

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS DAS BACIAS
CAMAMU-ALMADA E JEQUITINHONHA, BAHIA

Flavia Cristina de Araujo

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^ª. Débora de Almeida Azevedo, D.Sc.

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

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

Dr. Félix Thadeu Teixeira Gonçalves, D.Sc.

Prof. Alexandre Gonçalves Evsukoff, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2007

ARAUJO, FLAVIA CRISTINA

Caracterização geoquímica de óleos das Bacias
Camamu-Almada e Jequitinhonha, Bahia [Rio de
Janeiro] 2007.

XVII, 182 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Civil, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Geoquímica
2. Biomarcadores
3. Maturação
4. Origem
5. Biodegradação

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico esta dissertação a três pessoas essenciais na minha vida: meus pais Américo e Ana Cristina e ao meu irmão Felipe.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de oferecer meus sinceros votos de agradecimento:

A Deus, pelo conforto nos momentos difíceis.

Aos meus queridos pais e irmão pelo apoio incondicional, pela motivação e por depositar em mim tanta confiança.

Ao meu noivo Luiz Fernando, pelo incentivo, pela ajuda, paciência e apoio.

A toda a minha família pela força e ajuda dispensada para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha amiga Juliana pela força e sinceridade em todos momentos. Em especial agradeço à Marcia Val Springer, que nos momentos de angústia tinha sempre uma palavra que me confortava, não importando o lugar nem horário, sempre disposta em me alegrar.

Ao Professor Luiz Landau pelo empenho em garantir um curso de excelente infraestrutura e qualidade e pela compreensão das necessidades de cada pessoa que compõe sua equipe no Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia.

Um enorme agradecimento a minha orientadora Débora A. Azevedo pela brilhante dedicação e pelas importantes observações (sempre de forma clara e objetiva) que deram rumo ao trabalho desde os primeiros passos. Débora, obrigada pelo conforto nos momentos de aflição. Você foi a principal responsável por tornar este sonho uma realidade.

Ao meu orientador Félix T. T. Gonçalves pela sua orientação acadêmica e pelo convívio que foram imprescindíveis para o desenvolvimento desta dissertação.

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

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

Ao amigo Raul (Sec. de Pós-Graduação) pelo apoio indispensável à realização deste trabalho.

Aos meus amigos da Petrobras Fátima Valéria, Eduardo Gurgel, Carlos Eloy, Maria Cristina, Luiz Ângelo, Maria Carolina e Alexandre Monteiro. E todos aqueles que estiveram presentes de alguma forma na minha vida.

Aos membros da banca, Eugênio Vaz dos Santos Neto e Alexandre Gonçalves Evsukoff.

Gostaria de agradecer aquelas pessoas que de forma direta ou indireta, tornaram com o seu apoio e incentivo, a concretização desta dissertação.

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

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS DAS BACIAS CAMAMU-ALMADA E JEQUITINHONHA, BAHIA

Flavia Cristina de Araujo

Maio/2007

Orientadores: Débora de Almeida Azevedo

Luiz Landau

Programa: Engenharia Civil

Neste trabalho foram investigadas correlações entre parâmetros químicos dos óleos, em particular os biomarcadores, por meio de caracterização geoquímica como ferramenta de avaliação do grau de maturação, origem e biodegradação. Entende-se por parâmetros químicos a percentagem das frações, perfil de distribuição dos compostos por análise cromatográfica e razões moleculares de biomarcadores. Foram selecionadas onze amostras de óleo das bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha e submetidas às análises de cromatografia líquida, cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) da fração de hidrocarbonetos saturados. Os dados de cromatografia líquida revelaram um predomínio de hidrocarbonetos saturados, seguido pelos hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO. Os óleos se separaram em dois grupos quanto ao ambiente deposicional das respectivas geradoras: um grupo com predomínio de características típicas de ambiente lacustre doce/salobro, Bacia de Camamu-Almada; outro grupo com características de ambiente lacustre salino/marinho, Bacia de Jequitinhonha. Os marcadores moleculares associados à maturação indicam que os óleos da Bacia de Camamu-Almada ultrapassaram o limite da janela de geração de óleo, confirmando um maior grau de evolução térmica quando comparados aos óleos da Bacia de Jequitinhonha. Quatro amostras da Bacia de Camamu-Almada são consideradas biodegradadas pela ausência ou baixa presença dos n-alcenos e dos isoprenóides, sendo classificadas em um nível leve a moderado. Apenas uma amostra da Bacia de Jequitinhonha indica ser mistura de óleo biodegradado com não biodegradado, pois apresenta a preservação das parafinas, assim como dos biomarcadores 25-norhopano e bisnorhopano.

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

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF OILS FROM THE CAMAMU-
ALMADA AND JEQUITINHONHA BASINS, BAHIA, BRAZIL

Flavia Cristina de Araujo

May/2007

Advisors: Débora de Almeida Azevedo

Luiz Landau

Department: Civil Engineering

In this research, two basin oil chemical parameter correlations were investigated, in particular the biomarkers, by means of geochemical characterization, as an evaluation tool of the thermal evolution, origin and biodegradation degree. Chemical parameters considered were the fraction composition, GC traces and biomarker ratios. In this study, eleven oil samples from the Camamu-Almada and Jequitinhonha basins were investigated. The samples were analyzed by liquid chromatography (LC), gas chromatography (GC) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) of the saturated hydrocarbon fractions. Liquid chromatography results show a predominance of saturated hydrocarbons, followed by the aromatic hydrocarbons and NSO compounds. Results have shown two oil families considering the depositional environments of the source rock: one with lacustrine brackish environment characteristics (Camamu-Almada Basin) and the other with marine/saline lacustrine environment characteristics (Jequitinhonha Basin). The biomarker thermal evolution parameters indicate that the Camamu-Almada basin samples had exceeded the generation window limit of the oil, thus confirming higher thermal degree when compared with Jequitinhonha basin oils. Biodegradation effects were evidenced mainly by n-alkane and isoprenoid loss for four Camamu-Almada Basin oils, being ranked as light to moderate biodegraded. One Jequitinhonha Basin oil showed significant 25-norhopane abundance and n-alkane presence in the whole oil fingerprint, thus being ranked as mixture of non-biodegraded and heavy biodegraded oils.

SUMÁRIO

Capítulo 1	1
1. Introdução	1
1.1. Objetivo	2
1.2. Motivação	2
1.3. Área de estudo	3
1.4. Base de dados	5
1.5. Apresentação do trabalho	7
Capítulo 2	8
2. Aspectos Geológicos da Bacia de Camamu-Almada	8
2.1. Localização da área de estudo	8
2.2. Geologia da bacia	10
2.3. Sistema Petrolífero	18
2.3.1. Rochas geradoras	19
2.3.2. Rocha reservatório, selo e trapa.....	21
2.3.3. Trapas	22
2.3.3. Geração, Migração e Acumulação.....	22
2.4. Histórico de exploração	24
Capítulo 3	26
3. Aspectos Geológicos da Bacia de Jequitinhonha	26
3.1. Localização da área de estudo	26
3.2. Geologia da bacia	28
3.3. Sistemas Petrolíferos	33
3.3.1 Rocha Geradora	34
3.3.2. Rocha Reservatório, Selo e Trapa	35
3.3.3. Geração e Migração.....	35
3.4. Histórico de Exploração	35
Capítulo 4	38

4. A Geoquímica dos Biomarcadores	38
4.1. O Petróleo	38
4.1.1. Alterações na composição química do petróleo	42
4.2. Principais Biomarcadores	43
4.2.1. Esteranos.....	44
4.2.2. Terpanos	48
4.2.1. Terpanos Tricíclicos	48
4.2.2. Terpanos Tetracíclicos.....	50
4.2.3. Terpanos Pentacíclicos	51
4.3. Efeitos da Origem sobre os Biomarcadores	55
4.4. Efeitos da Maturação Sobre os Biomarcadores.....	63
4.5. Efeitos da Biodegradação sobre os Biomarcadores.....	67
Capítulo 5	73
5. Materiais e Métodos	73
5.1. Técnicas Analíticas.....	73
5.2. Amostras.....	77
5.3. Reagentes e vidrarias	77
5.4. Procedimentos	78
5.4.1. Cromatografia Líquida	79
5.4.2. Cromatografia Gasosa	80
5.4.3. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas	80
Capítulo 6	82
6. Apresentação dos resultados.....	82
6.1. Cromatografia Líquida	82
6.2. Cromatografia Gasosa (<i>whole oil</i>).....	84
6.3.1. Cromatogramas de massa íons m/z 191	89
6.3.2. Cromatogramas de massa íon m/z 177	94
6.3.3. Cromatogramas de massa íons m/z 217 e 218.....	96
6.3.4. Cromatogramas de massa íons m/z 259.....	100
Capítulo 7	102

7. Discussão dos Resultados	102
7.1. Parâmetros Geoquímicos Gerais	103
7.2. Parâmetros geoquímicos indicadores de origem através da análise dos biomarcadores.....	106
7.3. Parâmetros geoquímicos indicadores de maturação através da análise dos biomarcadores.....	115
7.4. Parâmetros Geoquímicos indicadores de biodegradação através da análise dos biomarcadores.....	124
Capítulo 8	136
8. Conclusões.....	136
Capítulo 9	138
9. Recomendações para trabalhos futuros	138
Capítulo 10	139
10. Referências	139
ANEXO 1	155
IDENTIFICAÇÃO DOS BIOMARCADORES.....	155
ANEXO 2	157
RAZÕES.....	157
ANEXO 3	159
CROMATOGRAMAS BACIA DE CAMAMU-ALMADA	159
ANEXO 4	174
CROMATOGRAMAS BACIA DE JEQUITINHONHA.....	174

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa da América do Sul em que se destaca a localização das Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha.....	4
Figura 1.2. Localização dos poços nas Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha.	6
Figura 2.1. Mapa de localização da área de estudo, Bacia de Camamu-Almada.....	9
Figura 2.2. Malha rodoviária e ferroviária, vias de acesso.....	10
Figura 2.3. Reconstruções paleogeográficas para os andares Dom João, Rio da Serra e Aratu, Buracica e Jiquiá, Alagoas e o Albiano (modificado de CHANG <i>et al.</i> , 1992)..	12
Figura 2.4. Mapa esquemático apresentando a junção tríplice de Salvador, que gerou o sistema de bacias rifte de Camamu-Almada, Jacuípe, Recôncavo, Tucano, Jatobá, Sergipe-Alagoas e seus correlatos africanos (modificado de DIAS, 1991).	13
Figura 2.5. Elementos principais no desenvolvimento das megasseqüências estratigráficas das bacias marginais brasileiras (modificado de CHANG <i>et al.</i> 1992), apresentando as litologias dominantes, os mecanismos causadores e os principais fatores de controle da sedimentação.....	15
Figura 2.6. Seção geológica esquemática da Bacia de Camamu mostrando o empilhamento estratigráfico e principais estruturas (Fonte: PETROBRAS, modificado pela ANP).	15
Figura 2.7. Carta estratigráfica da Bacia de Camamu (NETTO 1993 in ANP).	16
Figura 2.8. Carta estratigráfica da Bacia de Almada (NETTO 1993 in ANP).....	17
Figura 2.9. Cromatogramas gasosos e cromatogramas de massas (m/z 191 e..... m/z 217) de (a) um extrato orgânico da Formação Morro do Barro e (b) uma típica..... amostra de óleo da bacia de Camamu-Almada (GONÇALVES <i>et al.</i> , 2000).....	21
Figura 2.10. Carta de eventos do sistema petrolífero da Bacia de Camamu-Almada (GONÇALVES <i>et al.</i> , 2000).	24
Figura 2.11 Blocos sob concessão e campos de produção na Bacia de Camamu-Almada (Fonte: ANP)	25
Figura 3.1. Localização da Bacia de Jequitinhonha em relação ao Cráton do São Francisco.....	27
Figura 3.2. Arcabouço Estrutural da Bacia de Jequitinhonha.	28
Figura 3.3. Carta Estratigráfica da Bacia de Jequitinhonha (Fonte: ANP).	30

Figura 3.4. Seção geológica esquemática da Bacia de Jequitinhonha (Fonte: PETROBRAS, modificado pela ANP).....	31
Figura 3.5 - Distribuição de poços e ocorrências de hidrocarbonetos na Bacia de Jequitinhonha (Fonte: BDEP).....	34
Figura 3.6. Blocos sob concessão e campos de produção na bacia de Jequitinhonha (Fonte: ANP).....	37
Figura 4.1. Estágios de evolução da matéria orgânica em petróleo (óleo e gás) (TISSOT & WELTE, 1984).	39
Figura 4.2 - Estruturas dos isoprenóides pristano (iC ₁₉) e fitano (iC ₂₀).	41
Figura 4.3 - Estruturas dos hidrocarbonetos aromáticos dimetilfenantreno (C ₁₆ H ₁₄) e metilciclopentanofenantreno (C ₁₈ H ₁₆).	42
Figura 4.4 – Estrutura dos esteranos identificados pelo fragmentograma do íon <i>m/z</i> 217.	44
Figura 4.5 - Estruturas de esteranos de C ₂₇ a C ₃₀ (WAPLES & MACHIHARA, 1991; PETERS <i>et al.</i> , 2005).	45
Figura 4.6 - Estrutura molecular dos diasteranos	46
Figura 4.7 - Estrutura molecular dos 4-metilesteranos.....	48
Figura 4.8 – Estrutura do terpano tricíclico C ₂₀ identificado pelo fragmentograma do íon <i>m/z</i> 191 (GREENWOOD <i>et al.</i> , 2000; AQUINO NETO <i>et al.</i> , 1982).....	49
Figura 4.9 - Estrutura do terpano tetracíclico C ₂₄ identificado pelo fragmentograma do íon <i>m/z</i> 191 (GREENWOOD <i>et al.</i> , 2000; AQUINO NETO <i>et al.</i> , 1982).....	50
Figura 4.10 - Estrutura dos hopanóides identificados pelo fragmentograma do íon <i>m/z</i> 191 e o íon <i>m/z</i> 148 + R. (R=H, CH ₃ , C ₂ H ₅ ,...).....	52
Figura 4.11. Estruturas moleculares dos compostos Ts (18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano) e Tm (17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano).	53
Figura 4.12 - Estrutura molecular do Gamacerano.....	54
Figura 4.13 - Estrutura molecular do Oleanano.	54
Figura 4.14. Equação de CPI (PETER & MALDOWAN, 2003).....	59
Figura 4.15. Diagrama triangular mostrando a interpretação dos ambientes através da distribuição dos esteranos, adaptado do original de HUANG & MEINSCHEN (1979) (WAPLES & MACHIHARA, 1991).....	60

Figura 4.16. Efeitos progressivos do nível de biodegradação sobre a composição dos óleos em função da intensidade da alteração em uma escala de 1 (leve) a 10 (severa). Modificado de PETERS & MOLDOWAN (1993).	69
Figura 5.1. Esquema de separação da Cromatografia Líquida (ou Cromatografia em coluna).	74
Figura 5.2. Esquema de funcionamento da Cromatografia Gasosa (CG).	75
Figura 5.3. Esquema de funcionamento da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).	76
Figura 5.4. Fluxograma do procedimento analítico realizado no laboratório.	79
Figura 6.1. Diagrama triangular das proporções de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO.	83
Figura 6.2. Cromatogramas (<i>whole oil</i>) das amostras de óleo da Bacia de Camamu-Almada.	85
Figura 6.3. Cromatogramas (<i>whole oil</i>) das amostras de óleo da Bacia de Camamu-Almada.	86
Figura 6.4. Cromatograma (<i>whole oil</i>) das amostras de óleo da Bacia de Jequitinhonha.	87
Figura 6.5. Equação de CPI (PETER & MALDOWAN, 2003).	89
Figura 6.6. Cromatograma de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-110 da Bacia de Camamu-Almada.	90
Figura 6.7. Cromatograma de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-099 da Bacia de Camamu-Almada.	91
Figura 6.8. Cromatogramas de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados dos óleos J-121 e J-371 da Bacia de Jequitinhonha.	92
Figura 6.9. Cromatogramas de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados dos óleos J-491 e J-374 da Bacia de Jequitinhonha.	93
Figura 6.10. Cromatograma de massa m/z 177 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-099 a Bacia de Camamu-Almada.	95
Figura 6.11. Cromatograma de massa m/z 177 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-491 da Bacia de Jequitinhonha.	95
Figura 6.12. Cromatograma de massa m/z 217 da fração dos hidrocarbonetos saturados, característico para os <i>aaa</i> esteranos, referente ao óleo CA-111 da Bacia de Camamu-Almada.	97

Figura 6.13. Cromatograma de massa m/z 218 da fração dos hidrocarbonetos saturados, característico para os $\alpha\beta\beta$ esteranos, referente ao óleo CA-111 da Bacia de Camamu-Almada.	97
Figura 6.14. Cromatograma de massa m/z 217 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-371 da Bacia de Jequitinhonha.	98
Figura 6.15. Cromatograma de massa m/z 217 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-121 da Bacia de Jequitinhonha.	99
Figura 6.16. Cromatograma de massa m/z 218 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-121 da Bacia de Jequitinhonha.	99
Figura 6.17. Cromatograma de massa m/z 259 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-099 da Bacia de Camamu-Almada.	100
Figura 6.18. Cromatogramas de massa m/z 259 da fração dos hidrocarbonetos saturados dos óleos J-374 e J-491 da Bacia de Jequitinhonha.	101
Gráfico 7.1. Diagrama esquemático representando as percentagens médias dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO.	103
Figura 7.1. Distribuição das parafinas em óleos em função da maturação: (a) cromatograma de caráter bimodal - maturação inicial; (b) perda do caráter bimodal - maturação intermediária; (c) Cromatograma rico em leves - maturação avançada (modificado de GAGLIANONE & TRINDADE, 1988).	105
Figura 7.2. Diagrama ternário das % C_{27} $\alpha\beta\beta$, % C_{28} $\alpha\beta\beta$ e % C_{29} $\alpha\beta\beta$ dos esteranos regulares.	107
Gráfico 7.2. Correlação dos parâmetros de origem H_{35}/H_{34} (m/z 191) e P/F para as amostras de óleo das bacias em estudo.	108
Gráfico 7.3. Correlação dos parâmetros de origem Hop/Est e P/F para as amostras de óleo das bacias em estudo.	109
Gráfico 7.4. Correlação dos parâmetros de origem F/nC_{18} e P/nC_{17} para as amostras de óleo das bacias em estudo.	110
Gráfico 7.5. Correlação dos parâmetros de origem TPP/Dia $_{27}$ (m/z 259) e Hop/Est para as amostras de óleo das bacias em estudo.	111
Gráfico 7.7. Correlação dos parâmetros de origem TPP/Dia $_{27}$ (m/z 259) e G/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.	113
Figura 7.3. Cromatogramas de massa do íon m/z 259 demonstrando 2 diferentes ambientes deposicionais: amostra CA-077 origem lacustre (doce/salobro) e amostra J-374 origem lacustre (salino/marinho).	114

Gráfico 7.8. Correlação dos parâmetros de origem Hop/Est e Tr26/25 (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	115
Gráfico 7.9. Correlação dos parâmetros de maturação térmica (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C ₂₉ (m/z 217) e S/(S+R) C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) para as amostras de óleo das bacias em estudo.	116
Figura 7.4. Cromatogramas de massa m/z 217 das amostras de óleo mostrando as diferentes proporções de $\alpha\alpha\alpha$ 20R para um óleo mais maturo (amostra J-121) e para um óleo menos maturo (amostra J-374), respectivamente.	118
Gráfico 7.10. Correlação dos parâmetros de maturação térmica S/(S+R) C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) versus Ts/(Ts+Tm) (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.	119
Gráfico 7.11. Correlação dos parâmetros de maturação térmica S/(S+R) C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e Tr/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	120
Figura 7.5. Cromatogramas de massas do íon m/z 191 demonstrando os diferentes graus de evolução térmica: amostra CA-077 menos matura, amostra CA-079 média maturação e amostra J-491 mais matura (influenciada pela biodegradação).....	122
Gráfico 7.12. Correlação dos parâmetros de maturação térmica S/(S+R) H ₃₂ (m/z 191) e S/(S+R) C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) para as amostras de óleo das bacias em estudo.	123
Gráfico 7.13. Correlação do parâmetro indicador de origem Tr/17 α -hop (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	125
Gráfico 7.14. Correlação do parâmetro indicador de origem Tet24/17 α -hop (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	126
Gráfico 7.15. Correlação do parâmetro indicador de origem Ts/(Ts+Tm) (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	127
Gráfico 7.16. Correlação do parâmetro indicador de origem G/17 α -hop (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	128
Gráfico 7.17. Correlação do parâmetro indicador de origem Hop/Est e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	129
Figura 7.6. Cromatogramas da amostra J-491 da Bacia de Jequitinhonha: cromatograma (<i>whole oil</i>), cromatograma de massa do íon m/z 191 e cromatograma de massa do íon m/z 177.....	131

Gráfico 7.18. Correlação do parâmetro indicador de origem Dia/Est (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	132
Gráfico 7.19. Correlação do parâmetro indicador de maturação S/(S+R) C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	133
Gráfico 7.20. Correlação do parâmetro indicador de maturação (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C ₂₉ (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	134
Gráfico 7.21. Correlação do parâmetro indicador de maturação S/(S+R) H ₃₂ (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.....	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Resumo da perfuração na Bacia de Jequitinhonha (Fonte: ANP).	36
Tabela 5.1. Relação das amostras de óleo com suas respectivas bacias de origem e código da amostra.	77
Tabela 6.1. Percentagem em massa dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos, compostos NSO e razão SAT/ARO.	82
Tabela 6.2. Valores das razões P/F, P/nC ₁₇ , F/nC ₁₈ e CPI para as amostras selecionadas.	88
Tabela 7.1. Razões de biomarcadores indicadores de origem.	106
Tabela 7.2. Razões de biomarcadores indicadores de maturação.	116
Tabela 7.3. Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e origem.	125
Tabela 7.4. Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e maturação.	133

Capítulo 1

1. Introdução

A Geoquímica do Petróleo é a aplicação de princípios químicos para o estudo da origem, migração, acumulação e alteração do petróleo (óleo e gás; HUNT, 1996), além do entendimento da história termal de bacias e composição de fluidos que as atravessam. Está relacionada à evolução geológica de substâncias orgânicas componentes das rochas sedimentares: a formação do querogênio (matéria orgânica sedimentar fossilizada), seguida de sua decomposição em petróleo, migração dos fluidos, e transformações dos óleos e gases nos reservatórios (HUC, 2003). As ferramentas da geoquímica são medidas técnicas, modelos conceituais e numéricos construídos diretamente da extrapolação de dados dos experimentos laboratoriais (HUC, 2003).

A composição de um óleo resulta de muitos fatores, como natureza da matéria orgânica original, a história térmica, migração, evolução e alteração do petróleo, entre outros. Geralmente, a matéria orgânica e a história geológica particular do ambiente deposicional tendem a formar óleos diferentes, enquanto a migração ou os processos de alteração do óleo tendem de certo modo a uniformizar a composição dos óleos (DURAND, 2003). Entretanto, não é possível detectar um processo único que seja claramente responsável pela composição molecular dos óleos.

A natureza da rocha geradora determina em grande parte a composição do petróleo gerado. Os sedimentos depositados em ambientes lacustres tendem a gerar óleos parafínicos com elevada fração de parafinas de maior massa molecular, enquanto uma rocha geradora marinha carbonática tende a produzir óleos mais ricos em asfaltenos. Outros fatores geoquímicos e geológicos, incluindo a maturação térmica, biodegradação, migração e mistura de diferentes tipos de petróleo, influenciam a composição de um fluido no reservatório (TISSOT & WELTE, 1984).

Existem correlações entre a abundância de alguns hidrocarbonetos (ou classe de hidrocarbonetos), alguns elementos (como o enxofre) e propriedades físicas do óleo cru

(como densidade e viscosidade). Essas correlações na maioria das vezes, não dependem do tipo de ambiente de deposição da rocha geradora ou história geológica da bacia (TISSOT & WELTE, 1984).

1.1. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é investigar a correlação entre os parâmetros químicos, em particular os biomarcadores, dos óleos por meio de caracterização geoquímica como ferramenta de avaliação do grau de evolução térmica e origem. Entende-se por parâmetros químicos a composição em frações, perfil de distribuição dos compostos por análise cromatográfica e razões moleculares de biomarcadores.

Serão pesquisadas razões moleculares que relacionam adequadamente os parâmetros entre si, de óleos pertencentes à mesma família. Para este estudo, foram selecionados óleos das Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha.

1.2. Motivação

O petróleo é uma fonte de energia finita e de fundamental importância na matriz energética mundial para as próximas décadas do século XXI. Este fato é confirmado pela contínua e crescente demanda por energia. No intuito de atender o suprimento de energia para a sociedade, as empresas de petróleo se dedicam à exploração como prioridade na descoberta de novas jazidas. Esta é uma atividade estratégica composta por etapas complexas e processos decisórios envolvendo altos riscos e investimentos. A análise das incertezas inerentes a este estágio constitui um dos elementos chave na exploração e produção de hidrocarbonetos. Em decorrência dos recentes avanços tecnológicos e da crescente complexidade dos prospectos de óleo e gás, os métodos utilizados nas análises de risco tiveram de evoluir muito e abandonar o caráter simples e intuitivo empregado no passado.

A prospecção petrolífera no ambiente de águas profundas é uma tendência que se manifesta não somente no Brasil, mas em diversas áreas produtoras no mundo. Para enfrentar as restrições exploratórias desse e dos demais ambientes geológicos, tanto a inovação tecnológica como abordagens multidisciplinares vêm desempenhando papéis

de grande importância na redução das incertezas, aumentando as probabilidades de sucesso e criando viabilidade econômica para novas jazidas.

A caracterização adequada dos constituintes do petróleo é uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico, e por isso, muito importante para todas as operações de produção do petróleo, desde as estimativas das reservas existentes até os projetos para sua produção, transporte, refino e distribuição dos seus produtos.

É de grande importância a correlação entre a composição dos óleos e o estágio de maturação da rocha geradora que o originou. Esta correlação permite a reconstituição das rotas de migração dos óleos à partir das rochas geradoras e a estimativa do tempo de geração e expulsão por técnicas de modelagem de bacias, permitindo uma maior precisão no estágio de perfuração.

A aplicação de parâmetros de biomarcadores constitui tecnologia de importância capital na avaliação do potencial petrolífero de áreas e bacias sedimentares.

1.3. Área de estudo

A área de estudo abrange toda a bacia de Camamu-Almada e Jequitinhonha, localizada na porção sul do Estado da Bahia.

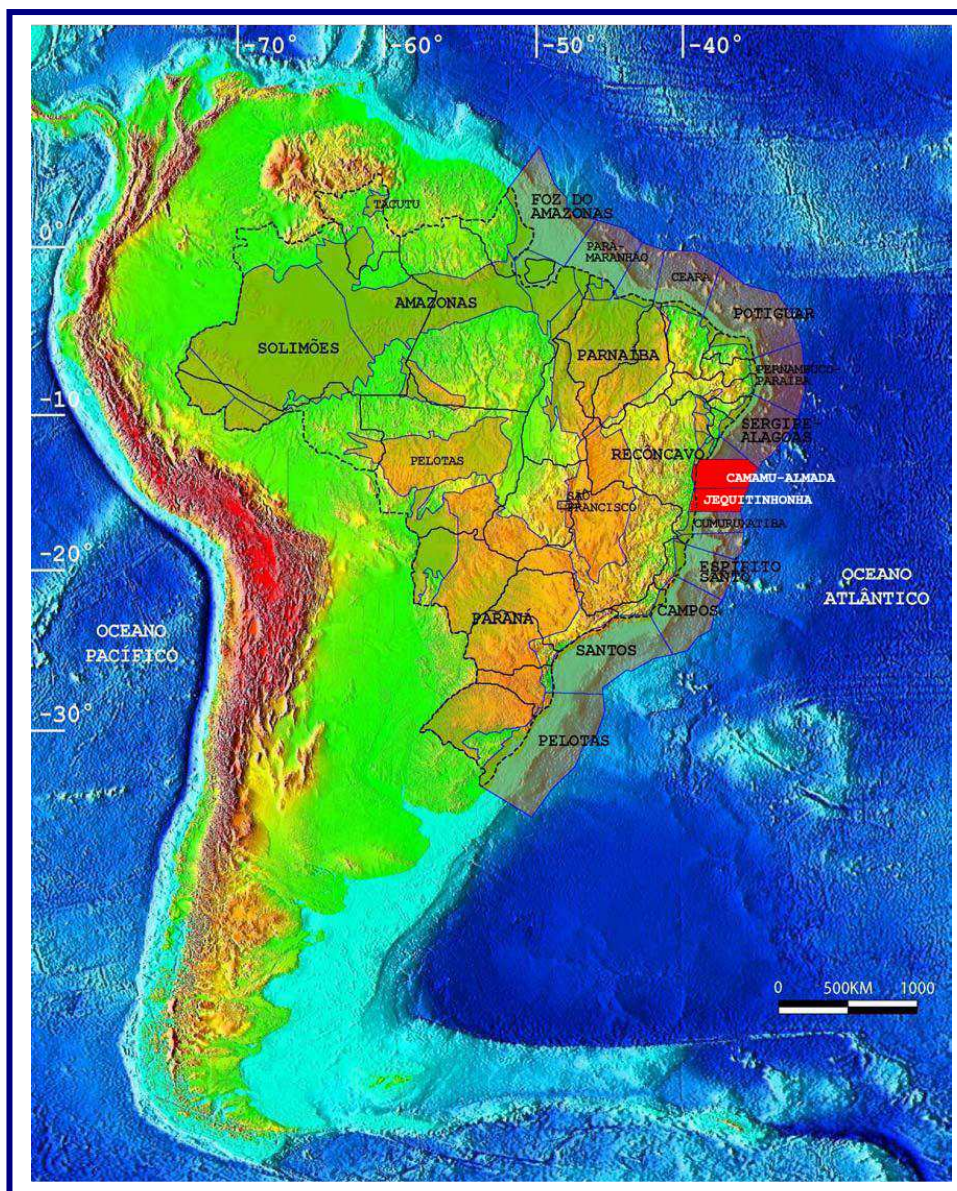


Figura 1.1. Mapa da América do Sul em que se destaca a localização das Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha.

1.4. Base de dados

A base de dados utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi composta por 11 amostras de óleo no total, sendo 7 amostras de óleo da Bacia de Camamu-Almada e 4 amostras de óleo da Bacia de Jequitinhonha. A figura 1.2 mostra a localização de cada amostra de óleo nas bacias em estudo. O nome das amostras de óleo das duas bacias com suas respectivas profundidades estão apresentadas abaixo:

- Bacia de Camamu-Almada

1BAS 0097BA: 795/804 m

1BAS 0077BA: 2404,8 m

1BAS 0079BA: 2259,6/2263,7 m

3BAS 0110BA: 845/847 m

3BAS 0108BA: 861/821 m

3BAS 0111BA: 1143/1152 m

3BAS 0099BA: 781/787 m

- Bacia de Jequitinhonha

1 BAS 0037TF-04: 1675,0/1684,0 m

1 BAS 0037TRF-01: 1678,4/1690,3 m

1 BAS 0121TFR-01A: 3197,0/3222,0 m

3 BAS 0049TF-01: 1494,0/1516,0 m

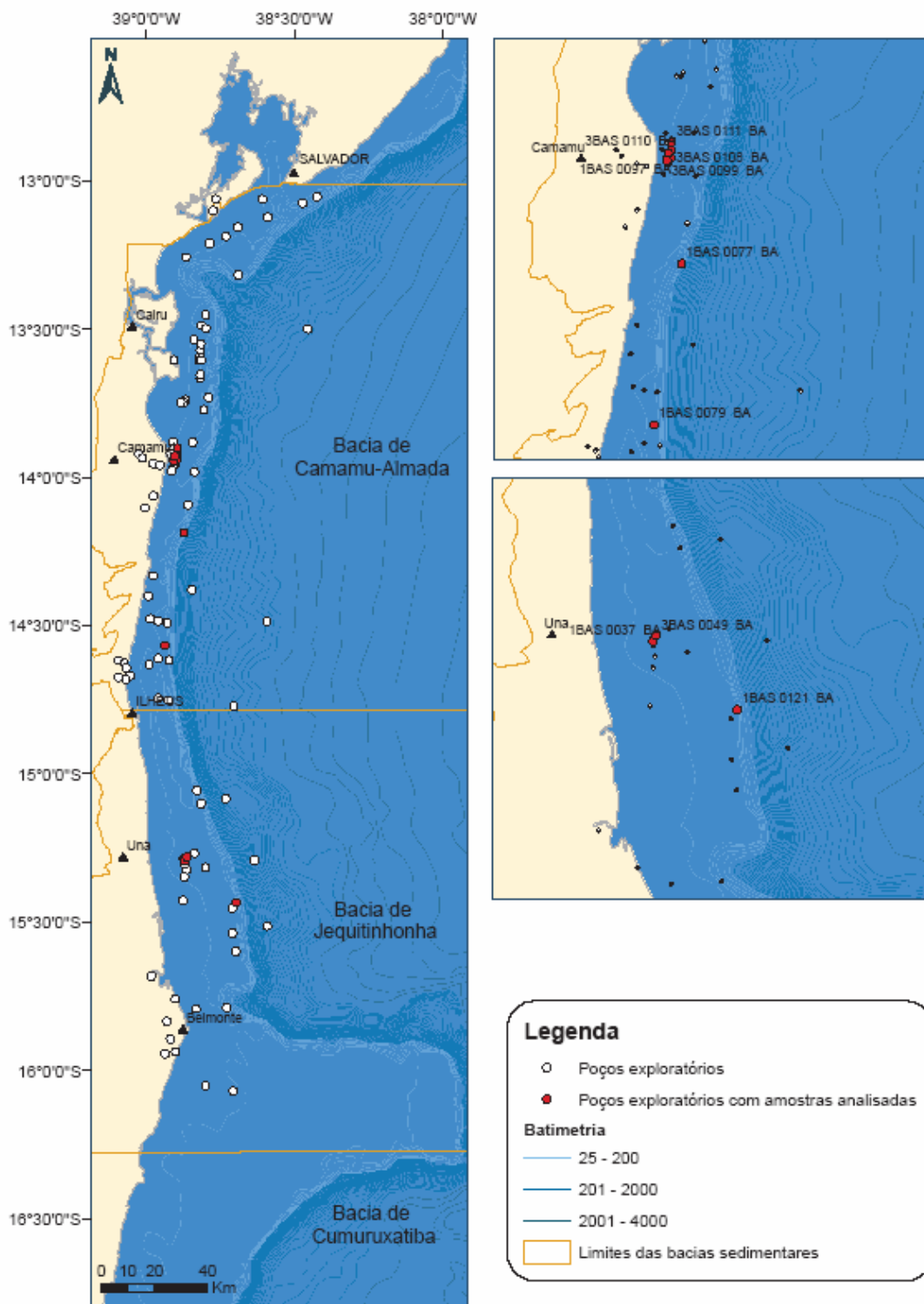


Figura 1.2. Localização dos poços nas Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha.

1.5. Apresentação do trabalho

Este trabalho será apresentado em nove capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, objetivo, motivação e a apresentação do trabalho. O segundo e o terceiro capítulo apresentam uma revisão da geologia das Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha, assim como os seus sistemas petrolíferos. O quarto capítulo aborda a geoquímica dos biomarcadores, explicando a formação do petróleo, os principais biomarcadores, maturação e origem. O quinto capítulo engloba as técnicas analíticas e os procedimentos realizados para a obtenção dos dados do trabalho. O sexto e sétimo capítulos mostram respectivamente a apresentação e discussão dos resultados. No capítulo oito apresentam-se as conclusões e sugestões para futuros trabalhos. Finalmente, no capítulo nove consistem todas as referências utilizadas neste trabalho.

Capítulo 2

2. Aspectos Geológicos da Bacia de Camamu-Almada

2.1. Localização da área de estudo

A Bacia de Camamu-Almada situa-se no nordeste do Brasil, no litoral do estado da Bahia e estende-se de Salvador a norte até Ilhéus a sul, abrangendo parte da planície costeira e estendendo-se ao ambiente marinho. Localiza-se entre os paralelos 13° e 14° 15'S, e a leste do meridiano 39° 10'W (Figura 2.1). O limite norte é determinado pela Falha da Barra (Alto de Salvador), que limita as bacias de Camamu-Almada e Recôncavo; o limite sul é o Alto de Olivença, que limita as bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha (NETTO *et al.*, 1994); o limite oeste ocorre ainda na região próxima à costa, onde o embasamento Proterozóico aflora. A compartimentação em Camamu (norte) e Almada (sul) é demarcada pelo Alto de Taipus. Ambas totalizam uma área de 22.900 km², considerando-se a cota batimétrica de 3.000 metros como limite leste, sendo 16.500 km² pertencentes à bacia de Camamu e 6.400 km² à bacia de Almada.

A Bacia de Camamu-Almada pode ser dividida em 2 sub-bacias pelo Alto de Itacaré, Bacia de Camamu e Bacia de Almada, porém, devido às semelhanças deposicionais à partir do Eocretáceo, estas sub-bacias são por muitas vezes descritas conjuntamente na literatura.

A porção emersa estende-se desde o município de Vera Cruz, na Ilha de Itaparica, cujas coordenadas são 12,96°S/38,60°W, até o município de Ilhéus, de coordenadas 14,78°S/39,04°W, possuindo aproximadamente 195 Km de comprimento e 20 Km de largura média.

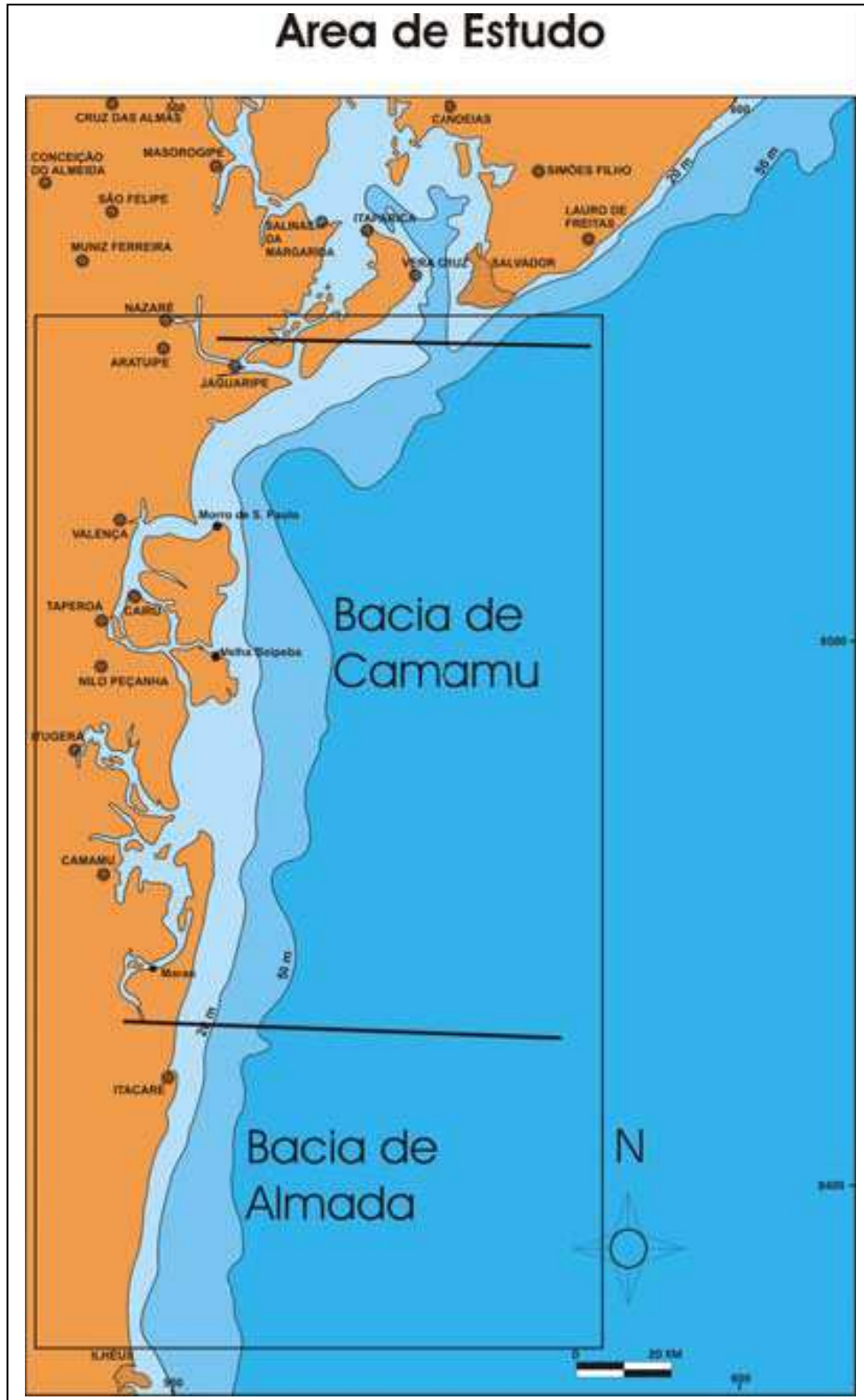


Figura 2.1. Mapa de localização da área de estudo, Bacia de Camamu-Almada.

O acesso à área é feito pelas rodovias estaduais BA-245, BA-542, BA-650 e BA-415, que ligam, respectivamente, as cidades de Nazaré, Valença, Camamu e Ilhéus à BR-101, além da rodovia BA-001, que liga a cidade de Ilhéus a Itacaré (Figura 2.2).

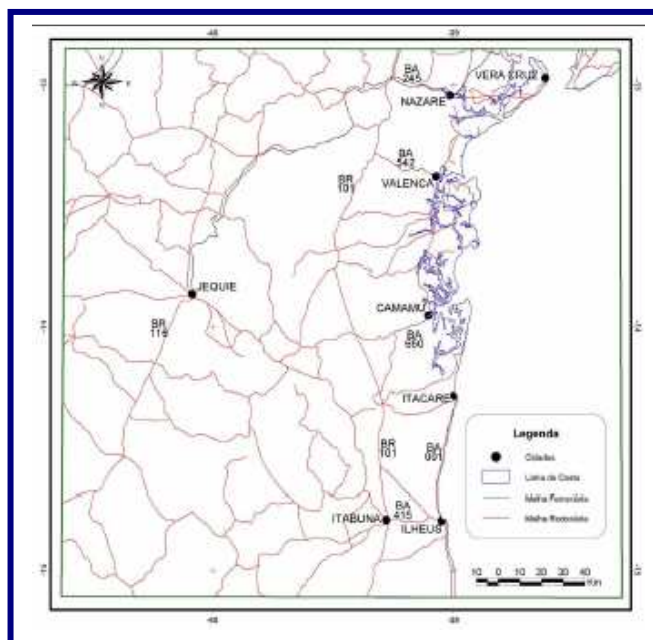


Figura 2.2. Malha rodoviária e ferroviária, vias de acesso.

2.2. Geologia da bacia

A Bacia de Camamu-Almada pertence ao conjunto formado pelas bacias mesozoóicas da margem continental brasileira, o qual apresenta história evolutiva e composição estratigráfica comum umas às outras. Esta bacia está relacionada ao processo de estiramento crustal que culminou com a ruptura do continente Gondwana e a formação do Oceano Atlântico (GONÇALVES, 2001).

A Bacia de Camamu-Almada possui uma evolução tectono-sedimentar compartimentada em três eventos distintos: pré-rifte, sin-rifte e pós-rifte (CHANG *et al.*, 1992). O preenchimento sedimentar da bacia é predominantemente siliciclástico, porém ocorrem depósitos evaporíticos e carbonáticos na seção.

Na fase inicial pré-rifte predomina um estilo de sinéclise intracontinental no período NeoJurássico a Neocomiano Inferior, no Gondwana que ainda não se fragmentou, agrupando os sedimentos flúvio-lacustres juro-eocretáceos das formações Aliança, Sergi e Itaípe. A deposição é basicamente caracterizada como uma intercalação de pacotes predominantemente arenosos com pacotes de folhelhos (em escala de formações).

A fase rifte é representada pelos depósitos lacustres eocretáceos das formações Morro do Barro e Rio das Contas. Está correlacionada ao longo, de praticamente, toda a margem brasileira e riftes interiores, utilizando os andares Rio da Serra (145 - 135 Ma), Aratu (135 - 128Ma), Buracica (128 - 126Ma), Jiquiá (126 - 123Ma) e Alagoas (123 - 111Ma) como marcadores cronológicos da evolução do sistema de riftes que geraram a abertura do Oceano Atlântico. A quebra do Gondwana deu-se a partir de grandes lineamentos proterozóicos e paleozóicos, os quais são reconhecidos atualmente em cinturões de dobramentos, províncias e crátons proterozóicos e bacias sedimentares continentais paleozóicas, conforme apresentado no mapa tectônico integrado da margem sulamericana e africana ocidental. Devido a esta evolução interligada com outras bacias marginais, pode-se afirmar que a Bacia de Camamu-Almada encontra-se no sistema de riftes que marcaram o início da separação entre os continentes Sul-Americano e Africano, iniciada a cerca de 143 milhões de anos (Rio da Serra, Neocomiano Inferior), até a total separação em cerca de 115 milhões (Alagoas, Aptiano).

A fase rifte foi constituída por um regime distensivo e intenso, até a quebra do Gondwana (Neocomiano a Aptiano, ou Rio da Serra a Alagoas), a qual é admitida como assimétrica da Bacia de Santos. O preenchimento sin-rifte é inicialmente caracterizado pela deposição de clásticos grosseiros, conglomerados e arenitos associados a sistemas aluvionares/fluviais na porção norte do sistema de bacias rifte preservado na margem brasileira, enquanto que na porção sul ocorre apenas rochas vulcânicas com restritos e raros sistemas aluvionares (CHANG *et al.*, 1992). Já no andar Rio da Serra / Aratu, na porção sul, a deposição clástica aumenta, e na porção norte começam a ocorrer sistemas lacustres com sistemas deltáicos marginais. No andar Buracica / Jiquiá a deposição de rochas vulcânicas concentra-se em zonas fraturadas e ocorre o desenvolvimento de margens carbonáticas lacustres com sistemas aluvionares posicionados anteriormente, os quais são característicos na região sul e norte do sistema de riftes. Por fim, no andar Alagoas ocorre uma deposição clástica extremamente localizada, e a ocorrência de

grandes depósitos evaporíticos, indicando ambientes marinhos rasos com clima árido e alta taxa de evaporação para praticamente toda a margem brasileira (Figura 2.3).

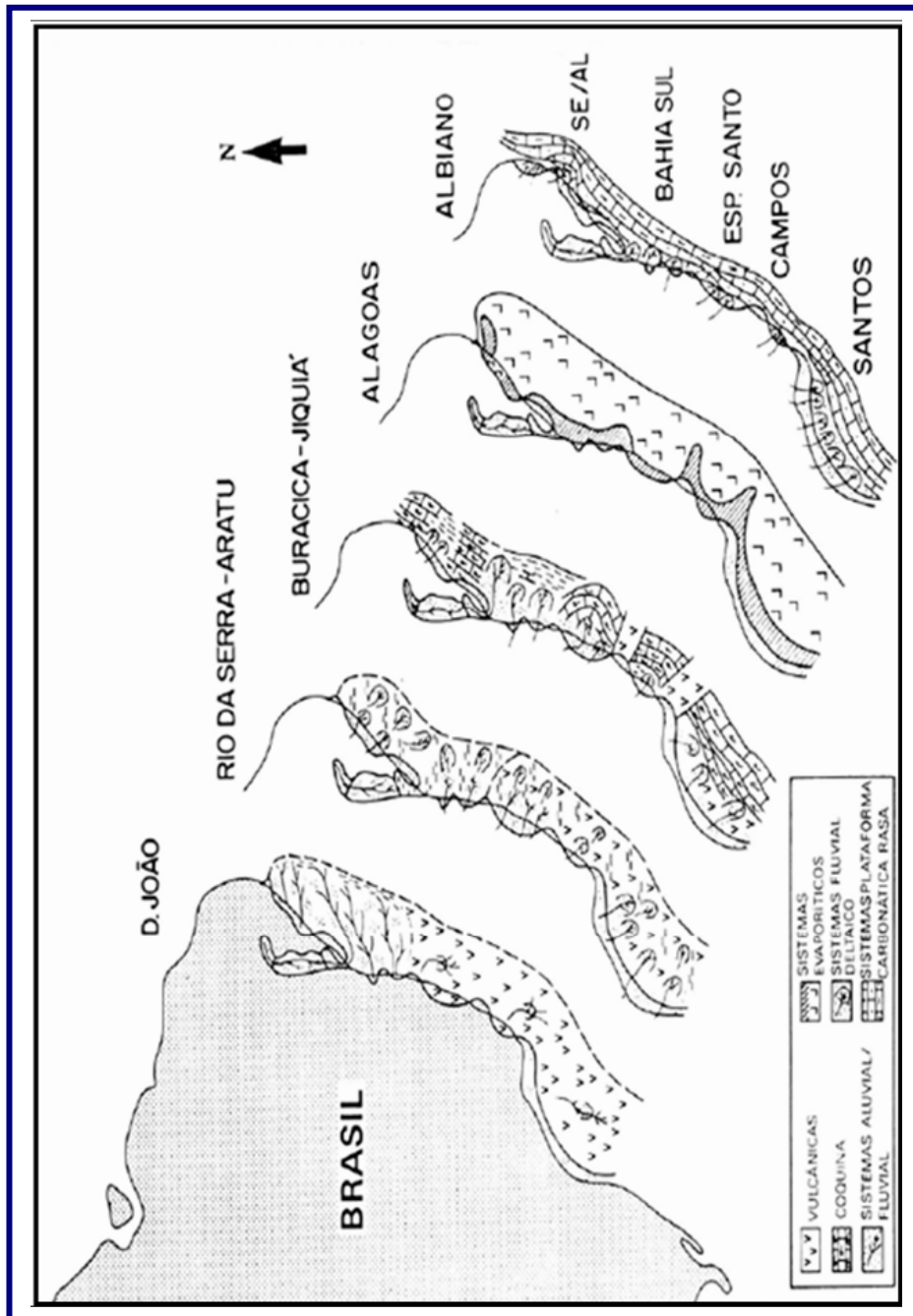


Figura 2.3. Reconstruções paleogeográficas para os andares Dom João, Rio da Serra e Aratu, Buracica e Jiquiá, Alagoas e o Albiano (modificado de CHANG *et al.*, 1992).

Na região da Bacia de Camamu-Almada localiza-se o ponto de bifurcação da junção tríplice oriunda do sistema de riftes que antecederam a abertura do Oceano Atlântico e separação da América do Sul e da África. Esta junção tríplice teve um dos braços abortados, gerando o aulacógeno das bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá, enquanto que nos braços onde a deformação concentrou-se, ocorreu a quebra e formou-se o sistema de margem passiva atual (DIAS, 1991)(Figura 2.4).

