

APLICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS COMO
PARÂMETROS DE MATURAÇÃO

Carla Campos Pinheiro

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

Aprovada por:

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

Dra. Silvana Maria Barbanti, D.Sc.

Dr. Luiz Antônio Freitas Trindade, Ph.D.

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

Prof. Alexandre Gonçalves Evsukoff, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2007

PINHEIRO, CARLA CAMPOS

Aplicação dos hidrocarbonetos
poliaromáticos como parâmetros de maturação.

[Rio de Janeiro] 2007.

XVI, 214p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Civil, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Hidrocarbonetos poliaromáticos
2. Maturação
3. Biomarcadores
4. Petróleo

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“Grandes realizações são possíveis quando se dá atenção aos pequenos começos”

Lao Tse

A meus pais, por toda a dedicação e amor.

AGRADECIMENTOS

A meus pais e minhas irmãs, por todo apoio, carinho e compreensão ao longo de todos esses anos.

Em especial para meu marido Francisco, que esteve sempre ao meu lado me apoiando nos momentos mais difíceis, e meu filho João Pedro, razão de todos os meus objetivos.

Ao professor Luis Landau pela oportunidade de cursar o curso de Sistemas Petrolíferos, altamente qualificado.

A Dra. Silvana Maria Barbanti pelo valioso apoio em todos os momentos, orientação, dedicação e paciência que foram imprescindíveis para execução deste trabalho e desenvolvimento profissional.

Ao Dr. Luiz Antonio Freitas Trindade, gerente da Gerência de Geoquímica, por permitir a realização do meu trabalho na gerência da Geoquímica.

A minha tia Eluciene pela paciência e compreensão nos momentos difíceis.

Ao amigo Ruy Costa pela motivação e força ao longo desses anos.

Aos químicos. Rosane, Rafael, Alexandre e Wagner por se revelarem grandes amigos.

A todos os técnicos do CEGEQ que me ajudaram no desenvolvimento da pesquisa: Michelle Gama, Patrícia, Márcia, Jorge, Eduardo, Maurílio, Michele Pires, Verinha, Beth, Gilberto, Heloísa, Rosiane, Alfredo e Baltazar.

Aos técnicos. Ronaldo, Cleiton, Joselito e Leon do laboratório de PVT que também me ajudaram no desenvolvimento do trabalho.

As amigas Keila, Orlani e Elinete pelo apoio e por estarem sempre prontas para o que eu precisasse.

Meu imenso agradecimento ao pesquisador Fernando Pulgati do Lab2m, COPPE, UFRJ, pela disponibilidade e pelo suporte no tratamento estatístico dos dados.

As amigas Carol e Renata que também contribuíram no tratamento estatístico para a finalização deste trabalho.

Aos funcionários do Lamce, em especial Mônica, Sérgio e Magda e da Secretaria de Pós-Graduação da COPPE, Jairo e Bete.

A ANP/PRH02 pelo apoio financeiro indispensável à realização deste trabalho.

A Petrobrás S. A. pela liberação dos dados e pela oportunidade recebida de realizar meu trabalho.

Em fim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a execução desse trabalho.

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

APLICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS COMO PARÂMETROS DE MATURAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO

Carla Campos Pinheiro
Setembro/2007

Orientadores: Luiz Landau
Silvana Maria Barbanti

Programa: Engenharia Civil

Os hidrocarbonetos poliaromáticos são compostos presentes na matéria orgânica sedimentar e alguns deles possuem precursores naturais, sua formação e ocorrência são de grande interesse geoquímico. O objetivo deste trabalho foi estudar as distribuições de dois tipos principais de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e seus alquilados, os naftalenos e os fenantrenos por serem constituintes ubíquos em sedimentos e em amostras de petróleo, além disso, correlacioná-los com os parâmetros geoquímicos de maturação.

As amostras de óleos foram coletadas em condições especiais, PVT, para maior preservação dos naftalenos e fenantrenos, e foram submetidas a análises geoquímicas de rotina. Com os resultados dos dados obtidos de razões de biomarcadores e de HPAs utilizou-se uma técnica estatística conhecida como Análise de Componentes Principais para se obter correlações entre os diversos parâmetros de biomarcadores e de HPAs, e com o modelo de análise de variância, outra técnica estatística, foi possível retirar o efeito fixo de grupo que apresentavam as amostras estudadas.

Com essas correlações obtidas foi possível avaliar quais parâmetros de HPAs podem ser utilizados como mais uma ferramenta para a determinação do grau de maturação.

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

APPLICATION OF POLYAROMATICS HYDROCARBON AS MATURITY
PARAMETERS

Carla Campos Pinheiro.

September/2007

Advisers: Luiz Landau

Silvana Maria Barbanti

Department: Civil Engineering

The polyaromatic hydrocarbons are compounds present in the sedimentary organic matter and some of them derive from natural precursors. Their formation and occurrence are of geochemical interest. The objective of this work was to study the distributions of two main types of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), naphthalenes and phenanthrenes, and their methyl-substituted isomers, due to their ubiquitous presence in sediments and petroleum samples, as well as, to correlate these compounds with the maturity geochemical ratios.

The oil samples were collected in a special condition, PVT, for greatest preservation of naphthalenes and phenanthrenes, and were submitted to geochemical analyses. Analytical data, biomarkers and PAH ratios, were treated using statistics technique called Component Main Analysis to obtain correlations among the several biomarkers and PAH ratios, and using the variance analysis model, other statistical technique, to remove the fixed group effect among the samples studied.

Furthermore, based on those correlations it was possible to evaluate which PAH ratios can be used as a tool for determining the level of maturation.

ÍNDICE DO TEXTO

Índice de figuras.....	xi
Índice da Tabelas.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivo.....	1
1.3. Apresentação do trabalho.....	2
2. A GEOQUÍMICA DOS HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS (NAFTALENOS E FENANTRENOS) E DOS BIOMARCADORES.....	3
2.1 Introdução.....	3
2.2 Hidrocarbonetos poliaromáticos. naftalenos e fenantrenos.....	4
2.2.1 Naftalenos.....	4
2.2.2. Fenantrenos.....	9
2.3 Biomarcadores.....	13
2.3.1. Terpanos.....	13
2.3.2. Esteranos.....	14
2.3.3. Esteróides aromáticos.....	15
2.4 Processo de maturação.....	16
2.4.1. Processo de maturação em hidrocarbonetos poliaromáticos: naftalenos e fenantrenos.....	21
2.4.1.1. Razão MNR.....	23
2.4.1.2. Razão DNR.....	24
2.4.1.3. Razão DNR-2, DNR-3, DNR-4 e DNR-5.....	24
2.4.1.4. Razão TNR-1.....	25
2.4.1.5. Razão TNR-2.....	25
2.4.1.6. Razão TMNr.....	26
2.4.1.7. Razão TeMNr.....	26
2.4.1.8. Razão PMNr.....	26
2.4.1.9. Razão MPR.....	27
2.4.1.10. Razão DPR.....	27
2.4.1.11. Razão MPI-1.....	28
2.4.1.12. Razão MFI.....	28

2.4.1.13. Razão MPI-2.....	29
2.4.1.14. Razões MPR-1 e MPR-9.....	29
2.4.1.15. Razões MPR-2 e MPR-3.....	30
2.4.1.16. Razão PP-1.....	30
2.4.1.17. Razão PP-2.....	31
2.4.2. Alguns dos parâmetros de biomarcadores utilizados na Avaliação da maturação	33
2.4.2.1 razão de isomerização dos homohopanos 22S/(22S+22R).....	34
2.4.2.2. Razão moretanos/hopanos.....	35
2.4.2.3. Razão terpanos tricíclicos/17 α -hopanos.....	36
2.4.2.4. Razão Ts/(Ts+Tm).....	36
2.4.2.5. Razão C ₂₉ Ts/ (C ₂₉ hopano+ C ₂₉ Ts).....	37
2.4.2.6. Razão do C ₂₉ $\alpha\alpha$ 20S/(20S +20R) esteranos.....	38
2.4.2.7. Razão dos C ₂₉ $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) esteranos.....	39
2.4.2.8. Razão de aromatização dos esteróides monoaromáticos TA/(MA+TA).....	39
2.4.2.9. Razão MA(I)/MA(I+II).....	42
2.4.2.10. RAZÃO TA(I)/TA(I+II).....	43
2.4.2.11. Razão C ₂₆ triaromático 20S/(20S+R).....	44
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	45
3.1 Amostras.....	45
3.2 Separação do gás presente no óleo nas amostras de petróleo.....	46
3.3 Padrões.....	47
3.4 Procedimentos e técnicas cromatográficas.....	47
3.4.1Cromatografia líquida gravimétrica.....	48
3.4.2 Cromatografia gasosa (CG).....	50
3.4.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).....	51
3.4.4 Isótopos estáveis de carbono.....	57
4. RESULTADOS.....	58
4.1 Tratamento estatísticos dos dados.....	63
4.2. Análise dos dados considerando os parâmetros de HPAs e saturados.....	68
4.2.1. Hidrocarbonetos poliaromáticos correlacionados com biomarcadores saturados e aromáticos.....	71
4.2.2. Hidrocarbonetos poliaromáticos versus biomarcadores saturados.....	84

4.3. Análise dos dados considerando os parâmetros de HPAs e biomarcadores aromáticos.....	103
4.3.1. Hidrocarbonetos poliaromáticos correlacionados com biomarcadores aromáticos.....	106
4.3.2. Hidrocarbonetos poliaromáticos versus biomarcadores aromáticos.....	115
5. CONCLUSÃO.....	120
SUGESTÃO.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
ANEXOS.....	130
Anexo I. Sumário Geoquímico (Óleos).....	131
Anexo II. Sumário Geoquímico (Naftalenos e Fenantrenos).....	144
Anexo III. Cromatogramas de massas dos naftalenos e fenantrenos.....	157
Anexo IV. Cromatogramas de massas dos biomarcadores aromáticos.....	198

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama ternário mostrando a composição geral de 636 óleos crus. hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas mais asfaltenos (modificado de TISSOT & WELT, 1984).....	3
Figura 2.2: Estrutura do naftaleno, com indicação das posições alfa e beta e numeração dos carbonos.....	6
Figura 2.3.: Cromatograma de massas m/z 142 mostrando o padrão de distribuição dos metilnaftalenos.....	7
Figura 2.4.: Cromatograma de massas m/z 156 mostrando o padrão de distribuição dos dimetilnaftalenos.....	7
Figura 2.5. Cromatograma de massas m/z 170 mostrando o padrão de distribuição dos trimetilnaftalenos.....	8
Figura 2.6. Cromatograma de massas m/z 184 mostrando o padrão de distribuição dos tetrametilnaftalenos.....	8
Figura 2.7. Cromatograma de massas m/z 198 mostrando o padrão de distribuição dos pentametilnaftalenos.....	9
Figura 2.8 Estrutura do fenantreno, com indicação das posições alfa e beta e numeração dos carbonos.....	11
Figura 2.9. Cromatograma de massas m/z 192 mostrando o padrão de distribuição dos metilfenantrenos	11
Figura 2.10. Cromatograma de massas m/z 206 mostrando o padrão de distribuição dos dimetilfenantrenos.....	12
Figura 2.11. Cromatograma de massas m/z 220 mostrando o padrão de distribuição dos trimetilfenantrenos.....	12
Figura 2.12. Estruturas moleculares dos terpanos esteranos.....	16
Figura 2.13. Estrutura molecular do esteróide monoaromático.....	16
Figura 2.14. Esquema geral da evolução da matéria orgânica, de sedimentos depositados recentemente até a zona metamórfica. CH: carboidratos, AA: aminoácidos, FA: ácidos fúlvicos, HA: ácidos húmicos, L: lipídios, HC hidrocarbonetos (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).....	18
Figura 2.15. Diagrama dos parâmetros de maturação dos biomarcadores em relação à janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação (modificado de PETERS <i>et al.</i> , 2005).....	20

Figura 2.16. Diagrama dos parâmetros de maturação dos HPA em relação à janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação.....	21
Figura 2.17. Variação das razões MPR-1, MPR-9, MPR-2 e MPR-3 com a profundidade (modificado de RADKE <i>et al.</i> , 1982a).....	30
Figura 2.18. Cromatogramas de massas para biomarcadores na fração de saturados, m/z 191 e m/z 217 (modificado de Peters <i>et al.</i> , 2005).....	35
Figura 2.19. Comparação de cromatogramas de massas dos terpanos (m/z 191) de óleos com diferentes níveis de maturação (modificado de PETERS <i>et al.</i> , 2005).....	37
Figura 2.20. Cromatograma m/z 191 de dois grupos de óleos, produzido e derramado, mostrando os hopanos rearranjados, 18 α -30-norneohopano e 17 α -diahopano (C ₂₉ Ts e C ₃₀ , respectivamente; modificado de PETERS <i>et al.</i> , 2005).....	38
Figura 2.21. Conversão dos esteróides C ₂₉ -monoaromáticos a C ₂₈ -triaromáticos durante a maturação térmica.....	40
Figura 2.22. Cromatograma de massas m/z 253 para os esteróides aromáticos (modificado de PETERS <i>et al.</i> 2005).....	41
Figura 2.23. Cromatograma de massas m/z 231 para os esteróides aromáticos (modificado de PETERS <i>et al.</i> 2005).....	42
Figura 2.24. Conversão do grupo II esteróide monoaromático a grupo I esteróide monoaromático durante a maturação térmica.....	43
Figura 2.25. Conversão do grupo II a grupo I dos esteróides triaromáticos pela clivagem da cadeia lateral durante a maturação térmica	44
Figura 3.1. Fluxograma dos procedimentos para análise do óleo realizada na Gerência de Geoquímica.....	48
Figura 3.2. Sistema cromatográfico para Cromatografia Gasosa (AQUINO NETO e NUNES, 2003).....	51
Figura 3.3. Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).....	53
Figura 4.1. Gráfico das razões de hopanos/esteranos e índice de C30-diahopano das amostras estudadas.....	58
Figura 4.2. Gráfico das razões de 5 α ,14 β ,17 β (H)/5 α ,14 β ,17 β (H) + 5 α ,14 α ,17 α (H) C ₂₉ -esteranos 20S e R e terpanos tricíclicos/hopanos das amostras estudadas.....	60
Figura 4.3. Gráfico das razões de isótopos estáveis de carbono da fração de hidrocarbonetos aromáticos e do óleo total das amostras estudadas.....	60
Figura 4.4. Gráfico das razões de isótopos estáveis de carbono de hidrocarbonetos	

aromáticos e $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ C ₂₉ -esteranos 20S e R das amostras estudadas.....	61
Figura 4.5. Gráfico da razão de $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ C ₂₉ -esteranos 20S e R e do grau API das amostras estudadas.....	61
Figura 4.6. Diagrama dos parâmetros de maturação dos HPA em relação à janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação, com adição dos valores dos parâmetros das amostras estudadas.....	62
Figura 4.7. Gráfico de dispersão entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	65
Figura 4.8. Gráfico de dispersão entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C ₂₉ -esteranos ,descrevendo a classificação das amostras nos grupos A e B.....	66
Figura 4.9. Gráfico de perfil do parâmetro PMNR.....	67
Figura 4.10. Gráficos de dispersão entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C ₂₉ -esteranos e seus resíduos.....	68
Figura 4.11. Gráficos <i>boxplots</i> antes e depois do parâmetro TMNr ser transformado....	71
Figura 4.12. Matriz de dispersão entre parâmetros dos grupos HPA e SAT. HPA e SAT correspondem a hidrocarbonetos poliaromáticos e saturados respectivamente.....	72
Figura 4.13. Gráfico de dispersão entre PMNR e $20S/(20S+20R)$ C ₂₉ -esteranos classificando as amostras de acordo com os grupos amostrados, A e B.....	74
Figura 4.14. Gráfico de perfil do parâmetro DNR.....	74
Figura 4.15. Gráfico de perfil do parâmetro PMNR.....	75
Figura 4.16. Gráficos de dispersão entre as razões $TeMNR \times C_{21} + C_{22}/total$ de esteranos e os resíduos de $TeMNR \times C_{21} + C_{22}/total$ de esteranos.....	76
Figura 4.17. Gráfico da razão $MPI1$ e $Ts/(Ts + Tm)$, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b).....	76
Figura 4.18. Matriz de dispersão das variáveis v_{10} , v_{44} , v_{33} e v_{37}	77
Figura 4.19. Matriz de dispersão dos resíduos dos parâmetros v_{10} , v_{44} , v_{33} e v_{37}	77
Figura 4.20. Matriz de dispersão entre parâmetros da componente 1.....	81
Figura 4.21. Matriz de dispersão dos demais parâmetros da componente 1.....	82
Figura 4.22. Matriz de dispersão dos parâmetros da componente 2.....	83
Figura 4.23. Gráfico das razões $TNR1$ e $C_{35} \ 22R+22S/Soma \ C_{32_35}hopanos$	84
Figura 4.24. Gráfico das razões $TNR2$ e $C_{35} \ 22R+22S/Soma \ C_{32_35}hopanos$	85

Figura 4.25. Gráfico das razões $C_{35} 22R+22S/Soma C_{32-35}hopanos$ e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos.....	86
Figura 4.26. Gráfico das razões TNR1 e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos.....	87
Figura 4.27. Gráfico das razões TNR2 e $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos.....	87
Figura 4.28. Gráfico das razões TNR2 e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos.....	88
Figura 4.29. Perfil de distribuição dos trimetilnaftalenos (m/z170), para os óleos 11F, menos evoluído, e 7F, mais evoluído termicamente.....	89
Figuras 4.30. Gráfico das razões TeMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos.....	90
Figura 4.31. Perfil de distribuição dos tetrametilnaftalenos (m/z184), para os óleos 11F, menos evoluído, e 7F, mais evoluído termicamente.....	91
Figura 4.32. Matriz de dispersão das variáveis v45, v8, v24, v7, v10 e v11 explicadas pela Componente 1.....	92
Figura 4.33. Matriz de dispersão apresentando as variáveis v45, v37 e v40.....	93
Figura 4.34. Matriz de dispersão apresentando as variáveis v45, v49, v44 e v26.....	93
Figura 4.35. Gráfico das razões TNR2 e terpanos tricíclicos/esteranos.....	94
Figura 4.36. Gráfico das razões TNR2 e terpanos tricíclicos/hopanos.....	94
Figura 4.37. Gráfico das razões TNR2 e $C_{21}+ C_{22}/total$ de esteranos.....	95
Figura 4.38. Gráfico das razões TNR1 e $C_{21}+ C_{22}/total$ de esteranos.....	95
Figura 4.39. Gráfico das razões TeMNR e $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos.....	96
Figura 4.40. Gráfico da razão C_4/ C_1 e $C_{29}+C_{30}$ -hopanos/($C_{29}+C_{30}$ -hopanos+ $C_{29}+C_{30}$ -moretano).....	97
Figura 4.41. Gráfico da razão TNR1 e $C_{27}/ C_{29} \alpha\beta\beta$ 20S esteranos.....	98
Figura 4.42. Gráfico da razão C_4/ C_1 naftalenos e $C_{29}/total$ de esteranos.....	99
Figura 4.43. Gráfico da razão C_4/ C_1 naftalenos e $C_{35} 22S+22R/ C_{32-35}$ -hopanos.....	99
Figura 4.44. Gráfico da razão 2/1-metilnaftalenos e MPI2.....	100
Figura 4.45. Gráfico da razão DPR e 2/1-metilnaftalenos.....	100
Figura 4.46. Gráfico da razão MPI2 e DPR.....	101
Figura 4.47. Gráfico da razão DPR e MPI1.....	101
Figura 4.48. Matriz de dispersão das variáveis v5, v3, v4 e v6 da Componente 3.....	102
Figura 4.49. Matriz de dispersão dos parâmetros v2 (1+9/2+3-metilfenantrenos), v21 (2+3/1+9-metilfenantrenos) e v22 (RMFI) altamente correlacionáveis.....	103

Figura 4.50. Gráficos <i>boxplots</i> do parâmetro C_{28} -esteróide triaromático/ C_{28} - triaromático+ C_{29} -esteróides monoaromático antes (a) e depois (b) da transformação.....	106
Figura 4.51. Matriz de dispersão entre parâmetros dos grupos HPA e ARO.....	107
Figura 4.52. Gráfico da razão $C_{20} + C_{21}$ /Soma C_{20-28} -esteróides triaromáticos e 1+9/2+3- metilfenantrenos.....	107
Figura 4.53. Matriz de dispersão descrevendo o comportamento anômalo da amostra 11 Flash.....	108
Figura 4.54. Gráfico dos parâmetros $C_{20}/(C_{20} + C_{27R})$ esteróides triaromáticos e C_4/C_1 - naftalenos antes e após a retirada do efeito fixo.....	109
Figura 4.55. Gráfico dos parâmetros $20S/(20S+20R)$ C_{27} esteróides triaromáticos e 9- metilfenantreno/fenantreno antes e após a retirada do efeito fixo.....	109
Figura 4.56. Gráfico dos parâmetros TeMNR e $C_{20}/(C_{20} + C_{27R})$ esteróides triaromáticos) antes e após a retirada do efeito fixo.....	110
Figura 4.57. Matriz de dispersão de alguns parâmetros explicadas pela Componente 1.....	113
Figura 4.58. Matriz de dispersão dos demais parâmetros explicadas pela Componente 1.....	114
Figura 4.59. Matriz de dispersão dos parâmetros explicadas pela Componente 2.....	115
Figura 4.60. Gráfico da razão $C_{20} + C_{21}$ /Soma C_{20-28} -esteróides triaromáticos e 1+9/2+3-metilfenantrenos.....	116
Figura 4.61. Perfil de distribuição dos dimetilfenantrenos (m/z 206) para os óleos 11F, menos evoluído, e 7F, mais evoluído termicamente.....	118
Figura 4.62. Gráfico das razões de dimetilfenantrenos DMPr ($2,3\text{-DMP}/(2,3 + 1,9\text{-} +$ $4,9\text{-} + 4,10\text{-DMP})$) e DPR ($(2,6\text{-} + 2,7\text{-DMP})/(2,10\text{-} + 1,6\text{-DMP})$).....	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Razões de naftalenos descritas na literatura como parâmetros de maturação e respectivas referências.....	32
Tabela 2.2. Razões de fenantrenos descritas na literatura como parâmetros de maturação e respectivas referências.....	33
Tabela 3.1. . Amostras de petróleo estudadas com seus respectivos valores de grau API.....	46
Tabela 3.2. Relação dos principais íons utilizados para monitorar os naftalenos e os fenantrenos.....	56
Tabela 3.3. Relação dos principais íons utilizados para monitorar os biomarcadores saturados e aromáticos.....	56
Tabela 4.1. Valores das razões de $T_s/(T_s + T_m)$, $20S/(20S+20R)$ e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ para as amostras estudadas.....	60
Tabela 4.2. Valores dos parâmetros relativos aos naftalenos para as amostras estudadas.....	69
Tabela 4.3: Valores dos parâmetros relativos aos fenantrenos para as amostras estudadas.....	70
Tabela 4.4. Novo ID para os parâmetros transformados (para v9, v43 e v50 ver Tabela 4.5).....	71
Tabela 4.5. Identificadores (ID), nome dos parâmetros utilizados nas análises e os seus respectivos grupos.....	73
Tabela 4.6. Total da variância explicada por componente.....	78
Tabela 4.7. Matriz rotacionada. As cargas de maior importância dentro de cada componente estão destacadas em negrito.....	78
Tabela 4.8. Tabela dos identificadores (ID), nome dos parâmetros utilizados nas análises e os seus respectivos grupos.....	105
Tabela 4.9. Parâmetros transformados.....	106
Tabela 4.10. Total da variância explicada por cada componente.....	110
Tabela 4.11. Matriz rotacionada. As cargas de maior importância dentro de cada componente são destacadas em negrito.....	111

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) pertencem a uma classe de compostos orgânicos caracterizados por suas estruturas químicas com anéis aromáticos ligados entre si (HUANG *et al.*, 2004). Eles ocorrem no petróleo, carvão e produtos derivados do petróleo. Os HPA se formam também durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis (PETERS *et al.*, 2005). Alguns deles têm como precursores produtos naturais (BUDZINSKI *et al.*, 1998). Embora os HPA constituam apenas uma pequena percentagem do petróleo, eles são os componentes mais tóxicos, e são associados a muitos efeitos crônicos carcinogênicos e mutagênicos em animais (JACOB *et al.*, 1984; WHITE, 1986; PETERS *et al.*, 2005). Os HPA são geralmente mais resistentes à biodegradação do que alguns biomarcadores saturados e tendem a persistir em sedimentos (ALEXANDER, 1999). Devido a estas características, os HPA são amplamente estudados na área de meio ambiente, notadamente na identificação de óleos derramados, possibilitando a determinação da origem da poluição, do nível de degradação do óleo pela ação do tempo, bem como fornecendo subsídios para a avaliação do grau de impacto ambiental (PETERS *et al.*, 2005).

Neste trabalho estudamos especificamente os naftalenos e fenantrenos e seus alquilados por serem constituintes ubíquos da matéria orgânica sedimentar. A ocorrência destes compostos com até 6 grupos de metilas em amostras de petróleo tem sido relatada (BASTOW *et al.*, 1998). As distribuições desses compostos são muito variáveis entre as amostras e expressam os efeitos de fonte, grau de evolução térmica e biodegradação (VAN AARSSSEN, 1999). Por esta razão, a investigação da ocorrência desses compostos em petróleo é de grande interesse.

1.2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a distribuição de dois tipos principais de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e seus alquilados, que são os naftalenos e os fenantrenos, em amostras de petróleo em condições especiais, PVT, onde se conserva o

petróleo no seu estado monofásico, ou seja, nas mesmas condições de pressão em que ele se encontra no reservatório.

Além disso, investigar a aplicação dos naftalenos e fenantrenos como parâmetros geoquímicos e correlacioná-los com os dados obtidos para os parâmetros de maturação, normalmente utilizados em geoquímica orgânica com base nos biomarcadores saturados (razões $20S/(20S+20R)$ e $\alpha\beta\beta (R+S)/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) (R+ S)$ dos C_{29} -esteranos e biomarcadores aromáticos (mono / triaromáticos esteróides, C_{20} - C_{21}/C_{20} - C_{28} esteróides aromáticos). Com base no que foi citado, seguimos a seguinte linha de estudo:

- Aplicar e adaptar as metodologias de VAN AARSSSEN *et al.* (1999) e BUDZINSKI *et al.* (1995) para separação, análise e quantificação dos naftalenos e fenantrenos em amostras de petróleo de bacias brasileiras;
- Coletar as amostras de petróleo na condição monofásica, no laboratório de PVT;
- Separar as amostras de petróleo em frações de saturados e aromáticos através de cromatografia líquida em coluna utilizando-se sílica flash;
- Identificar e quantificar por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) os naftalenos e fenantrenos presentes nas amostras de óleo e então subsequentemente correlacionar as razões de HPA para maturação preconizada na literatura com as razões com base em biomarcadores saturados e aromáticos.
- Aplicar as técnicas estatísticas: Análise de Variância (ANOVA) e Análise de componentes Principais, para retirar o efeito fixo de grupo que apresentaram as amostras estudadas, a fim de se obter a verdadeira correlação entre os parâmetros.

1.3. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho é apresentado em cinco capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, apresentando o objetivo e a motivação do trabalho. O segundo capítulo em uma breve descrição sobre o petróleo, a geoquímica dos HPA e dos biomarcadores e os parâmetros utilizados na caracterização geoquímica dos óleos. O terceiro na descrição dos materiais e métodos utilizados nesse trabalho. O quarto nos resultados e discussões. E por último, o capítulo cinco referentes às conclusões do trabalho.

2. A GEOQUÍMICA DOS HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS (NAFTALENOS E FENANTRENOS) E DOS BIOMARCADORES

2.1. INTRODUÇÃO

O petróleo é formado a partir de matéria orgânica proveniente de organismos vivos (biolipídeos), acumulada e depositada em sedimentos e posteriormente transformada pelos processos de diagênese e catagênese nos geolipídeos (TISSOT e WELTE, 1984).

A composição do petróleo pode ser definida pelo teor dos seguintes grupos de compostos (Figura 2.1; TISSOT e WELTE, 1984): *hidrocarbonetos saturados* (alcanos lineares, alcanos ramificados e cicloalcanos ou naftenos), *hidrocarbonetos aromáticos* (incluindo aromáticos puros, naftenoaromáticos e compostos cíclicos sulfurados) e *compostos polares* (resinas e asfaltenos).

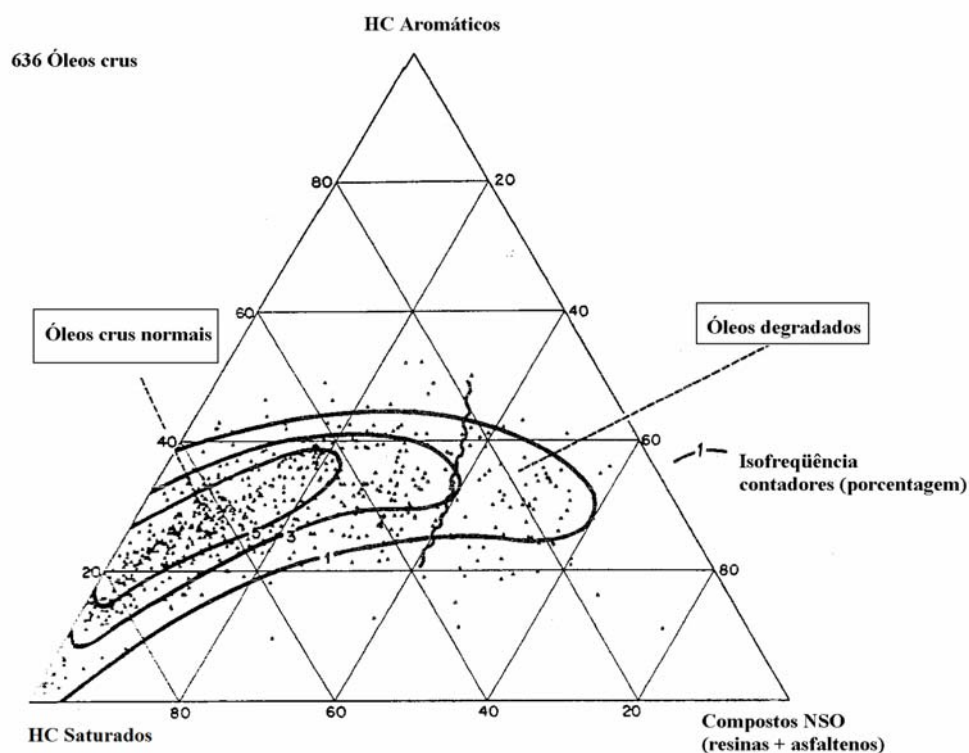


Figura 2.1. Diagrama ternário mostrando a composição geral de 636 óleos crus referente ao teor, em porcentagem, dos hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO, resinas e asfaltenos (modificado de TISSOT e WELTE, 1984).

Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos são os principais componentes do petróleo (TISSOT e WELTE, 1984). Destes grupos, o mais investigado é o dos hidrocarbonetos saturados, onde estão incluídos os biomarcadores saturados, compostos que foram utilizados neste trabalho como parâmetros de comparação com os hidrocarbonetos poliaromáticos, especificamente naftalenos e fenantrenos.

Segundo RADKE (1987), os hidrocarbonetos aromáticos são os maiores constituintes da matéria orgânica sedimentar. Dentre este grupo de compostos destacam-se os alquilbenzenos, alquilnaftalenos e alquilfenantrenos, entre outros (BASTOW, 1998).

Assim, neste trabalho, os alquilnaftalenos e fenantrenos foram estudados com o objetivo de se verificar correlações com os biomarcadores no intuito de avaliar sua aplicação efetiva como parâmetros de maturação.

2.2. HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS: NAFTALENOS E FENANTRENOS

A distribuição de hidrocarbonetos aromáticos em extratos orgânicos é geralmente dominada por algumas famílias de hidrocarbonetos, tais como séries de pseudo-homólogos de mono e dimetilnaftalenos e de mono e dimetilfenantrenos (RADKE *et al.*, 1990b). As distribuições dessas séries são fortemente controladas por variações da reflectância de vitrinita (RADKE *et al.*, 1984). Esses HPA são isolados e identificados através de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM; RADKE *et al.*, 1982b).

2.2.1. NAFTALENOS

Os polimetilnaftalenos são constituintes comuns da matéria orgânica sedimentar (Figura 2.2; TISSOT e WELTE, 1984). Os metilnaftalenos (MN; Figura 2.3), dimetilnaftalenos (DMN; Figura 2.4) e trimetilnaftalenos (TMN; Figura 2.5) foram detectados em folhelhos, carvão e petróleo. As primeiras identificações destes compostos, especificamente os 2,3,6-TMN, 1,2,5-TMN, 1,2,7-TMN e 2,3,6-TMN, 2,3,6,7-TeMN (Figuras 2.5 e 2.6) foram realizadas através do isolamento e

caracterização desses alquilnaftalenos. Posteriormente, utilizando-se de padrões sintéticos e análises por cromatografia gasosa de alta resolução, foi comprovada a presença dos alquilnaftalenos em amostras de petróleo e sedimentos (RADKE *et al.*, 1982b; ALEXANDER *et al.*, 1983a, ROWLAND *et al.*, 1984; PUTTMAN e VILLAR, 1987; FORSTER *et al.*, 1989). Os naftalenos (Figura 2.2) são os hidrocarbonetos poliaromáticos mais encontrados em todos os tipos de rocha geradora e estes compostos variam de 42 a 89 % do total de HPA presentes no óleo analisado (REQUEJO *et al.*, 1996).

Sesqui e triterpenóides derivados de vegetais superiores e fontes microbiológicas são apontados como os principais precursores dos alquilnaftalenos (STREIBL e HEROUT, 1969; PUTTMAN & VILLAR, 1987; STRACHAN *et al.*, 1988; FORSTER *et al.*, 1989). Este fato baseia-se na alta abundância relativa, em sedimentos e em óleos de baixo grau de maturação, dos alquilnaftalenos com estruturas semelhantes a esses precursores (VAN AARSSSEN *et al.*, 1992). Os isômeros 1,2,5-trimetilnaftaleno e 1,2,5,6-tetrametilnaftaleno são co-dominantes em amostras de petróleo e são provavelmente de origem bacteriana, resultado da degradação do anel D do 8,14-secohopanóide em condições ácidas (PUTTMAN & VILLAR, 1987). Isômeros os quais não têm nenhuma estrutura que se assemelha ao precursor natural presume-se que são formados através de dois caminhos. O primeiro envolve isomerização via deslocamento 1,2 do grupamento metila. O segundo envolve a transferência de um grupo metila de uma molécula para outra, um processo chamado de reações de metilação ou desmetilação, que ocorrem por meio de substituição eletrofílica aromática (VAN AARSSSEN *et al.*, 1999; BASTOW *et al.*, 1999).

BASTOW *et al.* (2000) verificaram que óleos e extratos de rochas de baixo grau de maturação com uma alta abundância relativa de 1,6-DMN, 1,2,5-TMN, 1,2,3,5-TeMN, 1,2,3,5,6-PMN (Figuras 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7) apresentam um aumento nos níveis de abundância de suas contrapartes metiladas correspondentes que são 1,4,6-TMN, 1,2,5,7-TeMN, 1,2,3,5,7-PMN e 1,2,3,5,6,7-HMN respectivamente, o que sugere uma relação entre precursor natural e esses compostos. Sendo assim, há uma forte evidência de que a metilação é um processo geossintético. Além disso, explicaria o fato das estruturas dos alquilnaftalenos com maior grau de metilação não serem comuns em precursores naturais. Devido ao alto nível de alquilação, seria difícil explicar a existência desses compostos sem o processo de metilação. O mecanismo de metilação dos alquilnaftalenos é compatível com a reação de substituição eletrofílica aromática,

sendo que o impedimento estérico influencia fortemente os produtos de reação.

Segundo VAN AARSSSEN *et al.* (1999) as presenças abundante de 1,6-dimetilnaftaleno, 1,2,5-trimetilnaftaleno, 1,2,7-trimetilnaftaleno, 1,2,5,6-tetrametilnaftaleno, 1,2,3,5-tetrametilnaftaleno e 1,2,3,5,6-pentametilnaftaleno em matéria orgânica de baixo grau de maturação tem sugerido que estes compostos têm como origem os terpenóides derivados de microorganismos e vegetais superiores.

A análise dos alquilnaftalenos requer um tratamento delicado no manuseio das amostras a fim de evitar alterações em suas distribuições, devido à alta volatilidade dos naftalenos (CASSANI *et al.*, 1988). Os dimetilnaftalenos e trimetilnaftalenos são abundantes na maioria dos óleos e usualmente apresentam concentrações mais elevadas do que os esteranos e triterpanos particularmente em óleos leves e condensados. Essa alta abundância relativa significa que o uso dos alquinaftalenos como indicadores de maturação é menos susceptível a interferências (ALEXANDER *et al.*, 1985).

A distribuição relativa dos isômeros dos alquilnaftalenos é aplicada para a obtenção de informações sobre a maturação térmica de rochas sedimentares, carvão e óleos (RADKE, *et al.* 1982b, 1984; ALEXANDER *et al.*, 1985). Esta mesma distribuição e ocorrência dos alquilnaftalenos também apresentam informações sobre a biodegradação em amostras de óleo (HUANG *et al.*, 2004; VOLKMAN *et al.*, 1984; FISHER *et al.*, 1996).

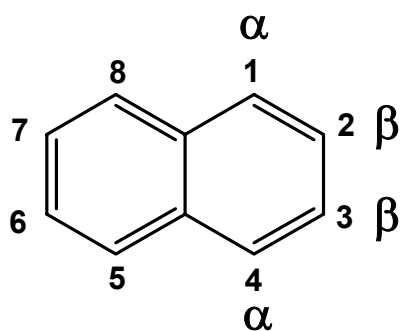


Figura 2.2: Estrutura do naftaleno, com indicação das posições alfa e beta e numeração dos carbonos.

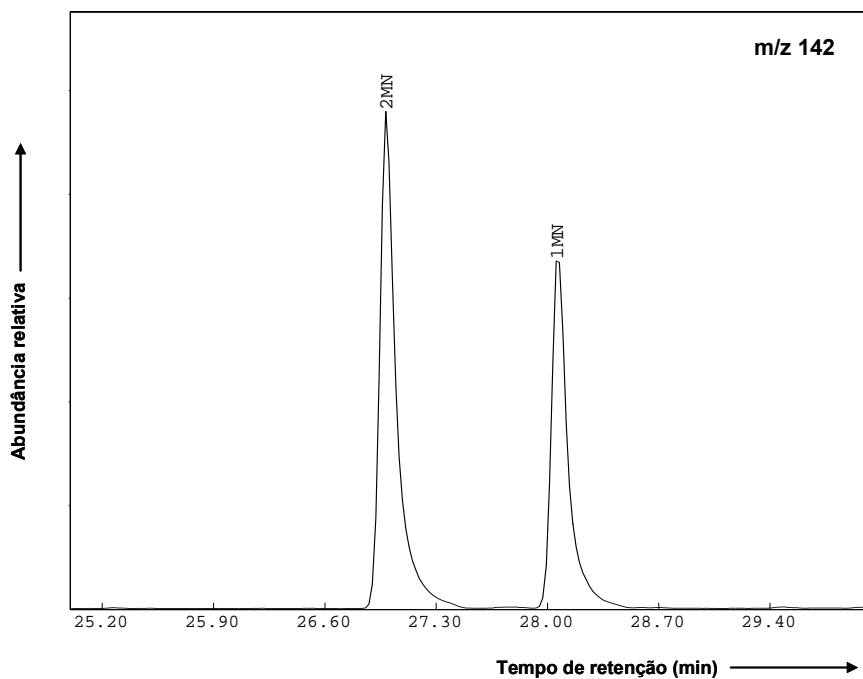


Figura 2.3.: Cromatograma de massas m/z 142 mostrando o padrão de distribuição dos metilnaftalenos.

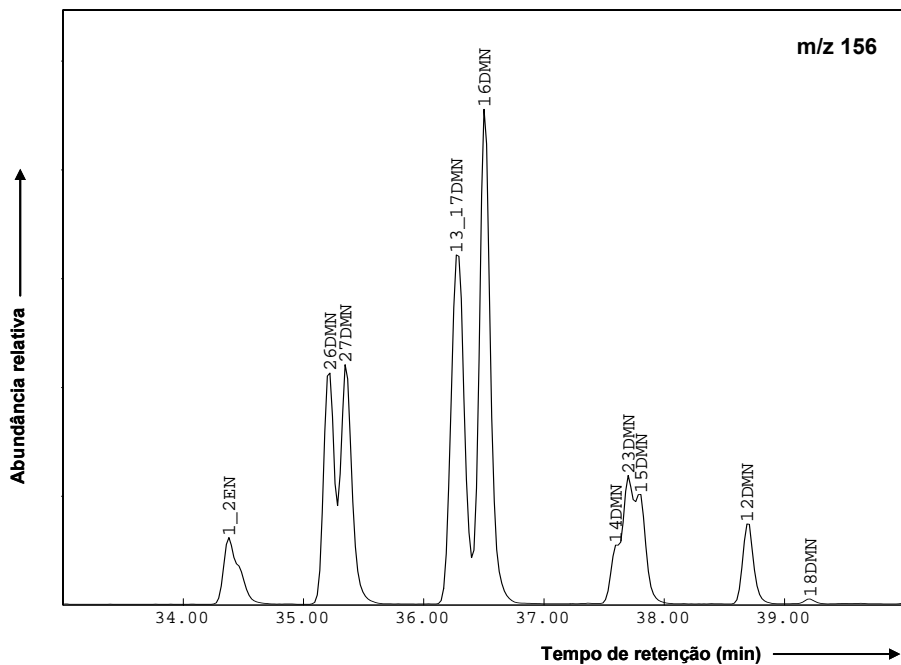


Figura 2.4.: Cromatograma de massas m/z 156 mostrando o padrão de distribuição dos dimetilnaftalenos.

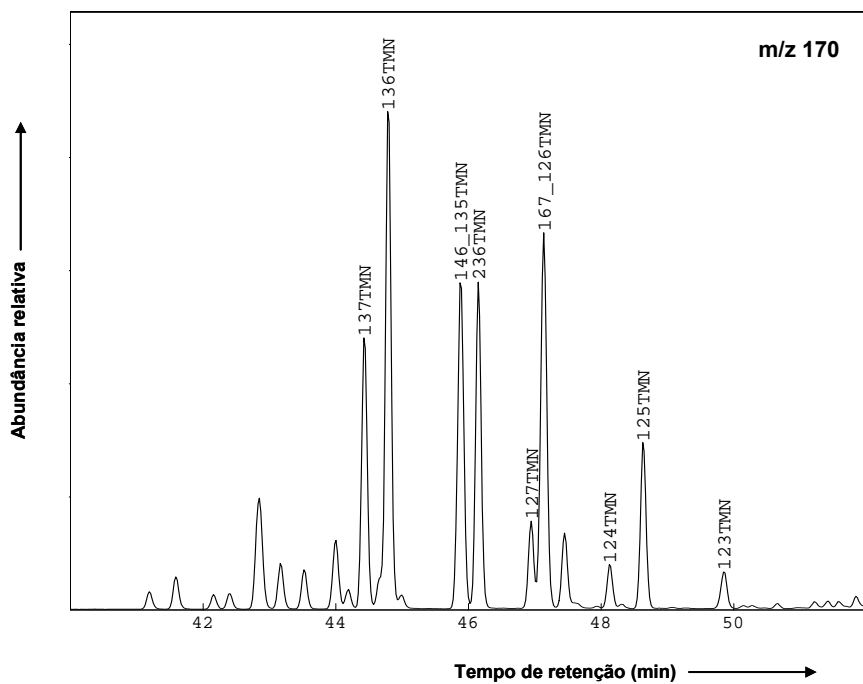


Figura 2.5. Cromatograma de massas m/z 170 mostrando o padrão de distribuição dos trimetilnaftalenos.

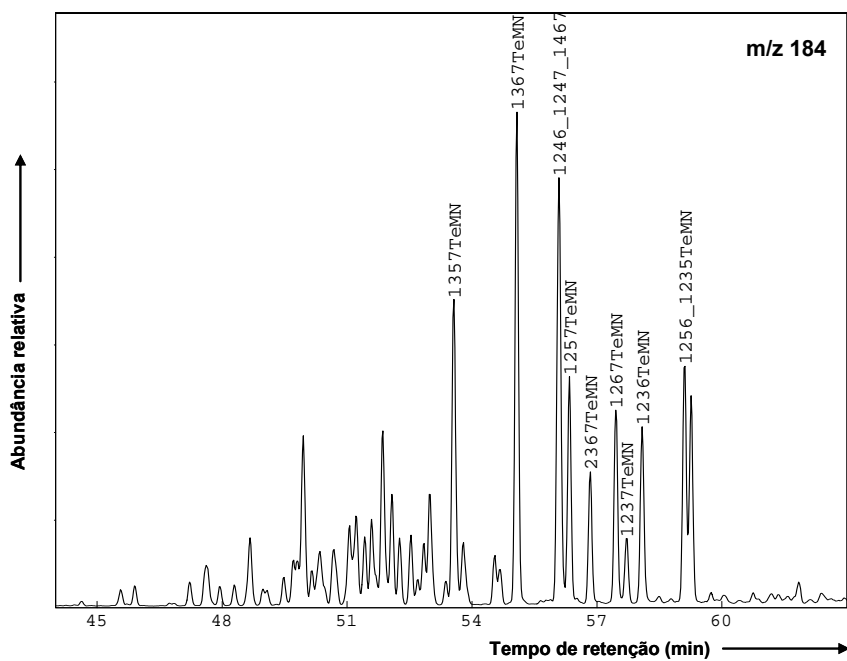


Figura 2.6. Cromatograma de massas m/z 184 mostrando o padrão de distribuição dos tetrametilnaftalenos.

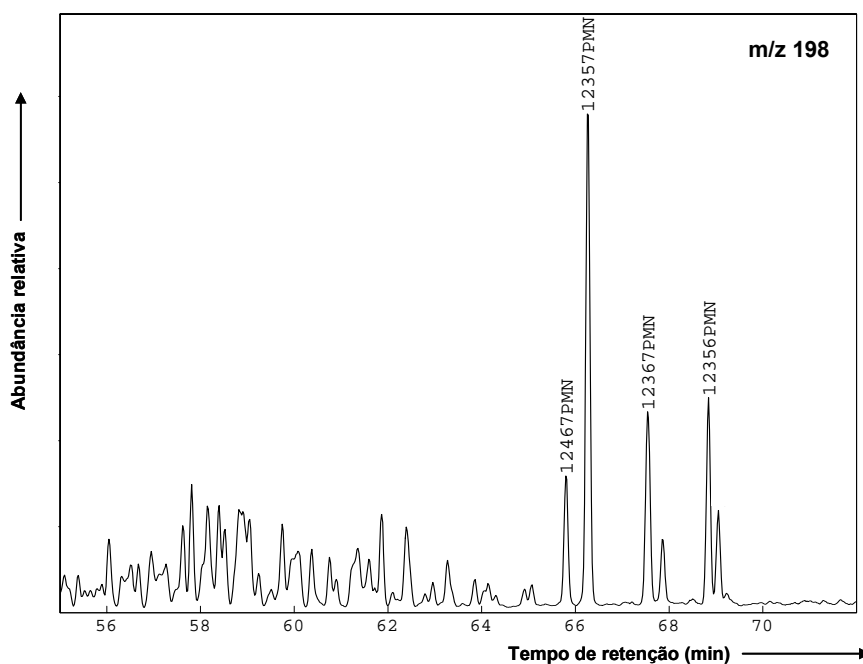


Figura 2.7. Cromatograma de massas m/z 198 mostrando o padrão de distribuição dos pentametilnaftalenos.

2.2.2. FENANTRENOS

O fenantreno (Figura 2.8) é o composto mais abundante em sedimentos quando comparado a cada metil e dimetilfenantrenos (RADKE *et al.*, 1982a). Os polimetilfenantrenos também são constituintes comuns da matéria orgânica sedimentar. Os metilfenantrenos (MF), dimetilfenantrenos (DMF) e trimetilfenantrenos (TMF) (Figuras 2.9, 2.10 e 2.11) foram detectados em folhelhos, carvão e petróleo (BASTOW, 1998). Uma das primeiras identificações destes compostos foi através do isolamento e caracterização do 3,6-DMF a partir de uma amostra de carvão (KRUBER & RAEITHEL, 1954). Logo após, os 1,8-DMF e 1,2,8-TMF foram identificados em amostras de petróleo do Kuwait (CARRUTHERS & DOUGLAS, 1957). O fenantreno e metilfenantrenos, 1-MF, 2-MF, 3-MF e 9-MF, também foram identificados em amostras de petróleo (Figura 2.9; MAIR & MARTINEZ PICO, 1962). RADKE *et al.* (1982a), utilizando padrões sintéticos e análises por cromatografia gasosa de alta resolução, comprovaram a presença dos alquilfenantrenos em sedimentos marinhos.

Os bacteriohopanóides são os principais precursores do 1,2,8-TMF em sedimentos lacustres (KILLOPS, 1991). Com base nas distribuições dos MF, DMF, TMF é possível distinguir as variações no tipo de matéria orgânica dos efeitos da maturação térmica (BUDZINSKI *et al.*, 1995).

Um grupo característico de quatro picos, presentes no cromatograma de massas íon m/z 192 (Figura 2.9), refere-se aos metilfenantrenos. Cinco isômeros de metilfenantrenos são conhecidos, dois dos quais não são separados pelas condições cromatográficas atualmente utilizadas. São eles os 4- e 9-metilfenantrenos. No entanto, deve-se ressaltar que o 4-metilfenantreno não é encontrado nem no petróleo nem na natureza (MAIR & MARTÍNEZ-PICO, 1962). Segundo GARRIGUES *et al.* (1990) o composto 4-metilfenantreno é estericamente impedido e apresenta uma entalpia de formação muito alta.

Os dimetilfenantrenos apresentam dois grupos de picos em seus cromatogramas (Figura 2.10). Teoricamente são possíveis 25 isômeros dos dimetilfenantrenos (RADKE *et al.*, 1982a). Quatorze desses compostos foram detectados por GARRIGUES *et al.* (1987) e RADKE *et al.* (1990a) e suas identificações confirmadas por BUDZINSKI *et al.* (1992).

Trimetilfenantrenos apresentam 56 possibilidades de isômeros. No entanto, os isômeros de posições orto e para, ou compostos substituídos nas posições 4 ou 5, não estão presentes no meio ambiente. Somente 18 foram identificados (Figura 2.11) por comparação com padrões autênticos (BUDZINSKI *et al.*, 1995).

As distribuições dos isômeros de metil, dimetil e trimetilfenantrenos permitem revelar informações sobre origem (BUDZINSKI *et al.*, 1995), grau de maturação (KVALHEIM *et al.*, 1987; BUDZINSKI *et al.*, 1995; RADKE *et al.*, 1982a) e biodegradação (HUANG *et al.*, 2004; BUDZINSKI *et al.*, 1995; CASSANI & EGLINTON, 1991).

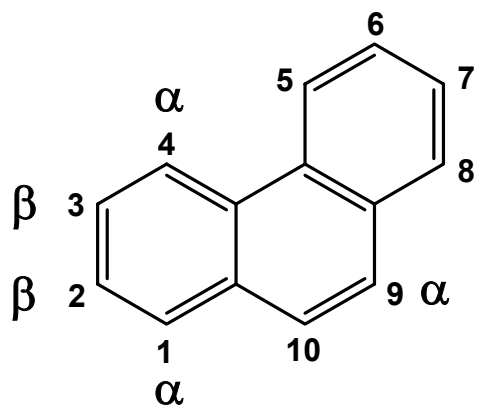


Figura 2.8 Estrutura do fenantreno, com indicação das posições alfa e beta e numeração dos carbonos.

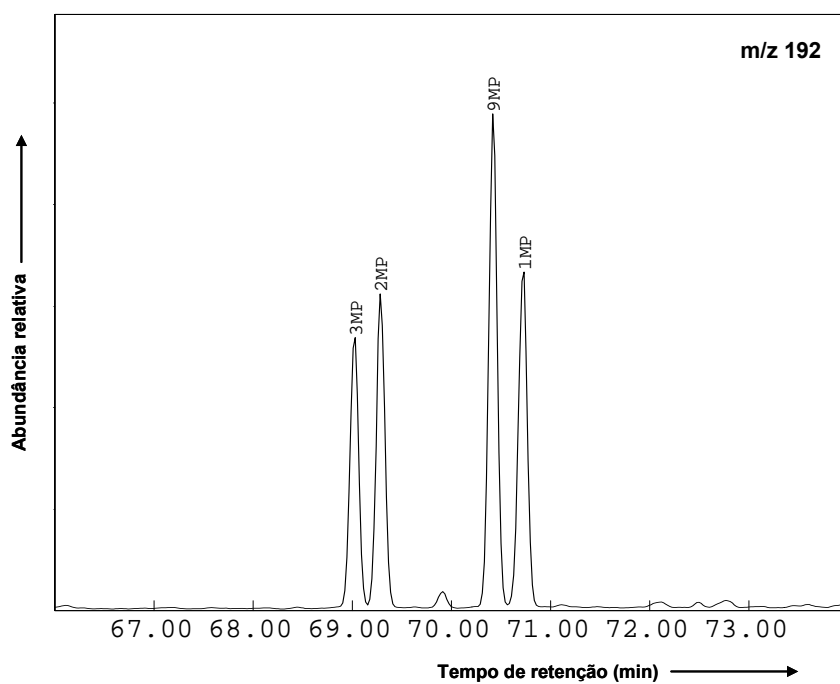


Figura 2.9. Cromatograma de massas m/z 192 mostrando o padrão de distribuição dos metilfenantrenos.

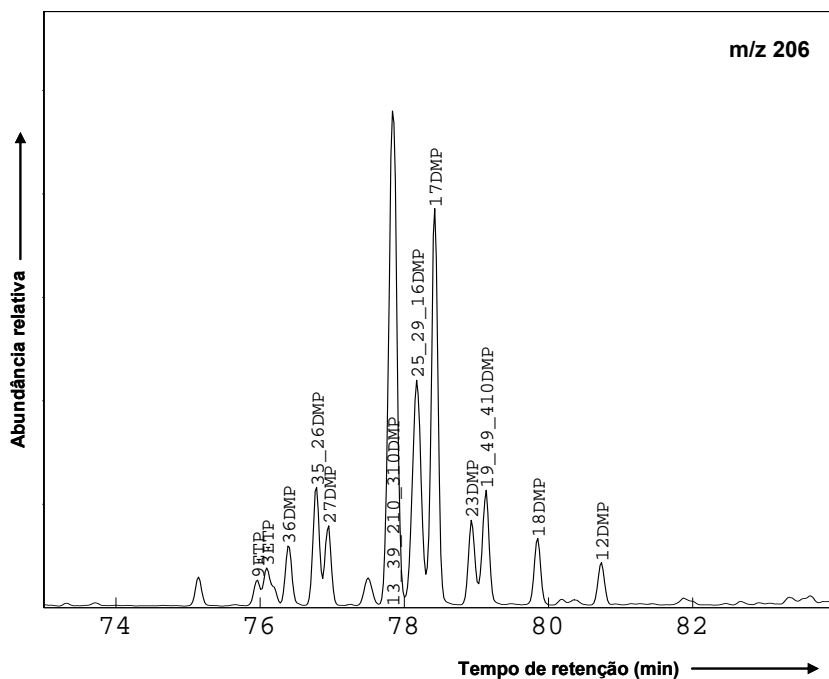


Figura 2.10. Cromatograma de massas m/z 206 mostrando o padrão de distribuição dos dimetilfenantrenos.

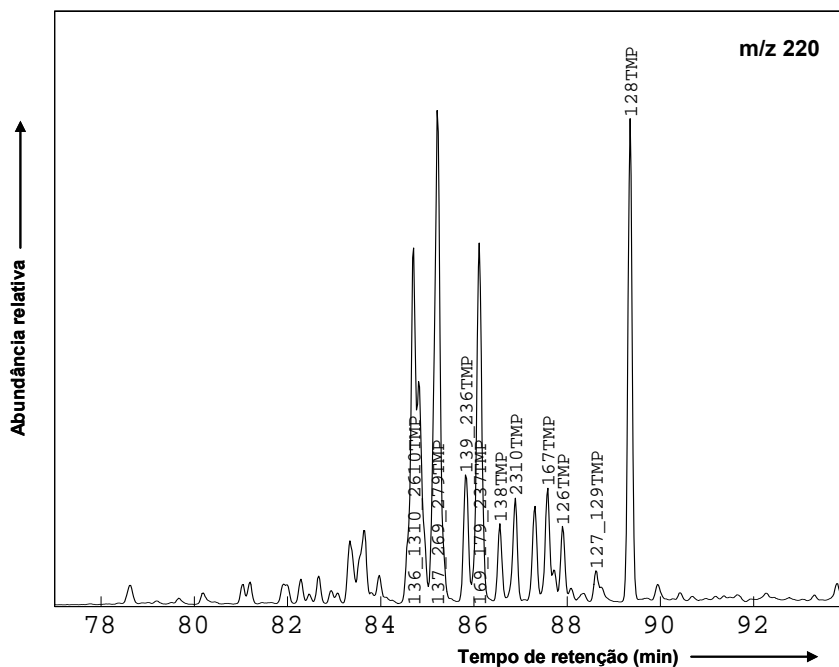


Figura 2.11. Cromatograma de massas m/z 220 mostrando o padrão de distribuição dos trimetilfenantrenos.

2.3. BIOMARCADORES

Os biomarcadores são fósseis moleculares derivados de compostos orgânicos presentes em organismos vivos. São compostos orgânicos complexos com carbono, hidrogênio e outros elementos, presentes em rochas ricas em matéria orgânica cujas estruturas apresentam pequena ou nenhuma mudança na estrutura herdada das moléculas orgânicas originais. Por serem encontrados no petróleo e no betume, os biomarcadores permitem a correlação entre óleo e rocha geradora. Também podem ser usados para inferir as características da rocha geradora quando somente amostras de óleo são disponíveis, fornecendo informações sobre a natureza da matéria orgânica, as condições ambientais que prevaleceram durante sua deposição, o grau de evolução térmica a que o óleo foi submetido no reservatório e o grau de biodegradação (PETERS *et al.*, 2005).

Os biomarcadores são uma ferramenta bastante útil porque suas estruturas complexas revelam mais informações sobre sua origem do que qualquer outro composto. Os biomarcadores são provenientes de precursores presentes em organismos vivos, e suas estruturas básicas são quimicamente estáveis durante os processos de sedimentação e soterramento (PETERS *et al.*, 2005).

Dentre as várias classes de biomarcadores utilizadas como parâmetros geoquímicos podemos destacar os esteranos e terpanos. Estes últimos apresentam uma variação considerável de número de anéis, bem como número de carbono. Destacam-se os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

2.3.1. TERPANOS

Os terpanos tricíclicos (<C₃₀; Figura 2.12) originam-se do isoprenóide C₃₀ (AQUINO NETO *et al.*, 1983). São usados extensivamente em correlações de óleo e extrato de rocha, sendo mais resistentes à biodegradação e à maturação do que os hopanos.

A série estendida dos terpanos tricíclicos, variando de C₁₉ a C₅₄, foi identificada por espectrometria de massas-espectrometria de massas e sua distribuição aplicada como um parâmetro de ambiente deposicional, onde a maior abundância relativa dessa série refere-se a ambientes lacustres salinos e marinhos (DE GRANDE *et al.*, 1993).

Os hopanos (Figura 2.12) são compostos com 27 ou mais átomos de carbono apresentando centros assimétricos no C-21 e em todas as junções do anel. Hopanos com mais de 30 carbonos são chamados de homopanos, onde o prefixo homo refere-se ao grupo metila adicional. O principal precursor dos hopanos são os bacteriohopanotetróis que provêm de bactérias (e.g. PETERS *et al.*, 2005).

As distribuições dos C₃₁- C₃₅ hopanos estendidos podem ser usadas para inferir condição redox durante a deposição da rocha geradora. A elevada abundância relativa dos C₃₅ homopanos indica condições anóxicas durante a deposição da matéria orgânica original (e.g. PETERS *et al.*, 2005).

O gamacerano (Figura 2.12) é utilizado com um parâmetro de salinidade. O aumento da salinidade da lâmina d'água tem como consequência a estratificação da coluna de água em ambientes deposicionais marinhos e não marinhos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1995). PETERS *et al.* (2005) verificaram que óleos de origem lacustre indicam que o aumento da salinidade da água durante a deposição da rocha geradora resulta em índices de gamacerano mais elevados. Embora a origem do gamacerano ainda não tenha sido comprovada, este composto pode ser formado pela redução do tetrahimanol (gamaceran-3 β -ol; VENKATESAN, 1989; TEN HAVEN *et al.*, 1989).

2.3.2. ESTERANOS

Os esteranos (Figura 2.12) apresentam como precursores os esteróides presentes em organismos eucariontes e estão presentes em rochas geradoras e no petróleo. Os principais centros assimétricos dos esteranos estão nos carbonos C-14, C-17, C-20 e C-24. A presença de esteranos em maior proporção do que os hopanos reflete *input* de eucariontes (principalmente algas e vegetais superiores) na rocha geradora (PETERS *et al.*, 2005). Os quatro principais precursores dos esteróides com 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono têm sido identificados em inúmeros organismos fotossintéticos. Esses precursores dão origem a quatro diferentes esteranos regulares durante a diagênese, que podem ser chamados de homólogos ou membros da série homóloga, pois diferem entre si pela adição de uma unidade de metileno (CH₂) na molécula. Estes compostos, de C₂₇, C₂₈ e C₂₉, podem ser chamados colestano, ergostano e sitostano, respectivamente (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Diasteranos (esteranos rearranjados) são provenientes da redução de diasterenos

a diasteranos durante a diagênese, apresentando como principais isômeros os 13 β , 17 α (H) 20S e 20 R e 13 α , 17 β (H) 20S e 20 R (e.g. PETERS *et al.*, 2005).

2.3.3. ESTERÓIDES AROMÁTICOS

Esteróides monoaromáticos no anel C (Figura 2.13) são provavelmente derivados de esteróides com dupla ligação na cadeia lateral durante a diagênese (RIOLO *et al.*, 1986; MOLDOWAN E FAGO, 1986). MACKENZIE *et al.* (1981b, 1983) propôs a utilização da razão dos esteróides aromáticos e suas contrapartes monoaromáticas como um parâmetro de maturação para o estudo da história termodinâmica das bacias sedimentares. A mobilidade de hidrocarbonetos durante a migração decresce com o aumento do grau de aromaticidade. Portanto, aromáticos podem ser tratados como complementos para os biomarcadores saturados (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). Este grupo de compostos é o mais compreendido em termos de origem biológica e fato geológico. Conseqüentemente, eles representam uma considerável ferramenta para a geoquímica do petróleo (MACKENZIE, 1984).

A maior concentração de esteróides monoaromáticos C₂₇ e C₂₈ indica ambiente marinho, e a maior concentração de C₂₉ indica ambiente terrígeno. A identificação dos esteróides monoaromáticos requer a utilização de coluna capilar de alta resolução e padrões autênticos específicos (PETERS *et al.*, 2005).

Três principais processos relacionados à maturação foi observado nos esteróides: isomerização configuracional, com o aumento da profundidade há maior proporção da configuração estrutural mais estável; aromatização, com o aumento da maturação ocorre a aromatização dos anéis ABC da estrutura do esterol resultando em um esteróide triaromático; e o enriquecimento de componentes de baixo peso molecular (esteróides triaromáticos) devido a sua maior estabilidade a degradação térmica (MACKENZIE, 1984).

As razões dos esteróides triaromáticos devem ser mais sensíveis à maturação térmica do que as de esteróides monoaromáticos ou esteranos porque os esteróides triaromáticos parecem ser produtos da aromatização dos esteróides monoaromáticos (MACKENZIE *et al.*, 1982).

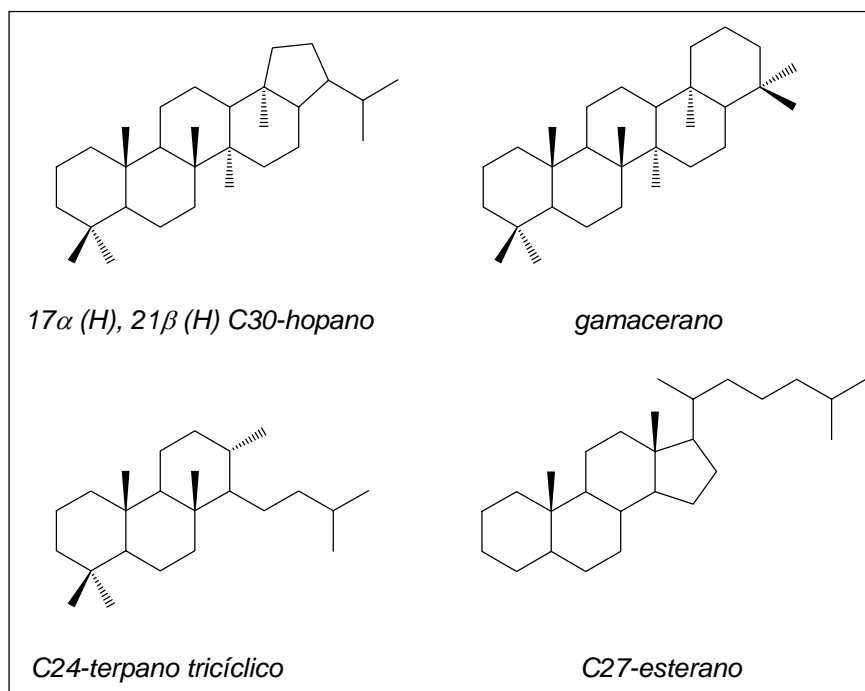


Figura 2.12. Estruturas moleculares dos terpanos e esteranos.

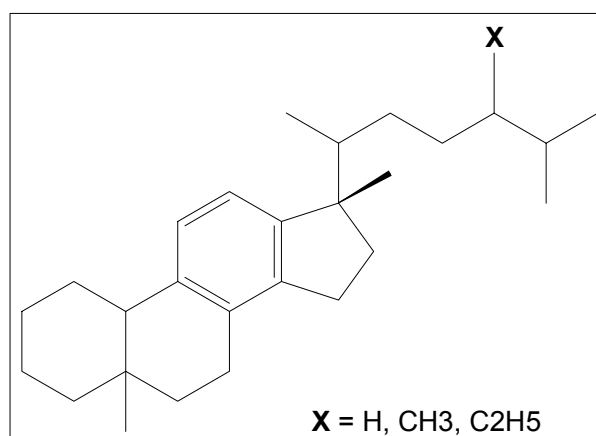


Figura 2.13. Estrutura molecular do esteróide monoaromático.

2.4. PROCESSO DE MATURAÇÃO

A evolução térmica de rochas geradoras, durante a diagênese, catagênese e metagênese, altera as propriedades físicas e químicas da matéria orgânica. A diagênese é um processo através do qual o sistema tende a se aproximar do equilíbrio durante a subsidência superficial, e os sedimentos tornam-se consolidados. No início da diagênese um dos principais agentes da transformação é a atividade microbiana, onde os polímeros

biogênicos (proteínas e carboidratos) são destruídos durante a sedimentação e diagênese inicial. Então seus constituintes tornam-se progressivamente envolvidos em novas estruturas policondensadas (geopolímeros) que antecedem o querogênio (TISSOT & WELTE, 1984). A catagênese ocorre com um considerável aumento de temperatura e pressão durante a subsidência do sedimento a profundidades que alcançam vários quilômetros. Através da evolução progressiva deste processo, a matéria orgânica sofre grandes alterações. Assim o querogênio produz primeiramente petróleo líquido e então, em estágios mais avançados, gás úmido e condensado, mas ambos (óleo líquido e condensado) são acompanhados por quantidades significativas de metano (TISSOT & WELTE, 1984). A metagênese é o último estágio da evolução dos sedimentos, conhecido como metamorfismo, onde a temperatura e a pressão alcançam altos valores e assim a matéria orgânica é convertida em metano e resíduo de carbono.

De acordo com PETERS *et al.* (2005), o grau de maturação térmica descreve a extensão de reações de aquecimento que convertem matéria orgânica sedimentar em petróleo (Figura 2.14). Em termos gerais, a matéria orgânica pode ser descrita como imatura, matura e senil. A matéria orgânica *imatura* está sendo afetada pela diagênese, incluindo alteração biológica, física e química, mas sem o aumento marcante da temperatura. A matéria orgânica *matura* está submetida ao processo de catagênese, onde a temperatura e pressão têm um papel fundamental na transformação da matéria orgânica. Este processo abrange a faixa de temperatura entre diagênese e metagênese, e representa a maior zona de produção de óleo. Matéria orgânica senil foi submetida a altas temperaturas tendo como produto resíduos pobres em hidrogênio capazes de gerar somente pequenas quantidades de hidrocarbonetos gasosos.

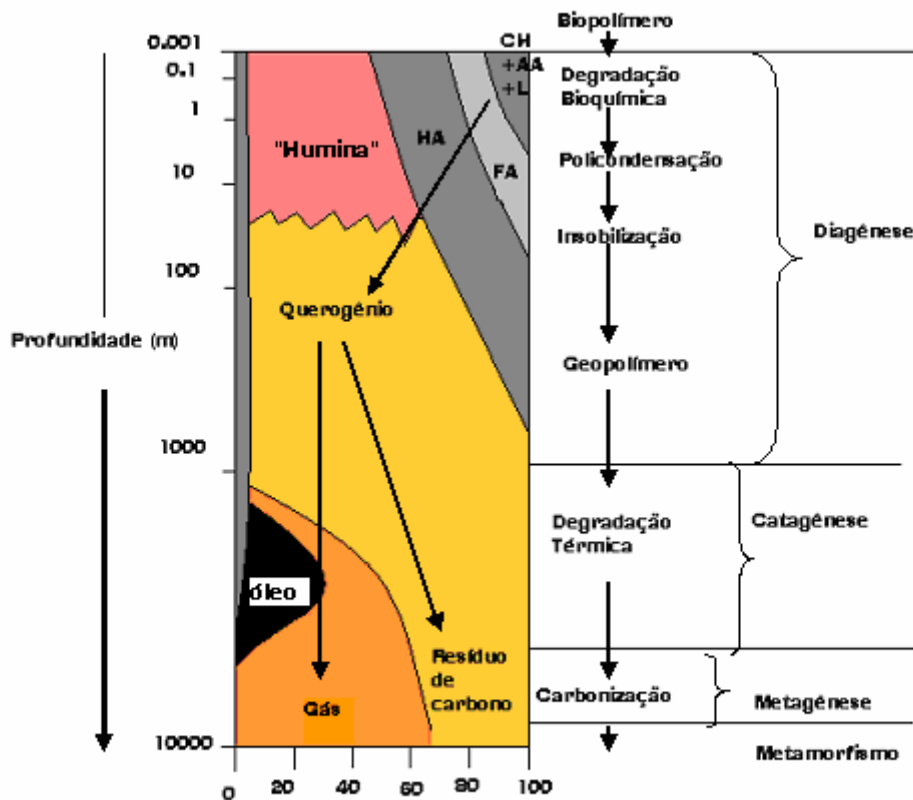


Figura 2.14. Esquema geral da evolução da matéria orgânica, de sedimentos depositados recentemente até a zona metamórfica. CH: carboidratos, AA: aminoácidos, FA: ácidos fúlvicos, HA: ácidos húmicos, L: lipídios, HC hidrocarbonetos (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).

As avaliações de grau de maturação de rochas geradoras e óleos crus usando métodos da Geoquímica Orgânica são focados principalmente em frações de hidrocarbonetos saturados, pois são os de maior proporção presentes na matéria orgânica solúvel. Porém, devido à inerente complexidade de processos geoquímico-orgânicos e à diminuição da concentração de biomarcadores com o aumento progressivo da maturação, faz-se necessário um respaldo de outros indicadores de grau de maturação, como por exemplo, dos hidrocarbonetos aromáticos.

A maioria dos parâmetros de maturação é baseada nas abundâncias relativas de dois estereoisômeros e envolve um aumento relativo do isômero termodinamicamente mais estável comparado ao isômero que apresenta a estereoquímica original (FARRIMOND *et al.*, 1998). Existem dois tipos de parâmetros de maturação térmica: (1) geração ou conversão dos parâmetros usados como índices do estágio da geração do

petróleo (independente da magnitude do estresse térmico) e (2) parâmetro do estresse térmico usado para descrever efeitos relativos à temperatura (DOW, 1977; PETERS, 1986).

Os parâmetros de maturação de biomarcadores respondem em diferentes faixas de maturação e podem ser usados para estimar a maturação de óleos ou extratos de rocha geradora relativo a janela de óleo. As estimativas são aproximadas porque a maioria dos parâmetros depende preferivelmente da temperatura e do tempo (estresse térmico) do que da quantidade de óleo gerada (Figura 2.15; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Diferentemente da epimerização dos esteranos e hopanos, os quais geralmente atingem o equilíbrio antes ou no pico da geração de óleo, alguns indicadores de maturação aromáticos continuamente evoluem do começo ao fim da janela de óleo (ALEXANDER *et al.*, 1986). Assim, as razões de HPA respondem em uma maior faixa de maturação do que os biomarcadores (Figura 2.16).

Os dados utilizados para a construção do diagrama da Figura 2.16 foram retirados de trabalhos anteriores. A razão TNR1 foi estudada por ALEXANDER *et al.* (1985), os extratos de sedimentos analisados foram do *Exmouth Plateau*, localizado na margem continental ao noroeste da Austrália Ocidental, os sedimentos compreendem depósitos clásticos deltaicos da Formação *Mungaroo* Triássico a profundidades entre 2400 – 4946 m, os valores de reflectância de vitrinita (R_o) para a menor profundidade foi de 0,38 % e para maior profundidade foi de 1,36 %, e os valores correspondentes da razão TNR1 variaram de 0,5 a 4,2.

Os dados da razão TNR2 foram obtidos a partir de análise de amostras de rochas e extratos de carvão dos poços *Karr 6-2-65-3W3M* e *Elmworth 6-28-13W6M*, Canadá Ocidental, e amostras do sul da Inglaterra e do sudoeste e noroeste da Alemanha, os valores de reflectância de vitrinita encontrados foram na faixa de 0,3 – 0,9 % e os valores correspondentes de TNR2 foram 0,3 – 1 (RADKE *et al.*, 1986). Na razão MNR foram utilizados amostras de carvão das bacias: *Ruhr* e *Lower Saxony* da Alemanha, *Deep* no Canadá, *Kyushu*, *Hokkaido* no Japão e depressão *Titiribi-Bolombolo* na Colômbia. A faixa da reflectância de vitrinita (R_m) correspondente aos valores de MNR em torno de 0,4 e 5 foi de 0,7 – 1,5 % (RADKE *et al.*, 1984). Os valores de reflectância de vitrinita utilizados para cálculos da razão DNR foram estimados através do índice de fenantreno (MPI1; RADKE & WELTE, 1983). A faixa de reflectância de vitrinita calculada foi de 0,53 – 1,12 % para os valores de DNR entre 3 a 14 (RADKE *et al.*, 1991).

KVALHEIN *et al.* (1987) utilizaram amostras de carvão da Inglaterra e da Noruega para estudar a razão MFI que variou de 0,45 a 2, para valores de reflectância de vitrinita na faixa de 0,53 – 1,29. As amostras de rocha utilizadas na razão de metilfenantrenos PP-2 são da Formação *La Luna*, Bacia de Maracaibo. Os valores da reflectância de vitrinita variam entre de 0,43 – 1,3 % e os valores de PP-2 calculados foram 0,3 a 2,2 (CASSANI *et al.*, 1988). Para o estudo das razões MPR e DPR foram utilizadas amostras de extratos de rocha e carvão provenientes do oeste do Canadá. Os valores de reflectância de vitrinita estavam compreendidos na faixa de 0,4 – 1,9 %, os valores de DPR calculados estavam compreendidos entre 0,1 a 2 e os valores de MPR entre 0,2 a 6 (RADKE, 1987). Os dados do índice de metilfenantreno (MPI 1) foram obtidos a partir de amostras de rocha provenientes da Bacia *Deep*, Canadá ocidental. A reflectância de vitrinita estava dentro da faixa de 0,63 a 1,81 % e os valores do índice de fenantreno variaram de 0,58 a 1,57. Sendo que para valores de reflectância de vitrinita até 1.35 % houve um aumento da razão o MPI-1 e para valores acima de 1,35% houve um decréscimo da razão (RADKE *et al.*, 1982a).

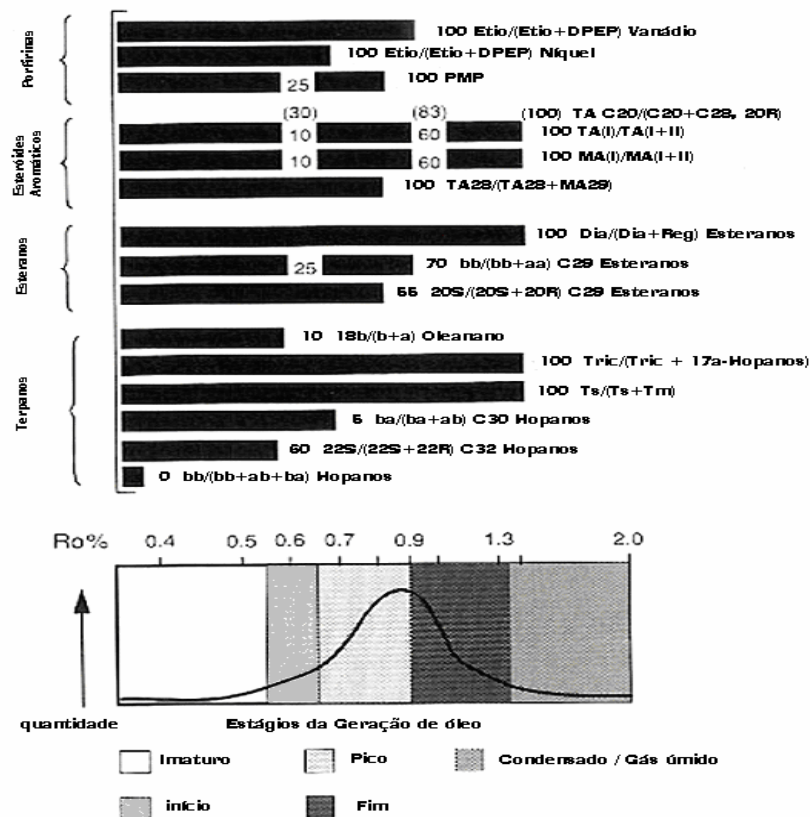


Figura 2.15. Diagrama dos parâmetros de maturação dos biomarcadores em relação à janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação (modificado de PETERS *et al.*, 2005).

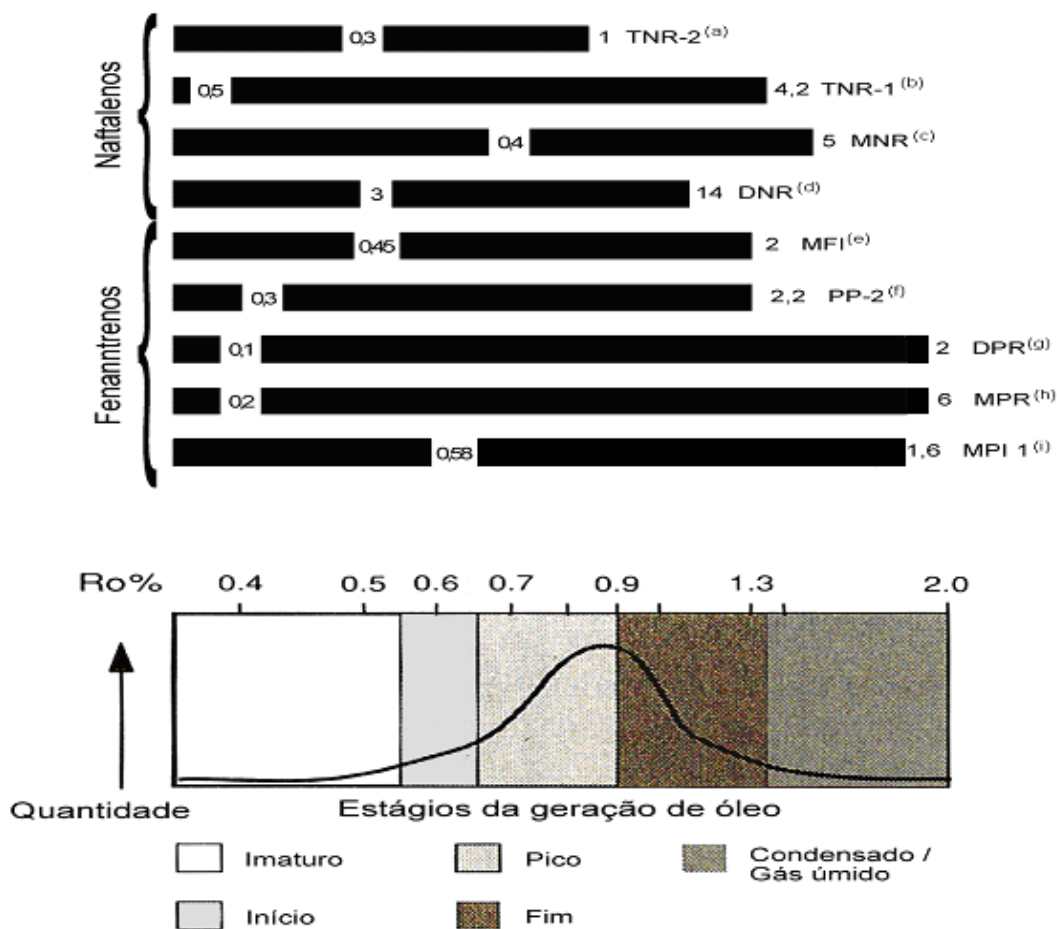


Figura 2.16. Diagrama dos parâmetros de maturação dos HPA em relação à janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação, baseado em PETERS *et al.*, 2005. (a) RADKE *et al.*, 1986; (b) ALEXANDER *et al.*, 1985; (c) RADKE *et al.*, 1982b; (d) RADKE *et al.*, 1991; (e) KVALHEIN *et al.*, 1987; (f) CASSANI *et al.*, 1988; (g) e (h) RADKE, 1987; (i) RADKE *et al.*, 1982a.

