79.2	78.5	80.0	1.0	1.8	4.2
ECS CD 80 13		72.3	76.1	72.3	80.0	5.3	9.5	
ECS CD 90 11		90.8	90.4	90.0	90.8	0.6	0.9	
ECS CD 90 12	90	86.8	88.4	86.8	90.0	2.2	3.5	1.6
ECS CD 90 13		89.7	89.8	89.7	90.0	0.2	0.3	
<b>Média Final do Erro Padrão (%)</b>								<b>8.8%</b>

(\*) Proporção Estimada =  $-3.537+9.8243*(n\text{-alcanos}/\text{área total})$ .

(\*\*) Erro =  $((\mu - x)/\mu)*100$

# Capítulo 6

## Conclusões

Considerando os principais objetivos deste trabalho, que consiste em compreender melhor as características geoquímicas de misturas entre petróleos biodegradados e não-biodegradados e propor uma metodologia que permita estimar a porcentagem de contribuição de cada um destes óleos na mistura, utilizando resultados obtidos por análises geoquímicas de rotina, pode-se concluir que:

O estudo desenvolvido sobre as características geoquímicas de misturas de óleos é válido somente para óleos (*end-members*) de mesma origem, ou seja, de mesma rocha geradora e do mesmo intervalo de grau de maturação térmica.

Dentre os parâmetros geoquímicos que avaliam as propriedades físico-químicas do petróleo, verificou-se que o grau API (densidade específica) e o teor de hidrocarbonetos saturados (%) expressaram variações significativas frente às diferentes proporções das misturas A/B e C/D, devido ao aumento progressivo da contribuição do óleo não-biodegradado colaborar para o aumento da concentração de hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular, resultando na diminuição da densidade específica final das misturas e conseqüentemente no aumento do grau API, conforme anteriormente descrito no capítulo 3. Portanto, é possível estabelecer uma estimativa razoável das

proporções entre petróleos biodegradados e não-biodegradados em misturas a partir da correlação do grau API e do teor de hidrocarbonetos saturados (%).

As razões de *n*-alcanos, isoprenóides/*n*-alcanos e pristano/fitano obtidos por cromatografia em fase gasosa (CG) não foram adequadas para estimar a proporção da contribuição do óleo biodegradado em misturas, pois a presença destes compostos nas misturas está diretamente relacionada com a contribuição do óleo não-biodegradado, uma vez que no óleo biodegradado não se verifica a presença de tais compostos.

A abundância da *UCM* apresentou um aumento progressivo frente ao aumento da porcentagem de contribuição do óleo biodegradado nas misturas.

A razão *n*-alcanos/área total, que é inversamente proporcional à abundância de *UCM* nas misturas, foi considerada uma das razões que mais contribuiu para estimar a porcentagem de contribuição entre os óleos biodegradados e não-biodegradados nas misturas. O aumento da contribuição do óleo biodegradado nas misturas resulta no decréscimo dos valores da razão de *n*-alcanos/área total devido à baixa concentração de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos) presentes neste óleo, evidenciando a presença da *UCM*. Portanto, verificou-se que valores abaixo de 6,0% para esta razão estão diretamente relacionados à uma maior contribuição do óleo biodegradado nas misturas.

As razões de biomarcadores específicas para processo de biodegradação, obtidas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), apresentaram um comportamento não linear frente ao aumento da contribuição do óleo biodegradado em misturas de óleos.

As razões de biomarcadores que mais se destacaram para estimar a proporcionalidade entre petróleos biodegradados e não-biodegradados em misturas de óleos foram: hopanos/esteranos, 25-norhopano/ $C_{30}$ hopano,  $C_{29}$ -25-norhopano/ $C_{29}$ hopano, terpanos tricíclicos/hopanos,  $C_{23}$ -terpano tricíclico/hopanos,  $C_{24}$ -terpano tetracíclico/hopanos, diasteranos/esteranos regulares.

Como esperado, a razão referente aos compostos tetracíclicos poliprenóides/C<sub>27</sub>-diasteranos (TPP) não apresentou variação com o aumento da proporção do óleo não-biodegradado na mistura.

Os resultados obtidos pela análise elementar não apresentaram variações frente o aumento da proporção de contribuição do óleo não-biodegradado nas misturas, com exceção do Ni, V e S.

A razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) para os óleos estudados não foi adequada para estimar a porcentagem de contribuição do óleo não-biodegradado nas misturas devido ao fato de apresentarem valores muito próximos.

A aplicação do método de regressão linear múltipla seqüencial mostrou ser uma ferramenta promissora para o estudo da estimativa da porcentagem de contribuição do óleo não-biodegradado em misturas de óleos, dentro de uma pequena margem de erro. Verificou-se que os resultados da proporção estimada obtidos pelo método de regressão apresentaram valores semelhantes aos valores da proporção experimental para as misturas A/B e C/D, cuja média final do erro padrão obtido foi de aproximadamente 9% e 6%, respectivamente.

No presente trabalho, a equação proposta pelo método de regressão consiste em testar dependências cumulativas de uma única variável dependente (proporção estimada das misturas) em relação a diversas variáveis independentes (grau API, teor de hidrocarbonetos saturados (%), razão de *n*-alcanos/área total e razão de hopanos/esteranos). Portanto, a proporção estimada das misturas pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$\text{Proporção Estimada} = \alpha_0 + (\text{Grau API} * \alpha_1) + (\text{Saturados (\%)} * \alpha_2) + (\text{n-alcanos/área total} * \alpha_3) + (\text{Hopanos/Esteranos} * \alpha_4) + \varepsilon \quad (6.1)$$

onde:

- $\alpha_0 - \alpha_4$  são os coeficientes;

- $\varepsilon$  consiste no erro, ou seja, a variabilidade em Y não explicada pela relação linear.

Finalmente, de acordo com os resultados dos experimentos realizados para avaliação dos métodos de evaporação do solvente das frações de hidrocarbonetos saturados do petróleo, verificou-se que o procedimento adotado no experimento III, que envolve evaporação parcial do solvente frente a um fluxo contínuo de nitrogênio com temperatura controlada ( $T < 40^{\circ}\text{C}$ ) até um volume pré-estabelecido de 0.5 mL, foi o que apresentou resultados mais satisfatórios referentes à preservação dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular na faixa de  $n\text{-C}_8$  a  $n\text{-C}_{19}$ . Portanto, conclui-se que quanto menor for o tempo de exposição das amostras ao ambiente, menor será a perda dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular, preservando desta forma, a assinatura original das amostras e aumentando a confiabilidade dos resultados obtidos.

# Sugestões

- Aplicar o método de regressão sugerido neste trabalho em misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados (*end-members*) em diferentes proporções além das que foram preparadas,
- Avaliar o desempenho do método de regressão para estimar a porcentagem de contribuição do óleo biodegradado em misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados (*end-members*) provenientes de outras áreas, ou seja, de outras bacias sedimentares.

# Referências Bibliográficas

- AHMED, M. & GEORGE, S.C., (2004): *Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analysis*. Organic Geochemistry, vol. 35, pp.137-155.
- ALBERDI, M., MOLDOWAN, J.M., PETERS, K.E. & DAHL, J.E., (2001): *Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela*. Organic Geochemistry, vol.32, pp.181-191.
- AQUINO NETO, F. R., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P. & OURISSON, G., (1982): *Novel tricyclic terpanes (C<sub>19</sub>, C<sub>20</sub>) in sediments and petroleums*. Trahedron Letters, vol.23, pp.2027-2030.
- AQUINO NETO, F.R., TRENDEL, J.M., RESTLE, A., CONNAN, J. & ALBRECHT, P., (1983), *Occurrence and formation of tryciclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums*. In: *Advances in Organic Geochemistry, (1979)*, (Edited by BjΦroy, M. et al.), Wiley, Chichester, pp.659-667.
- AQUINO NETO, F.R., CARDOSO, J.N., RODRIGUES, R. & TRINDADE, L.A.F., (1986): *Evolution of tricyclic alkanes in the Espírito Santos Basin, Brazil*, Geochim. Cosmochim. Acta, vol.50, nº9, pp.2069-2072.
- AQUINO NETO, F.R., NUNES, D.S.S., (2003): *Cromatografia: Princípios básicos e técnicas afins*. Editora Interciência Ltda. Rio de Janeiro.
- BAILEY, N.J.L., KROUSE, H.R., EVANS, C.R. & ROGERS, M.A, (1973): *Alteration of crude oil by waters and bacterial evidence from geochemical and isotopic studies*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, vol. 57, pp.1276-1290.

- BARKER, F. & FRIEDMAN, I., (1969): *Carbon isotopic in pelites of the Precambrian Uncompahgre formation, Needle Mountains, Colorado*. Geol. Soc. Amer. Bull., vol.80, pp.1403-1408.
- BARKER, C., (1984): *Origin of Petroleum*. In: Gragson, M. & Eckroth, D., Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>o</sup> ed., New York, John Wiley and Sons, pp. 113-118.
- BÉHAR, F. & VANDENBROUCKE, M., (1986): *Représentation chimique de la structure des kérogènes et des asphaltènes en fonction de leur origine et de leur degré d'évolution*. Revue de L'Institut Français du Pétrole, vol.41, n<sup>o</sup>2, pp.173-188.
- BLANC, P. & CONNAN, J., (1994): *Preservation, degradation and destruction of trapped oil*. Magoon, L.B. & Dow, W.G. (eds.), *The petroleum system from source to trap*: AAPG Memoir 60, pp.237-247.
- BUCHÉB, J.A. & RODRIGUES, F.S., (1997): *Aspectos práticos relativos ao procedimento de geração de curvas sintéticas de perfis por meio de regressão*. Petrobras–E&P/GEREX/GESUB.
- CASSANI, F. & EGLINTON, G., (1986): *Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy oils*. Chemical Geology, vol.56, pp.167-183.
- CERQUEIRA, J.R., LANDAU, L., LOPES, J.P., TRINDADE, L.A.F. & MELO, C.B., (2002): *Caracterização da qualidade e grau de misturas dos óleos utilizando parâmetros físico-químicos*. Projeto CTPetro 788, Relatório final.
- CHANG, H. K. & KOWSMANN, R. O., (1987): *Interpretação Genética das Seqüências Estratigráficas das Bacias da Margem Continental Brasileira*. Revista Brasileira de Geociências, vol.17, pp. 74-80.

- CHANG, H. K., KOWSMANN, R. O. & FIGUEIREDO, A. M. F., (1991): *Novos Conceitos Sobre o Desenvolvimento das Bacias do Leste Brasileiro*. In: RAJA GABAGLIA, G.P. & MILANI, E.J. (eds.), *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. Petrobrás, Rio de Janeiro, pp. 269-289.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S., (1997): *Introdução a Métodos Cromatográficos*. Editora Unicamp. São Paulo.
- CONNAN, J., RESTLE, A. & ALBRECHT, P., (1980): *Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin*, *Physics and Chemistry of the Earth*, vol.12, pp.1-17.
- CONNAN, J., (1984): *Biodegradation of crude oil in reservoir*. In: BROOKS, J. & WELTE, D.H., (eds.), *Advances in petroleum Geochemistry*: London, Academic Press, vol.1, pp.299-335.
- CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS (2004). Disponível em: < <http://www.agilent.com>. Acesso em 28 de junho de 2004.
- DE GRANDE, S.M.B., AQUINO NETO, F.R. & MELLO, M.R., (1993): *Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum*, *Organic Geochemistry*, vol. 20, pp.1039-1047.
- DIAS, J.L., SCARTON, J.C., ESTEVES, F.R., CARMINATTI, M. & GUARDADO, L.R., (1990): *Aspectos Tectono-Sedimentar e a Ocorrência de Hidrocarbonetos na Bacia de Campos*. *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. Petrobrás S/A. pp.333-360.
- DURAND, B., (2003): *The History of Organic Geochemistry*. *Oil & Gas. Science and Technology-Rev. IFP*, vol.58, nº2, pp.203-231.

- EGLINTON, G. & CALVIN, M., (1967): *Chemical fossils*. Scientific American, vol.26, pp.32-43.
- ELLIOTT, J. J. & MELCHIOR, M. T., (1984): *Petroleum; Composition*. In: Gragson, M. & Eckroth, D. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 3<sup>o</sup> ed. New York, John Wiley and Sons, pp 119-131.
- ESPECTROMETRIA DE MASSAS (2004). Disponível em: <  
<http://www.aga.com.br>. Acesso em 28 de junho de 2004.
- GONZÁLES, M.A.S., (1999): *Coeficiente de correlação (R)*. Universidade Unisinos. <http://inf.inisinos.br/~gonzales/valor/inferenc/testes.html>.
- 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, vol.64, No.7, pp.1249-1263.
- GROB, K. & GROB, G., (1981): *Testing Capillary Gas Chromatographic Columns*. Journal of Chromatography, vol.219, pp. 13-20.
- GUARDADO, L.R., GAMBOA, L.A.P., & LUCCHESI, C.F., (1989): *Petroleum Geology of the Campos Basin: Brazil, A model for a producing Atlantic Type Basin*. In EDWARDS, J.D., & SANTOGROSSI, P.A., (eds.), Divergent/Passive Margins Basins, AAPG Memoir 48, pp.3-89.
- GUARDADO, L.R., SPADINI, A.R., MELLO, M.R. & BRANDÃO, J.S.L., (1997): *Petroleum System of the Campos Basin, Brazil*. AAPG/ABGP Hedberg Research Symposium. Petroleum System of the South Atlantic Margim, Rio de Janeiro, Brasil. Abstract.

- GUARDADO, L.R., SPADINI, A.R., BRANDÃO, J.S.L. & MELLO, M.R., (2000): *Petroleum system of Campos Basin*. In: MELLO, M.R. and KATZ, B.J. (eds.), *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir 73*, pp.317-324.
- RANGEL, H.D., FRANCISCO, A.L.M., FERNANDO, R.E. & FLÁVIO, J.F., (1994): *Boletim de Geociências da Petrobras*. vol.8, nº 1, pp.206.
- HOEFS, J., (1980): *Stable Isotope Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, pp.208.
- HOLBA, A.G., TEGELAAR, E., ELLIS, L., SINGLETARY, M.S. & ALBRECHT, P., (2000): *Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input*. *Geology*, vol.28, pp. 251-254.
- HOWELL, V.J., CONNAN, J. & ALDRIDGE, A.K., (1984): *Tentative identification of demethylated tricyclic terpanes in nonbiodegraded and slightly biodegraded crude oils from the Los Llanos Basin, Colombia*. In: *Advances in Organic Geochemistry, 1983*, (eds). SCHENCK, P.A., de LEEUW, J.W., LIJIMBACH, G.W.M., Oxford: Pergamon, pp.83-92.
- HUANG. H., LARTER, S.R., BOWLER, B.F.J. & OLDENBURG, T.B.P. (2004): *A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe Basin, NE China*. *Organic Geochemistry*, vol.35, pp.299-316.
- HUNT, M. J., (1996): *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2<sup>nd</sup>., New York, W.H. Freedman.
- LANDIN, P. M. B., (1990): *Análise Estatística Multivariada de Dados Geológicos*. Regressão Múltipla, UNESP – Universidade Federal de Rio Claro, SP.

- LARTER, S.R., WILHELMS, A., HEAD, I., KOOPMANS, M., APLIN, DI PRIMIO, R., ZWACH, C., ERDMANN, M. & TELNAES, N., (2003): *The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: (part 1) biodegradation rates in petroleum reservoirs*. Organic Geochemistry, vol.34, pp.601-613.
- LEWAN, M. D., (1993): *Primary oil migration and expulsion as determined by hydrous pyrolysis*. In: Proceedings of the 13<sup>th</sup> World Petroleum Congress, vol.2, pp.419-442, Buenos Aires.
- LEYTHAEUSER, D., SCHAEFER, R.G., CORNFORD, C. & WEINER, B., (1979): *Generation and migration of light hydrocarbons (C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>) in sedimentary basins*. Organic Geochemistry, vol.1, pp.191-204.
- LOPES, J.P., (2002): *Estimativa do grau API e viscosidade dos petróleos durante a etapa de perfuração de poços na Bacia de Campos, a partir de indícios de óleos extraídos de amostras de calha e testemunhos*, Dissertação de mestrado, UFRJ-COPPE, Brasil, pp.75-76.
- MAGOON, L.B. & DOW, W.G., (1994): *The petroleum system-from source to trap*. AAPG Memoir 60, pp.3-23.
- MCKIRDY, D.M. & POWELL, T.G., (1974): *Metamorphic alteration of carbon isotopic composition in ancient sedimentary organic matter: New evidence from Australia and South Africa*. Geol. vol.2, pp. 591-596.
- MEISTER, E.M., (1994): *Historical Geology of Petroleum in Campos Basin, Brazil*. AAPG Annual Meeting, San Francisco. Abstract.

MELLO. C.S.B., (2001): *O Uso de Elementos Farejadores e Indicadores na Detecção de Pluma de Contaminação de Gasolina na Zona Saturada e Não-Saturada do Lençol Freático, no Grupo Barreiras, Estado do Rio de Janeiro*. Tese de Doutorado, UFF, Brasil, pp. 69-86.

MELLO. C.S.B., (2004): Comunicação pessoal.

MELLO, M.R., GAGLIANONE, P.C., BRASSEL, S.C. & MAXWELL, J.R., (1988): *Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils*. Marine and Petroleum Geology, (in press).

MELLO, M.R.; MOHRIAK, W.U.; KOUTSOUKOS, E.A.M., HART, M.B.; BRASSEL, S.C. & MAXWELL, J.R., (1989): *Late Cretaceous anoxic events in the Brazilian continental margin*. Organic Geochemistry, vol.14, pp.529-542.

MELLO, M.R., MOHRIAK, W.U., KOUTSOUKOS, E.A.M. & BACOCOLI, G., (1994): *Selected Petroleum Systems in Brazil*. In: MAGOON, L.B. & DOW, W.G., eds., The petroleum system from source to trap: AAPG Memoir 60, pp.449-512.

MILANI, E.J., BRANDÃO, J.A.S.L., ZALAN, P.V., (2000): *Petroleum in the Brazilian continental margin: geology, exploration, results and perspectives*. Revista Brasileira de Geofísica, vol.18, nº3, pp.352-396.

MOLDOWAN, J.M. & SEIFERT, W.K., (1983): *Identification of extended series of tricyclic terpanes in petroleum*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol.47, pp.1531-1534.

- NEIVA, J., (1983): *Conheça o petróleo e outras fontes de energia*. 4<sup>o</sup> ed. Rio de Janeiro, Ao Livro técnico, pp.328.
- NORTH, F.K., (1985): *Petroleum Geology*. Boston: UNWIN HYMAN, pp.631.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P. & ROHMER, M., (1984): *The microbial origin of fossil fuel*. Scientific American, vol.251, pp.709-729.
- PELET, R., BEHAR, F. & MONIN, J. C., (1985): *Resins and asphaltenes in the generation and migration of petroleum*. Institut Français du Pétrole, Géologie n<sup>o</sup> 27363, Projet L31 06001, pp.27,14il.
- PENTEADO. H.L.B., (2004): Comunicação pessoal.
- PETERS, K. E. & MOLDOWAN, J. M., (1991): *Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum*. Organic Geochemistry, vol.17, pp.47-61.
- PETERS, K.E. & MOLDOWAN, J.M., (1993): *The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*: New York. Englewood Cliffs e Prentice Hall, NJ.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., McCAFFREY, M.A. & FAGO, F., (1996): *Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics*. Organic Geochemistry, vol.24, pp.765-783.
- PETERS, K.E., (2000): *Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations*. Organic Geochemistry, vol. 31, pp.497-507.

- PHILP, R.P., (1985): *Biological Markers in Fossil Fuel Production*. Mass Spectrometry Reviews, vol.4, pp.1-54.
- PHILP, R.P. & TRINDADE, L.A.F., (1986): *Report on geochemical analysis of oils and source rocks from the Campos Basin, Brazil*. Internal Report. Norman, University of Oklahoma.
- PHILP, R.P. & LEWIS, C.A., (1987): *Organic geochemistry of biomarkers*, Ann.Rev. Earth Planet. Sci, vol.15, pp.363-395.
- RADKE, M., WILLSH, H. & WELTE, D.H., (1985): *Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography, vol.349, pp.439-446.
- ROHMER, M., BISSERT, P. & NEUNLIST, S. (1992): *The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils*. In Biological Markers in Sediments and Petroleum (Edited by Moldowan, J.M., Albrecht, P. & Philp, R. P.), pp.1-17. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- RODRIGUES, R., (1978): *Aplicação dos isótopos estáveis do carbono e oxigênio na exploração do petróleo*. Anais do Primeiro Congresso Brasileiro do Petróleo, vol. 1, pp. 12-22. Rio de Janeiro, IBP.
- RÖLING, W.F.M., HEAD, I.M. & LARTER, S.R., (2003): *The microbiology of hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs: perspectives and prospects*. Research in Microbiology, vol.154, pp.321-328.
- ROONEY, M.A., VULETICH, A.K. & GRIFFITH, C.E., (1998): *Compound-specific isotope analysis as a tool for characterizing mixed oils: an example from the West of Shetlands area*. Organic Geochemistry, vol.29, nº1-3, pp.241-254.

- SEIFERT, W.K., (1978): *Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.42, pp. 473-484.
- SEIFERT, W.K. & MOLDOWAN, J.M., (1979): *The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.43, pp.111-126.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M. & DEMAISON, G.J., (1984): *Source correlation of biodegraded oils*. In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1983, ed. SCHENCK, P.A., de LEEUW, J.W., LIJIMBACH, G.W.M., Oxford: Pergamon, pp.633-643.
- SEIFERT, W.K. & MOLDOWAN, J.M., (1986): *Use of biological markers in petroleum exploration*. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record*. (Edited by JOHNS, R.B.). *Methods in Geochemistry and Geophysics*, pp. 261-290, Elsevier.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. & MORRILL, T.C., (1994): *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5<sup>o</sup> Edição, Editora Guanabara Koogan S.A. pp.3-39.
- 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*, vol.77, pp.80-383.
- SPEERS, G.C. & WHITEHEAD, S. E., (1969): *Crude Petroleum*. In Eglinton, G., Murphy, M. T. J. (Eds.). *Organic Geochemistry: Methods and Results*. New York: Spring. P., pp.638-675.

- SPEIGHT, J. G., (1985): *Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review*. Revue de L'Institut Français du Pétrole, vol.40, nº1, pp.51-61.
- SPEIGHT, J. G., (1991): *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 2<sup>o</sup> ed. New York, Marcel Dekker.
- STAHL, W., (1977): *Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbons research and exploration*. Chem Geol, vol.20, pp.121.
- SZATMARI, P., (1986): *Controle Tectônico da Origem Inorgânica do Petróleo*. Boletim técnico PETROBRÁS, vol.29, nº1, pp.3-6.
- THOMPSON, K.F.M., (1987): *Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates*. Organic Geochemistry, vol.11, pp.573-590.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H., (1984): *Petroleum Formation and Occurrence*. 2 ed. Berlin: Springer-Verlag.
- TREIBS, A., (1934): *The occurrence of chlorophyll derivatives in an oil shale of the upper Triassic*, Annalen 517, pp. 103-114.
- TRINDADE, L.A.F. & CARMINATTI, M., (1987): *Evidências geoquímicas de migração de hidrocarbonetos na Bacia de Campos*. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Alegre, RS, 1987. Anais. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica, vol. II, pp.343-361.
- VOLKMAN, J. K., ALEXANDER, R., KAGI, R., NOBLE, R.A. & WOODHOUSE, G.W., (1983a): *Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 47, pp.785-794.

VOLKMAN, J. K., ALEXANDER, R., KAGI, R., NOBLE, R.A. & WOODHOUSE, G.W., (1983b): *A Geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, pp.2091-2105.

WAPLES, D. W. & MACHIHARA, T., (1991): *Biomarkers for Geologists*. American Association of Petroleum Geologists, Methods in Exploration Series, nº 9.

# Apêndices

# LEGENDA

## 1. Identificação da Amostra

<i>Country</i>	País
<i>Basin</i>	Bacia
<i>Formation</i>	Formação
<i>Field</i>	Campo
<i>Well name</i>	Nome do poço
<i>Lat:</i>	Latitude
<i>Sample</i>	Amostra
<i>Depth</i>	profundidade
<i>Lon:</i>	Longitude

## 2. Parâmetros de Cromatografia Gasosa (CG)

<i>Pristane/Phytane</i>	Pristano/Fitano
<i>Pristane/ nC<sub>17</sub></i>	Pristano/nC <sub>17</sub>
<i>Phytane/ nC<sub>18</sub></i>	Fitano/nC <sub>18</sub>
CPI-1	
17/(17+27)	

## 3. Parâmetros Globais (*bulk*)

<i>API Gravity</i>	Grau API
<i>% Sulfur</i>	Teor de Enxofre (%)
<i>Nickel</i>	Teor de Níquel (%)
<i>Vanadium</i>	Teor de Vanádio (%)
<i>delC13 Whole Oil</i>	Razão Isotópica do Carbono (óleo total)
<i>delC13 Saturates</i>	Razão Isotópica do Carbono (saturados)
<i>delC13 Aromatics</i>	Razão isotópica do Carbono (aromáticos)
<i>% Saturates</i>	Teor de hidrocarbonetos saturados (%)
<i>% Aromatics</i>	Teor de hidrocarbonetos aromáticos (%)
<i>% Res + Asph</i>	Teor de hidrocarbonetos polares (resinas +asfaltenos) (%)

## 4. Razões de Terpanos e Esteranos

Hopanes/Steranes	Hopano/Esteranos
Methyl St/Steranes	Metil Esteranos/Esteranos
Tricyclics/Hopanes	Terpanos tricíclicos/Hopanos
Total Hopanes (ppm)	Concentração total de hopanos em ppm

Ts/(Ts+Tm)	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts)/(18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts)+ 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm))
Norneo/H29	Norneohopano/C <sub>29</sub> .Hopano
H28/H29	C <sub>28</sub> .Hopano/C <sub>29</sub> .Hopano
H29/H30	C <sub>29</sub> Hopano/C <sub>30</sub> Hopano
OL/H30	Oleanano/Hopano
GAM/H30	Gamacerano/Hopano
H35/H34	C <sub>35</sub> .Homohopano (22R+S)/ C <sub>34</sub> .Homohopano (22R+S)
TET/26Tri	Terpano tetracíclico/C <sub>26</sub> -terpano tricíclico
21/23Tri	C <sub>21</sub> -terpano tricíclico/C <sub>23</sub> -terpano tricíclico
26/25Tri	C <sub>26</sub> -terpano tricíclico/C <sub>25</sub> -terpano tricíclico
Total Steranes (ppm)	Concentração total de esteranos em ppm
20S/(20S+20R)St	20S/(20S+20R) Esterano
$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)(20R+S)/(5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)(20R+S)+ 5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)(20R+S))
% 27 $\alpha\beta\beta$ R&S (m/z 218)	5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20R+S-C <sub>27</sub> esterano (%)
% 28 $\alpha\beta\beta$ R&S (m/z 218)	5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20R+S-C <sub>28</sub> esterano (%)
% 29 $\alpha\beta\beta$ R&S (m/z 218)	5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20R+S-C <sub>29</sub> esterano (%)
Dia/REG Cholestanes	Diasteranos/Esteranos Regulares
25NOR/Hopane	25-norhopano/hopano
TPP (m/z 259)	Terpanos tetracíclicos poliprenóides/C <sub>27</sub> -diasteranos
TET24/H30	C <sub>24</sub> -terpano tetracíclico/C <sub>30</sub> .Hopano
H29/C29Ts	C <sub>29</sub> -Hopano/C29-18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano

# **Apêndice I**

## **Sumário Geoquímico**

### **Misturas A/B**



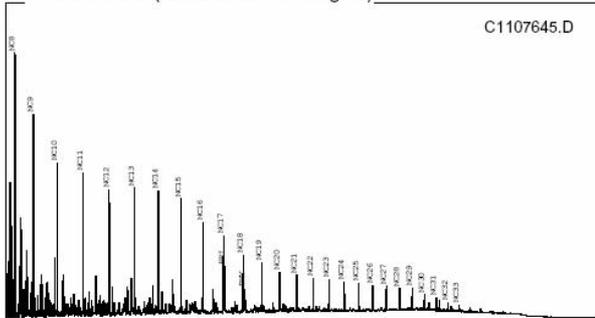
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS A 100 11  
 Lat:

Sample: 020648093  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)



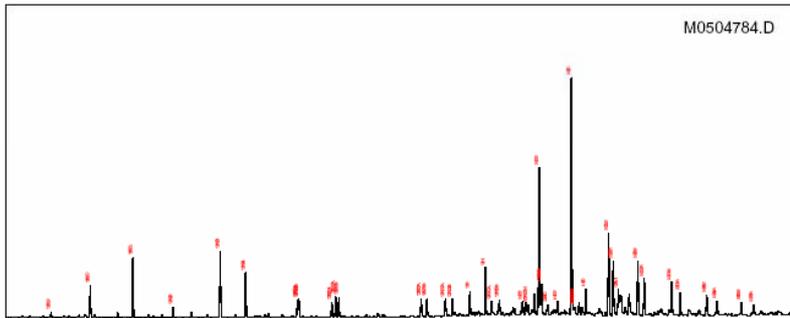
GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.05
Pri/nC17:	0.59
Phy/nC18:	0.38
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.75

Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	53.67
% Aromatics:	24.72
% Res+Asph:	21.60

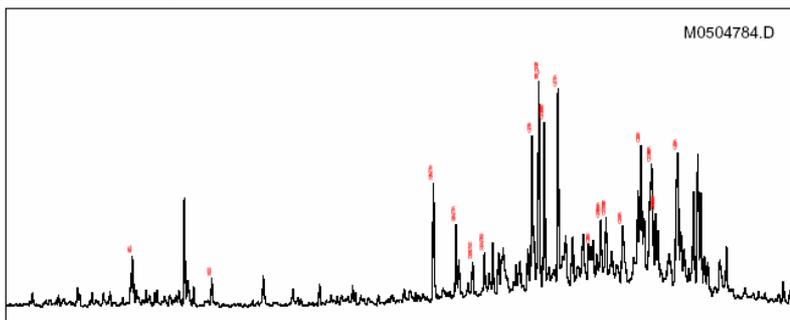
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.98
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.46
Total Hopanes(ppm):	6315.51
Ts/(Ts+Tm):	0.34
Nomeo/H29:	0.21
H28/H29:	0.05
H29/H30:	0.62
OL/H30:	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.64
TET/26Tri:	0.37
21/23Tri:	0.90
26/25Tri:	1.16
Total Steranes(ppm):	541.77
20S/(20S+20R) St:	0.51
aββ/(aββ+aaa):	0.41
% 27 aββR&S (218):	57.76
% 28 aββR&S (218):	18.29
% 29 aββR&S (218):	23.95
DIA/REG Cholestanes:	0.55
25NOR/Hopane:	0.46
TPP (m/z 259):	0.80
TET24/H30:	0.06
H29/C29Ts:	4.81

Mass Chromatogram m/z 217





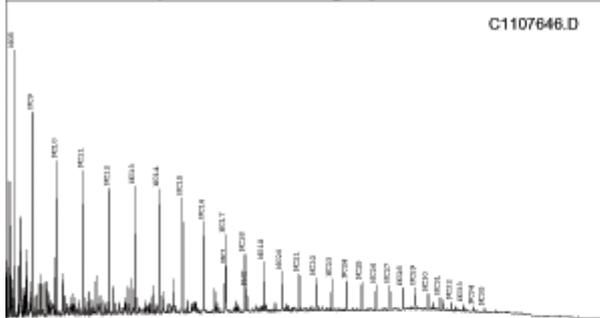
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS A 100 12  
 Lat:

Sample: 030481941  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



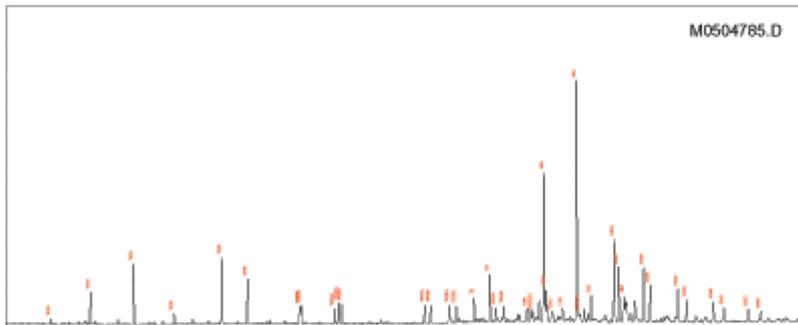
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.07  
 Pr/nC17: 0.58  
 Phyt/nC18: 0.38  
 CPI-1: 1.11  
 17/(17+C27): 0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil:  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 53.35  
 % Aromatics: 23.97  
 % Res+Asph: 22.68

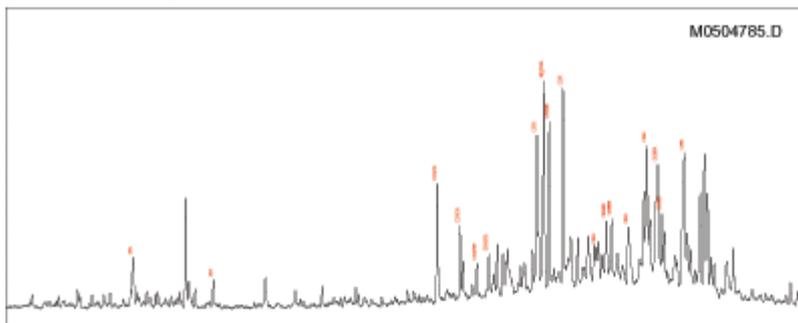
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 10.63  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.49  
 Total Hopanes(ppm): 5707.32  
 Ts/(Ts+Tm): 0.35  
 Norneo/H29: 0.22  
 H28/H29: 0.06  
 H29/H30: 0.64  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.11  
 H35/H34: 0.69  
 TET/26Tri: 0.38  
 21/23Tri: 0.89  
 26/25Tri: 1.16  
 Total Steranes(ppm): 505.16  
 20S/(20S+20R) St: 0.49  
 a8B/(a8B+aaa): 0.42  
 % 27 a8B&S (218): 58.26  
 % 28 a8B&S (218): 17.97  
 % 29 a8B&S (218): 23.77  
 DIA/REG Cholestanes: 0.55  
 25NOR/Hopane: 0.50  
 TPP (m/z 259): 0.80  
 TET24/H30: 0.07  
 H29/C29Ts: 4.49