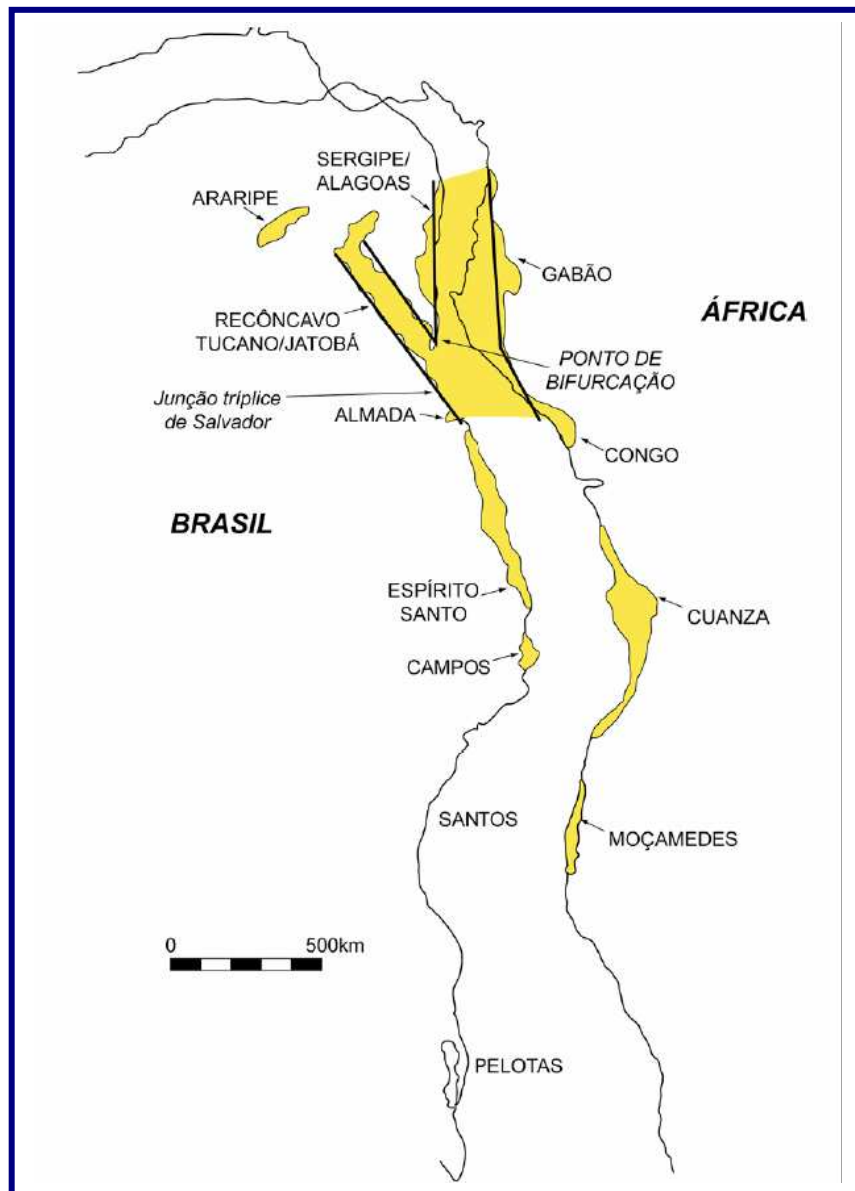


Figura 2.4. Mapa esquemático apresentando a junção tríplice de Salvador, que gerou o sistema de bacias rifte de Camamu-Almada, Jacuípe, Recôncavo, Tucano, Jatobá, Sergipe-Alagoas e seus correlatos africanos (modificado de DIAS, 1991).

Por fim, um período pós-rifte, que compreende os sedimentos transicionais aptianos da Formação Taipus-Mirim e os estratos marinhos cretáceos e terciários, das formações Algodões, Urucutuca, Rio Doce e Caravelas (GONÇALVES, 2001). Este período de deriva continental e instalação de uma margem passiva, se iniciou no Albiano e segue até os dias de hoje (NETTO *et al.*, 1994), com uma clara definição dos componentes geomorfológicos das margens passivas: uma plataforma marinha, a oeste, com uma batimetria média de 20 a 100 metros, uma região de talude, que se originou a partir da zona de charneira da fase rifte, e uma região abissal, com uma batimetria média de 2.000 metros.

O pós-rifte inicia-se com carbonatos, de idade Albiana, que se depositaram em toda a margem brasileira, com a ocorrência de sistemas clásticos deltáicos/aluvionares proximais. Os carbonatos albianos de pós-rifte atualmente são de pequena expressão, pois foram intensamente erodidos no período Santoniano-Coniaciano, evento registrado como uma discordância correlacionável em várias bacias. Acima da discordância é depositado o pacote pós-rifte marinho transgressivo, denominado Megasseqüência Marinha Transgressiva por CHANG *et al.* (1992), que tem como controle principal a variação do nível do mar. Por fim, ocorre um pacote marinho regressivo, denominado por CHANG *et al.* (1992) como Megasseqüência Marinha Regressiva, controlado principalmente pelo aporte sedimentar (Figuras 2.5 e 2.6). Nas figuras 2.7 e 2.8 estão apresentadas as cartas estratigráficas das Bacias de Camamu e Almada (Fonte ANP), respectivamente.

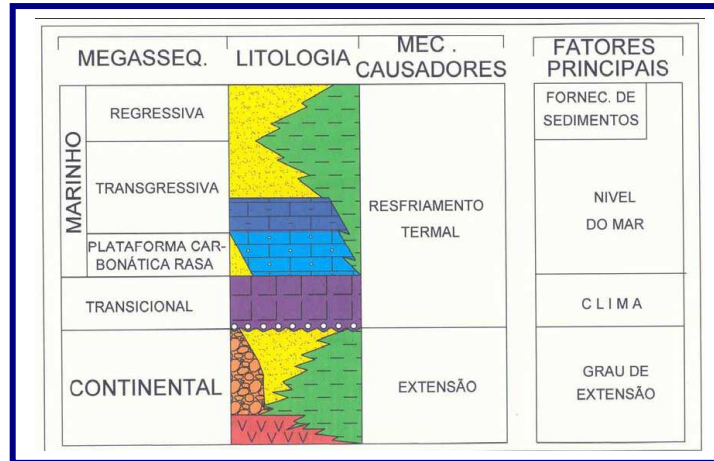


Figura 2.5. Elementos principais no desenvolvimento das megassequências estratigráficas das bacias marginais brasileiras (modificado de CHANG *et al.* 1992), apresentando as litologias dominantes, os mecanismos causadores e os principais fatores de controle da sedimentação.

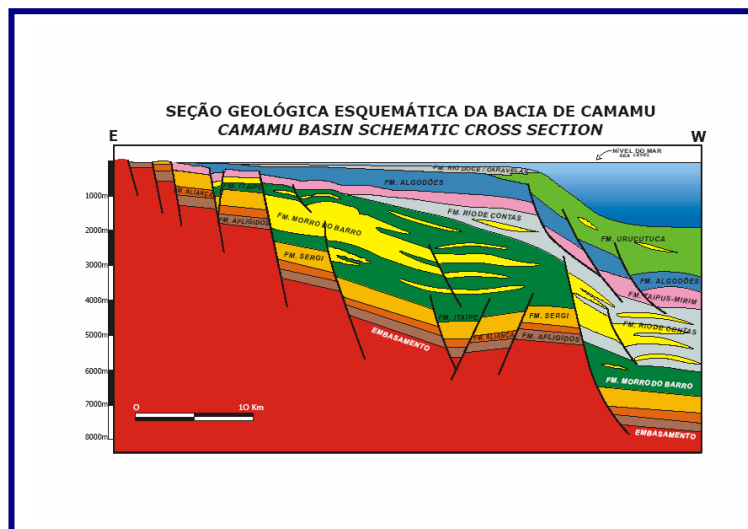
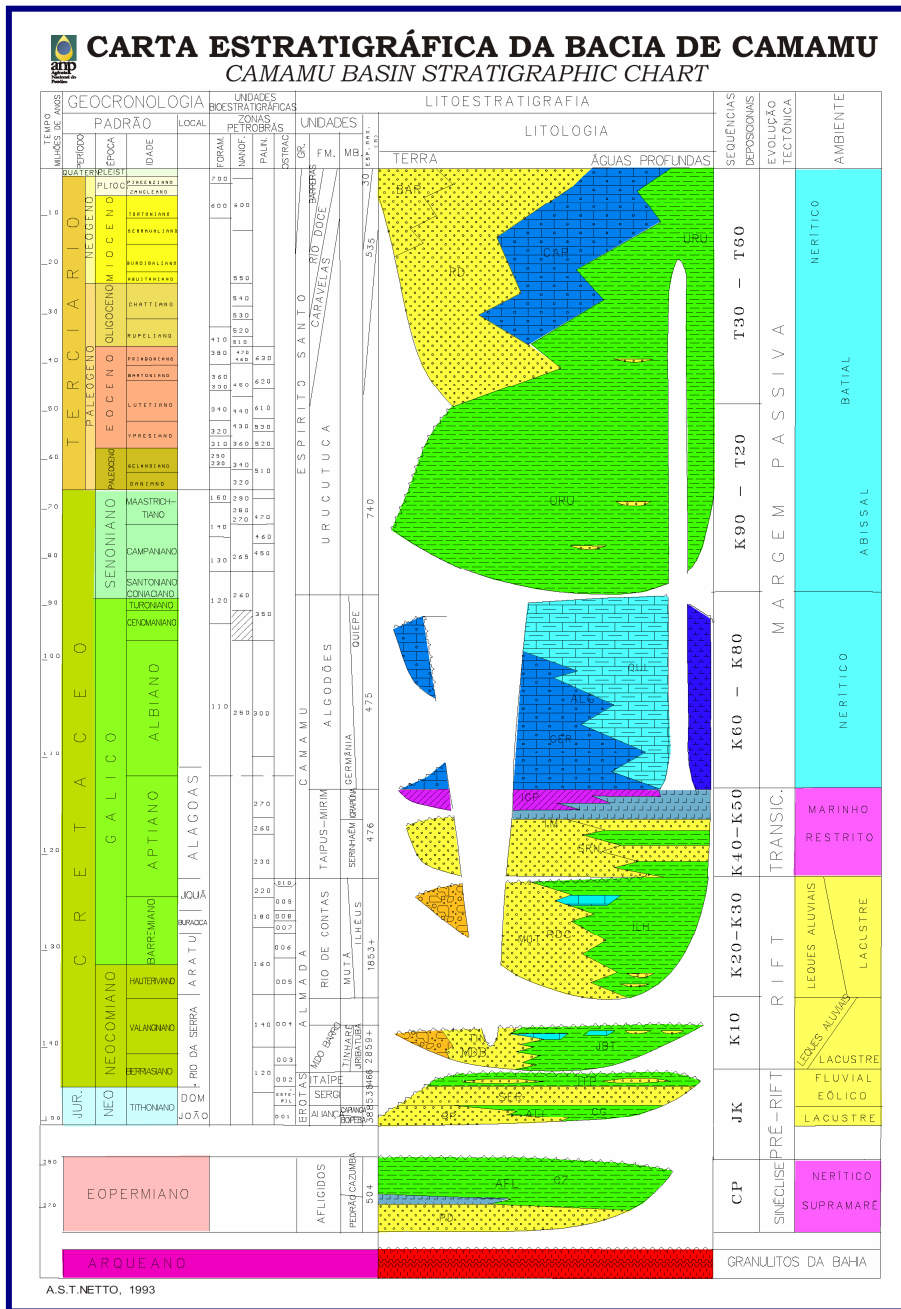


Figura 2.6. Seção geológica esquemática da Bacia de Camamu mostrando o empilhamento estratigráfico e principais estruturas (Fonte: PETROBRAS, modificado pela ANP).



2.3. Sistema Petrolífero

A definição de um sistema petrolífero em uma bacia sedimentar trata da relação genética entre uma determinada rocha geradora e as acumulações de óleo e gás dela resultantes (MAGOON, 1994). Este termo engloba ainda todos os elementos essenciais e processos necessários para a existência de uma acumulação de óleo e gás. Os elementos essenciais são a rocha geradora, reservatório e selante, assim como sobrecarga sedimentar e o trapa. Os processos incluem a formação do trapa e a geração, migração e acumulação do petróleo (MAGOON, 1994). Todos os elementos essenciais devem estar posicionados de forma adequada no tempo e no espaço (momento crítico), de modo que os processos necessários para a formação de uma acumulação de petróleo possam ocorrer.

A geoquímica orgânica é a disciplina que trata da identificação dos diferentes sistemas petrolíferos em uma determinada bacia sedimentar, pois possibilita correlacionar rochas geradoras com acumulações de petróleo, mapear fácies orgânicas e identificar e analisar indícios de óleo e gás.

A nomenclatura completa de um sistema petrolífero inclui a designação da rocha geradora, seguida da principal rocha reservatório (que contém o maior volume de hidrocarbonetos) e, por fim, de um símbolo que expressa o grau de certeza da correlação óleo-rocha. Caso o nível de certeza seja alto, o sistema petrolífero é dito conhecido e é indicado pelo símbolo (!). Em um sistema petrolífero hipotético (.), os estudos geoquímicos identificaram uma rocha geradora, mas não existe correlação com a acumulação. Quando a existência da rocha geradora ou de petróleo é baseada tão somente nas evidências geológicas e geofísicas, este sistema petrolífero é chamado de especulativo e recebe o símbolo (?) (MAGOON, 1994).

Na bacia de Camamu-Almada foram identificados, até o presente momento, dois importantes sistemas petrolíferos: o sistema Morro do Barro-Sergi (!) e o sistema Morro do Barro-Rio de Contas (!) (GONÇALVES *et al.*, 2000).

2.3.1. Rochas geradoras

Sob o ponto de vista da geoquímica do petróleo, todos os trabalhos publicados sobre o potencial petrolífero da Bacia de Camamu-Almada revelam que as principais rochas geradoras são folhelhos negros lacustres de água doce à salobra da Fm. Morro do Barro (Mb. Jiribatuba), depositados durante a fase Rifte no Neocomiano Inferior, e a Fm. Rio de Contas (seção rifte). Esses trabalhos indicam que essas duas formações são as únicas que apresentam intervalos ricos em matéria orgânica e com potencial para a geração de volumes comerciais de hidrocarbonetos. São destacados, também, a presença de grandes espessuras dessas rochas potencialmente geradoras, os altos conteúdos de matéria orgânica e o predomínio de querogênio do tipo I, adequado à geração de hidrocarbonetos líquidos. Embora localmente existam espessos pacotes de rocha geradora, regionalmente a espessura destes pacotes varia drasticamente em função das variações faciológicas da seção rifte (relação areia/folhelho) (NETTO & RAGAGNIN, 1990).

GONÇALVES *et al.* (1997) realizaram um estudo das características geoquímicas, moleculares e isotópicas para as formações Morro do Barro e Rio de Contas no poço 1-BAS-64. Concluiu-se que a matéria orgânica nestas unidades é basicamente de origem fitoplanctônica e/ou bacteriana, com as variações nos índices de hidrogênio e oxigênio refletindo a alternância entre condições anóxicas (redutoras) e óxicas durante a sedimentação. A reconstituição paleolimnológica indica que a Formação Morro do Barro foi formada em condições de lago profundo, com águas doces a salobras, uma termoclina estável e relativamente rasa e a maior parte da coluna d'água anóxica, favorecendo a preservação da matéria orgânica e o desenvolvimento de rochas geradoras com altos índices de hidrogênio. Já os sedimentos da Formação Rio de Contas depositaram-se em um lago mais raso e amplo, com águas doces a salgadas, uma termoclina mais profunda e instável, e uma melhor reciclagem dos nutrientes, resultando num aumento significativo da produtividade primária e na formação de rochas geradoras com altos teores de carbono orgânico.

Os folhelhos da Fm. Morro do Barro são caracterizados por uma espessa sucessão (superior a 700 metros) e apresentam alto teor de matéria orgânica (COT) variando de 2 a 10% (matéria orgânica principalmente amorfa e herbácea). O potencial de geração de

hidrocarbonetos (o pico S2 da pirólise Rock Eval) excede, nos intervalos mais ricos, 60-80 kg de HC/ton de rocha. Os parâmetros geoquímicos caracterizam querogênio do tipo I.

Os dados de biomarcadores dos óleos recuperados do BAS-97 e os extratos orgânicos dos folhelhos negros da Fm. Morro do Barro apontam para uma boa correlação entre eles. As feições moleculares diagnósticas dessas amostras são: dominância de n-alcenos de alto peso molecular, pristano muito mais alto do que fitano, dominância de n-alcenos ímpar/par, baixa concentração de isoprenóides acíclicos, Ts mais alto do que Tm, ausência de bisnorhopano 28-30, dinosterano e esteranos C₃₀, escassez de esteranos com dominância de C₂₉ acima dos correlatos, presença de gamacerano e altas razões hopano/esterano (>15). Essas características são suficientes para discriminar o ambiente lacustre de água doce (Figura 2.9) (MELLO & MAXWELL, 1990). Os estudos das séries naturais dos parâmetros geoquímicos indicam que a cozinha de óleo na bacia de Camamu coincide com os principais baixos estruturais (GONÇALVES *et al.*, 1997).

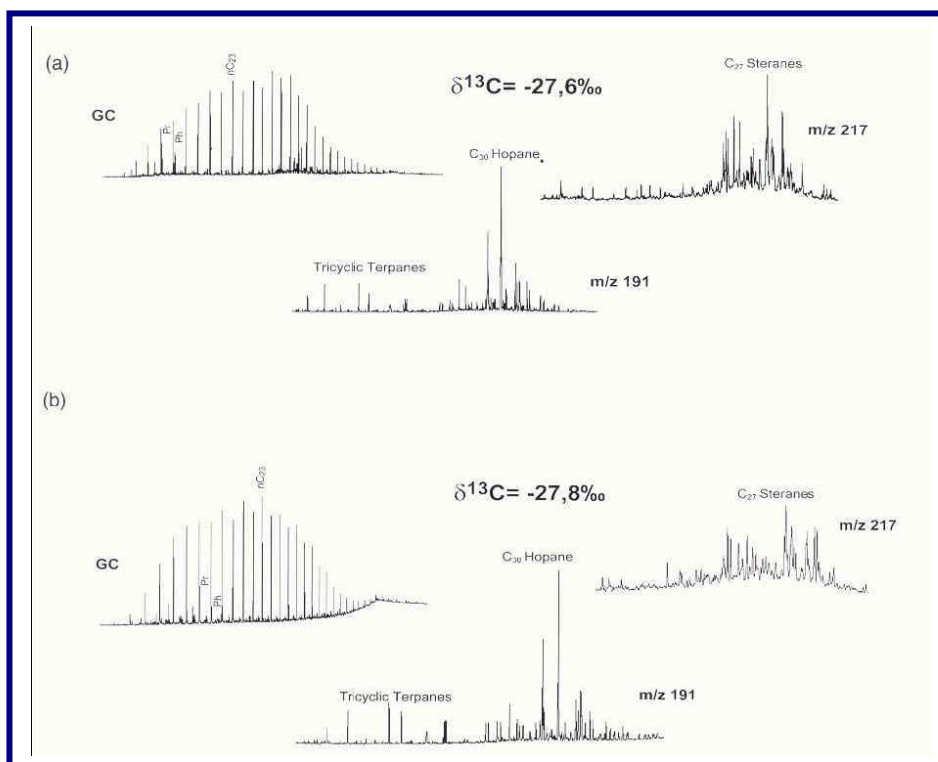


Figura 2.9. Cromatogramas gasosos e cromatogramas de massas (m/z 191 e m/z 217) de (a) um extrato orgânico da Formação Morro do Barro e (b) uma típica amostra de óleo da bacia de Camamu-Almada (GONÇALVES *et al.*, 2000).

Esses folhelhos são equivalentes, em termos crono-estratigráficos e geoquímicos, aos folhelhos Tauá e Gomo da Fm. Candeias, reconhecidos como eficientes rochas geradoras da bacia do Recôncavo. Outros possíveis geradores seriam os folhelhos flúvio-deltáicos da Fm. Rio de Contas (Mb. Ilhéus), cujo teor de matéria orgânica pode alcançar 10%, localizados em águas profundas, e os folhelhos da Fm. Itaípe.

2.3.2. Rocha reservatório, selo e trapa

Constituem-se reservatórios os arenitos flúvio-eólicos da Fm. Sergi, os arenitos desenvolvidos em ambientes de leques aluviais ou lacustres das formações Morro do Barro e Rio de Contas e os arenitos turbidíticos da Fm. Urucutuca. Os folhelhos intercalados nas seções-objetivo constituem os selos da bacia.

2.3.3. Trapas

As trapas para a seqüência pré-rifte podem ser estruturais (horsts ou meio-grabens basculados) afetando arenitos flúvio-eólicos da Fm. Sergi (Neojurássico) e arenitos deltáicos da Fm. Itaípe (Berriasiano), a exemplo da recente descoberta do poço 1-BRSA-14-BAS (ou 1-BAS-128 na nomenclatura antiga da operadora), da acumulação do 1-BAS-64 e de outros campos importantes da vizinha Bacia do Recôncavo.

Para a sequência rifte, as trapas constituídas por arenitos desenvolvidos em ambientes de leques aluviais/lacustres das formações Morro do Barro e Rio de Contas. Falhas lítricas e rollovers associados, desenvolvidos por movimentação de folhelhos, contribuem para o desenvolvimento de trapas estruturais, como a que ocorre na acumulação do 1-BAS-97.

Na seqüência Drifte, as trapas são sempre estratigráficas, constituídas por envoltórios dos folhelhos nas seções turbidíticas da Fm. Urucutuca, restritas ao ambiente de talude. A maior parte do petróleo já encontrado está distribuído da seguinte forma: 75% do volume original “in place” na Fm. Morro do Barro e 25% nas formações Sergi e Rio de Contas.

2.3.3. Geração, Migração e Acumulação

Os dados de geração-migração-acumulação vêm da história de soterramento e da modelagem cinética. Resultados de modelagens geoquímicas da geração e migração de petróleo indicam que as rochas geradoras alcançaram condições de geração durante o Neocomiano/Aptiano (acerca de 112Ma) e que mais de 60% do petróleo foi expelido (GONÇALVES *et al.*, 1997). Esses resultados são consistentes com os dados químicos e de maturação óptica (reflectância de vitrinita e Tmax) (MELLO *et al.*, 1994). Enquanto na plataforma as rochas geradoras alcançaram, até o presente, taxas de transformação de 20%, na região de águas profundas essas taxas chegaram a 100% (GONÇALVES *et al.*, 1997).

A geração de óleo se deu principalmente na fase rifte, enquanto a formação de gás se iniciou nos últimos estágios de formação do rifte e prosseguiu na fase pós-rifte de evolução da bacia (GONÇALVES *et al.*, 1997).

A migração do óleo pode ter ocorrido horizontalmente à longa distância, no sentido dos baixos regionais para os altos externos, ou ainda através de falhas de grande rejeito e/ou discordâncias regionais dentro da seção rifte.

A carta de eventos (Figura 2.10) mostra a seção estratigráfica envolvida, os quatro elementos essenciais, os dois processos, o tempo de preservação e o momento crítico para o sistema. Os hidrocarbonetos gerados pelos folhelhos lacustres de água doce e folhelhos negros de água salobra do Cretáceo Inferior iniciaram a migração durante o Aptiano, continuando até hoje em algumas partes da bacia. Os hidrocarbonetos foram acumulados no Cretáceo Inferior pelos reservatórios arenosos turbidíticos lacustres da Fm. Rio de Contas, estruturados durante o processo de rifteamento e selados pelos folhelhos lacustres de água profunda, ou trapeados no Andar Dom João (Jurássico) da Fm. Sergi contra a lapa das falhas regionais mais importantes.

Os parâmetros geoquímicos indicam que a bacia de Camamu-Almada é basicamente “oil prone”. Admite-se que a principal cozinha de geração encontra-se mais a leste, no bloco baixo da falha de Mutá. A expulsão e a migração ocorreram principalmente durante o andar Alagoas, durante o último pulso de rifteamento da bacia.

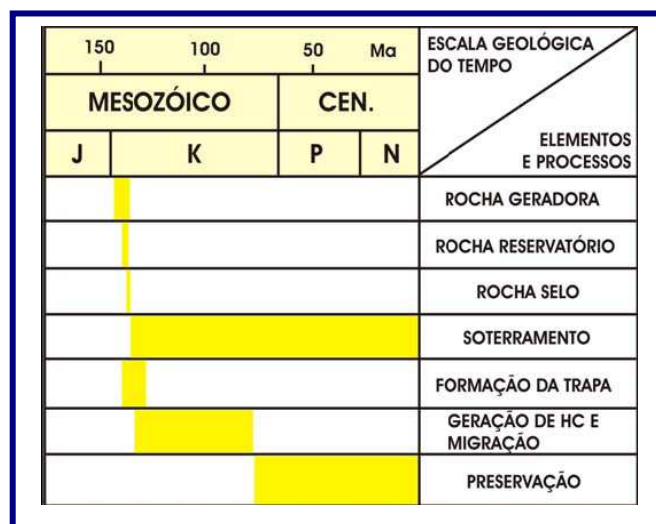


Figura 2.10. Carta de eventos do sistema petrolífero da Bacia de Camamu-Almada (GONÇALVES *et al.*, 2000).

2.4. Histórico de exploração

A Bacia de Camamu-Almada teve à sua importância exploratória definida antes mesmo da criação da Petrobras em 1954. As atividades exploratórias tiveram início com a perfuração de quatro poços estratigráficos terrestres rasos na Ilha de Itaparica e nos arredores da Baía de Camamu entre 1922 e 1943. À partir de 1970, as atividades exploratórias foram direcionadas principalmente para a plataforma continental.

A Bacia de Camamu-Almada exibe um registro geológico bastante completo, uma vez que apresenta as seções pré-rifte, rifte e pós-rifte preservadas. Além de apresentar proximidade ao sistema de rifte interior do Recôncavo e a outras bacias marginais brasileiras possibilitando correlações regionais. Estes fatos tornam a bacia de Camamu-Almada importante para a compreensão da origem e evolução das bacias marginais brasileiras, formadas a partir do rifteamento continental entre o Brasil e a África, durante a quebra do Gondwana, há 140 milhões de anos.

Até o presente momento foram descobertas sete acumulações de óleo e gás na Bacia de Camamu-Almada. Estas descobertas estão representadas por dois pequenos campos

terrestres: Morro do Barro (gás/óleo), Jiribatuba (óleo) e cinco acumulações marítimas: 1-BAS-128/Manati (gás/óleo), 3-BAS-131/BCAM40 (gás/óleo), 4-ELPS-10/BMCAL4 (gás/óleo), 1-BAS-64 (gás/óleo) e 1-BAS-97/Sardinha (gás/óleo). As pesquisas exploratórias que levaram a estas descobertas ampliam o conhecimento da evolução geológica desta bacia e de margens semelhantes (Figura 2.11).

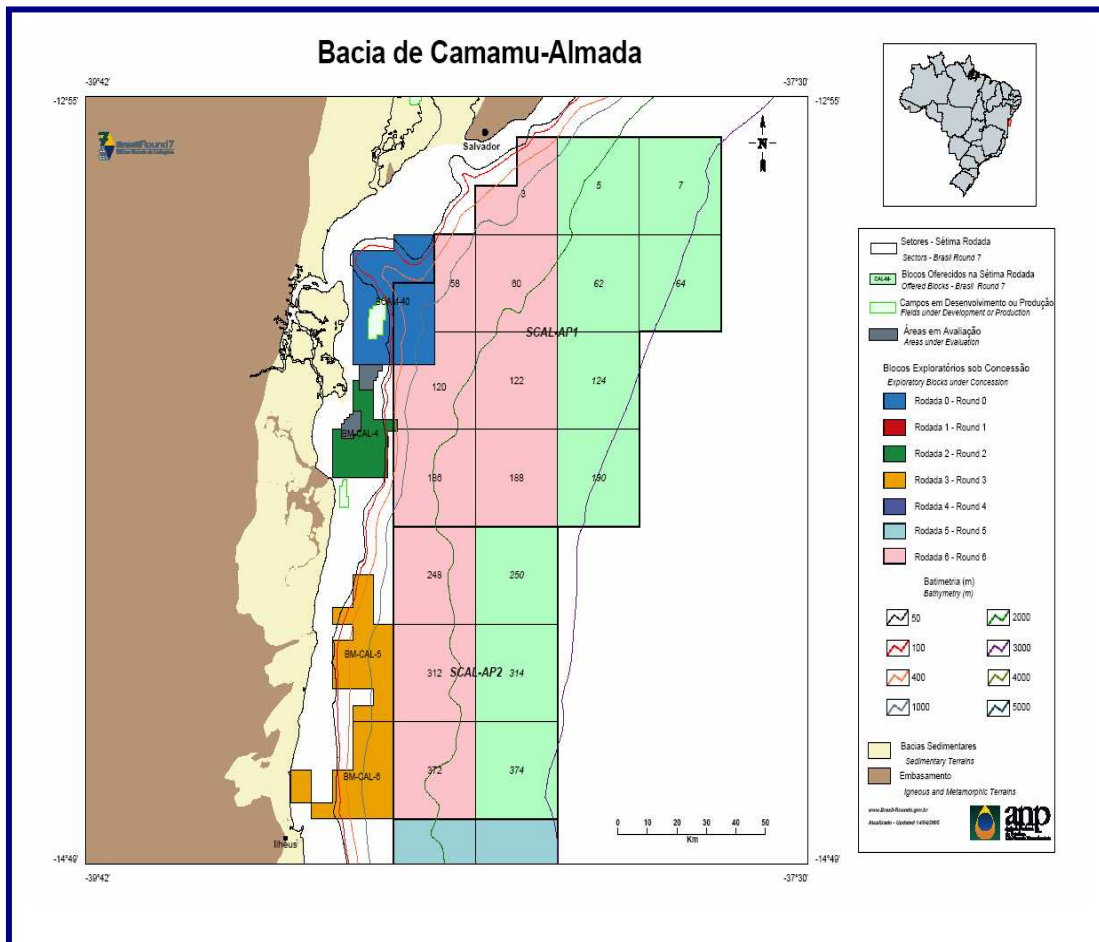


Figura 2.11 Blocos sob concessão e campos de produção na Bacia de Camamu-Almada
(Fonte: ANP)

Capítulo 3

3. Aspectos Geológicos da Bacia de Jequitinhonha

3.1. Localização da área de estudo

A Bacia de Jequitinhonha está localizada na margem leste da costa brasileira. Ocupa uma área total de 10.100 km², sendo que 9.500 km² são submersos. Situa-se no litoral sul do Estado da Bahia, na região correspondente à foz do rio homônimo. A norte, limita-se pelo Alto de Olivença, que a separa da Bacia de Almada e, a sul, limita-se com a Bacia de Cumuruxatiba pelo Banco Vulcânico de Royal Charlotte e sua projeção para o continente.

Esta bacia está posicionada sobre a borda sul do Cráton do São Francisco (Figura 3.1), que, segundo INDA *et al.* (1984), é constituída por terrenos predominantemente granulíticos, total ou parcialmente retrabalhados no ciclo Transamazônico.

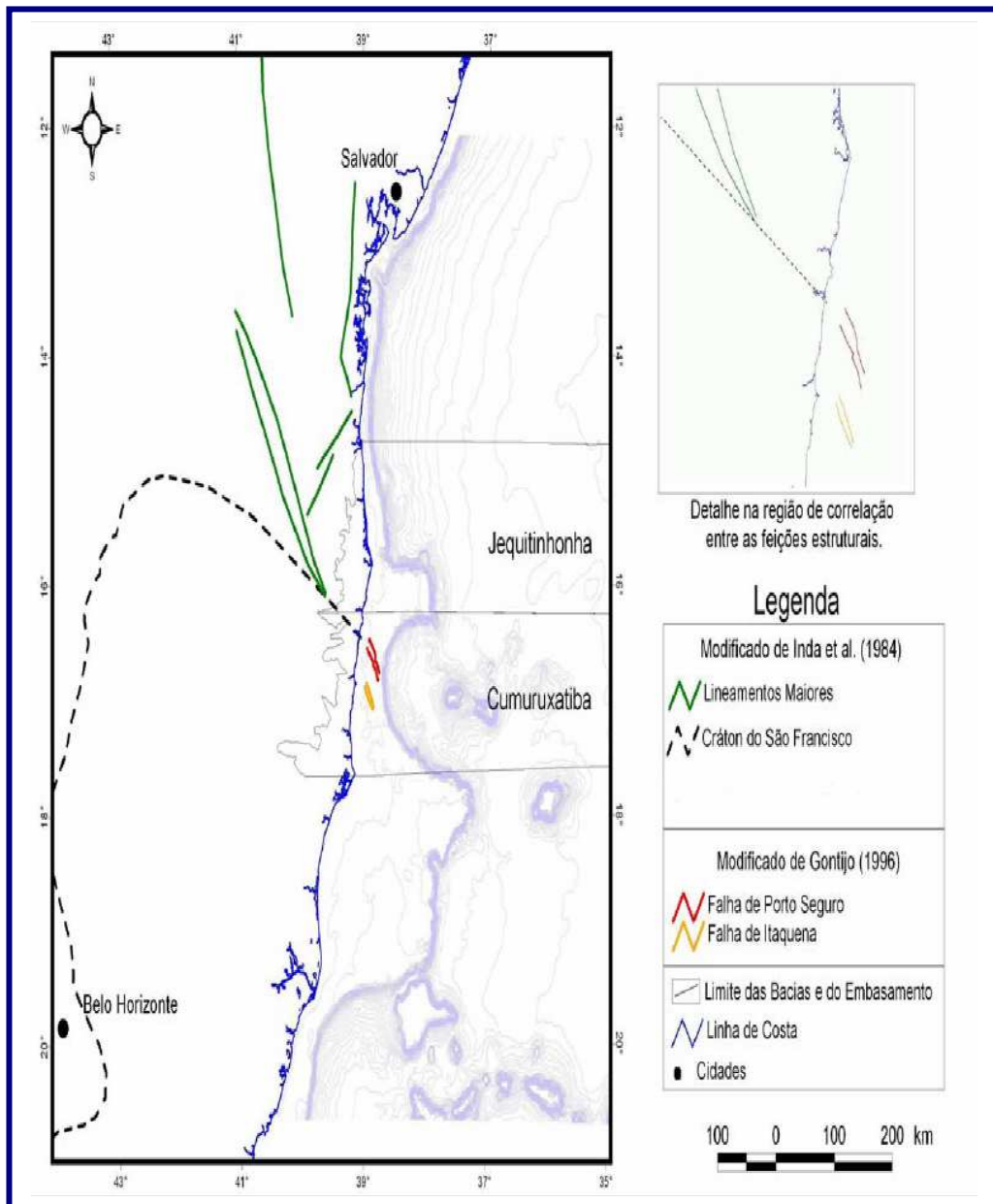


Figura 3.1. Localização da Bacia de Jequitinhonha em relação ao Cráton do São Francisco.

3.2. Geologia da bacia

O arcabouço estrutural da bacia é composto na porção norte pelo Alto de Olivença, que se estende para sul como uma plataforma rasa na parte terrestre e avança cerca de dez quilômetros mar adentro. A porção sul se diferencia da norte pela ausência deste patamar do embasamento (Figura 3.2). O embasamento é constituído por rochas graníticas e gnáissicas.

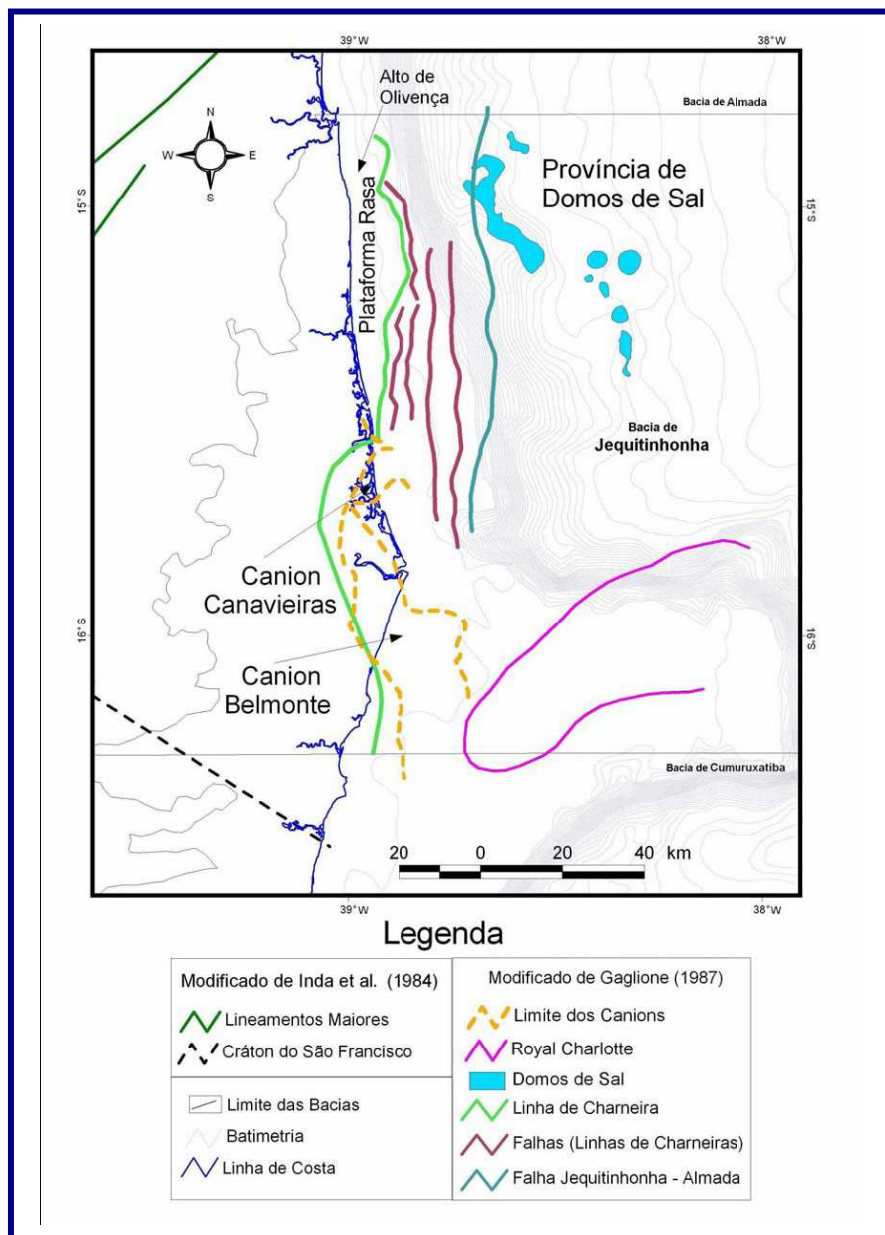


Figura 3.2. Arcabouço Estrutural da Bacia de Jequitinhonha.

O limite da plataforma rasa supracitada se caracteriza como uma falha de borda que distingue a porção rasa a oeste, recoberta por sedimentos de idade Terciária, da porção localizada a leste, que apresenta o registro mais completo da sedimentação da bacia. O registro sedimentar observado na fase rifte é marcado por falhas normais que atingem o embasamento. A partir da falha de borda, que constitui o limite de deposição cretácea da bacia, as falhas normais aprofundam-se e estendem-se supostamente por toda a área sedimentar, formando horsts, grabens e semi-grabens (CÓRDOBA, 1990).

CÓRDOBA (1990), com base no comportamento das falhas normais, dividiu a bacia em dois compartimentos informais: norte e sul. No compartimento sul, a falha de borda apresenta grande rejeito, feição característica dessa região. No compartimento norte, esta mesma falha delimita uma seqüência de blocos escalonados com mergulho geral para leste (CÓRDOBA, 1990).

A coluna estratigráfica (Figura 3.3) é análoga às das outras bacias da costa leste brasileira, apresentando sedimentos lacustres da fase rifte iniciada no Eoaptiano, recobertos por rochas evaporíticas de idade Neo-aptiana e, subseqüentemente, por rochas de margem passiva do oceano aberto associadas à subsidência térmica. A nomenclatura utilizada nas unidades estratigráficas obedece às definições feitas por SANTOS *et al.* (1994) e ASMUS *et al.* (1971).

Nova abrange o Albiano até o Coniaciano. Tal unidade apresenta as maiores espessuras na porção sul da bacia.

Do Neocretáceo até o Eoceno, a deposição do Grupo Espírito Santo ocorreu em ambiente francamente marinho, de caráter transgressivo, constituído por pelitos com arenitos finos intercalados (Formação Urucutuca). A partir do Eoceno, implantou-se um sistema regressivo, com a deposição de arenitos grosseiros característicos de leques costeiros da Formação Rio Doce, indicando uma possível reativação da área fonte nessa época (CÓRDOBA, 1990). Os carbonatos de alta e baixa energia, depositados em ambiente nerítico durante o Terciário, constituem a Formação Caravelas. Durante esta fase regressiva, houve continuidade da deposição da Formação Urucutuca nas porções distais da Bacia de Jequitinhonha. A transgressão regional do Cretáceo Superior, responsável pela deposição da Formação Urucutuca, e a regressão regional oligocênica, que marca a deposição das formações Rio Doce e Caravelas, estão possivelmente relacionadas a reajustes isostáticos-eustáticos a elas contemporâneos.

A distribuição das fácies sedimentares que constituem esta fase de deriva continental e conspicuamente controlada pela halocinese, resultando numa tectônica de jangada (raft tectonics) (MAGNAVITA *et al.*, 1999). Na calha (gráben) formada por este processo, encontram-se depositados sedimentos terciários cortados por falhas sintéticas e antitéticas que estão sobre uma cicatriz de sal aptiana. Na porção mais a leste, ocorre uma jangada de carbonatos albianos e turbiditos do Cretáceo Superior, depositados a partir de uma mudança na fisiografia da bacia devido à movimentação de sal, seguida, ainda mais a leste, por imensas muralhas de sal, que comprovam o fluxo halocinético da plataforma em direção a águas profundas (MAGNAVITA *et al.*, 1999).

Na porção sul da bacia, o Grupo Barra Nova se apresenta mais espesso se comparado à porção norte, em razão da ocorrência de uma taxa maior de subsidência, e, em parte, pelo aumento significativo de sedimentos arenosos da Formação São Mateus intercalados às rochas carbonáticas da Formação Regência. Finalmente, durante o Mioceno/Plioceno, foram depositados na porção terrestre da bacia os sedimentos clásticos de leques aluviais da Formação Barreiras.

Na Bacia de Jequitinhonha, durante o Paleoceno/Eoceno, houve a intrusão de rochas ígneo-básicas (composição toleítica a alcalina, conforme MIZUSAKI, 1994) do Complexo Vulcânico de Royal Charlotte (Formação Abrolhos).

3.3. Sistemas Petrolíferos

Sistema petrolífero é o fundamento para a investigação dos elementos essenciais e processos que permitem a formação de uma acumulação petrolífera, sendo capaz também de caracterizar e predizer novas acumulações de petróleo (MAGOON & DOW, 1994). Para o entendimento dos sistemas petrolíferos, tem-se aplicado um enfoque multidisciplinar, envolvendo geoquímica, sedimentologia, geofísica e microestratigrafia (MELLO *et al.*, 1994).

A aplicação do conceito de sistemas petrolíferos (MAGOON, 1994), definido no capítulo 2, forneceu uma nova análise racional da pesquisa petrolífera na formulação de trapas e prospectos, bem como na avaliação do risco envolvido na exploração. Um sistema petrolífero inclui todos os seus elementos essenciais (rocha geradora, rocha reservatório, rocha selo e rochas de sobrecarga) e processos (formação da trapa, geração, migração e acumulação) necessários para que exista a acumulação de petróleo. As investigações de um sistema petrolífero envolvem a identificação dos fluidos do sistema, então a investigação das rochas sedimentares que estão relacionadas a estes fluidos (MAGOON & DOW, 1994).

O sistema petrolífero Regência – Mariricu (!) (nomenclatura explicada no capítulo 2) é o responsável, até o momento, por todas as ocorrências de hidrocarbonetos nesta bacia (DPC & ASSOC., 2000). A única ocorrência significativa, relacionada a este sistema petrolífero, foi descoberta pelo poço 1-BAS-37 (Figura 3.5). Poucos indícios de óleo foram localizados em poços da porção sul da bacia (e.g., 1-BAS-68, Figura 3.5).

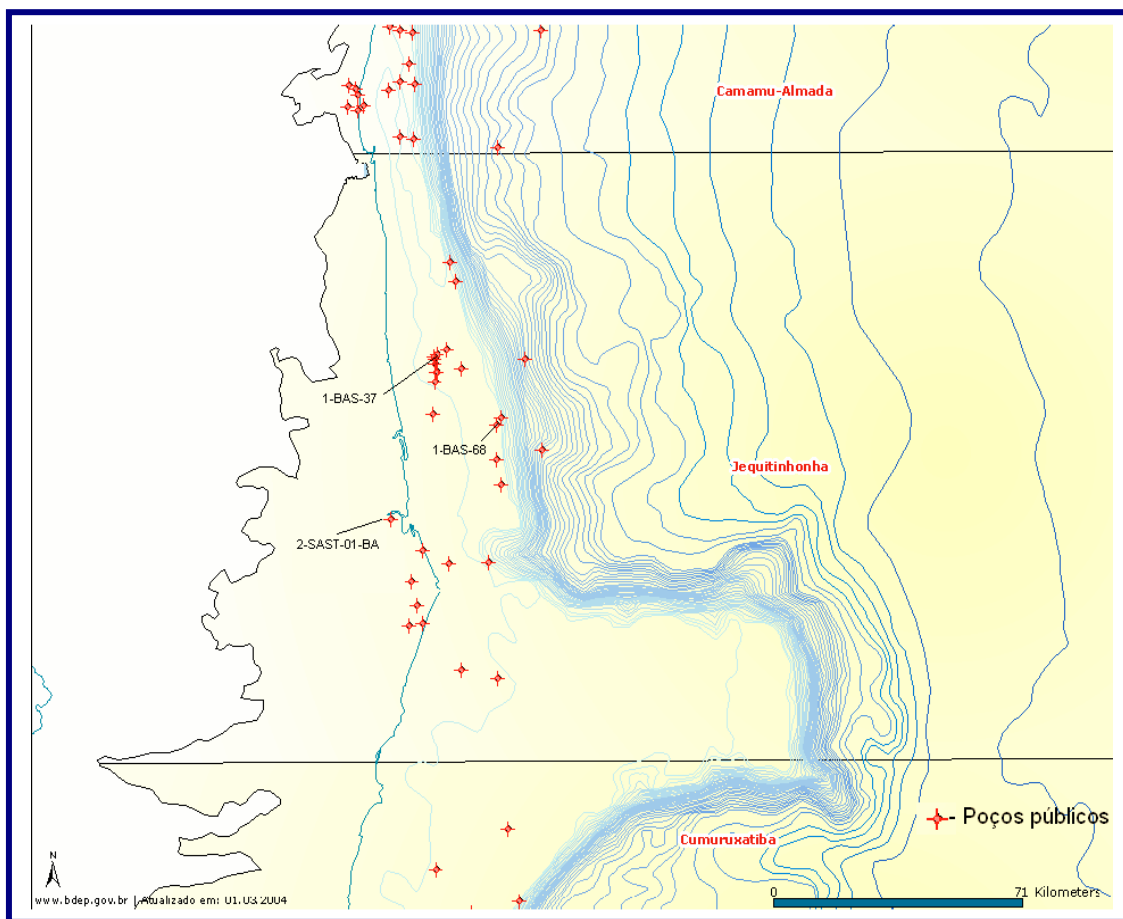


Figura 3.5 - Distribuição de poços e ocorrências de hidrocarbonetos na Bacia de Jequitinhonha (Fonte: BDEP).

3.3.1 Rocha Geradora

As rochas geradoras estão contidas na Formação Regência (Albiano-Cenomaniano) e incluem os folhelhos ricos em matéria orgânica depositados em ambiente marinho carbonático anóxico. Estas rochas apresentam teores de COT variando de 2% até 5%, e um potencial gerador satisfatório com, em média, 7 mgHC/g rocha (GAGLIONE *et al.*, 1987). Ocorre a dominância do querogênio Tipo II, mostrado pelo índice de hidrogênio de 500–600 mgHC/gCOT. Também são encontradas rochas geradoras marinhas potenciais nas Formações Mariricu (Aptiano) e Urucutuca (Cenomaniano-Turoniano), apesar destas serem pobres em matéria orgânica na região (DPC & ASSOC., 2000).

As ocorrências de hidrocarbonetos relacionados à Formação Regência são compostas por poucos indícios de óleo e uma acumulação subcomercial no poço 1-BAS-37 (grau API 39,6°) (GAGLIONE *et al.*, 1987). As características geoquímicas revelam uma boa correlação com os extratos orgânicos dos folhelhos da Formação Regência. As informações sobre maturidade dos biomarcadores indicam um baixo nível de evolução termal para este óleo.

3.3.2. Rocha Reservatório, Selo e Trapa

As rochas que servem de reservatórios para os óleos gerados pela Formação Regência são de idade Aptiana e compostas por depósitos fluviais siliciclásticos do Membro Mucuri (Formação Mariricu). O selo é composto pelas rochas evaporíticas do Membro Itaúnas de mesma idade e formação. Os trapas são essencialmente estruturais, localizados sobre um alto do embasamento onde os reservatórios estão selados pelos evaporitos (DPC & ASSOC., 2000).

3.3.3. Geração e Migração

A integração de dados de reflectância de vitrinita efetuada por GAGLIONE *et al.* (1987) em diversos poços da Bacia de Jequitinhonha indicou que o topo da janela de óleo varia de 1000 até 1500 metros na parte terrestre ou proximal e encontra-se acima de 3000 metros na parte oceânica distal. À partir desta análise, os folhelhos da Formação Regência são imaturos em praticamente toda a área plataformal, ficando matura somente no talude e regiões oceânicas profundas. As possíveis rotas de migração seriam através das principais falhas e de contatos diretos com as rochas carreadoras da Formação Mariricu (DPC & ASSOC., 2000).

3.4. Histórico de Exploração

Segundo CÓRDOBA (1990), um extenso baixo gravimétrico de forma elipsoidal e direção noroeste-sudeste foi detectado na região entre os rios Pardo e Jequitinhonha. Assim foi descoberta a Bacia de Jequitinhonha, em 1959.

As atividades exploratórias na bacia tiveram início em 1966, com a perfuração de poços estratigráficos em terra, onde o primeiro, denominado 2-SAST-01-BA (Figura 3.5), perfurou 3618 metros de sedimentos sem encontrar o embasamento (CÓRDOBA, 1990). A partir de 1970, as atividades exploratórias foram direcionadas para a plataforma continental, com a execução dos primeiros levantamentos sísmicos na região marítima (CÓRDOBA, 1990). Foram perfurados até o presente cerca de 24 poços exploratórios, 6 de extensão, 3 estratigráficos e 2 de produção, totalizando 35 poços (Fonte: BDEP). Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 1. Na figura 3.6 estão relacionados os blocos licitados nas seis rodadas realizadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), que estejam sob concessão.

Tabela 1.1. Resumo da perfuração na Bacia de Jequitinhonha (Fonte: ANP).

Seco com indícios de óleo e gás	1
Seco sem indícios de óleo	23
Produtor subcomercial de óleo	4
Produtor comercial de óleo	1
Extensão produtor de óleo	1
Descobridor de campo de óleo	1
Abandonado por acidente mecânico	4
Total	35

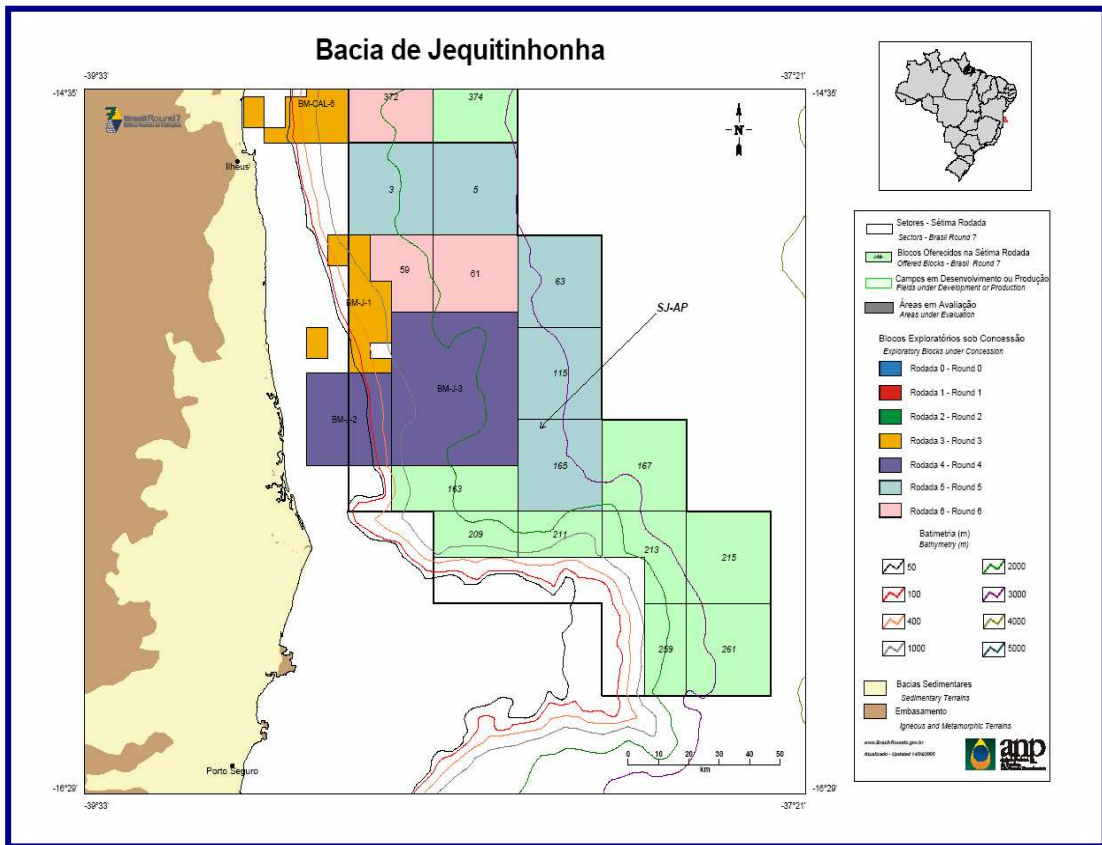


Figura 3.6. Blocos sob concessão e campos de produção na bacia de Jequitinhonha (Fonte: ANP)

Capítulo 4

4. A Geoquímica dos Biomarcadores

4.1. O Petróleo

O petróleo é uma mistura sólida, líquida ou gasosa, complexa, de ocorrência natural, formada predominantemente por hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. Apresenta, freqüentemente, quantidades significativas de nitrogênio, enxofre e oxigênio, além de pequenas quantidades de níquel, vanádio e outros elementos (TISSOT & WELTE, 1984). É uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de odor característico.

