

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES SOLÚVEIS EM *n*-
HEPTANO PRODUZIDAS A PARTIR DA DESAGREGAÇÃO
BRANDA DE ASFALTENOS E SUA RELEVÂNCIA PARA O
ESTUDO DE SISTEMAS PETROLÍFEROS**

Taís Freitas da Silva

Abril/2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.



**CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES SOLÚVEIS EM *n*-
HEPTANO PRODUZIDAS A PARTIR DA DESAGREGAÇÃO
BRANDA DE ASFALTENOS E SUA RELEVÂNCIA PARA O
ESTUDO DE SISTEMAS PETROLÍFEROS**

Taís Freitas da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química Orgânica).

Orientadores:

Prof. Dr. Francisco Radler de Aquino Neto

Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo

**Rio de Janeiro
Abril/2008**

CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES SOLÚVEIS EM *n*-HEPTANO PRODUZIDAS A PARTIR DA DESAGREGAÇÃO BRANDA DE ASFALTENOS E SUA RELEVÂNCIA PARA O ESTUDO DE SISTEMAS PETROLÍFEROS

Taís Freitas da Silva

Orientadores: Francisco Radler de Aquino Neto e Débora de Almeida Azevedo

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química Orgânica).

Aprovada por:

Prof. Dr. Francisco Radler de Aquino Neto (Presidente)

Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo (IQ/UFRJ)

Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado (CENPES/Petrobrás)

Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto (CENPES/Petrobrás)

Prof. Dr. Peter Rudolf Seidl (EQ/UFRJ)

Profa. Dra. Rosane Aguiar da Silva San Gil (IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, Taís Freitas da.

Caracterização de Frações Solúveis em *n*-Heptano produzidas a Partir da Desagregação Branda de Asfaltenos e sua Relevância para o Estudo de Sistemas Petrolíferos/ Taís Freitas da Silva. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2008.

xvi, 117f.

Orientadores: Francisco Radler de Aquino Neto e Débora de Almeida Azevedo

Tese (Doutorado) – UFRJ/ Instituto de Química. Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, 2008.

Referências Bibliográficas: f. 105-115.

1. Asfaltenos. 2. Biomarcadores. 3. Biodegradação. I. Aquino Neto, Francisco Radler de, Azevedo, Débora de Almeida. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química Orgânica. III. Título.

Tese realizada no Departamento de Química Orgânica do INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, sob a orientação dos Professores Francisco Radler de Aquino Neto e Débora de Almeida Azevedo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Francisco Radler de Aquino Neto por ter confiado e acreditado neste trabalho, pela orientação e pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa, o que contribuiu significativamente para minha formação acadêmica.

À Professora Débora de Almeida Azevedo, pela contribuição à minha formação e ajuda nos momentos difíceis.

Ao grupo de Divisão de Geoquímica/Cenpes/Petrobrás pela oportunidade de amadurecimento profissional. Em especial a Mário D. Rangel e Rosane A. Fontes, pelo apoio na realização deste trabalho, pela confiança e paciência e pelas inúmeras palavras de incentivo. Agradeço também ao pessoal do Laboratório de Cromatografia Líquida, Rosiane, Gilberto e Eloísa pelo carinho com que me receberam.

Á Edileusa, Zeni e Liette pelo carinho e nossa amizade.

Aos companheiros do LADETEC, Alessandra, Otávio, Diego, Rafael, Thaís, Luciana, Daniel, Ricardo, Bruno, Alex, Érica, Fábio, pela convivência e oportunidade de crescimento em conjunto, e pelas nossas conversas.

Ao professores do Programa de Pós-graduação em Química Orgânica do IQ-UFRJ, pela contribuição a minha formação e ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (PRH-01).

Aos Professores membros da banca, desde já agradeço a presença e sugestões.

À Capes pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente com a minha formação.

Um agradecimento especial a:

Meu pai, José Waldir Cariolato e minha mãe, Neracy Freitas da Silva, por todo o apoio e pela luta constante, com o objetivo de me proporcionar algo mais do que eles próprios tiveram ao longo da vida.

Aos irmãos Éder, Áldrin, Emersom e Izane, pela compreensão nas horas de ausência devido a minha escolha profissional, inestimável carinho e pela nossa grande amizade.

Às minhas cunhadas(o) Izabel, Val, Irene e Batista por acreditarem no meu trabalho e pelo apoio sempre.

Aos meus sobrinhos (as) Eduardo, Diego, Anselmo, Ariene, Aline, Alisson, André, Gustavo, Emily e Ana Luíza, pelas alegrias de nossos encontros e pelo orgulho que me proporcionam.

À família Corlaite Chagas pelo carinho com que me receberam e pelo apoio todos os dias.

Ao meu marido Henrique, pela cumplicidade e amor.

“Tudo deveria ser feito da forma mais simples possível, não mais que isso.”

Albert Einstein

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES SOLÚVEIS EM *n*-HEPTANO PRODUZIDAS A PARTIR DA DESAGREGAÇÃO BRANDA DE ASFALTENOS E SUA RELEVÂNCIA PARA O ESTUDO DE SISTEMAS PETROLÍFEROS

Taís Freitas da Silva

Orientadores: Francisco Radler de Aquino Neto e Débora de Almeida Azevedo

Resumo da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessário à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Devido suas características estruturais, os asfaltenos podem ocluir outros compostos presentes no óleo. Esses compostos uma vez ocluídos ficam protegidos de alterações que podem ocorrer no reservatório, sendo, portanto, considerados como remanescentes do óleo original. Asfaltenos de óleos de bacias brasileiras foram submetidos a tratamento oxidativo brando para liberação de biomarcadores ocluídos. Os biomarcadores liberados foram comparados àqueles livres no óleo e foram usados para avaliar biodegradação, maturação e ambiente de deposição. *n*-Parafinas estão ausentes nas frações de biomarcadores livres nos óleos, entretanto, as frações liberadas dos asfaltenos correspondentes apresentam uma distribuição de *n*-alcanos na faixa de nC_{15} - nC_{35} , sugerindo um efeito de proteção relacionado ao encapsulamento pela estrutura asfáltica. Em geral, as frações de biomarcadores ocluídas tendem a ser menos evoluídas termicamente e as características geoquímicas desses biomarcadores ocluídos sugerem um ambiente de deposição lacustre das rochas geradoras. Os resultados sugerem que os biomarcadores ocluídos podem ser derivados do querogênio, retidos e protegidos dentro da estrutura asfáltica, e sua liberação pode ser uma nova ferramenta para recuperar informações geoquímicas de óleos intensamente biodegradados.

Palavras-chave: asfaltenos, biomarcadores, biodegradação, maturação, ambiente de deposição.

Rio de Janeiro
Abril/2008

ABSTRACT**CHARACTERIZATION OF *n*-HEPTANE SOLUBLE FRACTIONS PRODUCED BY MILD DISAGGREGATION OF ASPHALTENES AND ITS RELEVANCE FOR THE STUDY OF PETROLEUM SYSTEMS****Taís Freitas da Silva****Orientadores: Francisco Radler de Aquino Neto e Débora de Almeida Azevedo*****Abstract* da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessário à obtenção do título de Doutor em Ciências.**

The structural features of asphaltenes enable them to occlude other molecules, e.g., biomarkers. This could hinder the secondary alteration of biomarkers that occur in oil reservoirs, which would, therefore, be considered to be remnants of the “original oil”. Asphaltenes from Brazilian crude oils were obtained and submitted to oxidative treatment to disrupt their structure, releasing the trapped oil. The released hydrocarbons were compared with those from the original crude oil, and used to evaluate biodegradation, maturation and source deposition. Saturated hydrocarbons released by oxidation reaction have very different distributions. The crude oils used are depleted in *n*-alkanes, which are usually related to biodegradation. However, the released products from the corresponding asphaltenes have *n*-alkane distributions from nC_{15} to nC_{35} , suggesting a protection effect from biodegradation that is probably related to encapsulation by the asphaltene network. Occluded hydrocarbons showed low maturation when compared with free hydrocarbons, and the geochemical information obtained from the occluded saturated hydrocarbons suggests that the source rocks of these crude oil samples were deposited in a lacustrine environment. Occluded saturated hydrocarbons are suggested to represent the original oil derived from kerogens, retained and protected against alteration inside asphaltenes over geological time. These occluded hydrocarbons will be especially useful to recover the original geochemical information of reservoir oils heavily degraded.

Key-words: asphaltenes, biomarkers, biodegradation, maturation, deposition environment.

Rio de Janeiro
Abril/2008

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| FICHA CATALOGRÁFICA | IV |
| AGRADECIMENTOS | VI |
| RESUMO | IX |
| ABSTRACT | X |
| SUMÁRIO | XI |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XIII |
| ÍNDICE DE TABELAS | XVI |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS | 2 |
| 1.2.1 GERAIS | 2 |
| 1.2.2 ESPECÍFICOS | 2 |
| 1.2.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO | 3 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 PETRÓLEO | 5 |
| 2.1.1 FORMAÇÃO, MIGRAÇÃO E ACUMULAÇÃO DO PETRÓLEO | 5 |
| 2.1.2 ALTERAÇÕES DO PETRÓLEO | 7 |
| 2.2 CORRELAÇÕES GEOQUÍMICAS | 10 |
| 2.2.1 PARÂMETROS DE ORIGEM | 11 |
| 2.2.2 PARÂMETROS DE MATURAÇÃO | 16 |
| 2.2.3 PARÂMETROS DE BIODEGRADAÇÃO | 17 |
| 2.3 ASFALTENOS | 20 |
| 2.3.1 FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA | 20 |
| 2.3.2 SEPARAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS ASFALTENOS | 22 |
| 2.3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA | 22 |
| 2.3.4 ESTRUTURA MOLECULAR | 24 |
| 2.3.5 MASSA MOLECULAR | 30 |
| 2.3.6 EFEITOS DOS ASFALTENOS DURANTE O HIDROPROCESSAMENTO | 32 |
| 2.3.7 MODELO MOLECULAR | 33 |
| 2.3.8 DEGRADAÇÃO QUÍMICA DE ASFALTENOS | 34 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 3 | EXPERIMENTAL..... | 36 |
| 3.1 | AMOSTRAS | 36 |
| 3.2 | REAGENTES E VIDRARIAS | 36 |
| 3.3 | CODIFICAÇÃO DAS FRAÇÕES | 37 |
| 3.4 | PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS | 37 |
| 3.5 | OXIDAÇÃO DOS ASFALTENOS (ASF-OL) | 38 |
| 3.6 | BRANCO DA REAÇÃO | 38 |
| 3.7 | SEPARAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS OCLUÍDOS DO PRODUTO DA OXIDAÇÃO | 39 |
| 3.8 | CROMATOGRAFIA LÍQUIDA (MALT-OL E MALT-OC)..... | 39 |
| 3.9 | CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA | 39 |
| 3.9.1 | CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA COM DETECÇÃO POR IONIZAÇÃO EM CHAMA (CCD-DIC) | 39 |
| 3.9.2 | CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR IONIZAÇÃO EM CHAMA (CG-DIC) .. | 40 |
| 3.9.3 | CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS | 41 |
| 3.10 | ANÁLISE QUALITATIVA..... | 42 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 45 |
| 4.1 | PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS ÓLEOS ESTUDADOS | 47 |
| 4.2 | ANÁLISE DO BRANCO DA REAÇÃO POR CG-EM..... | 54 |
| 4.3 | COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES SOLÚVEIS EM nC_7 | 57 |
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS BIOMARCADORES LIVRES E OCLUÍDOS..... | 59 |
| 4.4.1 | BIODEGRADAÇÃO | 59 |
| 4.4.2 | ANÁLISE DE MATURAÇÃO | 79 |
| 4.4.3 | ANÁLISE DE AMBIENTE DEPOSICIONAL (ORIGEM) | 88 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 101 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 103 |
| 7 | PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS | 104 |
| 8 | REFERÊNCIAS..... | 105 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Esquema geral de origem e maturação do petróleo (modificado de Hunt, 1995). | 6 |
| Figura 2. Início da acumulação de óleo e gás: esquema da fase inicial e avançada da evolução da bacia. I. Fase inicial de migração primária e secundária; II. Estágio avançado da migração primária e secundária. (modificado de Tissot e Welte, 1984)..... | 7 |
| Figura 3. Efeitos da biodegradação sobre a composição dos óleos (modificado de Peters e Moldowan, 1993)..... | 9 |
| Figura 4. Estruturas dos isoprenóides pristano e fitano. | 12 |
| Figura 5. Estrutura dos terpanos tricíclicos..... | 12 |
| Figura 6. Estrutura do 17 α (H), 21 β (H)-hopano (H30). | 13 |
| Figura 7. Estrutura do gamacerano..... | 13 |
| Figura 8. Estrutura dos compostos 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts)..... | 14 |
| Figura 9. Estrutura do poliprenóide tetracíclico C ₃₀ (Holba <i>et al.</i> , 2003). | 14 |
| Figura 10. Estruturas numeradas do esterano C ₂₇ e diasterano. | 15 |
| Figura 11. Estrutura do 17 β (H), 21 α (H)-moretano..... | 17 |
| Figura 12. Estrutura do 25-Norhopano. | 19 |
| Figura 13. Processo de isolamento dos asfaltenos (Loh <i>et al.</i> , 1999). | 22 |
| Figura 14. Exemplo da estrutura de asfalteno baseada nos sistemas polinucleares (Speight, 1994). | 26 |
| Figura 15. Representação estrutural de espécies nitrogenadas presentes nos asfaltenos (Speight, 1994). (....) Continuação da estrutura..... | 28 |
| Figura 16. Representação estrutural de espécies sulfuradas presentes nos asfaltenos (Speight, 1994). | 29 |
| Figura 17. Representação esquemática de um agregado asfaltênico determinado por difração de raios-X (Speight, 1994). | 29 |
| Figura 18. Modelo molecular da estrutura de asfaltenos (Madge <i>et al.</i> , 2007) | 33 |
| Figura 19. Representação de uma redução química em uma estrutura asfaltênica (Peng <i>et al.</i> , 1999b). | 34 |
| Figura 20. Representação de uma oxidação catalisada por ions rutênio (Peng <i>et al.</i> , 1999a). ... | 35 |
| Figura 21. Representação do procedimento de precipitação da fração asfaltênica do óleo..... | 38 |
| Figura 22. Fluxograma do procedimento de separação da fração asfaltênica das amostras de óleo. | 43 |
| Figura 23. Fluxograma de liberação de biomarcadores da fração asfaltênica das amostras de óleo. | 44 |
| Figura 24. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo R14. (A) distribuição de <i>n</i> -parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos..... | 48 |
| Figura 25. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo A88. (A) Distribuição de <i>n</i> -parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Figura 26. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo J72. (A) distribuição de <i>n</i> -parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos..... | 51 |
| Figura 27. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo R53. (A) distribuição de <i>n</i> -parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos..... | 53 |
| Figura 28. Cromatogramas de massas dos biomarcadores liberados da estrutura asfaltênica e cromatograma de massas do branco da reação. (A) <i>m/z</i> 85, distribuição de <i>n</i> -parafinas; (B) <i>m/z</i> 191, distribuição de terpanos; (C) <i>m/z</i> 177, distribuição de hopanos desmetilados. | 55 |
| Figura 29. Cromatogramas de massas dos biomarcadores liberados da estrutura asfaltênica e cromatograma de massas do branco da reação. (A) <i>m/z</i> 217 e 218, distribuição de esteranos; (B) <i>m/z</i> 259, poliprenóides tetracíclicos..... | 56 |
| Figura 30. Diagrama ternário das proporções de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos na fração solúvel em <i>n</i> C ₇ do óleo e dos produtos liberados pela oxidação dos asfaltenos. | 58 |
| Figura 31. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 85 das amostras R14 e A88..... | 60 |
| Figura 32. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 85 das amostras J72 e R53. | 61 |
| Figura 33. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 191 das amostras R14 e A88..... | 66 |
| Figura 34. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 191 das amostras J72 e R53. | 67 |
| Figura 35. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 177 das amostras R14 e A88..... | 71 |
| Figura 36. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 177 das amostras J72 e R53. | 72 |
| Figura 37. Cromatogramas de massas dos íons <i>m/z</i> 191 e 217 para a amostra J72. A) Fração dos biomarcadores livres; B) fração dos biomarcadores ocluídos..... | 73 |
| Figura 38. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 217 das amostras R14 e A88..... | 75 |
| Figura 39. Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 217 das amostras J72 e R53. | 76 |
| Figura 40. Correlação entre os parâmetros de maturação térmica baseada na isomerização dos centros assimétricos do esterano regular C ₂₉ (<i>m/z</i> 217)..... | 82 |
| Figura 41. Correlação das razões indicadoras de maturação térmica 20S/(20S+20R) (C ₂₉ ααα (<i>m/z</i> 217) versus Ts/(Ts+Tm) (<i>m/z</i> 191)..... | 84 |
| Figura 42. Correlação das razões indicadoras de maturação térmica 20S/(20S+20R) (C ₂₉ ααα, <i>m/z</i> 217) versus Tricíclicos/Hopanos (Tric/Hop, <i>m/z</i> 191). | 85 |
| Figura 43. Correlação entre as razões 20S/(20S+20R) C ₂₉ ααα (<i>m/z</i> 217) e 25-Norhop/H30 (<i>m/z</i> 191). | 86 |
| Figura 44. Correlação entre as razões ββ/(αα + ββ) C ₂₉ (<i>m/z</i> 217) e 25-Norhop/H30 (<i>m/z</i> 191). | 87 |
| Figura 45. Correlação das razões de maturação térmica H32S/(S+R) (<i>m/z</i> 191) e 20S/(20S+20R) (C ₂₉ ααα, <i>m/z</i> 217). | 88 |
| Figura 46. Diagrama ternário demonstrando a abundância relativa de % C ₂₇ αββ, % C ₂₈ αββ e % C ₂₉ αββ esteranos (<i>m/z</i> 217) , na fração de HCs saturados do óleo (OL) e na fração de hcs saturados ocluída pela estrutura asfaltênica (OC). | 89 |
| Figura 47. Correlação entre as razões de origem Pri/Fi e Hop/Est (<i>m/z</i> 191)..... | 93 |
| Figura 48. Correlação entre as razões de origem Tr26/Tr25 e Hop/Est (<i>m/z</i> 191). | 94 |
| Figura 49. Correlação entre as razões 25-Norhop/H30 (<i>m/z</i> 191) e Tr26/Tr25 (<i>m/z</i> 191). | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figura 50. Correlação entre as razões 25-Norhop/H30 (m/z 191) e Hop/Est (m/z 191 e m/z 217). | 95 |
| Figura 51. Correlação entre as razões 25-Norhop/H30 e Tetr24/H30. | 96 |
| Figura 52. Correlação entre as razões TPP/DIA (m/z 259) e C_{27}/C_{29} $\alpha\beta\beta$ (20S + 20R) (m/z 218). | 97 |
| Figura 53. Cromatogramas de massas do íon m/z 218 das amostras R14 e A88. | 98 |
| Figura 54. Cromatogramas de massas do íon m/z 218 das amostras J72 e R53. | 99 |
| Figura 55. Correlação entre as razões TPP/DIA (m/z 259) e Tr26/Tr25 (m/z 191). | 100 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Composição elementar de vários asfaltenos, com uso de heptano como solvente de precipitação (Speight, 1994)..... | 23 |
| Tabela 2. Denominação e dados geoquímicos dos óleos utilizados. | 36 |
| Tabela 3. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referentes ao íon m/z 191. | 45 |
| Tabela 4. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referente aos íons m/z 217 e m/z 218..... | 46 |
| Tabela 5. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referentes ao íon m/z 177. | 46 |
| Tabela 6. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referentes ao íon m/z 259. | 46 |
| Tabela 7. Teor de HCs saturados, HCs aromáticos, resinas e asfaltenos nos óleos estudados, obtidos por CCD-DIC, método SARA..... | 57 |
| Tabela 8. Composição das frações solúveis em nC_7 | 57 |
| Tabela 9. Porcentagem relativa de HCs saturados, HCs aromáticos e resinas na fração solúvel em nC_7 após a degradação oxidativa da molécula de asfalto. | 59 |
| Tabela 10. Parâmetros geoquímicos utilizados na avaliação do grau de biodegradação dos biomarcadores livres e ocluídos. | 63 |
| Tabela 11. Parâmetros geoquímicos utilizados na avaliação de maturação dos biomarcadores livres e ocluídos. | 80 |
| Tabela 12. Parâmetros geoquímicos indicativos de ambientes deposicionais..... | 90 |

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Em geral, é conhecido que a estrutura molecular básica dos asfaltenos é formada por unidades poliaromáticas condensadas juntamente com cadeias alifáticas nos ou entre os anéis aromáticos. Devido suas características estruturais, os asfaltenos podem se aglomerar, formando espécies de “gaiolas”, podendo, assim, ocluir outros compostos presentes nos óleos. Esses compostos, quando ocluídos, ficam protegidos pela estrutura asfáltica de alterações secundárias, como por exemplo, biodegradação, possivelmente por limitar seu contato com microorganismos. Por isso, acredita-se que sejam remanescentes do óleo original. A liberação dessas espécies ocluídas pode ser uma nova ferramenta para o estudo geoquímico de óleos intensamente biodegradados.

1.2 **Objetivos**

1.2.1 *Gerais*

- *Liberção de biomarcadores ocluídos por asfaltenos*

Este trabalho teve como objetivo estudar os biomarcadores liberados de asfaltenos contidos em óleos de bacias brasileiras, além de avaliar os parâmetros geoquímicos dos biomarcadores livres nos óleos e ocluídos pela estrutura asfaltênica quanto à maturação, origem e biodegradação.

1.2.2 *Específicos*

- Garantir que a fração de asfaltenos contenha apenas os biomarcadores envelados e preservados, estando livre do restante do óleo, através da separação adequada do óleo;
- Desagregar o envelamento dos asfaltenos com liberação dos biomarcadores ocluídos através de reações de oxidação;
- Caracterizar os biomarcadores livres presentes nos óleos e os biomarcadores ocluídos pelas estruturas asfaltênicas, por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas;
- Avaliar esse método como ferramenta para recuperar a informação geoquímica molecular original, afetada pela biodegradação e demais alterações do óleo no reservatório;
- Estudar o perfil geoquímico dos biomarcadores livres e ocluídos para determinação de origem, nível de maturação e biodegradação;
- Avaliar se os biomarcadores liberados da estrutura asfaltênica serão úteis para uma melhor interpretação dos parâmetros geoquímicos de óleos intensamente biodegradados.

1.2.3 Apresentação do Trabalho

Este trabalho está apresentado em oito capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, com apresentação da motivação e objetivos. No segundo capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre petróleo com uma breve síntese sobre sua formação, migração, acumulação e as possíveis alterações que podem ocorrer nos reservatórios. Ainda nesse mesmo capítulo, também é apresentada uma revisão sobre os asfaltenos. O terceiro capítulo refere-se às amostras, materiais e procedimentos analíticos adotados. No quarto capítulo, os resultados observados nas frações de biomarcadores livres e ocluídos são discutidos. No capítulo cinco, estão as considerações finais. No capítulo seis apresentam-se as conclusões do trabalho, e no capítulo sete as perspectivas para trabalhos futuros. No capítulo oito, estão apresentadas as referências que foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos predominantemente formado por hidrogênio e carbono, e é encontrado na Terra como hidrocarbonetos gasosos, líquidos, betume e pirobetume (Peters *et al.*, 2005).

As propriedades físicas e termodinâmicas e o comportamento de uma mistura desse tipo dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas de seus constituintes e das condições termodinâmicas nas quais ela se encontra.

A caracterização adequada dos constituintes do petróleo é uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico e é, portanto, de grande importância para todas as operações de produção, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para sua produção, seu transporte, refino e a distribuição de seus produtos.

A presença de frações pesadas no petróleo, mesmo em pequenas quantidades, tem implicações importantes sobre o comportamento de fases de fluidos de petróleo e gás natural nas condições encontradas durante as operações de produção, transporte e refino. A natureza química, a quantidade e a interação destas frações com os outros constituintes do petróleo influenciam significativamente algumas propriedades e fenômenos importantes como, por exemplo, a precipitação de parafinas em petróleos sujeitos a ambientes frios (linhas de transporte de petróleo em águas profundas) e a desestabilização e deposição de asfaltenos no reservatório, na coluna de produção e em linhas de transporte, devido a alterações nas composições e condições termodinâmicas de temperatura e pressão. A formação de sólidos durante a produção de petróleo traz prejuízos que variam do aumento dos gastos energéticos, devido ao aumento de viscosidade, até a interrupção da produção.

Entre os constituintes na fração pesada de petróleo que vêm despertando interesse e atenção, estão os asfaltenos.

2.1 Petróleo

O tipo de petróleo gerado depende da natureza da matéria orgânica acumulada e preservada, e da história de evolução térmica (ou maturidade térmica) à qual a rocha é submetida. A matéria orgânica é aquecida lentamente, numa escala de tempo geológico e quando atinge em torno de 90-110°C o petróleo começa ser formado. O pico de geração se dá em torno de 120-130°C, momento em que a rocha expulsa quantidades significativas de óleo e gás.

2.1.1 Formação, migração e acumulação do petróleo

O petróleo é formado pela matéria orgânica de organismos vivos, os quais são compostos basicamente por lipídios, proteínas, carboidratos e ligninas (encontradas em plantas superiores).

Essa matéria orgânica uma vez sedimentada e soterrada sob condições anóxicas é submetida a três fases de evolução (Figura 1). Na diagênese, as alterações ocorrem principalmente devido à atividade microbiana. Neste caso, os lipídios, proteínas e carboidratos são convertidos ao querogênio na rocha sedimentar (lado direito da Figura 1). Entretanto, em torno de 10 - 20% do petróleo é formado diretamente dos hidrocarbonetos sintetizados pelos organismos vivos (Hunt, 1995). Neste caso, as moléculas sofrem pequenas alterações (lado esquerdo da Figura 1) (Tissot e Welte, 1984).

Com o aumento da pressão e temperatura, o querogênio é craqueado, iniciando o estágio da catagênese. Neste estágio, a matéria orgânica sofre uma série de transformações químicas resultando na formação do petróleo.

A fase da metagênese é atingida em condições ainda maiores de soterramento (grandes profundidades), ocorrendo mudanças severas no material orgânico, acarretando a formação de hidrocarbonetos gasosos (metano) e/ou resíduos carbonosos (grafite).

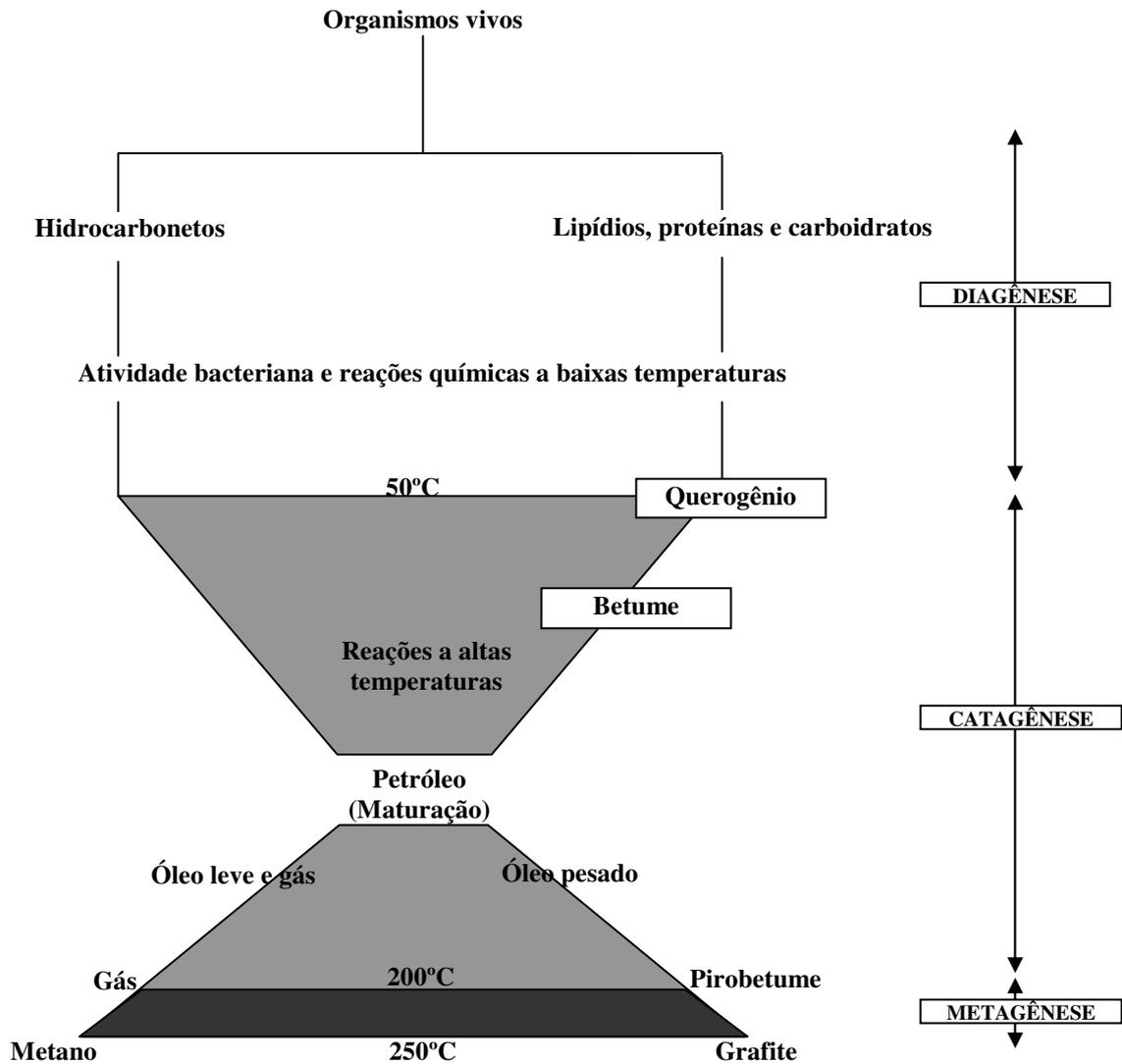


Figura 1. Esquema geral de origem e maturação do petróleo (modificado de Hunt, 1995).

O petróleo, uma vez formado, devido a um aumento de pressão na rocha geradora, é expulso para rochas mais porosas e permeáveis, processo este chamado de migração primária. O petróleo migra devido a sua menor densidade em relação à água que preenche os poros das rochas carreadoras até ser trapeado em uma estrutura recoberta por uma rocha capeadora (migração secundária), a qual é relativamente impermeável e com mais alta pressão capilar (Figura 2).

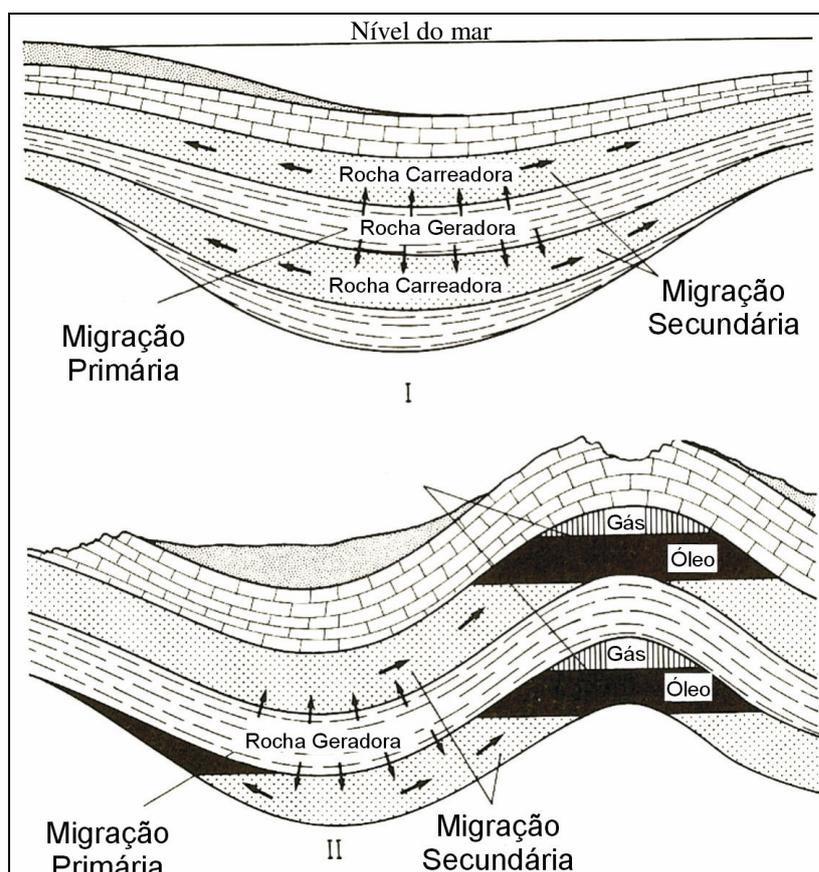


Figura 2. Início da acumulação de óleo e gás: esquema da fase inicial e avançada da evolução da bacia. I. Fase inicial de migração primária e secundária; II. Estágio avançado da migração primária e secundária. (modificado de Tissot e Welte, 1984).

2.1.2 Alterações do petróleo

Após o petróleo ser acumulado no reservatório, podem ocorrer mudanças na sua composição. As alterações que ocorrem nos óleos crus podem fazer decair seu valor econômico e algumas vezes mascaram os estudos de correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. As modificações nos parâmetros moleculares, devido a essas alterações, dificultam a identificação de fonte e maturidade em óleos degradados. Óleos maduros e parcialmente biodegradados assemelham-se a óleos imaturos (betume não migrado) na sua composição, dificultando a distinção destes numa análise por cromatografia gasosa.

As alterações na composição do óleo podem ser causadas por processos físico-químicos ou biológicos, podendo ocorrer simultaneamente.

Entre os processos mais importantes na variabilidade das características físicas e químicas do óleo estão alteração térmica, desasfaltamento, biodegradação e lavagem por águas meteóricas (*water washing*) (Hunt, 1995).

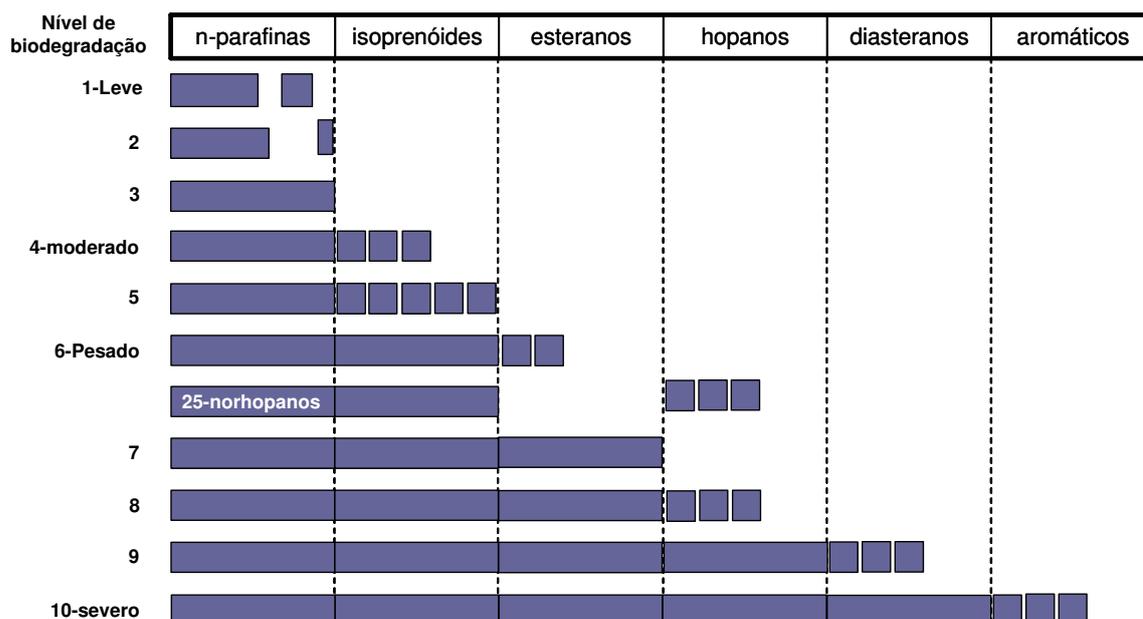
A alteração térmica (também chamado craqueamento secundário) ocorre quando o óleo acumulado sofre ação do aumento de temperatura. Este fenômeno associado ao tempo de residência favorece a formação de hidrocarbonetos leves devido ao craqueamento dos componentes mais pesados.

Outra alteração relativamente comum é o desasfaltamento, isto é, a precipitação de asfaltenos provenientes do óleo cru devido à dissolução de grandes quantidades de hidrocarbonetos gasosos e/ou outros hidrocarbonetos leves no óleo cru (Tissot e Welte, 1984).

A biodegradação é a remoção seletiva de determinados tipos de hidrocarbonetos por bactérias presentes no reservatório, alterando as propriedades físicas e moleculares do óleo. Este processo pode ser causado tanto por microorganismos aeróbicos quanto anaeróbicos. Quando há interveniência de águas meteóricas, este processo pode ser incrementado pelo aporte de nutrientes.

A biodegradação é o retrabalhamento da matéria orgânica original no ambiente deposicional, e existem vários trabalhos na literatura que discutem os efeitos da biodegradação em óleos (Aarssen *et al.*, 1999; Matyasik *et al.*, 2000; Alberdi *et al.*, 2001; Bost *et al.*, 2001; Behar *et al.*, 2006). A biodegradação por microorganismos aeróbicos e/ou anaeróbicos ocorre inicialmente pela perda de compostos mais leves (*n*-alcanos de baixa massa molecular), seguida por outros compostos de maior massa molecular. A biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo por microorganismos aeróbicos já é bem documentada na literatura. Alguns trabalhos também sugerem que o processo de degradação anaeróbica pode também ocorrer em alguns reservatórios (Aitken *et al.*, 2004), porém o mecanismo como ocorre essa degradação ainda não é bem conhecido.

Considerando as alterações moleculares e a resistência de alguns compostos, várias classificações têm sido feitas correspondentes aos diferentes estágios de biodegradação. Entretanto, a escala mais comumente empregada é a sugerida por Peters e Moldowan (1993) (Figura 3). Esta classificação da biodegradação é baseada na abundância relativa de várias classes de compostos e reflete a seqüência de biodegradação observada freqüentemente em óleos.



- 1 – *n*-parafinas de baixa massa molecular parcialmente degradadas;
- 2 – diminuição geral das *n*-parafinas;
- 3 – traços remanescentes de *n*-parafinas;
- 4 – ausência de *n*-parafinas, presença de isoprenóides;
- 5 - isoprenóides parcialmente degradados;
- 6 – esteranos parcialmente degradados;
- 7 – esteranos degradados, diasteranos intactos;
- 8 – hopanos parcialmente degradados;
- 9 – hopanos ausentes, diasteranos degradados;
- 10 – aromáticos parcialmente degradados

Figura 3. Efeitos da biodegradação sobre a composição dos óleos (modificado de Peters e Moldowan, 1993).

A lavagem por águas meteóricas (*water washing*) geralmente é observada em combinação com a biodegradação e resulta na perda seletiva de hidrocarbonetos, de acordo com a solubilidade. Ocorre em reservatório portador de óleo que apresente condição de fluxo hidrodinâmico em seu respectivo aquífero. Este fluxo pode causar a remoção de compostos mais leves, especialmente os aromáticos, que são mais solúveis em água (Tissot e Welte, 1984).

2.2 Correlações geoquímicas

Biomarcadores são compostos orgânicos complexos que possuem relação direta com compostos que ocorrem em organismos vivos a partir dos quais o óleo foi gerado. Estes compostos são capazes de transmitir informações específicas sobre origem da matéria orgânica sedimentar, sua evolução térmica e processos de alteração de óleos crus (Eglinton *et al.*, 1964; Peters *et al.*, 2005).

Os parâmetros de correlações geoquímicas são baseados nos perfis obtidos para várias classes de compostos, através de análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. A diversidade de estrutura dos biomarcadores permite que sedimentos orgânicos diferentes possam apresentar composição variável para pelo menos alguns desses grupos de estruturas. Este princípio é empregado em correlação entre diferentes amostras de óleos de uma mesma bacia, ou comparando-se a constituição de óleos com a matéria orgânica de rochas geradoras potenciais (Waples e Machihara, 1991).