2.4.1. PROCESSO DE MATURAÇÃO EM HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS: NAFTALENOS E FENANTRENOS

Devido à aplicação de técnicas analíticas avançadas, tem-se um substancial conhecimento das distribuições dos aromáticos. Com base nessas técnicas constatou-se que as distribuições dos hidrocarbonetos aromáticos alteram-se de uma maneira regular com o aumento do grau de maturação em até altos níveis. Sendo assim, os aromáticos são uma ferramenta útil em estudos de maturação (RADKE, 1987).

A principal aplicação de hidrocarbonetos aromáticos, acima de dez átomos de carbonos, na geoquímica do petróleo é como indicadores de grau de maturação (REQUEJO *et al.*, 1996). O nível de maturação térmica de rochas geradoras e óleos crus pode ser avaliado pela distribuição de naftaleno e fenantreno e seus alquilados (RADKE *et al.*, 1982a; ALEXANDER *et al.*, 1985, RADKE, 1987; GARRIGUES *et al.*, 1988). Os hidrocarbonetos aromáticos são mais convenientes utilizados como parâmetros de maturação do que os biomarcadores alifáticos porque eles são menos afetados pela biodegradação e migração (MUKHOPADHYAY e DOW, 1994).

Segundo VAN AARSSSEN *et al.* (1999), as distribuições dos naftalenos metilados são altamente variáveis entre as amostras por serem controladas pelos efeitos das geradoras, estresse térmico e biodegradação.

Como mencionado anteriormente, alguns isômeros são formados através de reações de isomerização e transmetilação, e com o aumento do grau de maturação estas reações sedimentares levam ao enriquecimento de isômeros termodinamicamente mais estáveis, a uma extensão na qual eventualmente as distribuições dos naftalenos metilados refletirão suas estabilidades relativas. Portanto, essas distribuições podem ser usadas para se obter informações sobre os efeitos que o estresse térmico tem sobre a matéria orgânica sedimentar (VAN AARSSSEN *et al.*, 1999).

Mudanças observadas nas abundâncias relativas de dimetilnaftalenos são utilizadas para se obter informações sobre a maturação térmica dos sedimentos (ALEXANDER *et al.*, 1985). ALEXANDER *et al.* (1983b) mostraram que a abundância relativa do isômero 1,8-dimetilfenantreno foi um indicador de maturação térmica em sedimentos. Eles verificaram também que os isômeros $\alpha\beta$ e $\beta\beta$ dimetilnaftalenos (1,3-, 1,6-, 1,7- e 2,6-, 2,7-DMN) estavam presentes em todas as amostras em maior concentração do que os isômeros $\alpha\alpha$ substituídos (1,4-, 1,5-, e especialmente o 1,8-DMN).

A abundância relativa do isômero 1,8-DMN decresce de uma maneira regular com o aumento da profundidade. Esta alteração é atribuída aos efeitos do aumento da temperatura com a profundidade facilitando reações químicas as quais resultam em uma depleção preferencial do isômero menos estável 1,8-DMN do que os outros isômeros de dimetilnaftalenos mais estáveis (2,6-; 2,7-; 1,7-; 1,8-; 1,6-DMN). As alterações na abundância relativa dos isômeros de dimetilnaftalenos nos óleos de menores profundidades (menor temperatura) para os de maiores profundidades (maior temperatura) ilustram a maior sensibilidade do isômero 1,8-DMN à ambientes térmicos

(ALEXANDER *et al.*, 1984).

ALEXANDER *et al.* (1985) mostraram que as razões DNR, DNR-2 e TNR-1 (Tabela 2.1) aumentam de maneira regular com o aumento da profundidade e do grau de maturação dos sedimentos.

VAN AARSSSEN *et al.* (1999) observaram que, na distribuição dos alquilnaftalenos em óleos maduros, os isômeros com todas as configurações β não são os compostos mais abundantes, como poderia ser esperado. Isto é especialmente o caso dos TMN, TeMN e PMN. Experimentos de laboratório realizados por VAN DUIN *et al.* (1997) sugerem que a evolução da maturação da matéria orgânica sedimentar pode ser obtida pela medida das abundâncias daqueles isômeros que são mais abundantes na mistura de equilíbrio e suas relações com os isômeros menos abundantes. Estas razões apresentam uma variabilidade que depende da temperatura e do tempo a que essas misturas foram expostas.

Ao contrário dos biomarcadores, o impacto das fácies orgânicas em distribuições de aromáticos é fortemente reduzido com o aumento do grau de maturação, o que faz dos parâmetros de maturação dos aromáticos uma versátil ferramenta para se determinar o grau de maturação (RADKE, 1987).

Os alquilfenantrenos são bons indicadores de grau de maturação (VOLKMAN *et al.*, 1984). A distribuição padrão dos metil e dimetilfenantrenos apresenta uma tendência de evolução térmica similar entre eles com o aumento da profundidade (RADKE *et al.*, 1982a).

Em geral, a maioria dos parâmetros de HPA é baseada na noção de que os naftalenos com grupos metilas na posição β são mais estáveis do que os naftalenos com grupos metila na posição α (VAN AARSSSEN *et al.*, 1999). O estudo desses parâmetros é o resultado da necessidade de se obter parâmetros de maturação molecular melhores, devido ao fato de que outros parâmetros tais como epimerização dos esteranos e dos hopanos geralmente atingem o equilíbrio em extratos de rocha marinho e em óleos antes da fase principal da geração de óleo (CASSANI *et al.*, 1988).

2.4.1.1. RAZÃO MNR

RADKE *et al.* (1982b) utilizaram em seus experimentos, em amostras de carvão, a razão MNR (2-metilnaftaleno/1-metilnaftaleno) e verificaram uma pronunciada

influência da variação da reflectância de vitrinita (R_m) que é evidenciada por um abrupto aumento da razão MNR. Dentro da faixa 0.8 – 0.9% R_m , o isômero 1-metilnaftaleno se apresenta em maior abundância que o isômero 2-metilnaftaleno. Em variações superiores da reflectância de vitrinita há um aumento da abundância relativa do isômero 2-metilnaftaleno. Esse aumento é atribuído à geração seletiva do isômero 2-metilnaftaleno e a degradação do isômero 1-metilnaftaleno (RADKE *et al.*, 1984), com o aumento da maturação. Esta mudança da metila da posição α - para a posição β - dos naftalenos resulta na redução do impedimento estérico, o que é mais termodinamicamente favorável (MILLIGAN *et al.*, 1956).

2.4.1.2. RAZÃO DNR

WEISS (1985) verificou que para valores de DNR entre 3 e 5 indicaram uma ascendência dos naftalenos numa faixa de 0.8 – 0.9 % R_r , isto é, no máximo da curva de geração de hidrocarbonetos, geralmente compreendida a 0.9% R_r . RADKE *et al.* (1991) verificaram em suas amostras que elevados valores de DNR, em torno de 12, correspondem a 1.6% R_r , corroborado, por ambos, por uma resposta à maturidade da razão DNR e por uma migração ascendente dos grupos metil dos dimetilnaftalenos para uma configuração mais estável.

$$DNR = \frac{2,6 - DMN + 2,7 - DMN}{1,5 - DMN}$$

2.4.1.3. RAZÃO DNR-2, DNR-3, DNR-4 e DNR-5

As razões DNR-2 (2,7-/1,8-dimetilnaftalenos), DNR-3 (2,6-/1,8-dimetilnaftalenos), DNR-4 (1,7-/1,8- dimetilnaftalenos) e DNR-5 (1,6-/1,8-dimetilnaftalenos) são baseadas no isômero 1,8-dimetilnaftaleno, dos quais é o isômero de dimetilnaftaleno mais reativo, e representam compostos com diferentes substituições nos anéis aromáticos do naftaleno. Essas razões apresentam uma melhor sensibilidade às mudanças de posições da metila do que a razão DNR, baseada no isômero 1,5-dimetilnaftaleno. E com o aumento da maturação, os isômeros α -substituídos (1,8-

dimetilnaftalenos) podem rearranjar à isômeros $\beta\beta$ -substituídos e $\alpha\beta$ -substituídos (2,7-; 2,6-; 1,7-; 1,6-dimetilnaftalenos), resultando em um decréscimo relativo na abundância dos isômeros $\alpha\alpha$ -substituídos (ALEXANDER *et al.*, 1985).

2.4.1.4. RAZÃO TNR-1

O parâmetro TNR-1, descrito abaixo, apresenta a relação de compostos com diferentes substituições nos anéis aromáticos do naftaleno, nesta razão presume-se que os isômeros $\beta\beta\beta$ -substituídos (2,3,6-trimetilnaftalenos) aumentam em relação aos isômeros $\alpha\beta$ -substituídos (1,4,6- e 1,3,5-trimetilnaftalenos) com o aumento da maturação, sugerindo que os isômeros de trimetilnaftalenos com maior grau de α -substituição, os quais são supostamente menos estáveis são também os mais susceptíveis às mudanças nas posições da metila com o aumento da maturação. Tal fato é suportado pela ausência do isômero de trimetilnaftaleno $\alpha\alpha\alpha$ -substituído, altamente reativo, mesmo em sedimentos imaturos (ALEXANDER *et al.*, 1985).

$$\text{TNR-1} = \frac{2,3,6 - \text{TMN}}{1,4,6 - \text{TMN} + 1,3,5 - \text{TMN}}$$

2.4.1.5. RAZÃO TNR-2

A razão TNR-2 é uma variação da razão TNR-1, com um adicional dos isômeros 1,3,7-TMN e 1,3,6-TMN na equação da razão. Esta razão baseia-se no mesmo mecanismo da razão TNR-1, porém RADKE *et al.* (1986) utilizaram em seus experimentos amostras de carvão e amostras de rocha contendo matéria orgânica do tipo II e III para estabelecer correlação da razão TNR-2 com a reflectância de vitrinita (R_m). Contudo verificaram que as concentrações relativa dos isômeros 1,3,7-TMN; 1,3,6-TMN; 1,3,5-TMN; 1,4,6-TMN e 2,3,6-TMN aumentaram com a reflectância de vitrinita, sendo que o isômero 2,3,6-TMN apresentou a maior concentração, mas como a variação entre as concentrações destes isômeros foi relativamente baixa, admitiu-se que a razão TNR-2 obteve uma insignificante resposta à maturação.

$$\text{TNR-2} = \frac{1,3,7 - \text{TMN} + 2,3,6 - \text{TMN}}{1,3,6 - \text{TMN} + 1,4,6 - \text{TMN} + 1,3,5 - \text{TMN}}$$

2.4.1.6. RAZÃO TMNr

VAN AARSSSEN *et al.* (1999) utilizaram os isômeros 1,3,7- e 1,2,5-trimetilnaftalenos para estabelecer a razão TMNr (1,3,7-TMN/(1,3,7-TMN + 1,2,5-TMN)) e verificaram que em amostras que apresentavam um maior grau de maturação o isômero mais abundante era o 1,3,7-trimetilnaftaleno ($\alpha\beta\beta$ -substituído) e o menos abundante era o 1,2,5-trimetilnaftaleno ($\alpha\beta\alpha$ -substituído).

$$\text{TMNr} = \frac{1,3,7 - \text{TMN}}{1,3,7 - \text{TMN} + 1,2,5 - \text{TeMN}}$$

2.4.1.7. RAZÃO TeMNr

A razão TeMNr é definida como 1,3,6,7-TeMN/(1,3,6,7-TeMN+(1,2,5,6+1,2,3,5)-TeMN). Segundo VAN AARSSSEN *et al.* (1999), em amostras de óleo mais maduras o isômero mais abundante é o 1,3,6,7-TeMN ($\alpha\beta\beta\beta$ -substituído) e o menos abundante é o 1,2,5,6-TeMN ($\alpha\beta\alpha\beta$ -substituído), que de acordo com as condições cromatográficas utilizadas coeluiu com o isômero 1,2,3,5-TeMN que apresenta estabilidade muito similar ao isômero 1,2,5,6-TeMN.

$$\text{TeMNr} = \frac{1,3,6,7 - \text{TeMN}}{1,3,6,7 - \text{TeMN} + (1,2,5,6 + 1,2,3,5) - \text{TeMN}}$$

2.4.1.8. RAZÃO PMNr

Em amostras de baixo grau de maturação, o 1,2,3,5,6-PMN é o isômero mais abundante. Com o aumento do grau de maturação sua abundância relativa diminui, assim o isômero 1,2,4,6,7-PMN torna-se o mais abundante e o mais estável (VAN

AARSSSEN, *et al.*, 1999). A ordem decrescente de estabilidade com o aumento do grau de maturação dos isômeros dos pentametilnaftalenos são: 1,2,4,6,7-PMN > 1,2,3,6,7-PMN > 1,2,3,5,7-PMN > 1,2,3,5,6-PMN. Devido a essas mudanças de abundância entre os isômeros dos pentametilnaftalenos, verificou-se que a razão de pentametilnaftaleno, PMNr, é um bom indicador de grau de maturação para amostras de petróleo (BASTOW, 1998).

$$PMNr = \frac{1,2,4,6,7 - PMN}{1,2,4,6,7 - PMN + 1,2,3,5,6 - PMN}$$

2.4.1.9. RAZÃO MPR

RADKE (1987) mostrou que a razão de metilfenantrenos MPR (2-MP/1-MP) apresenta um crescimento exponencial com a reflectância de vitrinita (R_m) e verificou-se que para valores de MPR > 2.6 são indicativos de grau de maturação entre 1.4 a 2 % de reflectância de vitrinita. As reações envolvidas na razão de MPR, são explicadas pelo rearranjo dos grupos metilas, devido ao impedimento estérico, onde um grupo metila é substituído da posição α para a posição β , menos estericamente impedida, com o aumento da maturação.

2.4.1.10. RAZÃO DPR

O mesmo mecanismo de distribuição das metilas dos dimetilfenantrenos explicado para a razão MPR, em que os isômeros β -substituídos são menos estericamente impedidos que os isômeros α -substituídos com o aumento da maturação, controla a razão DPR.

$$DPR = \frac{2,6 - DMP + 2,7 - DMP}{2,10 - DMP + 1,6 - DMP}$$

2.4.1.11. RAZÃO MPI-1

A razão MPI-1 foi proposta analisando-se as abundâncias relativas de metilfenantrenos e fenantreno em extratos da matéria orgânica sedimentar de diferentes estágios de grau de maturação (KVALHEIM *et al.*, 1987). Foi observado um aumento na quantidade relativa de 2- e 3-metilfenantrenos, em relação aos 1- e 9-metilfenantrenos, com o aumento da profundidade e da temperatura. Tal fato pode ser explicado pela maior estabilidade termodinâmica dos 2- e 3-metilfenantrenos em altas temperaturas (KVALHEIM *et al.*, 1987; BUDZINSKI *et al.*, 1995) e pelas reações de metilação sofridas pelo fenantreno (RADKE *et al.* 1982a). Esta razão de metilfenantrenos pode ser aplicada como um parâmetro auxiliar em uma faixa de alto grau de maturação (RADKE, 1987).

RADKE *et al.* (1982a), verificaram também em seus experimentos que a razão MPI-1 apresentou um constante aumento até a profundidade de 2100m e a partir daí foi observado um declínio em maiores profundidades, devido à mudança na predominância das reações de metilação e rearranjo para a desmetilação.

O índice de metilfenantreno se correlaciona muito bem com a reflectância de vitrinita. A razão MPI-1 pode ser utilizada dentro da janela de óleo como um parâmetro de maturação interno e é pouco influenciado pelas mudanças de fáceis, sendo assim este índice pode ser uma ferramenta útil para correlacionar petróleos de origem desconhecida com sua provável rocha geradora (RADKE *et al.*, 1982a).

$$\text{MPI-1} = \frac{1.5(2 - MP + 3 - MP)}{P + 1 - MP + 9 - MP}$$

2.4.1.12. RAZÃO MFI

A razão MFI mostra-se uma útil ferramenta para medidas de maturação de matéria orgânica sedimentar dentro da janela de óleo (KVALHEIM *et al.*, 1987). Ela segue a mesma tendência da razão MPI-1, com o aumento da maturação há um predomínio dos isômeros 2- e 3-metilfenantrenos, termodinamicamente mais estáveis.

$$\text{MFI} = \frac{2 - MP + 3 - MP}{1 - MP + 9 - MP}$$

2.4.1.13. RAZÃO MPI-2

O índice de metilfenantreno MPI-2 foi introduzido como uma alternativa de parâmetro de maturação, por razões práticas. Segundo RADKE *et al.* (1982a) estes compostos não coeluem com outros hidrocarbonetos aromáticos na análise por cromatografia gasosa não sendo necessária nenhuma correção na medida dos isômeros de metilfenantreno. A razão MPI-2 apresenta valores maiores que a razão MPI-1, mas mostra uma tendência muito similar com a profundidade (RADKE *et al.* 1982a).

$$\text{MPI-1} = \frac{3(2 - MP)}{P + 1 - MP + 9 - MP}$$

2.4.1.14. RAZÕES MPR-1 e MPR-9

RADKE *et al.* (1982a) utilizaram as razões MPR-1 (1-MP/P) e MPR-9 (9-MP/P) em seus experimentos e as correlacionaram com a profundidade, e verificaram tendências similares entre elas devido à reatividade muito parecida das posições 1- e 9- da molécula de fenantreno. Houve um aumento contínuo das razões MPR-1 e MPR-9 com a profundidade e temperatura a níveis mais baixos de profundidade (num intervalo de 670-1600m; Figura 2.17), a níveis mais altos (a partir de 1600m) de profundidade houve um declínio até a profundidade de 2650m, e depois um segundo valor máximo ocorreu em torno de 3000m de profundidade. Desvios nas tendências entre MPR 1/9 e MPR 2/3 a níveis de maturação elevados podem ser explicados através de rearranjo do grupo metila e ou reações de alquilação, os quais em altas temperaturas os isômeros 2- e 3-metilfenantrenos são termodinamicamente mais estáveis.

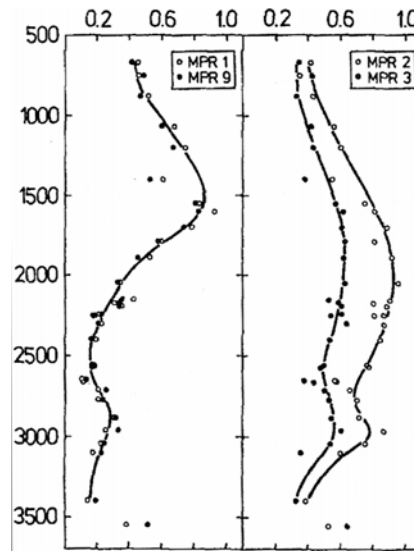


Figura 2.17. Variação das razões MPR-1, MPR-9, MPR-2 e MPR-3 com a profundidade (modificado de RADKE *et al.*, 1982a).

2.4.1.15. RAZÕES MPR-2 e MPR-3

As razões MPR-2 (2-MP/P) e MPR-3 (3-MP/P) apresentam tendências com a profundidade similar às razões MPR-1 e MPR-9 até a profundidade de 1600m, porém com desvios a profundidades maiores (Figura 2.17). Os valores máximos são comparáveis aos índices MPR-1 e MPR-9 à 2000m e 3000m. As razões de metilfenantrenos e fenantreno não atingem o valor 1, ou seja, o pico de fenantreno é sempre o mais proeminente dos picos. As razões de metilfenantreno/fenantreno variam com o aumento do grau de alteração térmica e atingem um valor máximo de 2.2 a um estágio, onde a geração máxima de n-alcanos foi observada (RADKE *et al.*, 1982a).

2.4.1.16. RAZÃO PP-1

ALEXANDER *et al.* (1986) mostraram em seus experimentos que o parâmetro PP-1 pode ser um bom substituto para a reflectância de vitrinita. Verificou-se também que a razão PP-1 decresce com o aumento da profundidade, devido aos isômeros α -substituído, que são os menos estáveis, serem progressivamente depletados.

$$PP-1 = \frac{1 - MP}{2 - MP + 3 - MP}$$

2.4.1.17. RAZÃO PP-2

CASSANI *et al.* (1988) utilizaram a razão PP-2, que é uma modificação da razão PP-1, em suas análises em amostras de extrato de rocha e de óleos muito maduros, e verificaram um aumento na abundância relativa dos isômeros 3- e 2-metilfenantrenos e uma depleção dos isômeros 9- e 1-metilfenantrenos com o aumento da maturação das amostras. A variação dos valores de PP-2 é principalmente devido à diminuição progressiva da concentração dos isômeros 9- e 1-metilfenantrenos. Este fato pode ser atribuído ao rearranjo térmico dos isômeros α -substituídos (1- e 9-metilfenantrenos) para os isômeros mais estáveis β -substituídos (2- e 3-metilfenantrenos; RADKE *et al.*, 1982a).

$$PP-2 = \frac{1 - MP + 9 - MP}{2 - MP + 3 - MP}$$

As Tabelas 2.1 e 2.2 são um sumário das razões de maturação dos naftalenos e fenantrenos discutidas anteriormente.

Tabela 2.1. Razões de naftalenos descritas na literatura como parâmetros de maturação e respectivas referências.

Definição	Abreviação	Substituição	Referência
$\frac{2,6 - DMN + 2,7 - DMN}{1,5 - DMN}$	DNR	$\frac{\beta\beta + \beta\beta}{\alpha\alpha}$	Radke <i>et al.</i> , 1991
$\frac{1,3,7 - TMN}{1,3,7 - TMN + 1,2,5 - TMN}$	TMNr	$\frac{\alpha\beta\beta}{\alpha\beta\beta + \alpha\beta\alpha}$	Van AArssen <i>et al.</i> , 1999
$\frac{1,3,6,7 - TeMN}{1,3,6,7 - TeMN + (1,2,5,6 - + 1,2,3,5) - TeMN}$	TeMNR	$\frac{\alpha\beta\beta\beta}{\alpha\beta\beta\beta + (\alpha\beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha)}$	Van AArssen <i>et al.</i> , 1999
$\frac{1,2,4,6,7 - PMN}{1,2,4,6,7 - PMN + 1,2,3,5,6 - PMN}$	PMNr	$\frac{\alpha\beta\alpha\beta\beta}{\alpha\beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\alpha\beta}$	Van AArssen <i>et al.</i> , 1999
$\frac{2 - MN}{1 - MN}$	MNR	$\frac{\beta}{\alpha}$	Radke <i>et al.</i> , 1982b
$\frac{2,3,6 - TMN}{1,4,6 - TMN + 1,3,5 - TMN}$	TNR-1	$\frac{\beta\beta\beta}{\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha}$	Alexander <i>et al.</i> , 1985
$\frac{1,3,7 - TMN + 2,3,6 - TMN}{1,3,6 - TMN + 1,4,6 - TMN + 1,3,5 - TMN}$	TNR-2	$\frac{\alpha\beta\beta + \beta\beta\beta}{\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta + \alpha\beta\alpha}$	Radke <i>et al.</i> , 1986
$\frac{2,7 - DMN}{1,8 - DMN}$	DNR-2	$\frac{\beta\beta}{\alpha\alpha}$	Alexander <i>et al.</i> , 1985
$\frac{2,6 - DMN}{1,8 - DMN}$	DNR-3	$\frac{\beta\beta}{\alpha\alpha}$	Alexander <i>et al.</i> , 1985
$\frac{1,7 - DMN}{1,8 - DMN}$	DNR-4	$\frac{\alpha\beta}{\alpha\alpha}$	Alexander <i>et al.</i> , 1985
$\frac{1,6 - DMN}{1,8 - DMN}$	DNR-5	$\frac{\alpha\beta}{\alpha\alpha}$	Alexander <i>et al.</i> , 1985

Tabela 2.2. Razões de fenantrenos descritas na literatura como parâmetros de maturação e respectivas referências.

Definição	Abreviação	Substituição	Referência
$\frac{1,5(2 - MP + 3 - MP)}{P + 1 - MP + 9 - MP}$	MPI 1	$\frac{\beta + \beta}{\alpha + \alpha}$	Radke <i>et al.</i> , 1982a
$\frac{2 - MP}{1 - MP}$	MPR	$\frac{\beta}{\alpha}$	Radke, 1987
$\frac{2,6 - DMP + 2,7 - DMP}{2,10 - DMP + 1,6 - DMP}$	DPR	$\frac{\beta\beta + \beta\beta}{\beta\beta + \alpha\beta}$	Radke, 1987
$\frac{1 - MP}{2 - MP + 3 - MP}$	PP-1	$\frac{\alpha}{\beta + \beta}$	Alexander <i>et al.</i> , 1986
$\frac{1 - MP + 9 - MP}{2 - MP + 3 - MP}$	PP-2	$\frac{\alpha + \alpha}{\beta + \beta}$	Cassani, <i>et al.</i> , 1988
$\frac{2 - MP + 3 - MP}{1 - MP + 9 - MP}$	MFI	$\frac{\beta + \beta}{\alpha + \alpha}$	Kvalheim <i>et al.</i> , 1987
$\frac{3(2 - MP)}{P + 1 - MP + 9 - MP}$	MPI-2	$\frac{\beta}{\alpha + \alpha}$	Radke <i>et al.</i> , 1982a
$\frac{9 - MP}{P}$	MPR 9	α	Radke <i>et al.</i> , 1982a
$\frac{1 - MP}{P}$	MPR 1	α	Radke <i>et al.</i> , 1982a
$\frac{2 - MP}{P}$	MPR 2	β	Radke <i>et al.</i> , 1982a
$\frac{3 - MP}{P}$	MPR 3	β	Radke <i>et al.</i> , 1982a

2.4.2. ALGUNS DOS PARÂMETROS DE BIOMARCADORES UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DA MATURAÇÃO

Estudo das distribuições de biomarcadores em extratos de rocha mostrou que o número de reações geoquímicas aumenta com o aumento da profundidade. As reações incluem: (a) isomerização de centro quirais nos isômeros 2,6(R), 10(S), 14-tetrametilpentadecano e 20R-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-esteranos (MACKENZIE *et al.*, 1980a,1981a) e nos hopanos (ENSMINGER *et al.*, 1977, MACKENZIE *et al.*,

1980a,1981a), (b) craqueamento da ligação carbono-carbono em alquilmetaloporfirinas (MACKENZIE *et al.*, 1980b) e (c) aromatização dos esteróides aromáticos e triaromáticos (MACKENZIE *et al.*, 1981b).

2.4.2.1 RAZÃO DE ISOMERIZAÇÃO DOS HOMOHO PANOS 22S/(22S+22R)

A isomerização da posição no C-22 nos 17α -hopanos de C_{31-35} (Figura 2.18; ENSMINGER *et al.*, 1977) ocorre mais cedo que muitas reações de biomarcadores usadas para estimar a maturação térmica do óleo e sedimentos. O precursor biológico do hopano apresenta a configuração 22R que é convertida gradualmente para uma mistura de diastereoisômeros 22R e 22S. As proporções dos isômeros 22R e 22S podem ser calculadas para todos os homohopanos de C_{31} a C_{35} . No entanto, os homohopanos C_{31} e C_{32} são os mais usados para o cálculo desta razão. Isto ocorre porque os homólogos C_{33} , C_{34} e C_{35} apresentam pequenas diferenças nas razões, causadas por coeluição de outros biomarcadores (PETERS *et al.*, 2005).

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

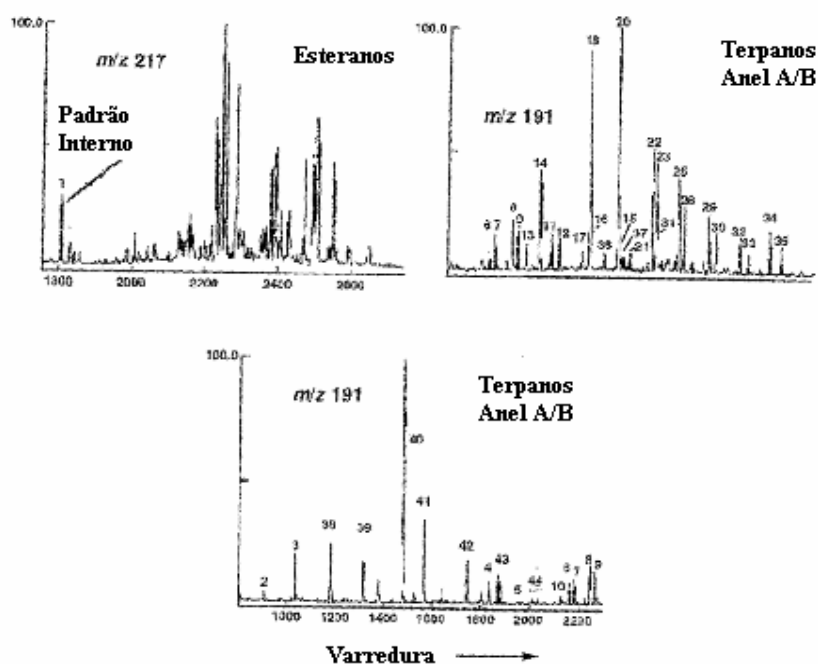


Figura 2.18. Cromatogramas de massas para biomarcadores na fração de saturados, m/z 191 e m/z 217 (modificado de PETERS *et al.*, 2005).

Pico	Nome	Número de carbonos	Pico	Nome	Número de carbonos
1	5 β -Colano	24	23	17 α , 21 β (H)-29-Homohopano 22R	31
2	C ₁₉ Tricíclico	19	24	17 β , 21 α (H)-29-Homohopano 22S+22R	31
3	C ₂₀ Tricíclico	20	25	17 α , 21 β (H)-29-Bishomohopano 22S	32
4	C ₂₄ Tetracíclico	24	26	17 α , 21 β (H)-29-Bishomohopano 22R	32
5	C ₂₅ Tricíclico	25	27	17 β , 21 α (H)-29-Bishomohopano 22?	32
6	C ₂₈ Tricíclico	28	28	17 β , 21 α (H)-29-Bishomohopano 22?	32
7	C ₂₈ Tricíclico	28	29	17 α , 21 β (H)-29-Trishomohopano 22S	33
8	C ₂₉ Tricíclico	29	30	17 α , 21 β (H)-29-Trishomohopano 22R	33
9	C ₂₉ Tricíclico	29	31	Gamacerano	30
10	C ₂₆ Tetracíclico	26	32	17 α , 21 β (H)-29-Tetraquishomohopano 22S	34
11	C ₃₀ Tricíclico	30	33	17 α , 21 β (H)-29-Tetraquishomohopano 22R	34
12	C ₃₀ Tricíclico	30	34	17 α , 21 β (H)-29-Pentaquishomohopano 22S	35
13	22,29,30-Trisnorhopano (Ts)	27	35	17 α , 21 β (H)-29-Pentaquishomohopano 22R	35
14	22,29,30-Trisnorhopano (Ts)	27	36	C ₂₉ 17 β , 21 α (H)-30-Norhopano	29
15	17 α (H)-30-Nor-29-Homohopano (C ₃₀ Ts)	30	37	18 α -Neohopano (C ₃₀ Ts)	30
16	18 α (H)-30-Norhopano (C ₃₀ Ts)	29	38	C ₂₁ Tricíclico	21
17	C ₃₁ Tricíclico	31	39	C ₂₂ Tricíclico	22
18	17 α , 21 β (H)-30-Norhopano	29	40	C ₂₃ Tricíclico	23
19	17 β , 21 α (H)-30-Norhopano (Normoretano)	29	41	C ₂₄ Tricíclico	24
20	17 α , 21 β (H)-Hopano	30	42	C ₂₅ Tricíclico (22R+22S)	25
21	17 β , 21 α (H)-Hopano (Moretano)	30	43	C ₂₆ Tricíclico (22R+22S)	26
22	17 α , 21 β (H)-29-Homohopano 22S	31	44	C ₂₇ Tricíclico (22R+22S)	27

2.4.2.2. RAZÃO MORETANOS/HOPANOS

Os 17 β ,21 α (H)-hopanos, também denominados moretanos, são termicamente menos estáveis que os 17 α ,21 β (H) hopanos. A abundância dos moretanos C₂₉ e C₃₀ decresce relativamente aos seus hopanos correspondentes com o aumento da maturação térmica (PETERS *et al.*, 2005). A configuração biológica dos hopanóides 17 β ,21 β (H)

presentes em organismos é termodinamicamente menos estável e ausente em óleos, com exceção dos casos em que haja contaminação por matéria orgânica imatura (PETERS *et al.*, 2005).

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

2.4.2.3. RAZÃO TERPANOS TRICÍCLICOS/17 α -HOPANOS

A razão terpanos tricíclicos/17 α -hopanos aumenta com o aumento da maturação térmica (SEIFERT & MOLDOWAN, 1978; PETERS *et al.*, 2005). A razão aumenta porque, proporcionalmente, mais terpanos tricíclicos são liberados do querogênio em altos níveis de maturação (AQUINO NETO *et al.*, 1983). PETERS *et al.* (2005) mostraram através de seus estudos de hidropirólise do folhelho de *Monterey* que essa razão aumenta com o aumento da maturação.

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

2.4.2.4. RAZÃO Ts/(Ts+Tm)

O C₂₇ 17 α -trisorhopano (Tm ou 17 α -22,29,30-trisorhopano) é menos estável que o C₂₇ 18 α -trisorneohopano (Ts ou 18 α -22,29,30-trisorneohopano) (Figura 2.19; SEIFERT e MOLDOWAN, 1978; PETERS *et al.*, 2005). Também expresso por meio da razão Ts/Tm, este parâmetro depende tanto da origem quanto da maturação (PETERS *et al.*, 2005). Esta razão é mais confiável como indicador de maturação quando óleos de mesma origem com fácies orgânica compatível são avaliados. A razão Ts/(Ts+Tm), aparentemente, também é sensível a reações catalisadas por ácido (PETERS *et al.*, 2005).

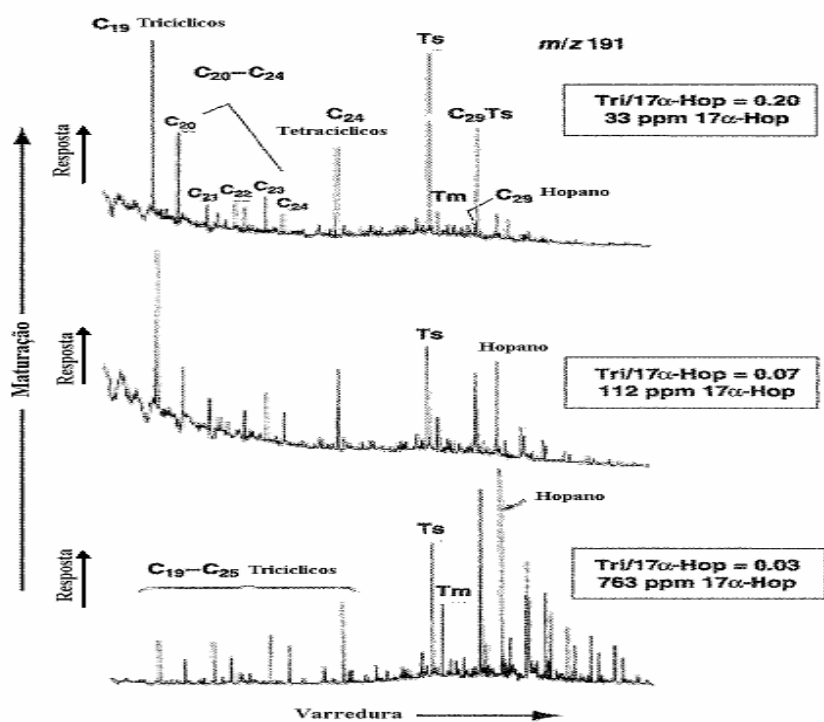


Figura 2.19. Comparação de cromatogramas de massas dos terpanos (m/z 191) de óleos com diferentes níveis de maturação (modificado de PETERS *et al.*, 2005).

2.4.2.5. RAZÃO $C_{29}Ts/ (C_{29} \text{ hopano} + C_{29}Ts)$

O composto $C_{29}Ts$, 18α -30-norneohopano, por muito tempo descrito como o composto desconhecido C_{29} terpano ou $C_{29}X$, elui imediatamente após C_{29} 17α -hopano no cromatograma de massas m/z 191 (Figura 2.20) e foi identificado por avançados métodos de RMN (MOLDOWAN *et al.*, 1991). Alguns autores sugerem que a abundância do $C_{29}Ts$ nos perfis m/z 191, em relação ao C_{29} 17α -hopano, está associada à maturação térmica (HUGHES *et al.*, 1985; SOFER *et al.*, 1986), uma vez que o $C_{29}Ts$ é mais resistente à degradação térmica do que o C_{29} hopano.

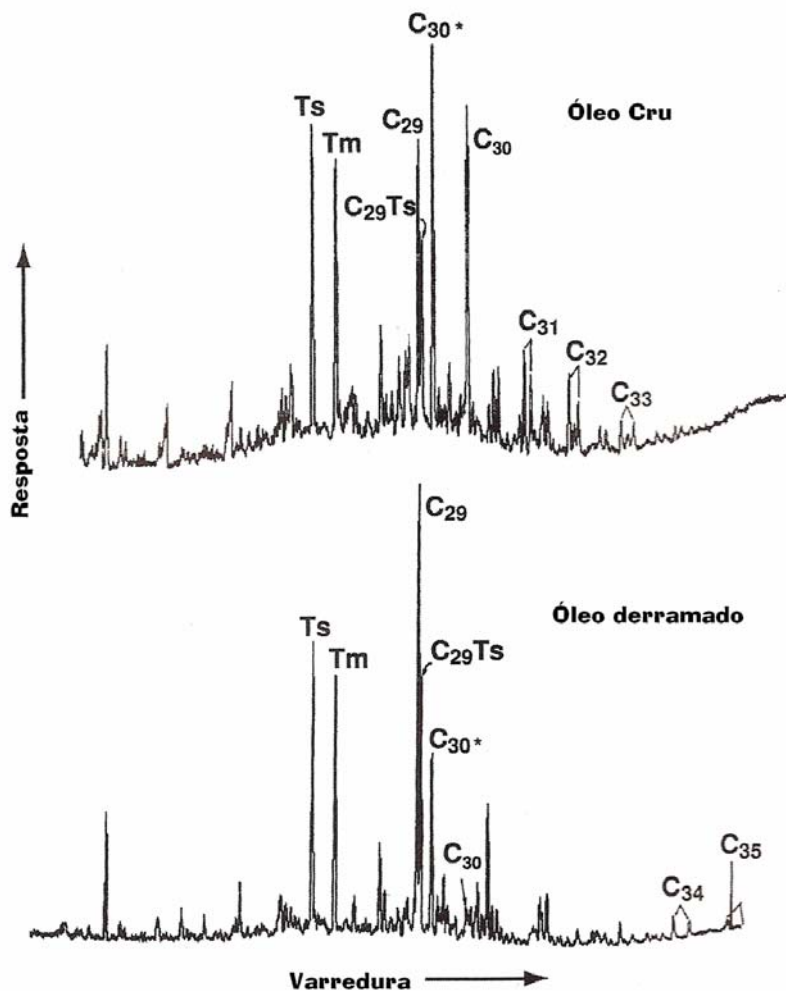


Figura 2.20. Cromatograma m/z 191 de dois grupos de óleos, produzido e derramado, mostrando os hopanos rearranjados, 18α -30-norneohopano e 17α -diahopano ($C_{29}Ts$ e C_{30} , respectivamente; modificado de PETERS *et al.*, 2005).

2.4.2.6. RAZÃO DO $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S + 20R) ESTERANOS

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

As razões de isomerização de esteranos normalmente são calculadas utilizando-se os compostos C_{29} (24-etilcolestanos) no cromatograma de massas m/z 217. As razões

de isomerização baseadas nos esteranos C_{27} e C_{28} normalmente não são empregadas, pois apresentam interferência por coeluição de outros compostos (PETERS *et al.*, 2005).

Com o aumento da maturação térmica, há um aumento da razão de zero para aproximadamente 0,5, com valor de equilíbrio entre 0,52 e 0,55. Fatores como variação de organofácies e biodegradação também podem afetar as razões de isomerização dos esteranos (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

2.4.2.7. RAZÃO DOS C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ESTERANOS

A isomerização das posições C-14 e C-17 dos C_{29} esteranos regulares 20S e 20R implica no aumento da razão $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$, que com o progressivo aumento da maturação, varia de valores próximos a zero até valores próximos a 0,7 (valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71; SEIFERT & MOLDOWAN, 1986). A plotagem conjunta desta razão e da razão $20S/(20S+20R)$ para os C_{29} esteranos é uma das abordagens utilizadas na descrição da maturação térmica de rochas geradoras ou óleos (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

2.4.2.8. RAZÃO DE AROMATIZAÇÃO DOS ESTERÓIDES MONOAROMÁTICOS $TA/(MA+TA)$

A aromatização dos esteróides monoaromáticos a esteróides triaromáticos envolve a perda de um grupo metila de suas estruturas, especificamente a metila entre a junção dos anéis A e B (Figura 2.21).

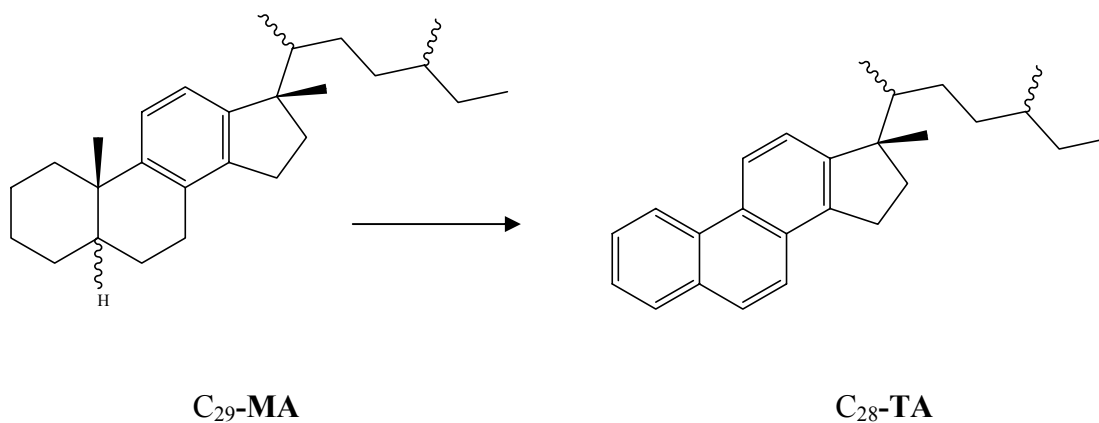
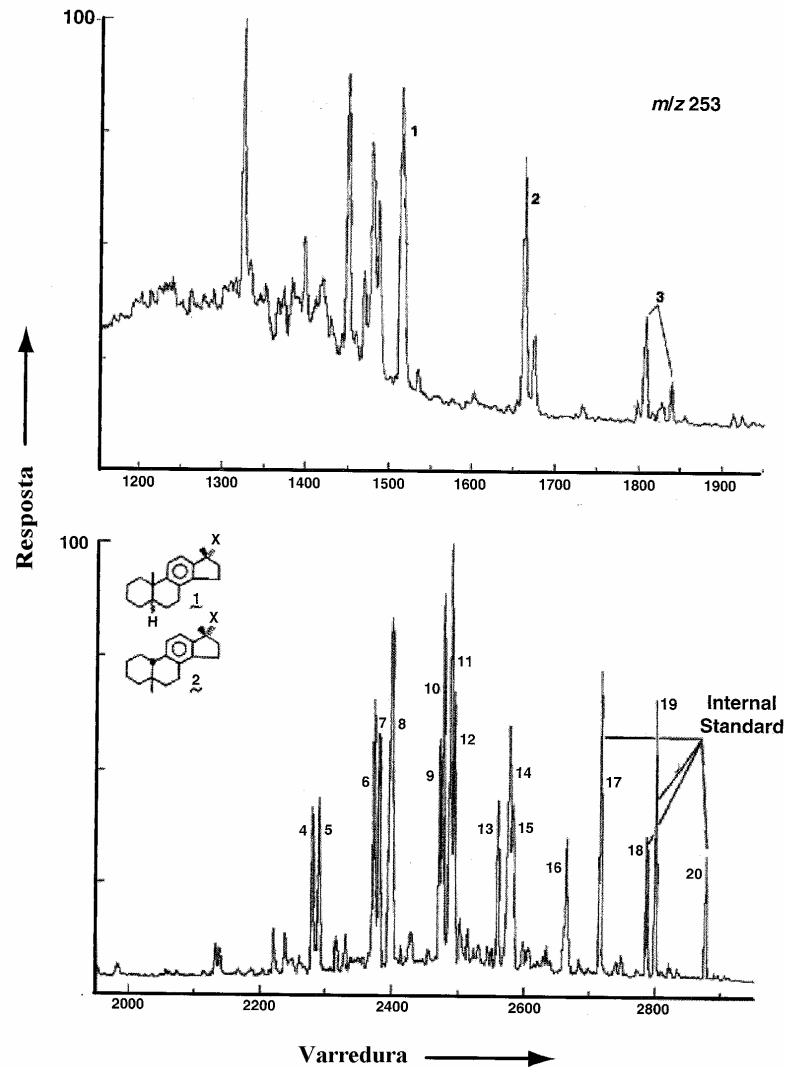


Figura 2.21. Conversão dos esteróides C_{29} -monoaromáticos a C_{28} -triaromáticos durante a maturação térmica.

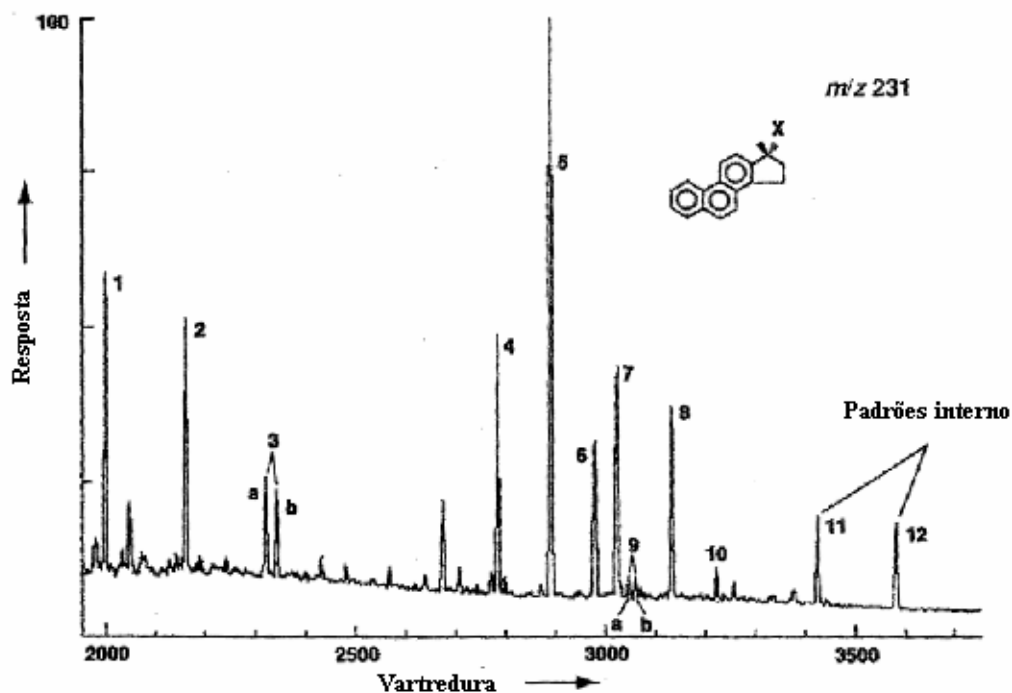
A razão $TA/(MA+TA)$ é altamente específica para faixa de óleos de baixo grau de maturação a alto grau de maturação. Esses esteróides são seletivamente detectados pelo monitoramento seletivo dos íons diagnósticos m/z 253, esteróides monoaromáticos, e m/z 231, esteróides triaromáticos (Figura 2.22 e 2.23; PETERS *et al.*, 2005).

Com o aumento da maturação térmica, os esteróides monoaromáticos são convertidos a esteróides triaromáticos com um carbono a menos, e conseqüentemente há um aumento da razão $TA/(MA+TA)$ de 0 a 100%. Esta razão também pode ser afetada pela expulsão, o esteróide triaromático mais polar é retido preferencialmente no betume comparado com o óleo expelido (PETERS *et al.*, 2005).



Pico	Estrutura	Identificação	Número de carbono	Pico	Estrutura	Identificação	Número de carbono
1	?	Pregnano (X=etil)	21	1	1		
2	?	20-Metilpregnano (X=2-propil)	22	12	2	5β-Estigmastano 20S; diastigmastano 20S	29
3	?	20-Etilpregnano (X=2-butil)	23	13	1	5α-Estigmastano 20S	29
4	1	5β-Colestano 20S	27	14	1	5α-Ergostano 20R	28
5	2	Diacolestano 20S	27	15	1		
	1			16	2	5β-Estigmastano 20R; diastigmastano 20R	29
6	2	5β-Colestano 20R; diacolestano 20R	27	17	1	5α-Estigmastano 20R	29
7	1	5α-Colestano 20S	27	18	1	5β-n-Nonylpregnano 20S (X=2-undecyl)	30
	1			19	1	5α-n-Nonylpregnano 20S (X=2-undecyl)	30
8	2	5β-Ergostano 20S; diaergostano 20S	28	20	1	5β-n-Nonylpregnano 20R (X=2-undecyl)	30
9	1	5α-Colestano 20R	27				
10	1	5α-Ergostano 20S	28				
	1						
11	2	5β-Ergostano 20R; diaergostano 20R	28				

Figura 2.22. Cromatograma de massas m/z 253 para os esteróides aromáticos (modificado de PETERS *et al.* 2005).



Pico	Identificação	Número de carbono
1	Pregnano (X=etil)	20
2	20-Metilpregnano (X=2-propil)	21
3	20-Etilpregnano (X=2-butil)	22
4	Colestano 20S	26
5	Colestano 20R; ergostano 20S	26, 27
6	Estigmastano 20S (24-etilcolestano 20S)	26
7	Ergostano 20R (24-metilcolestano 20R)	27
8	Estigmastano 20R	28
9	24- <i>n</i> -Propilcolestano 20S	29
10	24- <i>n</i> -Propilcolestano 20R	29
11	20- <i>n</i> -Decilpregnano 20S (X=2-dodecil)	30
12	20- <i>n</i> -Decilpregnano 20R	30

Figura 2.23. Cromatograma de massas m/z 231 para os esteróides aromáticos (modificado de PETERS *et al.* 2005).

2.4.2.9. RAZÃO MA(I)/MA(I+II)

A razão MA(I)/MA(I+II) aumenta de 0 a 100% durante a maturação térmica. Este aumento é o resultado da conversão dos esteróides monoaromáticos de cadeia longa a cadeia curta pela clivagem da ligação carbono-carbono e degradação térmica preferencial da série de cadeia longa (Figura 2.24; PETERS *et al.*, 2005). Esta razão

pode sofrer interferência do tipo de ambiente deposicional.

Os monoaromáticos são seletivamente detectados pelo monitoramento seletivo do íon diagnóstico m/z 253. A razão expressa a soma dos esteróides aromáticos C_{27} - C_{29} como MA(II) e C_{21} + C_{22} como MA(I) (Figura 2.24; PETERS *et al.*, 2005).

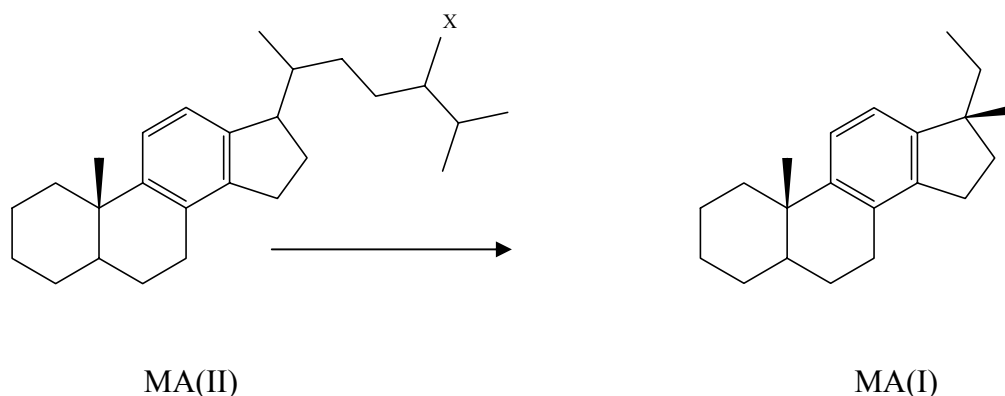


Figura 2.24. Conversão do grupo II a grupo I dos esteróides monoaromáticos durante a maturação térmica ($X = H, CH_3, C_2 H_5$).

2.4.2.10. RAZÃO TA(I)/TA(I+II)

Experimentos com aquecimento mostraram que a razão TA(I)/TA(I+II) aumenta devido à degradação térmica preferencial dos triaromáticos de cadeia longa ao invés da conversão dos homólogos de cadeia longa a cadeia curta (Figura 2.25; BEACH *et al.*, 1989).

Os esteróides triaromáticos utilizados nesta razão são seletivamente detectados pelo monitoramento seletivo de íon diagnóstico m/z 231. PETERS *et al.* (2005) consideraram a soma dos esteróides triaromáticos C_{26} - C_{28} (S+R) como TA(II) e os esteróides triaromáticos C_{20} e C_{21} como TA(I) (Figura 2.25).

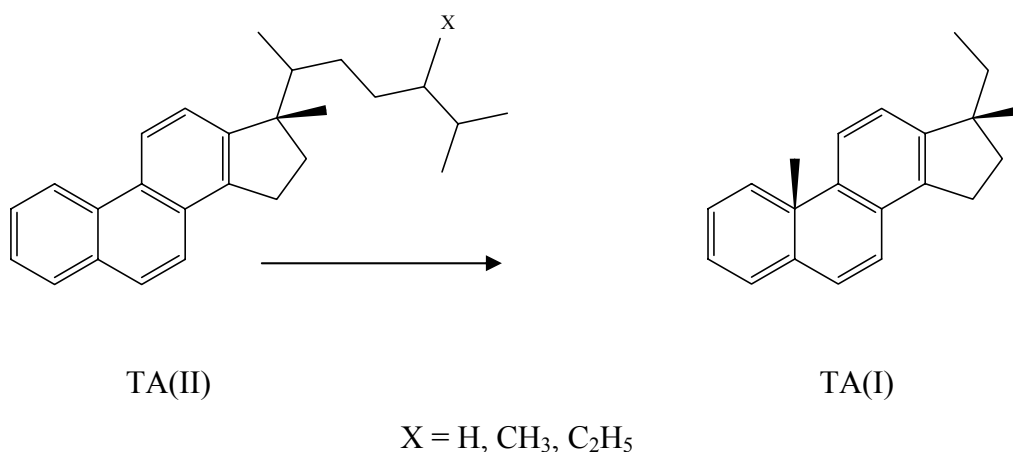


Figura 2.25. Conversão do grupo II a grupo I dos esteróides triarômicos pela clivagem da cadeia lateral durante a maturação térmica.

2.4.2.11. RAZÃO C₂₆ triarômático 20S/(20S+R)

A razão C₂₆ triarômático 20S/(20S+R) apresenta boa correlação com os dois principais parâmetros baseados na isomerização dos C₂₉ esteranos, 20S/20(S+R) e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ (PETERS *et al.*, 2005). Com base nas análises de amostras provenientes da *Eel River Basin*, Califórnia, foi verificado que a razão C₂₆ triarômático 20S/(20S+R) é mais sensível a níveis superiores de maturação do que as razões dos C₂₉ esteranos. Estes compostos têm como íon diagnóstico o íon m/z 231 (PETERS *et al.*, 2005).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. AMOSTRAS

As amostras de óleo foram coletadas e armazenadas nas mesmas condições de pressão em que elas se encontram no reservatório (condições PVT). As amostras foram coletadas por dois tipos de processo. O primeiro, no momento em que a amostra é retirada diretamente da garrafa de alta pressão por meio de uma válvula, mencionada como amostra purga (P). No segundo tipo, a amostra passa por um processo de separação do gás da amostra de petróleo, chamada de amostra flash (F). As amostras estudadas são apresentadas na Tabela 3.1.

De acordo com o cromatograma gasoso, com o fragmentograma m/z 191 e os dados das razões obtidos dos biomarcadores saturados das amostras estudadas (sumário geoquímico de óleos, Anexo I), verificou-se que as amostras não apresentaram características marcantes de biodegradação. As amostras 7 e 8 flash mostraram evidências de contaminação por lama de perfuração, verificadas através do perfil cromatográfico (Anexo I), apresentando alta abundância relativa das *n*-parafinas C_{14} e C_{15} , influenciando no aumento dos valores do grau API destas amostras. Apesar da contaminação, não foi observada alterações nos cromatogramas de massa dos HPA (naftalenos e fenantrenos) das amostras 7 e 8 flash em relação as demais.

Os óleos utilizados neste trabalho são provenientes da mesma origem, ambiente deposicional lacustre salino, vistos pelas razões hopanos/esteranos, TPP, razão isotópica de carbono do óleo total e cromatograma gasoso (Anexo I) e pertencem a uma mesma bacia.

Tabela 3.1. Amostras de petróleo estudadas e seus respectivos valores de grau API.

Amostra	Código	Grau API
CCP #3 FLASH	3F	20.9
CCP #3 PURGA	3P	20.2
CCP #4 FLASH	4F	20.2
CCP #4 PURGA	4P	20.7
CCP #7 FLASH	7F	30.2
CCP #8 FLASH	8F	28.5
CCP #11 FLASH	11F	21.7
CCP #12 FLASH	12F	21.3
CCP #18 FLASH	18F	20.2
CCP #18 PURGA	18P	20.2
CCP #19 FLASH	19F	27.7
CCP #19 PURGA	19P	27.7

3.2 SEPARAÇÃO DO GÁS PRESENTE NO ÓLEO NAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO.

As amostras de petróleo coletadas foram acondicionadas em garrafas de alta pressão, podendo chegar até 8000 psi, pressão bem acima da que se encontra no reservatório. O motivo de se trabalhar com esta alta pressão é que se consegue nesta condição preservar a amostra de petróleo em sua fase monofásica até chegar ao laboratório de PVT e passar por vários testes e procedimentos, um deles é o chamado “Flash zero”.

O teste de separação “Flash zero” consiste em separar o óleo das frações voláteis, na faixa de C_1 podendo alcançar até C_{12} (dependendo da temperatura utilizada no teste). A amostra de petróleo é levada para as condições normais de temperatura e pressão, ou seja, pressão a 1 atm e temperatura ambiente, e colocada num recipiente de vidro apropriado já conectado a dispositivos que recolhem o gás separado do óleo. Esse ensaio é realizado em um banho circulador Phoenix II 25P da Haake, o fluido utilizado para o banho é água com etilenoglicol a uma temperatura de 40° C durante 30 min. Esta temperatura e intervalo de tempo são suficientes para eliminar todo o gás do óleo. É

importante enfatizar que o tempo empregado neste teste é adequado para óleos em torno de 30° API. O tempo de ensaio dependerá do grau API do óleo.

3.3 PADRÕES

Foram utilizados como padrões o fluoreno-d10 (Chiron, EUA) e o 5 β -colano. Foram pesados 4,608 mg do padrão fluoreno d-10 e preparada uma solução em um balão volumétrico com 10 mL de tolueno grau Ultimar (Mallinckrodt, EUA), à concentração de 460,8 ppm. Foi pesado também 5,15 mg de 5 β -colano e preparada uma solução em balão volumétrico com 50 mL de isooctano, à concentração de 103 ppm.

Estas soluções foram utilizadas como padrão interno (PI) na quantificação, sendo adicionadas na amostra antes do processo de separação, passando por todos os estágios da análise.

Foram utilizados também os padrões 1,4-dimetilnaftaleno; 1-5-dimetilnaftaleno e 2,3,6-trimetilnaftaleno, todos da Sigma, para a confirmação da identificação destes compostos nas amostras.

3.4 PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Os procedimentos analíticos utilizados seguem as rotinas dos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica Orgânica (CEGEQ) do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobrás (Cenpes) (Figura 3.1)

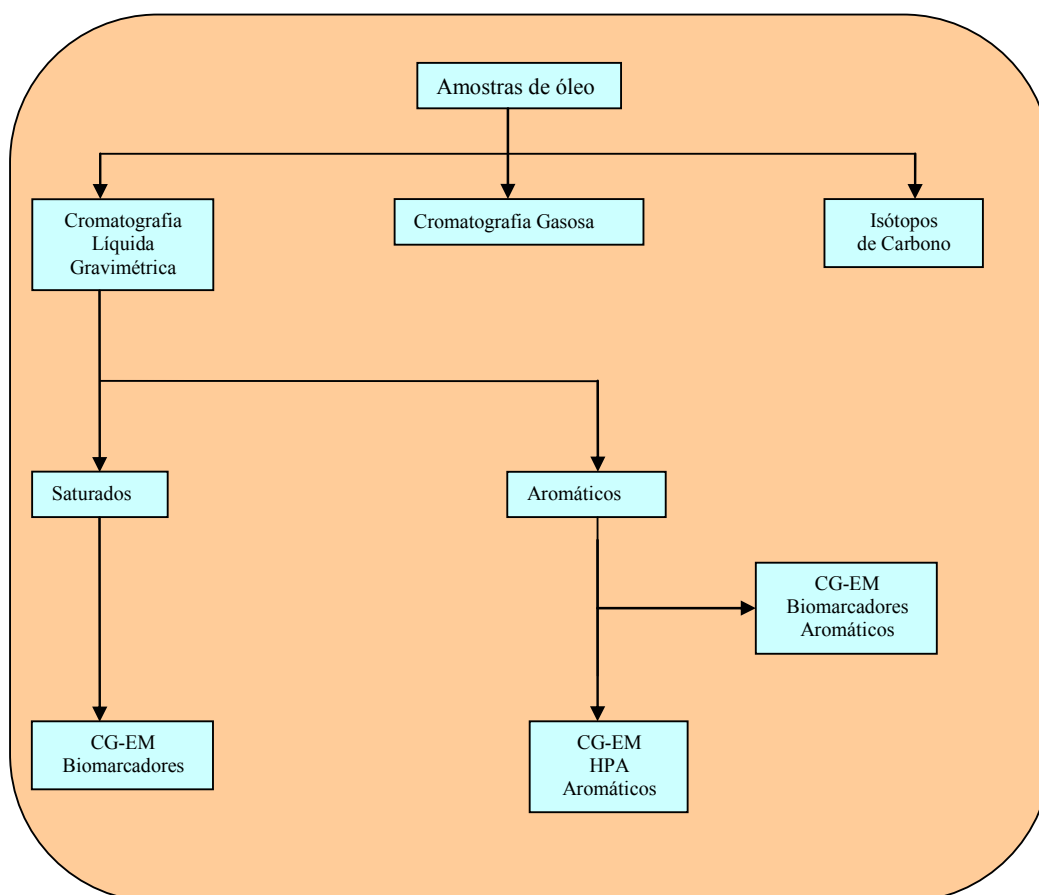


Figura 3.1: Fluxograma dos procedimentos para análise do óleo realizada na Gerência de Geoquímica.

3.4.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA GRAVIMÉTRICA

Na Geoquímica Orgânica, a cromatografia líquida em coluna é amplamente utilizada para separar óleos e extratos de rochas em frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares, também chamados NSO (resinas e asfaltenos).

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

compostos básicos (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

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

Neste estudo utilizou-se um método de cromatografia líquida em coluna de vidro desenvolvido no laboratório da Universidade de Stanford.

Aproximadamente 15 mg de cada amostra de óleo adicionada aos padrões internos, 5 β -colano (103 ppm) e fluoreno-d10 (461ppm), foram fracionados por cromatografia líquida, utilizando-se coluna de vidro de 29 cm de comprimento e de 0,9 cm de diâmetro externo da *Corning glass*, empacotada com sílica gel da *Baker* para *Flash Chromatography* de 40 μ m, previamente ativada na estufa na temperatura entre 200 – 250° C durante 16 horas.

A amostra foi introduzida no topo da coluna, com o auxílio de uma seringa. A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com *n*-hexano. Após a eluição de 9 mL, trocou-se o solvente para diclorometano e coletaram-se mais 2 mL, totalizando um volume de 11 mL para a primeira fração. Rinsou-se com *n*-hexano a extremidade inferior externa da coluna ainda dentro do frasco coletor da primeira fração para remover qualquer resíduo de hidrocarbonetos saturados que possivelmente tenha ficado retido na parte externa inferior da coluna. O frasco coletor foi trocado para a coleta da segunda fração, os hidrocarbonetos aromáticos. Após eluição de 20 mL utilizando-se diclorometano, repetiu-se o mesmo procedimento de rinsagem da extremidade inferior externa da coluna, e o processo foi encerrado. Foi utilizado fluxo de nitrogênio neste procedimento para acelerar o processo de eluição logo após terem sido coletados os primeiros 2 mL.

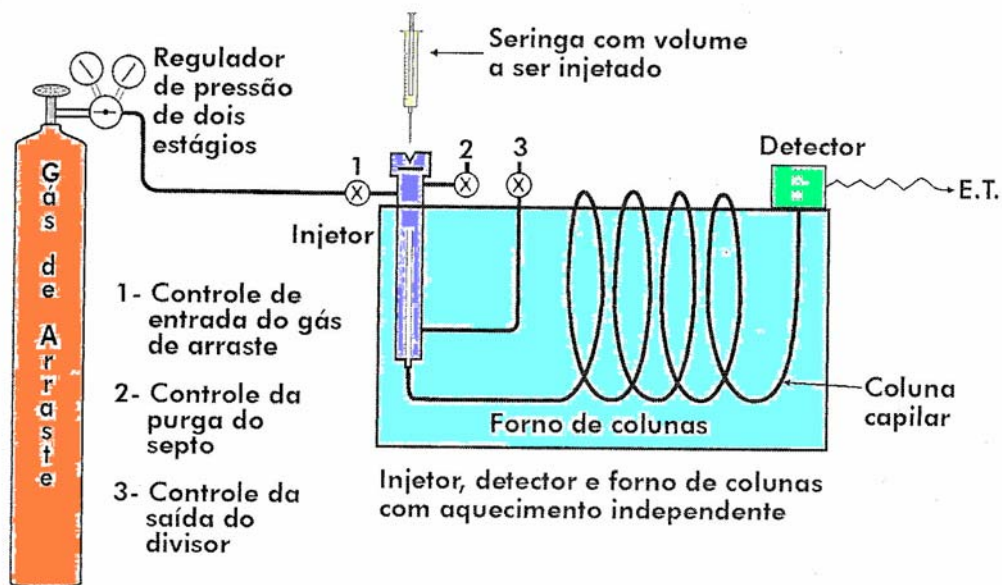
Durante o processo de separação das frações, é muito importante que o nível do solvente não fique abaixo do topo do leito da sílica gel, pois poderia haver oclusão de ar à medida que mais solvente fosse adicionado. A presença de bolhas de ar na camada da fase estacionária poderia resultar em dois problemas: perturbar a homogeneidade do

fluxo da fase móvel, provocando alargamento de banda e reduzir a região de contato entre as fases móvel e estacionária, ambos prejudicando a eficiência da separação (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

3.4.2 CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

A cromatografia gasosa é um método físico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um solvente estacionário. Esta técnica é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

Neste estudo foram feitas análises de cromatografia em fase gasosa de óleo total (*whole oil*), 1 μL da fração do óleo total foi introduzido no cromatógrafo através de um sistema de injeção. Houve um fluxo ininterrupto de gás inerte (nitrogênio) que atuou como gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna que contém a fase estacionária (Figura 3.2). O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dos compostos a serem analisados. De acordo com suas propriedades e as da fase estacionária dos compostos, são retidos por tempos determinados e alcançam a porção final da coluna em tempos diferentes. Os compostos que têm maior interação com a fase estacionária e aqueles que apresentam moléculas com maior peso molecular são retidos por mais tempo e, portanto, separados daqueles de menor interação. Assim a temperatura do tubo capilar é gradualmente aumentada para permitir a retirada das moléculas maiores. Na saída da coluna capilar, as moléculas são detectadas por um detector por ionização em chama de hidrogênio, obtendo-se ao final do processo o cromatograma. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e a identificação desses compostos (AQUINO NETO e NUNES, 2003; OURISSON *et al*, 1984).



E.T. - Estação de trabalho, microprocessador, integrador / registrador.

Figura 3.2. Sistema cromatográfico para cromatografia gasosa (AQUINO NETO e NUNES, 2003)

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás Agilent, modelo HP6890, equipado com sistema de injeção e sem divisão de fluxo (*split – splitless*), coluna capilar modelo DB 5 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, fase estacionária de 0,25 μm de espessura. A programação de temperatura abrange o intervalo de 40°C a 320°C, em uma taxa de elevação de temperatura 2,5°C/ min, resultando em um total de 130 min por análise. O injetor foi mantido a uma temperatura de 300° C e o detector a 340° C. O sinal gerado pelo cromatógrafo foi processado pelo sistema *Agilent Chemstation*.

3.4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM).

A cromatografia gasosa não fornece detalhes sobre a estrutura de um determinado composto. Para isso, é necessário utilizar a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e assim obter a identificação dos compostos de interesse, como por exemplo, os biomarcadores e os hidrocarbonetos poliaromáticos.

A espectrometria de massas é uma poderosa ferramenta que permite, dentre

inúmeras aplicações, a elucidação estrutural de compostos orgânicos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Um espectrômetro de massas é um instrumento que bombardeia um composto com um feixe de elétrons e registra quantitativamente o resultado na forma de um espectro de fragmentos iônicos positivos ou negativos. Um registro obtido desta forma é denominado espectro de massas. A separação dos íons é feita em função de razão massa-carga (m/z) (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

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

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

A Figura 3.3 mostra um diagrama esquemático de um sistema formado pelo cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas que se constitui, basicamente, nas seguintes partes:

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

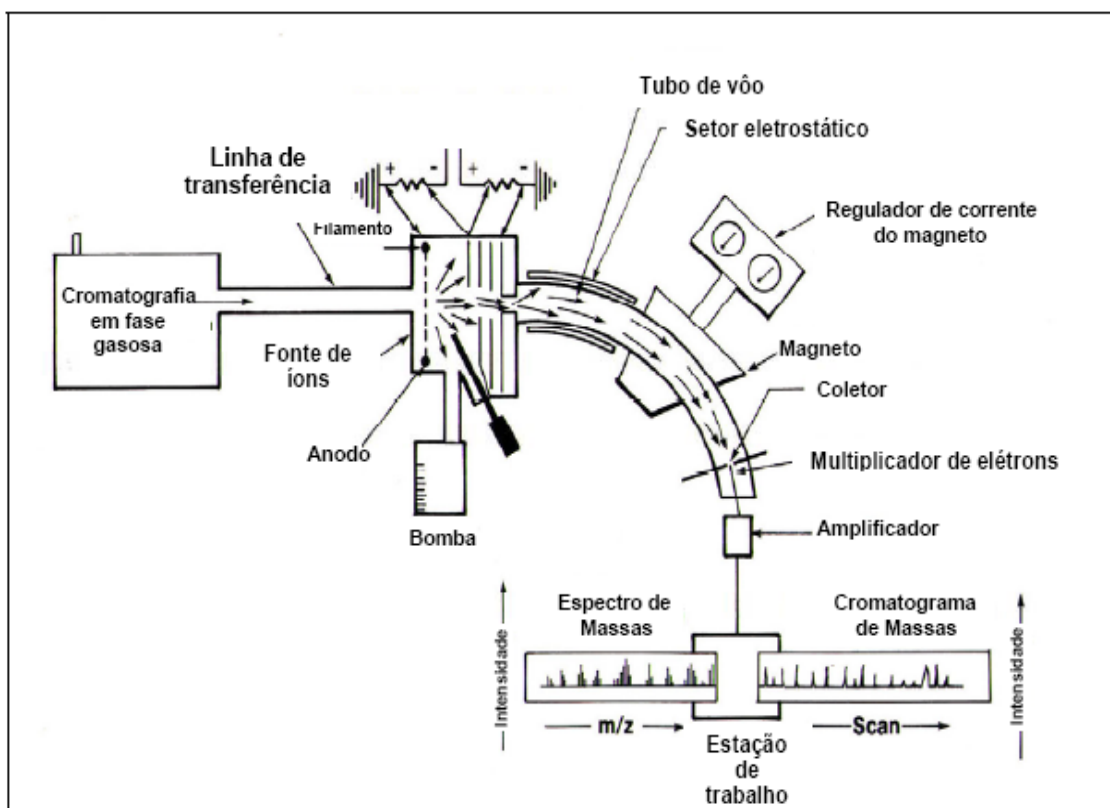


Figura 3.3. Diagrama esquemático de um espectrômetro de massas (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

• Fonte de Íons: Ionização por impacto de Elétrons

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

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

Cada molécula eluída da cromatografia em fase gasosa é bombardeada pelo feixe de elétrons, sendo então ionizada (íon molecular) e fragmentada a uma pressão abaixo de 10^{-5} torr (mm Hg) e temperatura de aproximadamente 200° C.



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

• **Analisador de Íons**

O objetivo do analisador de massas é separar os íons formados na fonte de íons de acordo com as diferentes relações de massa-carga. Os modelos de analisador mais comuns incluem os analisadores de quadrupolo, setor magnético e por tempo de voo (*time of flight, TOF*).

• **Detector**

A detecção dos íons separados pelo analisador de massas é obtida utilizando-se, por exemplo, um multiplicador de elétrons. Geralmente os sistemas de EM dependem deste tipo de detector onde o feixe de elétrons é amplificado por uma cascata de colisões em uma superfície de um metal especial (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

• **Estação de Trabalho**

As informações sobre o tempo de retenção, a razão massa/carga (m/z) e a abundância relativa de cada relação m/z obtidas pelo sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas são transferidas para uma estação de trabalho.

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

Inicialmente as amostras foram analisadas no sistema CG-EM nas seguintes condições operacionais:

- Cromatógrafo a gás modelo HP 6890A acoplado a um espectrômetro de massas modelo HP 5973 MSD

Para os hidrocarbonetos poliaromáticos (Tabela 3.2 e 3.3):

- Coluna capilar de sílica fundida de metil-fenil-silicone Zebron com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de 0,25 μm de

espessura;

- Sistema de injeção utilizado: sem divisão de fluxo (*splitless*) e volume de injeção de 1 μL ;
- Gás de arraste: hélio com vazão na coluna de 33 cm/s a 40° C;
- Temperatura do injetor: 300° C;
- Temperatura do detector: 310° C
- Temperatura da interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro: 310°C;
- Temperatura inicial: 80° C – 1 min;
- Temperatura final: 320° C – 20 min;
- Taxa: 1,5°C/min.

Para os biomarcadores saturados e aromáticos (Tabela 3.3):

- Coluna capilar de sílica fundida de metil-fenil-silicone com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e fase estacionária de 0,25 μm de espessura;
- Sistema de injeção utilizado: sem divisão de fluxo (*splitless*) e volume de injeção de 1 μL ;
- Gás de arraste: hélio com vazão na coluna de 33 cm/s a 40° C;
- Temperatura do injetor: 300° C;
- Temperatura do detector: 310° C
- Temperatura da interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro: 310° C;
- Temperatura inicial: 80° C – 1 min (saturados), 150°C – 1 min (aromáticos);
- Temperatura final: 320° C – 20 min;
- Taxa: 1,5°C/min.

Espectrômetro de Massas:

- Analisador de massas: quadrupolo;
- Energia de ionização: 70 eV;
- Modo de ionização: impacto de elétrons;
- Velocidade de varredura: 0,5 *scan/s*;
- Modo de operação: monitoramento seletivo de íons;

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

alturas dos picos no caso dos biomarcadores saturados e hidrocarbonetos poliaromáticos, e área para os biomarcadores aromáticos (esteróides monoaromáticos e triaromáticos). A utilização da área para os cálculos das razões dos biomarcadores aromáticos foi determinada pelo fato de que os picos referentes aos esteróides triaromáticos são mais largos, o que torna a utilização da área do pico, para o cálculo das razões, um valor mais confiável para este caso, do que a utilização da altura.

Tabela 3.2. Relação dos principais íons utilizados para monitorar os naftalenos e os fenantrenos.

Íon (m/z)	Hidrocarbonetos poliaromáticos correspondentes
128	Naftaleno
142	Metilnaftalenos
156	Dimetilnaftalenos
170	Trimetilnaftalenos
184	Tetrametilnaftalenos
198	Pentametilnaftalenos
176	Fluoreno-D10
178	Fenantreno
192	Metilfenantrenos
206	Dimetilfenantrenos
220	Trimetilfenantrenos

Tabela 3.3. Relação dos principais íons utilizados para monitorar os biomarcadores saturados e aromáticos.

Íon (m/z)	Biomarcadores correspondentes
177	25-norhopanos
191	Terpanos
217	Esteranos
218	14 β (H), 17 β (H)-esteranos
231	Metil-esteranos
259	Tetracíclicos poliprenóides (TPP)
384	H_{28} -bisnorhopano
398	25-norhopanos
412	Hopanos, oleananos e gamacerano
231	Esteróides triaromáticos
245	Metil esteróides triaromáticos, dinosteróides
253	Esteróides monoaromáticos

3.4.4 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO

A razão isotópica é expressa na notação delta em partes por mil, usando-se como referência um padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (carbonatos dos belemnites da formação Pee Dee no estado da Carolina do Sul, EUA). Esta notação é definida pela relação $\delta = [(R_a - R_p) / R_p] \times 10E3$, onde R_a e R_p referem-se às razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e do padrão, respectivamente. Portanto, os valores medidos representam o desvio em relação ao padrão internacional.

Na determinação da composição isotópica dos óleos utiliza-se uma pequena alíquota de óleo que é convertida a CO_2 por um processo de oxidação. O preparo da amostra envolveu sua oxidação em fluxo contínuo de oxigênio a temperatura de 900°C em linhas de vácuo. A purificação dos gases obtidos (CO_2 e CO) exige a oxidação completa dos gases em forno com óxido de cobre catalítico a 400°C , retirada do vapor de água pela passagem dos gases num retentor de umidade com gelo seco e álcool, e a remoção do enxofre em dióxido de manganês. A análise da composição isotópica é efetuada posteriormente, injetando-se o CO_2 em um espectrômetro de massas Finnigan MAT 252.

4. RESULTADOS

Para este trabalho foram selecionadas 12 amostras de petróleo, as quais foram coletadas em condições PVT (Tabela 3.1). Estas condições, como mencionado no capítulo 3, favorecem a preservação das amostras. Os compostos aromáticos de interesse, os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) objeto de estudo do presente trabalho, especificamente naftalenos e fenantrenos alquilados, são afetados pelo processo de evaporação. Por esta razão selecionou-se o procedimento de coleta em condições PVT.

Para algumas amostras foram coletadas duas frações, purga e flash (Tabela 3.1). Algumas razões de biomarcadores foram utilizadas para realizar o agrupamento das amostras, tais como $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C_{29} -esteranos 20S e R, hopanos/esteranos, terpanos tricíclicos/hopanos, C_{30} -diahopano/(C_{30} -diahopano + C_{30} -hopano), razão de isótopos estáveis de carbono do óleo total e da fração de hidrocarbonetos aromáticos. Pode-se verificar que as amostras se agrupam em dois grupos principais (A e B, Figuras 4.1 - 4.4).

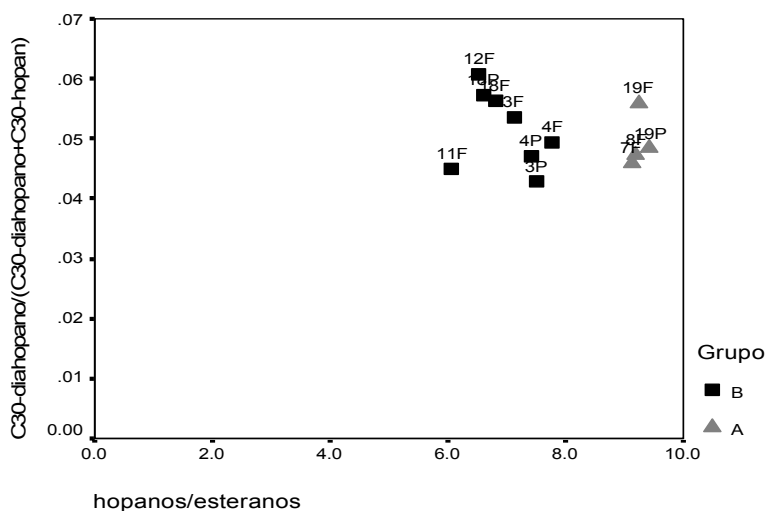


Figura 4.1. Gráfico das razões de hopanos/esteranos e índice de C_{30} -diahopano das amostras estudadas.