A hipótese mais aceita para origem do petróleo é de que este tenha sido gerado a partir de uma grande variedade de matéria orgânica depositada junto com outros sedimentos em bacias sedimentares (BARKER, 1984; ELLIOTT & MELCHIOR, 1984; NEIVA, 1983; SPEIGHT, 1991).

A matéria orgânica é constituída por moléculas orgânicas (sob a forma de monômeros ou polímeros), derivadas direta ou indiretamente da parte orgânica dos organismos, sendo compostas pelos elementos C - carbono, H - hidrogênio, O - oxigênio, N - nitrogênio e S - enxofre. Excluem-se: esqueletos, conchas, ossos, espinhos, dentes, etc... A produção, acumulação e preservação de matéria orgânica não degradada são os pré-requisitos para a formação de rochas contendo matéria orgânica. Depois de sintetizada pelos organismos, a matéria orgânica deve ser depositada e preservada nos sedimentos, para que, em função de eventos geológicos posteriores, vir a se transformar em petróleo, ou, dependendo do tipo de matéria orgânica, carvão.

Após milhões de anos, por um processo de diagênese, catagênese e metagênese, essa matéria orgânica sedimentada teria se convertido em petróleo (BÉHAR & VANDERBROUCKE, 1986; ELLIOTT & MELCHIOR, 1984; SPEIGHT, 1991) (figura 4.1).

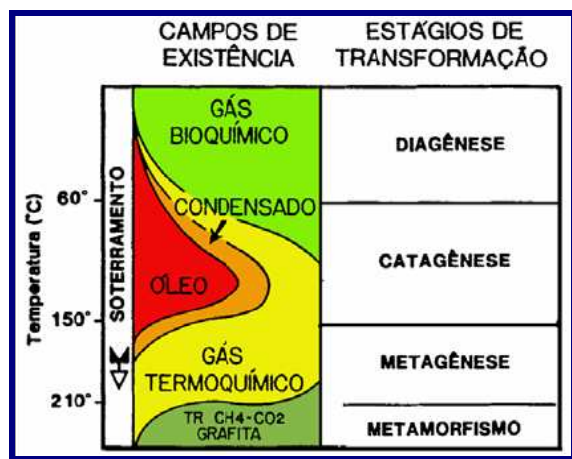


Figura 4.1. Estágios de evolução da matéria orgânica em petróleo (óleo e gás) (TISSOT & WELTE, 1984).

Na diagênese ocorrem mudanças físicas, químicas e microbiológicas que atuam durante a deposição e a poucos metros de soterramento, a baixas temperatura e pressão. Durante este processo, microorganismos e sistemas de enzimas associados degradam parcialmente os biopolímeros, ocorrendo a formação e incorporação de geopolímeros insolúveis de alto peso molecular (querogênio).

Ao final deste processo, o principal hidrocarboneto formado é o metano de origem bioquímica e uma pequena porcentagem de hidrocarbonetos singenéticos, isto é, hidrocarbonetos depositados como tal durante os processos sedimentares. As rochas matrizes, rochas que contém a matéria orgânica, são consideradas imaturas.

A catagênese é caracterizada pela degradação térmica do querogênio e a formação do petróleo, a temperaturas de 60-150 °C, através de reações de craqueamento termocatalítico, descarboxilação e desproporcionamento. Esta zona madura também é denominada de “janela de geração de óleo”, ou simplesmente “janela de óleo”.

A transformação do querogênio em hidrocarbonetos é um processo termoquímico. A partir de determinada profundidade será notado um aumento cada vez maior dos hidrocarbonetos líquidos, à medida que o gás metanol se enriquece em outros hidrocarbonetos gasosos (metano, etano, propano e butano). Após atingir um máximo,

os hidrocarbonetos líquidos passam a ser cada vez mais escassos, até que se atinge uma profundidade onde a porcentagem relativa desses hidrocarbonetos se aproxima de zero. A quantidade relativa de gás aumentará continuamente e sua composição se tornará cada vez mais simples, tendendo a metano puro.

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

Na zona senil apenas hidrocarbonetos gasosos subsistem, pois os mais pesados, formados anteriormente, são craqueados. É nesta etapa que a concentração dos biomarcadores é drasticamente reduzida ou completamente destruída. Esta zona é chamada de “janela de exclusiva geração de gás seco”.

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

Os hidrocarbonetos saturados são compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura carbono e hidrogênio cujas ligações C-C são simples. Estes compostos podem ser lineares, a exemplo dos n-alcenos, ramificados, a exemplo dos isoprenóides (pristano e fitano) (figura 4.2) e cíclicos, a exemplo dos terpanos e esteranos.

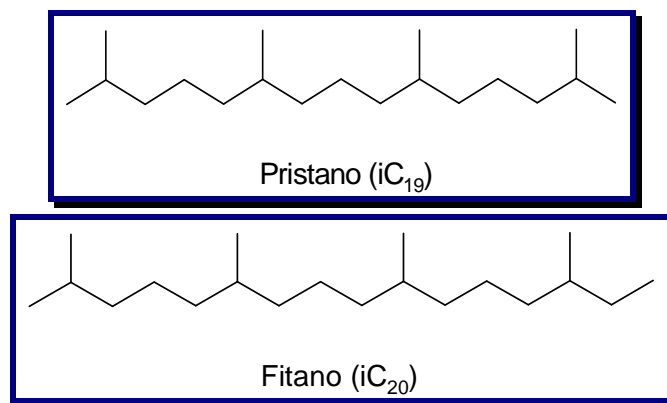


Figura 4.2 - Estruturas dos isoprenóides pristano (iC_{19}) e fitano (iC_{20}).

Dentre os principais componentes do petróleo, o mais investigado é a classe dos hidrocarbonetos saturados, onde existem grupos de moléculas denominadas biomarcadores (esteranos e terpanos), que são objetos de principal estudo desta dissertação e serão abordados em detalhe ainda neste capítulo.

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

Os anéis benzênicos podem juntar-se a outros anéis formando hidrocarbonetos polinucleares, podem juntar-se a cicloalcanos formando hidrocarbonetos cicloaromáticos e a hidrocarbonetos saturados de cadeias lineares formando os alquilaromáticos. (Figura 4.3).

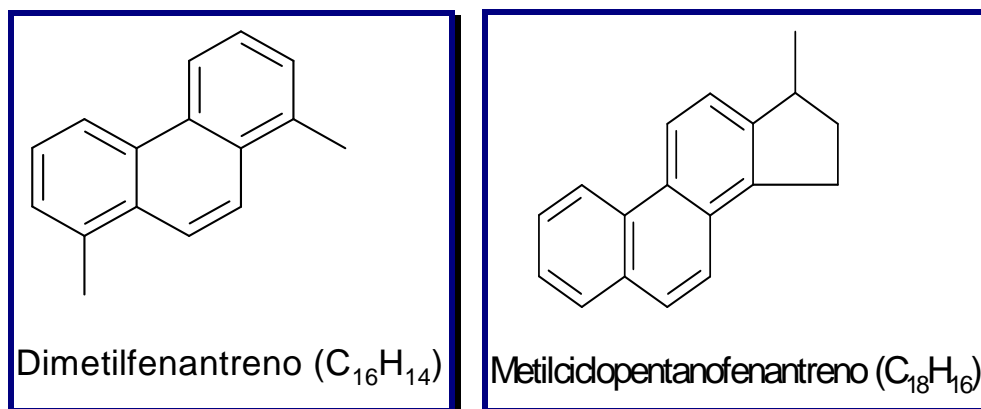


Figura 4.3 - Estruturas dos hidrocarbonetos aromáticos dimetilfenantreno (C₁₆H₁₄) e metilciclopentanofenantreno (C₁₈H₁₆).

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

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

4.1.1. Alterações na composição química do petróleo

A composição química do petróleo depende de diversos fatores, por exemplo: o tipo de matéria orgânica que o gerou, oxidação e outros processos diagenéticos que ocorrem no ambiente deposicional, a natureza da migração entre a geradora e o reservatório e as transformações dentro do reservatório.

A composição do petróleo pode ser alterada por processos físico-químicos. Como exemplo de alteração por processo físico tem-se a perda de compostos mais leves por difusão ou a adição de novos compostos devido à migração; por processos químicos tem-se a maturação térmica e a biodegradação. Esses dois processos podem ocorrer simultaneamente (TISSOT & WELTE, 1984).

As alterações no reservatório podem afetar de tal forma a composição química do petróleo que suas características originais herdadas da rocha fonte podem ser modificadas impedindo que estudos de correlação geoquímica do tipo óleo-rocha ou óleo-óleo não sejam mais possíveis ou confiáveis. Essa alteração pode chegar ao nível de comprometer a qualidade e o valor econômico do petróleo.

4.2. Principais Biomarcadores

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

São usados para correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora, para reconstituição dos ambientes deposicionais indicadores da diagênese e catagênese, e também na caracterização de alteração do óleo por biodegradação.

Os biomarcadores podem ser hidrocarbonetos (saturados, insaturados e aromáticos) ou compostos funcionais (alcoóis, ácido, cetona, ésteres, etc...) ou podem conter outros heteroátomos (N e S). Durante o aumento da profundidade de soterramento, reações diagenéticas tendem a converter os biomarcadores com grupos funcionais e insaturados para hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

Os hidrocarbonetos que são caracterizados como os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteróide, terpenóide e isoprenóide intacto (SEIFERT, 1975).

Embora representem apenas uma pequena fração do petróleo e da matéria orgânica presentes no sedimento, os biomarcadores são de grande importância para a geoquímica aplicada à exploração do petróleo, principalmente porque são altamente resistentes ao processo de biodegradação. Finalmente, proporcionam a possibilidade de compreender melhor a cinética da geração do petróleo e a história termal das bacias sedimentares (HUNT, 1996).

4.2.1. Esteranos

Os esteranos e outros hidrocarbonetos esteróides (esterenos, diasterenos, e diasteranos) são derivados de esteróis, ou cetonas esteroidais, sendo originados de vegetais terrestres superiores e algas. São derivados diageneticamente dos esteróis em organismos eucariotes, principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986; VOLKMAN, 1986; DE LEEUW & BASS, 1986). Estes biomarcadores são menos resistentes à degradação bacteriana frente aos hopanos (PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996). A estrutura molecular dos esteranos é mostrada na figura 4.4.

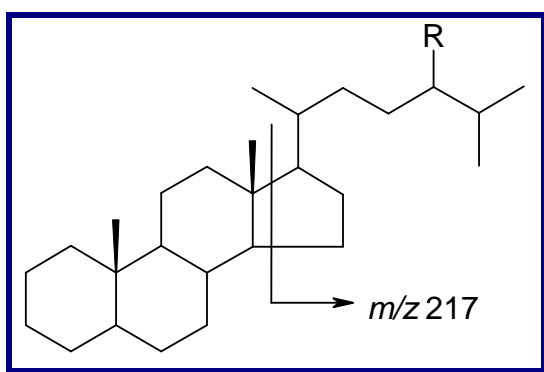


Figura 4.4 – Estrutura dos esteranos identificados pelo fragmentograma do íon m/z 217.

Os principais precursores dos C_{27} , C_{28} , C_{29} e C_{30} esteranos foram identificados em inúmeros organismos fotossintéticos, embora componentes de menor peso molecular (C_{21} - C_{22}) também ocorram. Durante a diagênese, estes esteróides transformam-se nos esteranos regulares, os esteranos rearranjados ou diasteranos e os 4-metil-esteranos muito comuns em rochas sedimentares e petróleos. Apresentam oito centros quirais,

sendo um a mais na posição C₂₄ para os homólogos C₂₈ e C₂₉ esteranos. Os isômeros mais abundantes são 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) e 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) 20S e 20R (HUNT, 1996; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A figura 4.5 mostra os compostos C₂₇ a C₃₀ chamados de colestano, ergostano, sitostano e 24-n-propil-colestano, respectivamente. O compostos C₂₇ a C₂₉, em outros casos, são denominados como sendo homólogos do colestano: colestano, 24-metilcolestano e 24-etilcolestano, respectivamente (WAPLES & MACHIHARA, 1991).

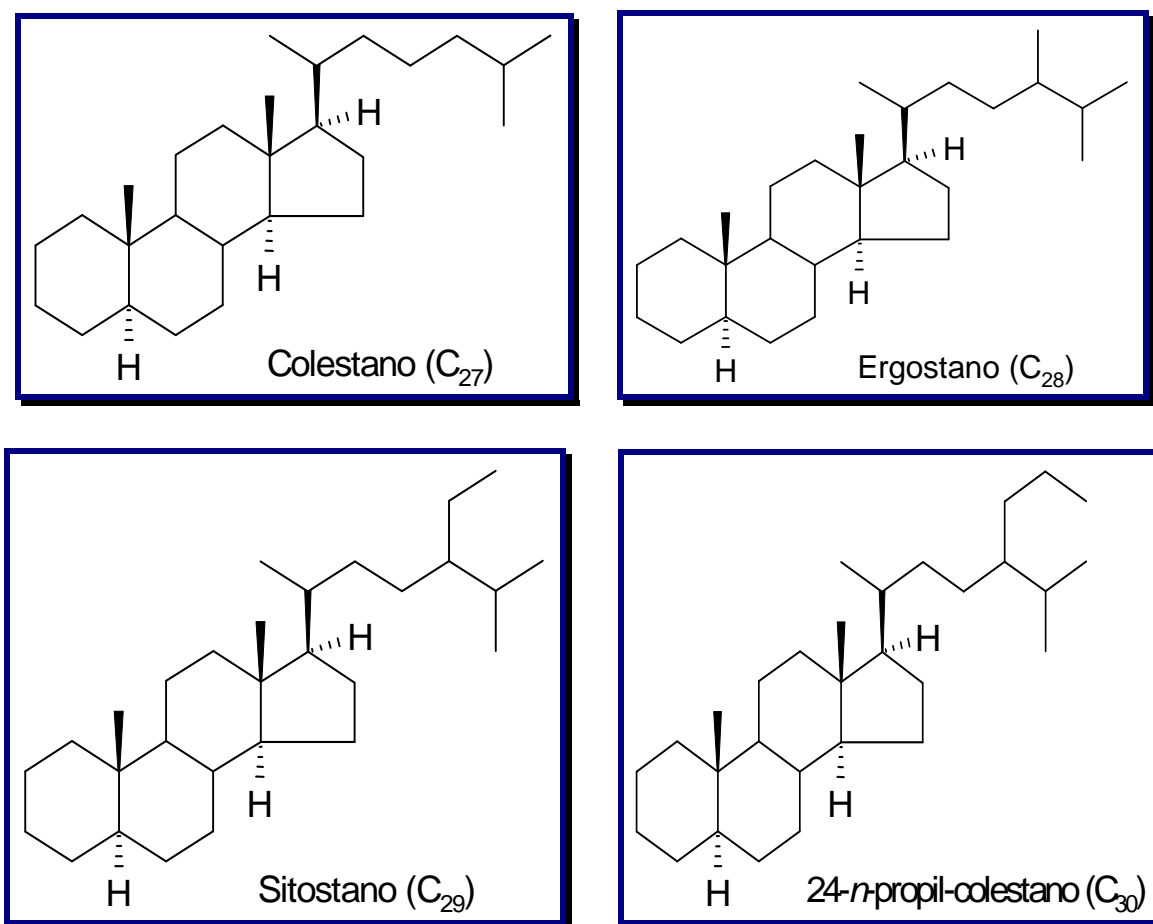


Figura 4.5 - Estruturas de esteranos de C₂₇ a C₃₀ (WAPLES & MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005).

Os componentes dominantes dos esteróides são C_{27} , C_{28} e C_{29} , podendo ocorrer uma variação de C_{18} a C_{31} . Os componentes em C_{27} e C_{28} dominam entre os esteróides do plancton marinho, enquanto que os esteróis em C_{27} e C_{29} predominam em vegetais terrestres superiores e animais. Esta tendência geral na distribuição dos esteróis conduziu HUANG & MEINSCHEIN (1979) a proporem o uso dos esteróis em C_{27} como indicador plantônico, ou seja, a predominância destes componentes é característico de matéria orgânica de origem marinha, e esteróis em C_{29} como indicador de vegetais superiores.

Diasteranos (figura 4.6), ou esteranos rearranjados, são produtos de um rearranjo molecular dos diasterenos correspondentes. Primeiro ocorre a conversão dos esteróides a diasterenos durante a diagênese por meio de reações catalisadas por sítios ácidos presentes em argilas. Por último, os diasterenos são reduzidos a diasteranos de isomeria $13\beta,17\alpha(H)20S$ e $20R$ e $13\alpha,17\beta(H)20S$ e $20R$ (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

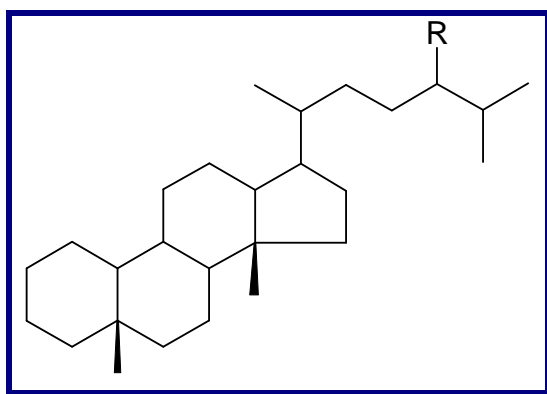


Figura 4.6 - Estrutura molecular dos diasteranos

O significado como biomarcador de fonte desses compostos deve estar mais nas características da matriz inorgânicas dos sedimentos, do que nas características da fonte de aporte orgânico (SEIFERT & MOLDOWAN, 1981). Estes compostos são mais estáveis em relação aos esteranos regulares, portanto são mais resistentes aos processos de biodegradação e craqueamento térmico.

A razão diasteranos/esteranos regulares é utilizada como indicador de maturação térmica e de ambiente deposicional. Assim, baixos valores para a razão diasteranos/esteranos regulares são referentes a óleos de origem carbonática. Entretanto, esta razão também pode refletir o grau de biodegradação devido a uma maior estabilidade dos diasteranos em relação às demais classes de biomarcadores (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Litologias como folhelhos geralmente tem maior disponibilidade de argilominerais ácidos para catalizar, num processo de rearranjo, os esteranos do que carbonatos. Sendo assim, carbonatos e matéria orgânica de fonte hipersalina teriam quantidades menores de diasteranos do que ambientes deposicionais ricos em folhelhos (lacustre, marinho e deltáico). Muitos exemplos de sedimentos e óleos contendo pequenas quantidades de diasteranos tem sido observado em amostras de ambientes hipersalinos e marinho carbonático.

Os diasteranos podem ser aplicados como marcadores biológicos indicadores de ambientes deposicionais onde somente pequenas quantidades de argilominerais estão disponíveis como em ambientes marinho carbonático e hipersalino.

Os 4-metilesteranos (figura 4.7) são os esteranos com um grupo metil substituído no C₄ e tem sido objeto de diversos trabalhos (WOLFF *et al.*, 1986a e 1986b), principalmente ao seu potencial como biomarcador de fonte. O 4-metilesterano ocorre em quase todos os sedimentos antigos e petróleos, embora ele seja menos abundante do que o 4-desmetilesterano. Eles são geralmente encontrados na faixa entre C₂₈ e C₃₀, com configurações 4 α e 4 β , embora também estejam presentes nos componentes de baixo peso molecular (C₂₂ e C₂₃) (TEN HAVEN *et al.*, 1985).

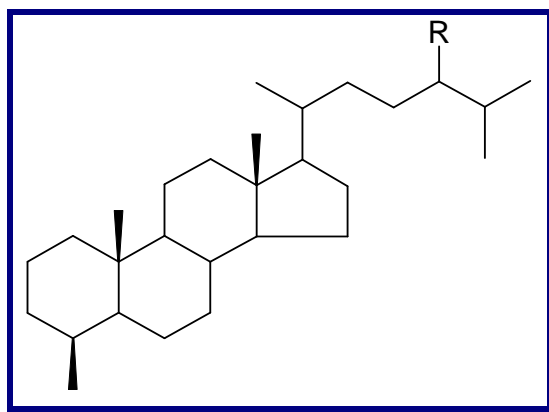


Figura 4.7 - Estrutura molecular dos 4-metilesteranos

4.2.2. Terpanos

Terpanos são os hidrocarbonetos cíclicos saturados, cujos os precursores são derivados de organismos procariontes (OURISSON *et al.*, 1982). Eles podem ser divididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

4.2.1. Terpanos Tricíclicos

Terpanos tricíclicos são compostos amplamente distribuídos em óleos e extratos de rochas geradoras de origem marinha e lacustre (ALBERDI *et al.*, 2001). Inicialmente, a série homóloga estendeu-se de C₁₉ a C₃₀ e foi identificada por AQUINO NETO *et al.* (1983) em quarenta amostras de óleos e extratos de sedimentos abrangendo do Jurássico ao Terciário de diferentes países. Alguns anos depois, MOLDOWAN & SEIFERT (1983) identificaram a série homóloga dos terpanos tricíclicos que estendeu-se até C₄₅. Estudo posterior mostrou que a série homóloga dos terpanos tricíclicos pode se estender até C₅₄ em óleos gerados a partir de matéria orgânica depositada em ambientes de salinidade normal, a exemplo dos ambientes lacustres salinos e marinhos (DE GRANDE *et al.*, 1993) (figura 4.8).

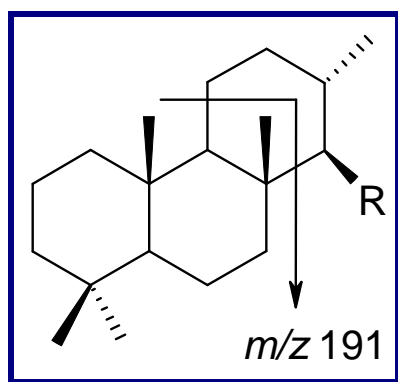


Figura 4.8 – Estrutura do terpano tricíclico C₂₀ identificado pelo fragmentograma do íon *m/z* 191 (GREENWOOD *et al.*, 2000; AQUINO NETO *et al.*, 1982).

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

Segundo OURISSON *et al.* (1982), há evidências de que eles sejam derivados biogeneticamente dos precursores bacterianos poliprenóides, preditos como importantes constituintes da membrana celular de organismos procaríotas.

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

A aplicação destes biomarcadores como indicadores de fonte do aporte orgânico representado pela razão dos terpanos tricíclicos/hopanos foi proposta como um parâmetro de correlação pois que sua interpretação principal representa melhor em sua abundância do que em seu padrão de distribuição (SEIFERT & MOLDOWAN, 1981).

4.2.2. Terpanos Tetracíclicos

Terpanos tetracíclicos variam numa faixa de C_{24} a C_{27} e são identificados em fragmentogramas de massas de razão carga/massa (m/z) 191. Estes compostos foram encontrados em muitas amostras de óleos de origem deltaica (AQUINO NETO *et al.*, 1983; HUNT, 1996) (figura 4.9).

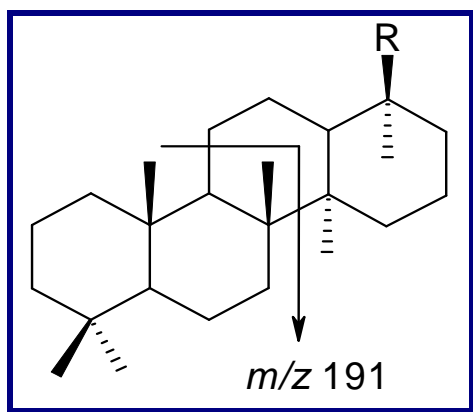


Figura 4.9 - Estrutura do terpano tetracíclico C_{24} identificado pelo fragmentograma do íon m/z 191 (GREENWOOD *et al.*, 2000; AQUINO NETO *et al.*, 1982).

PHILP (1985) observou uma alta abundância relativa de C_{24} -terpanos tetracíclicos na maioria dos óleos e extratos de rochas da Austrália. Segundo o autor, os terpanos tetracíclicos são produtos da degradação térmica e bacteriana dos C_{30} -terpanos pentacíclicos, a partir da ruptura do anel E. Sua ocorrência em ambientes deposicionais lacustre/não-marinhos, sugere que eles possam talvez surgir de precursores em organismos terrestres, embora uma origem bacteriana não possa ser descartada (BRASSELL *et al.*, 1983). Por outro lado, altas abundâncias relativas do terpano tetracíclico C_{24} também são encontradas em ambientes deposicionais marinhos carbonáticos e evaporíticos (PALACAS *et al.*, 1984; CONNAN *et al.*, 1986; CONNAN & DESSERT, 1987; CLARK & PHILP, 1989; AQUINO NETO *et al.*, 1983).

4.2.3. Terpanos Pentacíclicos

Os terpanos pentacíclicos podem ser divididos em quatro subgrupos distintos: hopanos; 28,30-bisnorhopano e 25, 28, 30-trisnorhopano; gamacerano e 18 α (H)-oleanano.

Os hopanos são os mais comuns e bem estudados terpenóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleos. Têm como principal precursor o bacteriohopanotetrol, composto constituinte da membrana celular de organismos procarióticos, mais precisamente, de bactérias e cianobactérias (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os hopanos ocorrem principalmente em três formas distintas com relação à estereoquímica: 17 α (H),21 β (H)-, 17 β (H),21 β (H)- e 17 β (H),21 α (H)-hopanos, sendo este último conhecido como moretano. Os hopanos de configuração 17 α (H),21 β (H) C₂₇-C₃₅ são encontrados em petróleos (material fóssil) por serem termodinamicamente mais estáveis quando comparados às configurações 17 β (H),21 β (H), característicos de organismos vivos e 17 β (H),21 α (H), dos moretanos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). A série homóloga dos hopanos, os homohopanos, estende-se de C₃₁ a C₃₅, e seus compostos apresentam um centro quiral na posição C₂₂. Assim, a partir do homólogo C₃₁, pode-se observar no cromatograma de massas m/z 191 um dublete para cada homohopano referente aos diastereoisomêros 22S e 22R (PETERS *et al.*, 1996; ROHMER *et al.*, 1992).

A fragmentação dos hopanóides pode ocorrer por dois íons distintos: o m/z 191 e o m/z 148. O primeiro íon é formado pela clivagem do anel C incluindo os anéis A e B da molécula. O segundo fragmento, o íon m/z 148 + R, baseado nos anéis D e E (figura 4.10), onde o R se refere a massa da cadeia lateral R. Assim, a relação m/z do íon dependerá do número de átomos de carbono do radical R.



Figura 4.10 - Estrutura dos hopanóides identificados pelo fragmentograma do íon m/z 191 e o íon m/z 148 + R. (R=H, CH₃, C₂H₅,...)

Hopanos desmetilados (17 α (H),21 β (H)-25-norhopanos) são compostos típicos de óleos biodegradados, e resultam da remoção do grupo metila na posição C₁₀ dos hopanos por ação das bactérias. A ocorrência destes compostos no petróleo é utilizada como indicativo de biodegradação severa no reservatório e mistura de óleos, quando ocorre a presença do 25-norhopano juntamente com outros compostos mais susceptíveis à biodegradação, a exemplo dos n-alcenos (PETERS *et al.*, 1996; VOLKMAN *et al.*, 1983).

Outros compostos que merecem destaque são: o 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts), o 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e o 18 α (H)-28,30-bisnorhopano (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Os compostos Ts e Tm (figura 4.11) são usados como indicadores das condições de sedimentação e do grau de evolução térmica, já o bisnorhopano é encontrado principalmente em óleos derivados de matéria orgânica depositada em ambientes anóxicos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). De acordo com MELLO *et al.*, 1988, a presença destes compostos pode indicar uma grande variedade de ambientes deposicionais, como por exemplo, lacustres salinos, marinhos carbonáticos e marinhos hipersalinos.

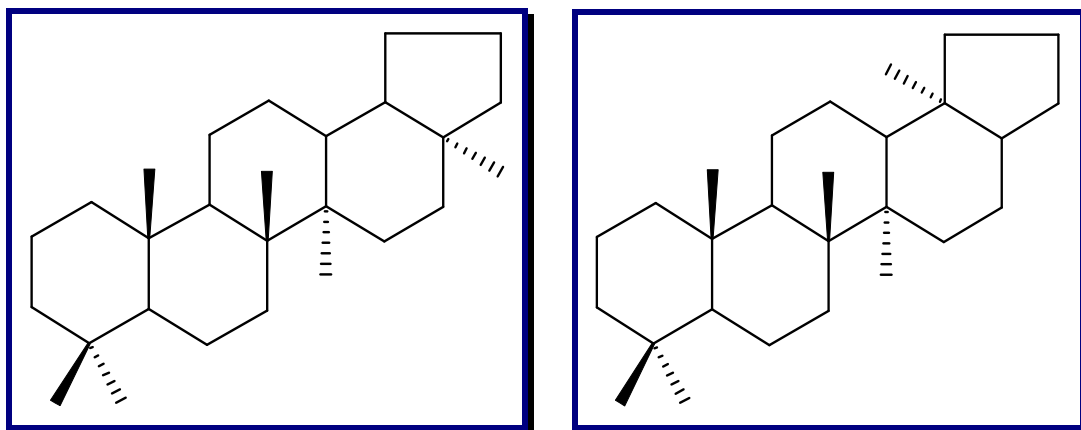


Figura 4.11. Estruturas moleculares dos compostos Ts (18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano) e Tm (17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano).

A isomerização na posição C₂₂ nos hopanos em C₃₁ a C₃₅ como uma função da evolução térmica foi indicada por ENSMINGER *et al.* (1974). A proporção de 22S/22R+22S aumenta a valores superiores a 60% com a elevação da evolução térmica, alcançando este valor antes do pico de geração de óleo.

As estruturas dominantes de hopanóides em muitos sedimentos imaturos são normalmente 17 β (H), 21 β (H), contudo, os $\alpha\beta$ hopanos (22R) em C₃₁ e os hopanóides em C₃₂ têm sido reconhecidos nos estágios iniciais da diagênese. A estabilidade aumenta a seqüência 17 β (H), 21 β (H); 17 β (H), 21 α (H); 17 α (H), 21 β (H); com 17 α (H), 21 β (H) sendo a forma mais estável no petróleo e em rochas geradoras maduras. A razão de $\alpha\beta$ hopanos para $\beta\alpha$ moretanos mais $\alpha\beta$ hopanos ($\alpha\beta/\beta\alpha + \alpha\beta$) em C₃₀ pode elevar-se até 90-100% no início da geração de óleo.

O gamacerano (figura 4.12) é um terpano pentacíclico de estrutura não-hopanóide com uma distribuição menor que a dos hopanos. MOLDOWAN *et al.* (1985) estabeleceram que o gamacerano não pode ser usado para distinguir amostras marinhas das não-marinhas, uma vez que ocorre em vários ambientes diferentes. Tal evidência sugere a possibilidade de uma origem bacteriana para o gamacerano. Portanto, a sua importância como biomarcador reside mais em sua abundância, do que em sua simples presença. Assim, o gamacerano pode ser um bom indicador de salinidade no ambiente

deposicional, sendo um biomarcador diagnóstico para episódios hipersalinos da sedimentação (MOLDOWAN *et al.*, 1985; TEN HAVEN *et al.* 1989).

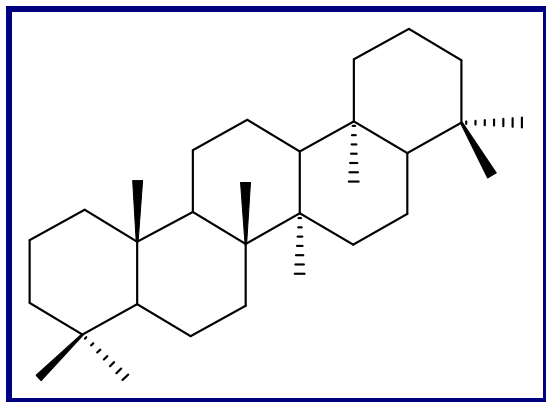


Figura 4.12 - Estrutura molecular do Gamacerano.

O terpano pentacíclico 18 α (H)-oleanano (figura 4.13), também de estrutura não-hopanóide, parece ser um dos mais utilizados e exatos marcadores biológicos para caracterizar o aporte de vegetais terrestres superiores, uma vez que tem seus precursores presentes em plantas da família dos angiospermas (MOLDOWAN *et al.*, 1994)

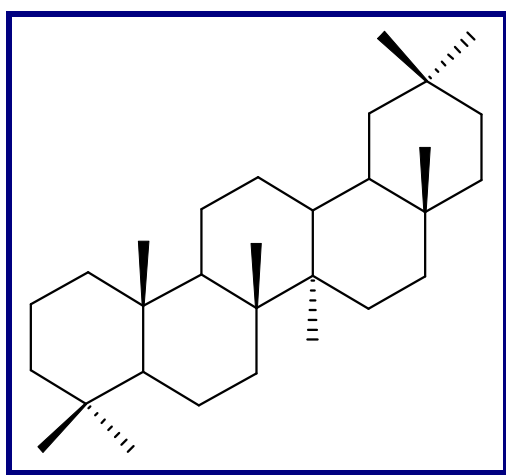


Figura 4.13 - Estrutura molecular do Oleanano.

4.3. Efeitos da Origem sobre os Biomarcadores

Os biomarcadores tem sido muito usados nos últimos anos na caracterização de ambientes deposicionais das rochas geradoras de petróleo. As razões de biomarcadores, quando comparadas com outros parâmetros, são bastante úteis na descrição da rocha geradora mesmo quando somente as amostras de óleo estão disponíveis (PETERS *et al.*, 2005). Os terpanos e esteranos são compostos bastante utilizados nestas caracterizações, quando juntos, podem fornecer informações importantes sobre os ambientes deposicionais (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Os parâmetros moleculares mais usados na caracterização de ambientes deposicionais são:

- Razão P/F

Os isoprenóides regulares iC_{19} (pristano) e iC_{20} (fitano) são os componentes mais conhecidos e geralmente mais abundantes em sedimentos e rochas sedimentares ricos em matéria e óleos.

A abundância relativa da razão P/F pode indicar o ambiente deposicional e o tipo de matéria orgânica (BROOKS *et al.*, 1969; POWELL & MCKIRDY, 1973; DIDYK *et al.*, 1978). BROOKS *et al.* (1969) sugeriram que variações na razão P/F poderia indicar flutuações no processo de oxidação durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, com altas razões P/F indicando um ambiente terrestre oxidante e baixas razões podendo ser indicativa de matéria orgânica marinha de ambiente redutor. DIDYK *et al.* (1978) propuseram uma relação direta entre a razão P/F e a oxicidade do ambiente deposicional. Valores de razão P/F menores que 1 ($Pr/Fi < 1$) indicariam deposição anóxica, particularmente quando acompanhadas pela alta quantidade de porfirina e de enxofre. Já a razão P/F maior que 1 ($Pr/Fi > 1$) indicaria ambiente de deposição óxico. Em estudos de bacias sedimentares da margem continental brasileira, alguns autores propuseram que em ambientes de água doce e salinos (lacustre de água doce, salino e marinho aberto) ocorre a predominância do pristano, com razão P/F maior que 1. Já em ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos, ocorre a predominância de fitano, com razão P/F menor que 1 (MELLO *et al.*, 1988; MELLO & MAXWELL, 1990). Segundo

PETERS *et al.* (2005), os valores desta razão normalmente se encontram na faixa entre 0,8 e 3,0, sendo que para ambientes óxicos característicos de matéria orgânica terrestre a razão P/F é maior que 3,0, enquanto que para ambientes anóxicos, comumente hipersalinos ou carbonáticos, a razão P/F é menor que 0,8.

A razão P/F também varia com o aumento da evolução térmica, ou seja, os valores devem aumentar para a principal zona de geração de óleo e, em seguida, diminuir. CONNAN (1974) também indicou que a evolução térmica permite a preservação de pristano sobre fitano, sugerindo que a razão P/F aumente com a maturação. Recentemente, TEN HAVEN *et al.*, 1987 e MELLO *et al.*, 1988 sugeriram que a razão P/F refletiria, provavelmente, a relação entre seus precursores (archaeobactéria para fitano, de acordo com RISATTI *et al.* (1984), tocopherols para pristano, segundo GOOSSENS *et al.*, 1984 e, de acordo com BROOKS *et al.*, 1969, fitol para ambos) e a química do ambiente (salinidade da água e alcalinidade), melhor que simplesmente as condições óxicas/anóxicas de sedimentação, como proposto por BROOKS *et al.*, 1969 e DIDYK *et al.*, 1978.

- Razão P/nC₁₇

Lijimback (1975) introduziu a razão P/nC₁₇ em óleos brutos como indicador de ambientes deposicionais de uma rocha geradora, baseado no fato de que o fitol está mineralizado com CO₂ e H₂O em ambientes de abundante atividade bacteriana, produzindo muito pouca quantidade de pristano e fitano. Em ambientes onde a atividade bacteriana é extremamente reduzida, condições pantanosas, permite que o fitol seja convertido principalmente em pristano. Quando a razão é maior que 1, o ambiente deposicional da rocha geradora deveria ser relacionado às condições de turfeira e quando a razão é menor que 1, o ambiente de deposição estaria relacionado a uma alternância de condições pantanosas e de água exposta. DIDYK *et al.* (1978), observaram que em paleoambientes deposicionais com uma alta contribuição de vegetais superiores, uma quantidade baixa de n-heptadecano deveria ser esperado, em contraste a um paleoambiente verdadeiramente marinho.

- Razão Hop/Est

Nesta razão, os esteranos regulares compreendem os compostos C₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20S+20R) e o hopano compreende o C₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopano (MELLO, 1988; MELLO *et al.*, 1988a, b; MELLO & MAXWELL, 1990).

A razão Hop/Est reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores; PETERS *et al.*, 2005), mas deve ser usada com cautela já que pode ser afetada pela maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). Baixos valores de razão Hop/Est (menor ou igual a 4) indicam deposição da matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas e altos valores de razão Hop/Est (maior que 7) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (MELLO *et al.*, 1988a e b; PETERS *et al.*, 2005). MOLDOWAN *et al.* (1985), confirmou esta proposição encontrando para amostras de óleo de origem marinha razões com valores próximos a zero.

- Razão Ts/Tm

Estudos posteriores mostraram que esta razão não só é afetada pela maturação térmica, quanto a origem dos biomarcadores. A correlação de Ts e de Tm sugere uma ligação diagenética entre eles. Os valores de Ts/Tm são menores em ambientes hipersalinos (RULLKOTTER & MARZI, 1988; WAPLES & MACHIHARA, 1991) e maiores em carbonáticos (RULLKOTTER *et al.*, 1985; WAPLES & MACHIHARA, 1991). Nos óleos de origem terrestre os valores de Tm são maiores e nos óleos de origem lacustre são menores (ROBINSON, 1987). Estudos de óleos e rochas de bacias sedimentares brasileiras (MELLO *et al.*, 1988a, b), mostram que em ambientes lacustres de água doce, marinhos deltáicos e marinhos siliciclásticos, os valores da razão Ts/Tm são maiores que 1, e em ambientes lacustres salinos, marinhos evaporíticos e marinhos carbonáticos os valores da razão Ts/Tm são menores que 1.

- Razão Dia/Est

A razão Dia/Est é frequentemente usada para diferenciar petróleos de origem carbonática e de origem siliciclástica (MELLO *et al.*, 1988)., já que os diasteranos são formados facilmente em sedimentos clásticos. Baixos valores desta razão indicam matéria orgânica anóxica pobre em material argiloso, rocha carbonática ou hipersalina. Já altos valores, são típicos de rochas geradoras ricas em argila, como por exemplo, ambientes lacustres e marinhos deltáico. No entanto, alguns estudos mostraram o oposto a esta afirmação, uma vez que altos valores da razão Dia/Est foram encontrados em extratos de rochas carbonáticas (MOLDOWAN *et al.*, 1991).

Além da origem, esta razão também é influenciada pelo potencial de oxi-redução (MOLDOWAN *et al.*, 1986), pela maturação e/ou biodegradação (SEIFERT & MOLDOWAN, 1978). Em óleos biodegradados a razão Dia/Est apresenta valores elevados devido à degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos diasteranos (CONNAN, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979). De acordo com a seqüência de níveis de biodegradação proposta por PETERS & MOLDOWAN (1993), pode-se observar a degradação completa dos C₂₇-C₂₉ esteranos regulares antes do início da degradação dos diasteranos frente ao processo de biodegradação severa. Assim, esta razão é útil para diferenciar condições deposicionais quando as amostras apresentam níveis de maturação e de biodegradação similares (PETERS *et al.*, 2005).

- Razão n-alcanos ímpares/pares (CPI)

Este parâmetro caracteriza a quantidade de matéria orgânica depositada e é determinado pelo grau de parafinidade que um óleo apresenta. Na figura 4.14 está representada a equação de CPI usada para determinar a predominância de n-parafinas ímpares ou pares (PETER & MALDOWAN, 2003).

$$\text{CPI} = \left\{ \left[\frac{(\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33})}{(\text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32} + \text{C}_{34})} \right] + \left[\frac{(\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33})}{(\text{C}_{24} + \text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32})} \right] \right\} / 2$$

Figura 4.14. Equação de CPI (PETER & MALDOWAN, 2003)

Uma preferência por n-parafinas ímpares de elevada massa molecular por descarboxilação de ácidos graxos pelas n-parafinas pares presentes nas plantas terrestres indicam deposição de matéria orgânica terrestre. Já a predominância das n-parafinas pares indica uma redução direta dos ácidos graxos em ambiente extremamente anóxico, redutor e hipersalino (COOPER & BRAY, 1963; KVENVOLDEN, 1967; MOLDOWAN *et al.*, 1985). A partir disso, alguns autores afirmam que é possível distinguir óleos marinhos carbonáticos (CPI normalmente menor que 1) de óleos não-marinhos (CPI normalmente maior que 1; MOLDOWAN *et al.*, 1985). Em estudos nas bacias da margem brasileira MELLO *et al.* (1988a) mostraram que óleos lacustres apresentam predominância de n-parafinas ímpares sobre as pares (CPI>1) enquanto os óleos marinhos apresentam predominância de n-parafinas pares sobre as ímpares (CPI<1). No entanto vale lembrar que essas diferenças desaparecem com a maturação.

- Correlação entre os Esteranos Regulares C₂₇, C₂₈ e C₂₉

O método mais comum para correlacionar os esteranos regulares C₂₇, C₂₈ e C₂₉ é a utilização do diagrama triangular proposto por HUANG & MEINSCHEN (1979) (figura 4.15), o qual utiliza as proporções relativas destes compostos para distinguir grupos de óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas da mesma rocha geradora.

HUANG & MEINSCHEN (1979), propuseram também que a predominância dos C₂₉ esteranos indicariam contribuição terrestre, dos C₂₇ esteranos indicariam maior contribuição de fitoplâncton marinho e dos C₂₈ esteranos, quando em maior proporção, indicariam maior contribuição de algas lacustres. Apesar de muito utilizado, deve-se

tomar cuidado ao aplicar este parâmetro. VOLKMAN (1986), por exemplo, demonstrou que esteróis em C_{29} ocorrem em alta abundância relativa em certas algas marinhas.

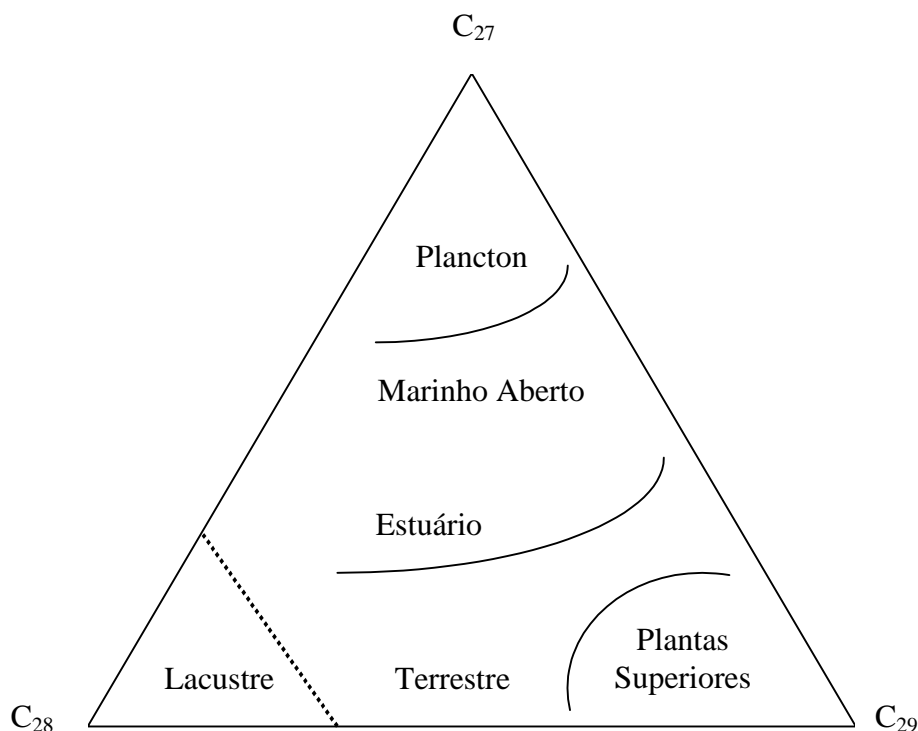


Figura 4.15. Diagrama triangular mostrando a interpretação dos ambientes através da distribuição dos esteranos, adaptado do original de HUANG & MEINSCHEIN (1979) (WAPLES & MACHIHARA, 1991).

- Razão $Tr/17\alpha$ -hop

A razão $Tr/17\alpha$ -hop foi proposta como um parâmetro de correlação de fonte (SEIFERT & MOLDOWAN, 1981). Pouco tem sido registrado, contudo, sobre a distribuição de componentes tricíclicos em termos do ambiente de deposição. MELLO *et al.* (1988) sugeriram que seu principal significado reside mais em sua abundância que em seu padrão de distribuição.

A investigação, de uma série de amostras de rochas e óleos de bacias brasileiras, indicou que amostras relacionadas com ambientes lacustres salinos e marinho carbonático são caracterizadas pela presença de alta abundância relativa de componentes variando de

C₁₉ a C₃₀ (exceto para C₂₂ e C₂₇). De fato, uma feição similar tem sido reportada para amostras de rochas e óleos de ambientes lacustres salinos na Bacia de Espirito Santo (AQUINO NETO *et al.*, 1986), Angola (CONNAN *et al.*, 1988), Green River Shale, EUA (REED, 1977), amostras relacionadas a ambientes marinho carbonático da Formação La Luna, Venezuela (CASSANI, 1986) e amostras do Vale Médio del Madalena, Colômbia (ZUMBERGE, 1984). Elevadas abundâncias dessas séries, relacionadas aos ambientes lacustre salino e marinho carbonático parece ser um resultado de uma condição salina, para o ambiente deposicional, entre marinho normal e hipersalino, sugerindo indiretamente que seus precursores são suprimidos pelas condições de hipersalinidade.

- Razão Tet₂₄/17 α -hop

AQUINO NETO *et al.* (1983) registraram a série dos terpanos tetracíclicos em muitos óleos e sedimentos marinho carbonático, com o membro C₂₄ sendo o mais predominante. Estudos recentes mostraram a presença deste composto, algumas vezes como componente majoritário, em sedimentos lacustres da Bacia do Espirito Santo (AQUINO NETO *et al.*, 1986). Entretanto, parece que o composto C₂₄ ocorre sempre em abundância relativamente elevada em ambiente deposicional não-marinho/lacustre, sugerindo originar-se de precursores em organismos terrestres, contudo uma fonte bacteriana não pode ser descartada. Os resultados de estudos apoiam, em parte, tal suposição, desde que a abundância mais elevada destes componentes sejam encontrados nos ambientes marinhos deltaíco e lacustre salino nas bacias marginais brasileiras. Assim, na ausência de outras evidências, a presença elevada do terpanos tetracíclicos C₂₄ indica ser um marcador de aporte de vegetais terrestres superiores, ou seja, estão associados com ambientes deposicionais ligados com um aporte elevado de material de fonte terrestre.

- Razão C₃₄/C₃₅ Hop

Os padrões de distribuição dos hopanos com $\alpha\beta$ hopanos em C₃₅ (17 α (H), 21 β (H) hopanos) em maior abundância que os homólogos em C₃₄ caracterizam ambientes marinhos carbonáticos e hipersalinos. No entanto, PETERS & MOLDOWAN (1991) preferiram correlacionar o alto valor da razão em ambientes marinhos com o baixo

potencial de redução ao invés de correlacionar com a litologia, já que alguns autores mostraram que nem todas as rochas carbonáticas tem altas concentrações de hopanos estendidos C₃₅ (PALACAS *et al.*, 1984; FU JIAMO *et al.*, 1986). Estudos em bacias sedimentares brasileiras mostraram que ambientes lacustres apresentaram alta razão C₃₄/C₃₅ Hop e ambientes marinhos apresentaram baixa razão C₃₄/C₃₅ Hop (MELLO *et al.*, 1988a e b).

- Índice de Gamacerano (G/17 α -hop)

O Gamacerano foi primeiramente identificado nos sedimentos lacustres do Green River Shale, EUA, sendo considerado como um marcador biológico de ambientes lacustres. Posteriormente, sua presença foi registrada também em ambientes marinhos carbonáticos, hipersalinos e evaporíticos (MELLO *et al.*, 1988b).. O gamacerano não pode ser utilizado para distinguir amostras de ambientes marinhos e não-marinhos, uma vez que sua ocorrência foi registrada em muitos ambientes deposicionais diferentes (lacustre de água doce, lacustre salino, hipersalino e marinho carbonático). O valor do gamacerano como um marcador biológico indicador ambiental, encontra-se muito mais em sua abundância que em sua presença. A alta abundância (muitas vezes como o principal triterpano) em sedimentos e rochas sedimentares ricos em matéria orgânica e óleos de ambientes hipersalinos indica que o gamacerano pode ser um bom indicador de salinidade de um ambiente deposicional, sendo um marcador biológico diagnóstico para episódios hipersalinos de sedimentação. De fato, quanto mais salino for o ambiente, mais elevada parece ser a abundância do gamacerano.

Estudos nas bacias da margem continental brasileira reportam que ambientes marinhos evaporíticos apresentaram alta abundância de gamacerano, ambientes lacustres salinos e lacustres de água doce apresentaram média abundância, e ambientes marinhos carbonáticos e deltáicos apresentaram as mais baixas abundâncias (MELLO *et al.*, 1988 a e b). Outros estudos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1995) também mostraram a aplicação do gamacerano na indicação da eficiência da estratificação da coluna d'água.