A correlação óleo-óleo permite estabelecer um paralelo entre óleos, implicando ou não uma rocha geradora comum a ambos.

A correlação óleo-rocha geradora serve para identificar a rocha geradora que efetivamente gerou uma dada acumulação de óleo. O conhecimento geológico adequado, aliado à identificação precisa de uma geradora, permite qualificar outras possíveis ocorrências de óleo na mesma bacia.

Alguns parâmetros geoquímicos utilizados neste estudo estão descritos neste capítulo.

2.2.1 Parâmetros de origem

A distribuição de *n*-alcanos, os quais se originam dos vegetais superiores e dos organismos pelágicos e bentônicos, é utilizada para obter informações sobre o ambiente deposicional da matéria orgânica. Porém como diferentes organismos produzem a mesma faixa de homólogos, acaba complicando a interpretação em relação à fonte (Santos Neto *et al.*, 1998).

Assim, óleos ligados aos ambientes deposicionais lacustres e marinhos tendem a ter um perfil de distribuição com abundância de *n*-alcanos na faixa de nC_{15} - nC_{19} (com predomínio de *n*-alcanos com número par de carbonos). Em contraste, óleos com distribuição centrada na região de nC_{26} - nC_{31} , com predomínio de *n*-alcanos com número ímpar de carbonos, indica matéria orgânica de origem continental (Bray e Evans, 1961; Hedberg, 1968; Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2005). A biodegradação, migração e a maturação comprometem a utilização destes biomarcadores.

As características de sistemas lacustres são mais complexas quando comparadas ao sistema marinho devido à variedade nas condições deposicionais (Holba *et al.*, 2003). Lagos geralmente apresentam grandes variações na salinidade, potencial redutor, profundidade, temperatura e contribuição de matéria orgânica (Holba *et al.*, 2003; Peters *et al.*, 2005). Por esta razão, a identificação de biomarcadores específicos se torna mais difícil para rochas geradoras lacustres.

Os isoprenóides pristano e fitano (Figura 4) são derivados do fitol (cadeia lateral da molécula da clorofila) por processos de oxidação e redução, respectivamente. Assim, a relação pristano/fitano (Pr/Fi) pode indicar flutuações do potencial redox durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila (ten Haven *et al.*, 1987; Chen *et al.*, 2003). Em ambientes óxicos, característicos de matéria orgânica terrestre, os valores da razão Pr/Fi são >3, enquanto em ambientes anóxicos, hipersalinos ou carbonáticos, os valores geralmente encontram-se abaixo de 0,8 (Peters *et al.*, 2005).

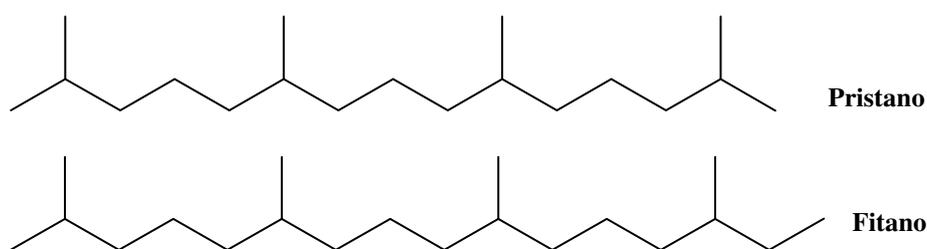


Figura 4. Estruturas dos isoprenóides pristano e fitano.

Mello (1988), estudando bacias sedimentares da margem continental brasileira, propôs que em ambientes de água doce e salino há predominância do pristano, com razão Pr/Fi >1 , e em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos ocorre predominância do fitano, com razão Pr/Fi <1 .

Os terpanos tricíclicos (Figura 5), são amplamente encontrados em óleos e extratos de rochas sedimentares marinhas e lacustres (Aquino Neto *et al.*, 1982; Chicarelli *et al.*, 1988; Kruge *et al.*, 1990; De Grande *et al.*, 1993; Peters, 2000). Estes compostos são utilizados para análise de ambientes deposicionais, e a abundância desses compostos é mais importante do que o padrão de distribuição (Mello *et al.*, 1988a, 1988b).

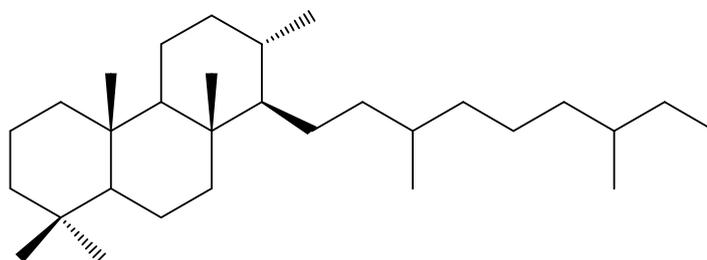


Figura 5. Estrutura dos terpanos tricíclicos.

Os hopanos de configuração $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ (Figura 6), na faixa de $C_{27} - C_{35}$, são característicos de petróleos devido a sua grande estabilidade termodinâmica. Os hopanos com mais de trinta átomos de carbono são chamados de homohopanos.

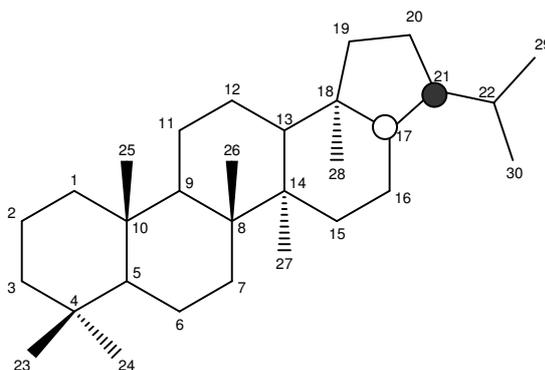


Figura 6. Estrutura do 17 α (H), 21 β (H)-hopano (H30).

A razão entre terpanos tetracíclicos/17 α (H), 21 β (H)-hopano é bastante utilizada na análise de ambientes deposicionais. Estudos de bacias sedimentares brasileiras sugerem que maior abundância do terpano tetracíclico é encontrada em ambiente marinho deltaico e lacustre salino (Mello, 1988).

O gamacerano (Figura 7) é um terpano pentacíclico de estrutura não-hopanóide com distribuição menos ampla do que a dos hopanos (Moldowan *et al.*, 1985) que pode ocorrer em muitas rochas de diferentes origens (Mello, 1988). Portanto, a sua importância como biomarcador reside mais em sua abundância, do que em sua simples presença. Assim, o gamacerano pode ser um bom indicador de salinidade no ambiente deposicional, sendo um biomarcador diagnóstico para episódios hipersalinos ou de forte anoxia no ambiente de sedimentação (Moldowan *et al.*, 1985; Junhong e Summons, 2001).

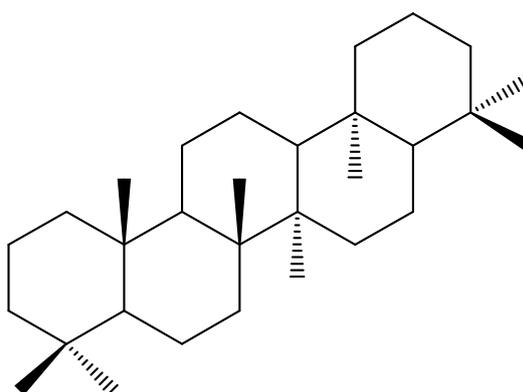


Figura 7. Estrutura do gamacerano.

Os compostos 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts) e 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Figura 8) mostram correlação com condições diagenéticas. Ambientes salinos apresentam baixos valores para a razão Ts/Tm (Rullkotter *et al.*,

1985; Waples e Machihara, 1991) valores menos elevados são encontrados em ambientes carbonáticos.

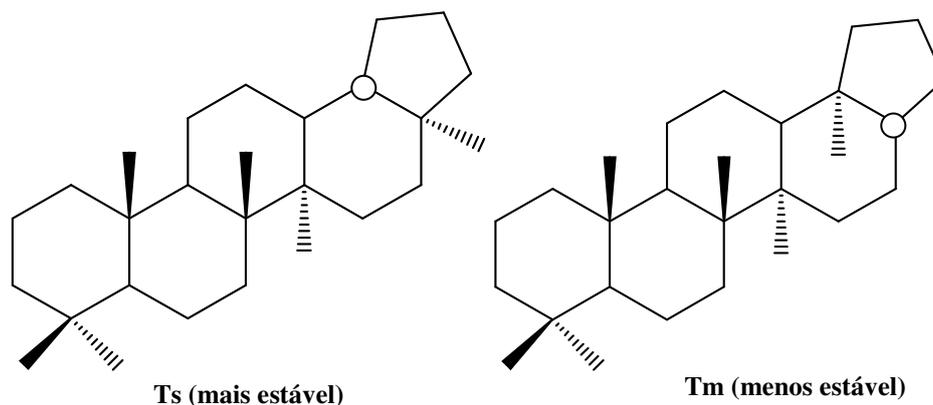


Figura 8. Estrutura dos compostos 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts).

Estudos recentes (Holba *et al.*, 2003) vêm utilizando uma nova classe de compostos (C₃₀ TPP - poliprenóides tetracíclicos, Figura 9) como indicadores de aporte orgânico associado a ambientes lacustres. Estes compostos são mais observados em ambientes de baixa salinidade, isto é, ambientes de água doce/salobra e estão geralmente presentes em baixos níveis em amostras derivadas de ambientes salinos, ou seja, ambientes marinho e lacustre salino (Holba *et al.*, 2000; Holba *et al.*, 2003). Dessa forma, altas concentrações relativas de TPPs em óleos e rochas geradoras indicam deposição em ambientes lacustres de água doce/salobra, enquanto baixas concentrações sugerem deposição em ambiente marinho ou lacustre salino/hipersalino.

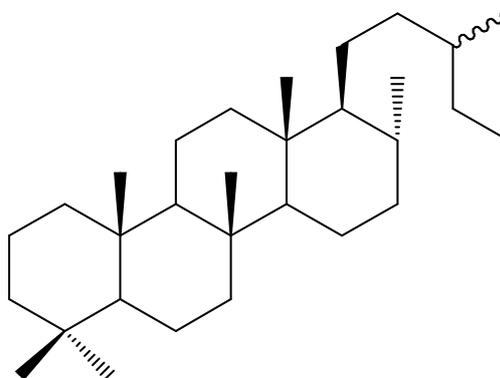


Figura 9. Estrutura do poliprenóide tetracíclico C₃₀ (Holba *et al.*, 2003).

Os diasteranos são constituintes abundantes nos sedimentos e nos óleos. Eles ocorrem principalmente como componentes C₂₇-C₂₉ 13 β (H), 17 α (H) 20R e 20S (Figura 10B). Presume-se que estes compostos sejam formados pelo rearranjo catalisado por ácidos dos esteranos (Figura 10A) e pela redução dos diasterenos (Rubinstein *et al.*, 1975; Peters *et al.*, 2005). O significado como biomarcador de fonte desses compostos deve estar mais nas características da matriz inorgânica dos sedimentos do que nas características da fonte de aporte orgânico (Peters *et al.*, 2005).

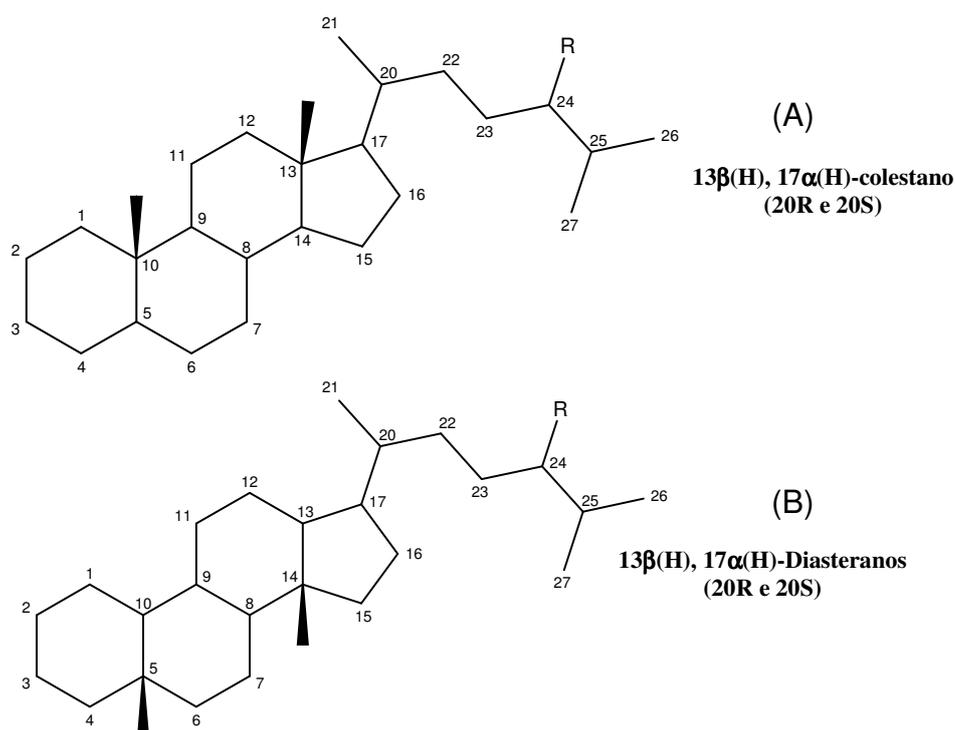


Figura 10. Estruturas numeradas do esterano C₂₇ e diasterano.

Os folhelhos geralmente possuem uma disponibilidade maior de minerais de argila para catalisar o processo de rearranjo dos esteranos do que os carbonatos. Conseqüentemente, a matéria orgânica de fonte carbonática e hipersalina pode conter quantidades mais baixas de diasteranos do que aquela derivada dos ambientes deposicionais ricos em folhelhos (lacustre, marinho e deltaico). Assim, os diasteranos podem ser aplicados como biomarcadores indicativos de ambientes deposicionais onde minerais de argila estejam disponíveis (Peters *et al.*, 2005).

2.2.2 Parâmetros de maturação

Vários parâmetros são utilizados para avaliar o nível de maturação em amostras de óleos. Grande parte destes parâmetros está baseada nas reações de isomerização de biomarcadores.

A isomerização na posição C-22 (22R e 22S) nos hopanos em H₃₁-H₃₅ pode ser utilizada para avaliar o grau de evolução térmica de óleos. É calculada a proporção entre o epímero de configuração biológica (22R) e geológica (22S) pela razão 22S/(22R+22S). Os valores variam de 0 – 0,6 (faixa de equilíbrio de 0,57 – 0,62) durante a evolução térmica, alcançando este valor antes do pico de geração de óleo (Peters *et al.*, 2005).

Os parâmetros 20S/(S+R) (C₂₉ esterano) e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C₂₉ esterano) também são indicativos de maturidade térmica (Seifert e Moldowan, 1986; Grimalt *et al.*, 2002; Peters *et al.*, 2005; Justwan *et al.*, 2006). A comparação entre estes dois indicadores pode ser utilizada para frações geradas a diferentes temperaturas e tempos de uma ou mais rochas geradoras.

Com o aumento da maturação térmica, a isomerização no C-20 de configuração dos 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C₂₉ esteranos, existente nos precursores esteroidais nos organismos vivos, é convertida em uma mistura de configurações R e S. A razão de isomerização aumenta de zero para aproximadamente 0,5, sendo o valor de equilíbrio de 0,52 – 0,55 (Peters *et al.*, 2005; Seifert e Moldowan, 1986). A biodegradação em óleos influencia nos valores desta razão, devido à remoção seletiva de epímeros.

Com o aumento da maturação, a isomerização nas posições C-14 e C-17 do C₂₉ esterano 20S e 20R aumenta a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ de zero para aproximadamente 0,7, cujos valores de equilíbrio se encontram entre 0,67 e 0,71 (Seifert e Moldowan, 1986; Peters *et al.*, 2005).

A razão Ts/(Ts+Tm) é dependente tanto de fonte quanto de maturidade térmica, e é utilizada para analisar óleos de mesma origem. Valores próximos de um para esta razão indicam que o óleo possui elevada evolução térmica (Peters *et al.*, 2005).

A razão entre $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ -moretano (M30) e seu correspondente $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopano (H30) decresce com o aumento da maturação de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos a valores menores que 0,15 em rochas maduras e óleos, até o mínimo de 0,05 (Peters *et al.*, 2005).

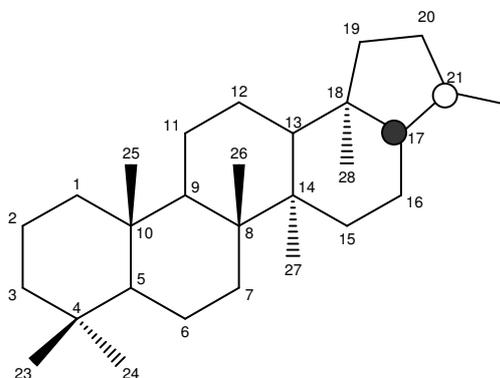


Figura 11. Estrutura do $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ -moretano.

2.2.3 Parâmetros de biodegradação

A biodegradação do petróleo consiste em uma série de processos biológicos que causam a remoção preferencial de alguns compostos pelo ataque de microorganismos (Penteado e Lopes, 2007).

Os parâmetros utilizados para avaliar o nível de biodegradação de óleos são baseados na susceptibilidade dos compostos à biodegradação, ou seja, alguns compostos podem ser removidos antes que outros sejam afetados.

No primeiro estágio de biodegradação os alcanos de baixa massa molecular são removidos preferencialmente. Isoprenóides acíclicos, tais como pristano e fitano são mais resistentes do que os *n*-alcanos (Peters *et al.*, 2005).

As razões entre os isoprenóides, pristano e fitano, e os *n*-alcanos (pristano/*n*C₁₇ e fitano/*n*C₁₈) são utilizadas para avaliar o grau de biodegradação. Em óleos de biodegradação moderada, essas razões apresentam valores mais elevados que os óleos não-biodegradados. Porém, em óleos que apresentam biodegradação severa, as razões tendem a zero devido à ausência destes compostos, observando apenas uma curva na linha base do cromatograma mais conhecida como mistura complexa de compostos não-resolvidos (*Unresolved Complex Mixture-UCM*).

O grau de biodegradação de hopanos é altamente dependente de processos microbiológicos específicos, como por exemplo, condições ambientais e tipo de microorganismo presente. Em alguns óleos severamente biodegradados, os hopanos são removidos antes dos esteranos, enquanto em outros, os hopanos são removidos somente após os esteranos serem completamente alterados (Peters *et al.*, 2005).

O produto parcial da degradação dos hopanos são os hopanos desmetilados, cuja série (chamada de 25-norhopanos) pode ser observada no cromatograma de massas do íon m/z 177. A presença desses compostos, com abundância de *n*-alcanos e isoprenóides em óleos, tem sido utilizada como um indicador de mistura de óleos intensamente biodegradados com óleos não-biodegradados provenientes possivelmente de um segundo pulso de geração (Alberdi *et al.*, 2001).

Alguns estudos indicam que a presença do composto 25-norhopano (Figura 12) está relacionada com a maioria dos óleos severamente biodegradados, pois é resultado da remoção da metila 25 do carbono 10 do hopano por ação das bactérias (Peters *et al.*, 2005). Esta conclusão é baseada na ocorrência desses compostos em óleos biodegradados combinada com a ausência em querogênio pirolisados.

Porém, alguns pesquisadores encontraram o composto 25-norhopano em extratos de rocha geradora, e, foi postulado que a série dos compostos 25-norhopanos são concentrados em óleos durante a biodegradação, e não gerados durante a desmetilação bacteriana dos hopanos (Blanc e Connan 1992; Bost *et al.*, 2001). Segundo Peters *et al.* (1996), a desmetilação de homohopanos a 25-norhopanos é um processo seletivo que ocorre somente em certos reservatórios, dependendo, provavelmente do tipo de microorganismo.

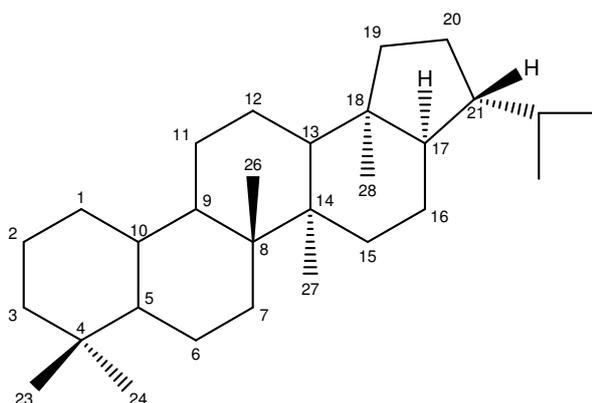


Figura 12. Estrutura do 25-Norhopano.

A biodegradação dos esteranos acontece geralmente após a degradação dos *n*-alcanos e isoprenóides, e antes ou depois dos hopanos, dependendo das circunstâncias. De modo geral, a degradação dos esteranos se dá na seguinte ordem: $\alpha\alpha\alpha$ 20R > $\alpha\beta\beta$ 20R > $\alpha\beta\beta$ 20S > $\alpha\alpha\alpha$ 20S > diasteranos (Chosson *et al.*, 1991; Peters *et al.*, 2005). A susceptibilidade da degradação do $\alpha\beta\beta$ 20R e 20S e $\alpha\alpha\alpha$ 20S pode variar. Dependendo do tipo de microorganismos e das condições do reservatório estes compostos podem ser removidos ao mesmo tempo ou os isômeros $\alpha\beta\beta$ 20R e 20S podem ser removidos antes ou depois do $\alpha\alpha\alpha$ 20S. A susceptibilidade dos esteranos à biodegradação também aumenta com o número de carbonos: $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ (Seifert e Moldowan, 1979; Mackenzie *et al.*, 1983; Chosson *et al.*, 1991; Peters *et al.*, 2005). Assim como os esteranos, os homohopanos de configuração $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ ($22R$) são mais susceptíveis à biodegradação do que seus isômeros $22S$ (Bost *et al.*, 2001). Peters *et al.* (1996) observou que a biodegradação seletiva dos isômeros homohopanos pode variar de acordo com o número de carbonos, e isso pode ser devido ao tamanho e forma da molécula, o que pode influenciar no seu transporte através da membrana celular ou no acesso da enzima responsável pela desmetilação.

2.3 Asfaltenos

O termo asfalteno é utilizado para designar macromoléculas do petróleo, de alta massa molecular, formadas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. Também ocorre a presença de alguns metais em sua estrutura, como vanádio e níquel (Speight, 1994; Mansoori, 1997; Calemma *et al.*, 1998; Gawrys e Kilpatrick, 2005).

Dada a complexidade do óleo cru, os asfaltenos são conceituados face à sua insolubilidade em *n*-alcanos de baixa massa molecular e solubilidade em tolueno ou benzeno (Seidl *et al.*, 2004; Badre *et al.*, 2006). São definidos como um sólido amorfo, de coloração variando de marrom-escuro a preto, e é precipitado do óleo pela adição de um excesso de *n*-heptano.

Asfalteno é uma fração com uma grande e variável massa molecular, apresentando diferentes tipos de estruturas químicas, sendo muito similar ao querogênio (Juyal *et al.*, 2005). Eles são caracterizados pela sua complexidade química e, devido a sua tendência de formar agregados e flocular, sua presença no óleo afeta fortemente as propriedades interfaciais e a viscosidade causando problemas nos processos de produção e refino (León *et al.*, 2000; Hong e Watkinson, 2004; Gawel *et al.*, 2005).

Os asfaltenos representam uma classe de compostos que são altamente polidispersivos devido às suas propriedades físico-químicas, tais como massa molecular, tamanho da molécula, solubilidade, polaridade e composição elementar. Estão presentes no óleo numa faixa de 0 – 20 % e têm um grande efeito nas propriedades químicas do mesmo (Klein *et al.*, 2006).

2.3.1 *Formação e evolução geoquímica*

Do ponto de vista químico, somente duas maneiras são possíveis para a formação de asfaltenos:

1. Pelo processo de degradação, implicando a conversão de uma molécula de alta massa molecular, no caso uma macromolécula de querogênio, a

uma molécula menor de asfalteno. De fato, durante a primeira etapa de degradação térmica do querogênio, observa-se a formação de asfaltenos em grande quantidade. Os asfaltenos assim formados são caracterizados por sua alta quantidade de oxigênio (5-12%), alta polaridade, baixa aromaticidade e moderada massa molecular (Speight, 1994; 1999; 2004).

2. Condensação (ou polimerização) de duas ou mais moléculas, por exemplo, as resinas. Estas reações de condensação são fortemente catalisadas pela ação de H_2S , enxofre ou oxigênio presentes na rocha geradora ou no reservatório. Grupos funcionais, tais como $-OH$, $-SH$, $-CO$ e $-NH$ contidos em algumas resinas, também favorecem a formação de asfaltenos (Speight, 1994; 1999; 2004).

Em relação à evolução geoquímica destes compostos, sabe-se que os asfaltenos sofrem transformações significativas durante a diagênese e catagênese, e por esse motivo são considerados os componentes mais reativos do petróleo (Speight, 1999). As principais reações que ocorrem durante sua evolução são reações de aromatização, oxidação e sulfurização, as quais podem acontecer simultaneamente ou uma após a outra, dependendo das condições geológicas e geoquímicas.

Análises feitas de asfaltenos precipitados de óleos com diferentes níveis de maturação demonstram claramente esta evolução. Segundo a literatura, asfaltenos de formações mais antigas têm um fator de aromaticidade mais elevado do que asfaltenos de formações mais recentes (Speight, 2004).

No estudo da evolução química dos asfaltenos deve-se ter em mente que eles já estão formados no estágio inicial da formação do petróleo, presentes no betume na rocha geradora. Nesse caso dois fatores podem contribuir para as mudanças nas propriedades físicas e estruturais: a maturação do asfalteno já formado; e a maturação do próprio querogênio com o aumento do soterramento.

2.3.2 Separação e classificação dos asfaltenos

Os asfaltenos são extraídos dos óleos crus ou de resíduos finais de uma unidade de destilação a vácuo.

Os asfaltenos comumente relatados na literatura são precipitados com *n*-pentano e *n*-heptano, e designados C5I (insolúveis em pentano) e C7I (insolúveis em heptano) (Figura 13). A fração solúvel (óleo desasfaltenizado) é denominada de malteno e encontra-se concentrada em resinas.

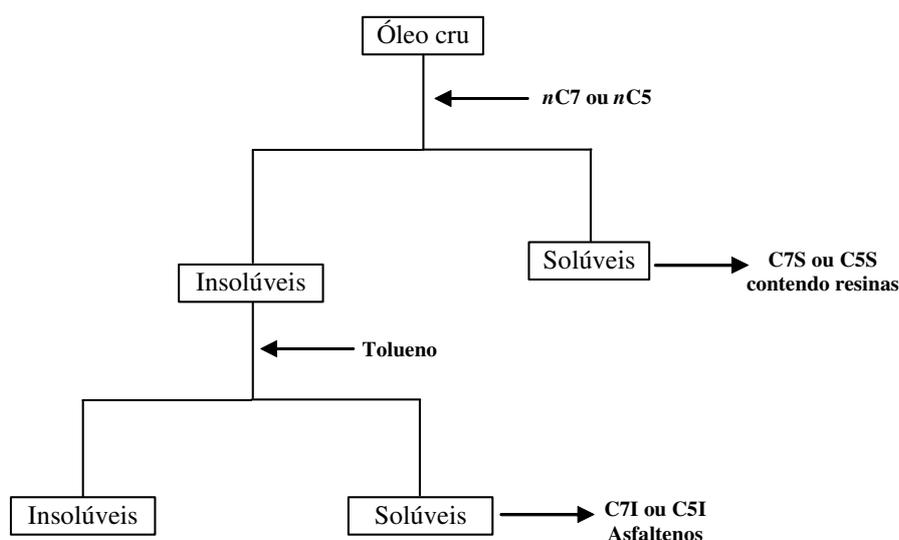


Figura 13. Processo de isolamento dos asfaltenos (Loh *et al.*, 1999).

2.3.3 Composição química

A composição da fração asfáltica é função da natureza e volume do solvente utilizado, tempo de contato e temperatura em que ocorre a precipitação (Strausz *et al.*, 2002). Porém, esta fração é geralmente representada com base em sua massa molecular e polaridade, as quais dependem da origem do óleo.

Vários estudos propõem que a estrutura dos asfaltenos seja constituída por anéis aromáticos condensados, com presença de cadeias alifáticas entre estes anéis, presença de heteroátomos (nitrogênio, enxofre e oxigênio) como parte de grupos funcionais e metais na forma de porfirinas (Gonçalves *et al.*, 2007; Mansoori *et al.*, 2007).

A composição elementar dos asfaltenos está intimamente relacionada com a origem do óleo. Há dados na literatura em que estudos feitos com óleos de diferentes origens (Speight, 1994), apresentam uma razão hidrogênio/carbono relativamente constante, numa faixa de $1,15 \pm 0,05\%$, o que é uma surpresa devido às possíveis combinações moleculares envolvendo os heteroátomos. Este fato é um dos motivos pelos quais os pesquisadores acreditam que os asfaltenos têm uma composição definida. Além disso, acredita-se que esses compostos precipitam do óleo devido à sua composição e não somente devido à sua solubilidade.

O mesmo já não foi observado para outros elementos, em particular as proporções de oxigênio e enxofre. A presença de oxigênio na molécula de asfalteno varia de 0,3% a 4,9%, e enxofre é encontrado na faixa de 0,3% a 10,3%. Por outro lado, o nitrogênio é o elemento que sofre menor variação, sendo encontrado na faixa de 0,6 a 3,3%. A variação de oxigênio e enxofre se deve principalmente à exposição do óleo ao oxigênio e enxofre presentes nas rochas.

Asfaltenos de diferentes origens apresentam diferenças nas quantidades relativas de grupos funcionais (Tabela 1) e no modo pelos quais os tipos estruturais estão combinados; além disso, apresentam diferenças no tamanho das camadas e no número de unidades em cada molécula.

Tabela 1. Composição elementar de vários asfaltenos, com uso de heptano como solvente de precipitação (Speight, 1994).

| <i>Origem</i> | <i>Composição (%)</i> | | | | | <i>Razões</i> | | | |
|----------------|-----------------------|-----|-----|------|-----|---------------|-------|-------|-------|
| | C | H | N | O | S | H/C | N/C | O/C | S/C |
| Canadá | 78,4 | 7,6 | 1,4 | 4,6 | 8,0 | 1,16 | 0,015 | 0,044 | 0,038 |
| Irã | 84,2 | 7,0 | 1,6 | 1,4 | 5,8 | 1,00 | 0,016 | 0,012 | 0,026 |
| Iraque | 80,7 | 7,1 | 0,9 | 1,15 | 9,8 | 1,06 | 0,010 | 0,014 | 0,016 |
| Kuwait | 82,0 | 7,3 | 1,0 | 1,9 | 7,8 | 1,07 | 0,010 | 0,017 | 0,036 |
| México | 81,4 | 8,0 | 0,6 | 1,7 | 8,3 | 1,18 | 0,006 | 0,016 | 0,038 |
| Estados Unidos | 84,5 | 7,4 | 0,8 | 1,7 | 5,6 | 1,05 | 0,008 | 0,015 | 0,025 |
| Venezuela | 84,2 | 7,9 | 2,0 | 1,6 | 4,5 | 1,13 | 0,020 | 0,014 | 0,020 |
| Brasil | 82,9 | 9,5 | 7,8 | 3,9 | - | 1,44 | 0,074 | 0,042 | - |

Como escrito anteriormente, a composição do asfalteno é também função do solvente utilizado na precipitação. Por exemplo, a razão H/C na fração asfáltênica é menor quando se usa heptano como solvente em relação ao uso de pentano, indicando que o grau de aromaticidade no precipitado de heptano é maior. As razões de N/C, O/C e S/C são geralmente maiores no precipitado com heptano, indicando uma maior proporção de heteroelementos nesse material.

2.3.4 Estrutura molecular

A natureza molecular de frações não voláteis do petróleo tem sido objeto de muitos estudos, mas a determinação estrutural dos asfaltenos tem sido uma tarefa bastante difícil, devido à sua complexidade.

Há vários trabalhos na literatura apresentando diversas tentativas de determinar a natureza molecular dos asfaltenos. As fórmulas químicas relatadas diferem entre si. No entanto, há uma concordância quanto aos elementos químicos constituintes, presença de alguns grupos funcionais e predominância de grupos aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais. Como consequência dessa concordância qualitativa, uma primeira hipótese levantada sugere que asfaltenos de diferentes origens podem apresentar uma estrutura molecular única. Porém, ainda não se conseguiu um procedimento adequado e utilizando um conjunto de técnicas analíticas capazes de representar fielmente a estrutura única da molécula de asfaleno.

Argumentos contrários à hipótese anteriormente levantada também são relatados na literatura (Speight, 1994), ou seja, de que não existe uma molécula única. Assume-se que os asfaltenos consistem de uma fração polidispersa formada de moléculas estruturalmente distintas, porém semelhantes quimicamente.

O entendimento da estrutura molecular e como os heteroátomos estão distribuídos na molécula é extremamente importante porque isto implica diretamente nas associações moleculares. A formação de pontes de hidrogênio entre os heteroátomos e interações dipolo-dipolo são explicações da ação peptizante de resinas atraídas pelas micelas de asfaltenos por grupos terminais polares (Cagniant *et al.*, 2001). A polaridade e a complexidade da estrutura asfaltênica conduz a sua associação, floculação e precipitação durante as etapas de processamento de óleos pesados.

Betougeff e Byranjee (1994), estudando frações de asfaltenos obtidos por cromatografia por absorção, chegaram à conclusão de que as moléculas de asfaltenos podem ser consideradas como sistemas policondensados. A estrutura desse sistema pode ser análoga à formação de polímeros em química macromolecular.

Os asfaltenos podem ser considerados como agregados polinucleares produzidos pela condensação de um certo número de pseudomonômeros, os quais podem ser distinguidos de duas formas (Speight, 1994; 1999; 2004):

1. Pelos seus elementos estruturais (esqueleto carbônico, localização de heteroátomo), e;
2. Pela natureza do heteroátomo ou funções presentes no pseudomonômero.

A multiplicidade de possíveis combinações entre estes pseudomonômeros explica a complexidade das macromoléculas obtidas.

Muitas das informações disponíveis sobre parâmetros estruturais e esqueleto carbônico dos asfaltenos são derivados de estudos espectroscópicos. Os dados destes estudos sugerem a hipótese de que os asfaltenos possuam sistemas de anéis aromáticos condensados ligados por cadeias alifáticas.

Há também indicações de presença de sistemas acíclicos com heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) dispersos pela estrutura. Com o aumento da massa molecular da estrutura asfáltica, tanto a aromaticidade quanto a proporção de heteroátomos aumenta. Além disso, a proporção de asfaltenos no petróleo varia de acordo com a fonte, profundidade do poço, densidade específica (API) do óleo e a presença de enxofre (Speight, 1994).

Portanto, a principal característica estrutural dos asfaltenos é o “esqueleto carbônico” de suas moléculas, os quais compreendem três elementos estruturais:

- núcleo aromático;
- núcleo naftênico (com presença de heteroátomos);
- e cadeias alifáticas interligando esses núcleos.

Possíveis exemplos de estrutura dos asfaltenos são obtidos através de estudos de ressonância magnética nuclear e outras técnicas analíticas e espectroscópicas (Figura 14).

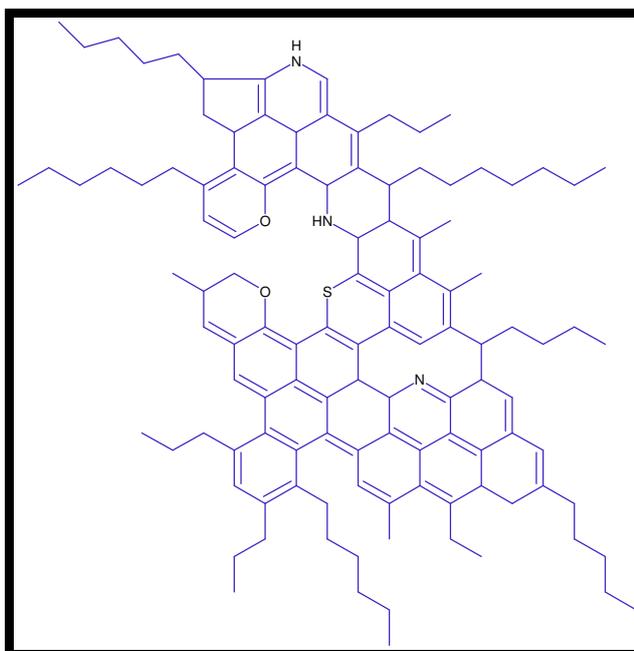


Figura 14. Exemplo da estrutura de asfalto baseada nos sistemas polinucleares (Speight, 1994).

Apesar dessas generalidades, muitos detalhes da estrutura asfáltica ainda merecem atenção na pesquisa química, como por exemplo:

- estrutura do esqueleto;
- tamanho dos sistemas aromáticos polinucleares;
- constituintes metálicos;
- relações físico-químicas que existem entre os asfaltenos e os outros constituintes do óleo;
- natureza e função das interações entre os vários constituintes.

Ali e colaboradores (2005) realizaram estudos sobre a estrutura de asfaltenos derivados de óleos residuais do Kuwait, e demonstraram que as frações com alta massa molecular contêm alta porcentagem de carbonos quaternários ou heteroátomos em anéis aromáticos, enquanto as frações com menor massa molecular são menos aromáticas e possui menor nível de condensação.

Os modelos estruturais, em geral, consistem de uma ou duas unidades poliaromáticas com variação no grau de condensação, combinadas com grupos naftênicos conectados por cadeias alifáticas (Artok *et al.*, 1999).

Vários estudos têm sido feitos para investigar a estrutura molecular dos asfaltenos através de técnicas como degradação térmica, oxidações catalisadas por

íons rutênio, ânion radical naftaleno e outras reduções, bem como vários métodos instrumentais (Calemma *et al.*, 1995, 1998; Peng *et al.*, 1997; 1999a).

Através de estudos por reações de redução de asfaltenos (Cagniant *et al.*, 2001), foi concluído que uma das características da molécula é a presença de núcleos aromáticos que são interligados por ligações de enxofre: [núcleo] – S – [núcleo] – etc.

Em particular, estudos por ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C e ^1H) (Strausz *et al.*, 1992; Del Rio *et al.*, 1995) promovem informações muito importantes como aromaticidade, grau de condensação e substituição aromática, e distribuição dos carbonos alifáticos. Análises por infravermelho também são realizadas para a determinação da abundância relativa de grupos funcionais. Além disso, técnicas não destrutivas, como, por exemplo, espectrometria por raio-X e RMN no estado sólido, têm sido usadas para avaliar o grau de condensação e substituições nos anéis aromáticos.

Estudos mais recentes utilizam técnicas de pirólise acoplada a CG-EM o que tem levado a um melhor entendimento da estrutura dos asfaltenos (Del Rio *et al.*, 1995; Magnier e Huc, 1995; Galarraga *et al.*, 2007; Mansoori *et al.*, 2007).

Esses métodos de degradação térmica, redutivos ou oxidativos fornecem uma informação mais exata sobre as ligações entre as unidades moleculares e substituintes alifáticos.

A aplicação de técnicas térmicas para estudar a natureza de fragmentos voláteis de asfaltenos tem produzido alguns dados interessantes relacionados aos sistemas aromáticos. Estas técnicas térmicas produzem forte evidência da presença de pequenos sistemas aromáticos, com 1-5 anéis, enquanto o comprimento das cadeias alifáticas está numa faixa de 30-40 carbonos (Calemma *et al.*, 1998).

Uma das desvantagens do uso da técnica de pirólise para o estudo de sistemas aromáticos polinucleares nos asfaltenos são as pequenas quantidades de material que permanecem como resíduo não volátil. A maior parte do nitrogênio e enxofre presente no asfalteno permanecem neste resíduo.