A Figura 4.1 apresenta o gráfico da razão de hopanos/esteranos, referente a origem refletindo *input* de bactérias (hopanos) versus algas (esteranos), e índice de C₃₀-diahopano, referente a ambiente deposicional e maturação. Pode-se assim verificar a distinção de dois grupos devido a diferentes procedências das amostras, esta distinção também é observada nos gráficos das Figuras 4.3 e 4.4.

No gráfico das razões de maturação $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C₂₉-esteranos 20S e R versus terpanos tricíclicos/hopanos (Figura 4.2), nota-se, juntamente com a Tabela 4.1, que as amostras estudadas são de baixa evolução térmica, não atingiram o equilíbrio (valores de 0,67 a 0,71 para a razão $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C₂₉-esteranos 20S e R; valores de 0,52 a 0,55 para a razão 20S/(20S+20R) e o valor de 1 para a razão Ts/(Ts+Tm)). Pode-se verificar também uma diferença no grau de maturação entre os grupos A e B, em que as amostras do grupo A apresentam um maior grau de maturação do que aquelas do grupo B (Figura 4.2).

A Figura 4.5 apresenta a razão $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C₂₉-esteranos 20S e R versus o grau API. É importante ressaltar que as amostras dos grupos A e B diferem no grau de maturação e grau API. As amostras mais maduras (razão $5\alpha,14\beta,17\beta(H) / (5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ entre 0,46 e 0,47) apresentam uma variação de grau API de 27,7 a 30,2. Deve-se ressaltar que as amostras 7 e 8 flash apresentam contaminação por lama de perfuração. Tal fato pode ser observado no perfil cromatográfico dessas amostras (Anexo I). A lama de perfuração utilizada em operações de águas profundas pode dificultar a interpretação de dados geoquímicos (WENGER *et al.*, 2004), neste trabalho, a contaminação interfere na medida dos valores de grau API e razão isotópica de carbono do óleo total (Figura 4.3 e 4.5).

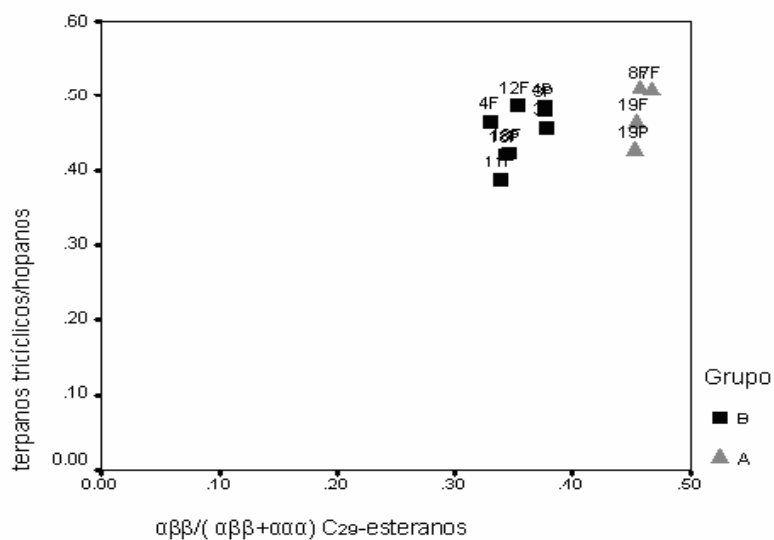


Figura 4.2. Gráfico das razões de $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C₂₉-esteranos 20S e R e terpanos tricíclicos/hopanos das amostras estudadas.

Tabela 4.1. Valores das razões de $Ts/(Ts + Tm)$, $20S/(20S+20R)$ e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ para as amostras estudadas.

Código das amostras	3F	3P	4F	4P	11F	12F	18F	18P	7F	8F	19F	19P
Grupos	Grupo B								Grupo A			
$Ts/(Ts+Tm)$	0,27	0,27	0,28	0,27	0,26	0,29	0,28	0,28	0,33	0,32	0,33	0,32
$20S/(20S+20R)$	0,33	0,33	0,32	0,32	0,30	0,33	0,30	0,31	0,48	0,48	0,47	0,46
$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$	0,38	0,38	0,33	0,38	0,34	0,35	0,35	0,34	0,47	0,46	0,45	0,45

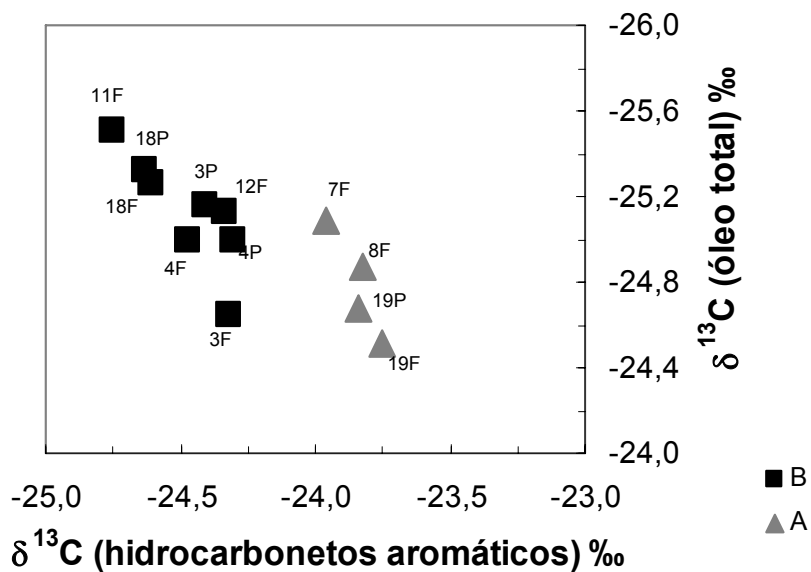


Figura 4.3. Gráfico das razões de isótopos estáveis de carbono da fração de hidrocarbonetos aromáticos e do óleo total das amostras estudadas.

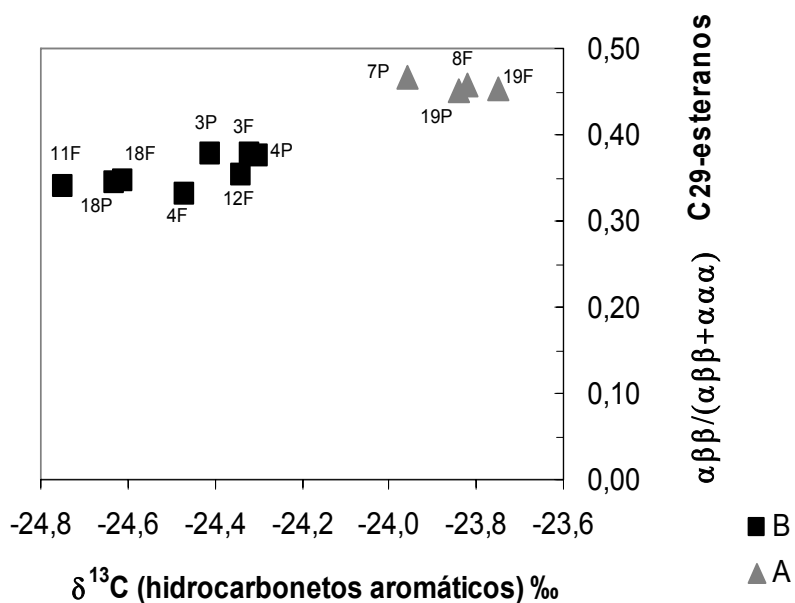


Figura 4.4. Gráfico das razões de isótopos estáveis de carbono de hidrocarbonetos aromáticos e $5\alpha,14\beta,17\beta(\text{H})/(5\alpha,14\beta,17\beta(\text{H}) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(\text{H}))$ C₂₉-esteranos 20S e R das amostras estudadas.

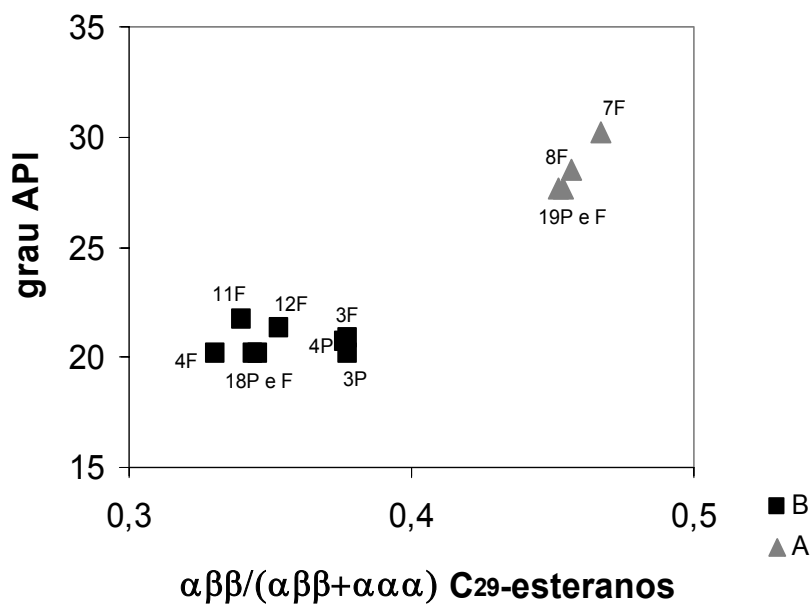


Figura 4.5. Gráfico da razão de $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ C_{29} -esteranos 20S e R e do grau API das amostras estudadas.

Os valores das razões de HPA das amostras estudadas foram adicionados ao diagrama apresentado na Figura 2.16, a fim de observar em que nível de evolução térmica se encontram os óleos. As amostras apresentaram valores de reflectância de vitrinita equivalente (R_c) em torno de 0,8 %, na faixa do pico de geração da janela de óleo observado na Figura 4.6. Os valores de reflectância de vitrinita equivalente (R_c) das amostras foram calculados baseados no índice de metil fenantreno (MPI 1), através da equação proposta por RADKE e WELTE (1983), $R_c (\%) = 0,60 \text{ MPI } 1 + 0,40$ (para $R_o \leq 1,35\%$).

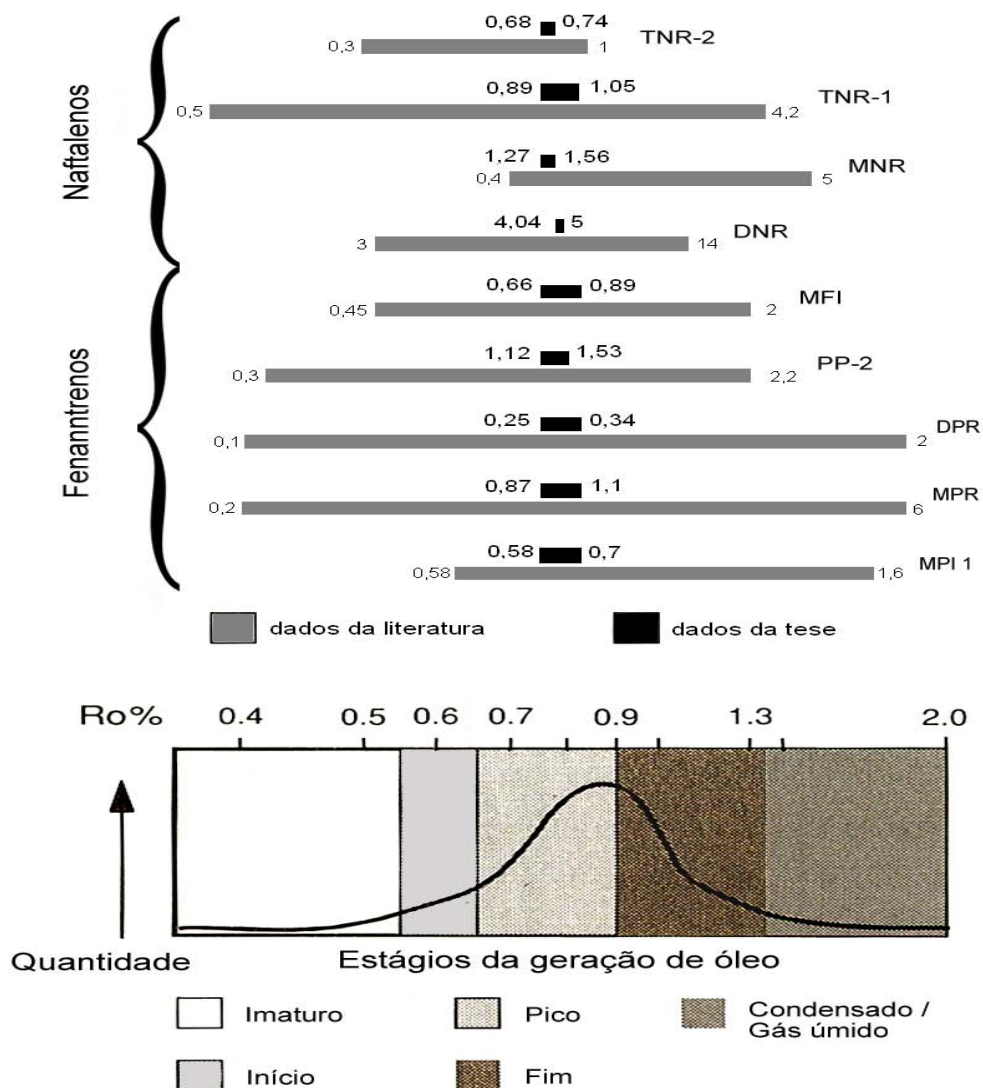


Figura 4.6. Diagrama dos parâmetros de maturação dos HPA em relação à janela de óleo em diferentes faixas de grau de maturação, com adição dos valores dos parâmetros das amostras estudadas.

4.1 TRATAMENTOS ESTATÍSTICOS DOS DADOS

A técnica conhecida como Análise de Componentes Principais é empregada para analisar a estrutura de variância e covariância de um conjunto de variáveis a partir de um pequeno número de combinações lineares destas mesmas variáveis. A técnica consiste em reduzir a dimensão original da matriz de dados, facilitando desta forma, a interpretação da estrutura multivariada (JOHNSON & WICHERN, 1999).

Embora p componentes sejam necessários para reproduzir a variabilidade total

dos dados, uma parcela relevante destas variabilidades pode ser representada por um número pequeno de k componentes, considerando o fato de que temos p variáveis originais. Desta forma, o conjunto inicial de p variáveis originais com n medidas será substituído por uma nova estrutura constituída de k componentes principais com as mesmas n medidas.

A análise de componentes principais muitas vezes revela relações que não estão explícitas na matriz de dados originais. Esta metodologia, em geral, é empregada na etapa exploratória do processo de investigação dos dados. Os resultados fornecem informações relevantes da estrutura multivariada e auxiliam no direcionamento das análises subseqüentes.

Algebricamente, as componentes principais são combinações lineares das p variáveis X_1, X_2, \dots, X_p . Geometricamente, estas combinações lineares representam a seleção de um novo sistema de coordenadas obtido pela rotação do sistema original com X_1, X_2, \dots, X_p como as coordenadas dos eixos. Os novos eixos representam as direções com variabilidade máxima e representam uma descrição simples da estrutura de covariância. Como propriedade, as novas coordenadas Y_1, Y_2, \dots, Y_p não são correlacionadas e estão arrumadas em ordem de variância decrescente (JOHNSON & WICHERN, 1999). A análise produz p auto-vetores denominados de componentes principais. Cada auto-vetor apresenta um auto-valor associado que quantifica a variabilidade explicada pela componente. Neste estudo, o número k de auto-vetores ou componentes principais foi determinado pelos auto-valores maiores que um, $\lambda > 1$, onde λ é o auto-valor associado ao auto-vetor. Segundo JOHNSON & WICHERN (1999), auto-vetores que revelem $\lambda \leq 1$ não apresentariam variabilidade expressiva dos dados.

A matriz de covariâncias ou correlação empregada na análise multivariada é estimada através do coeficiente de correlação amostral. Este coeficiente tem por objetivo medir a intensidade ou grau de associação linear entre duas variáveis. A suposição intrínseca de linearidade na estimativa da correlação entre duas variáveis fica estendida para a estrutura de correlação empregada na análise de Componentes Principais. Desta forma, a análise prévia da correlação amostral existente entre as variáveis do banco poderá evitar a construção de resultados multivariados pouco confiáveis (PULGATI, 2007).

As análises revelaram um conjunto de variáveis que apresentava padrões não

aleatórios na determinação do coeficiente de associação. Por exemplo, a Figura 4.7 descreve a dispersão entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$. Desta forma surgem evidências de que existe algum elemento não aleatório que determina a formação de dois grupos. Este padrão é verificado em ambos os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$. A avaliação detalhada deste comportamento revelou que estes dois grupos eram formados por dois grupos distintos a partir de agora, denominados grupo A e grupo B. A Figura 4.8 descreve a mesma informação da Figura 4.7 acrescido da classificação das amostras de acordo com cada um dos grupos. O coeficiente de correlação linear entre estas duas variáveis foi estimado em -0,965.

A hipótese de que algum efeito fixo, neste caso o efeito de grupo, seja significativo determina que a associação linear entre as duas variáveis, assim como o valor estimado para a correlação linear, não sejam válidos.

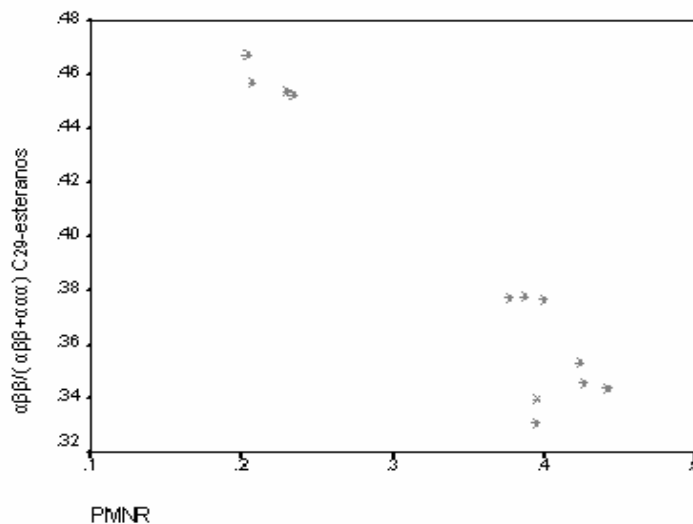


Figura 4.7. Gráfico de dispersão entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos.

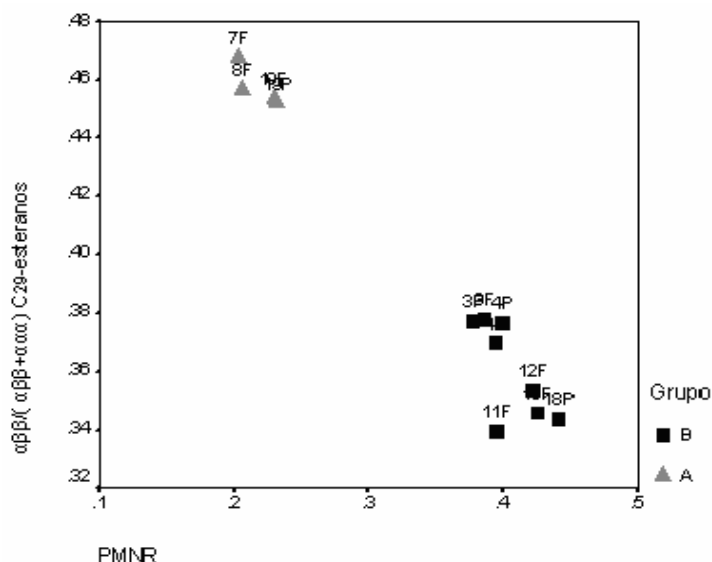


Figura 4.8. Gráfico de dispersão entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos, descrevendo a classificação das amostras nos grupos A e B.

O banco de dados inicial foi dividido em dois novos bancos, cada qual com a sua estrutura particular. O estudo tem por objetivo investigar as correlações existentes entre parâmetros originários de três grupos distintos de compostos, a saber, HPAs, saturados e aromáticos. O interesse recai, em específico, nas correlações existentes entre os grupos dos HPAs e biomarcadores saturados e entre os grupos dos HPA e biomarcadores aromáticos.

Como o interesse específico está na correlação entre parâmetros que pertençam a grupos distintos de compostos, o primeiro procedimento consiste em anular efeitos que não estejam relacionados a esta questão. Por exemplo, a Figura 4.7 descreve o comportamento bivariado entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$. O efeito do fator grupo constituído pelos grupos A e B pode se revelar significativo em ambos os parâmetros, estabelecendo desta forma o comportamento bivariado descrito na Figura 4.8. Neste caso, o coeficiente de correlação amostral estimado em $-0,965$ não é válido, pois foi estabelecido pelas diferenças existentes entre os grupos A e B.

Então, a possibilidade de que haja um efeito significativo de grupo sobre os parâmetros constituintes do banco de dados requer a aplicação do modelo de Análise de Variância (ANOVA) adequado para testar a hipótese de que o efeito de grupo é nulo, contra a hipótese alternativa de que existe efeito significativo do fator grupo. O emprego adequado deste modelo permitiu retirar da estrutura original o efeito de grupo não desejado durante o processo de estimação da estrutura de covariâncias empregada na

análise de Componentes Principais.

O modelo de ANOVA escolhido permitiu avaliar o comportamento dos grupos de unidades amostrais, localizados em dois grupos distintos. O modelo empregado teve como objetivo comparar os grupos A e B quanto às suas distribuições médias, verificando a existência de efeito do fator fixo definido como fator grupo. Para alcançar o referido objetivo, utilizou-se o modelo de ANOVA, que segundo MONTGOMERY (1997) tem a forma a seguir especificada:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}$$

onde,

$$i = 1, 2 \quad j = 1, 2, \dots, n$$

μ é a média final.

τ_i é o efeito do Fator Grupo.

ε_{ij} é o erro aleatório não-observável associado à observação, resíduo.

A Figura 4.9 descreve o perfil entre as médias definidas pelos dois grupos A e B. O teste estatístico revelou evidências significativas de que existe efeito de grupos sobre o parâmetro PMNR ($p < 0,0001$).

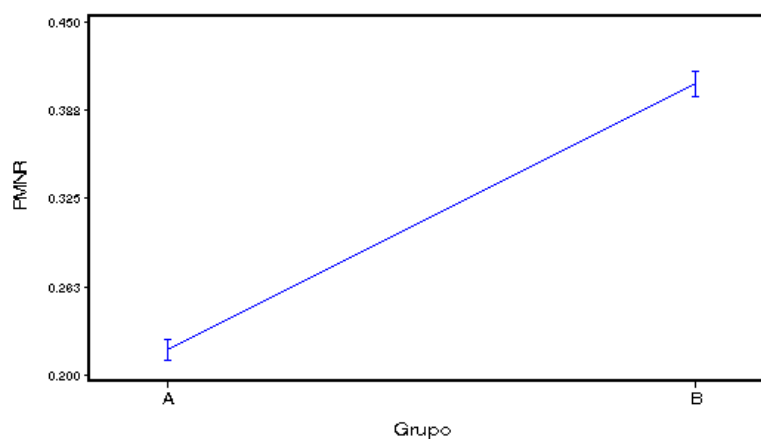


Figura 4.9. Gráfico de perfil do parâmetro PMNR.

Assim sendo, para o desenvolvimento da análise multivariada, adotaram-se os

resíduos do modelo da Análise de Variância em substituição aos parâmetros originais como no exemplo apresentado na Figura 4.10b para a variável referente ao parâmetro PMNR. Como apresentado pode ser observado na Figura 4.10b, estes resíduos não carregam a informação relativa às diferenças entre médias associadas ao fator grupo. Ressalta-se que os padrões dentro de grupos foram mantidos nos resíduos e as constantes associadas às diferenças entre grupos foram retiradas pelo modelo ANOVA (Figura 4.10).

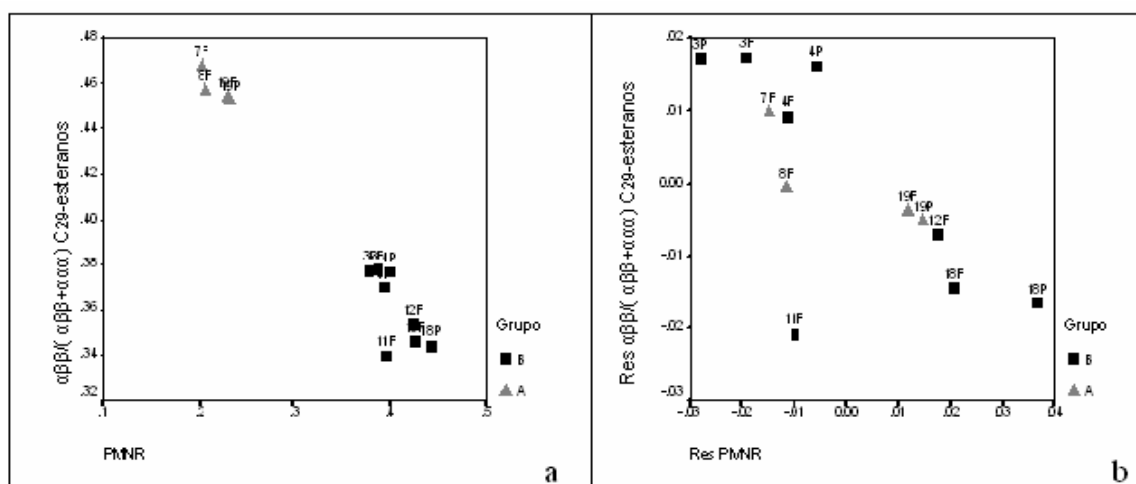


Figura 4.10. Gráficos de dispersão entre os parâmetros PMNR e $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos e seus resíduos.

4.2. ANÁLISE DOS DADOS CONSIDERANDO OS PARÂMETROS DE HPA E BIOMARCADORES SATURADOS

Uma série de parâmetros de hidrocarbonetos poliaromáticos (Tabelas 4.2 e 4.3) propostos na literatura foi calculada e avaliada para os óleos em estudo. Esses parâmetros foram submetidos a uma análise de componentes principais juntamente com os parâmetros de biomarcadores saturados (SAT), resultando numa série de gráficos entre estes parâmetros.

O banco de dados inicial continha 53 parâmetros dos grupos HPA e SAT (os parâmetros do banco de dados são os utilizados nas análises do CEGEQ), que foram analisados com o objetivo de investigar a associação entre parâmetros pertencentes a

esses grupos. Inicialmente, a aplicação de técnicas de análises exploratórias permitiu identificar parâmetros altamente correlacionados dentro de um mesmo grupo, em que alguns forneciam a mesma informação, não sendo necessário permanecer com a repetição destes parâmetros, por exemplo, as razões hopanos/esteranos, triterpanos/esteranos e $C_{29}Ts / C_{29}\text{-hopano}$, $C_{29}Ts / (Ts + C_{29}\text{-hopano})$. Foram eliminadas as razões repetidas. Ao todo dez parâmetros foram retirados da análise pelos motivos mencionados acima. Portanto, o banco empregado nas análises descritas a seguir foi constituído de 43 parâmetros e 12 amostras.

Tabela 4.2. Valores dos parâmetros relativos aos naftalenos para as amostras estudadas.

Código das amostras		3F	3P	4F	4P	11F	12F	18F	18P	7F	8F	19F	19P
Grupos		Grupo A							Grupo B				
Razões de Naftalenos	2 / 1 MN	1.43	1.40	1.42	1.39	1.56	1.38	1.39	1.27	1.50	1.50	1.40	1.34
	DNR	4.31	4.24	4.48	4.09	4.04	4.14	4.40	4.16	4.76	4.66	4.85	4.92
	2,7 / 1,8 DMN	49	47	51	42	47	50	47	39	69	72	58	61
	2,6 / 1,8 DMN	48	47	51	42	44	48	46	41	68	70	61	61
	1,3+1,7 / 1,8 DMN	72	71	74	65	67	72	70	63	98	101	87	89
	1,6 / 1,8 DMN	102	102	106	90	97	99	98	87	125	135	124	129
	TNR1	1.00	1.02	1.02	1.03	0.99	0.98	0.92	0.89	1.05	1.03	0.97	0.97
	TNR2	0.728	0.729	0.741	0.736	0.691	0.726	0.688	0.683	0.732	0.732	0.715	0.712
	TMNr	0.619	0.618	0.629	0.625	0.588	0.654	0.628	0.638	0.635	0.640	0.649	0.651
	TeMNR	0.676	0.670	0.678	0.673	0.617	0.684	0.631	0.639	0.696	0.698	0.702	0.702
	PMNR	0.386	0.377	0.394	0.399	0.395	0.423	0.426	0.441	0.203	0.206	0.230	0.233

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros relativos aos fenantrenos para as amostras estudadas.

	Código das amostras	3F	3P	4F	4P	11F	12F	18F	18P	7F	8F	19F	19P
	Grupos	Grupo A								Grupo B			
Razões de Fenantrenos	MPI1	0.625	0.615	0.628	0.631	0.637	0.594	0.619	0.585	0.688	0.691	0.679	0.675
	MPI2	0.672	0.662	0.677	0.675	0.683	0.629	0.655	0.607	0.740	0.737	0.713	0.712
	2MP / 1MP	0.937	0.915	0.938	0.915	0.998	0.894	0.940	0.873	1.096	1.085	1.026	1.040
	1MP / PHEN	0.583	0.590	0.588	0.612	0.484	0.552	0.547	0.572	0.464	0.473	0.507	0.489
	2MP / PHEN	0.546	0.540	0.552	0.560	0.483	0.494	0.514	0.499	0.509	0.513	0.520	0.508
	3MP / PHEN	0.471	0.464	0.473	0.487	0.418	0.438	0.458	0.463	0.438	0.448	0.470	0.455
	9MP / PHEN	0.857	0.857	0.858	0.878	0.638	0.800	0.809	0.896	0.600	0.614	0.683	0.652
	1 / 2+3 MP	0.573	0.588	0.574	0.585	0.537	0.593	0.563	0.595	0.490	0.492	0.512	0.508
	1+9 / 2+3 MP	1.42	1.44	1.41	1.42	1.25	1.45	1.40	1.53	1.12	1.13	1.20	1.19
	2+3 / 1+9 MP	0.706	0.694	0.709	0.703	0.803	0.689	0.716	0.655	0.890	0.884	0.833	0.844
	RMFI	0.892	0.888	0.893	0.891	0.921	0.887	0.895	0.877	0.947	0.945	0.930	0.933
	DPR	0.275	0.274	0.273	0.269	0.281	0.263	0.266	0.246	0.332	0.337	0.312	0.298

Os parâmetros que apresentaram valores *outliers* foram transformados com o objetivo de minimizar a variação dos conjuntos de observações em relação à média como mostra a Figura 4.11, sendo que na Figura 4.11a está o *boxplot* da razão TMNr e na Figura 4.11b o *boxplot* da razão TMNr transformada. Três parâmetros foram transformados, são eles o TMNr, diasteranos/terpanos tetracíclicos poliprenóides e C₂₈+ C₂₉-terpanos tricíclicos/Ts. As transformações utilizadas foram logaritmos da variável mais um e raiz quadrada da variável mais um. Na Tabela 4.4 estão os novos identificadores dos parâmetros após a transformação.

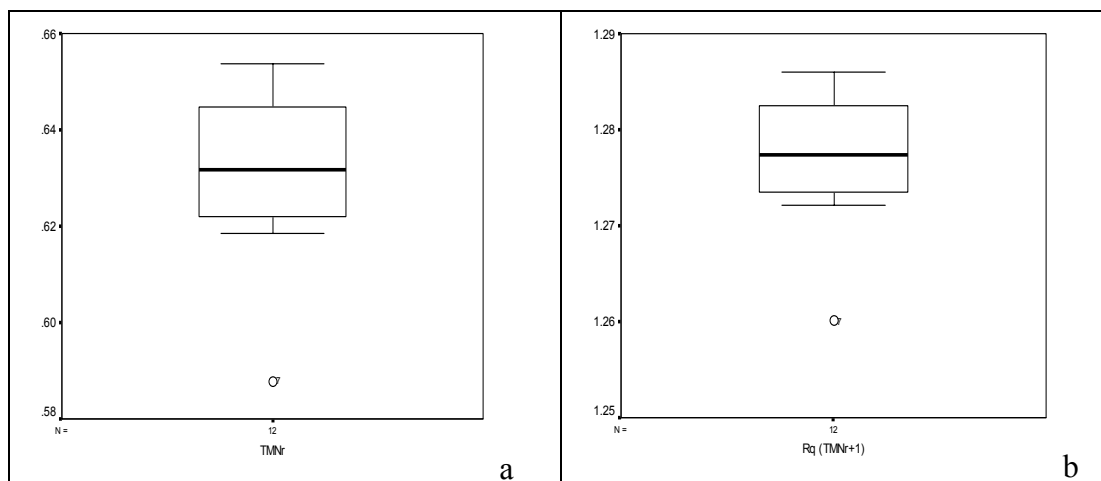


Figura 4.11. Gráficos *boxplots* antes e depois do parâmetro TMNr ser transformado.

Tabela 4.4. Novo ID para os parâmetros transformados (para v9, v43 e v50 ver Tabela 4.5).

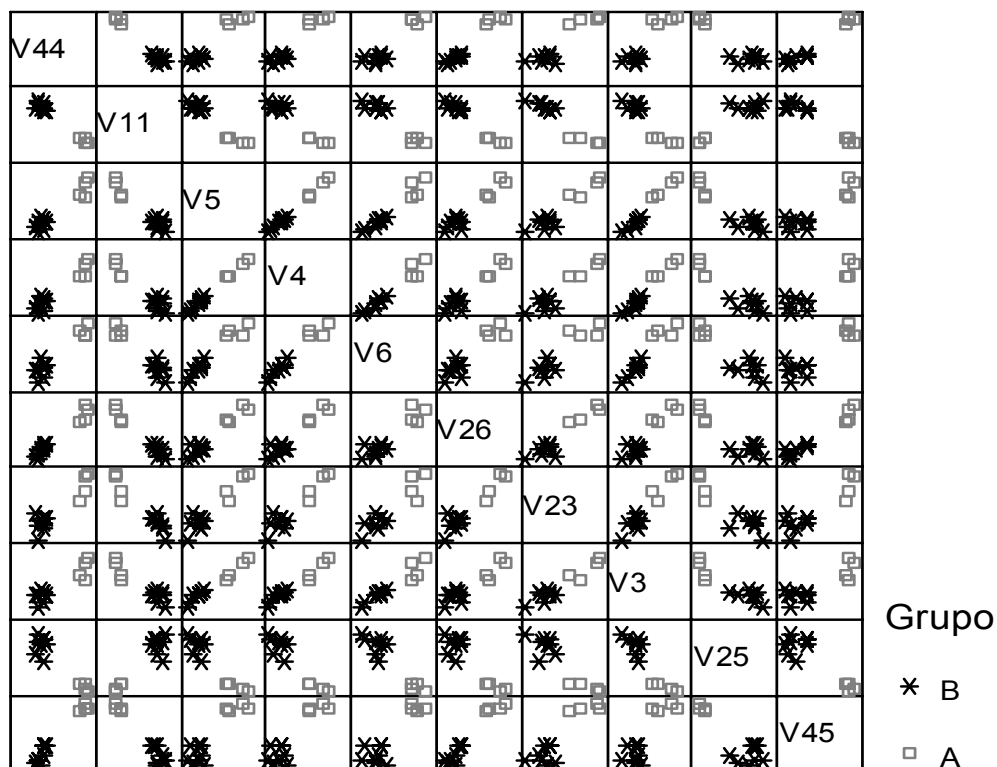
ID	Transformação	ID após a transformação
v9	Raiz quadrada (v9+1)	rq_v9mu
v43	Raiz quadrada (v43+1)	rq_v43mu
v50	Ln(v50+1)	ln_v50mu

4.2.1. HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS CORRELACIONADOS COM BIOMARCADORES SATURADOS.

A Figura 4.12 apresenta a matriz de dispersão entre parâmetros dos grupos HPA e SAT. A inspeção visual da dispersão bivariada aponta para um efeito de grupo, devido a diferentes procedências entre as amostras dos grupos A e B. A observação de uma variável aleatória a partir de um conjunto de amostras aleatórias dificilmente determinaria agrupamentos bivariados como os observados, por exemplo, nos casos da v44 e v11 (Tabela 4.5). Este padrão se repete nos gráficos de dispersão bivariados ilustrados na Figura 4.12. Com base na observação deste padrão, foi estabelecida a presença de fatores não aleatórios existentes nas amostras analisadas.

A classificação das amostras em dois grupos distintos revelou similaridades entre amostras de um mesmo grupo e dissimilaridades entre os grupos que podem estar relacionados com procedimentos amostrais em duas populações existentes na área de

estudo. A análise de variância revelou que existe diferença significativa entre os dois grupos ($p < 0,0001$), A e B, para ambos os parâmetros, PMNR e 20S/(20S+20R) C_{29} -esteranos conforme descrito na Figura 4.13.



V44 – 20S/(20S+20R) C_{29} esteranos

V11 – PMNR

V5 – 1,3+1,7/1,8-DMN

V4 – 2,6/1,8-DMN

V6 – 1,6/1,8-DMN

V26 – C_{27}/C_{29} $\alpha\beta$ 20S esteranos

V23 - DPR

V3 - 2,7/1,8-DMN

V25 - C_3/C_1 fenantrenos

V45 – $\alpha\beta/(\alpha\beta+aaa)$ C_{29} esteranos

Figura 4.12. Matriz de dispersão entre parâmetros dos grupos HPA e SAT. HPA e SAT correspondem a hidrocarbonetos poliaromáticos e saturados, respectivamente.

Tabela 4.5. Identificadores (ID), nome dos parâmetros utilizados nas análises e os seus respectivos grupos. HPA e SAT correspondem a hidrocarbonetos poliaromáticos e biomarcadores saturados, respectivamente.

ID	Nome da variável	Grupo
v1	2/1-metilnaftalenos	HPA
v2	DNR	HPA
v3	2,7/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v4	2,6/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v5	1,3+1,7/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v6	1,6/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v7	TNR1	HPA
v8	TNR2	HPA
v9	TMNr	HPA
v10	TeMNR	HPA
v11	PMNR	HPA
v12	MPI1	HPA
v13	MPI2	HPA
v16	2-metilfenantreno/fenantreno	HPA
v17	3-metilfenantreno/fenantreno	HPA
v19	1/2+3-metilfenantrenos	HPA
v23	DPR	HPA
v24	C4/C1 naftalenos	HPA
v25	C3/C1 fenantrenos	HPA
v26	C27/C29 abb 20S esteranos	SAT
v27	C28/C29 abb 20S esteranos	SAT
v28	diasteranos/aaa C27-esteranos	SAT
v29	C35/C34-hopanos	SAT
v30	C24-terpano tetracíclico/C30-hopano	SAT
v31	C19/C23 terpanos tricíclicos	SAT
v32	hopanos/esteranos	SAT
v33	terpanos tricíclicos/hopanos	SAT
v34	terpanos tricíclicos/esteranos	SAT
v35	Ts/(Ts+Tm)	SAT
v37	C21 + C22/total de esteranos	SAT
v40	C29+C30-hop/(C29+C30-hop+C29+C30-mor)	SAT
v41	22S/(22S+22R) C32-hopanos	SAT
v43	diasteranos/terpanos tetracíclicos poliprenóides	SAT
v44	20S/(20S+20R) C29-esteranos	SAT
v45	abb/(abb+aaa) C29-esteranos	SAT
v46	C29/(C29+C30) hopanos	SAT
v47	C29Ts/C29Ts+C29-hopano	SAT
v48	25-norhopano/(25-norhopano+C30-hopano)	SAT
v49	Gamacerano/(Gamacerano+C30-hopano)	SAT
v50	C28+C29-terpanos tricíclicos/Ts	SAT
v51	C35 22S+22R/Soma C32_35-hopanos	SAT
v52	C34 22S+22R/Soma C32_35-hopanos	SAT
v53	C30-diahopano/(C30-diahopano+C30-hopano)	SAT

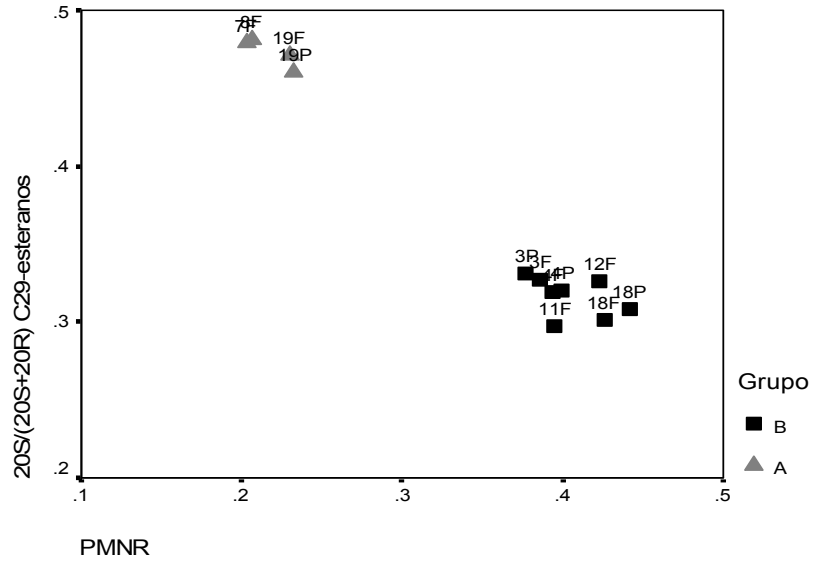


Figura 4.13. Gráfico de dispersão entre PMNR e 20S/(20S+20R) C₂₉-esteranos com a classificação das amostras de acordo com os grupos amostrados, A e B. P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

O efeito grupo pode ser observado nas Figuras 4.14 e 4.15, que mostram os gráficos de perfis das médias dentro de cada grupo para os parâmetros DNR e PMNR, respectivamente. Como o objetivo do estudo é investigar as correlações entre os parâmetros, foi necessário retirar o efeito do Fator Grupo, pois tal efeito pode construir ou destruir a verdadeira correlação existente entre dois parâmetros. Como discutido anteriormente, espera-se que esta correlação não seja estabelecida pelas diferenças de médias existentes entre os dois grupos e sim pela associação entre duas variáveis ou parâmetros aleatórios.

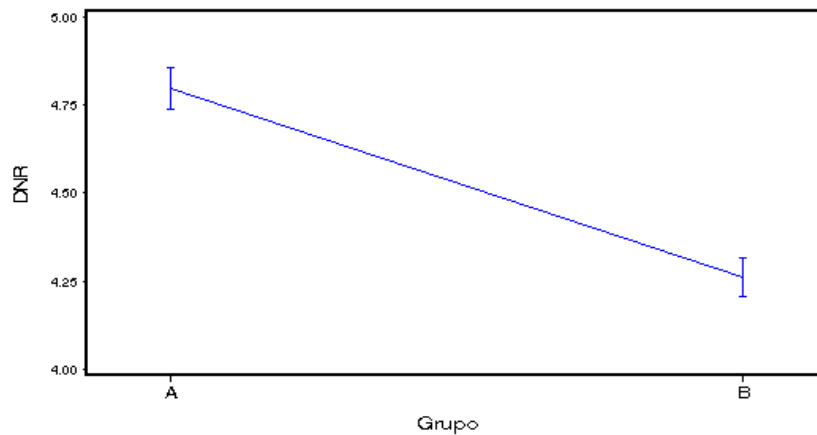


Figura 4.14. Gráfico de perfil do parâmetro DNR.

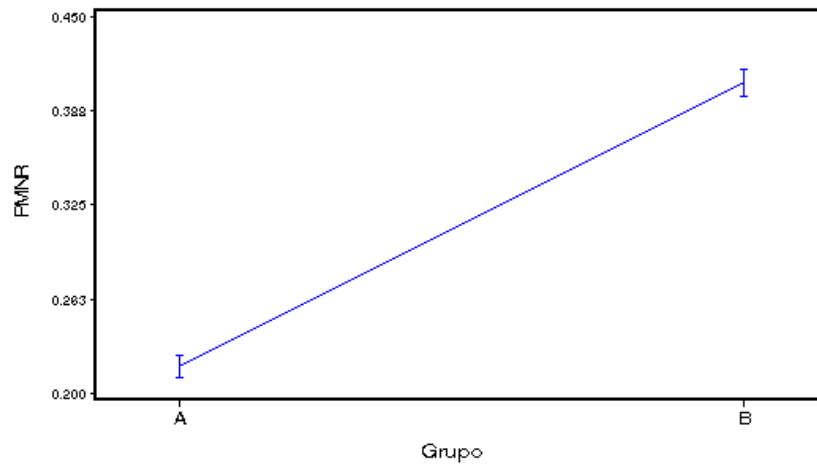


Figura 4.15. Gráfico de perfil do parâmetro PMNR.

Trabalhar com os resíduos do modelo é o mais adequado na investigação das correlações entre parâmetros. Pode ser visto que o comportamento das amostras, dentro de cada grupo, não é alterado quando se trabalha com os resíduos (Figura 4.10). Mas o efeito fixo em relação à média existente na Figura 4.10a está ausente na Figura 4.10b, estabelecendo desta forma, a verdadeira correlação entre os parâmetros.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram a diferença entre os parâmetros originais e os seus respectivos resíduos. A Figura 4.16 mostra que a correlação entre os parâmetros TeMNR e $C_{21} + C_{22}/\text{total}$ de esteranos quase não foi alterada após a retirada do efeito fixo do Fator Grupo. Mas a Figura 4.17 mostra que se as análises fossem feitas com os parâmetros originais MPI 1 e $T_s/(T_s + T_m)$, a correlação estabelecida entre eles não seria correta, já que antes da retirada do efeito fixo eles apresentavam correlação direta (Figura 4.17a), embora a verdadeira correlação seja inversa (Figura 4.17b). As matrizes de dispersão mostradas nas Figuras 4.18 e 4.19 descrevem as diferenças da dispersão entre os parâmetros originais e os seus respectivos resíduos.

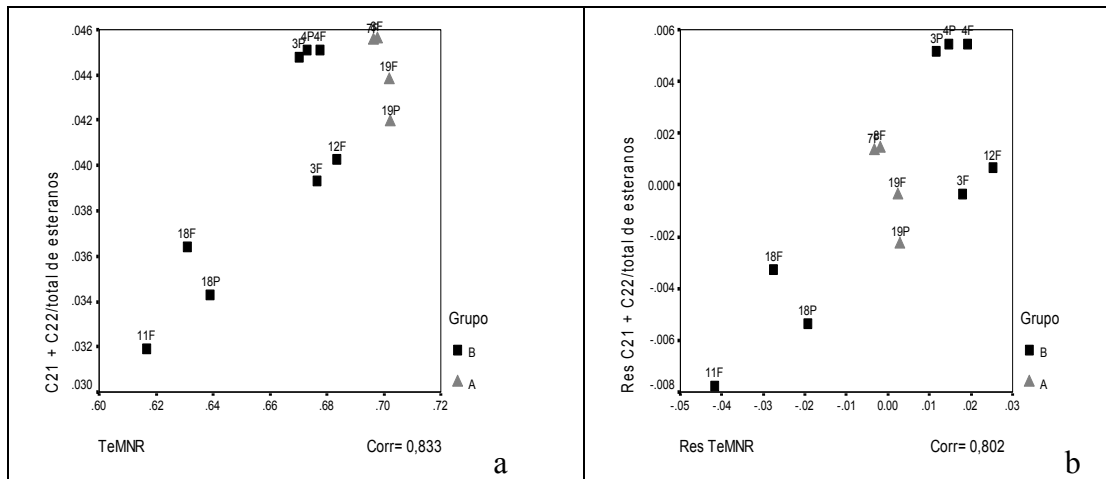


Figura 4.16. Gráficos de dispersão entre as razões TeMNR x $C_{21} + C_{22}$ /total de esteranos e os resíduos de TeMNR x os resíduos de $C_{21} + C_{22}$ /total de esteranos. P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

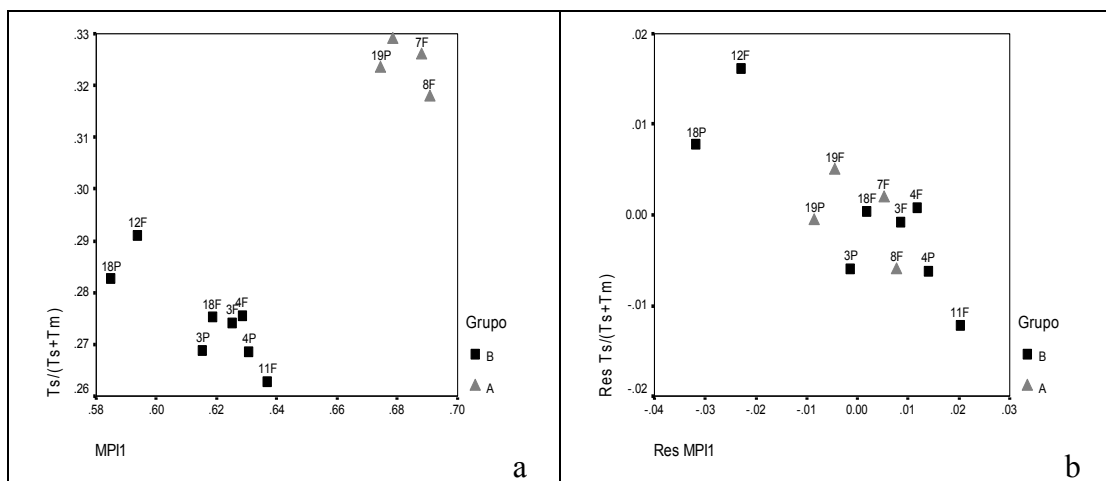
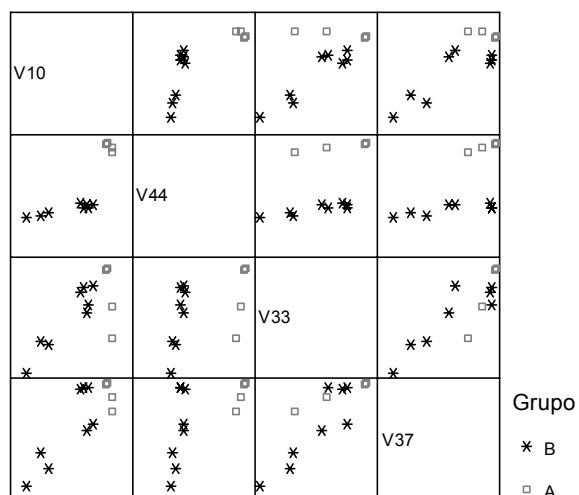


Figura 4.17. Gráfico da razão MPI1 e $T_s/(T_s + T_m)$, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).



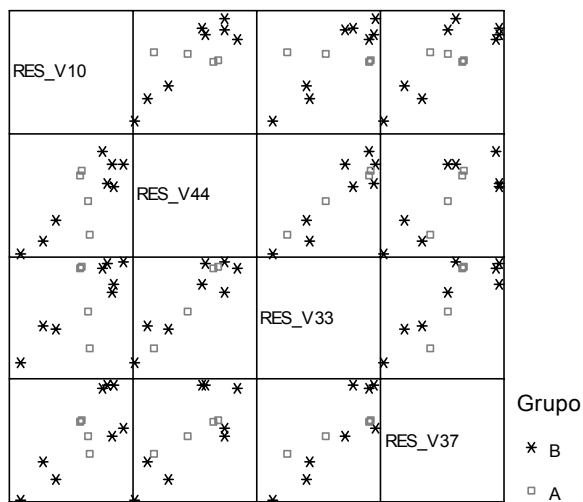
V10 – TeMNR

V33 – terpanos tricíclicos/hopanos

V44 – $20S/(20S+20R)$ C_{29} esteranos

V37 - $C_{21} + C_{22}$ /total de esteranos

Figura 4.18. Matriz de dispersão das variáveis v10, v44, v33 e v37 (Tabela 4.5).



V10 – TeMNR

V33 – terpanos tricíclicos/hopanos

V44 – $20S/(20S+20R)$ C_{29} esteranos

V37 - $C_{21} + C_{22}$ /total de esteranos

Figura 4.19. Matriz de dispersão dos resíduos dos parâmetros v10, v44, v33 e v37 (Tabela 4.5).

Assim, após a retirada do efeito de grupo ou Fator Grupo, foi realizada uma Análise de Componentes Principais com objetivo de investigar a estrutura multivariada dos dados, usando para isto os resíduos de cada parâmetro. Conforme a Tabela 4.6, 43 parâmetros foram reduzidos para sete componentes. O critério de corte de componentes ocorreu no auto-vetor que apresentou auto-valor menor que um. A primeira componente explica 32,8% da variabilidade dos dados e as sete componentes juntas explicam 95,6% da variabilidade total dos dados.

Tabela 4.6. Total da variância explicada por componente.

Componente	Autovalores iniciais			Extração das Somas Quadráticas			Rotação das Somas Quadráticas		
	Total	% da Variância	Acumulada %	Total	% da Variância	Acumulada %	Total	% da Variância	Acumulada %
1	17.817	41.434	41.434	17.817	41.434	41.434	14.104	32.800	32.800
2	9.358	21.764	63.198	9.358	21.764	63.198	10.694	24.869	57.669
3	6.490	15.094	78.292	6.490	15.094	78.292	5.416	12.595	70.265
4	2.861	6.652	84.944	2.861	6.652	84.944	4.630	10.768	81.033
5	2.026	4.711	89.655	2.026	4.711	89.655	2.221	5.165	86.198
6	1.479	3.440	93.094	1.479	3.440	93.094	2.124	4.940	91.138
7	1.082	2.517	95.611	1.082	2.517	95.611	1.923	4.473	95.611

A Tabela 4.7 descreve as cargas para cada uma das sete componentes consideradas relevantes conforme critério de corte dos auto-vetores com auto-valores associados menores que um. A inspeção das cargas da Componente 1 permite concluir, por exemplo, que parâmetros como res_v37, res_v8, res_v34 e res_v33 apresentam uma correlação direta com a componente enquanto que os parâmetros res_v51 e res_v29 (Tabela 4.5) apresentam uma correlação inversa com esta mesma componente. Embora as cargas descrevam as correlações entre os parâmetros e a componente, a inspeção das mesmas permite entender as correlações existentes entre os parâmetros dentro de uma mesma componente.

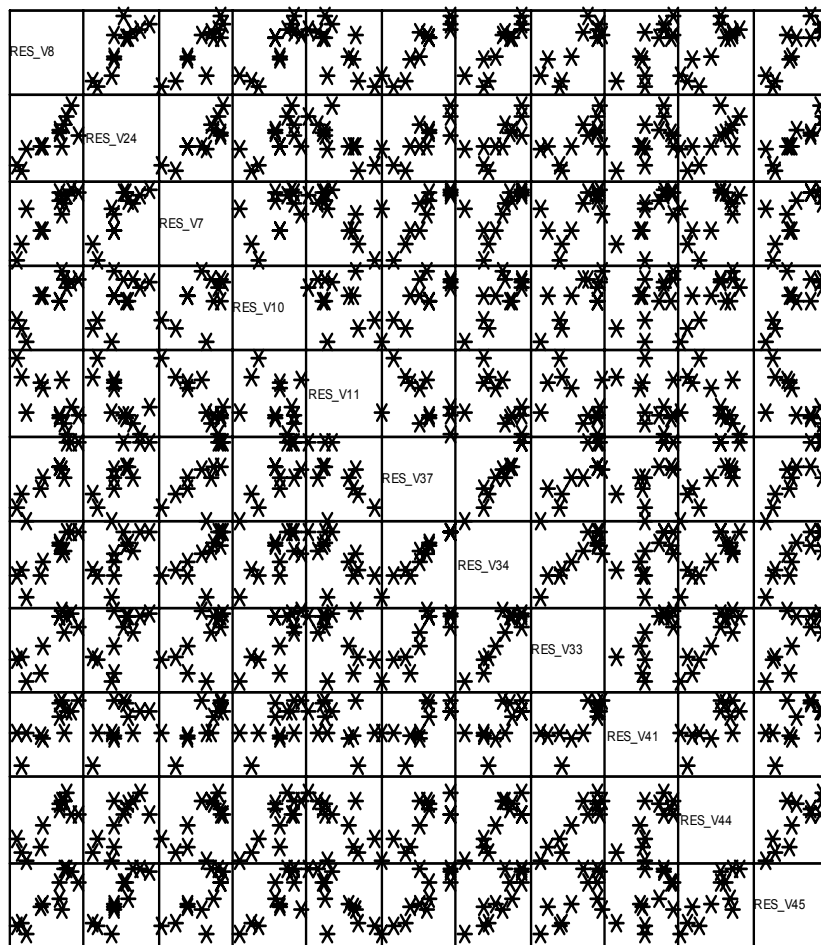
Tabela 4.7. Matriz rotacionada. As cargas de maior importância dentro de cada componente estão destacadas em negrito.

	Componente						
	1	2	3	4	5	6	7
RES_V37	.907		.107	.327			
RES_V8	.902		.257	.224		.155	.193
RES_V34	.899		.196	.290	.160		

RES_V24	.898	-.340					.119
RES_V45	.881			.333			
RES_V33	.877	.236	.239		.290		
RES_V44	.864	.262	.257		.172		
RES_V26	.864		.329		.298		
RES_V51	-.831	.423	-.154		.246	.100	.169
RES_V29	-.799	.214	-.223		.336		.119
RES_V41	.795		.156	-.261	-.204	.158	.174
RES_V7	.791	-.487	.292			.161	.110
RES_V40	.785	-.495	.116	.110	-.167		-.226
RES_V10	.760	.393		.351	-.165	.197	.237
RES_V52	-.756	.540			.145		.233
RES_V49	-.712	.588	-.110	-.122	.126	.219	.156
RES_V11	-.634	.604	-.350				.112
res_rqv9MU	.104	.910		.240			.160
RES_V12	.210	-.903	.208	.174	.128	.102	
RES_V35		.902			.104	.302	.138
RES_V48		.862	.124	.122	.309	-.123	
RES_V13	.349	-.841	.315	.119		.107	
RES_V30	.215	.826	.275	-.204	.162	.227	.168
RES_V19	.367	.788	-.384	.206	-.127		
RES_V1		-.748	.449	-.333	.190	.264	
RES_V53	-.417	.743		.154	.307	.257	.291
RES_V47	-.521	.713	-.209		.232		
RES_V31	-.256	.688		-.593		.121	-.136
res_rqv43mu	.101	.677		.666	.163	-.116	.150
RES_V23	.376	-.629	.529	-.219	.340		
RES_V5	.364		.909		.118		
RES_V3	.289	-.206	.897	-.148			.191

RES_V4	.396		.890		.151		
RES_V6	.195	-.190	.823	.288	-.265	.142	
RES_V2	-.136	.204	.282	.815	-.133	.137	-.357
RES_V17	.390	.152	-.396	.763	.153	-.218	
RES_V32	.637			.705	-.165	-.138	-.206
RES_V16	.666	-.168		.692	.107	-.126	
res_inv50MU		.117	.102		.935		.101
RES_V46				-.101		.973	
RES_V25			-.435	.536	.200	-.598	-.255
RES_V28	.206	-.401	-.297	.184	-.256	.193	-.747
RES_V27	.172	.177	.393	-.443		.264	.704

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam a matriz de dispersão dos dados considerando os parâmetros explicados pela Componente 1, sendo que os parâmetros de HPA que estão na Componente 1, a saber, res_v8, res_v24, res_7, res_v10 e res_v11 (Tabela 4.5), foram mantidas nas duas figuras com objetivo de verificar as correlações existentes entre parâmetros dos grupos HPA e SAT. Por exemplo, parâmetros como res_v8 e res_v34 apresentam uma correlação direta com a Componente 1 (Tabela 4.7). Similarmente a interpretação da Componente 1, a inspeção das cargas permite entender as correlações existentes entre os parâmetros explicados por uma componente. As cargas da Componente 1, descritas na Tabela 4.7, apontam para a existência de uma correlação direta entre a variável res_v8 e res_v34 que pode ser observada na Figura 4.20, porém muitas vezes acontecem problemas na estimação dos coeficientes de correlação em decorrência da presença de valores muito afastados da média. Por exemplo, os parâmetros res_v24 e res_v41 apresentam uma correlação direta com a Componente 1 (Tabela 4.7). No entanto, quando analisada na Figura 4.20, tal relação revela-se influenciada por um valor muito afastado da média. Apesar das evidências numéricas, os resultados precisam ser analisados com cuidado.



V8 – TNR2

V24 - C_4 / C_1 naftalenos

V7 – TNR1

V10 – TeMNR

V11 – PMNR

V37 – $C_{21} + C_{22}$ /total de esteranos

V34 - terpanos triciclicos/esteranos

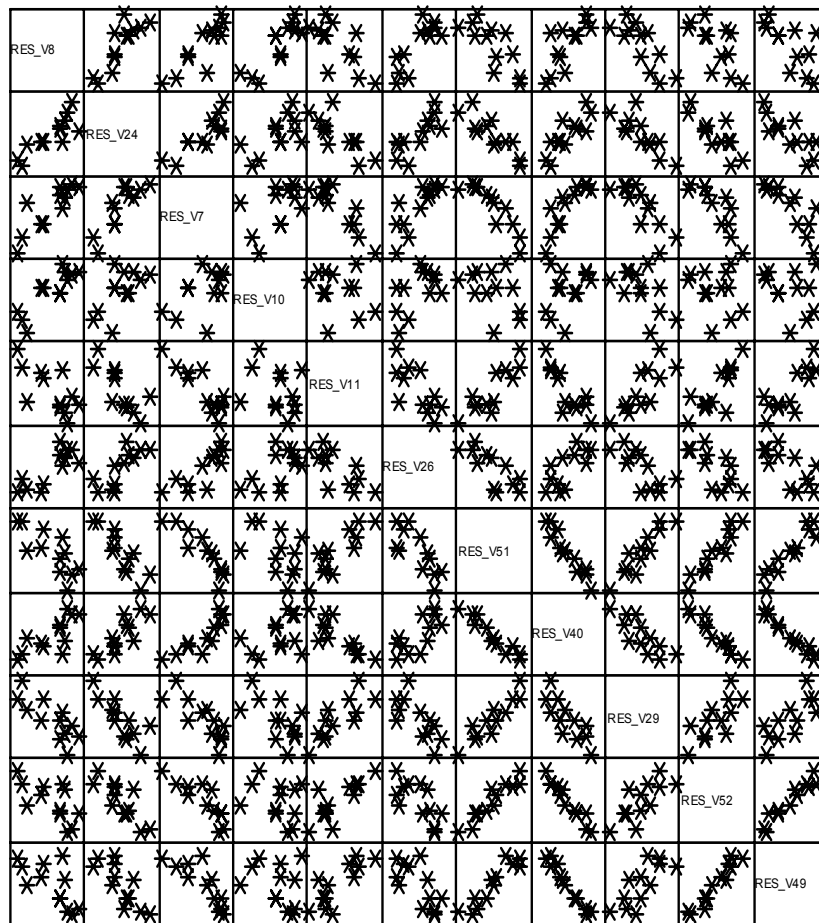
V33 - terpanos triciclicos/hopanos

V41 – $22S/(22S+22R)$ C_{32} -hopanos

V44 – $20S/(20S+20R)$ C_{29} esteranos

V45 - $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} esteranos

Figura 4.20. Matriz de dispersão entre parâmetros explicada pela Componente 1.



V8 – TNR2

V24 - C_4 / C_1 naftalenos

V7 – TNR1

V10 – TeMNR

V11 – PMNR

V35 – Ts/(Ts+Tm)

V51 - $C_{35} 22S+22R/Soma C_{32} - C_{35}$ -hopanos

V40 - $C_{29} + C_{30}$ -hop/($C_{29} + C_{30}$ -hop+ $C_{29} + C_{30}$ -mor

V29 – C_{35} / C_{34} -hopanos

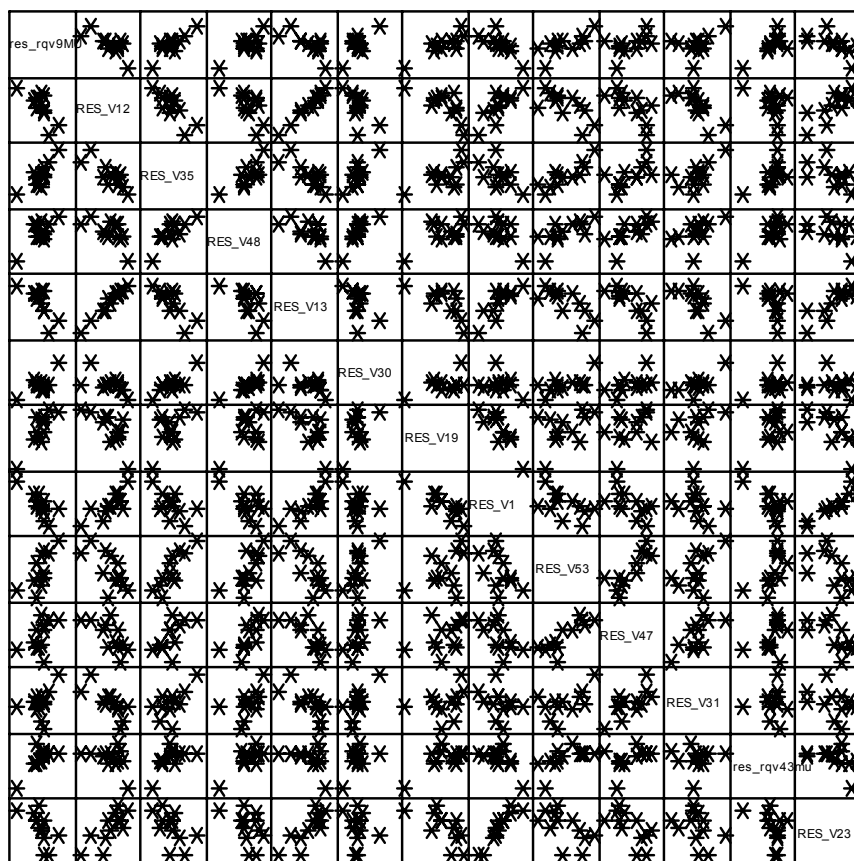
V52 – $C_{34} 22S+22R/Soma C_{32} - C_{35}$ -hopanos

V49 – Gamacerano/(Gamacerano+ C_{30} hopano

Figura 4.21. Matriz de dispersão dos demais parâmetros explicada pela Componente 1.

Na Figura 4.22 são apresentados os parâmetros explicados pela Componente 2. A inspeção das cargas da Componente 2 indica que a variável res_v12 apresenta correlação inversa com a componente e a variável res_v35 apresenta uma correlação direta com esta mesma componente (Tabela 4.7). Portanto, as cargas apontam uma correlação inversa entre os parâmetros res_v12 e res_v35 que pode ser vista na Figura 4.22. A variável res_v30 deve ser interpretada com cuidado, pois apresenta correlação positiva na Tabela 4.7 com a Componente 2, mas ao analisar a Figura 4.22 é verificado

que tal correlação com a componente é influenciada por um valor atípico (*outlier*). O mesmo ocorre com a variável *res_v19*.



V9 – TMNr

V12 – MPI1

V35 - Ts/(Ts+Tm)

V31 - C_{19}/C_{23} terpanos tricíclicos

V13 – MPI2

V30 - C_{24} -terpano tricíclico/ C_{30} -hopano

V19 – 1 / 2+3-metilfenantrenos

V1 – 2/1 metilnaftalenos

V53 - C_{30} diahopano/(C_{30} diahopano+ C_{30} -hopano)

V47 - C_{29} Ts/ C_{29} Ts + C_{29} -hopano

V48 – 25-norhopano/(25-norhopano+ C_{30} -hopano)

V43 – diasteranos/terpanostetracíclico poliprenóides

V23 – DPR

Figura 4.22. Matriz de dispersão dos parâmetros explicada pela Componente 2.

4.2.2. HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS VERSUS BIOMARCADORES SATURADOS

Através de análises visuais das matrizes de dispersão dos parâmetros explicadas pelas componentes foram escolhidos os gráficos que apresentaram as melhores correlações entre as razões de HPA e biomarcadores saturados.

A Figura 4.23, extraída da matriz de dispersão da Componente 1 (Figura 4.21; v7 x v51), apresenta a razão de maturação TNR1 (Tabela 2.1) contra o parâmetro relacionado a ambiente deposicional $C_{35} \text{ 22R}+22\text{S}/\text{Soma } C_{32-35}$ hopanos. Pode-se observar que há uma correlação negativa entre estes parâmetros, o que permite inferir que com o aumento da maturação (aumento da razão TNR1), os homohopanos de menor peso molecular, C_{32-33} , tornam-se predominantes relativamente aos C_{35} -hopanos. Isto provavelmente ocorreria devido à degradação preferencial dos homohopanos de maior peso molecular. O mesmo é observado com relação à razão TNR2, porém com uma maior dispersão dos dados (Figura 4.24).

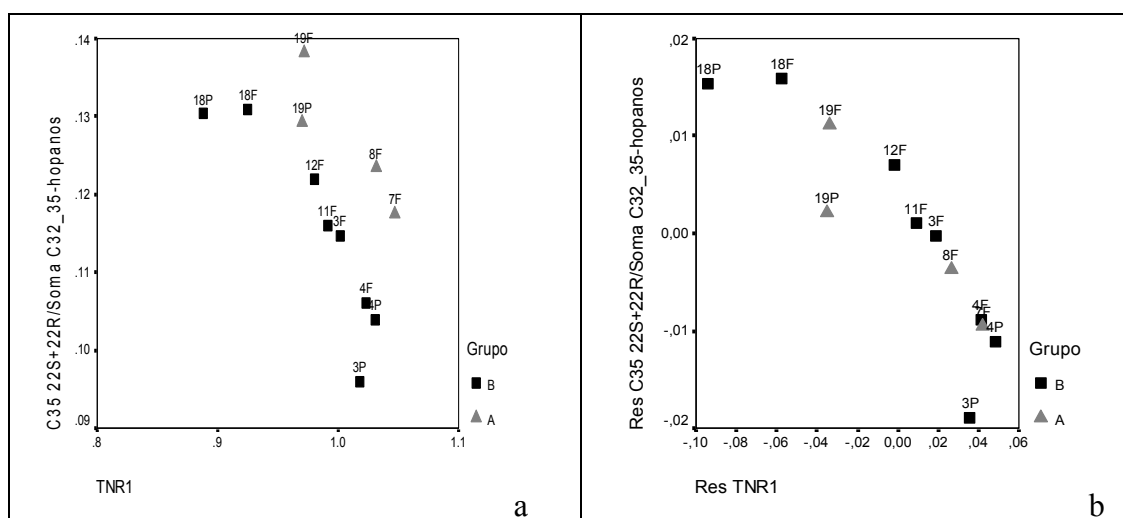


Figura 4.23. Gráfico das razões TNR1 e $C_{35} \text{ 22R}+22\text{S}/\text{Soma } C_{32-35}$ hopanos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

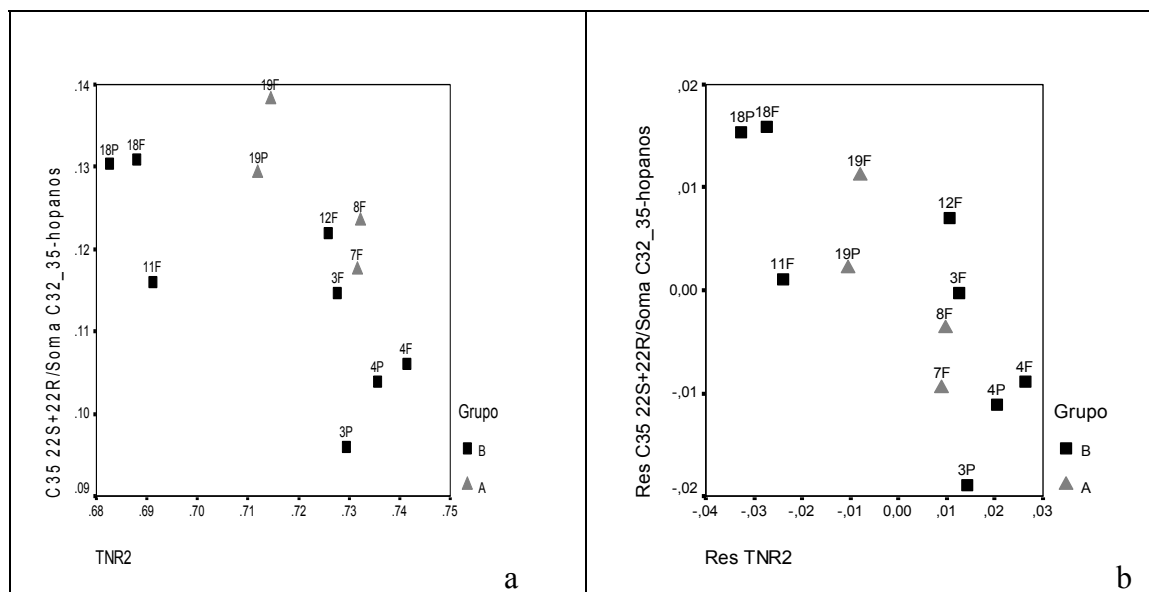


Figura 4.24. Gráfico das razões TNR2 e $C_{35} 22R+22S/Soma C_{32-35}$ hopanos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

É importante observar que a razão $C_{35} 22R+22S/Soma C_{32-35}$ -hopanos também apresenta uma correlação negativa com a razão de maturação $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos (Figura 4.25). Tal fato corrobora os resultados apresentados pelas razões TNR1 e TNR2 reportadas na literatura como parâmetros de maturação (ALEXANDER *et al.*, 1985; RADKE *et al.*, 1986). Pode-se verificar também que, após a análise de variância nos parâmetros $C_{35} 2R+22S/Soma C_{32-35}$ -hopanos e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos, as amostras se alinharam devido à retirada do efeito do fator fixo de Grupo. Neste caso, a correlação entre os parâmetros aumentou.

Nas Figuras 4.26 e 4.27, observa-se também uma correlação positiva da razão TNR1 e TNR2 com os parâmetros de maturação de biomarcadores saturados amplamente utilizados em Geoquímica Orgânica $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos e $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos, corroborando com os resultados da Figura 4.28, que apresenta o gráfico da razão TNR2 com o parâmetro $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos, que também apresentam uma correlação positiva refletindo o aumento do grau de maturação. Evidenciando que com o aumento da maturação há um aumento da abundância relativa do isômero $\beta\beta\beta$ -substituído (2,3,6-TMN) que é mais estável que os isômeros $\alpha\alpha\beta$ - e $\alpha\beta\alpha$ -substituídos. (ALEXANDER *et al.*, 1985).

Considerando a utilização do parâmetro de maturação já estabelecido,

$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos, para estimar a amostra mais evoluída e a menos evoluída termicamente a fim de observar a alteração da abundância relativa dos isômeros de trimetilnaftalenos com o aumento da maturação (Figura 4.29). Verificou-se que a abundância relativa dos isômeros 2,3,6-; 1,3,7-TMN é maior na amostra mais evoluída termicamente, comparando com os isômero 1,4,6-; 1,3,5- e 1,2,5-TMN (VAN AARSSSEN *et al.*, 1999; ALEXANDER *et al.*, 1985; RADKE *et al.*, 1986), ilustrando os resultados obtidos das razões TNR1 e TNR2 vistos, respectivamente, nas figuras 4.26 a 4.28.