- Razão dos TPP/Dia₂₇

Os tetracíclicos poliprenóides (TPP's) permitem uma melhor diferenciação entre os ambientes lacustres e marinhos (HOLBA *et al.*, 2000; 2003). A caracterização de sistemas lacustres quando comparada com os sistemas marinhos é mais complexa porque eles possuem uma enorme variedade de condições deposicionais. Poucos indicadores geoquímicos de sistemas lacustres são universais devido a variedade de fatores (e.g. salinidade, profundidade da água, temperatura, idade e deposição da matéria orgânica) que controlam este ambiente (HOLBA *et al.*, 2003).

Altas concentrações relativas de TPP's em óleos e rochas geradoras indicam deposição em ambientes lacustres de água doce/salobro, enquanto baixas concentrações sugerem deposição em ambiente marinho. Alguns estudos mostraram que correlações entre a razão de TPP's, dada pela razão entre os isômeros α (alfa) e β (beta) dos tetracíclicos poliprenóides e os 27-norcolestanos (indicador de deposição lacustre), e a porcentagem de C₃₀ 24-n-propilcolestanos (indicador específico de deposição marinha) permitem identificar óleos lacustres, marinhos e óleos com características de mistura das duas origens (HOLBA *et al.*, 2003; PETERS *et al.*, 2005). Óleos marinhos mostram baixas razões de TPP's e altas porcentagens de C₃₀ 24-n-propilcolestanos, enquanto óleos não-marinhos apresentam altas razões de TPP's e não apresentam 24-n-propilcolestanos.

4.4. Efeitos da Maturação Sobre os Biomarcadores

Com o processo de subsidência e o conseqüente aumento de temperatura, os biomarcadores sofrem alterações estruturais, como também degradação diferenciada. O monitoramento dessas alterações estruturais, como por exemplo: isomerização e aromatização, e das degradações térmicas (compostos menos estáveis tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis) permite estabelecer não só o grau de maturação da matéria orgânica contida nos sedimentos como também o grau de evolução térmica dos óleos analisados.

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

- Razão S/(S+R) C₂₉ααα esteranos

Esta razão é usada para medir a evolução térmica da rocha geradora ao longo da zona imatura (diagênese) e parte da zona principal de geração do óleo (“janela de geração do óleo”).

A configuração dos epímeros biológicos 20R dos esteranos é predominante nos precursores presentes em organismos vivos (TISSOT & WELTE, 1984). Esta forma é convertida gradualmente durante a maturação para uma mistura de quantidades semelhantes dos epímeros 20R e 20S (epímero geológico) no pico de geração do óleo (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993). A isomerização no C-20 dos 5α,14α,17α(H)-C₂₉ esteranos aumenta a razão 20S/(20S+20R) devido ao aumento da maturação térmica. Seus valores de equilíbrio são atingidos antes ou durante o início da “janela de geração do óleo” e variam de zero até aproximadamente 0,5, sendo que os valores 0,52 e 0,55 se encontram na faixa de equilíbrio (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

Fatores como variação de biodegradação e organofácies podem afetar as razões de isomerização dos esteranos. No caso de biodegradação, por exemplo, a remoção seletiva dos epímeros pode resultar no aumento da razão para valores acima de 0,55 (PETERS *et al.*, 2005).

Esta razão é muito aplicada em geoquímica de petróleo (FARRIMOND *et al.*, 1998) e é calculada a partir das abundâncias relativas destes epímeros no cromatograma de massas m/z 217.

- Razão (S+R) ββ/(ββ+αα) C₂₉ esteranos

Esta razão de isomerização ocorre nas posições C-14 e C-17 dos epímeros 20S e 20R dos esteranos regulares, que passa da configuração biológica αα para ββ, causando um crescimento na razão (S+R) ββ/(ββ+αα) de valores próximos de zero a aproximadamente 0,7 (valores de 0,67 a 0,71 estão na faixa de equilíbrio; SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

Esta razão pode ser bastante afetada por fatores ambientais (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Grandes quantidades de esteranos $\beta\beta$ são formados no início da diagênese em ambientes hipersalinos (TEN HAVEN *et al.*, 1989). Apesar disso, a razão (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ é muito útil na determinação da maturação em óleos e betumes (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

- Razão dos homohopanos $S/(S+R) H_{32}$

A isomerização na posição C_{22} (22R e 22S) nos hopanos em C_{31} - C_{35} como uma função da evolução térmica foi indicada por Ensminger *et al.* (1974, 1977). O hopano produzido biologicamente possui a configuração 22R, sendo convertido gradualmente à mistura dos diastereoisômeros 22R e 22S. A razão $22S/(22S+22R)$ varia em sedimentos e petróleos de zero a aproximadamente 0,6 (valores entre 0,57 a 0,62 encontram-se na faixa de equilíbrio; SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

Esta relação é calculada a partir do cromatograma de massas m/z 191, usando as abundâncias relativas de quaisquer dos pares de epímeros de C_{31} a C_{35} , mais comumente C_{31} ou C_{32} (PETERS *et al.*, 2005). Isto ocorre porque os homólogos C_{33} , C_{34} e C_{35} apresentam pequenas diferenças nas razões, causadas por coeluição de picos (ZUMBERGE, 1987b). Óleos expostos a um estresse térmico bem suave aparentemente têm valores abaixo de 0,50 (PETERS *et al.*, 2005).

É muito apropriada para diferenciar estágios iniciais de maturação. Sedimentos depositados em ambientes hipersalinos, por exemplo, podem apresentar uma série de homohopanos amplamente isomerizados, no C_{22} , ainda num estágio inicial de diagênese (MELLO, 1988; PETERS *et al.*, 2005).

- Razão $C_{29}Ts/ (C_{29}hop+C_{29}Ts)$

Após avançados métodos de RMN (MOLDOWAN *et al.*, 1991), o composto $C_{29}Ts$, 18α -30-norneohopano, foi identificado, eluído imediatamente após C_{29} 17α -hopano no cromatograma m/z 191. Alguns autores sugerem que a abundância de $C_{29}Ts$, em relação ao C_{29} 17α -hopano, está associada a maturação térmica (HUGHES *et al.*, 1985; SOFER

et al., 1986), uma vez que o C₂₉Ts é mais resistente ao estresse térmico do que o C₂₉hopano.

- Razão Moretanos/Hopanos

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

Esta razão decresce com a maturação térmica de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos para menos que 0,15 em rochas maduras e óleos, até um mínimo de 0,05 (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980; MACKENZIE *et al.*, 1980; PETERS *et al.*, 2005).

- Razão Ts/(Ts+Tm)

A razão Ts/(Ts+Tm) foi estabelecida como um parâmetro típico de maturidade por SEIFERT & MOLDOWAN, 1980. Mais recentemente, SEIFERT & MOLDOWAN, 1986, mostraram o cuidado que deve ser tomado no emprego desta razão como parâmetro de maturidade uma vez que tanto a fonte de aporte como a matriz mineral exercem controle sobre esta razão. Ts (18α(H),22,29,30-trisnorhopano) é termicamente mais estável, sendo um indicador de origem e o Tm (17α(H),22,29,30-trisnorhopano) é sensível ao processo de maturação. Esta razão é mais confiável como indicador de maturação quando avalia óleos de mesma origem com fácies orgânicas compatíveis.

- Razão Tr/Hop

A razão dos Tr/Hop foi proposta como um parâmetro de correlação por SEIFERT & MOLDOWAN, 1981, além de apresentar crescimento em função do aumento da maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978; PETERS *et al.*, 2005). A razão

aumenta porque, proporcionalmente, mais terpanos tricíclicos são liberados do querogênio em altos níveis de maturação (AQUINO NETO *et al.*, 1983).

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

4.5. Efeitos da Biodegradação sobre os Biomarcadores

O petróleo pode passar por transformações consideráveis em sua composição original, após a expulsão da rocha geradora. A biodegradação é um dos processos mais importantes de alteração do petróleo.

A biodegradação de óleos é efetuada por bactérias introduzidas na rocha reservatório pela circulação de águas subterrâneas. Consiste na degradação seletiva de determinados compostos orgânicos por ação dos microorganismos (bactérias aeróbicas e/ou anaeróbicas) presentes no reservatório. O processo de degradação tem início com a remoção dos hidrocarbonetos mais leves seguidos por outros progressivamente mais pesados na seguinte ordem: n-parafinas; isoprenóides; hopanos; esteranos; diasteranos; esteróides aromáticos e porfirinas (CHOSSON *et al.*, 1992, MOLDOWAN *et al.*, 1992, PETERS & MOLDOWAN, 1993). O efeito causado pela biodegradação sobre a composição dos óleos é mostrado na figura 4.16. Segundo PETERS & MOLDOWAN (1993) o nível de biodegradação estaria variando de pesado 6 (presença de 17 α (H)-25-norhopano), passando pelo nível 7 (esteranos degradados, diasteranos intactos) chegando até ao nível muito pesado 8 (hopanos parcialmente degradados).

Segundo PETERS & MOLDOWAN (1993) a presença dos 17 α (H)-25-norhopanos indica que houve degradação preferencial dos 17 α (H)-hopanos em relação aos esteranos na seguinte ordem: C₂₇-C₃₂ > C₃₃ > C₃₅ hopanos seguidos por $\alpha\alpha\alpha$ 20R e $\alpha\beta\beta$ 20R > $\alpha\alpha\alpha$ 20S e $\alpha\beta\beta$ 20S e C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ > C₃₀ esteranos. Este mesmo autor reporta que em óleos biodegradados, a ausência dos 17 α (H)-25-norhopanos pode indicar que houve degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos 17 α (H)-hopanos na seguinte ordem: $\alpha\alpha\alpha$ 20R(C₂₇-C₂₉) > $\alpha\alpha\alpha$ 20S(C₂₇) > $\alpha\alpha\alpha$ 20S(C₂₈) > $\alpha\alpha\alpha$ 20S(C₂₉) \geq

$\alpha\beta(20S+20R)(C_{27}-C_{29})$ seguido por $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29} > C_{27}$ 22R
> 22S.

PETERS & MOLDOWAN (1993) observaram que diversos parâmetros geoquímicos podem refletir alterações frente o aumento do grau de biodegradação em óleos: parâmetros globais (grau API, teor de enxofre, acidez e viscosidade), hidrocarbonetos saturados (n-alcanos e isoprenóides) e razões de biomarcadores. Essas alterações prejudicam a qualidade do petróleo, reduzindo seu valor econômico (ROLING *et al.*, 2003).

A análise regional de indicadores de biodegradação permite determinar o local de penetração de microrganismos na bacia. Esta informação possibilita conduzir a prospecção para regiões da bacia menos afetadas pela biodegradação e, conseqüentemente, mais ricas em hidrocarbonetos de boa qualidade.

A extensão da biodegradação pode ser estimada quantitativamente mediante a análise das transformações observadas em algumas relações de biomarcadores.

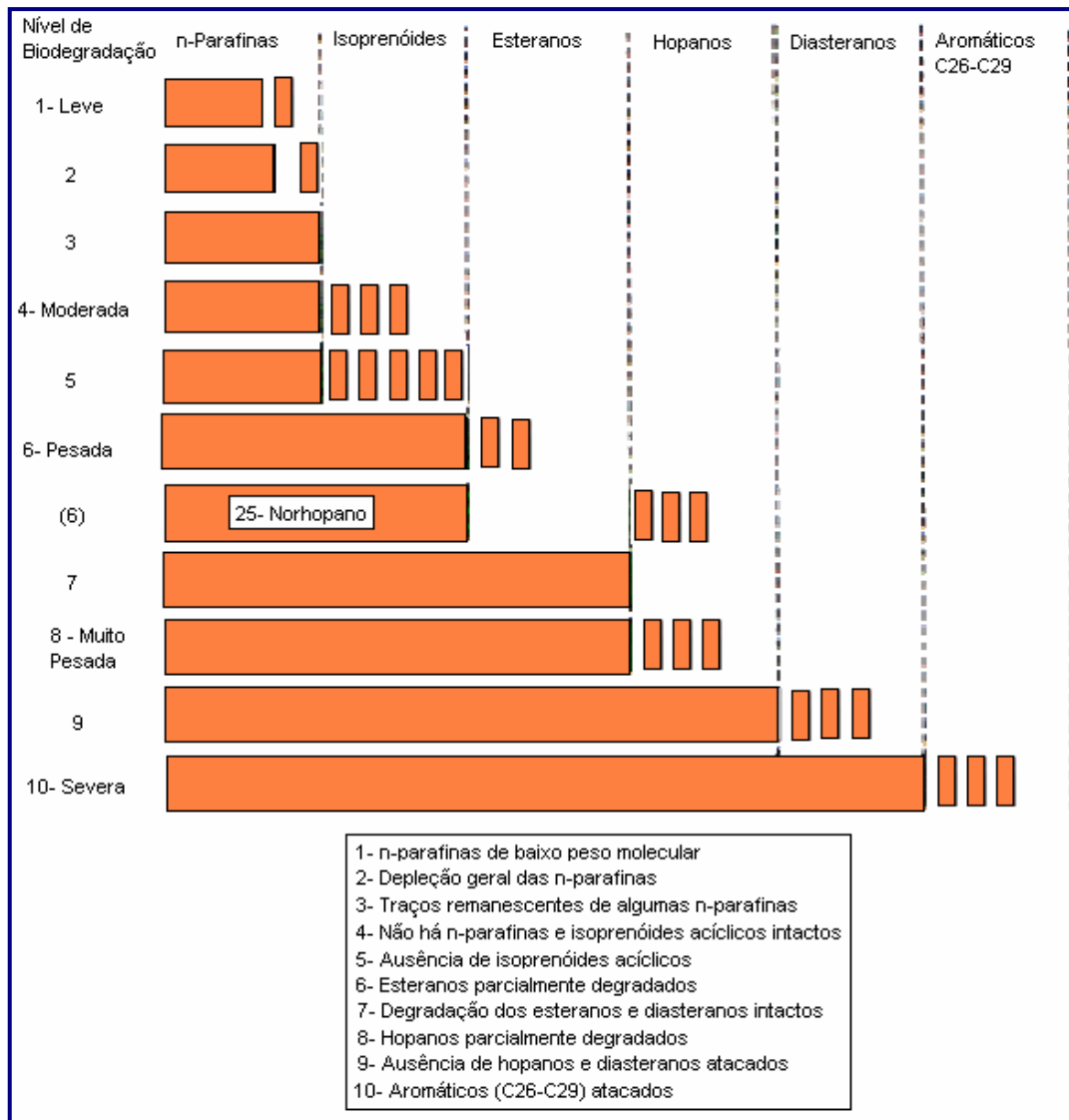


Figura 4.16. Efeitos progressivos do nível de biodegradação sobre a composição dos óleos em função da intensidade da alteração em uma escala de 1 (leve) a 10 (severa).

Modificado de PETERS & MOLDOWAN (1993).

A seguir serão listadas apenas algumas razões de biomarcadores para parâmetros de biodegradação, visto que, os parâmetros globais não são escopo deste trabalho e que foi verificado a ausência de n-alcenos e isoprenóides na maioria das amostras de óleo analisadas neste estudo.

- Razão Tr/17 α -Hop

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

- Razão Tet₂₄/17 α -Hop

A razão Tet₂₄/17 α -Hop também pode ser usada como parâmetro de biodegradação, devido à maior estabilidade dos terpanos tetracíclicos frente aos 17 α (H)-hopanos. Os terpanos tetracíclicos são produtos da degradação térmica bacteriana dos precursores dos hopanos, a partir da ruptura do anel E dos hopanóides pentacíclicos (PHILP, 1985). Portanto, a razão Tet₂₄/17 α -Hop tende a aumentar à medida que aumenta o grau de biodegradação, refletindo a maior estabilidade dos terpanos tetracíclicos em relação aos hopanos (AQUINO NETO *et al.*, 1983; PETERS & MOLDOWAN, 1993; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979).

- Razão Dia/Est

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

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

(1993) (Figura 4.16), pode-se observar a degradação completa dos C₂₇-C₂₉ esteranos regulares antes do início da degradação dos diasteranos frente ao processo de biodegradação severa.

- Razão 25-NH/17 α -Hop

Estudos realizados por alguns autores (PETERS & MOLDOWAN, 1993; VOLKMAN *et al.*, 1983 b; SEIFERT *et al.*, 1984), sugerem que o processo de biodegradação (severa) pode apresentar dois caminhos distintos frente à degradação preferencial com relação aos hopanos e esteranos.

A primeira rota de biodegradação consiste no início da formação dos 17 α (H)-25-norhopanos anterior à degradação dos esteranos (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996). Em outras palavras, a presença dos 17 α (H)-25-norhopanos indica que houve degradação preferencial dos 17 α (H)-hopanos em relação aos esteranos na seguinte ordem: C₂₇-C₃₂ > C₃₃ > C₃₅ hopanos seguidos por $\alpha\alpha\alpha$ 20R e $\alpha\beta\beta$ 20R > $\alpha\alpha\alpha$ 20S e $\alpha\beta\beta$ 20S e C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ > C₃₀ esteranos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Neste caso, a razão Hop/Est apresenta baixos valores devido à degradação preferencial dos hopanos em relação aos esteranos. Como a abundância relativa dos 17 α (H)-25-norhopanos está diretamente relacionada ao grau de biodegradação, a razão 25-NH/17 α -Hop é normalmente utilizada como parâmetro de biodegradação.

A segunda rota consiste na degradação preferencial dos esteranos regulares anterior à conversão dos 17 α (H)-hopanos em 17 α (H)-25-norhopanos (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996). Em outras palavras, em óleos biodegradados, a ausência dos 17 α (H)-25-norhopanos pode indicar que houve degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos 17 α (H)-hopanos na seguinte ordem: $\alpha\alpha\alpha$ 20R(C₂₇-C₂₉) > $\alpha\alpha\alpha$ 20S(C₂₇) > $\alpha\alpha\alpha$ 20S(C₂₈) > $\alpha\alpha\alpha$ 20S(C₂₉) \geq $\alpha\beta\beta$ (20S+20R)(C₂₇-C₂₉) seguido por C₃₅ > C₃₄ > C₃₃ > C₃₂ > C₃₁ > C₃₀ > C₂₉ > C₂₇ 22R > 22S (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Neste caso a razão Hop/Est apresenta comportamento inverso do que foi observado no caso anterior, ou seja, apresenta valores mais elevados devido à degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos hopanos.

A razão 25-NH/17 α -Hop também apresenta comportamento inverso do que foi observado anteriormente, ou seja, apresenta baixos valores devido à preservação dos hopanos.

Capítulo 5

5. Materiais e Métodos

Os métodos analíticos utilizados nas amostras de óleo selecionadas para este estudo foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental (LAGOA), no Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UFRJ.

5.1. Técnicas Analíticas

Cromatografia líquida (ou Cromatografia em coluna)

A cromatografia líquida, ou cromatografia em coluna, fundamenta-se nas diferenças de polaridade das frações que constituem o óleo, e permite separá-lo nas frações de hidrocarbonetos saturados (parafinas lineares, ramificadas e cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO (resinas e asfaltenos), que são moléculas que incluem em sua estrutura átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio.

Na cromatografia líquida as substâncias são separadas por partição entre um líquido móvel e uma fase estacionária “sólida”, finamente dividida. Os componentes de uma mistura a ser analisada distribuem-se entre as duas fases, de acordo com a afinidade que têm pelas mesmas (AQUINO NETO & NUNES, 2003). A cromatografia líquida clássica em coluna, também chamada de cromatografia líquida por força da gravidade, é feita sob pressão atmosférica, em colunas de vidro recheadas pela fase estacionária (ex: partículas de alumina ou sílica gel). A amostra de óleo é colocada ao topo da coluna, e é deslocada pela fase móvel (solvente) percolando através da fase estacionária pela ação da força de gravidade. Assim, o solvente, ao percorrer a coluna, elui a fração de hidrocarboneto de polaridade similar, ficando retidas na fase estacionária as frações de polaridade diferente da do solvente. A Figura 5.1. mostra o esquema de separação da Cromatografia Líquida (ou Cromatografia em coluna).

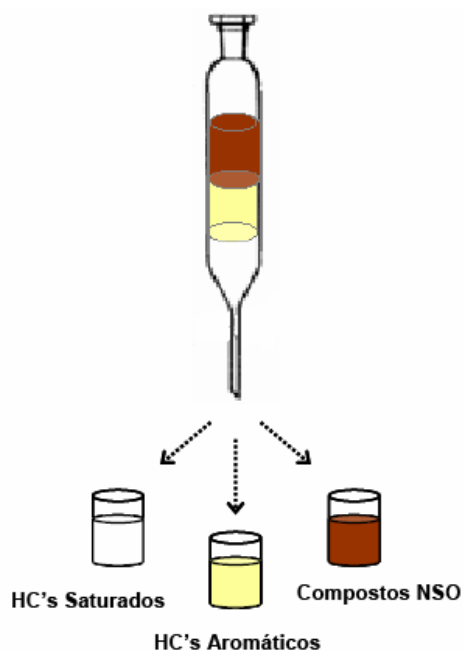


Figura 5.1. Esquema de separação da Cromatografia Líquida (ou Cromatografia em coluna).

Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um solvente estacionário. Nesta técnica a separação dos compostos é mais eficiente que na cromatografia líquida. Porém, na CG só é possível separar compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

Cada amostra é vaporizada e misturada com um gás carreador inerte (fase móvel), usualmente hélio ou hidrogênio. A amostra é introduzida através de um sistema de injeção (geralmente 1 μ l) em uma coluna capilar cuja superfície interior está revestida por uma membrana que contém a fase estacionária.

A solução de amostra é transferida para uma câmara de vaporização aquecida a temperatura elevada. A agulha da seringa é aquecida rapidamente de forma que a amostra ao ser injetada vaporiza explosiva, embora parcialmente, no seu interior. O gás

de arraste leva a amostra para a coluna capilar, onde a mudança de temperaturas entre a câmara de vaporização (alta temperatura) e a coluna (baixa temperatura) faz com que as maiores moléculas sejam retidas na cabeça da coluna cromatográfica. À medida em que a temperatura é elevada possibilita-se a vaporização das substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. O emprego de um detector adequado como o detector por ionização em chama (DIC, ou FID por suas siglas em inglês), possibilita a detecção e quantificação dos compostos (AQUINO NETO & NUNES, 2003; PETERS & MOLDOWAN, 1993). A figura 5.2 mostra o esquema de funcionamento da CG.

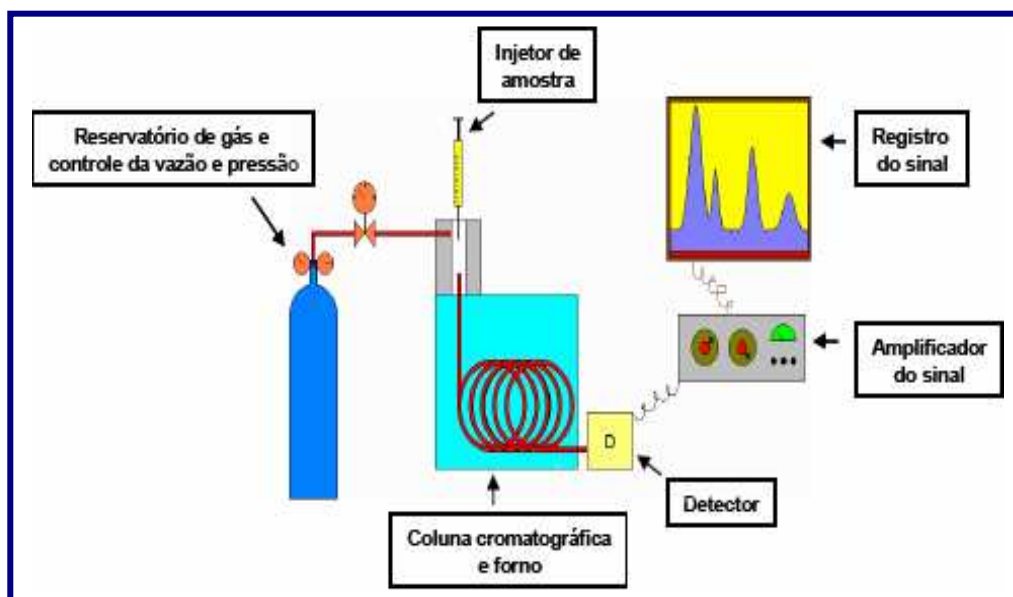


Figura 5.2. Esquema de funcionamento da Cromatografia Gasosa (CG).

Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de massas (CG-EM)

O acoplamento de um detector seletivo de massas ao cromatógrafo gasoso permite obter informação sobre a estrutura de cada composto que é eluído da cromatografia gasosa. Esta técnica baseia-se na ionização das moléculas por impacto de elétrons, de modo que se consegue fragmentá-las em íons de diferentes massas, os quais entram num analisador de massas (ex: tipo quadrupolo), onde são monitorados de acordo com sua relação massa/carga (m/z) e são detectados por um multiplicador de elétrons. Desta forma se pode obter o espectro de massas de cada composto, que junto com o tempo de retenção da cromatografia gasosa, constituem elementos essenciais para realizar a identificação dos compostos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). A figura 5.3 mostra o esquema de funcionamento da CG-EM.

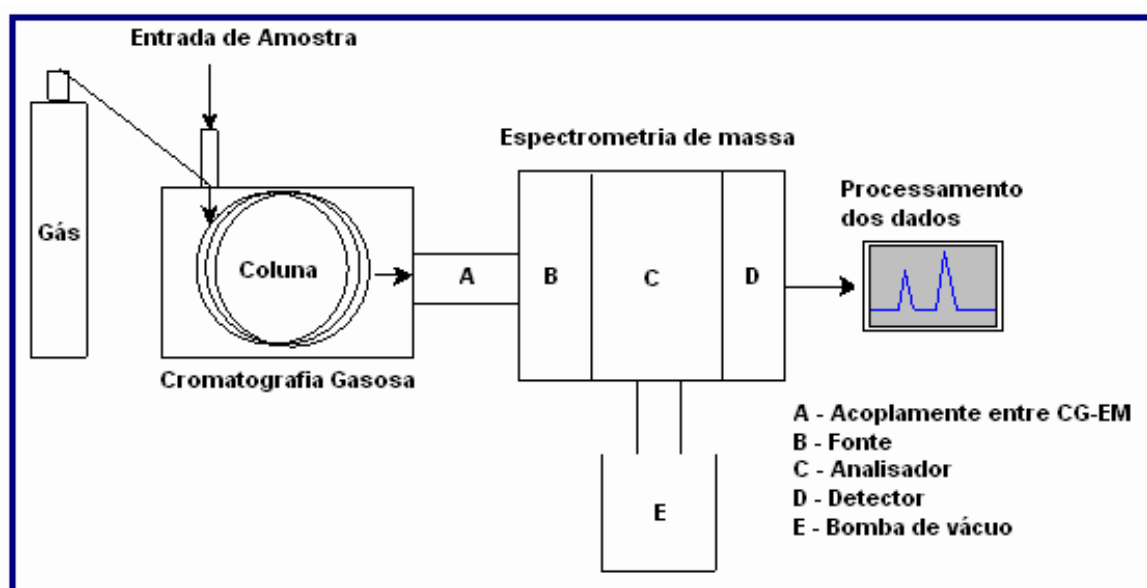


Figura 5.3. Esquema de funcionamento da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM).

5.2. Amostras

Amostras de óleo de diferentes poços da Bacia de Camamu-Almada (7) e de diferentes poços da Bacia de Jequitinhonha (4) foram analisadas.

As amostras de óleo receberam uma nomenclatura específica (Código da amostra) para facilitar o estudo, conforme Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Relação das amostras de óleo com suas respectivas bacias de origem e código da amostra.

Bacia de Origem	Amostra	Código da amostra
Camamu-Almada	1BAS0097BA	CA-097
	1BAS0077BA	CA-077
	1BAS0079BA	CA-079
	3BAS0110BA	CA-110
	3BAS0108BA	CA-108
	3BAS0111BA	CA-111
	3BAS0099BA	CA-099
Jequitinhonha	1BAS0037TF-04	J-374
	1BAS0037TRF-01	J-371
	1BAS0121TFR-01A	J-121
	3BAS0049TF-01	J-491

5.3. Reagentes e vidrarias

Os reagentes utilizados foram: Sílica gel neutra, kieselgel 60 (70-230 mesh, grade no. 107734), adquirida da Merck (RJ-Brasil); e os solventes foram: n-Hexano, diclorometano e metanol, de grau cromatográfico da TediaBrazil (RJ-Brasil).

Todo algodão e sílica utilizados foram previamente tratados por extração em aparelhagem de Soxhlet com diclorometano PA por 48 horas. A sílica foi ativada em estufa a 120°C por 12 horas para a retirada de qualquer resíduo de água e de solvente. Após resfriamento em dessecador, a sílica foi desativada pela adição de 5 % de água (p/p). Homogeneização foi realizada por agitação mecânica por 2 horas. O adsorvente foi mantido em recipientes tampados em dessecadores até o momento de uso.

Toda vidraria utilizada foi previamente lavada com detergente comercial neutro e água em abundância e depois submetida a lavagem em solução de Extran alcalino 2% (Merck, RJ-Brasil) por no mínimo 24 horas, lavadas exaustivamente com água e depois com água destilada e secadas em estufa a aproximadamente 105°C. Já o material volumétrico, além da água destilada, foi rinsado com álcool etílico e seco a temperatura ambiente.

5.4. Procedimentos

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

As análises geoquímicas realizadas diretamente na amostra de óleo são a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida. A cromatografia líquida separa o óleo nas suas três principais frações: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (também chamados de NSO). A fração de hidrocarbonetos saturados é utilizada para a análise de biomarcadores, que é feita pela cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. O fluxograma da Figura 5.4, descreve a seqüência de análises realizadas no laboratório.

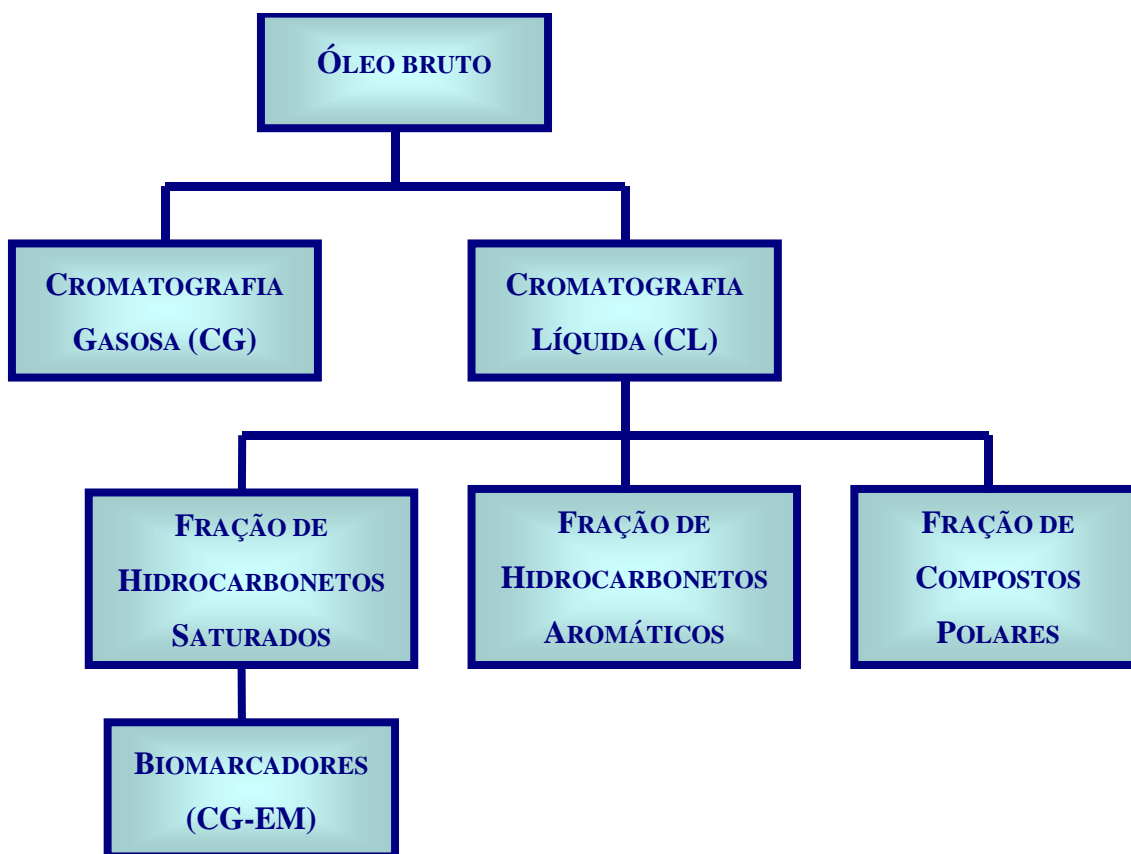


Figura 5.4. Fluxograma do procedimento analítico realizado no laboratório.

5.4.1. Cromatografia Líquida

Pesou-se aproximadamente 100 mg de óleo bruto em uma balança analítica. O óleo foi submetido a um fracionamento em coluna cromatográfica de vidro (dimensões de 13 cm x 0,5 cm) utilizando-se 2,5 g de sílica gel neutra (0,063-0,200 mm, kieselgel 60,70-200 mesh, grade Merck no 107734 – Rio de Janeiro) recém ativada durante 12 horas a 120°C.

O preenchimento da coluna com sílica foi feito a seco e as amostras foram transferidas para o topo da coluna de sílica com o auxílio de um pouco (~300 µL) de n-hexano. A 1° fração a eluir foi de hidrocarbonetos saturados, a 2° fração de hidrocarbonetos aromáticos e a 3° fração de compostos NSO.

A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10 mL de n-hexano e recolhida diretamente em um frasco de 2 mL, sendo levada para a análise por CG/EM no mesmo dia. A fração dos hidrocarbonetos aromáticos foi eluída com 10 mL de n-hexano/diclorometano (1:1), enquanto a fração dos compostos polares foi eluída com 10 mL de diclorometano/metanol (8:2). As duas últimas frações foram recolhidas e concentradas em evaporador rotatório sob pressão reduzida e posteriormente transferidas para frascos de 2 mL com auxílio de uma pequena quantidade de diclorometano, que em seguida foi eliminado sob fluxo de nitrogênio.

5.4.2. Cromatografia Gasosa

As amostras de óleo foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução utilizando detector de ionização em chama (CG/DIC). O equipamento utilizado foi Hewlett-Packard 5890 série II, com uma coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (J & W; 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno; 0,25 µm espessura de fase estacionária). A programação de temperatura do forno foi de 60°C a 310°C, 6°C/min e mantido em isoterma a 310°C por 19 minutos. A temperatura do injetor foi de 290°C e do detector foi de 320°C. Foi utilizado hidrogênio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo por 0,75 minuto. Foi injetado 1µL da amostra diluída a um volume final de 600 µL com n-hexano. Os resultados das análises gerados pelo cromatógrafo foram processados pelo sistema Agilent Chemstation.

5.4.3. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

Somente as frações dos hidrocarbonetos saturados foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), utilizando-se o instrumento Hewlett-Packard 5890 série II acoplado a um detector seletivo de massas Hewlett-Packard 5972 (Agilent, EUA), com uma coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (5% fenil e 95% metilsilicone; J & W; 30 m de comprimento x 0,25 mm diâmetro; 0,25 µm de espessura de fase estacionária).

Para realizar a caracterização dos biomarcadores nas amostras selecionadas utilizou-se as seguintes condições cromatográficas: temperatura de 70°C a 170°C com taxa de aquecimento de 20°Cmin⁻¹, de 170°C a 310°C com aquecimento de 2°Cmin⁻¹ e

isoterma em 310°C durante 5 min. A introdução das amostras foi realizada através de injeção automática de 1µL da amostra, sem divisão de fluxo (splitless). Utilizou-se ionização por impacto de elétrons a 70 eV, utilizando hélio como gás carreador a uma pressão constante de 10 psi e a uma temperatura do injetor de 290°C.

As frações de hidrocarbonetos saturados dos óleos foram analisadas por CG-EM através dos modos varredura linear (Scan) e monitoramento seletivo de íons (MSI). Para a análise por MSI, foram selecionados os seguintes íons: m/z 217 para os $\alpha\alpha\alpha$ -esteranos e m/z 218 para os $\alpha\beta$ -esteranos, m/z 177, m/z 191 e m/z 259 para os terpanos. Para a varredura linear, utilizou-se uma faixa de detecção de 50 a 580 Daltons. As identificações desses compostos foram baseadas na comparação com dados da literatura (e.g. PETERS & MOLDOWAN, 1993). O cálculo das razões entre compostos foi efetuado utilizando-se as áreas dos picos.

Capítulo 6

6. Apresentação dos resultados

6.1. Cromatografia Líquida

À partir das frações obtidas pela cromatografia líquida foi possível determinar o percentual em massa das frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos NSO (resinas e asfaltenos) para cada amostra de óleo, conforme tabela 6.1.

Tabela 6.1. Percentagem em massa dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos, compostos NSO e razão SAT/ARO.

Código da amostra	% Saturados	% Aromáticos	% NSO	% SAT/ARO
CA-097	39,6	32,6	12,8	1,21
CA-077	63,6	12,5	6,5	5,08
CA-079	68,1	10,1	8,1	6,76
CA-110	65,9	22,0	6,9	2,99
CA-108	55,9	26,4	9,8	2,12
CA-111	80,6	15,1	5,9	5,32
CA-099	72,2	21,8	8,0	3,32
J-374	46,0	37,4	16,6	1,23
J-371	51,0	41,0	8,0	1,24
J-121	71,8	8,2	20,0	8,76
J-491	51,0	41,0	8,0	1,24

Observa-se no diagrama triangular (figura 6.1) que para a maioria das amostras predominam os hidrocarbonetos saturados variando entre 39,6 a 80,6%, seguido dos hidrocarbonetos aromáticos, cujas proporções variam entre 8,2 a 41,0% e dos compostos NSO, com valores entre 5,9 a 20,0%.

Segundo TISSOT & WELTE (1984) também é possível estimar o estágio de evolução térmica pela razão % SAT/ARO, ocorrendo um aumento nesta razão com aumento da maturação. Os valores para a razão % SAT/ARO variam de 1,21 a 8,76, para as amostras CA-097 e J-121, respectivamente. O valor mais elevado para esta razão

6.2. Cromatografia Gasosa (*whole oil*)

A cromatografia gasosa (*whole oil*) é uma ferramenta muito importante na avaliação da origem, grau de evolução térmica e nível de biodegradação. O resultado é apresentado nos cromatogramas, onde podem ser identificados as parafinas normais e os isoprenóides pristano (P) e fitano (F). As áreas dos picos correspondentes aos diferentes compostos identificados nos cromatogramas permitiram a determinação de algumas razões, tais como P/F, P/nC₁₇ e F/nC₁₈.

As amostras de óleo da Bacia Camamu-Almada apresentam perfis cromatográficos distintos, com níveis diferentes de alteração.

Na figura 6.2, os óleos CA-110, CA-099, CA-108 e CA-097 se encontram afetados em um nível avançado pela biodegradação (PETERS & MOLDOWAN, 1993; CHOSSON *et al.*, 1992). Isto é evidenciado pela ausência ou baixa presença das n-parafinas e dos isoprenóides (pristano e fitano), e pelo aumento da linha base como resultado de uma UCM (*Unresolved Complex Mixture*) que evidencia a presença de compostos que não foram resolvidos cromatograficamente.

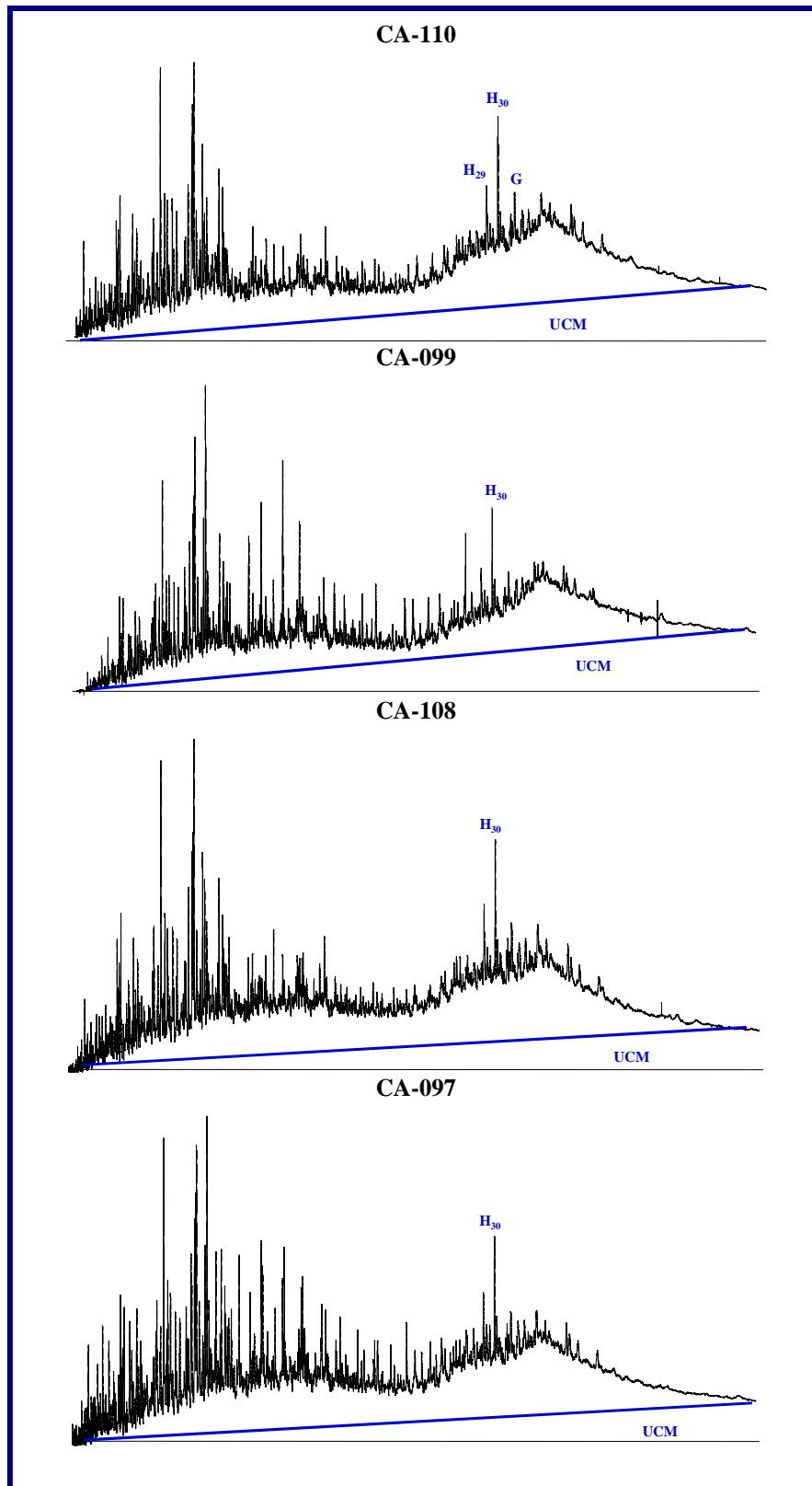


Figura 6.2. Cromatogramas (*whole oil*) das amostras de óleo da Bacia de Camamu-Almada.

Nos cromatogramas das amostras de óleo CA-077, CA-079 e CA-111, da figura 6.3, nota-se a presença abundante das n-parafinas de alta massa molecular (nC_{17} - nC_{23}). Uma biodegradação incipiente pode ser evidenciada nos óleos CA-077 e CA-111 pela redução da abundância das n-parafinas normais de baixa massa molecular ($< nC_{16}$).

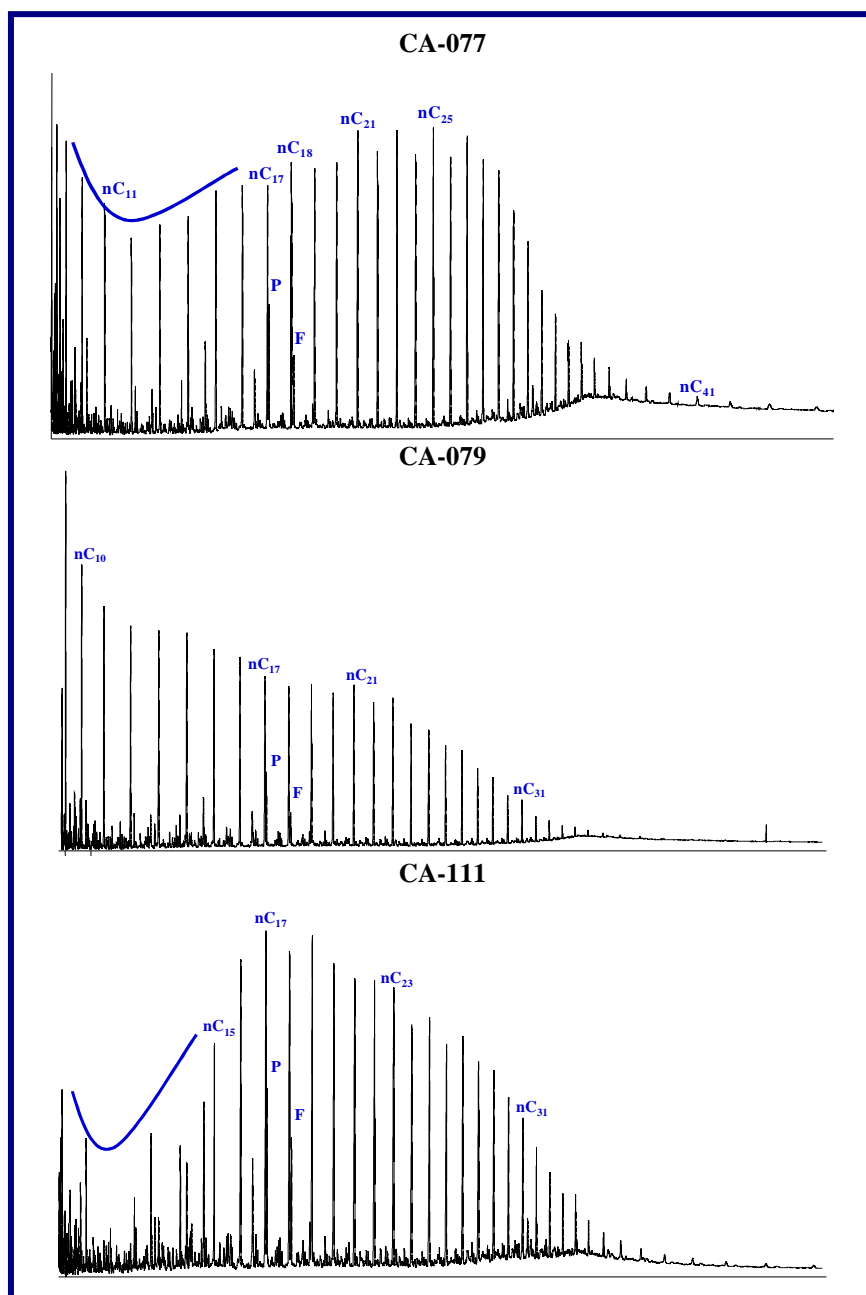


Figura 6.3. Cromatogramas (*whole oil*) das amostras de óleo da Bacia de Camamu-Almada.

No geral, os perfis cromatográficos da Bacia Jequitinhonha mostram a presença abundante de n-parafinas de baixa massa molecular (<nC₂₀) e a presença do pristano (iC₁₉) e do fitano (iC₂₀). Estas características são mostradas na figura 6.4.

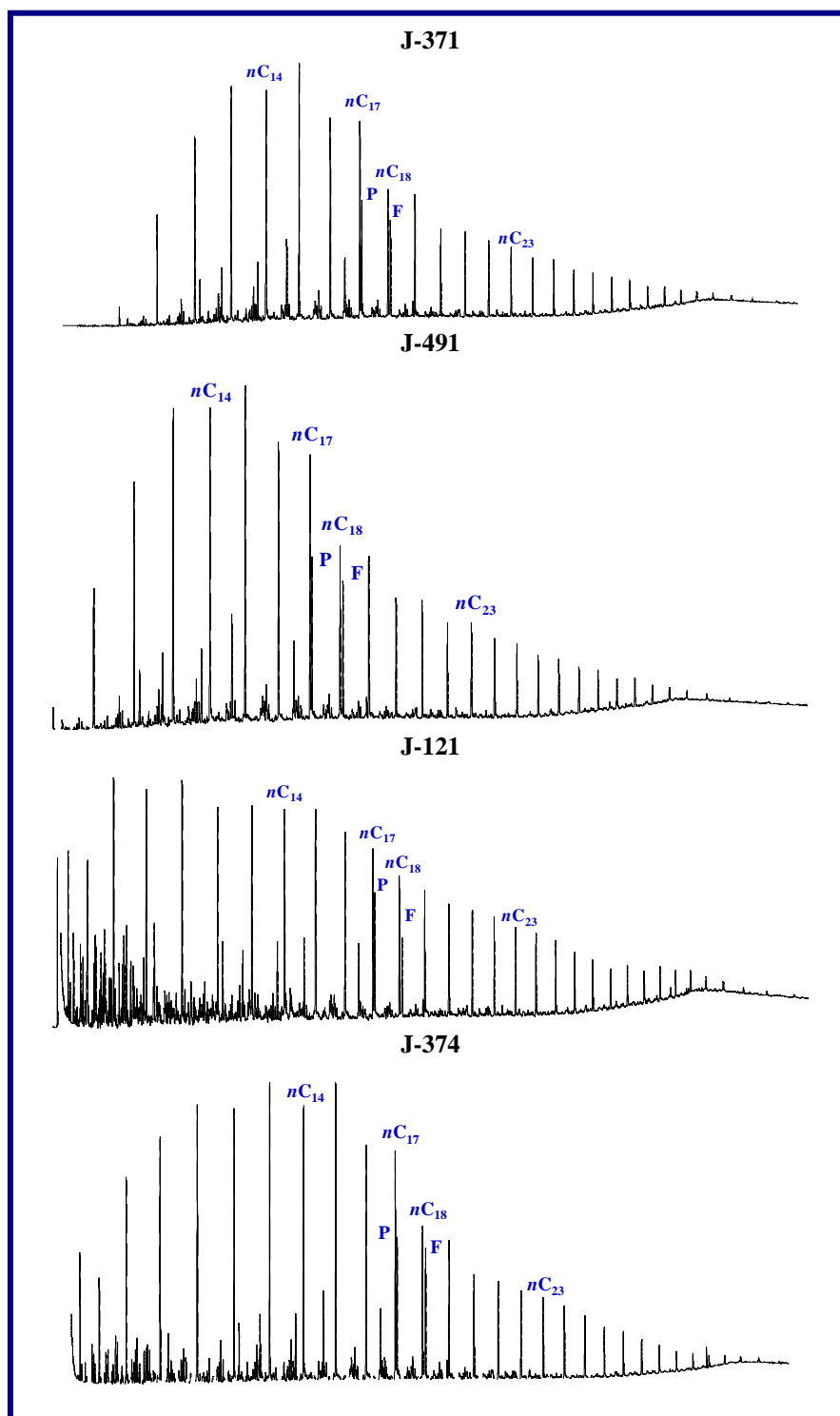


Figura 6.4. Cromatograma (*whole oil*) das amostras de óleo da Bacia de Jequitinhonha.

Através das áreas obtidas nos cromatogramas, calculou-se as razões P/F, P/nC₁₇, F/nC₁₈ e CPI (Índice de Preferência de Carbono). Devido a não detecção de alguns compostos, algumas razões não puderam ser calculadas, como mostra a tabela 6.2.

Tabela 6.2. Valores das razões P/F, P/nC₁₇, F/nC₁₈ e CPI para as amostras selecionadas.

Código da amostra	P/F	P/nC ₁₇	F/nC ₁₈	CPI
CA-097	-	-	-	-
CA-077	1,56	0,53	0,36	1,47
CA-079	1,57	0,36	0,28	1,15
CA-110	-	-	-	-
CA-108	-	-	-	-
CA-111	1,15	0,50	0,42	1,82
CA-099	-	-	-	-
J-374	0,98	0,81	1,23	1,36
J-371	0,82	1,11	1,16	1,13
J-121	1,64	1,10	0,78	1,59
J-491	0,84	1,12	1,24	1,11

As amostras de óleo cuja a razão P/F apresenta valores maiores que 1 são CA-077, CA-079 e CA-111, da Bacia de Camamu-Almada e J-121 da Bacia de Jequitinhonha, que é indicativo de condições óxicas. As outras amostras da Bacia de Jequitinhonha J-371, J-374 e J-491 apresentaram valores menores que 1, sugerindo um ambiente deposicional anóxico. Segundo PETERS *et al.* (2005) os resultados desta razão encontram-se na faixa entre 0,8 e 3,0, não apresentando valores maiores que 3 nem menores que 0,8, que caracterizam respectivamente, ambientes óxicos e anóxicos.