A tendência de nitrogênio e enxofre permanecerem como resíduos não voláteis durante a decomposição térmica, em oposição à fácil eliminação do oxigênio, remete ao conceito de que aqueles elementos são estáveis devido à sua localização nos anéis. Na Figura 15 estão representadas algumas espécies nitrogenadas presentes nos asfaltenos.

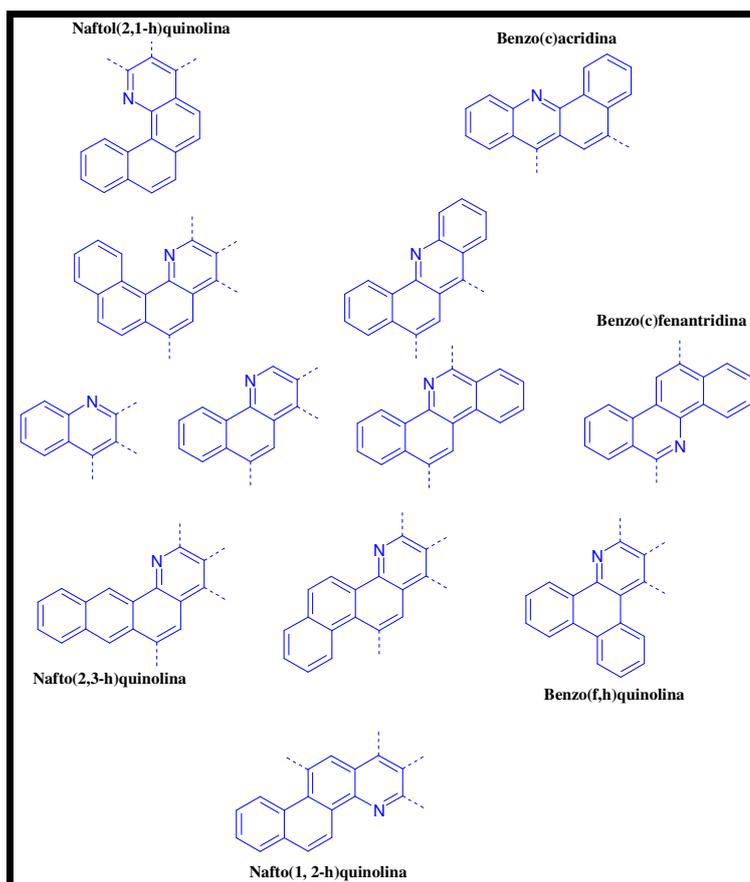


Figura 15. Representação estrutural de espécies nitrogenadas presentes nos asfaltenos (Speight, 1994). (---) Continuação da estrutura.

O oxigênio tem sido identificado como parte de grupamentos funcionais tais como carboxílicos, fenólicos e cetonas (Speight, 2004). O enxofre é encontrado na forma de benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftenobenzotiofenos (Figura 16). Metais, como vanádio e níquel, são mais difíceis de serem encontrados na estrutura asfaltênica, mas quando presentes estão na forma de porfirinas.

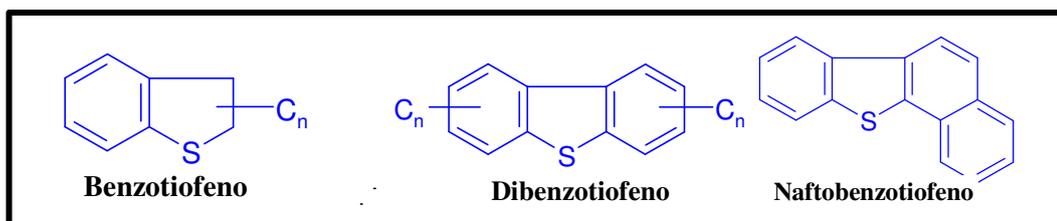


Figura 16. Representação estrutural de espécies sulfuradas presentes nos asfaltenos (Speight, 1994).

Análises de raios-X e determinação da massa molecular também são métodos utilizados para investigar a estrutura macromolecular dos asfaltenos. Por análises de raios-X são obtidas informações sobre a dimensão da unidade celular tais como a distância interlamelar ($c/2$), distância entre as camadas (L_a), altura da unidade celular (L_c) e número de lamelas (N_c) que contribuem para a micela (Figura 17).

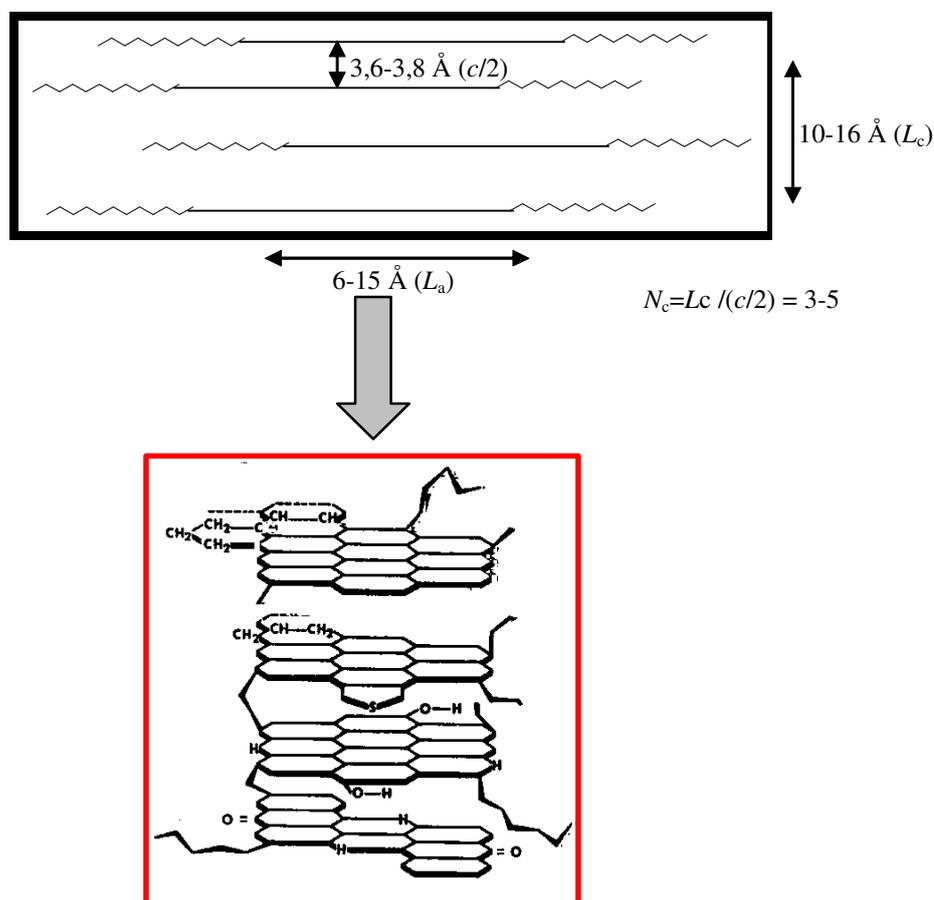


Figura 17. Representação esquemática de um agregado asfáltico determinado por difração de raios-X (Speight, 1994).

2.3.5 Massa molecular

Em geral, a determinação da massa molecular dos asfaltenos não é resultado de uma medição direta. Muitos fatores, tais como formação de agregados e presença de resinas adsorvidas no material, levam a discrepâncias nos valores obtidos. Por exemplo, na literatura existem registros de uma ampla faixa de massa, de 500 a 50000 Da.

A tendência dos asfaltenos se associarem em solução, uma das características mais marcantes desses compostos, faz da determinação da massa molecular uma tarefa difícil. Muitas técnicas, tais como osmometria por pressão de vapor, espectrometria de massas e cromatografia por permeação em gel, têm sido usadas extensivamente para essa finalidade.

Recentemente, a técnica de espalhamento de nêutron também tem sido aplicada para determinar o tamanho das partículas de asfaltenos. Todas estas metodologias, porém, são influenciadas pelas condições de análise (isto é, temperatura, quantidade de asfaltenos presente no óleo e polaridade do solvente). Em geral, nenhum método pode fornecer a massa molecular absoluta (Mansoori *et al.*, 2007).

Há uma discussão geral entre os pesquisadores sobre a constituição molecular dos fragmentos asfaltênicos (como por exemplo, tamanho do sistema aromático e tamanho das cadeias alifáticas), fazendo com que considerações sobre a massa molecular dos asfaltenos se reduzam à questão desses compostos serem monoméricos ou poliméricos. Por exemplo, uma estrutura proposta para o asfalteno demonstrou uma ligação entre os núcleos de sistemas aromáticos – essencialmente um polímero, embora os autores deste estudo expressassem incerteza quanto à adequada determinação da massa molecular (Strausz *et al.*, 2002). Porém, vários estudos feitos por despolarização por fluorescência (FD, do inglês *Time-resolved fluorescence depolarization*) confirmam a descrição monomérica para a estrutura asfaltênica. Por esta técnica, foi concluído que: a molécula de asfalteno sofre uma rápida difusão rotacional, aproximadamente na mesma velocidade das moléculas em 750 g/mol; para cada molécula de asfalteno, um único cromóforo é uma grande parte da molécula, portanto há um ou às vezes dois cromóforos por molécula; cromóforos

maiores requerem mais alcanos como substituintes, enquanto cromóforos menores requerem um mínimo de substituintes (Badre *et al.*, 2006).

Estudos realizados com o uso da espectrometria de massas estão de acordo com os resultados descritos acima, ou seja, de que asfaltenos devem ser considerados como monômeros e não polímeros.

Uma fonte controversa para essa massa molecular é que os asfaltenos são conhecidos como agregados a baixas concentrações. Medidas de tensão superficial têm demonstrado que os asfaltenos exibem uma concentração crítica de nanoagregação (CNAC, do inglês *critical nanoaggregate concentration*) em ~400 g/mol em piridina. Estudos recentes têm demonstrado que a CNAC de asfaltenos está na faixa de 50-150 mg/mol, e que acima da CNAC há uma dispersão coloidal estável do asfaleno – com aparência de uma solução, mas para os componentes monodispersos de baixa solubilidade existe uma agregação inicial acima da CNAC, não resultando na estabilidade monocoloidal, mas iniciando o processo de floculação.

Qualquer técnica para a medida da massa molecular feita em solução como osmometria de pressão de vapor (VPO, do inglês *vapor pressure osmometer*), ou cromatografia por exclusão de tamanho necessita ter uma atenção em relação à agregação. A alta massa molecular dos asfaltenos registrada por essas técnicas é, muito provavelmente, devido à medida da massa dos agregados.

2.3.6 Efeitos dos asfaltenos durante o hidroprocessamento

Asfaltenos presentes em óleos mais pesados e resíduos afetam fortemente as operações de refino, em particular hidrotratamento e hidrocraqueamento. Durante o hidroprocessamento, os asfaltenos se depositam na superfície do catalisador e agem como precursores do coque, levando a uma desativação catalítica, e podem limitar o nível máximo de conversão realizada no processo de hidrocraqueamento devido à formação de borra (Calemma *et al.* 1995; Gawel *et al.*, 2005).

Os asfaltenos têm uma tendência de se absorver na superfície do catalisador, bloqueando os poros e evitando que outras moléculas entrem em contato com o sítio ativo. Isso ocorre principalmente quando o catalisador tem um suporte ácido.

Durante o hidroprocessamento, os asfaltenos sofrem várias reações envolvendo tanto craqueamento quanto hidrogenação (Gawel *et al.*, 2005), dependendo da temperatura utilizada, mudando sua característica estrutural.

Espécies nitrogenadas parecem contribuir para iniciar o craqueamento térmico. Por exemplo, ligações C – H adjacentes ao anel nitrogenado sofrem termólise rapidamente, como se promovida pela presença do átomo de nitrogênio. Se assumirmos que o nitrogênio heterocíclico tem função similar tanto em resinas quanto em asfaltenos, as reações iniciais, portanto, envolvem termólise de ligações alquil-aromáticas, as quais são favorecidas pela presença de nitrogênio heterocíclico. Sendo sucedida por uma série de reações secundárias tais como aromatização de espécies naftênicas e condensação de sistemas de anéis aromáticos, levando à produção do coque. Portanto a etapa inicial da formação do coque de resinas e asfaltenos é a formação de fragmentos de hidrocarbonetos voláteis e sistemas não voláteis contendo heteroátomos. Como estes últimos são insolúveis, conseqüentemente ocorre a gradual carbonização para formação do coque.

2.3.7 Modelo molecular

Os modelos, em geral, consistem de uma ou duas unidades poliaromáticas, com variação no grau de condensação, combinados com grupos naftênicos e ligados por cadeias alifáticas (Artok *et al.*, 1999).

Resultados de estudos de pirólise de asfaltenos (350-800 °C) demonstram a presença de uma grande quantidade de alcanos lineares (~40 carbonos).

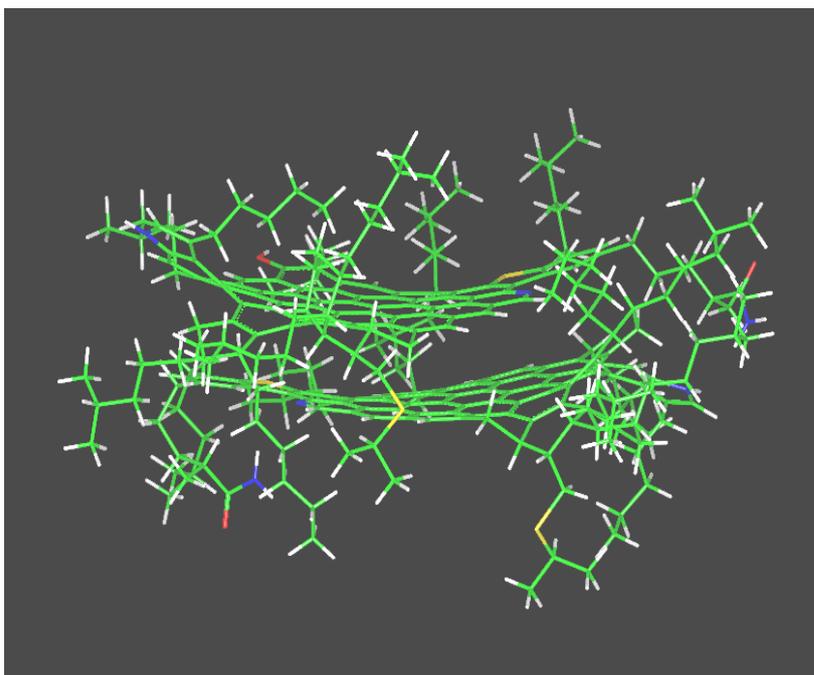


Figura 18. Modelo molecular da estrutura de asfaltenos (Madge *et al.*, 2007).

Como observado na Figura 18, os asfaltenos são constituídos de várias unidades poliaromáticas condensadas (camadas) juntamente com grupos substituídos nos ou entre estas unidades, formando assim um complexo tridimensional com unidades microporosas.

Asfaltenos de mesma origem têm as dimensões da estrutura similar, e asfaltenos de origem distinta diferem apenas quanto ao número de unidades poliaromáticas (camadas) em cada molécula (Gonçalves *et al.*, 2007).

2.3.8 Degradação química de asfaltenos

Devido a sua característica estrutural, os asfaltenos podem adsorver ou ocluir outros compostos presentes no óleo. Estas espécies ocluídas podem ser utilizadas na análise geoquímica de óleos intensamente biodegradados.

Com o objetivo de obter informações geoquímicas e estruturais dos asfaltenos, diferentes métodos de pirólise têm sido aplicados. A pirólise dos asfaltenos é quimicamente vista como despolimerização em paralelo com a decomposição térmica dos grupos funcionais. Dong e colaboradores (2005), estudando a cinética de conversão térmica dos asfaltenos, verificaram que durante o segundo estágio de pirólise (temperatura de 350 – 450 °C) as associações moleculares mais fracas são destruídas, liberando a parte alifática da cadeia. O fato de esse processo destruir as ligações químicas e liberar a parte alifática pode dificultar o estudo direto das espécies ocluídas na estrutura.

Ekweozor (1984, 1986) utilizou uma redução química para liberar os biomarcadores ocluídos, porém o problema ainda permaneceu. Peng et al. (1999b) observaram a presença de biomarcadores cíclicos quimicamente ligados à estrutura asfaltênica através de dessulfurização com boreto de níquel. Neste caso, os biomarcadores liberados estavam ligados na molécula de asfaleno, via ligações com enxofre (Figura 19).

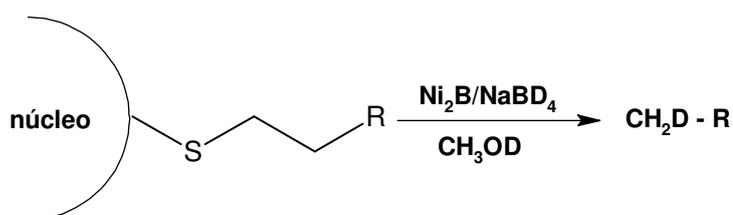


Figura 19. Representação de uma redução química em uma estrutura asfaltênica (Peng et al., 1999b).

Oxidações catalisadas por íons rutênio também são utilizadas para a degradação química de asfaltenos (Figura 20). Este método permite a oxidação seletiva de carbonos aromáticos a dióxido de carbono, enquanto a parte alifática da molécula não é afetada (Peng *et al.*, 1999a; 1999b). Neste caso, são biomarcadores cíclicos, similares aos encontrados no malteno do óleo, que estavam quimicamente ligados à estrutura asfaltênica.

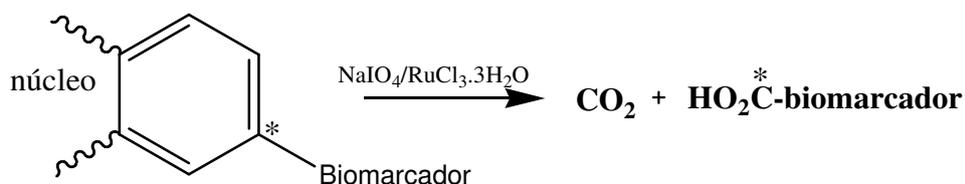


Figura 20. Representação de uma oxidação catalisada por íons rutênio (Peng *et al.*, 1999a).

Estudos mais recentes têm utilizado oxidação branda para a liberação de biomarcadores de asfaltenos (Liao e Geng 2002; Liao *et al.*, 2006a e b). Durante o tratamento oxidativo, se qualquer composto alifático que está diretamente ligado à molécula de asfalto for craqueado, estará “marcado” como, por exemplo, ácido carboxílico alifático. A oxidação branda despolimeriza a molécula, separa os grupamentos aromáticos, e as pontes que ligam este grupamento são convertidas em cadeias periféricas com grupos carboxílicos terminais. Portanto, os hidrocarbonetos obtidos após a oxidação branda não são aqueles que estavam quimicamente ligados à molécula de asfalto, mas são remanescentes do óleo original ocluídos em sua estrutura.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

3 EXPERIMENTAL

3.1 Amostras

Foram selecionadas três (3) amostras de óleos, das Bacias de Campos e uma (1) da Bacia de Santos, as quais foram cedidas pela Petrobrás. A cessão das amostras foi autorizada pela Agência Nacional do Petróleo (ofício nº 451/2007/SDT). Alguns dados geoquímicos e os valores de grau API dos óleos selecionados estão descritos na Tabela 2. O procedimento de precipitação de asfalto do óleo, assim como a reação para a liberação de biomarcadores, foram realizados de acordo com o método descrito por Liao e Geng (2002).

Tabela 2. Denominação e dados geoquímicos dos óleos utilizados.

| Amostra^a | Denominação | Grau API^b | Bacia |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------|---------------|
| A | R14 | 12,7 | Campos |
| B | A88 | 18,3 | Santos |
| C | J72 | 16,8 | Campos |
| D | R53 | 17,8 | Campos |

^aÓleos cedidos pela autorização da ANP

^bDados fornecidos pela Petrobrás

3.2 Reagentes e vidrarias

Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica gel neutra, kieselgel 60 (0,063-0,2 mm, referência nº 107734), adquirida da Merck (Rio de Janeiro, Brasil); periodato de sódio e sulfato ácido de sódio, adquirida da Sigma-Aldrich (Rio de Janeiro, Brasil). Solventes (*n*-hexano, *n*-pentano, diclorometano, metanol, tolueno) de grau cromatográfico da TediaBrazil (Rio de Janeiro, Brasil).

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

Foi também utilizado papel filtro (Whatman, referência nº 1442150), previamente lavado com DCM (grau cromatográfico) para remoção de impurezas.

A vidraria utilizada foi limpa de acordo com a seguinte seqüência de etapas:
- lavagem com água em abundância;

- lavagem com detergente comercial neutro;
- lavagem com água em abundância;
- imersão em solução de Extran alcalino 2% (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), por no mínimo 24 horas;
- lavagem com água em abundância;
- rinsagem com água destilada;
- secagem em estufa a aproximadamente 105°C (exceção para material volumétrico que foi seco a temperatura ambiente).

O padrão interno deuterado, *n*-tetracosano-d₅₀ utilizado na etapa de identificação foi adquirido da *Cambridge Isotope Lab.* (Andover, MA, EUA).

3.3 Codificação das frações

| Frações | Denominações |
|----------------|--|
| Malt-OL | Fração solúvel em <i>n</i> C ₇ do óleo |
| Malt-OC | Fração solúvel em <i>n</i> C ₇ após a reação de oxidação dos asfaltenos |
| ASF-OL | Asfaleno precipitado do óleo cru |
| ASF-OC | Asfaleno precipitado após a reação de oxidação |
| FS-OL | Fração de HCs saturados do óleo |
| FS-OC | Fração de HCs saturados liberados pela oxidação do asfaleno |
| FA-OL | Fração de HCs aromáticos do óleo |
| FA-OC | Fração de HCs aromáticos liberados pela oxidação do asfaleno |
| NSO-OL | Fração polar do óleo |
| NSO-OC | Fração polar liberados pela oxidação do asfaleno |
| BR-OL | Óleo utilizado para branco da reação |
| BR-OC | Branco da reação |

3.4 Precipitação dos asfaltenos

Em um frasco de 500 mL foram colocados aproximadamente 2 g de óleo. Gotejou-se ~ 100 µL de diclorometano para manter os asfaltenos bem dispersos, e após, foram adicionados 300 mL de *n*-C₇. A mistura permaneceu sob agitação por aproximadamente 12 h. Após esse período, ficou em repouso por um período de 12 h, protegida da luz. Os depósitos de asfaltenos foram filtrados em papel filtro Whatman. Evaporou-se o solvente da fração filtrada (Malt-OL), utilizando rotaevaporador sob pressão reduzida, e esta foi transferida para frasco âmbar com auxílio de DCM (grau cromatográfico), até peso constante. O asfaleno que ficou retido no filtro foi submetido à extração acelerada com solvente (ASE 300: *Accelerated Solvent Extractor*, Dionex) com hexano (temperatura de 75°C e uma pressão de 1500 psi) para a retirada das resinas. O asfaleno (chamado ASF-OL) foi

retirado do papel filtro com DCM (grau cromatográfico) e transferido para um frasco previamente tarado e o DCM evaporado sob fluxo de N_2 até peso constante. Na Figura 21 está a representação do procedimento de precipitação dos asfaltenos descrito acima.

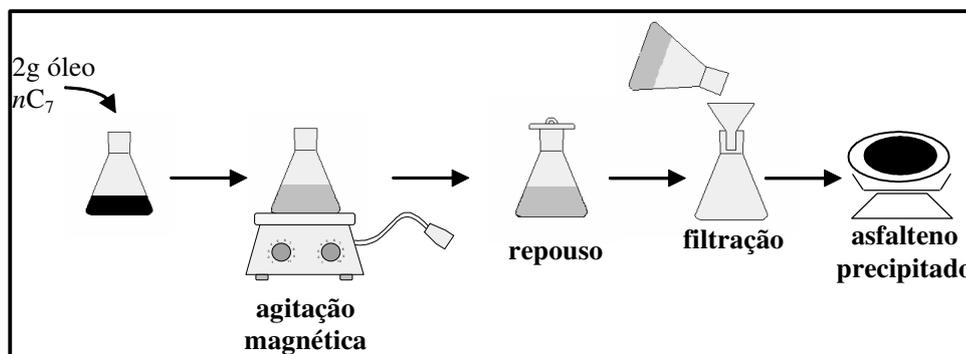


Figura 21. Representação do procedimento de precipitação da fração asfáltica do óleo.

3.5 Oxidação dos asfaltenos (ASF-OL)

No frasco contendo o ASF-OL foram adicionados 50 mL de tolueno para dissolver completamente a amostra. Os reagentes $NaIO_4$ (0,1 g) e NaH_2PO_4 (0,1 g) sólidos foram dissolvidos em um becher com 10 mL de água destilada e transferidos para o frasco contendo o ASF-OL. A mistura foi submetida à agitação magnética por 12 h, à temperatura ambiente. O produto da reação foi transferido para um funil de separação de 250 mL. A fase orgânica foi separada, seca sobre Na_2SO_4 anidro e filtrada sob vácuo em papel filtro. A fase orgânica foi reduzida evaporando o solvente em rotaevaporador à temperatura de $\sim 70^\circ C$, e depois foi transferida para um frasco previamente pesado.

3.6 Branco da reação

Esta etapa foi realizada para verificar se somente o uso de tolueno seria suficiente para extrair os biomarcadores da estrutura asfáltica. Para isso, utilizou-se $\sim 2g$ da amostra A88, a qual passou pelas mesmas etapas descritas nos itens 3.4 e 3.5, porém não foram adicionados os reagentes $NaIO_4$ e NH_2PO_4 .

3.7 Separação dos hidrocarbonetos ocluídos do produto da oxidação

Após a reação de oxidação, foi repetido o procedimento descrito no item 3.4.

3.8 Cromatografia líquida (Malt-OL e Malt-OC)

Utilizou-se sílica gel Merck (0,063 – 0,2 mm), previamente tratada como descrito no item 3.2.

A amostra foi adicionada no topo da coluna recheada com sílica ativada (2,5 g de sílica ativada por 12 h). A fração dos HCs saturados foi eluída com 10 mL de hexano; a fração dos HCs aromáticos com hexano/diclorometano (8:2) e a fração NSO com uma solução de DCM/MeOH (9:1). Cada fração foi recolhida em um balão e concentrada em evaporador rotatório sob pressão reduzida, com exceção da fração dos HCs saturados, que foi deixada em repouso na capela até evaporação completa do solvente em temperatura ambiente. Após evaporação, foram transferidas para frascos de 250 μ L suportados em frascos de 2 mL previamente pesados.

3.9 Caracterização cromatográfica

3.9.1 Cromatografia em camada delgada com detecção por ionização em chama (CCD-DIC)

- Caracterização dos óleos e das frações solúveis em nC_7

Consiste num procedimento analítico quantitativo eficaz e de baixo custo, aplicado na análise de óleos para a determinação de sua composição (Jiang *et al.*, 2008).

Com o emprego da técnica analítica CCD-DIC objetivou-se, neste trabalho, determinar a porcentagem relativa de HCs saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos das amostras de óleo e das respectivas frações solúveis em nC_7 (Malt-

OL). O método empregado foi o SARA, e de acordo com este procedimento, os HCs eluem diferentemente em solventes distintos (Acevedo *et al.*, 1997).

Este experimento foi realizado no CENPES/PETROBRÁS/RJ. Para tal, foi utilizada uma grade de 50 cm de comprimento composta de um material adsorvente de sílica e alumina. O equipamento utilizado consiste de uma bomba de injeção de fluido da Waters modelo PREP 3000, com controlador automático de fluxo, um detector de índice de refração, um detector UV (Varian) e um registrador ECB, modelo RB-102. As fases móveis são compostas de *n*-hexano, diclorometano, metanol e tolueno, todos com grau de pureza cromatográfico.

Este procedimento não foi empregado para as frações solúveis em *n*C₇ do produto de degradação química dos respectivos asfaltenos, pois a massa (g) obtida era insuficiente para este tipo de análise. Neste caso as frações solúveis em *n*C₇ do produto de oxidação dos asfaltenos (Malt-OC) foram fracionadas em HCs saturados, aromáticos e resinas conforme descrito no item 3.8; em seguida, foi determinado o percentual em peso de cada fração.

3.9.2 Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC)

- Análise de óleo total (*Whole oil*)

Os óleos estudados foram previamente analisados por CG-DIC a fim de se obter o perfil cromatográfico de cada amostra. Para isso foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent Technologies, modelo 5890 série II, coluna capilar modelo DB-5 Agilent Technologies, EUA (J & W; 5% fenil, 95% metilsilicone, 30 m x 0,25 mm d.i; $df = 0,25 \mu\text{m}$). Programação de temperatura de 40 °C (isoterma de 1 min) a 310 °C (isoterma de 19 min), com taxa de aquecimento de 6 °C/min. A temperatura do injetor foi de 290 °C e do detector foi de 320 °C. Os resultados gerados pelo cromatógrafo foram processados pelo sistema *Agilent Chemstation*.

3.9.3 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

- Análise de biomarcadores

Cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 6890N equipado com amostrador automático Agilent Technologies 7683 acoplado a espectrômetro de massas quadrupolar (EM) Agilent Technologies (MS 5973 Network). Gás carreador hélio a 1,2 mL/min, em módulo de vazão constante. Coluna capilar DB-5 Agilent Technologies, EUA (J & W; 5% fenil, 95% metilsilicone, 30 m x 0,25 mm d.i.; $df = 0,25 \mu\text{m}$). Temperatura do injetor 280 °C. Modo de injeção: 1 μL sem divisão de fluxo, pressão de 8,8 psi. Encamisamento de vidro (Agilent, 4 mm d.i.; part nº 1925160540), desativado no próprio laboratório. A programação de temperatura do CG foi: temperatura inicial do forno de colunas 70 °C, em seguida programada para elevar-se a 170 °C a 20 °C /min, depois a 310 °C a 2 °C/min (10 min). Temperatura da linha de transferência 280 °C.

Condições de operação do Espectrômetro de Massas: temperatura da fonte iônica, 230 °C; temperatura da interface, 160 °C; temperatura do quadrupolo, 150 °C; voltagem de ionização, 70 eV. Análise realizada no modo monitoramento seletivo de íons (MSI). Tempo de aquisição de 20 ms para os analitos e 20 ms para os íons do padrão interno.

Íons analisados: HCs saturados (m/z) 85, 177, 191, 217, 218, 259, 66 (PI = padrão interno).

Para obtenção dos espectros de massas, as amostras também foram analisadas em varredura linear na faixa de 50-580 Daltons.

3.10 Análise qualitativa

A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção, perfil de distribuição, assim como os espectros de massas obtidos, com dados da literatura (Moldowan *et al.*, 1991; Nytoft *et al.*, 2000; Alberdi *et al.*, 2001; Bost *et al.*, 2001; Holba *et al.*, 2003; Peters *et al.*, 2005; Bennett *et al.*, 2006).

Os fluxogramas das Figuras 22 e 23 ilustram os procedimentos descritos acima, nos itens 3.4 – 3.10.

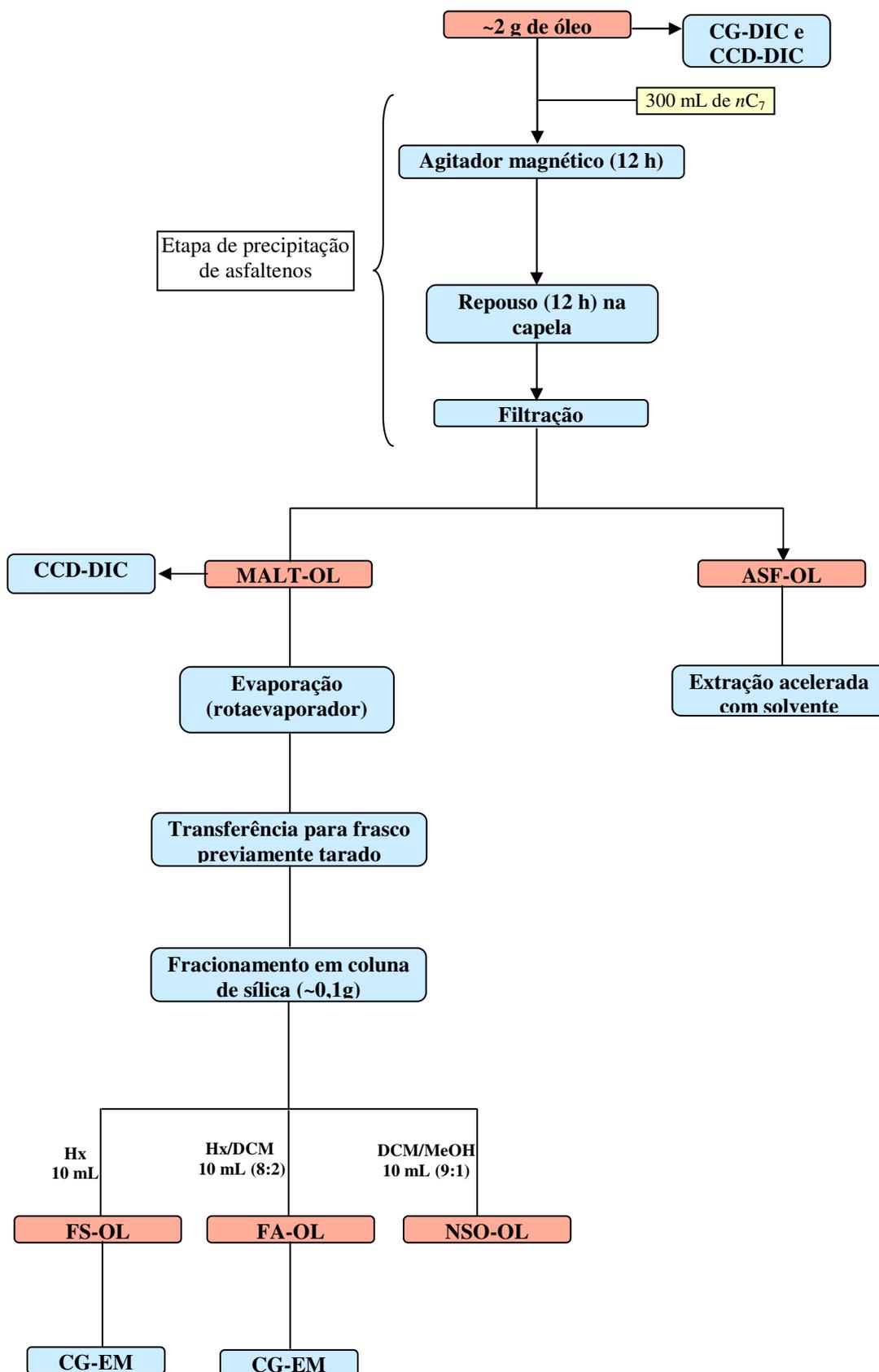


Figura 22. Fluxograma do procedimento de separação da fração asfáltica das amostras de óleo.

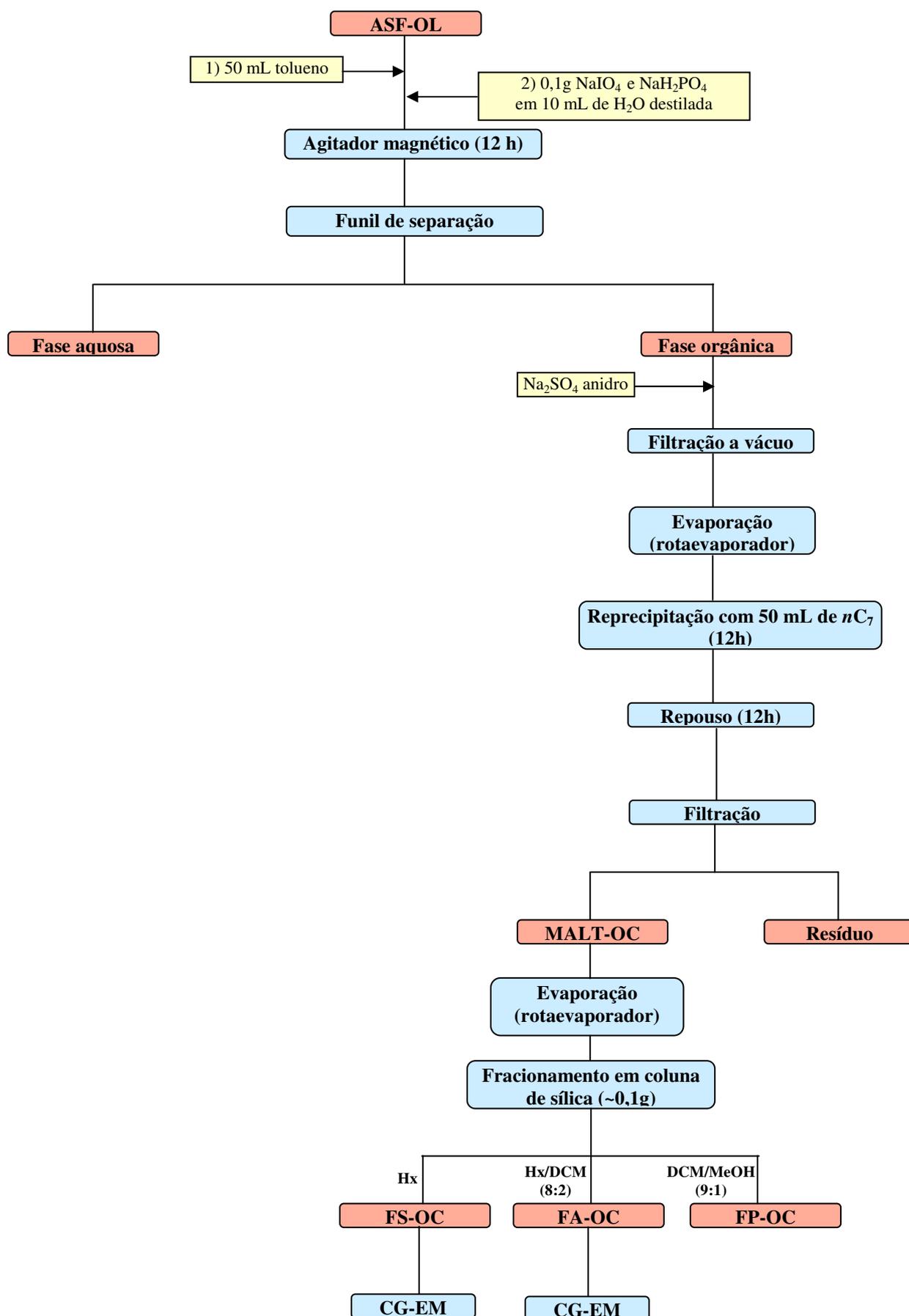


Figura 23. Fluxograma de liberação de biomarcadores da fração asfáltica das amostras de óleo.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 3 a 6 estão apresentados os biomarcadores identificados neste trabalho, com suas respectivas abreviaturas, fórmula molecular e massa molecular.