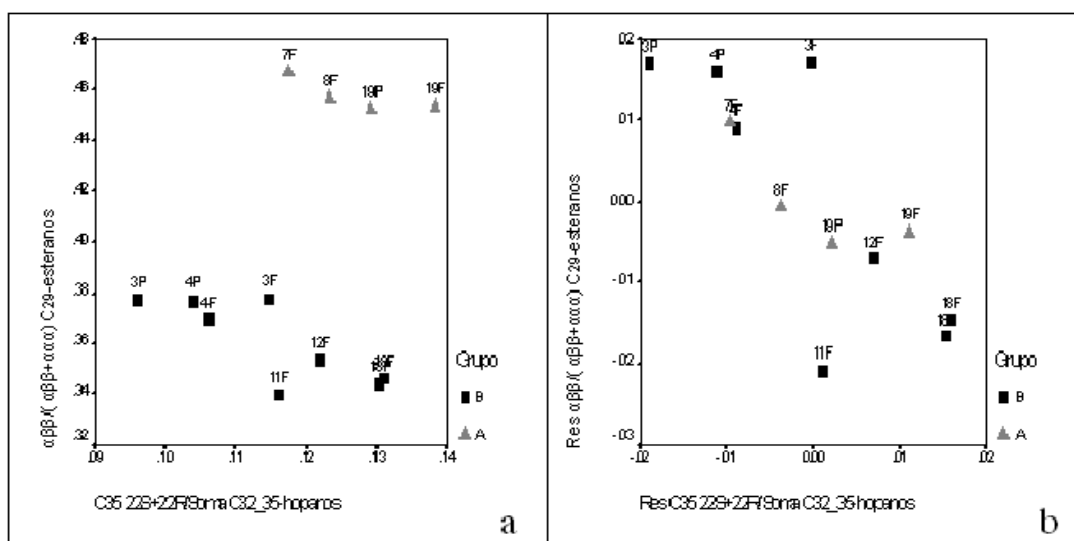


Figura 4.25. Gráfico das razões C₃₅ 22R+22S/Soma C₃₂₋₃₅hopanos e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

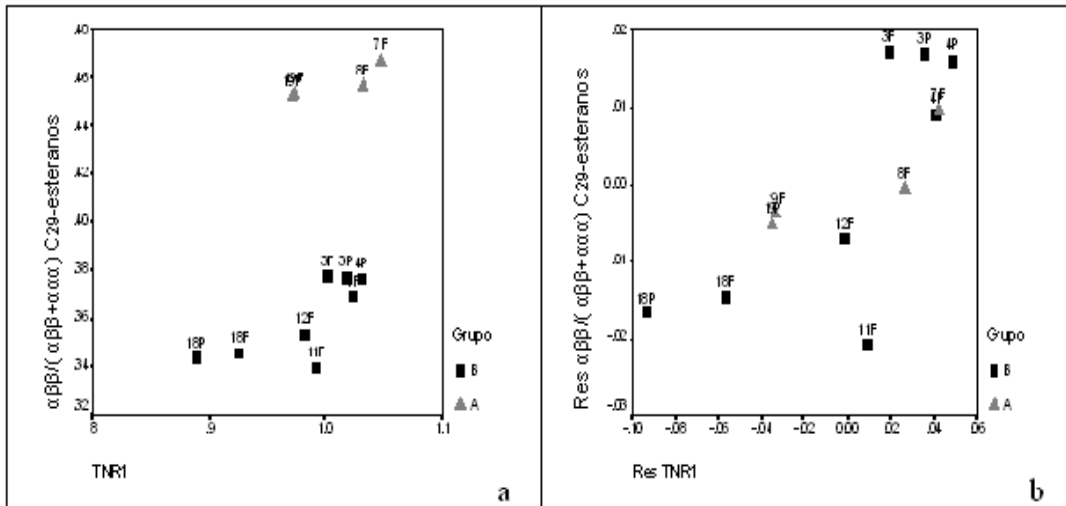


Figura 4.26. Gráfico das razões TNR1 e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

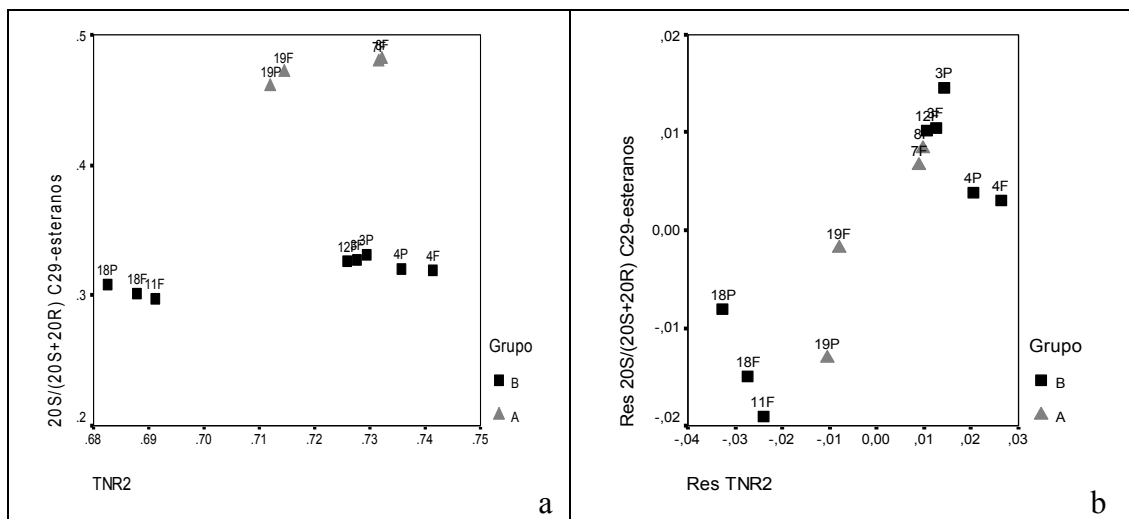


Figura 4.27. Gráfico das razões TNR2 e $20S/(20S+20R)$ C₂₉-esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

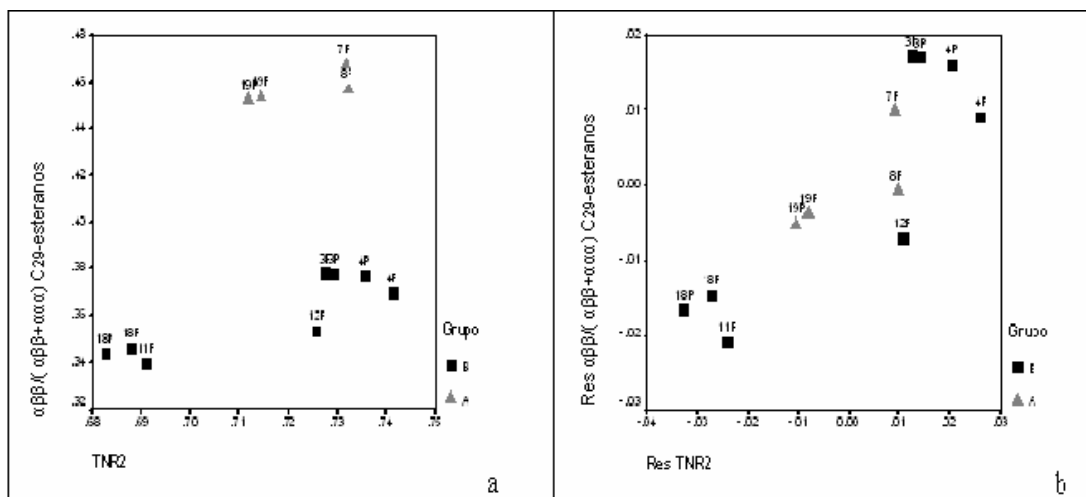


Figura 4.28. Gráfico das razões TNR2 e $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

TMN (m/z 170)

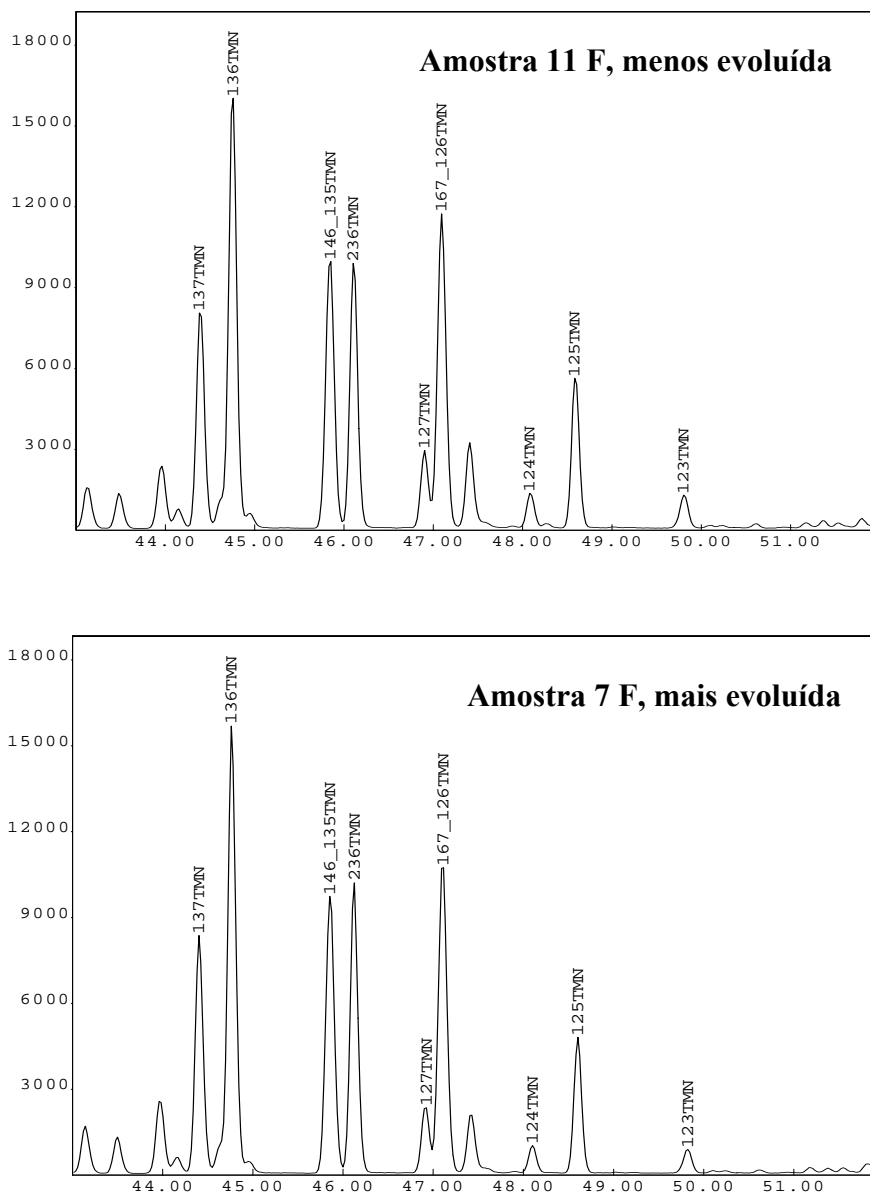
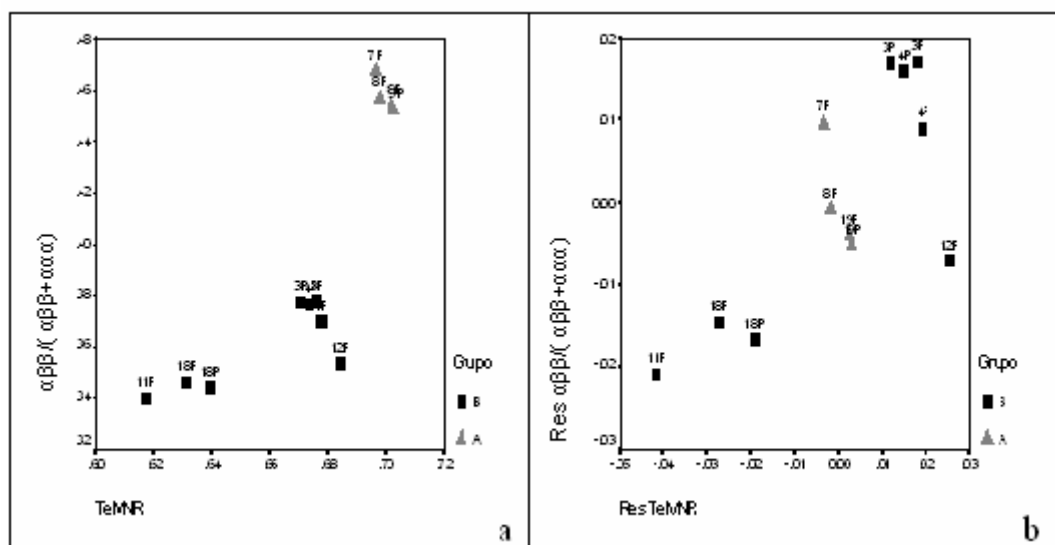


Figura 4.29. Perfil de distribuição dos trimetilnaftalenos (m/z170), para os óleos 11F, menos evoluído, e 7F, mais evoluído termicamente.

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam os gráficos das razões TeMNR e PMNR (Tabela 2.1) versus o parâmetro $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos. Na Figura 4.30, observa-se uma correlação positiva entre os parâmetros, com o aumento da maturação sugerido pelo aumento da razão $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos acompanhado por um aumento da razão TeMNR, devido ao aumento da abundância relativa do isômero mais estável 1,3,6,7-TeMNR ($\alpha\beta\beta$ -substituído), também observado no cromatograma de

massas do tetrametilnaftaleno (Figura 4.31). Na Figura 4.10, há uma correlação negativa entre os parâmetros, a razão de PMNR está diminuindo com a maturação, devido ao aumento da abundância relativa do isômero 1,2,3,5,6-PMN. Este comportamento não era esperado, pois de acordo com VAN AARSSSEN *et al.* (1999), a razão PMNR deveria aumentar, devido a maior estabilidade térmica do isômero 1,2,4,6,7-PMN em relação ao 1,2,3,5,6-PMN.



Figuras 4.30. Gráfico das razões TeMNR e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C₂₉-esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

A matriz de dispersão das variáveis v45, v8, v24, v7, v10 e v11 da Componente 1 (Figura 4.32) é um resumo dos gráficos apresentados anteriormente, em que temos uma visão geral das correlações entre o parâmetro de maturação amplamente utilizado em Geoquímica Orgânica, $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C₂₉-esteranos 20S e R e os parâmetros de HPA (TNR2, C₄/C₁ naftalenos, TNR1, TeMNR e PMNR) incluídos na Componente 1. Observa-se que estas razões de HPA apresentaram uma correlação positiva com o parâmetro de maturação, com exceção da variável v11 (PMNR), que apresentou uma correlação negativa, ou seja, uma diminuição da razão PMNR com o aumento da maturação.

TeMN (m/z 184)

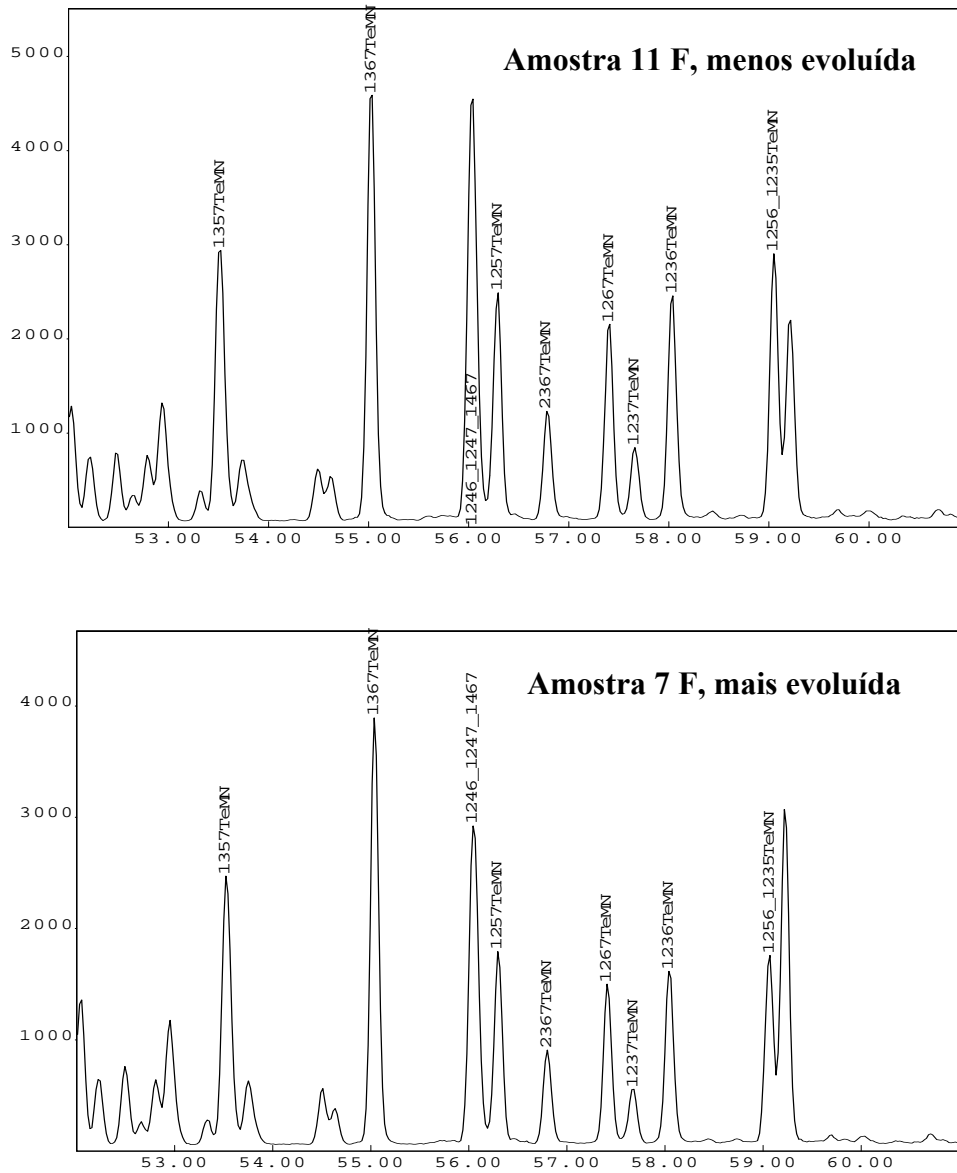
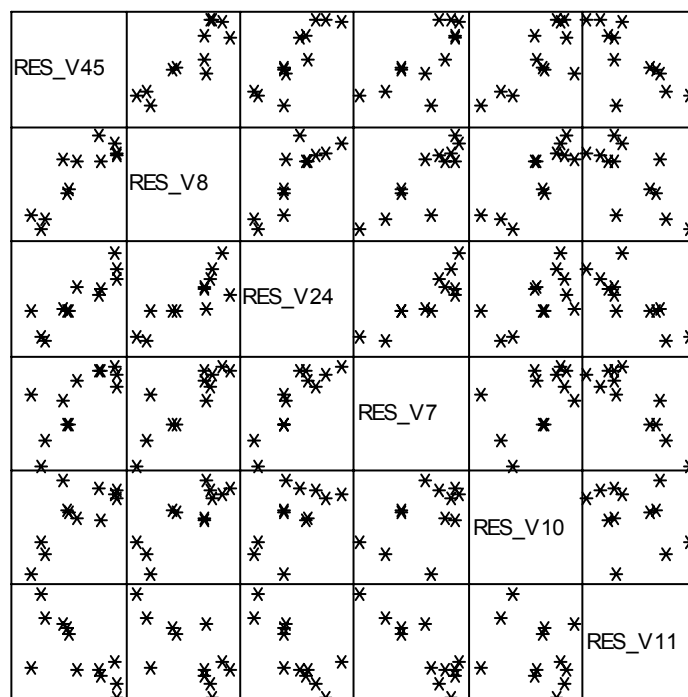


Figura 4.31. Perfil de distribuição dos tetrametilnaftalenos (m/z184), para os óleos 11F, menos evoluído, e 7F, mais evoluído termicamente.



V45 - $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} esteranos

V7 - TNRI

V8 - TNR2

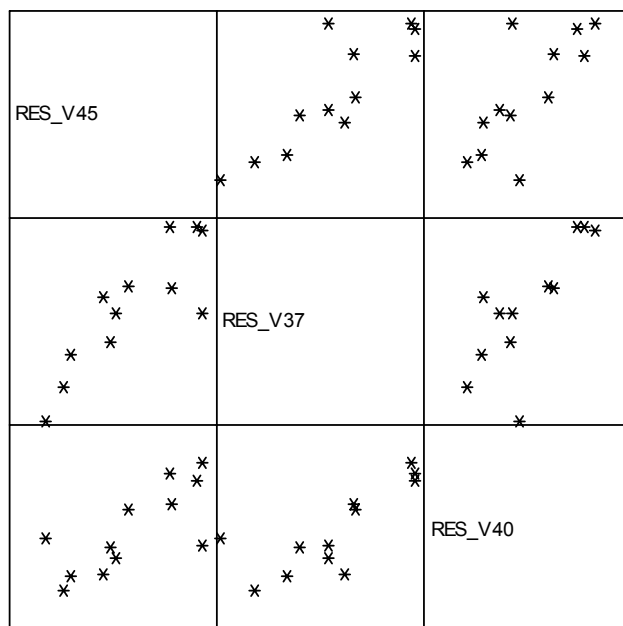
V10 - TeMNR

V24 - C_4 / C_1 naftalenos

V11 - PMNR

Figura 4.32. Matriz de dispersão das variáveis v45, v8, v24, v7, v10 e v11 explicadas pela Componente 1.

As matrizes de dispersão entre o parâmetro de maturação $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos (v45) e os parâmetros de biomarcadores saturados $C_{21}+C_{22}/\text{total de esteranos}$ (v37), $C_{29}+C_{30}\text{-hopanos}/(C_{29}+C_{30}\text{-hopanos}+C_{29}+C_{30}\text{-moretanos})$ (v40), gamacerano/(gamacerano+ C_{30} -hopano) (v49), $20S/(20S+20R)$ C_{29} esteranos (v44), C_{27}/C_{29} $\alpha\beta\beta$ 20S esteranos (v26; Figuras 4.33 e 4.34) apresentam uma correlação positiva entre eles, com exceção da razão de gamacerano/(gamacerano+ C_{30} -hopano), enfatizando que, apesar de utilizarmos os resíduos do modelo ANOVA, não houve alteração no comportamento das amostras nos gráficos. Pode-se verificar que o gráfico das razões $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos (v45) e $C_{21}+ C_{22}/\text{total de esteranos}$ (v37) apresenta uma correlação positiva. Com o aumento da maturação indicado pelo aumento da razão $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ C_{29} -esteranos, há um aumento da razão de $C_{21}+ C_{22}/\text{total de esteranos}$ devido à degradação térmica preferencial dos esteranos de maior peso molecular do que os de menor peso molecular (C_{21} e C_{22} -esteranos).

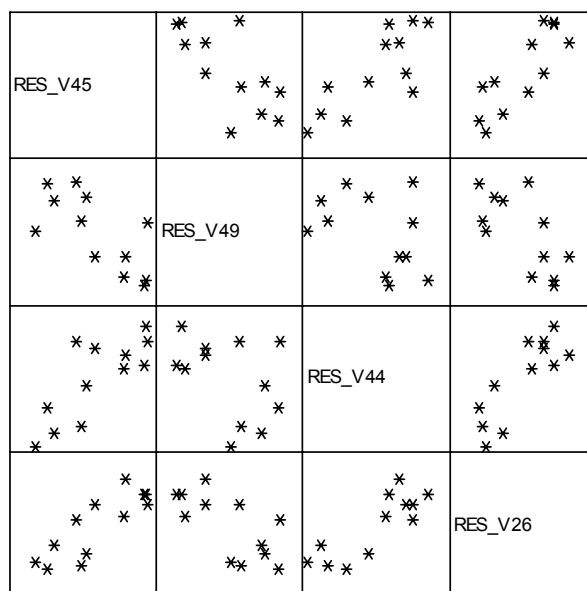


$$V45 - \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) C_{29} \text{ esteranos}$$

$$V40 - C_{29} + C_{30} \text{-hop}/(C_{29} + C_{30} \text{-hop} + C_{29} + C_{30} \text{-mor})$$

$$V37 - C_{21} + C_{22} / \text{total de esteranos}$$

Figura 4.33. Matriz de dispersão apresentando as variáveis v45, v37 e v40.



$$V45 - \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) C_{29} \text{ esteranos}$$

$$V44 - 20S/(20S+20R) C_{29} \text{ esteranos}$$

$$V49 - \text{Gamacerano}/(\text{Gamacerano} + C_{30} \text{-hopano})$$

$$V26 - C_{27} / C_{29} \alpha\beta\beta 20S \text{ esteranos}$$

Figura 4.34. Matriz de dispersão apresentando as variáveis v45, v49, v44 e v26.

As Figuras 4.35 e 4.36 apresentam respectivamente a razão de maturação TNR2 (Tabela 2.1) contra os parâmetros terpanos tricíclicos/esteranos e terpanos tricíclicos/hopanos; parâmetros relacionados tanto à maturação quanto à biodegradação. Pode-se observar que há uma correlação positiva nos gráficos apresentados, onde os terpanos tricíclicos são mais resistentes à degradação térmica do que os hopanos e os esteranos (PETERS *et al.*, 2005), ou seja, há um aumento dessas razões, confirmando assim o aumento da razão TNR2 com o aumento do grau de maturação (Figuras 4.27 e 4.28).

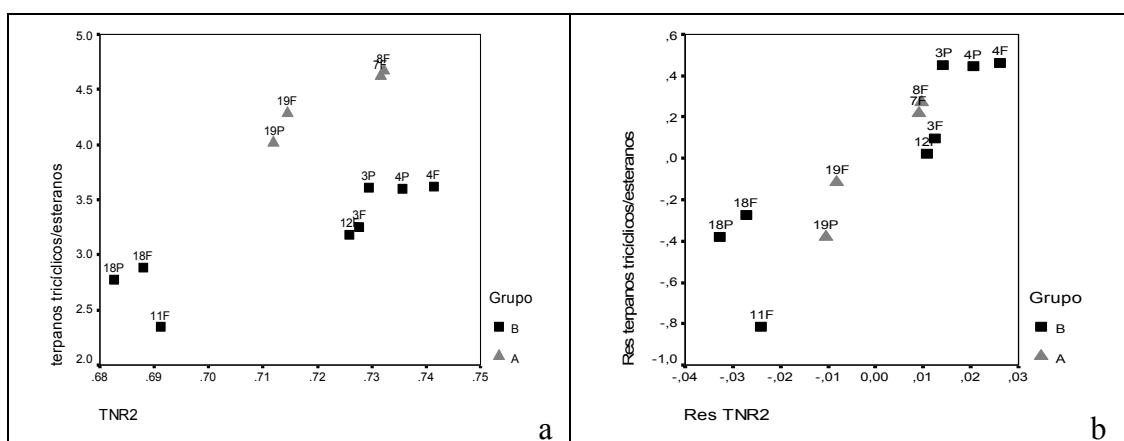


Figura 4.35. Gráfico das razões TNR2 e terpanos tricíclicos/esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

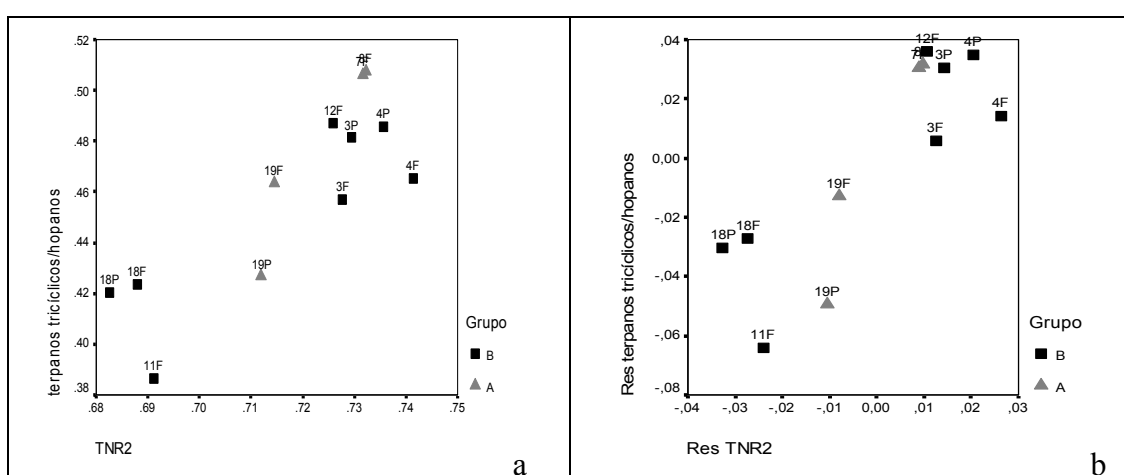


Figura 4.36. Gráfico das razões TNR2 e terpanos tricíclicos/hopanos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Os gráficos das Figuras 4.37 e 4.38 apresentam respectivamente, as razões de maturação TNR2 e TNR1 (Tabela 2.1) contra o parâmetro $C_{21} + C_{22}/\text{total}$ de esteranos, que indica origem e pode também ser aplicado como um parâmetro de maturação. Neste caso, pode-se observar que há uma correlação positiva entre os parâmetros, o que pode indicar que com o aumento da maturação evidenciado pelo aumento das razões TNR2 e TNR1, os esteranos de menor peso molecular, C_{21} e C_{22} , tornam-se predominantes em relação aos esteranos de maior peso molecular.

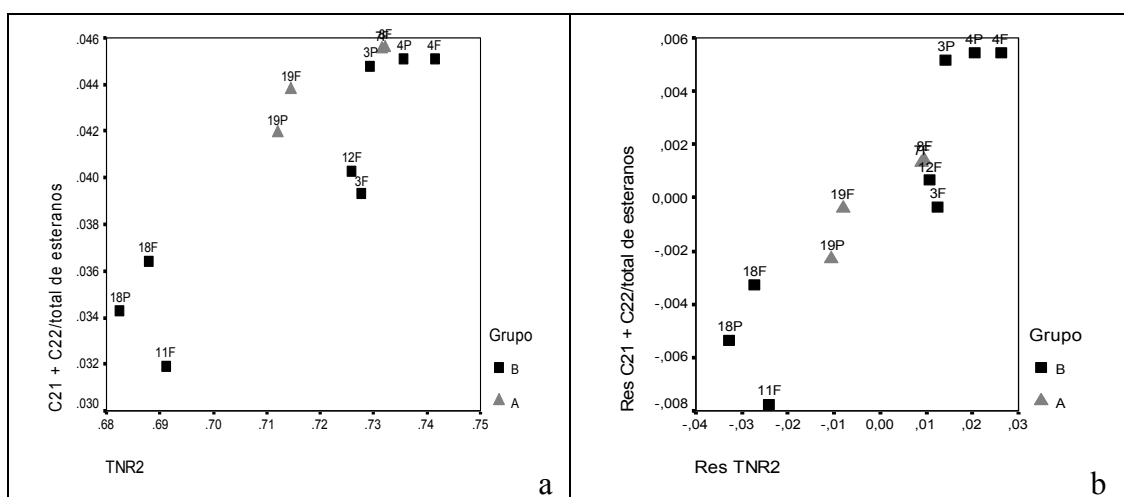


Figura 4.37. Gráfico das razões TNR2 e $C_{21} + C_{22}/\text{total}$ de esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

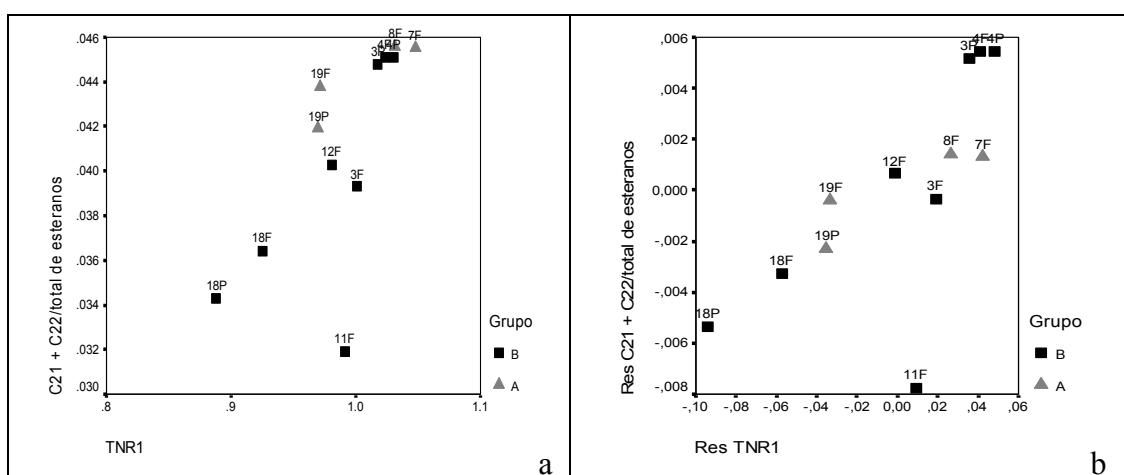


Figura 4.38. Gráfico das razões TNR1 e $C_{21} + C_{22}/\text{total}$ de esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

A Figura 4.16, discutida anteriormente, apresenta a razão TeMNR (Tabela 2.1) contra o parâmetro $C_{21} + C_{22}/\text{total}$ de esteranos, ambos indicadores de maturação. Há uma correlação positiva entre os parâmetros, indicando que com o aumento da maturação, há um aumento das razões TeMNR e $C_{21} + C_{22}/\text{total}$ de esteranos, mostrando o que já foi relatado para as Figuras 4.37 e 4.38.

O gráfico da razão TeMNR (Tabela 2.1) contra o parâmetro $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos (Figura 4.39) apresenta uma correlação positiva entre os parâmetros, mostrando que com o aumento da maturação, há um aumento das razões $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos e TeMNR, nesta última devido ao aumento da abundância relativa do isômero 1,3,6,7-TeMN ($\alpha\beta\beta\beta$ -substituído), por ser mais estável (VAN AARSEN, *et al.*, 1999). Cabe salientar que a razão $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos pode ser afetada pela biodegradação e por diferenças nas fácies orgânicas (PETERS *et al.*, 2005).

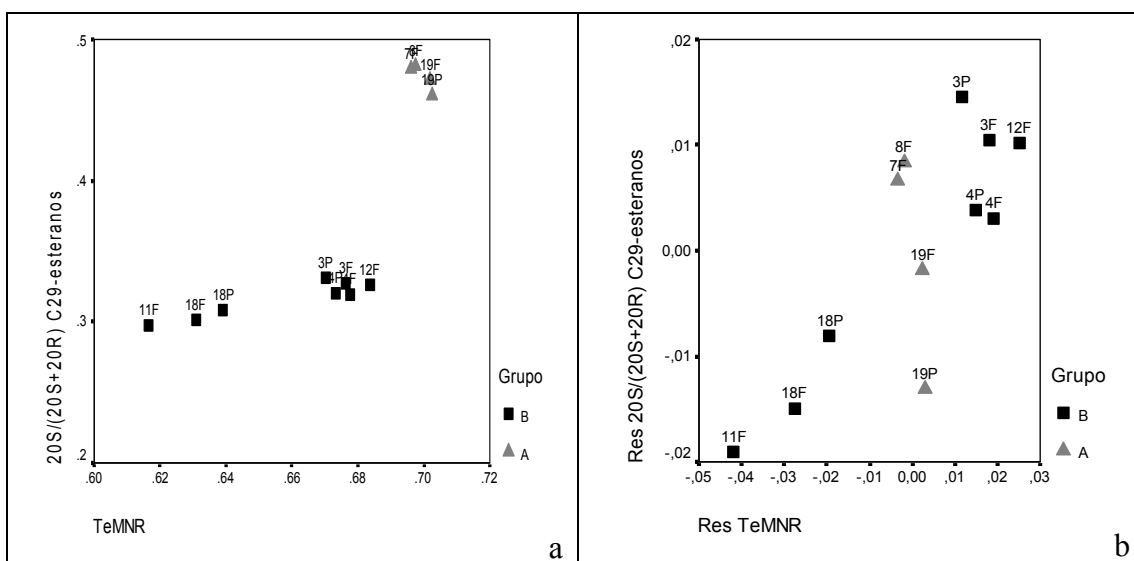


Figura 4.39. Gráfico das razões TeMNR e $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

A análise da Figura 4.40 (b) revela uma correlação positiva entre os parâmetros, ou seja, com o aumento do grau de maturação indicado pelo aumento da razão $C_{29} + C_{30}$ -hopanos/ $(C_{29} + C_{30}$ -hopanos + $C_{29} + C_{30}$ -moretano), há um aumento na razão C_4/C_{1-}

naftalenos, devido ao aumento gradual da abundância relativa dos isômeros tetrametilnaftalenos em relação aos isômeros metilnaftalenos. Desconsiderando os Grupos A e B, esta correlação não pode ser observada nitidamente na Figura 4.40(a). Somente a análise dentro dos grupos A e B, mostrados na Figura 4.40(a), permite observar indícios desta correlação, mostrados posteriormente, de forma clara e evidente, nos resíduos descritos na Figura 4.40(b).

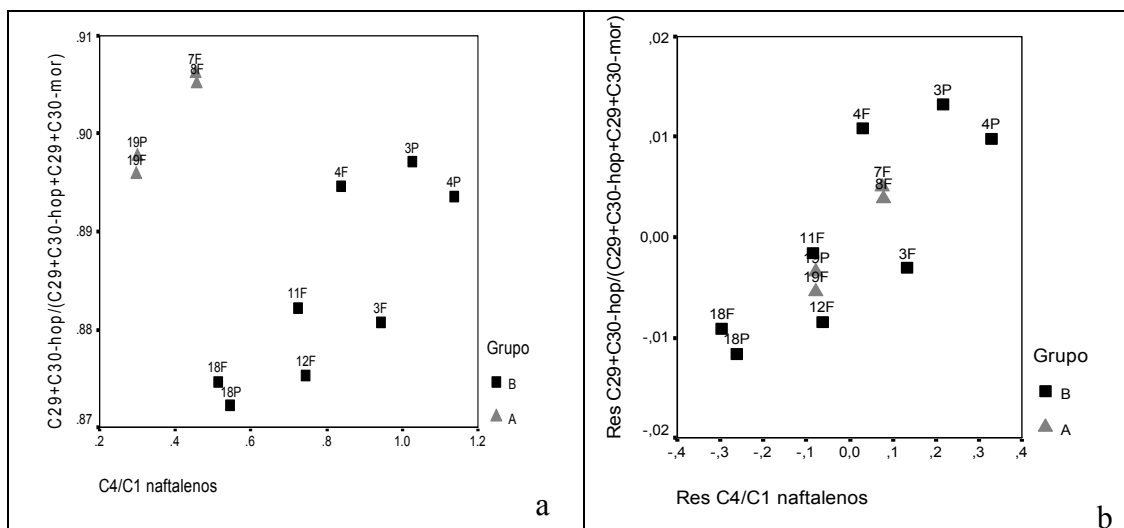


Figura 4.40. Gráfico da razão C_4/C_1 e $C_{29} + C_{30}$ -hopanos/ $(C_{29} + C_{30}$ -hopanos+ $C_{29}+C_{30}$ -moretano), descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Pode-se observar uma correlação positiva entre os parâmetros TNR1 (Tabela 2.1) e C_{27}/C_{29} $\alpha\beta\beta$ 20S esteranos na Figura 4.41, que se refere à origem, mostrando que com o aumento da maturação há um aumento das razões envolvidas. O aumento da razão C_{27}/C_{29} $\alpha\beta\beta$ 20S esteranos ocorre, provavelmente, pela degradação preferencial do C_{29} -esterano, predominando assim o C_{27} -esterano. Para a razão TNR1, o aumento com a maturação se deve ao isômero $\beta\beta\beta$ -substituído (2,3,6-trimetilnaftaleno) ser mais estável à degradação térmica do que os isômeros $\alpha\beta\beta$ -substituídos (1,4,6 e 1,3,5-trimetilnaftalenos; ALEXANDER *et al*, 1985).

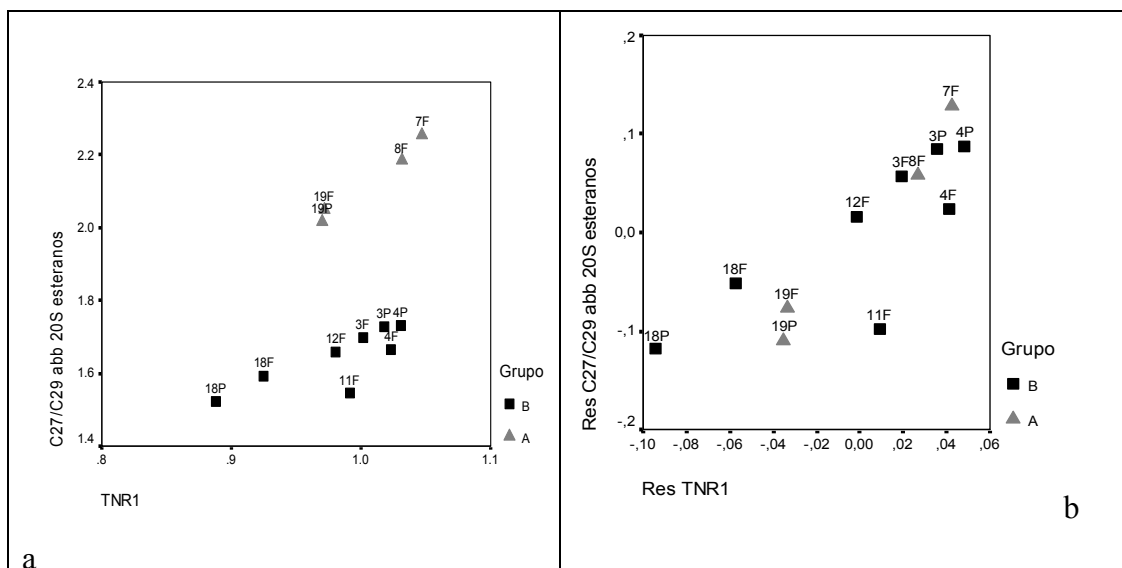


Figura 4.41. Gráfico da razão TNR1 e C_{27}/C_{29} $\alpha\beta$ 20S esteranos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.42 e 4.43 mostram, respectivamente, uma correlação positiva e uma correlação negativa. Na Figura 4.42, os dois parâmetros aumentam com a maturação. A razão $C_{21}+C_{22}/\text{total}$ de esteranos provavelmente aumenta devido à degradação térmica preferencial dos esteranos de cadeia longa, e conseqüente predominância dos esteranos de cadeia curta (C_{21} e C_{22}). O mesmo é observado na Figura 4.43 com o parâmetro $C_{35} 22S+22R/C_{32-35}$ -hopanos, os hopanos de cadeia curta são mais resistentes à degradação térmica que os C_{35} -hopanos, o que diminui a razão. A razão C_4/C_1 naftalenos provavelmente aumenta devido às reações de metilação e isomerização que ocorrem com os alquilnaftalenos, favorecendo assim a predominância do C_4 -naftaleno (BASTOW *et al.*, 2000).

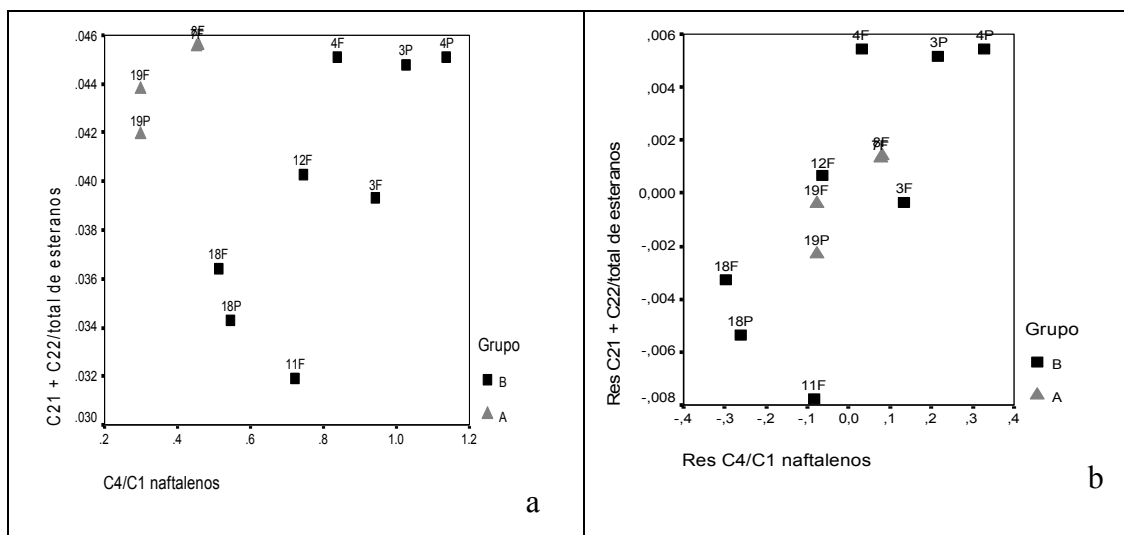


Figura 4.42. Gráfico da razão C_4/C_1 naftalenos e $C_{21}+C_{22}/\text{total de esteranos}$, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

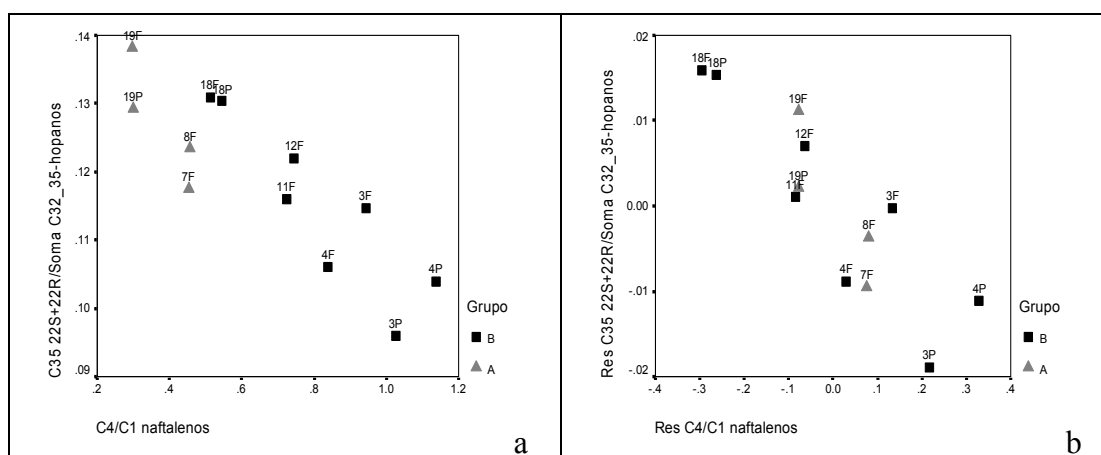


Figura 4.43. Gráfico da razão $C_4/C_1/C_1$ naftalenos e $C_{35} 22S+22R/ C_{32-35}\text{-hopanos}$, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Ambos os gráficos das Figuras 4.44 e 4.45, pertencentes a componente 2 (Tabela 4.7), apresentam correlação positiva entre os parâmetros, $2/1\text{-MN} \times \text{MPI2}$ e $\text{DPR} \times 2/1\text{-MN}$, como era de se esperar. Segundo RADKE *et al.* (1982a e 1982b), com o aumento da maturação há um aumento das referidas razões, devido a predominância dos isômeros mais estáveis.

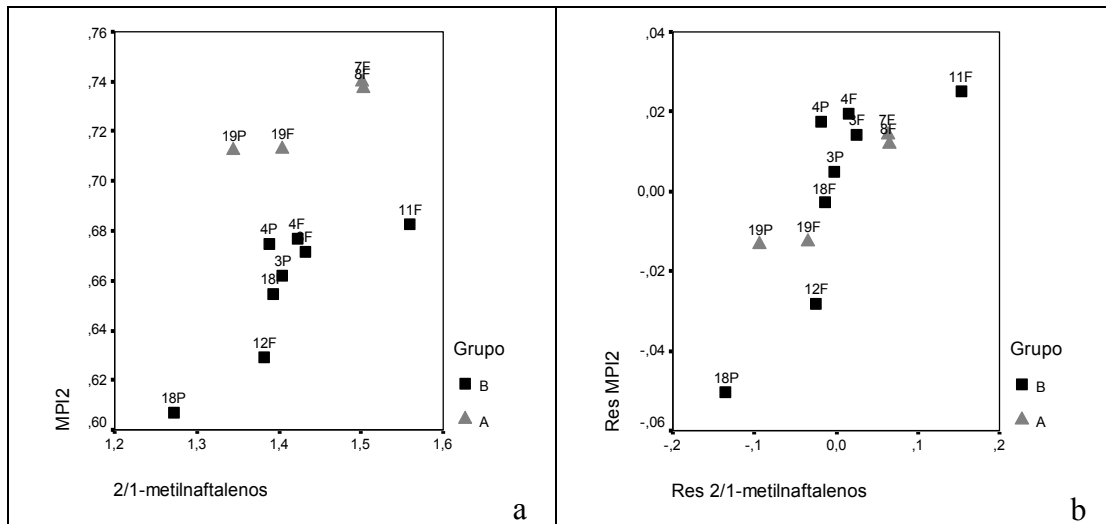


Figura 4.44. Gráfico da razão 2/1-metilnaftalenos e MPI2, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b).. P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

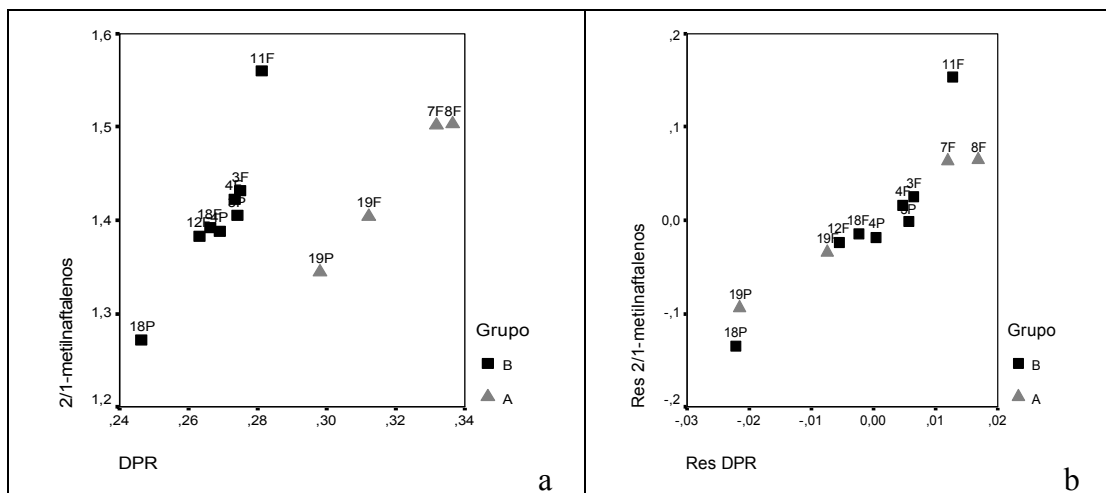


Figura 4.45. Gráfico da razão DPR e 2/1-metilnaftalenos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

As Figuras 4.46 e 4.47 apresentam os gráficos das razões DPR versus MPI2 e MPI1 (Tabela 2.1), respectivamente. Foram constatadas correlações positivas entre os parâmetros, concordando desta forma com estudos anteriores (*RADKE et al.*, 1982a e 1987), pois com o aumento da maturação há um aumento destas razões de HPA.

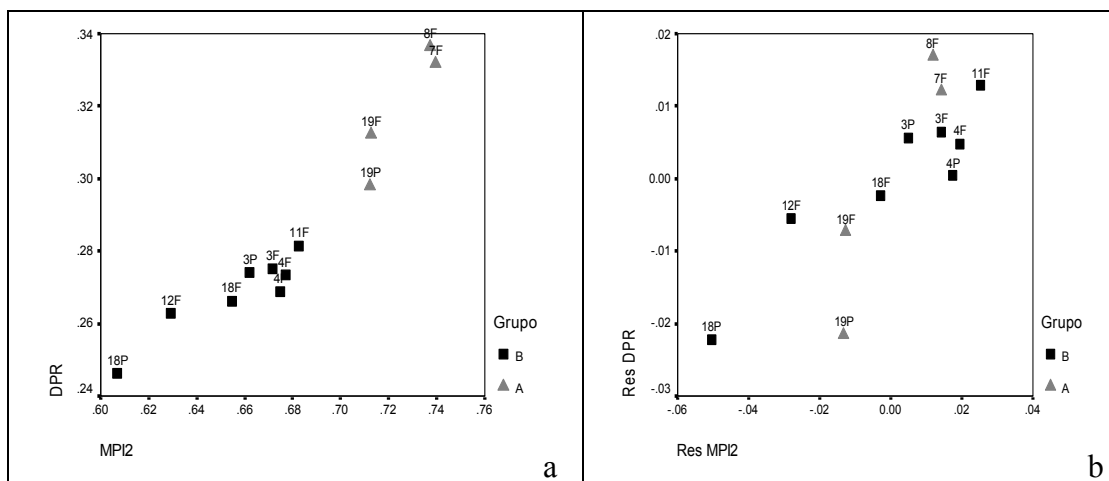


Figura 4.46. Gráfico da razão MPI2 e DPR, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

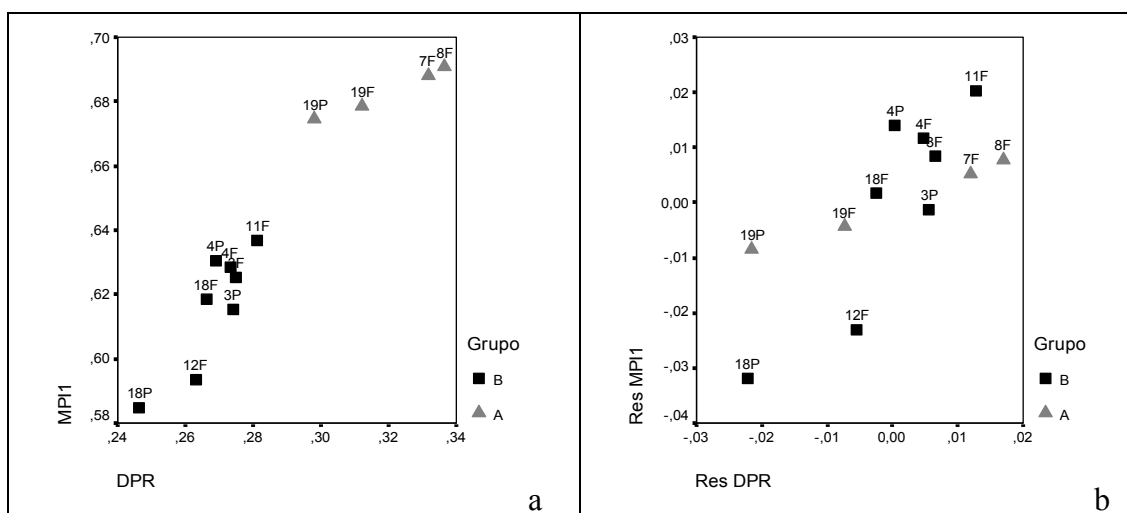
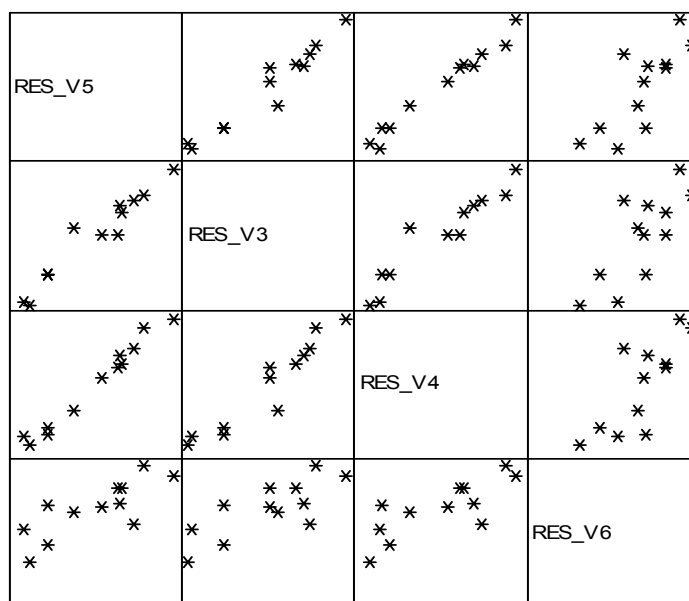


Figura 4.47. Gráfico da razão DPR e MPI1, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Verificando a matriz de dispersão das variáveis, v5, v3, v4 e v6 (Tabela 4.5) na Figura 4.48, pode-se observar uma correlação positiva entre todos os parâmetros, ressaltando que o parâmetro v6 apresenta a menor correlação com os demais. Com o aumento do grau de maturação, há um aumento das razões DNR2(v3), DNR3 (v4), DNR4 (v5) e DNR5 (v6) devido a menor estabilidade à degradação térmica do isômero 1,8-dimetilnaftaleno ($\alpha\alpha$ -substituído) em relação aos outros isômeros ($\beta\beta$ - e $\alpha\beta$ -

substituídos). Segundo ALEXANDER *et al.* (1985), os valores das razões DNR2 (2,7/1,8-DMN) e DNR5 (1,6/1,8-DMN) para amostras imaturas são em torno de 50 – 100 e para amostras maduras excedem a 1000, o que corrobora o fato das amostras estudadas serem pouco evoluídas, visto que os valores de DNR2 e DNR5 na tabela 4.2 estão na faixa de 39 – 135.

É interessante observar que a variável v50 referente ao parâmetro $C_{28} + C_{29}$ -terpanos tricíclicos/Ts, encontra-se na Componente 5 (Tabela 4.7), sem se correlacionar com nenhum outro parâmetro. Esta razão está relacionada à idade e pode ser utilizada na diferenciação dos óleos gerados a partir de rochas geradoras depositadas no Triássico e Jurássico Inferior daquelas depositadas no Jurássico Médio – Superior (HOLBA *et al.*, 2001), o que ressalta que o método estatístico utilizado foi eficiente, ou seja, o parâmetro acima citado referente a idade não se correlacionou com os parâmetros de maturação.



V5 – 1,3+1,7/1,8-dimetilnaftalenos

V4 - 2,6/1,8- dimetilnaftalenos

V3 – 2,7/1,8- dimetilnaftalenos

V6 - 1,6/1,8- dimetilnaftalenos

Figura 4.48. Matriz de dispersão das variáveis v5, v3, v4 e v6 da Componente 3.

4.3. ANÁLISE DOS DADOS CONSIDERANDO OS PARÂMETROS DE HPAs E BIOMARCADORES AROMÁTICOS

O mesmo processo inicial foi feito com relação aos HPA e os biomarcadores aromáticos. Foram considerados 45 parâmetros e 12 observações. Os parâmetros que apresentaram alta correlação (Figura 4.49) entre si foram desprezados, pois eram similares e revelavam a mesma informação. Desta forma, o banco empregado na análise ficou constituído de 12 amostras e 43 parâmetros nomeados conforme Tabela 4.8.

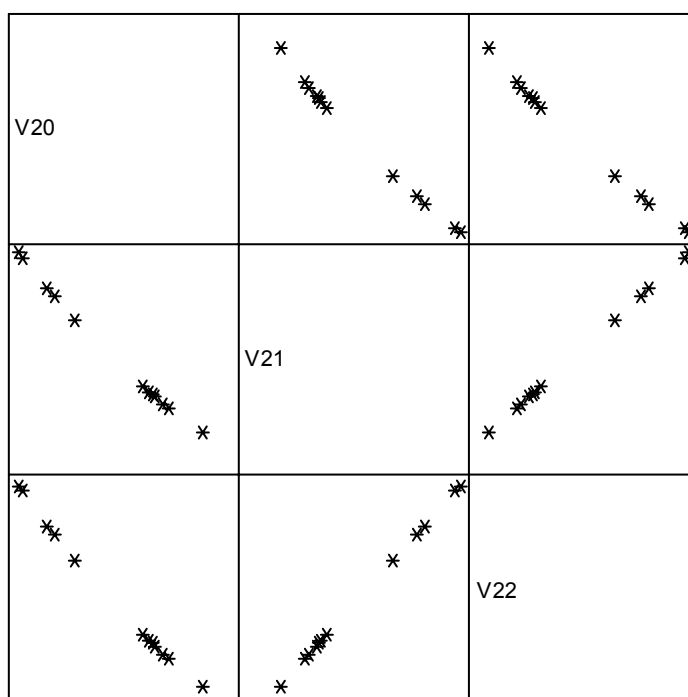


Figura 4.49. Matriz de dispersão dos parâmetros v2 (1+9/2+3-metilfenantrenos), v21 (2+3/1+9-metilfenantrenos) e v22 (RMFI) altamente correlacionáveis.

Parâmetros que apresentaram valores *outliers* foram transformados com o objetivo de minimizar a variação em relação à média como mostrado na Figura 4.50. A Figura 4.50(a) mostra o gráfico *boxplot* da variável v69 (C₂₈-esteróide triaromático/(C₂₈-triaromático+ C₂₉-esteróides monoaromático)) e a Figura 4.50(b) mostra o *boxplot* da mesma variável transformada. Quatro parâmetros foram transformados, são eles o

C_3/C_1 -fenantrenos (v25), $20S/(20S+20R)$ (v65), $C_{28}/\text{Soma } C_{26-28}$ -esteróides triaromáticos (v68) e $(C_{28}$ -esteróide triaromático/ $(C_{28}$ -triaromático+ C_{29} -esteróides monoaromático)) (v69). A transformação utilizada foi o logaritmo da variável. Na Tabela 4.9 estão os novos identificadores dos parâmetros após a transformação.

Tabela 4.8. Tabela dos identificadores (ID), nome dos parâmetros utilizados nas análises e os seus respectivos grupos. HPA e ARO correspondem a hidrocarbonetos poliaromáticos e aromáticos respectivamente.

ID	Nome da Variável	Grupo
v1	2/1-metilnaftalenos	HPA
v2	DNR	HPA
v3	2,7/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v4	2,6/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v5	1,3+1,7/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v6	1,6/1,8-dimetilnaftalenos	HPA
v7	TNR1	HPA
v8	TNR2	HPA
v9	TMNr	HPA
v10	TeMNR	HPA
v11	PMNR	HPA
v12	MPI1	HPA
v13	MPI2	HPA
v14	2/1-metilfenantreno	HPA
v15	1-metilfenantreno/fenantreno	HPA
v16	2-metilfenantreno/fenantreno	HPA
v17	3-metilfenantreno/fenantreno	HPA
v18	9-metilfenantreno/fenantreno	HPA
v19	1/2+3-metilfenantrenos	HPA
v20	1+9/2+3-metilfenantrenos	HPA
v23	DPR	HPA
v24	C4/C1 naftalenos	HPA
v25	C3/C1 fenantrenos	HPA
v54	C27/C29-esteróides monoaromáticos	ARO
v55	C28/C29-esteróides monoaromáticos	ARO
v56	Dinosteróides/C28-esteróide triaromático 20S	ARO
v57	23,24-dimetilcolesteróide/C28-esteróide triaromático 20S	ARO
v58	C20/Soma C20_C28-esteróides triaromáticos	ARO
v59	C21/Soma C21_C28-esteróides triaromáticos	ARO
v60	C20/(C20+C26S)esteróides triaromáticos	ARO
v61	C20/(C20+C27R)esteróides triaromáticos	ARO
v62	C20/(C20+C28S)esteróides triaromáticos	ARO
v63	20S/(20S+20R) C26 esteróides triaromáticos	ARO
v64	20S/(20S+20R) C27 esteróides triaromáticos	ARO
v65	20S/(20S+20R) C28 esteróides triaromáticos	ARO
v66	C26/Soma C26_C28 esteróides triaromáticos	ARO
v67	C27/Soma C26_C28 esteróides triaromáticos	ARO
v68	C28/Soma C26_C28 esteróides triaromáticos	ARO
v69	C28-esteróide triaromático/C28-triaromático+C29-esteróides monoaromático	ARO
v70	C27/Soma C27_C29-esteróides monoaromáticos	ARO
v71	C28/Soma C27_C29-esteróides monoaromáticos	ARO
v72	C29/Soma C27_C29-esteróides monoaromáticos	ARO
v73	C20+C21/Soma C20_C28-esteróides triaromáticos	ARO

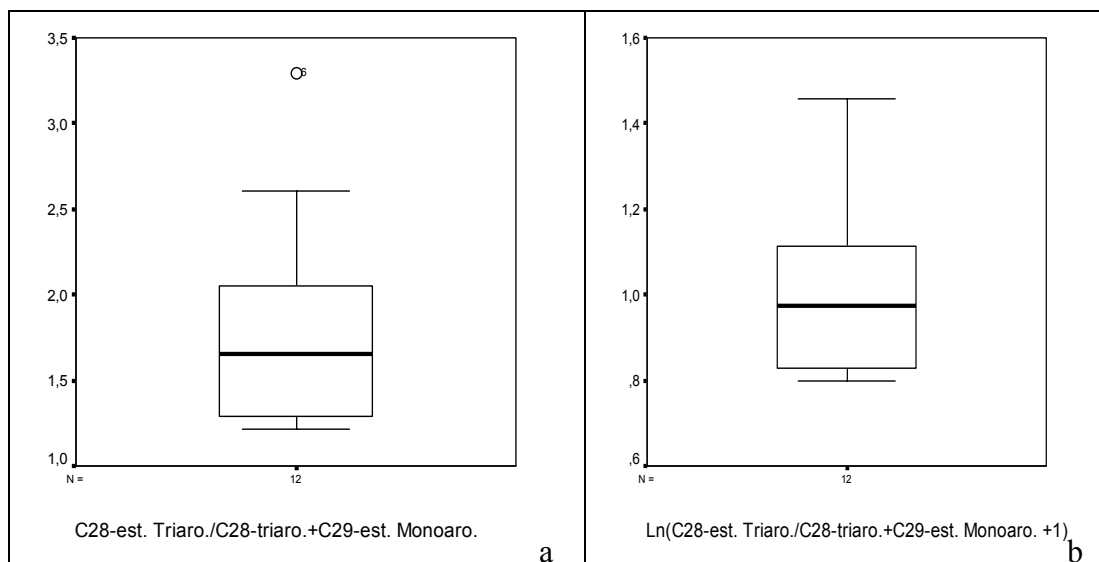


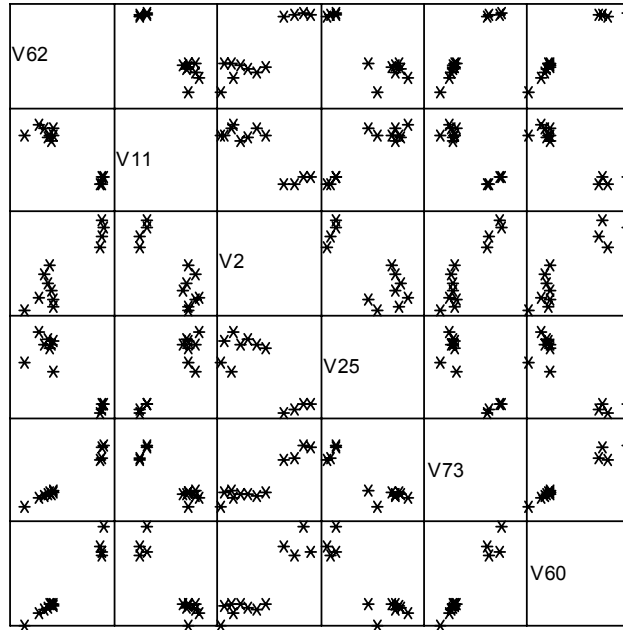
Figura 4.50. Gráficos *boxplots* do parâmetro C_{28} -esteróide triaromático/ C_{28} -triaromático+ C_{29} -esteróides monoaromático antes (a) e depois (b) da transformação.

Tabela 4.9. Parâmetros transformados.

ID	ID após transformação	Grupo
v25	LNV25MU	HPA
v65	LNV65MU	ARO
v68	LNV68MU	ARO
v69	LNV69MU	ARO

4.3.1. HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS CORRELACIONADOS COM BIOMARCADORES AROMÁTICOS.

Como visto anteriormente no item 4.2.1, a inspeção visual da dispersão bivariada também aponta para um efeito de grupo (Figura 4.51) devido a diferentes procedências entre os grupos das amostras. Desta forma, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) cujo objetivo foi eliminar o efeito de grupo existente nas observações, permitindo assim, calcular os coeficientes de correlação empregados nas análises multivariadas, independentemente deste efeito não aleatório indesejado (Figura 4.52b).



V62 - $C_{20}/(C_{20} + C_{28} S)$ esteróides triaromáticos.....V25 - C_3/C_1 fenantrenos
 V11 - PMNR
 V73 - $C_{20} + C_{21}/\text{Soma } C_{20} - C_{28}$ -esteróides triaromáticos
 V2 - DNR
 V60 - $C_{20}/(C_{20} + C_{26} S)$ esteróides triaromáticos

Figura 4.51. Matriz de dispersão entre parâmetros dos grupos HPA e ARO. HPA e ARO correspondem a hidrocarbonetos poliaromáticos e biomarcadores aromáticos respectivamente.

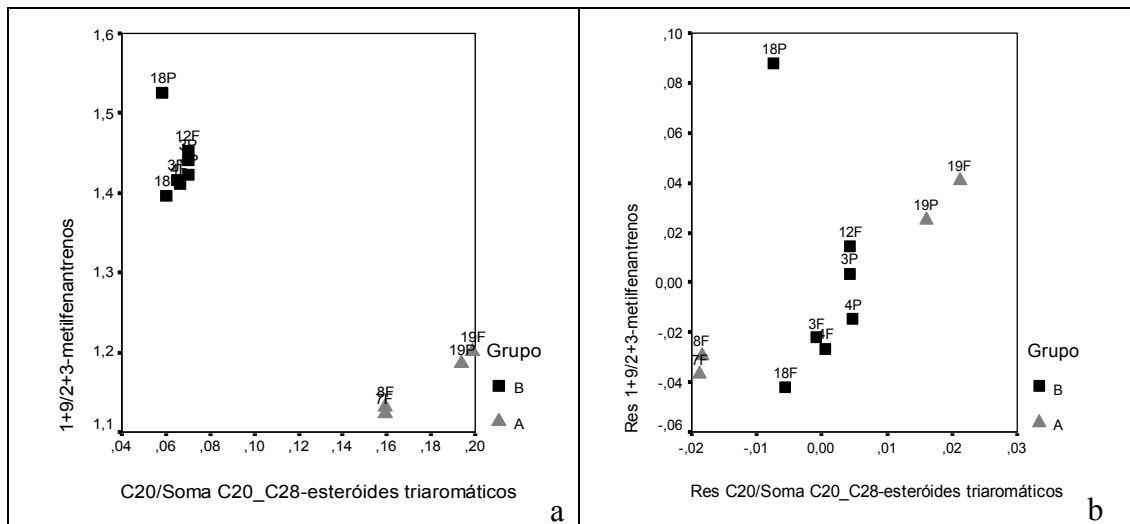
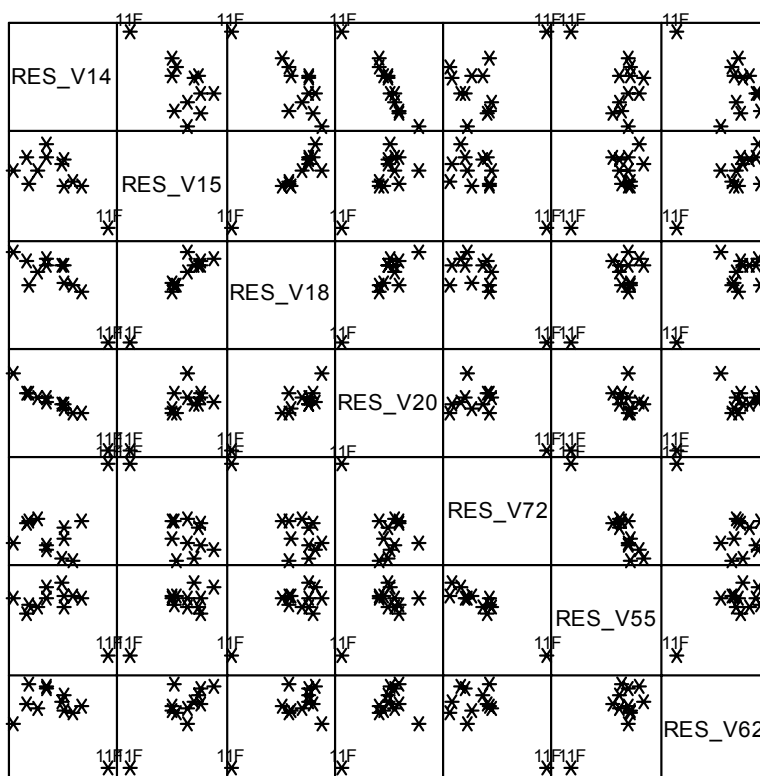


Figura 4.52. Gráfico da razão $C_{20} + C_{21}/\text{Soma } C_{20-28}$ -esteróides triaromáticos e 1+9/2+3-metilfenantrenos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Observou-se na Figura 4.53 um comportamento anômalo da amostra 11 Flash das demais na maior parte dos casos afetando fortemente o coeficiente de correlação. Assim sendo, optou-se pela exclusão da amostra 11 Flash. Desta forma, o banco empregado na análise ficou constituído de 11 observações e 43 parâmetros.



V14 – 2/1-metilfenantrenos

V72 - C_{29} /Soma C_{27} - C_{29} -esteróides monoaromáticos

V15 – 1-metilfenantreno/fenantreno

V55 - C_{28} / C_{29} -esteróides monoaromáticos

V18 – 9-metilfenantreno/fenantreno

V62 - C_{20} / (C_{20} + C_{28} S) esteróides triaromáticos

V20 – 1+9/2+3-metilfenantrenos

Figura 4.53 Matriz de dispersão descrevendo o comportamento anômalo da amostra 11 Flash.

Através da análise do gráfico de dispersão, podem ser identificados três cenários distintos no que se refere às correlações entre os parâmetros. A Figura 4.54a aponta uma correlação negativa entre os parâmetros $C_{20}/(C_{20} + C_{27}R)$ esteróides triaromáticos e C_4/C_1 -naftalenos. No entanto, quando o efeito do fator fixo, é retirado o que se observa é uma correlação positiva entre esses dois parâmetros (Figura 4.54b).

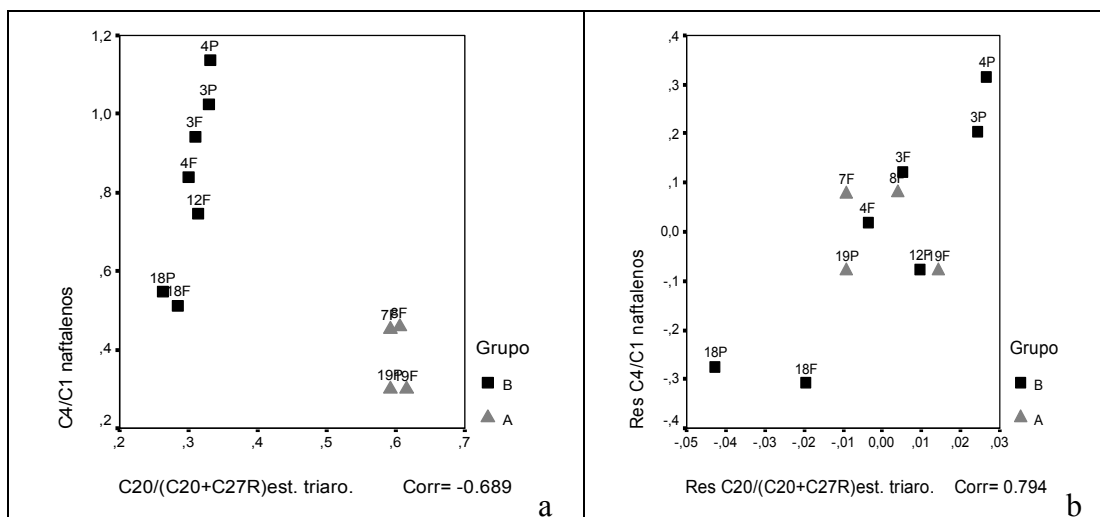


Figura 4.54. Gráfico dos parâmetros $C_{20}/(C_{20}+C_{27R})$ esteróides triaromáticos e C_4/C_1 -naftalenos antes e após a retirada do efeito fixo. Gráfico(a) descreve o parâmetro original e o gráfico(b) descreve os resíduos do modelo ANOVA. P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

A Figura 4.55a sugere uma correlação negativa entre os parâmetros $20S/(20S+20R)$ C_{27} esteróides triaromáticos e 9-metilfenantreno/fenantreno. Quando o efeito do fator fixo é retirado, observa-se que não há qualquer correlação entre esses dois parâmetros (Figura 4.55b).

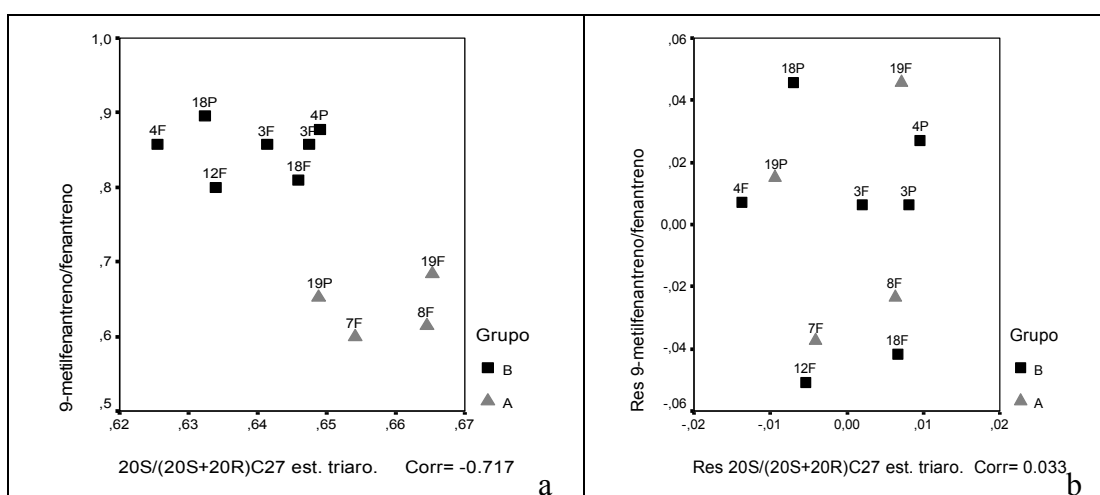


Figura 4.55. Gráfico dos parâmetros $20S/(20S+20R)$ C_{27} esteróides triaromáticos e 9-metilfenantreno/fenantreno antes e após a retirada do efeito fixo. Gráfico(a) descreve o parâmetro original e o gráfico(b) descreve os resíduos do modelo ANOVA. P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

A Figura 4.56 ilustra o caso em que o coeficiente de correlação não foi afetado de forma significativa quando os resíduos dos parâmetros TeMNR e $C_{20}/(C_{20} + C_{27}R)$ esteróides triaromáticos (Tabela 4.7) são utilizados.

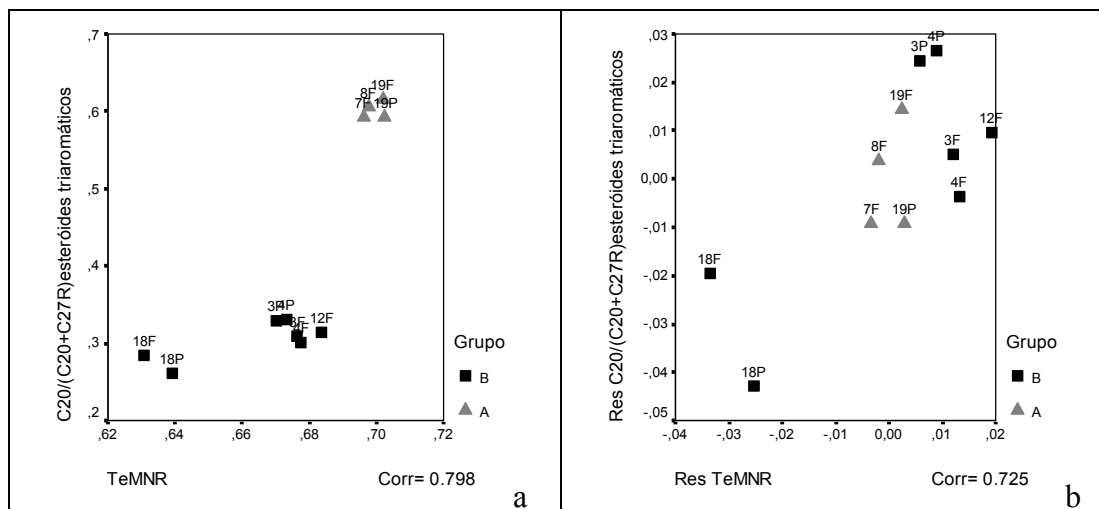


Figura 4.56. Gráfico dos parâmetros TeMNR e $C_{20}/(C_{20} + C_{27}R)$ esteróides triaromáticos) antes e após a retirada do efeito fixo. Gráfico(a) descreve o parâmetro original e o gráfico(b) descreve os resíduos do modelo ANOVA. P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Com o objetivo de investigar a estrutura multivariada e reduzir a dimensão original da matriz de dados, foi realizada uma análise pelo método das componentes principais. Conforme Tabela a 4.10, 43 parâmetros foram reduzidos para sete componentes. O critério de corte das componentes ocorreu no auto-vetor que apresentou auto-valor menor que um. As sete componentes juntas explicam 94,793% da variabilidade total dos dados.

Tabela 4.10. Total da variância explicada por cada componente.

Componente	Autovalores iniciais			Extração das Somas Quadráticas			Rotação das Somas Quadráticas		
	Total	% da Variância	Acumulada %	Total	% da Variância	Acumulada %	Total	% da Variância	Acumulada %
1	16,34	38,001	38,001	16,34	38,001	38,001	11,875	27,616	27,616
2	8,056	18,735	56,736	8,056	18,735	56,736	7,482	17,4	45,016
3	6,229	14,485	71,221	6,229	14,485	71,221	6,106	14,2	59,217
4	3,707	8,622	79,843	3,707	8,622	79,843	5,836	13,572	72,788
5	2,89	6,72	86,563	2,89	6,72	86,563	4,803	11,171	83,959
6	2,133	4,96	91,523	2,133	4,96	91,523	2,579	5,999	89,958
7	1,406	3,27	94,793	1,406	3,27	94,793	2,079	4,835	94,793

A Tabela 4.11 descreve as cargas para cada uma das sete componentes consideradas relevantes, conforme critério de corte. A inspeção das cargas da Componente 1 permite concluir que parâmetros como RES_V4, RES_V5 e RES_V6 apresentam uma correlação direta com a componente e a variável RES_V18 uma correlação inversa com esta mesma componente. Embora as cargas descrevam as correlações entre os parâmetros e a componente, a inspeção das mesmas permite entender as correlações existentes entre os parâmetros dentro de uma mesma componente. As cargas da Componente 1, descritas na Tabela 4.11, apontam para uma correlação inversa entre os parâmetros v66 e v67 (Tabela 4.7) com o parâmetro v1, por exemplo.

Apesar das evidências numéricas, os resultados devem ser analisados e interpretados com cautela. Analisando a Figura 4.57, observa-se que tais correlações nem sempre são lineares, o que de fato ocorre com os parâmetros RES_V19 e RES_V20.

Analisando a Figura 4.58, constata-se que a correlação negativa anotada entre RES_V4 e V67 pode ser atribuída à ocorrência de valores atípicos. Esta conclusão pode ser estendida para a correlação direta entre a variável RES_V18 e V67. De forma análoga, os resultados devem ser analisados e interpretados com cautela.

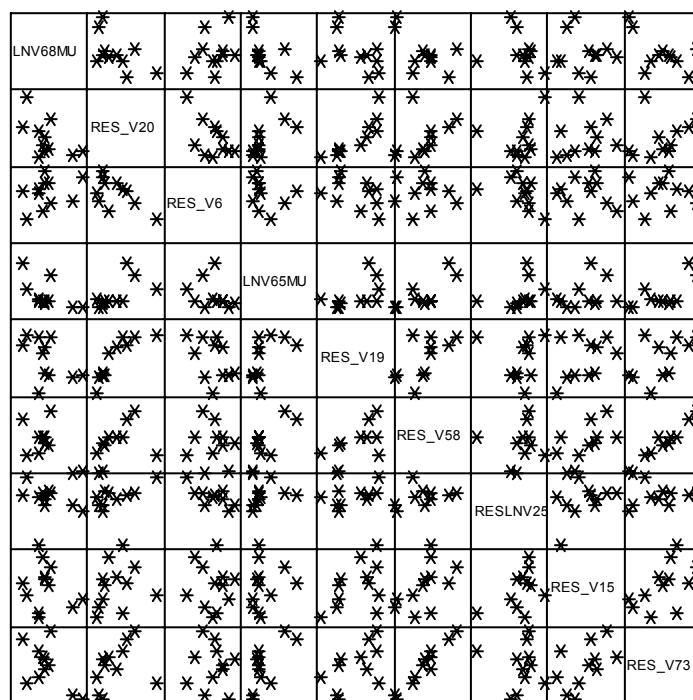
As cargas da Componente 2, descritas na Tabela 4.10, apontam para uma correlação direta entre as parâmetros RES_V10 e RES_V62. Já a variável RES_V11 apresentou correlação inversa com os demais parâmetros da componente. Tais correlações podem ser confirmadas analisando a Figura 4.59. Similarmente, esta análise é feita para todas as cargas dos sete componentes.

Tabela 4.11. Matriz rotacionada. As cargas de maior importância dentro de cada componente são destacadas em negrito.