Na Bacia de Camamu-Almada, a amostra CA-077 apresenta a maior razão P/nC₁₇ e a amostra CA-079 a menor. A razão F/nC₁₈ apresenta valores na faixa de 0,28 a 0,42, sendo que o maior valor é da amostras CA-111 e o menor da amostra CA-79.

Na Bacia de Jequitinhonha a amostra J-491 apresenta a maior razão P/nC₁₇ e a amostra J-374 a menor. A razão F/nC₁₈ apresenta valores na faixa de 0,78 a 1,24, sendo que o maior valor é da amostras J-491 e o menor da amostra J-121.

Os valores de CPI (tabela 6.2) foram obtidos à partir da equação da figura 6.5, a fim de determinar a predominância de n-parafinas pares ou ímpares. Os resultados mostram

que em todas as amostras calculadas para ambas as bacias apresentam valores maiores que 1,0, predominando n-parafinas ímpares sobre as pares.

$$\text{CPI} = \left\{ \left[\frac{(\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33})}{(\text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32} + \text{C}_{34})} \right] + \left[\frac{(\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33})}{(\text{C}_{24} + \text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32})} \right] \right\} / 2$$

Figura 6.5. Equação de CPI (PETER & MALDOWAN, 2003)

6.3. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

A análise de biomarcadores, à partir da fração de hidrocarbonetos saturados, foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) utilizando módulo de análise por monitoramento seletivo de íons (*MSI*). Foram monitorados os íons *m/z* 177, *m/z* 191, *m/z* 217, *m/z* 218 e *m/z* 259 e os resultados foram apresentados pelos cromatogramas de massas.

Os compostos foram identificados através da comparação de seus espectros de massas e tempo de retenção relativo com os dados da literatura (PHILP, 1985; PETERS & MOLDOWAN, 1993) e à partir das áreas destes compostos foram determinados alguns parâmetros indicadores de maturação e origem que serão discutidos no Capítulo 7.

Os cromatogramas de massas de todas as amostras de óleo das Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha estão apresentados nos anexos 3 e 4, respectivamente, e a identificação dos biomarcadores mostrados nos cromatogramas de massas estão no anexo 1.

6.3.1. Cromatogramas de massa íons *m/z* 191

Através da análise dos cromatogramas de massa do íon *m/z* 191 foi possível efetuar a identificação dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

- Bacia de Camamu-Almada

Em geral, os cromatogramas de massas m/z 191 dos óleos da Bacia Camamu-Almada apresentam características semelhantes como a presença do gamacerano, a média abundância relativa dos terpanos tricíclicos (na faixa de C_{20} - C_{29}) que se sobressaem em relação à abundância relativa do terpano tetracíclico C_{24} , predominância do C_{30} $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano em uma típica seqüência de hopanos de C_{27} a C_{35} , presença do composto $17\alpha(H)$ -25-norhopano e a presença de moretanos (C_{29} e C_{30} $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopano) (Figura 6.6). A amostra CA-099 é uma exceção, pois apresenta alta abundância relativa de terpanos tricíclicos, como é observado na figura 6.7.

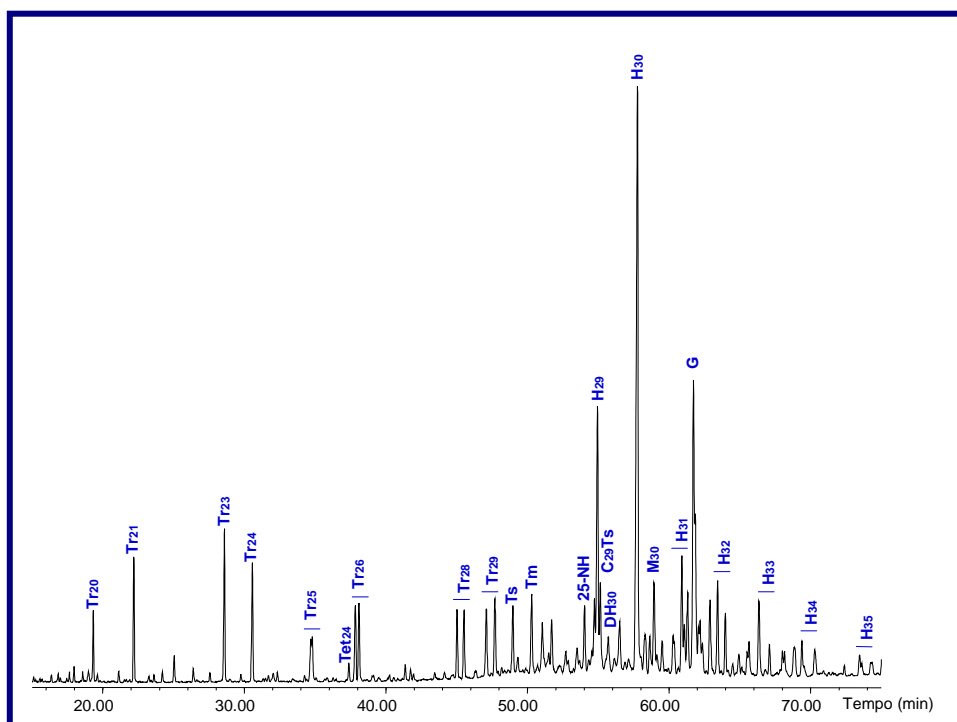


Figura 6.6. Cromatograma de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-110 da Bacia de Camamu-Almada.

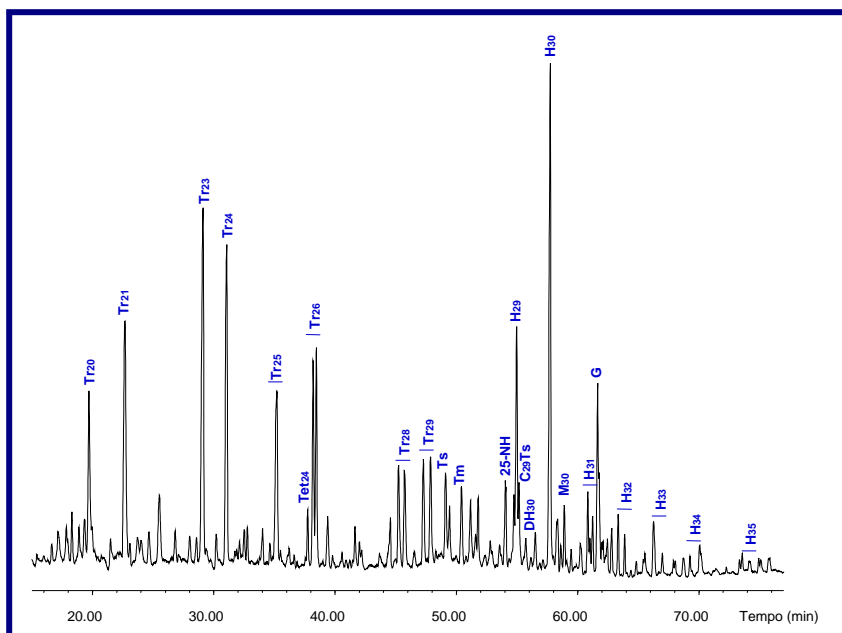


Figura 6.7. Cromatograma de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-099 da Bacia de Camamu-Almada.

- Bacia de Jequitinhonha

Os óleos J-121, J-371 e J-374 da Bacia de Jequitinhonha, em geral, apresentam baixa abundância relativa dos terpanos tricíclicos (na série de C_{20} - C_{29}), alta abundância dos hopanos $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano de C_{29} a C_{35} em relação a seus respectivos moretanos ($17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopanos) e predominância de Ts sobre Tm (Figura 6.8). O óleo J-121, apresenta baixa abundância de gamacerano quando comparada aos hopanos. O óleo J-491 apresenta predominância de Tm sobre o Ts, alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos (na série de C_{20} - C_{29}) e o composto 25-norhopano (Figura 6.9).

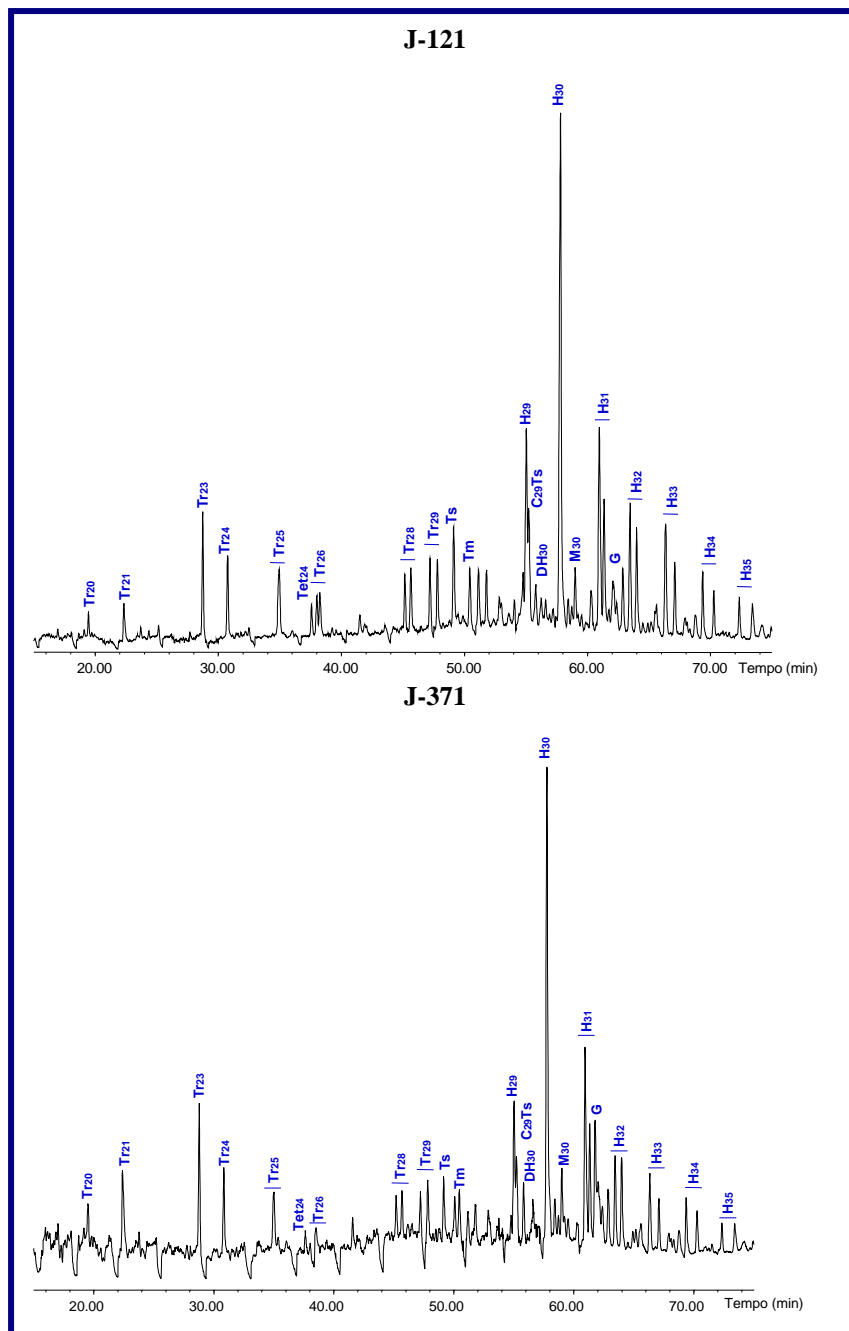


Figura 6.8. Cromatogramas de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados dos óleos J-121 e J-371 da Bacia de Jequitinhonha.

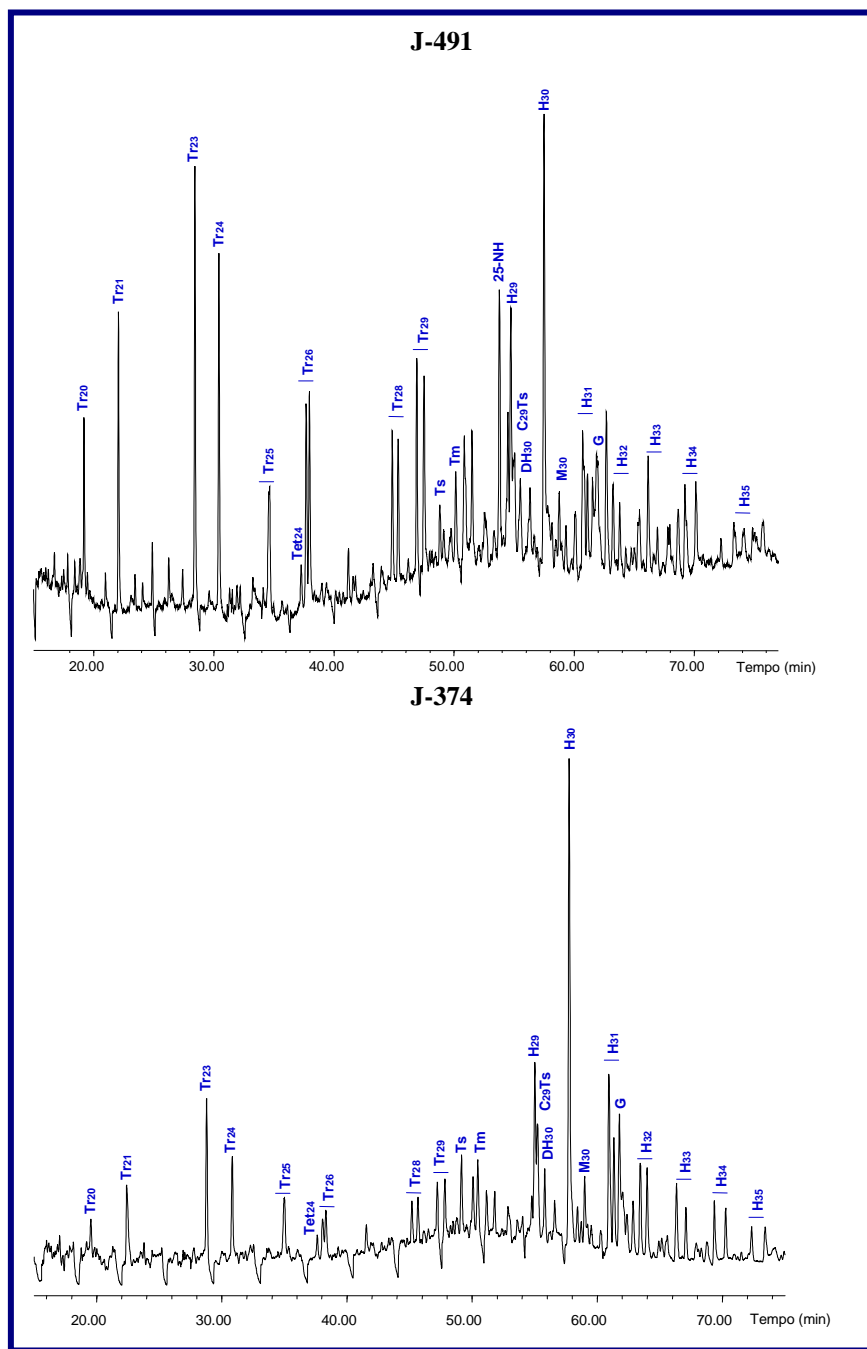


Figura 6.9. Cromatogramas de massa m/z 191 da fração dos hidrocarbonetos saturados dos óleos J-491 e J-374 da Bacia de Jequitinhonha.

6.3.2. Cromatogramas de massa íon m/z 177

Analisando os cromatogramas de massa dos íons m/z 177 e m/z 191 foi possível efetuar a identificação dos terpanos pentacíclicos desmetilados.

A presença do composto 25-norhopano (25,28,30-trisnorhopano) é característica típica de presença de biodegradação. Com a degradação dos hopanos, pode haver a formação de hopanos desmetilados. Essa série de compostos é resultante da remoção de um grupo metil da posição C₁₀ dos hopanos pelas bactérias (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A biodegradação sem formação do hopano desmetilado já foi registrada para vários óleos (SEIFERT & MOLDOWAN, 1979; GOODWIN *et al.*, 1983; CONNAN, 1984; SEIFERT *et al.*, 1984; MOLDOWAN *et al.*, 1992; PETERS & MOLDOWAN, 1993), sugerindo a existência de dois caminhos de biodegradação para os hopanos: o primeiro onde o 25-norhopano começa a ser formado antes da degradação dos esteranos, indicando que houve degradação preferencial dos 17 α (H)-hopanos em relação aos esteranos (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996) e o segundo caminho, quando ocorre degradação preferencial dos esteranos regulares antes da conversão dos hopanos, e o 25-norhopano não é formado (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

- Bacia de Camamu-Almada

Os óleos CA-110, CA-099 (Figura 6.10), CA-108, CA-097 e CA-079 apresentaram o composto 25-norhopano (25,28,30-trisnorhopano), caracterizando óleos biodegradados.

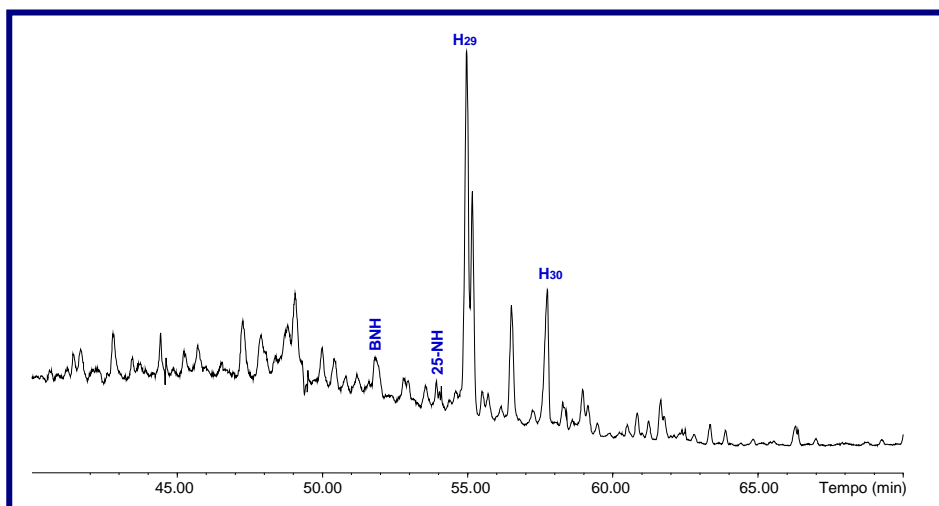


Figura 6.10. Cromatograma de massa m/z 177 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-099 a Bacia de Camamu-Almada.

- Bacia de Jequitinhonha

Somente o óleo J-491 (figura 6.11) apresentou os compostos 28,30-bisnorhopano e 25-norhopano (25,28,30-trisnorhopano), característica típica de presença de biodegradação.

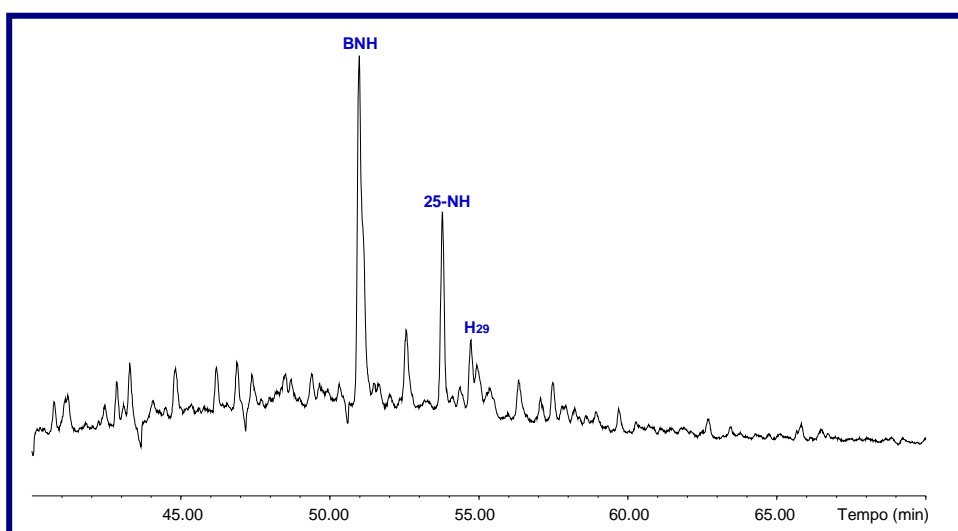


Figura 6.11. Cromatograma de massa m/z 177 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-491 da Bacia de Jequitinhonha.

6.3.3. Cromatogramas de massa íons m/z 217 e 218

Analisando os cromatogramas de massas dos íons m/z 217 e m/z 218 foi possível identificar os esteranos e diasteranos. Em relação aos esteranos, o íon m/z 217 é característico para os $\alpha\alpha\alpha$ esteranos e o íon m/z 218 para os $\alpha\beta\beta$ esteranos. Todas amostras analisadas apresentam perfis similares de distribuição, diferenciando-se apenas as abundâncias relativas destes compostos.

- Bacia de Camamu-Almada

Os resultados para os esteranos (C_{27} , C_{28} e C_{29}) mostram que para os esteranos C_{27} e C_{29} predominam a estereoquímica $\alpha\alpha\alpha 20R$ em relação ao $\alpha\alpha\alpha 20S$ que é característica de amostras pouco evoluídas termicamente (PETERS & MOLDOWAN, 1993)(Figura 6.12). Observou-se também a alta abundância relativa dos C_{27} e C_{29} esteranos em relação ao C_{28} esterano (Figura 6.13) e a baixa isomerização do C_{29} esterano no C_{14} e C_{17} (R+S)($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$). Os diasteranos (DIA S e DIA R) apresentam traços ou baixa abundância relativa em relação aos esteranos.

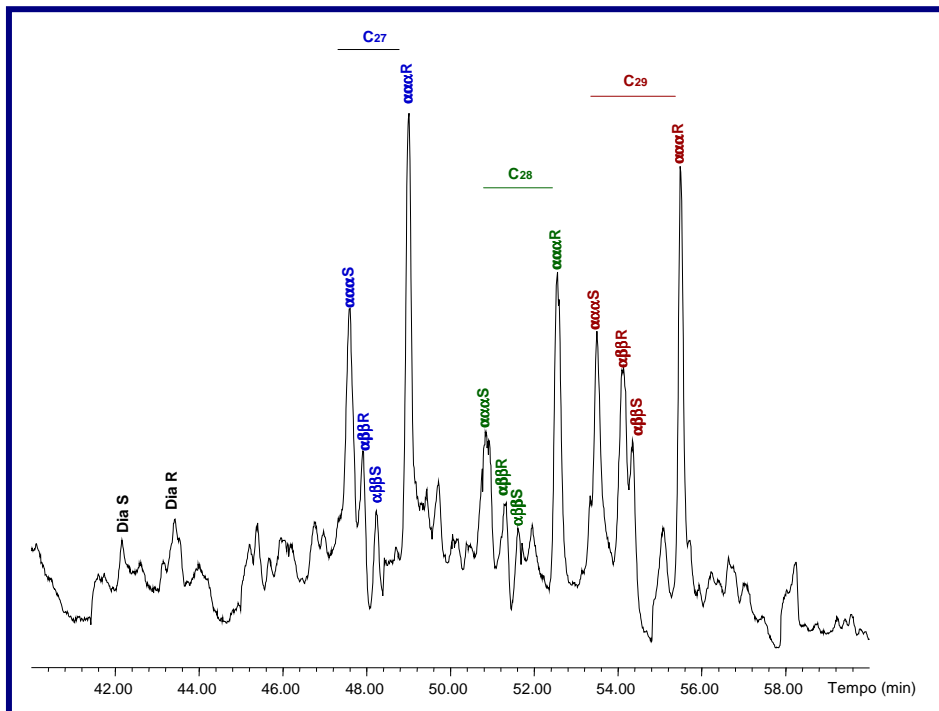


Figura 6.12. Cromatograma de massa m/z 217 da fração dos hidrocarbonetos saturados, característico para os $\alpha\alpha\alpha$ esteranos, referente ao óleo CA-111 da Bacia de Camamu-Almada.

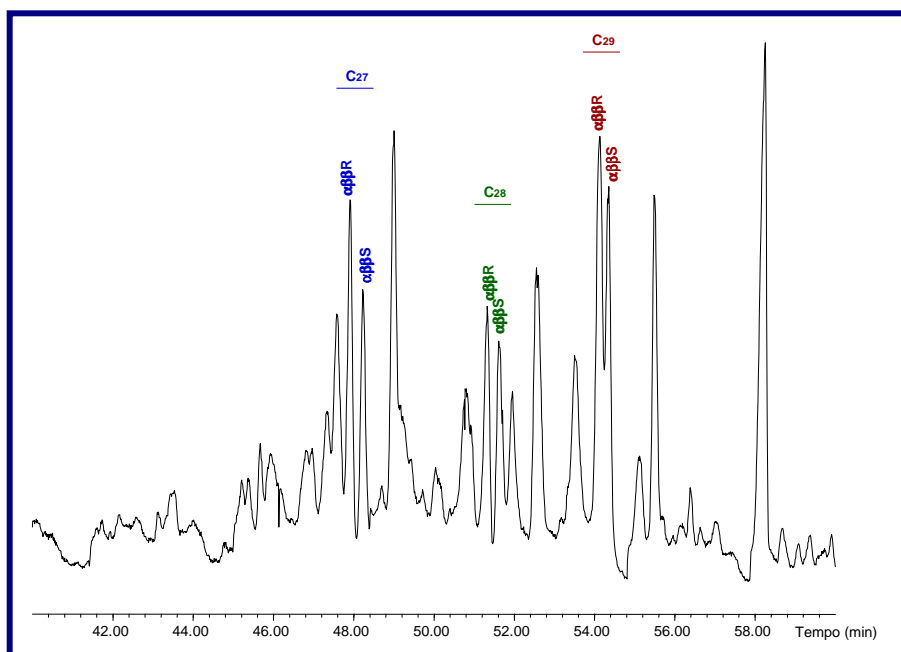


Figura 6.13. Cromatograma de massa m/z 218 da fração dos hidrocarbonetos saturados, característico para os $\alpha\beta\beta$ esteranos, referente ao óleo CA-111 da Bacia de Camamu-Almada.

- Bacia de Jequitinhonha

As amostras analisadas apresentam similaridades, para o grupo de compostos com 27 átomos de carbono, observa-se abundâncias relativas similares entre esteranos e diasteranos, para os C₂₉ esteranos observa-se maior abundância do $\alpha\alpha\alpha 20R$ sobre os $\alpha\alpha\alpha 20S$ (figura 6.14), baixa abundância dos componentes $\alpha\beta\beta$ e não se observa os esteranos de baixa massa molecular, C₂₁ e C₂₂. Entretanto, a amostra J-121 (Figuras 6.15 e 6.16) apresenta maior abundância dos $\alpha\alpha\alpha 20S$ sobre os $\alpha\alpha\alpha 20R$, alta abundância dos componentes $\alpha\beta\beta$ e abundância moderada dos esteranos de baixa massa molecular.

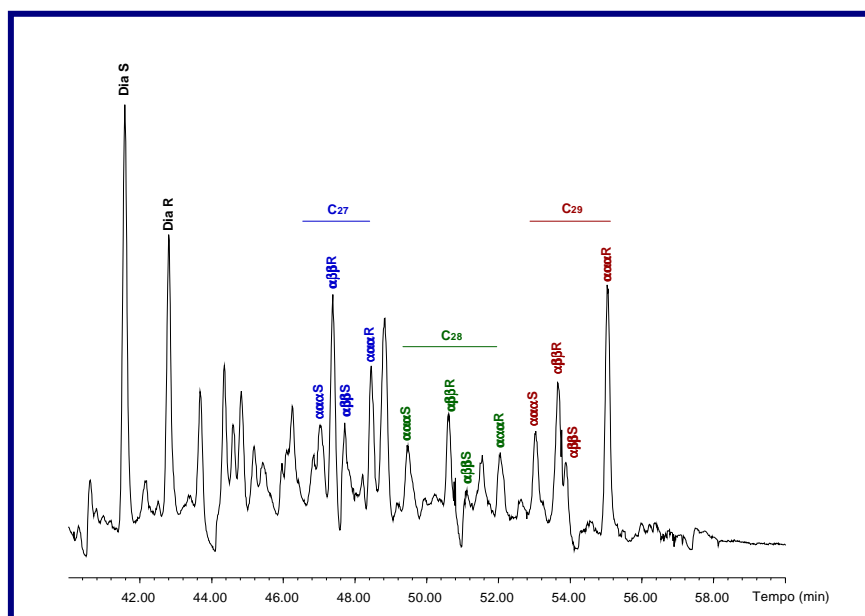


Figura 6.14. Cromatograma de massa m/z 217 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-371 da Bacia de Jequitinhonha.

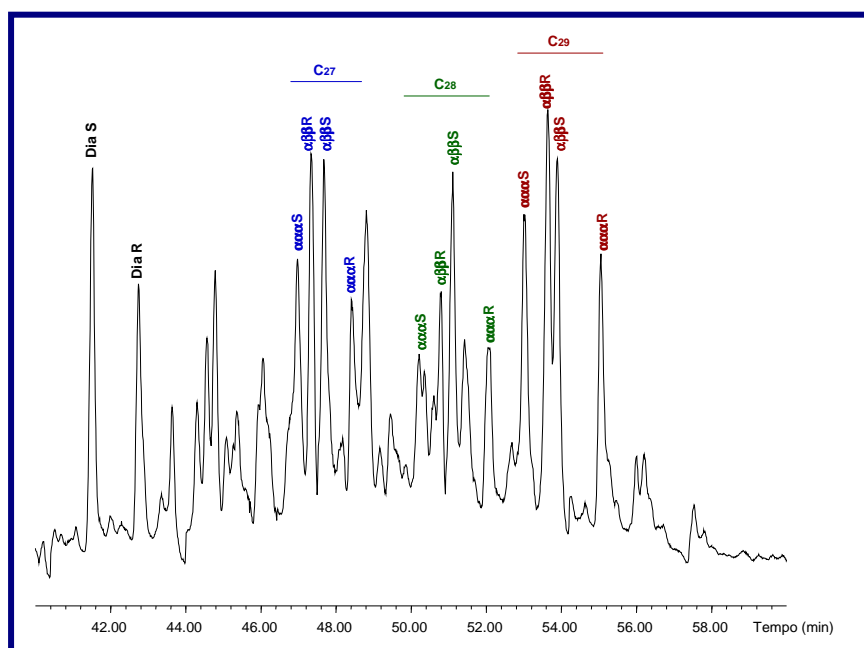


Figura 6.15. Cromatograma de massa m/z 217 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-121 da Bacia de Jequitinhonha.

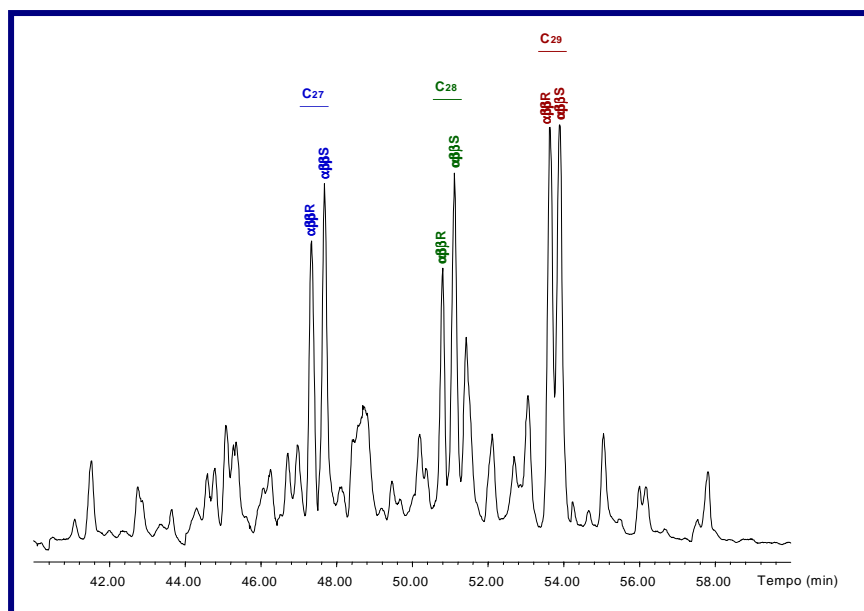


Figura 6.16. Cromatograma de massa m/z 218 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo J-121 da Bacia de Jequitinhonha.

6.3.4. Cromatogramas de massa íons m/z 259

O perfil de distribuição nos cromatogramas de massa m/z 259 mostra a presença dos diasteranos e poliprenóides tetracíclicos (TPP).

- Bacia de Camamu-Almada

Em geral, observa-se nos cromatogramas uma abundância relativa maior dos C_{29} e C_{27} diacolestano S em relação aos C_{29} e C_{27} diascolestano R, como exemplo a figura 6.17. Todos os cromatogramas desta bacia apresentaram um pico bastante acentuado dos TPP.

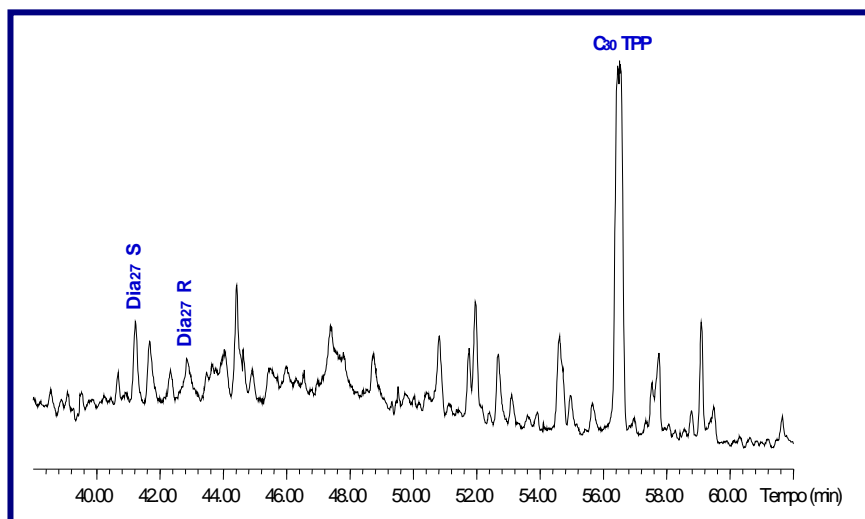


Figura 6.17. Cromatograma de massa m/z 259 da fração dos hidrocarbonetos saturados do óleo CA-099 da Bacia de Camamu-Almada.

- Bacia de Jequitinhonha

Observa-se nos cromatogramas uma abundância relativa maior dos C_{29} e C_{27} diacolestano S em relação aos C_{29} e C_{27} diascolestano R. No geral, as amostras de óleo da Bacia Jequitinhonha apresentam menor abundância dos TPP em relação aos

diasteranos, com exceção do óleo J-491 que apresenta uma maior abundância dos TPP (figura 6.18).

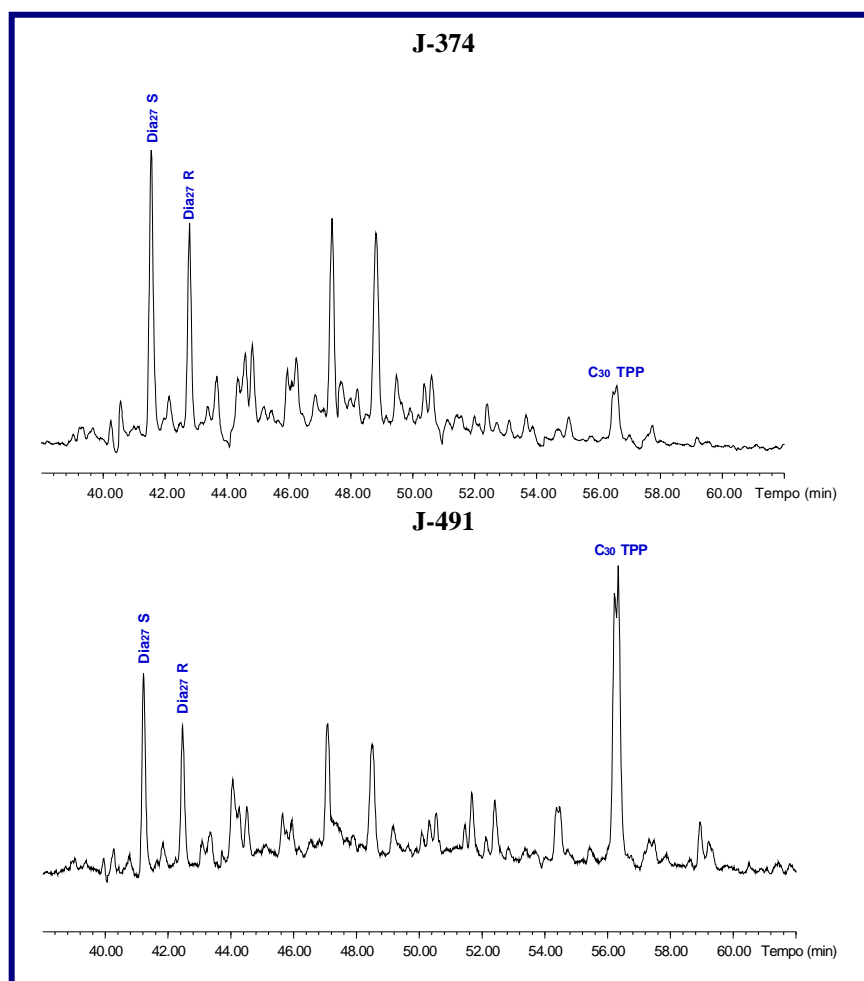


Figura 6.18. Cromatogramas de massa m/z 259 da fração dos hidrocarbonetos saturados dos óleos J-374 e J-491 da Bacia de Jequitinhonha.

Capítulo 7

7. Discussão dos Resultados

A diferenciação e avaliação dos paleoambientes deposicionais de rochas geradoras de petróleo utilizando parâmetros moleculares têm aumentado em importância e aplicação nos últimos anos. As evidências geoquímicas e de distribuição de biomarcadores podem promover um critério de distinção entre óleos derivados de rochas geradoras depositadas em diferentes ambientes (ambientes lacustres de água doce, salinos e hipersalinos, marinho carbonático, marinho deltáico, etc.; MELLO *et al.*, 1987).

Neste capítulo será apresentada a interpretação dos resultados geoquímicos referentes as amostras de óleo da Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha. Foi inferido o paleoambiente de deposição das geradoras e estimado o grau de maturação térmica, a partir de análises de cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para os principais biomarcadores e parâmetros geoquímicos gerais, à partir da análise de cromatografia líquida, como teor de hidrocarbonetos saturados (%), teor de hidrocarbonetos aromáticos (%) e teor de NSO (Resinas + Asfaltenos) (%) dos óleos.

A aplicação dos biomarcadores deve ser feita com cuidado, pois os mesmos podem ser alterados por efeitos da maturação e da biodegradação. A abundância relativa e as concentrações de compostos específicos variam de acordo com a alteração ocorrida (MELLO *et al.*, 1988). Sendo assim, tornou-se necessária a determinação dos dados mais confiáveis que respondam às relações genéticas neste estudo. As principais razões utilizadas estão detalhadas no anexo 2.

7.1. Parâmetros Geoquímicos Gerais

No geral, os resultados de cromatografia líquida para os óleos indicam que todos tendem a ser saturados, como mostra o diagrama triangular apresentado no capítulo anterior. O gráfico 7.1 mostra a média das porcentagens destes componentes para todos os óleos.

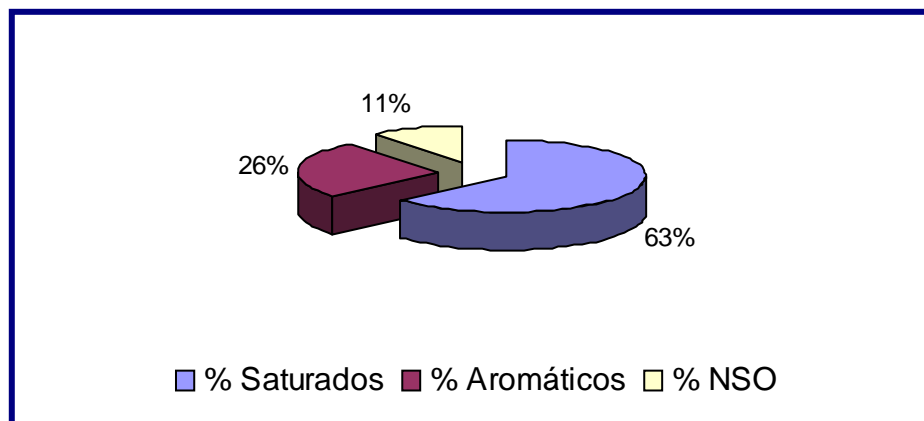


Gráfico 7.1. Diagrama esquemático representando as porcentagens médias dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO.

Os cromatogramas também podem apresentar diferenças em seus padrões, indicando diferença entre os níveis de evolução dos óleos. De acordo com GAGLIANONE & TRINDADE (1988), os óleos continentais perdem o caráter bimodal das parafinas normais, apresentam diminuição das parafinas ímpares e tornam-se enriquecidos em parafinas mais leves com o avanço da maturação. As amostras menos matura tendem a apresentar uma distribuição bimodal (figura 7.1 (a)). Com o avanço da maturação, a distribuição deixa de ser bimodal e ocorre uma predominância ao redor das parafinas entre $C_{15} - C_{27}$ (figura 7.1 (b)). Os óleos mais maturos apresentam distribuição rica em leves, com tendência a queda nas mais pesadas (figura 7.1 (c)). Entretanto alguns dos óleos em estudo apresentam cromatogramas com perda das parafinas mais leves, provavelmente por evaporação, o que dificulta a diferenciação dos padrões.

No geral, pela análise dos dados cromatográficos (*whole oil*) a Bacia de Camamu-Almada apresenta características de ambiente lacustre. Características como a alta

proporção de parafinas de alta massa molecular, e a razão $P/F > 1$ é indicativo de condições óxicas. A evolução térmica altera a razão: com o aumento da evolução, a razão também aumenta. Então, os óleos de maior evolução tendem a apresentar os maiores valores para esta razão. A predominância de n-parafinas ímpares sobre as pares ($CPI > 1$) indica importante contribuição de plantas terrestres (por descarboxilação de ácidos graxos presentes nas plantas terrestres).

Já os perfis cromatográficos (*whole oil*) da Bacia de Jequitinhonha mostram a presença abundante de n-parafinas de baixa massa molecular, a razão $P/F < 1$ para a maioria das amostras, com exceção do óleo J-121 e a predominância de n-parafinas ímpares sobre as pares ($CPI > 1$).

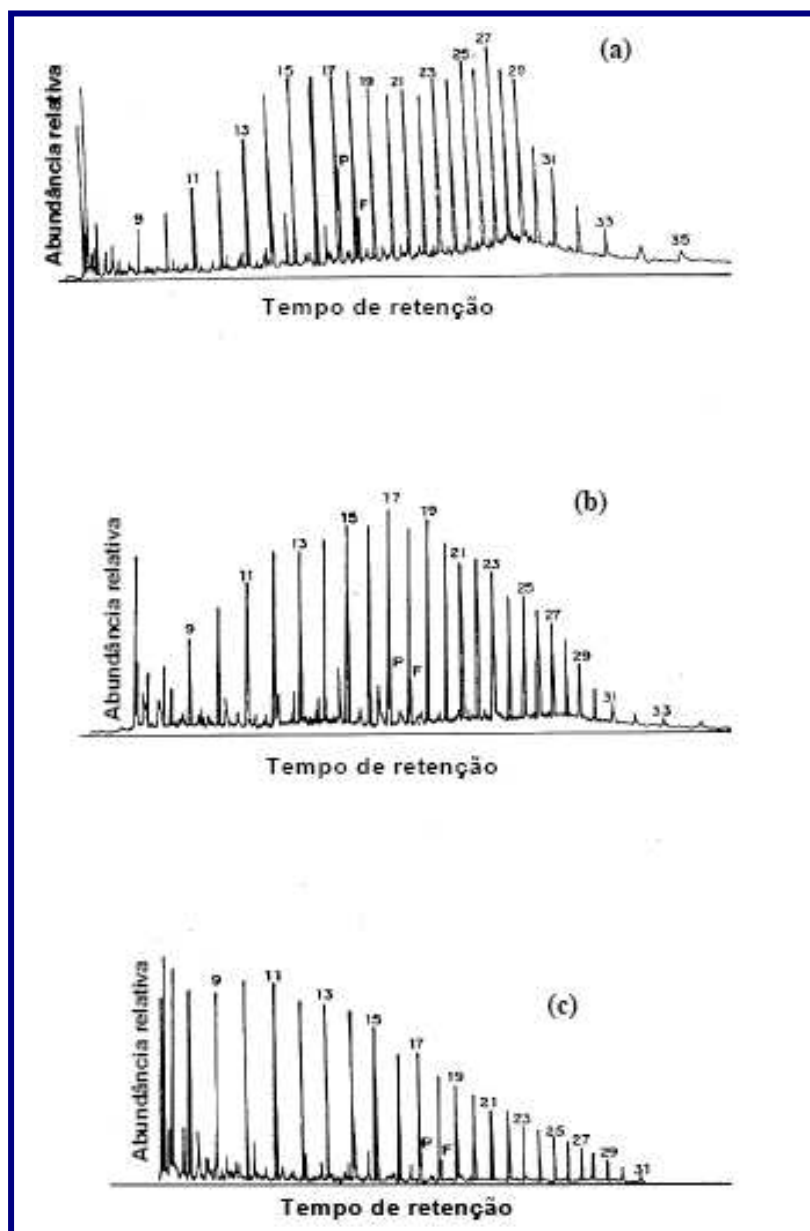


Figura 7.1. Distribuição das parafinas em óleos em função da maturação: (a) cromatograma de caráter bimodal - maturação inicial; (b) perda do caráter bimodal - maturação intermediária; (c) Cromatograma rico em leves - maturação avançada (modificado de GAGLIANONE & TRINDADE, 1988).

7.2. Parâmetros geoquímicos indicadores de origem através da análise dos biomarcadores

Através da identificação de certos biomarcadores é possível caracterizar o ambiente deposicional das amostras de óleo em estudo. Foram calculados os parâmetros de origem que melhor caracterizam os óleos das Bacias Camamu-Almada e Jequitinhonha.

É importante ressaltar que não foram realizadas outras análises, tais como, análise isotópica de carbono e conteúdo de enxofre. Tais limitações podem dificultar a definição dos ambientes deposicionais das rochas geradoras dos óleos analisados.

Tabela 7.1. Razões de biomarcadores indicadores de origem.

Amostras	P/F	P/nC ₁₇	F/nC ₁₈	CPI	Ts/Tm	Tr/17 α -hop	Dia/Est	Hop/Est	TPP/Dia ₂₇	Dia ₂₇ /TPP
CA-077	1,56	0,53	0,36	1,47	1,14	0,84	0,22	35,48	14,18	0,07
CA-097	-	-	-	-	0,97	1,98	0,16	14,60	9,21	0,11
CA-108	-	-	-	-	0,96	1,92	0,18	15,19	9,94	0,10
CA-111	1,15	0,50	0,42	1,82	0,97	1,63	0,14	12,26	8,63	0,12
CA-099	-	-	-	-	1,20	4,97	0,24	10,47	3,98	0,25
CA-110	-	-	-	-	0,88	1,14	0,16	23,62	15,09	0,07
CA-079	1,57	0,36	0,28	1,15	1,81	2,12	0,68	33,71	12,44	0,08
J-121	1,64	1,10	0,78	1,59	1,22	1,22	1,30	5,95	0,57	1,77
J-374	0,98	0,81	1,23	1,36	0,49	1,90	1,15	1,59	0,23	4,31
J-491	0,84	1,12	1,24	1,11	0,39	5,09	1,62	3,20	1,67	0,60
J-371	0,82	1,11	1,16	1,13	0,56	1,65	2,22	3,45	0,28	3,59

Amostras	Tet ₂₄ /17 α -hop	H ₃₅ /H ₃₄	G/17 α -hop	Tr ₂₆ /25	% 27 $\beta\beta$ Est	% 28 $\beta\beta$ Est	% 29 $\beta\beta$ Est
CA-077	0,03	0,38	0,26	1,32	29,28	21,12	49,60
CA-097	0,04	0,44	0,40	1,65	35,63	30,02	34,36
CA-108	0,04	0,43	0,36	1,67	36,28	30,11	33,62
CA-111	0,06	0,53	0,33	1,08	26,31	26,39	47,29
CA-099	0,10	0,64	0,34	1,49	40,68	30,08	29,24
CA-110	0,02	0,41	0,45	1,73	33,44	30,82	35,74
CA-079	0,05	0,37	0,28	2,01	39,14	23,58	37,28
J-121	0,05	0,80	0,08	0,98	29,39	31,69	38,91
J-374	0,05	0,64	0,30	1,16	30,76	26,33	42,91
J-491	0,11	0,30	0,35	2,07	32,22	22,86	44,92
J-371	0,04	0,65	0,27	0,74	36,71	24,02	39,27

Com o propósito de avaliar o grau de correlação de origem entre os óleos selecionados, foi realizada uma análise comparativa dos valores da distribuição dos C_{27} , C_{28} e C_{29} esteranos regulares. De acordo com o diagrama ternário (figura 7.2), nenhuma tendência nítida foi observada, conseqüentemente, não sendo relevante na diferenciação dos óleos em estudo.

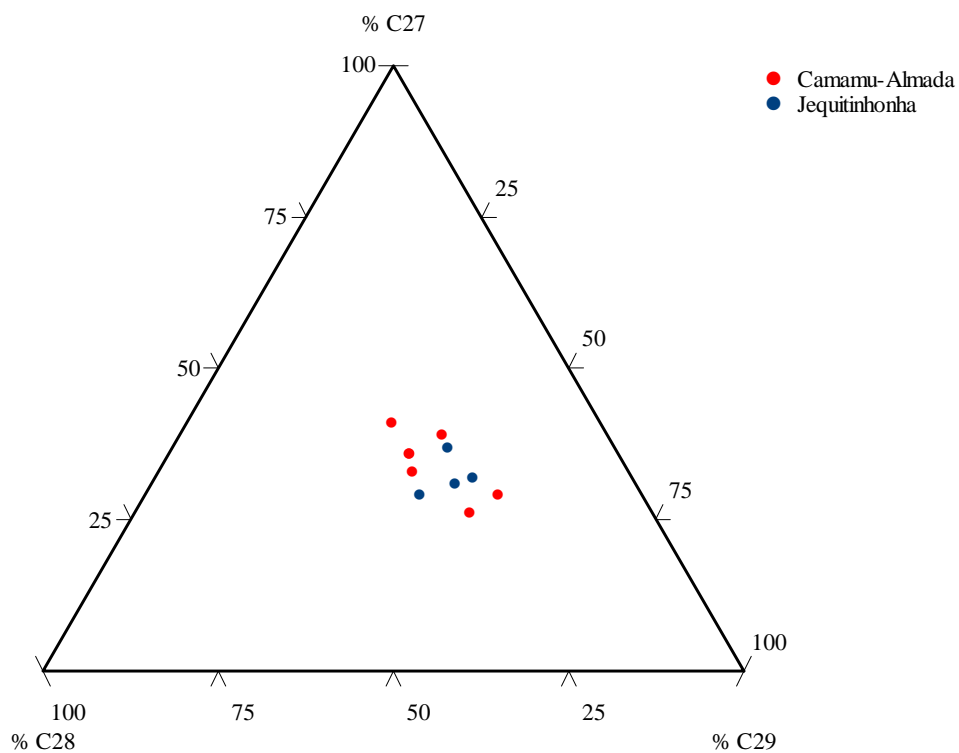


Figura 7.2. Diagrama ternário das $\%C_{27} \alpha\beta\beta$, $\%C_{28} \alpha\beta\beta$ e $\%C_{29} \alpha\beta\beta$ dos esteranos regulares.