### Mass Chromatogram m/z 217





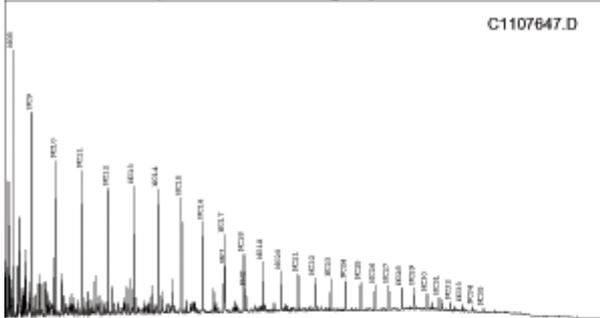
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS A 100 13  
 Lat:

Sample: 030482053  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



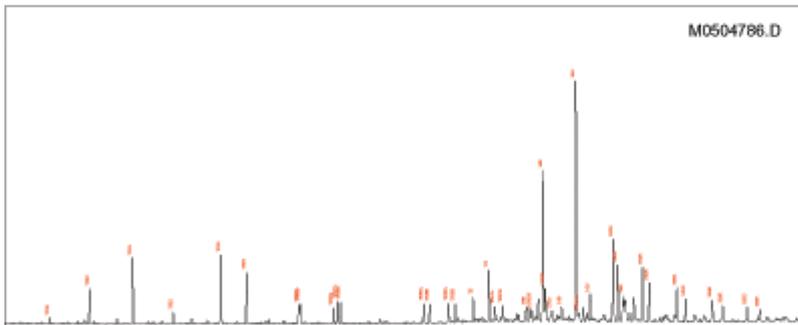
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.07
Pr/nC17:	0.58
Phy/nC18:	0.38
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	51.83
% Aromatics:	24.95
% Res+Asph:	23.23

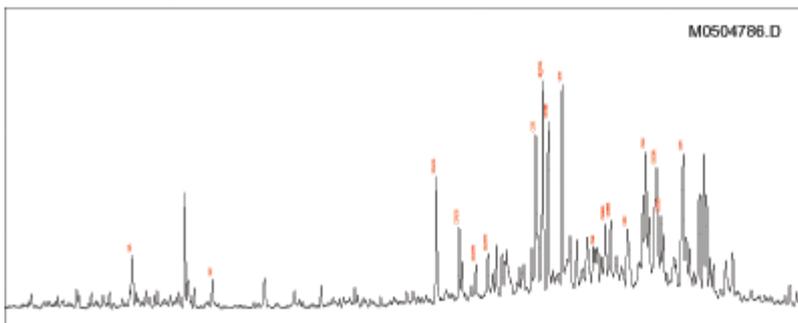
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.38
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.49
Total Hopanes(ppm):	5863.51
Ts/(Ts+Tm):	0.33
Nomeo/H29:	0.22
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.63
OL/H30:	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.69
TET/26Tri:	0.36
21/23Tri:	0.95
26/25Tri:	1.13
Total Steranes(ppm):	529.23
20S/(20S+20R) St:	0.50
a&B/(a&B+aaa):	0.41
% 27 a&B&S (218):	58.69
% 28 a&B&S (218):	18.23
% 29 a&B&S (218):	23.08
DIA/REG Cholestanes:	0.56
25NOR/Hopane:	0.50
TPP (m/z 259):	0.80
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	4.61

### Mass Chromatogram m/z 217





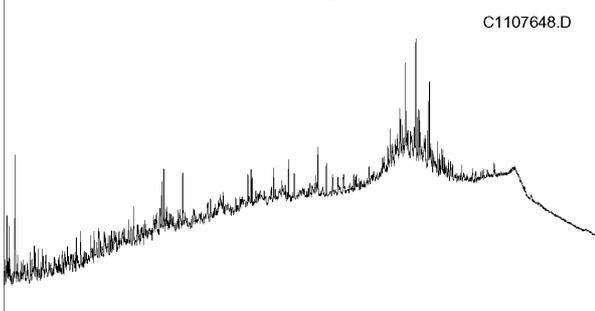
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS B 100 11  
 Lat:

Sample: 020648093  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)



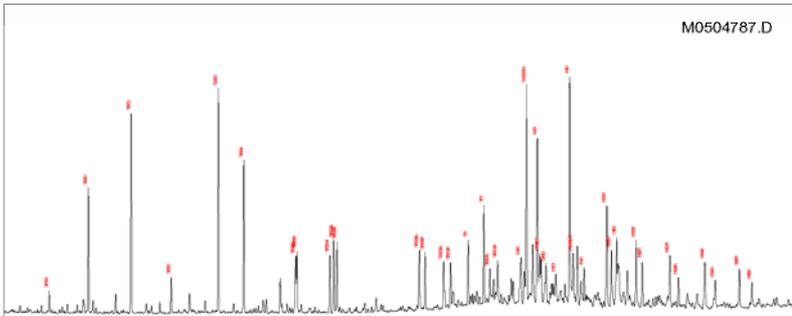
GC Parameters

Pristane/Phytane:  
 Pri/nC17:  
 Phy/nC18:  
 CPI-1:  
 17/(17+C27):

Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil:  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 37.37  
 % Aromatics: 25.26  
 % Res+Asph: 37.37

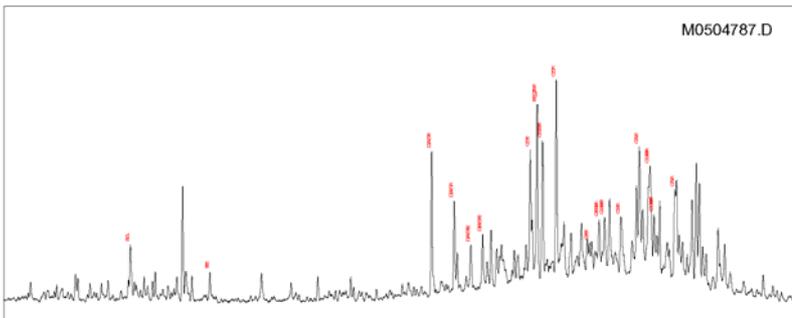
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 4.94  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 1.11  
 Total Hopanes(ppm): 5611.27  
 Ts/(Ts+Tm): 0.40  
 Norneo/H29: 0.30  
 H28/H29: 0.21  
 H29/H30: 0.73  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.30  
 H35/H34: 0.84  
 TET/26Tri: 0.40  
 21/23Tri: 0.89  
 26/25Tri: 1.22  
 Total Steranes(ppm): 929.46  
 20S/(20S+20R) St: 0.58  
 aββ/(aββ+aaa): 0.39  
 % 27 aββR&S (218): 58.31  
 % 28 aββR&S (218): 18.11  
 % 29 aββR&S (218): 23.57  
 DIA/REG Cholestanes: 0.73  
 25NOR/Hopane: 2.60  
 TPP (m/z 259): 0.80  
 TET24/H30: 0.26  
 H29/C29Ts: 3.34

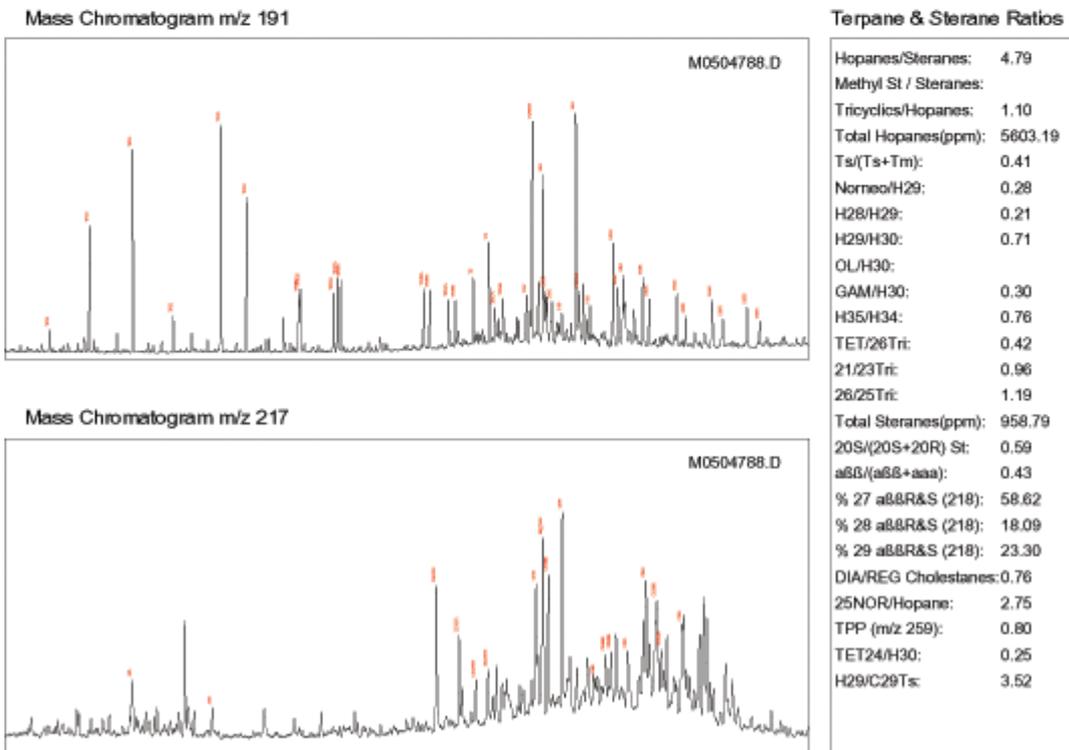
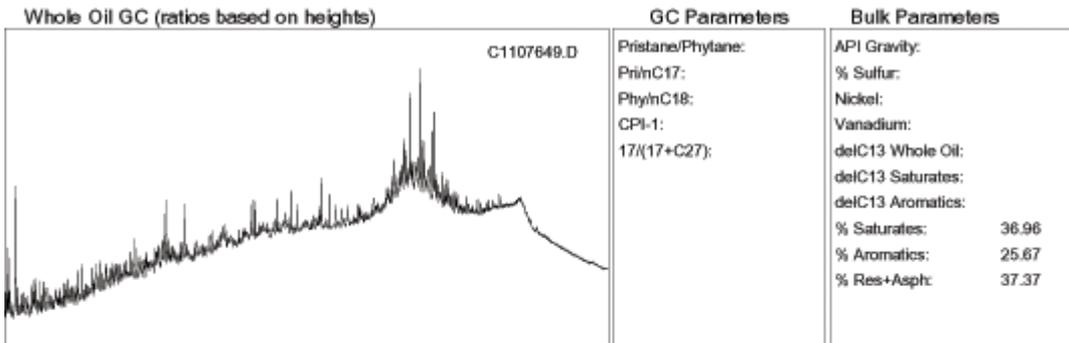
Mass Chromatogram m/z 217





## Summary Page (using heights)

Country: BRA	Field:	Sample: 030482262
Basin:	Well Name ECS B 100 12	Depth:
Formation:	Lat:	Lon:





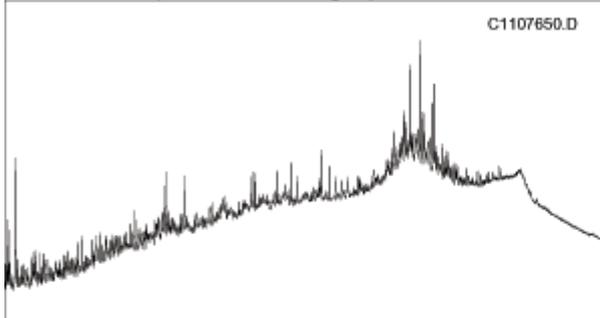
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS B 100 13  
 Lat:

Sample: 030482344  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



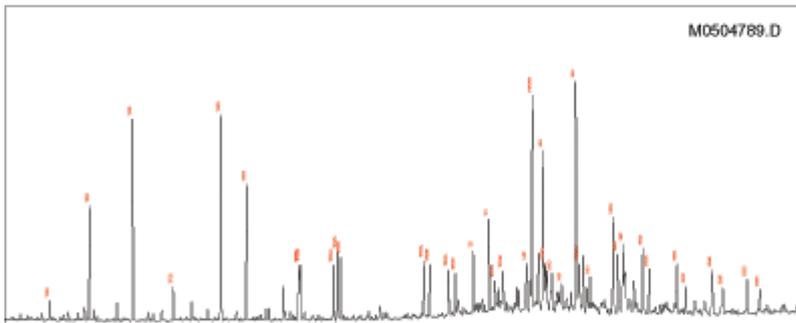
### GC Parameters

Pristane/Phytane:  
 Pri/nC17:  
 Phyt/nC18:  
 CPI-1:  
 17/(17+C27):

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil:  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 36.55  
 % Aromatics: 25.46  
 % Res+Asph: 37.99

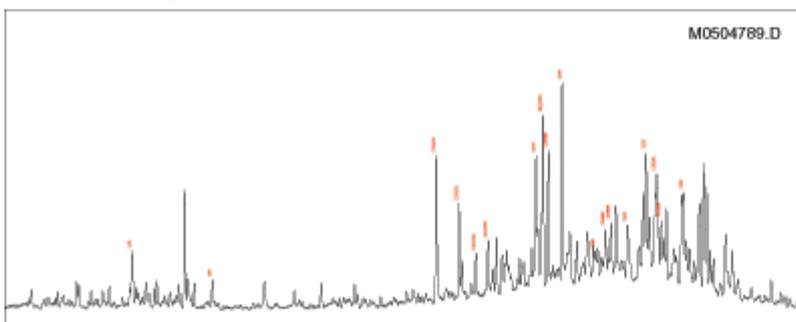
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 4.96  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 1.06  
 Total Hopanes(ppm): 6052.03  
 Ts/(Ts+Tm): 0.40  
 Norneo/H29: 0.29  
 H28/H29: 0.21  
 H29/H30: 0.70  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.30  
 H35/H34: 0.81  
 TET/26Tri: 0.42  
 21/23Tri: 0.98  
 26/25Tri: 1.20  
 Total Steranes(ppm): 1002.48  
 20S/(20S+20R) St: 0.60  
 a&B/(a&B+aaa): 0.44  
 % 27 a&B&R&S (218): 58.49  
 % 28 a&B&R&S (218): 17.58  
 % 29 a&B&R&S (218): 23.92  
 DIA/REG Cholestanes: 0.74  
 25NOR/Hopane: 2.85  
 TPP (m/z 259): 0.81  
 TET24/H30: 0.24  
 H29/C29Ts: 3.42

### Mass Chromatogram m/z 217





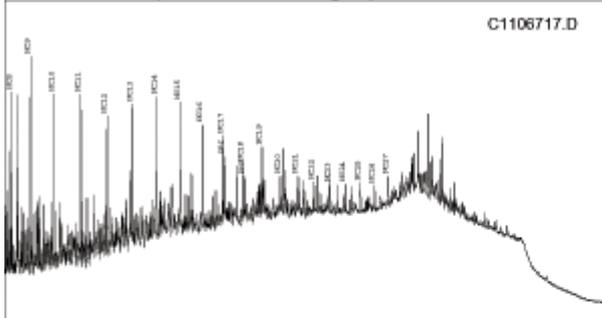
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 10 1 1  
 Lat:

Sample: 020648177  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



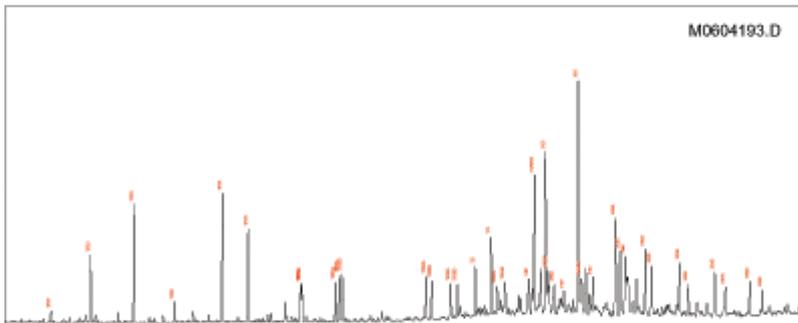
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.45
Pri/nC17:	0.75
Phy/nC18:	0.75
CPI-1:	1.81
17/(17+C27):	0.75

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	0.86
Nickel:	17.00
Vanadium:	26.00
delC13 Whole Oil:	-24.24
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	35.45
% Aromatics:	49.74
% Res+Asph:	14.81

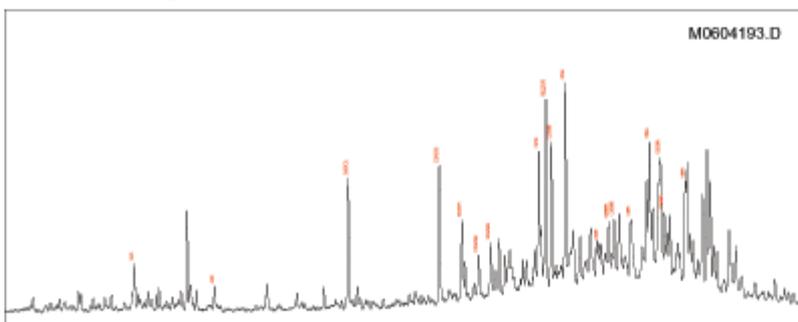
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	6.24
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.73
Total Hopanes(ppm):	9200.98
Ts/(Ts+Tm):	0.39
Nomeo/H29:	0.26
H28/H29:	0.15
H29/H30:	0.70
OL/H30:	
GAM/H30:	0.25
H35/H34:	0.82
TET/26Tri:	0.42
21/23Tri:	0.92
26/25Tri:	1.24
Total Steranes(ppm):	1260.41
20S/(20S+20R) St:	0.58
a&B/(a&B+aaa):	0.44
% 27 a&B&R&S (218):	57.44
% 28 a&B&R&S (218):	17.95
% 29 a&B&R&S (218):	24.61
DIA/REG Cholestanes:	0.67
25NOR/Hopane:	2.36
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.17
H29/C29Ts:	3.84

### Mass Chromatogram m/z 217





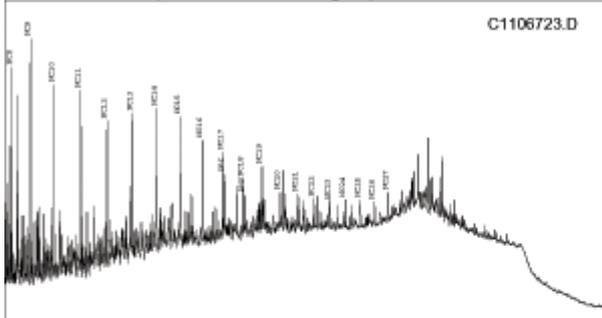
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS AB 10 12  
 Lat:

Sample: 020648769  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



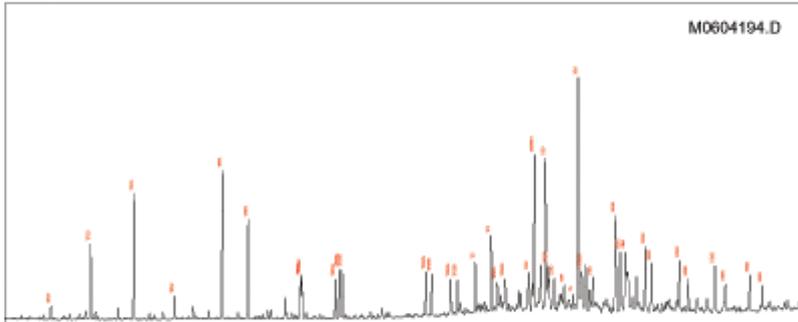
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.50  
 Pri/nC17: 0.73  
 Phyt/nC18: 0.72  
 CPI-1: 1.76  
 17/(17+C27): 0.75

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.25  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 34.29  
 % Aromatics: 49.14  
 % Res+Asph: 16.57

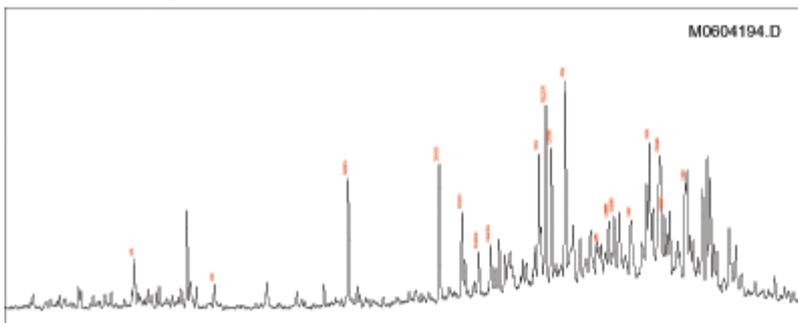
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 6.00  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.79  
 Total Hopanes(ppm): 8711.31  
 Ts/(Ts+Tm): 0.40  
 Norneo/H29: 0.28  
 H28/H29: 0.17  
 H29/H30: 0.65  
 OL/H30: 0.06  
 GAM/H30: 0.25  
 H35/H34: 0.82  
 TET/26Tri: 0.40  
 21/23Tri: 0.85  
 26/25Tri: 1.19  
 Total Steranes(ppm): 1242.04  
 20S/(20S+20R) St: 0.56  
 a&B/(a&B+aaa): 0.44  
 % 27 a&B&R&S (218): 56.89  
 % 28 a&B&R&S (218): 18.55  
 % 29 a&B&R&S (218): 24.56  
 DIA/REG Cholestanes: 0.70  
 25NOR/Hopane: 2.49  
 TPP (m/z 259): 0.83  
 TET24/H30: 0.17  
 H29/C29Ts: 3.57

### Mass Chromatogram m/z 217





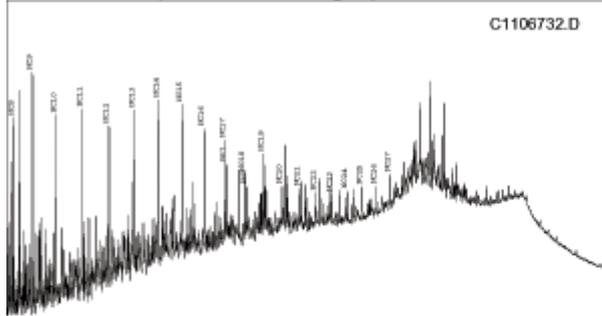
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 10 1 3  
 Lat:

Sample: 020649329  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



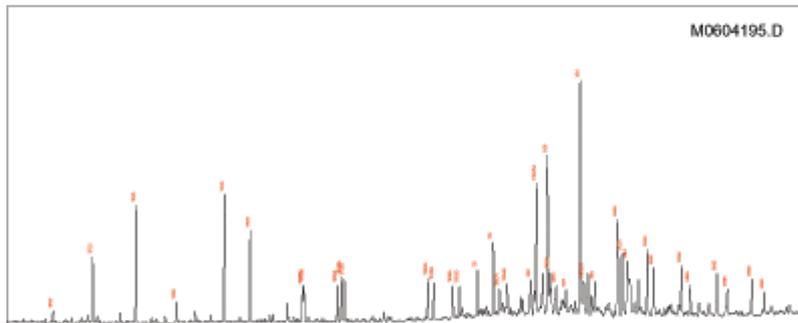
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.47  
 Pri/nC17: 0.76  
 Phyt/nC18: 0.80  
 CPI-1: 1.71  
 17/(17+C27): 0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.29  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 37.50  
 % Aromatics: 44.89  
 % Res+Asph: 17.61

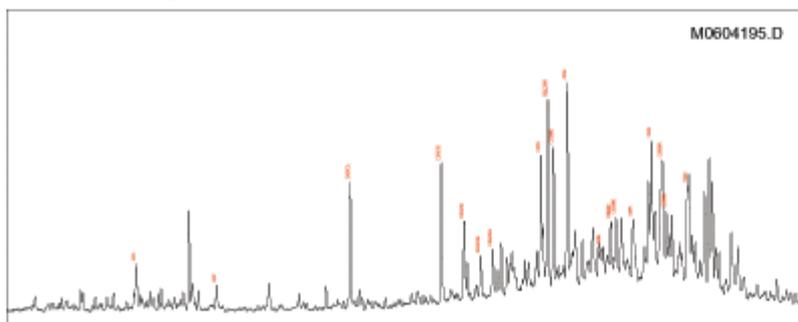
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 6.32  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.73  
 Total Hopanes(ppm): 9151.27  
 Ts/(Ts+Tm): 0.39  
 Norneo/H29: 0.25  
 H28/H29: 0.15  
 H29/H30: 0.68  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.23  
 H35/H34: 0.86  
 TET/26Tri: 0.41  
 21/23Tri: 0.92  
 26/25Tri: 1.23  
 Total Steranes(ppm): 1246.41  
 20S/(20S+20R) St: 0.60  
 aB/(aB+aaa): 0.44  
 % 27 aB/R&S (218): 56.75  
 % 28 aB/R&S (218): 18.37  
 % 29 aB/R&S (218): 24.88  
 DIA/REG Cholestanes: 0.67  
 25NOR/Hopane: 2.41  
 TPP (m/z 259): 0.83  
 TET24/H30: 0.16  
 H29/C29Ts: 3.96

### Mass Chromatogram m/z 217





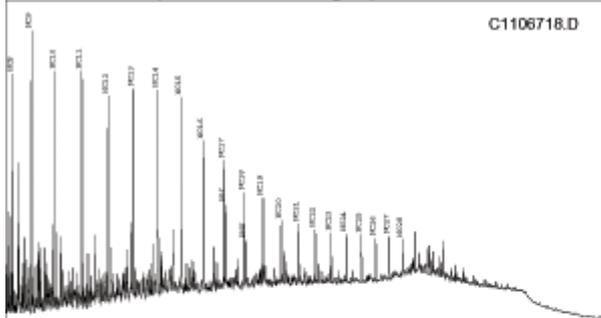
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 20 1 1  
 Lat:

Sample: 020646252  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



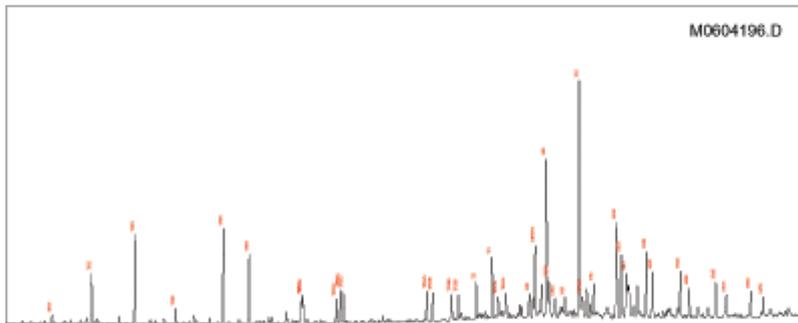
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.86  
 Pri/nC17: 0.64  
 Phyt/nC18: 0.47  
 CPI-1: 0.96  
 17/(17+C27): 0.75

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur: 0.72  
 Nickel: 17.00  
 Vanadium: 24.00  
 delC13 Whole Oil: -24.23  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 44.58  
 % Aromatics: 47.59  
 % Res+Asph: 7.83

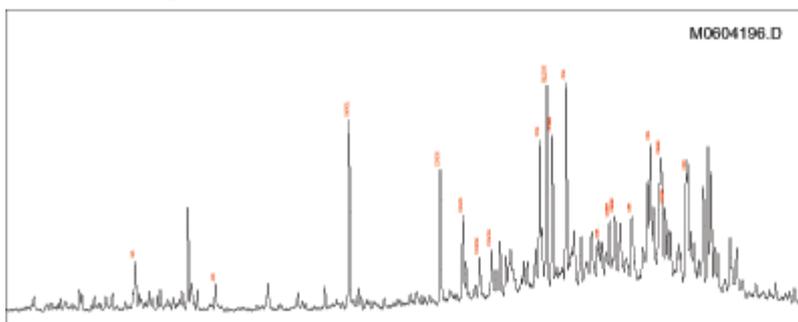
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 7.94  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.59  
 Total Hopanes(ppm): 7950.63  
 Ts/(Ts+Tm): 0.38  
 Norneo/H29: 0.23  
 H28/H29: 0.10  
 H29/H30: 0.67  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.18  
 H35/H34: 0.78  
 TET/26Tri: 0.38  
 21/23Tri: 0.94  
 26/25Tri: 1.22  
 Total Steranes(ppm): 894.41  
 20S/(20S+20R) St: 0.56  
 aB/(aB+aA): 0.44  
 % 27 aB/R&S (218): 57.48  
 % 28 aB/R&S (218): 18.40  
 % 29 aB/R&S (218): 24.11  
 DIA/REG Cholestanes: 0.64  
 25NOR/Hopane: 1.94  
 TPP (m/z 259): 0.82  
 TET24/H30: 0.10  
 H29/C29Ts: 4.43

### Mass Chromatogram m/z 217





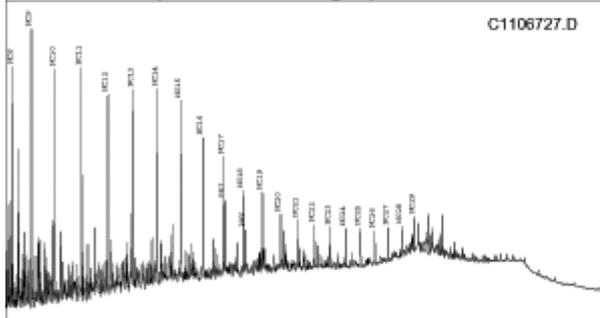
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 20 1 2  
 Lat:

Sample: 020648842  
 Depth:  
 Lon:

## Whole Oil GC (ratios based on heights)



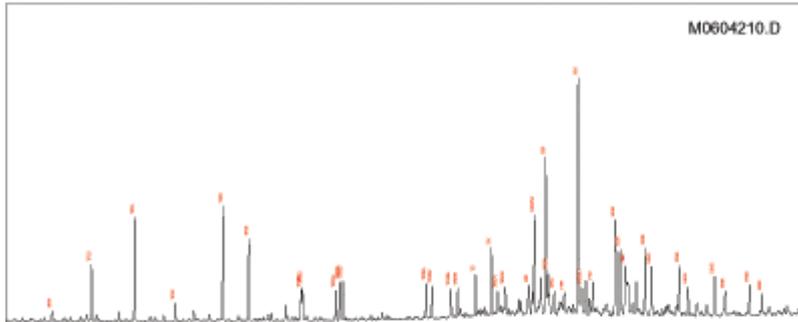
## GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.79
Pr/nC17:	0.62
Phy/nC18:	0.50
CPI-1:	1.43
17/(17+C27):	0.77

## Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.32
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	40.14
% Aromatics:	53.06
% Res+Asph:	6.80

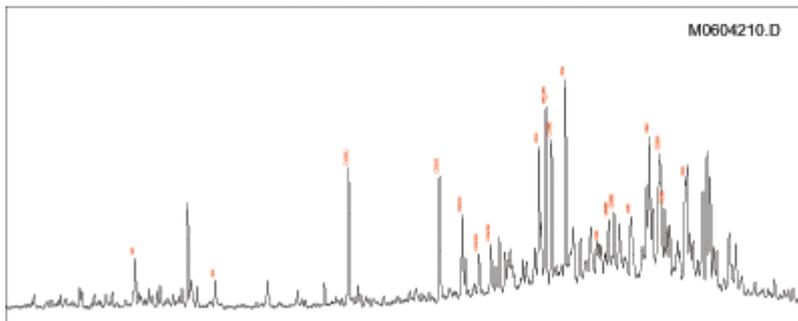
## Mass Chromatogram m/z 191



## Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	7.29
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.66
Total Hopanes(ppm):	9302.86
Ts/(Ts+Tm):	0.38
Nomeo/H29:	0.25
H28/H29:	0.12
H29/H30:	0.66
OL/H30:	
GAM/H30:	0.21
H35/H34:	0.81
TET/26Tri:	0.39
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.24
Total Steranes(ppm):	1119.03
20S/(20S+20R) St:	0.56
a&B/(a&B+aaa):	0.45
% 27 a&B&S (218):	55.75
% 28 a&B&S (218):	19.17
% 29 a&B&S (218):	25.07
DIA/REG Cholestanes:	0.63
25NOR/Hopane:	2.14
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.13
H29/C29Ts:	3.96

## Mass Chromatogram m/z 217





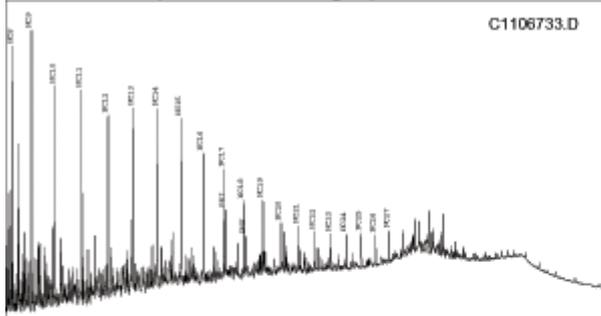
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 20 1 3  
 Lat:

Sample: 020649452  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



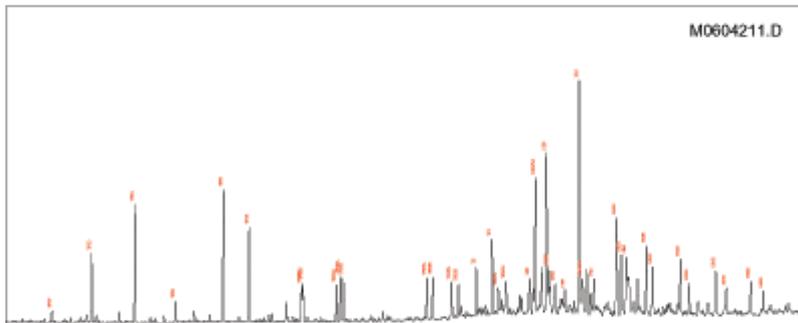
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.76
Pr/nC17:	0.62
Phy/nC18:	0.50
CPI-1:	1.64
17/(17+C27):	0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.34
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	54.55
% Aromatics:	28.10
% Res+Asph:	17.36