	Componente						
	1	2	3	4	5	6	7
RES_V4	,952	,196				,143	,115
RES_V5	,941	,169	,109		-,150	,165	
RES_V3	,936	,218			-,183	,156	
RES_V18	-,814		,295	,171	,342		,303

V1	,789	,282		,315		-,367	,106
RES_V23	,762	,348	,297	,362		-,228	
V66	-,754		-,350		-,149	,420	-,266
V67	-,742	-,200	-,320	-,122	,254	,354	-,231
RES_V14	,728			,602	-,315		
LNV68MU	,728	,130	,354	,103		-,473	,214
RES_V20	-,707	-,181		-,574	,244		,221
RES_V6	,697	,283		,247	,203	,511	
LNV65MU	-,666	-,166	-,324	-,117	,307	,136	
RES_V19	-,650	,285		-,642	,236		
RES_V58	-,619	,324	-,372		,502	,129	-,277
RESLNV25	-,618	-,380	,349	,532			,231
RES_V15	-,601	,564	,220	,377	,298		,135
RES_V73	-,545	,362	-,487		,474	,123	-,239
RES_V10	,102	,924	-,173		,116	,110	,116
RES_V62	,145	,883	-,308		,102	-,147	-,208
RES_V61		,866		,149	,215	-,223	-,327
RES_V24		,859	,274	,306	-,201	-,180	
V8	,400	,857		,205			,213
V7	,467	,740		,306	-,109	-,204	,205
RES_V11	-,419	-,626	-,219	-,501			-,175
V54			,950	,205	,152		
RES_V72	-,144		-,916	-,230	,131		,118
RES_V70			,905	,138	,376		
RESLNV69	,313	-,286	,742	-,153	-,117	-,103	,413
RES_V59	-,485	,286	-,586		,437	,113	-,177
RES_V12	,342	,366	,113	,826			
RES_V9	-,165		-,382	-,788	,207	,199	-,153
RES_V13	,439	,460		,750	-,115		

V16	-,135	,538	,207	,748		,124	
V17	-,581	,236	,287	,584	,217	,136	
RES_V2		-,270	-,542	,546	,352	,414	
V63	,155	,209			-,893	,307	,112
RES_V71	,248		-,193	,111	-,876	-,215	
RES_V60	-,126	,331			,857	-,186	-,248
RES_V55	,111		,529	,322	-,624	-,235	-,124
RES_V57	-,120	-,385				,718	,114
RES_V56	,344	,348	-,131	,166	-,394		,713
RES_V64		,121	,514	,233	,134	-,518	-,588



V68 - C_{28} / Soma $C_{26} - C_{28}$ esteróides triaromáticos

V58 - C_{20} / Soma $C_{20} - C_{28}$ esteróides triaromáticos

V20 - 1+9/2+3-metilfenantrenos

V25 - C_3 / C_1 fenantrenos

V6 - 1,6/1,8-dimetilnaftalenos

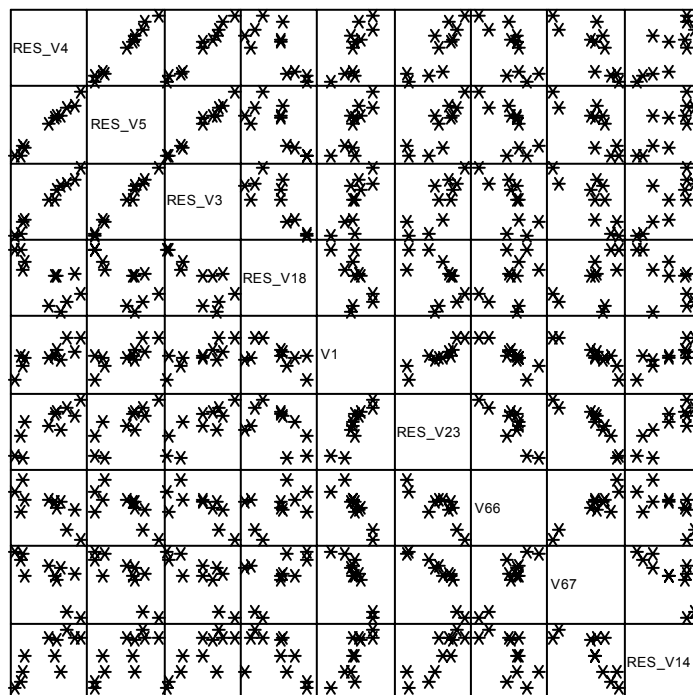
V15 - 1-metilfenantreno/fenantreno

V65 - 20S/(20S+20R) C_{28} esteróides triaromáticos

V73 - $C_{20} + C_{21}$ / Soma $C_{20} - C_{28}$ esteróides triaromáticos

V19 - 1/2+3-metilfenantrenos

Figura 4.57. Matriz de dispersão de alguns parâmetros explicadas pela Componente 1.



V4 – 2,6/1,8-dimetilnaftalenos

V23 - DPR

V5 – 1,3+1,7/1,8-dimetilnaftalenos

V66 - C_{26} /Soma $C_{26} - C_{28}$ esteróides triaromáticos

V3 – 2,7/1,8-dimetilnaftalenos

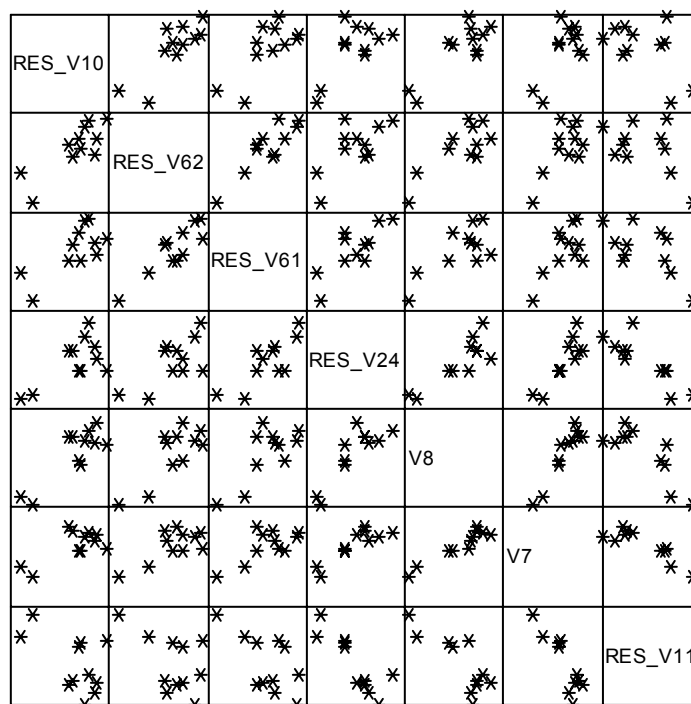
V67 - C_{27} /Soma $C_{26} - C_{28}$ esteróides triaromáticos

V18 – 9-metilfenantreno/fenantreno

V14 – 2/1-metilfenantreno

V1 – 2/1-metilnaftalenos

Figura 4.58. Matriz de dispersão dos demais parâmetros explicadas pela Componente 1.



V10 - TeMNR

V8 - TNR2

V62 - $C_{20} / (C_{20} + C_{28} S)$ esteróides triaromáticos

V7 - TNR1

V61 - $C_{20} / (C_{20} + C_{27} R)$ esteróides triaromáticos

V11 - PMNR

V24 - C_4 / C_1 naftalenos

Figura 4.59. Matriz de dispersão dos parâmetros explicadas pela Componente 2.

4.3.2. HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS VERSUS BIOMARCADORES AROMÁTICOS

Foi observado que para a análise estatística realizada com os hidrocarbonetos poliaromáticos juntamente com os biomarcadores aromáticos, apenas os parâmetros $C_{20}+C_{21}/\text{Soma } C_{20-28}$ -esteróides triaromáticos, $(C_{20}/(C_{20}+ C_{27}R))$ esteróides triaromáticos) e 1+9/2+3-metilfenantrenos se correlacionaram, ou seja, através da análise visual das matrizes de dispersão dos parâmetros explicados pelas sete componentes da matriz rotacionada (Tabela 4.11), apenas três razões apresentaram correlações entre si.

A Figura 4.60 apresenta o gráfico das razões $C_{20}+ C_{21}/\text{Soma } C_{20-28}$ -esteróides triaromáticos e 1+9/2+3-metilfenantrenos, variáveis v73 e v20, respectivamente.

Primeiramente, verificamos que se não fosse realizada a análise de variância para a retirada do efeito fixo de grupo, não seria possível estabelecer correlação entre estes parâmetros. Há uma correlação positiva entre as razões, ou seja, com o aumento da maturação há um aumento das razões $C_{20} + C_{21} / \text{Soma } C_{20-28}\text{-esteróides triaromáticos}$ e 1+9/2+3-metilfenantrenos (PP-2; Tabela 2.1) Tal fato não era esperado, visto que com o aumento da maturação a razão PP-2 deveria diminuir, devido à maior estabilidade à degradação térmica dos isômeros β -substituídos (2- e 3-metilfenantrenos; CASSANI *et al.*, 1988).

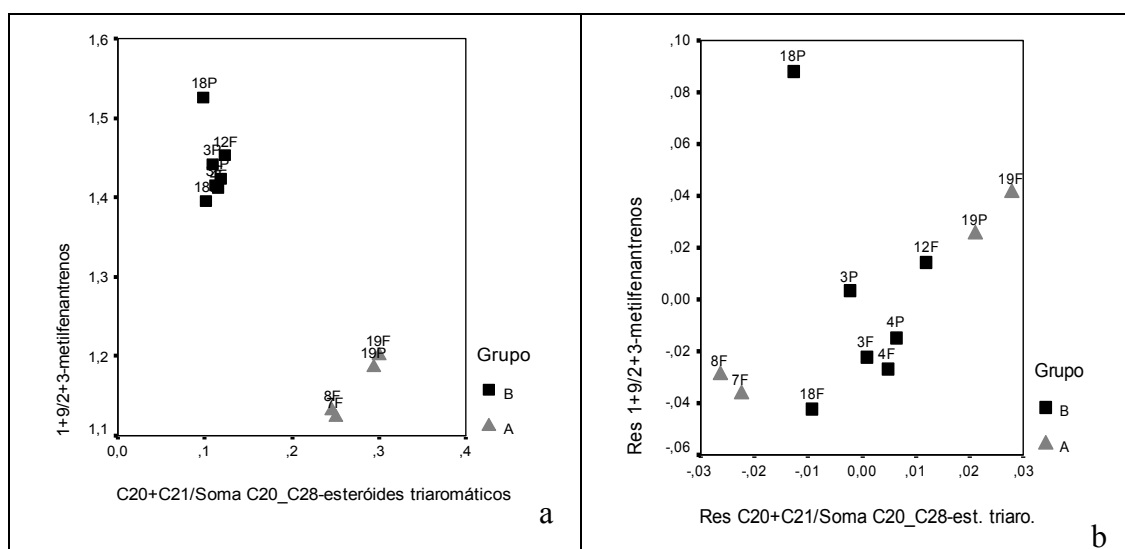


Figura 4.60. Gráfico da razão $C_{20} + C_{21} / \text{Soma } C_{20-28}\text{-esteróides triaromáticos}$ e 1+9/2+3-metilfenantrenos, descrevendo o parâmetro original no gráfico (a) e os resíduos do modelo ANOVA no gráfico (b). P e F referem-se às amostras tipo purga e flash, respectivamente (Tabela 3.1).

Embora não tenha sido observada uma correlação dos parâmetros de HPA e biomarcadores aromáticos, com exceção das razões $C_{20} + C_{21} / \text{Soma } C_{20-28}\text{-esteróides triaromáticos}$ e $C_{20} / \text{Soma } C_{20-28}\text{-esteróides triaromáticos}$ contra 1+9/2+3-metilfenantrenos, observa-se uma coerência nos dados. Isto porque as razões de HPA 2,6/1,8-dimetilnaftalenos (v4), 1,3+1,7/1,8-dimetilnaftalenos (v5) e 2,7/1,8-dimetilnaftalenos (v3) apresentam uma alta correlação devido à similaridade entre os compostos, os dimetilnaftalenos, e à diagnose expressas pelas razões (Figura 4.58). O mesmo é observado para as razões TNR1 (v7) e TNR2 (v8) referentes aos trimetilnaftalenos (Figura 4.59).

Diferenças na abundância relativa dos isômeros 2,3-dimetilfenantreno ($\beta\beta$ -

substituído) comparativamente aos isômeros 1,9-, 4,9- e 4,10-dimetilfenantrenos ($\alpha\alpha$ -substituídos) foram observadas no perfil de distribuição dos dimetilfenantrenos (m/z 206) da amostra mais evoluída termicamente e da menos evoluída (Figura 4.61). Observa-se que o isômero $\beta\beta$ -substituído (2,3-dimetilfenantreno) torna-se relativamente mais abundante com a evolução térmica comparativamente aos isômeros $\alpha\alpha$ -substituídos (1,9-, 4,9- e 4,10-dimetilfenantrenos). Assim, foi proposta neste trabalho a razão nomeada DMPr, que corresponde a $2,3\text{-DMP}/(2,3 + 1,9\text{-} + 4,9\text{-} + 4,10\text{-DMP})$. Há uma boa correlação (coeficiente de correlação ao quadrado, $R^2 = 0,91$) entre a razão preconizada por RADKE (1987), DPR ($\text{DPR} = 2,6 + 2,7\text{-DMP}/(2,10 + 1,6\text{-DMP})$) e a razão DMPr proposta neste trabalho (Figura 4.62). Portanto, as razões relacionam-se com o mesmo processo, ou seja, o processo de evolução térmica. Tal fato sugere que a razão proposta, DMPr, pode ser empregada como um parâmetro de maturação.

DMP (m/z 206)

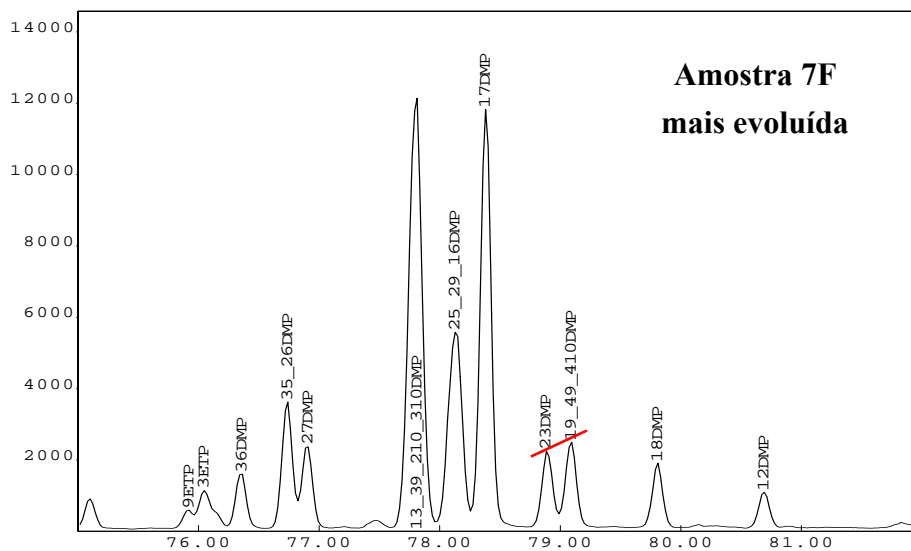
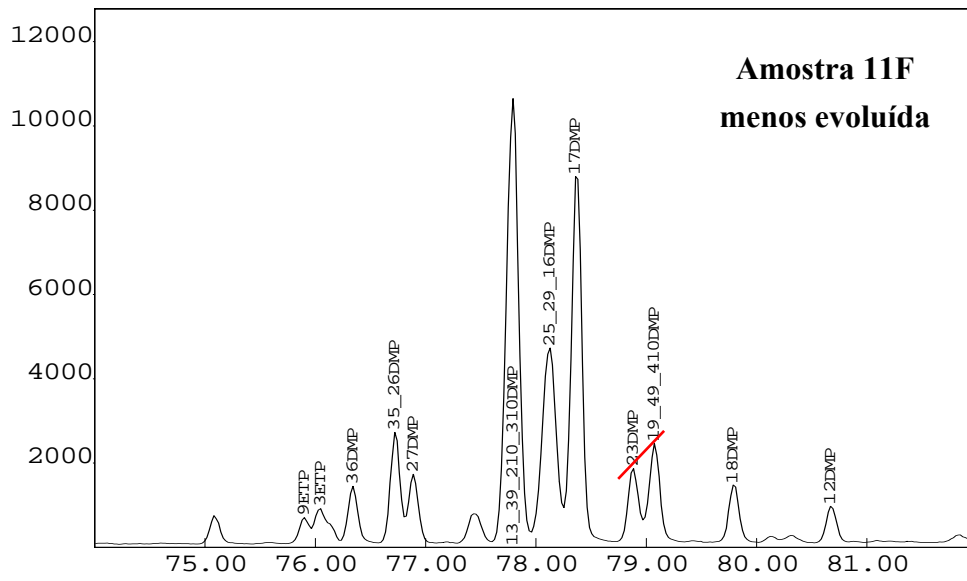


Figura 4.61. Perfil de distribuição dos dimetilfenantrenos (m/z 206) para os óleos 11F, menos evoluído, e 7F, mais evoluído termicamente.

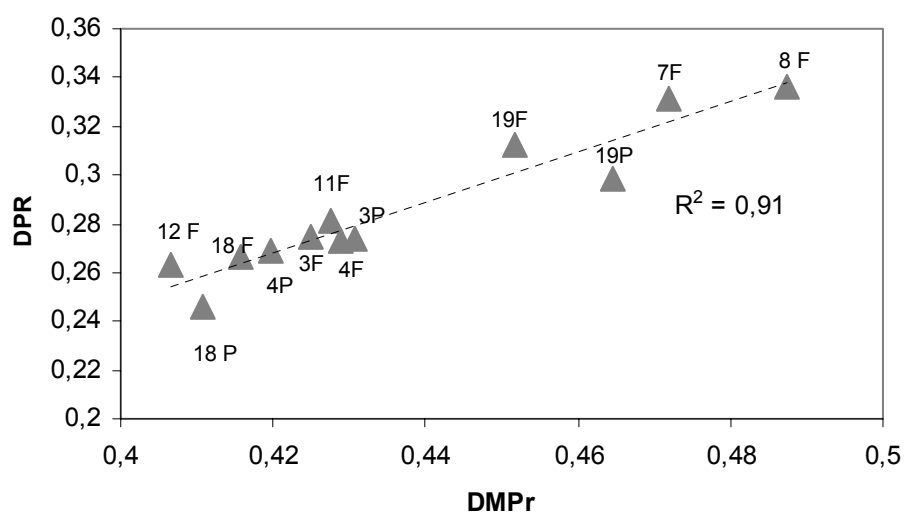


Figura 4.62. Gráfico das razões de dimetilfenantrenos, DMPr proposta neste trabalho (2,3-DMP/(2,3 + 1,9- + 4,9- + 4,10-DMP) e DPR preconizada por Radke (1987; (2,6- + 2,7-DMP)/(2,10- + 1,6-DMP))).

5. CONCLUSÃO

As razões de maturação relativas aos biomarcadores saturados, $20S/(20S+20R)$ (variação de 0,33 a 0,47), $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C_{29} -esteranos 20S e R (variação de 0,30 a 0,48) e $Ts/(Ts+Tm)$ (variação de 0,26 a 0,33) não atingiram seus respectivos pontos de equilíbrio. Tal fato infere que os óleos estudados não apresentam um alto grau de maturação.

Inicialmente, comparamos os parâmetros de hidrocarbonetos poliaromáticos, HPA com essas razões de maturação relativas aos biomarcadores saturados. Assim, verificou-se a necessidade de um tratamento estatístico para eliminar efeitos que não permitissem estabelecer a verdadeira correlação amostral entre os parâmetros.

Após o tratamento estatístico, chegamos a algumas conclusões a respeito dos parâmetros de HPA. As razões TNR1 e TNR2, crescentes com o aumento do grau de maturação, tiveram respostas positivas de acordo com a literatura. Estas razões foram correlacionadas com as razões $20S/(20S+20R)$ C_{29} esteranos $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C_{29} -esteranos 20S e R, $17\alpha,21\beta(H)/17\alpha,21\beta(H) + 17\beta,21\alpha(H)$ C_{29} e C_{30} hopanos, terpanos tricíclicos/esteranos, terpanos tricíclicos/hopanos, $(C_{21} + C_{22})/\text{total de esteranos}$, C_{27}/C_{29} $\alpha\beta\beta$ 20S esteranos e $C_{35} 22R+22S/\text{Soma } C_{32-35}$ hopanos.

A razão TeMNR apresentou uma correlação positiva com o parâmetro $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos, ou seja, aumento da razão com o aumento da maturação.

A razão C4/C1-fenantrenos apresentou uma boa resposta com os parâmetros $(C_{21} + C_{22})/\text{total de esteranos}$, C_{35} / C_{34} -hopanos, aumentando com o aumento do grau de maturação. A razão 1+9/2+3-metilfenantrenos (PP-2) se correlacionou negativamente com os parâmetros $C_{20} + C_{21} / \text{Soma } C_{20-28}$ -esteróides triaromáticos e $C_{20} / \text{Soma } C_{20-28}$ -esteróides triaromáticos.

As razões DNR, DNR2, DNR3, DNR4, DNR5 e PMNR dos naftalenos e as razões MPR3, PP-1, e DPR dos fenantrenos não apresentaram boas correlações com os parâmetros de biomarcadores saturados e aromáticos.

Com base nessas observações, conclui-se que as razões TNR1 e TNR2 foram as que apresentaram melhor resposta, correlacionando-se com o maior número de parâmetros de biomarcadores saturados. Já com os biomarcadores aromáticos, os HPA não apresentaram uma correlação direta, com exceção do parâmetro PP-2 (1+9/2+3

metilfenantrenos) que correlaciona-se positivamente com a razão $C_{20+} C_{21}/\text{Soma } C_{20-28}$ -esteróides triaromáticos e $C_{20}/\text{Soma } C_{20-28}$ -esteróides triaromáticos. No entanto, de acordo com a literatura a razão PP-2 deveria diminuir com a maturação e assim apresentar uma correlação negativa com as razões $C_{20+} C_{21}/\text{Soma } C_{20-} C_{28}$ -esteróides triaromáticos e $C_{20}/\text{Soma } C_{20-} C_{28}$ -esteróides triaromáticos.

Os parâmetros de maturação $5\alpha,14\beta,17\beta(H)/(5\alpha,14\beta,17\beta(H) + 5\alpha,14\alpha,17\alpha(H))$ C_{29} -esteranos 20S e R (v45) e $20S/(20S+20R)$ C_{29} -esteranos (v44) correlacionam-se positivamente com as seguintes razões de HPA: TNR1 (v7), TNR2 (v8), TeMNR (v10) e C_4/C_1 naftalenos; e negativamente com a razão PMNR (v11).

O parâmetro $(C_{20+} C_{21})/\text{total de esteranos}$ (v37) também se correlaciona positivamente com as seguintes razões de HPA: TNR1 (v7), TNR2 (v8), TeMNR (v10) e C_4/C_1 naftalenos; e negativamente com a razão PMNR (v11).

A razão de dimetilfenantreno DMP_r, proposta neste trabalho, apresentou boa correlação com a razão de maturação preconizada por RADKE (1987), DPR., sugerindo que a razão proposta, DMP_r, pode ser empregada como um parâmetro de maturação.

Os resultados obtidos neste trabalho restringem-se a um número restrito de amostras (total de 12 amostras), as quais foram cedidas pela Petrobras. Contudo, os métodos estatísticos utilizados mostraram-se eficiente, permitindo obter correlações entre os parâmetros estudados através da retirada do fator fixo de grupo apresentado pelas amostras.

SUGESTÕES

- Analisar um conjunto maior de amostras de petróleo com diferentes graus de maturação, para avaliar o comportamento dos fenantrenos e naftalenos em todos os estágios da geração de óleo;
- Analisar amostras de diferentes origens, para a construção de um banco de dados com um maior número de amostras possível, permitindo desta forma estabelecer correlações entre parâmetros que respondam a diferentes níveis de maturação.

Referências Bibliográficas

- ALEXANDER, R., KAGI, R. I. e SHEPPARD, P. N., 1983a, "Relative abundance of dimethylnaphthalene isomers in crude oils". *Journal of Chromatography*, v.267, pp. 367-372.
- ALEXANDER, R., KAGI, R. I., WOODHOUSE, G. W. e VOLKMAN, J. K., 1983b, "The geochemistry of some biodegraded Australian oils". *The APEA Journal*, v.23, pp. 53-63.
- ALEXANDER, R., KAGI, R. e SHEPPARD, P., 1984, "1,8-Dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity", *Nature*, v.308, pp. 442 – 443.
- ALEXANDER, R., KAGI, R. I., ROWLAND, S. J., SHEPPARD, P. N. e CHIRILA, T. V., 1985, "The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, pp 385-395.
- ALEXANDER, R., STRACHAN, M. G., KAGI, R. I. e VAN BRONSWUJK, W., 1986, "Heating rate effects on aromatic maturity indicators". *Organic Geochemistry*, v. 10, pp 997-1003.
- ALEXANDER, M., 1999, "Biodegradation and Bioremediation". 2nd edn. *Academic Press*, San Diego, CA.
- AQUINO NETO, F.R.A., NUNES, D.S.S., *Cromatografia-Princípios básicos e técnicas afins*. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda, 2003.
- AQUINO NETO, F.R., TRENDEL, J. M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P.A., 1983, "Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum". *Advances in Organic Geochemistry* 1981, John Wiley & Sons, New York, pp. 650-76.
- BASTOW, T., P., ALEXANDER, R., SOSROWIDJOJO, B., I. e KAGI, R. I., 1998, "Pentamethylnaphthalenes and related compounds in sedimentary organic matter." *Organic Geochemistry*, v.28, N° 9/10, pp. 585-595.
- BASTOW, T., 1998, *Sedimentary process involving aromatics hydrocarbons*. D.Sc. dissertation, School of Applied Chemistry of Curtin University of Technology, Western Australia.
- BASTOW, T., VAN AARSSSEN, B. G. K., ALEXANDER, R., KAGI, R., I., 1999, "Biodegradation of aromatic land-plant biomarkers in some Australian crude oils." *Organic Geochemistry*, v.30, pp. 1229-1239.
- BASTOW, T. P., ALEXANDER, R., FISHER, S. J., SINGH, R. K., VAN AARSSSEN, B. G. K., KAGI, R. I., 2000, "Geosynthesis of organic compounds. Part V – methylation of alkyl naphthalenes". *Organic Geochemistry*, v.31, pp. 523-534.

- BEACH, F., PEAKMAN, T. M., ABBOTT, G. D., SLEEMAN, R. AND MAXWELL, J. R., 1989, "Laboratory thermal alteration of triaromatic steroid hydrocarbons". *Organic Geochemistry*, v.14, pp. 109-11.
- BUDZINSKI, H., RADKE, M. GARRIGUES, P., WISE, S. A., BELLOCQ, J. AND WILLSCH, H., 1992, "Gas chromatographic retention behaviour of alkylated phenantrenes on a smectic liquid crystalline phase – Application to organic geochemistry". *Journal of Chromatography*, v. 627, pp. 227-239.
- BUDZINSKI, H., GARRIGUES, PH., CONNAN, J., DEVILLERS, J., DOMINE, D., RADKE, M. e OUDIN, J. L., 1995, "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". *Geochimica et Cosmochimica*, v. 59, n. 10, pp. 2043 - 2056.
- BUDZINSKI, H., RAYMOND, N., NADALIG, T., GILEWICZ, M. GARRIGUES, P., BERTRAND, J. C., CAUMETTE, P., 1998, "Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbon by a bacterial community". *Organic Geochemistry*, v.28, pp. 337-348.
- CARRUTHERS, W. e DOUGLAS, A. G., 1957, "The constituents of high-boiling petroleum distillates. IV. Some polycyclic aromatic hydrocarbons in Trinidad oil". *Journal of the Chemical Society*, v. 50, pp. 278-281.
- CASSANI, R., GALLANGO, O., TALUKDAR, S., VALLEJOS, C. e EHRMANN, U., 1988, "Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin". *Organic Geochemistry*, v.13. pp.73-80.
- CASSANI, R., EGLINTON, G., 1991, "Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils: Pt. 2: molecular assessment of biodegradation". *Chemical Geology*, v. 91. pp.315-333.
- DE GRANDE, S. M. B., AQUINO NETO, F. R. AND MELLO, M. R., 1993, "Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum". *Organic Geochemistry*, v.20, pp. 1039-47.
- DOW, W. G., 1977, "Kerogen studies and geological interpretations". *Journal of Geochemical Exploration*, v.7, pp. 70-99.
- ENSMINGER, A., ALBRECHT, P., OURISSON, G. AND TISSOT, B., 1977, "Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: *Advances in Organic Geochemistry 1973* (R. Campos and J. Goni, eds.), ENADIMSA, Madrid, pp. 45-52.
- FARRIMOND, P., TAYLOR, A., TELNAES, N., 1998, "Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation", *Organic Geochemistry*, v.29, pp. 1181-1197.
- FISHER, S. J., ALEXANDER, R., KAGI, R. I., 1996, "Biodegradation of alkylnaphthalenes in sediment adjacent to an offshore petroleum production platform". *Polycyclic Aromatic Compounds*. V.11, pp. 35 – 42.

- FORSTER, P. G., ALEXANDER, R. AND KAGI, R. I., 1989, "Identification and analysis of tetramethylnaphthalenes in petroleum". *Journal of chromatography*, v.483, pp. 384-389.
- GARRIGUES, P., PARLANTI, E., RADKE, M., BELLOCQ, J., WILLISCH, H., e EWALD, M., 1987, "Identification of alkylphenanthrenes in shale oil and coal by liquid and capillary gas chromatography and high-resolution spectrofluorimetry (Shpol'skii effect)". *Journal of Chromatography*, v.395, pp. 217-228.
- GARRIGUES, P., DE SURY, R., ANGELIN M. L., BELLOCQ, J., OUDIN, J. L., S, S. e EWALD, M., 1988, "Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.52, pp. 375-384.
- GARRIGUES, P., OUDIN, J. L., PARLANTI, E., MONIN, J. C., ROBICS, S. e BELLOCQ, J., 1990, "Alkylated phenanthrene distribution in artificially matured kerogens from Kimmeridge Clay and the Brent Formation (North Sea)". *Organic Geochemistry*, v.16, pp. 167-173.
- HOLBA, A. G., ELLIS, L. e DZOU, I. L., 2001, "Extended tricyclic terpanes as age discriminators between Triassic, Early Jurassic and Middle-Late Jurassic oils". Presented at the 20th International Meeting on Organic Geochemistry, pp. 10-14, Nancy, France.
- HUANG, H., BOWLER, B. F. J., OLDENBURG, T.B. P. e LARTER, S. R., 2004, "The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China". *Organic Geochemistry*, v. 35, pp. 1619 – 1634.
- HUGHES, W.B., HOLBA, A.G., MUELLER, D.E., RICHARDSON, J.S., 1985. "Geochemistry of greater Ekofisk crude oils. In: Thomas, B.M. (eds), *Geochemistry in exploration of the Norwegian shelf*, Graham and Trotman, London, pp. 75-92.
- JACOB, J., KARCHER, W., AND WAGSTAFFE, P. J., 1984, "Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance. Their occurrence, toxicity and development of high purity certified reference materials." Part I. *Fresenius Z. Analytical Chemistry* 317, pp 101 – 114.
- JOHNSON, R. A. e WICHERN, D. W., 1998, "Applied Multivariate Statistical Analysis". New Jersey, Prentice Hall.
- KILLOPS, S. D., 1991, "Novel aromatic hydrocarbons of probable bacterial origin in a Jurassic lacustrine sequence". *Organic Geochemistry*, vol.17, pp.25-36.
- KRUBER, O. e RAEITHEL, A., 1954, "Coal-tar anthracene oil". *Chemische Berichet*, v. 87, pp. 1469-1478.
- KVALHEIM, O. M., CHISTRY, A. A., TELNAES, N. e BJORSETH, A., 1987, "Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.51, pp. 1883-1888.

- MACKENZIE, A. S., PATIENCE R. L., MAXWELL, J. R., VANDENBROUCKE, M. e DURAND, B., 1980a, "Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales. Paris Basin France I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, pp. 1709-1721.
- MACKENZIE, A. S., QUIRKE, J. M. F., e MAXWELL, J. R., 1980b, *Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin. France -II. Evolution of metalloporphyrins*. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979* (eds A. G. Douglas and J. R. Maxwell. pp.239-248. Pergamon Press.
- MACKENZIE, A.S, PATIENCE, R. L. e MAXWELL, J. R.,1981a, *Molecular changes and the maturation of sedimentary organic matter*. In: *Origin and Chemistry of Petroleum, Proc 3rd Annual Karcher Symp.* (eds G. Atkinson and J. J. Zuckerman), pp. I 31. Pergamon Press.
- MACKENZIE, A. S., HOFFMANN, C. F. e MAXWELL, J. R., 1981b, "Molecular parameters of maturation In the Toarcian shales, Paris Basin, France III. Changes in the aromatic steroid hydrocarbons ". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, pp. 1345-1355".
- MACKENZIE, A. S., LAMB, N.A. E MAXWELL, J.R., 1982, "Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments". *Nature*, v.295, pp. 223-226.
- MACKENZIE A. S., REN-WEI L., MAXWELL R. J., MOLDOWAN J. M. e SEIFERT W. K., 1983, *Molecular measurements of thermal maturation of Cretaceous shales from the Overthrust Belt, Wyoming, USA*. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjoroy M. *et al.*), pp. 496-503. Wiley, Chichester.
- MACKENZIE A. S, 1984, *Application of biological markers in petroleum geochemistry*. In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, v. 1 (j. Brooks and D. H. Welte, eds.), Academic Press, London, pp. 115 – 214.
- MAIR, B. J., MARTÍNEZ PICO, J. L., 1962,"Composition of the trinuclear aromatic portion of the heavy gas oil and light lubricating distillate". *Proceedings of the American Petroleum Institute*, v. 42, pp. 173-185.
- MILLIGAN, D. E., BECKER, E. D. e PITZER, K. S., 1956, "Thermodynamic functions of alkyl naphthalenes from 298 to 1500°K". *J. Amer. Chem. Soc.*, v.78, pp. 2707-2711.
- MOLDOWAN, J.M, LEE, C.Y., WATT, D.S., 1991, "Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.55, pp. 1065-1081.
- MOLDOWAN, J., M. e FAGO, F. J., 1986, "Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, pp. 343-51.

- MONTGOMERY, D. C., 1997, *Design and Analysis of Experiments*, 4th Ed. New York. John Wiley & Sons.
- MUKHOPADHYAY, P. K., DOW, W. G., *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter Applications and Limitations*, Washington, American Chemical Society, 1994.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1984, "The microbial origin of fossil fuel". *Scientific American*, v. 251, pp. 709–729.
- PETERS, K. E., 1986, "Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis". *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 70, pp. 318 – 29.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2 ed, v.1, Cambridge University Press, 2005.
- PULGATI, F., 2007, Comunicação verbal.
- PUTTMAN, W. e VILLAR, H., 1987."Ocurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, pp 3023-3029.
- RADKE, M., WELTE, D. H. e WILLSCH, H., 1982a, "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, pp 1-10.
- RADKE, M., WILLSCH, H., LEYTHAEUSER, D. e TEICHMÜLLER, M., 1982b, "Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank". *Geochimica e Cosmochimica Acta*, v. 46, pp 1831-1848.
- RADKE, M., e WELTE, D.H., 1983, *The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatics hydrocarbons*. In: M. Bjoroy, P. Albrecht, C. Cornford, et al. (Editors), *Advances in Organic Geochemistry 198*. Wiley Chichester, UK, pp. 504 - 512.
- RADKE, M., LEYTHAEUSER, D. e TEICHMULLER, M., 1984, "Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins". *Organic Geochemistry*, v. 6, pp. 423-430 .
- RADKE, M., WELTE, D. H., WILLSCH, H., 1986, " Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type". *Organic Geochemistry*, v. 10, pp. 51 - 63.
- RADKE, M., 1987, *Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons*. In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, eds J. Brooks and D.H. Welte, pp 141-207. Academic

- Press, London, 1987.
- RADKE, M., GARRIGUES, P. e WILLSCH, H., 1990a, "Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia". *Organic Geochemistry*, v. 15, pp. 17-34.
- RADKE, M., WILLSCH, H., e TEICHMULLER, M., 1990b, "Generation and distribution of aromatic hydrocarbon in coals of low rank". *Organic Geochemistry*, v. 15, pp. 539-563.
- RADKE, M., WELTE, D. H. e WILLSCH, H., 1991, "Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben". *Chemical Geology*, v. 93, pp. 325-341.
- REQUEJO, A.G., SASSEN, R., McDONALD, T., DENOUX, G., KENNICUTT II, M. C. e BROOKS, J. M., 1996, "Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils". *Organic Geochemistry*, v. 24, n. 10/11, pp. 1017-1033.
- RIOLO, J., HUSSLER, G., ALBRECHT, P. E CONNAN, J., 1986, "Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geochemical parameters". *Organic Geochemistry*, v.10, pp. 981-990.
- ROWLAND, S. J., ALEXANDER, R. AND KAGI, R. I., 1984, "Analysis of trimethylnaphthalene in petroleum by capillary gas chromatography". *Journal of chromatography*, v.294, pp. 407-412.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1978, "Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, pp. 77-95.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1980, "The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry", *Phys. Chem. Earth*, v.12, pp. 229-237.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 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.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. & MORRILL, T.C., (1994): *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5o Edição, Editora Guanabara Koogan S.A. pp.3-39.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., KEING, F., KOOPMANS, M., P., et al., 1995, "Evidence for gammacerane as an indicator of water-column stratification". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59, pp. 1985-900.
- SOFER, Z., ZUMBERGE, J. E., LAY, V., 1986, "Stable carbon isotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation, and migration in crude oils in the Northern Peruvian Oriente

- (Marañon) basin". *Organic Geochemistry*, v.10, pp.377-389.
- STRACHAN, M. G., ALEXANDER, R. AND KAGI, R. I., 1988, "Trimethynaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.52, pp. 1255-1264.
- STREIBL, M. e HEROUT, V., 1969, *Terpenoids especially oxygenated mono, sesqui-, di-, and triterpenes*. In: Eglinton, G. and Murphy, M.T.J., Editors, 1969. *Organic Geochemistry Methods and Results*, Springer, Berlin, pp. 401–429.
- TEN HAVEN, H. L., ROHMER, M., RULLKOTTER, J. & BISSERT, P., 1989, "Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.53, pp. 3073-9.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1984, *Petroleum Formation and Occurrence*, 2o ed. Berlin, Springer-Verlag.
- VAN AARSSSEN, B. G. K., HESSELS, J. K. C., ABBINK, O. A. e DE LEEUW J. W., 1992, "The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from South East Asia". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.56, pp. 1231-1246.
- VAN AARSSSEN, B.G.K, BASTOW, T. P., ALEXANDER, R.e KAGI, R. I., 1999, "Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing". *Organic Chemistry*, v.30, pp.1213 – 1227.
- VAN DUIN, A. C. T., BAAS, J., M., A., VAN DE GRAAF, B., DE LEEUW, J.,W., BASTOW, T., P., ALEXANDER, R., 1997, "Comparison of calculated equilibrium mixtures of alkyl naphthalenes and alkylphenanthrenes with experimental and sedimentary data – the importance of entropy calculations". *Organic Chemistry*, v.26, pp. 275-280.
- VENKATESAN, M.I., 1989, "Organic geochemistry of marine sediments in Antarctic region: marine lipids in McMurdo Sound". *Organic Chemistry*, v.12, pp, 13-27.
- VOLKMAN, J. K., ALEXANDER, R., KAGI, R. I., ROWLAND, S. J., SHEPPARD, P. N., 1984, "Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia". *Organic Chemistry*, v.6, pp.619–632.
- WAPLES, D.W. e MACHIYARA, T., 1991, "Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology", AAPG methods in exploration series, v. 9, pp.1-76.
- WEISS, H. M., 1985, *Geochemische und petrographische Untersuchungen am organischen Material Kretazischer Sedimentgesteine aus dem Deep Basin, West-Kanada*. Thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- WENGER, L. M., DAVIS, C. L., EVENSEN, J. M., GORMLY, J. R. e MANKIEWICZ, P. J., 2004, "Impact of modern deepwater drilling and testing fluids on geochemical evaluations". *Organic Chemistry*, v.35, pp. 1527-1536.

WHITE, K. L. 1986, "An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbon." *Journal of Environmental Sciences and Health, Environmental Carcinogenic Reviews* C4 (2), pp. 163-202.

ANEXOS

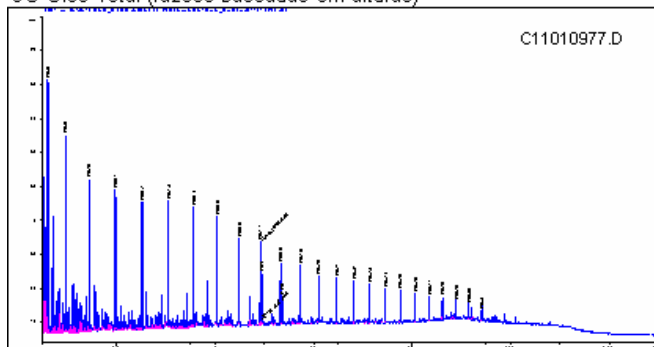
ANEXO I
Sumários Geoquímicos – Óleos

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #3 FLASH	Amostra: 060497648
Bacia:	Poço: CCP #3 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



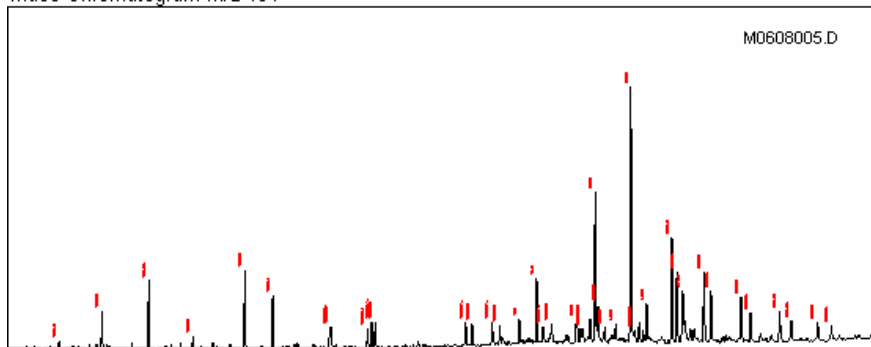
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,91
Prin/C17:	0,61
Fitn/C18:	0,44
CPI-1:	1,06
17/(17+C27):	0,77

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	
delC13 Saturados:	-26,18
delC13 Aromáticos:	-24,32
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

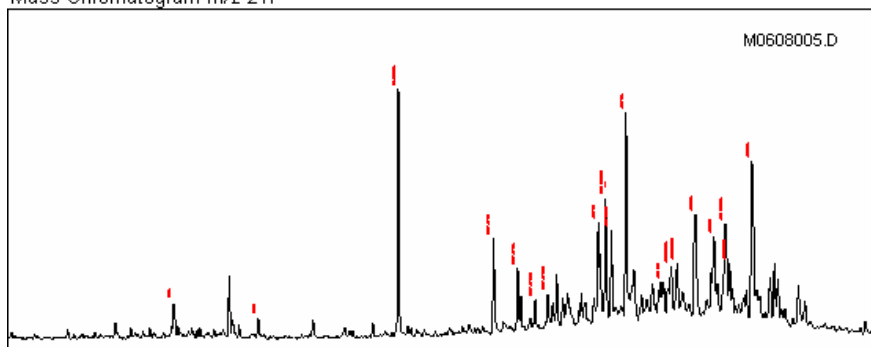
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	7,12
Metil Ester./Ester.:	0,54
Tricíclicos/Hopanos:	0,46
Total Hopanos(ppm):	4.055,56
Ts/(Ts+Tm):	0,27
Norneo/H29:	0,24
H28/H29:	0,09
H29/H30:	0,58
OL/(OL+H30):	
GAMH30:	0,20
H35/H34:	0,62
TET/26Tri:	0,37
21/23Tri:	0,87
26/25Tri:	1,26
Total Esteranos(ppm):	528,40
20S/(20S+20R) St:	0,33
αββ/(αββ+ααα):	0,38
% 27 αβR&S (218):	48,79
% 28 αβR&S (218):	22,71
% 29 αβR&S (218):	28,50
DIA/REG Colestanos:	0,52
NOR25HH30 (191):	0,05
25NOR/Hopano (177):	0,75
TPP (m/z 259):	0,78
TET24/H30:	0,08
H29/C29Ts:	4,11

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

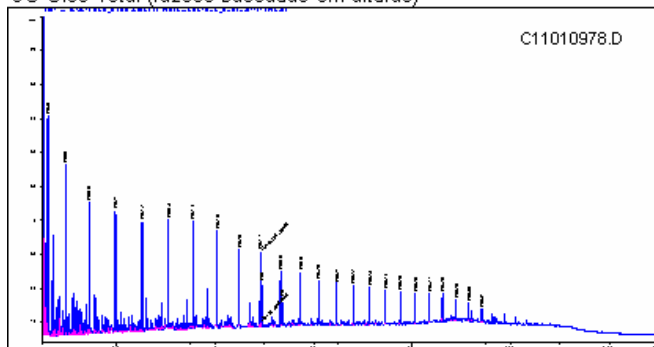
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #3 PURGA	Amostra: 060497721
Bacia:	Poço: CCP #3 PURGA	Prof.: 0.00 (M)
Formação: P	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



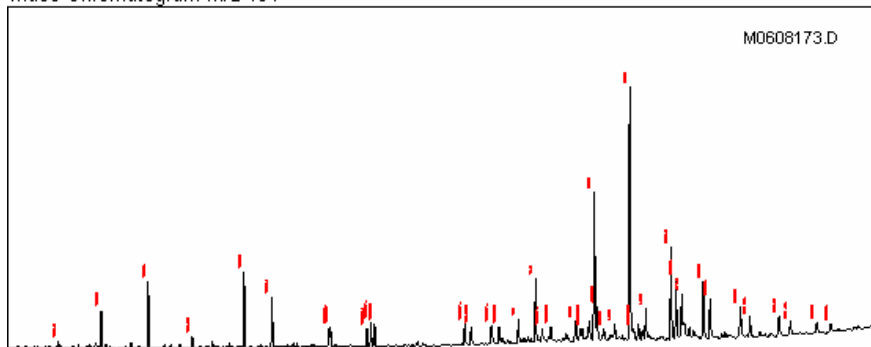
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,92
Pr/nC17:	0,57
Fit/nC18:	0,42
CPI-1:	1,07
17/(17+C27):	0,72

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	-24,41
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

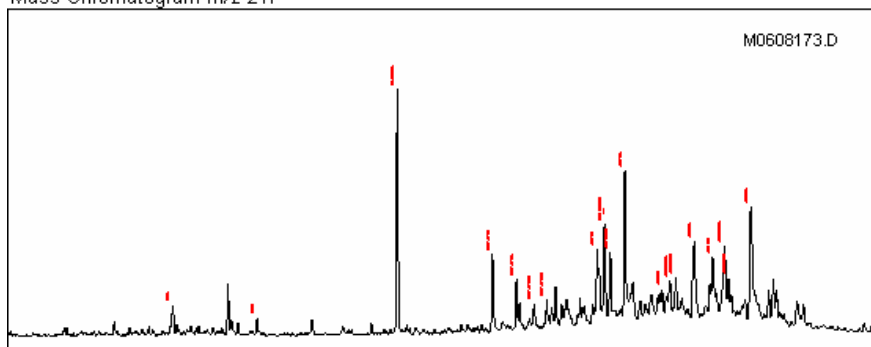
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	7,50
Metil Ester./Ester.:	0,48
Tricíclicos/Hopanos:	0,48
Total Hopanos(ppm):	3.161,65
Ts/(Ts+Tm):	0,27
Norneo/H29:	0,23
H28/H29:	0,08
H29/H30:	0,58
OL/(OL+H30):	
GAMH30:	0,18
H35/H34:	0,59
TET/26Tri:	0,40
21/23Tri:	0,89
26/25Tri:	1,20
Total Esteranos(ppm):	390,86
20S/(20S+20R) St:	0,33
αββ/(αββ+ααα):	0,38
% 27 αβR&S (218):	50,59
% 28 αβR&S (218):	21,60
% 29 αβR&S (218):	27,81
DIA/REG Colestanos:	0,58
NOR25HH30 (191):	0,04
25NOR/Hopano (177):	0,71
TPP (m/z 259):	0,75
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,42

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

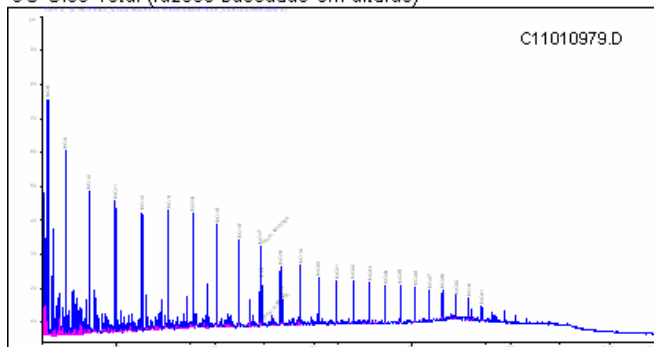
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #4 FLASH	Amostra: 060497999
Bacia:	Poço: CCP #4 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



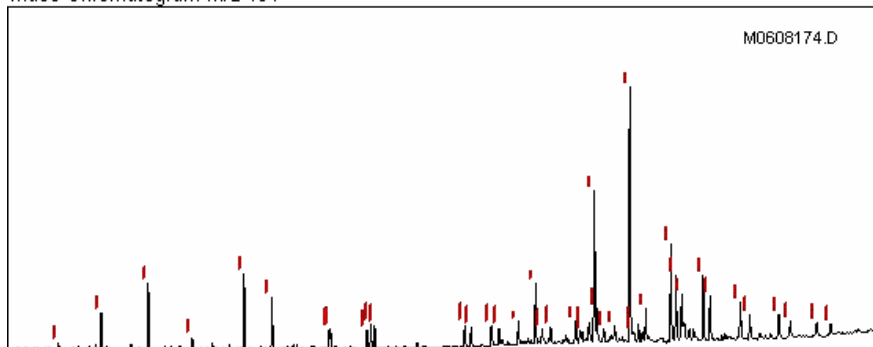
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,95
Pr/nC17:	0,58
Fit/nC18:	0,41
CPI-1:	1,06
17/(17+C27):	0,72

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	-24,47
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

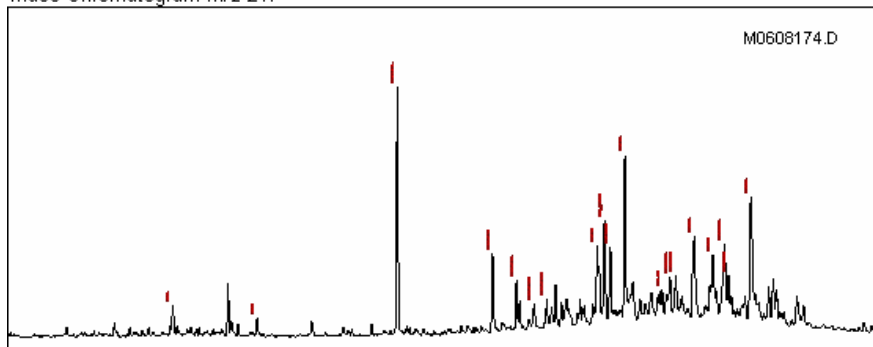
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	7,66
Metil Ester./Ester.:	0,51
Tricíclicos/Hopanos:	0,47
Total Hopanos(ppm):	3.380,47
Ts/(Ts+Tm):	0,28
Norneo/H29:	0,21
H28/H29:	0,08
H29/H30:	0,59
OL/(OL+H30):	
GAMH30:	0,18
H35/H34:	0,61
TET/26Tri:	0,38
21/23Tri:	0,88
26/25Tri:	1,22
Total Esteranos(ppm):	410,84
20S/(20S+20R) St:	0,32
αββ/(αββ+ααα):	0,37
% 27 αβR&S (218):	49,38
% 28 αβR&S (218):	22,30
% 29 αβR&S (218):	28,32
DIA/REG Colestanos:	0,55
NOR25HH30 (191):	0,04
25NOR/Hopano (177):	0,72
TPP (m/z 259):	0,77
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,68

Mass Chromatogram m/z 217



17/9/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

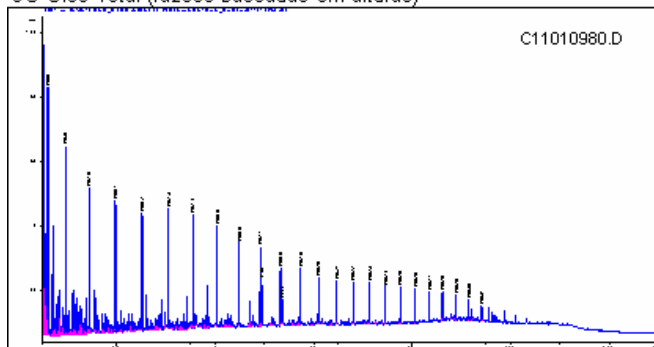
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País:	BRASIL	Campo:	060498042
Bacia:		Poço:	CCP #4 PURGA
Formação:		Lat:	Prof.: 0.00 (M)
Tipo:	P		Lon:

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



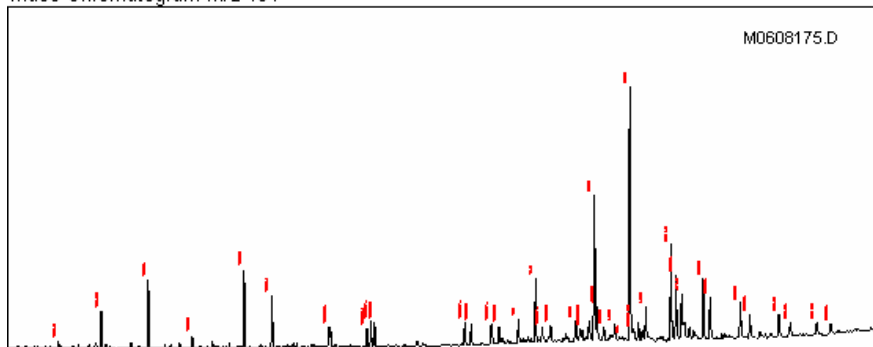
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,96
Pr/nC17:	0,59
Fit/nC18:	0,42
CPI-1:	1,07
17/(17+C27):	0,72

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	-24,30
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

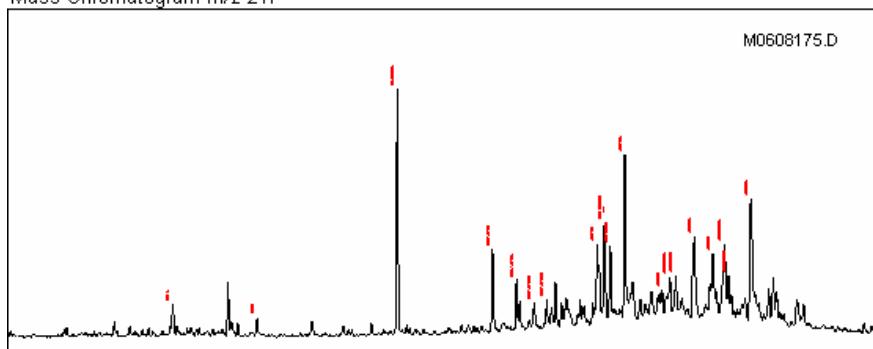
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	7,42
Metil Ester./Ester.:	0,50
Tricíclicos/Hopanos:	0,49
Total Hopanos(ppm):	3.340,39
Ts/(Ts+Tm):	0,27
Norneo/H29:	0,23
H28/H29:	0,08
H29/H30:	0,57
OL/(OL+H30):	0,02
GAMH30:	0,18
H35/H34:	0,63
TET/26Tri:	0,38
21/23Tri:	0,88
26/25Tri:	1,22
Total Esteranos(ppm):	418,92
20S/(20S+20R) St:	0,32
αββ/(αββ+ααα):	0,38
% 27 αβR&S (218):	50,20
% 28 αβR&S (218):	21,80
% 29 αβR&S (218):	27,99
DIA/REG Colestanos:	0,55
NOR25HH30 (191):	0,04
25NOR/Hopano (177):	0,68
TPP (m/z 259):	0,75
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,38

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

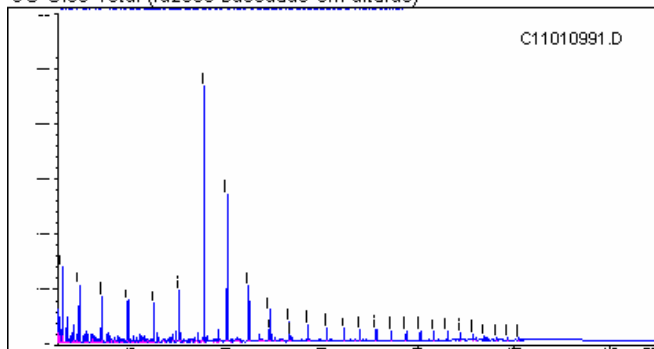
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #7 FLASH	Amostra: 060498475
Bacia:	Poço: CCP #7 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



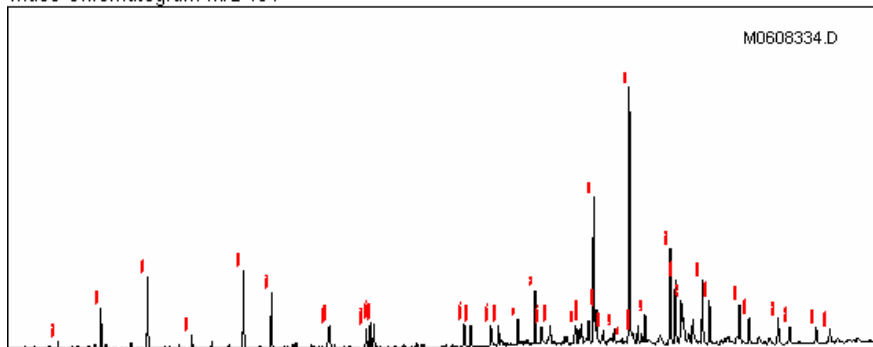
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,89
Pr/nC17:	0,37
Fit/nC18:	0,32
CPI-1:	0,99
17/(17+C27):	0,77

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,09
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

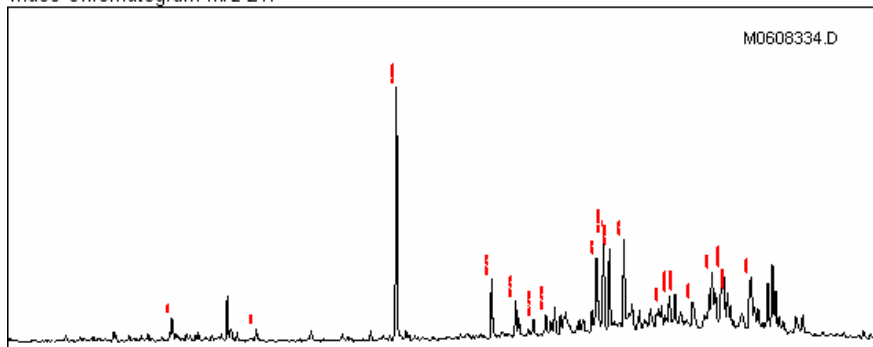
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	9,12
Metil Ester./Ester.:	0,58
Tricíclicos/Hopanos:	0,51
Total Hopanos(ppm):	2.843,01
Ts/(Ts+Tm):	0,33
Norneo/H29:	0,23
H28/H29:	0,07
H29/H30:	0,57
OL/(OL+H30):	0,02
GAM/H30:	0,17
H35/H34:	0,68
TET/26Tri:	0,38
21/23Tri:	0,93
26/25Tri:	1,15
Total Esteranos(ppm):	288,33
20S/(20S+20R) St:	0,48
αββ/(αββ+ααα):	0,47
% 27 αββR&S (218):	55,64
% 28 αββR&S (218):	19,95
% 29 αββR&S (218):	24,41
DIA/REG Colestanos:	0,59
NOR25HH30 (191):	0,08
25NOR/Hopano (177):	0,82
TPP (m/z 259):	0,76
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,36

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

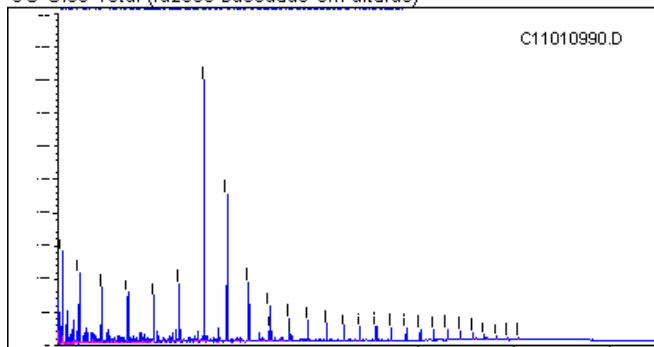
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #8 FLASH	Amostra: 060498559
Bacia:	Poço: CCP #8 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



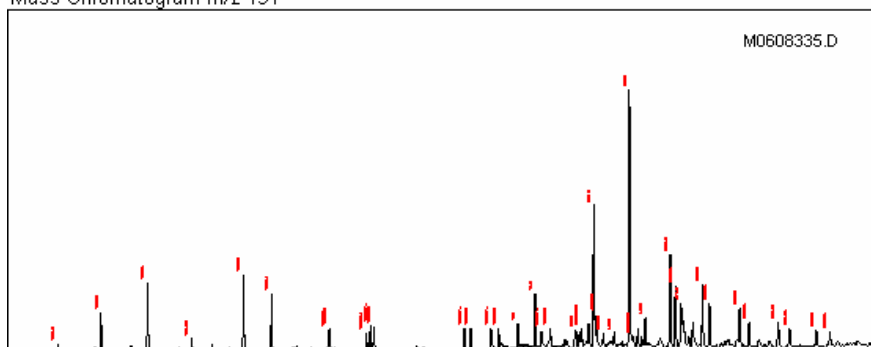
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,88
Pr/nC17:	0,38
Fit/nC18:	0,32
CPI-1:	1,04
17/(17+C27):	0,75

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-24,87
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

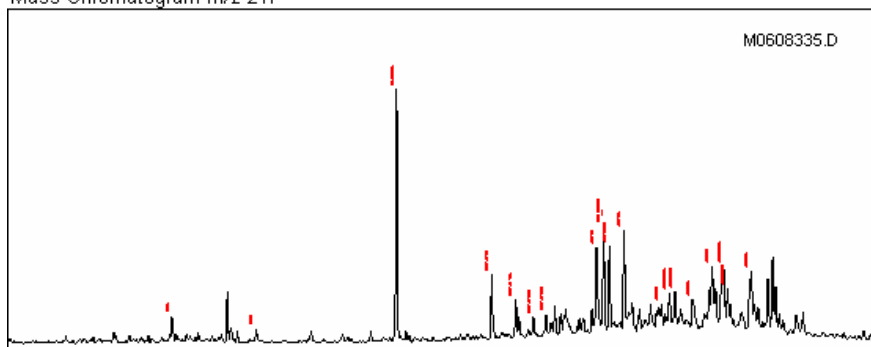
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	9,20
Metil Ester./Ester.:	0,60
Tricíclicos/Hopanos:	0,51
Total Hopanos(ppm):	3.131,94
Ts/(Ts+Tm):	0,32
Norneo/H29:	0,22
H28/H29:	0,07
H29/H30:	0,55
OL/(OL+H30):	
GAMH30:	0,17
H35/H34:	0,71
TET/26Tri:	0,36
21/23Tri:	0,90
26/25Tri:	1,15
Total Esteranos(ppm):	315,39
20S/(20S+20R) St:	0,48
αββ/(αββ+ααα):	0,46
% 27 αβR&S (218):	55,69
% 28 αβR&S (218):	20,06
% 29 αβR&S (218):	24,26
DIA/REG Colestanos:	0,56
NOR25HH30 (191):	0,07
25NOR/Hopano (177):	0,75
TPP (m/z 259):	0,77
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,48

Mass Chromatogram m/z 217

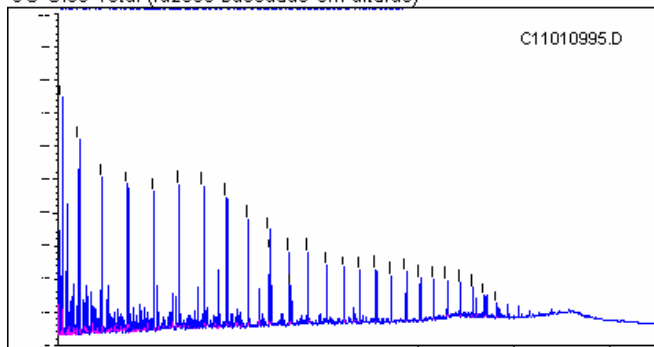


Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #11 FLASH	Amostra: 060498716
Bacia:	Poço: CCP #11 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



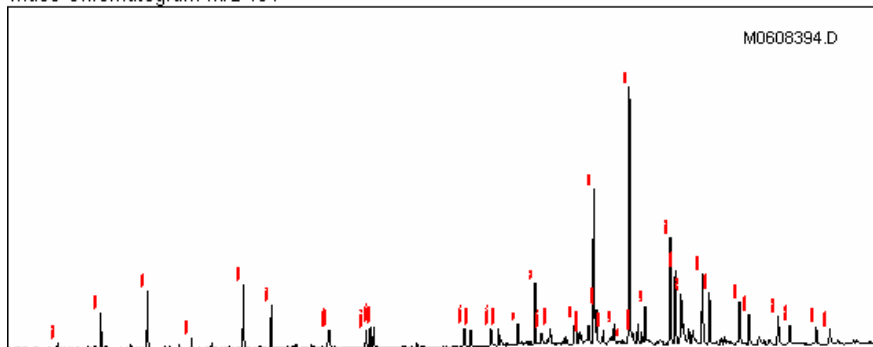
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,97
Pr/nC17:	0,79
Fit/nC18:	0,53
CPI-1:	1,08
17/(17+C27):	0,70

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,51
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

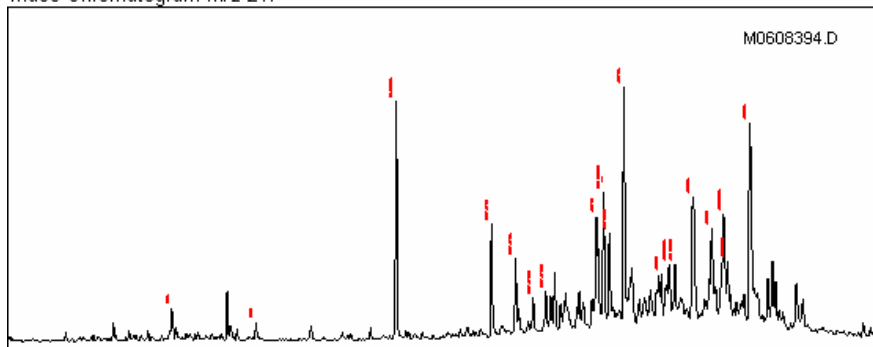
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	6,06
Metil Ester./Ester.:	0,51
Tricíclicos/Hopanos:	0,39
Total Hopanos(ppm):	3.986,92
Ts/(Ts+Tm):	0,26
Norneo/H29:	0,22
H28/H29:	0,09
H29/H30:	0,60
OL/(OL+H30):	0,02
GAMH30:	0,20
H35/H34:	0,65
TET/26Tri:	0,40
21/23Tri:	0,90
26/25Tri:	1,23
Total Esteranos(ppm):	609,81
20S/(20S+20R) St:	0,30
αββ/(αββ+ααα):	0,34
% 27 αβR&S (218):	47,39
% 28 αβR&S (218):	23,07
% 29 αβR&S (218):	29,54
DIA/REG Colestanos:	0,55
NOR25HH30 (191):	0,03
25NOR/Hopano (177):	0,42
TPP (m/z 259):	0,72
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,45

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

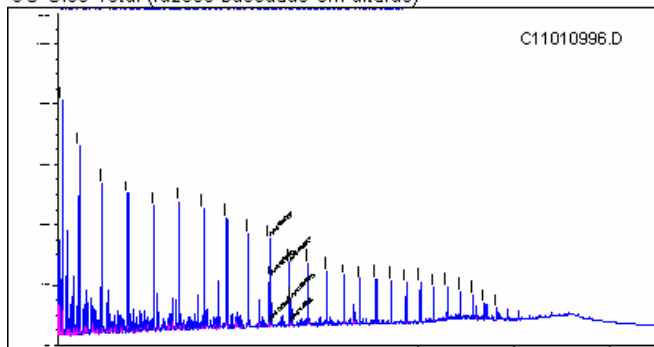
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #12 FLASH	Amostra: 060498852
Bacia:	Poço: CCP #12 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



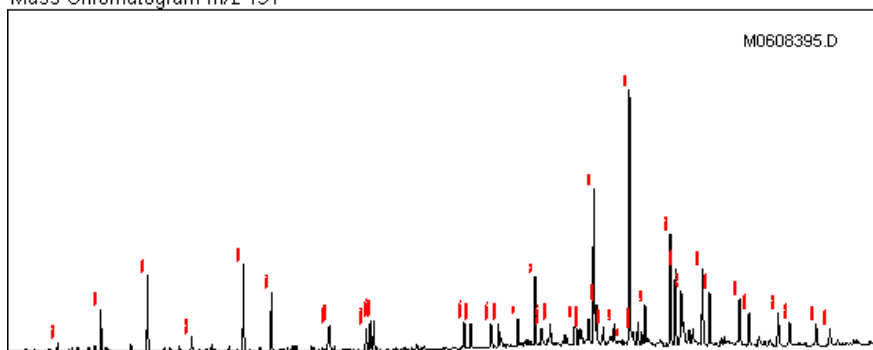
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,88
Prin/C17:	0,56
Fitn/C18:	0,42
CPI-1:	0,98
17/(17+C27):	0,72

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,13
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

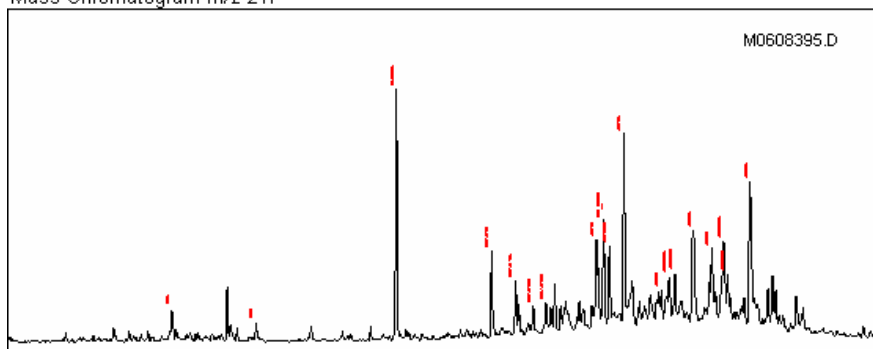
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	6,53
Metil Ester./Ester.:	0,52
Tricíclicos/Hopanos:	0,49
Total Hopanos(ppm):	3.273,55
Ts/(Ts+Tm):	0,29
Norneo/H29:	0,25
H28/H29:	0,10
H29/H30:	0,61
OL/(OL+H30):	0,02
GAM/H30:	0,22
H35/H34:	0,65
TET/26Tri:	0,36
21/23Tri:	0,87
26/25Tri:	1,24
Total Esteranos(ppm):	464,90
20S/(20S+20R) St:	0,33
αββ/(αββ+ααα):	0,35
% 27 αβR&S (218):	48,22
% 28 αβR&S (218):	23,45
% 29 αβR&S (218):	28,33
DIA/REG Colestanos:	0,51
NOR25HH30 (191):	0,05
25NOR/Hopano (177):	0,72
TPP (m/z 259):	0,76
TET24/H30:	0,09
H29/C29Ts:	3,94

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

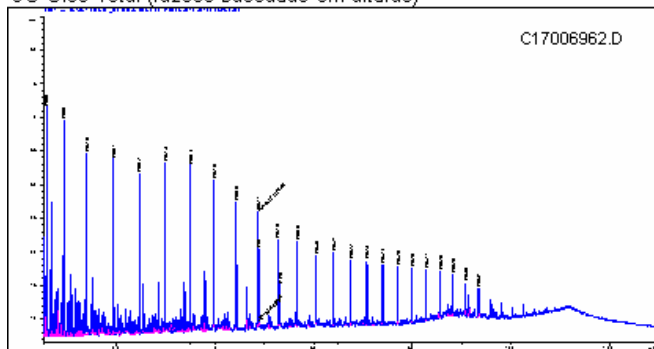
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #18 FLASH	Amostra: 060540063
Bacia:	Poço: CCP #18 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



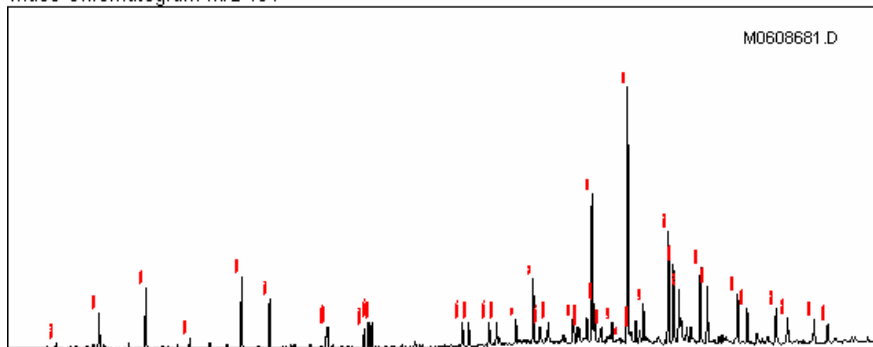
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,92
Pr/nC17:	0,66
Fit/nC18:	0,46
CPI-1:	1,14
17/(17+C27):	0,70

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,26
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

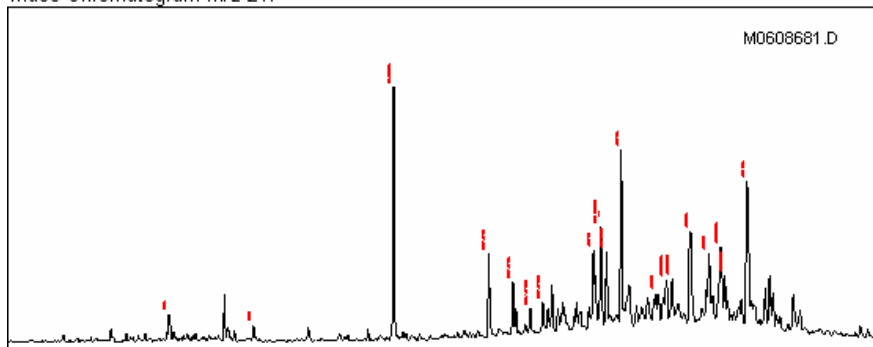
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	6,80
Metil Ester./Ester.:	0,50
Tricíclicos/Hopanos:	0,42
Total Hopanos(ppm):	3.161,11
Ts/(Ts+Tm):	0,28
Norneo/H29:	0,26
H28/H29:	0,10
H29/H30:	0,58
OL/(OL+H30):	0,02
GAM/H30:	0,21
H35/H34:	0,70
TET/26Tri:	0,37
21/23Tri:	0,84
26/25Tri:	1,26
Total Esteranos(ppm):	431,14
20S/(20S+20R) St:	0,30
αββ/(αββ+ααα):	0,35
% 27 αββR&S (218):	48,02
% 28 αββR&S (218):	22,55
% 29 αββR&S (218):	29,43
DIA/REG Colestanos:	0,54
NOR25HH30 (191):	0,05
25NOR/Hopano (177):	0,67
TPP (m/z 259):	0,76
TET24/H30:	0,08
H29/C29Ts:	3,90

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

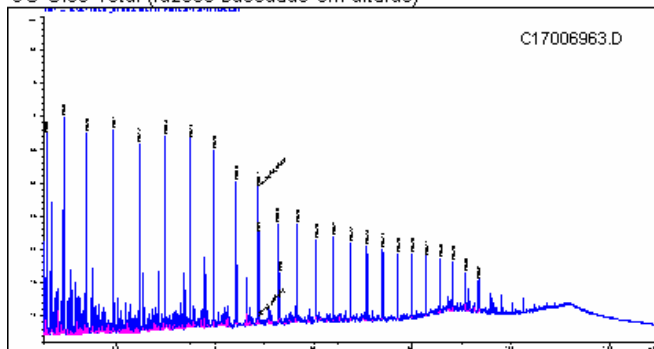
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #18 PURGA	Amostra: 060540147
Bacia:	Poço: CCP #18 PURGA	Prof.: 0.00 (M)
Formação: P	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



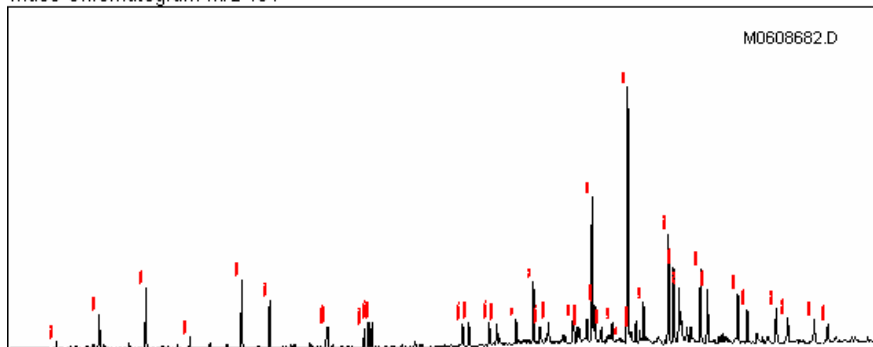
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,98
Pr/nC17:	0,66
Fit/nC18:	0,47
CPI-1:	1,12
17/(17+C27):	0,70

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,32
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

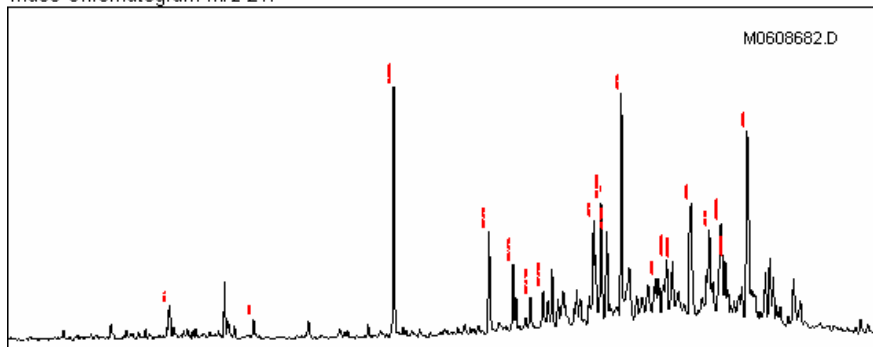
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	6,60
Metil Ester./Ester.:	0,50
Tricíclicos/Hopanos:	0,42
Total Hopanos(ppm):	3.934,68
Ts/(Ts+Tm):	0,28
Norneo/H29:	0,25
H28/H29:	0,10
H29/H30:	0,57
OL/(OL+H30):	0,02
GAM/H30:	0,22
H35/H34:	0,67
TET/26Tri:	0,37
21/23Tri:	0,88
26/25Tri:	1,23
Total Esteranos(ppm):	552,00
20S/(20S+20R) St:	0,31
αββ/(αββ+ααα):	0,34
% 27 αβR&S (218):	46,78
% 28 αβR&S (218):	23,51
% 29 αβR&S (218):	29,70
DIA/REG Colestanos:	0,52
NOR25HH30 (191):	0,05
25NOR/Hopano (177):	0,67
TPP (m/z 259):	0,76
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	3,94

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

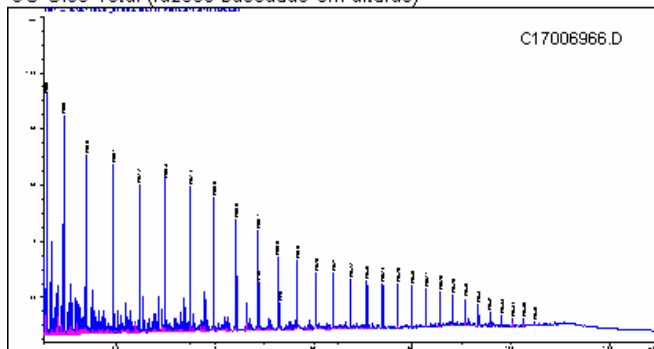
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País: BRASIL	Campo: CCP #19 FLASH	Amostra: 060540222
Bacia:	Poço: CCP #19 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



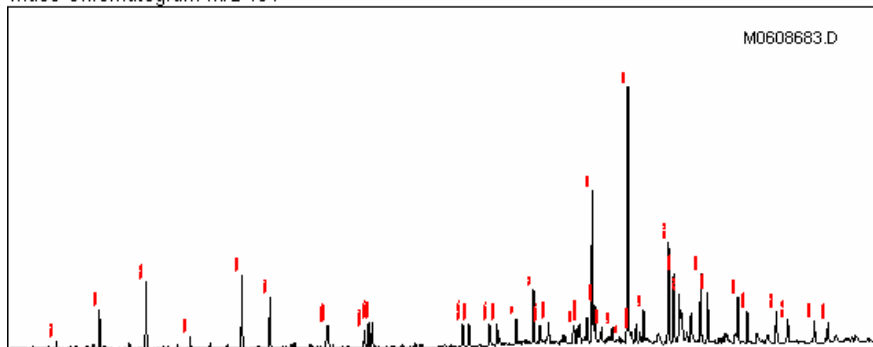
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,96
Pr/nC17:	0,48
Fit/nC18:	0,34
CPI-1:	1,04
17/(17+C27):	0,72