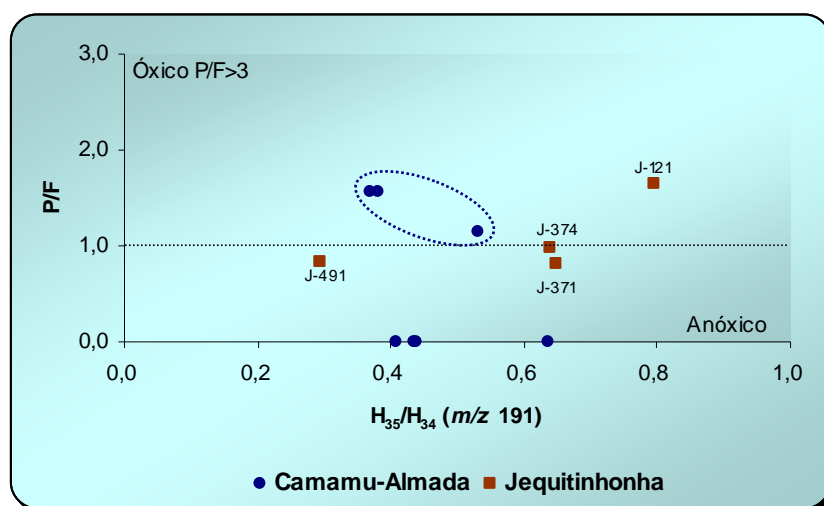


Gráfico 7.2. Correlação dos parâmetros de origem H_{35}/H_{34} (m/z 191) e P/F para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Para correlacionar as amostras em ambientes óxicos e anóxicos, foram utilizados alguns parâmetros com a razão P/F.

Inicialmente correlacionamos as razões H_{35}/H_{34} (m/z 191) e P/F, representado pelo gráfico 7.2. Os óleos da Bacia de Camamu-Almada apresentam valores para a razão P/F próximos, conforme destaque no gráfico, com valores entre 1,15 e 1,57 para os óleos CA-111 e CA-079, respectivamente. Já a Bacia de Jequitinhonha apresenta o maior valor para esta razão de 1,64, para o óleo J-121, e o menor valor de 0,82 para o óleo J-371.

Segundo PETERS *et al.* (2005), para os ambientes óxicos, característicos de matéria orgânica terrestre, a razão P/F tem que ser maior que 3,0, enquanto que para ambientes anóxicos, comumente hipersalinos ou carbonáticos, a razão P/F é menor que 0,8. Então, os óleos J-371 e J-491 tendem a ambientes anóxicos.

Também é muito usado a relação de DIDYK *et al.* (1978), onde valores de razão $P/F < 1$ indicariam deposição anóxida e valores de razão $P/F > 1$ indicariam ambiente de deposição óxica. Com base nesta relação, as amostras de óleos J-371 e J-491 confirmam a presença de ambientes anóxicos.

Elevados valores para a razão H_{35}/H_{34} são características de ambientes marinhos, com baixo potencial redutor, e valores baixos para esta razão caracterizam ambientes lacustres.

Os óleos J-121 e J-491, da Bacia de Jequitinhonha, apresentam os valores extremos para a razão H_{35}/H_{34} que é de 0,80 e 0,30, respectivamente. E os óleos da Bacia de Camamu-Almada apresentam os valores de 0,64 para a amostra CA-099 e 0,37 para a amostra CA-079.

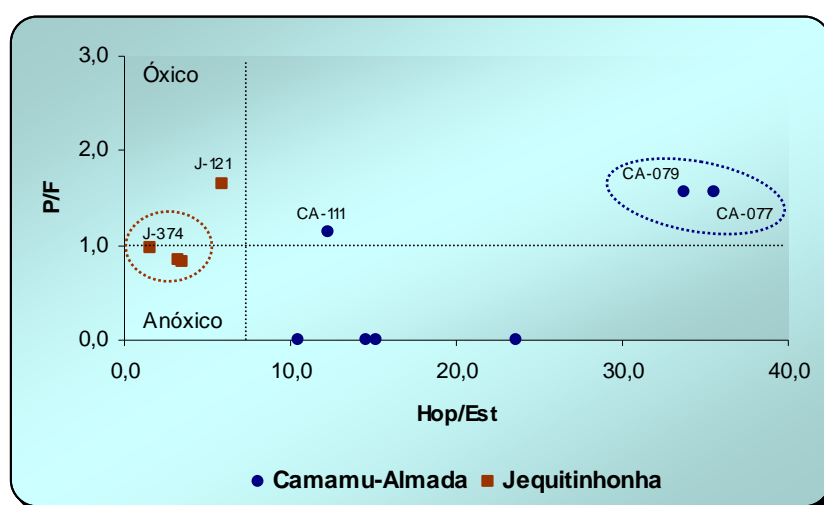


Gráfico 7.3. Correlação dos parâmetros de origem Hop/Est e P/F para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Correlacionamos a razão P/F coma a razão Hop/Est, que também é muito usada para determinação do ambiente deposicional.

Baixos valores de razão Hop/Est (menor ou igual 4) indica deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas e altos valores (maior que 7) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada.

Podemos observar no gráfico 7.3 que todas as amostras da Bacia de Camamu-Almada apresentam valores maiores que 7 para a razão Hop/Est, em destaque para as amostras de óleo CA-079 e CA-077, cujos valores são 33,7 e 35,5, respectivamente. Já o óleo J-374 da Bacia de Jequitinhonha apresenta o menor valor para esta razão, 1,59, indicando um caráter predominantemente marinho, juntamente com as amostras de óleo J-371 e J-491 .

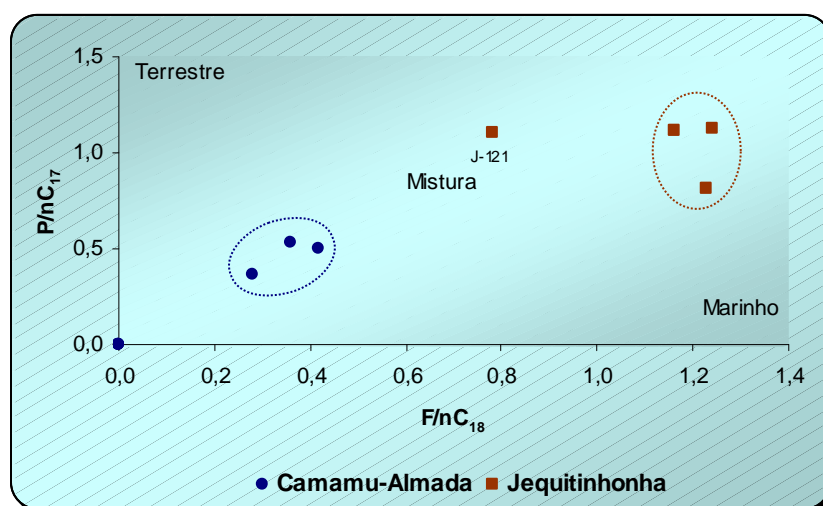


Gráfico 7.4. Correlação dos parâmetros de origem F/nC₁₈ e P/nC₁₇ para as amostras de óleo das bacias em estudo.

LIJIMBACK (1975) introduziu a razão P/nC₁₇ em óleos brutos como indicador de ambientes deposicionais de uma rocha geradora. Quando a razão é maior que 1, o ambiente deposicional da rocha geradora deveria estar relacionado à condições de turfeira, ambiente onde a atividade bacteriana é reduzida e quando a razão é menor que 1, o ambiente de deposição estaria relacionado a uma alternância de condições pantanosas e de água exposta. DIDYK *et al.* (1978), observaram que em paleoambientes deposicionais com uma alta contribuição de vegetais superiores, uma quantidade baixa de n-heptadecano deveria ser esperado, em contraste a um paleoambiente verdadeiramente marinho.

De acordo com o gráfico 7.4, a mostra J-121 da Bacia de Jequitinhonha, se destaca entre as demais amostras de óleo indicando ser uma mistura.

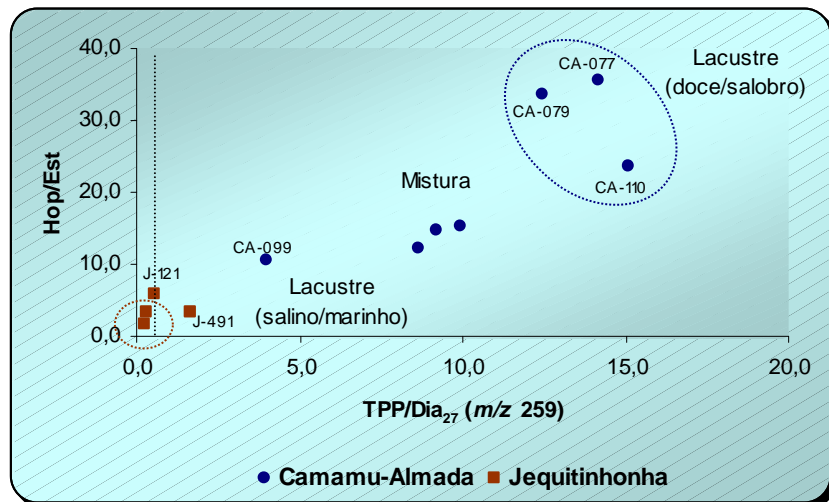


Gráfico 7.5. Correlação dos parâmetros de origem TPP/Dia₂₇ (*m/z* 259) e Hop/Est para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Valores altos para as razões TPP/Dia₂₇ e Hop/Est indicam deposição em ambientes lacustres de água doce/salobro, enquanto valores baixos sugerem deposição em ambiente marinho e/ou lacustres salinos.

Os óleos da Bacia Camamu-Almada apresentam valores para a razão TPP/Dia₂₇ bem mais elevados na faixa entre 4,0 e 15,1, para as amostras CA-099 e CA-110, respectivamente. Já os óleos da Bacia Jequitinhonha se encontram entre 0,23 e 1,67, para as amostras J-374 e J-491, respectivamente.

Em destaque no gráfico as amostras CA-077, CA-079 e CA-110, da Bacia de Camamu-Almada, indicando ambientes deposicionais de origem lacustre (doce/salobro) e as amostras J-374 e J-371, da Bacia de Jequitinhonha, predominando uma origem lacustre, com possível contribuição de fonte marinha.

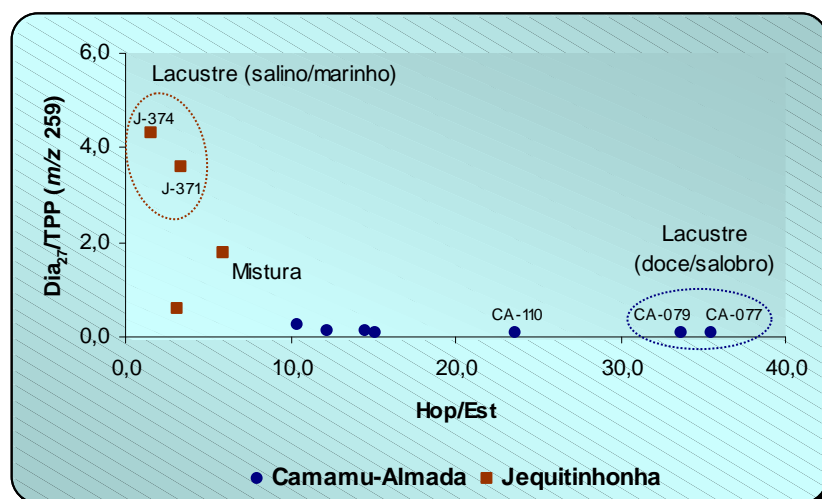


Gráfico 7.6. Correlação dos parâmetros de origem Hop/Est e $\text{Dia}_{27}/\text{TPP}$ (m/z 259) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Uma outra maneira de observarmos a origem da matéria orgânica é através da construção do gráfico Hop/Est x $\text{Dia}_{27}/\text{TPP}$.

Os óleos da Bacia Camamu-Almada apresentam os menores valores para a razão $\text{Dia}_{27}/\text{TPP}$, entre 0,07 para as mostras CA-077 e CA-110 e 0,25 para a amostra CA-099, enquanto que as amostras da Bacia de Jequitinhonha apresentam os maiores valores entre 0,60 para a amostra J-491 e 4,31 para a amostra J-374.

De acordo com os gráficos 7.5 e 7.6 observam-se que as Bacias estão bem separadas por estas correlações, caracterizando ambientes de origem distintas. Os resultados indicam que os óleos da Bacia Camamu-Almada estão relacionados a rochas geradoras depositadas em ambientes lacustres de água doce/salobra, pois além da alta razão Hop/Est e alta abundância relativa de TPP, apresentam predominância de n-alcenos de alta massa molecular, o que reforça a indicação de que estes óleos são provenientes de ambiente lacustre doce/salobro. Por outro lado, os óleos da Bacia Jequitinhonha devem estar relacionados a rochas geradoras marinhas e/ou lacustres salinas, devido aos baixos valores para ambas as razões.

A partir dos resultados apresentados, notou-se que os óleos estudados podem ser classificados em dois grupos: um caracterizado por características herdadas de

geradoras de origem lacustre doce/salobro e outro por apresentar biomarcadores sugerindo contribuição de óleos gerados por geradoras de ambiente lacustre salino e marinho.

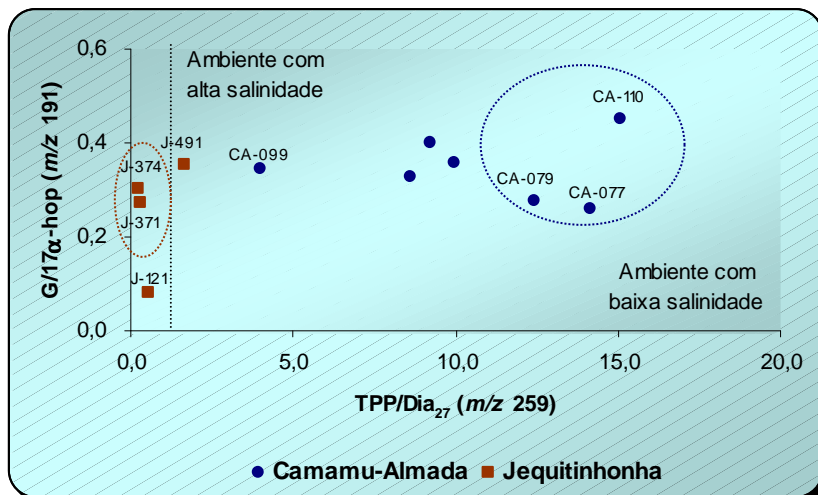


Gráfico 7.7. Correlação dos parâmetros de origem TPP/Dia₂₇ (m/z 259) e G/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

O gamacerano (G) é um marcador biológico indicador de salinidade de um ambiente deposicional, ou pode refletir a eficiência da estratificação da coluna d'água, logo, quanto mais salino for o ambiente, mais elevada parece ser a razão G/17 α -hop.

A razão de TPP/Dia₂₇ é muito utilizada para a determinação de ambientes deposicionais do tipo lacustre de água doce (HOLBA *et al.*, 2000).

Na Bacia de Camamu-Almada a amostra CA-110 apresenta o maior valor para a razão G/17 α -hop, 0,45, e o menor, 0,26, para a amostra CA-077. Para a Bacia de Jequitinhonha o óleo J-121 tem o menor valor 0,08 e o óleo J-491 tem o maior valor 0,35.

Analisando o gráfico 7.7, observa-se que a maioria das amostras da Bacia de Camamu-Almada que apresentam altos valores para a razão TPP/Dia₂₇ possuem baixos valores para a razão G/17 α -hop. Enquanto que, para a Bacia de Jequitinhonha, os valores

apresentam semelhanças na razão G/17 α -hop, onde a faixa de variação é muito pequena, não distinguindo-as.

Óleos de rochas geradoras depositadas em ambiente de água doce/salobra apresentam maior quantidade de TPP em relação aos diasteranos (Figura 7.3). Óleos e rochas cuja deposição ocorreu nesse tipo de ambiente deposicional possuem uma razão Hop/Est elevada devido ao baixo teor de esteranos, ou seja, amostras de origem lacustre possuem menor concentração de esteranos do que amostras marinhas, sugerindo assim que a razão de TPP com um esterano é viável para a distinção do tipo de ambiente deposicional.

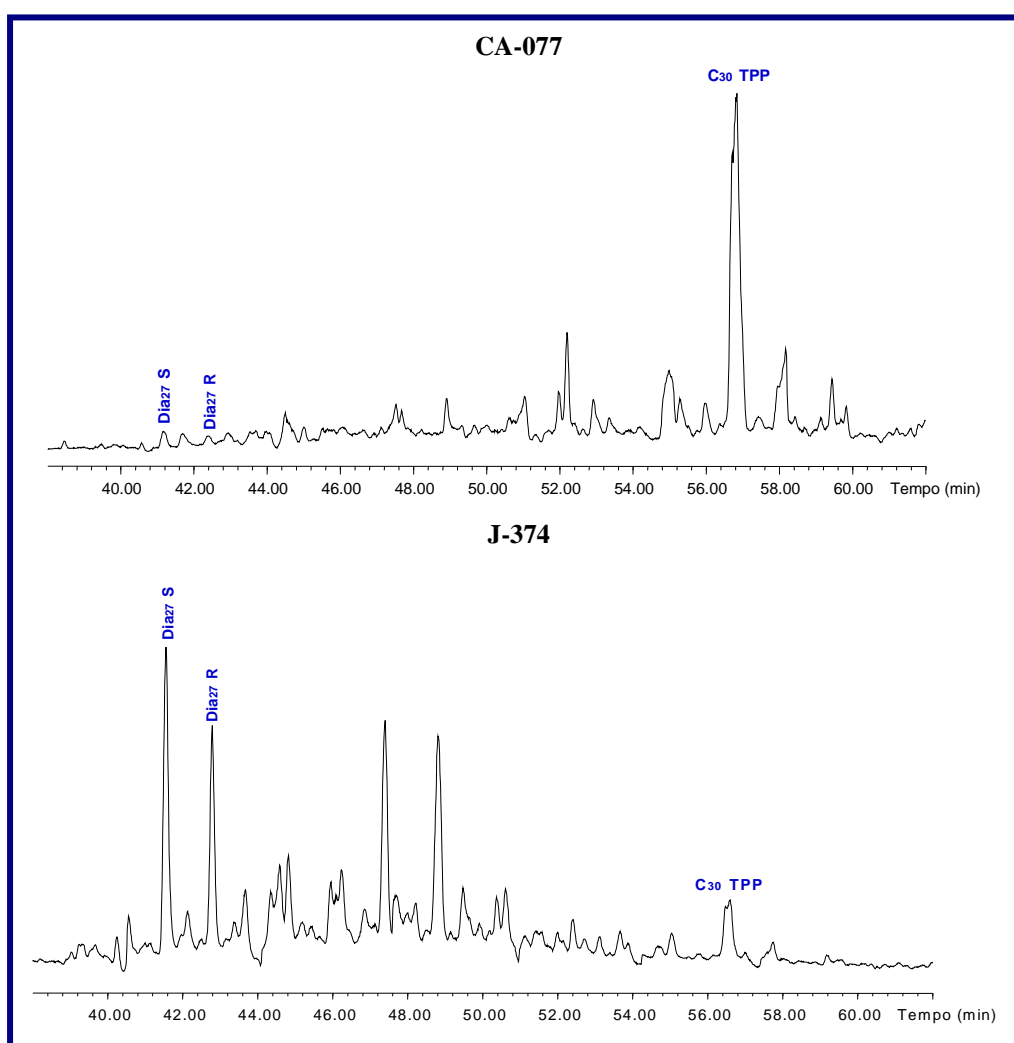


Figura 7.3. Cromatogramas de massa do íon m/z 259 demonstrando 2 diferentes ambientes deposicionais: amostra CA-077 origem lacustre (doce/salobra) e amostra J-374 origem lacustre (salino/marinho).

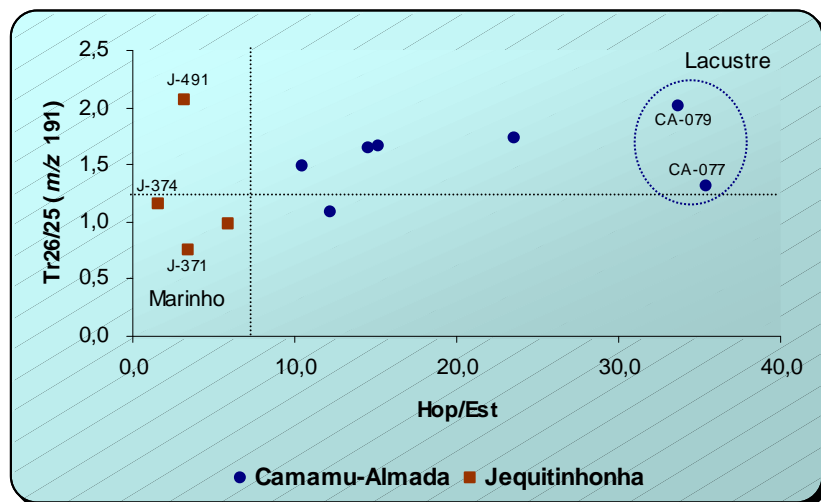


Gráfico 7.8. Correlação dos parâmetros de origem Hop/Est e Tr26/25 (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Outro parâmetro que mostra a influência dos ambientes deposicionais é a razão Tr26/25. No gráfico 7.8 pode-se observar esta razão contra a razão Hop/Est.

Para a Bacia de Camamu-Almada a maior razão Tr26/25 é de 2,01, para a amostra CA-079 e o menor valor é de 1,08, para a amostra CA-111. Em relação a Bacia de Jequitinhonha o óleo que apresenta o menor valor é de 0,74 para a amostra J-371 e o maior é de 2,07 para a amostra J-491.

Este último gráfico reforça a origem lacustre de água doce/salobra para os óleos da Bacia de Camamu-Almada, predominando, principalmente as amostras CA-077 e CA-079 e a origem lacustre salina e/ou marinha para a da Bacia de Jequitinhonha, destacando os óleos J-374 e J-371.

7.3. Parâmetros geoquímicos indicadores de maturação através da análise dos biomarcadores

Alguns parâmetros geoquímicos moleculares indicadores do nível de evolução térmica propostos na literatura foram selecionados, calculados e analisados para as amostras de óleo das Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha. No entanto, somente os

parâmetros que melhor caracterizam as amostras são utilizados na discussão dos resultados.

Tabela 7.2. Razões de biomarcadores indicadores de maturação.

Amostras	Ts/(Ts+Tm)	C ₂₉ Ts/(C ₂₉ Ts+H ₂₉)	Tr/Hop	S/(S+R) H ₃₂	S/(S+R) C ₂₉ ααα	(S+R)ββ/(ββ+αα) C ₂₉	Tr/17α-hop
CA-077	0,53	0,21	0,36	0,58	0,58	0,39	0,84
CA-097	0,49	0,24	0,94	0,62	0,49	0,40	1,98
CA-108	0,49	0,28	0,91	0,63	0,41	0,41	1,92
CA-111	0,49	0,24	0,83	0,60	0,47	0,39	1,63
CA-099	0,55	0,25	2,45	0,63	0,47	0,39	4,97
CA-110	0,47	0,25	0,56	0,62	0,36	0,41	1,14
CA-079	0,64	0,29	0,82	0,64	0,57	0,47	2,12
J-121	0,55	0,38	0,45	0,56	0,52	0,55	1,22
J-374	0,33	0,44	0,73	0,53	0,24	0,31	1,90
J-491	0,28	0,31	1,66	0,56	0,38	0,49	5,09
J-371	0,36	0,27	0,66	0,52	0,28	0,46	1,65

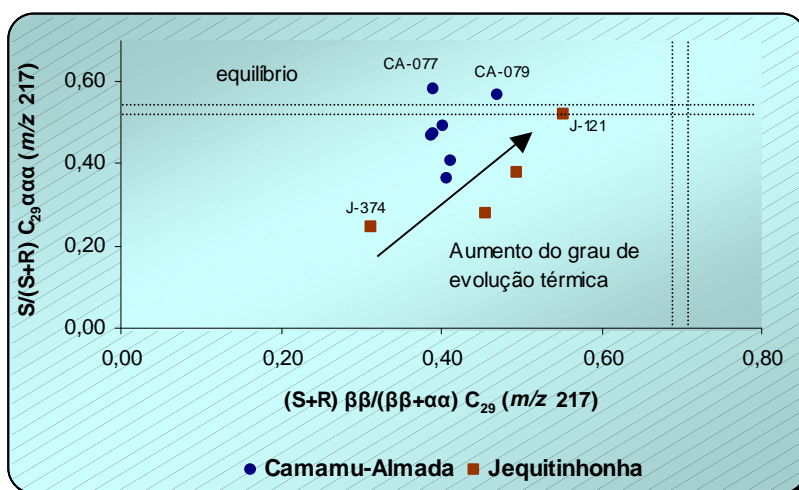


Gráfico 7.9. Correlação dos parâmetros de maturação térmica $(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha) C_{29}$ (m/z 217) e $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

O Gráfico 7.9 correlaciona os parâmetros de isomerização de centros assimétricos do C₂₉ esterano, razões $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ versus $(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha) C_{29}$ a fim de avaliar do grau de evolução térmica de óleos.

Com o aumento da maturação térmica, a razão $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ aumenta e seus valores de equilíbrio são atingidos antes ou durante o início da “janela de geração do óleo” e

variam de zero até aproximadamente 0,5, sendo que os valores 0,52 e 0,55 se encontram na faixa de equilíbrio (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986). A razão $(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha) C_{29}$ também aumenta com o aumento da maturação térmica de valores próximos de zero a aproximadamente 0,7, sendo que os valores 0,67 e 0,71 se encontram na fase de equilíbrio (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

Os resultados da razão $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ mostram que os óleos CA-077 e CA-079 se encontram acima da faixa de equilíbrio, 0,58 e 0,57, respectivamente. Já o óleo J-121 se encontra dentro da faixa de equilíbrio, 0,52, e outros abaixo desta faixa, variando de 0,24 a 0,49. O óleo que apresenta o valor mínimo é o óleo J-374.

Para a razão $(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, os resultados mostram que nenhuma amostra atingiu o equilíbrio. Nos óleos J-121 e CA-079, os valores para a razão $(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ são 0,54 e 0,46, respectivamente. Estes valores são os maiores observados para as amostras, e os menores compreendem os valores de 0,11 para o óleo J-374 e 0,25 para o óleo J-371, ambos da bacia de Jequitinhonha.

Através do gráfico obtido, é possível avaliar que um grupo de amostras atingiu ou ultrapassou os valores de equilíbrio para a razão $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$. Outro grupo de amostras apresenta valores menores para ambas as razões e seus valores estão mais distantes da faixa de equilíbrio, caracterizando um estágio imaturo de evolução térmica. Estes dados indicam que os óleos CA-079 da Bacia de Camamu-Almada e J-121 da Bacia de Jequitinhonha se apresentam num estágio mais avançado de maturação térmica (pico da janela de geração de óleo; $\%Ro > 0,6-0,7$).

Quando os valores obtidos para as razões moleculares dos esteranos atingem a faixa de equilíbrio, estas permanecem constantes mesmo em condições térmicas mais avançadas.

A matriz mineral pode afetar ambos os parâmetros de maturação do $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ e $(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha) C_{29}$.

Um óleo que possui menor grau de evolução térmica apresenta maiores concentrações relativas de C_{27} , C_{28} e $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20R esteranos, enquanto um óleo de maior evolução térmica apresenta menor abundância relativa desses compostos (PETERS *et al.*, 2005;

SEIFERT & MOLDOWAN, 1986; WAPLES & MACHIHARA, 1991; FARRIMOND *et al.*, 1998). Neste estudo, é possível evidenciar os diferentes níveis de maturação dos óleos através das abundâncias relativas de C₂₇, C₂₈ e C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20R esteranos, observadas nos cromatogramas de massas do íon m/z 217 (figura 7.4). A amostra de óleo mais matura é a J-121 e a amostra de óleo menos matura é a J-374, ambas da Baía de Jequitinhonha.

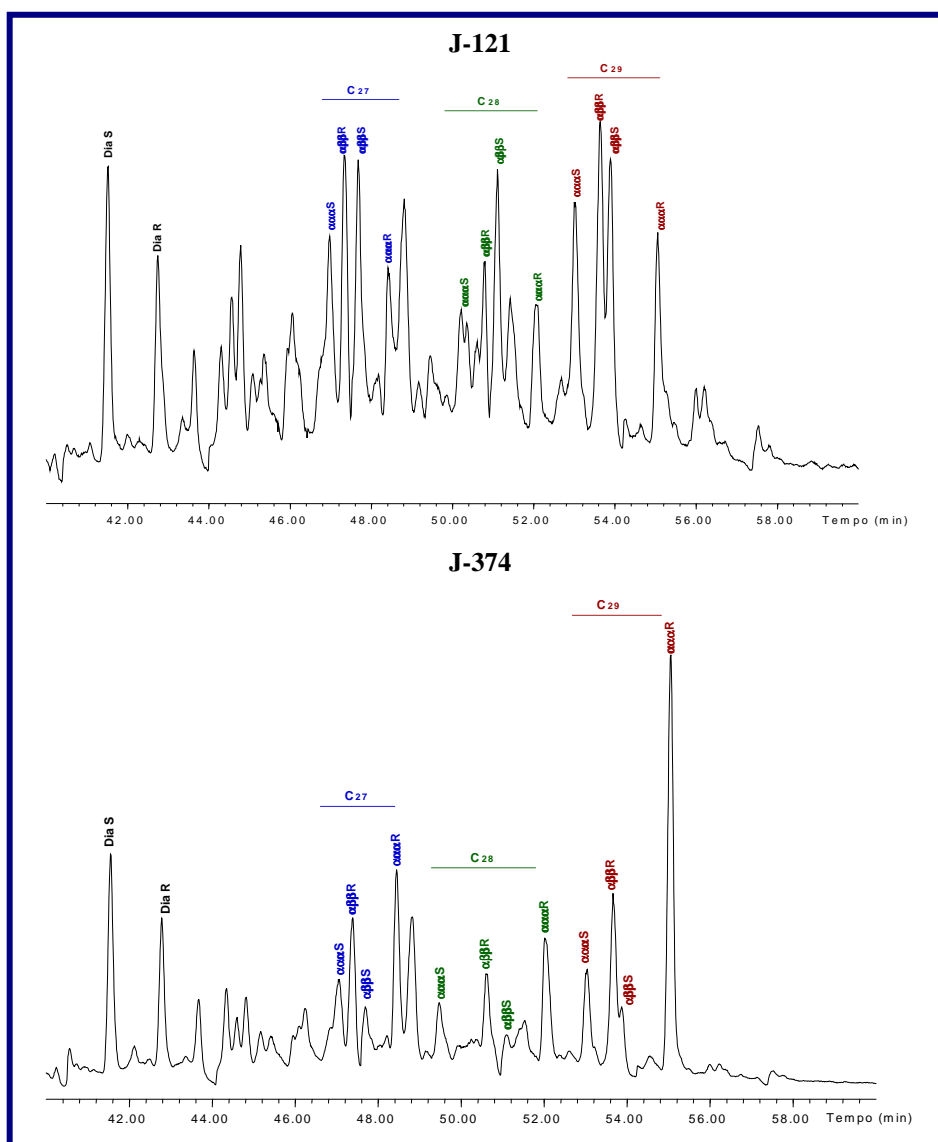


Figura 7.4. Cromatogramas de massa m/z 217 das amostras de óleo mostrando as diferentes proporções de $\alpha\alpha\alpha$ 20R para um óleo mais maturo (amostra J-121) e para um óleo menos maturo (amostra J-374), respectivamente.

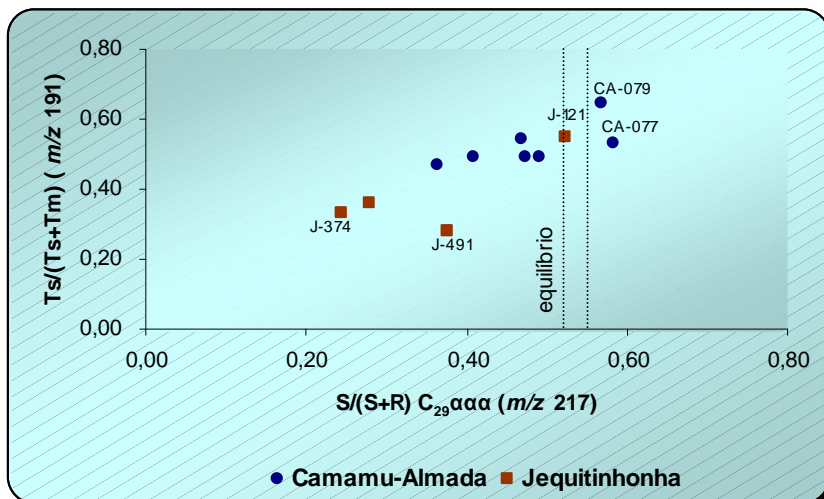


Gráfico 7.10. Correlação dos parâmetros de maturação térmica $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) versus $Ts/(Ts+Tm)$ (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

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

De acordo com o gráfico 7.10, os óleos CA-077, CA-079 e J-121 alcançaram o equilíbrio para a razão $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ com seus respectivos valores de 0,58, 0,57 e 0,52. O valor máximo para a razão $Ts/(Ts+Tm)$ foi de 0,64 para o óleo CA-079 e valor mínimo foi de 0,28 para o óleo J-491. Observa-se que quando se correlaciona as razões $Ts/(Ts+Tm)$ e $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (Gráfico 7.10), as amostras que apresentam os maiores graus de maturação não diferem das que apresentam a mesma característica na correlação entre as razões $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ e $(S+R) \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (Gráfico 7.9). Assim, a razão $Ts/(Ts+Tm)$ auxilia na indicação de que algumas amostras parecem ter ultrapassado o limite de equilíbrio da razão de isomerização dos C_{29} esteranos.

As amostras CA-077, CA-079 e J-121 em ambas as correlações realizadas (Gráficos 7.9 e 7.10), demonstram ter maiores graus de evolução térmica, fato que é confirmado pelos maiores valores nas razões de isomerização de esteranos e hopanos, dentre as amostras estudadas.

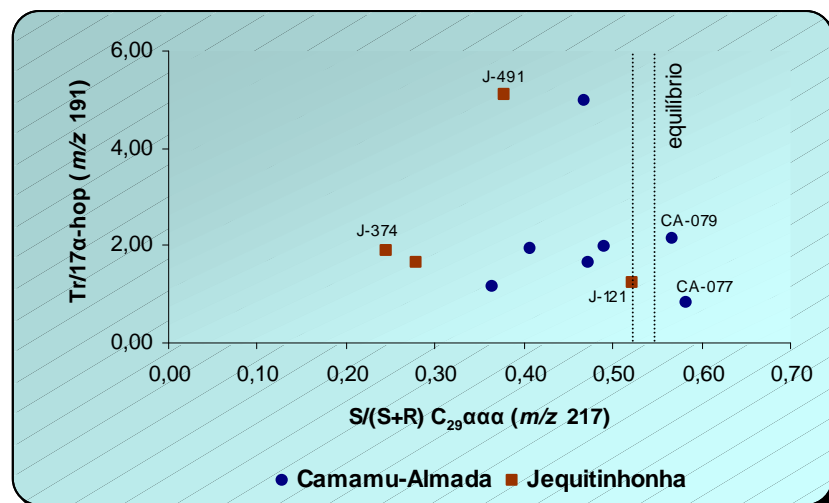


Gráfico 7.11. Correlação dos parâmetros de maturação térmica $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e $Tr/17\alpha$ -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

A razão $Tr/17\alpha$ -hop auxilia na indicação de que algumas amostras parecem ter ultrapassado o limite de equilíbrio da razão de isomerização dos esteranos, uma vez que os óleos que apresentam valores da razão $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ na faixa de equilíbrio, apresentam valores crescentes de razão $Tr/17\alpha$ -hop.

Na Bacia de Jequitinhonha a amostra J-121 está na faixa de equilíbrio para razão $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha$ e as amostras CA-077 e CA-079, da Bacia de Camamu-Almada, estão acima desta faixa. As amostras CA-077 e J-491 apresentam valores extremos de razão $Tr/17\alpha$ -hop que são de 0,84 e 5,09, respectivamente. As amostras CA-077 e CA-110 apresentam os menores valores, já os óleos J-491 e CA-099 apresentam os valores máximos. Os óleos J-491 e CA-099 são os que apresentam o grau de evolução térmica mais elevado.

Uma amostra de menor grau de evolução térmica apresenta uma menor abundância relativa dos terpanos tricíclicos com relação aos hopanos e uma amostra de maior grau de evolução térmica apresenta baixa abundância relativa dos hopanos em relação aos terpanos tricíclicos (WAPLES & MACHIHARA, 1991; PETERS *et al.*, 2005). Isto é observado na figura 7.5, a amostra CA-077 é amostra menos matura apresentando o menor valor para a razão Tr/17 α -hop, a amostra CA-079 tem uma média evolução térmica e a amostra J-491 é a mais matura por este parâmetro.

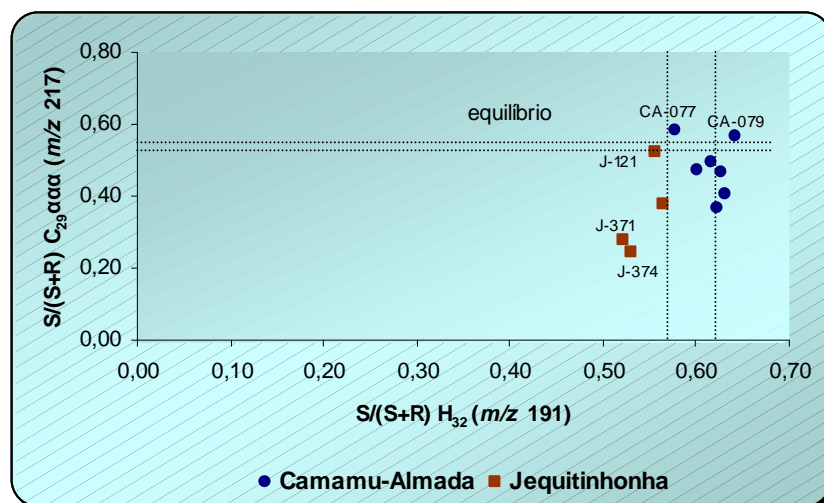


Gráfico 7.12. Correlação dos parâmetros de maturação térmica $S/(S+R) H_{32} (m/z 191)$ e $S/(S+R) C_{29}\alpha\alpha\alpha (m/z 217)$ para as amostras de óleo das bacias em estudo.

A razão $S/(S+R) H_{32}$ é muito apropriada para diferenciar estágios iniciais de maturação. Sedimentos depositados em ambientes hipersalinos, por exemplo, podem apresentar uma série de homohopanos amplamente isomerizados no C_{22} , ainda num estágio inicial de diagênese (MELLO, 1988; PETERS *et al.*, 2005).

Esta razão varia em sedimentos e petróleos de zero a aproximadamente 0,6, com valores de equilíbrio na faixa de 0,57 a 0,62 durante a maturação térmica (SEIFERT & MOLDOWAN, 1986). Amostras cuja razão se encontra entre 0,50 a 0,54, mal entraram na faixa de geração de óleo, enquanto razões entre 0,57 a 0,62 indicam que a fase principal de geração foi alcançada ou ultrapassada (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980).

De acordo com o gráfico 7.12 os valores obtidos para a razão $S/(S+R) H_{32}$ encontram na faixa entre 0,52 a 0,64, para as amostras J-371 e CA-079, respectivamente. Para a maioria das amostras, observa-se quando comparadas com estudos anteriores (PETERS *et al.*, 2005; SEIFERT & MOLDOWAN, 1980), exceto as que já não apresentam os homohopanos em abundância, que a fase de geração foi alcançada.

7.4. Parâmetros Geoquímicos indicadores de biodegradação através da análise dos biomarcadores

A biodegradação por microorganismos aeróbicos e/ou anaeróbicos resultam inicialmente na total ou parcial remoção de n-alcenos de baixa massa molecular, seguidos pelos n-alcenos na faixa de n-C₁₆ a n-C₂₅, e finalmente naqueles acima de n-C₂₅. Diferentes intensidades de biodegradação e diferentes períodos de tempo levam os petróleos a possuírem diferentes graus de biodegradação (TISSOT & WELTE, 1984).

Pelos cromatogramas foi possível observar que algumas amostras apresentam baixas concentrações das classes de compostos n-alcenos e isoprenóides, caracterizando amostras biodegradadas.

A presença do terpano desmetilado 17 α (H)-25-norhopano, considerado um importante indicador do grau de biodegradação, será usado para avaliar o quanto a biodegradação está afetando a interpretação dos parâmetros de maturação e de origem.

A seguir serão apresentados gráficos correlacionando a relação 25-NH/17 α -hop com algumas razões de origem e maturação pertinentes às amostras analisadas. As tabelas 7.3 e 7.4 demonstram os valores de razões de biodegradação e as relações de maturação e origem que serão analisadas. Apesar das amostras da Bacia de Camamu-Almada apresentarem baixos valores para a razão 25-NH/17 α -hop, estes valores foram considerados para esta análise.

Inicialmente analisaremos a influência da razão 25-NH/17 α -hop (biodegradação) sobre a interpretação dos parâmetros de origem:

Tabela 7.3. Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e origem.

Amostras	25-NH/17 α -hop	Ts/(Ts+Tm)	G/17 α -hop	Tet24/17 α -hop	Tr/17 α -hop	Hop/Est	Dia/Est
CA-077	-	0,53	0,26	0,03	0,15	35,48	0,22
CA-097	0,11	0,49	0,40	0,04	0,30	14,60	0,16
CA-108	0,11	0,49	0,36	0,04	0,29	15,19	0,18
CA-111	-	0,49	0,33	0,06	0,09	12,26	0,14
CA-099	0,16	0,55	0,34	0,10	0,91	10,47	0,24
CA-110	0,09	0,47	0,45	0,02	0,16	23,62	0,16
CA-079	0,15	0,64	0,28	0,05	0,22	33,71	0,68
J-121	-	0,55	0,08	0,05	0,21	5,95	1,30
J-374	-	0,33	0,30	0,05	0,37	1,59	1,15
J-491	0,54	0,28	0,35	0,11	0,85	3,20	1,62
J-371	-	0,36	0,27	0,04	0,33	3,45	2,22

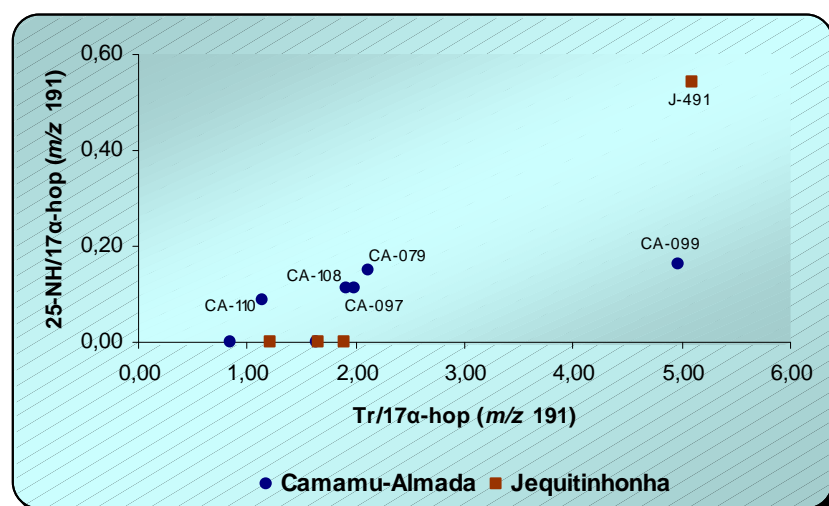


Gráfico 7.13. Correlação do parâmetro indicador de origem $Tr/17\alpha\text{-hop}$ (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação $25\text{-NH}/17\alpha\text{-hop}$ (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Existem evidências que os terpanos tricíclicos são biogeneticamente derivados de poliprenóis de precursores bacterianos, considerados importantes constituintes da membrana de células de organismos procariontes (OURISSON *et al.*, 1982). Esses compostos são mais resistentes à degradação térmica (VAN GRASS, 1990; PETERS *et al.*, 1990; PETERS & MOLDOVAN, 1993) e a biodegradação (SEIFERT &

MOLDOWAN, 1979; PALACAS *et al.*, 1986), do que as demais famílias de terpanos (REED, 1977; SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

A medida que os compostos $17\alpha(\text{H})$ -25-norhopano estão aumentando, aumenta também a proporção dos terpanos tricíclicos. Verifica-se então, que a quantidade de terpanos tricíclicos existentes nestas amostras estão sendo controlada pela biodegradação e portanto sua correlação como parâmetro de origem está sendo afetada podendo gerar falsas interpretações do ambiente deposicional das amostras.

As amostras de óleo J-491 da Bacia de Jequitinhonha e CA-099 da Bacia de Camamu-Almada, representada no gráfico 7.13, se destacam das demais por apresentar uma quantidade alta de terpanos tricíclicos.

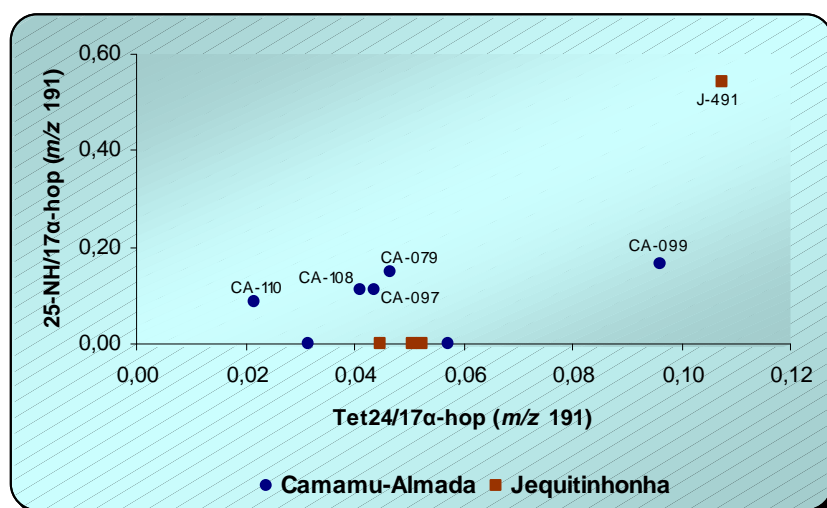


Gráfico 7.14. Correlação do parâmetro indicador de origem Tet24/17 α -hop (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Estudos estruturais (PETERS *et al.*, 2005; TRENDEL *et al.*, 1982) sugerem que os terpanos tetracíclicos são provenientes da degradação de hopanos. Grandes quantidades de terpanos tetracíclicos têm sido encontradas em óleos de origem deltáica. Sua ocorrência em abundância relativa alta em ambientes lacustre/não-marinhos sugere que eles talvez sejam oriundos de precursores de organismos terrestres, embora uma origem

bacteriana não possa ser descartada. Estes compostos também parecem mais resistentes a biodegradação quando comparados com os hopanos (AQUINO NETO *et al.*, 1983).

O gráfico 7.14 demonstra uma tendência de crescimento do terpano tetracíclico C₂₄ com o aumento dos compostos 17 α (H)-25-norhopanos. Esta tendência compromete a correlação dos terpanos tetracíclicos como parâmetro de origem.

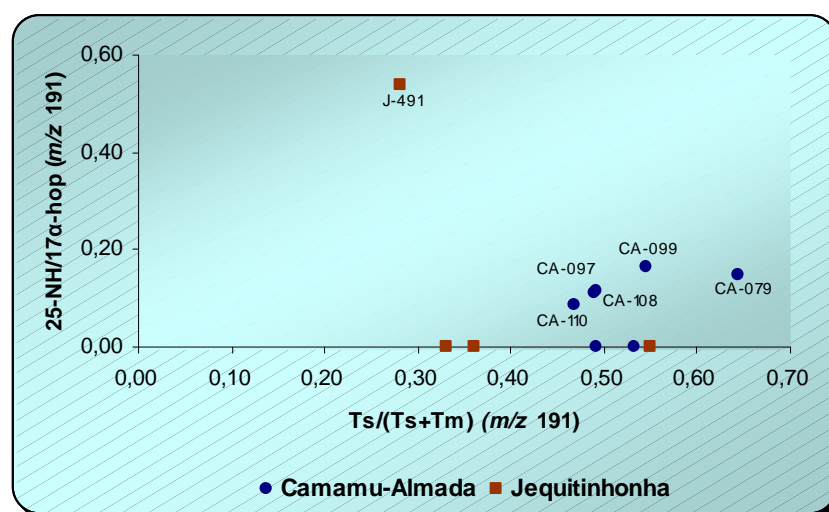


Gráfico 7.15. Correlação do parâmetro indicador de origem Ts/(Ts+Tm) (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

De uma maneira geral observa-se nas amostras, através dos cromatogramas de massas m/z 191, uma maior concentração do Tm em relação ao Ts, com exceção das amostras CA-099 e CA-079. Essa característica intrínseca das amostras de Tm maior que Ts está coerente com aporte de matéria orgânica terrestre.

Verifica-se no gráfico 7.15 que a relação Ts/(Ts+Tm) não está variando muito com a biodegradação como as relações anteriores, ou seja, a medida que a concentração dos compostos 17 α (H)-25-norhopanos está aumentando não observa-se uma variação muito grande da relação Ts/(Ts+Tm), exceto para a amostra J-491. Sendo assim este

parâmetro de origem está sendo menos afetado pela biodegradação que os parâmetros que envolvem os terpanos tricíclicos e tetracíclicos.

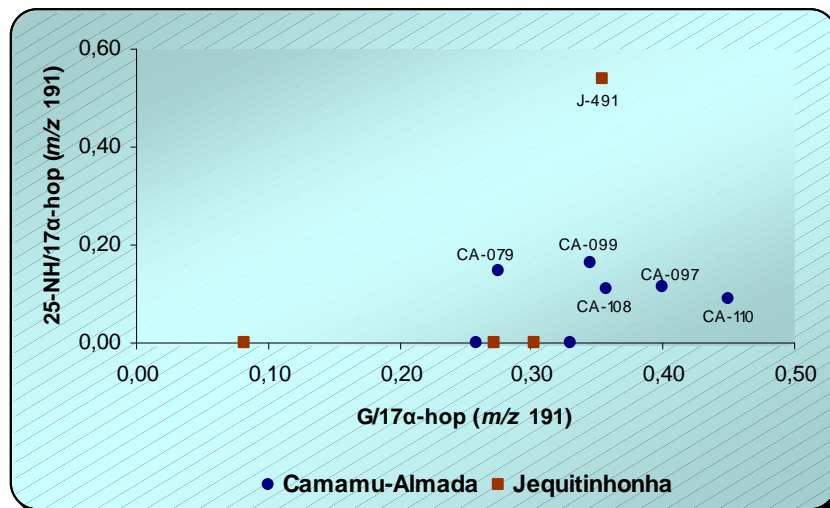


Gráfico 7.16. Correlação do parâmetro indicador de origem G/17α-hop (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17α-hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

A relação G/17α-hop é indicadora de estratificação da coluna d'água e salinidade do ambiente deposicional (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Observando o gráfico 7.16 verificamos a não existência de uma tendência de crescimento da razão G/17α-hop com a razão 25-NH/17α-hop, ou seja, a medida que aumenta a concentração do composto 17α(H)-25-norhopano não é observado um aumento do composto gamacerano. Isto ocorre pelo fato do gamacerano ser muito resistente a biodegradação.