Tabela 3. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referentes ao íon m/z 191.

| Biomarcadores | Abreviaturas | Fórmula Molecular | Massa Molecular |
|---|--------------|---------------------------------|-----------------|
| Terpano Tricíclico C ₁₉ | Tr19 | C ₁₉ H ₃₄ | 262 |
| Terpano Tricíclico C ₂₀ | Tr20 | C ₂₀ H ₃₆ | 276 |
| Terpano Tricíclico C ₂₁ | Tr21 | C ₂₁ H ₃₈ | 290 |
| Terpano Tricíclico C ₂₃ | Tr23 | C ₂₃ H ₄₂ | 318 |
| Terpano Tricíclico C ₂₄ | Tr24 | C ₂₄ H ₄₄ | 332 |
| Terpano Tricíclico C ₂₅ (22R-22S) | Tr25 | C ₂₅ H ₄₆ | 346 |
| Terpano Tricíclico C ₂₆ (22R-22S) | Tr26 | C ₂₆ H ₄₈ | 360 |
| Terpano Tricíclico C ₂₈ (22R-22S) | Tr28 | C ₂₈ H ₅₂ | 388 |
| Terpano Tricíclico C ₂₉ (22R-22S) | Tr29 | C ₂₉ H ₅₄ | 402 |
| Terpano Tricíclico C ₃₀ (22R-22S) | Tr30 | C ₃₀ H ₅₆ | 416 |
| Terpano Tetracíclico em C ₂₄ | Tetr24 | C ₂₄ H ₄₂ | 330 |
| 18 α (H)-22-29-30-trisnorneohopano | Ts | C ₂₇ H ₄₆ | 370 |
| 17 α (H)-22-29-30-trisnorhopano | Tm | C ₂₇ H ₄₆ | 370 |
| 17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopano | H28 | C ₂₈ H ₄₈ | 384 |
| 17 α , 21 β (H)-25-norhopano | 25-Norhop | C ₂₉ H ₅₀ | 398 |
| 17 α , 21 β (H)-30-norhopano | H29 | C ₂₉ H ₅₀ | 398 |
| 18 α (H)-30-norneohopano | C29Ts | C ₂₉ H ₅₀ | 398 |
| 17 α , 21 α (H)-diahopano | DH30 | C ₃₀ H ₅₂ | 412 |
| 17 β , 21 α (H)-30-normoretano | M29 | C ₂₉ H ₅₀ | 398 |
| 17 α , 21 β (H)-hopano | H30 | C ₃₀ H ₅₂ | 412 |
| 17 β , 21 α (H)-hopano (moretano) | M30 | C ₃₀ H ₅₂ | 412 |
| 17 α , 21 β (H)-homohopano (22S-22R) | H31 | C ₃₁ H ₅₄ | 426 |
| 17 α , 21 β (H)-bishomohopano (22S-22R) | H32 | C ₃₂ H ₅₆ | 440 |
| 17 α , 21 β (H)-trishomohopano (22S-22R) | H33 | C ₃₃ H ₅₈ | 454 |
| 17 α ,21 β (H)-tetrakishomohopano (22S-22R) | H34 | C ₃₄ H ₆₀ | 468 |
| 17 α , 21 β (H)-pentakishomohopano (22S-22R) | H35 | C ₃₅ H ₆₂ | 482 |
| Gamacerano | Gam | C ₃₀ H ₅₂ | 412 |

Tabela 4. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referente aos íons m/z 217 e m/z 218.

| Biomarcadores | Abreviaturas | Fórmula Molecular | Massa Molecular |
|--|----------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 13 β , 17 α -diacolestano 20S | DIA 27S | C ₂₇ H ₄₈ | 372 |
| 13 β , 17 α -diacolestano 20R | DIA 27R | C ₂₇ H ₄₈ | 372 |
| 5 α , 14 α , 17 α -colestano 20S | C27 $\alpha\alpha\alpha$ S | C ₂₇ H ₄₈ | 372 |
| 5 α , 14 β , 17 β -colestano 20R | C27 $\alpha\beta\beta$ R | C ₂₇ H ₄₈ | 372 |
| 5 α , 14 β , 17 β -colestano 20S | C27 $\alpha\beta\beta$ S | C ₂₇ H ₄₈ | 372 |
| 5 α , 14 α , 17 α -colestano 20R | C27 $\alpha\alpha\alpha$ R | C ₂₇ H ₄₈ | 372 |
| 5 α , 14 α , 17 α -ergostano 20S | C28 $\alpha\alpha\alpha$ S | C ₂₈ H ₅₀ | 386 |
| 5 α , 14 β , 17 β -ergostano 20R | C28 $\alpha\beta\beta$ R | C ₂₈ H ₅₀ | 386 |
| 5 α , 14 β , 17 β -ergostano 20S | C28 $\alpha\beta\beta$ S | C ₂₈ H ₅₀ | 386 |
| 5 α , 14 α , 17 α -ergostano 20R | C28 $\alpha\alpha\alpha$ R | C ₂₈ H ₅₀ | 386 |
| 5 α , 14 α , 17 α -estigmastano 20S | C29 $\alpha\alpha\alpha$ S | C ₂₉ H ₅₂ | 400 |
| 5 α , 14 β , 17 β - estigmastano 20R | C29 $\alpha\beta\beta$ R | C ₂₉ H ₅₂ | 400 |
| 5 α , 14 β , 17 β - estigmastano 20S | C29 $\alpha\beta\beta$ S | C ₂₉ H ₅₂ | 400 |
| 5 α , 14 α , 17 α -estigmastano 20R | C29 $\alpha\alpha\alpha$ R | C ₂₉ H ₅₂ | 400 |

Tabela 5. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referentes ao íon m/z 177.

| Biomarcadores | Abreviaturas |
|---|---------------------|
| | DTr25 |
| Terpanos tricíclicos desmetilados | DTr26 |
| 17-nor-tricíclicos terpanos | DTr27 |
| | DTr28 |
| 25,28,30-trisnorhopano | 25,28,30-TNH |
| 25,30-bisnorhopano | 25,30-BNH |
| | DTs |
| | D26 |
| | D27 |
| | D28 |
| Homólogos da série do 25-norhopano com estereoquímica de 17 α (H). | 25-Norhop |
| | D30 |
| | D31 |
| | D32 |
| | D33 |
| | D34 |

Tabela 6. Identificação dos biomarcadores com suas respectivas abreviaturas referentes ao íon m/z 259.

| Biomarcadores | Abreviaturas |
|------------------------------|---------------------|
| Poliprenóide tetracíclico | TPP |
| C30 TPP 18 α (H), 21R | Ta |
| C30 TPP 18 α (H), 21S | Tb |

4.1 Perfil cromatográfico dos óleos estudados

Como um dos principais fatores de alteração de parâmetros geoquímicos é a biodegradação, é muito importante que seja avaliada a extensão ocorrida nos óleos estudados.

Há inúmeros indicadores de biodegradação de óleos. Optou-se por estabelecer a intensidade de biodegradação dos óleos estudados de acordo com a escala de Peters e Moldowan (1993), associado ao grau API e à análise de biomarcadores por CG-EM.

A partir dos resultados das análises dos cromatogramas de óleo total (*whole oil*) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), observou-se que as amostras em estudo apresentam níveis diferentes de biodegradação.

Analisando a Figura 24, que representa o cromatograma de óleo total (*whole oil*) e os cromatogramas de massas dos íons m/z 191, 217 e 177 para a amostra R14, observa-se a ausência de *n*-parafinas e isoprenóides como fitano e pristano. A diferença na abundância destes isoprenóides é indicativa de estágio avançado de biodegradação (e.g. Grimalt *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2004).

Observa-se, também, a elevação da linha de base (*Unresolved Complex Mixture* - UCM) devido à presença de compostos de maior massa molecular, não resolvidos cromatograficamente, o que é típico de óleos alterados por biodegradação (e.g. Solevic *et al.*, 2008).

Há também um aumento na abundância dos terpanos tricíclicos (m/z 191) em relação aos pentacíclicos, e uma abundância do hopano desmetilado (25-Norhop; Figura 24B), o que é característico de óleos biodegradados (e.g. Justwan *et al.*, 2006). Além disso, os homohopanos H31 – H35 (m/z 191) foram biodegradados, o que pode ser confirmado pela presença da série dos hopanos desmetilados no cromatograma m/z 177 (D30 – D34, Figura 24C).

Pelos resultados obtidos, foi verificado que, entre os óleos estudados, a amostra R14 é considerada a mais severamente biodegradada, com um nível 8 de biodegradação na escala de Peters e Moldowan (1993).

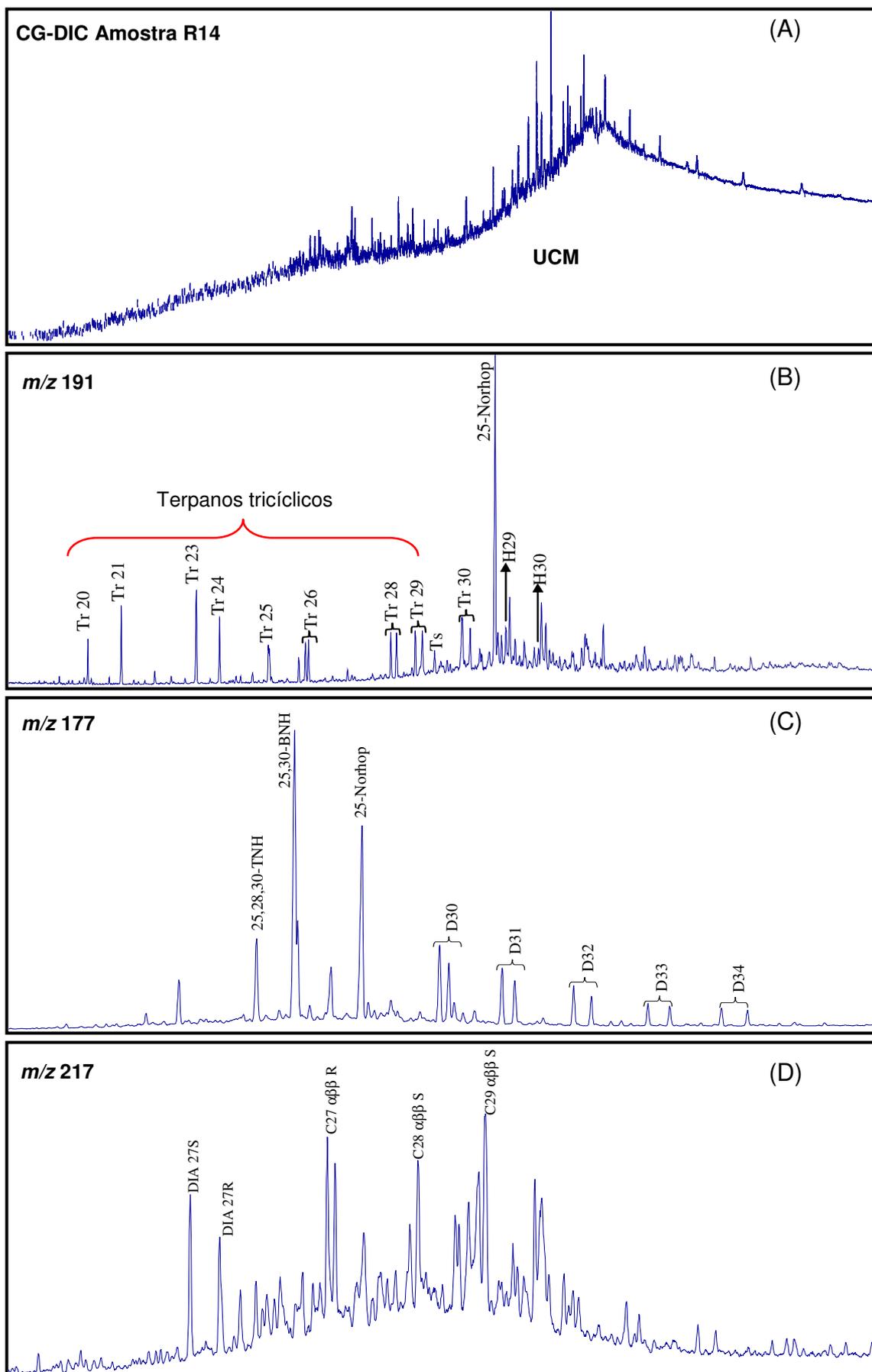


Figura 24. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo R14. (A) distribuição de *n*-parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos.

Para o óleo A88 (Figura 25), o cromatograma de óleo total (*whole oil*) mostra resultado característico de um óleo com dois pulsos de migração intercalado com uma fase de biodegradação. Observa-se a presença de *n*-parafinas, assim como dos isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Fi). Pela análise do cromatograma de massas m/z 191, observa-se a presença em baixa abundância relativa do composto 25-norhopano, porém não se observa a família dos hopanos desmetilados no cromatograma de massas m/z 177 (Figura 25C). Também há presença de esteranos de configuração biológica $\alpha\alpha\alpha$ 20R. Portanto, o óleo A88 pode ser considerado levemente biodegradado, com nível 1 na escala de Peters e Moldowan (1993).

A análise de óleo total (Figura 26A) para a amostra J72 apresenta um perfil de distribuição de *n*-parafinas biodegradadas, com elevação da linha de base (UCM), mas ainda se tem a presença de isoprenóides como pristano e fitano. Observa-se abundância de terpanos tricíclicos em relação aos pentacíclicos (m/z 191, Figura 26B) e abundância do composto 25-Norhopano. Os homohopanos (H31 – H35) já estão alterados, como pode ser observado pela presença da série dos hopanos desmetilados no cromatograma de massas m/z 177 (Figura 26C). Pela análise de distribuição de esteranos, observa-se abundância dos esteranos rearranjados (DIA 27S e DIA27R) em relação aos esteranos regulares (Figura 26D).

Portanto, o óleo J72 pode ser considerado com um nível 5 a 6 de degradação, na escala de Peters e Moldowan (1993).

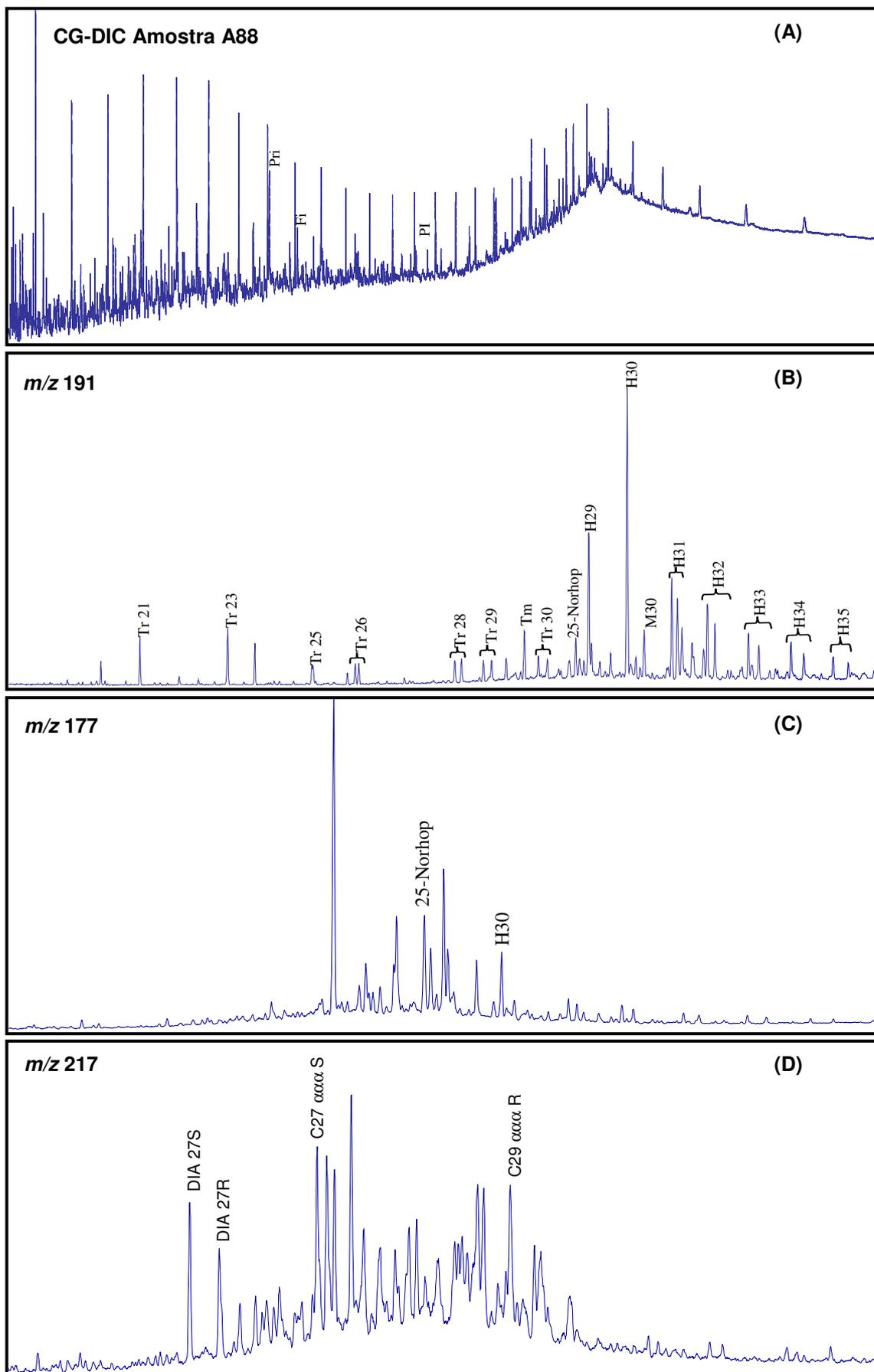


Figura 25. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo A88. (A) Distribuição de *n*-parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos.

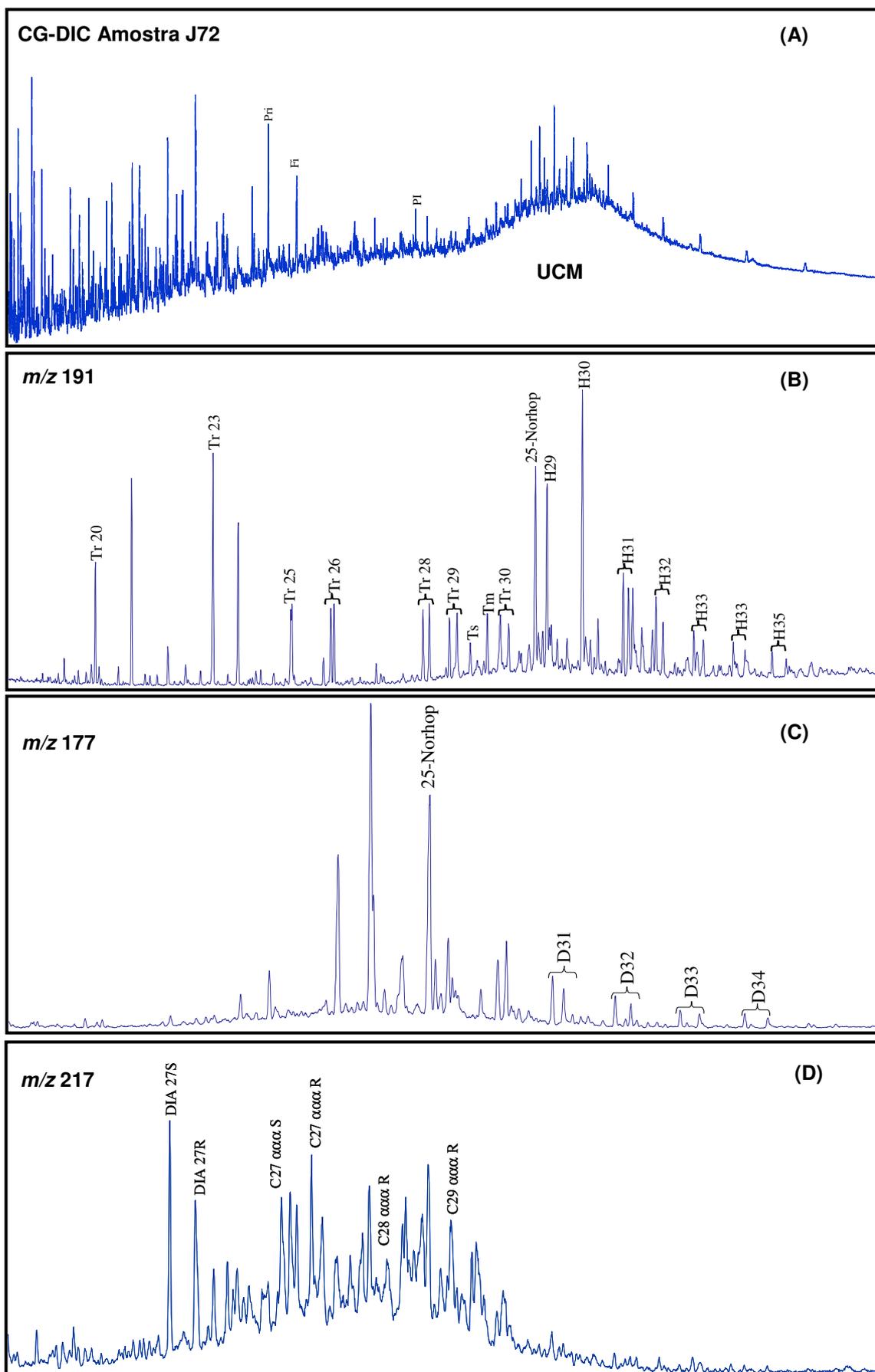


Figura 26. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo J72. (A) distribuição de *n*-parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos.

O óleo R53 (Figura 27A), assim como o óleo J72 apresentou resultados que indicam um perfil de um óleo moderadamente biodegradado, ausência de *n*-alcanos de baixa massa molecular e quantidade traço de pristano e fitano. No cromatograma de massas do íon *m/z* 191 (Figura 27B), observa-se abundância de tricíclicos e presença marcante do composto 25-norhopano. O perfil de biodegradação também é visualizado no cromatograma de massas do íon *m/z* 177 (Figura 27C), pela presença dos hopanos desmetilados D30 – D32. Este óleo, segundo a escala de Peters e Moldowan (1993), é considerado com um nível 5 – 6 de biodegradação.

Variações nas razões entre isoprenóides acíclicos e *n*-alcanos, como por exemplo, Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18} , podem ser utilizadas para analisar o grau de biodegradação dos óleos. Porém, nos óleos analisados, somente foi possível a análise desses parâmetros para a amostra A88, devido à ausência dos compostos nC_{17} e nC_{18} nas amostras R14, J72 e R53. Valores de 0,73 e 0,75 para as razões Pr/nC_{17} e Fi/nC_{18} , respectivamente, foram observados para o óleo A88. Segundo Peters *et al.* (2005), estes valores são indicativos de um óleo que não sofreu o processo de biodegradação.

Portanto, segundo os resultados observados nos cromatogramas de óleo total e cromatogramas de massas de cada amostra de óleo, estes podem ser classificados, quanto ao grau de biodegradação, na seguinte ordem R14 > R53 > J72 > A88.

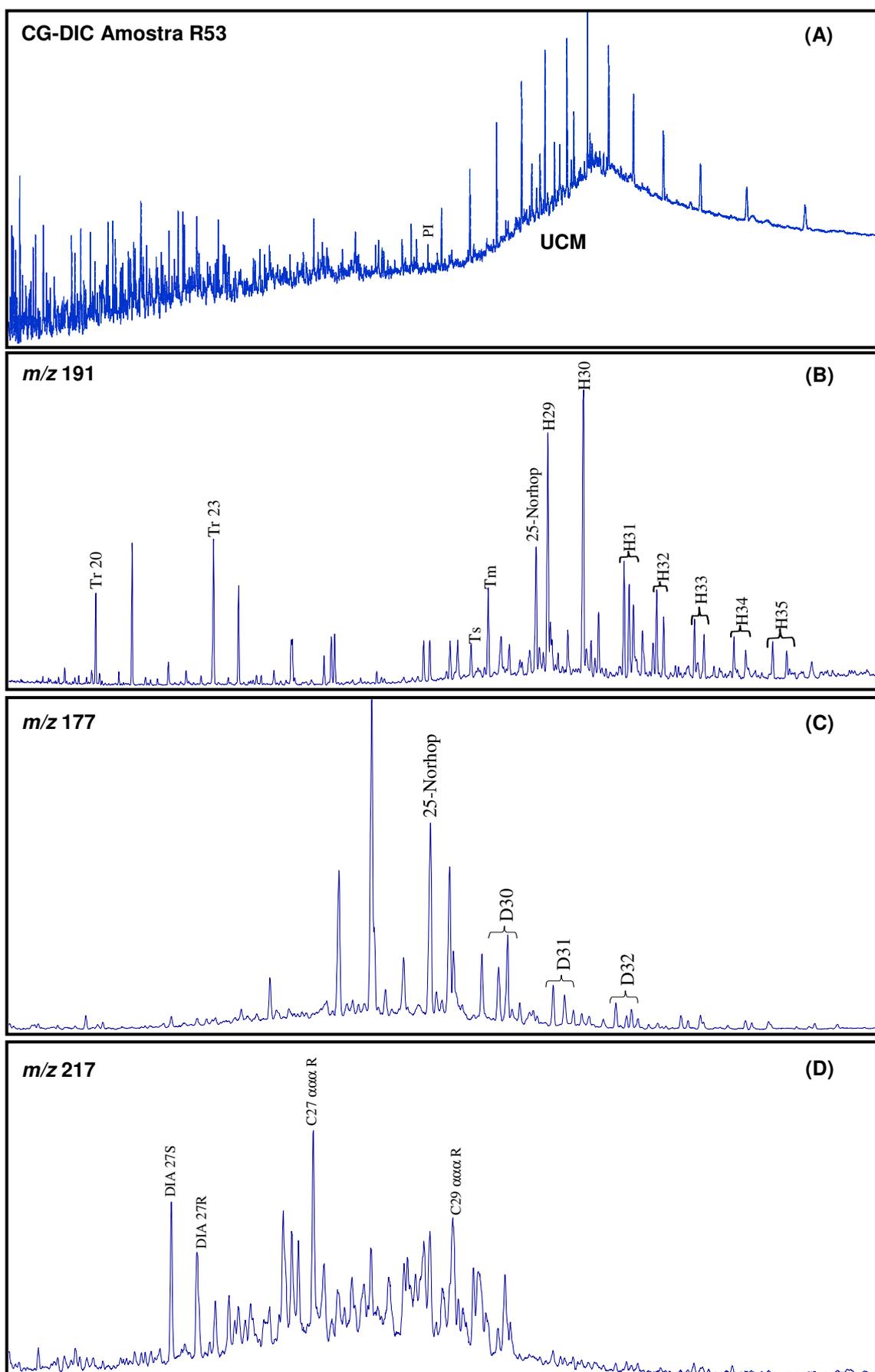


Figura 27. Cromatograma e cromatogramas de massas do óleo R53. (A) distribuição de *n*-parafinas; (B) distribuição de terpanos; (C) distribuição de hopanos desmetilados; (D) distribuição de esteranos.

4.2 Análise do branco da reação por CG-EM

Para avaliar a eficácia do tratamento oxidativo para a liberação de biomarcadores ocluídos da estrutura asphaltênica, foi feito um branco da reação.

Nas Figuras 28 e 29, estão apresentados os cromatogramas, em sobreposição, da fração obtida após a reação com $\text{NaIO}_4/\text{NaH}_2\text{SO}_4$ em tolueno (biomarcadores liberados dos asfaltenos) e a fração obtida sem o uso dos reagentes (branco da reação, da amostra A88).

Podemos observar nos cromatogramas de massas do branco da reação a ausência de biomarcadores. Portanto, nas frações de biomarcadores ocluídos, estudadas no decorrer do trabalho, não há interferência de biomarcadores livres presentes no óleo, os quais poderiam estar adsorvidos na estrutura asphaltênica.

Observa-se, também, que somente o uso do solvente da reação (tolueno) não é suficiente para desagregar o envelhecimento dos asfaltenos, para liberação dos biomarcadores.

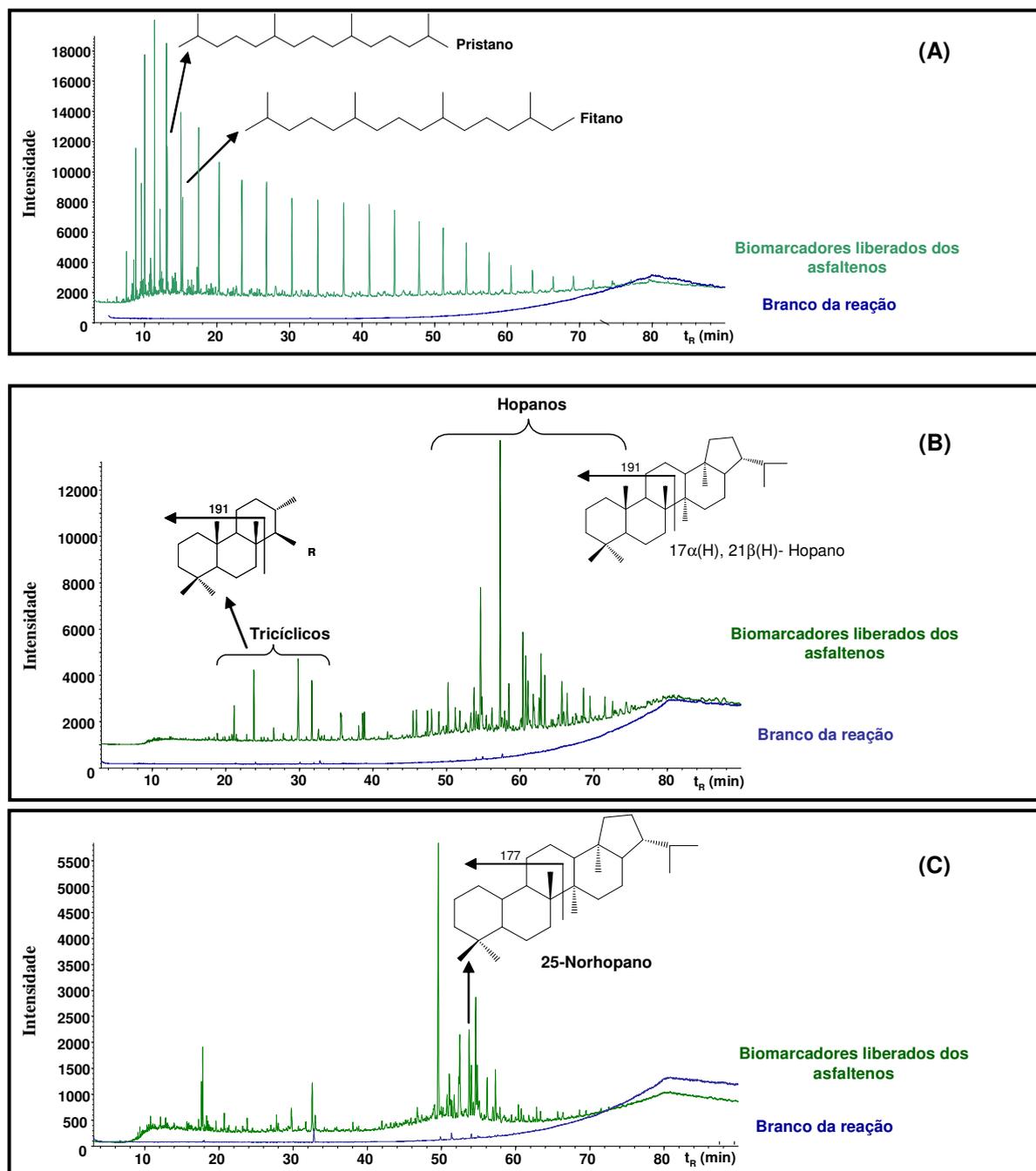


Figura 28. Cromatogramas de massas dos biomarcadores liberados da estrutura asfáltica e cromatograma de massas do branco da reação. (A) m/z 85, distribuição de n -parafinas; (B) m/z 191, distribuição de terpanos; (C) m/z 177, distribuição de hopanos desmetilados.

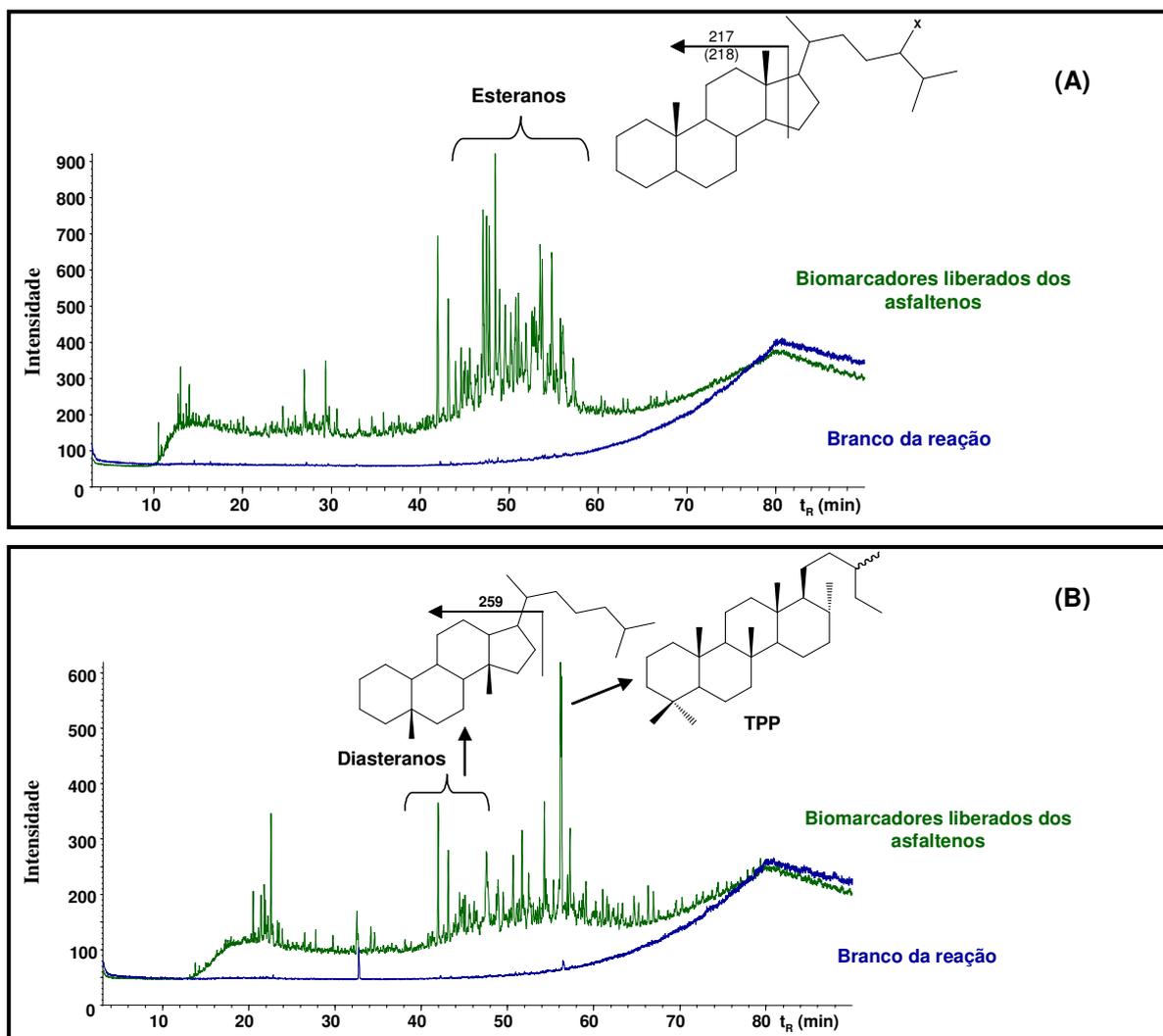


Figura 29. Cromatogramas de massas dos biomarcadores liberados da estrutura asfáltica e cromatograma de massas do branco da reação. (A) m/z 217 e 218, distribuição de esteranos; (B) m/z 259, poliprenóides tetracíclicos.

4.3 Composição das frações solúveis em nC_7

A determinação dos teores de HCs saturados, HCs aromáticos, resinas e asfaltenos, pelo método SARA (descrito no item 3.9.1), foi realizada para as quatro amostras de óleo (R14, A88, J72 e R53). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 7 e expressam a quantidade (porcentagem em peso) dos constituintes.

Tabela 7. Teor de HCs saturados, HCs aromáticos, resinas e asfaltenos nos óleos estudados, obtidos por CCD-DIC, método SARA.

| | SAT (%) | ARO (%) | RES (%) | ASF (%) |
|------------|---------|---------|---------|---------|
| R14 | 15 | 40 | 26 | 18 |
| A88 | 20 | 44 | 22 | 16 |
| J72 | 17 | 46 | 24 | 13 |
| R53 | 16 | 41 | 29 | 14 |

Pela análise dos valores obtidos, observa-se que todos os óleos estudados apresentam um alto teor de compostos aromáticos (40 – 46 %) e menor proporção dos HCs saturados (15 – 20 %).

As amostras estudadas apresentam um teor de asfaltenos na faixa de 13 – 18 %. O óleo R14 apresenta uma maior porcentagem de asfaltenos e baixa quantidade de HCs saturados em relação aos demais.

As frações solúveis em nC_7 (maltenos) do óleo original (Malt-OL) e após oxidação e extração dos respectivos asfaltenos (Malt-OC) foram fracionadas em HCs saturados, aromáticos e resinas; posteriormente, foi determinado o percentual de cada fração, os quais estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Composição das frações solúveis em nC_7 .

| | | SAT (%) | ARO (%) | RES (%) |
|----------------|---------------|---------|---------|---------|
| MALT-OL | R14-OL | 17 | 40 | 44 |
| | A88-OL | 20 | 44 | 38 |
| | J72-OL | 17 | 46 | 37 |
| | R53-OL | 19 | 41 | 43 |
| MALT-OC | R14-OC | 29 | 27 | 43 |
| | A88-OC | 35 | 25 | 39 |
| | J72-OC | 24 | 22 | 54 |
| | R53-OC | 27 | 31 | 41 |

Pode-se observar que as frações de maltenos ocluídos (Malt-OC) possuem um teor mais elevado de HCs saturados (valores de 24 – 35%) quando comparadas

ao malteno do óleo (Malt-OL), com valores entre 17 – 20%. Estes HCs liberados após a oxidação branda dos asfaltenos não são gerados pela quebra de ligação, ou seja, não estavam quimicamente ligados à estrutura asfáltica e sim ocluídos pela molécula. Caso fossem clivados pelo reagente oxidativo, possuiriam grupamentos funcionais.

As resinas são os constituintes mais abundantes nas frações liberadas pela oxidação dos asfaltenos. Isso significa que a maior parte das estruturas asfálticas foram transformadas em resinas após a degradação oxidativa.

Pela análise do diagrama ternário das proporções dos constituintes nas frações de HCs solúveis em *n*C7 (Figura 30), observou-se que a distribuição dos compostos é bem distinta entre o Malt-OL e Malt-OC devido a estes últimos conterem maior teor de HCs saturados.

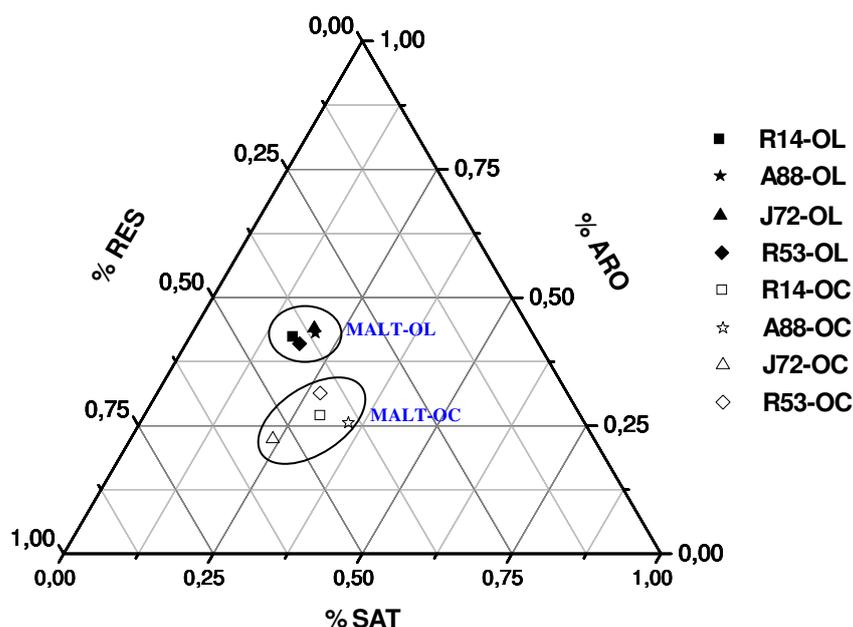


Figura 30. Diagrama ternário das proporções de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos na fração solúvel em *n*C7 do óleo e dos produtos liberados pela oxidação dos asfaltenos.

A porcentagem de HCs saturados relativa à massa de asfalto inicial está apresentada na Tabela 9 e encontra-se numa faixa de 1,75 – 5,85%. Estes

resultados indicam que uma quantidade significativa de hidrocarbonetos é ocluída nas moléculas de asfaltenos.