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-24,51
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

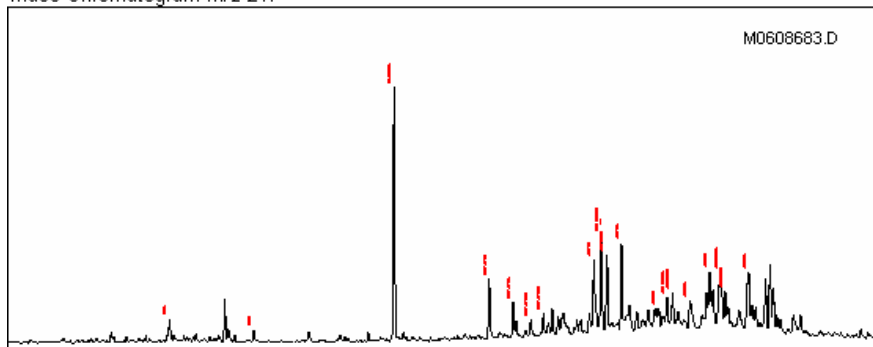
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	9,24
Metil Ester./Ester.:	0,60
Tricíclicos/Hopanos:	0,46
Total Hopanos(ppm):	2.857,17
Ts/(Ts+Tm):	0,33
Norneo/H29:	0,25
H28/H29:	0,07
H29/H30:	0,59
OL/(OL+H30):	0,02
GAMH30:	0,19
H35/H34:	0,74
TET/26Tri:	0,35
21/23Tri:	0,91
26/25Tri:	1,14
Total Esteranos(ppm):	287,19
20S/(20S+20R) St:	0,47
αββ/(αββ+ααα):	0,45
% 27 αββR&S (218):	55,19
% 28 αββR&S (218):	19,93
% 29 αββR&S (218):	24,88
DIA/REG Colestanos:	0,61
NOR25HH30 (191):	0,07
25NOR/Hopano (177):	0,73
TPP (m/z 259):	0,78
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,08

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

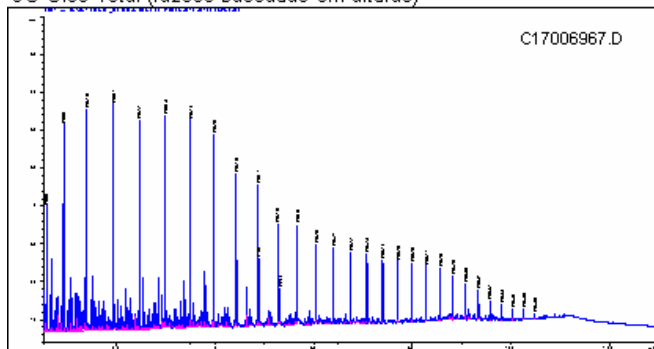
bys6

Sumário Geoquímico - Óleos



País:	BRASIL	Campo:	060540354
Bacia:		Poço:	CCP #19 PURGA
Formação:		Lat:	Prof.: 0.00 (M)
Tipo:	P		Lon:

CG Óleo Total (razões baseadas em alturas)



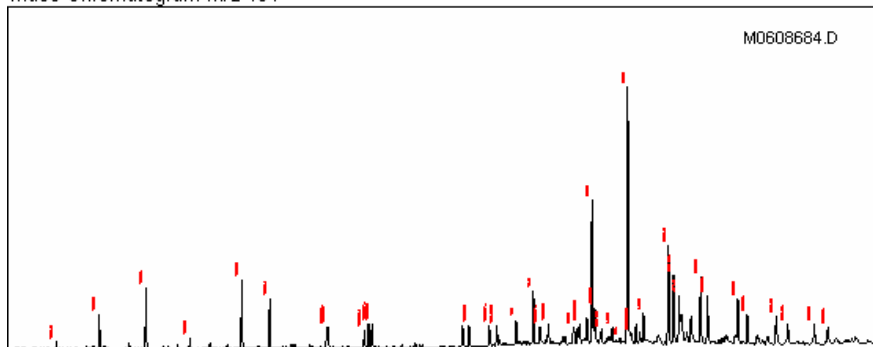
Parâmetros CG

Pristano/Fitano:	1,97
Pr/nC17:	0,48
Fit/nC18:	0,35
CPI-1:	1,03
17/(17+C27):	0,72

Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-24,68
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

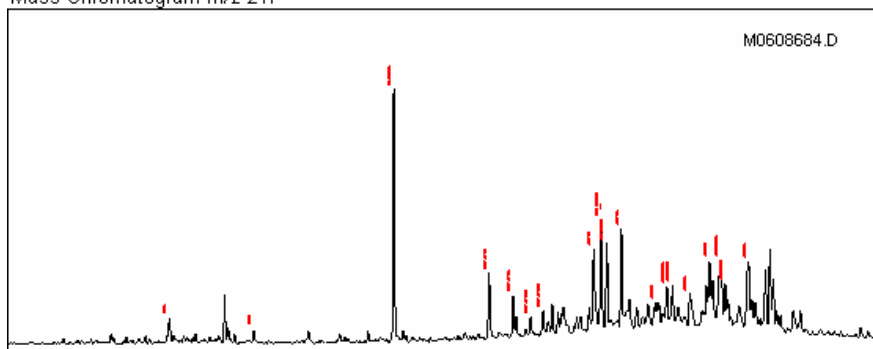
Mass Chromatogram m/z 191



Razões Terpano e Esterano

Hopanos/Esteranos:	9,42
Metil Ester./Ester.:	0,62
Tricíclicos/Hopanos:	0,43
Total Hopanos(ppm):	3.342,84
Ts/(Ts+Tm):	0,32
Norneo/H29:	0,24
H28/H29:	0,07
H29/H30:	0,56
OL/(OL+H30):	0,02
GAMH30:	0,18
H35/H34:	0,71
TET/26Tri:	0,37
21/23Tri:	0,89
26/25Tri:	1,15
Total Esteranos(ppm):	328,90
20S/(20S+20R) St:	0,46
αββ/(αββ+ααα):	0,45
% 27 αββR&S (218):	54,38
% 28 αββR&S (218):	20,62
% 29 αββR&S (218):	25,00
DIA/REG Colestanos:	0,60
NOR25HH30 (191):	0,07
25NOR/Hopano (177):	0,73
TPP (m/z 259):	0,78
TET24/H30:	0,07
H29/C29Ts:	4,14

Mass Chromatogram m/z 217



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

bys6

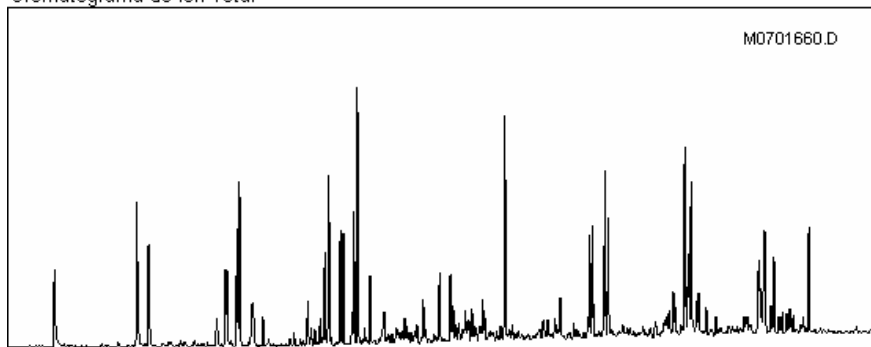
ANEXO II
Sumário Geoquímico – Naftalenos e Fenantrenos

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)



País:	BRASIL	Campo:	060497721
Bacia:		Poço:	CCP #3 PURGA
Formação:		Lat:	0.00 (M)
Tipo:	P	Lon:	

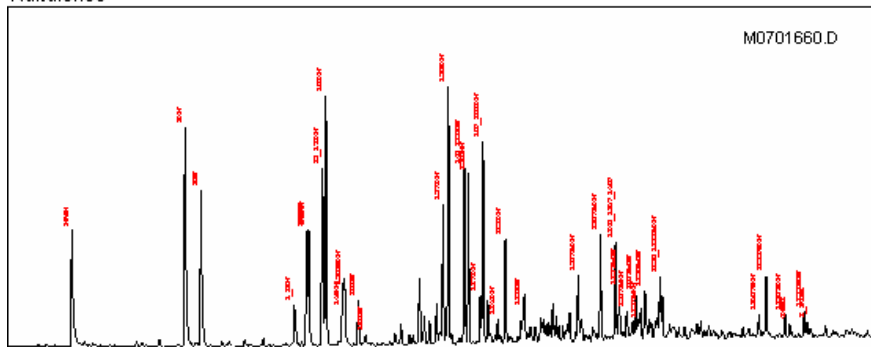
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	-24,41
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

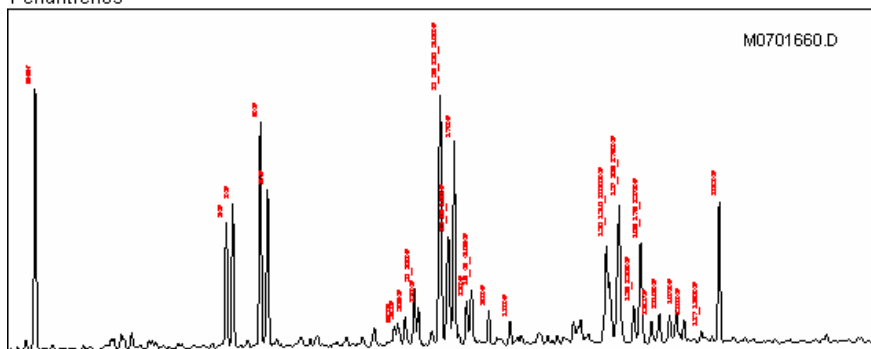
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	3.812,51
2 / 1 MN:	1,40
DNR:	4,24
2,7 / 1,8 DMN:	46,82
2,6 / 1,8 DMN:	47,33
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	71,45
1,6 / 1,8 DMN:	101,67
TNR1:	1,02
TNR2:	0,73
TMNr:	0,62
TeMNR:	0,67
PMNR:	0,38
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	3.529,95
MPH1:	0,62
MPI2:	0,66
2 MP / 1 MP:	0,92
1 MP / PHEN:	0,59
2 MP / PHEN:	0,54
3 MP / PHEN:	0,46
9 MP / PHEN:	0,86
1 / 2+3 MP:	0,59
1+9 / 2+3 MP:	1,44
2+3 / 1+9 MP:	0,69
RMFI:	0,89

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

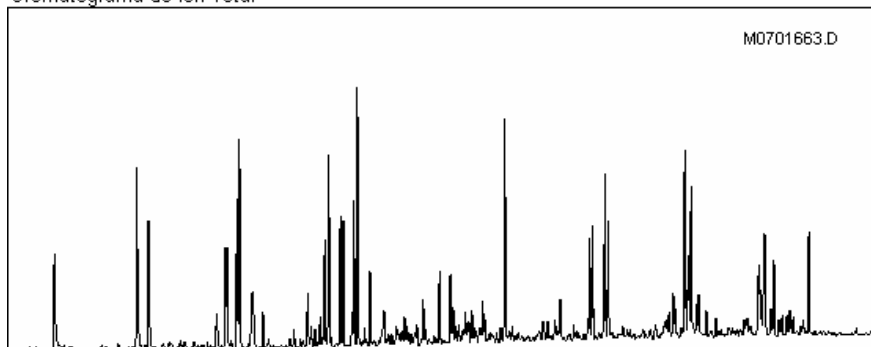
bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)



País:	BRASIL	Campo:	060497999
Bacia:		Poço:	CCP #4 FLASH
Formação:		Lat:	Prof.: 0.00 (M)
Tipo:	P	Lon:	

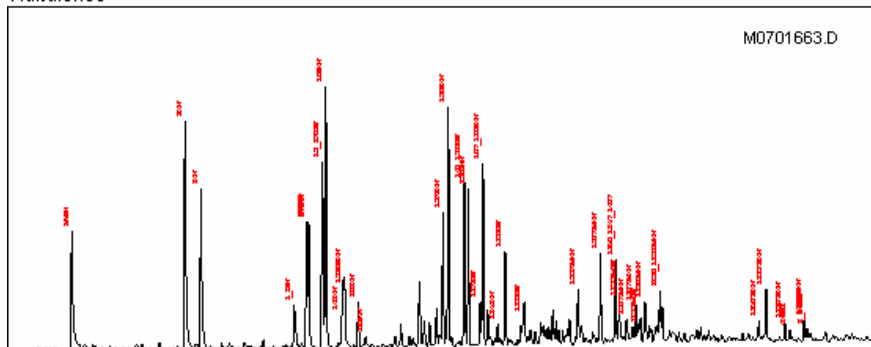
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	-24,47
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

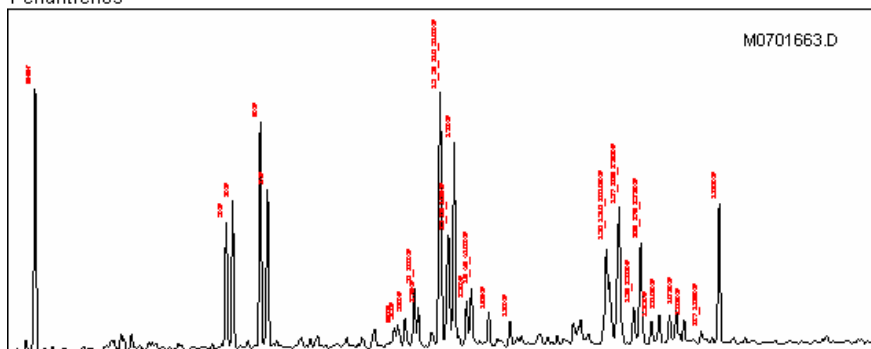
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	4.415,19
2 / 1 MN:	1,42
DNR:	4,48
2,7 / 1,8 DMN:	51,09
2,6 / 1,8 DMN:	50,52
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	73,94
1,6 / 1,8 DMN:	106,19
TNR1:	1,02
TNR2:	0,74
TMNr:	0,63
TeMNR:	0,68
PMNR:	0,39
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	3.475,08
MPH1:	0,63
MPI2:	0,68
2 MP / 1 MP:	0,94
1 MP / PHEN:	0,59
2 MP / PHEN:	0,55
3 MP / PHEN:	0,47
9 MP / PHEN:	0,86
1 / 2+3 MP:	0,57
1+9 / 2+3 MP:	1,41
2+3 / 1+9 MP:	0,71
RMFI:	0,89

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)

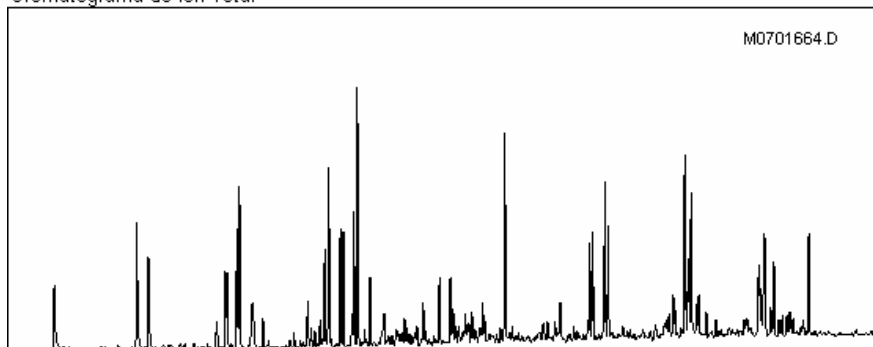


País: BRASIL
 Bacia:
 Formação:
 Tipo: P

Campo: CCP #4 PURGA
 Poço:
 Lat:

Amostra: 060498042
 Prof.: 0.00 (M)
 Lon:

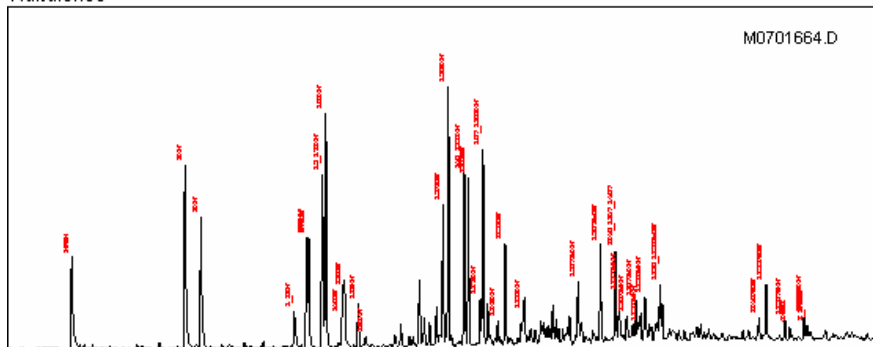
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	-24,30
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

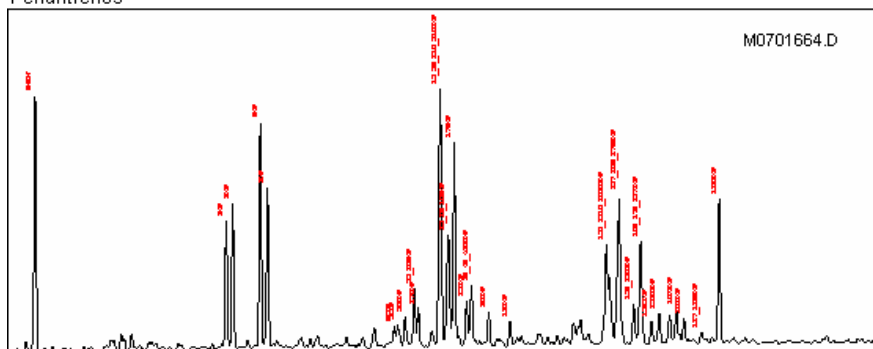
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	4.018,98
2 / 1 MN:	1,39
DNR:	4,09
2,7 / 1,8 DMN:	42,36
2,6 / 1,8 DMN:	42,45
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	65,03
1,6 / 1,8 DMN:	90,01
TNR1:	1,03
TNR2:	0,74
TMNr:	0,62
TeMNR:	0,67
PMNR:	0,40
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	3.649,79
MPH1:	0,63
MPI2:	0,67
2 MP / 1 MP:	0,92
1 MP / PHEN:	0,61
2 MP / PHEN:	0,56
3 MP / PHEN:	0,49
9 MP / PHEN:	0,88
1 / 2+3 MP:	0,58
1+9 / 2+3 MP:	1,42
2+3 / 1+9 MP:	0,70
RMFI:	0,89

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

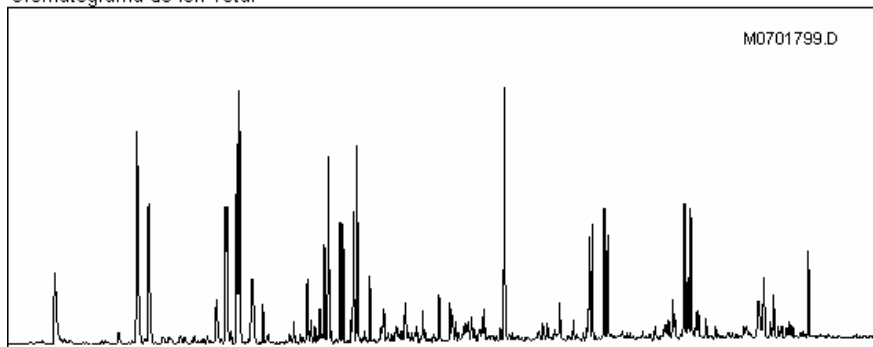
bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)



País: BRASIL	Campo: CCP #7 FLASH	Amostra: 060498475
Bacia:	Poço: 0.00 (M)	Prof.: 0.00 (M)
Formação: P	Lat:	Lon:

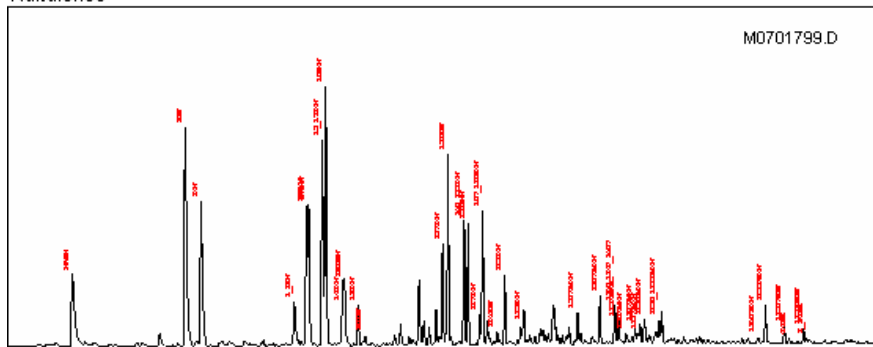
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,09
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

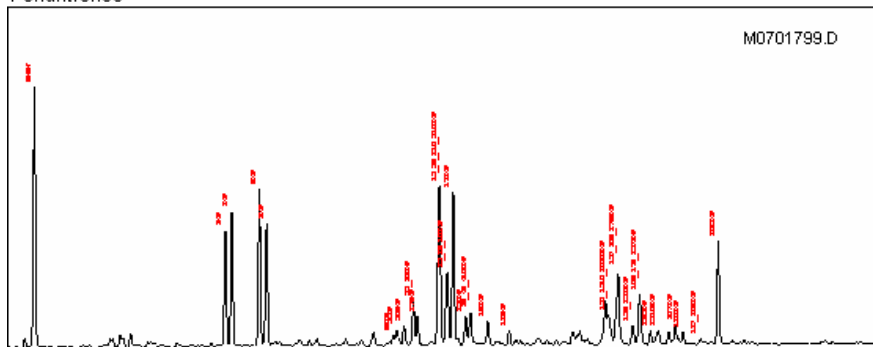
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	5.855,93
2 / 1 MN:	1,50
DNR:	4,76
2,7 / 1,8 DMN:	68,73
2,6 / 1,8 DMN:	67,94
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	97,55
1,6 / 1,8 DMN:	125,34
TNR1:	1,05
TNR2:	0,73
TMNr:	0,63
TeMNR:	0,70
PMNR:	0,20
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	3.761,13
MPH1:	0,69
MPI2:	0,74
2 MP / 1 MP:	1,10
1 MP / PHEN:	0,46
2 MP / PHEN:	0,51
3 MP / PHEN:	0,44
9 MP / PHEN:	0,60
1 / 2+3 MP:	0,49
1+9 / 2+3 MP:	1,12
2+3 / 1+9 MP:	0,89
RMFI:	0,95

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

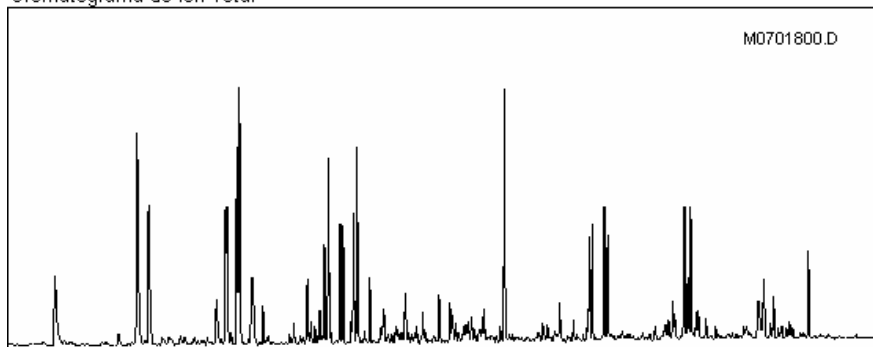
bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)



País:	BRASIL	Campo:	060498559
Bacia:		Poço:	CCP #8 FLASH
Formação:		Lat:	Prof.: 0.00 (M)
Tipo:	P	Lon:	

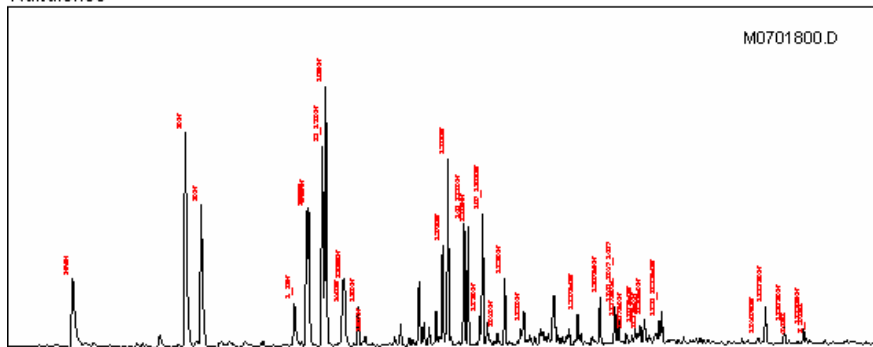
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-24,87
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

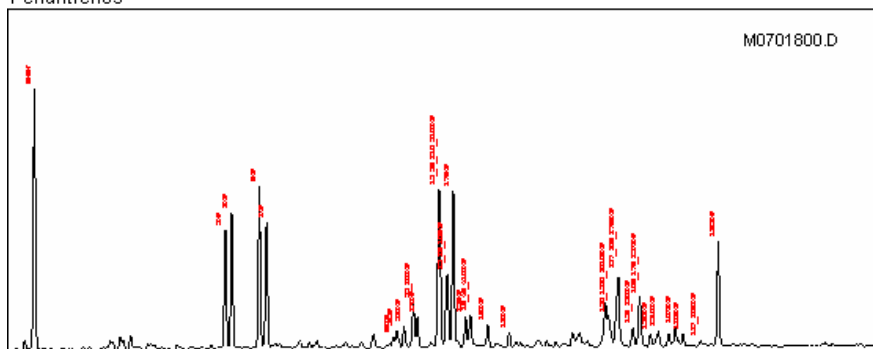
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	5.849,76
2 / 1 MN:	1,50
DNR:	4,66
2,7 / 1,8 DMN:	72,09
2,6 / 1,8 DMN:	70,32
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	101,16
1,6 / 1,8 DMN:	135,04
TNR1:	1,03
TNR2:	0,73
TMNR:	0,64
TeMNR:	0,70
PMNR:	0,21
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	3.760,76
MPH1:	0,69
MPI2:	0,74
2 MP / 1 MP:	1,08
1 MP / PHEN:	0,47
2 MP / PHEN:	0,51
3 MP / PHEN:	0,45
9 MP / PHEN:	0,61
1 / 2+3 MP:	0,49
1+9 / 2+3 MP:	1,13
2+3 / 1+9 MP:	0,88
RMFI:	0,95

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

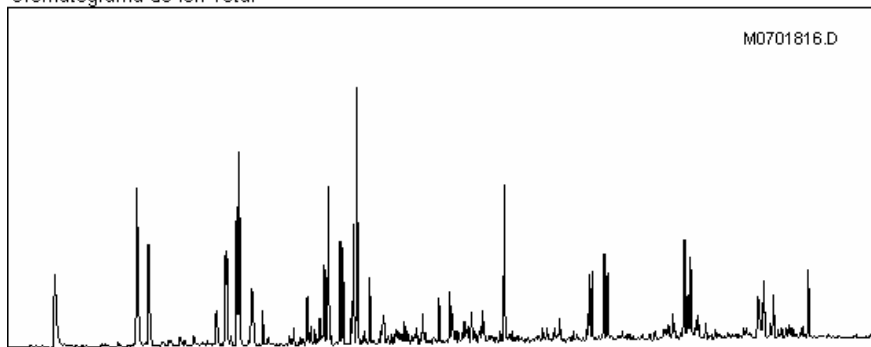
bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)



País:	BRASIL	Campo:	060498716
Bacia:		Poço:	CCP #11 FLASH
Formação:		Lat:	Prof.: 0.00 (M)
Tipo:	P		Lon:

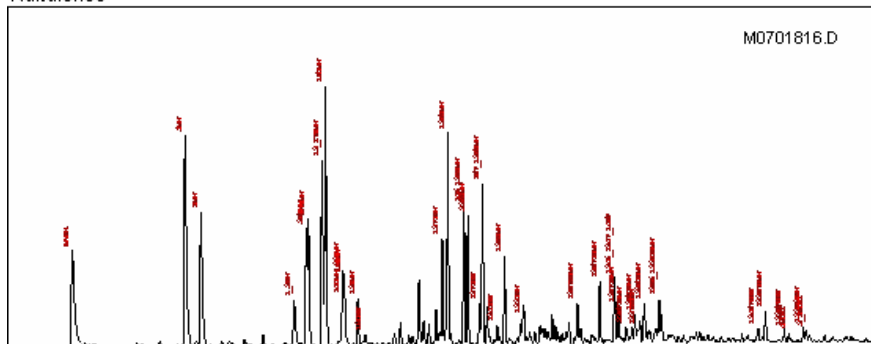
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,51
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

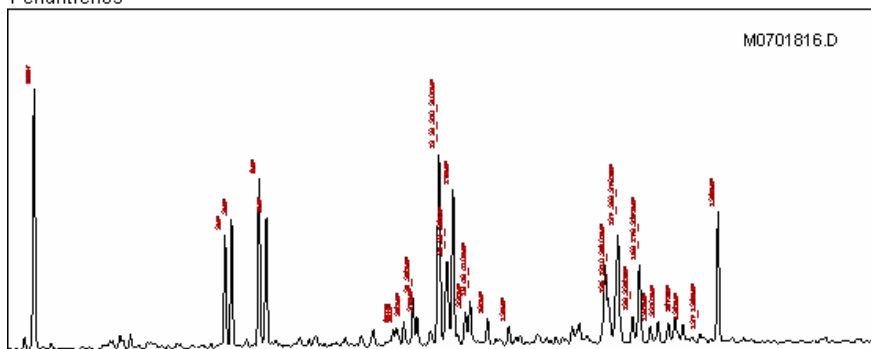
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Soma Naftalenos:	3.703,56
2 / 1 MN:	1,56
DNR:	4,04
2,7 / 1,8 DMN:	47,48
2,6 / 1,8 DMN:	43,76
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	67,44
1,6 / 1,8 DMN:	96,86
TNR1:	0,99
TNR2:	0,69
TMNR:	0,59
TeMNR:	0,62
PMNR:	0,40
FENANTRENOS	
Soma Fenantrenos:	1.987,89
MPH1:	0,64
MPH2:	0,68
2 MP / 1 MP:	1,00
1 MP / PHEN:	0,48
2 MP / PHEN:	0,48
3 MP / PHEN:	0,42
9 MP / PHEN:	0,64
1 / 2+3 MP:	0,54
1+9 / 2+3 MP:	1,25
2+3 / 1+9 MP:	0,80
RMFI:	0,92

Fenantrenos



17/9/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)

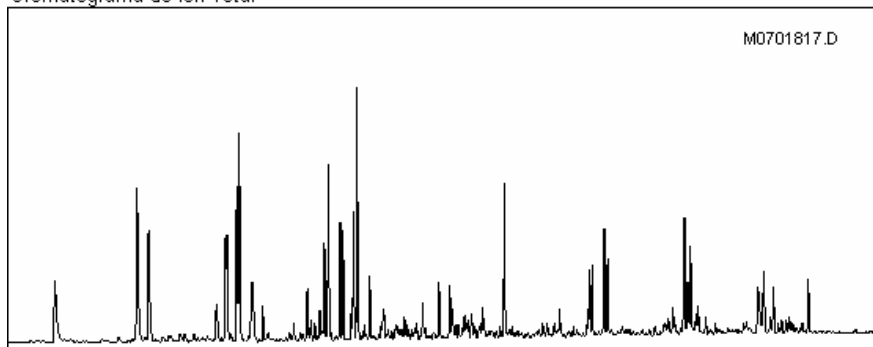


País: BRASIL
 Bacia:
 Formação:
 Tipo: P

Campo: CCP #12 FLASH
 Poço:
 Lat:

Amostra: 060498852
 Prof.: 0.00 (M)
 Lon:

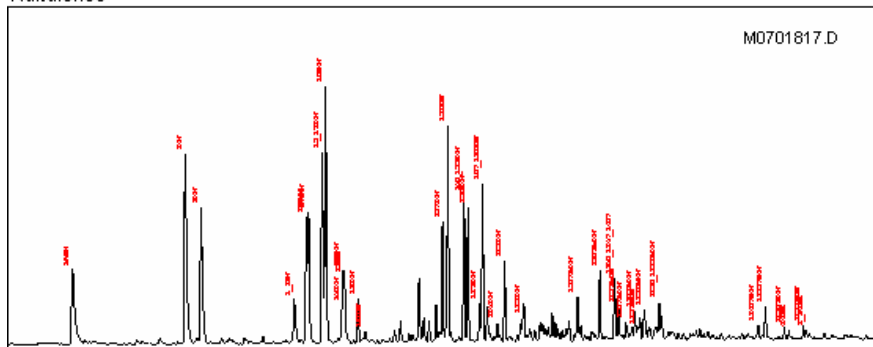
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,13
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

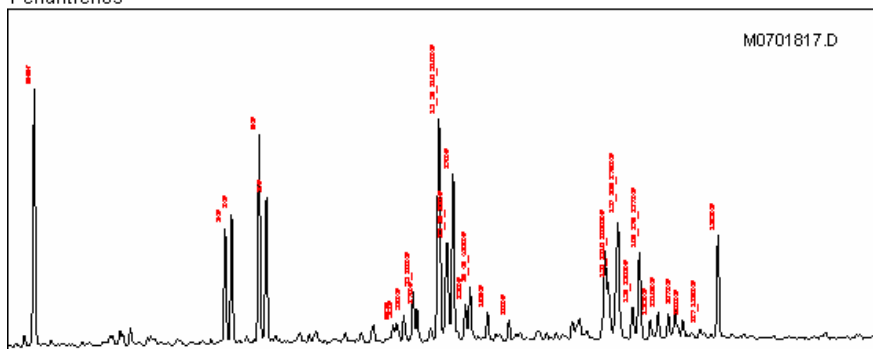
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	4.016,28
2 / 1 MN:	1,38
DNR:	4,14
2,7 / 1,8 DMN:	49,91
2,6 / 1,8 DMN:	48,38
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	71,67
1,6 / 1,8 DMN:	98,64
TNR1:	0,98
TNR2:	0,73
TMNr:	0,65
TeMNR:	0,68
PMNR:	0,42
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	2.189,33
MPH1:	0,59
MPI2:	0,63
2 MP / 1 MP:	0,89
1 MP / PHEN:	0,55
2 MP / PHEN:	0,49
3 MP / PHEN:	0,44
9 MP / PHEN:	0,80
1 / 2+3 MP:	0,59
1+9 / 2+3 MP:	1,45
2+3 / 1+9 MP:	0,69
RMFI:	0,89

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

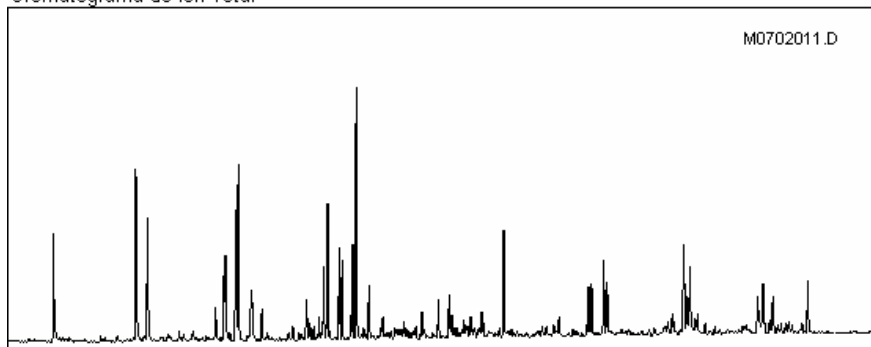
bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)



País: BRASIL	Campo: CCP #18 FLASH	Amostra: 060540063
Bacia:	Poço: CCP #18 FLASH	Prof.: 0.00 (M)
Formação:	Lat:	Lon:
Tipo: P		

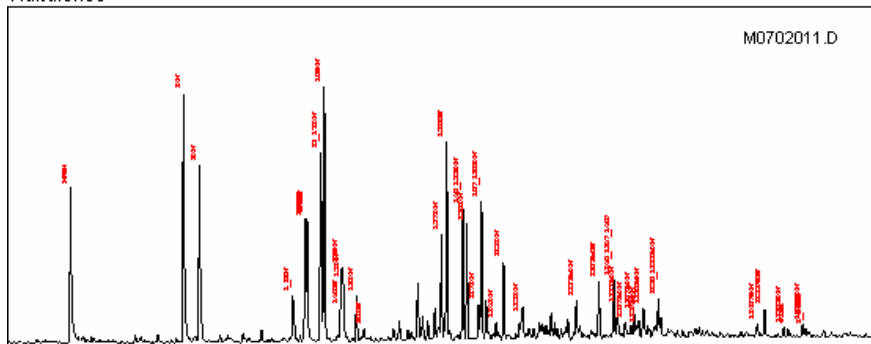
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-25,26
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

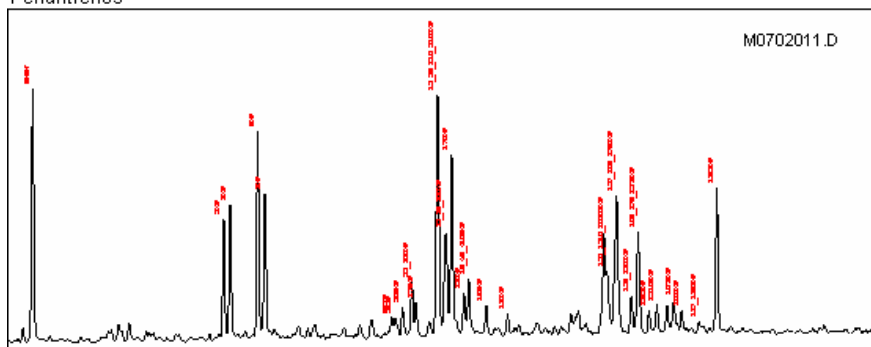
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	3.486,02
2 / 1 MN:	1,39
DNR:	4,40
2,7 / 1,8 DMN:	46,72
2,6 / 1,8 DMN:	46,41
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	70,08
1,6 / 1,8 DMN:	97,78
TNR1:	0,92
TNR2:	0,69
TMNr:	0,63
TeMNR:	0,63
PMNR:	0,43
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	1.632,07
MPH1:	0,62
MPI2:	0,65
2 MP / 1 MP:	0,94
1 MP / PHEN:	0,55
2 MP / PHEN:	0,51
3 MP / PHEN:	0,46
9 MP / PHEN:	0,81
1 / 2+3 MP:	0,56
1+9 / 2+3 MP:	1,40
2+3 / 1+9 MP:	0,72
RMFI:	0,89

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)

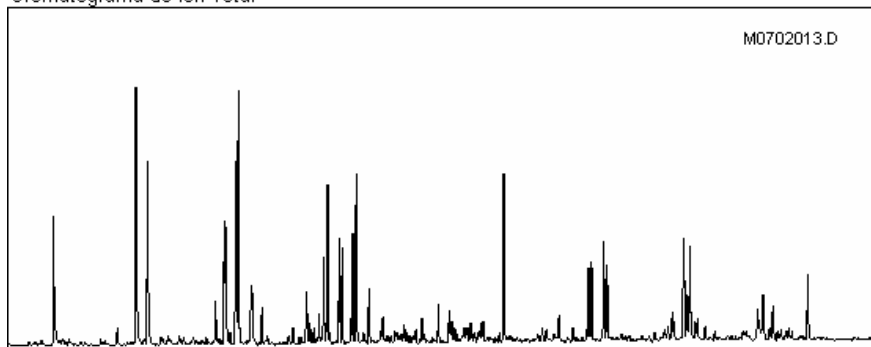


País: BRASIL
 Bacia:
 Formação:
 Tipo: P

Campo: CCP #19 FLASH
 Poço:
 Lat:

Amostra: 060540222
 Prof.: 0.00 (M)
 Lon:

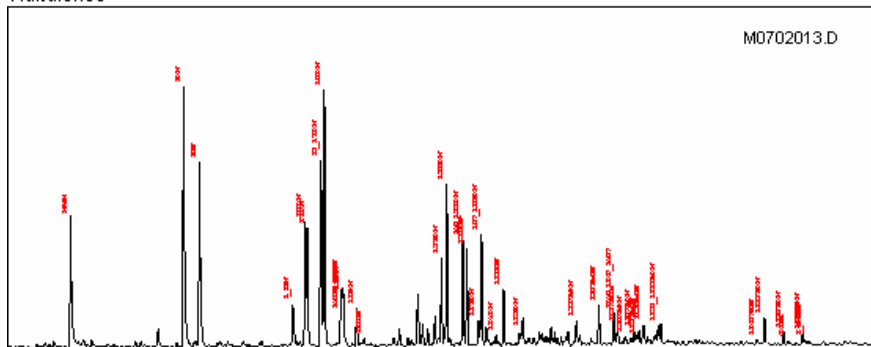
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-24,51
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

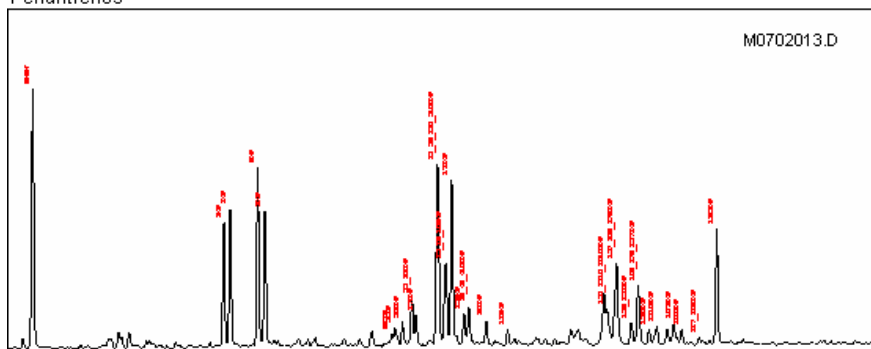
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	6.611,36
2 / 1 MN:	1,40
DNR:	4,85
2,7 / 1,8 DMN:	57,61
2,6 / 1,8 DMN:	60,82
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	87,25
1,6 / 1,8 DMN:	124,23
TNR1:	0,97
TNR2:	0,71
TMNR:	0,65
TeMNR:	0,70
PMNR:	0,23
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	3.148,45
MPH1:	0,68
MPI2:	0,71
2 MP / 1 MP:	1,03
1 MP / PHEN:	0,51
2 MP / PHEN:	0,52
3 MP / PHEN:	0,47
9 MP / PHEN:	0,68
1 / 2+3 MP:	0,51
1+9 / 2+3 MP:	1,20
2+3 / 1+9 MP:	0,83
RMFI:	0,93

Fenantrenos



7/2/2007

Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

bys6

Sumário Geoquímico (Naftalenos & Fenantrenos)

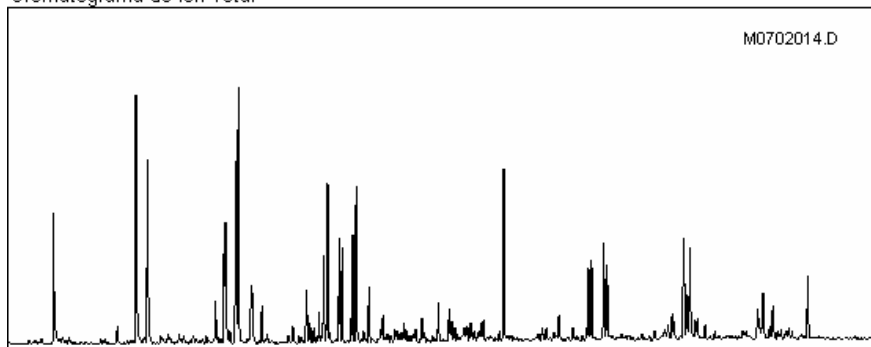


País: BRASIL
 Bacia:
 Formação:
 Tipo: P

Campo: CCP #19 PURGA
 Poço:
 Lat:

Amostra: 060540354
 Prof.: 0.00 (M)
 Lon:

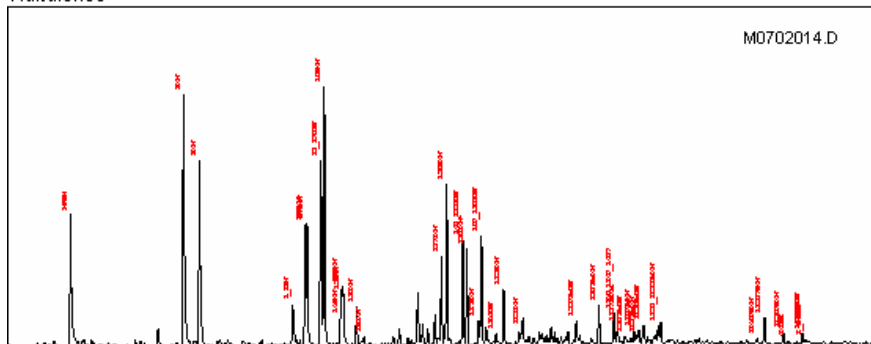
Cromatograma de Íon Total



Bulk Parameters

Grau API:	
% Enxôfre:	
Níquel:	
Vanádio:	
delC13 Óleo Total:	-24,68
delC13 Saturados:	
delC13 Aromáticos:	
% Saturados:	
% Aromáticos:	
% Res + Asf:	

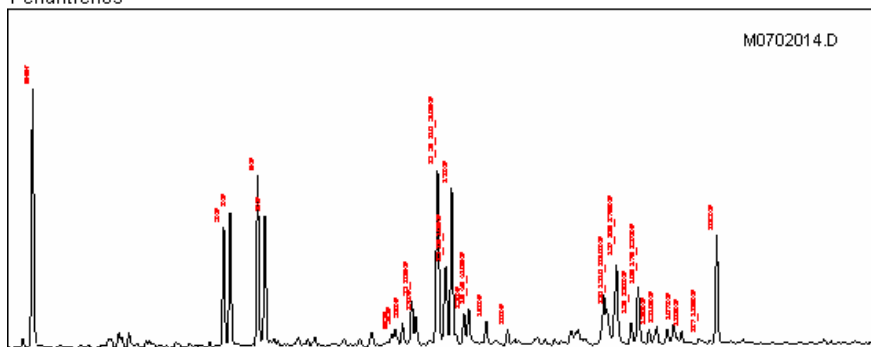
Naftalenos



Razões

NAFTALENOS	
Σ Naftalenos:	7.104,59
2 / 1 MN:	1,34
DNR:	4,92
2,7 / 1,8 DMN:	60,54
2,6 / 1,8 DMN:	60,91
1,3+1,7 / 1,8 DMN:	89,41
1,6 / 1,8 DMN:	129,13
TNR1:	0,97
TNR2:	0,71
TMNr:	0,65
TeMNR:	0,70
PMNR:	0,23
FENANTRENOS	
Σ Fenantrenos:	3.365,03
MPH1:	0,67
MPI2:	0,71
2 MP / 1 MP:	1,04
1 MP / PHEN:	0,49
2 MP / PHEN:	0,51
3 MP / PHEN:	0,45
9 MP / PHEN:	0,65
1 / 2+3 MP:	0,51
1+9 / 2+3 MP:	1,19
2+3 / 1+9 MP:	0,84
RMFI:	0,93

Fenantrenos



7/2/2007

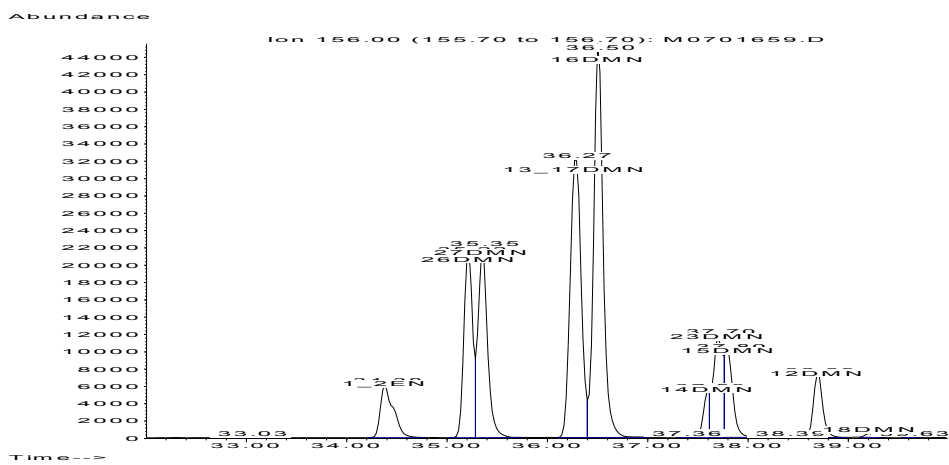
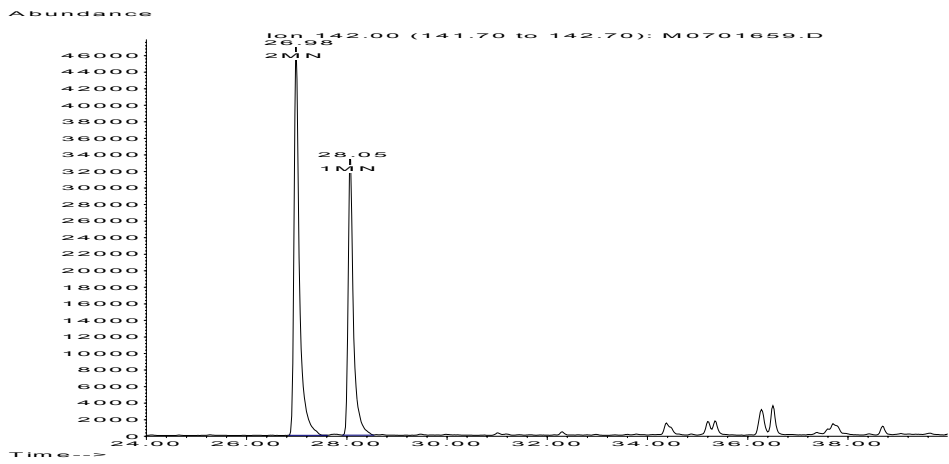
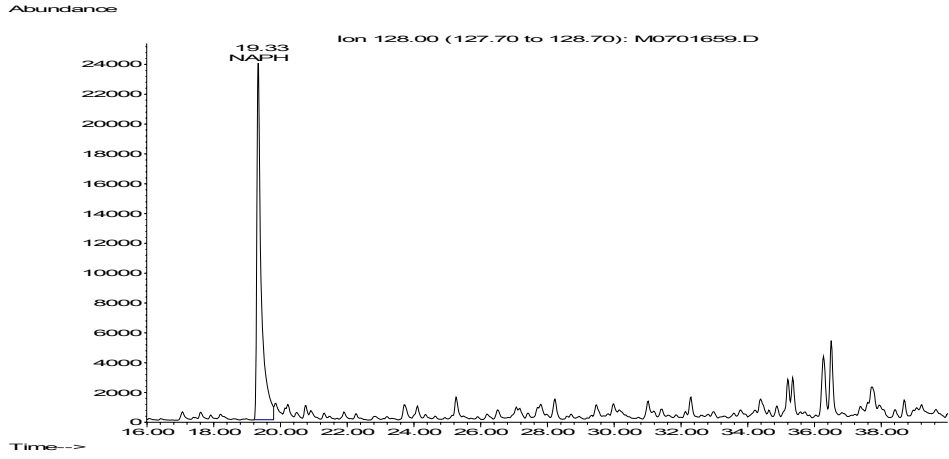
Documento de propriedade da Petrobras. Cópias não autorizadas.

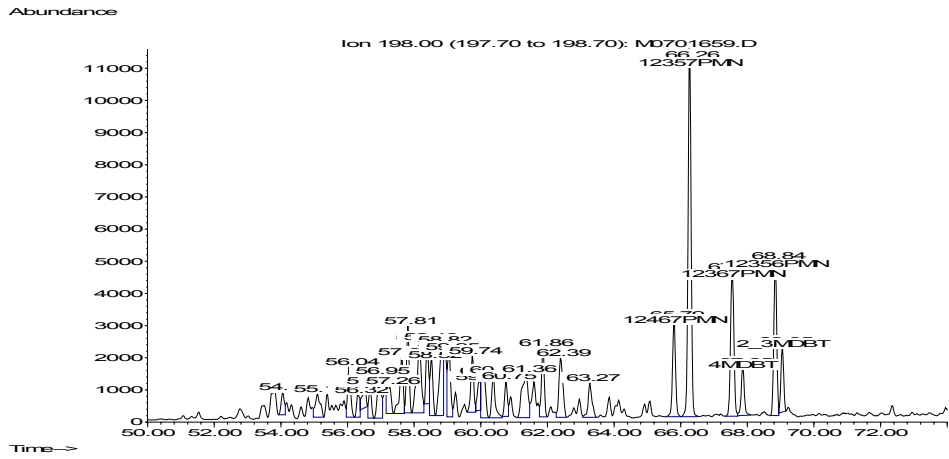
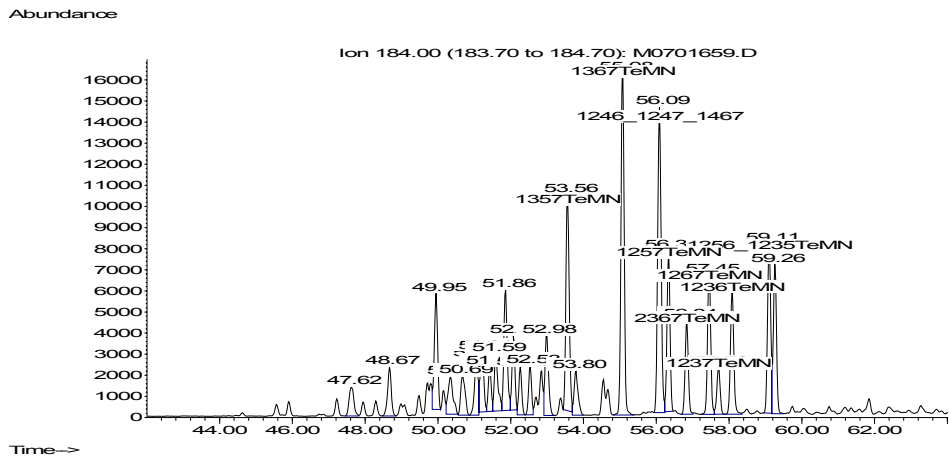
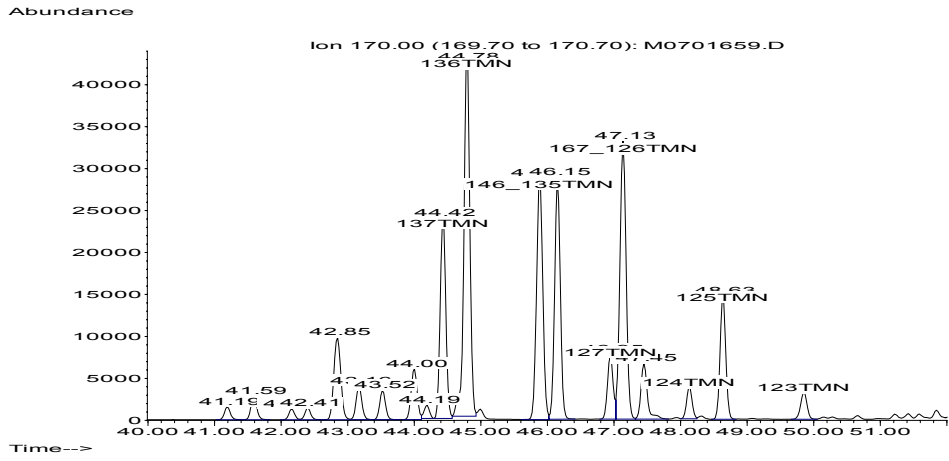
bys6

ANEXO III
Cromatogramas de massas dos naftalenos e fenantrenos

Amostra 3 FLASH

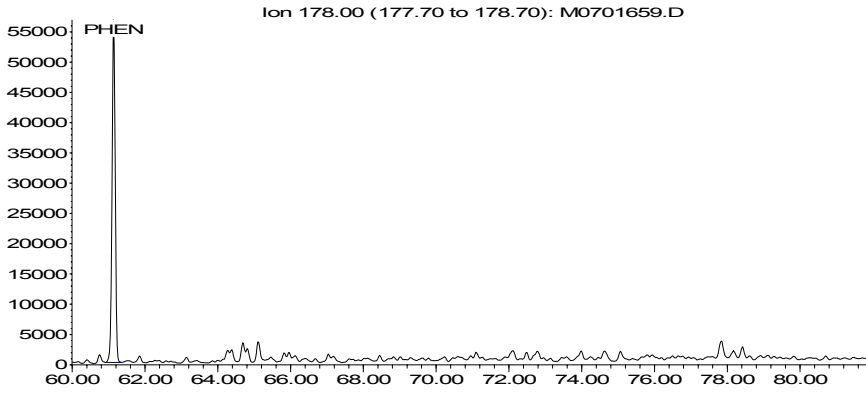
- Naftalenos



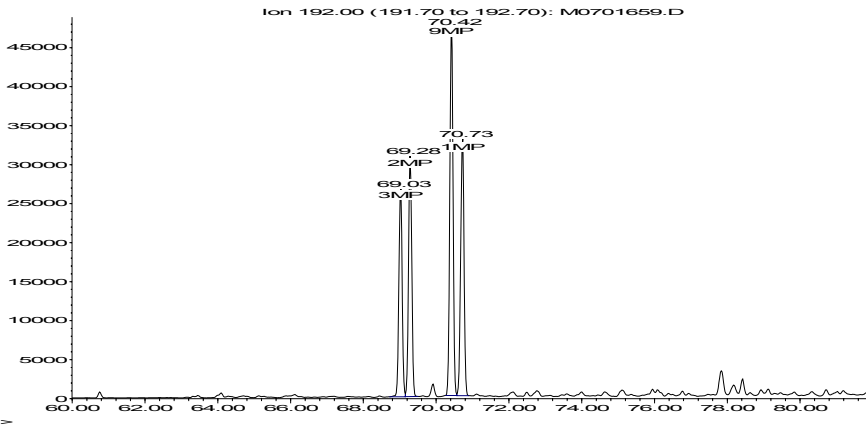


- Fenantrenos

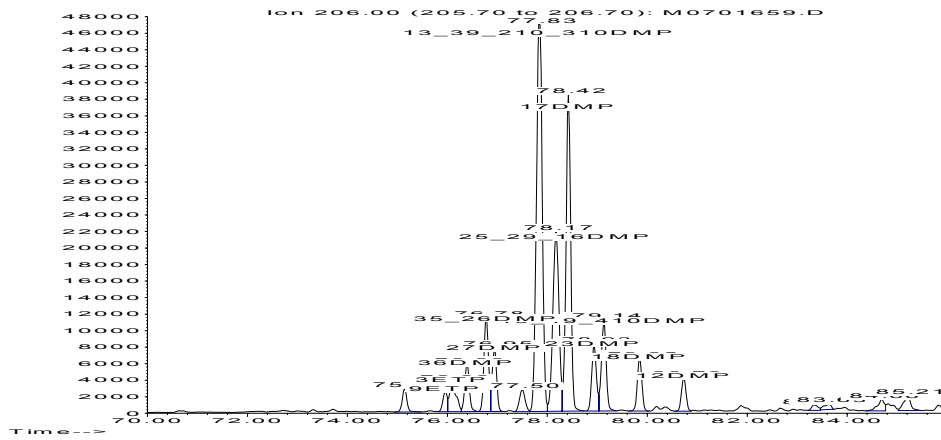
Abundance

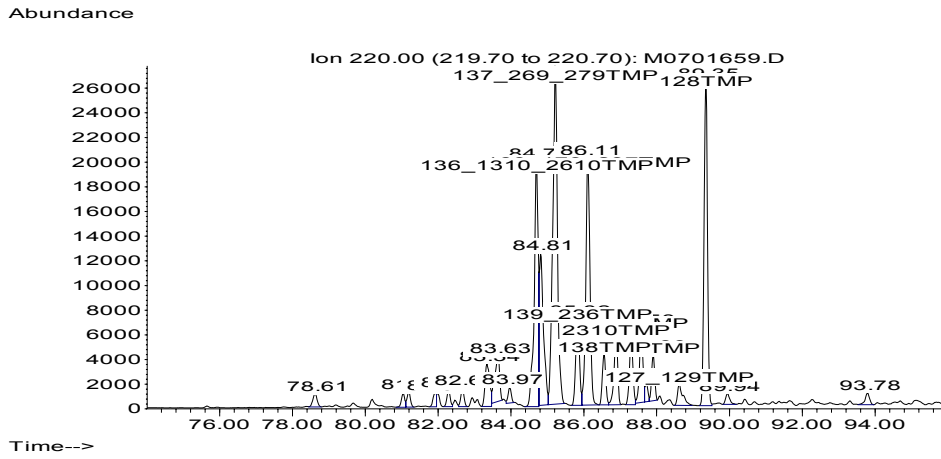


Abundance



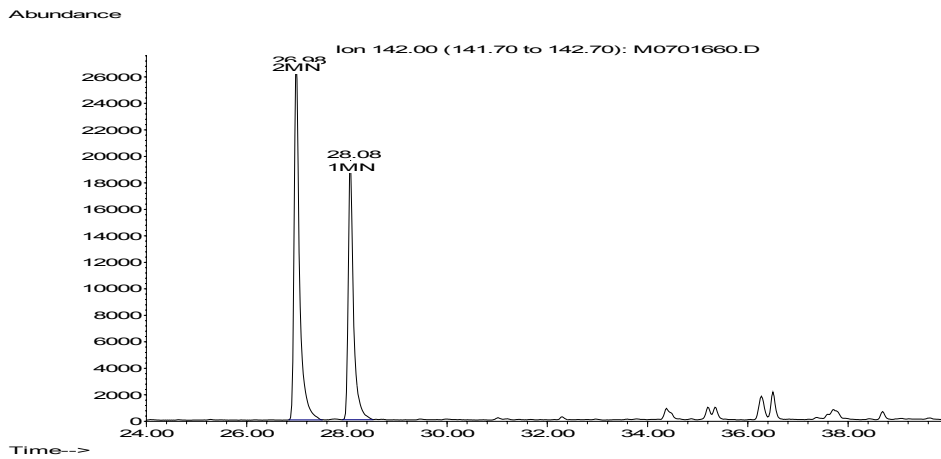
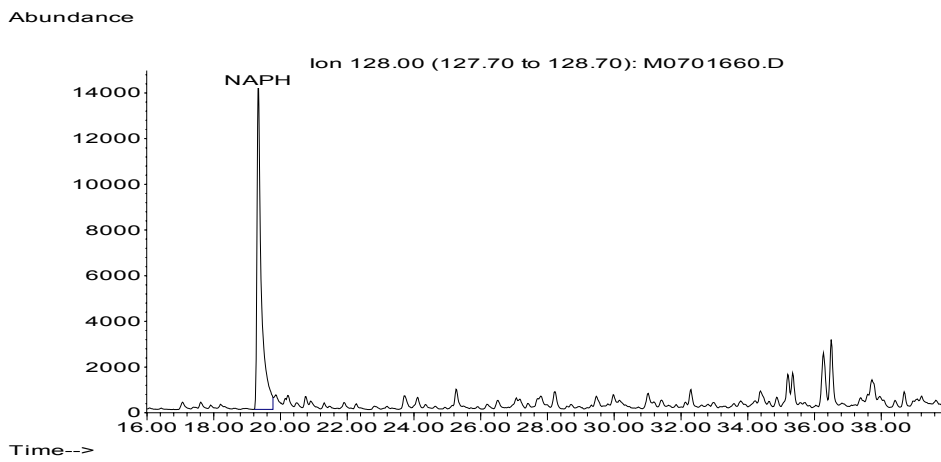
Abundance

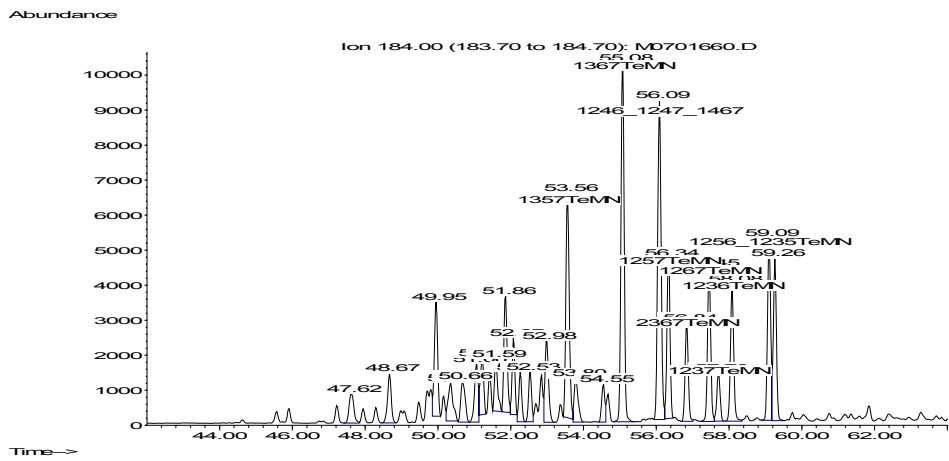
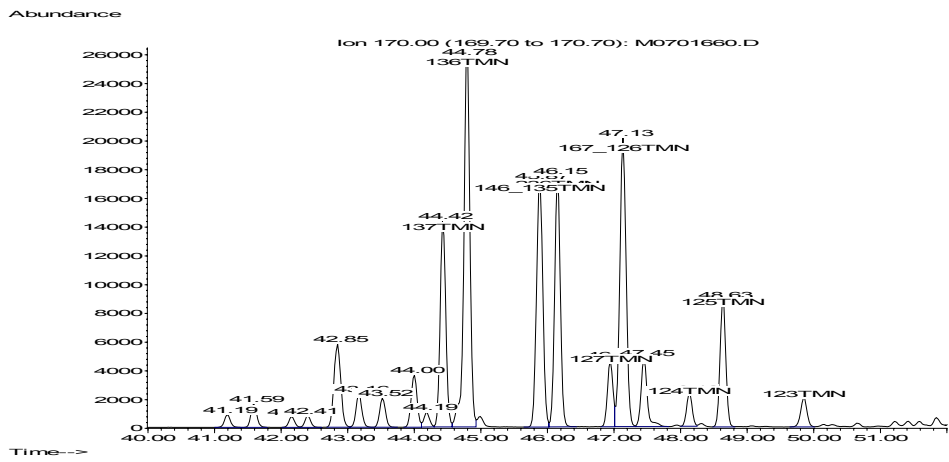
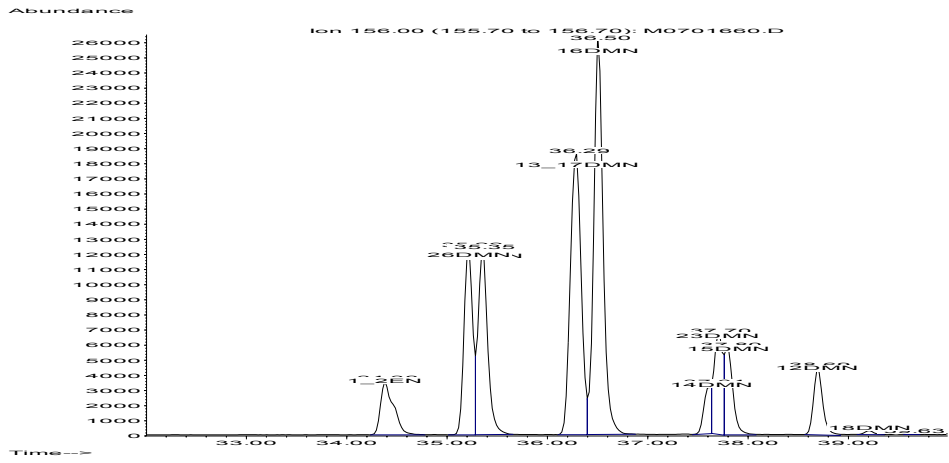




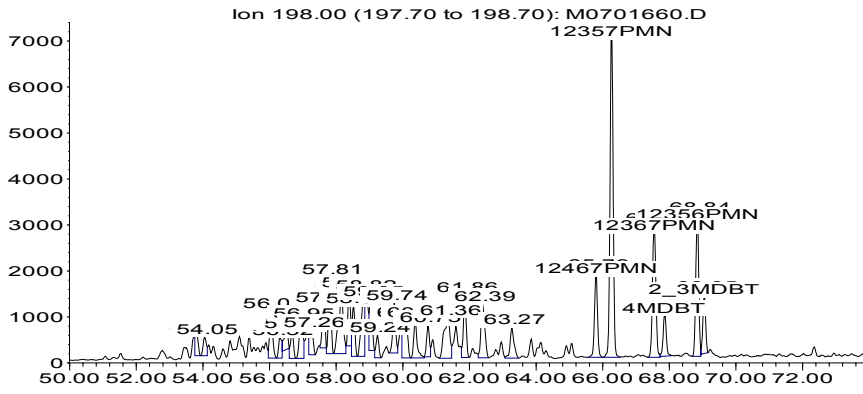
Amostra 3 PURGA

- Naftalenos



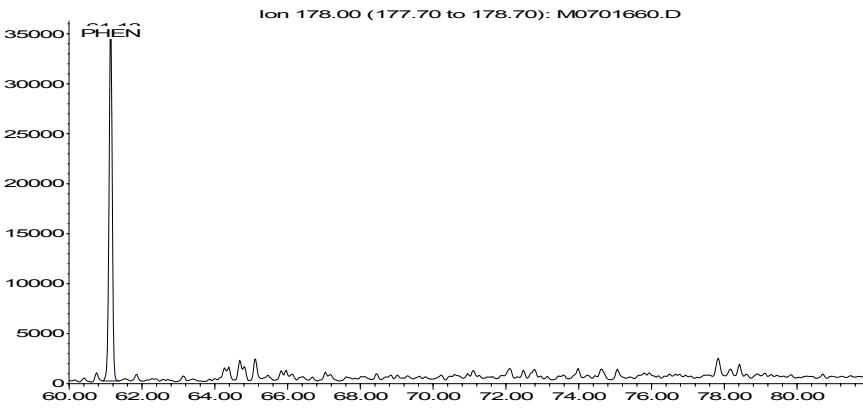


Abundance

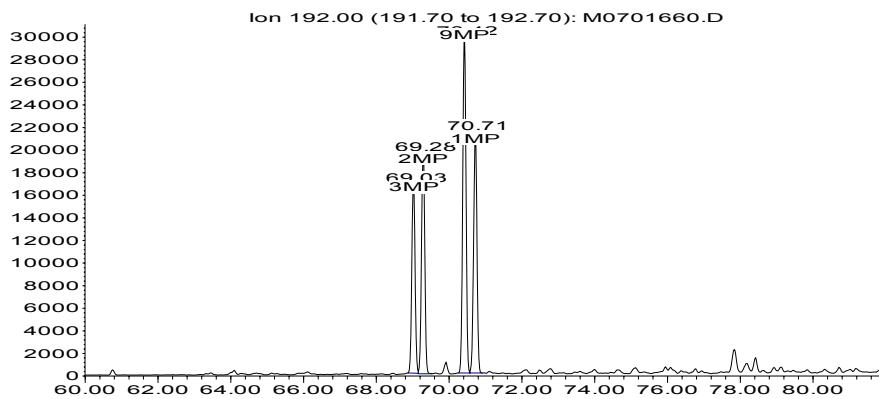


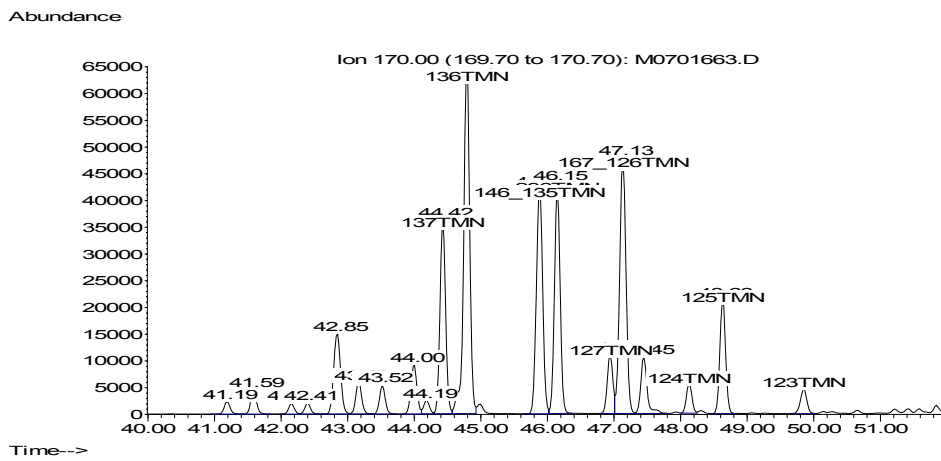
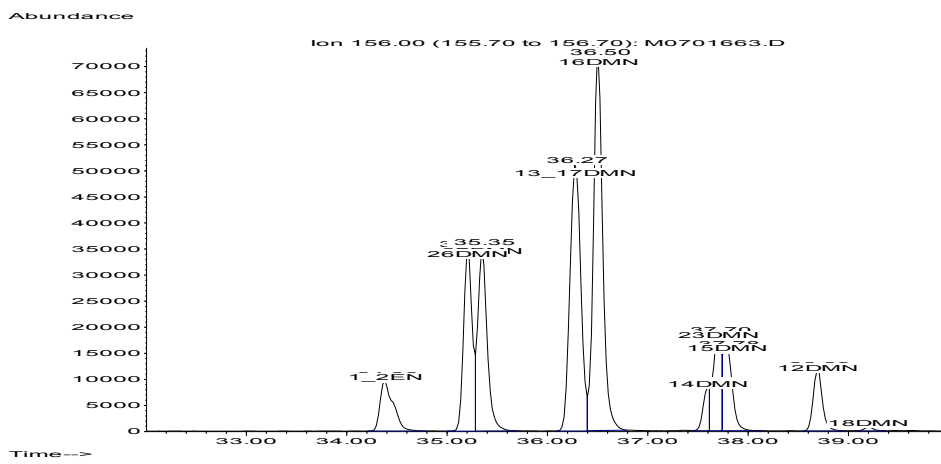
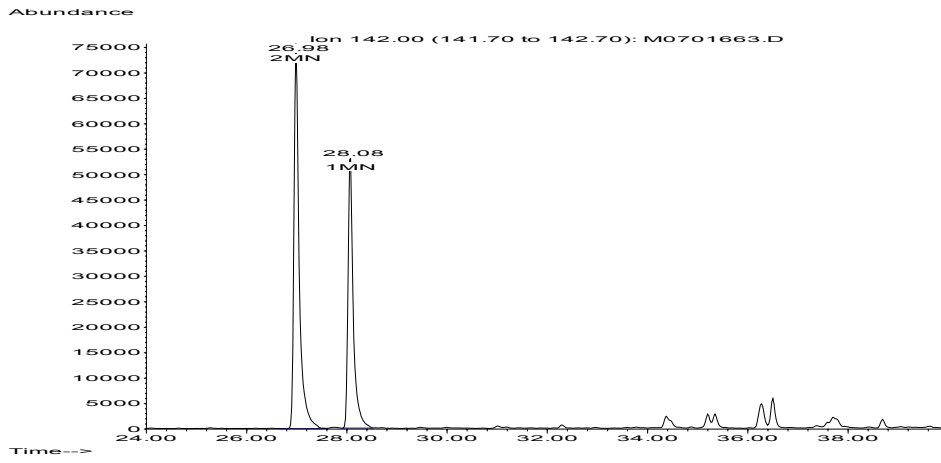
- Fenantrenos

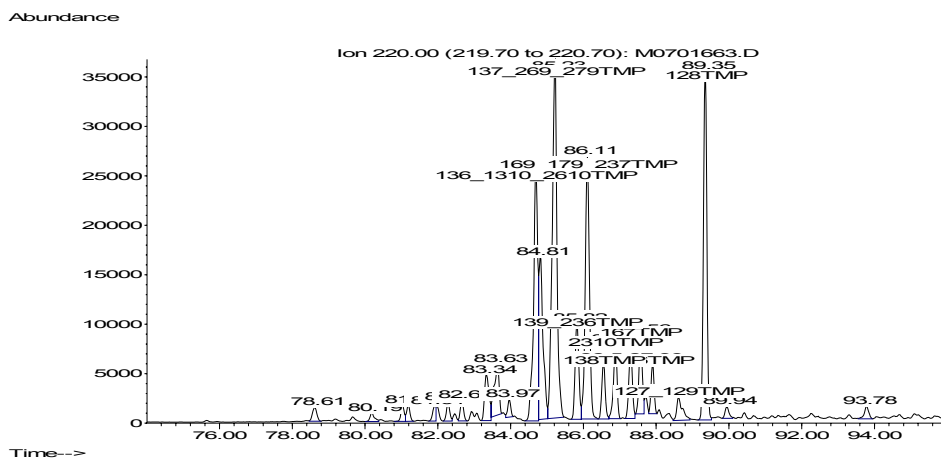
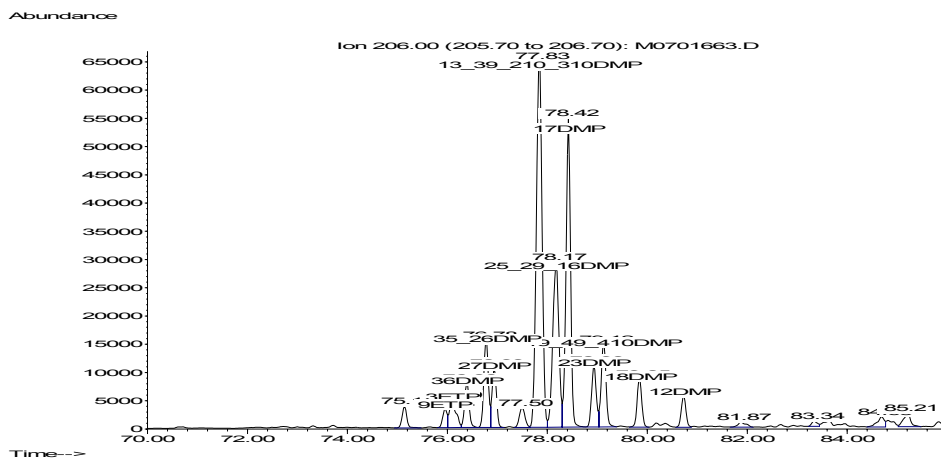
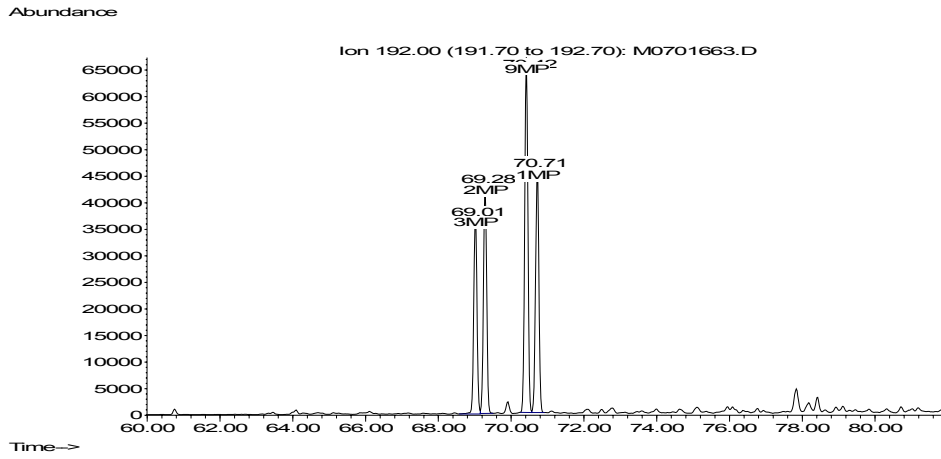
Abundance