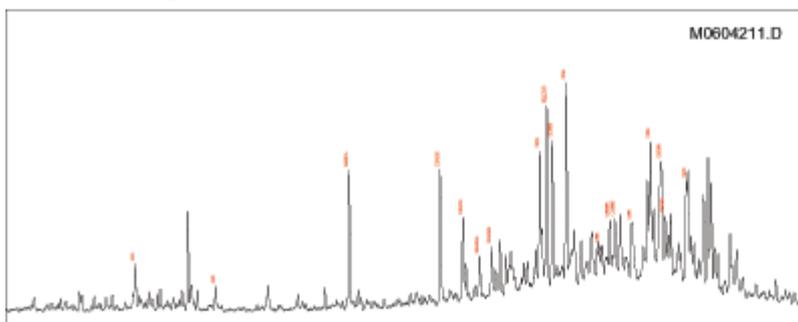
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	6.37
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.74
Total Hopanes(ppm):	8390.25
Ts/(Ts+Tm):	0.39
Nomeo/H29:	0.27
H28/H29:	0.15
H29/H30:	0.69
OL/H30:	
GAM/H30:	0.25
H35/H34:	0.78
TET/26Tri:	0.42
21/23Tri:	0.89
26/25Tri:	1.19
Total Steranes(ppm):	1136.85
20S/(20S+20R) St:	0.56
aB/(aB+aaa):	0.40
% 27 aB&R&S (218):	56.44
% 28 aB&R&S (218):	19.24
% 29 aB&R&S (218):	24.32
DIA/REG Cholestanes:	0.66
25NOR/Hopane:	2.42
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.16
H29/C29Ts:	3.71

### Mass Chromatogram m/z 217





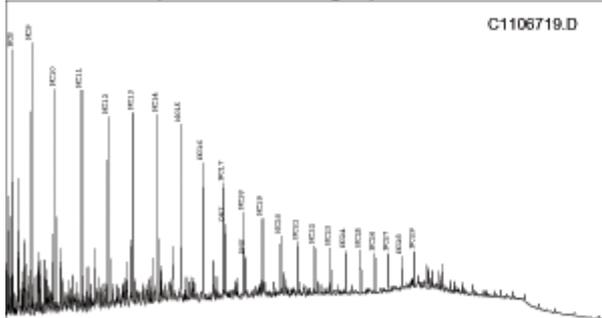
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS AB 40 1 1  
 Lat:

Sample: 020648334  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



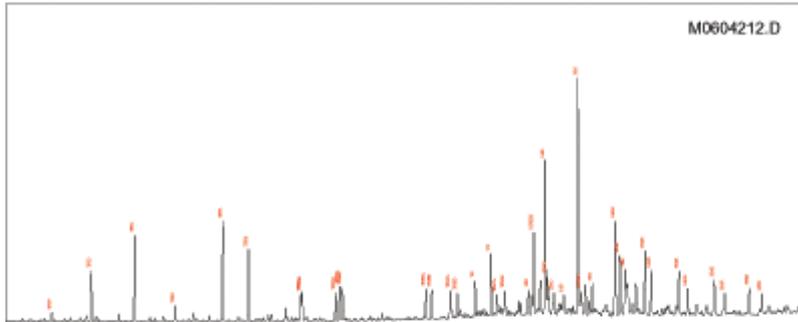
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.88
Pri/nC17:	0.64
Phy/nC18:	0.45
CPI-1:	1.36
17/(17+C27):	0.74

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	0.71
Nickel:	16.00
Vanadium:	23.00
delC13 Whole Oil:	-24.15
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	46.11
% Aromatics:	40.41
% Res+Asph:	13.47

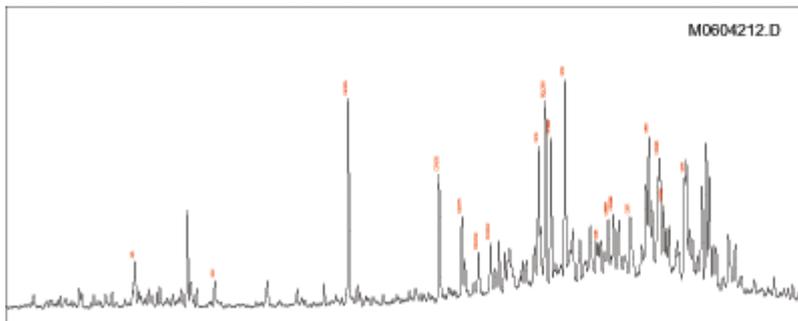
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	7.80
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.60
Total Hopanes(ppm):	6914.03
Ts/(Ts+Tm):	0.37
Nomeo/H29:	0.24
H28/H29:	0.11
H29/H30:	0.65
OL/H30:	
GAM/H30:	0.19
H35/H34:	0.82
TET/26Tri:	0.42
21/23Tri:	0.86
26/25Tri:	1.22
Total Steranes(ppm):	788.92
20S/(20S+20R) St:	0.58
a&B/(a&B+aaa):	0.44
% 27 a&B&S (218):	56.46
% 28 a&B&S (218):	18.83
% 29 a&B&S (218):	24.70
DIA/REG Cholestanes:	0.63
25NOR/Hopane:	2.11
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.12
H29/C29Ts:	4.15

### Mass Chromatogram m/z 217





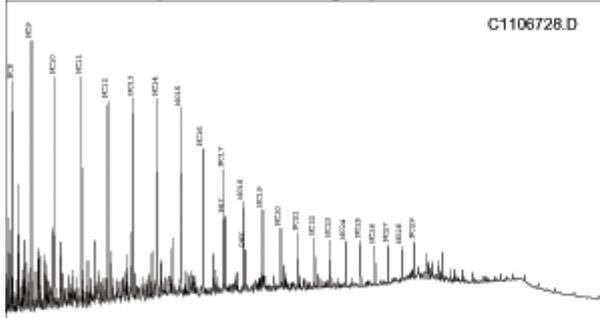
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 40 1 2  
 Lat:

Sample: 020648926  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



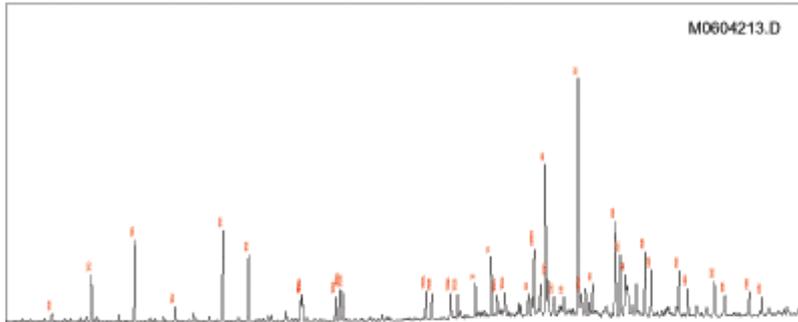
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.92
Pri/nC17:	0.61
Phy/nC18:	0.44
CPI-1:	1.37
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.31
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	41.81
% Aromatics:	44.07
% Res+Asph:	14.12

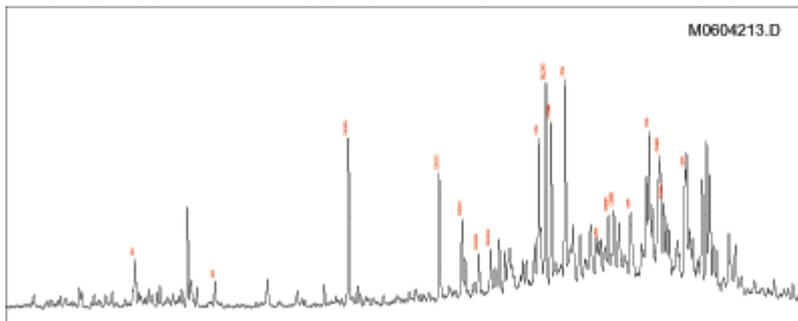
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	8.28
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.57
Total Hopanes(ppm):	8866.50
Ts/(Ts+Tm):	0.36
Nomeo/H29:	0.24
H28/H29:	0.10
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.18
H35/H34:	0.76
TET/26Tri:	0.39
21/23Tri:	0.90
26/25Tri:	1.25
Total Steranes(ppm):	963.95
20S/(20S+20R) St:	0.55
a&B/(a&B+aaa):	0.44
% 27 a&B&S (218):	56.67
% 28 a&B&S (218):	18.91
% 29 a&B&S (218):	24.42
DIA/REG Cholestanes:	0.60
25NOR/Hopane:	1.92
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.10
H29/C29Ts:	4.18

### Mass Chromatogram m/z 217





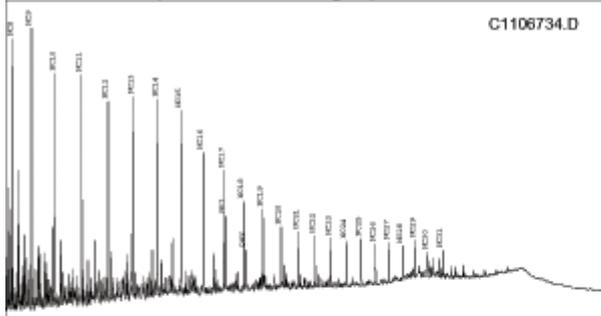
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS AB 40 1 3  
 Lat:

Sample: 020649596  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



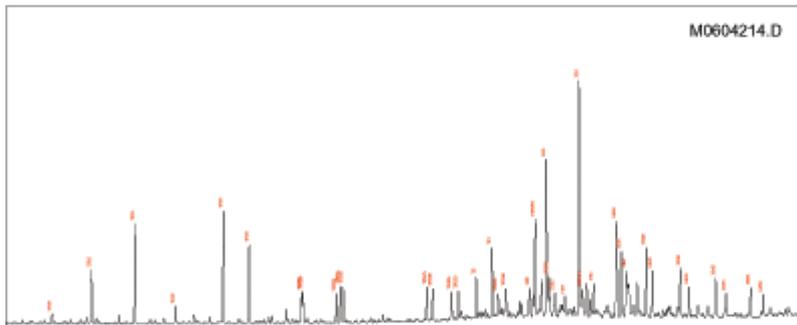
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.88  
 Pri/nC17: 0.62  
 Phyt/nC18: 0.44  
 CPI-1: 1.36  
 17/(17+C27): 0.74

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.34  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 37.89  
 % Aromatics: 46.84  
 % Res+Asph: 15.26

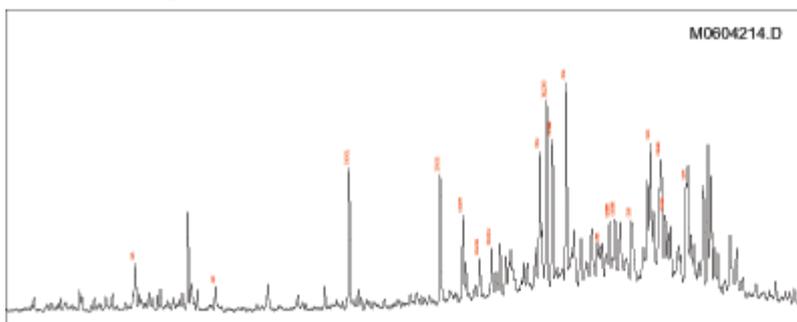
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 7.59  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.63  
 Total Hopanes(ppm): 9786.57  
 Ts/(Ts+Tm): 0.37  
 Norneo/H29: 0.24  
 H28/H29: 0.12  
 H29/H30: 0.67  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.20  
 H35/H34: 0.80  
 TET/26Tri: 0.40  
 21/23Tri: 0.89  
 26/25Tri: 1.18  
 Total Steranes(ppm): 1137.18  
 20S/(20S+20R) St: 0.56  
 aB/(aB+aaa): 0.44  
 % 27 aB&R&S (218): 56.89  
 % 28 aB&R&S (218): 18.74  
 % 29 aB&R&S (218): 24.37  
 DIA/REG Cholestanes: 0.64  
 25NOR/Hopane: 2.30  
 TPP (m/z 259): 0.82  
 TET24/H30: 0.12  
 H29/C29Ts: 4.09

### Mass Chromatogram m/z 217





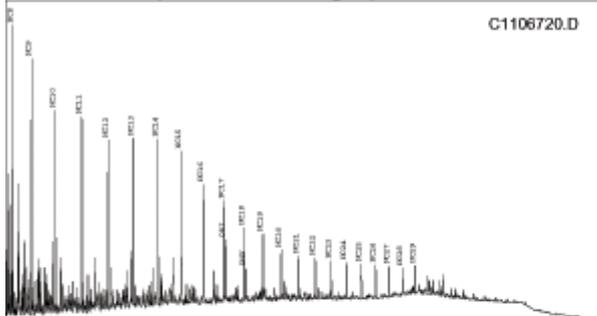
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 50 1 1  
 Lat:

Sample: 020648418  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



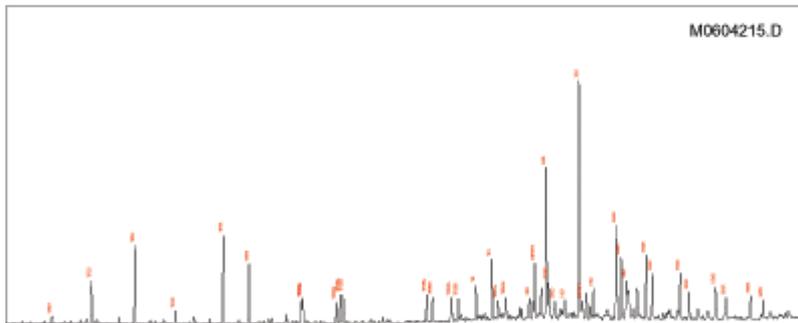
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.91
Pr/nC17:	0.61
Ph/nC18:	0.43
CPI-1:	1.30
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	0.75
Nickel:	16.00
Vanadium:	23.00
delC13 Whole Oil:	-24.21
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	39.77
% Aromatics:	44.89
% Res+Asph:	15.34

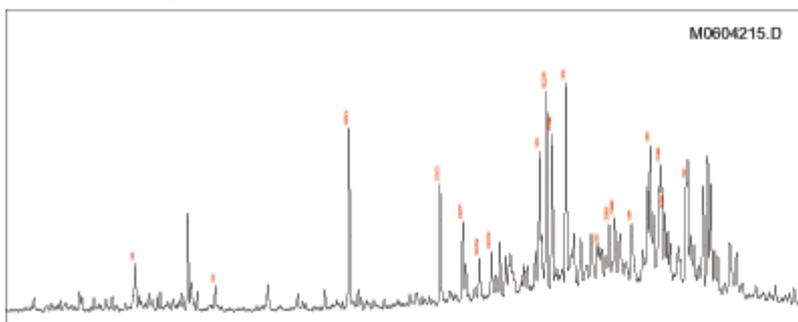
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	8.67
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.54
Total Hopanes(ppm):	8627.64
Ts/(Ts+Tm):	0.37
Nomeo/H29:	0.24
H28/H29:	0.09
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.16
H35/H34:	0.76
TET/26Tri:	0.37
21/23Tri:	0.89
26/25Tri:	1.20
Total Steranes(ppm):	899.95
20S/(20S+20R) St:	0.58
aB/(aB+aa):	0.44
% 27 aB/R&S (218):	57.92
% 28 aB/R&S (218):	18.08
% 29 aB/R&S (218):	23.99
DIA/REG Cholestanes:	0.59
25NOR/Hopane:	1.67
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.09
H29/C29Ts:	4.24

### Mass Chromatogram m/z 217





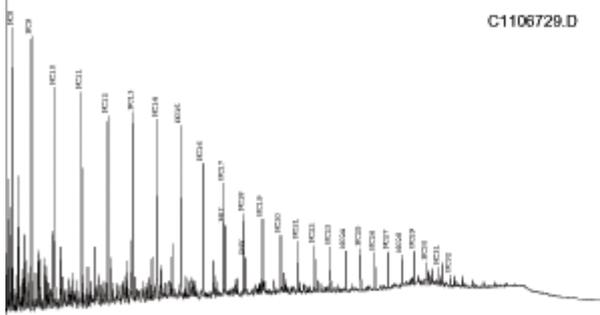
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 50 1 2  
 Lat:

Sample: 020649088  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



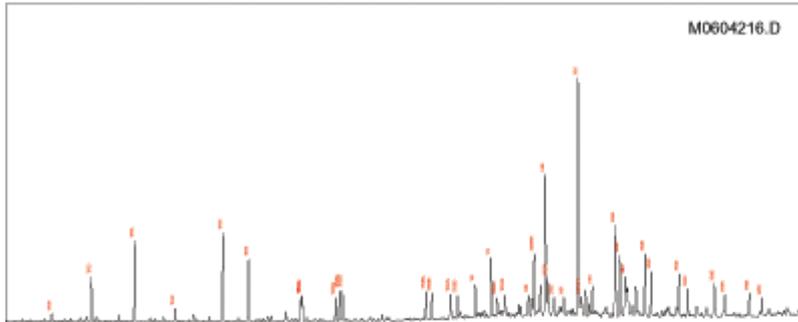
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.97
Pr/nC17:	0.62
Ph/nC18:	0.44
CPI-1:	1.18
17/(17+C27):	0.75

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.39
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	41.08
% Aromatics:	45.41
% Res+Asph:	13.51

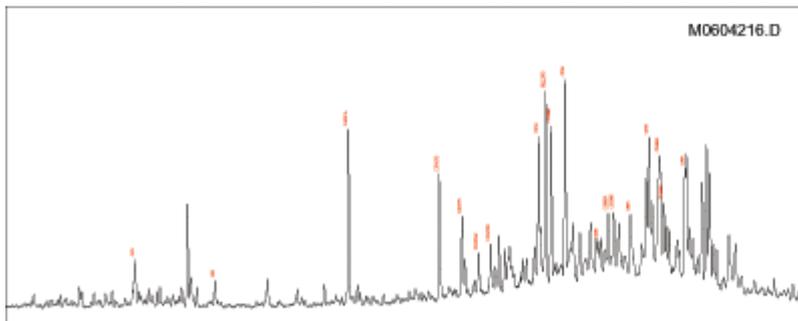
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	8.57
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.57
Total Hopanes(ppm):	8643.84
Ts/(Ts+Tm):	0.36
Nomeo/H29:	0.25
H28/H29:	0.09
H29/H30:	0.59
OL/H30:	
GAM/H30:	0.17
H35/H34:	0.75
TET/26Tri:	0.38
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.24
Total Steranes(ppm):	906.57
20S/(20S+20R) St:	0.54
a&B/(a&B+aaa):	0.44
% 27 a&B&S (218):	57.01
% 28 a&B&S (218):	18.52
% 29 a&B&S (218):	24.47
DIA/REG Cholestanes:	0.60
25NOR/Hopane:	1.80
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.10
H29/C29Ts:	4.00

### Mass Chromatogram m/z 217





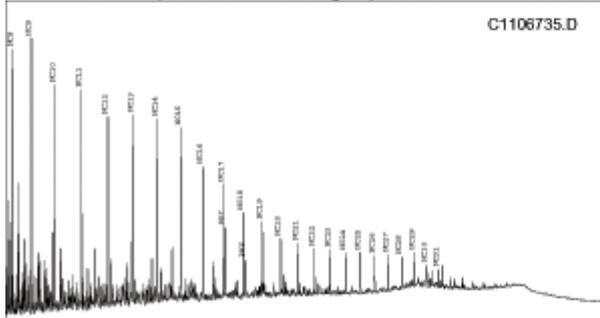
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS AB 50 1 3  
 Lat:

Sample: 020649672  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



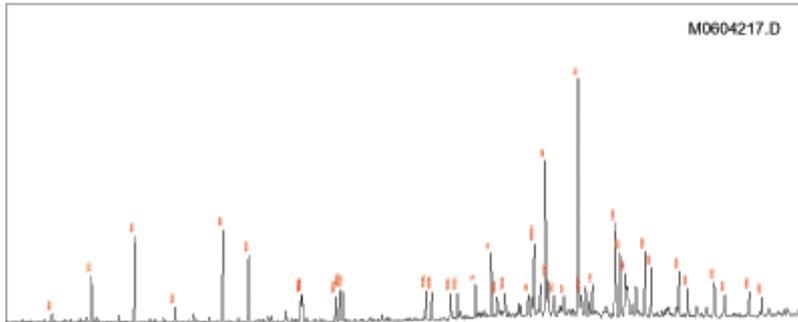
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.93
Pr/nC17:	0.61
Phy/nC18:	0.42
CPI-1:	1.28
17/(17+C27):	0.75

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.29
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	41.78
% Aromatics:	47.95
% Res+Asph:	10.27

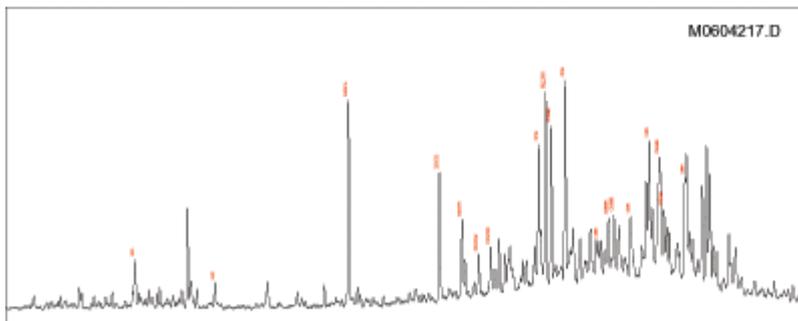
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	8.27
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.57
Total Hopanes(ppm):	7322.67
Ts/(Ts+Tm):	0.34
Nomeo/H29:	0.23
H28/H29:	0.09
H29/H30:	0.66
OL/H30:	
GAM/H30:	0.18
H35/H34:	0.76
TET/26Tri:	0.40
21/23Tri:	0.94
26/25Tri:	1.18
Total Steranes(ppm):	789.98
20S/(20S+20R) St:	0.54
a&B/(a&B+aaa):	0.44
% 27 a&B&S (218):	57.40
% 28 a&B&S (218):	18.22
% 29 a&B&S (218):	24.38
DIA/REG Cholestanes:	0.61
25NOR/Hopane:	1.92
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.11
H29/C29Ts:	4.30

### Mass Chromatogram m/z 217





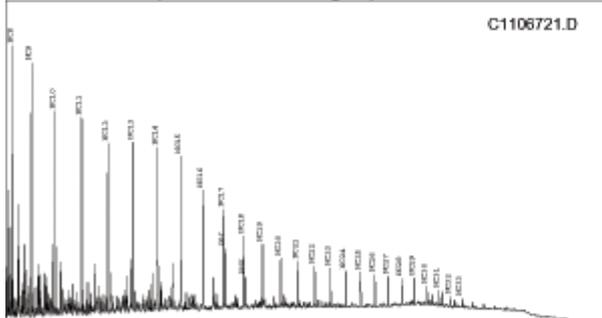
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 00 1 1  
 Lat:

Sample: 020648551  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



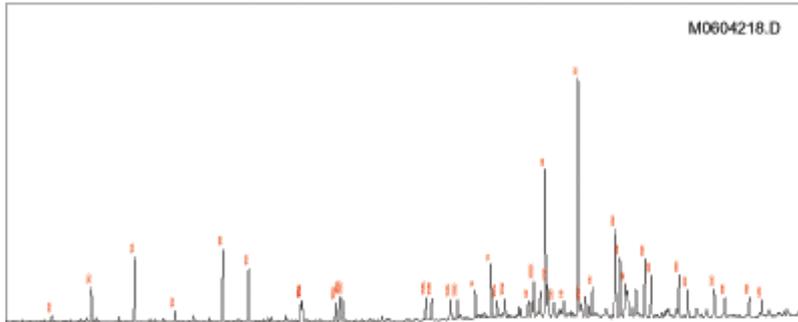
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.97
Pri/nC17:	0.60
Phy/nC18:	0.41
CPI-1:	1.11
17/(17+C27):	0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	0.63
Nickel:	15.00
Vanadium:	21.00
delC13 Whole Oil:	-24.20
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	43.71
% Aromatics:	45.03
% Res+Asph:	11.26

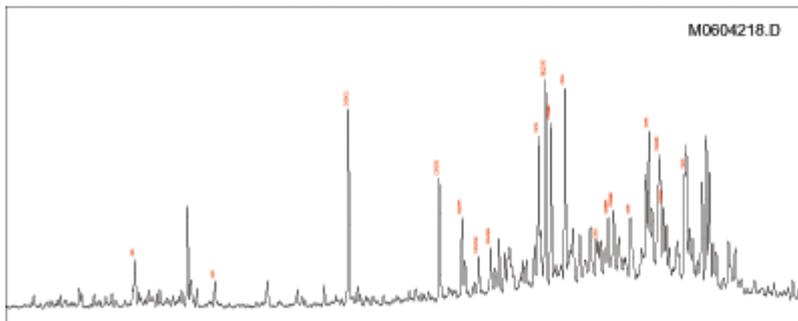
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	9.80
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.48
Total Hopanes(ppm):	8818.30
Ts/(Ts+Tm):	0.35
Nomeo/H29:	0.22
H28/H29:	0.07
H29/H30:	0.62
OL/H30:	
GAM/H30:	0.14
H35/H34:	0.75
TET/26Tri:	0.40
21/23Tri:	0.90
26/25Tri:	1.17
Total Steranes(ppm):	824.84
20S/(20S+20R) St:	0.55
a&B/(a&B+aaa):	0.43
% 27 a&B&S (218):	56.89
% 28 a&B&S (218):	18.99
% 29 a&B&S (218):	24.12
DIA/REG Cholestanes:	0.59
25NOR/Hopane:	1.39
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	4.47

### Mass Chromatogram m/z 217





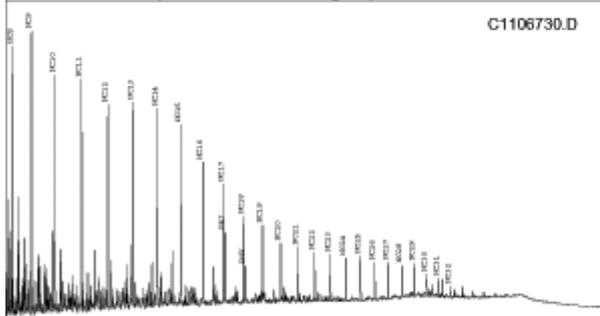
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 00 1 2  
 Lat:

Sample: 020649161  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



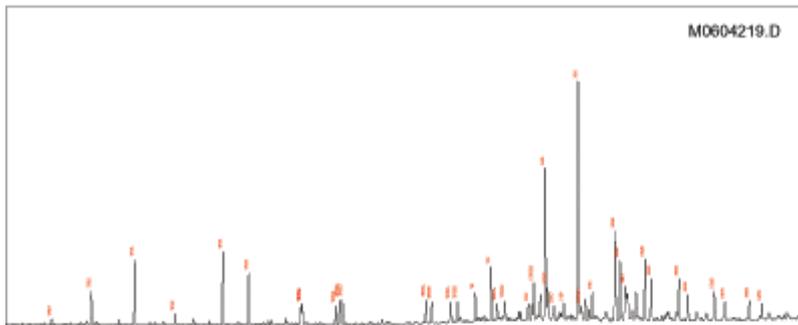
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.03
Pr/nC17:	0.59
Phy/nC18:	0.41
CPI-1:	1.18
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.29
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	43.18
% Aromatics:	48.86
% Res+Asph:	7.95

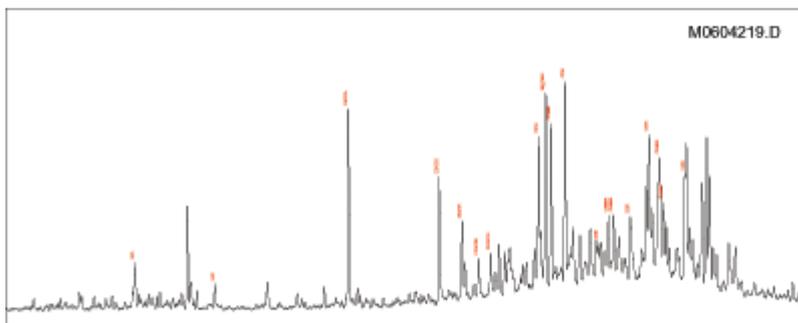
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.01
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.48
Total Hopanes(ppm):	9063.64
Ts/(Ts+Tm):	0.35
Nomeo/H29:	0.21
H28/H29:	0.07
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.14
H35/H34:	0.73
TET/26Tri:	0.38
21/23Tri:	0.90
26/25Tri:	1.23
Total Steranes(ppm):	829.34
20S/(20S+20R) St:	0.55
a&B/(a&B+aaa):	0.42
% 27 a&B&S (218):	56.90
% 28 a&B&S (218):	18.31
% 29 a&B&S (218):	24.78
DIA/REG Cholestanes:	0.58
25NOR/Hopane:	1.33
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.08
H29/C29Ts:	4.66

### Mass Chromatogram m/z 217





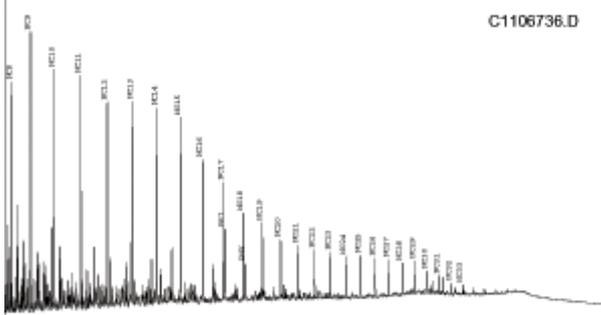
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 00 1 3  
 Lat:

Sample: 020649753  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



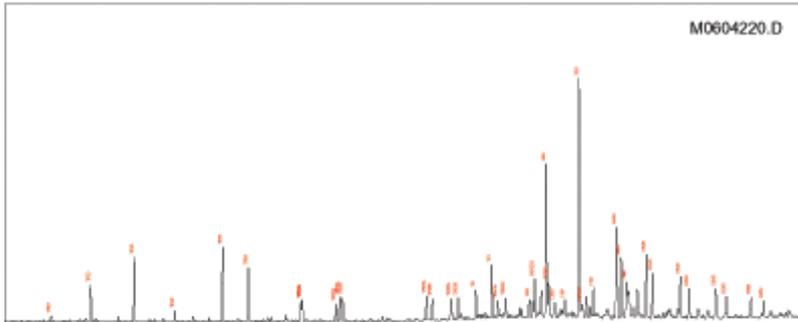
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.96
PrinC17:	0.60
PhynC18:	0.40
CPI-1:	1.13
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.31
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	48.32
% Aromatics:	39.60
% Res+Asph:	12.08

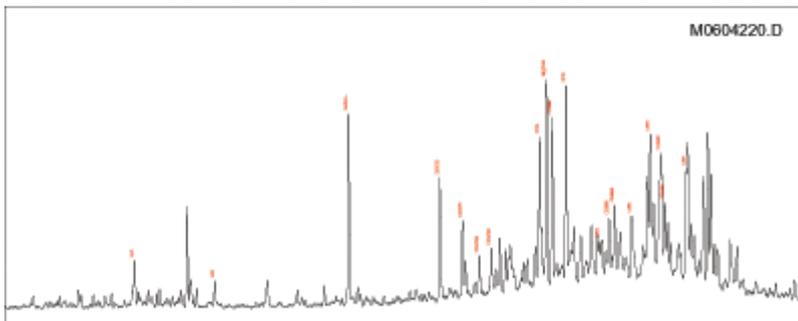
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	9.97
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.48
Total Hopanes(ppm):	9503.46
Ts/(Ts+Tm):	0.35
Nomeo/H29:	0.22
H28/H29:	0.08
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.15
H35/H34:	0.73
TET/26Tri:	0.37
21/23Tri:	0.88
26/25Tri:	1.15
Total Steranes(ppm):	873.58
20S/(20S+20R) St:	0.54
a&B/(a&B+aaa):	0.44
% 27 a&B&S (218):	57.48
% 28 a&B&S (218):	18.56
% 29 a&B&S (218):	23.96
DIA/REG Cholestanes:	0.58
25NOR/Hopane:	1.43
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	4.47

### Mass Chromatogram m/z 217





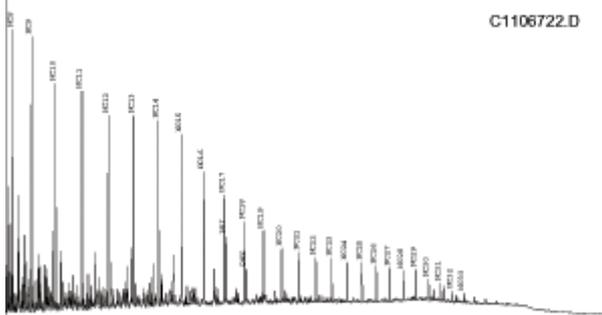
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS AB 90 1 1  
 Lat:

Sample: 020648685  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



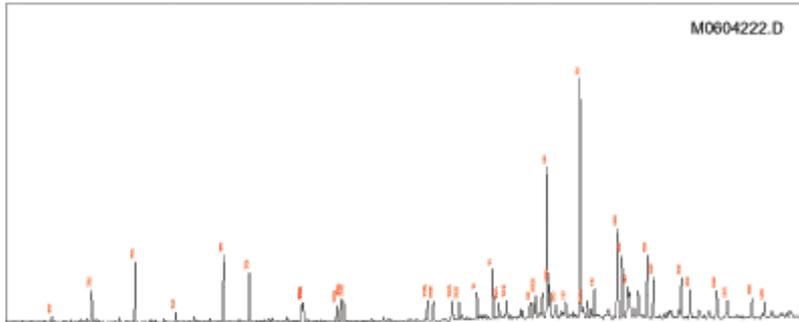
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 2.02  
 Pri/nC17: 0.61  
 Phyt/nC18: 0.40  
 CPI-1: 1.12  
 17/(17+C27): 0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur: 0.51  
 Nickel: 11.00  
 Vanadium: 18.00  
 delC13 Whole Oil: -24.16  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 47.20  
 % Aromatics: 41.61  
 % Res+Asph: 11.18

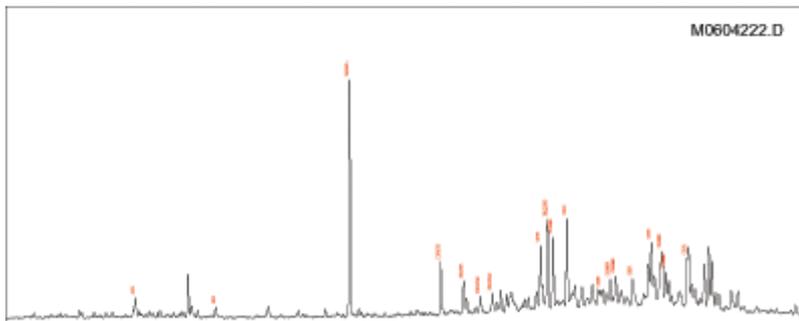
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 10.62  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.45  
 Total Hopanes(ppm): 3416.92  
 Ts/(Ts+Tm): 0.35  
 Norneo/H29: 0.22  
 H28/H29: 0.07  
 H29/H30: 0.63  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.13  
 H35/H34: 0.77  
 TET/26Tri: 0.37  
 21/23Tri: 0.90  
 26/25Tri: 1.17  
 Total Steranes(ppm): 299.72  
 20S/(20S+20R) St: 0.54  
 aB5/(aB5+aaa): 0.44  
 % 27 aB8R&S (218): 56.89  
 % 28 aB8R&S (218): 18.41  
 % 29 aB8R&S (218): 24.70  
 DIA/REG Cholestanes: 0.57  
 25NOR/Hopane: 0.95  
 TPP (m/z 259): 0.82  
 TET24/H30: 0.07  
 H29/C29Ts: 4.64

### Mass Chromatogram m/z 217

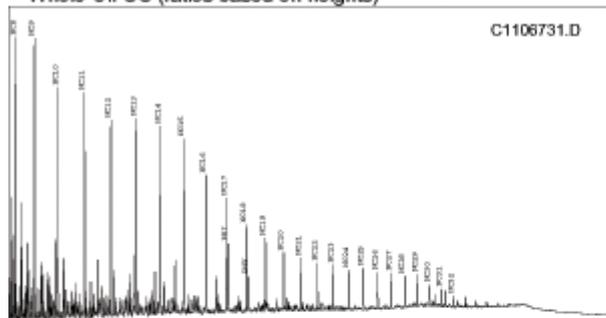


Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS AB 90 1 2  
 Lat:

Sample: 020649245  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



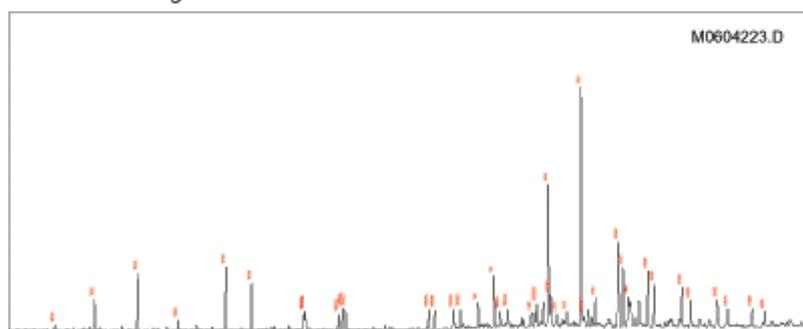
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.00
Pr/nC17:	0.60
Ph/nC18:	0.39
CPI-1:	1.14
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
dC13 Whole Oil:	-24.43
dC13 Saturates:	
dC13 Aromatics:	
% Saturates:	43.40
% Aromatics:	44.03
% Res+Asph:	12.58

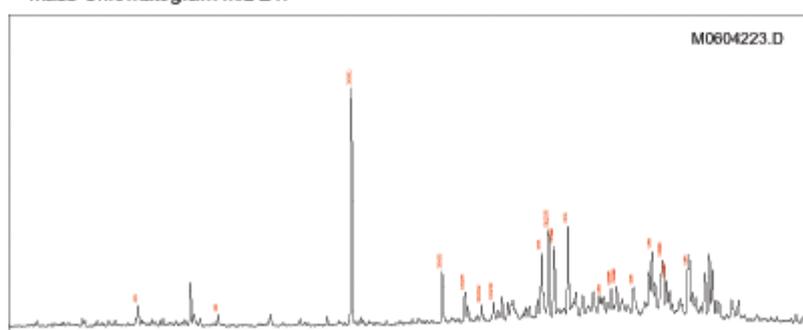
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	10.75
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.44
Total Hopanes(ppm):	3403.59
Ts/(Ts+Tm):	0.33
Nomeol/H29:	0.22
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.60
OL/H30:	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.72
TET/28Tri:	0.37
21/23Tri:	0.90
26/25Tri:	1.16
Total Steranes(ppm):	293.53
20S/(20S+20R) St:	0.55
aB&/(aB&+aaa):	0.44
% 27 aB&R&S (218):	57.52
% 28 aB&R&S (218):	17.96
% 29 aB&R&S (218):	24.53
DIA/REG Cholestanes:	0.53
25NOR/Hopane:	0.94
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.07
H29/C29Ts:	4.63

### Mass Chromatogram m/z 217





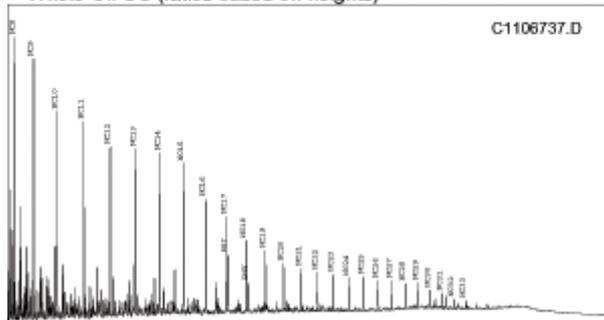
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS AB 90 1 3  
 Lat:

Sample: 020649837  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



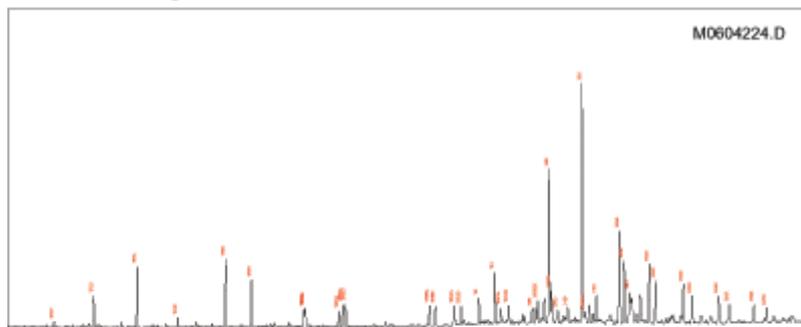
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.97  
 Pr/nC17: 0.59  
 Phyt/nC18: 0.40  
 CPI-1: 1.14  
 17/(17+C27): 0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.30  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 43.32  
 % Aromatics: 39.57  
 % Res+Asph: 17.11

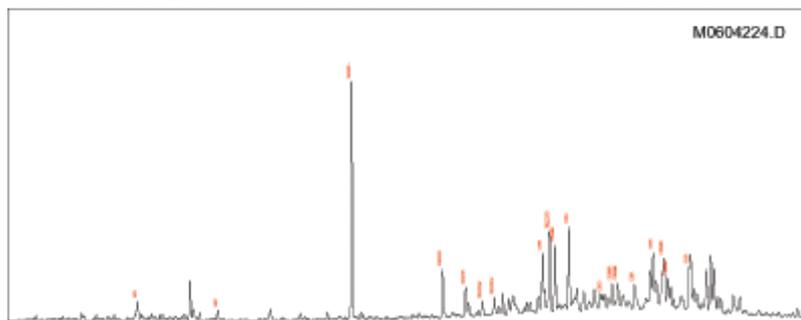
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 10.77  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.45  
 Total Hopanes(ppm): 3180.98  
 Ts/(Ts+Tm): 0.34  
 Noreo/H29: 0.21  
 H28/H29: 0.06  
 H29/H30: 0.64  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.13  
 H35/H34: 0.72  
 TET/28Tri: 0.35  
 21/23Tri: 0.90  
 26/25Tri: 1.25  
 Total Steranes(ppm): 274.69  
 20S/(20S+20R) St: 0.54  
 a&B/(a&B+aaa): 0.45  
 % 27 a&B&S (218): 57.22  
 % 28 a&B&S (218): 17.99  
 % 29 a&B&S (218): 24.80  
 DIA/REG Cholestanes: 0.56  
 25NOR/Hopane: 0.93  
 TPP (m/z 259): 0.82  
 TET24/H30: 0.07  
 H29/C29Ts: 4.84

### Mass Chromatogram m/z 217



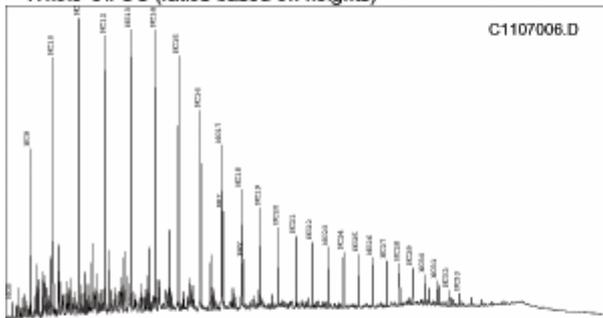
# Misturas C/D

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name | ECS C 100 11  
 Lat:

Sample: 020650052  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



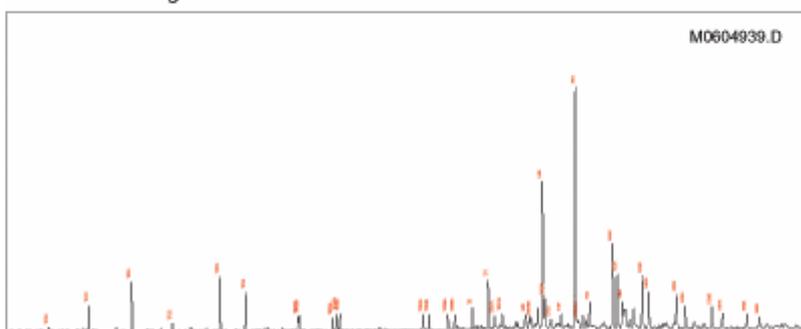
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.09
Prin/C17:	0.59
Phy/nC18:	0.39
CPI-1:	1.04
17/(17+C27):	0.78

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.53
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	49.89
% Aromatics:	27.33
% Res+Asph:	22.78

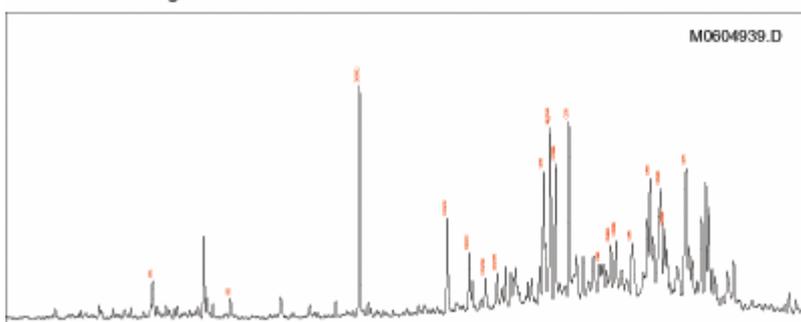
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	12.34
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.39
Total Hopanes(ppm):	7854.87
Ts/(Ts+Tm):	0.30
Nomeo/H29:	0.20
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.61
OL/H30:	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.68
TET/26Tri:	0.38
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.17
Total Steranes(ppm):	596.46
20S/(20S+20R) St:	0.45
a8B/(a8B+aaa):	0.41
% 27 a8R&S (218):	57.42
% 28 a8R&S (218):	18.11
% 29 a8R&S (218):	24.47
DIA/REG Cholestanes:	0.50
25NOR/Hopane:	0.45
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.03

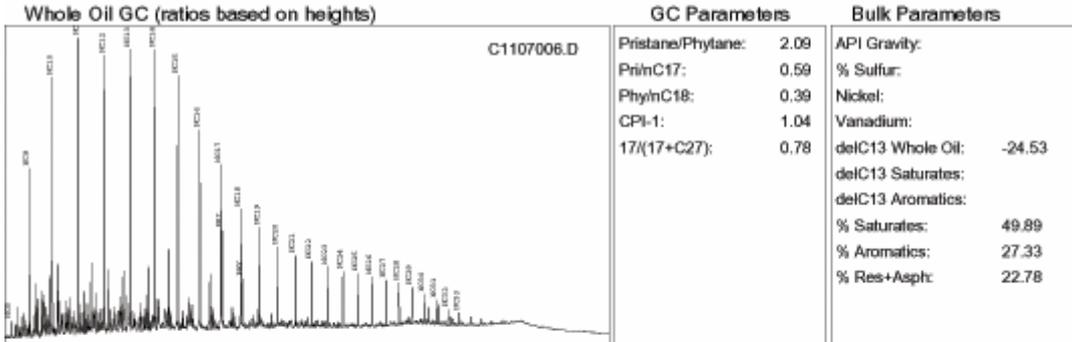
### Mass Chromatogram m/z 217



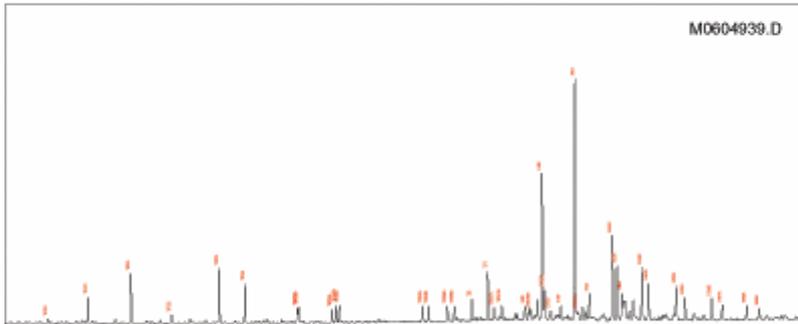
Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS C 100 12  
 Lat:

Sample: 020650052  
 Depth:  
 Lon:



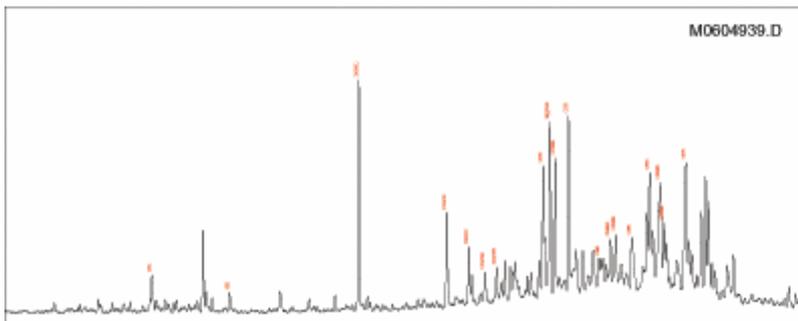
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	12.34
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.39
Total Hopanes(ppm):	7854.87
Ts/(Ts+Tm):	0.30
Nomeo/H29:	0.20
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.61
OL/H30:	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.68
TET/28Tri:	0.38
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.17
Total Steranes(ppm):	596.46
20S/(20S+20R) St:	0.45
a&B/(a&B+aaa):	0.41
% 27 a&B&S (218):	57.42
% 28 a&B&S (218):	18.11
% 29 a&B&S (218):	24.47
DIA/REG Cholestanes:	0.50
25NOR/Hopane:	0.45
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.03

Mass Chromatogram m/z 217



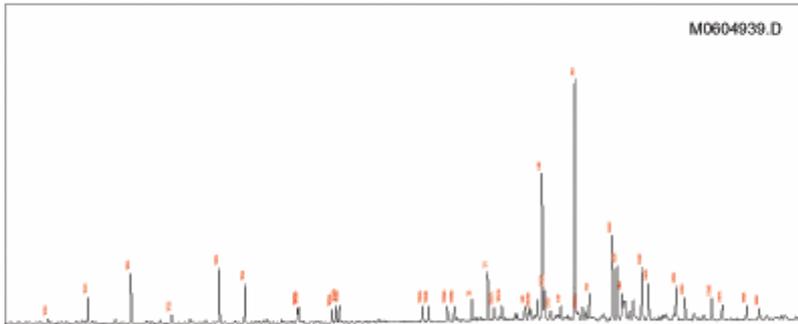
Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS C 100 13  
 Lat:

Sample: 030499321  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)	GC Parameters	Bulk Parameters
	Pristane/Phytane: 2.09 Pri/nC17: 0.59 Phyt/nC18: 0.39 CPI-1: 1.04 17/(17+C27): 0.78	API Gravity: % Sulfur: Nickel: Vanadium: delC13 Whole Oil: -24.53 delC13 Saturates: delC13 Aromatics: % Saturates: 49.89 % Aromatics: 27.33 % Res+Asph: 22.78

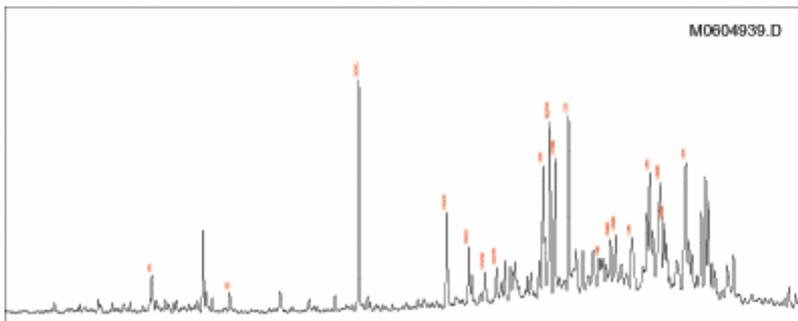
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanese/Steranes:	12.34
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanese:	0.39
Total Hopanese(ppm):	7854.87
Ts/(Ts+Tm):	0.30
Normeo/H29:	0.20
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.61
OL/H30:	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.68
TET/28Tri:	0.38
21/23Tri:	0.91
26/25Tri:	1.17
Total Steranes(ppm):	596.46
20S/(20S+20R) St:	0.45
a&B/(a&B+aaa):	0.41
% 27 a&B&S (218):	57.42
% 28 a&B&S (218):	18.11
% 29 a&B&S (218):	24.47
DIA/REG Cholestanes:	0.50
25NOR/Hopane:	0.45
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.03

Mass Chromatogram m/z 217

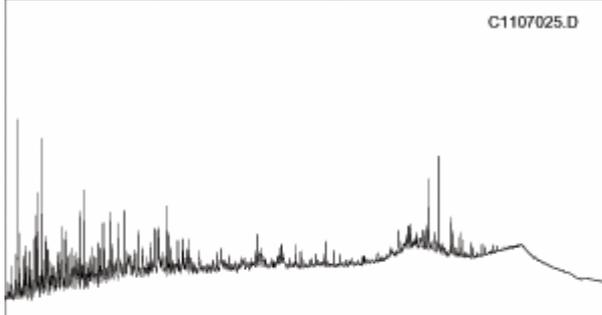


Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS D 100 11  
 Lat:

Sample: 020651932  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)



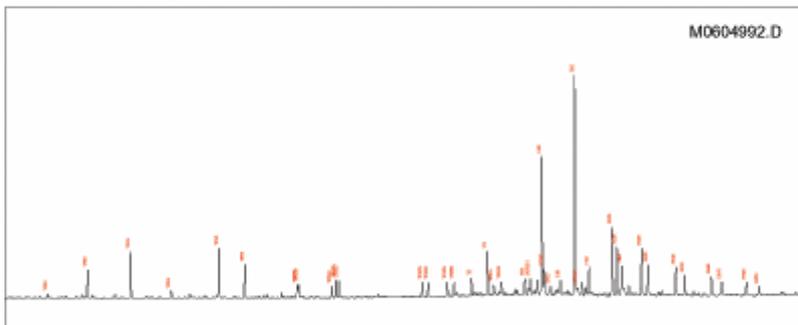
GC Parameters

Pristane/Phytane:  
 Pr/nC17:  
 Phyt/nC18:  
 CPI-1:  
 17/(17+C27):

Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.88  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 44.44  
 % Aromatics: 22.22  
 % Res+Asph: 33.33

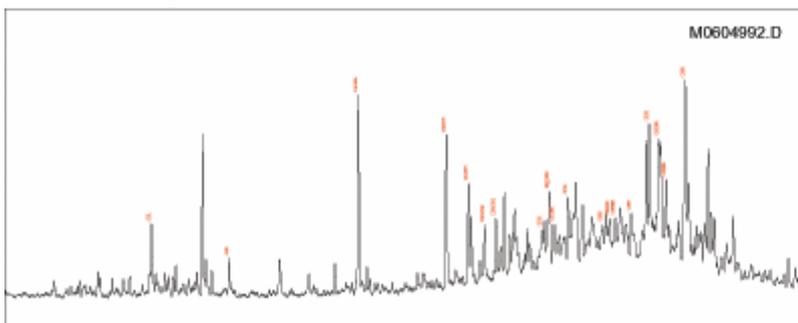
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 22.89  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.41  
 Total Hopanes(ppm): 14095.32  
 Ts/(Ts+Tm): 0.29  
 Norneo/H29: 0.18  
 H28/H29: 0.08  
 H29/H30: 0.63  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.13  
 H35/H34: 0.67  
 TET/28Tri: 0.34  
 21/23Tri: 0.95  
 26/25Tri: 1.32  
 Total Steranes(ppm): 566.75  
 20S/(20S+20R) St: 0.37  
 aβB/(aβB+aaa): 0.33  
 % 27 aβR&S (218): 51.19  
 % 28 aβR&S (218): 24.66  
 % 29 aβR&S (218): 24.15  
 DIA/REG Cholestanes: 2.61  
 25NOR/Hopane: 0.74  
 TPP (m/z 259): 0.84  
 TET24/H30: 0.05  
 H29/C29Ts: 5.51

Mass Chromatogram m/z 217

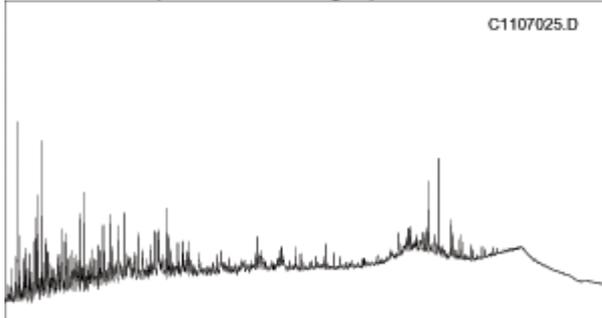


Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name **ECS D 100 12**  
 Lat:

Sample: **030499455**  
 Depth:  
 Lon:

Whole Oil GC (ratios based on heights)



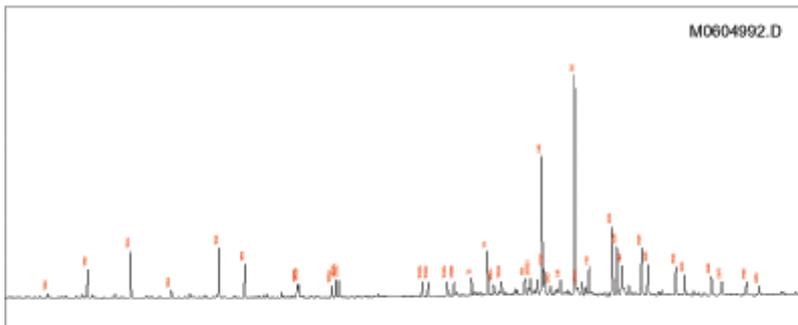
GC Parameters

Pristane/Phytane:  
 Pri/nC17:  
 Phyt/nC18:  
 CPI-1:  
 17/(17+C27):

Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.88  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 44.44  
 % Aromatics: 22.22  
 % Res+Asph: 33.33

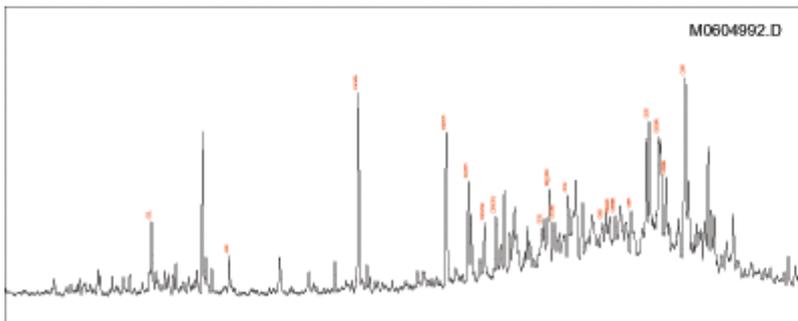
Mass Chromatogram m/z 191



Terpane & Sterane Ratios

Hopanese/Steranes: 22.89  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanese: 0.41  
 Total Hopanese(ppm): 14095.32  
 Ts/(Ts+Tm): 0.29  
 Norneo/H29: 0.18  
 H28/H29: 0.08  
 H29/H30: 0.63  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.13  
 H35/H34: 0.67  
 TET/28Tri: 0.34  
 21/23Tri: 0.95  
 26/25Tri: 1.32  
 Total Steranes(ppm): 566.75  
 20S/(20S+20R) St: 0.37  
 aβB/(aβB+aaa): 0.33  
 % 27 aβB&S (218): 51.19  
 % 28 aβB&S (218): 24.66  
 % 29 aβB&S (218): 24.15  
 DIA/REG Cholestanes: 2.61  
 25NOR/Hopane: 0.74  
 TPP (m/z 259): 0.84  
 TET24/H30: 0.05  
 H29/C29Ts: 5.51

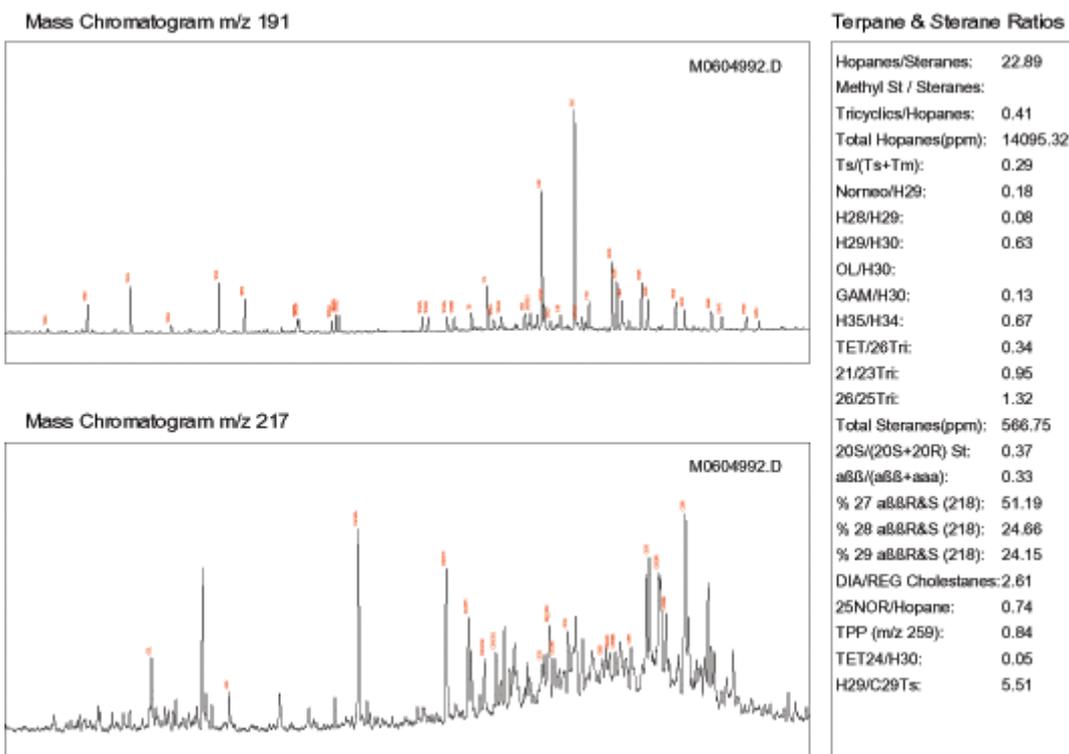
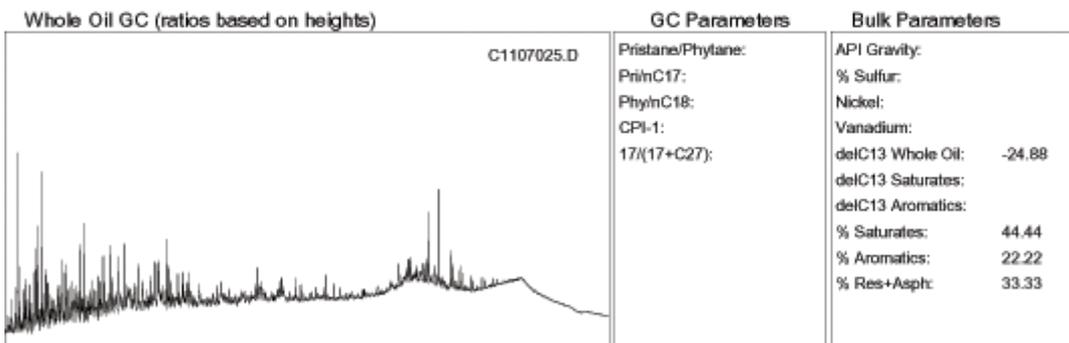
Mass Chromatogram m/z 217



Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name | ECS D 100 13  
 Lat:

Sample: 030499599  
 Depth:  
 Lon:

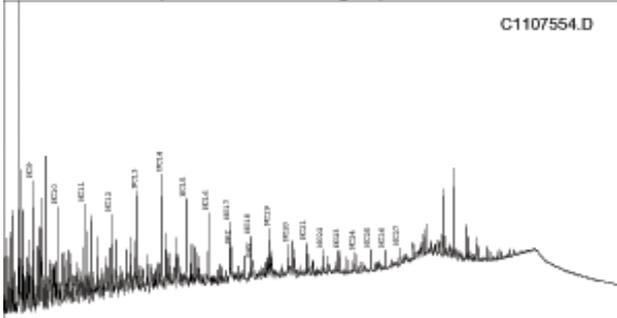


Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 10 1 1  
 Lat:

Sample: 020650196  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



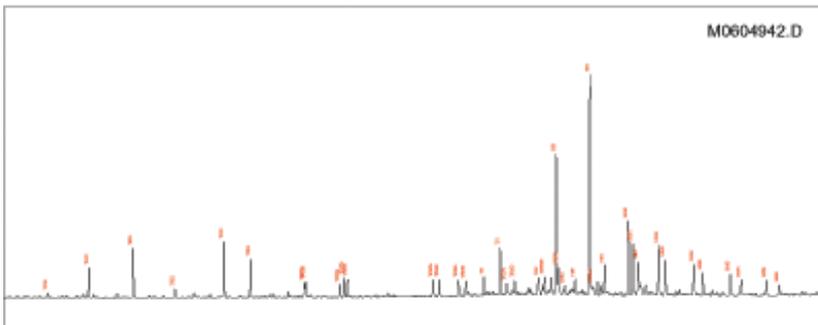
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.04
Pr/nC17:	0.55
Phy/nC18:	0.38
CPI-1:	1.53
17/(17+C27):	0.78

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
dC13 Whole Oil:	-24.74
dC13 Saturates:	
dC13 Aromatics:	
% Saturates:	39.96
% Aromatics:	25.46
% Res+Asph:	34.57

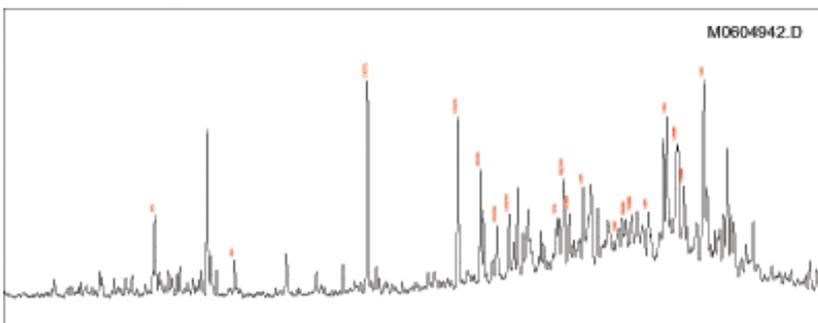
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	20.23
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.43
Total Hopanes(ppm):	12997.46
Ts/(Ts+Tm):	0.28
Normeo/H29:	0.19
H28/H29:	0.08
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.15
H35/H34:	0.69
TET/26Tri:	0.34
21/23Tri:	0.88
26/25Tri:	1.28
Total Steranes(ppm):	590.26
20S/(20S+20R) St:	0.40
aBb/(aBb+aaa):	0.33
% 27 aB&R&S (218):	50.50
% 28 aB&R&S (218):	25.16
% 29 aB&R&S (218):	24.33
DIA/REG Cholestanes:	2.29
25NOR/Hopane:	0.83
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.06
H29/C29Ts:	5.35