Entre as frações de biomarcadores ocluídos, as amostras A88 e J72 apresentaram maior abundância de HCs ocluídos na estrutura asfáltica (5,85 e 5,75%, respectivamente), o que sugere que os asfaltenos dessas amostras, devido às suas características estruturais, tenham capacidade de ocluir uma maior quantidade de compostos, ou apresentem uma maior reatividade face ao tratamento oxidativo.

Tabela 9. Porcentagem de HCs saturados, HCs aromáticos e resinas na fração solúvel em nC_7 em relação à massa de asfalto inicial antes da degradação oxidativa da molécula de asfalto.

| | SAT (%) | ARO (%) | RES (%) |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
| R14-OC | 1,75 | 1,61 | 2,59 |
| A88-OC | 5,85 | 4,29 | 6,63 |
| J72-OC | 5,75 | 5,41 | 12,99 |
| R53-OC | 3,20 | 3,68 | 4,84 |

4.4 Caracterização geoquímica dos biomarcadores livres e ocluídos

4.4.1 Biodegradação

Através da análise dos cromatogramas de massas (m/z 85) das frações de hidrocarbonetos saturados das amostras de óleo (biomarcadores livres), bem como das frações de hidrocarbonetos liberados (biomarcadores ocluídos) pela degradação química dos asfaltenos correspondentes, é possível a visualização de uma distribuição de n -alcanos na fração dos biomarcadores ocluídos (Figuras 31 e 32), bem como a presença de biomarcadores específicos tais como fitano e pristano, quando comparados àqueles que estão presentes no óleo.

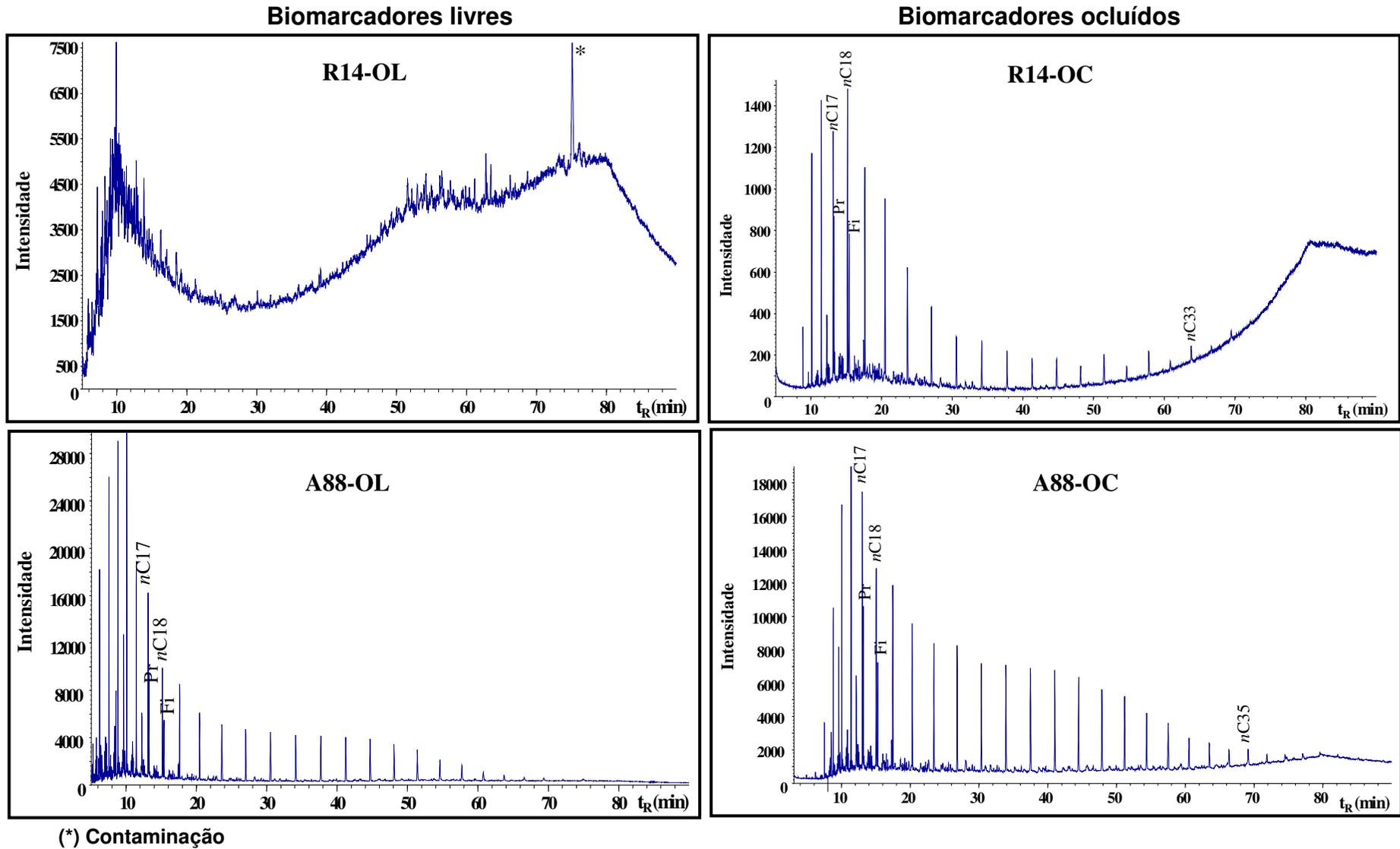


Figura 31. Cromatogramas de massas do íon m/z 85 das amostras R14 e A88.

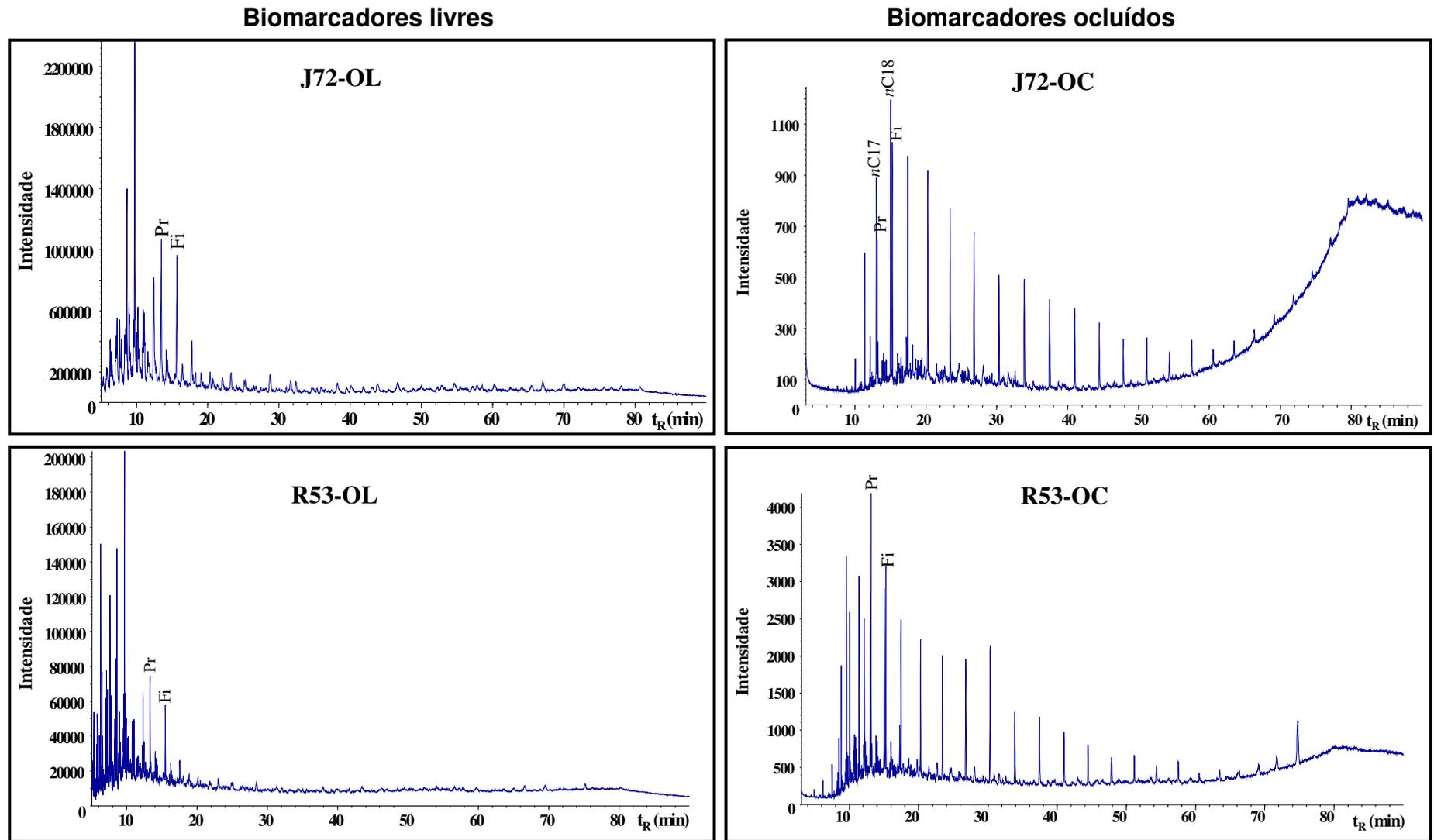


Figura 32. Cromatogramas de massas do íon m/z 85 das amostras J72 e R53.

Os *n*-alcanos ocluídos dentro da estrutura asfáltica apresentaram uma distribuição na faixa de nC_{15} – nC_{35} , com predominância de *n*-alcanos de baixa massa molecular em todas as amostras.

A fração de biomarcadores livres da amostra A88 contém uma pequena quantidade de *n*-alcanos, como observado anteriormente pela análise de óleo total, enquanto a fração dos biomarcadores ocluídos, liberada do asfalto correspondente, contém abundância de *n*-alcanos de baixa massa molecular, entre nC_{14} e nC_{20} . A redução da abundância dos compostos nC_{10} a nC_{14} pode ser devido a perdas por evaporação durante o processo de preparação da amostra.

Para as amostras R14, J72 e R53 (Figuras 31 e 32), os *n*-alcanos são somente observados em quantidade significativas na fração de biomarcadores ocluídos liberados da fração asfáltica, demonstrando assim o efeito de proteção em relação à biodegradação, que é atribuído ao encapsulamento pela estrutura asfáltica. Resultados similares foram encontrados por Liao e Geng (2002), Liao *et al.* (2006a, 2006b).

Nas amostras R14 e J72, o composto de maior abundância foi o nC_{18} , o qual também é observado em abundância nos estudos de degradação por pirólise de resinas e asfaltos (Bowden *et al.*, 2006). Os resultados observados sugerem que há uma predominância de alcanos com número par de carbonos ocluídos (valores IPC de 0,93 e 0,99 para R14-OC e J72-OC, respectivamente, Tabela 10) na estrutura asfáltica, e que a técnica de degradação química utilizada neste trabalho é capaz de liberar e preservar a distribuição de *n*-alcanos de maneira similar aos estudos que utilizam técnicas de pirólise. Porém, o fato da pirólise destruir as ligações químicas e liberar a parte alifática da molécula de asfalto pode dificultar o estudo direto das espécies ocluídas na estrutura.

Valores de IPC ~ 1 sugerem, mas não provam, que os óleos ocluídos apresentam baixa evolução térmica, pois esses valores também são afetados pela matéria orgânica que deu origem a esses óleos.

A determinação de alguns parâmetros geoquímicos foi obtida pela razão entre as áreas dos compostos. Alguns destes parâmetros estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros geoquímicos utilizados na avaliação do grau de biodegradação dos biomarcadores livres e ocluídos.

| | Pr/Fi ^a | IPC ^b | Pr/ nC17 ^c | Fi/ nC18 ^c | H29/ H30 ^d | Tric/ Hop ^e | Ts/ (Ts+Tm) ^f | Tric/ H30 ^g | 25-Norhop/ (25-Norhop+H30) ^h | 25-Norhop/ H30 (177) ⁱ | 25-Norhop/ H30 (191) ^j | Est/ Hop ^l | H32S/ (S+R) | Tr23/ H30 ^m | S/R (C29 $\alpha\alpha\alpha$) |
|--------|--------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|------------------------------------|
| R14-OL | nd | nd | nd | nd | 12,14 | 6,02 | 0,66 | 17,54 | 0,90 | 4,56 | 12,14 | 1,68 | nd | 2,72 | 1,49 |
| R14-OC | 1,12 | 0,93 | 0,82 | 0,70 | 1,06 | 2,50 | 0,59 | 15,46 | 0,84 | 4,07 | 6,16 | 0,85 | nd | 1,93 | 0,40 |
| A88-OL | 1,31 | 1,01 | 0,73 | 0,75 | 0,48 | 0,35 | 0,32 | 1,35 | 0,90 | 1,90 | 0,13 | 0,14 | 0,58 | 0,27 | 0,84 |
| A88-OC | 1,08 | 1,01 | 0,70 | 0,69 | 0,47 | 0,31 | 0,30 | 1,15 | 0,13 | 1,72 | 0,14 | 0,11 | 0,58 | 0,19 | 0,25 |
| J72-OL | 1,20 | nd | nd | nd | 0,46 | 1,32 | 0,35 | 3,52 | 0,09 | 4,14 | 0,71 | 0,07 | 0,59 | 0,64 | 0,48 |
| J72-OC | 0,43 | 0,99 | 0,88 | 0,83 | 0,62 | 0,13 | 0,29 | 0,50 | 0,04 | 0,56 | 0,05 | 0,24 | 0,49 | 0,09 | 0,19 |
| R53-OL | 1,33 | nd | nd | nd | 0,70 | 0,57 | 0,57 | 1,84 | 0,27 | 2,87 | 0,40 | 0,13 | 0,69 | 0,38 | 0,17 |
| R53-OC | 1,31 | 1,26 | 1,74 | 1,62 | 0,66 | 0,48 | 0,53 | 1,36 | 0,24 | 2,53 | 0,33 | 0,15 | 0,52 | 0,29 | 0,07 |

nd: nao detectado

^a2,6,10,14-tetrametilpentadecano/2,6,10-trimetiltetradecano (*m/z* 85)^bIPC: índice de preferência de carbono, calculado pelas áreas dos picos $2 \cdot (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29}) / [nC_{22} + 2(nC_{24} + nC_{26} + nC_{28}) + nC_{30}]$ (*m/z* 85)^c2,6,10,14-tetrametilpentadecano/*nC*17 e 2,6,10-trimetiltetradecano/*nC*18 (*m/z* 85)^d17 α (H),21 β (H)-30-norhopano/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)^e(Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S)/(Ts+Tm+H28+H29+C29TS+DH30+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33S+H34R+H34S+H35R+H35S) (*m/z* 191)^f18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane/(18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane + 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane) (*m/z* 191)^g(Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S)/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)^h25-norhopano (*m/z* 177)/25-norhopano (*m/z* 177) + 17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)ⁱ25-norhopano/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 177)^j25-norhopano/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)^l(C27 $\alpha\alpha\alpha$ S + C27 $\alpha\beta\beta$ S + C27 $\alpha\beta\beta$ R + C27 $\alpha\alpha\alpha$ R + C28 $\alpha\alpha\alpha$ S + C28 $\alpha\beta\beta$ R + C28 $\alpha\beta\beta$ S + C28 $\alpha\alpha\alpha$ R + C29 $\alpha\alpha\alpha$ S + C29 $\alpha\beta\beta$ R + C29 $\alpha\beta\beta$ S + C29 $\alpha\alpha\alpha$ R) (*m/z* 217)/ H29+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33S+H34R+H34S+H35R+H35S) (*m/z* 191)^mTerpano tricíclico Tr23/17 α (H),21 β (H)-hopano (H30) (*m/z* 191)

Observou-se a presença de pristano (Pr) e fitano (Fi) com predominância de Pr sobre Fi nas frações R14-OC, A88-OL, A88-OC, J72-OL, R53-OL e R53-OC (razão das áreas dos picos Pr/Fi > 1). Somente na fração J72-OC, o fitano é o isoprenóide dominante. A razão Pr/Fi geralmente está relacionada ao ambiente de deposição e à matéria orgânica que deu origem a este óleo (Peters *et al.*, 2005; Marynowski *et al.*, 2007).

As razões Pr/nC17 e Fi/nC18 são utilizadas em alguns estudos (e.g. Huang *et al.*, 2004; Bennett e Olsen, 2007; Elias *et al.*, 2007) para avaliar níveis de degradação de óleos. Os resultados observados, para a fração de biomarcadores livres (valores de 0,73 e 0,75 para Pr/nC17 e Fi/nC18; respectivamente) e ocluídos (valores de 0,70 e 0,69), na amostra A88, indicam um aumento desta razão com o aumento da biodegradação (Tabela 10).

Entre os esteranos e terpanos, os terpanos tricíclicos têm vantagens quando utilizados em correlações, pois são menos afetados pela maturação e biodegradação. Como pode ser observado, na fração de biomarcadores livres da amostra R14 (Figura 33), estes compostos ainda são observados em óleos intensamente biodegradados.

Terpanos tricíclicos (C₂₀ a C₃₀ 13β(H), 14α(H)) foram encontrados tanto na fração de biomarcadores livres quanto na fração liberada pela oxidação dos asfaltenos correspondentes, apresentando C₂₃ com a estereoquímica 13β(H), 14α(H) como terpano tricíclico dominante (Figuras 33 e 34), com exceção da fração J72-OC. Estudos prévios (Aquino Neto *et al.*, 1982; Peters e Moldowan, 1991) têm demonstrado que terpanos tricíclicos, assim como os hopanos, são gerados do querogênio devido à alta maturidade térmica, o que nos indica que estes compostos podem ter sido incorporados ao asfalteno durante o processo de formação do óleo.

O perfil de distribuição dos compostos tricíclicos é similar entre a fração de biomarcadores livres e ocluídos (Figuras 33 e 34), porém há diferenças na intensidade relativa quando comparados aos hopanos. Os baixos valores observados para as razões entre tricíclicos e hopanos (valores da razão Tric/Hop na faixa de 0,13 – 2,50; Tabela 10) e os valores da razão entre terpano tricíclico Tr23 e H30 (valores na faixa de 0,09 – 1,93; Tabela 10) nas frações de biomarcadores

ocluídos, quando comparados aos biomarcadores livres, indicam que os hopanos, uma vez ocluídos pela estrutura asphaltênica, ficam menos susceptíveis à biodegradação, com exceção ao observado na amostra R14.

Os terpanos tricíclicos são mais resistentes à biodegradação do que os hopanos. Em óleos degradados, quando os hopanos são removidos, há um aumento na abundância relativa de distribuição dos compostos tricíclicos, aumentando assim os valores observados para as razões entre tricíclicos e hopanos. Porém, nas frações de biomarcadores ocluídos, como os hopanos são preservados, esses valores sofrem um decréscimo, isto pode ser melhor visualizado no cromatograma de massas m/z 191 da amostra J72 (Figura 34).

Biomarcadores livres

Biomarcadores ocluídos

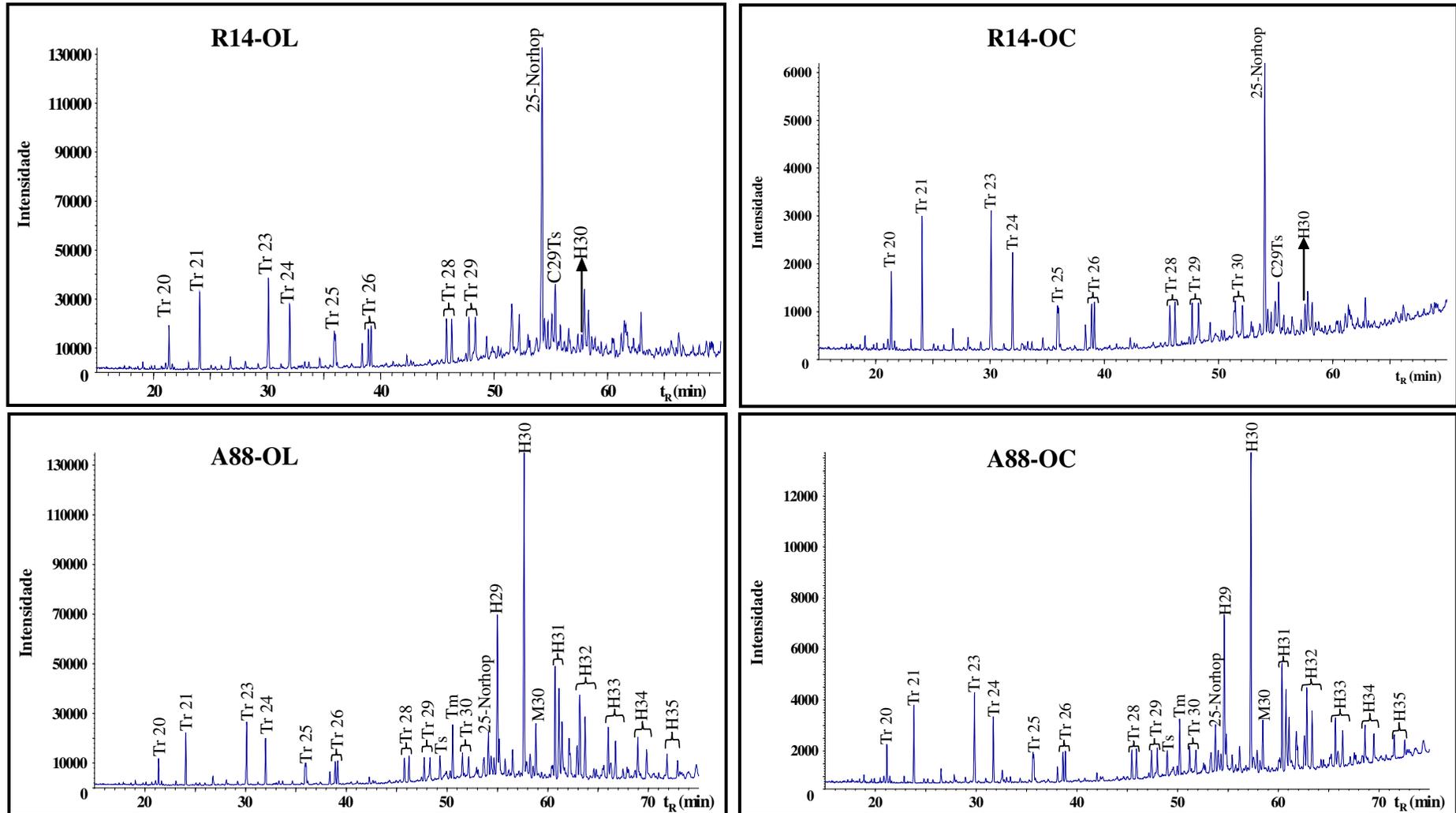


Figura 33. Cromatogramas de massas do íon m/z 191 das amostras R14 e A88.

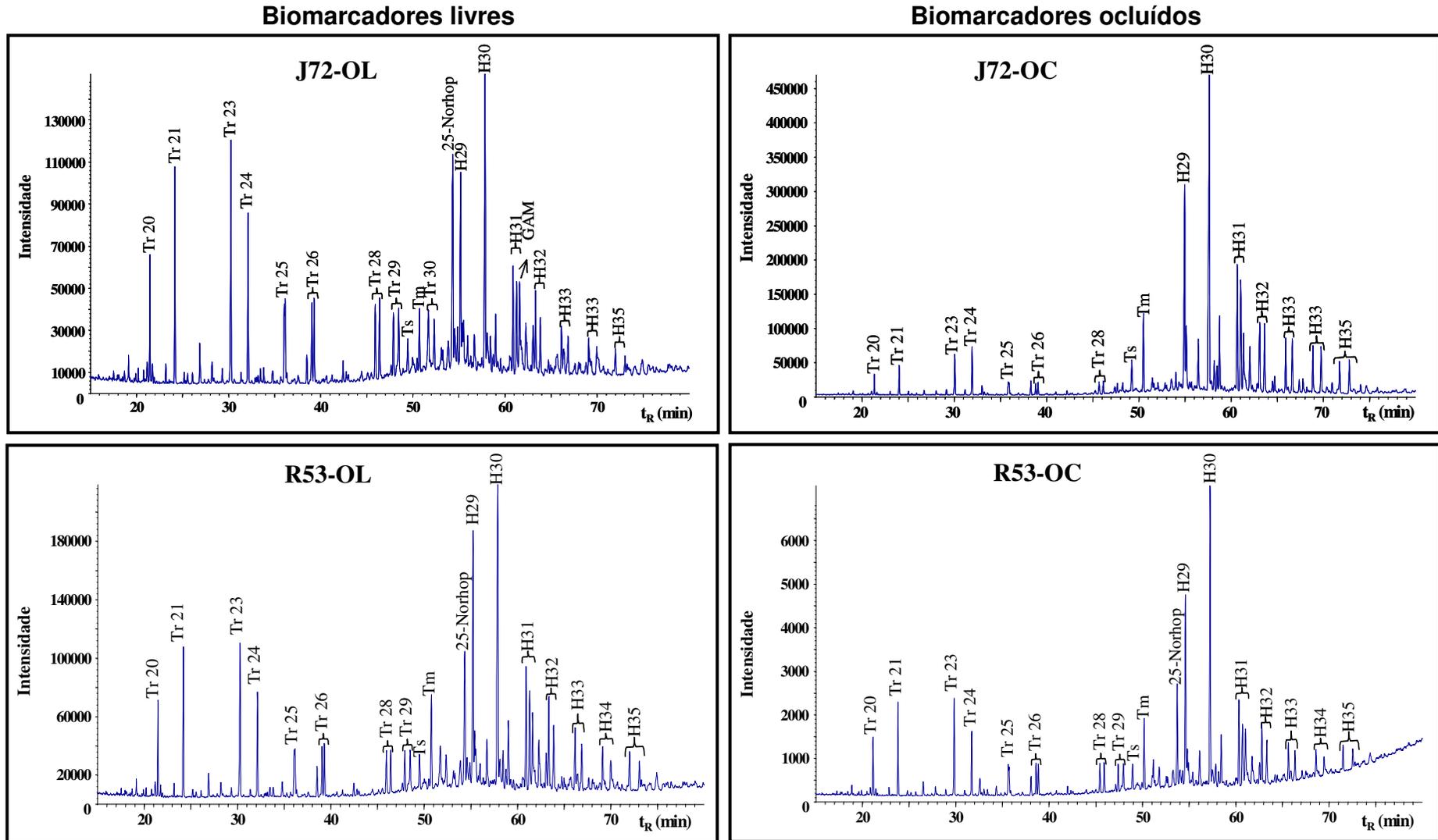


Figura 34. Cromatogramas de massas do íon m/z 191 das amostras J72 e R53.

Estudos recentes (Peters, 2000; Alberdi *et al.*, 2001; Bost *et al.*, 2001) consideram que o composto representado pelo segundo pico de eluição (22R para o Tr26 – Tr29 terpanos tricíclicos) é mais rapidamente biodegradado devido à perda de um grupamento metil no carbono 10, processo este similar ao que ocorre com os hopanos. Os isômeros 22S e 22R nos compostos Tr25 – Tr29 demonstram abundância relativa similar em óleos não biodegradados. Esses estudos, feitos em óleos pesados da Venezuela, demonstraram remoção preferencial de todos os terpanos tricíclicos com configuração R no carbono 22, em relação ao seu epímero 22S. Em nossos estudos, não foi observada remoção específica de nenhum epímero, mesmo no óleo R14, que apresenta um estágio severo de biodegradação.

Os hopanos rearranjados Ts e Tm estão presentes nas frações de biomarcadores ocluídos para todas as amostras. A razão Ts/(Ts + Tm) geralmente é utilizada como parâmetro de maturidade térmica na avaliação de óleos da mesma rocha geradora. Os valores observados para Ts/(Ts + Tm) não apresentaram diferenças significativas entre os biomarcadores livres e ocluídos. Isto pode ser explicado pelo fato de que estes dois isômeros, durante um processo de biodegradação, são removidos na mesma velocidade, permanecendo a razão inicial (Peters *et al.*, 2005). Resultados similares também foram encontrados por Bowden e colaboradores (2006) em estudos de pirólise de asfaltenos.

Todas as frações, tanto para os biomarcadores ocluídos quanto os livres, contêm H29 – H35 hopanos de configuração 17 α (H), 21 β (H), exceto para a amostra R14, sendo o H30 o composto mais abundante (Figuras 31 e 32).

Nas amostras A88, J72 e R53, há um grau de uniformidade na distribuição de homohopanos de H31 – H35 entre as frações de biomarcadores livres e ocluídos, com o H31 como composto mais abundante e predominância do epímero S em relação ao R. Em geral, os compostos H31 – H35 (série de homohopanos com estereoquímica 13 α (H), 14 β (H)) presentes em amostras de óleo são mais susceptíveis à biodegradação do que H30, e há uma remoção preferencial do isômero com configuração R no carbono 22 em relação ao 22S (Bost *et al.*, 2001; Peters *et al.*, 2005). O efeito estérico no carbono 22 é o que explica esta degradação estereosseletiva.

Em nossos estudos, a relação entre estes dois epímeros foi utilizada como um parâmetro geoquímico para o hopano H32 S/(S + R). Nas frações J72-OC e R53-OC, este parâmetro geoquímico apresenta valores abaixo do equilíbrio de 0,49 e 0,52, respectivamente, e na fração de biomarcadores livres valores de 0,59 e 0,69, sugerindo que o isômero 22R, uma vez ocluído na estrutura asfáltica, possa ficar mais protegido do processo de biodegradação. Isto pode ser observado na fração de biomarcadores ocluídos da fração J72-OC (cromatograma de massas m/z 191, Figura 34), onde os homohopanos H32 – H35 apresentam seu epímeros 22R e 22S com intensidade similar, diferentemente do que ocorre na fração dos biomarcadores livres (J72-OL), onde esses homohopanos já estão biodegradados. Estes resultados também indicam que os biomarcadores ocluídos são menos evoluídos termicamente.

O composto 25-norhopano, o qual é utilizado por muitos pesquisadores como indicativo de biodegradação, está presente em todas as frações de biomarcadores livres e ocluídos (Figuras 33 e 34). Os valores obtidos para as razões entre 25-norhopano e H30 (Tabela 10) apresentam diferenças significativas na amostra J72, indicando que os biomarcadores liberados pela oxidação dos asfaltenos correspondentes apresentam baixa quantidade relativa do composto 25-norhopano. Isto também pode ser confirmado pela análise da abundância do 25-norhopano em relação ao composto H29 17 α (H), 21 β (H)-hopano (amostra J72, Figura 34). Isto indica que o 25-Norhopano pode ser proveniente da rocha geradora e sua concentração pode elevar-se durante a biodegradação do óleo. Neste caso, o 25-Norhopano, presente nas frações de biomarcadores ocluídos, não corresponde ao processo de biodegradação no reservatório.

Isto também foi observado pela análise do íon m/z 177 (Figuras 35 e 36 e Tabela 10), onde apesar do 25-Norhopano estar presente em todas as frações, sua intensidade diminui em relação ao H30 nas frações de biomarcadores ocluídos. A altura do pico do 25-norhopano é muito maior nas frações de biomarcadores livres, sendo resultado da contribuição adicional da biodegradação do H30.

O cromatograma de massas do íon m/z 177 para a fração R14-OL (Figura 35) é muito similar ao publicado por Peters e Moldowan (1991). Neste caso, a distribuição dos hopanos desmetilados (DH30 – DH34) corresponde ao inverso da distribuição de hopanos, indicando que homohopanos e hopanos desmetilados

podem ser classificados como precursor e produto, respectivamente. Sendo assim, os hopanos desmetilados seriam derivados da degradação dos hopanos por bactérias. A presença de hopanos desmetilados também foi observada na fração de biomarcadores livres e ocluídos da amostra R53.

Não foi observada a presença de hopanos desmetilados na amostra A88, o que significa que este óleo não está com seus hopanos degradados (Figura 35).

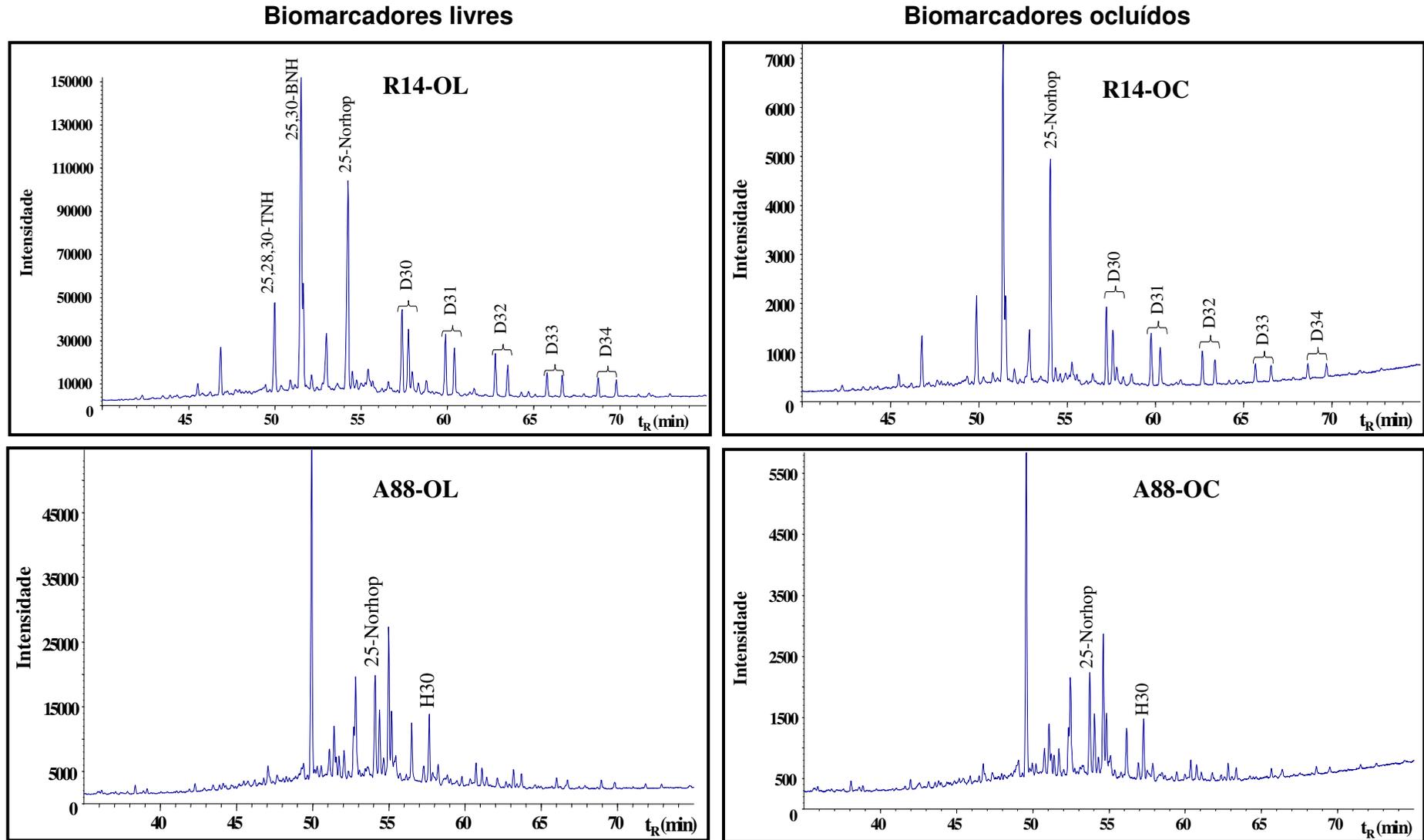


Figura 35. Cromatogramas de massas do íon m/z 177 das amostras R14 e A88.

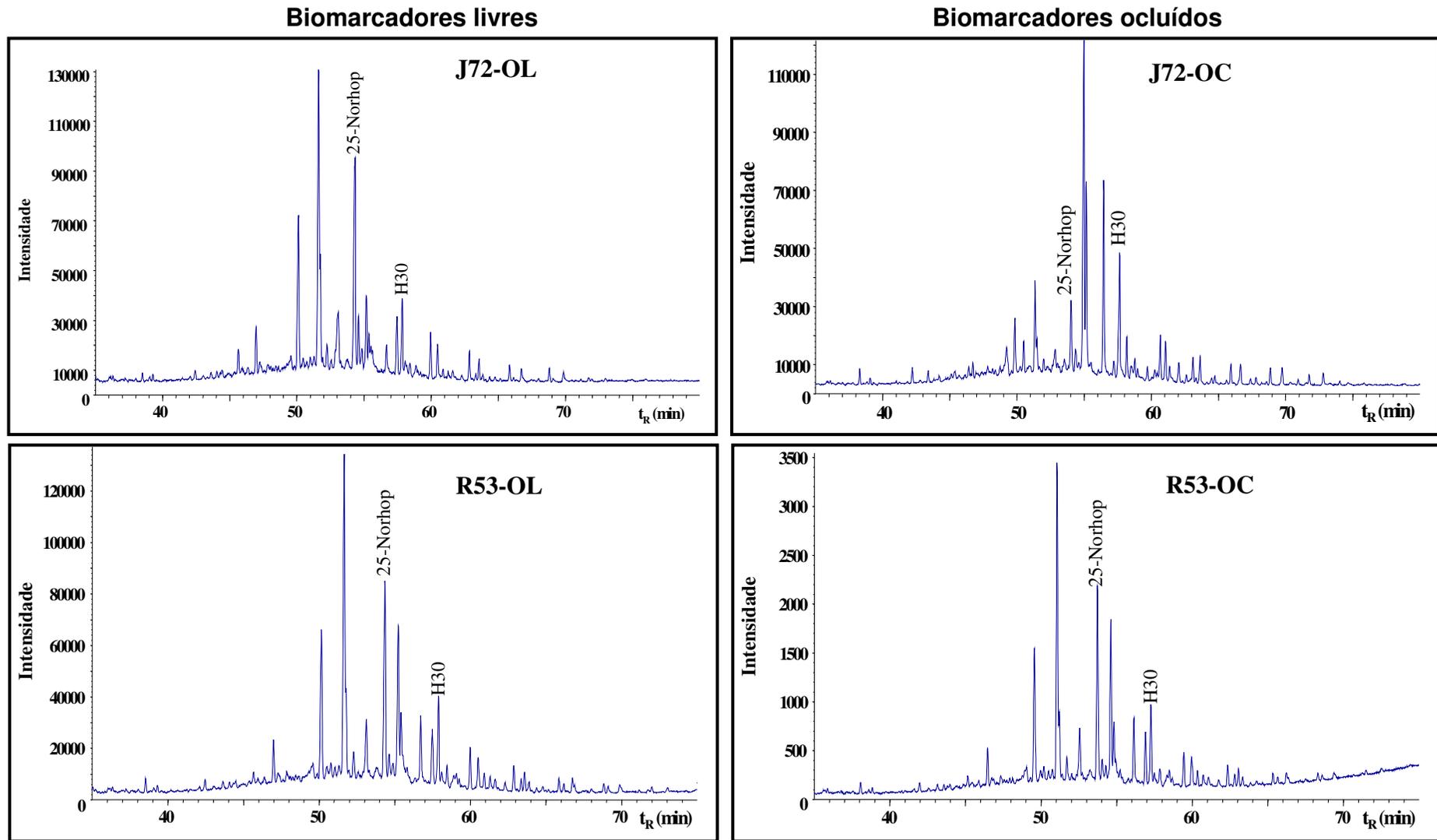


Figura 36. Cromatogramas de massas do íon m/z 177 das amostras J72 e R53.

R53-OC

Na amostra J72 é observada a presença da série dos hopanos desmetilados na fração de biomarcadores livres, porém a mesma não foi observada na fração de biomarcadores ocluídos (Figura 37). Este resultado indica que o óleo ocluído pela estrutura asfáltica pode ser remanescente do óleo original, antes do processo de biodegradação.