Abundance

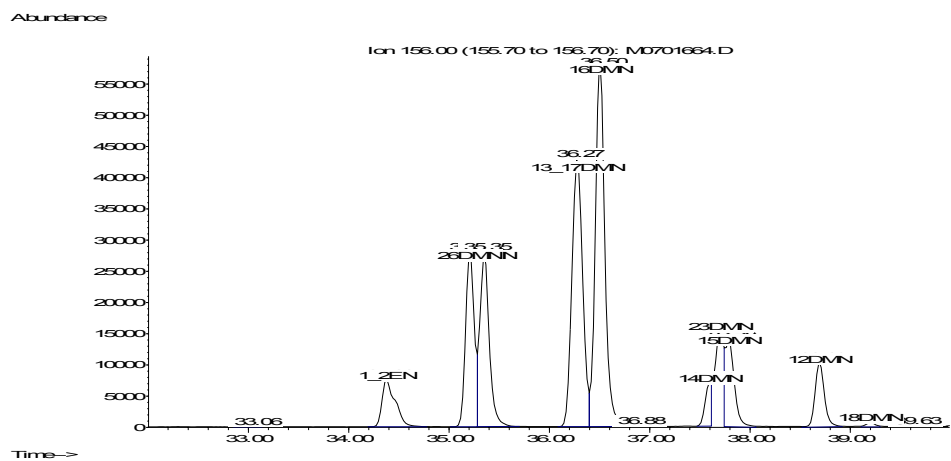
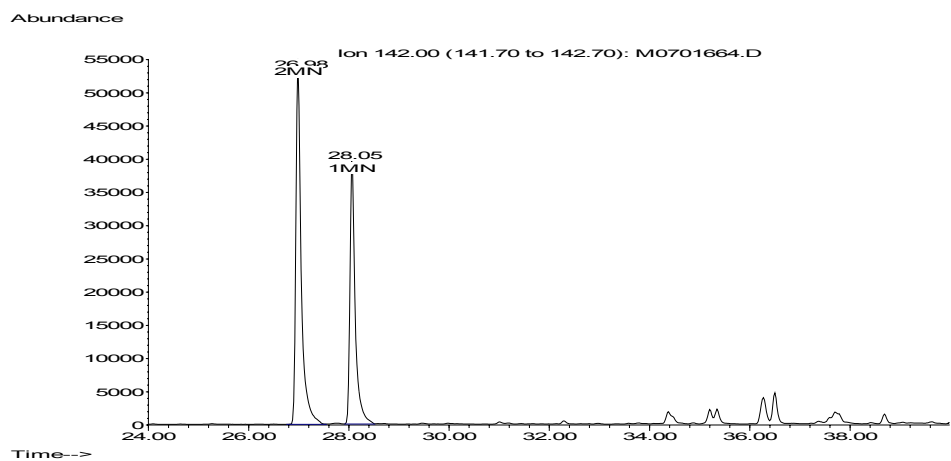
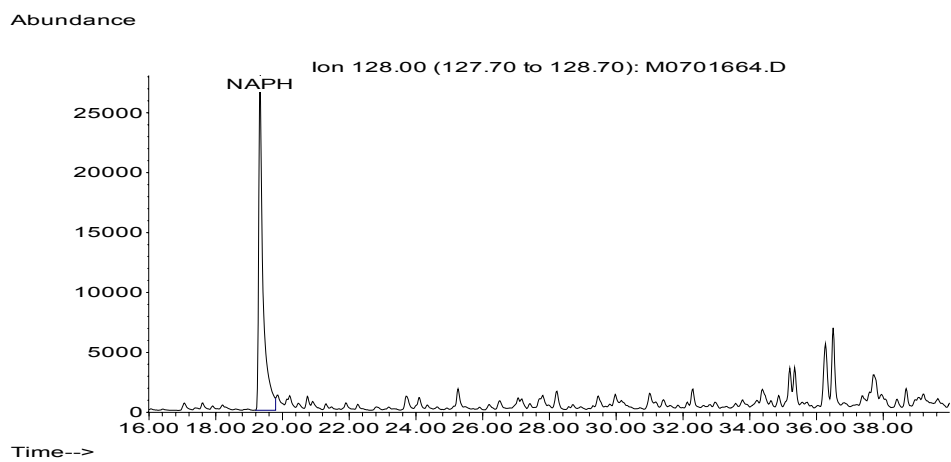




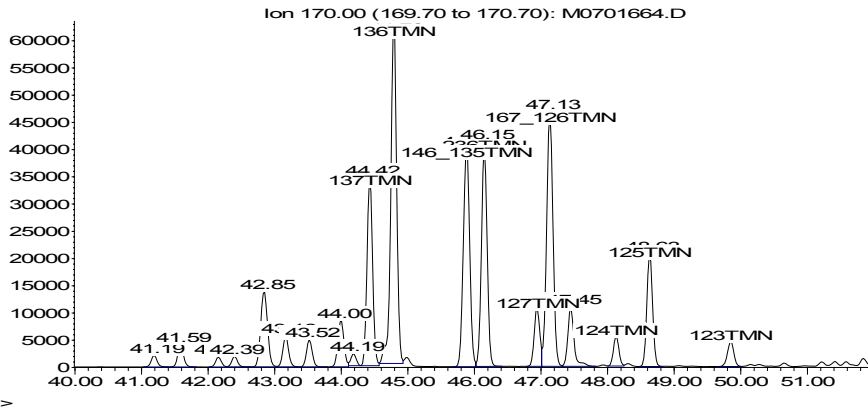


Amostra 4 PURGA

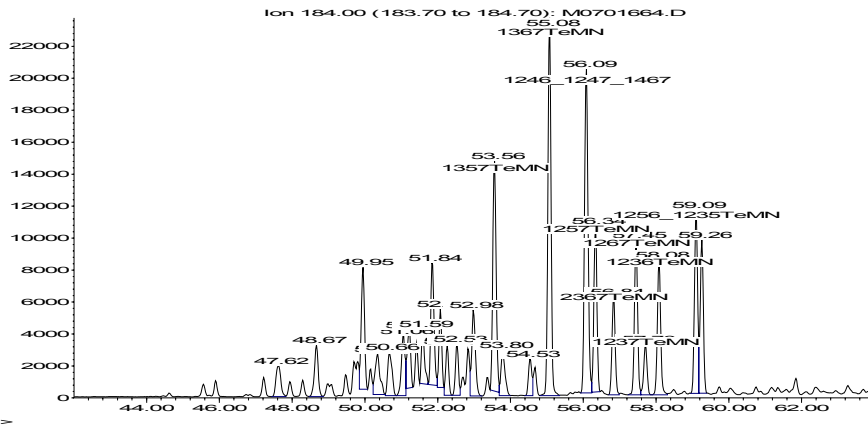
-Naftalenos



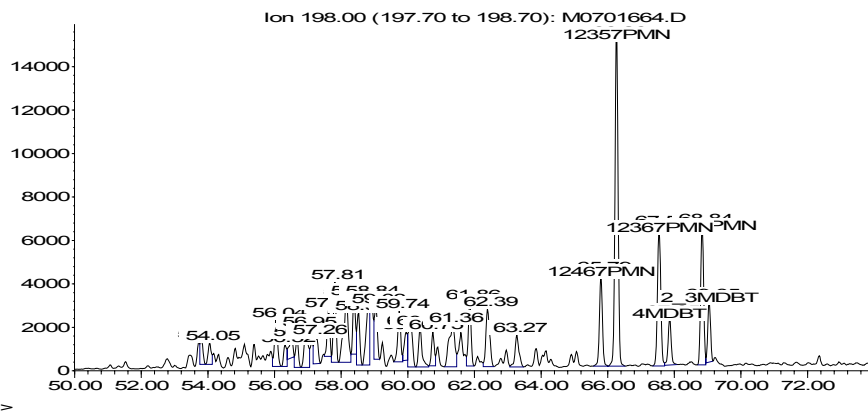
Abundance



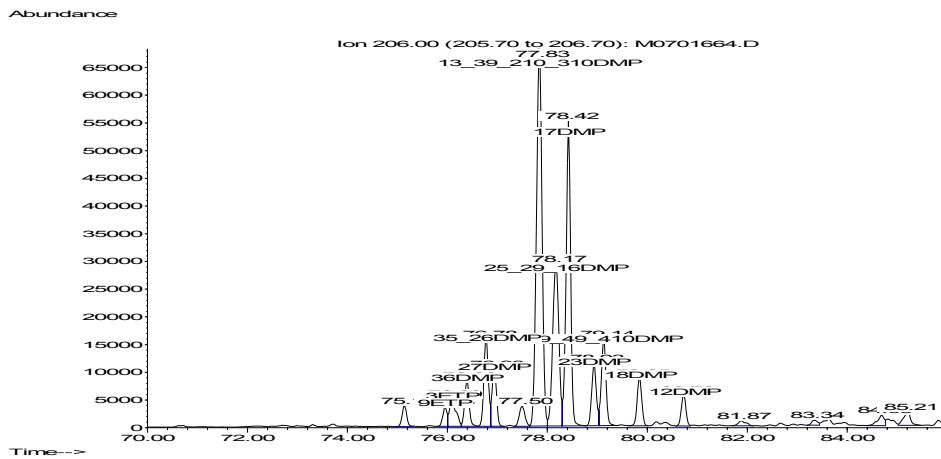
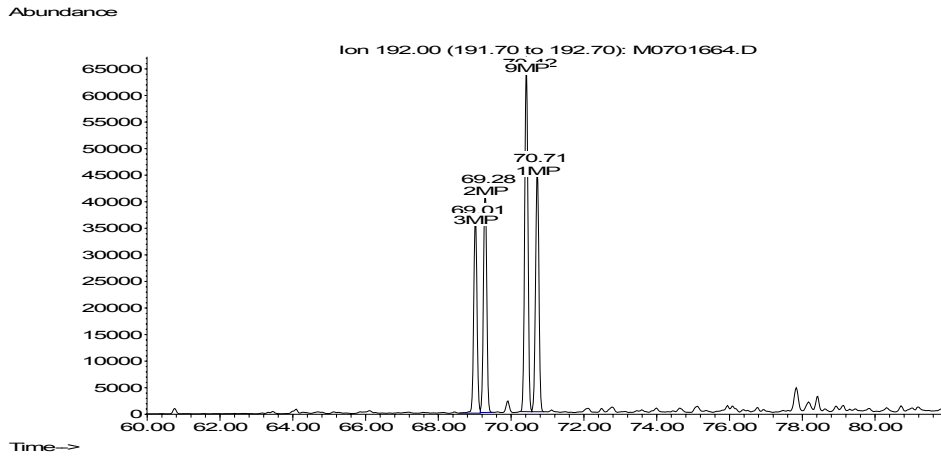
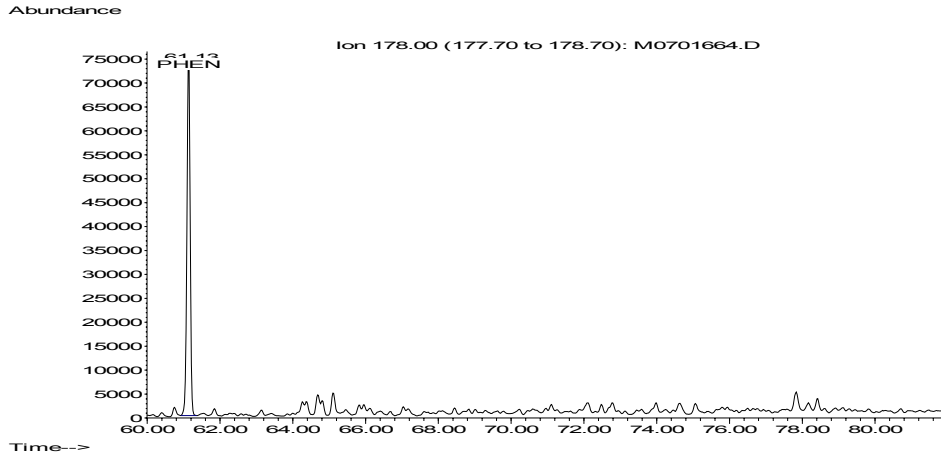
Abundance

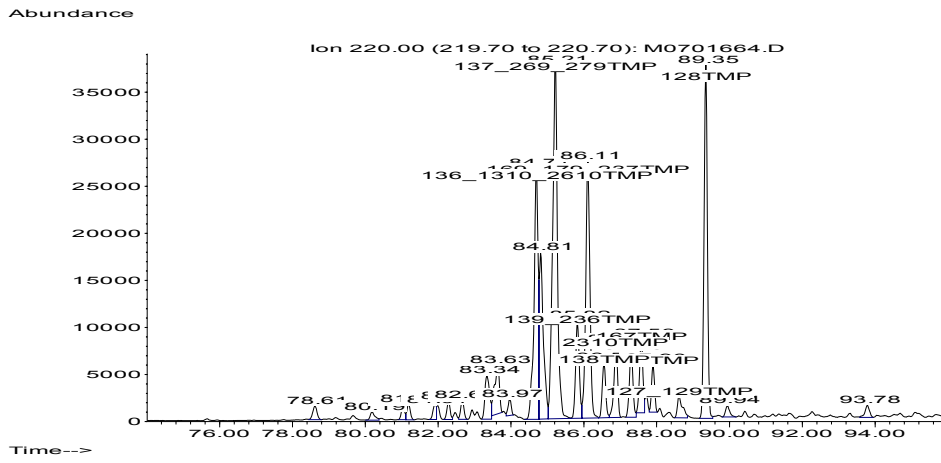


Abundance



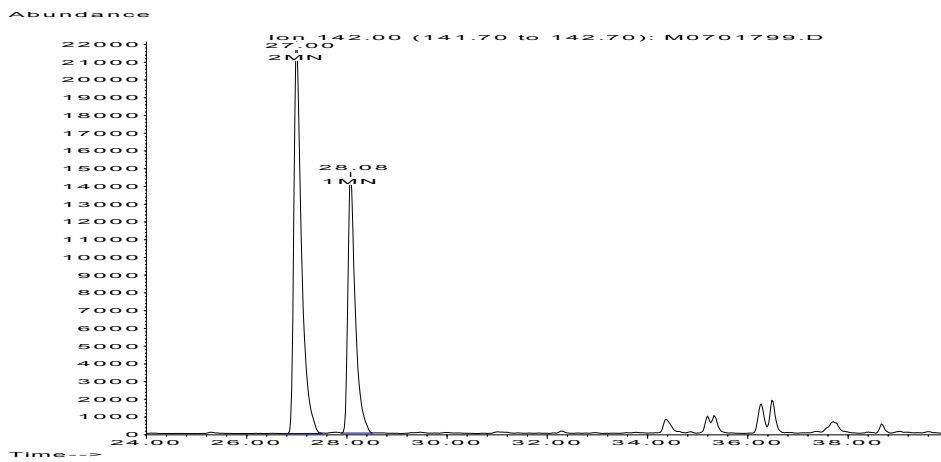
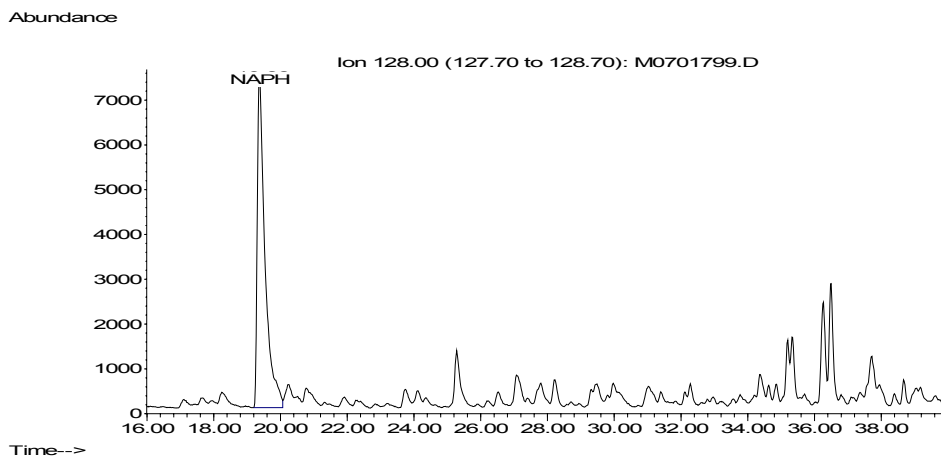
- Fenantrenos

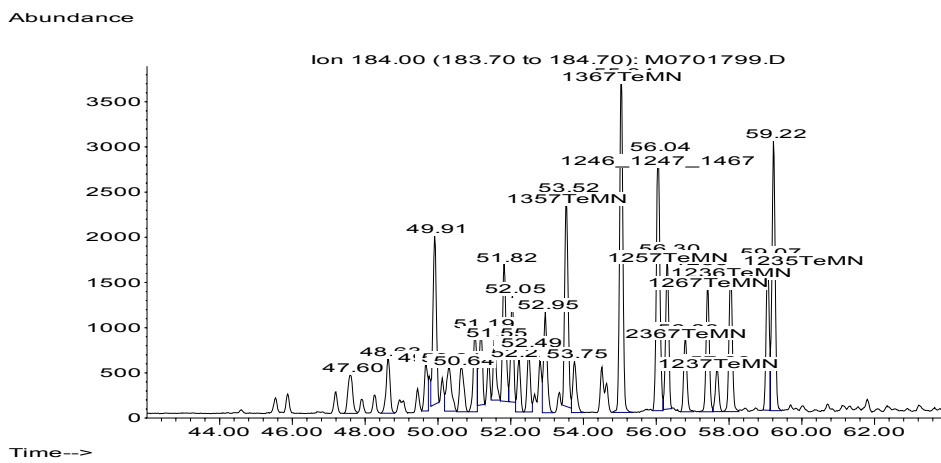
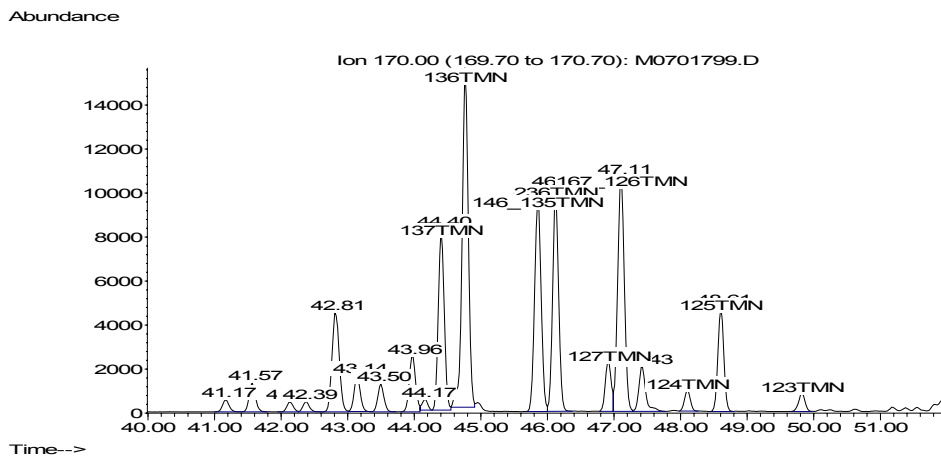
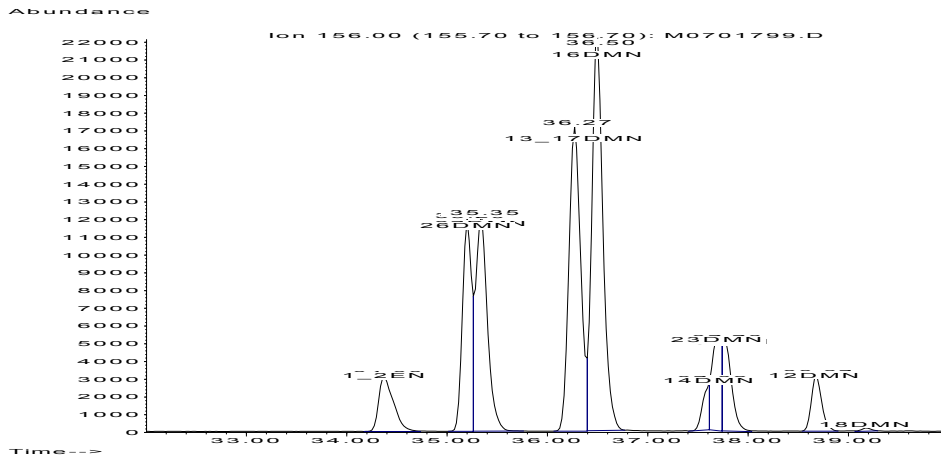


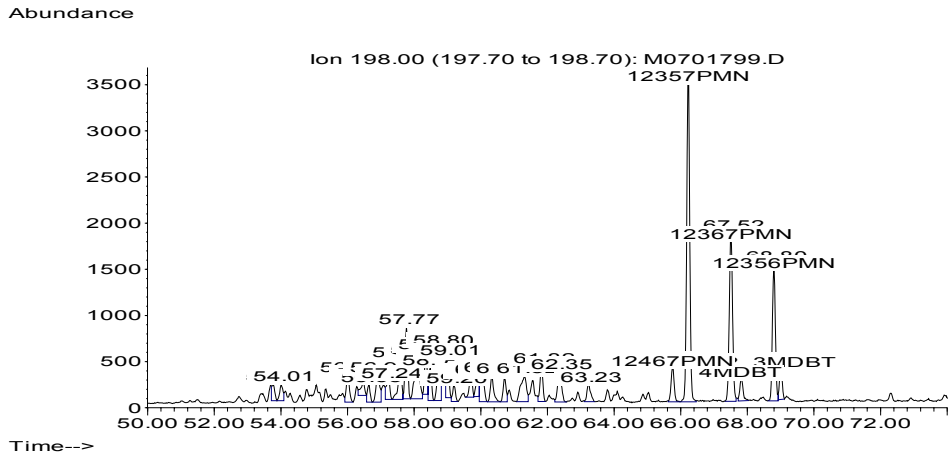


Amostra 7 FLASH

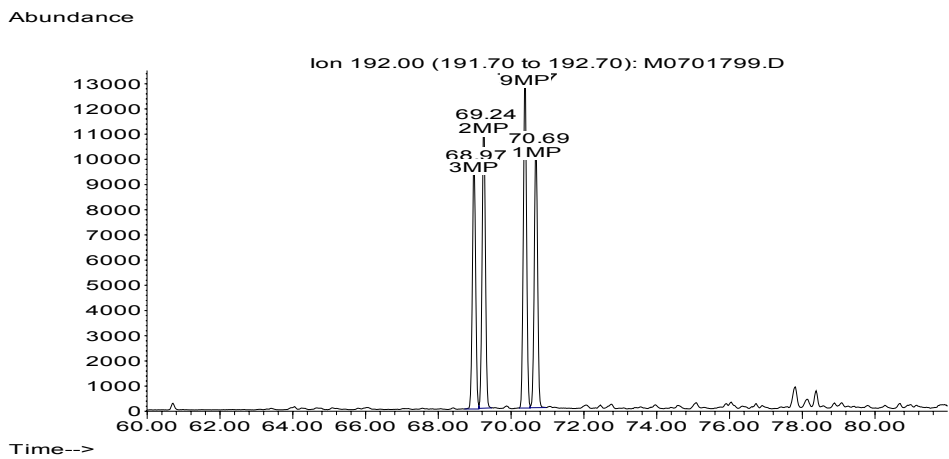
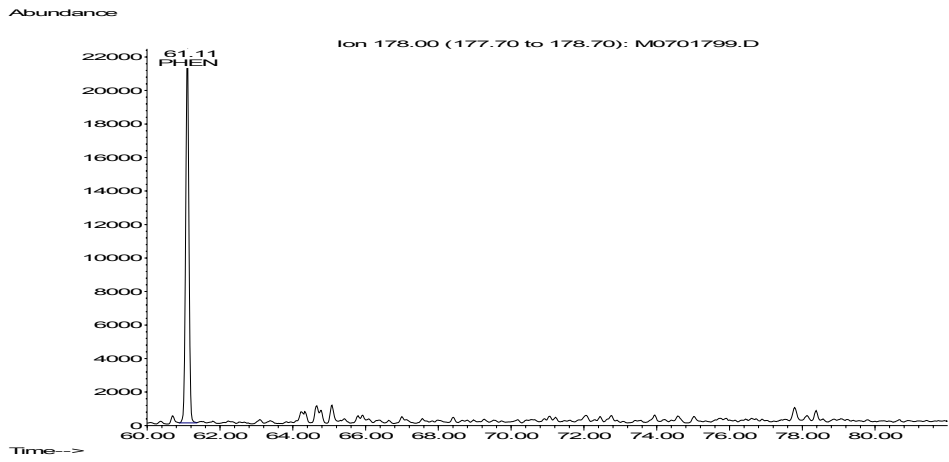
- Naftalenos

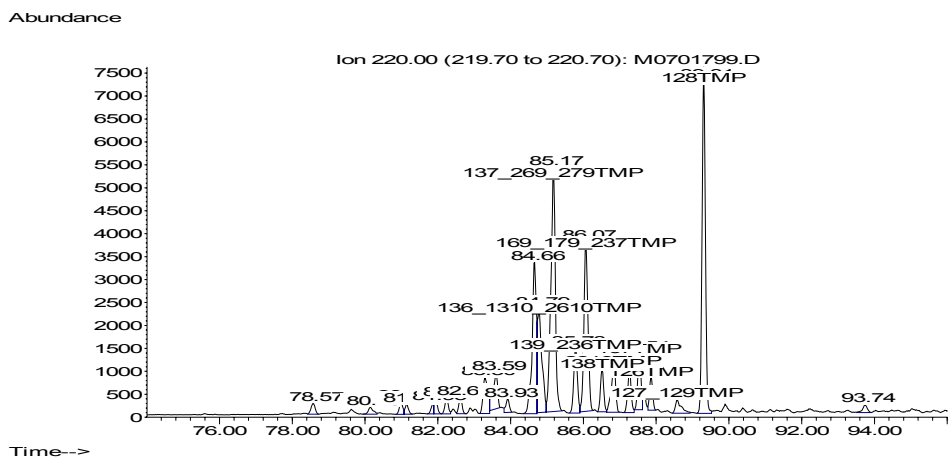
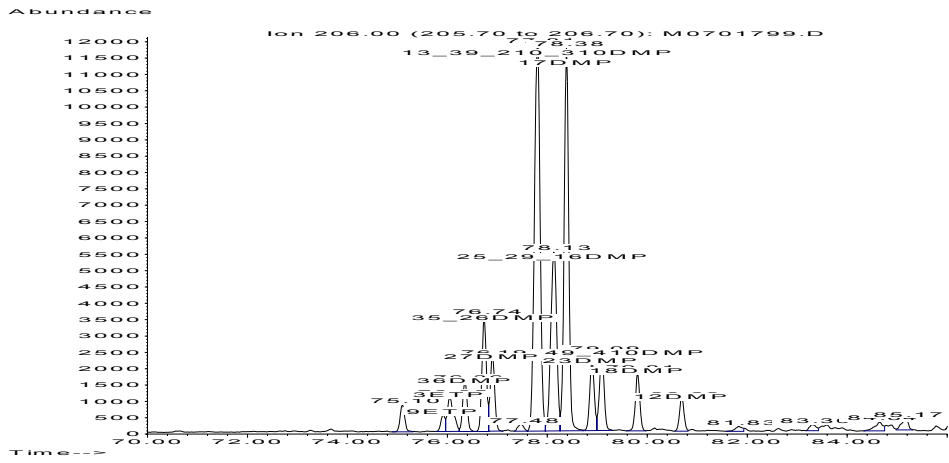






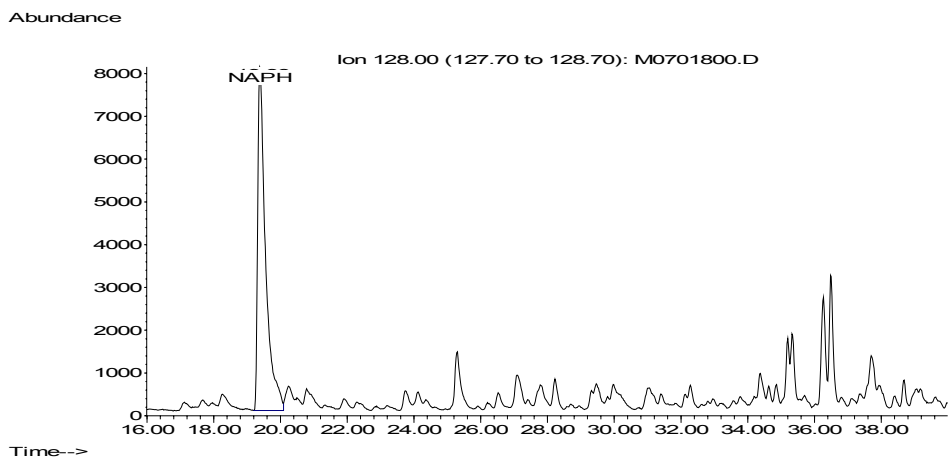
- Fenantrenos

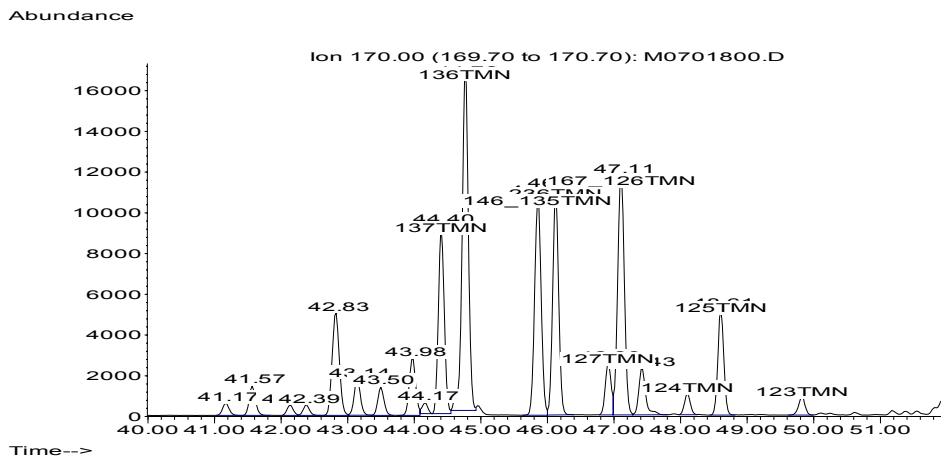
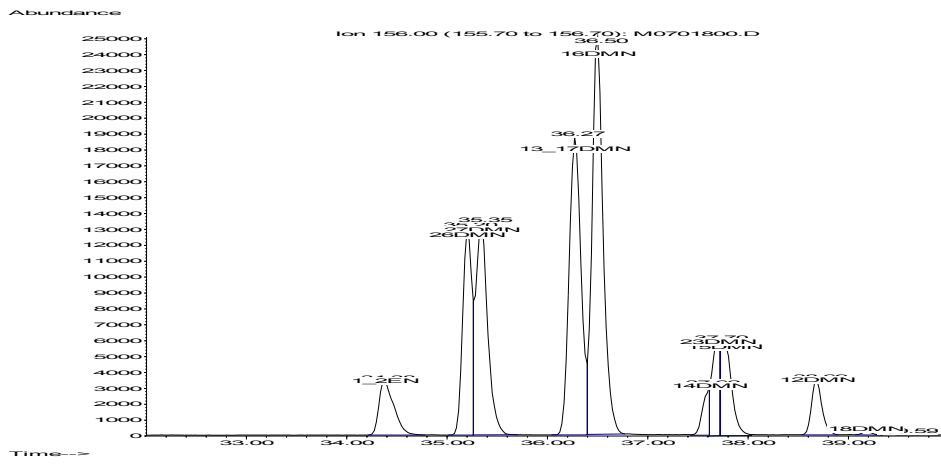
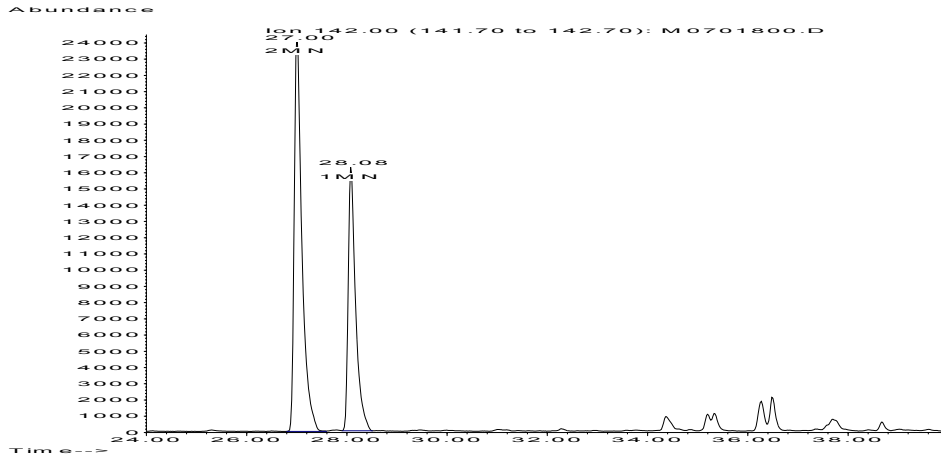


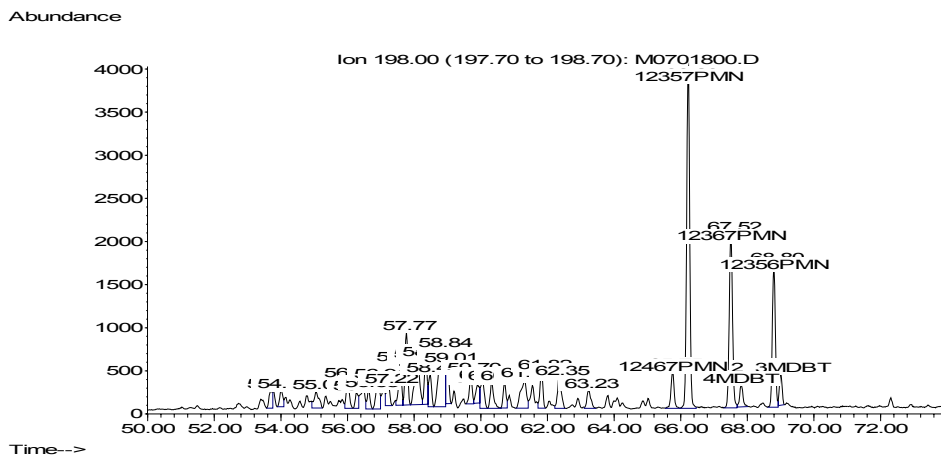
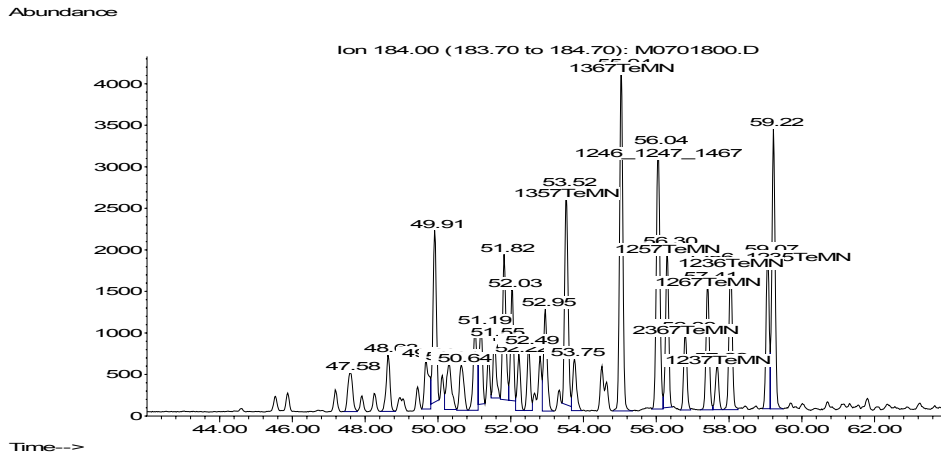


Amostra 8 FLASH

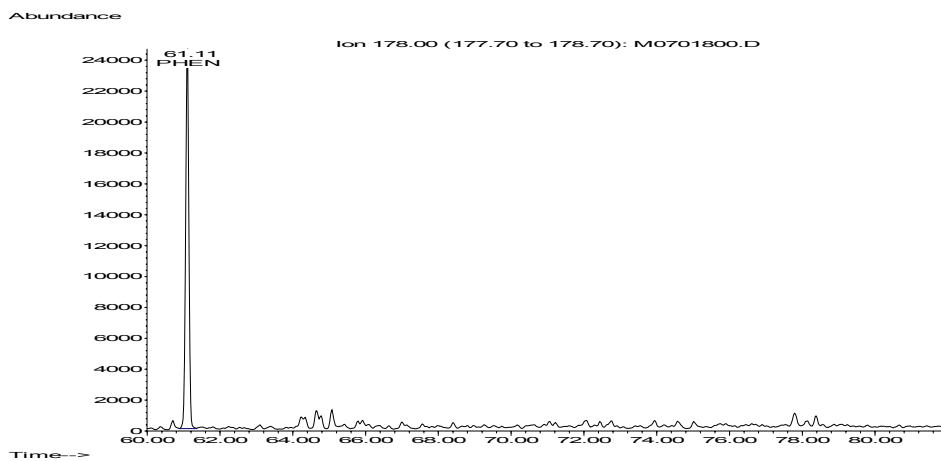
- Naftalenos





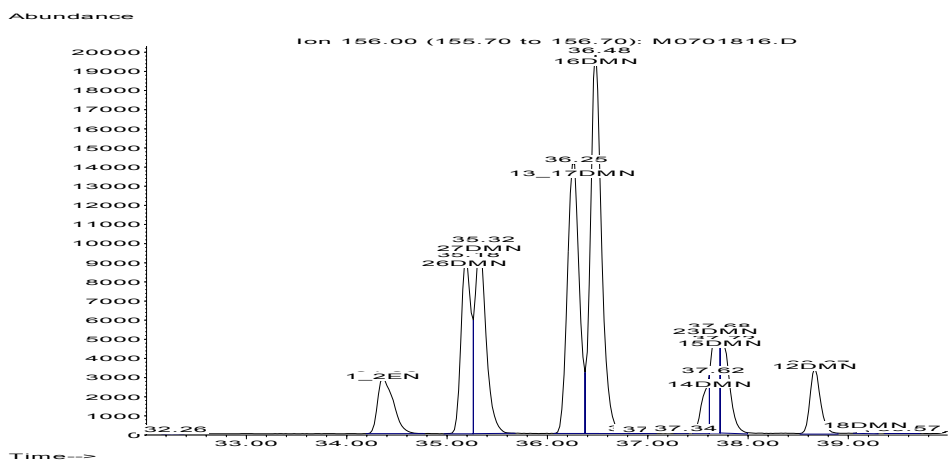
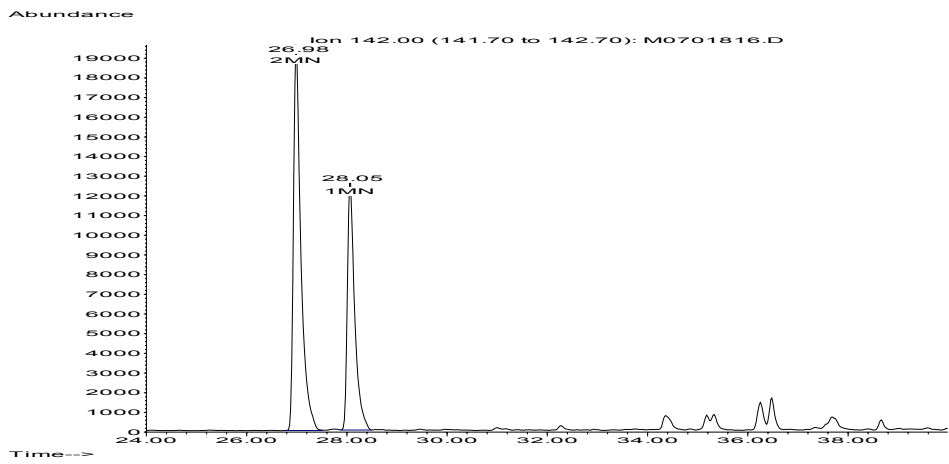
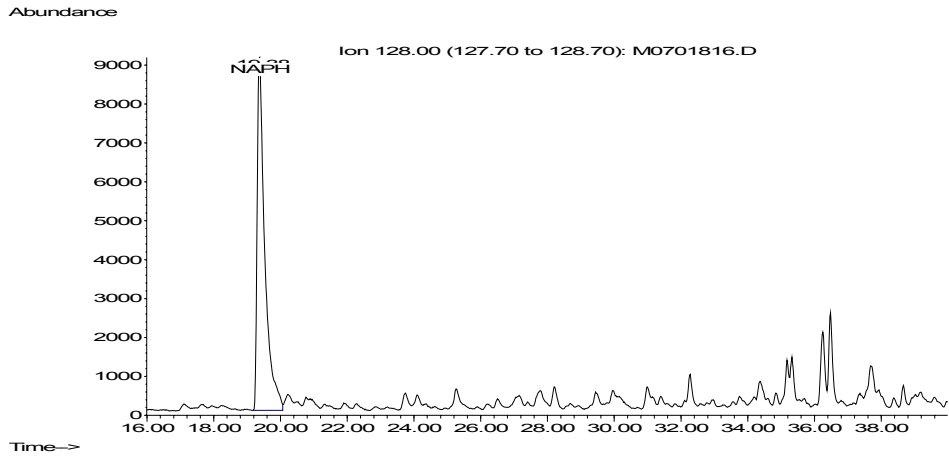


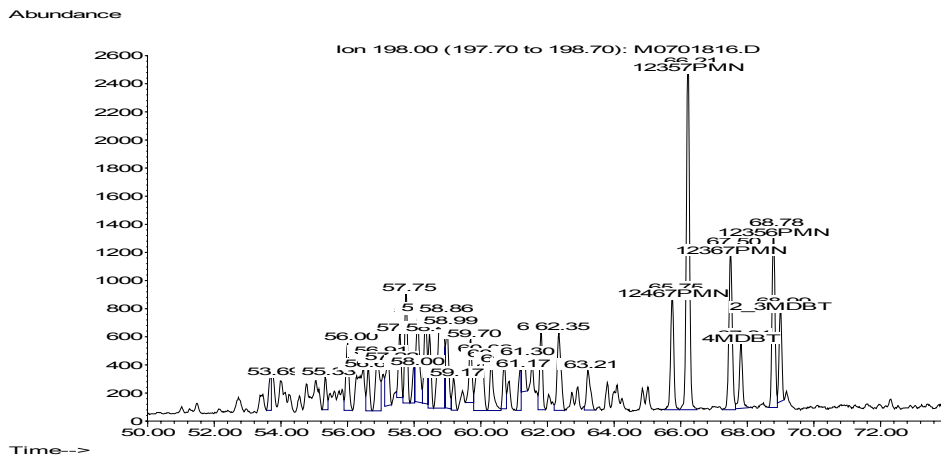
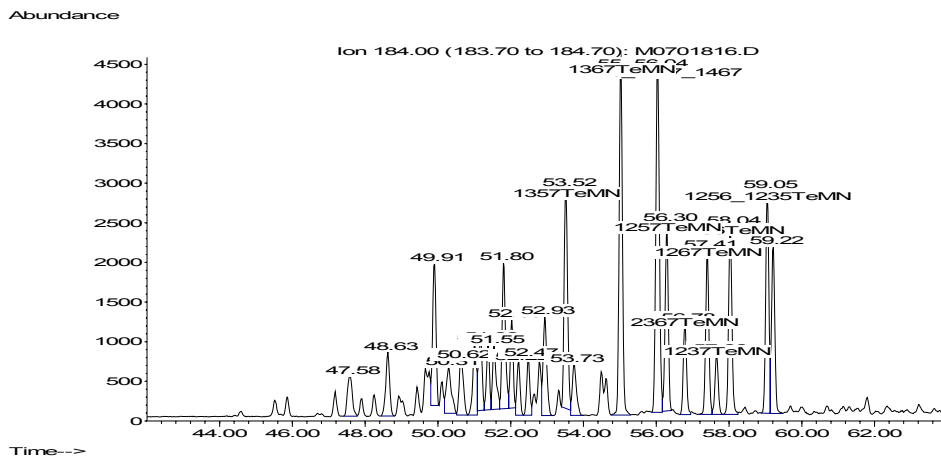
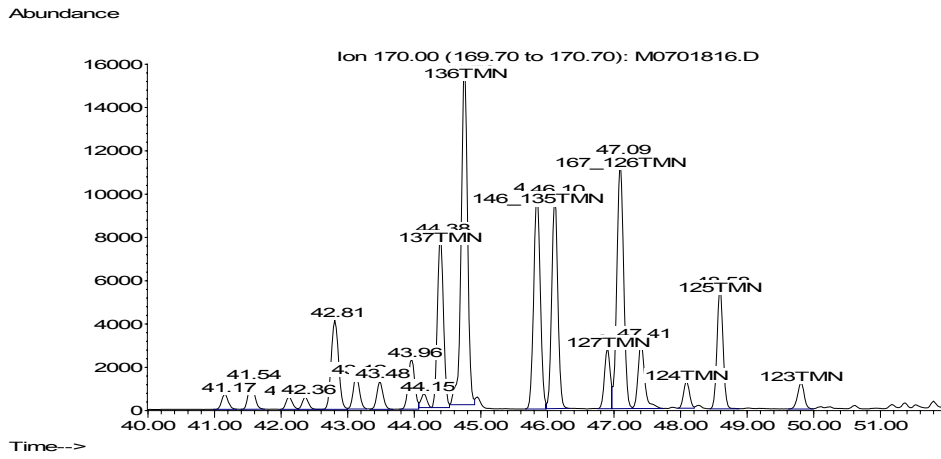
- Fenantrenos



Amostra 11 FLASH

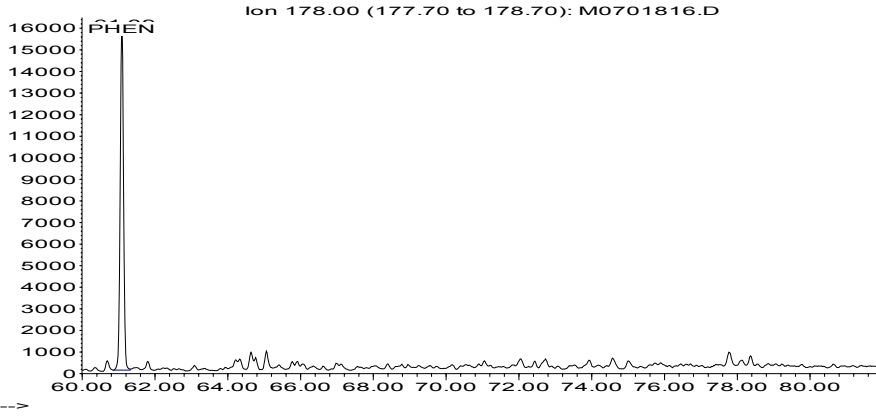
- Naftalenos



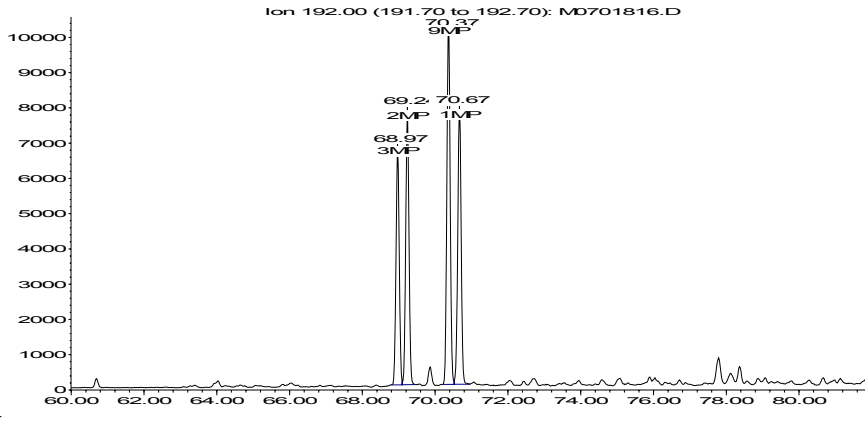


- Fenantrenos

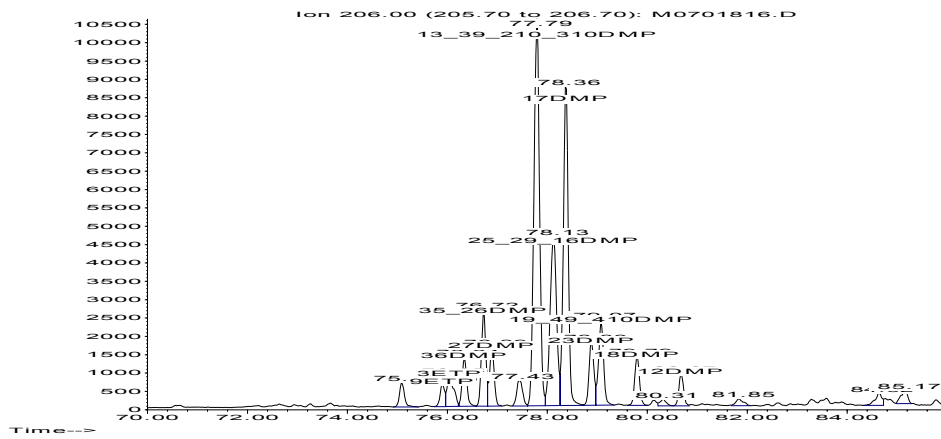
Abundance

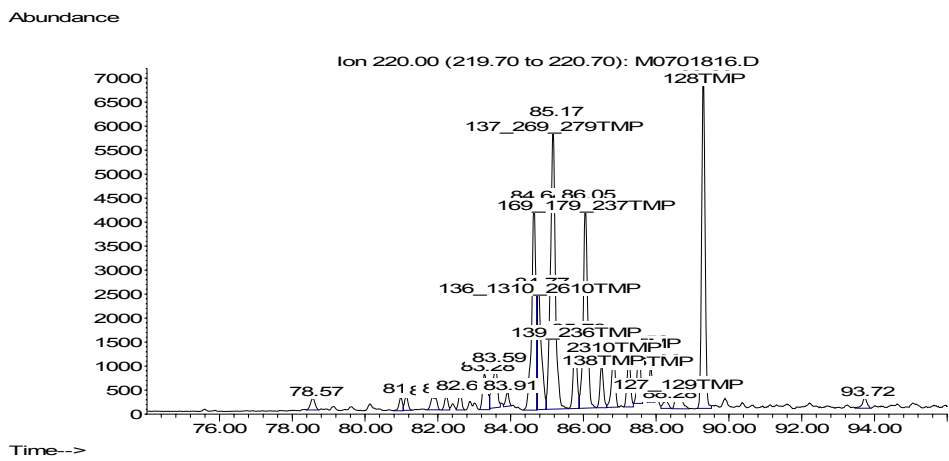


Abundance



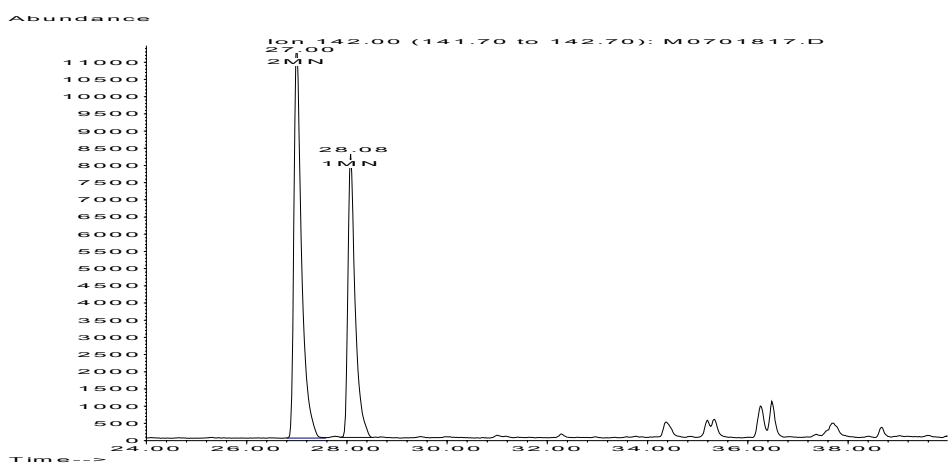
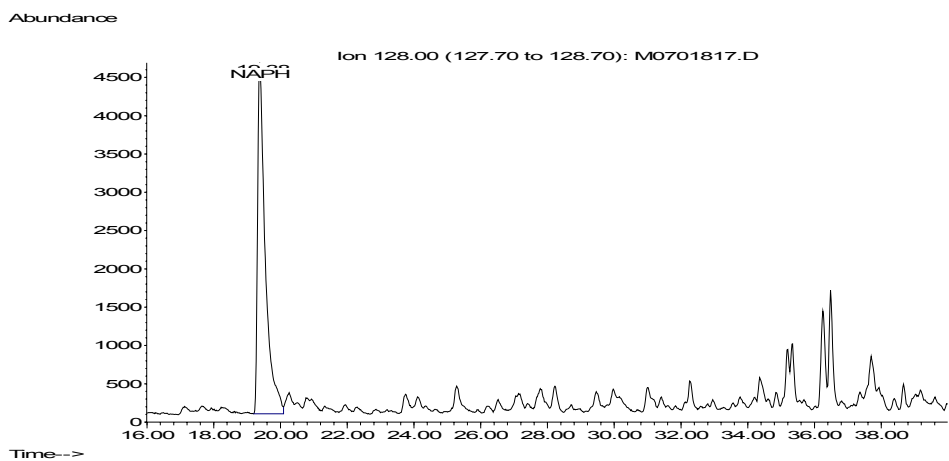
Abundance

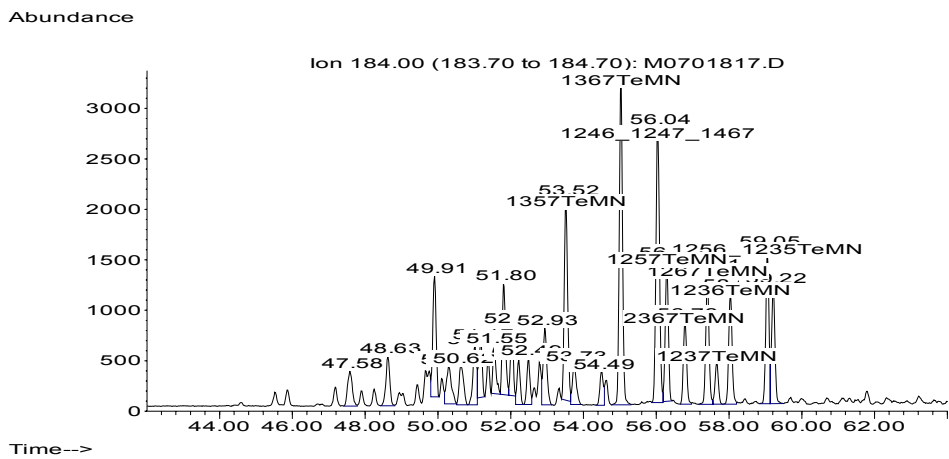
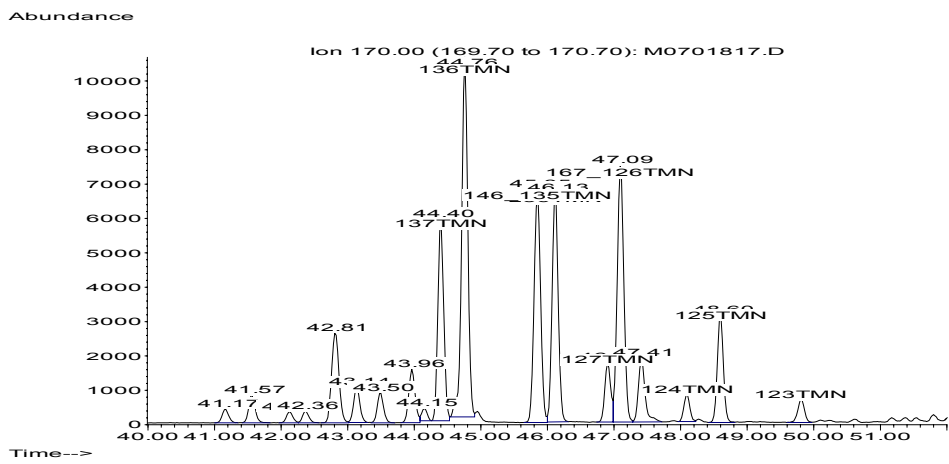
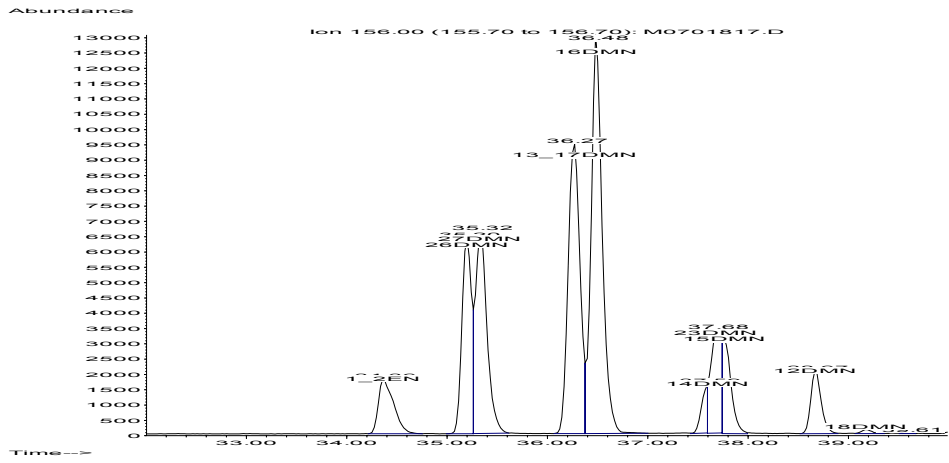




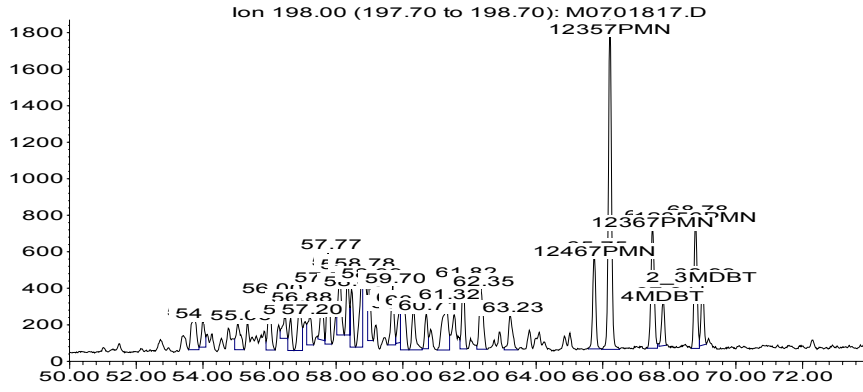
Amostra12 FLASH

- Naftalenos





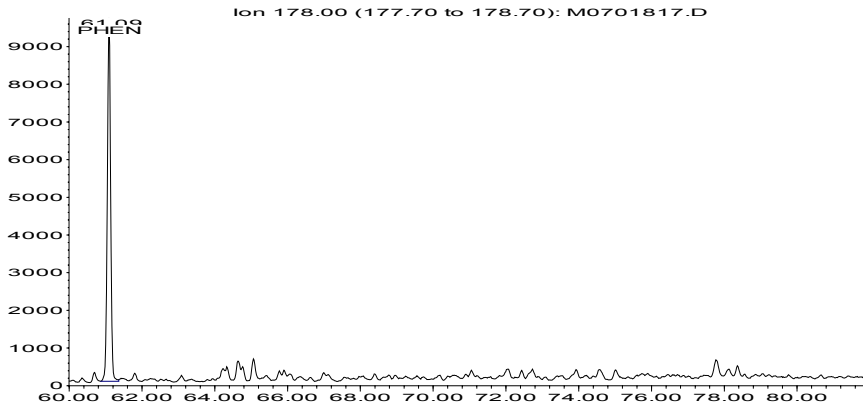
Abundance



Time-->

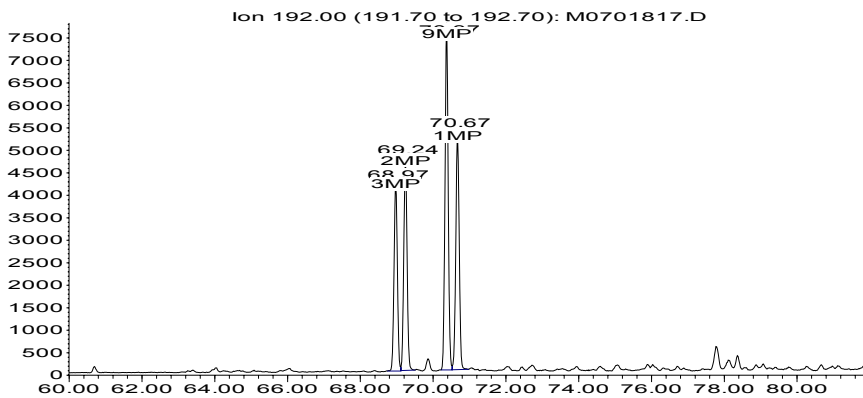
- Fenantrenos

Abundance

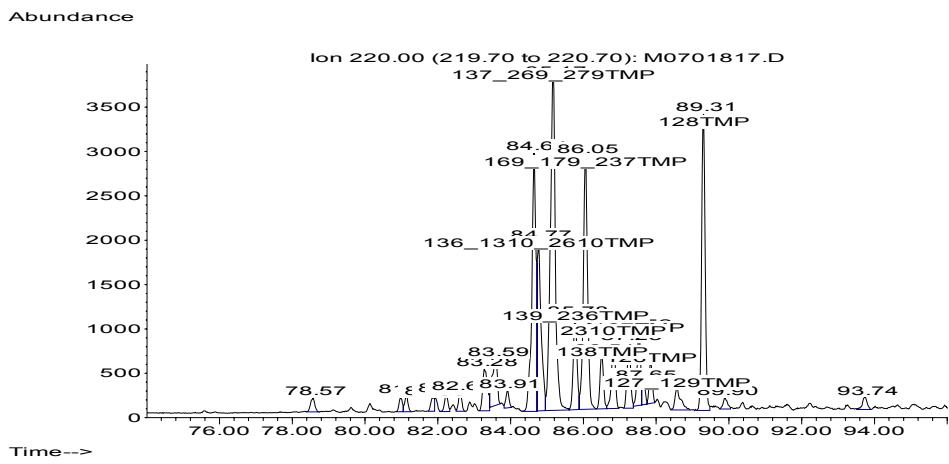
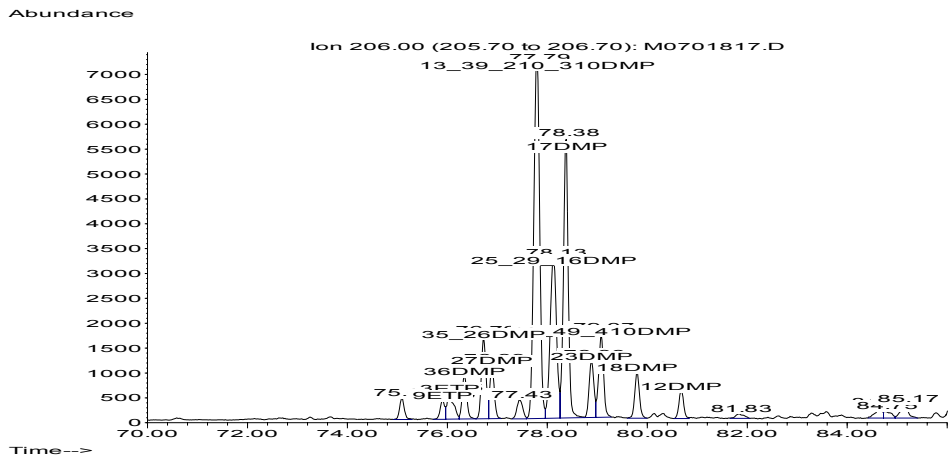


Time-->

Abundance

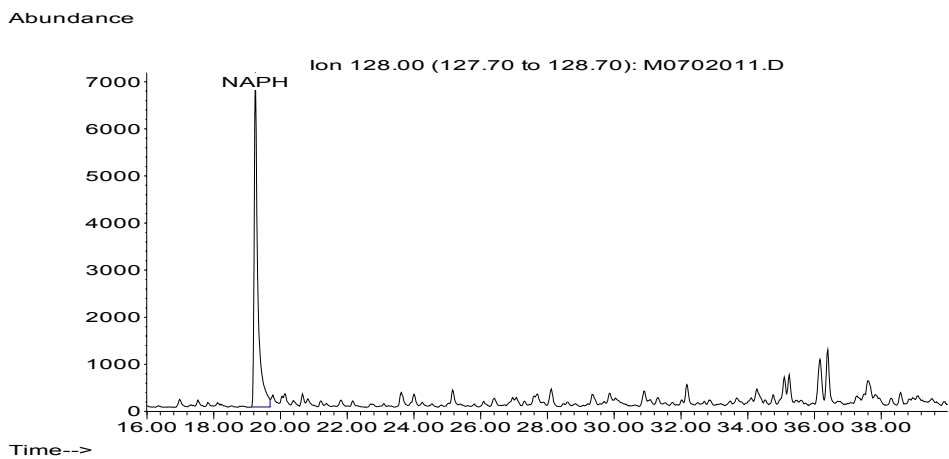


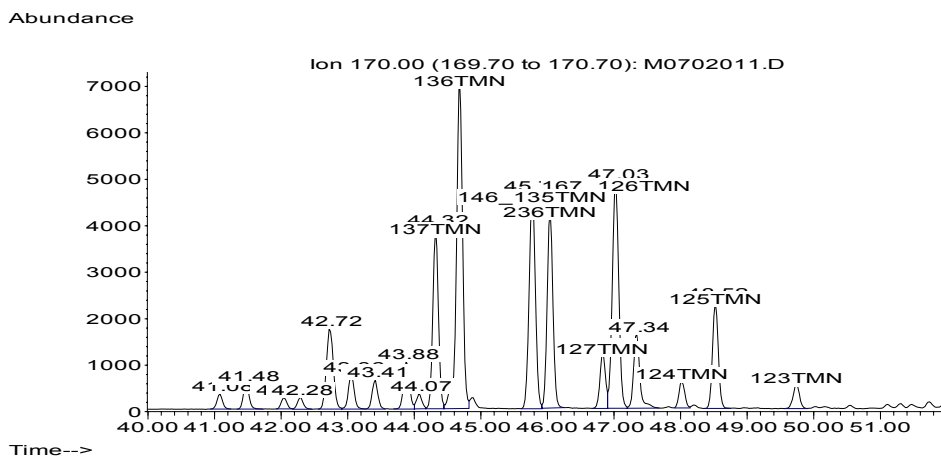
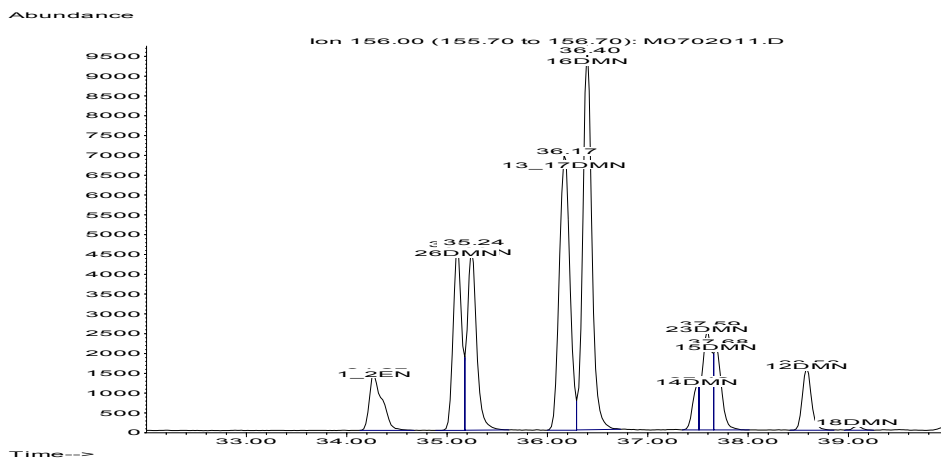
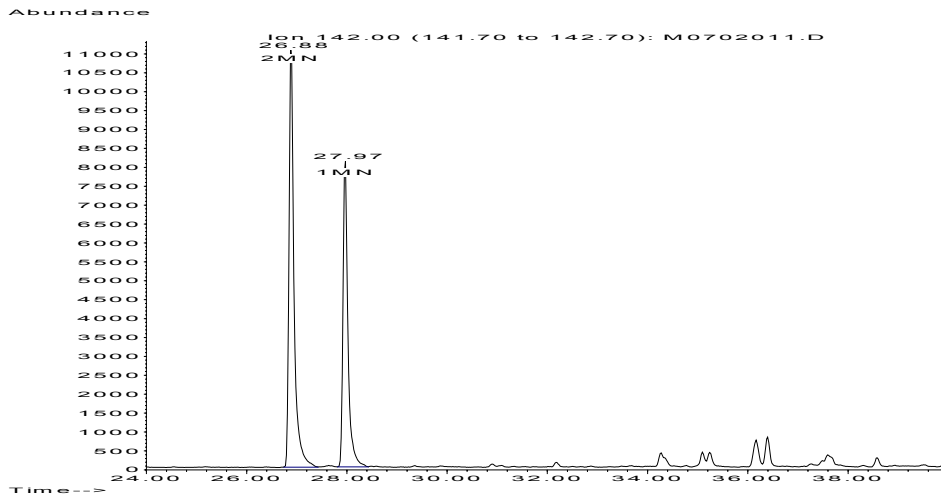
Time-->

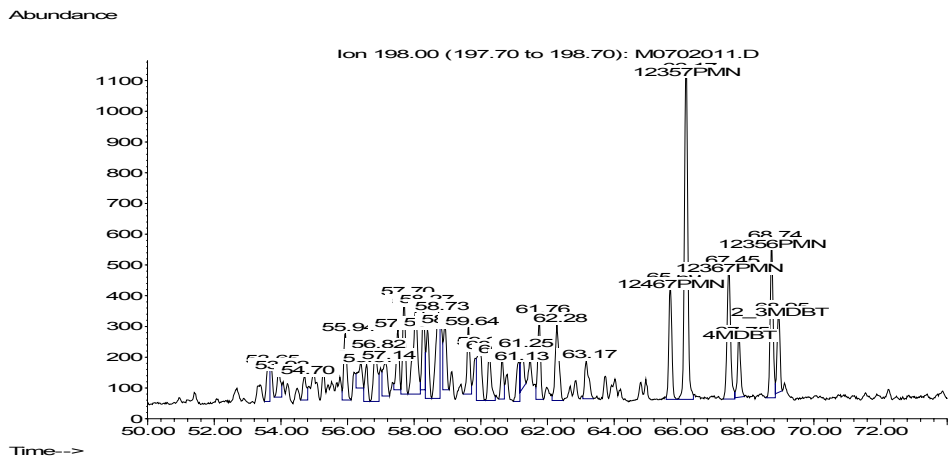
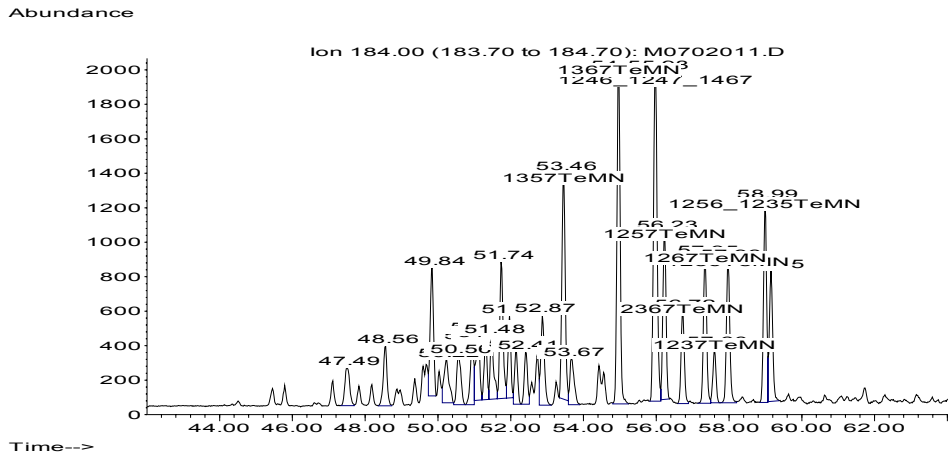


Amostra 18 FLASH

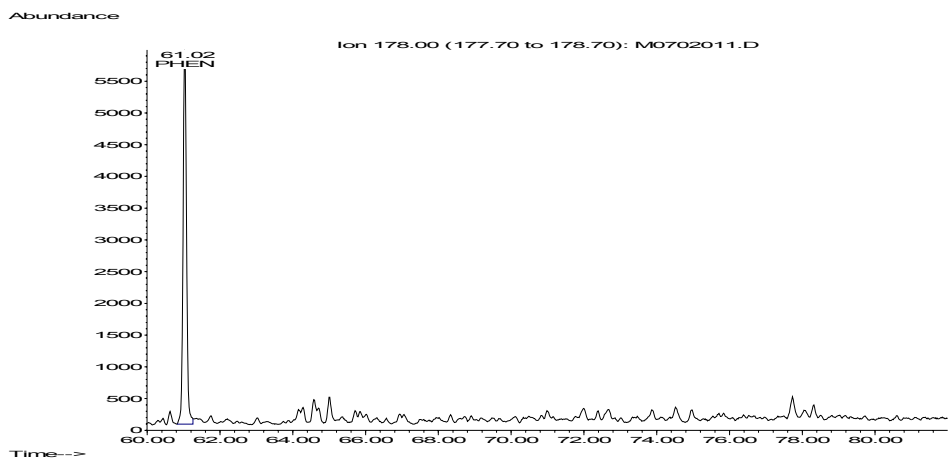
- Naftalenos

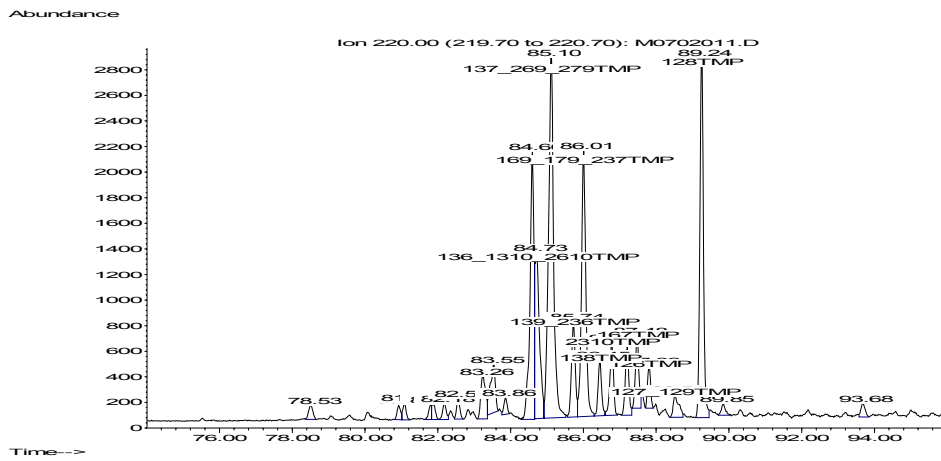
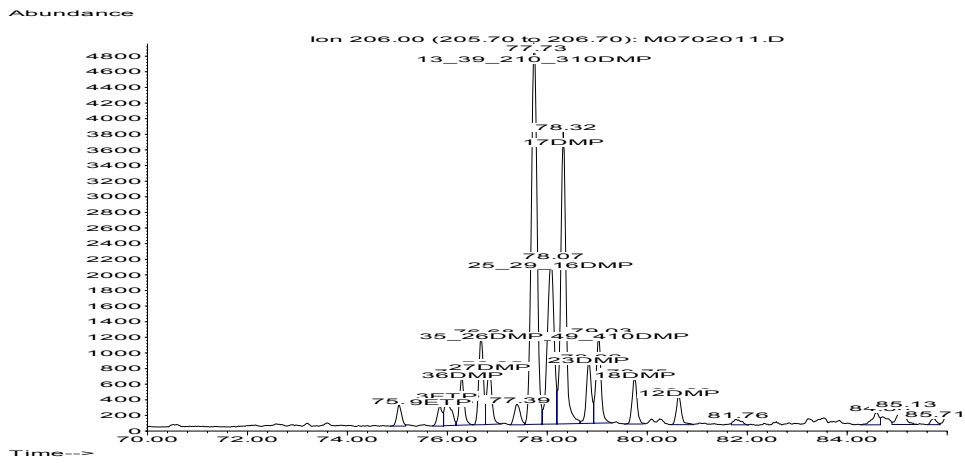
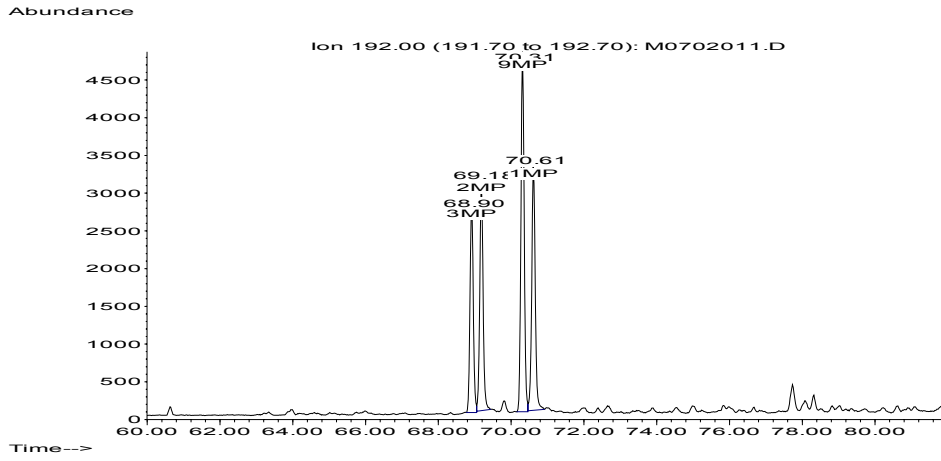






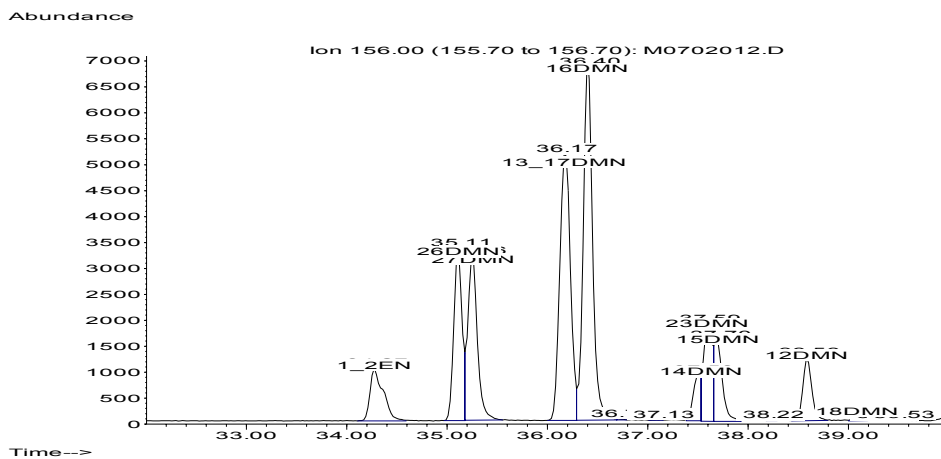
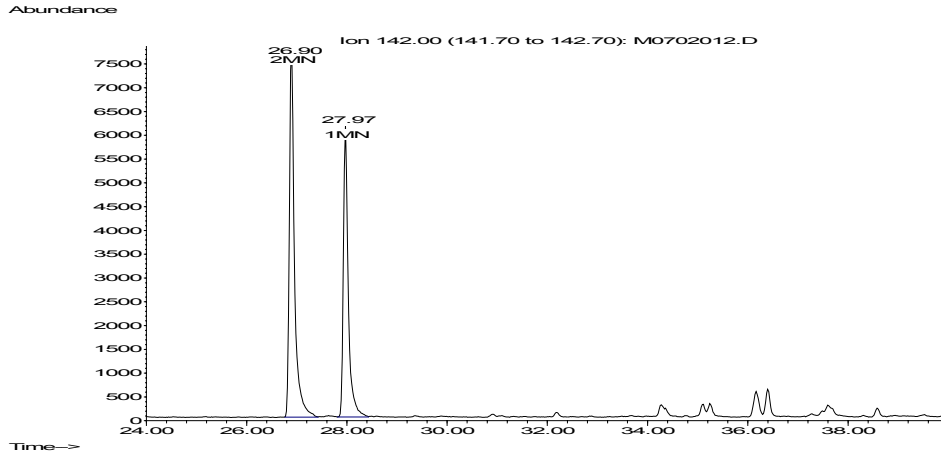
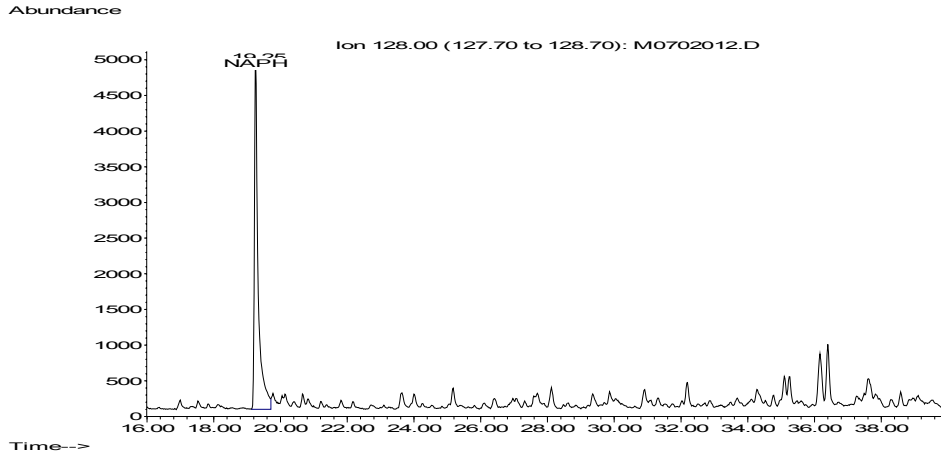
- Fenantrenos