### Mass Chromatogram m/z 217





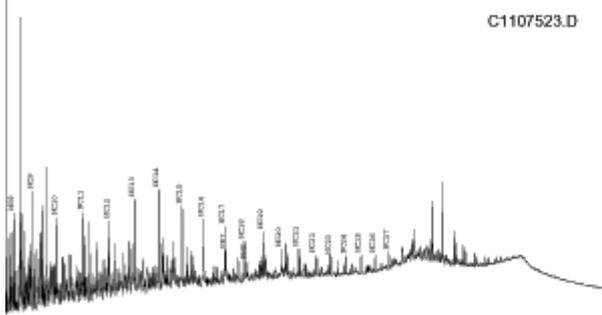
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS CD 10 1 2  
 Lat:

Sample: 020650788  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



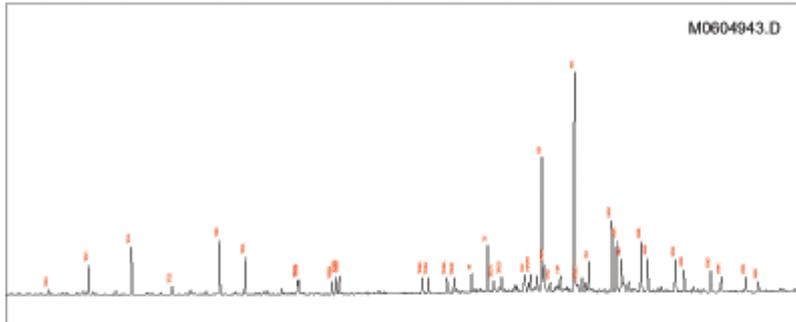
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.98
Pr/nC17:	0.54
Phy/nC18:	0.40
CPI-1:	1.55
17/(17+C27):	0.78

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.74
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	40.86
% Aromatics:	24.17
% Res+Asph:	34.97

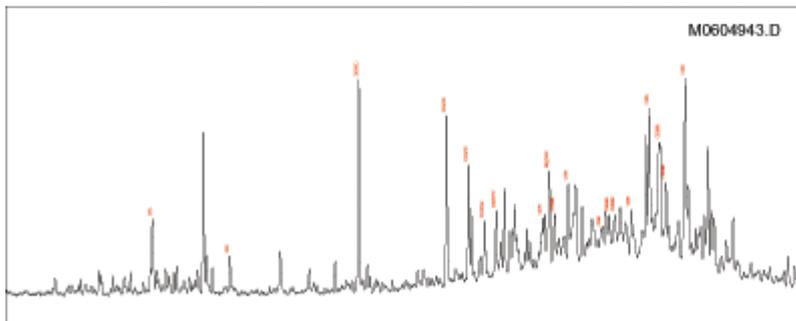
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	20.74
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.42
Total Hopanes(ppm):	13070.82
Ts/(Ts+Tm):	0.29
Nomeo/H29:	0.20
H28/H29:	0.08
H29/H30:	0.61
OL/H30:	
GAM/H30:	0.15
H35/H34:	0.69
TET/26Tri:	0.35
21/23Tri:	0.88
26/25Tri:	1.29
Total Steranes(ppm):	582.41
20S/(20S+20R) St:	0.40
aB5/(aB5+aaa):	0.34
% 27 aB8R&S (218):	50.32
% 28 aB8R&S (218):	24.38
% 29 aB8R&S (218):	25.30
DIA/REG Cholestanes:	2.82
25NOR/Hopane:	0.79
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.06
H29/C29Ts:	5.13

### Mass Chromatogram m/z 217





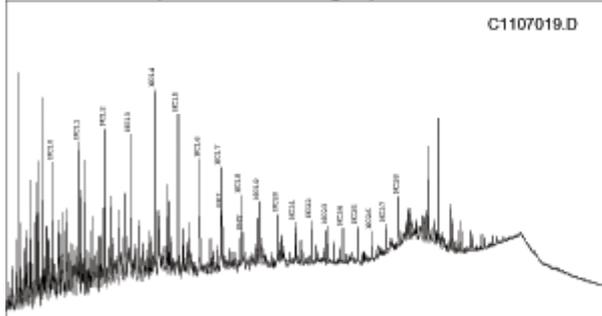
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 10 1 3  
 Lat:

Sample: 020651348  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



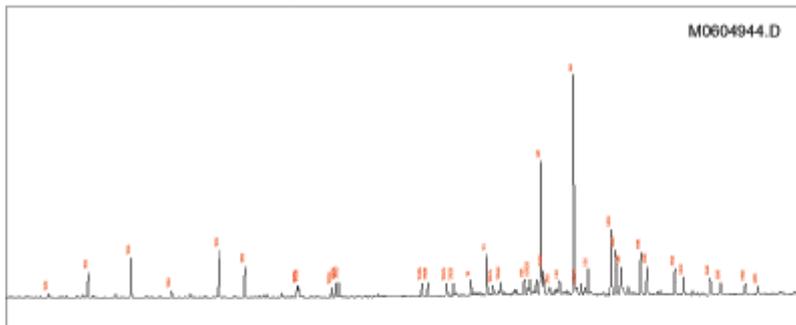
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.89
Pri/nC17:	0.57
Phy/nC18:	0.44
CPI-1:	0.71
17/(17+C27):	0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.77
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	39.96
% Aromatics:	24.02
% Res+Asph:	36.02

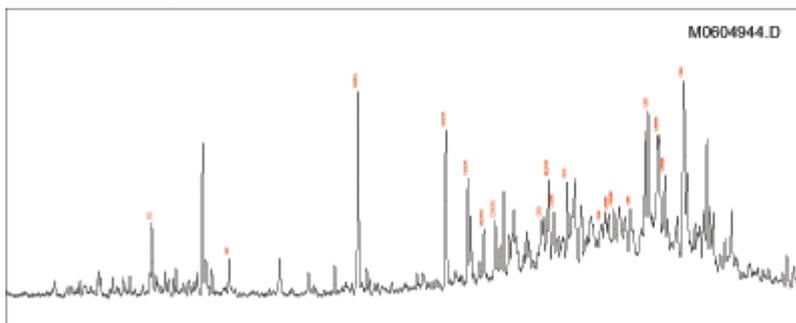
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	22.80
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.38
Total Hopanes(ppm):	14619.18
Ts/(Ts+Tm):	0.28
Nomeo/H29:	0.18
H28/H29:	0.07
H29/H30:	0.61
OL/H30:	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.64
TET/26Tri:	0.34
21/23Tri:	0.85
26/25Tri:	1.29
Total Steranes(ppm):	592.35
20S/(20S+20R) St:	0.41
a&B/(a&B+aaa):	0.35
% 27 a&B&S (218):	48.79
% 28 a&B&S (218):	25.08
% 29 a&B&S (218):	26.14
DIA/REG Cholestanes:	2.71
25NOR/Hopane:	0.74
TPP (m/z 259):	0.84
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.58

### Mass Chromatogram m/z 217





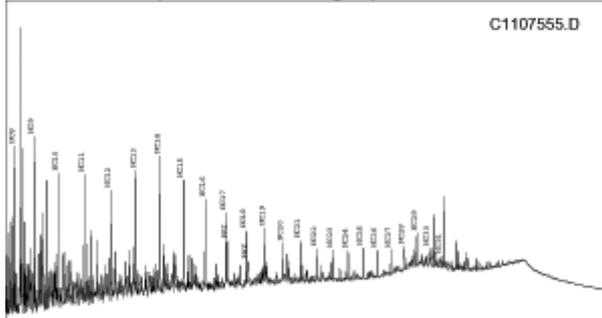
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 20 1 1  
 Lat:

Sample: 020650272  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



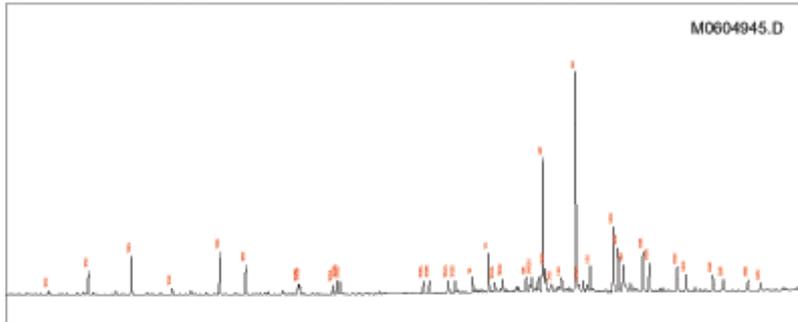
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.97  
 Pri/nC17: 0.59  
 Phyt/nC18: 0.39  
 CPI-1: 1.29  
 17/(17+C27): 0.74

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.73  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 41.27  
 % Aromatics: 25.20  
 % Res+Asph: 33.53

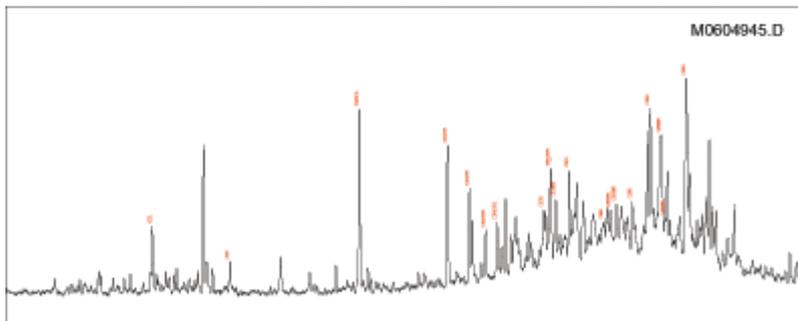
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 22.53  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.37  
 Total Hopanes(ppm): 16161.43  
 Ts/(Ts+Tm): 0.28  
 Norneo/H29: 0.17  
 H28/H29: 0.06  
 H29/H30: 0.61  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.12  
 H35/H34: 0.65  
 TET/26Tri: 0.35  
 21/23Tri: 0.90  
 26/25Tri: 1.30  
 Total Steranes(ppm): 666.63  
 20S/(20S+20R) St: 0.41  
 a&B/(a&B+aaa): 0.32  
 % 27 a&B&R&S (218): 51.13  
 % 28 a&B&R&S (218): 24.17  
 % 29 a&B&R&S (218): 24.71  
 DIA/REG Cholestanes: 1.68  
 25NOR/Hopane: 0.68  
 TPP (m/z 259): 0.86  
 TET24/H30: 0.04  
 H29/C29Ts: 5.82

### Mass Chromatogram m/z 217





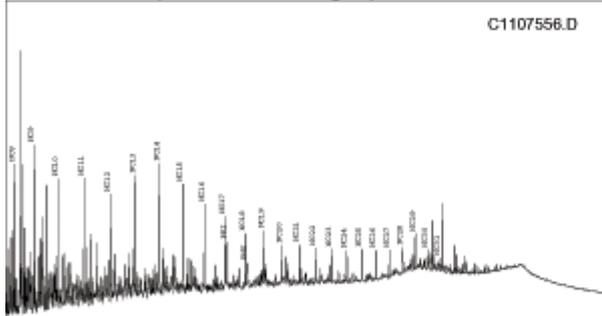
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS CD 20 1 2  
 Lat:

Sample: 020650861  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



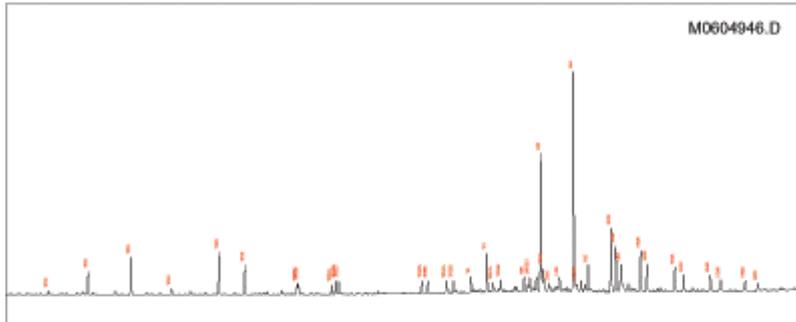
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.18
Pri/nC17:	0.62
Phy/nC18:	0.39
CPI-1:	1.29
17/(17+C27):	0.73

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.76
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	42.89
% Aromatics:	24.34
% Res+Asph:	32.77

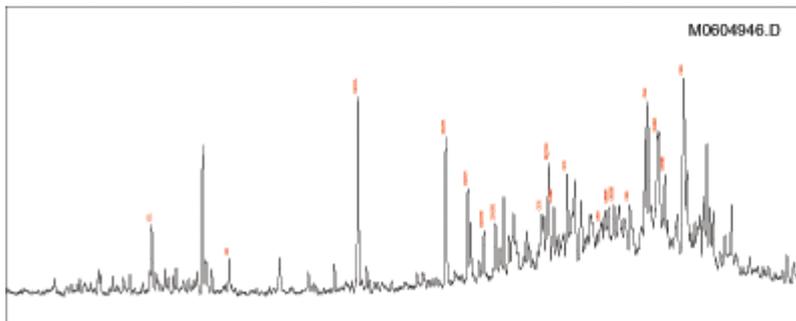
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	23.02
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.36
Total Hopanes(ppm):	14979.31
Ts/(Ts+Tm):	0.29
Nomeo/H29:	0.16
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.63
OL/H30:	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.65
TET/26Tri:	0.36
21/23Tri:	0.88
26/25Tri:	1.25
Total Steranes(ppm):	601.39
20S/(20S+20R) St:	0.43
a&B/(a&B+aaa):	0.32
% 27 a&B&S (218):	50.29
% 28 a&B&S (218):	24.92
% 29 a&B&S (218):	24.79
DIA/REG Cholestanes:	2.09
25NOR/Hopane:	0.66
TPP (m/z 259):	0.85
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	6.11

### Mass Chromatogram m/z 217





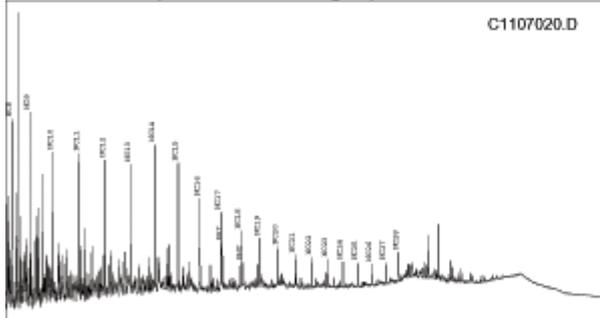
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 20 1 3  
 Lat:

Sample: 020651421  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



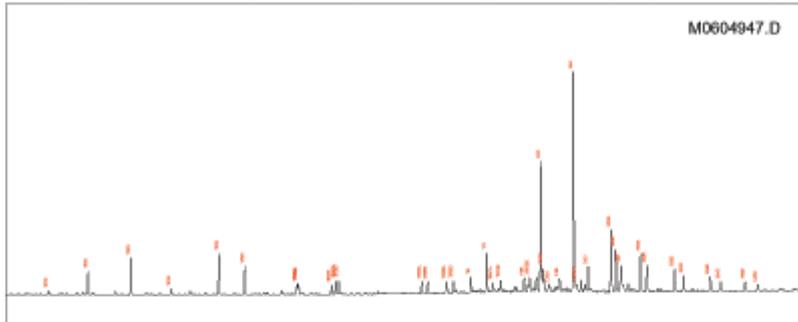
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.58
Phy/nC18:	0.40
CPI-1:	0.78
17/(17+C27):	0.78

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.72
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	40.73
% Aromatics:	24.40
% Res+Asph:	34.88

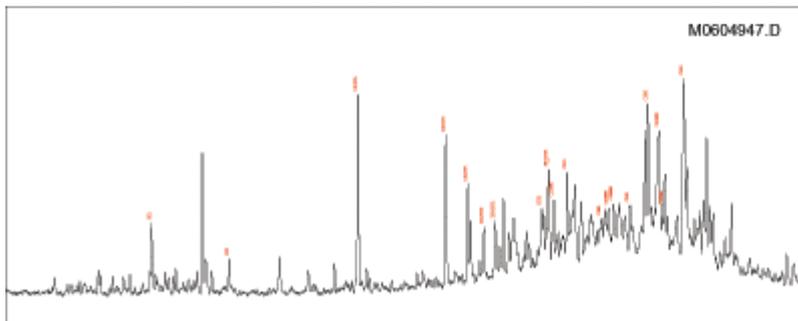
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	22.63
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.37
Total Hopanes(ppm):	15033.63
Ts/(Ts+Tm):	0.28
Nomeo/H29:	0.18
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.59
OL/H30:	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.65
TET/26Tri:	0.33
21/23Tri:	0.90
26/25Tri:	1.28
Total Steranes(ppm):	615.25
20S/(20S+20R) St:	0.42
a&B/(a&B+aaa):	0.28
% 27 a&B&S (218):	51.88
% 28 a&B&S (218):	24.68
% 29 a&B&S (218):	23.44
DIA/REG Cholestanes:	1.81
25NOR/Hopane:	0.67
TPP (m/z 259):	0.84
TET24/H30:	0.04
H29/C29Ts:	5.67

### Mass Chromatogram m/z 217

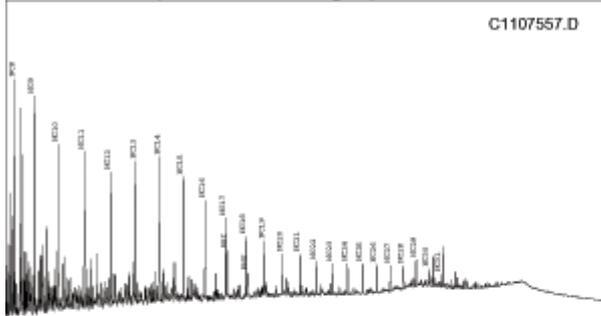


Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 40 1 1  
 Lat:

Sample: 020650353  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



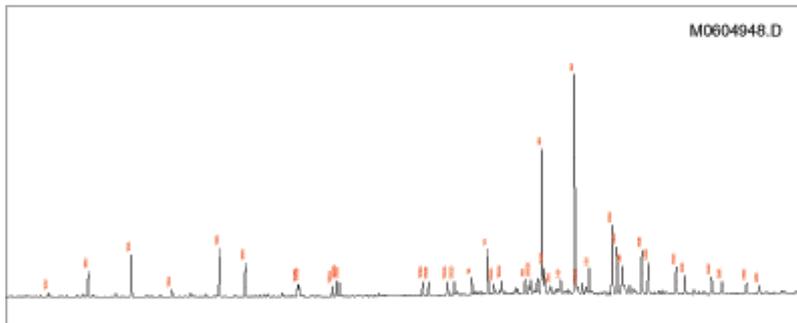
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.14
Pr/nC17:	0.56
Ph/nC18:	0.35
CPI-1:	1.23
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.77
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	44.15
% Aromatics:	26.01
% Res+Asph:	29.84

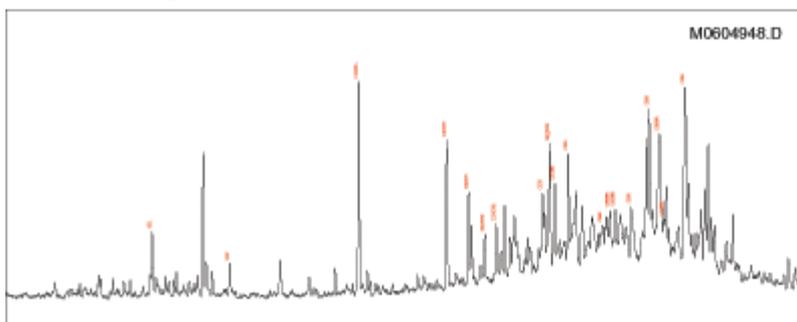
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	20.32
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.39
Total Hopanes(ppm):	13186.05
Ts/(Ts+Tm):	0.28
Nomeo/H29:	0.17
H28/H29:	0.07
H29/H30:	0.68
OL/H30:	
GAM/H30:	0.13
H35/H34:	0.64
TET/26Tri:	0.35
21/23Tri:	0.86
26/25Tri:	1.23
Total Steranes(ppm):	604.19
20S/(20S+20R) St:	0.40
a8B/(a8B+aaa):	0.30
% 27 a8R&S (218):	54.56
% 28 a8R&S (218):	20.60
% 29 a8R&S (218):	24.84
DIA/REG Cholestanes:	1.35
25NOR/Hopane:	0.65
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.72

### Mass Chromatogram m/z 217





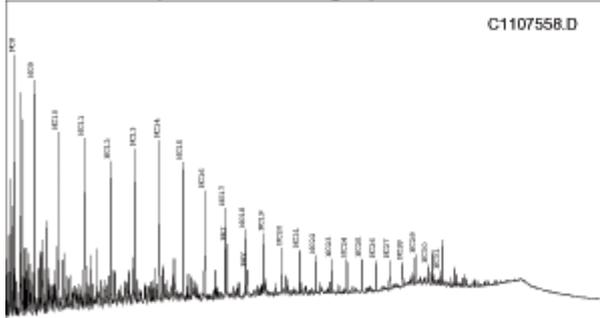
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS CD 40 1 2  
 Lat:

Sample: 020650945  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



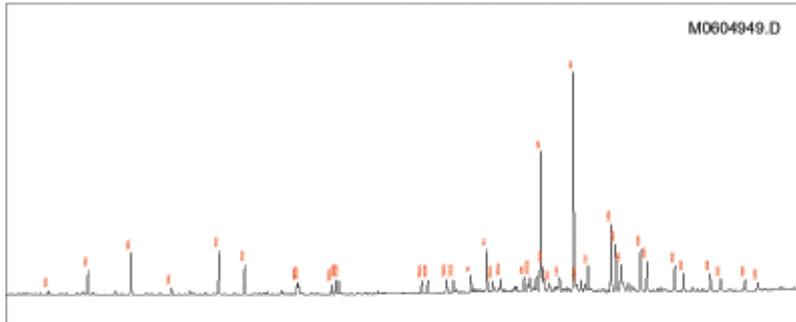
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.00
Pri/nC17:	0.57
Phy/nC18:	0.38
CPI-1:	1.24
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.65
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	39.91
% Aromatics:	26.25
% Res+Asph:	33.84

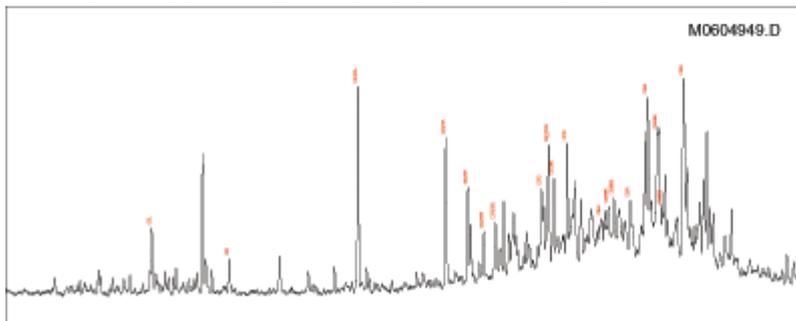
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	21.03
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.37
Total Hopanes(ppm):	14370.43
Ts/(Ts+Tm):	0.29
Nomeo/H29:	0.18
H28/H29:	0.07
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.65
TET/26Tri:	0.35
21/23Tri:	0.94
26/25Tri:	1.26
Total Steranes(ppm):	635.03
20S/(20S+20R) St:	0.43
a&B/(a&B+aaa):	0.26
% 27 a&B&S (218):	52.57
% 28 a&B&S (218):	22.96
% 29 a&B&S (218):	24.48
DIA/REG Cholestanes:	1.37
25NOR/Hopane:	0.66
TPP (m/z 259):	0.84
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.62

### Mass Chromatogram m/z 217





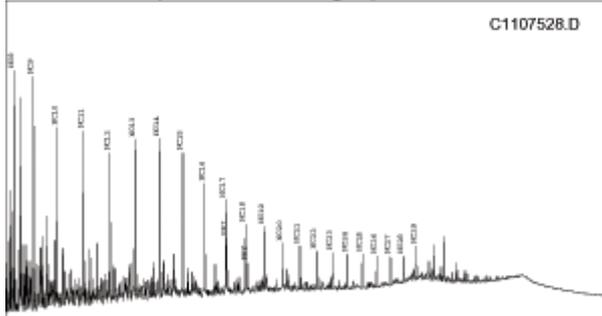
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 40 1 3  
 Lat:

Sample: 020651555  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



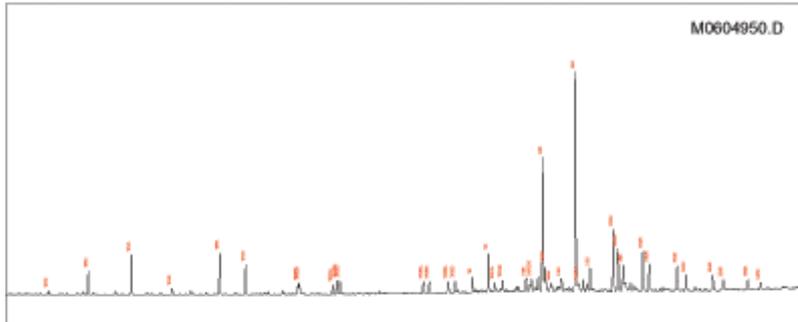
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.99  
 Pri/nC17: 0.58  
 Phyt/nC18: 0.39  
 CPI-1: 1.40  
 17/(17+C27): 0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.66  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 51.66  
 % Aromatics: 28.60  
 % Res+Asph: 19.73

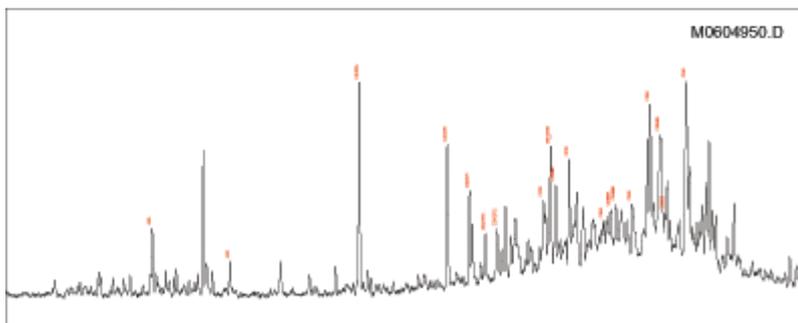
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 20.52  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.37  
 Total Hopanes(ppm): 13705.41  
 Ts/(Ts+Tm): 0.28  
 Norneo/H29: 0.18  
 H28/H29: 0.06  
 H29/H30: 0.61  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.12  
 H35/H34: 0.69  
 TET/26Tri: 0.36  
 21/23Tri: 0.96  
 26/25Tri: 1.24  
 Total Steranes(ppm): 621.96  
 20S/(20S+20R) St: 0.43  
 aB5/(aB5+aaa): 0.32  
 % 27 aB8R&S (218): 53.41  
 % 28 aB8R&S (218): 20.95  
 % 29 aB8R&S (218): 25.64  
 DIA/REG Cholestanes: 1.36  
 25NOR/Hopane: 0.60  
 TPP (m/z 259): 0.84  
 TET24/H30: 0.05  
 H29/C29Ts: 5.47

### Mass Chromatogram m/z 217





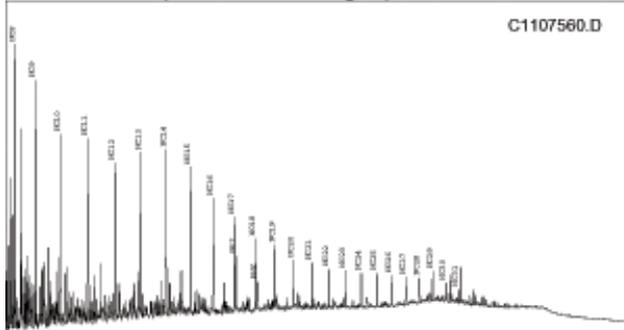
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name| ECS CD 50 11  
 Lat:

Sample: 020650437  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



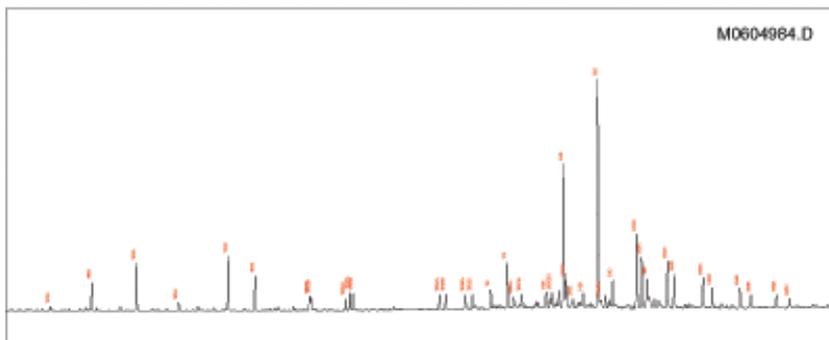
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.92
Pr/nC17:	0.56
Phyt/nC18:	0.38
CPI-1:	1.24
17/(17+C27):	0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
d <sub>4</sub> C13 Whole Oil:	-24.54
d <sub>4</sub> C13 Saturates:	
d <sub>4</sub> C13 Aromatics:	
% Saturates:	40.25
% Aromatics:	27.46
% Res+Asph:	32.29

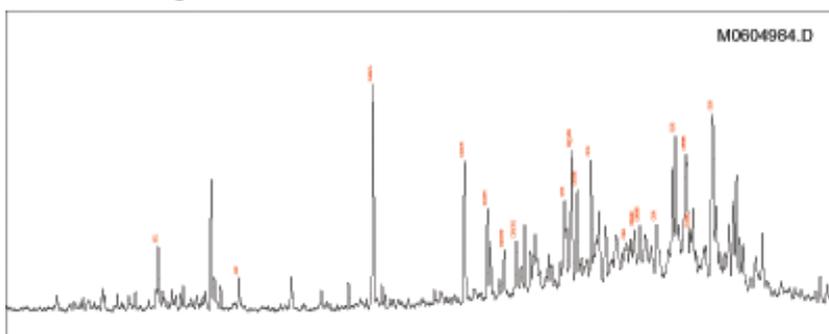
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	18.03
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.40
Total Hopanes(ppm):	11181.15
Ts/(Ts+Tm):	0.29
Nomeo/H29:	0.19
H28/H29:	0.07
H29/H30:	0.63
OL/H30:	
GAM/H30:	0.13
H35/H34:	0.65
TET/26Tri:	0.35
21/23Tri:	0.88
26/25Tri:	1.28
Total Steranes(ppm):	576.20
20S/(20S+20R) St:	0.43
aBB/(aBB+aaa):	0.34
% 27 aBB&S (218):	54.57
% 29 aBB&S (218):	19.91
% 29 aBB&S (218):	25.52
DIA/REG Cholestanes:	1.19
25NOR/Hopane:	0.67
TPP (m/z 259):	0.84
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.27

### Mass Chromatogram m/z 217



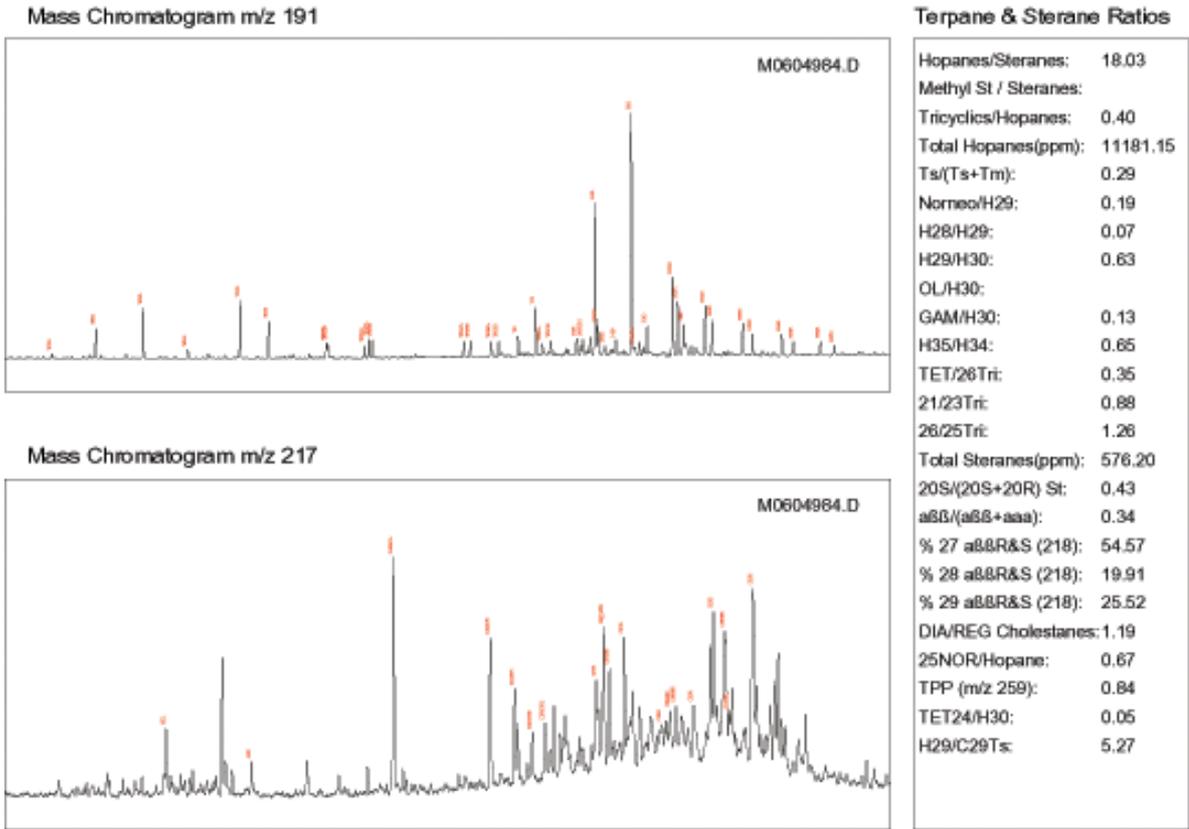
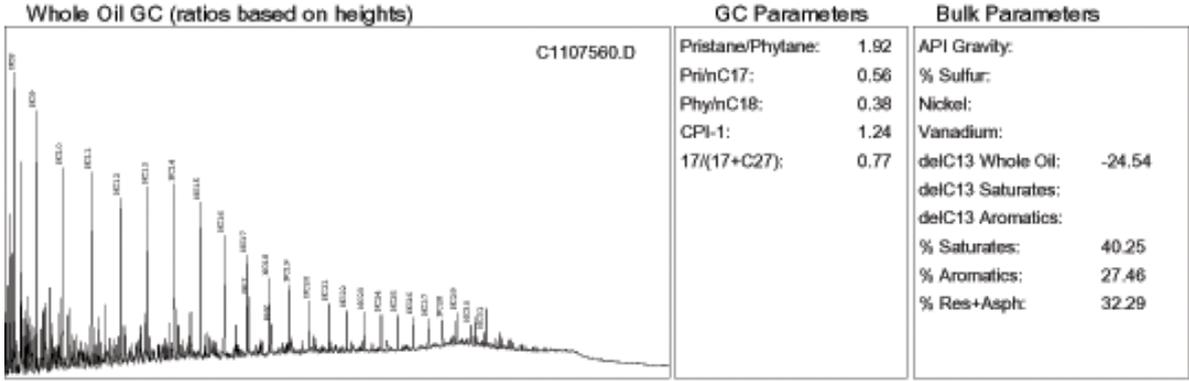


# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS CD 50 1 2  
 Lat:

Sample: 020651057  
 Depth:  
 Lon:





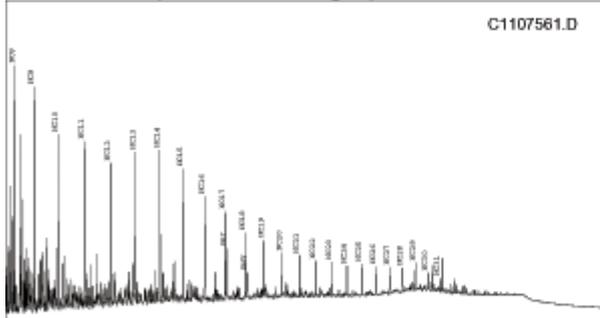
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 50 1 3  
 Lat:

Sample: 020651699  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



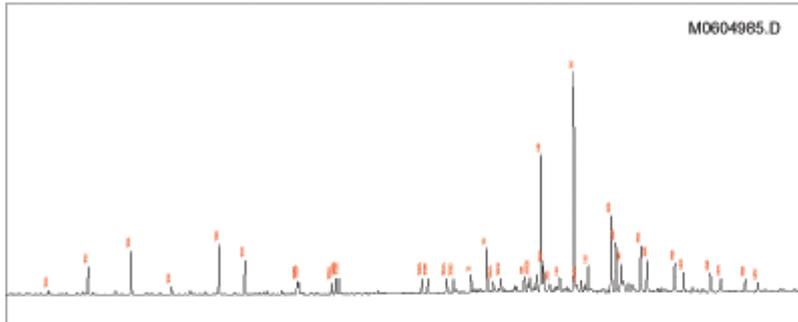
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.93
Pri/nC17:	0.56
Phy/nC18:	0.39
CPI-1:	1.25
17/(17+C27):	0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.59
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	38.91
% Aromatics:	30.13
% Res+Asph:	30.96

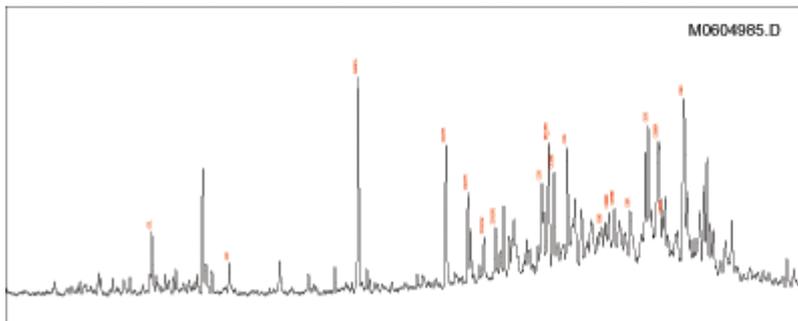
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	18.30
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.40
Total Hopanes(ppm):	11581.30
Ts/(Ts+Tm):	0.29
Nomeo/H29:	0.19
H28/H29:	0.07
H29/H30:	0.62
OL/H30:	
GAM/H30:	0.13
H35/H34:	0.66
TET/26Tri:	0.36
21/23Tri:	0.87
26/25Tri:	1.28
Total Steranes(ppm):	589.09
20S/(20S+20R) St:	0.41
a&B/(a&B+aaa):	0.31
% 27 a&B&S (218):	55.06
% 28 a&B&S (218):	20.46
% 29 a&B&S (218):	24.48
DIA/REG Cholestanes:	1.15
25NOR/Hopane:	0.68
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.36

### Mass Chromatogram m/z 217





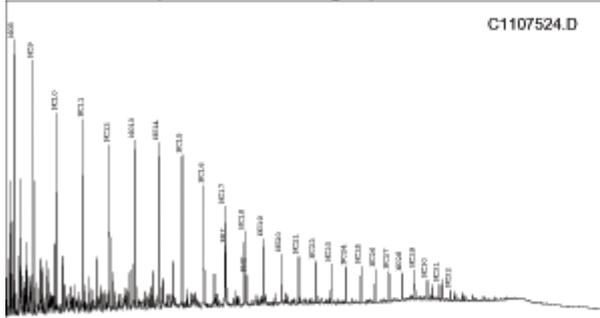
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 80 1 1  
 Lat:

Sample: 020650512  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



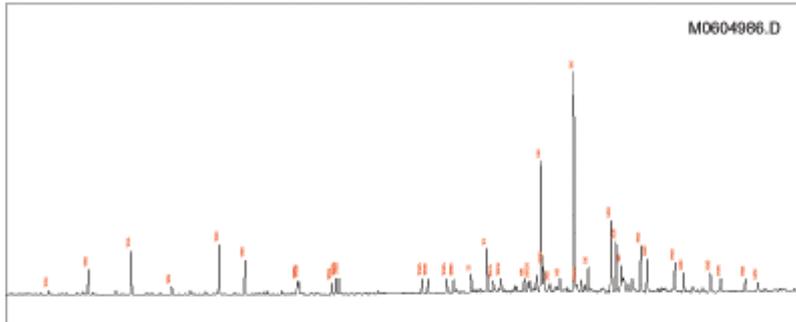
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.07
Pri/nC17:	0.60
Phy/nC18:	0.38
CPI-1:	1.15
17/(17+C27):	0.76

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.52
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	50.21
% Aromatics:	25.00
% Res+Asph:	24.79

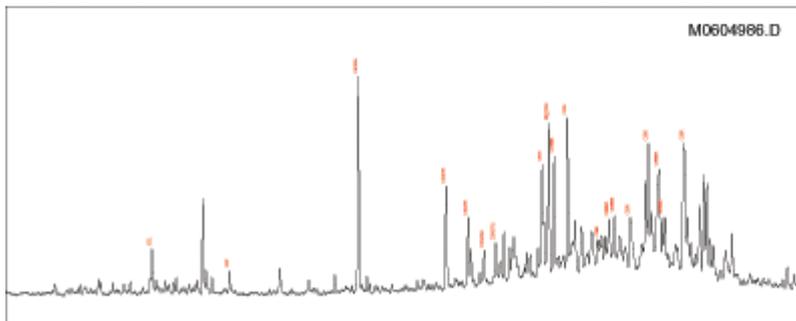
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	14.45
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.40
Total Hopanes(ppm):	8975.61
Ts/(Ts+Tm):	0.30
Nomeo/H29:	0.19
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.60
OL/H30:	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.66
TET/26Tri:	0.34
21/23Tri:	0.89
26/25Tri:	1.24
Total Steranes(ppm):	581.45
20S/(20S+20R) St:	0.47
a&B/(a&B+aaa):	0.35
% 27 a&B&S (218):	56.52
% 28 a&B&S (218):	19.50
% 29 a&B&S (218):	23.99
DIA/REG Cholestanes:	0.66
25NOR/Hopane:	0.56
TPP (m/z 259):	0.82
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.34

### Mass Chromatogram m/z 217





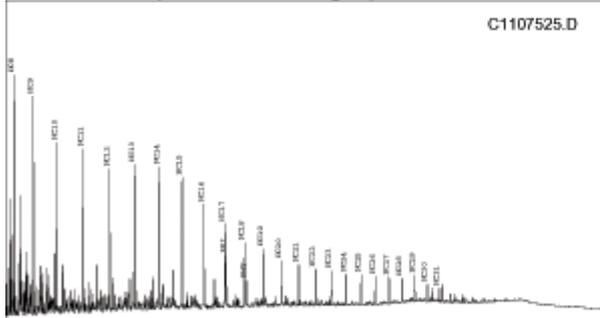
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS CD 80 1 2  
 Lat:

Sample: 020651182  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



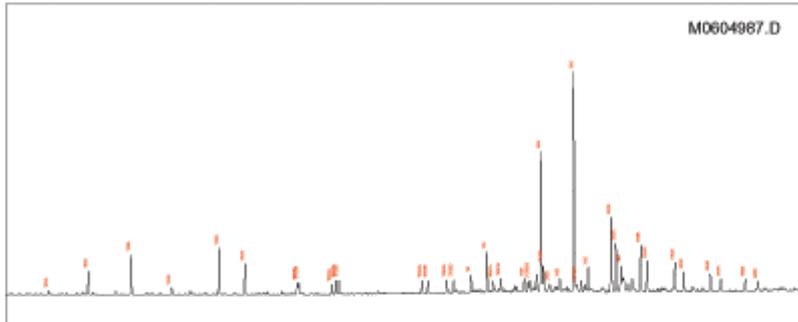
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.13
Pr/nC17:	0.61
Phy/nC18:	0.37
CPI-1:	1.22
17/(17+C27):	0.75

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.51
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	50.21
% Aromatics:	24.17
% Res+Asph:	25.62

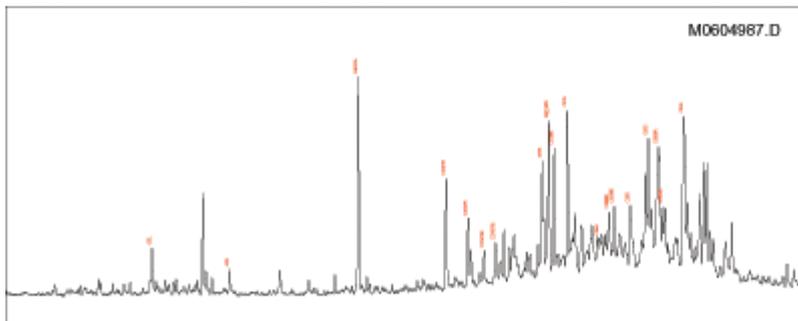
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	15.37
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.36
Total Hopanes(ppm):	10140.95
Ts/(Ts+Tm):	0.30
Nomeo/H29:	0.18
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.69
TET/26Tri:	0.36
21/23Tri:	0.86
26/25Tri:	1.20
Total Steranes(ppm):	619.86
20S/(20S+20R) St:	0.42
a&B/(a&B+aaa):	0.36
% 27 a&B&S (218):	56.11
% 28 a&B&S (218):	19.61
% 29 a&B&S (218):	24.27
DIA/REG Cholestanes:	0.66
25NOR/Hopane:	0.57
TPP (m/z 259):	0.84
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.47

### Mass Chromatogram m/z 217





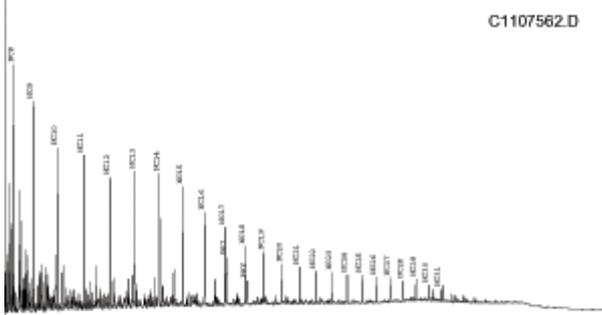
## Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 00 1 3  
 Lat:

Sample: 020651772  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



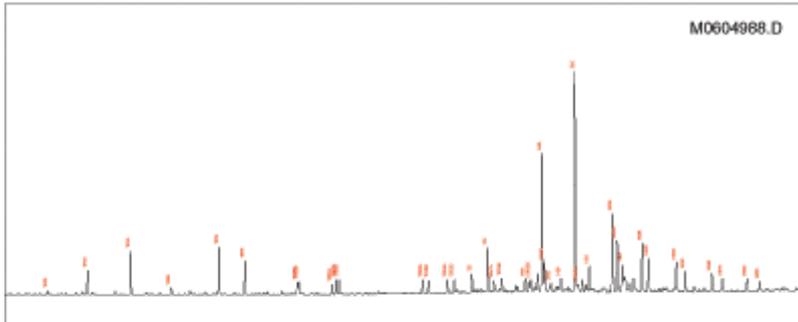
### GC Parameters

Pristane/Phytane: 1.99  
 Pri/nC17: 0.59  
 Phyt/nC18: 0.40  
 CPI-1: 1.20  
 17/(17+C27): 0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:  
 % Sulfur:  
 Nickel:  
 Vanadium:  
 delC13 Whole Oil: -24.39  
 delC13 Saturates:  
 delC13 Aromatics:  
 % Saturates: 48.28  
 % Aromatics: 24.52  
 % Res+Asph: 27.20

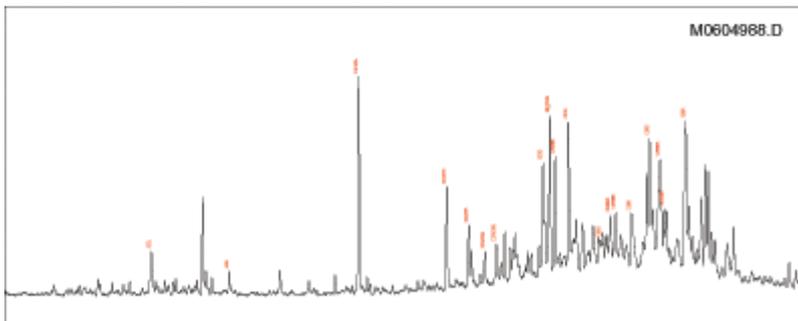
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes: 15.37  
 Methyl St / Steranes:  
 Tricyclics/Hopanes: 0.37  
 Total Hopanes(ppm): 9847.33  
 Ts/(Ts+Tm): 0.29  
 Norneo/H29: 0.20  
 H28/H29: 0.06  
 H29/H30: 0.63  
 OL/H30:  
 GAM/H30: 0.12  
 H35/H34: 0.67  
 TET/26Tri: 0.35  
 21/23Tri: 0.94  
 26/25Tri: 1.19  
 Total Steranes(ppm): 600.36  
 20S/(20S+20R) St: 0.44  
 aB5/(aB5+aaa): 0.37  
 % 27 aB&R&S (218): 55.57  
 % 28 aB&R&S (218): 19.53  
 % 29 aB&R&S (218): 24.90  
 DIA/REG Cholestanes: 0.64  
 25NOR/Hopane: 0.57  
 TPP (m/z 259): 0.85  
 TET24/H30: 0.05  
 H29/C29Ts: 5.00

### Mass Chromatogram m/z 217





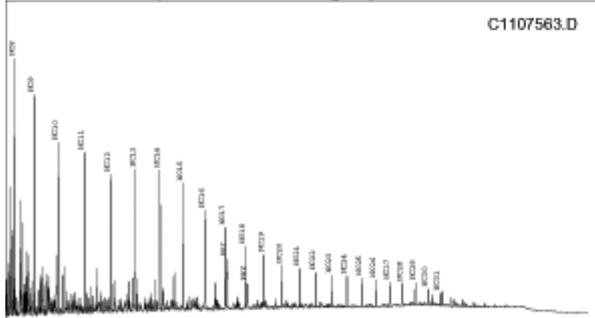
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 90 1 1  
 Lat:

Sample: 020650654  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



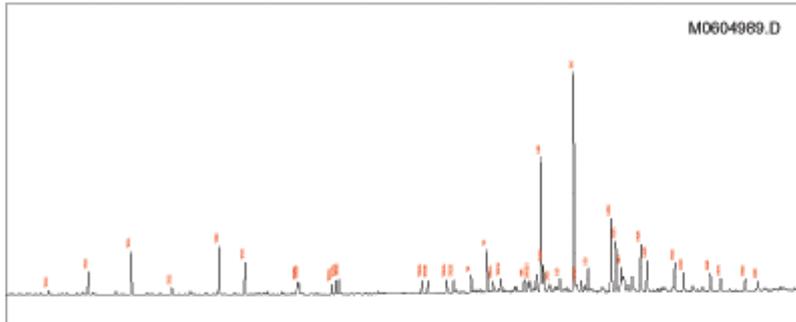
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.10
Pri/nC17:	0.60
Phy/nC18:	0.37
CPI-1:	1.16
17/(17+C27):	0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.45
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	50.57
% Aromatics:	22.52
% Res+Asph:	26.91

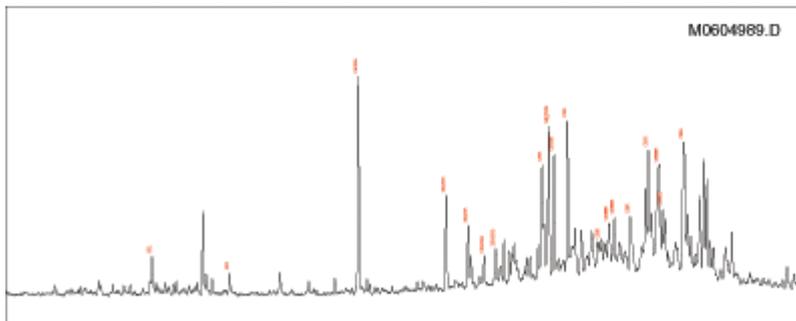
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	14.74
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.37
Total Hopanes(ppm):	8879.49
Ts/(Ts+Tm):	0.29
Nomeo/H29:	0.19
H28/H29:	0.05
H29/H30:	0.61
OL/H30:	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.68
TET/26Tri:	0.35
21/23Tri:	0.89
26/25Tri:	1.19
Total Steranes(ppm):	566.09
20S/(20S+20R) St:	0.51
a&B/(a&B+aaa):	0.42
% 27 a&B&S (218):	55.08
% 28 a&B&S (218):	19.47
% 29 a&B&S (218):	25.45
DIA/REG Cholestanes:	0.60
25NOR/Hopane:	0.50
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.16

### Mass Chromatogram m/z 217





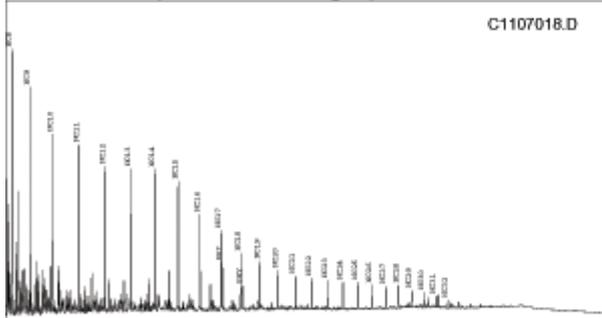
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field: Well Name ECS CD 90 1 2  
 Lat:

Sample: 020651264  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



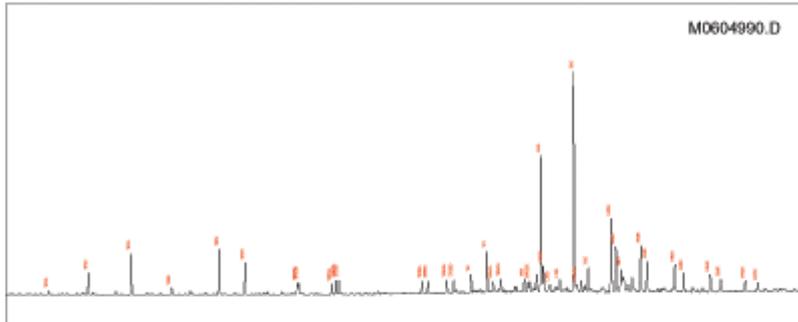
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	2.07
Pri/nC17:	0.59
Phy/nC18:	0.40
CPI-1:	1.01
17/(17+C27):	0.78

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.48
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	51.49
% Aromatics:	24.36
% Res+Asph:	24.16

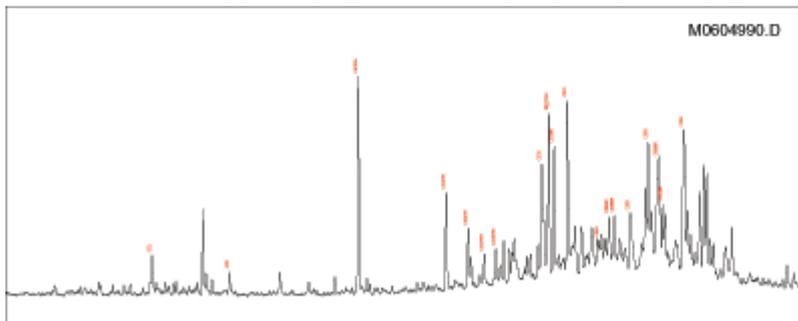
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

Hopanes/Steranes:	14.44
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.37
Total Hopanes(ppm):	9546.52
Ts/(Ts+Tm):	0.31
Nomeo/H29:	0.18
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.62
OL/H30:	
GAM/H30:	0.10
H35/H34:	0.65
TET/26Tri:	0.38
21/23Tri:	0.92
26/25Tri:	1.22
Total Steranes(ppm):	621.28
20S/(20S+20R) St:	0.44
a&B/(a&B+aaa):	0.38
% 27 a&B&S (218):	56.04
% 28 a&B&S (218):	18.50
% 29 a&B&S (218):	25.46
DIA/REG Cholestanes:	0.56
25NOR/Hopane:	0.49
TPP (m/z 259):	0.83
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.48

### Mass Chromatogram m/z 217





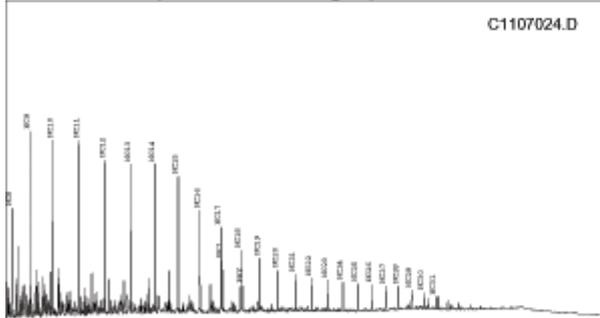
# Summary Page (using heights)

Country: BRA  
 Basin:  
 Formation:

Field:  
 Well Name ECS CD 90 1 3  
 Lat:

Sample: 020651856  
 Depth:  
 Lon:

### Whole Oil GC (ratios based on heights)



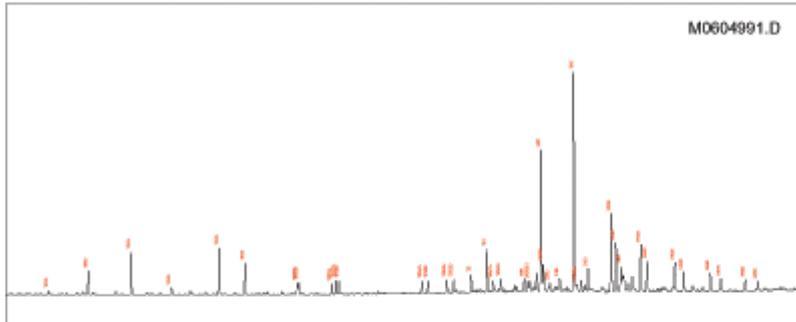
### GC Parameters

Pristane/Phytane:	1.96
Pri/nC17:	0.60
Phy/nC18:	0.42
CPI-1:	1.08
17/(17+C27):	0.77

### Bulk Parameters

API Gravity:	
% Sulfur:	
Nickel:	
Vanadium:	
delC13 Whole Oil:	-24.42
delC13 Saturates:	
delC13 Aromatics:	
% Saturates:	51.76
% Aromatics:	24.43
% Res+Asph:	23.81

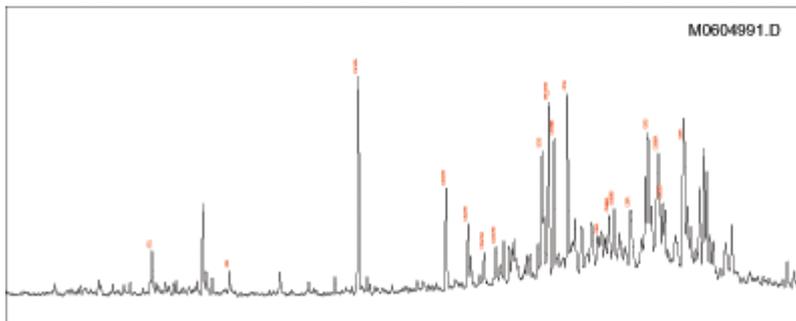
### Mass Chromatogram m/z 191



### Terpane & Sterane Ratios

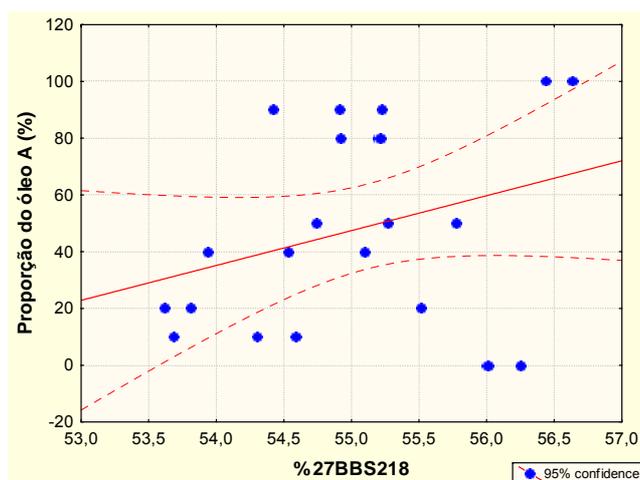
Hopanes/Steranes:	14.28
Methyl St / Steranes:	
Tricyclics/Hopanes:	0.36
Total Hopanes(ppm):	10056.10
Ts/(Ts+Tm):	0.29
Nomeo/H29:	0.19
H28/H29:	0.06
H29/H30:	0.64
OL/H30:	
GAM/H30:	0.11
H35/H34:	0.65
TET/26Tri:	0.38
21/23Tri:	0.92
26/25Tri:	1.22
Total Steranes(ppm):	662.96
20S/(20S+20R) St:	0.50
aB5/(aB5+aaa):	0.41
% 27 aB8R&S (218):	56.10
% 28 aB8R&S (218):	18.52
% 29 aB8R&S (218):	25.38
DIA/REG Cholestanes:	0.55
25NOR/Hopane:	0.50
TPP (m/z 259):	0.84
TET24/H30:	0.05
H29/C29Ts:	5.38

### Mass Chromatogram m/z 217

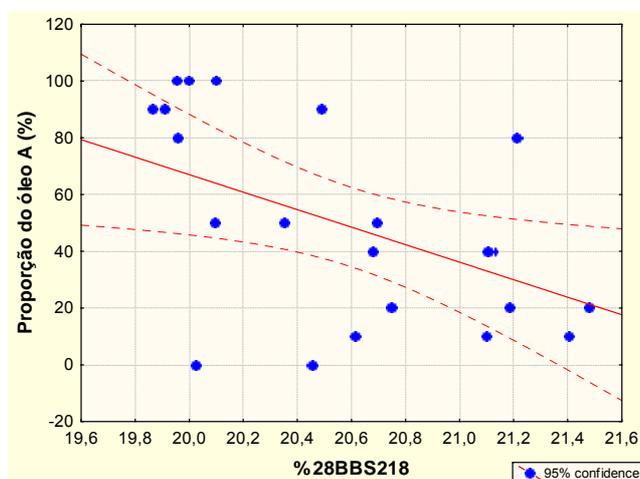


# **Apêndice II**

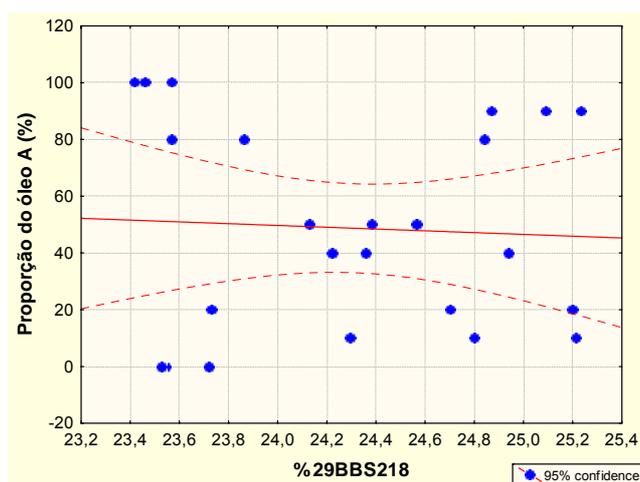
## **Razões de Biomarcadores**



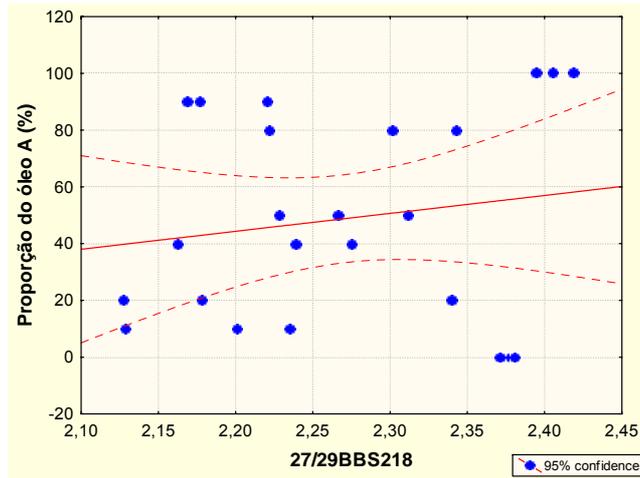
Proporção do óleo A (%) × 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20S-C<sub>27</sub>esterano (%).



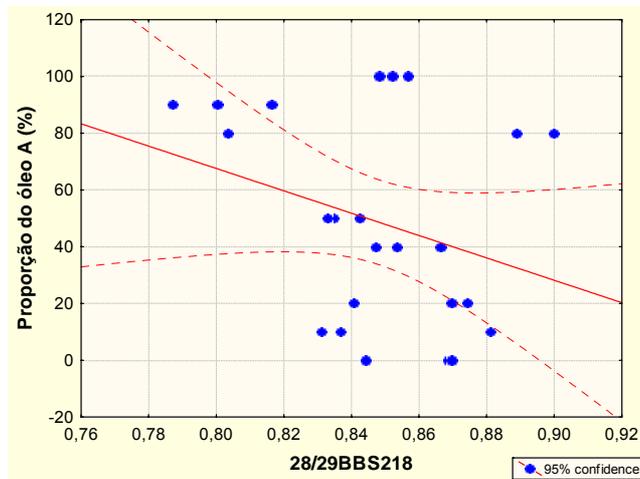
Proporção do óleo A (%) × 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20S-C<sub>28</sub>esterano (%).



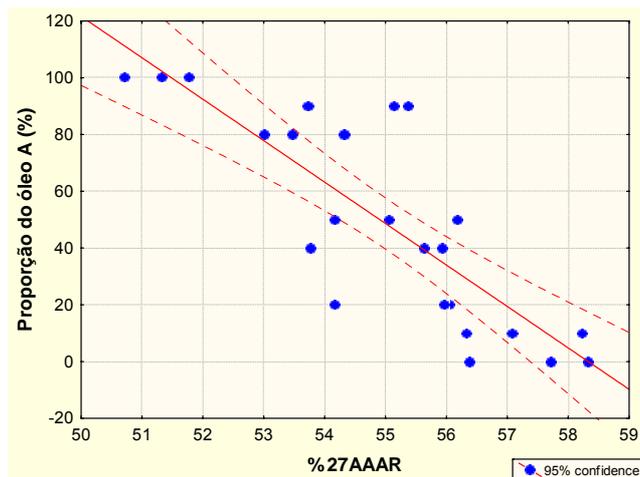
Proporção do óleo A (%) × 5 $\alpha$ (H)14 $\beta$ (H)17 $\beta$ (H)20S-C<sub>29</sub>esterano (%).



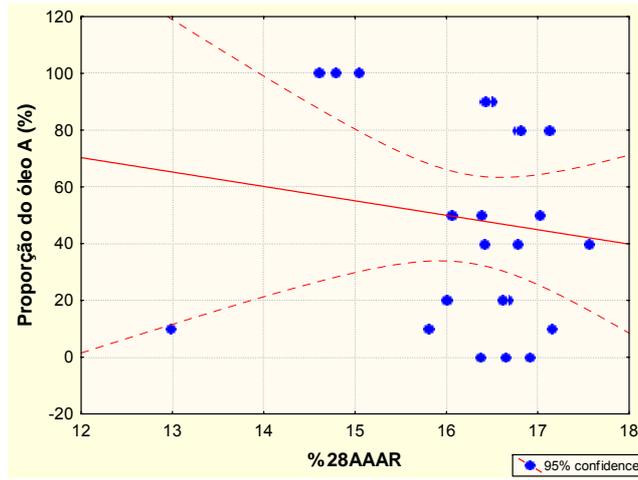
Proporção do óleo A (%) × razão  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20S-C_{27}$ esterano/ $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20S-C_{29}$ esterano.