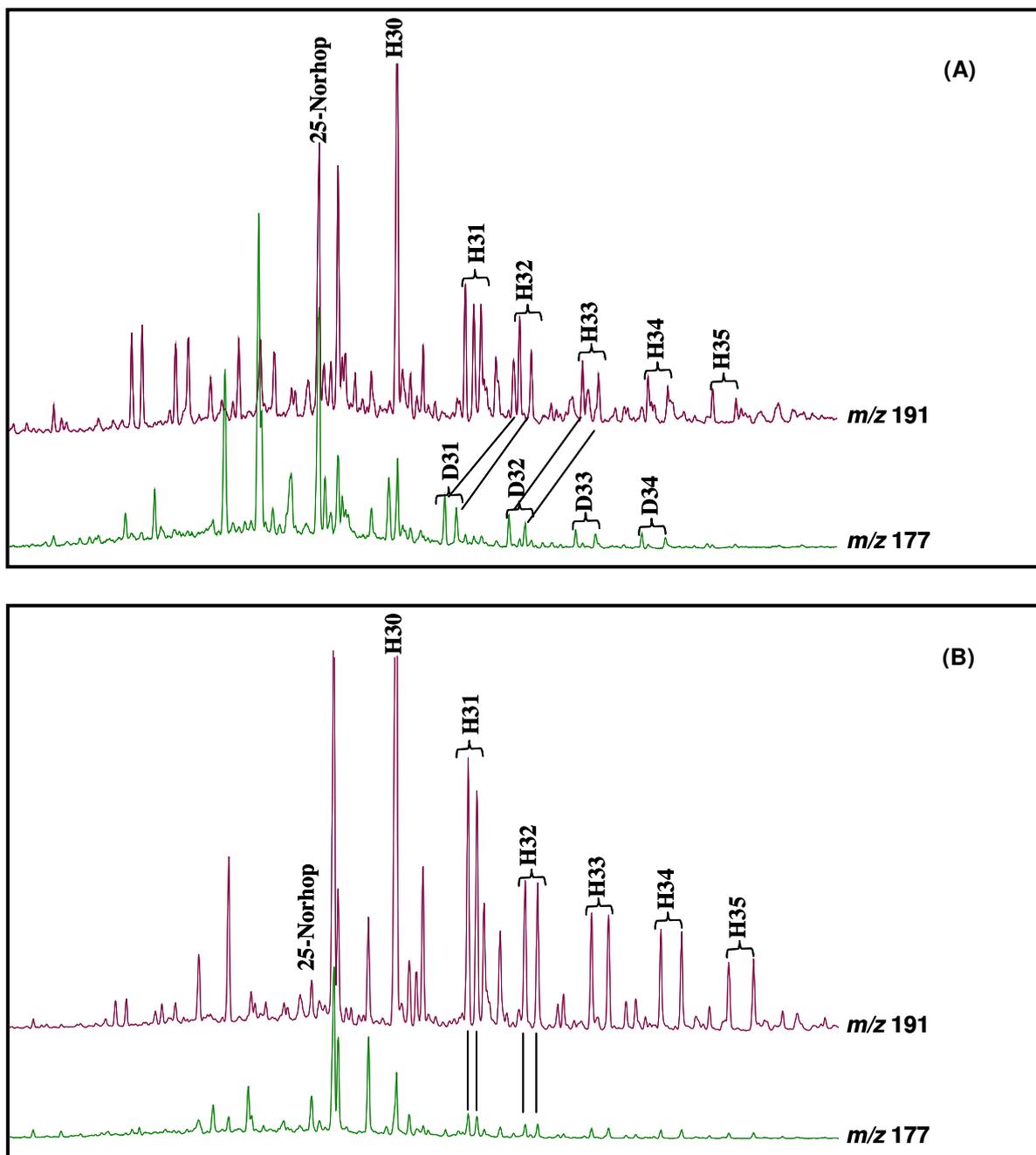


Figura 37. Cromatogramas de massas dos íons m/z 191 e 217 para a amostra J72. A) Fração dos biomarcadores livres; B) fração dos biomarcadores ocluídos.

Alberdi e colaboradores (2001) demonstraram a presença de terpanos tricíclicos desmetilados em óleos biodegradados. Em nossos estudos não foi observada a presença de tricíclicos desmetilados nos cromatogramas de massas m/z 177 (Figuras 35 e 36), evidenciando que estes compostos são mais resistentes à biodegradação quando comparados aos hopanos.

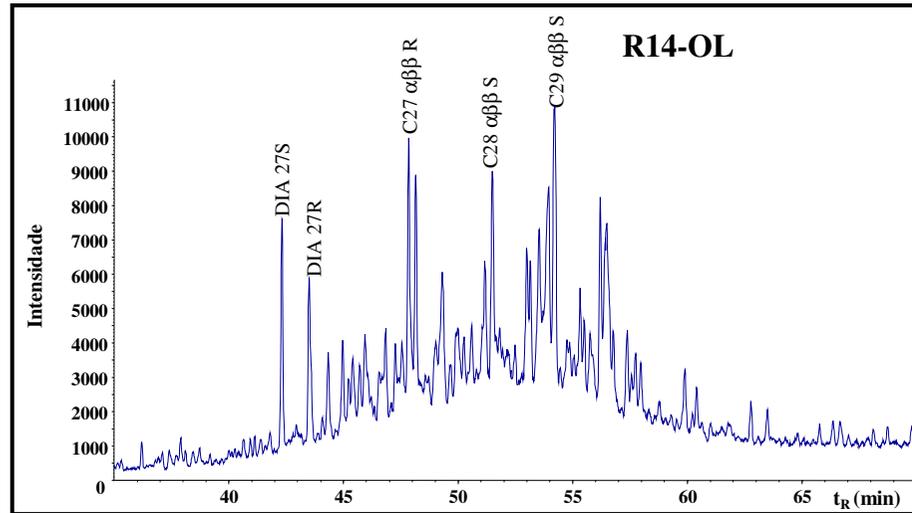
Em todas as frações, biomarcadores livres e ocluídos, o composto 25,30-BNH, é o composto 25-desmetilado mais abundante, exceto na fração J72-OC. 25,30-BNH é produto da degradação do composto H29 pela perda de uma metila no C10.

A presença de 25,28,30-trisnorhopano (25,28,30-TNH) nas frações de biomarcadores livres R14, J72 e R53 pode também ser produto de biodegradação do 28,30-bisnorhopano (Peters e Moldowan, 1991). Porém, este composto também pode ser encontrado em óleos não biodegradados. Neste caso, a presença deste composto, tanto na fração de biomarcadores livres quanto ocluídos, pode ser indicativa de que ele é formado durante o processo diagenético, e uma alta concentração do mesmo está relacionada ao ambiente de deposição (Peters *et al.*, 2005). Estudos de extratos de rochas geradoras da margem continental brasileira demonstraram abundância de 25,28,30-TNH, o qual foi relacionada a ambiente anóxico de deposição (Mello *et al.*, 1990).

O grau de biodegradação de hopanos é altamente dependente de processos microbiológicos específicos, como por exemplo, condições ambientais e tipo de microorganismo presente. Em alguns óleos severamente biodegradados, os hopanos são removidos antes dos esteranos, enquanto em outros, os hopanos são removidos somente após os esteranos serem completamente alterados (Peters *et al.*, 2005).

Os perfis de distribuição de esteranos (m/z 217), nas frações de biomarcadores livres e ocluídos são apresentados nas Figuras 38 e 39. Nestes, observa-se também a presença de evidências dos efeitos de biodegradação para a fração de biomarcadores livres.

Biomarcadores livres



Biomarcadores ocluídos

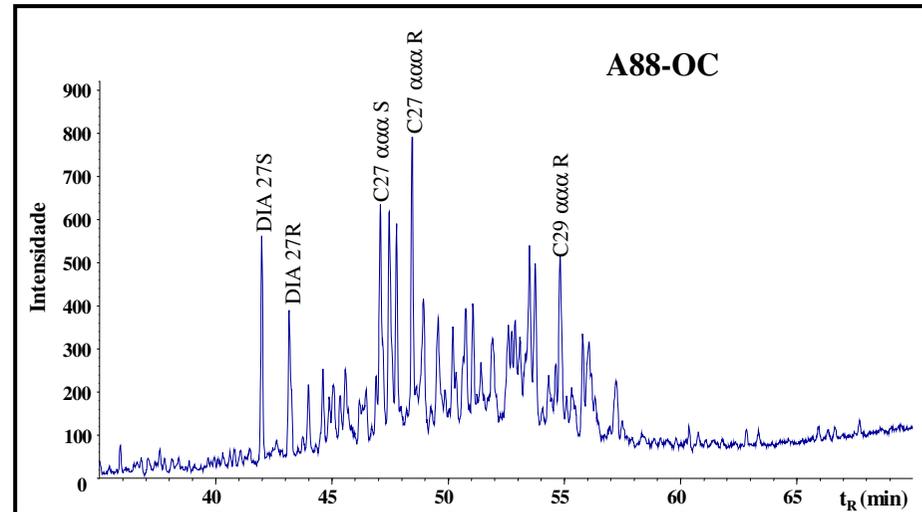
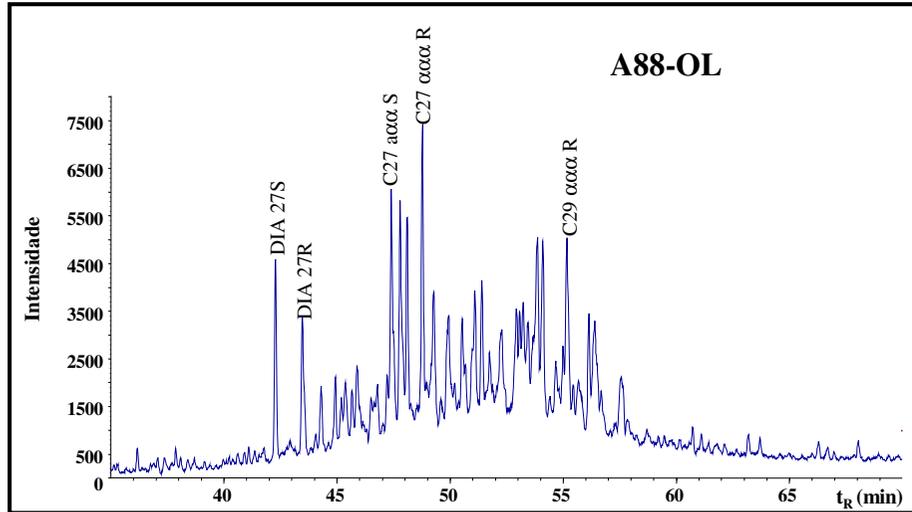
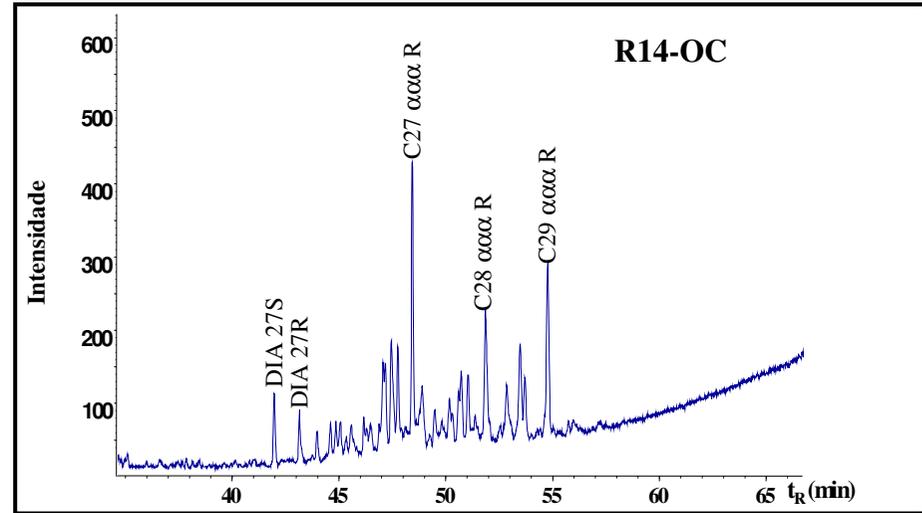
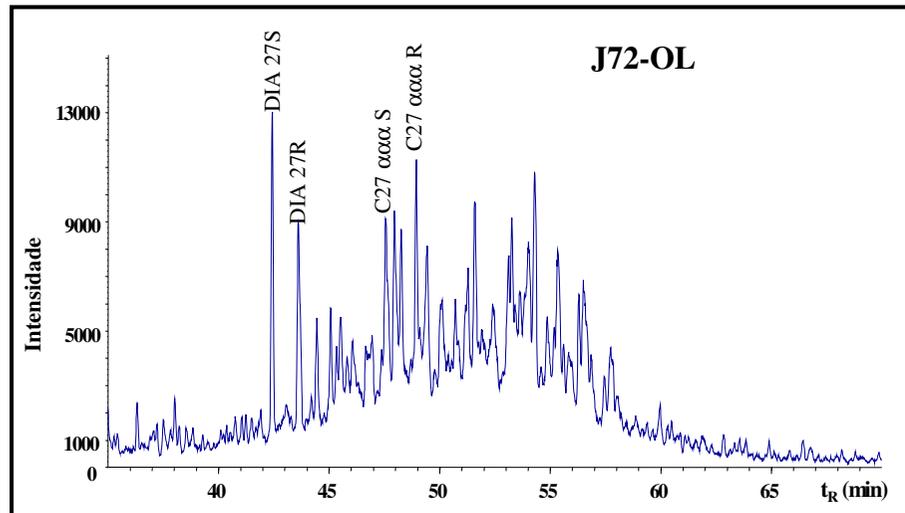
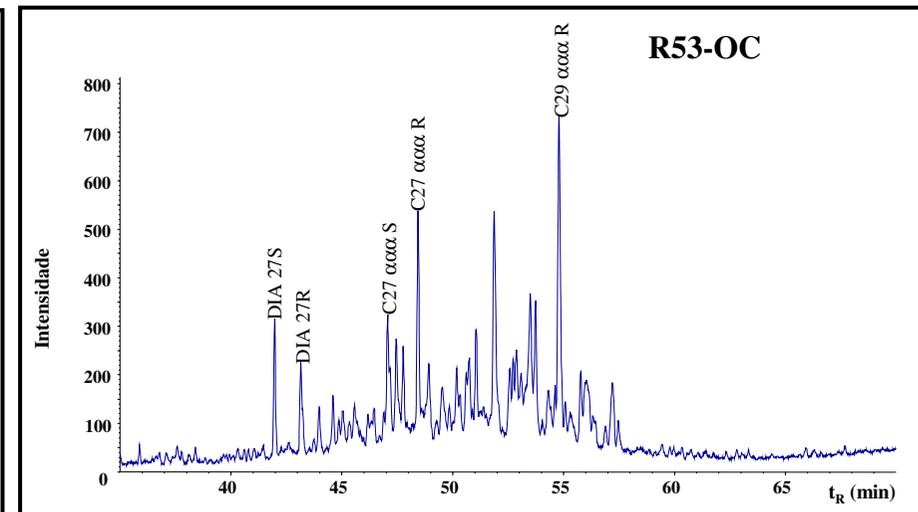
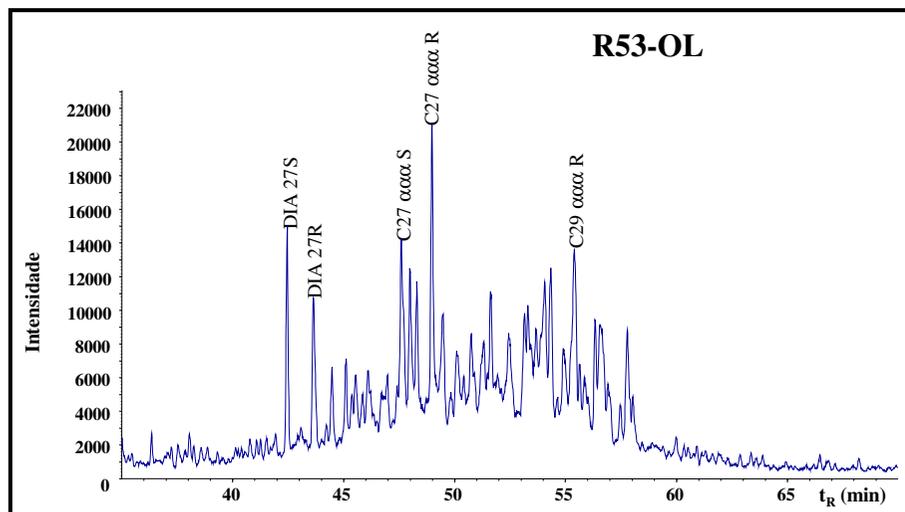
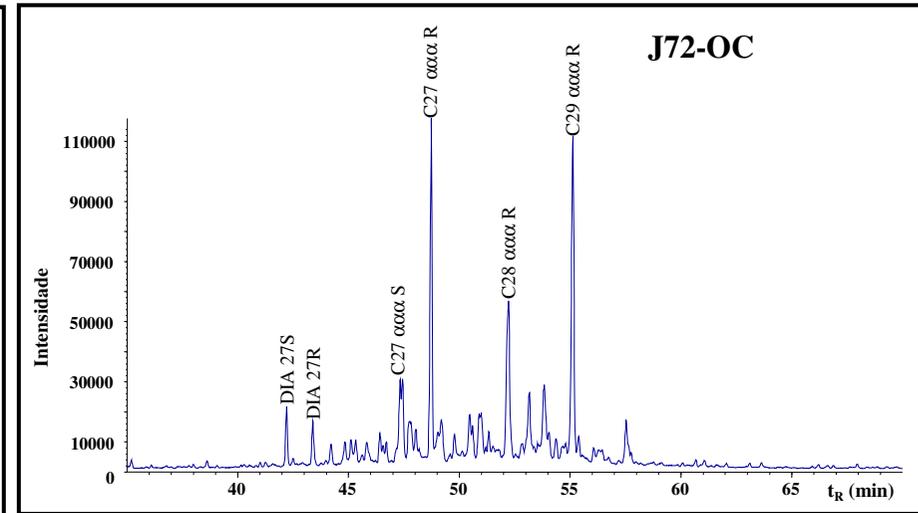


Figura 38. Cromatogramas de massas do íon m/z 217 das amostras R14 e A88.

Biomarcadores livres



Biomarcadores ocluídos

Figura 39. Cromatogramas de massas do íon m/z 217 das amostras J72 e R53.

Quando ocorre uma biodegradação parcial, os esteranos na faixa de $C_{27} - C_{29}$ $\alpha\alpha\alpha$ 20R, os quais estão na configuração biológica, são mais susceptíveis à degradação do que os outros isômeros (Peters *et al.*, 2005). A biodegradação preferencial do epímero 20R é uma característica comum em óleo biodegradados (Chosson *et al.*, 1991). Em nossos estudos, os biomarcadores ocluídos na estrutura asfáltica, apresentam como compostos mais abundantes os esteranos regulares de configuração biológica $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-(20R)$, o que demonstra a preservação dos biomarcadores em relação ao processo de biodegradação. Esse resultado pode ser melhor visualizado na amostra R14 (Figura 38), onde na fração de biomarcadores livres há predominância dos isômeros de configuração geológica $\alpha\beta\beta$, porém na fração de biomarcadores ocluídos pelo respectivo asfalteno, os isômeros de configuração biológica são dominantes.

Estes resultados também foram observados pelo cálculo da razão S/R ($\alpha\alpha\alpha C_{29}$ esterano; Tabela 10), demonstrando novamente a preservação de isômeros mais susceptíveis à biodegradação. O nível de biodegradação dos esteranos nos óleos estudados pode afetar as análises de maturidade térmica.

A biodegradação do óleo no reservatório pode alterar a distribuição de esteranos de acordo com a seguinte seqüência: $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-(20R) > 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)-(20R) > 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-(20S) > 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)-(20S)$; e $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ (Pieri *et al.*, 1996; Peters *et al.*, 2005). Em nossas amostras, os isômeros mais afetados pela biodegradação são os isômeros 20R do C_{28} e C_{29} $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ -esteranos, estando quase totalmente ausentes nas frações J72-OL e R53-OL. Em geral, diferentemente do que é demonstrado em muitos trabalhos da literatura (Chosson *et al.*, 1991; Peters *et al.*, 2005), não foi observada nenhuma ordem preferencial de susceptibilidade à biodegradação entre os esteranos regulares $C_{27} - C_{29}$.

Para as amostras J72-OL e R53-OL, apesar de estarem biodegradadas, ainda se observa a presença de esteranos C_{27} e C_{29} de configuração biológica (cromatograma de massas do íon m/z 217, Figura 39). Porém, quando compara nessas amostras a intensidade dos compostos entre a fração de biomarcadores livres e ocluídos, pode-se observar que os esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (20R) são

bem mais intensos do que seus isômeros nos biomarcadores ocluídos, o que pode indicar o perfil do óleo original.

É conhecido que a proporção de C₂₇ esterano de configuração $\alpha\alpha\alpha$ diminui com a maturidade térmica do óleo (Peters *et al.*, 2005), e isto poderia se dar devido a quebra de cadeias alquila de esteranos de maior massa molecular, como C₂₈ e C₂₉ esteranos, o que pode ocorrer quando se utilizam técnicas de pirólise para a quebra da estrutura asphaltênica. Porém, o método de degradação química, utilizado neste estudo, é brando e, portanto, a abundância de C₂₇ esterano na fração de biomarcadores ocluídos não pode ser explicada por este processo.

Para a amostra A88, pela comparação das frações de biomarcadores livres e ocluídos (cromatogramas de massas do íon m/z 217, Figura 38), podemos observar um perfil de distribuição de esteranos bastante similar. Isto pode ser explicado pelo fato de que este óleo não apresenta características de biodegradação intensa, permanecendo seus compostos inalterados, o que explica a similaridade entre os resultados dos biomarcadores livres e ocluídos nas análises dos parâmetros geoquímicos (Tabela 10).

Em trabalhos prévios (Peters *et al.*, 2005) sobre biodegradação de óleos, os autores concluíram que normalmente os hopanos são removidos antes dos esteranos. No presente estudo, pela análise das frações de biomarcadores livres na fração R14-OL, também foi observada a biodegradação de hopanos antes de esteranos, ou ainda ao mesmo tempo, já que alguns esteranos ainda estão presentes, e os hopanos H29 – H35 já foram degradados (Figura 33). Entretanto, para as frações J72-OL e R53-OL, entre os biomarcadores livres presentes no óleo, os esteranos foram parcialmente removidos e os hopanos ainda estão presentes. Essas variações podem refletir circunstâncias particulares em que um óleo é biodegradado, como por exemplo, por diferentes tipos de consórcios de bactérias, ou diferentes fatores ambientais, tais como disponibilidade de oxigênio.

Os diasteranos são mais resistentes à biodegradação do que os esteranos (Peters *et al.*, 2005; Volkman *et al.*, 1983). Alguns trabalhos (Bowden *et al.*, 2006; Murray *et al.*, 1998; Strausz *et al.*, 1999) sugerem que os diasteranos não são encontrados dentro da estrutura asphaltênica, porque eles são formados através de reações de rearranjos de esteranos, envolvendo catalisadores argilo-minerais. Em

nosso trabalho, os diasteranos também foram liberados das estruturas asfálticas durante o processo oxidativo, mas são menos abundantes do que os esteranos, já que estes foram preservados.

A alta proporção de diasteranos nas frações de biomarcadores livres (Figuras 38 e 39) pode também ser um indicativo de que a geração dos óleos ocorreu em rocha contendo argilo-minerais. Porém a alta proporção destes compostos também pode estar relacionada a biodegradação (Grimalt *et al.*, 2002).

4.4.2 *Análise de maturação*

Uma série de parâmetros geoquímicos é proposta na literatura como indicadores do nível de evolução térmica de óleos. Alguns deles foram avaliados neste trabalho, para as amostras em estudo, e estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros geoquímicos utilizados na avaliação de maturação dos biomarcadores livres e ocluídos.

| | Ts/ (Ts+Tm) ^a | Tr23/ (Tr23+H30) ^b | C29Ts/ (C29Ts+H29) ^c | Tric/Hop ^d | H32S/(R+S) ^e | 20S/ (20S+20R) (C29 $\alpha\alpha\alpha$) ^f | $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ (C29) ^g | M30/H30 ^h | DIA/ $\alpha\alpha\alpha$ Est (C27) ⁱ | DIA/ REG ^j |
|--------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------|---|--|----------------------|---|--------------------------|
| R14-OL | 0,66 | 0,83 | 0,59 | 6,02 | nd | 0,60 | 0,67 | nd | 1,24 | 0,08 |
| R14-OC | 0,59 | 0,51 | 0,43 | 2,50 | nd | 0,29 | 0,11 | nd | 0,48 | 0,10 |
| A88-OL | 0,32 | 0,21 | 0,11 | 0,35 | 0,58 | 0,20 | 0,62 | 0,16 | 0,75 | 0,21 |
| A88-OC | 0,30 | 0,16 | 0,14 | 0,31 | 0,58 | 0,18 | 0,53 | 0,16 | 0,72 | 0,17 |
| J72-OL | 0,35 | 0,39 | 0,10 | 1,32 | 0,59 | 0,30 | 0,77 | 0,15 | 1,49 | 0,33 |
| J72-OC | 0,29 | 0,08 | 0,21 | 0,13 | 0,49 | 0,16 | 0,15 | 0,19 | 0,25 | 0,07 |
| R53-OL | 0,57 | 0,27 | 0,06 | 0,57 | 0,69 | 0,14 | 0,50 | 0,17 | 0,84 | 0,23 |
| R53-OC | 0,53 | 0,22 | 0,15 | 0,48 | 0,52 | 0,07 | 0,18 | 0,17 | 0,82 | 0,16 |

nd: não detectado

^a18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano/(18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano + 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano); (m/z 191)^bTerpano tricíclico C23/ (Terpano tricíclico C23 + 17 α (H),21 β (H)-hopano); (m/z 191)^c18 α (H)-30-norhopano/(18 α (H)-30-norhopano+17 α (H), 21 β (H)-30-norhopano); (m/z 191)^d(Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S)/(Ts+Tm+H28+H29+C29TS+DH30+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33S+H34R+ H34S+H35R+H35S); (m/z 191)^e17 α (H),21 β (H)-29-bishomohopano (22S)/ 17 α (H),21 β (H)-29-bishomohopano (22S + 22R); (m/z 191)^fC29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(C29 $\alpha\alpha\alpha$ S + C29 $\alpha\alpha\alpha$ R); (m/z 217)^g(C29 $\alpha\beta\beta$ S + C29 $\alpha\beta\beta$ R)/(C29 $\alpha\alpha\alpha$ S + C29 $\alpha\beta\beta$ R + C29 $\alpha\beta\beta$ S + C29 $\alpha\alpha\alpha$ R); (m/z 217)^h17 β (H),21 α (H)-hopano/17 α (H),21 β (H)-hopano; (m/z 191)ⁱ(DIA 27S + DIA 27R)/(C27 $\alpha\alpha\alpha$ S + C27 $\alpha\alpha\alpha$ R); (m/z 217)^j(DIA 27S + DIA 27R)/(C27 $\alpha\alpha\alpha$ S + C27 $\alpha\beta\beta$ R + C27 $\alpha\beta\beta$ S + C27 $\alpha\alpha\alpha$ R + C28 $\alpha\alpha\alpha$ S + C28 $\alpha\beta\beta$ R + C28 $\alpha\beta\beta$ S + C28 $\alpha\alpha\alpha$ R + C29 $\alpha\alpha\alpha$ S + C29 $\alpha\beta\beta$ R + C29 $\alpha\beta\beta$ S + C29 $\alpha\alpha\alpha$ R); (m/z 217)

As razões entre diasteranos e esteranos regulares (DIA/REG, Tabela 11) apresentam valores na faixa de 0,08 – 0,33 e 0,07 – 0,17, para a fração de biomarcadores livres e ocluídos, respectivamente. A razão diasteranos/esteranos aumenta com o aumento da maturidade, porém a litologia e o potencial redox do ambiente deposicional da rocha geradora afetam diretamente esta razão.

A razão entre $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ -moretanos e seus correspondentes $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ -hopano (M30/H30, Tabela 11) apresentam valores de 0,15 – 0,19, para biomarcadores livres e ocluídos, os quais são típicos de óleos maduros.

Os parâmetros geoquímicos $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ e $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29} esteranos) são bastante usuais na avaliação de maturação de óleos (e.g. Grimalt *et al.*, 2002; Justwan *et al.*, 2006; Arfaoui *et al.*, 2007). A comparação entre esses dois indicadores pode ser utilizada para frações geradas a diferentes temperaturas e tempos de uma ou mais rochas geradoras.

Os valores destes parâmetros, apresentados na Tabela 11, demonstram que os biomarcadores livres são mais evoluídos termicamente que os biomarcadores ocluídos, os quais, uma vez ocluídos pela estrutura asphaltênica, ficariam protegidos do efeito termocatalítico, reduzindo as reações de isomerização, o que explica os menores valores para as razões $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ e $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$, 0,07 – 0,29 e 0,11 – 0,53, respectivamente. Alguns estudos (e.g. Peters *et al.*, 1990; Farrimond *et al.*, 1998) indicam que as variações de parâmetros de fonte e maturação, tradicionalmente associados com isomerização, são devidos a uma combinação de três processos: geração a partir do querogênio, craqueamento e, secundariamente, isomerização.

Isto também pode ser observado quando correlaciona-se os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C_{29} esterano, razões $\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ $\text{C}_{29}\alpha\alpha\alpha$ versus $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} (Figura 40). Neste caso o que pode também estar contribuindo para os valores observados é a velocidade de geração e degradação de ambos os isômeros.

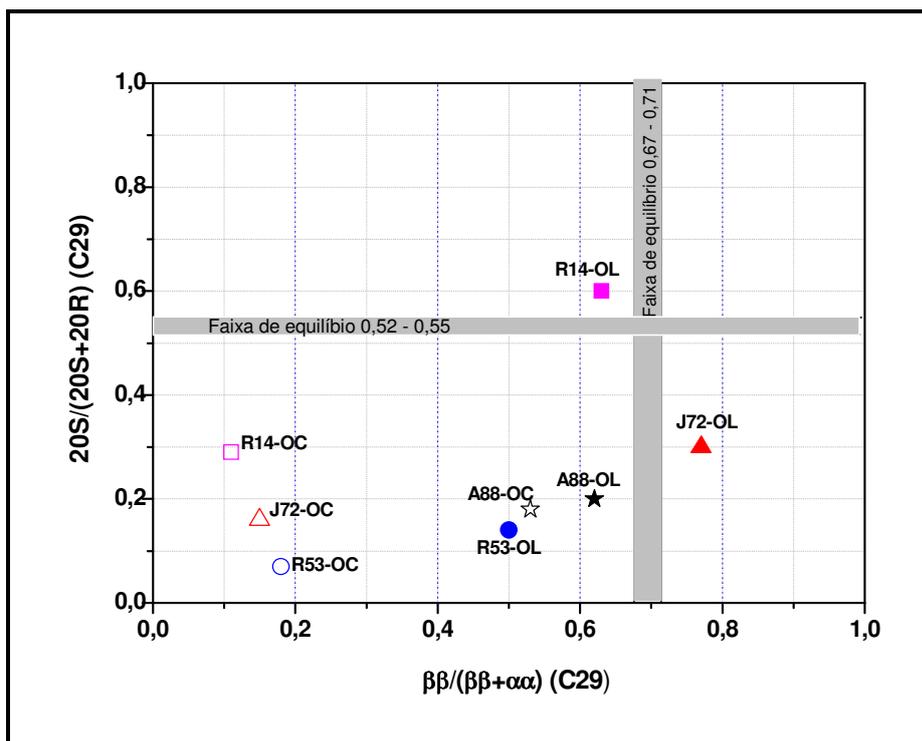


Figura 40. Correlação entre os parâmetros de maturação térmica baseada na isomerização dos centros assimétricos do estero regular C29 (m/z 217).

Os parâmetros de maturação para biomarcadores ocluídos das frações R14-OC, J72-OC e R53-OC apresentam valores menores que as faixas de equilíbrio, o que indica que o óleo, uma vez ocluído pela estrutura asfáltica, tende a apresentar um menor grau de isomerização. Isto também é observado pela análise dos cromatogramas de massas m/z 217 para estas frações, as quais apresentam maiores intensidades dos compostos C_{27} , C_{28} e C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ esteranos, o que também é indicativo de um menor grau de evolução térmica.

A alta estabilidade térmica do isômero C_{29} $\alpha\beta\beta$ faz com que ele seja usado como parâmetro de maturidade térmica. Em amostras imaturas, a coeluição com isômero $\beta\alpha\alpha$ é um problema comum. A presença do isômero $\alpha\beta\beta$ na fração de biomarcadores ocluídos é um possível indício de que a isomerização acontece no betume. É possível que somente os isômeros biológicos estejam presentes no querogênio, e uma vez que estes isomerizam no betume há um aumento na concentração de ambos os isômeros (Farrimond *et al.*, 1998). Porém, há estudos de degradação química (Hofmann *et al.*, 1992) que indicam a presença dos isômeros termicamente mais estáveis no querogênio. Portanto, algum grau de isomerização pode ocorrer no querogênio e estes serem incorporados aos asfaltenos neste

estágio, justificando a presença destes compostos na fração de biomarcadores ocluídos.

O aumento nos valores da razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (valores na faixa de 0,50 – 0,77; Tabela 11) indica a perda por degradação térmica do isômero $\alpha\alpha\alpha$ na fração de biomarcadores livres. Esta perda também pode estar ocorrendo na fração de biomarcadores ocluídos, porém com uma menor velocidade relativa. Os isômeros $\alpha\alpha\alpha$ são degradados mais rapidamente do que os $\alpha\beta\beta$ (Farrimond *et al.*, 1998).

O parâmetro geoquímico $Ts/(Ts+Tm)$ também foi utilizado na avaliação da maturidade térmica. De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, as frações de biomarcadores livres (valores na faixa de 0,32 – 0,66) encontram-se mais evoluídas termicamente do que as frações de biomarcadores ocluídos (valores na faixa de 0,29 – 0,59). Isto demonstra que há uma redução na abundância do Tm em relação ao Ts nas frações de biomarcadores livres, devido à degradação térmica do Tm , que apresenta menor estabilidade durante a maturação. A abundância desses dois compostos também é influenciada pela mineralogia da rocha geradora (e.g. Arfaoui *et al.*, 2007).

Na Figura 41 correlacionam-se os parâmetros $Ts/(Ts+Tm)$ e $20R/(20R+20S)$ (C29 $\alpha\alpha\alpha$ esterano), onde se observa que nenhuma das frações apresenta o valor máximo da razão $Ts/(Ts+Tm)$ (valores próximos de 1; Arfaoui *et al.*, 2007), e que as frações de biomarcadores ocluídos apresentam valores mais baixos da razão $Ts/(Ts+Tm)$.

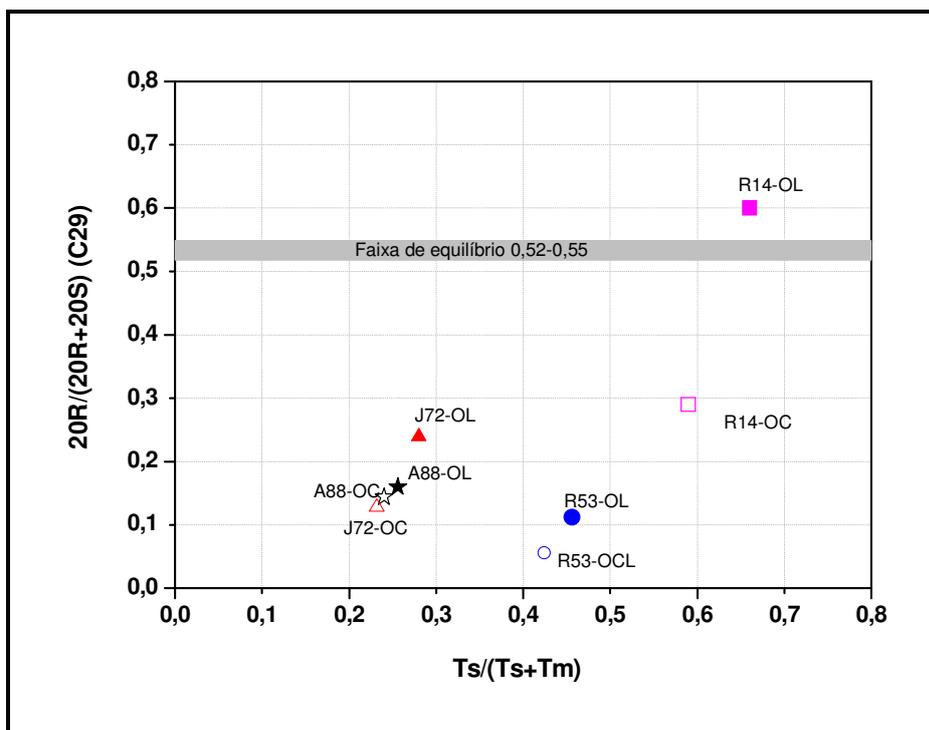


Figura 41. Correlação das razões indicadoras de maturação térmica $20S/(20S+20R)$ (C29) $\alpha\alpha$ (m/z 217) versus $Ts/(Ts+Tm)$ (m/z 191).

A razão entre C29Ts e H29 [$C29Ts/(C29Ts+H29)$], para as amostras A88-OL, J72-OL e R53-OL, apresenta valores menores para os biomarcadores ocluídos. O inverso seria esperado, uma vez que o C29Ts é mais estável termicamente, e na fração de biomarcadores ocluídos haveria uma maior abundância relativa de H29. O que pode estar ocorrendo neste caso é que, na fração de biomarcadores livres este parâmetro já está sendo influenciado pela biodegradação que afetaria a concentração de H29, e os valores observados na fração de biomarcadores ocluídos podem, serem representativos do óleo original.

Os dois parâmetros discutidos em relação ao Ts e C29Ts envolvem reações de rearranjos. A conversão de hopanos a hopanos rearranjados (H29 a C29Ts), segundo Farrimond *et al.* (1998), pode ser mais facilmente relacionada a precursores específicos e/ou rearranjo de dupla ligação e troca de grupamento metila durante a diagênese. Isto sugere que a quantidade de hopanos rearranjados observada nas frações de biomarcadores ocluídos pode variar como resultado da variação de fonte e/ou reações diagenéticas.

A razão tricíclicos/hopanos aumenta com o aumento da maturidade térmica e da biodegradação. Em todas as amostras, os valores observados para as frações de biomarcadores ocluídos (valores na faixa de 0,13 – 2,50) em relação à razão

tricíclicos/hopanos (Tric/Hop), são menores do que os dos biomarcadores livres, valores na faixa de 0,35 – 6,02 (Figura 42). Estas diferenças são mais pronunciadas nas amostras R14 e J72. Porém, este parâmetro também pode estar sendo influenciado pela biodegradação.

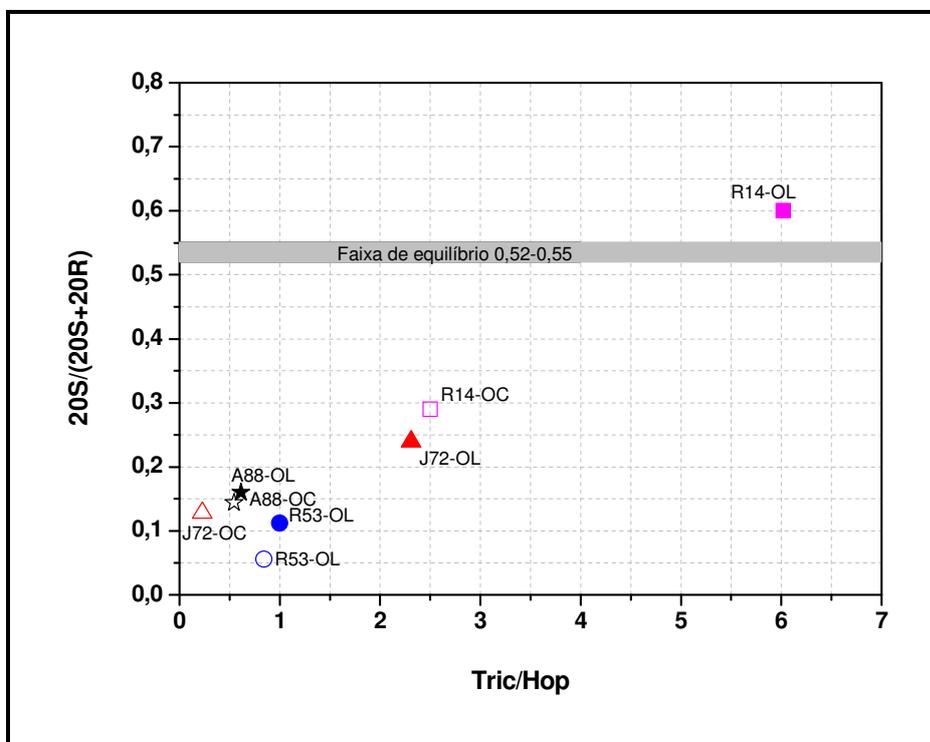


Figura 42. Correlação das razões indicadoras de maturação térmica 20S/(20S+20R) (C29 $\alpha\alpha\alpha$, m/z 217) versus Tricíclicos/Hopanos (Tric/Hop, m/z 191).