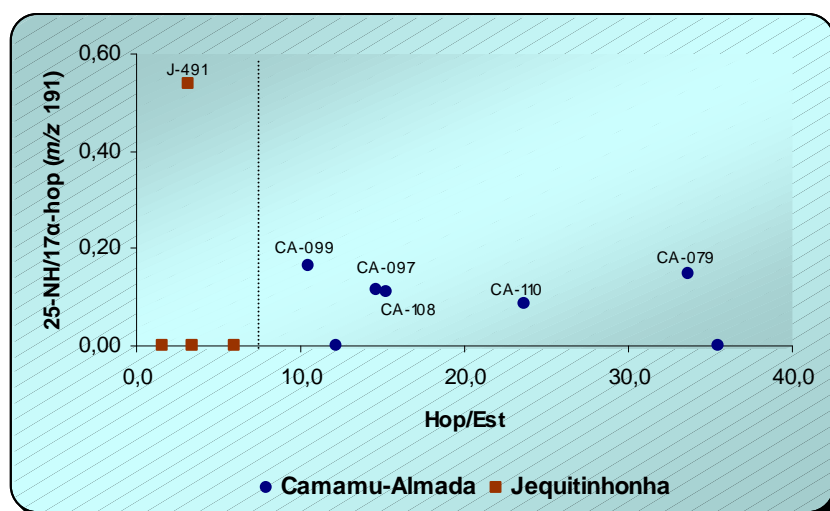


Gráfico 7.17. Correlação do parâmetro indicador de origem Hop/Est e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

A razão Hop/Est reflete a maior contribuição de organismos procarióticos (bactérias) ou organismos eucarióticos (algas e plantas superiores), (PETERS *et al.*, 2005).

Baixos valores de razão Hop/Est (menor ou igual 4) indica deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas e altos valores (maior que 7) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada.

De acordo com o gráfico 7.17 observa-se que as duas razões são inversamente proporcionais (excluindo a amostra CA-079), ou seja, quanto maior a razão 25-NH/17 α -hop menor é a razão Hop/Est, indicando que houve a formação dos compostos 17 α (H)-25-norhopanos antes da degradação dos esteranos (ALBERDI *et al.*, 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996). Em outras palavras, a presença dos 17 α (H)-25-norhopanos indica que houve degradação preferencial dos 17 α (H)-hopanos em relação aos esteranos na seguinte ordem: C₂₇-C₃₂ > C₃₃ > C₃₅ hopanos seguidos por $\alpha\alpha\alpha$ 20R e $\alpha\beta\beta$ 20R > $\alpha\alpha\alpha$ 20S e $\alpha\beta\beta$ 20S e C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ > C₃₀ esteranos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Neste caso, dizemos que o processo ocorreu pela primeira rota de biodegradação. 2001; PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 1996). Segundo a tabela 4.16 (PETERS & MOLDOWAN, 1993), o nível de biodegradação

estaria variando de pesado 6 (presença de 17 α (H)-25-norhopano), passando pelo nível 7 (esteranos degradados, diasteranos intactos) chegando até ao nível muito pesado 8 (hopanos parcialmente degradados).

As amostras de óleos CA-108, CA-110, CA-099, CA-097 e CA-079, da Bacia de Camamu-Almada e J-491, da Bacia de Jequitinhonha, apresentaram o composto 17 α (H)-25-norhopano, comprovado pelos cromatogramas de massa m/z 191 e m/z 177.

A biodegradação também foi evidenciada pela ausência das n-parafinas e dos isoprenóides (pristano e fitano) (figura 6.2), e pelo aumento da linha base como resultado de uma UCM (*Unresolved Complex Mixture*) que evidencia a presença de compostos pesados que não foram resolvidos cromatograficamente, com exceção das amostras J-491 e CA-079.

De acordo com a figura 7.6, após analisar os três cromatogramas podemos caracterizar a amostra J-491, da Bacia de Jequitinhonha, como uma mistura, pois além da presença do composto 17 α (H)-25-norhopanos também observamos as classes de compostos n-alcanos e isoprenóides.

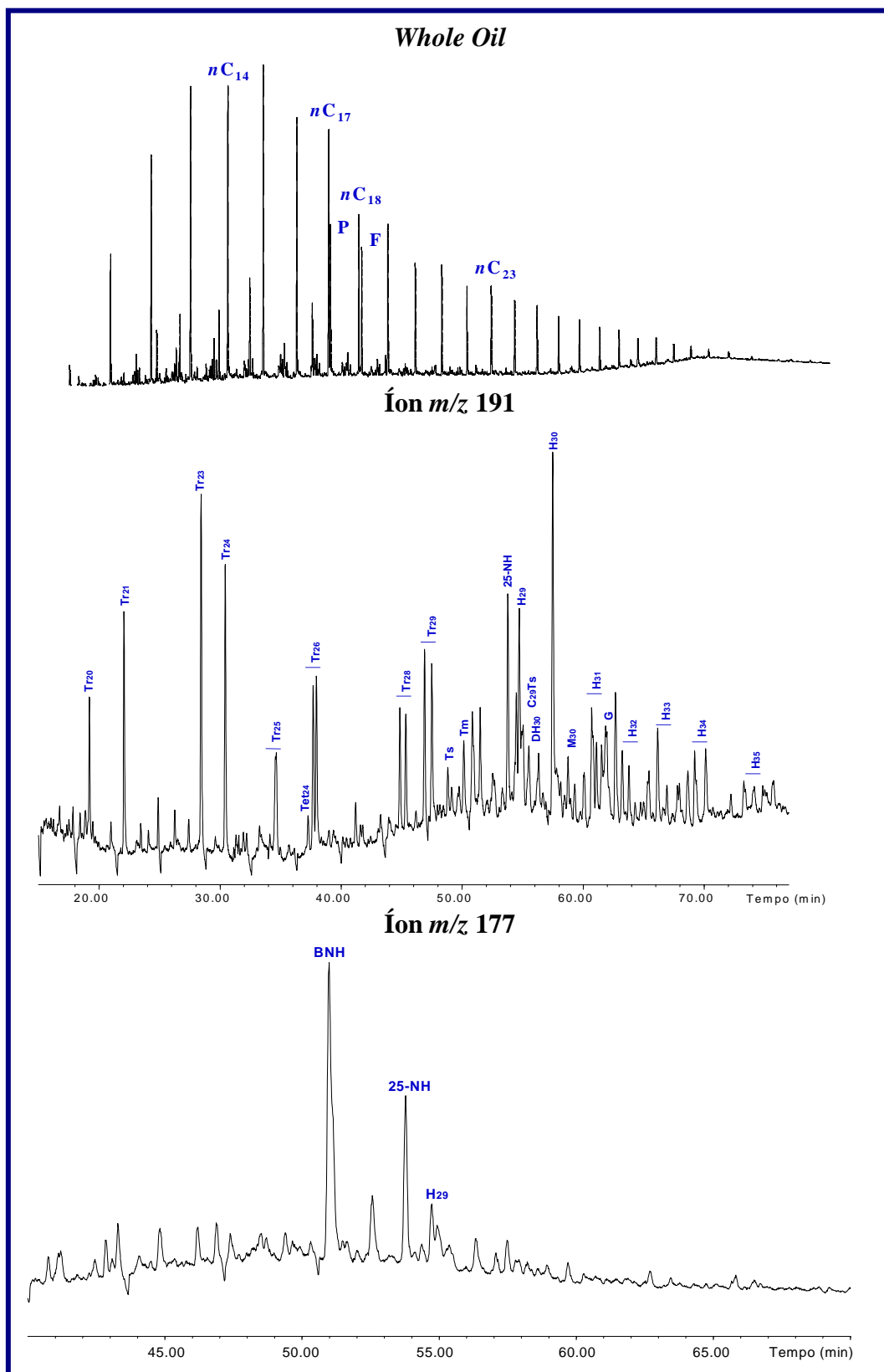


Figura 7.6. Cromatogramas da amostra J-491 da Bacia de Jequitinhonha: cromatograma (*whole oil*), cromatograma de massa do íon m/z 191 e cromatograma de massa do íon m/z 177.

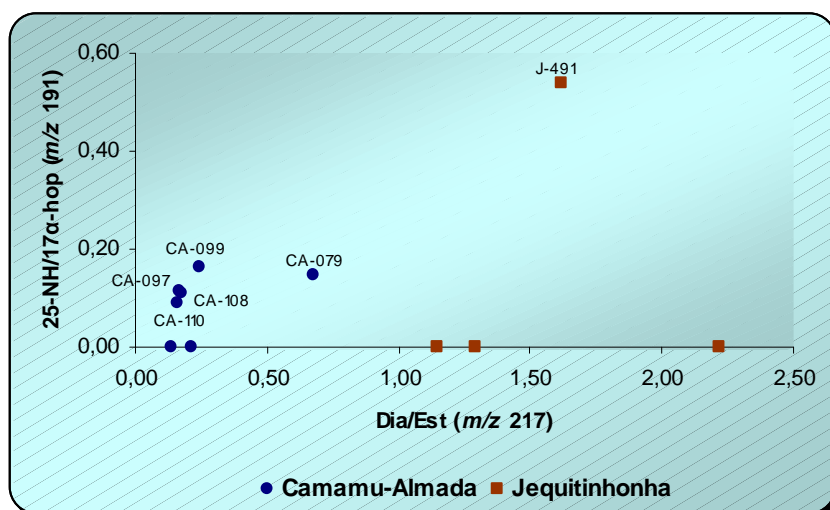


Gráfico 7.18. Correlação do parâmetro indicador de origem Dia/Est (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

Os diasteranos são mais resistentes a degradação térmica e a biodegradação que os esteranos.

Em óleos biodegradados a razão Dia/Est apresenta valores elevados devido à degradação preferencial dos esteranos regulares em relação aos diasteranos (CONNAN, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993; SEIFERT & MOLDOWAN, 1979). De acordo com a seqüência de níveis de biodegradação proposta por PETERS & MOLDOWAN, pode-se observar a degradação completa dos C₂₇-C₂₉ esteranos regulares antes do início da degradação dos diasteranos frente ao processo de biodegradação severa (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Assim, esta razão é útil para diferenciar condições deposicionais quando as amostras apresentam níveis de maturação e de biodegradação similares (PETERS *et al.*, 2005).

Observando o gráfico 7.18, há uma tendência crescente para ambas as razões, ou seja, a razão Dia/Est está variando com o grau de biodegradação indicado pela razão 25-NH/17 α -hop.

Análise da influência da razão 25-NH/17 α -hop (biodegradação) sobre a interpretação dos parâmetros de maturação:

Tabela 7.4. Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e maturação.

Amostras	25-NH/17 α -hop	S/(S+R) C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$	(S+R) $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) C ₂₉	S/(S+R) H ₃₂
CA-077	-	0,58	0,39	0,58
CA-097	0,11	0,49	0,40	0,62
CA-108	0,11	0,41	0,41	0,63
CA-111	-	0,47	0,39	0,60
CA-099	0,16	0,47	0,39	0,63
CA-110	0,09	0,36	0,41	0,62
CA-079	0,15	0,57	0,47	0,64
J-121	-	0,52	0,55	0,56
J-374	-	0,24	0,31	0,53
J-491	0,54	0,38	0,49	0,56
J-371	-	0,28	0,46	0,52

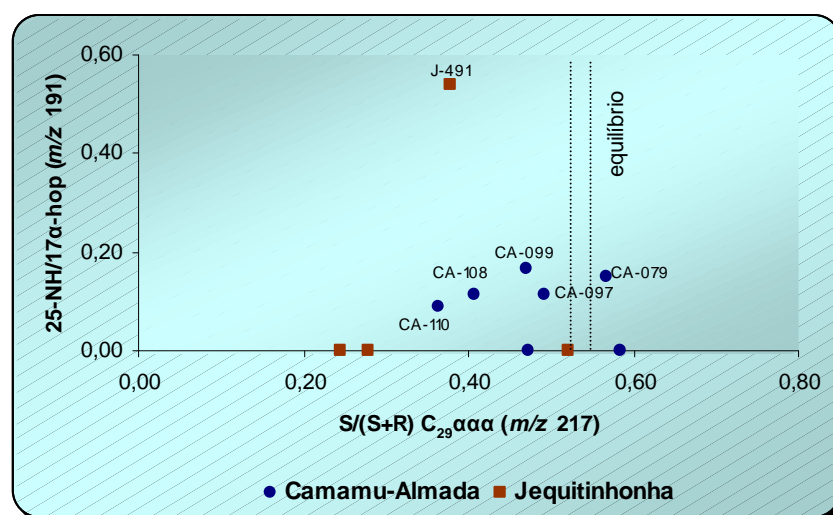


Gráfico 7.19. Correlação do parâmetro indicador de maturação S/(S+R) C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

No gráfico 7.19, observa-se pelo parâmetro S/(S+R) C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ que as 4 amostras da Bacia de Camamu-Almada estão pouco evoluídas termicamente, pois encontram-se antes da faixa de equilíbrio (0,52 à 0,55) e que apenas a amostra CA-079 apresentou valores mais altos que os valores que definem esta faixa.

O óleo J-491 ficou destacado no gráfico acima, provavelmente por apresentar alta concentração do composto 25-NH.

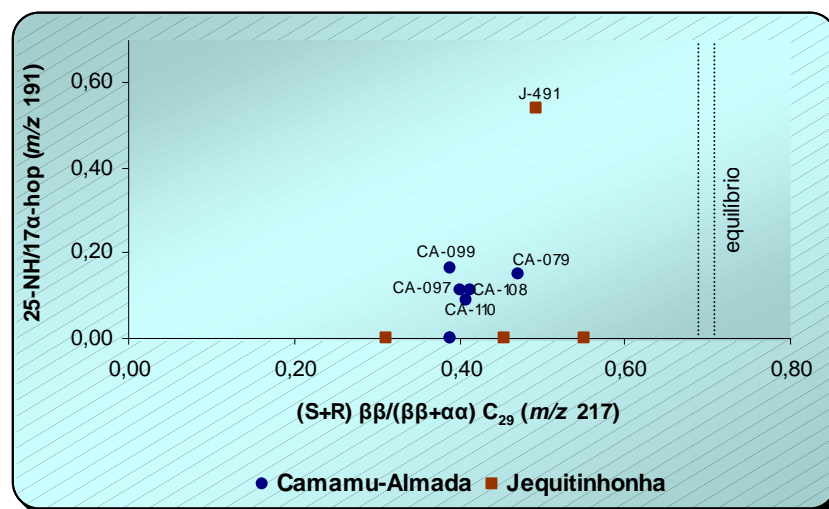


Gráfico 7.20. Correlação do parâmetro indicador de maturação (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha) C_{29}$ (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

PETERS & MOLDOWAN, (1983) reporta que quando os 25-NH estão presentes nas amostras as bactérias possuem a seguinte ordem de preferência para atacar os esteranos regulares: $\alpha\alpha\alpha 20R$ e $\alpha\beta\beta 20R > \alpha\alpha\alpha 20S$ e $\alpha\beta\beta 20S$ e $C_{27} > C_{28} > C_{29} > C_{30}$. Sendo assim espera-se que a razão (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C_{29}$ seja menos afetada pela biodegradação que a razão (S/S+R) $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ visto que, as bactérias têm uma preferência maior pelos epímeros R ao invés do S e uma preferência, em menor escala, pela geometria $\alpha\alpha$ ao invés da $\beta\beta$.

Ao analisar o gráfico 7.20, verificamos que a razão (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C_{29}$ não está sendo muito influenciada pela biodegradação, ou seja, a medida que aumenta a concentração do composto 25-NH não se observa uma tendência de aumento marcante da razão (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C_{29}$.

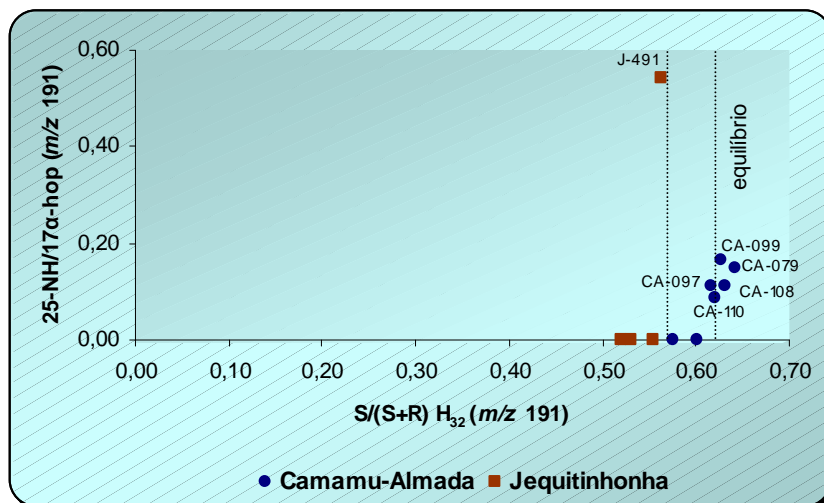


Gráfico 7.21. Correlação do parâmetro indicador de maturação $S/(S+R) H_{32}$ (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (m/z 191) para as amostras de óleo das bacias em estudo.

A razão $S/(S+R) H_{32}$ começa com valor 0 e atinge 0,6 que equivale a janela de geração de óleo segundo a escala de maturação baseada em reflectância de vitrinite (janela de geração de óleo entre 0,6 e 0,8). Esta razão é um índice de maturação mais sensível ou mais baixo que os demais índices de maturação. Teoricamente qualquer óleo deveria possuir 0,6 de razão $S/(S+R) H_{32}$ (TISSOT & WELTE, 1984). Segundo SEIFERT & MOLDOWAN, 1986, os valores entre 0,57 a 0,62 encontram-se na faixa de equilíbrio.

Podemos verificar pelo gráfico 7.21 que a maioria das amostras encontram-se na faixa de equilíbrio ou ultrapassaram a mesma para razão $S/(S+R) H_{32}$. A única amostra que está abaixo desta faixa é justamente a que possui o maior valor da razão 25-NH/17 α -hop, ou seja, sofre uma maior influência da biodegradação e portanto comporta-se de maneira anômala destacando-se das demais amostras.

Capítulo 8

8. Conclusões

A análise de geoquímica orgânica, em especial os biomarcadores, permitiu a caracterização dos óleos das Bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha.

➤ A partir dos resultados apresentados, notou-se que os óleos estudados podem ser classificados em dois grupos de ambientes deposicionais: um por apresentar características herdadas de geradoras de origem lacustre doce/salobro, Bacia de Camamu-Almada, e outro por apresentar biomarcadores sugerindo contribuição de óleos gerados por geradoras de ambientes lacustres salino/marinho, Bacia de Jequitinhonha.

Os principais parâmetros que contribuíram para esta caracterização foram às razões entre os poliprenóides tetracíclicos e os diasteranos C_{27} (TTP/Dia₂₇) e hopanos/esteranos (Hop/Est). Os óleos da Bacia de Camamu-Almada estão relacionados a rochas geradoras depositadas em ambientes lacustres de água doce/salobra, pois além da alta razão Hop/Est e alta abundância relativa de TPP, apresentam predominância de n-alcenos de alta massa molecular. Por outro lado, os óleos da Bacia de Jequitinhonha devem estar relacionados a rochas geradoras marinhas e/ou lacustre salinas, devido aos baixos valores para as razões Hop/Est e TPP, ou seja, este tipo de ambiente apresenta menor quantidade de TPP em relação aos esteranos. Altos valores para a razão H_{35}/H_{34} também contribuíram para a definição do grupo marinho/lacustre salino.

➤ Com relação ao grau de maturação, foi possível avaliar que um grupo de amostras atingiu ou ultrapassou os valores de equilíbrio para a razão $S/(S+R)$ $C_{29}aaa$. Outro apresenta valores menores para as razões $S/(S+R)$ $C_{29}aaa$ e $(S+R)$ $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} , estando os valores mais distantes da faixa de equilíbrio, e conseqüentemente caracterizando um estágio menos maturo de evolução térmica. Estes dados indicam que os óleos CA-077 e CA-079 da Bacia de Camamu-Almada e J-121 da Bacia de Jequitinhonha se apresentam num estágio mais avançado de maturação térmica (pico da janela de geração de óleo; %Ro>0,6-0,7). Este fato é confirmado pela razão $Ts/(Ts+Tm)$

que auxilia na indicação de que algumas amostras parecem ter ultrapassado o limite de equilíbrio da razão de isomerização dos C₂₉ esteranos.

Neste estudo, foi possível evidenciar os diferentes níveis de maturação dos óleos através das abundâncias relativas de C₂₇, C₂₈ e C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20R esteranos, observadas nos cromatogramas de massas do íon m/z 217. A amostra de óleo mais madura é a J-121 e a amostra de óleo menos madura é a J-374, ambas da Bacia de Jequitinhonha.

De um modo geral, os óleos da Bacia de Jequitinhonha se encontram bem menos evoluídos termicamente, com exceção do óleo J-121, quando comparados aos óleos da Bacia de Camamu-Almada.

Os resultados de maturação para as amostras de óleo estão condizentes com as respectivas profundidades dos poços, apresentando os óleos mais evoluídos a de maior profundidade.

➤ As amostras de óleo da Bacia de Camamu-Almada que se encontram biodegradadas apresentam o composto 25-NH. Quatro das sete amostras analisadas se encontram em um nível avançado de biodegradação pela ausência ou baixa presença das n-parafinas e dos isoprenóides (pristano e fitano). Apenas a amostra J-491 da Bacia de Jequitinhonha parece ser mistura de óleo biodegradado com não biodegradado, pois apresenta a preservação das parafinas, assim como dos biomarcadores característico de biodegradação, BNH e 25-NH. As demais não apresentam evidências de biodegradação.

A avaliação do possível efeito dos processos de alteração sobre os parâmetros moleculares normalmente utilizados para caracterização da origem e maturação de petróleos constatou que a melhor correlação dentre as relações utilizadas foi obtida entre a razão Tr/17 α -hop e a razão 25-NH/17 α -hop, seguida pela razão Tet24/17 α -hop versus 25-NH/17 α -hop. As relações menos influenciadas pela degradação foram as relações Ts/(Ts+Tm) e $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)C_{29}$.

Capítulo 9

9. Recomendações para trabalhos futuros

- Sugere-se avaliar o petróleo quanto às propriedades físico-químicas (e.g. viscosidade, densidade e °API) a fim de verificar se apresentam variações significativas com os parâmetros moleculares de biomarcadores e diamantóides;
- Realização de análises laboratoriais de cromatografia gasosa acoplada EM/EM para reconhecer e quantificar melhor os compostos das amostras;
- Efetuar análises de outras classes de compostos como, por exemplo, os hidrocarbonetos aromáticos;

Capítulo 10

10. Referências

- AGÊNCIA Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 15 Fev. 2007.
- AGUIAR, H.G.M., 2005. “Análise do Comportamento de Parâmetros Físicos em função da Composição Global e Maturação de Óleos Lacustre da Bacia do Recôncavo”. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ALBERDI, M., MOLDOWAN, J.M., PETERS, K.E., DAHL, J.E., 2001. “Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the bolívar coastal fields, Venezuela”, *Organic Geochemistry*, v.32, pp.181-191.
- AQUINO NETO, F.R.A., NUNES, D.S.S., Cromatografia-Princípios básicos e Técnicas afins. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda, 2003.
- AQUINO NETO, F.R., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., OURISSON, G., 1982. “Novel tricyclic terpanes (C₁₉,C₂₀) in sediments and petroleums”, *Tetrahedron Letters*, v.23, 2027-2030.
- 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”, In: Bjoroy, M. et al (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, Wiley, pp. 659-667.
- AQUINO NETO, F.R., CARDOSO, J.N., RODRIGUES, R., TRINDADE, L.A., 1986. “Evolution of tricyclic alkanes in the Espírito Santo basin”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, pp. 2069-2072.

ASMUS, H.E., GOMES, J.B., PEREIRA, A.C.B. Integração geológica regional da Bacia do Espírito Santo. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 25., 1971, São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1971. p 235-252, v.3

Bacias Sedimentares Brasileiras - Bacia de Camamu, jun. 2003. Disponível em http://www.phoenix.org.br/Phoenix54_Jun03.htm. Acesso em 10 fev. 2007.

Bacias Sedimentares Brasileiras - Bacia de Jequitinhonha, nov. 2003. Disponível em http://www.phoenix.org.br/Phoenix59_Nov03.htm. Acesso em 10 fev. 2007.

BANCO de Dados de Exploração e Produção. Disponível em: <http://www.bdep.gov.br>. Acesso em 24 fev. 2007.

BARKER, C., (1984): *Origin of Petroleum*. In: Gragson, M. & Eckroth, D., Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 3o ed., New York, John Wiley and Sons, pp. 113-118.

BÉHAR, F. & VANDENBROUCKE, M., (1986): Représentation chimique de la structure des kérogènes et des asphaltènes en fonction de leur origine et de leur degré d'évolution. Revue de L'Institut Français du Pétrole, vol.41, no2, pp.173-188.

Boletim de Geociências da PETROBRAS nº 1, v. 8, janeiro-março/94, Rio de Janeiro; Fonte ANP)

BRASSELL, S. C., ENGLINTON, G., MAXWELL, J. R., 1983, The geochemistry of terpenoids and steroids. Biochem. Soc. Transactions, 11, p.575-586.

BROOKS, J.D., GOULD, K., SMITH, J.W., 1969. "Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum", *Nature*, v.222, pp. 257-259.

CASSANI, F., ENGLINTON, G., 1986. "Organic geochemistry of venezuelan extraheavy oils. 1. Pyrolysis of asphaltenes: a technique for the correlation and maturity evaluation of crude oils", *Chem. Geol.*, v.56, pp. 167-183.

- CHANG, H.K., KOWSMANN, R.O., FIGUEIREDO, A.M.F. and BENDER, A.A., 1992 - Tectonic and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview. *Tectonophysics*, 213, p. 97-138. Elsevier. Amsterdam.
- CHOSSON, P., CONNAN, J., DESSERT, D., & LANAU, C., 1992. "In vitro Biodegradation of Steranes and Terpanes: A Clue to Understanding Geological Situation. In: *Biological Marker in Sediments and Petroleum* (J.M. Moldowan, P. Albrecht, and R.P.Philp, eds.)". Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., pp.320-349.
- CLARK, J.P., & PHILP, R.P., 1989. "Geochemical Characterization of Evaporate and Carbonate Depositional Environments and Correlation of Associated Crude Oils in the Black Creek Basin, Alberta". *Canadian Petroleum Geologists Bulletin*, v. 37, pp. 401-416.
- CONNAN, J., 1974, "Diagenese naturelle et diagenese artificielle de la matiere organique a element vegetaux predominants". In: Tissot, B. P., Bienner, F. (eds), *Advances in Organic Geochemistry*, Éditions Technip, Paris, pp.73-95.
- CONNAN, J., 1984, "Biodegradation of crude oils in reservoirs". In: Brooks, J., Welte, D. H. (eds), *Advances in Petroleum Geochemistry*, v.1, pp. 103-113.
- CONNAN, J., RESTLE, A. & ALBRECHT, P., (1980): "Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin", *Physics and Chemistry of the Earth*, vol.12, pp.1-17.
- CONNAN, J., (1984): "Biodegradation of crude oil in reservoir". In: BROOKS, J. & WELTE, D.H., (eds.), *Advances in petroleum Geochemistry*: London, Academic Press, vol.1, pp.299-335.
- CONNAN, J., BOUROULLEC, J., DESSERT, D., ALBRECHT, P., 1986. "The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach", *Organic Geochemistry*, v.10, pp. 29-50.

- CONNAN, J. & DESSERT, D., 1987. "Novel Family of Hexacyclic Hopanoid Alkanes (C32-C35) Occurring in Sediments and Oils from Paleoenvironments". *Organic Geochemistry*. v. 11, pp. 103-113.
- COOPER, J. E., BRAY, E. E., 1963, "A postulated role of fatty acids in petroleum formation", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.27. pp. 1113-1127.
- CÓRDOBA, Valéria C. Microfácies, modelo deposicional e evolução da plataforma carbonática albo-cenomaniana da Bacia de Jequitinhonha. 1990. f.Dissertação (Mestrado em Geociências) – Ouro Preto: UFOP, 1990.
- DE GRANDE, S.M.B., AQUINO NETO, F.R., MELLO, M.R., 1993. "Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum", *Organic Geochemistry*, v.20, pp. 1039-1047.
- DE LEEUW, J.W., & BAAS, M., 1986. Early-stage Diagenesis of Steroids. In: R. B. JOHNS (Ed.) "Biological Markers in the Sedimentary Record". Amsterdam: Elsevier. (Methods in Geochemistry and Geophysics), pp. 101-124.
- DE LEEUW, J.W., RIJPSTRA, W.I.C., SCHENCK, P.A., VOLKMAN, J.K., 1983. "Free, esterified, and residual bound sterols in Black Sea, Unit 1 sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.47, pp.455-465.
- DIAS, J.L., 1991 – Análise estratigráfica e evolução da fase rifte nas bacias das margens leste e sudeste do Brasil. 144p. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- DIDYK, B.M., SIMONEIT, B.R.T., BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., 1978. "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation", *Nature*, v.272, pp. 216-222.
- DPC & ASSOC., RELATÓRIO Anual: Petroleum Systems of Brazil. Rio de Janeiro, 2000.

- DURAND, B., 2003, "A history of Organic Geochemistry", *Oil and Gas Science and Technology*, v. 58, n. 2, pp. 203-231.
- ELLIOTT, J. J. & MELCHIOR, M. T., (1984): *Petroleum; Composition*. In: Gragson, M. & Eckroth, D. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3o ed. New York, John Wiley and Sons, pp 119-131.
- ENSMINGER, A.; VAN DORSSELAER, A.; SPYCKERELLE, C.; ALBRECHT, P. e OURISSON, G. (1974). Pentacyclic Triterpanes of the Hopane Type as Ubiquitous Geochemical Markers: Origin and Significance. In: TISSOT, B. and BIENNER, F. (Eds) *Advances in Organic Geochemistry*. Paris: Editions Technip, p. 245-260.
- FARRIMOND, P., TAYLOR, A., TELNAES, N., 1998. "Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation", *Organic Geochemistry*, v.29, pp. 1181-1197.
- FU JIAMO., GUOYING, S., PINGAN, P., BRASSEL, S.C., EGLINTON, G., JINGANG, J., 1986. "Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China", In: Leythaeuser, D., Rullkotter, J. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1985, Pergamon Press, Oxford, pp. 119-127.
- GAGLIANONE, P. C., TRINDADE, L. A. F., 1988, "Caracterização Geoquímica dos óleos da Bacia do Recôncavo", *Geochimica Brasiliensis*, v. 2, n. 1, pp. 15-39.
- GAGLIONE, P.C., TRINDADE, L.A.F., NASCIMENTO, M.M., 1987, Avaliação geoquímica das bacias marginais ao Sul da Bahia, Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1., 1987, Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1987. p. 467-491, v.2.
- GONÇALVES, F.T.T., BEDREGAL, R.P., COUTINHO, L.F.C., MELLO, M.R., 1997 - Petroleum System of the Camamu-Almada Basin: a 2D compositional modeling approach. HEDBERG RESEARCH SYMPOSIUM Petroleum system of the South Atlantic margins, Rio de Janeiro, Brazil p. 1-4.

- GONÇALVES, F.T.T., BEDREGAL, R.P., COUTINHO, L.F.C. & MELLO, M.R., 2000 - Petroleum System of the Camamu-Almada Basin: A Quantitative Modeling Approach. In: M.R. Mello and B.J. Katz, eds. *Petroleum Systems of South Atlantic Margins: AAPG Memoir 73*, p257-271.
- GONÇALVES, F.T.T., BEDREGAL, R.P., COUTINHO, L.F.C., MELLO, M.R. Petroleum system of the Camamu-Almada Basin: a quantitative modeling approach. In: MELLO, M.R., KATZ, B.J. (Eds). *Petroleum system of South Atlantic margins*. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists, 2001. Cap. 19, p.257-271. (AAPG Memoir 73)
- GODWIN, N. S., PARK, P. J. D., RAWLINSON, T., 1983, "Crude oil biodegradation". In: Bjoroy, M et al. (eds), *Advances in Organic Geochemistry*, pp. 650-658.
- GOODWIN, N.S., MANN, A.L., PATIENCE, R.L., 1988. "Structure and significance of C₃₀ 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils", *Organic Geochemistry*, v.12, pp.495-506.
- GONÇALVES, F.T.T., BEDREGAL, R.P., COUTINHO, L.F.C., MELLO, M.R., 2000. "Petroleum system of the Camamu-Almada Basin:a quantitative modeling approach", In: Mello, M.R. and Katz, B.J. (eds), *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, AAPG Memoir 73, pp. 257-271.
- GOOSSENS, H., DE LEEUW, J.W., SCHENCK, P.A., BRASSELL, S.C., 1984. "Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils", *Nature*, v.312, pp. 440-442.
- GREENWOOD, P.F., AROURI, K.R., GEORGE, S.C., 2000. "Tricyclic terpenoid composition of tasmanites kerogen as determined by pyrolysis GC-MS", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.64, pp. 1249-1263.
- HOLBA, A.G., TEGELAAR, E., ELLIS, L., SINGLETARY, M.S., 2000. "Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input", *Geology*, v.28, pp. 251-254.

- HOLBA, A.G., DZOU, L.I., WOOD, G.D., ELLIS, L., ADAM, P., SCHAEFFER, P., ALBRECHT, P., GREENE, T., HUGHES, W.B., 2003. "Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments", *Organic Geochemistry*, v. 34, pp. 441-469.
- HOWELL, V.J., CONNAN, J. & ALDRIDGE, A.K., (1984): Tentative identification of demethylated tricyclic terpanes in nonbiodegraded and slightly biodegraded crude oils from the Los Llanos Basin, Colombia. *In: Advances in Organic Geochemistry*, 1983, (eds). SCHENCK, P.A., de LEEUW, J.W., LIJMBACH, G.W.M., Oxford: Pergamon, pp.83-92.
- HUANG, W.Y., MEINSCHIN, W.G., 1979. "Sterols as ecological indicators", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.43, pp. 739-745.
- HUC, A. Y., 2003, "Petroleum Geochemistry at the Dawn of the 21st Century", *Oil and Gas Science and Technology*, v. 58, n. 2, pp. 233-241.
- HUNT, E. J., 1996, *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2 ed. New York, W. H. Freeman and Company.
- HUNT, M.J., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*, New York, W.H.Freedman.
- HUGHES, W.B., HOLBA, A.G., MUELLER, D.E., RICHARDSON, J.S., 1985. "Geochemistry of greater ekofisk crude oils. In: Thomas, B.M. (eds), *Geochemistry in exploration of the Norwegian shelf* , Graham and Trotman, London, pp. 75-92.
- INDA, H.A.V. et al. O Cráton do São Francisco e a faixa de dobramentos Araçuaí. In: *Geologia do Brasil*. Brasília: DNPM, 1984, p 193-199.
- KVENVOLDEN, K. A., 1967, "Normal fatty acids in sediments", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 44, pp. 628-636.

- MACKENZIE, A.S., QUIRKE, J.M.E., MAXWELL, J.R., 1980. “Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.44, pp. 1709-1721.
- MAGNAVITA, L.P., et al. Controle da tectônica salífera na distribuição de fácies sedimentares na Bacia de Jequitinhonha, Bahia. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 71, p 1039–1040, 1999.
- MAGOON, L.B. & DOW, W.G., 1994, “*The petroleum system-from source to trap*”. AAPG Memoir 60, pp.3-23.
- MAGOON, Leslie; B.; DOW, Wallace G. The Petroleum system. In: *The Petroleum system – from source to trap*. Tulsa: AAPG, 1994, p.3 – 24. (AAPG Memoir 60).
- MELLO, M. R., TELNAES, N., GAGLIONE, P. C., et al., 1987, “Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins”, *Organic Geochemistry*, v.13, pp.31-46.
- MELLO, M.R., 1988, *Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins*. Tese de Ph.D., Universidade de Bristol, pp240.
- MELLO, M.R., MAXWELL, J.R., 1990 – Organic geochemical and biological marker characterization of sources rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin, In: B.J. Katz, ed., *Lacustrine Basin Exploration – Case Studies and Modern Analogs*, AAPG Memoir N° 50, p. 77-98.
- MELLO, M.R., GAGLIANONE, P.C., BRASSELL, S.C., MAXWELL, J.R., 1988a. “Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils”, *Marine and Petroleum Geology*, v.5, pp. 205-223.
- MELLO, M.R., GONÇALVES, F.T.T., NETTO, A.S.T., 1994 – A successful application of the petroleum system concept in the Camamu Basin offshore Brazil.

In: First Point AAPG/AMPG Research Conference “Geological Aspects of Petroleum Systems”, Mexico City, Mexico.

MELLO, M.R., GONÇALVES, F.T.T., NETTO, A.S.T., AMORIM J.L., WITZKE R.E. 1995 – Application of the petroleum system concept in the assessment of exploration risk: the Camamu Basin example, offshore Brazil. 4° CONG. INT. SOC. BRAS. GEOFÍSICA, Rio de Janeiro, Brasil.

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

MELLO, M.R., TELNAES, N., MAXWELL, J.R., 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. In: Huc, A.Y (eds), *Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 233-272.

MIZUSAKI, A. M. P. et al. Eventos magmáticos nas Bacias do Espírito Santo, Mucuri e Cumuruxatiba. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 38., 1994, Camboriú: Sociedade Brasileira de Geologia, 1994, p 566-568.

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

MOLDOWAN, J.M., SEIFERT, W.K., GALLEGOS, E.J., 1985. “Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks”, *American Association of Petroleum Geologists bulletin*, v.69, pp. 1255-1268.

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

- MOLDOWAN, J.M., LEE, C.Y., WATT, D.S., et al. (1991). "Analysis and occurrence of C26-steranes in petroleum and source rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.55, pp. 1065-1081.
- MOLDOWAN, J.M., SUNDARARAMAN, P., SALVATORI, T., ALAJBEG, A., GJUKIC, B., LEE, C.Y., & DEMAISON, G.J., 1992. "Source Correlation and Maturity Assessment of Selected Oils and Rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia)". *In: Biological Markers in Sediments and Petroleum*. (J.M. Moldowan, P. Albrecht, and R. P. Philp, eds.) Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. N., pp.370-401.
- MOLDOWAN, J.M., DAHL, J., HUIZINGA, B. & FAGO, F., 1994. "The Molecular Fossil Record of Oleanane and its Relation to Angiosperms". *Science* 265, pp. 768-771.
- NEIVA, J., (1983): *Conheça o petróleo e outras fontes de energia*. 4o ed. Rio de Janeiro, Ao Livro técnico, pp.328.
- NETTO, A.S.T., RAGAGNIN G.M., 1990 – *Compartimentação exploratória da Bacia de Camamu, Bahia – XXXVI CONG. BRAS. GEOLOGIA – Natal, Rio Grande do Norte*, p. 171-182.
- NETTO, A.S.T., WANDERLEY FILHO J.R., 1994 – *Bacias de Jacuípe, Camamu e Almada – B. Geoci. PETROBRAS vol 8 nº 1*, p. 173-184.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., 1982. "Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes", *Trends in Biol Sciences*, v.7, pp. 236-239.
- PALACAS, J.G., ANDERS, D.E., KING, J.D., 1984. South Florida basin - a prime example of carbonate source rocks in petroleum, *In: Palacas, J.G. (eds), Petroleum Geochemistry and Source Rocks Potential of Carbonate Rocks*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 71-96.

- PALACAS, J.G., MONOPOLIS, D., NICOLAOU, C.A., & ANDERS, D.E., 1986. "Geochemical Correlation of Surface and Subsurface Oils, western Greece". *Organic Geochemistry*, v.10, pp.417 – 423.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., SUNDARARAMAN, P., 1990. "Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members", *Organic Geochemistry*, v.15, pp. 249-265.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., MCCAFFREY, M.A., FAGO, F.J., 1996. "Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics", *Organic Geochemistry*, v.24, pp. 765-783.
- PETERS, K.E., 2000. "Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations". *Organic Geochemistry*, v. 31, pp. 497-507.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, 2nd Edition, Vol.1, Cambridge University Press, 2005.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd Edition, Vol.2, Cambridge University Press, 2005.
- PETROV, A., Arefjev, O.A., Yakubson, Z.V., 1974, "Hydrocarbons of adamantane series as indices of petroleum catagenesis process". In: Tissot, B., Bienner, F. (eds) *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Éditions Technip, Paris, pp.517-522.
- PHILP, R.P., *Fossil Fuel Biomarkers-Applications and Spectra*, Elsevier, New York, 1985.

- POWELL, T. G.; MICKIRDY, D. M. (1973). Relationship between Ratio of Pristane and Phytane, Crude Oil Composition and Geological Environment in Australia. *Nat. Phys. Sci.*, 243:37-39
- REED, W. E., 1977. "Molecular Compositions of Weathered Petroleum and Comparison with its Possible Source". *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, pp. 237-247.
- RISSATI, J.B., ROWLAND, S.J., YON, D.A., MAXWELL, J.R., 1984. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids, XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contribution to sediments. In: Schenck, P.A., De Leeuw, J.W., Lijmbach, G.W.M., (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1983, Pergamon Press, Oxford, pp. 93-104.
- ROBINSON, K.M., 1987. "An overview of source rocks and oils in Indonesia". In: *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, Sixteenth Annual Convention, Indonesian Petroleum Association, v.1, Jakarta*, pp. 97-122.
- ROHRBACK, B. G., 1983, "Crude Oil Geochemistry of the Gulf the Suez". In: *Organic Geochemistry*, 1981, John Wiley & Sons, Ltda., Chichester, pp. 39-48.
- ROHMER, M., BISSERT, P. & NEUNLIST, S. (1992): *The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils*. In *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (Edited by Moldowan, J.M., Albrecht, P. & Philp, R. P.), pp.1-17. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- RÖLING, W.F.M., HEAD, I.M. & LARTER, S.R., 2003. "*The microbiology of hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs: perspectives and prospects*". *Research in Microbiology*, vol.154, pp.321-328.
- RULLKOTTER, J., MARZI, R., 1988. "Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany", In: Mattavelli, L. and Novelli, L. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1987, Pergamon Press, Oxford, pp. 639-645.

- RULLKOTTER, J., SPIRO, B., NISSENBAUM, A., 1985. "Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate sources in a rapidly subsiding graben", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.49, pp. 1357-1370.
- SANTOS, C.F., et al. Bacias de Cumuruxatiba e Jequitinhonha. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, Rio de Janeiro, v.8, n.1, p 185-190, 1994.
- SEIFERT, W.K. (1975). Carboic Acids in Petroleum and Sediments. In: *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. 32:1-49.
- SEIFERT, W.K., 1978. "Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.42, pp. 473-484.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1978. "Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, pp. 77-95.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1979. "The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.43, pp. 111-126.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1980. "The effect of thermal stress on sourcerock quality as measured by hopane stereochemistry", *Phys. Chem. Earth*, v.12, pp. 229-237.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1981. "Palaeoreconstruction by biological markers", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, pp. 783-794.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., DEMAISON, G.J., 1984. "Source correlation of biodegraded oils", *Organic Geochemistry*, v.6, pp. 633-643.
- SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1986. "Use of biological markers in petroleum exploration". In: *Jonhs, R.B. (eds), Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, Elsevier, Amsterdam, pp. 261-290.

- SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., KENING, F., KOOPMANS, M.P., KÖSTER, J., SCHOUTEN, S., HAYES, J.M., DE LEEUW, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.59, pp. 1895-1900.
- SOFER, Z., ZUMBERGE, J. E., LAY, V., 1986. "Stable carbon isotopes and biomarkers as tools in understanding genetic relationship, maturation, biodegradation, and migration in crude oils in the Northern Peruvian Oriente (Maranon) basin". *Organic Geochemistry*, v.10, pp.377-389.
- SPEIGHT, J. G., (1991): *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 2° ed. New York, Marcel Dekker.
- TEN HAVEN, H. L., LEEUW, J. W., SCHENK, P. A., 1985, "Organic Geochemical Studies of a Messinian Evaporitic Basin, Northern Apennines (Itália)". In: *Hydrocarbon Biological Markers for a Hypersaline Environment*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 356-367.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W., PEAKMAN, T.M., MAXWELL, J.R., 1986. "Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.50, pp. 853-855.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W., RULLKOTTER, J., SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., 1987. "Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator", *Nature*, v.330, pp. 641-643.
- TEN HAVEN, H.L., ROHMER, M., RULLKOTTER, J., & BISSERET, P., 1989. "Tetrahymanol, the most Likely Precursor of Gammacerane Occurs Ubiquitously in Marine Sediments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, pp. 3073-3079.
- TISSOT, B.P., & WELTE, D.H., 1978. "*Petroleum Formation and Occurrence*". Berlin, Springer – Verlag.

- TISSOT, B., & WELTE, D.H., 1984. "*Petroleum Formation and Occurrence*". 2 ed., New York, Springer-Verlag.
- TOBIN, R.C., CLAXTON, B. L., 2000. "Multidisciplinary thermal maturity studies using vitrinite reflectance and fluid inclusion microthermometry: a new calibration of old techniques", AAPG Bulletin, v.84, no10, pp. 1647-1665.
- TRENDEL, J.M., RESTLE, A., CONNAN, J., ALBRECHT, P., 1982. "Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄-C₂₇) in sediments and petroleums", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, pp. 304-306.
- VAN GRAAS, G.W., 1990. "Biomarker Maturity Parameters for high Maturities: Calibration of the Working Range up to the Oil/Condensate Threshold". *Organic Geochemistry*, v. 16, pp. 1025-1032.
- VOLKMAN, J. K., ALEXANDER, R., KAGI, R., NOBLE, R.A. & WOODHOUSE, G.W., 1983. "A Geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Subbasin of Western Australia". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, pp.2091- 2105.
- VOLKMAN, J.K., 1986. "A review of sterol biomarkers for marine and terrigenous organic matter", *Organic Geochemistry*, v.9, pp.83-99.
- VOLKMAN, J.K., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, In: A.J.Fleet, K.Kelts, e M.R.Talbot (eds), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Oxford, Blackwell, pp.103-122.
- WAPLES, D.W. e MACHIYARA, T., 1991. "Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology", AAPG methods in exploration series, v. 9, pp.1-76.
- WASEDA, A., NISHITA, H., 1998. "Geochemical characteristics of terrigenous and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan", *Organic Geochemistry*, v.28, pp. 27-41.

- WOLFF, G.A, LAMB, N.A &, MAXWELL J.R., 1986a. "The Origin and Fate of 4-methyl Steroid Hydrocarbons I. Diagenesis of 4-methyl Sterenes". *Geochim. Cosmochim. Acta* 50. pp. 335-342.
- WOLFF, G.A., LAMB, N.A., & MAXWELL, J.R., 1986b. "The Origin and Fate of 4-methyl Steroids-II. Dehydration of Stanols and Occurrence of C30 4-methyl Steranes". In: LEYTHAEUSER, D. & RULLKOTTER, J. *Advances in Organic Geochemistry*, 1985. Oxford, Pergamon. Pp. 965-974.
- ZUMBERGE, J.E., 1983. "Tricyclic diterpane distributions in the correlation of Paleozoic crude oils from the Williston basin", In: M.Bjoroy et al. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1981, Wiley, pp. 738-745.
- ZUMBERGE, J.E., 1984. "Source Rocks of the La Luna (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Colombia". In: *Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks* (J.G. Palacas, ed.) American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology No. 18, pp. 127-133.
- ZUMBERGE, J.E., 1987a. "Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: a multivariate statistical approach", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.51, pp. 1625-1637.
- ZUMBERGE, J.E., 1987b. "Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils". *Organic Geochemistry*, v.11, pp. 479-496.