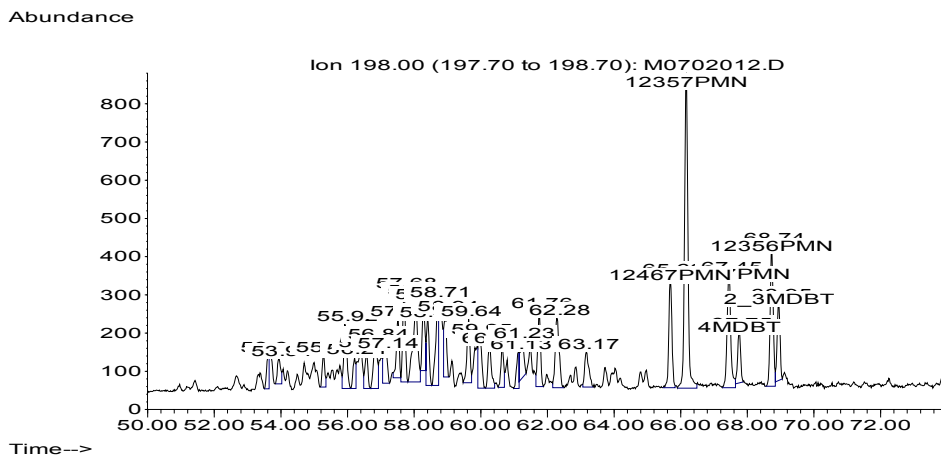
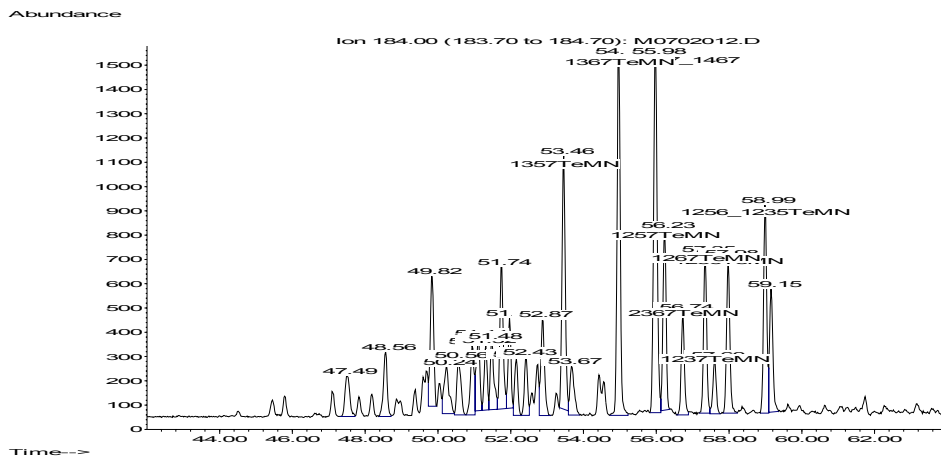
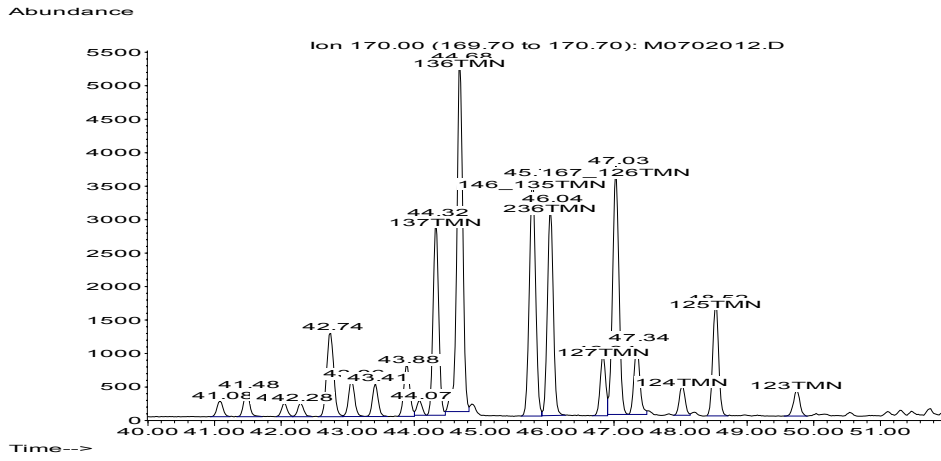




Amostra 18 PURGA

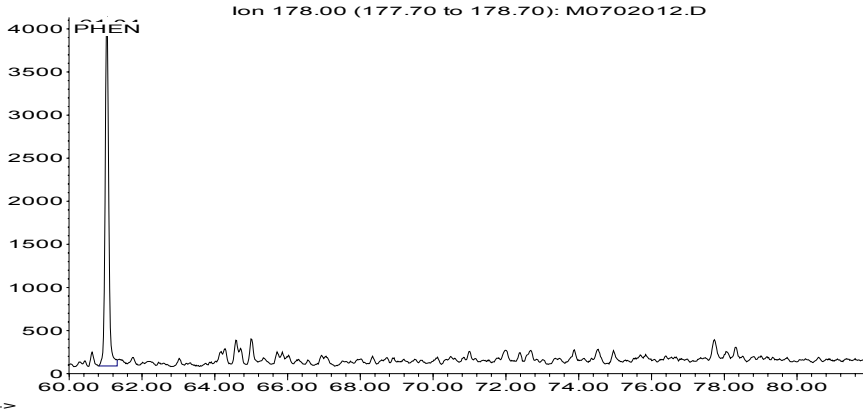
- Naftalenos



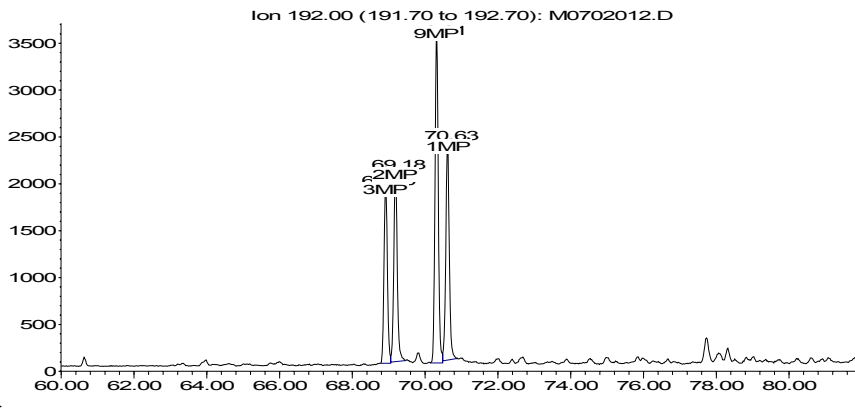


- Fenantrenos

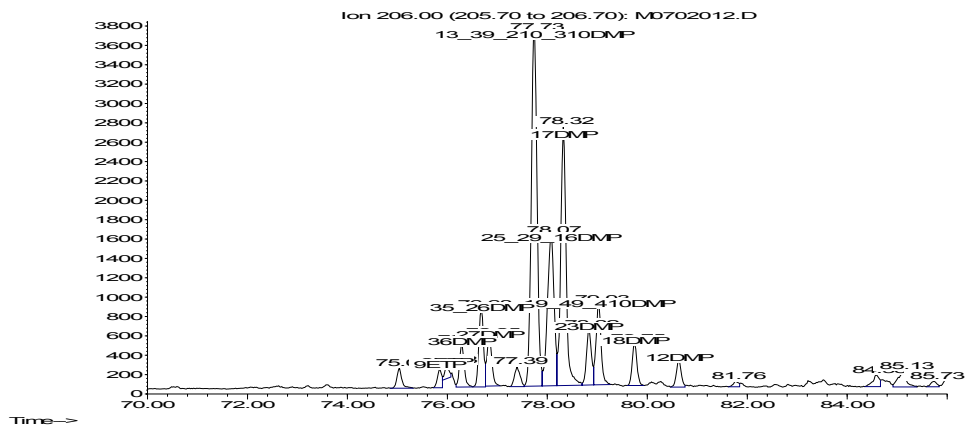
Abundance

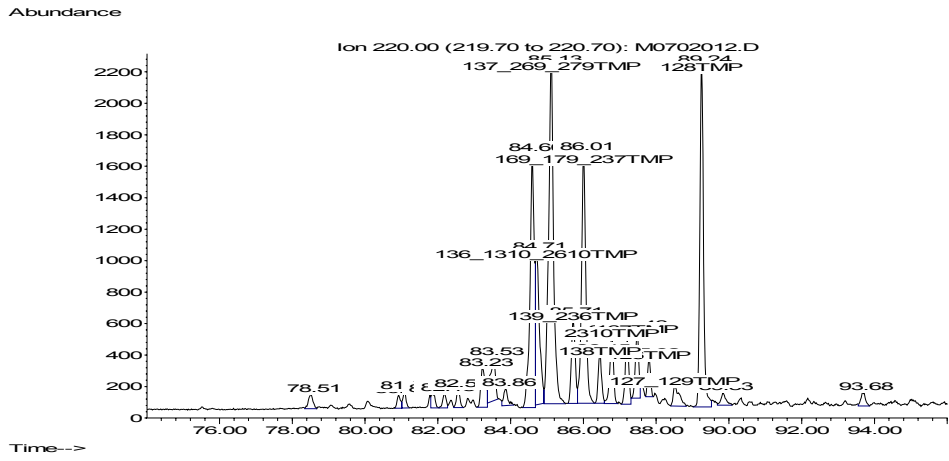


Abundance



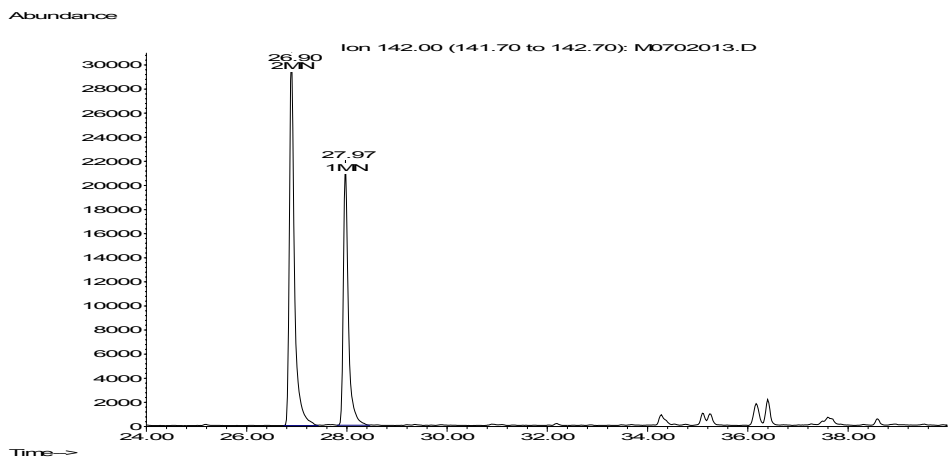
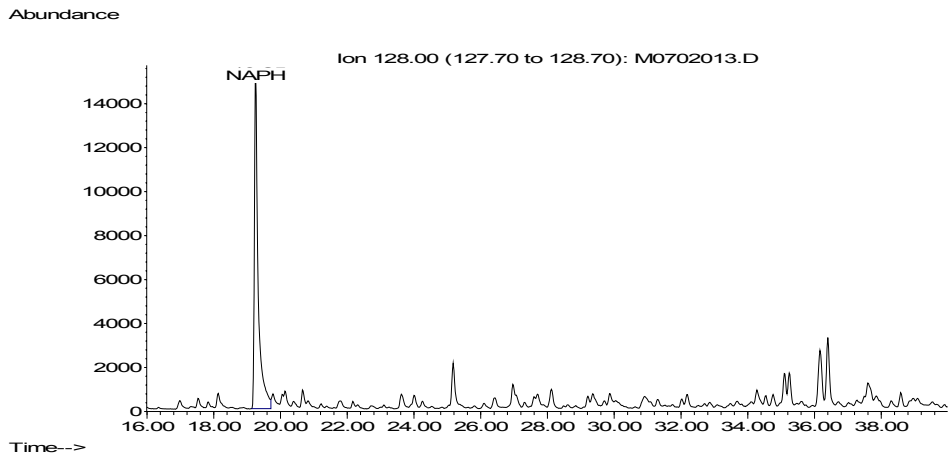
Abundance

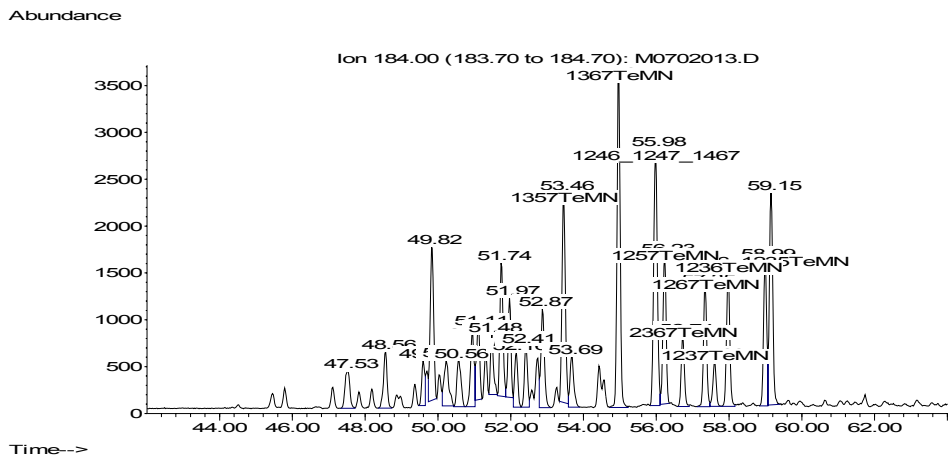
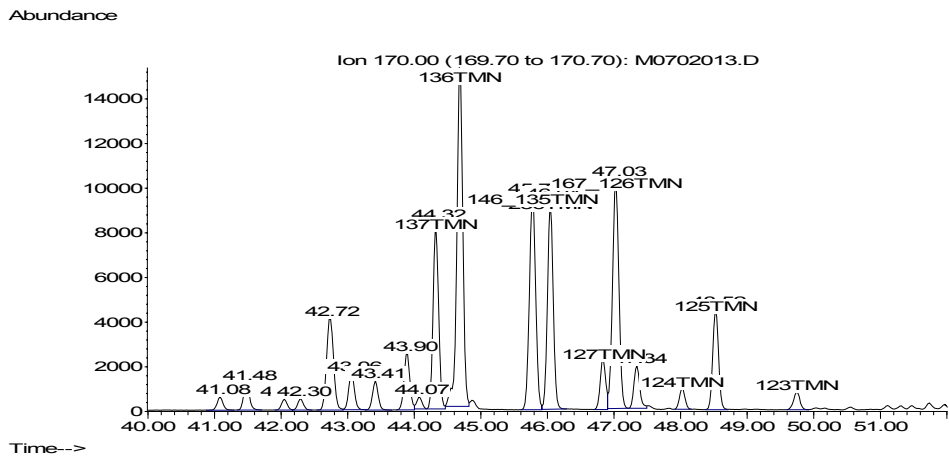
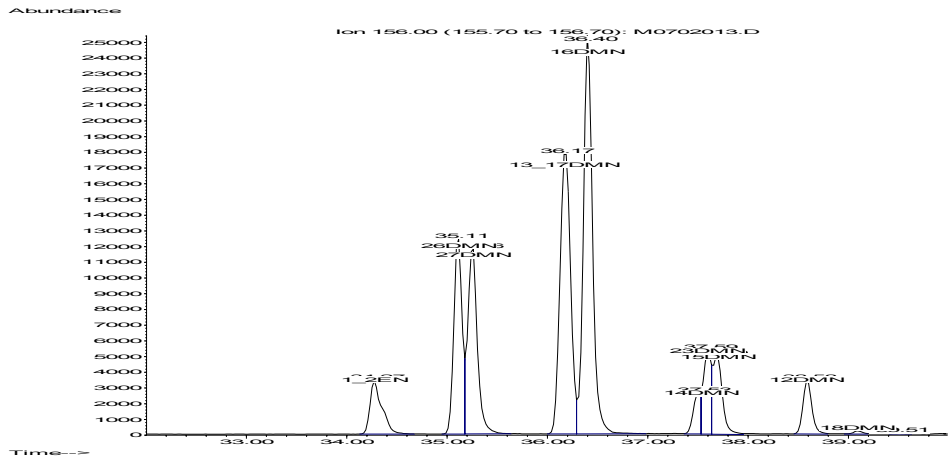


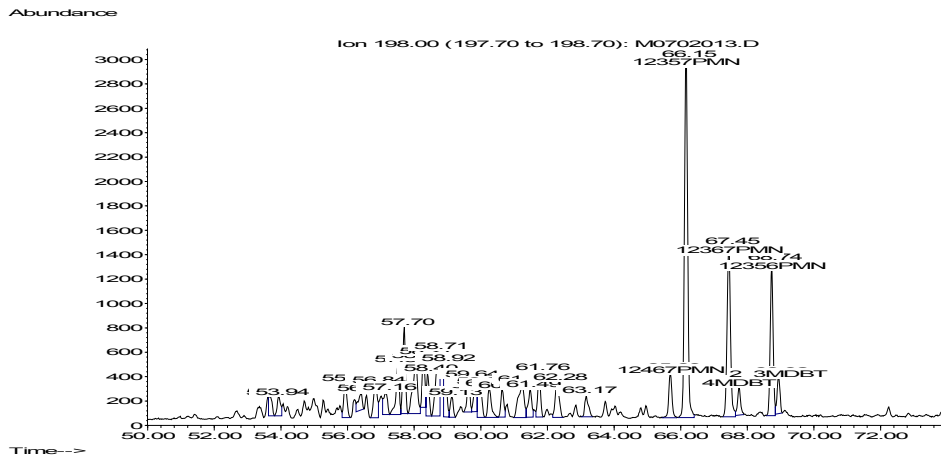


Amostra 19 FLASH

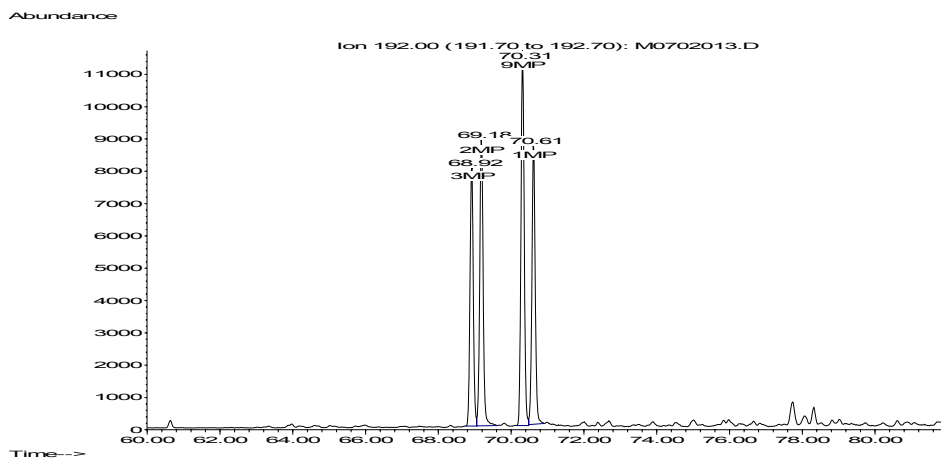
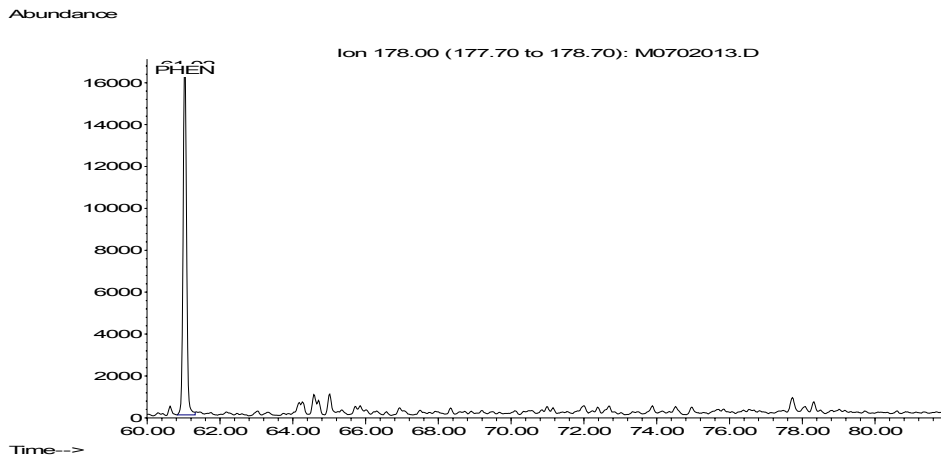
- Naftalenos

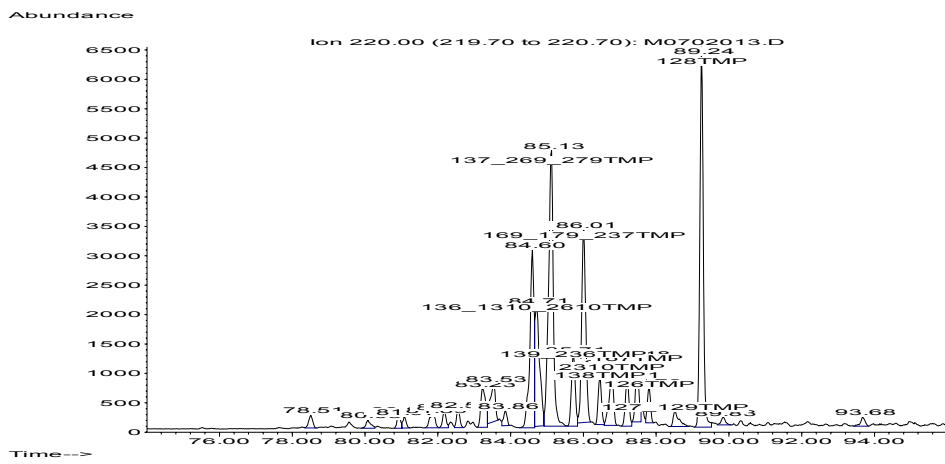
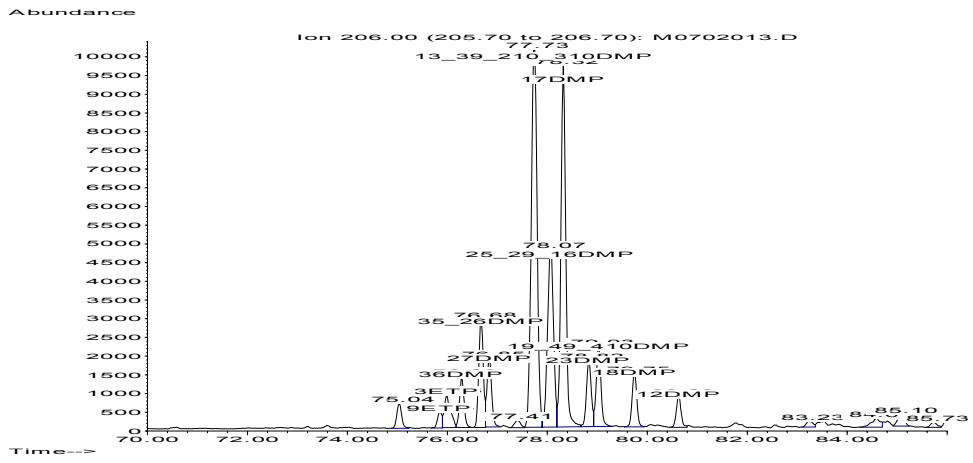






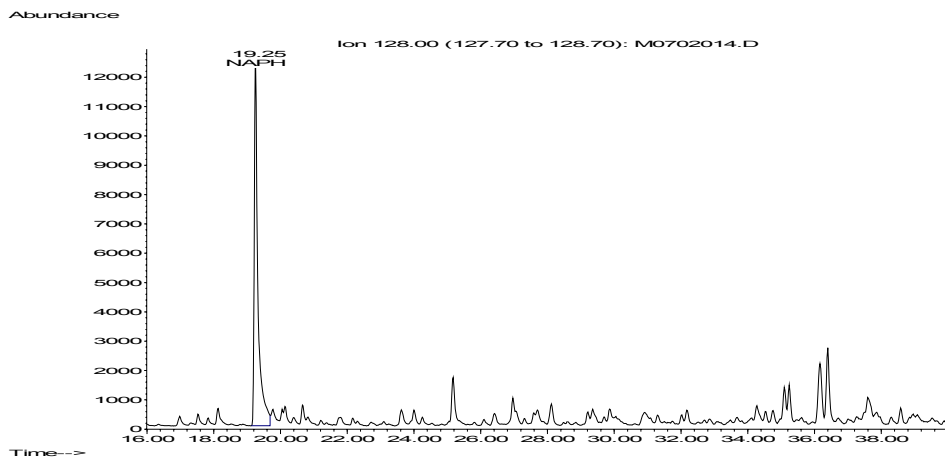
- Fenantrenos

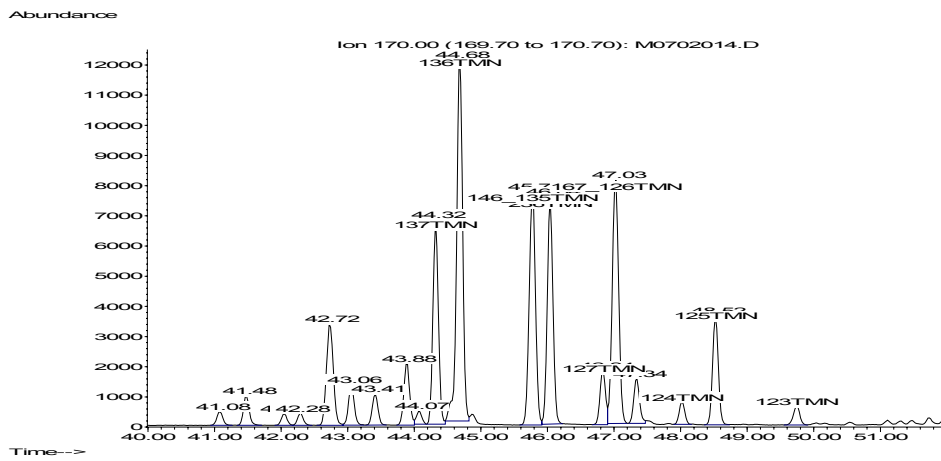
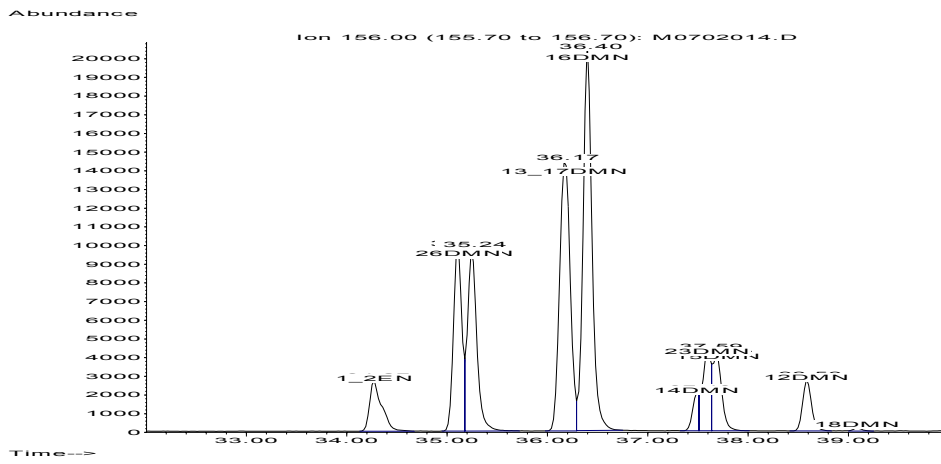
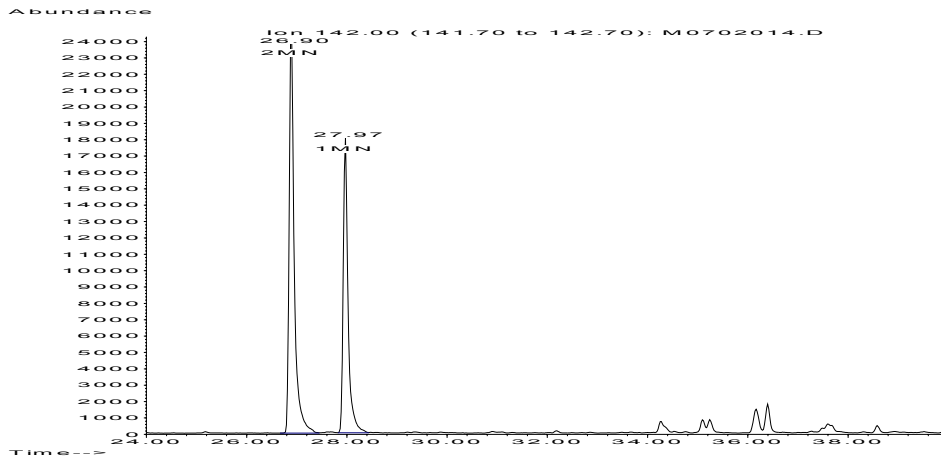


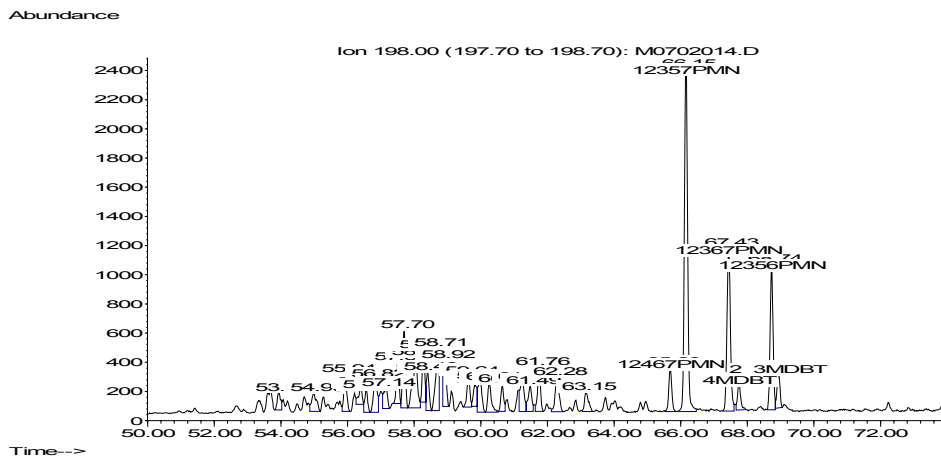
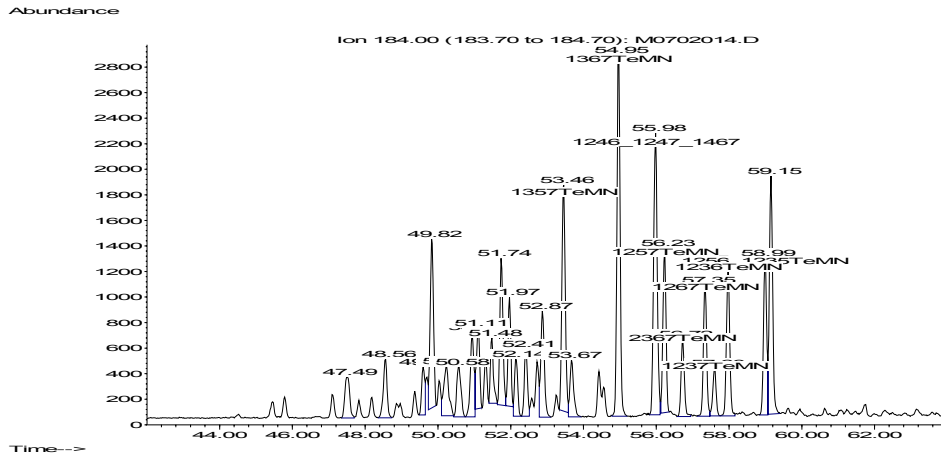


Amostra 19 PURGA

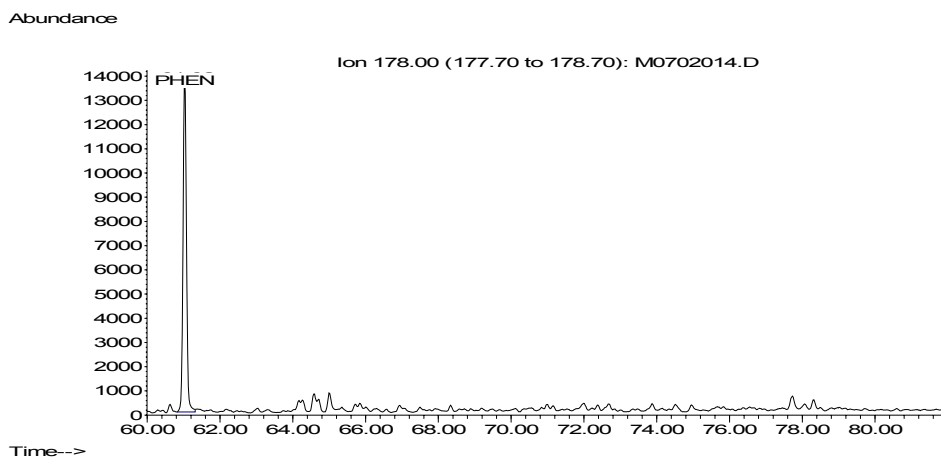
- Naftalenos

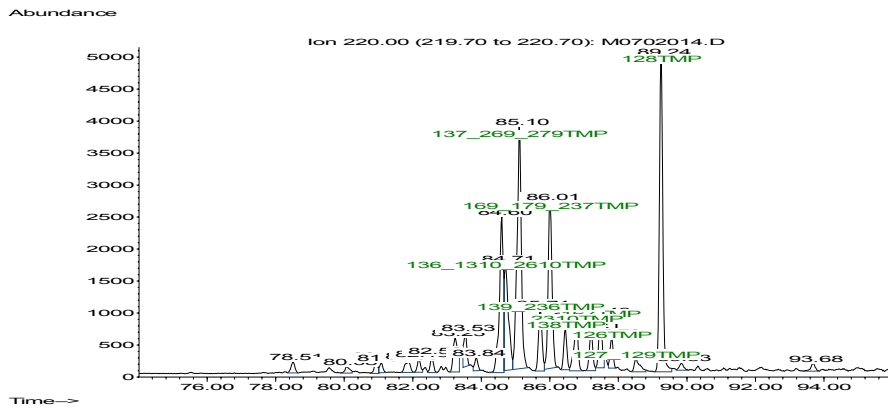
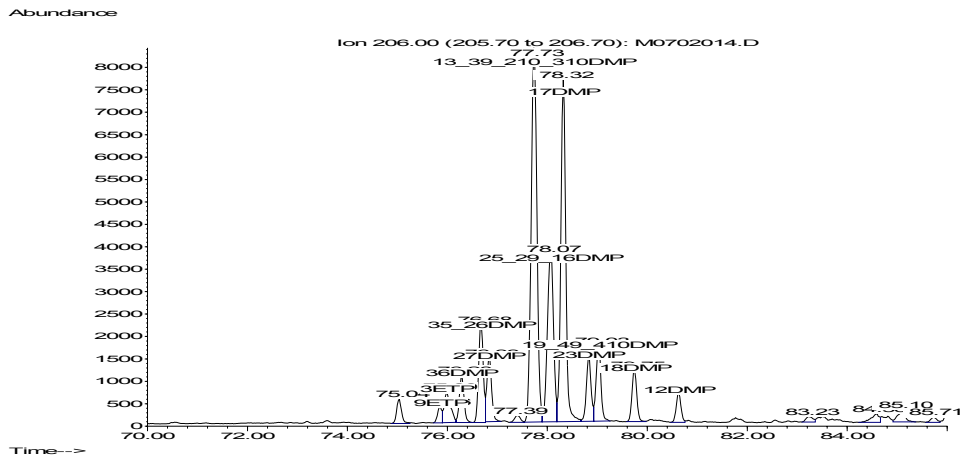
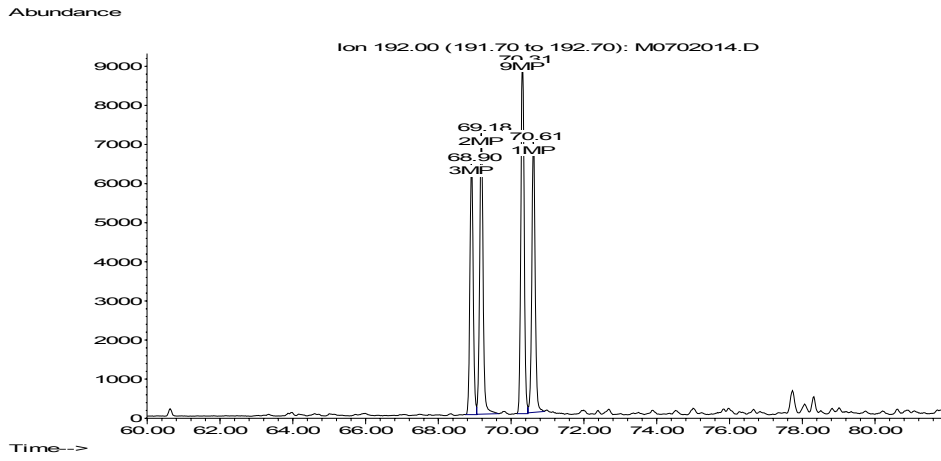






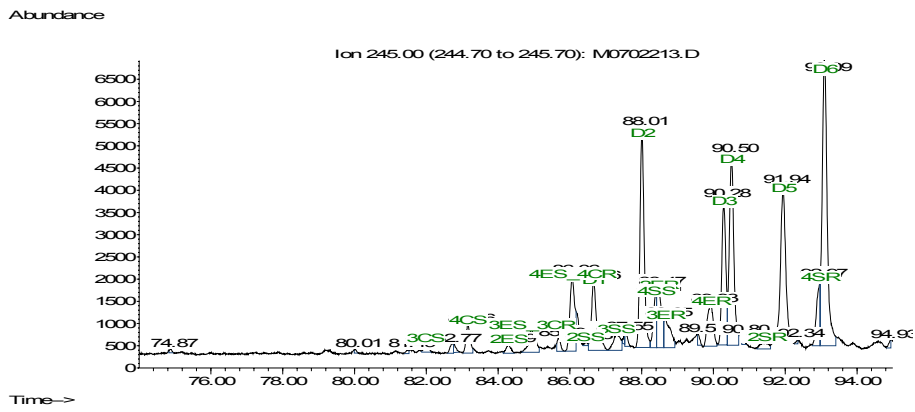
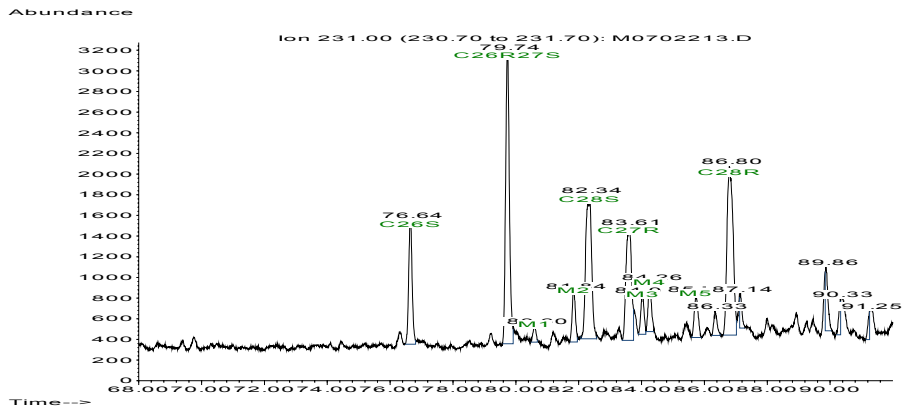
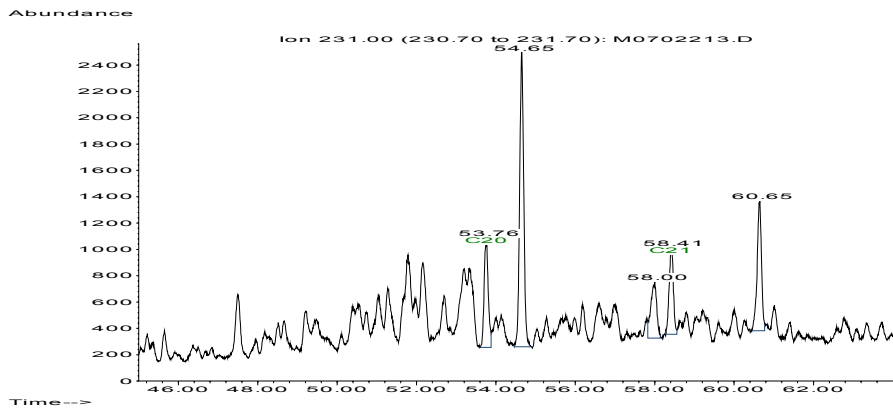
- Fenantrenos

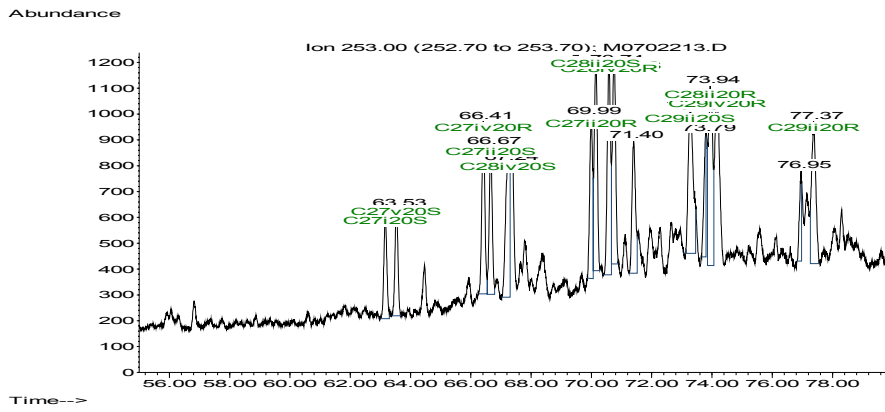




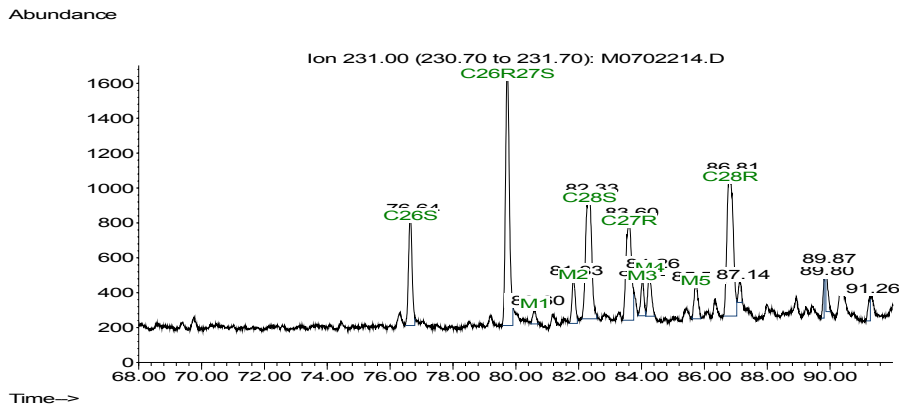
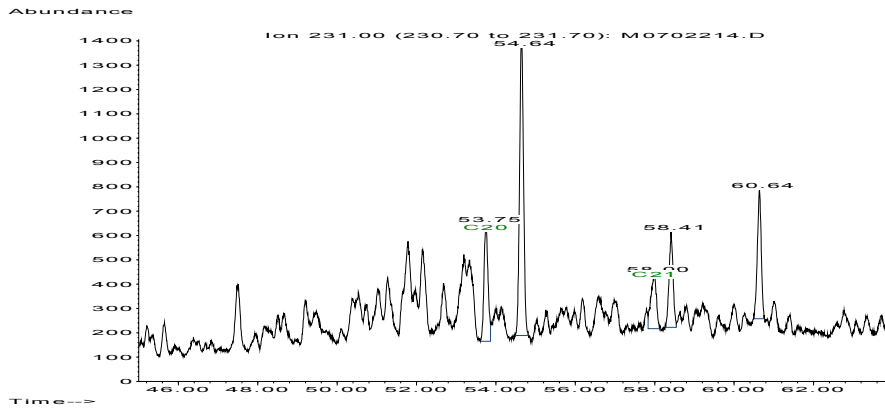
ANEXO IV
Cromatogramas de massas dos biomarcadores aromáticos

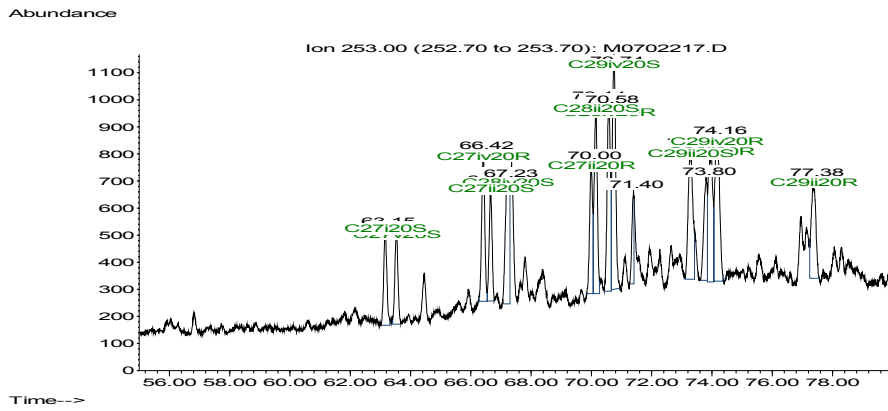
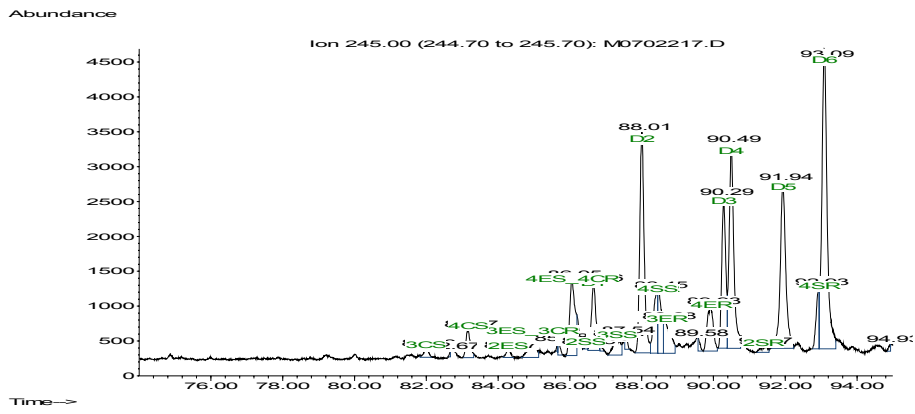
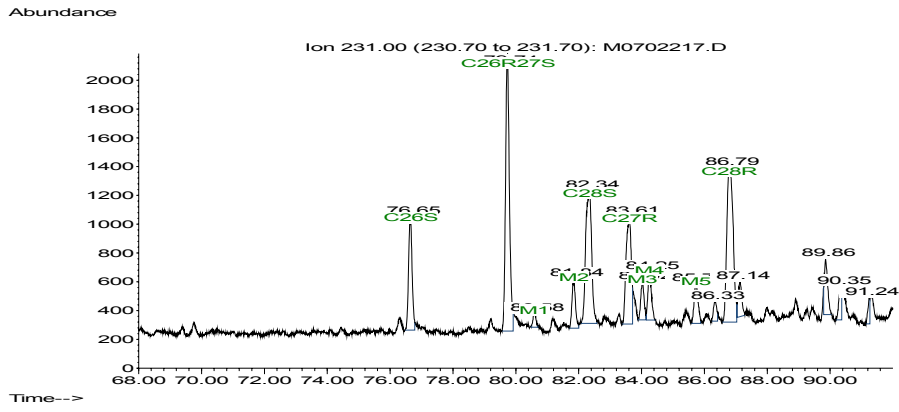
Amostra 3 FLASH





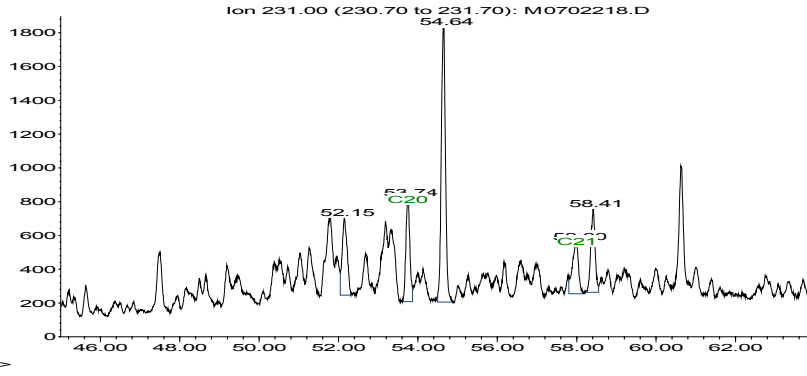
Amostra 3 PURGA



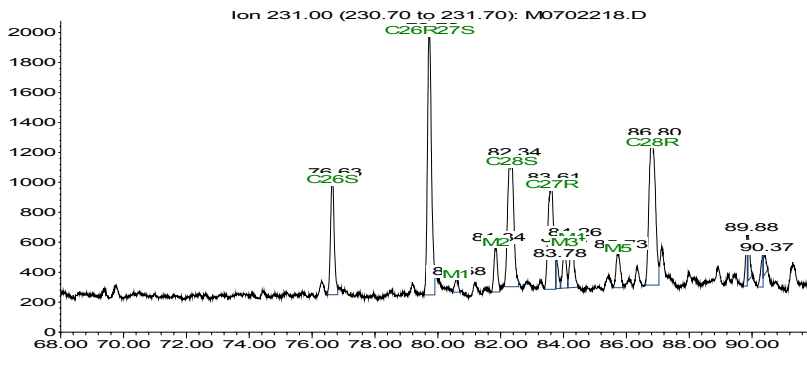


Amostra 4 PURGA

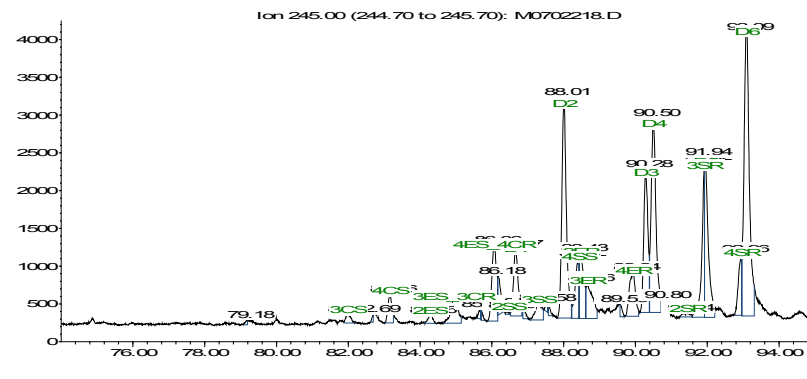
Abundance

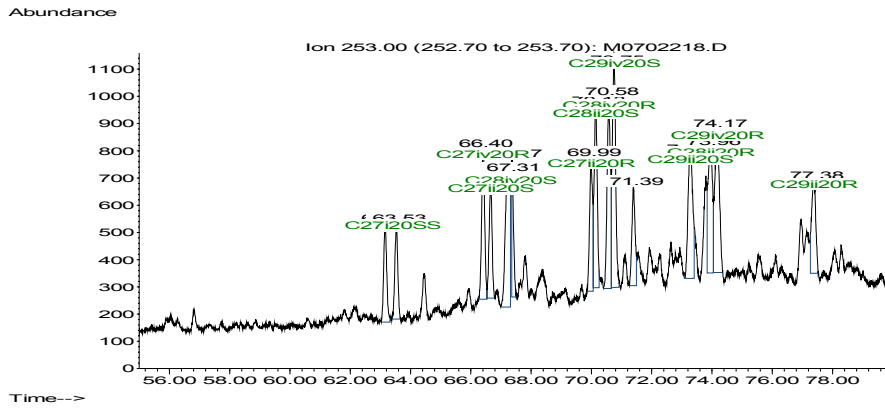


Abundance

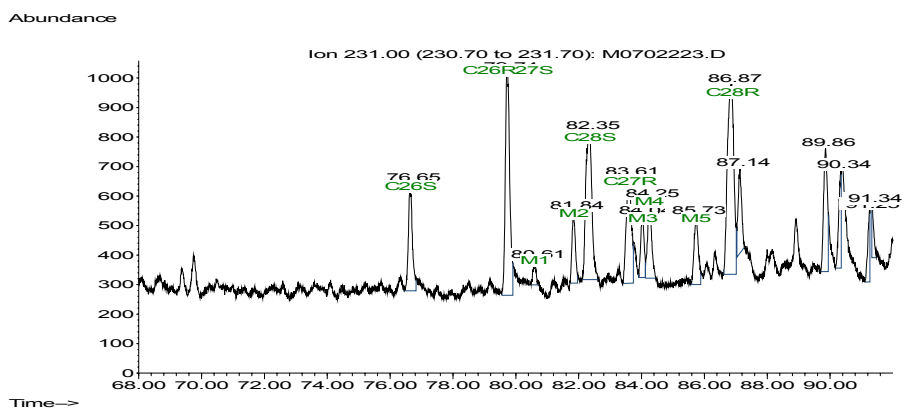
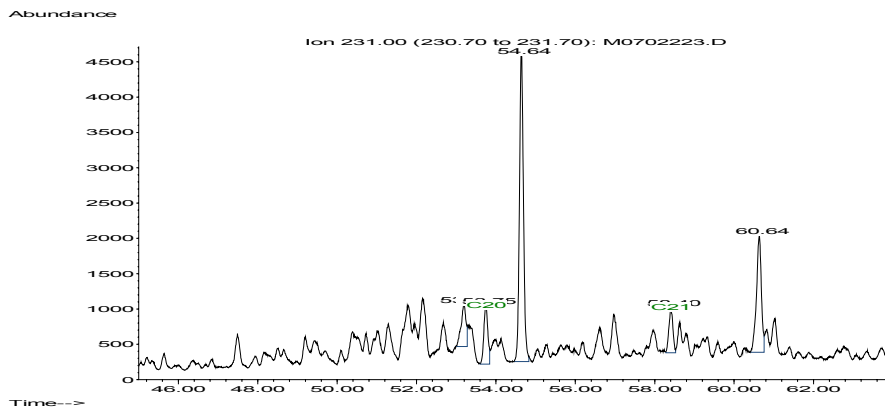


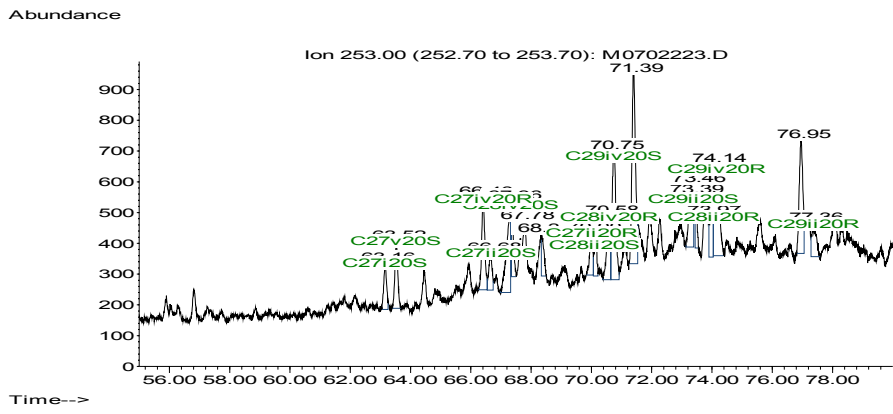
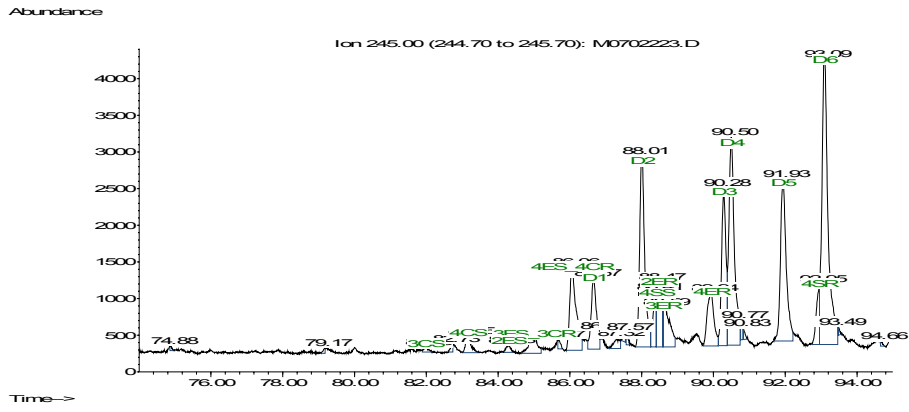
Abundance



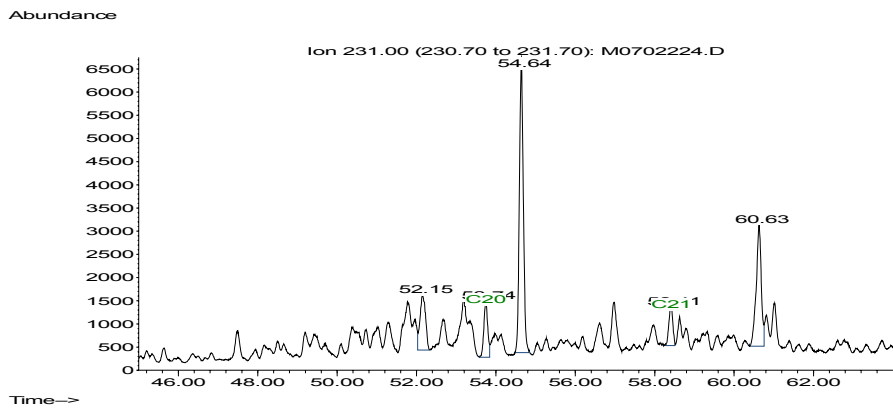


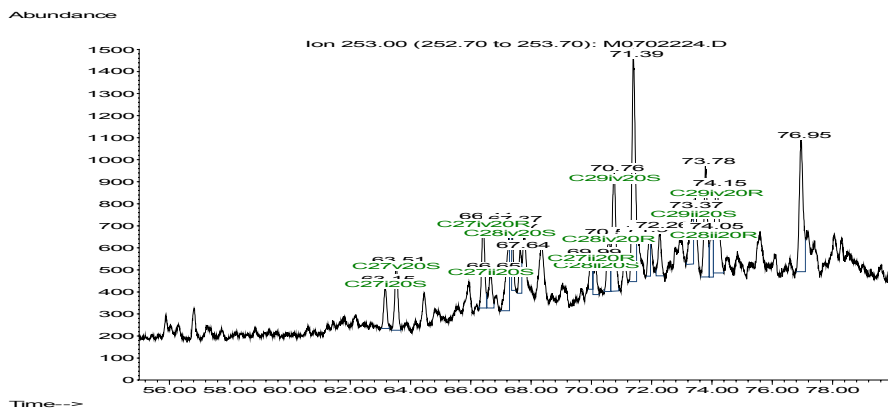
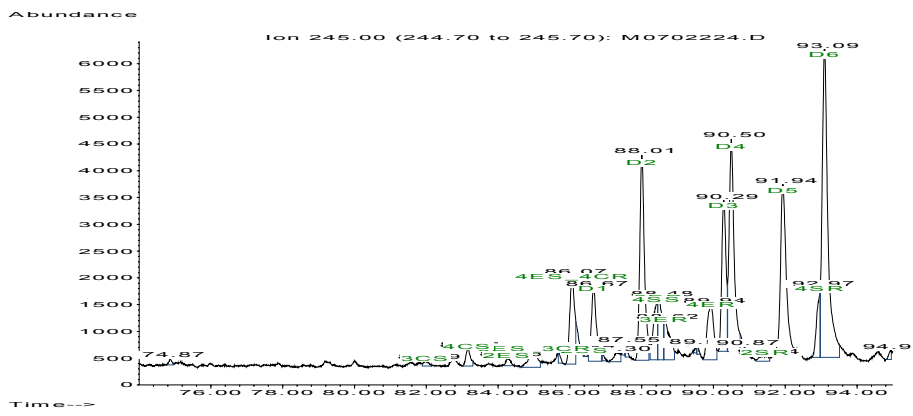
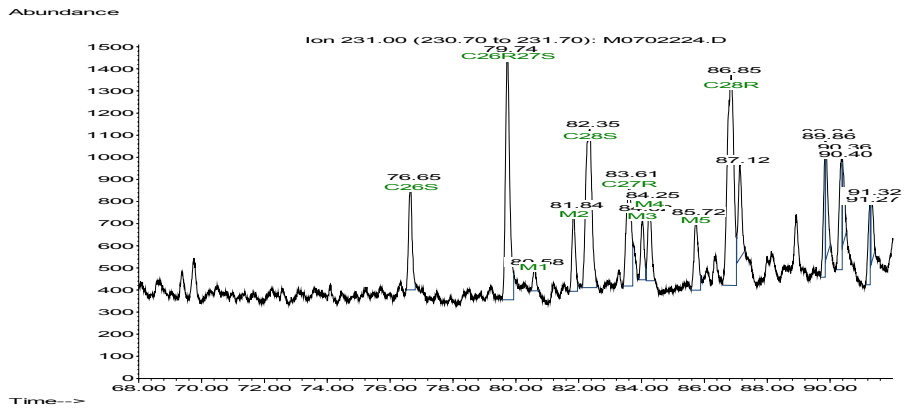
Amostra 7 FLASH



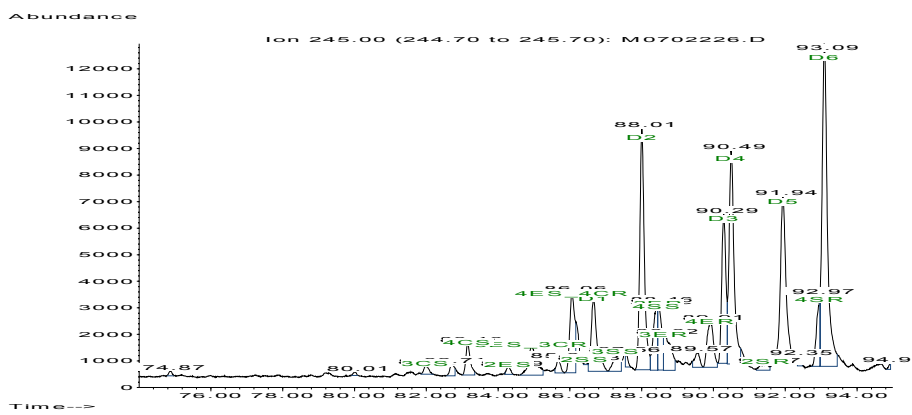
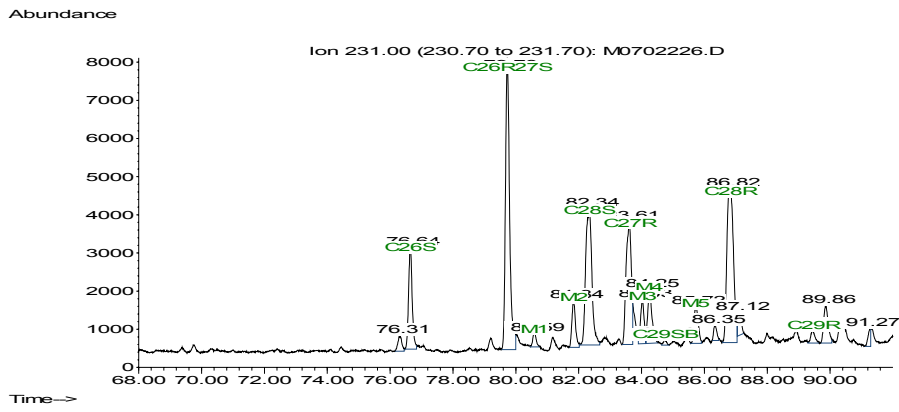
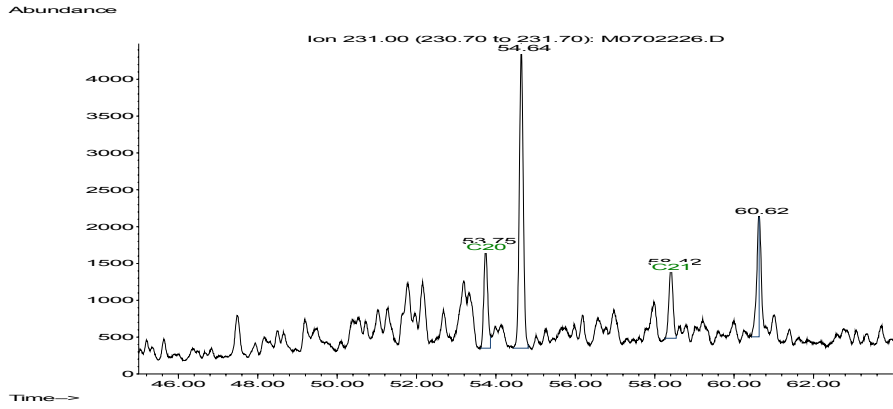


Amostra 8 FLASH

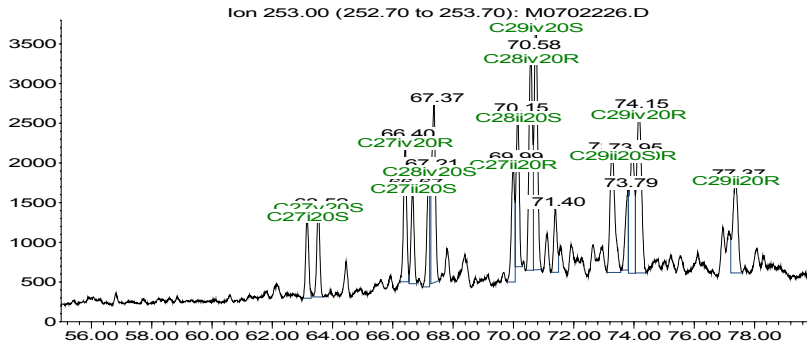




Amostra 11 FLASH



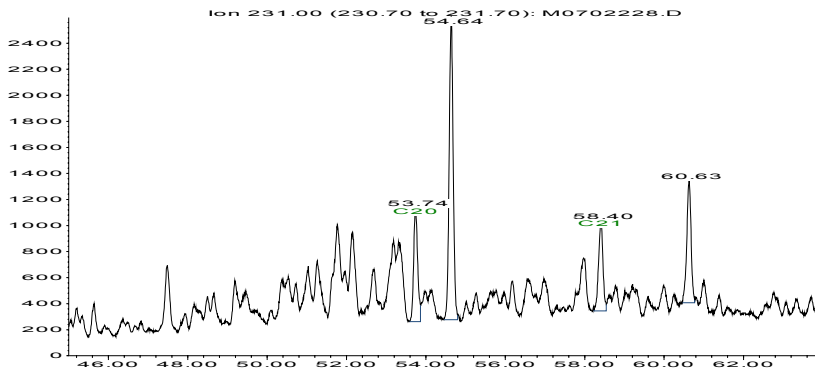
Abundance



Time-->

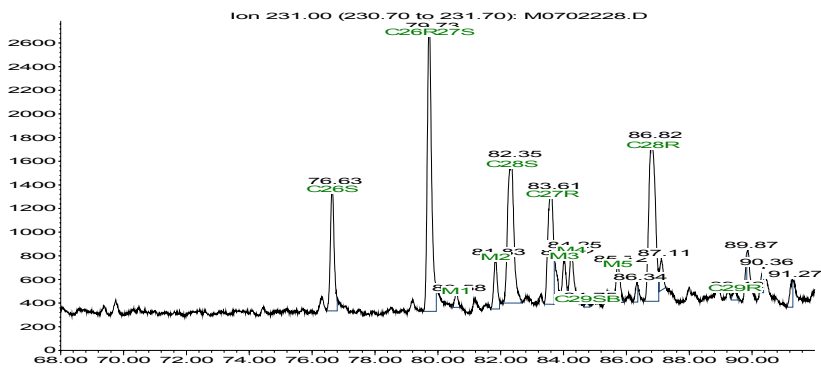
Amostra 12 FLASH

Abundance

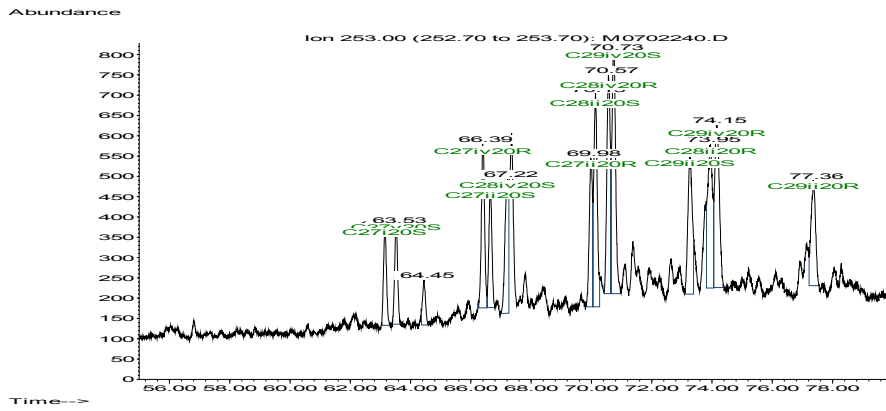
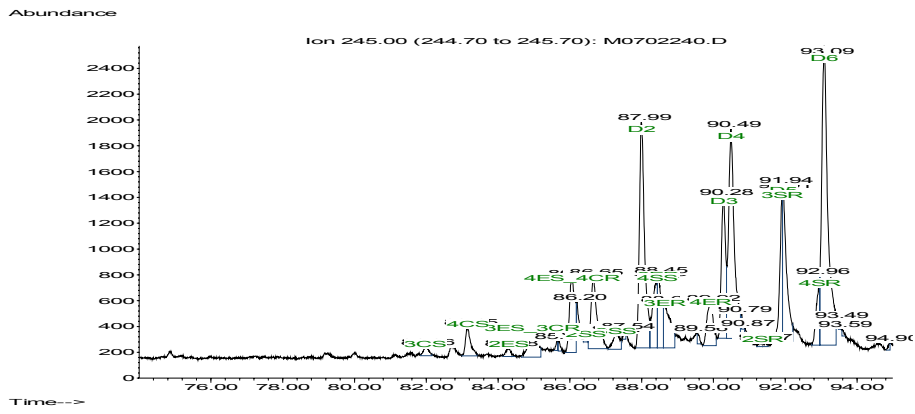
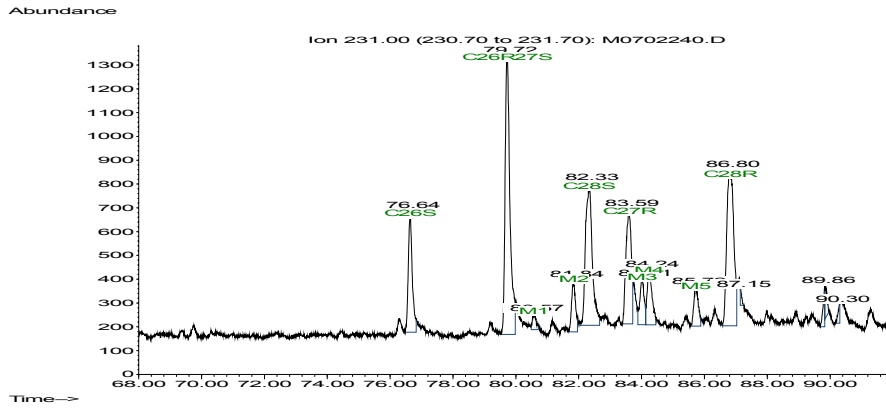


Time-->

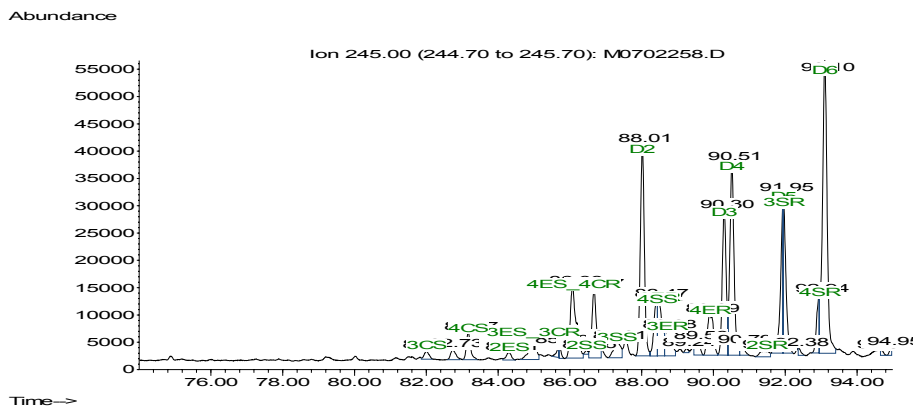
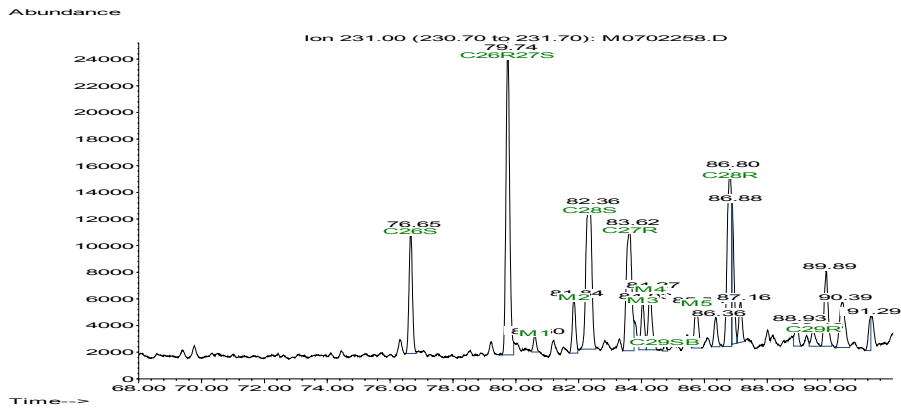
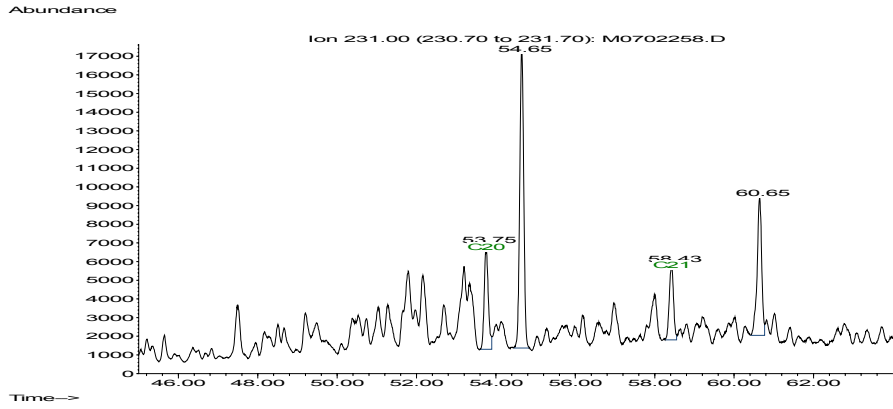
Abundance

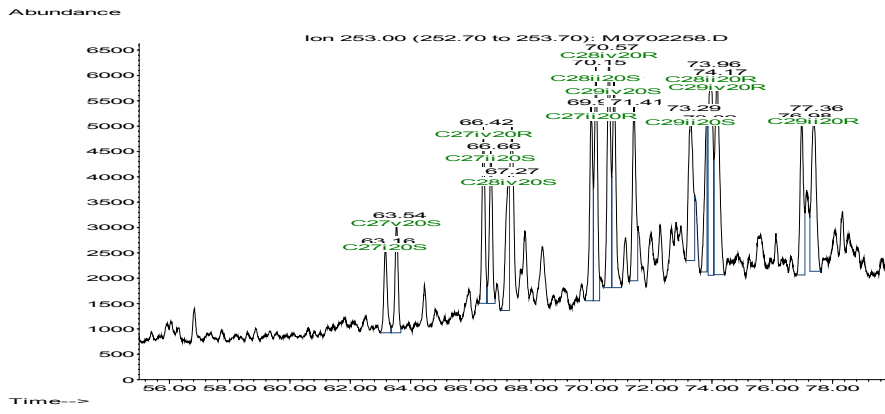


Time-->

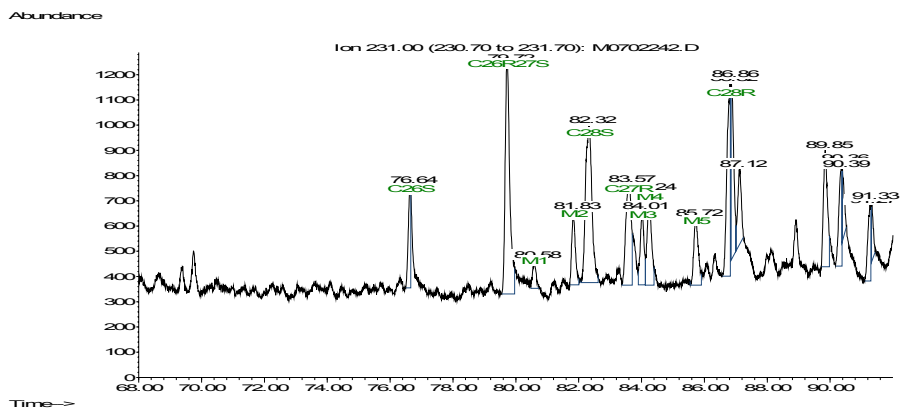
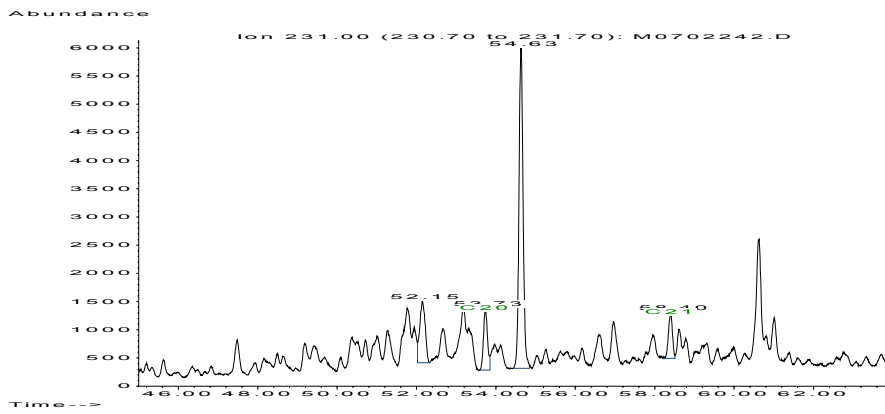


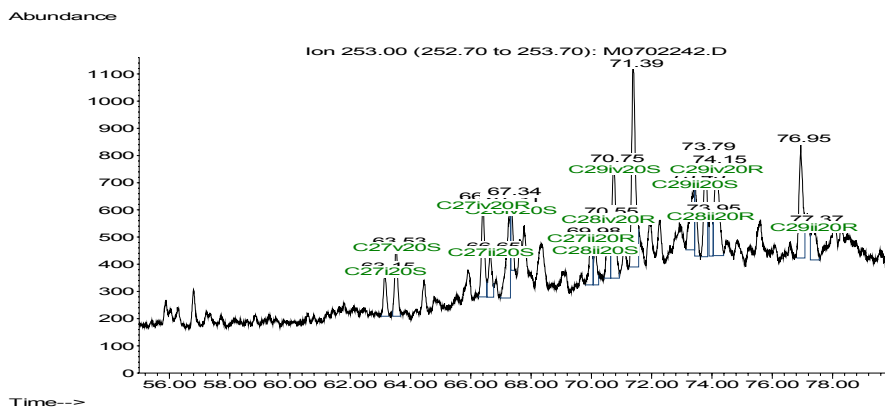
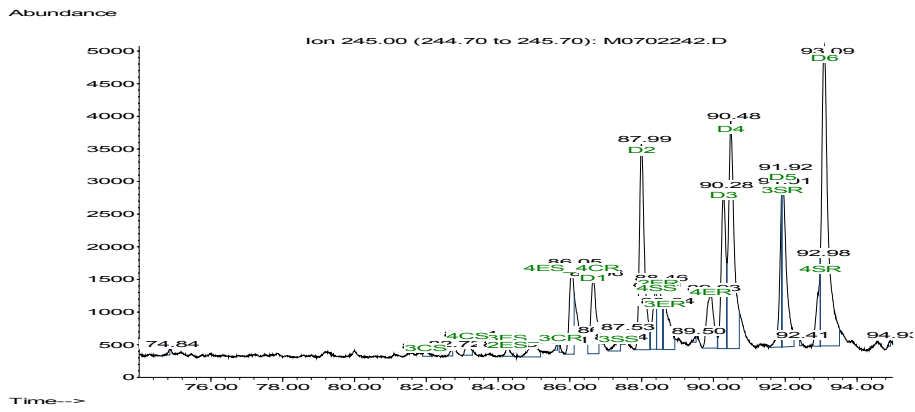
Amostra 18 PURGA





Amostra 19 FLASH





Amostra 19 PURGA