Nos gráficos das Figuras 40 a 42, a fração R14-OL apresenta um perfil bem distinto das demais. Isto pode estar ocorrendo porque os epímeros biológicos são mais susceptíveis à biodegradação. Neste caso, as razões de maturação que envolve abundância de esteranos podem estar sendo afetadas por esta degradação preferencial, comprometendo a análise de evolução térmica desse óleo.

A fim de estimar quanto a biodegradação pode estar influenciando nos resultados observados, foi analisada a correlação entre os parâmetros 20S/(20S+20R) e 25-Norhop/H30 para as frações de biomarcadores livres e ocluídos (Figura 43).

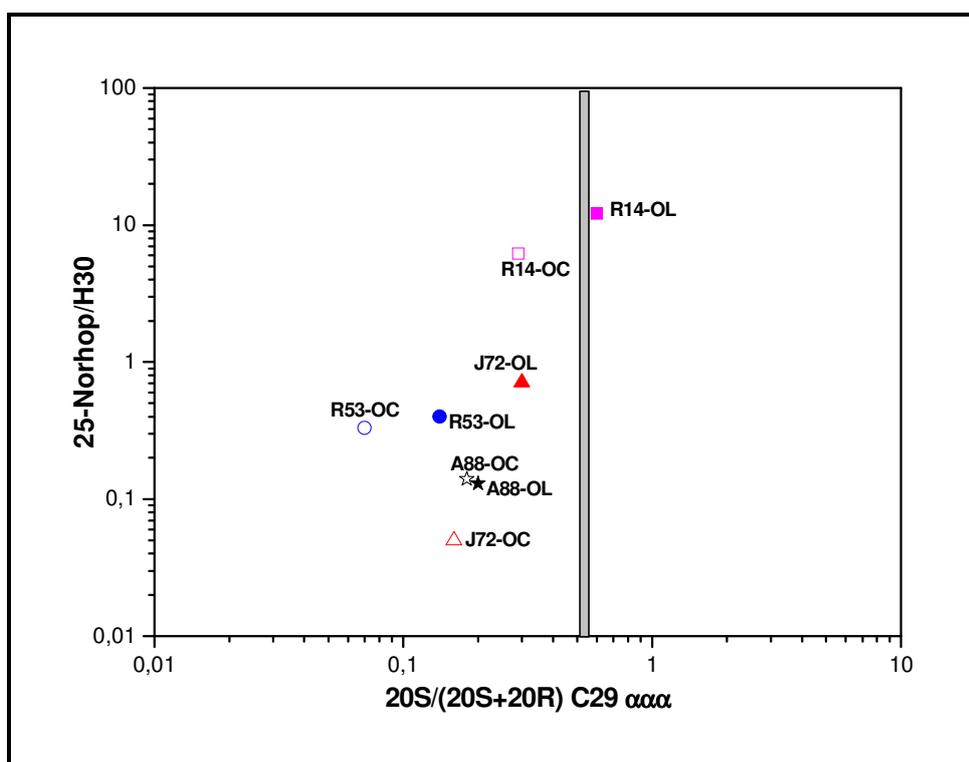


Figura 43. Correlação entre as razões $20S/(20S+20R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e 25-Norhop/H30 (m/z 191).

Os resultados observados antes da faixa de equilíbrio para a razão $20S/(20S+20R)$ são indicativos de óleos pouco evoluídos termicamente, porém a fração R14-OL apresenta valores mais elevados que os valores que definem esta faixa, o que significaria óleo muito evoluído termicamente. Entretanto este óleo (R14-OL) está muito biodegradado, apresentando um alto valor para a razão 25-Norhop/H30, sugerindo que esteja mais afetada pela biodegradação que as demais, o que implica numa superestimativa da razão $C_{29} \alpha\alpha\alpha S/(S+R)$

Na Figura 44 observamos a correlação entre os parâmetros 25-Norhop/H30 e $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta) C_{29}$, onde a fração J72-OL apresenta resultados de óleo muito evoluído termicamente. A biodegradação também afeta este parâmetro de maturação, como é visto para a fração R14-OL, assim como afeta a razão $20S/(20S+20R)$.

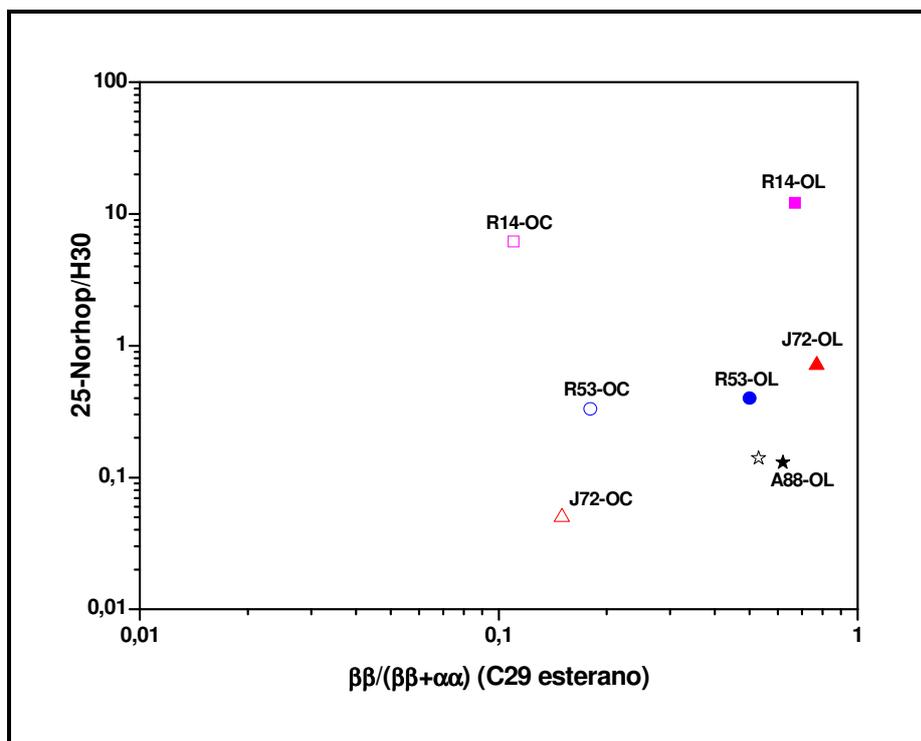


Figura 44. Correlação entre as razões $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ C29 (m/z 217) e 25-Norhop/H30 (m/z 191).

A razão H32S/(S+R) aumenta de 0 a aproximadamente 0,6, com valores de equilíbrio na faixa de 0,57 a 0,62 durante a maturação térmica (Seifert e Moldowan, 1980; Peters *et al.*, 2005). Amostras cuja razão se encontram entre 0,50 a 0,54 mal entraram na faixa de geração de óleo (Figura 45), caso este observado nas frações de biomarcadores ocluídos J72-OC e R53-OC, enquanto os valores observados para as frações A88-OL, A88-OC, J72-OL e R53-OL indicam que a fase principal de geração foi alcançada ou ultrapassada. Porém, deve-se ter cautela na análise deste parâmetro, uma vez que óleos biodegradados apresentam menor abundância do isômero R, o qual é mais susceptível à biodegradação, caso da amostra R53-OL. Não foi observada a presença do homohopano H32 nas frações de biomarcadores livres e ocluídos da amostra R14 devido à intensa biodegradação.

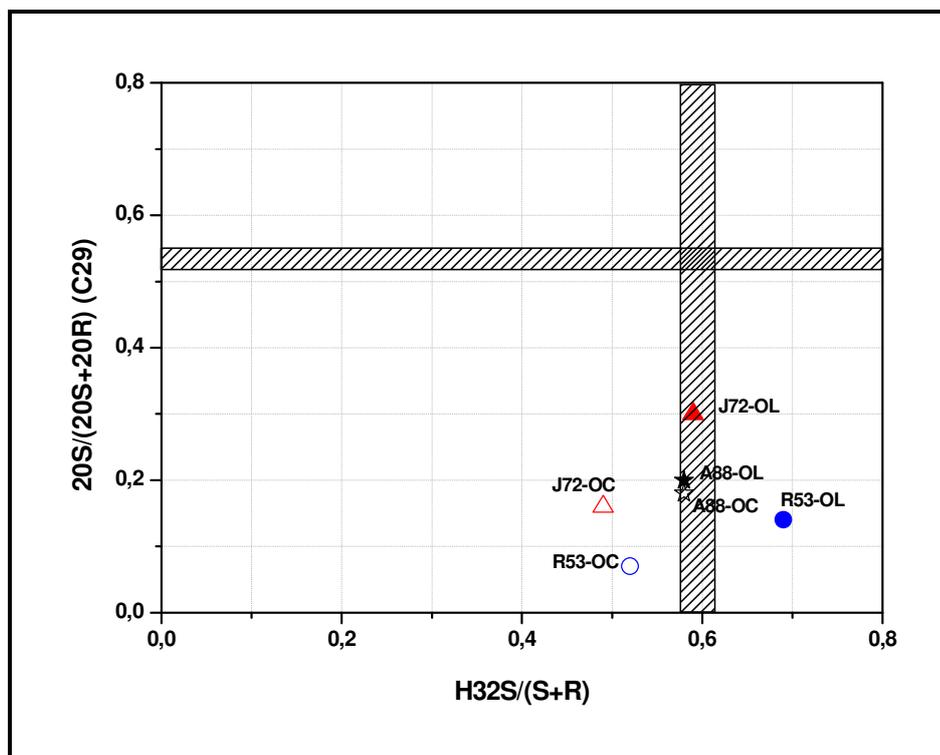


Figura 45. Correlação das razões de maturação térmica $H_{32}S/(S+R)$ (m/z 191) e $20S/(20S+20R)$ (C29 $\alpha\alpha$, m/z 217).

4.4.3 Análise de ambiente deposicional (origem)

O diagrama ternário dos esteranos é amplamente utilizado para distinguir grupos de óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânica da mesma rocha geradora (Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2005).

Em relação às contribuições terrestres, marinhas, lacustres e/ou misturas, pode-se observar no diagrama ternário (Figura 46) que tanto os biomarcadores livres quanto os biomarcadores ocluídos pelos asfaltenos correspondentes estão localizados em um único grupo, indicando que ambas as frações possuem origens similares.

Entretanto, este diagrama atualmente deve ser utilizado com cautela, pois é pouco elucidativo quanto a diferenças em origem da matéria orgânica, porém é bastante utilizado nas correlações entre óleos e betume de rocha geradora (e.g. Peters *et al.*, 2000).

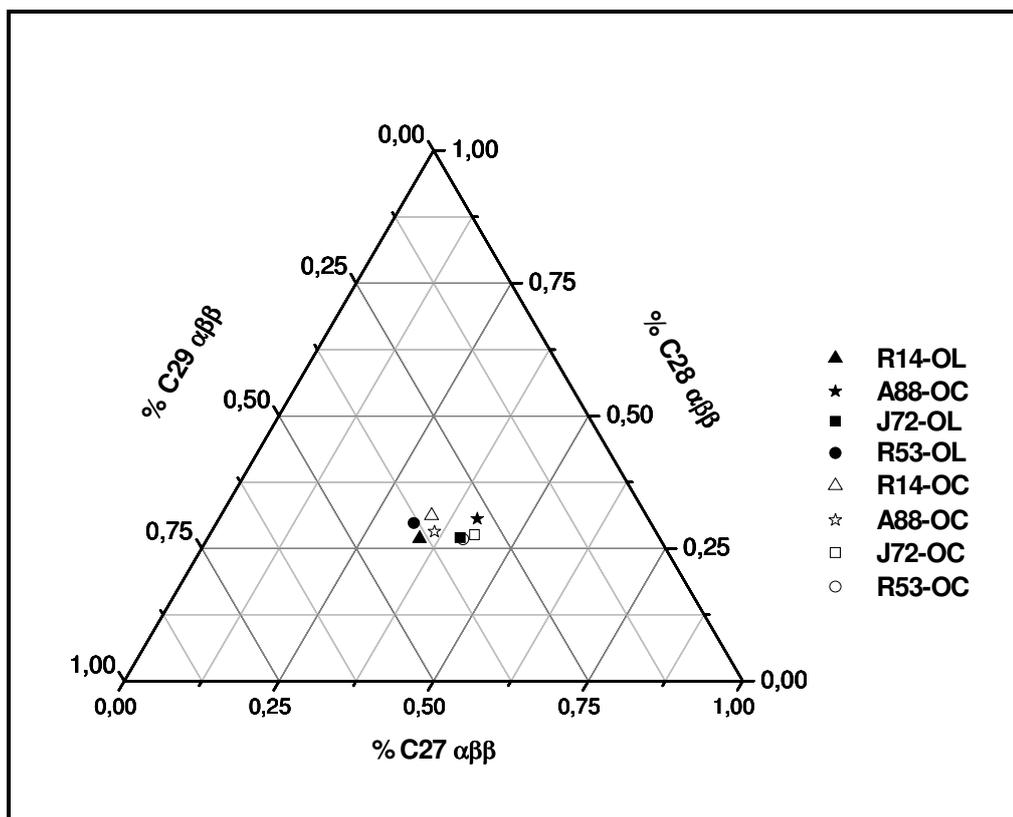


Figura 46. Diagrama ternário demonstrando a abundância relativa de % C_{27} $\alpha\beta\beta$, % C_{28} $\alpha\beta\beta$ e % C_{29} $\alpha\beta\beta$ esteranos (m/z 217), na fração de HCs saturados do óleo (OL) e na fração de HCs saturados ocluída pela estrutura asfáltica (OC).

Com base em dados da literatura, foram calculados alguns parâmetros geoquímicos indicativos de ambientes deposicionais (Tabela 12).

Tabela 12. Parâmetros geoquímicos indicativos de ambientes deposicionais.

| Parâmetros geoquímicos | R14-OL | R14-OC | A88-OL | A88-OC | J72-OL | J72-OC | R53-OL | R53-OC |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pr/Fi | - | 0,85 | 1,31 | 0,93 | 0,98 | 0,99 | 1,33 | 1,31 |
| Pr/nC17 | - | 0,92 | 0,73 | 0,70 | - | 0,88 | - | 1,26 |
| Fi/nC18 | - | 0,75 | 0,75 | 0,69 | - | 0,83 | - | 1,62 |
| Ts/Tm | 2,11 | 1,91 | 0,43 | 0,47 | 0,53 | 0,42 | 0,40 | 0,43 |
| Tr26/Tr25 | 1,31 | 1,12 | 1,08 | 1,14 | 0,89 | 1,05 | 1,19 | 1,38 |
| H29/H30 | 12,14 | 1,06 | 0,48 | 0,47 | 0,46 | 0,62 | 0,70 | 0,66 |
| Índice de tetracíclico ^a | 72 | 57 | 22 | 5 | 58 | 3 | 7 | 6 |
| H34/H35 ^b | - | - | 1,65 | 1,56 | 1,41 | 1,25 | 0,93 | 0,85 |
| Índice de diasterano ^c | 124 | 48 | 75 | 72 | 149 | 25 | 84 | 82 |
| Índice de tricíclicos ^d | 733 | 546 | 135 | 115 | 352 | 50 | 184 | 136 |
| C27/C29 esterano ^e | 1,10 | 1,65 | 1,31 | 1,41 | 1,00 | 1,19 | 1,23 | 0,80 |
| Hop/Est ^f | 1,68 | 5,31 | 8,83 | 9,27 | 14,16 | 4,97 | 7,73 | 6,73 |
| Índice de gamacerano ^g | - | - | 28 | 16 | 22 | 11 | 15 | 18 |
| Índice de bisnorhopano ^h | 135 | 66 | 9 | 10 | 15 | 5 | 11 | 10 |
| M30/H30 ⁱ | - | - | 0,16 | 0,15 | 0,15 | 0,19 | 0,17 | 0,17 |
| TPP/DIA ^j | 4,40 | 1,30 | 2,24 | 2,05 | 2,55 | 1,01 | 2,69 | 3,03 |
| % C27 $\alpha\beta\beta^1$ | 39,25 | 43,18 | 41,57 | 43,16 | 32,52 | 35,66 | 40,94 | 31,43 |
| % C28 $\alpha\beta\beta$ | 25,13 | 29,27 | 26,76 | 26,17 | 30,82 | 34,45 | 25,78 | 29,26 |
| % C29 $\alpha\beta\beta$ | 35,62 | 27,55 | 31,68 | 30,67 | 29,66 | 29,89 | 33,27 | 39,31 |

^aÍndice de tetracíclico: (Tetr24/H30) x 100 (*m/z* 191)

^bH34/H35: H34 (22R + 22S)/H35 (22S + 22R) (*m/z* 191)

^cÍndice de diasterano: [(DIA 27R + DIA 27S)/(C27 $\alpha\alpha\alpha$ R + C27 $\alpha\alpha\alpha$ S)] x 100 (*m/z* 217)

^dÍndice de tricíclicos: [(Tr20+Tr21+Tr23+Tr24+Tr25+Tr26R+Tr26S+ Tr28R+Tr28S+ Tr29R+Tr29S)/H30] x 100

^eC27/C29 esterano: C27 $\alpha\beta\beta$ S/C29 $\alpha\beta\beta$ S (*m/z* 218)

^fHop/Est: (H29-H33)/C27C28, C29 $\alpha\alpha\alpha$ (20S+20R) e $\alpha\beta\beta$ (20S+20R) (*m/z* 191 e 217)

^gÍndice de gamacerano: (Gam/H30) x 100 (*m/z* 191)

^hÍndice de bisnorhopano: H28/H30 (*m/z* 191)

ⁱM30/H30: 17 β (H),21 α (H)-hopano/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)

^jTTP/DIA: Poliprenóides tetracíclicos (21R + 21S)/ 13 β (H),21 α (H)-diacolestano (20S + 20R) (*m/z* 259)

^l%C27 $\alpha\beta\beta$ esterano: 100 x C27 $\alpha\beta\beta$ S/(C27 $\alpha\beta\beta$ S + C28 $\alpha\beta\beta$ S + C29 $\alpha\beta\beta$ S) (*m/z* 218)

As distribuições dos *n*-alcanos lineares (cromatogramas de massas do íon *m/z* 85) revelam uma importante informação sobre o ambiente deposicional. Na fração de biomarcadores ocluídos pelas estruturas asfálticas, os HCs lineares mais abundantes estão centrados entre *n*C15 e *n*C24, sugerindo predominantemente algas e bactérias como principal fonte de matéria orgânica. Este perfil de distribuição associado aos valores de Pr/Fi (< 3; Peters e Moldowan, 1993) e Ts/Tm (Tabela 12) são indicativos de ambientes deposicionais lacustres ou marinhos. Em todas as amostras, tanto na fração de biomarcadores livres quanto ocluídos, observa-se a presença de 28-30-bisnorhopano, baixos índices de gamacerano (<50, Tabela 12) e altos valores para a razão Tr26/Tr25 (> 1, exceto para a J72-OL), o que é característico de óleos de origem lacustre.

Para a amostra R14, o perfil de distribuição de esteranos (*m/z* 217) apresenta abundância de diasteranos em relação aos esteranos (>100, Tabela 12) para a fração de biomarcadores livres. Observa-se também a predominância de esteranos de configuração $\alpha\beta\beta$ em relação aos $\alpha\alpha\alpha$, na fração de biomarcadores livres, e a predominância dos $\alpha\alpha\alpha$ em relação aos $\alpha\beta\beta$, na fração de biomarcadores ocluídos. No cromatograma de massas do íon *m/z* 191, observa-se abundância dos terpanos tricíclicos, razão de Ts/Tm maiores que 1, e uma baixa razão Hop/Est (valores menores que 4, para R14-OL).

Na amostra A88, a fração de biomarcadores livres e ocluídos apresenta um perfil similar de distribuição dos esteranos (*m/z* 217 e 218), onde se observa abundância dos esteranos regulares de configuração $\alpha\alpha\alpha$ em relação aos $\alpha\beta\beta$, com predominância do composto C27 $\alpha\alpha\alpha$ R. Pela análise do cromatograma de massas do íon *m/z* 191, a razão de terpanos pentacíclicos H34/H35 > 1 (1,65 e 1,56, para biomarcadores livres e ocluídos, respectivamente, Tabela 12) é característica de óleos de origem lacustre.

No cromatograma de massas do íon *m/z* 217 para a fração de biomarcadores livres da amostra J72 (J72-OL) observa-se uma predominância dos esteranos rearranjados em relação aos esteranos regulares (Índice de Diasteranos > 100), sendo que os valores observados podem estar influenciados pela maturação e/ou biodegradação. Já a fração de biomarcadores ocluídos apresenta um perfil bastante distinto, com abundância dos esteranos regulares de configuração $\alpha\alpha\alpha$, com

predominância dos compostos C_{27} e C_{29} esteranos, sendo $C_{29} > C_{27}$ (valor de 0,82, Tabela 12). Os valores de $H_{34}/H_{35} > 1$ (Tabela 12) na fração de biomarcadores ocluídos e livres são característicos de óleos de origem lacustre.

Pela análise dos cromatogramas de massas do íon m/z 217 da amostra R53 e pelos parâmetros geoquímicos obtidos, observa-se que tanto a fração de biomarcadores livres quanto a fração de biomarcadores ocluídos apresentam menor abundância dos diasteranos em relação aos esteranos (Índices de diasteranos < 100), cuja distribuição é dominada por $C_{27}\alpha\alpha\alpha R$ e $C_{29}\alpha\alpha\alpha R$, na fração de biomarcadores livres e ocluídos, respectivamente. Nota-se a baixa abundância dos compostos de configuração $\alpha\alpha S$ em relação aos $\alpha\alpha R$ ($C_{27} - C_{29}$), e dos $\alpha\beta\beta$ em relação aos $\alpha\alpha\alpha$. Pelo cromatograma de massas do íon m/z 191, observa-se uma alta abundância dos compostos tricíclicos (Índice de tricíclicos > 100 , Tabela 12), razão de T_s/T_m menor do que 1, baixo índice de gamacerano (< 50 ; Tabela 12). E uma alta abundância dos hopanos em relação aos esteranos ($Hop/Est > 7$) na fração de biomarcadores livres.

A fração de biomarcadores ocluídos das amostras R14, A88 e J72 parecem estar relacionadas à matéria orgânica marinha de deposição (algas), devido abundância do C_{27} esterano regular em relação ao C_{29} esterano (Justwan *et al.*, 2006; Peters *et al.*, 2005) e a alta abundância do H30 em relação ao M30 (Tabela 12). Isto também é observado pela predominância de n -alcanos na faixa de nC_{15} - nC_{19} .

Os isoprenóides, pristano e fitano, também foram utilizados na análise de ambiente deposicional. Segundo Justwan e colaboradores (2006), esta razão também pode indicar o potencial redox do ambiente de deposição. Neste caso, nossos resultados indicam um ambiente de deposição anóxica.

Geralmente, rochas geradoras lacustres apresentam uma alta razão (valores maiores que 1) entre os terpanos tricíclicos Tr26 e Tr25 (Tr_{26}/Tr_{25}) (Peters *et al.*, 2005). Os valores observados para as frações de biomarcadores livres e ocluídos (Tabela 12), com exceção da fração J72-OL, são indicativos de rochas de origem lacustre.

A razão hopanos/esteranos reflete a proporção entre o aporte de algas e vegetais superiores (representadas pelos esteranos) e a contribuição de biomassa bacteriana (Peters e Moldowan, 1993). O valor mais baixo para a amostra R14-OL (menor que 4) indica o quanto a biodegradação está afetando o resultado observado devido a biodegradação dos hopanos. Já valores mais elevados (maiores que 7, A88-OL, A88-OC, J72-OL, R53-OL) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada.

Com base nos resultados obtidos, foram correlacionados os parâmetros Pr/Fi e Tr26/Tr25 com Hop/Est (Figuras 47 e 48, respectivamente).

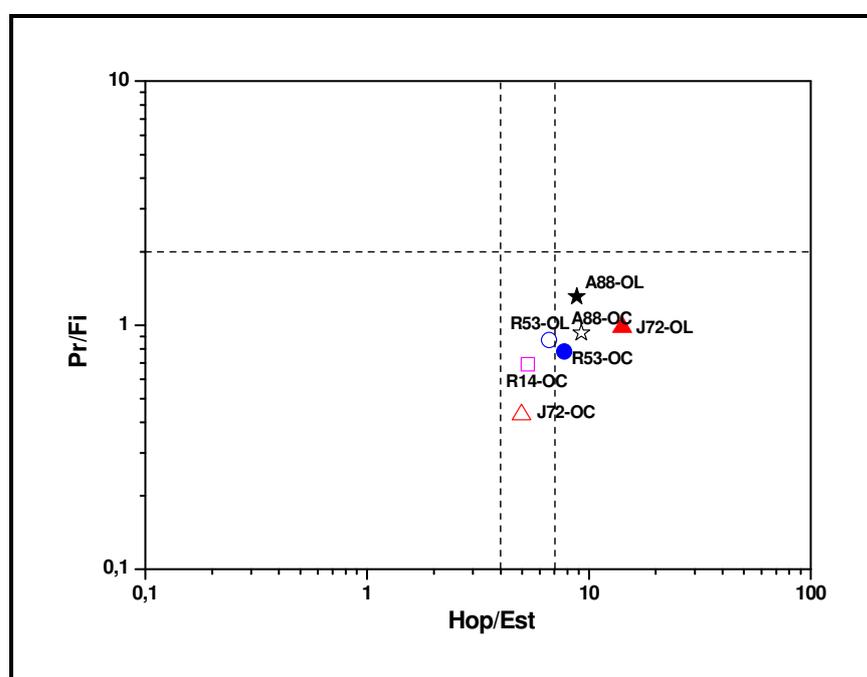


Figura 47. Correlação entre as razões de origem Pri/Fi e Hop/Est (m/z 191).

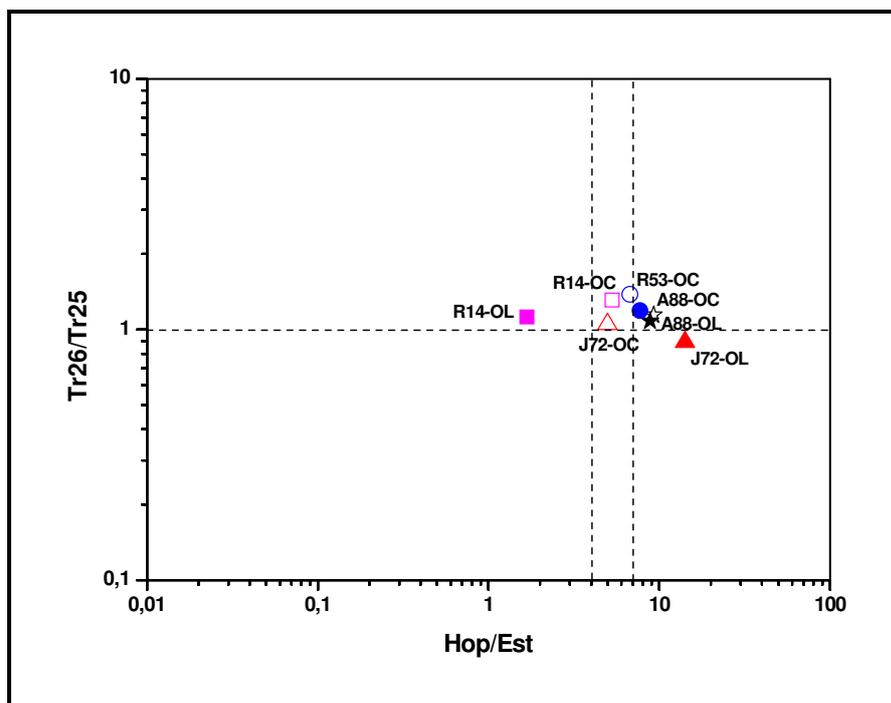


Figura 48. Correlação entre as razões de origem Tr26/Tr25 e Hop/Est (m/z 191).

A fração de biomarcadores livres, da fração R14-OL, não foi colocada no gráfico da Figura 47 devido à ausência de pristano e fitano nesta fração.

Podemos observar nas Figuras 47 e 48 que as frações de biomarcadores ocluídos e livres têm características de óleos lacustres ($Pr/Fi > 1$ e $Hop/Est > 4$), com exceção da amostra R14-OL que apresenta valor de $Hop/Est < 4$, característico de óleos marinhos. No entanto, esta amostra apresenta perfil de óleos lacustres para a fração de biomarcadores ocluídos. Tal discrepância se explica porque esta amostra está num nível severo de biodegradação, comprometendo assim os parâmetros geoquímicos analisados na fração de biomarcadores livres.

Os altos valores da razão Hop/Est , observados para a fração J72-OL podem estar sendo influenciados pela biodegradação, cujos efeitos são evidenciados tanto entre os hopanos (abundância dos desmetilados) quanto entre os esteranos (degradação parcial dos isômeros $\alpha\alpha\alpha$ 20R).

A fim de se determinar a influência da biodegradação na determinação dos parâmetros de origem, correlacionou-se a razão de 25-Norhop/H30 com $Tr26/Tr25$, Hop/Est e $Tetr24/H30$ (Figuras 49, 50 e 51, respectivamente).

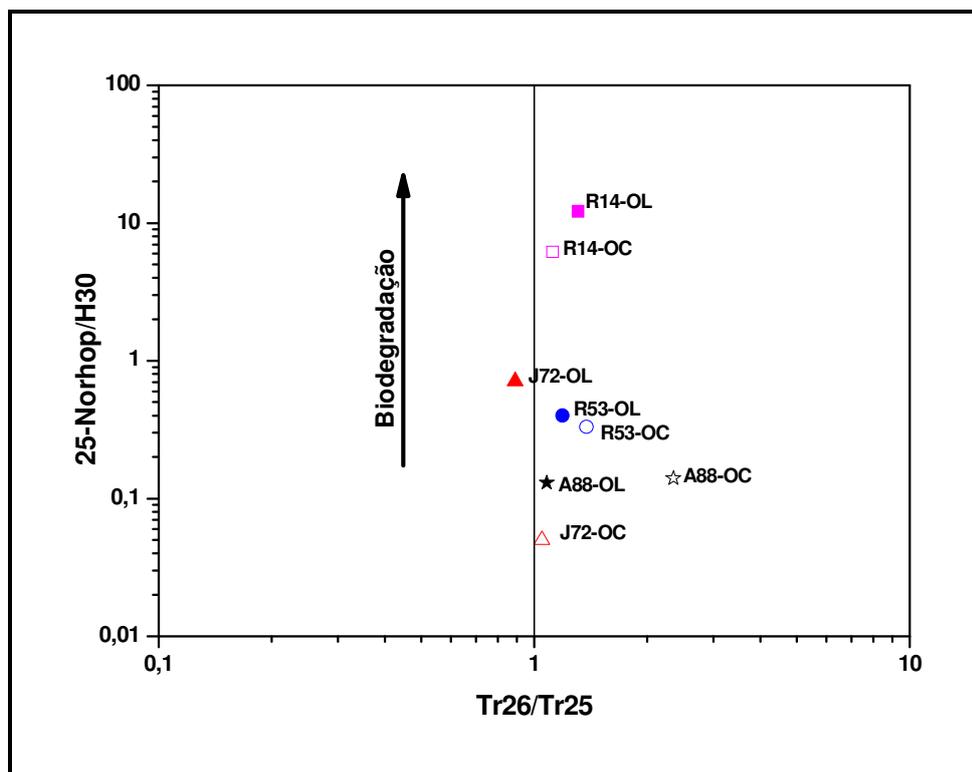


Figura 49. Correlação entre as razões 25-Norhop/H30 (m/z 191) e Tr26/Tr25 (m/z 191).

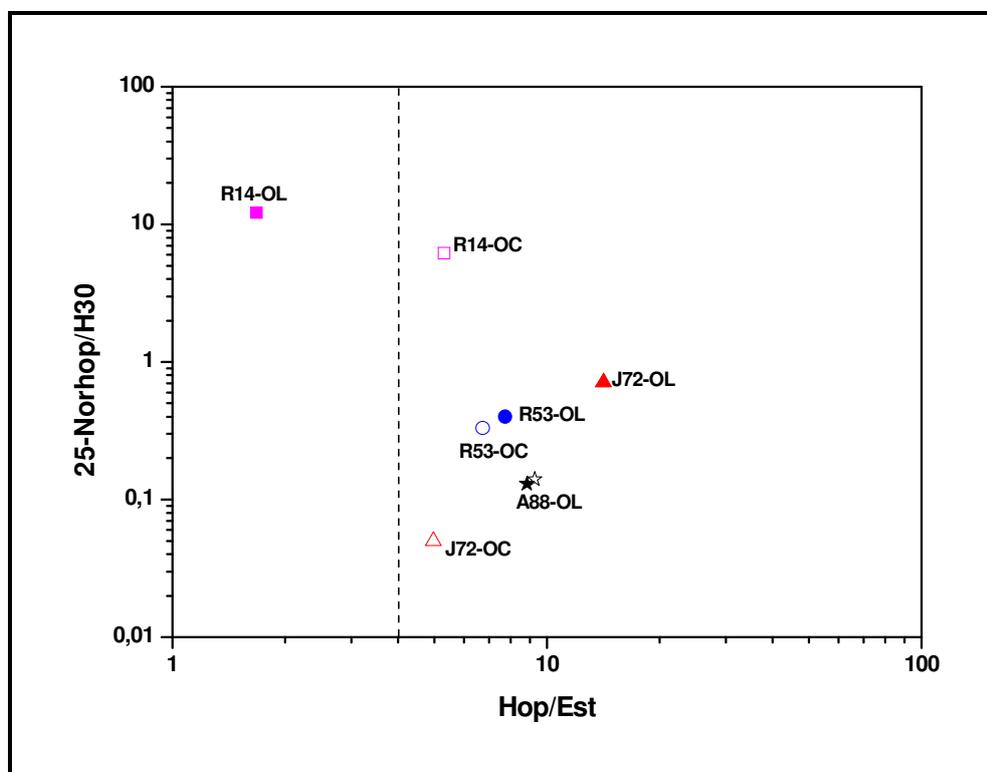


Figura 50. Correlação entre as razões 25-Norhop/H30 (m/z 191) e Hop/Est (m/z 191 e m/z 217).

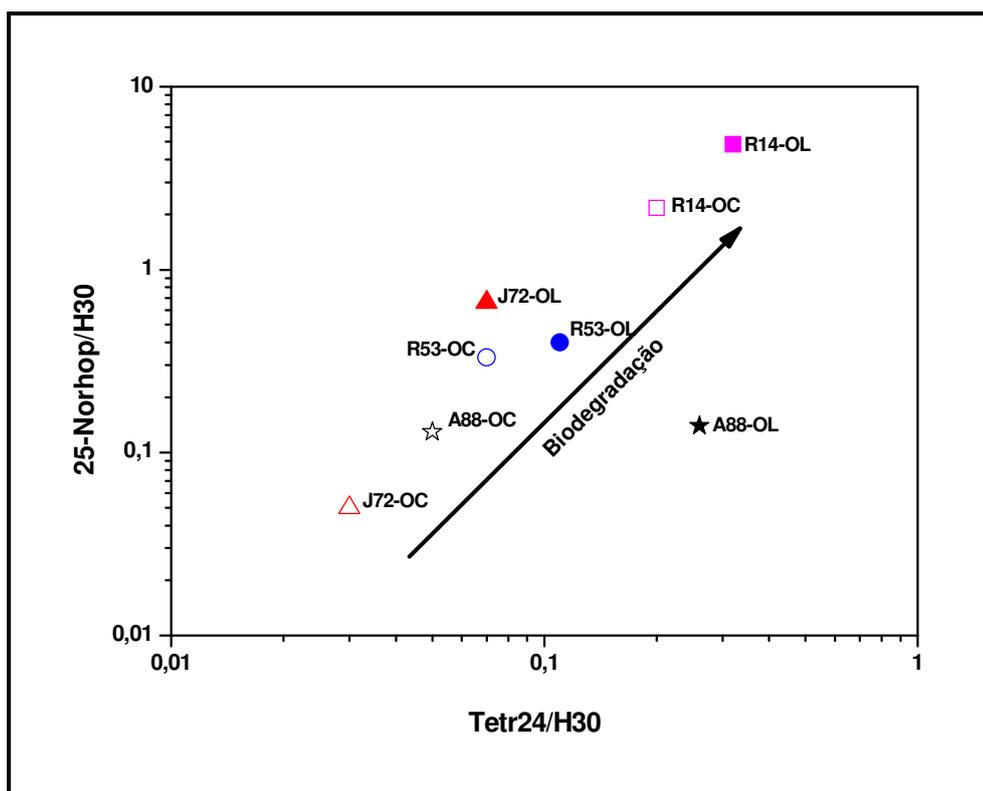


Figura 51. Correlação entre as razões 25-Norhop/H30 e Tetr24/H30.

Podemos observar que para a amostra A88, as frações de biomarcadores livres e ocluídos têm resultados similares para a razão entre 25-Norhop/H30. Portanto, as diferenças observadas entre estas duas frações na análise dos parâmetros de origem não estão sendo influenciadas pela biodegradação. Porém, para as outras amostras, as frações de biomarcadores livres apresentam valores mais elevados na razão de 25-Norhop/H30, afetando os parâmetros de análise.

Estudos recentes (Holba *et al.*, 2000; Holba *et al.*, 2003) vêm utilizando uma nova classe de compostos (C_{30} TPP – poliprenóides tetracíclicos) como indicadores de aporte orgânico associado a ambientes lacustre. Como ambientes lacustres possuem uma baixa concentração de esteranos, neste caso a razão entre TPP com esteranos é viável para a distinção do ambiente deposicional.

Como a biodegradação influencia a razão Hop/Est devido à remoção dos hopanos, optou-se por correlacionar as razões C_{27}/C_{29} ($\alpha\beta\beta$, 20R e 20S) com TPP/DIA, visto que estes são menos susceptíveis à biodegradação, e valores elevados desta razão são característicos de óleos lacustres salinos/salobros (Holba *et al.*, 2003).

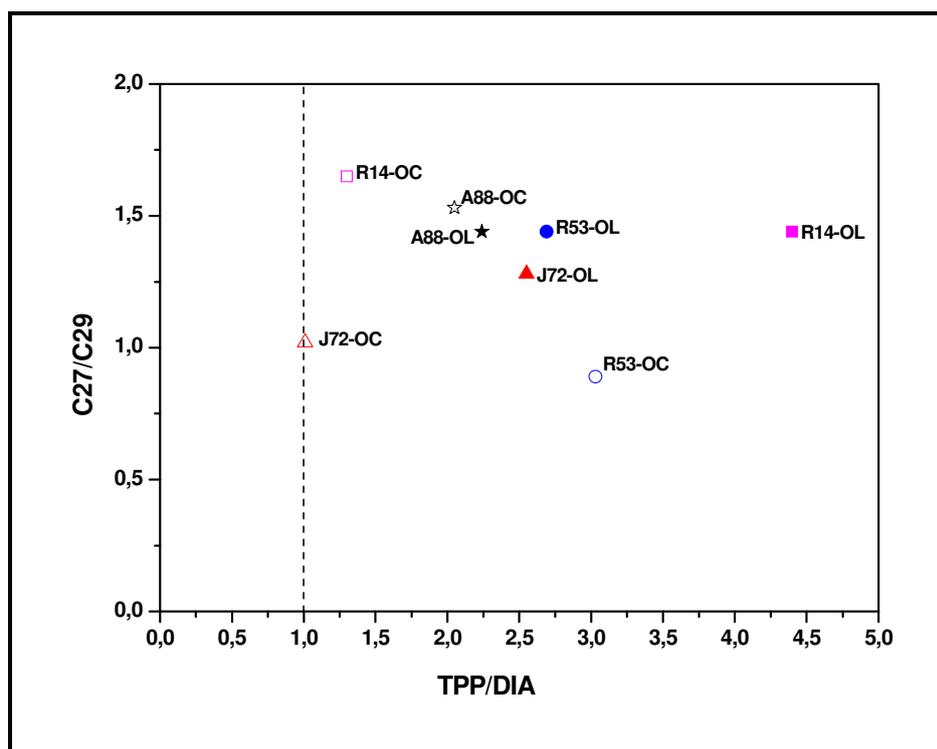


Figura 52. Correlação entre as razões TPP/DIA (m/z 259) e $C_{27}/C_{29} \alpha\beta$ (20S + 20R) (m/z 218).