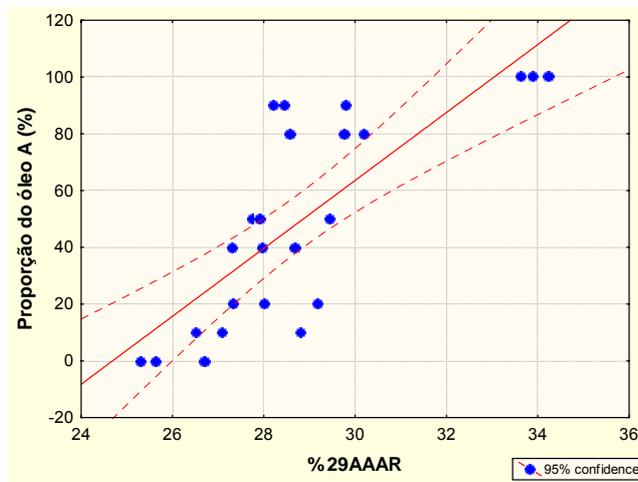
Proporção do óleo A (%) × razão  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20S-C_{28}$ esterano/ $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20S-C_{29}$ esterano.



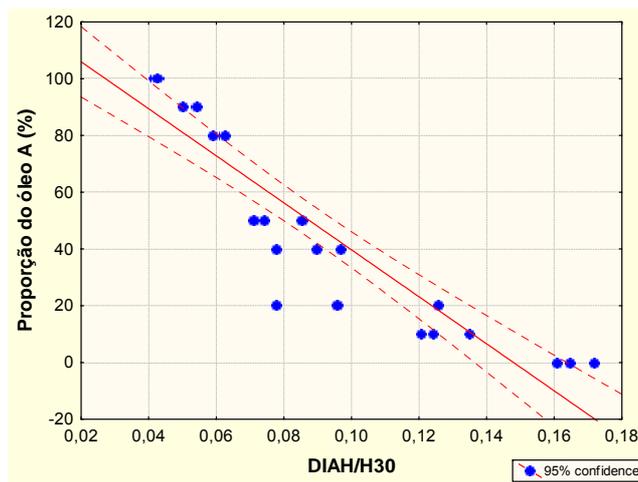
Proporção do óleo A (%) ×  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R-C_{27}$ esterano (%).



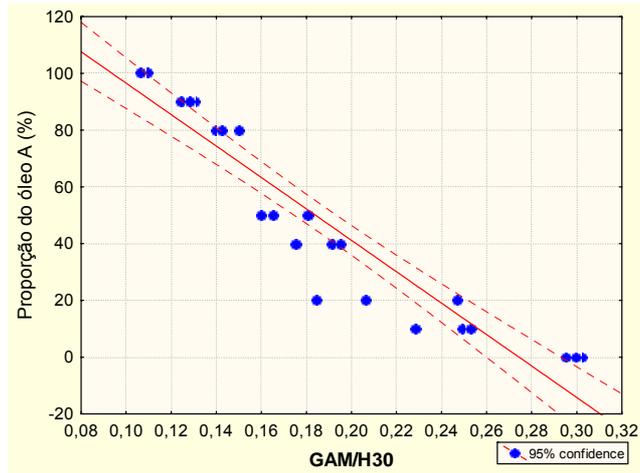
Proporção do óleo A (%) × 5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)20R-C<sub>28</sub>esterano (%).



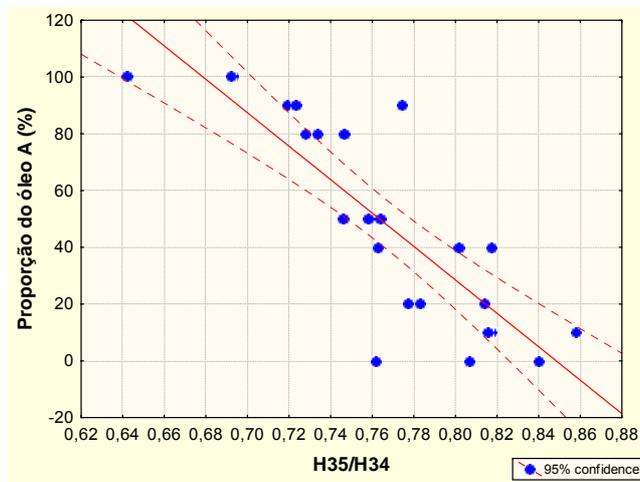
Proporção do óleo A (%) × 5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)20R-C<sub>29</sub>esterano (%).



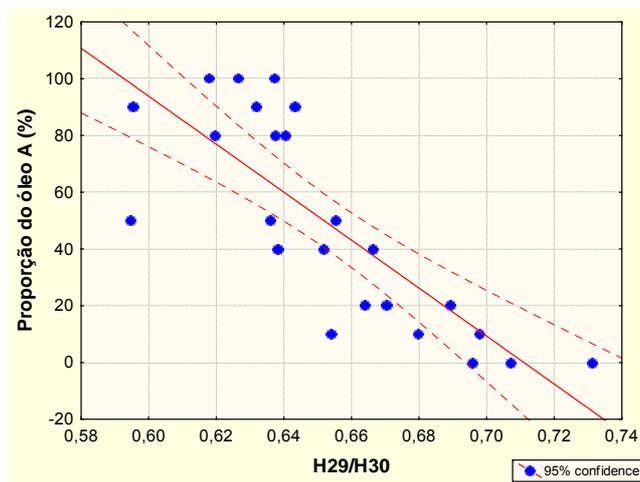
Proporção do óleo A (%) × razão diahopano/C<sub>30</sub>hopano.



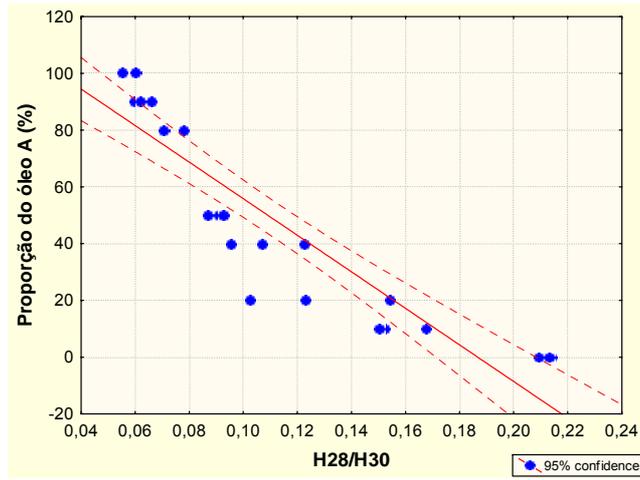
Proportão do óleo A (%) × razão gamacerano/C<sub>30</sub>hopano.



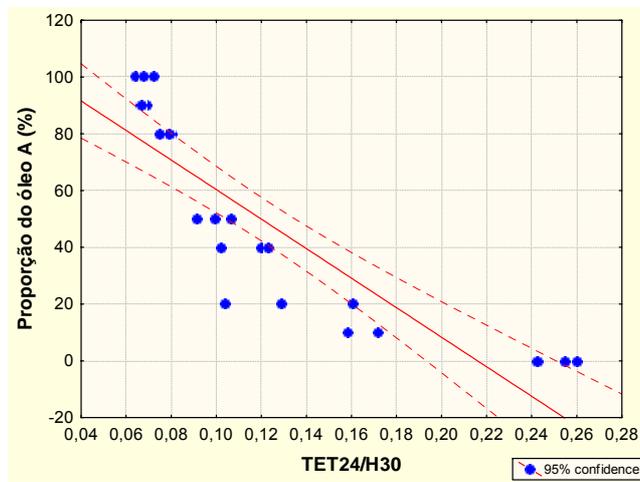
Proportão do óleo A (%) × razão C<sub>35</sub>homohopano (22R+S)/C<sub>34</sub>homohopano (22R+S).



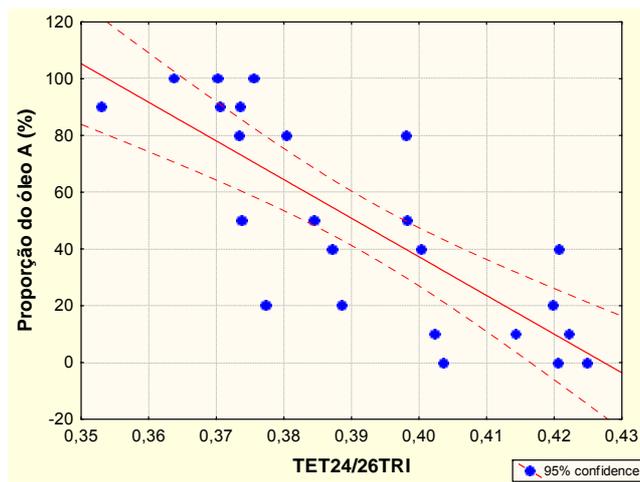
Proportão do óleo A (%) × razão C<sub>29</sub>hopano/C<sub>30</sub>hopano



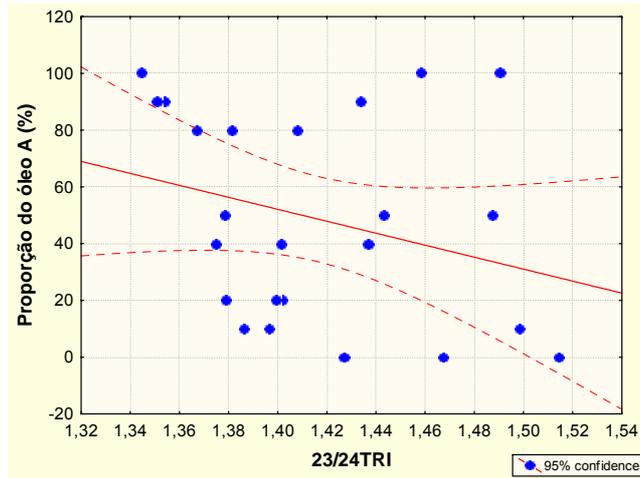
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>28</sub>hopano/C<sub>30</sub>hopano.



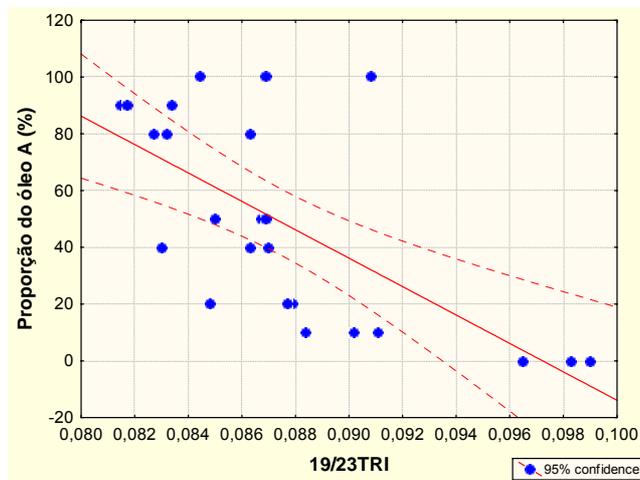
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>24</sub>.terpano tetracíclico/C<sub>30</sub>hopano.



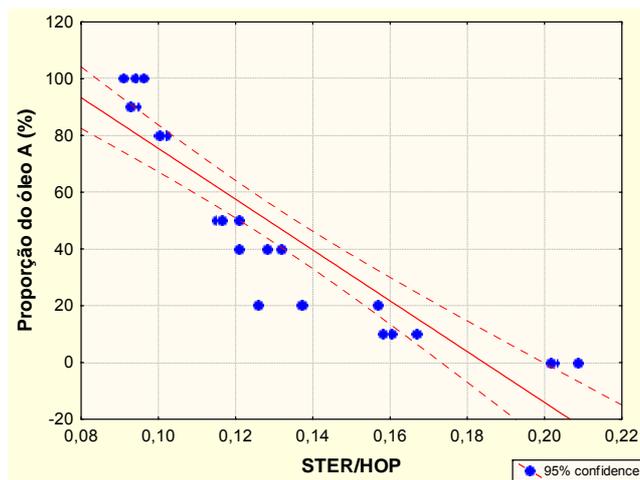
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>24</sub>.terpano tetracíclico/C<sub>26</sub>-terpano tricíclico.



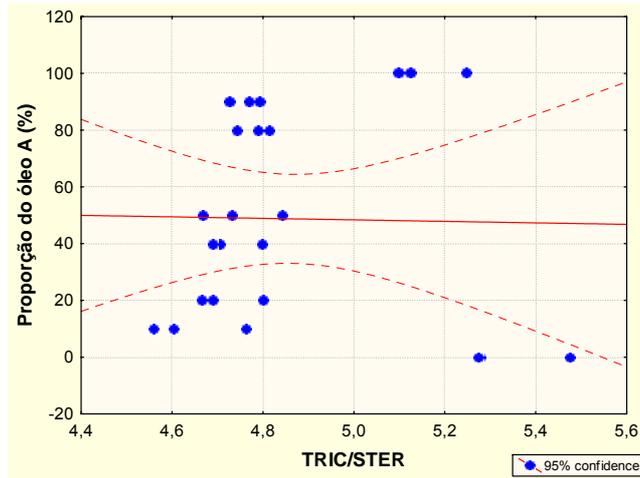
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>23</sub>-terpano tricíclico/C<sub>24</sub>-terpano tricíclico.



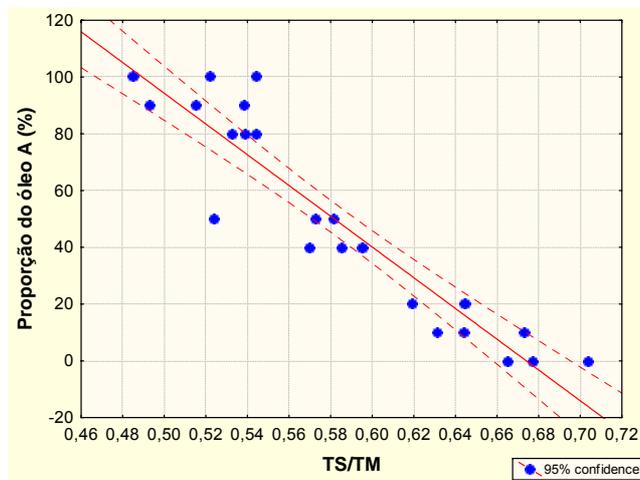
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>19</sub>-terpano tricíclico/C<sub>23</sub>-terpano tricíclico.



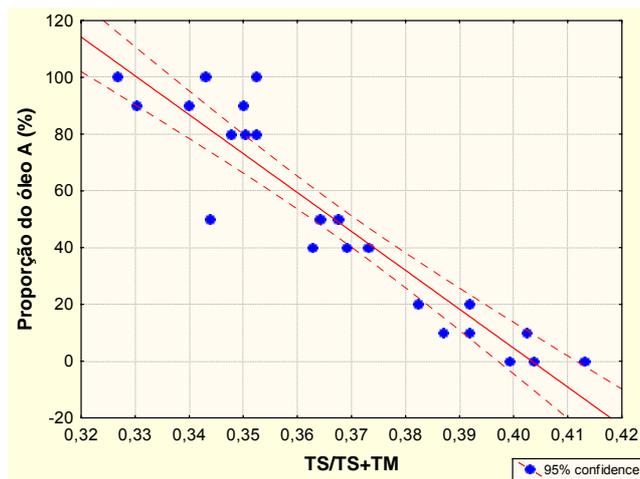
Proporção do óleo A (%) × razão esteros/hopanos



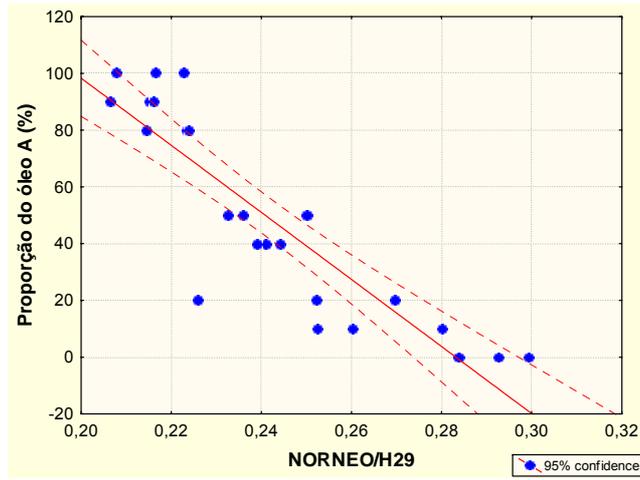
Proporção do óleo A (%) × razão terpanos tricíclicos/esteranos



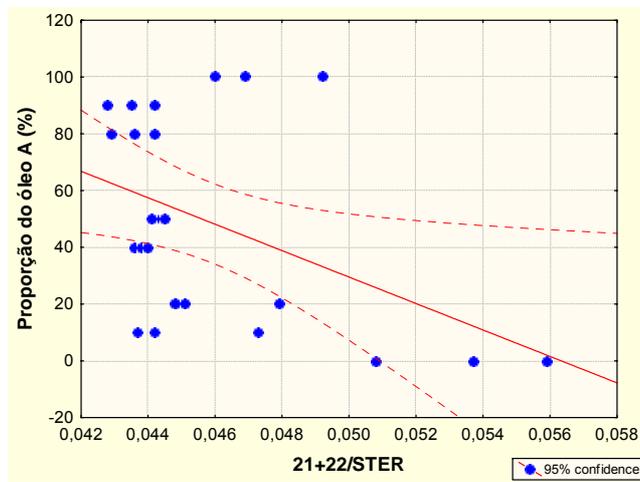
Proporção do óleo A (%) × razão 18α(H)-22,29,30-trisnorhopano(Ts)/17α(H)-22,29,30-trisnorhopano(Tm)



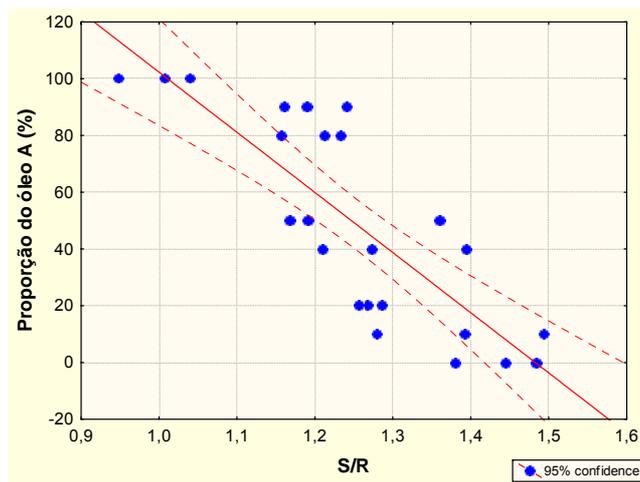
Proporção do óleo A (%) × razão 18α(H)-22,29,30-trisnorhopano(Ts)/(18α(H)-22,29,30-trisnorhopano(Ts) + 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano(Tm)).



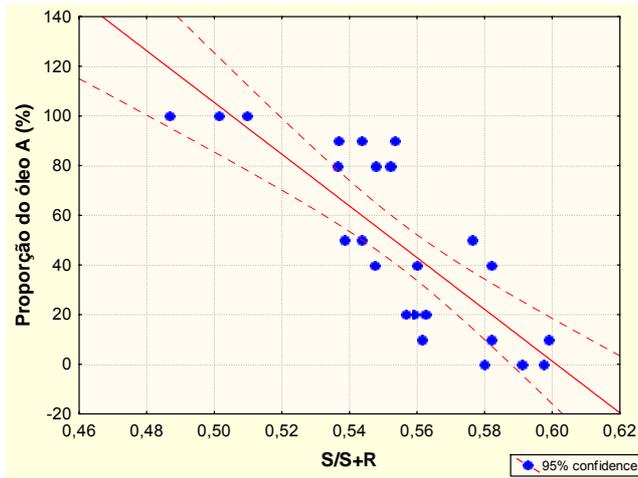
Proporção do óleo A (%) × razão norneohopano/C<sub>29</sub>hopano.



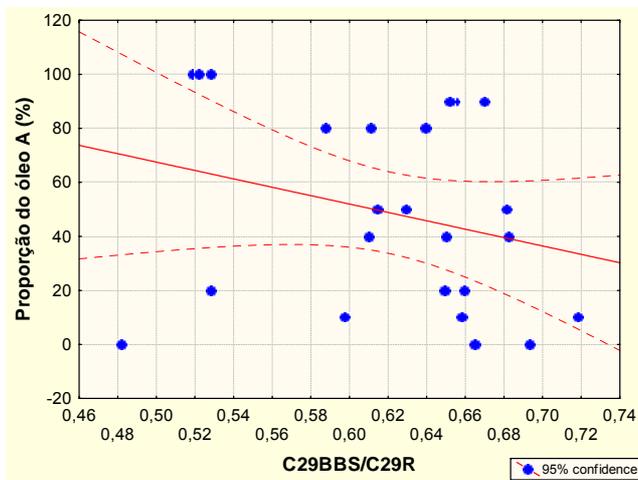
Proporção do óleo A (%) × razão (S21+S22)/esteranos.



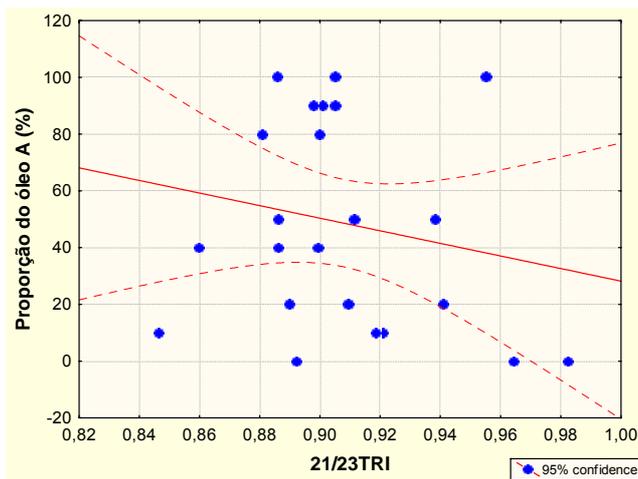
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>29</sub>S/C<sub>29</sub>R.



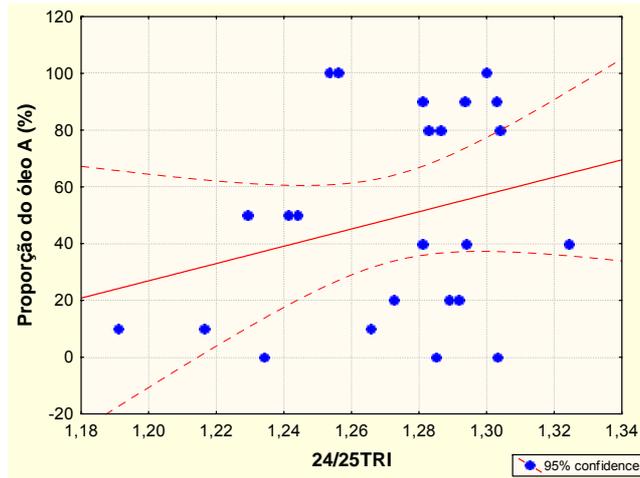
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ .



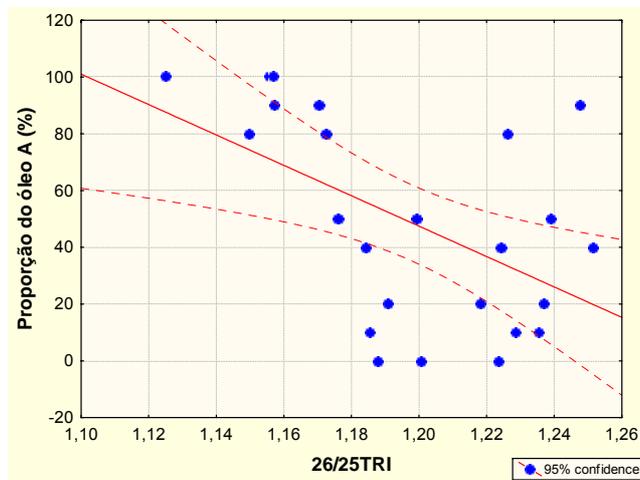
Proporção do óleo A (%) × razão  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20S-C_{29}esterano/5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R-C_{29}esterano$ .



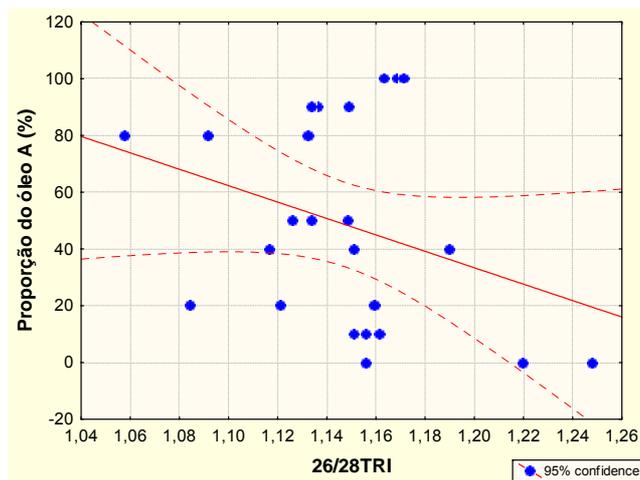
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{21}\text{-terpano tricíclico}/C_{23}\text{-terpano tricíclico}$ .



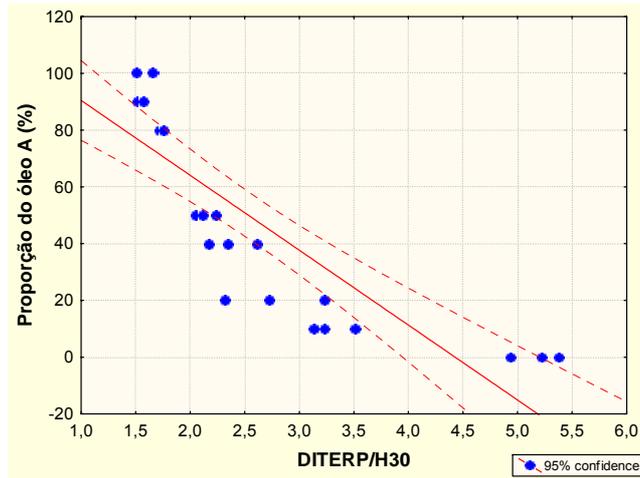
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>24</sub>-terpano tricíclico/C<sub>25</sub>-terpano tricíclico.



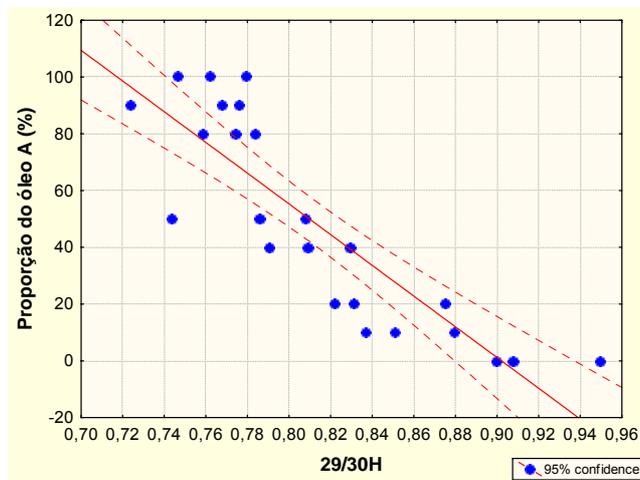
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>26</sub>-terpano tricíclico/C<sub>25</sub>-terpano tricíclico.



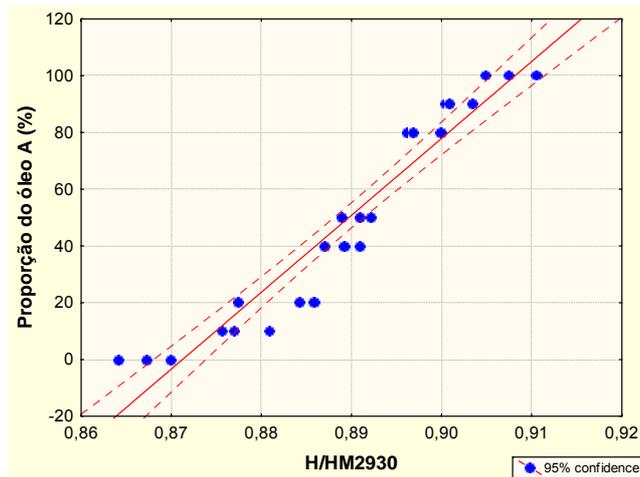
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>26</sub>-terpano tricíclico/C<sub>28</sub>-terpano tricíclico.



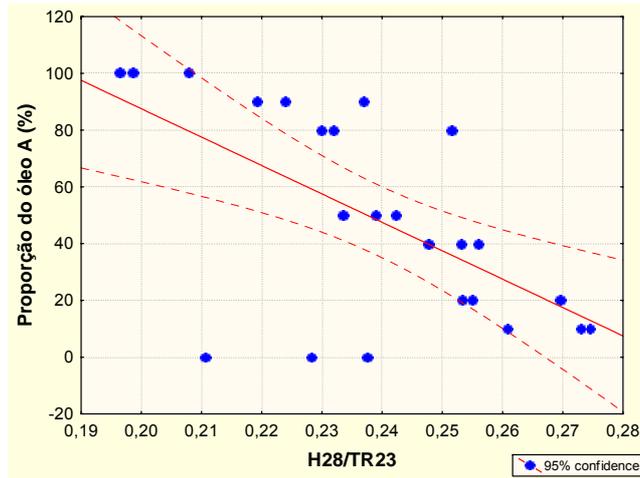
Proporção do óleo A (%) × razão diterpanos /C<sub>30</sub>hopano.



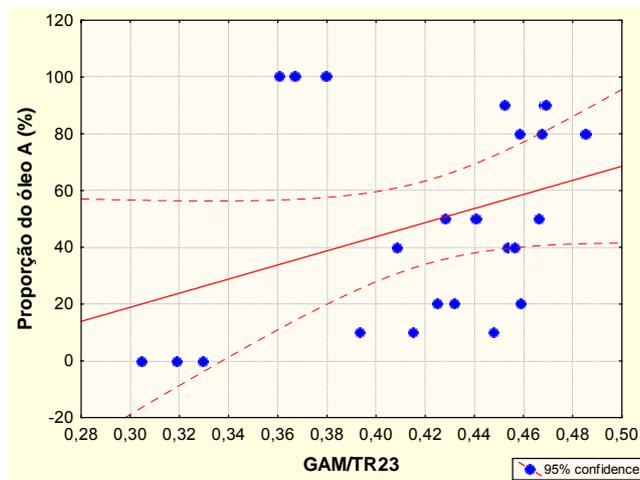
Proporção do óleo A (%) × razão C<sub>29</sub>hopano/C<sub>30</sub>hopano.



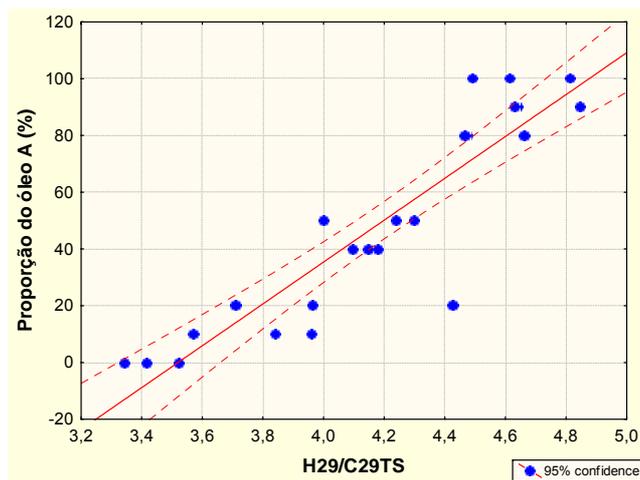
Proporção do óleo A (%) × razão  $(C_{29}\text{hopano}+C_{30}\text{hopano})/(C_{29}\text{hopano}+C_{29}\text{moretano}+C_{30}\text{hopano}+C_{30}\text{moretano})$ .



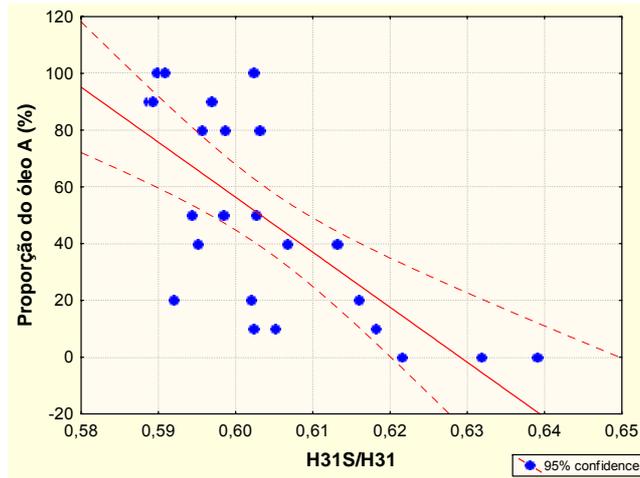
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{28}$ hopano/ $C_{23}$ terpano tricíclico.



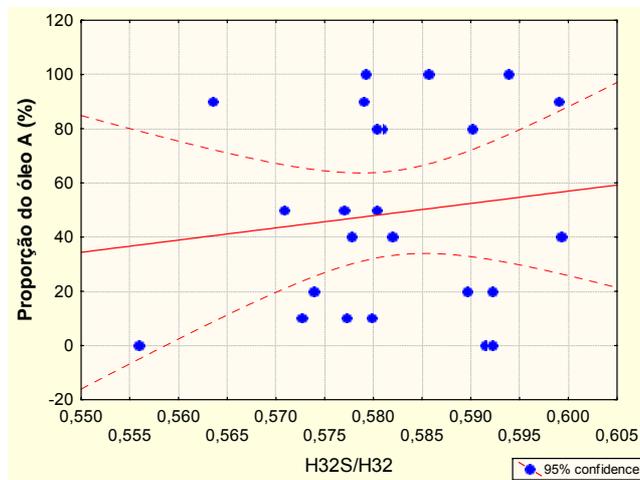
Proporção do óleo A (%) × razão gamacerano/ $C_{23}$ terpano tricíclico.