Pela análise da Figura 52, podemos observar que as frações de biomarcadores livres e ocluídos apresentam parâmetros indicativos de óleos de origem lacustre salino/salobro (valores de TPP/DIA > 1 e predominância do C_{27} esterano em relação ao C_{29}). Óleos lacustres têm alta abundância de C_{27} esterano em relação ao C_{29} (Peter *et al.*, 2005). Esses resultados também podem ser observados pela análise dos cromatogramas de massas do íon m/z 218 (Figuras 53 e 54).

Os parâmetros de biomarcadores obtidos a partir dos HCs saturados ocluídos, por terem sofrido pouca ou nenhuma influência dos processos de biodegradação e maturação, são resultados mais robustos na interpretação dos parâmetros de origem (com exceção das amostras R14-OC e R53-OC). Portanto, estes parâmetros indicam que as amostras desse estudo apresentam características de óleos lacustres (abundância de C_{27} esteranos e TPP *versus* esteranos e diasteranos).

Biomarcadores livres

Biomarcadores ocluídos

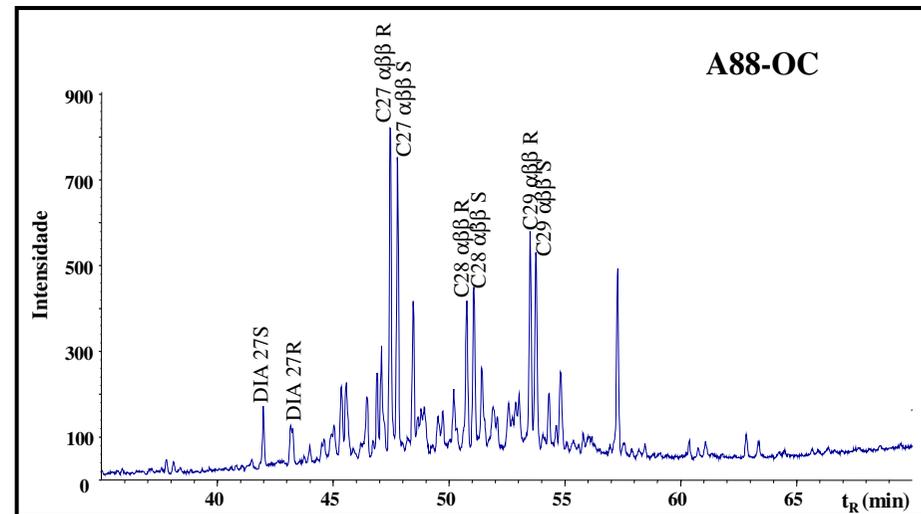
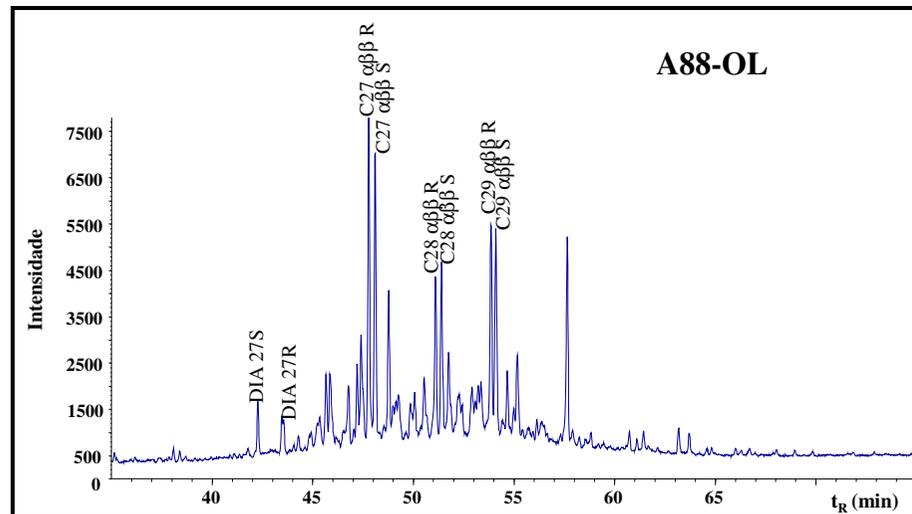
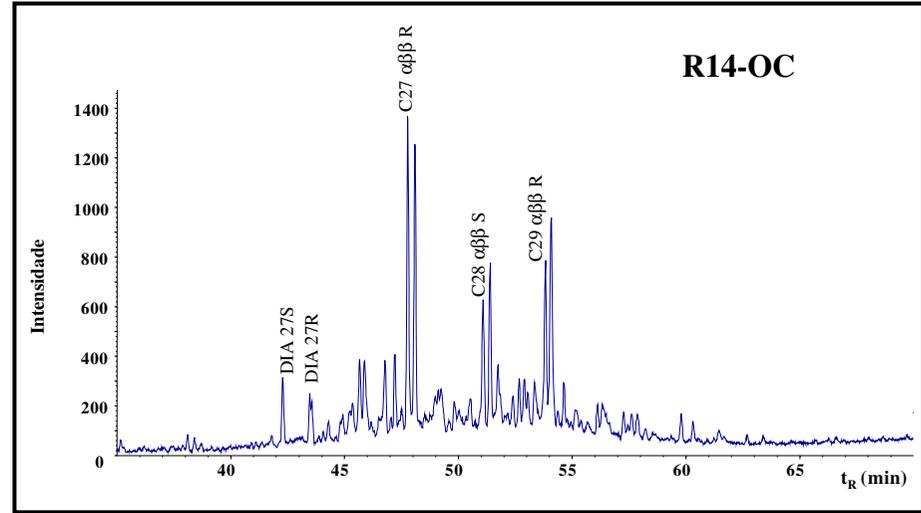
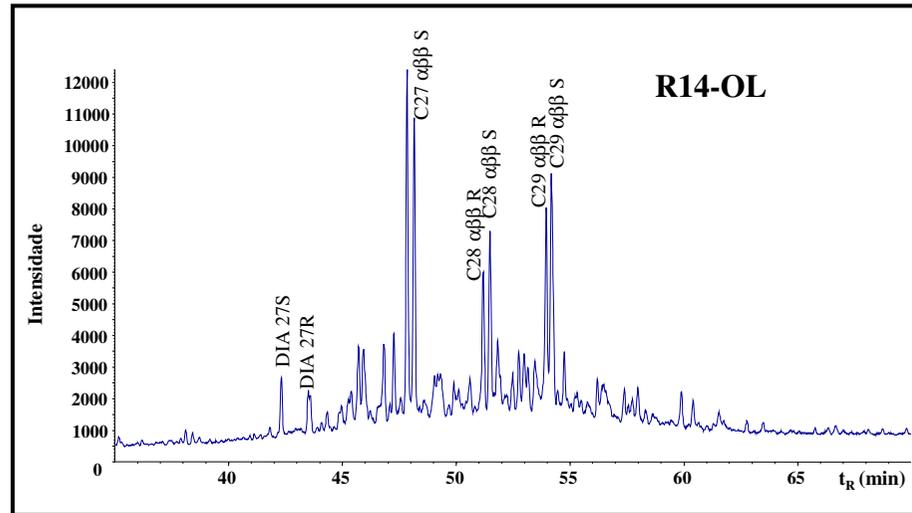


Figura 53. Cromatogramas de massas do íon m/z 218 das amostras R14 e A88.

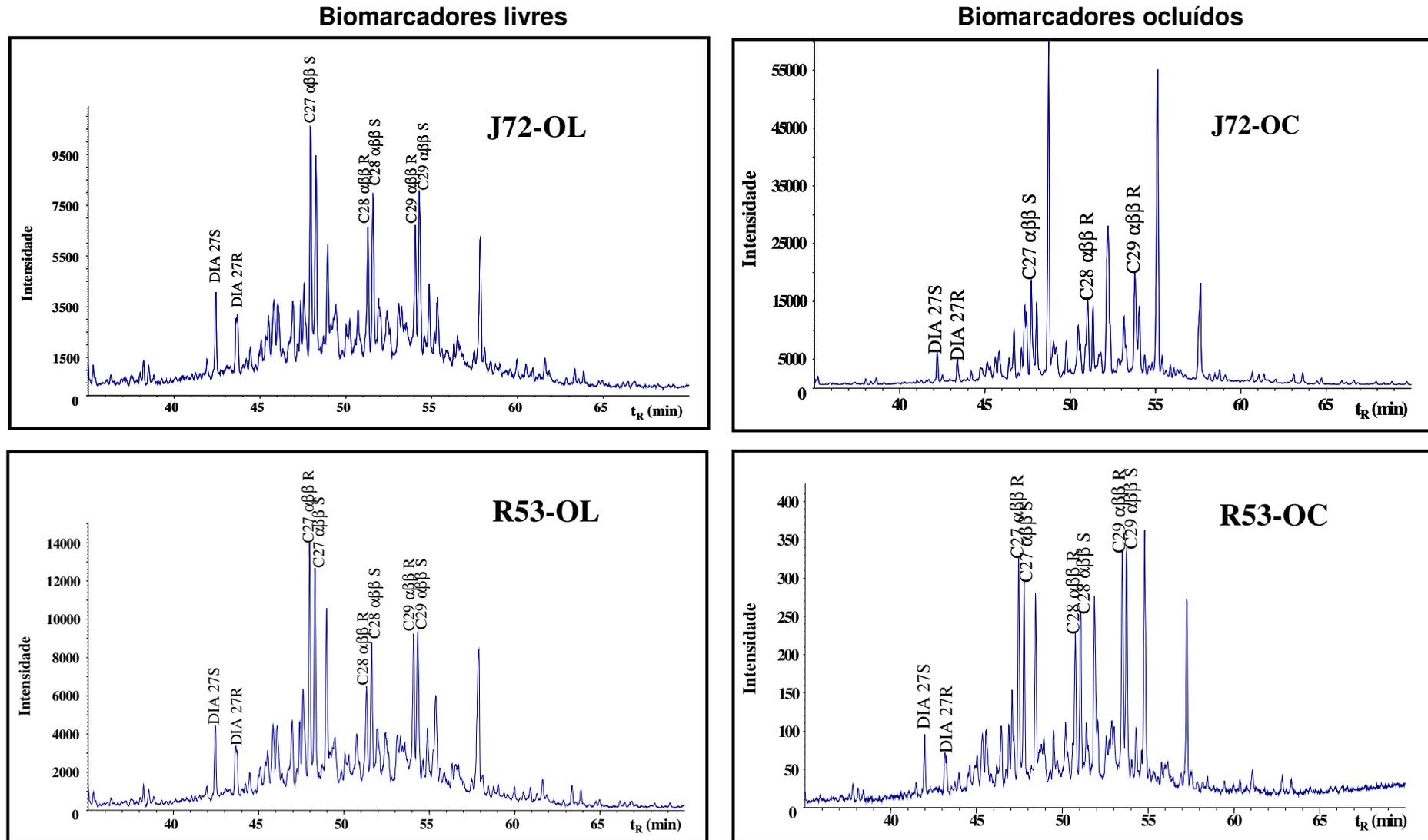


Figura 54. Cromatogramas de massas do íon m/z 218 das amostras J72 e R53.

Foram também correlacionadas as razões entre TPP/DIA e Tr26/Tr25 (Figura 55), já que este último não está afetado pelo processo de biodegradação como observado anteriormente na Figura 49. Pela análise da Figura 55, podemos observar que os óleos ocluídos pelas estruturas asfálticas são de origem lacustres e são menos afetados pelos efeitos da biodegradação.

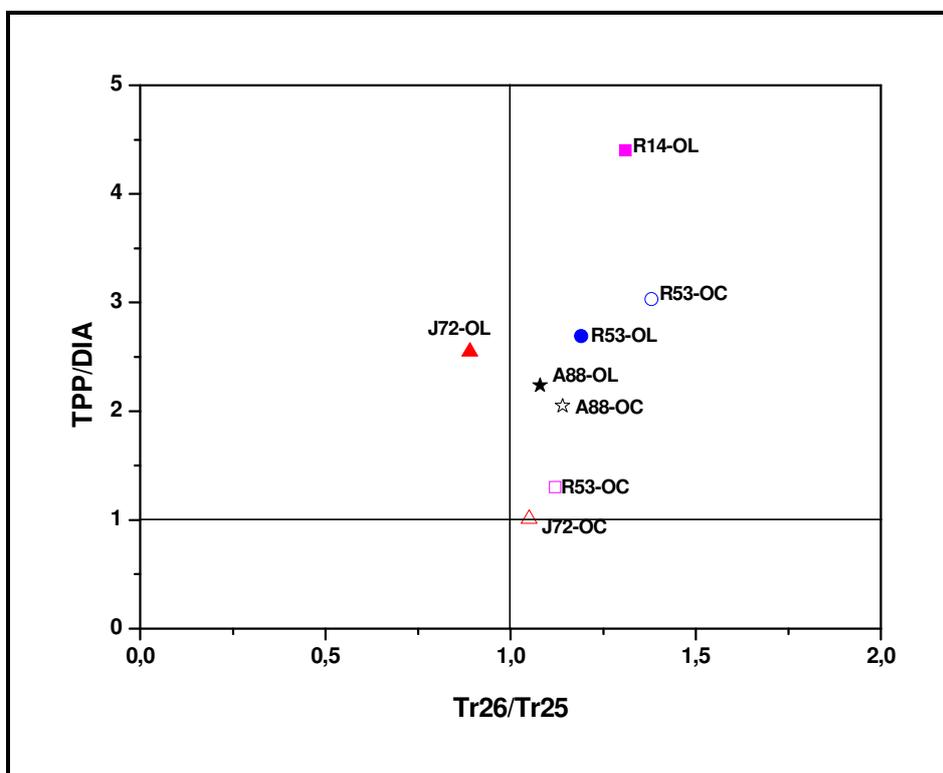


Figura 55. Correlação entre as razões TPP/DIA (m/z 259) e Tr26/Tr25 (m/z 191)

CAPÍTULO V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os biomarcadores, uma vez ocluídos pela estrutura asfáltica, são preservados da biodegradação que poderia acontecer no reservatório devido à proteção ao ataque de microorganismos.

A reação de desagregação das estruturas asfálticas foi eficiente, uma vez que liberou os biomarcadores ocluídos, e a eficácia do tratamento oxidativo pode ser avaliada através do branco da reação. Observou-se que os biomarcadores não podem ser retirados da estrutura dos asfaltenos somente com o uso do solvente da reação.

Estes biomarcadores ocluídos podem representar o óleo original derivado do querogênio retido dentro da estrutura asfáltica.

As frações de biomarcadores ocluídas possuem uma quantidade significativa de *n*-alcanos, distribuídos, pelo menos, numa faixa de $nC_{15} - nC_{35}$. Os resultados foram mais expressivos para a amostra R14, a qual está num estágio severo de biodegradação, não tendo *n*-alcanos lineares nas frações de biomarcadores livres. Porém, na fração de biomarcadores ocluídos pelo asfalteno deste óleo, observou-se que os *n*-alcanos foram preservados.

Os resultados da amostra J72 podem ser considerados excelentes quanto à oclusão de biomarcadores, pois os mesmos podem ser considerados do óleo original. Isto porque os biomarcadores ocluídos apresentam uma distribuição típica de betume, presente no cromatograma de massas do íon m/z 217. Neste caso a oclusão dos biomarcadores pode ter ocorrido durante o craqueamento do querogênio na fase diagenética.

O composto 25-norhopano, que é considerado característico de óleos degradados, está presente tanto na fração de biomarcadores livres e ocluídos. Portanto, este composto pode estar presente no óleo original em baixas concentrações que aumentam com o aumento da biodegradação.

De uma maneira geral, as frações de biomarcadores ocluídos tendem a ter um perfil de menor evolução térmica, uma vez que as reações de isomerização são mais difíceis de ocorrer dentro da estrutura asfáltica, devido à proteção termocatalítica.

Em relação à origem dos biomarcadores livres e ocluídos, observou-se que ambas as frações apresentam características típicas de óleos lacustres, com exceção da amostra R14-OL. Para essa amostra, a fração de biomarcadores livres apresenta um perfil distinto das demais, provavelmente produzido pela biodegradação que afeta grandemente as características geoquímicas dos óleos.

CAPÍTULO VI. CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

Através do estudo de oxidação branda de asfaltenos precipitados de quatro amostras de óleo cru brasileiro, foram liberados os óleos originais ocluídos em sua estrutura. Estes óleos ocluídos mantêm suas características originais quanto à fonte, maturação e biodegradação. Observou-se que os *n*-alcanos foram protegidos pela estrutura asfáltica enquanto nos óleos livres, estes se encontravam degradados em sua quase totalidade.

Os parâmetros de maturação também foram alterados com a biodegradação da fração de biomarcadores livres, enquanto nos óleos ocluídos e protegidos, os biomarcadores apresentam perfil característico de óleos pouco evoluídos termicamente.

Quanto aos parâmetros de origem, recomenda-se a análise preferencial dos óleos ocluídos, visto serem mais representativos do óleo original por não terem sofrido alteração por maturação ou biodegradação.

O estudo dos biomarcadores ocluídos na estrutura asfáltica de óleos biodegradados se mostrou uma ferramenta valiosa na interpretação dos parâmetros geoquímicos, pois os parâmetros são mais próximos das condições originais.

Portanto, o estudo de biomarcadores ocluídos e liberados pela oxidação branda aprimoraram de modo significativo a avaliação geoquímica (origem, evolução térmica, biodegradação) de óleos biodegradados.

***CAPÍTULO VII. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS
FUTUROS***

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A proposta inicial deste trabalho foi verificar a possibilidade de liberar biomarcadores enovelados pelos asfaltenos visando contribuir para o desenvolvimento de novas ferramentas para análise de óleos intensamente biodegradados.

Os objetivos foram atingidos e durante todo o desenvolvimento do trabalho novas propostas de estudos foram sendo levantadas, entre elas:

- análise de *n*-alcanos de elevada massa molecular ($>C_{40}$) ;
- eficácia do tratamento oxidativo através da análise do produto de oxidação dos asfaltenos; possibilidade de se estudar a estrutura dos asfaltenos através dos produtos de oxidação parcial e correlacioná-la à capacidade de oclusão de biomarcadores;
- análise isotópica dos biomarcadores liberados;
- garantir que a metodologia analítica é exata, reprodutível e flexível sobre uma faixa específica para os compostos a serem analisados;
- avaliação da oclusão sobre os parâmetros de migração primária e secundária.

Com isso, espera-se que processos tais como misturas de óleos, diagnóstico de correlação óleo-rocha geradora, compartimentação de reservatórios e eventos de biodegradação intercalados com novos episódios de migração e preenchimentos de reservatórios, sejam interpretados a partir de indicadores geoquímicos moleculares derivados desses biomarcadores “preservados”.

CAPÍTULO VIII. REFERÊNCIAS

8 REFERÊNCIAS

- Aarssen, B.G.K.; Bastow, T.P.; Alexander, R.; Kagi, R.I. (1999) Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* 30, 1213-1227.
- Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M.A.; Piñate, J.; Amorin, A.; Diaz, M.; Silva, P. (1997) Observations about the structure and dispersion of petroleum asphaltene aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization. *Energy & Fuels* 11, 774-778.
- Aitken, C.M.; Jones, D.M.; Larter, S.R. (2004) Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs. *Nature* 431, 291-294.
- 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* 32, 181-191.
- Ali, F.; Ghaloum, N.; Hauser, A. (2005) Structure representation of asphaltene GPC fractions derived from Kuwaiti residual oils. *Energy & Fuels* 1-8.
- Aquino Neto, F.R.; Restlé, A.; Connan, J.; Albrecht, P. (1982) Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleums. *Tetrahedron Letters* 23, 2027-2030.
- Arfaoui, A.; Montacer, M.; Kamoun, F.; Rigane, A. (2007) Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: A case study of Ypresian source rocks in central-northern Tunisia. *Marine and Petroleum Geology* 24, 566-578.
- Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M.; Murata, S.; Momura, M. (1999) Structure and reactivity of petroleum derived asphaltene. *Energy & Fuels* 13: 287-296.
- Badre, S.; Gonçalves, C.C.; Norinaga, K.; Gustavson, G.; Mullins, O.C. (2006) Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel* 85, 1-11.

- Behar, F.; Penteado, H.L.B.; Lorant, F.; Budzinski, H. (2006) Study of biodegradation process along the Carnaubais trend, Potiguar Basin (Brazil) - Part 1. *Organic Geochemistry* 37, 1042-1051.
- Bennett, B.; Fustic, M.; Farrimond, P.; Huang, H.; Larter, S.R. (2006) 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry* 37, 787-797.
- Bennett, B.; Olsen, S.D. (2007) The influence of source depositional conditions on the hydrocarbon and nitrogen compounds in petroleum from central Montana, USA. *Organic Geochemistry* 38, 935–956.
- Betougeff, M.A.; Byramjee, R.J. (1994) Chemical constitution of asphaltenes. In: *Asphalts and Asphaltenes I*. Chapter 3, T.F. Yen, G.V. Chilingarian (eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Blanc, P.; Connan, J. (1992) Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study. *Organic Geochemistry* 18, 813-828.
- Bost, F.D.; Frontera-Suau, R.; McDonald, T.J. (2001) Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. *Organic Geochemistry* 32, 105-114.
- Bowden, S.A.; Farrimond, P.; Snape, C.E.; Love, G.D. (2006) Compositional differences in biomarker constituents of the hydrocarbon, resin, asphaltene and kerogen fractions: An example from the Jet Rock (Yorkshire, UK). *Organic Geochemistry* 37, 369-383.
- Bray, E.E.; Evans, E.D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.
- Cagniant, D.; Nosyrev, I.; Cebolla, V.; Vela, J.; Membrado, L.; Gruber, R. (2001) Structural modifications of petroleum asphaltenes by reductive alkylation investigated by TLC-FID. *Fuel* 80, 107-115.
- Calemma, V.; Iwanski, P.; Nali, M.; Scotti, R.; Montanari, L. (1995) Structural characterization of asphaltenes of different origins. *Energy & Fuels* 9, 225-230.

- Calemma, V.; Rausa, R.; D'Antona, P.; Montanari, L. (1998) Characterization of asphaltenes molecular structure. *Energy & Fuels* 12, 422-428.
- Chen, J.; Liang, D.; Wang, X.; Zhang, N.; Song, F.; Deng, C.; Shi, X.; Jin, T.; Xiang, S. (2003) Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oilfield, Junggar Basin, Northwest China. Part I: genetic potential of source rocks, features of biomarkers and oil sources of typical crude oils. *Organic Geochemistry* 34, 889-909.
- Chicarelli, M.I.; Aquino Neto, F.R.; Albrecht, P. (1988) Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpane series in immature Brazilian shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1955-1959.
- Chosson, P.; Lanau, C.; Connan, J.; Dessort, D. (1991) Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. *Nature* 351, 640-642.
- De Grande, S.M.B.; Aquino Neto, F.R.; Mello, M.R. (1993) Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry* 20, 1039-1047.
- Del Río, J.C.; Martín, F.; González-Vila, F.J.; Verdejo, T. (1995) Chemical structural investigation of asphaltene kerogens by pyrolysis-methylation. *Organic Geochemistry* 23, 1009-1022.
- Dong, X.G.; Lei, Q.F.; Fang, W.J.; Yu, Q.S. (2005) Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta* 427, 149-153.
- Eglinton, G.; Scott, P.M.; Besky, T.; Burlingame, A.L.; Calvin, M. (1964) Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science* 145, 263-264.
- Ekweozor, C.M. (1984) Tricyclic terpenoid derivatives from chemical degradation reactions of asphaltenes. *Organic Geochemistry* 6, 51-61.
- Ekweozor, C.M. (1986) Characterization of the non-asphaltene products of mild chemical degradation of asphaltenes. *Advances in Organic Geochemistry* 10, 1053-1058.

- Elias, R.; Vieth, A.; Riva, A.; Horsfield, B.; Wilkes, H. (2007) Improved assessment of biodegradation extent and prediction of petroleum quality. *Organic Geochemistry* 38, 2111–2130.
- Farrimond, P.; Taylor, A.; Telnaes, N. (1998) Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Organic Geochemistry* 29, 1181-1197.
- Galarraga, F.; Márquez, G.; Reategui, K.; Martínez, A. (2007) Comparative study of crude oils from the Machete area in the Eastern Venezuelan Basin by pyrolysis of asphaltenes. *Journal Analytical Applied Pyrolysis* 80, 289-296.
- Gawel, I.; Bociarska, D.; Biskupski, P. (2005) Effect of asphaltenes on processing of heavy oils and residua. *Applied Catalysis A* 295, 89-94.
- Gawrys, K.L.; Kilpatrick, P.K. (2005) Asphaltenic aggregates are polydisperse oblate cylinders. *Journal of Colloid and Interface Science* 288, 325-334.
- Gonçalves, M.L.; Ribeiro, D.A.; Teixeira, A.M.R.F.; Teixeira, M.C. (2007) Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues. *Fuel* 86, 619-623.
- Grimalt, J.O.; Campos, P.G.; Berdie, L.; López-Quintero, J.O.; Navarrete-Reyes, L.E. (2002) Organic geochemistry of the oils from the southern geological Province of Cuba. *Applied Geochemistry* 17, 1-10.
- Hedberg H. D. (1968) Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 52, 736–750.
- Hofmann, I.C.; Hutchison, J.; Robson, J.N.; Chicarelli, M.I.; Maxwell, J.R. (1992) Evidence for sulphide links in a crude oil asphaltene and kerogens from reductive cleavage by lithium in ethylamine. *Organic Geochemistry* 19, 371-387.
- Holba, A.G.; Dzou, L.I.; Wood, G.D.; Ellis, L.; Adam, P.; Schaeffer, P.; Albrecht, P.; Greene, T.; Hughes, W.B. (2003) Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry* 34, 441-469.

- Holba, A.G.; Tegelaar, E.; Ellis, L.; Singletary, M.S.; Albrecht, P. (2000) Tetracyclic polyprenoids: indicators of freshwater (lacustrine) algal input. *Geology* 28, 251-254.
- Hong, E.; Watkinson, P. (2004) A study of asphaltene solubility and precipitation. *Fuel* 83, 1881-1887.
- Huang, H.; Bowler, B.F.J.; Oldenburg, T.B.P.; Larter, S.R. (2004) The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry* 35, 1619-1634.
- Hunt, M.J., 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*, New York, W.H. Freedman. 2nd.
- Jiang, C.; Larter, S.R.; Noke, K.J.; Snowdon, L.R. (2008) TLC-FID (Iatroscan) Analysis of Heavy Oil and Tar Sand Samples. *Organic Geochemistry* (2008), doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.01.013.
- Junhong, C.; Summons, R.E. (2001) Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biyang basin, China. *Organic Geochemistry* 32, 115-126.
- Justwan, H.; Dahl, B.; Isaksen, G.H. (2006) Geochemical characterization and genetic origin of oils and condensates in the South Viking Graben, Norway. *Marine and Petroleum Geology* 23, 213-239.
- Juyal, P.; Merino-Garcia, D.; Andersen, S.I. (2005) Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltenes. I. *Energy & Fuels* 19, 1272-1281.
- Klein, G.C.; Kim, S.; Rodgers, R.P.; Marshall, A.G. (2006) Mass spectral analysis of asphaltenes. II. Detailed compositional comparison of asphaltene deposits to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by ESI FT-ICR MS. *Energy & Fuels* 20, 1973-1979.
- Kruege, M.A.; Hubert, J.F.; Bensley, D.F.; Crelling, J.C., Akes, R.J.; Meriney, P.E. (1990) Organic geochemistry of a Lower Jurassic synrift lacustrine sequence, Hartford basin, Connecticut, USA. *Organic Geochemistry* 16, 689-701.

- León, O.; Rogel, E.; Espipdel, J.; Torres, G. (2000) Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy & Fuels* 14, 6-10.
- Liao, Z.; Geng, A. (2002) Characterization of nC_7 -soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes. *Organic Geochemistry* 33, 1477-1486.
- Liao, Z.; Geng, A.; Graciaa, A.; Creux, P.; Chrostowska, A.; Zhang, Y. (2006a) Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. *Organic Geochemistry* 37, 291-203.
- Liao, Z.; Graciaa, A.; Geng, A.; Chrostowska, A.; Creux, P. (2006b) A new low-interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structure. *Applied Geochemistry* 21, 833-838.
- Loh, W.; Mohamed, R.S.; Ramos, A.C.S. (1999) Aggregation of asphaltenes obtained from Brazilian crude oil aromatic solvents. *Petroleum Science and Technology* 17, 147-163.
- Mackenzie, A.S.; Wolff, G.A.; Maxwell, J.R. (1983) Fatty acids in some biodegraded petroleums. Possible origins and significance. In: *Advances in Organic Geochemistry 1983* (M. Bjørroy, C. Albrecht, C. Cornford, et al. eds), John Wiley & Sons, New York, pp. 637-649.
- Madge D.N.; Garner W.N. (2007) Theory of asphaltene precipitation in a hydrocarbon cyclone. *Minerals Engineering* 20, 387–394.
- Magnier, C.; Huc, Y. (1995) Pyrolysis of asphaltenes as a tool for reservoir geochemistry. *Organic Geochemistry* 23, 963-967.
- Mansoori, G.A. (1997) Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 17, 101-111.
- Mansoori, G.A.; Vazquez, D.; Shariaty-Niassar, M. (2007) Polydispersity of heavy organics in crude oils and their role in oil well fouling. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58, 375-390.

- Marynowski, L.; Zaton, M.; Simoneit, B.R.T.; Otto, A.M.O.J.; Grelowski, C.; Kurkiewicz, S. (2007) Compositions, sources and depositional environments of organic matter from the Middle Jurassic clays of Poland. *Applied Geochemistry* 22, 2456–2485.
- Matyasik, I.; Steezko, A.; Philp, R.P. (2000) Biodegradation and migrational fractionation of oils from the Eastern Carpathians, Poland. *Organic Geochemistry* 31, 11509-1523.
- Mello, M.R. (1988) *Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins*. Tese de Ph.D., Universidade de Bristol, 240p.
- Mello, M.R.; Maxwell, J.R. (1990) Organic Geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin, In: B.J. Katz (eds), *Lacustrine basin exploration : case studies and modern analogs*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 77-99.
- Mello, M.R.; Gaglianone, P.C.; Brassell, S.C.; Maxwell, J.R. (1988a) Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 205-223.
- Mello, M.R.; Telnaes, N.; Gaglianone, P.C.; Chiccarelli, M.I.; Brassel, S.C.; Maxwell, J.R. (1988b). Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry* 13, 31-45.
- Moldowan, J.M.; Fago, F.J.; Carlson, R.M.K.; Young, D.C.; Duyne, G.V.; Clardy, J.; Shoell, M.; Pillinger, C.T.; Watt, D.S. (1991) Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3333-3353.
- Moldowan, J.M.; Seifert, W.K.; Gallegos, E.J. (1985) Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Organic Geochemistry* 69, 1255-1268.

- Murray A.P.; Edwards D.; Hope J.M.; Boreham C.J.; Booth W.E.; Alexander R.A.; Summons R.E. (1998) Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons. *Organic Geochemistry* 29, 1199–1214.
- Nytoft, H.P.; Bojesen-Koefoed, J.A.; Christiansen, F.G. (2000) C₂₆ and C₂₈-C₃₄ 28-norhopanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry* 31, 25-39.
- Peng, P.; Fu, J.; Sheng, G. (1999a) Ruthenium-ions-catalized oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution. *Energy & Fuels* 13, 266-277.
- Peng, P.; Morales-Izquierdo, A.; Lown, E.M.; Strausz, O.P. (1999b) Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens. *Energy & Fuels* 13, 248-265.
- Peng, P.; Morales-Izquierdo, A.; Hogg, A.; Strausz, O.P. (1997) Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy & Fuels* 11, 1171-1187.
- Penteado, H.L.B.; Lopes, J.P. Application of distillation data for the estimation on mass losses in biodegraded oils: a new approach. In: *The 23rd International Meeting on Organic Geochemistry*, Torquay, Inglaterra, 2007.
- Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, 2nd Edition, Vol.1, Cambridge University Press, 2005.
- Peters, K.E. (2000) Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* 31, 497-507.
- Peters, K.E.; Snedden, J.W.; Sulaeman, A.; Sarg, J.F.; Enrico, R.J. (2000) A new geochemical-stratigraphic model for the Mahakam Delta and Makassar slope, Kalimantan, Indonesia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 84, 12-44.
- Peters, K.E.; Moldowan, J.M.; McCaffrey, M.A.; Fago, F.J. (1996) Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic geochemistry* 24, 765-783.

- Peters, K.E.; Moldowan, J.M. (1993) *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc.
- 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* 17, 47-61.
- Peters, K.E.; Moldowan, J.M.; Sundararaman, P. (1990) Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. *Organic Geochemistry* 15, 249-265.
- Pieri, N.; Jacquot, F.; Mille, G.; Planche, J.P.; Kister, J. (1996) GC-MS identification of biomarkers in road asphalts and in their parent crude oils. Relationships between crude oil maturity and asphalt reactivity towards weathering. *Organic Geochemistry* 25, 51-68.
- Rubinstein I.; Sieskind O.; Albrecht P. (1975) Rearranged steranes in a shale: occurrence and simulated formation. *Journal Chemical Society, Perkin Transaction I*, 1833-1836.
- Rullkötter, J.; Spiro, B.; Nissenbaum, A. (1985) Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate sources in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1357-1370.
- Santos Neto, E.V.; Hayes, J.M.; Takaki, T. (1998) Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, northeastern Brazil. *Organic Geochemistry* 28, 361-381.
- Seidl, P.R.; Chrisman, E.C.A.N.; Carvalho, C.C.V.; Leal, K.Z.; Menezes, S.M.C.D. (2004) NMR Analysis of asphaltenes separated from vacuum residues by selected solvents. *Journal of Dispersion Science and Technology* 25, 349-353.
- Seifert, W.K.; Moldowan, J.M. (1986) Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R.B. (eds), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, Elsevier, Amsterdam, pp. 261-290.

- Seifert, W.K.; Moldowan, J.M. (1980) The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth* 12, 229-237.
- Seifert, W.K.; Moldowan, J.M. (1979) The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 111-126.
- Solevic, T.; Stojanovic, K.; Bojesen-Koefoed, J.; Nytoft, H.P.; Jovancicevic, B.; Vitorovic, D. (2008) Origin of oils in the Velebit oil–gas field, SE Pannonian Basin, Serbia – Source rocks characterization based on biological marker distributions. *Organic Geochemistry* 39, 118–134.
- Speight, J.G. (1999). The Chemistry and Technology of Petroleum. Marcel Dekker Inc., New York. 3rd Edition.
- Speight, J.G. (1994) Chemical and Physical Studies of Petroleum Asphaltenes. In: *Asphalts and Asphaltenes, I*. Chapter 2, T.F. Yen, G.V. Chilingarian (eds.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Speight, J.G. (2004) Petroleum Asphaltenes Part 2: The Effect of Asphaltenes and Resin Constituents on recovery and Refining Processes. *Oil & Gas Science and Technology* 59, 479-488.
- Strausz, O.P.; Peng, P.; Murgich, J. (2002) About the colloidal nature of asphaltene and the MW of covalent monomeric units. *Energy & Fuel* 16, 809-822.
- Strausz, O.P.; Mojelsky, T.W.; Faragi, F.; Lown, E.M. (1999) Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications. *Energy & Fuels* 13, 207-227.
- Strausz, O.P.; Mojelsky, T.W.; Low, E.M. (1992) The molecular structure of asphaltenes: an unfolding story. *Fuel* 71, 1355-1363.
- ten Haven, H.L.; de Leeuw, J.W.; Rullkötter, J.; Sinninghe Damsté, J.S. (1987) Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641-643.

Tissot, B.P.; Welte, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition. Berlin, Springer-Verlag, 1984.

Volkman, J.K.; Alexander, R.; Kagi, R.I.; Woodhouse, C.W. (1983) Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 785-794.

Waples, D.W.; Machihara, T. (1991) Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *AAPG Methods in Exploration Series* 9, 1-76.

ANEXO

Artigo aceito para publicação:

ORGANIC GEOCHEMISTRY



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Organic Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/orggeochem

Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes

Taís F. Silva^{a,*}, Débora A. Azevedo^a, Mário D. Rangel^b, Rosane A. Fontes^b,
Francisco R. Aquino Neto^a

^a Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Ilha do Fundão, CT, Bl A, Sl 607, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil

^b Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo, A. Miguez CENPES/PETROBRAS – Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 September 2007

Received in revised form 7 March 2008

Accepted 20 March 2008

Available online xxx

ABSTRACT

The structural features of asphaltenes enable them to occlude other molecules such as biomarkers. This could hinder the secondary alteration of biomarkers that occurs in oil reservoirs, which would, therefore, be considered to be remnants of the "original oil". Asphaltenes from Brazilian crude oils were obtained and submitted to oxidative treatment to disrupt their structure, releasing the trapped oil. The released hydrocarbons were compared with those from the original crude oil, and used to evaluate the alteration of the oils, especially as a result of biodegradation. The crude oils are depleted in *n*-alkanes, an effect usually related to biodegradation. However, the released products from the corresponding asphaltenes have *n*-alkane distributions from C₁₅ to C₃₅, suggesting protection from biodegradation that is probably related to encapsulation by the asphaltene network. The *m/z* 191 chromatograms showed different relative intensities for tricyclic terpanes in the associated crude and released oils. They are less abundant than the hopanes in *m/z* 191 mass chromatograms of the hydrocarbons released from the asphaltenes. The occluded saturated hydrocarbons are suggested to represent the original oil derived from kerogen, retained and protected against alteration inside asphaltenes over geological time.

© 2008 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Asphaltenes, which can be considered as the fragments of kerogen, and which appear to be equivalent to the most labile part of the respective kerogen in oil reservoirs (Geng and Liao, 2002), are important constituents of crude oils, particularly heavy or viscous oils. The term is defined operationally; asphaltenes are defined to be toluene soluble and *n*-heptane (or *n*-pentane) insoluble macromolecules (Badre et al., 2006). This definition is in a sense arbitrary, as the molecular structure of asphaltenes varies significantly, depending on their origin and method of oil recovery (Rahmani et al., 2005). At present, molecular sizes and weights of asphaltene macromolecules are unclear. In general, they possess fused aromatic rings, small aliphatic side chains and polar heteroatom-containing functional groups

(e.g., carboxylic acid, carbonyl, phenol, pyrrole and pyridine) capable of donating or accepting protons inter- and intramolecularly (Gawrys and Kilpatrick, 2005). In addition, their polarity and complex structure lead to self-association, flocculation and precipitation during the course of heavy oil processing (Speight, 2004; Gawel et al., 2005; Gonçalves et al., 2007).

Biodegradation of crude oils in reservoirs leads to a decrease in paraffin content and an increase in oil density, acidity and viscosity, with economic consequences for production and refining operations (Larter et al., 2003). Although the actual process involved in in-reservoir biodegradation of crude oils remains largely obscure, the effects on the composition and physical properties are well known (Sun et al., 2005). The strong modification of the molecular fingerprints and parameters in degraded oils makes source or maturity identification using molecular profiles inconclusive or ambiguous (Sun et al., 2005). Partially biodegraded mature oils often resemble low maturity

* Corresponding author. Tel./fax: +55 21 22603967.

E-mail address: taisfreitas@iq.ufrj.br (T.F. Silva).

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](#)