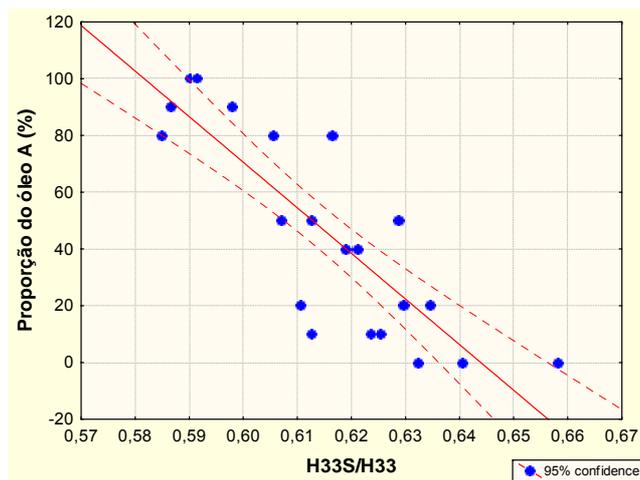
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{29}$ hopanos/ $C_{29}$ esteranos.



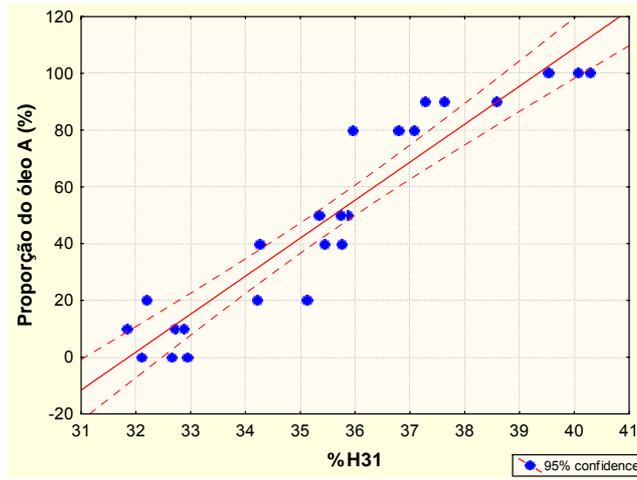
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{31}$ homohopano $_{22S}/C_{31}$ homohopano (22S+R).



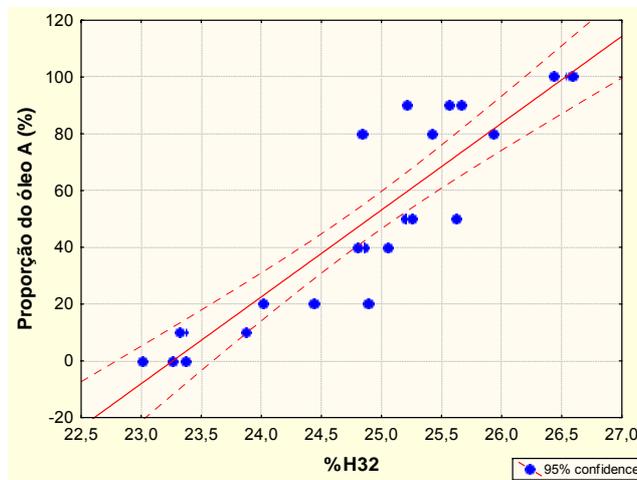
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{32}$ homohopano $_{22S}/C_{32}$ homohopano (22S+R).



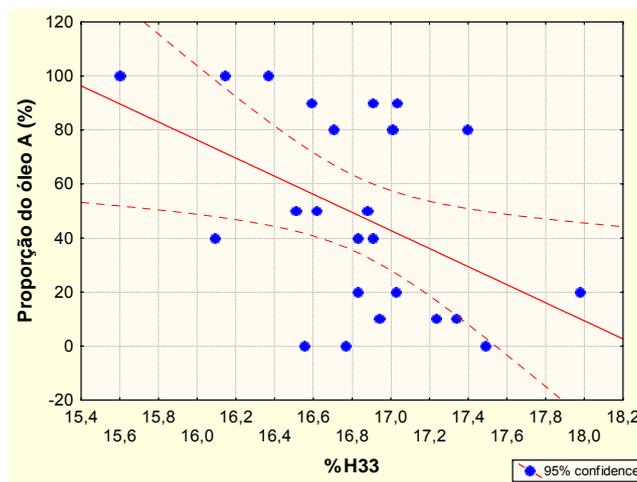
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{33}$ homohopano $_{22S}/C_{33}$ homohopano (22S+R).



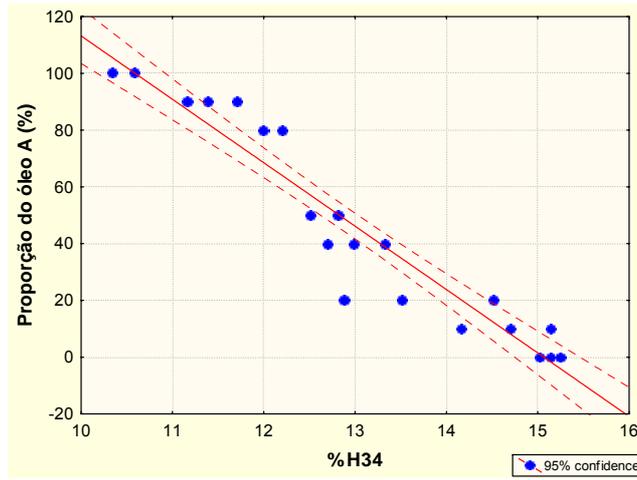
Proporção do óleo A (%) × C<sub>31</sub>homohopano (22R+S) (%).



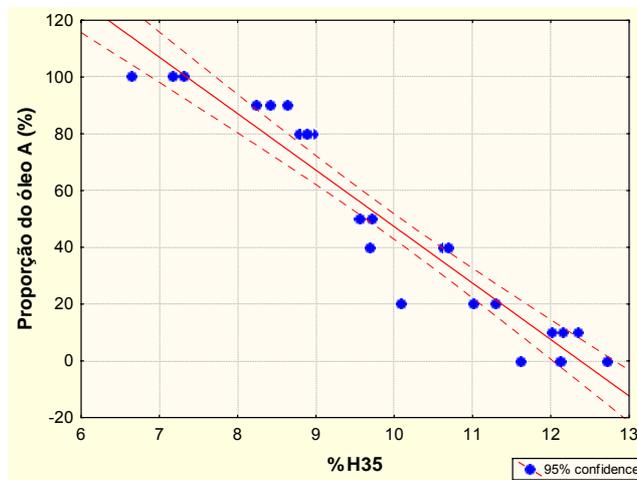
Proporção do óleo A (%) × C<sub>32</sub>homohopano (22S+R) (%).



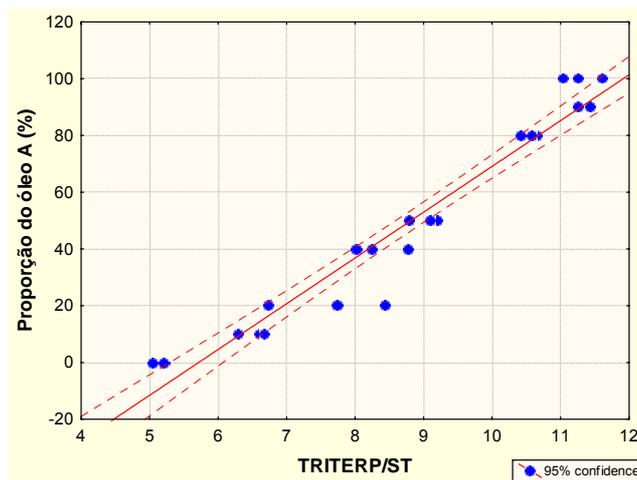
Proporção do óleo A (%) × C<sub>33</sub>homohopano (22S+R) (%).



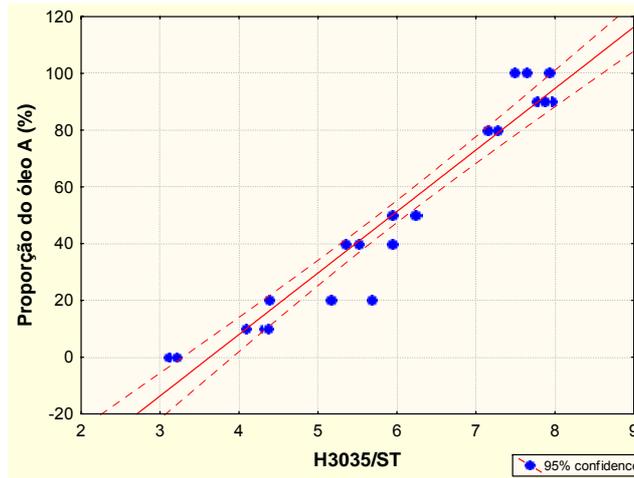
Proporção do óleo A (%) × C<sub>34</sub>homohopano (22S+R) (%).



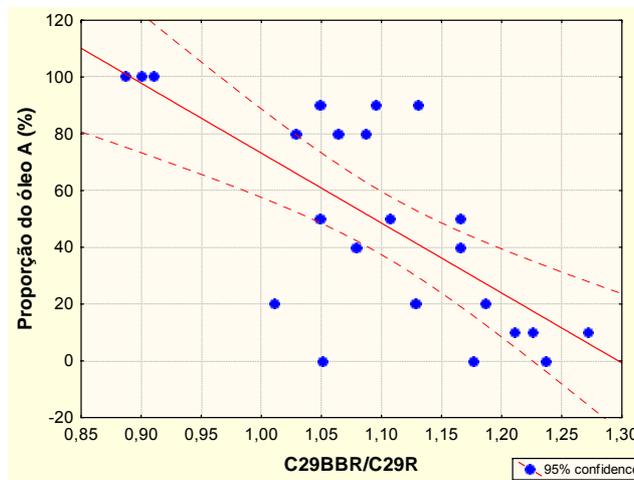
Proporção do óleo A (%) × C<sub>35</sub>homohopano (22S+R) (%).



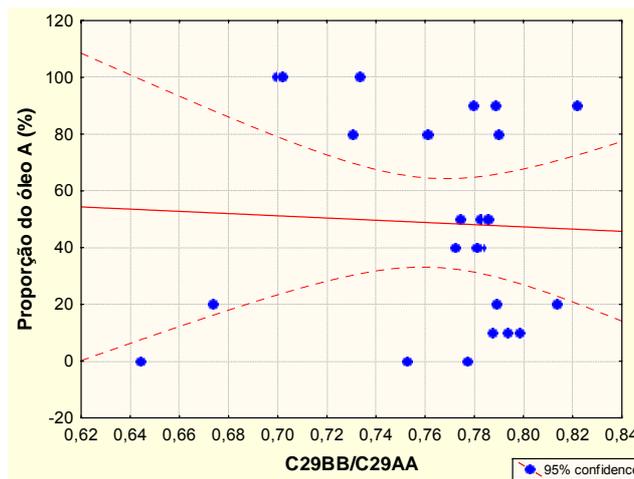
Proporção do óleo A (%) × razão triterpanos/esteranos



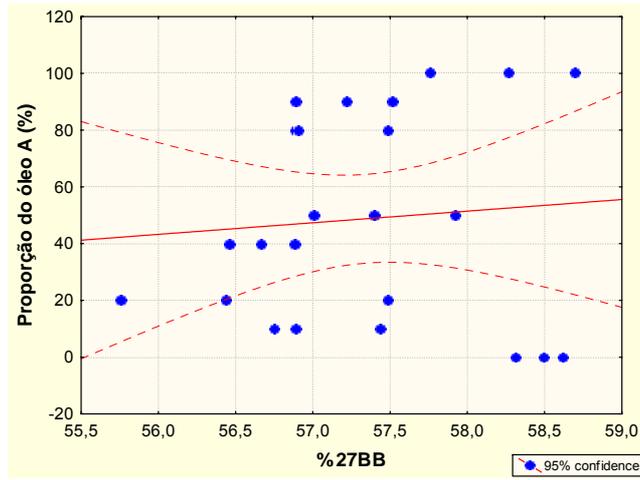
Proporção do óleo A (%) × razão  $C_{30,31,32,33,34,35}$  homohopanos/esteranos.



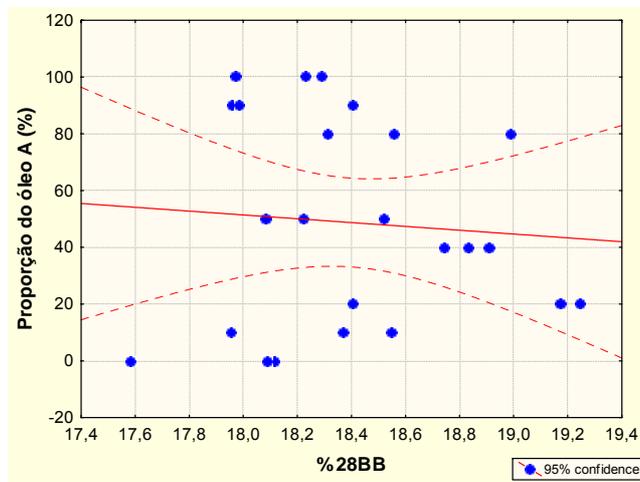
Proporção do óleo A (%) × razão  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)20R-C_{29}$ esteranos/ $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)20R-C_{29}$ esteranos.



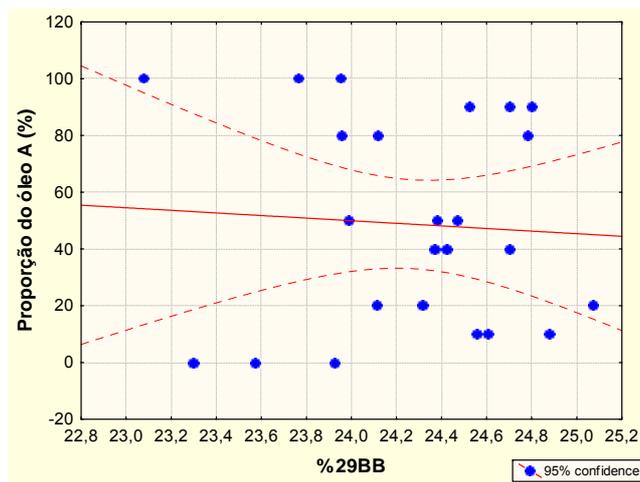
Proporção do óleo A (%) × razão  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)-C_{29}$ esteranos/ $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)-C_{29}$ esteranos.



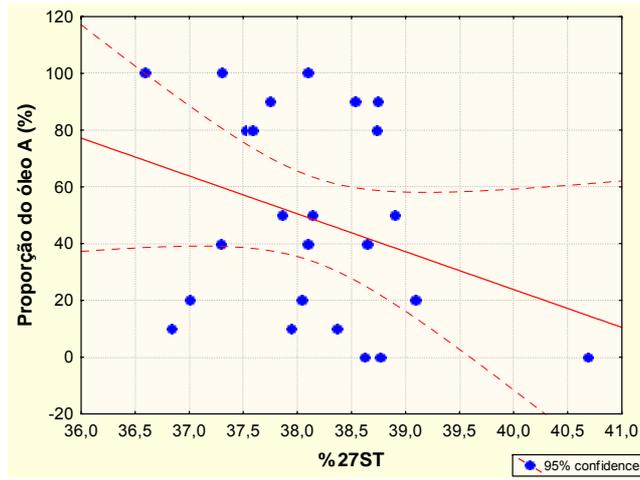
Proporção do óleo A (%)  $\times$   $5\alpha(\text{H})14\beta(\text{H})17\beta(\text{H})20\text{S}+\text{R}-\text{C}_{27}$ esteranos (%).



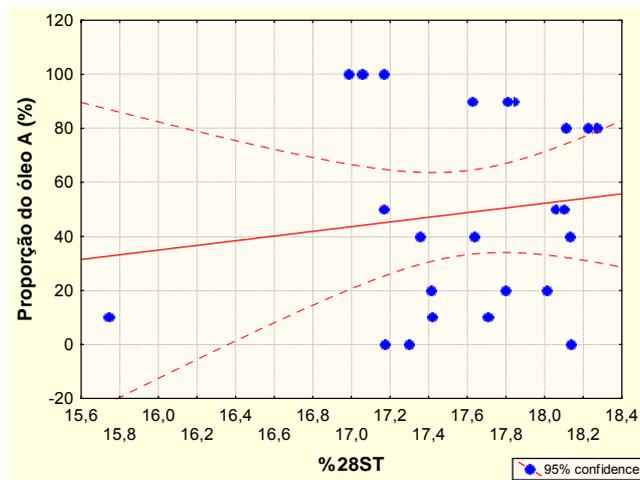
Proporção do óleo A (%)  $\times$   $5\alpha(\text{H})14\beta(\text{H})17\beta(\text{H})20\text{S}+\text{R}-\text{C}_{28}$ esteranos (%).



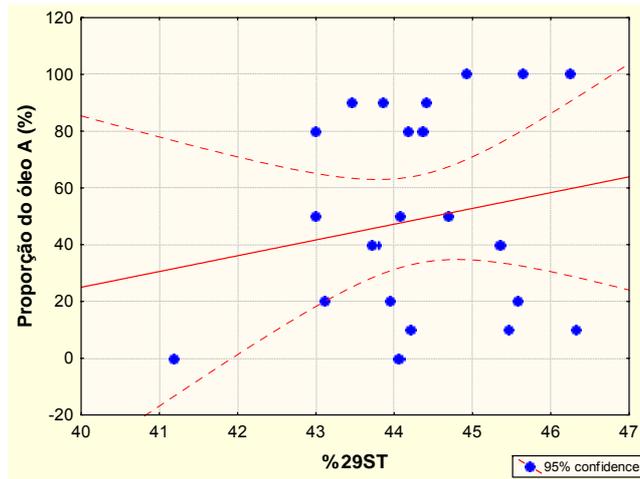
Proporção do óleo A (%)  $\times$   $5\alpha(\text{H})14\beta(\text{H})17\beta(\text{H})20\text{S}+\text{R}-\text{C}_{29}$ esteranos (%).



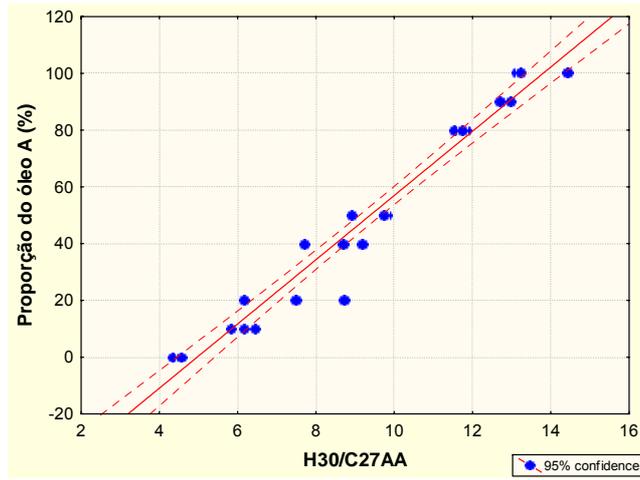
Proporção do óleo A (%) × C<sub>27</sub>esteranos (%)



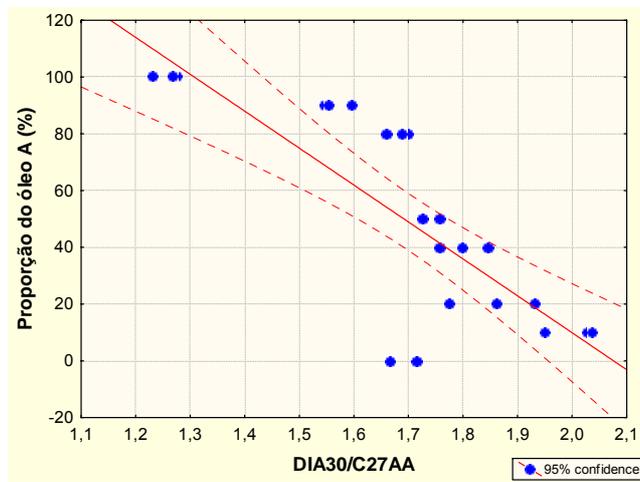
Proporção do óleo A (%) × C<sub>28</sub>esteranos (%)



Proporção do óleo A (%) × C<sub>29</sub>esteranos (%)



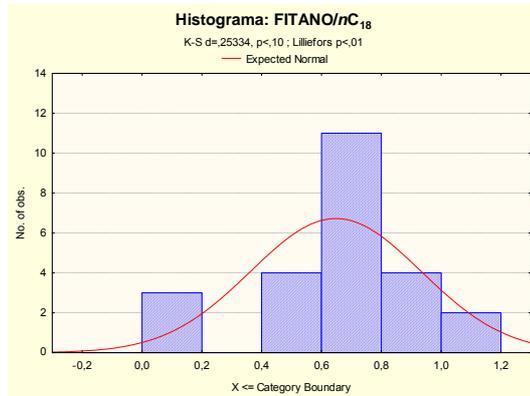
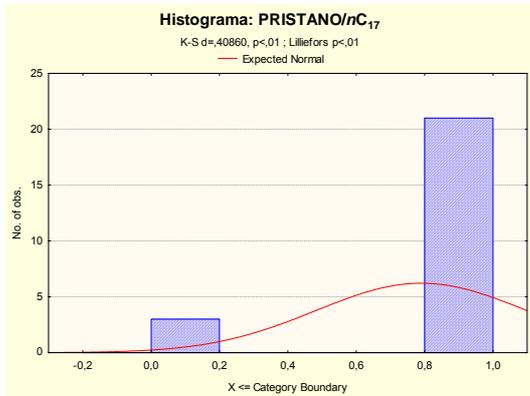
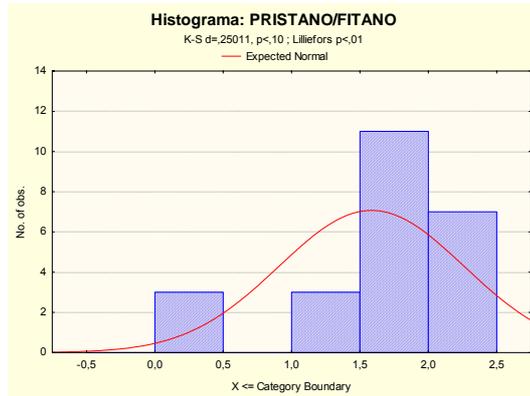
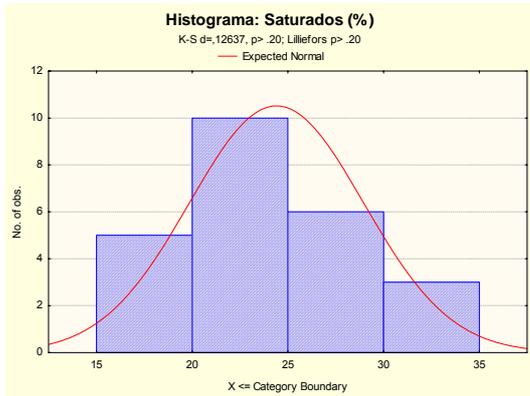
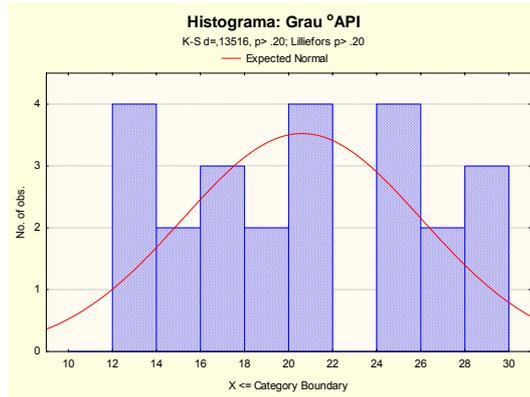
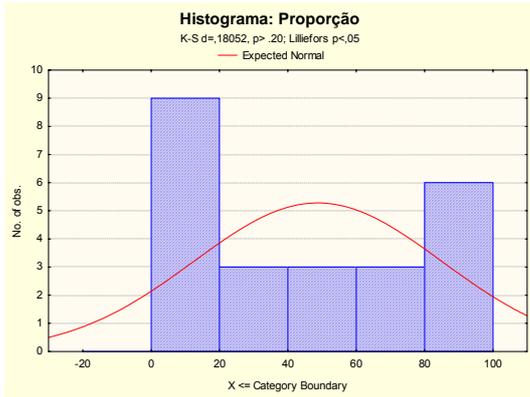
Proporção do óleo A (%) × razão C30hopano/5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)-C<sub>27</sub>esterano.

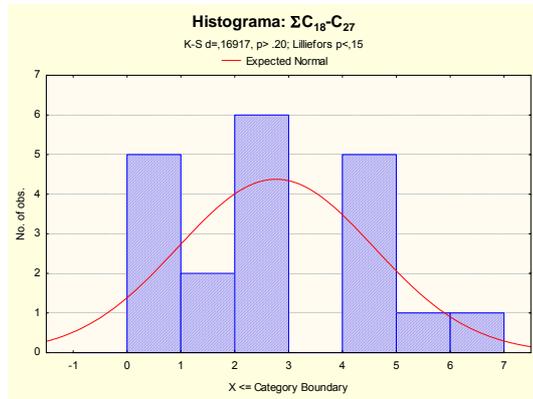
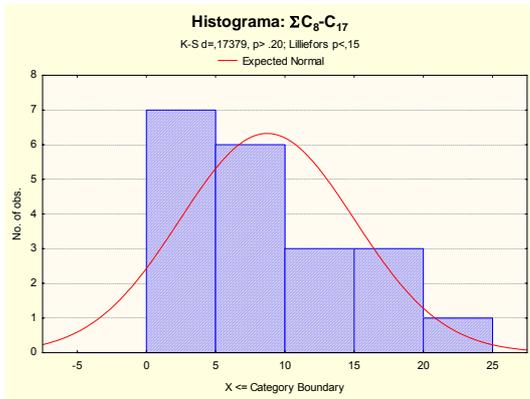
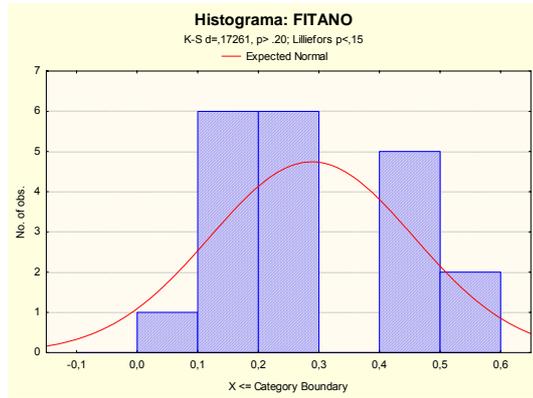
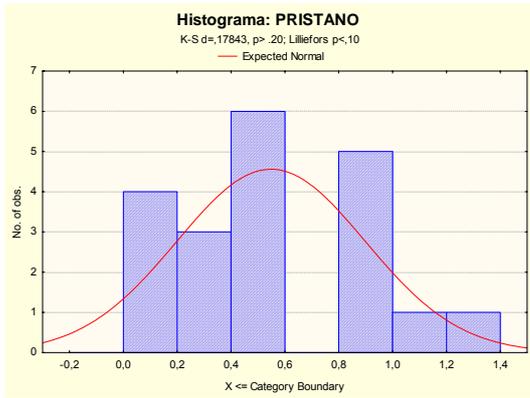
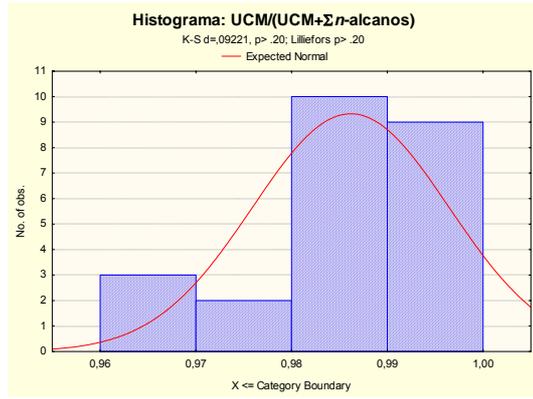
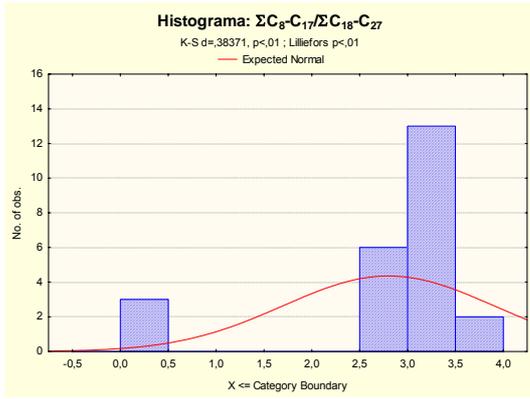


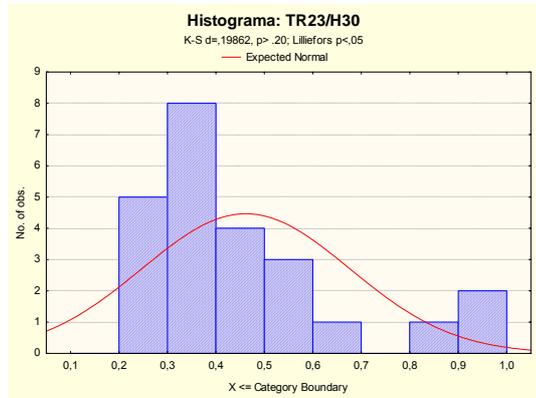
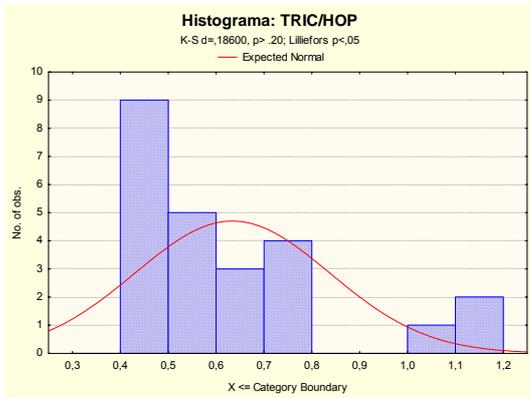
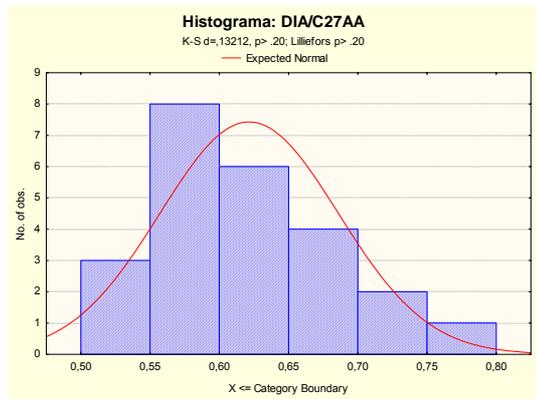
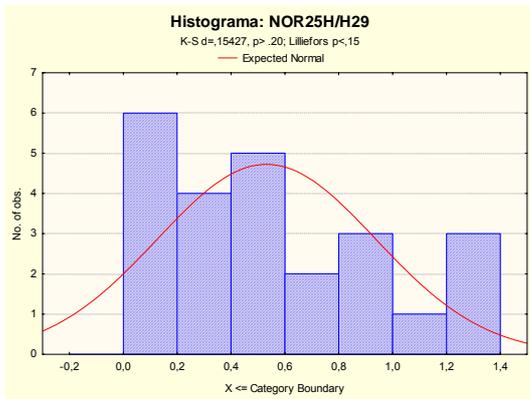
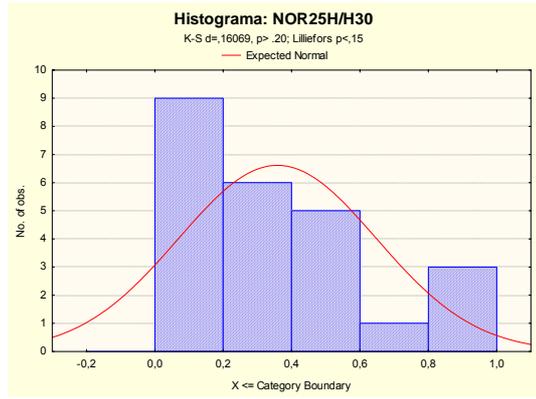
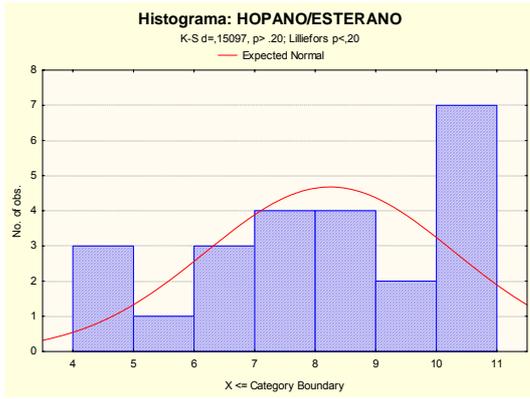
Proporção do óleo A (%) × razão diasteranos/5 $\alpha$ (H)14 $\alpha$ (H)17 $\alpha$ (H)-C<sub>27</sub>esterano.

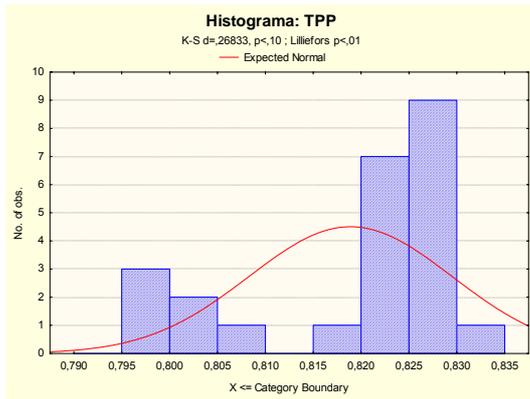
# **Apêndice III**

## **Histogramas**









# 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](#)