ANEXO 1

IDENTIFICAÇÃO

DOS BIOMARCADORES

TERPANOS			
Abreviação	Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular
Tr19	Terpano Tricíclico C ₁₉	C ₁₉ H ₃₄	262
Tr20	Terpano Tricíclico C ₂₀	C ₂₀ H ₃₆	276
Tr21	Terpano Tricíclico C ₂₁	C ₂₁ H ₃₈	290
Tr23	Terpano Tricíclico C ₂₃	C ₂₃ H ₄₂	318
Tr24	Terpano Tricíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₄	332
Tet24	Terpano Tetracíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₂	330
Tr25	Terpano Tricíclico C ₂₅ (S/R)	C ₂₅ H ₄₆	346
Tr26	Terpano Tricíclico C ₂₆ (S/R)	C ₂₆ H ₄₈	360
Tr28	Terpano Tricíclico C ₂₈ (S/R)	C ₂₈ H ₅₂	388
Tr29	Terpano Tricíclico C ₂₉ (S/R)	C ₂₉ H ₅₄	402
Ts	18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano C ₂₇	C ₂₇ H ₄₆	370
Tm	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇	C ₂₇ H ₄₆	370
25-NH	17 α (H),18 α (H),21 β (H),28,30-bisnorhopano C ₂₈	C ₂₈ H ₄₈	384
H29	17 α (H),21 β (H)-30-norhopano C ₂₉	C ₂₉ H ₅₀	398
C29Ts	18 α (H)-30-norneohopano	C ₃₀ H ₅₂	398
DH30	17 α (H)-diahopano C ₃₀	C ₃₀ H ₅₂	398
H30	17 α (H),21 β (H)-hopano C ₃₀	C ₃₀ H ₅₂	412
M30	17 β (H),21 α (H)-moretano C ₃₀	C ₃₀ H ₅₂	412
H31	17 α (H),21 β (H)-homohopano (S/R)	C ₃₁ H ₅₄	412
G	Gamacerano C ₃₀	C ₃₀ H ₅₂	412
H32	17 α (H),21 β (H)-dihomohopano C ₃₂ (S/R)	C ₃₂ H ₅₆	472
H33	17 α (H),21 β (H)-trihomohopano C ₃₃ (S/R)	C ₃₁ H ₅₄	426
H34	17 α (H),21 β (H)-tetrakishomohopano C ₃₄ (S/R)	C ₃₄ H ₆₀	412
H35	17 α (H),21 β (H)-pentakishomohopano C ₃₅ (S/R)	C ₃₅ H ₆₂	440
ESTERANOS			
Abreviação	Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular
Dia27	13 β ,17 α -diacolestano (S/R) C ₂₇	C ₂₇ H ₄₈	372
C27 $\alpha\alpha\alpha$	14 α ,17 α -colestano (S/R) C ₂₇	C ₂₇ H ₄₈	372
C27 $\alpha\beta\beta$	14 β ,17 β -colestano (S/R) C ₂₇	C ₂₇ H ₄₈	372
C28 $\alpha\alpha\alpha$	24-metil-14 α ,17 α -colestano (S/R) C ₂₈	C ₂₈ H ₅₀	386
C28 $\alpha\beta\beta$	24-metil-14 β ,17 β -colestano (S/R) C ₂₈	C ₂₈ H ₅₀	386
C29 $\alpha\alpha\alpha$	24-etil-14 α ,17 α -colestano (S/R) C ₂₉	C ₂₉ H ₅₂	400
C29 $\alpha\beta\beta$	24-etil-14 β ,17 β -colestano (S/R) C ₂₉	C ₂₉ H ₅₂	400
DIASTERANOS			
Abreviação	Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular
Dia27	13 β ,17 α -diacolestano (S/R) C ₂₇	C ₂₇ H ₄₈	372
Dia28	13 β ,17 α -diaergostano (S/R) C ₂₈	C ₂₈ H ₅₀	386
TPP	Poliprenóides Tetracíclico C ₃₀	C ₃₀ H ₅₄	414

ANEXO 2

RAZÕES

Cromatografia Gasosa (Whole Oil)	
Sigla	Fórmula
P/F	Pristano/fitano
P/nC ₁₇	Pristano/n-parafina C ₁₇
F/nC ₁₈	Fitano/n-parafina C ₁₈
CPI (Carbon Preference Index)	$\{[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})]+[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})]/2\}$
Terpanos m/z 191	
Sigla	Fórmula
Ts/Tm	18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano C ₂₇ /17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇
Ts/(Ts+Tm)	18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano C ₂₇ /[18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano C ₂₇ +17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇]
C ₂₉ Ts/(C ₂₉ Ts+H ₂₉)	18 α (H)-30-norneohopano/[18 α (H)-30-norneohopano+17 α (H),21 β (H)-30-norhopano C ₂₉]
Tr/17 α -hop	soma Tr ₁₉ a Tr ₂₉ (S+R)/(exceto Tr ₂₂ e Tr ₂₇)/17 α ,21 β (H)hopano
Tr/Hop	soma Tr ₁₉ a Tr ₂₉ (S+R)/soma H ₂₉ a H ₃₃ (S+R)
Hop/Est	17 α ,21 β (H)hopano/(S+R)/C ₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ esterano
Tet ₂₄ /17 α -hop	Terpano Tetracíclico C ₂₄ /17 α ,21 β (H)hopano
C ₃₄ /C ₃₅ Hop	17 α (H),21 β (H)-tetrakishomohopano C ₃₄ (S+R)/17 α (H),21 β (H)-pentakishomohopano C ₃₅ (S+R)
G/17 α -hop	Gamacerano/17 α ,21 β (H)hopano
Tr ₂₆ /25	(S+R) Terpano Tricíclico C ₂₆ /(S+R) Terpano Tricíclico C ₂₅
S/(S+R) H ₃₂	S/(S+R) 17 α (H),21 β (H)-dihomohopano C ₃₂
Esteranos m/z 217	
Sigla	Fórmula
S/(S+R) C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$	S/(S+R) 24-etil-14 α ,17 α -colestano C ₂₉
(S+R) $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) C ₂₉	(S+R) 24-etil-14 β ,17 β -colestano/([24-etil-14 β ,17 β -colestano+24-etil-14 α ,17 α -colestano) C ₂₉
Dia/Est	13 β ,17 α -diacolestano (S/R) C ₂₇ (S+R)/C ₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ (R+S)
Esteranos m/z 218	
Sigla	Fórmula
% 27 $\beta\beta$ Est	$100 \cdot C_{27\alpha\beta\beta S} / (C_{27\alpha\beta\beta S} + C_{28\alpha\beta\beta S} + C_{29\alpha\beta\beta S})$
% 28 $\beta\beta$ Est	$100 \cdot C_{28\alpha\beta\beta S} / (C_{27\alpha\beta\beta S} + C_{28\alpha\beta\beta S} + C_{29\alpha\beta\beta S})$
% 29 $\beta\beta$ Est	$100 \cdot C_{29\alpha\beta\beta S} / (C_{27\alpha\beta\beta S} + C_{28\alpha\beta\beta S} + C_{29\alpha\beta\beta S})$
Diasteranos m/z 259	
Sigla	Fórmula
TPP/Dia ₂₇	Poliprenóides Tetracíclico C ₃₀ /13 β ,17 α -diacolestano (S/R) C ₂₇
Diasteranos m/z 177	
Sigla	Fórmula
25-NH/17 α -hop	17 α (H),18 α (H),21 β (H),28,30-bisnorhopano C ₂₈ /17 α ,21 β (H)hopano

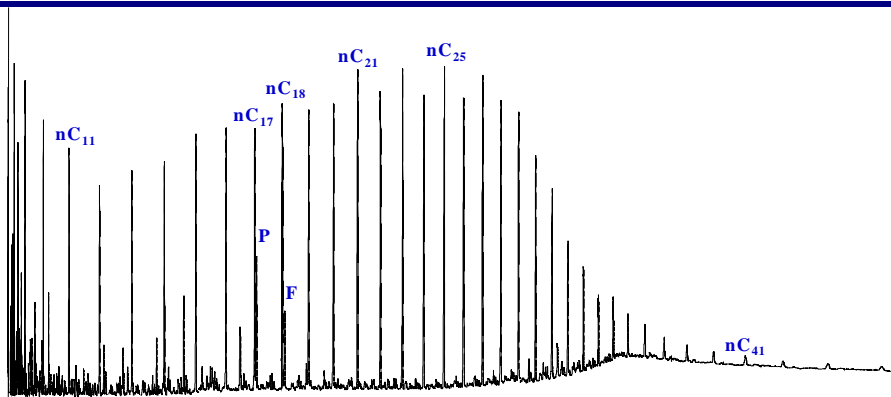
ANEXO 3

CROMATOGRAMAS

BACIA DE CAMAMU-ALMADA

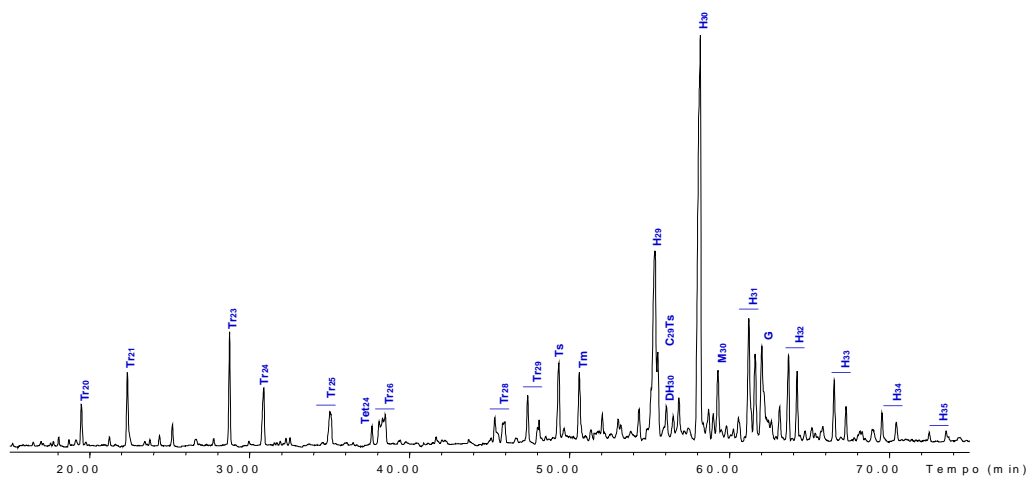
Amostra: CA-077

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



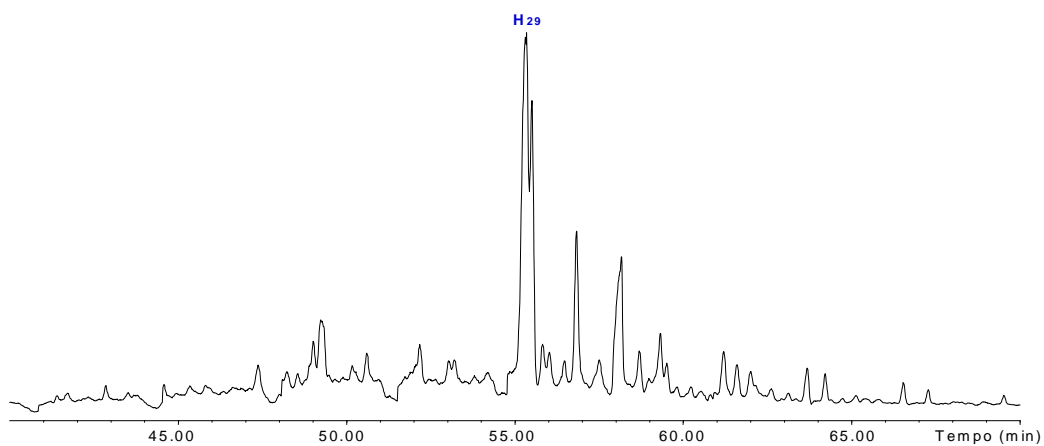
Terpanos

m/z 191



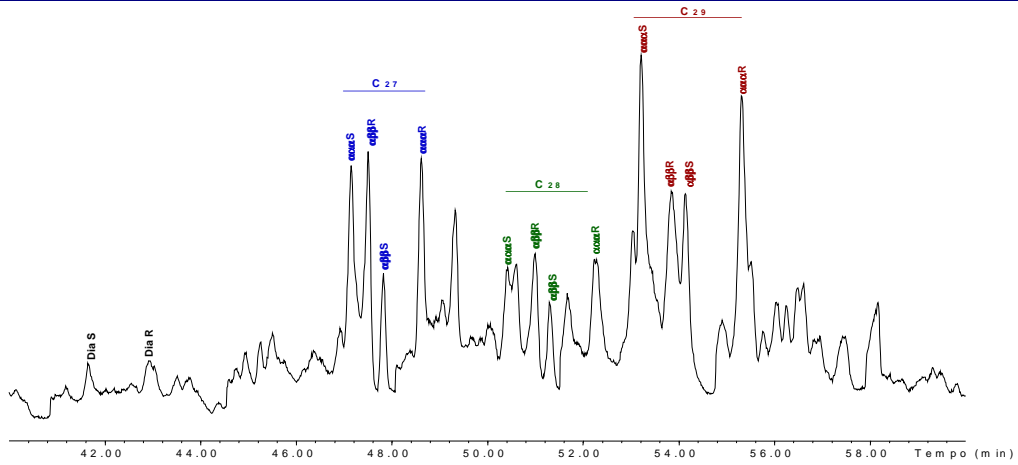
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



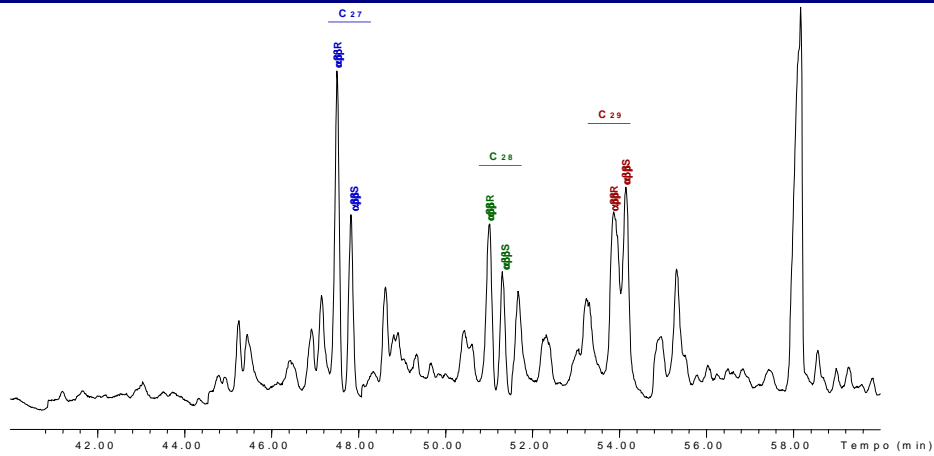
Esteranos

m/z 217



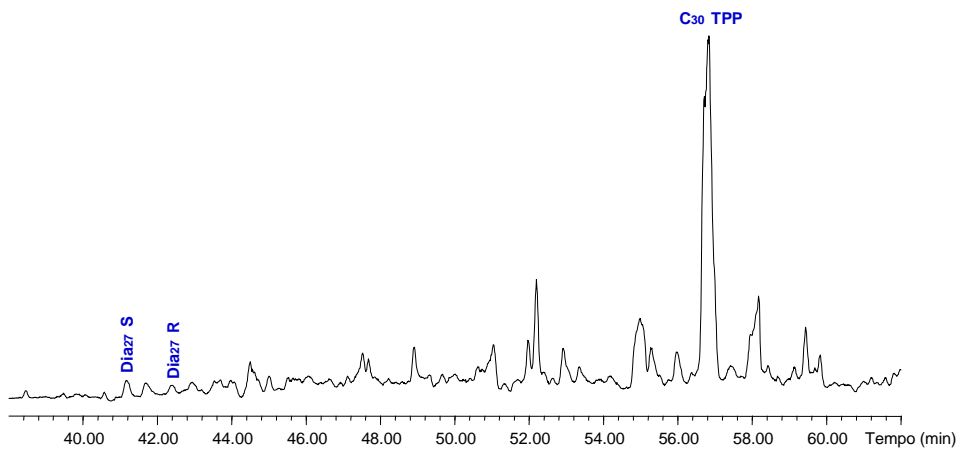
Esteranos

m/z 218



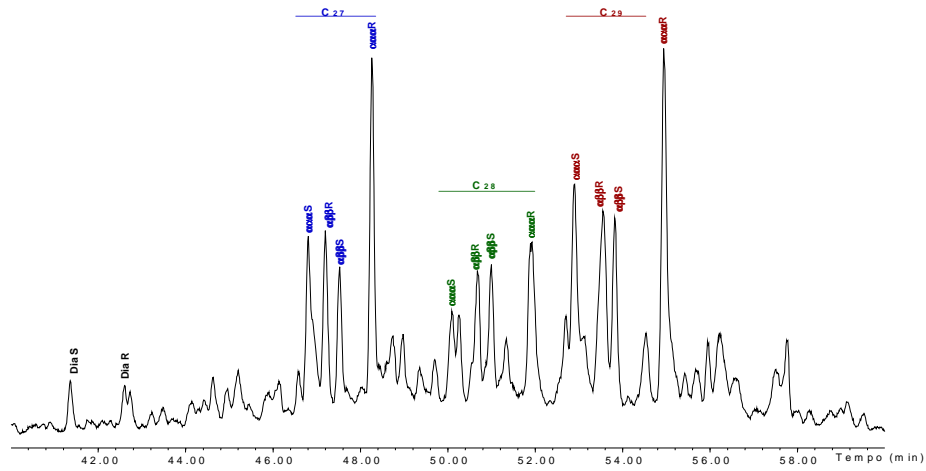
Diasteranos

m/z 259



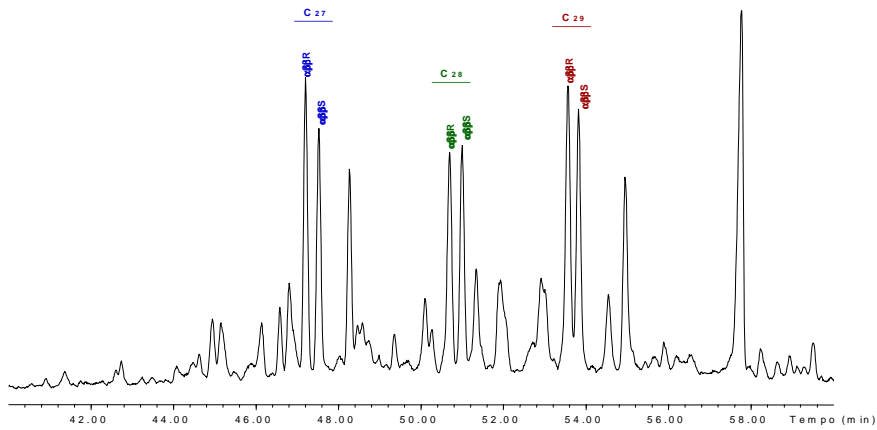
Esteranos

m/z 217



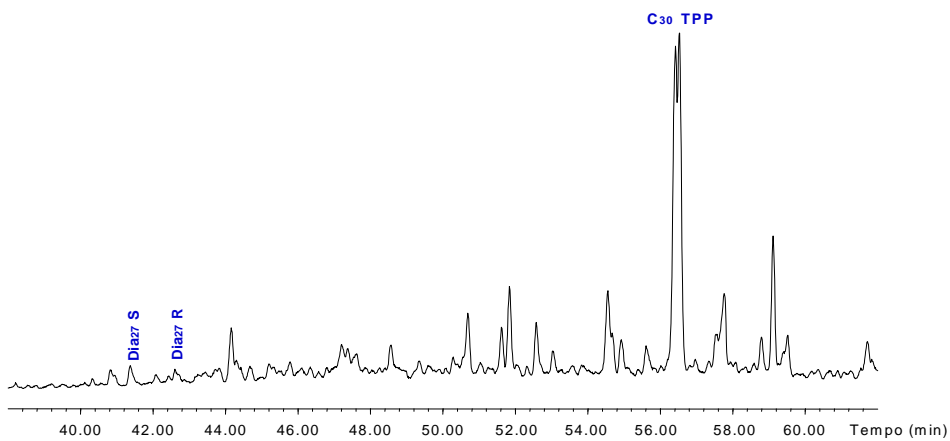
Esteranos

m/z 218



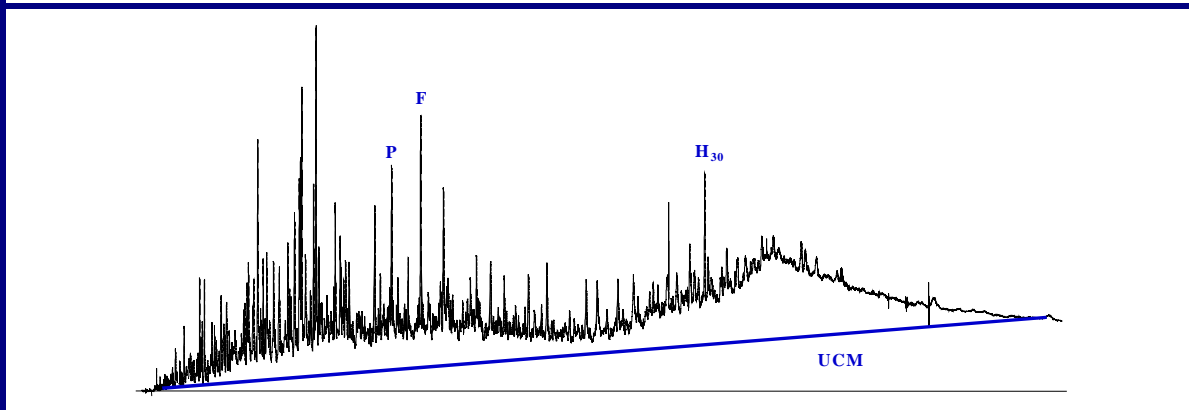
Diasteranos

m/z 259



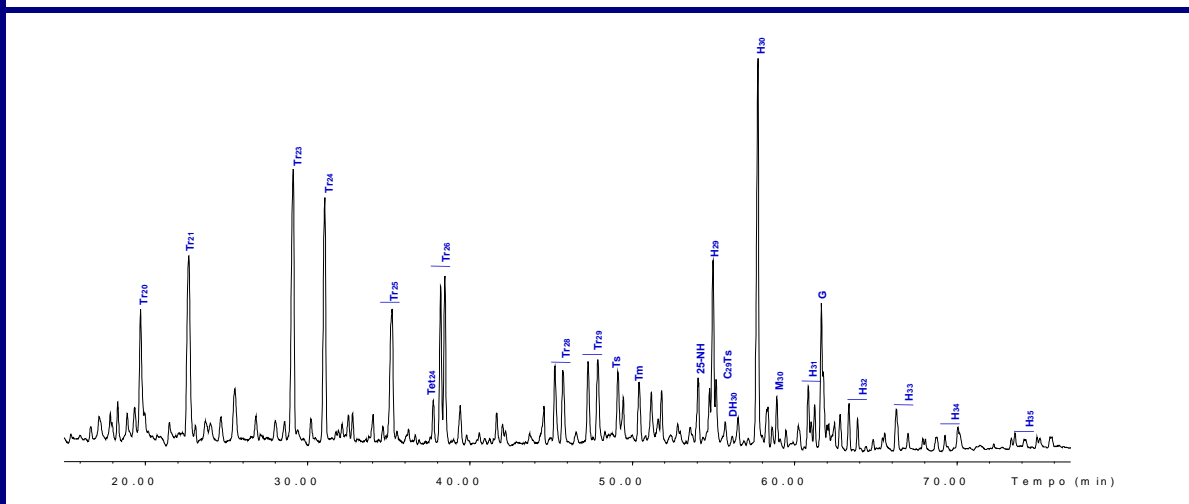
Amostra: CA-099

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



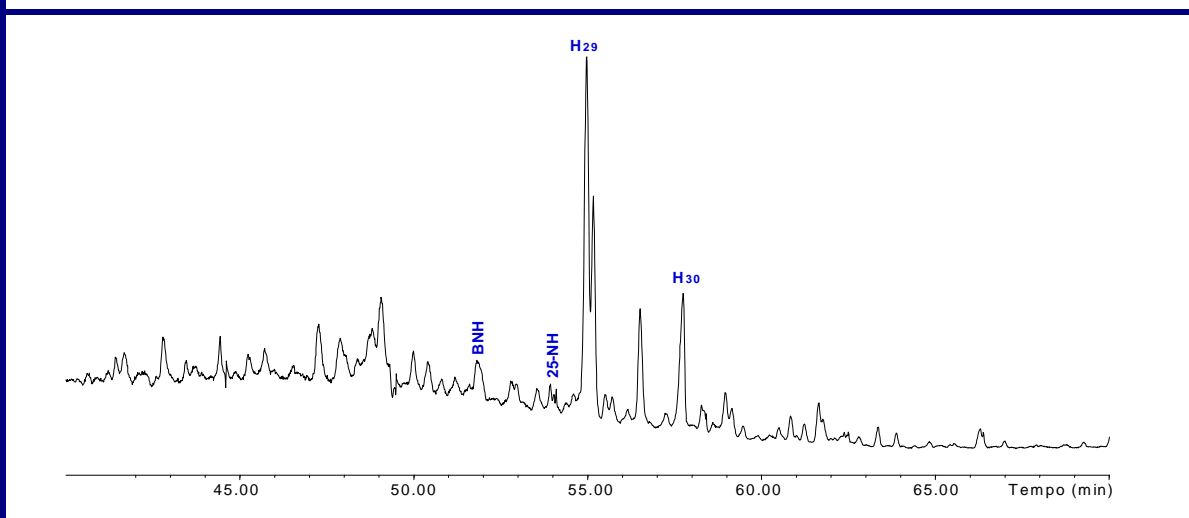
Terpanos

m/z 191



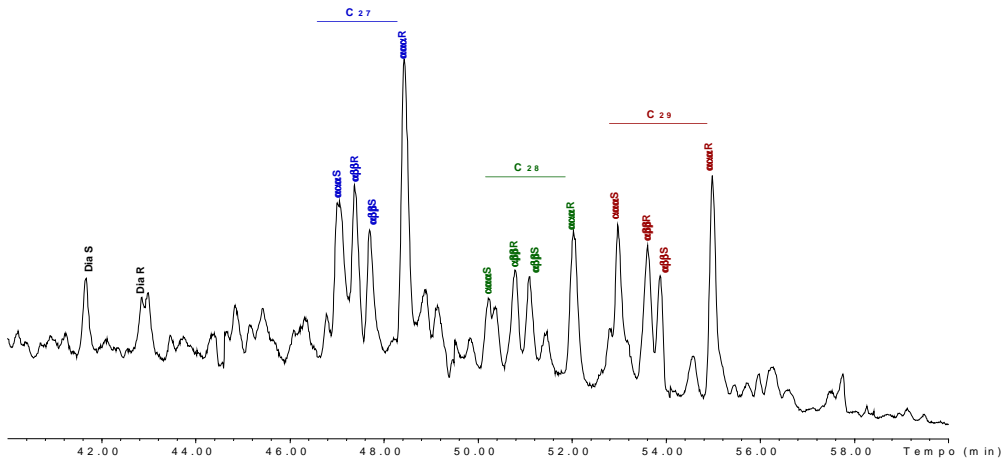
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



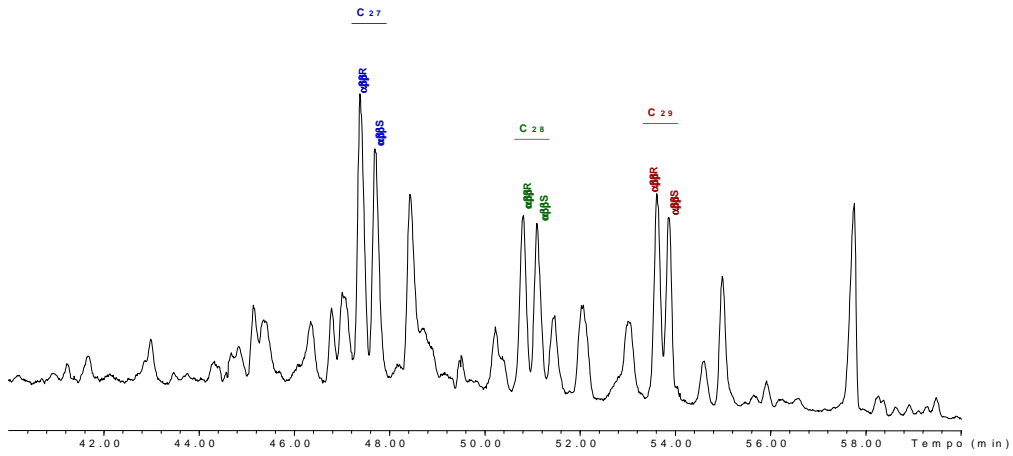
Esteranos

m/z 217



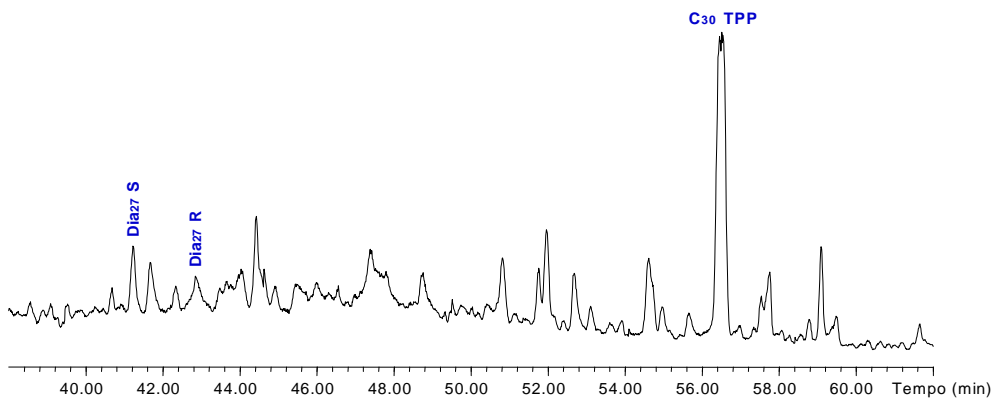
Esteranos

m/z 218



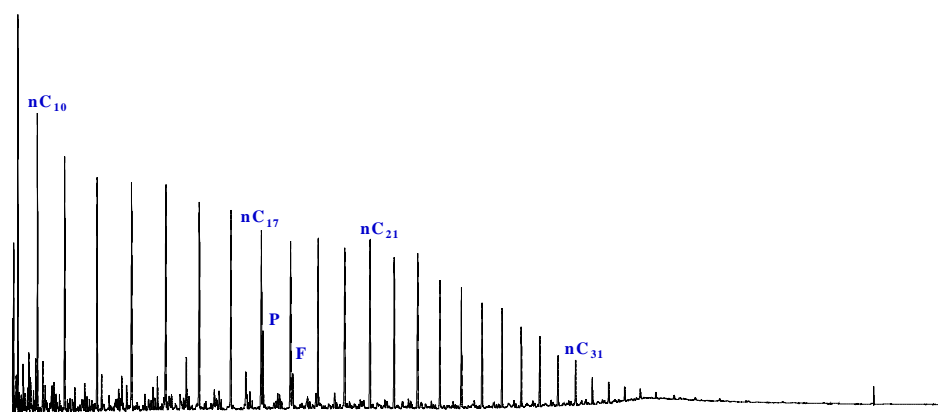
Diasteranos

m/z 259



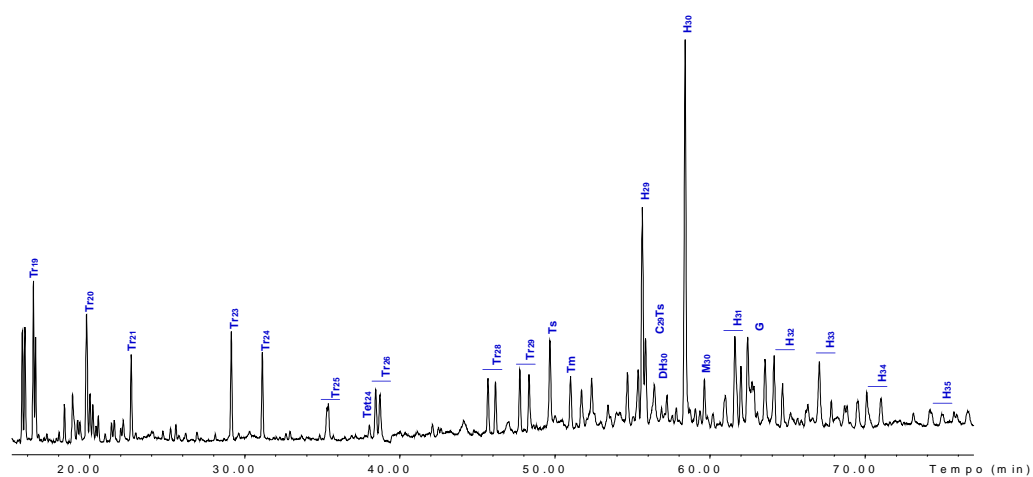
Amostra: CA-079

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



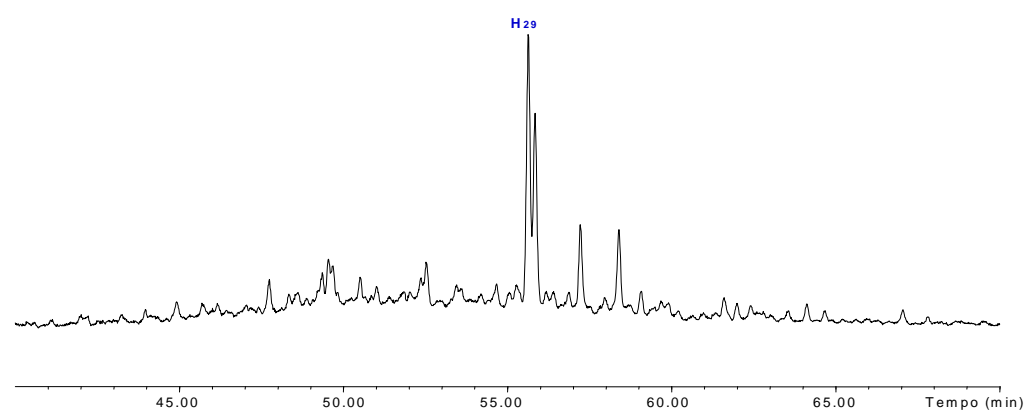
Terpanos

m/z 191



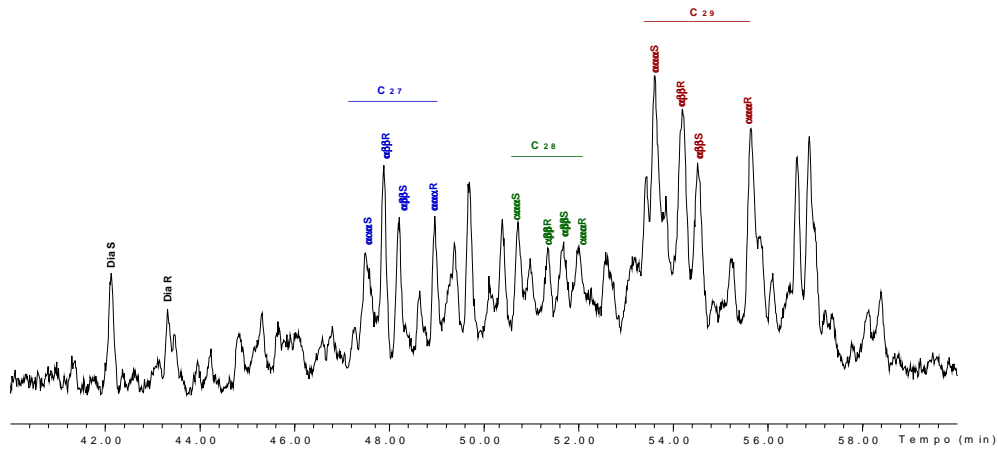
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



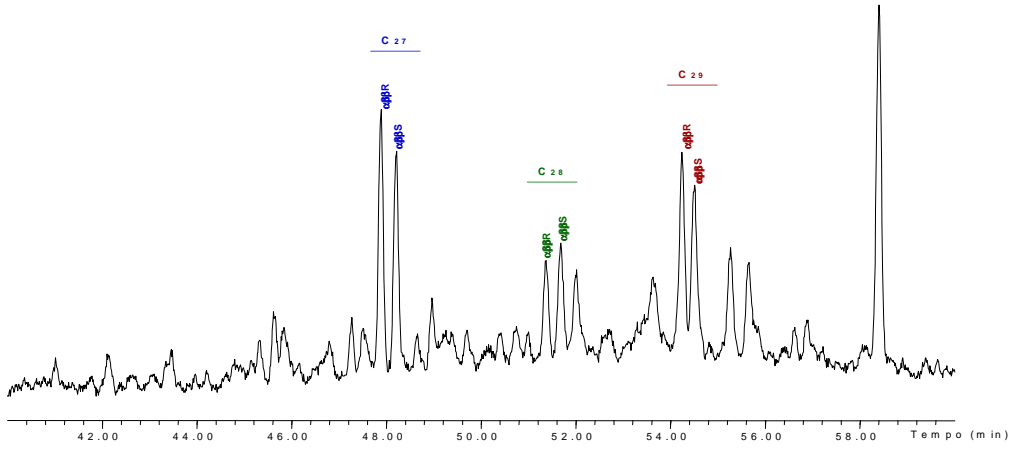
Esteranos

m/z 217



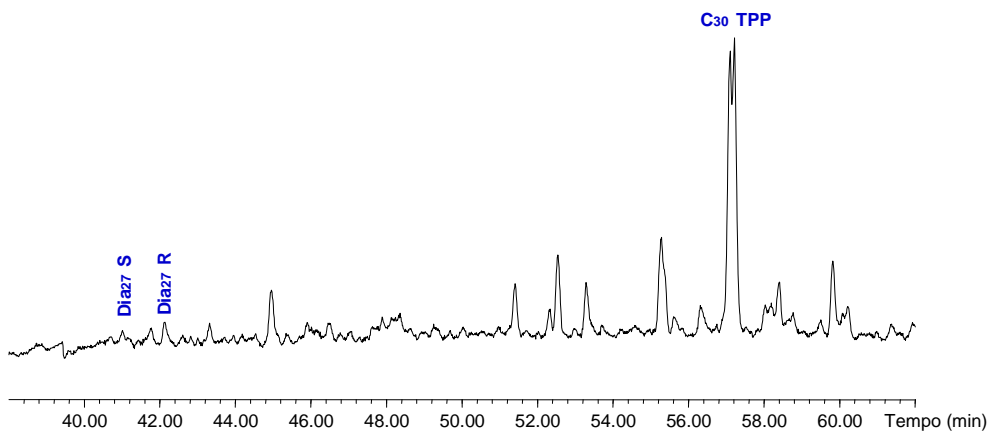
Esteranos

m/z 218



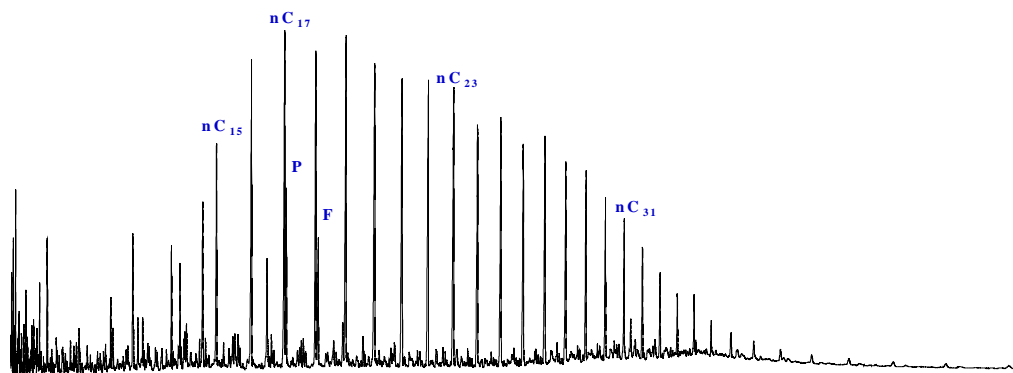
Diasteranos

m/z 259



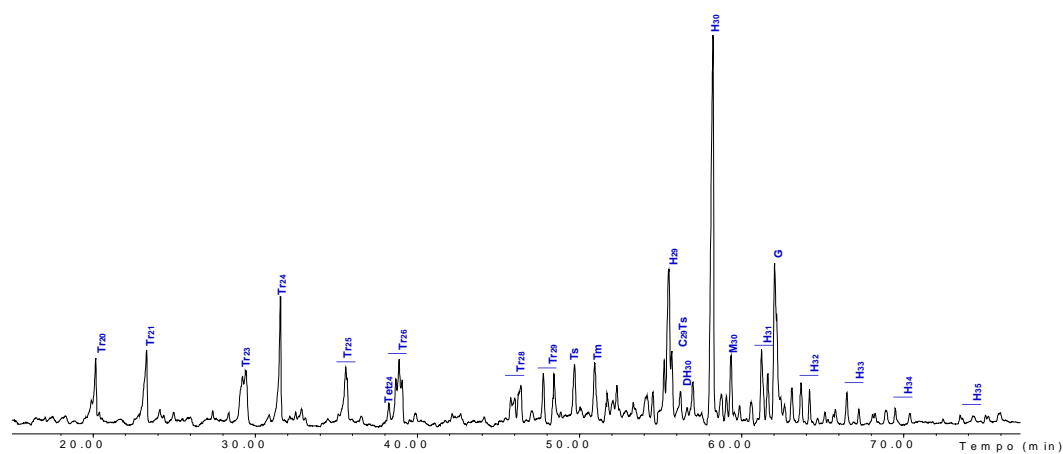
Amostra: CA-111

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



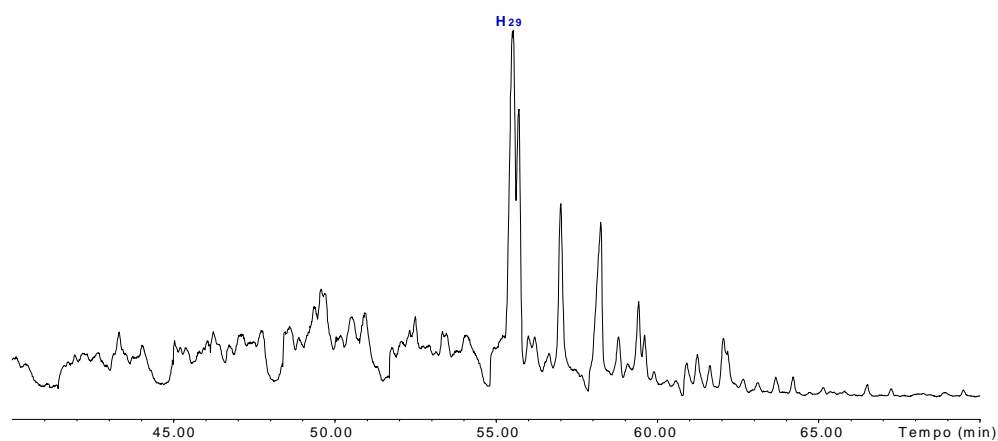
Terpanos

m/z 191



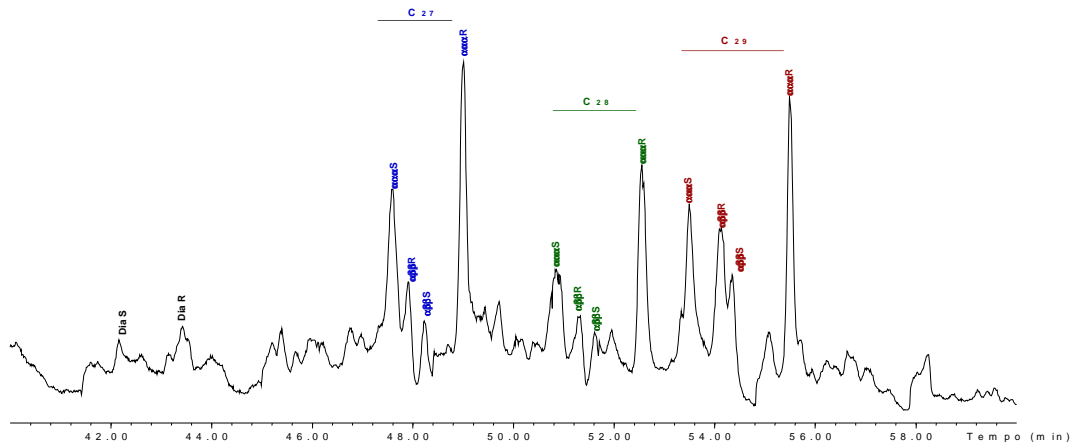
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



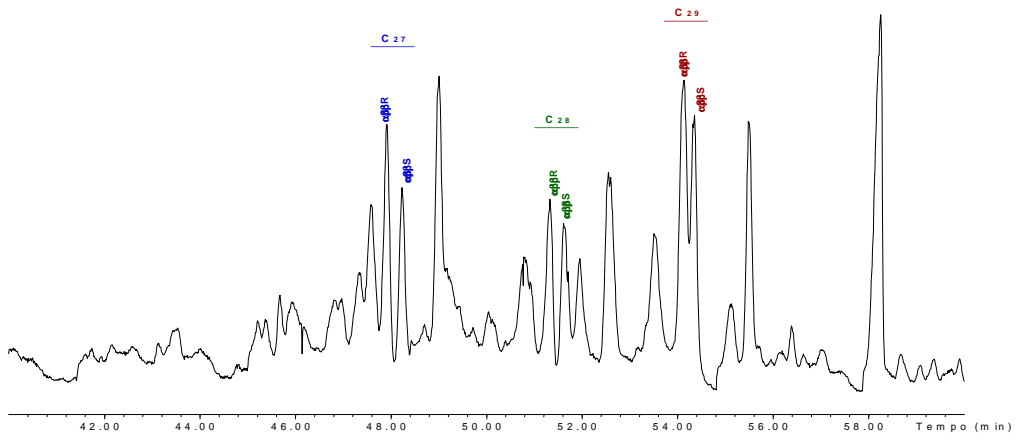
Esteranos

m/z 217



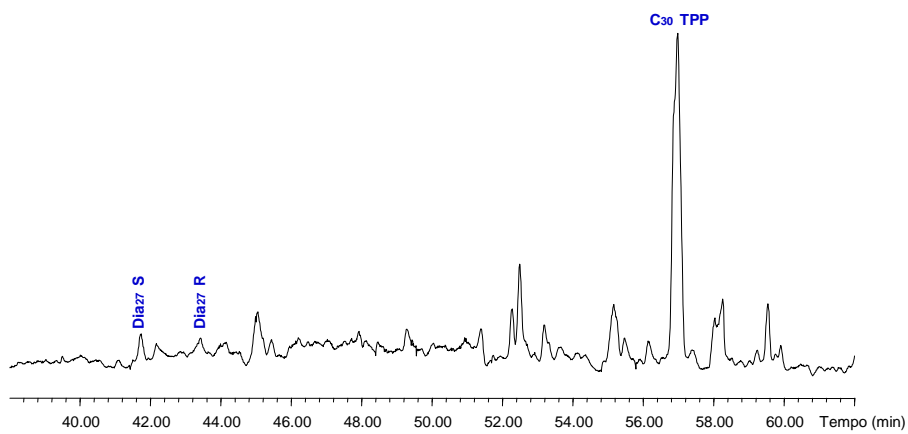
Esteranos

m/z 218



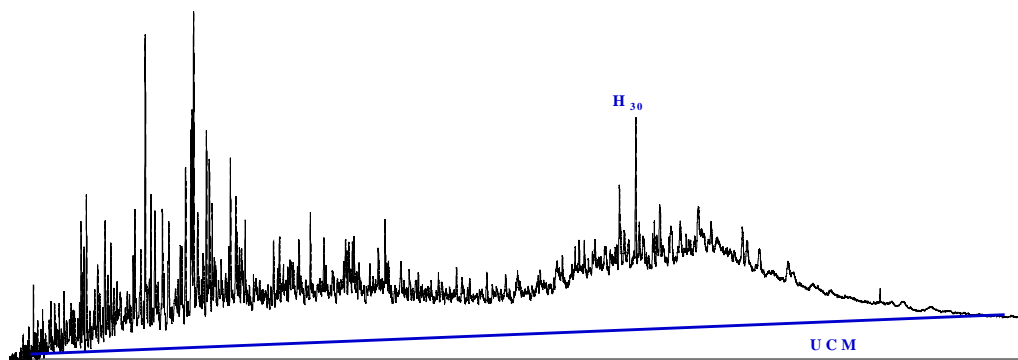
Diasteranos

m/z 259



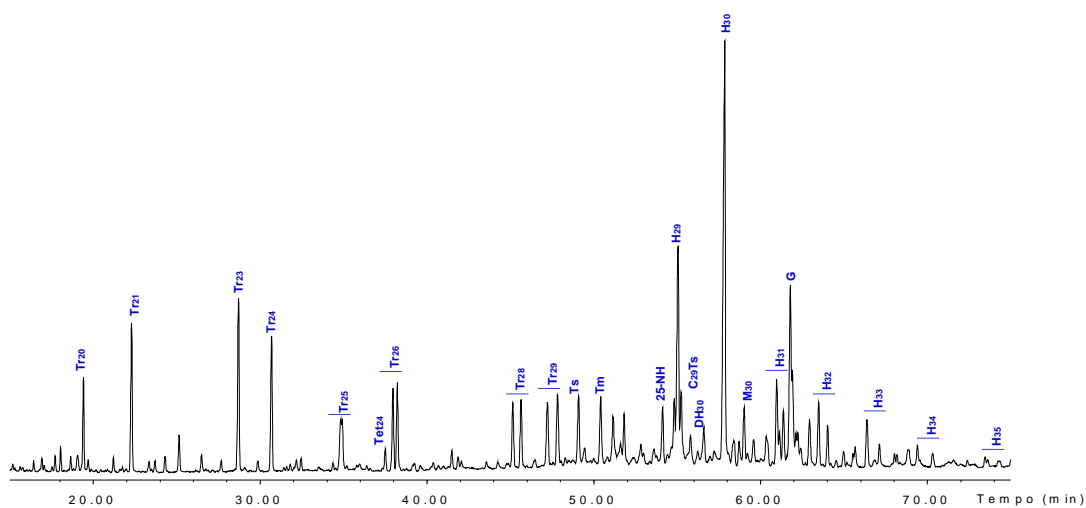
Amostra: CA-108

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



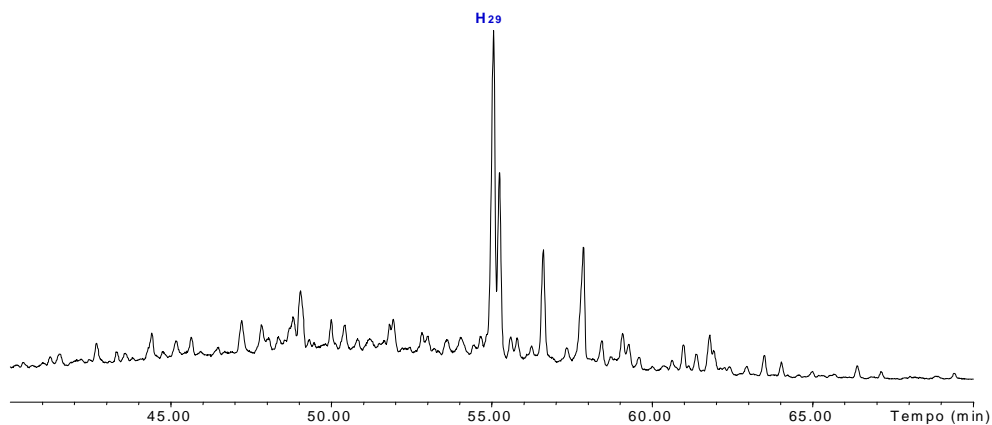
Terpanos

m/z 191



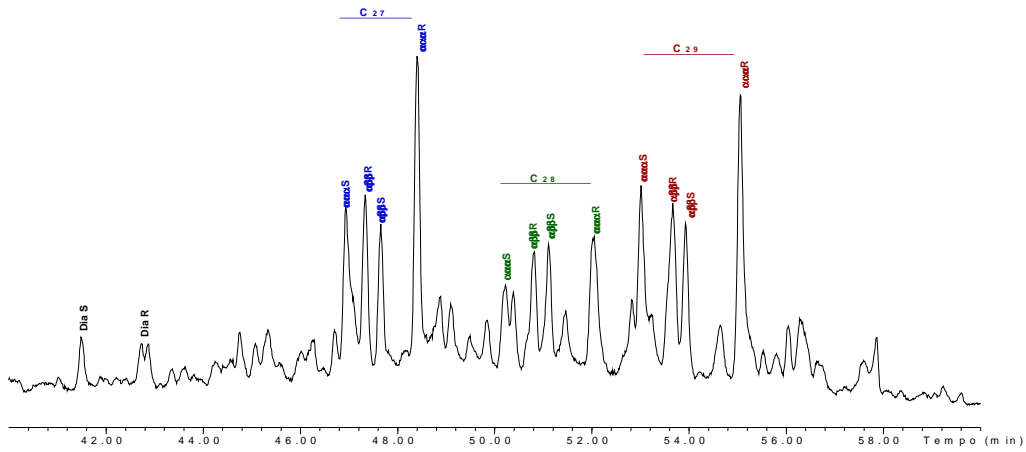
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



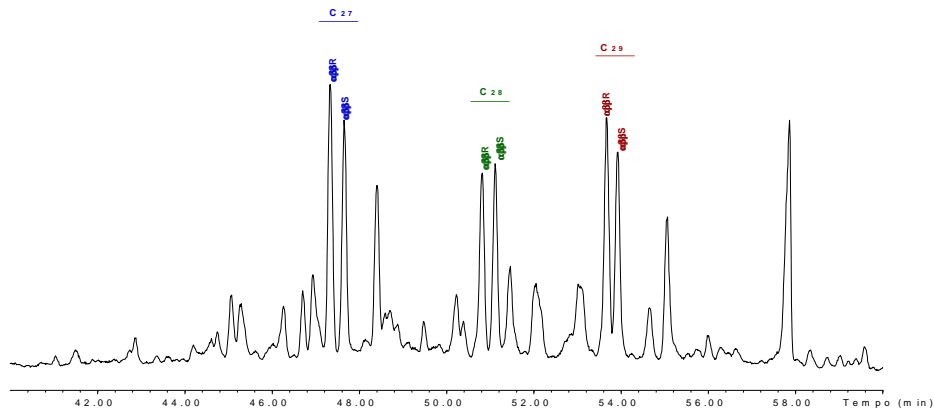
Esteranos

m/z 217



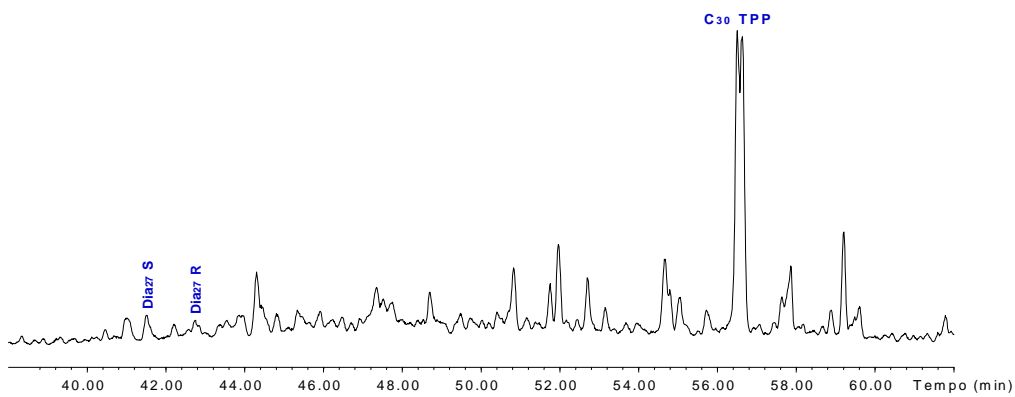
Esteranos

m/z 218



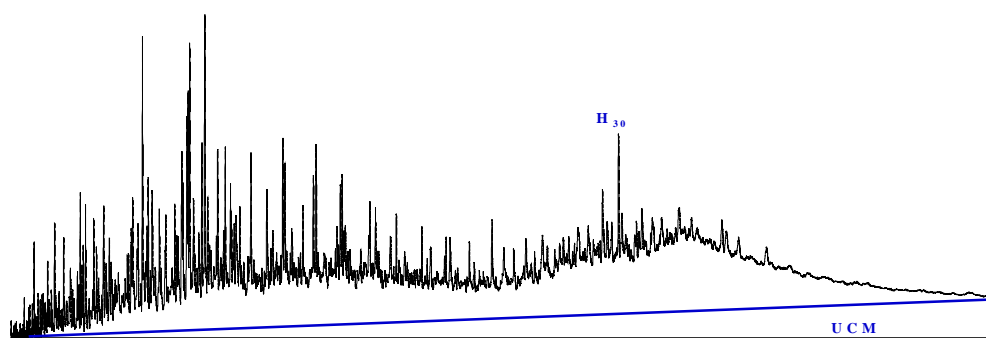
Diasteranos

m/z 259



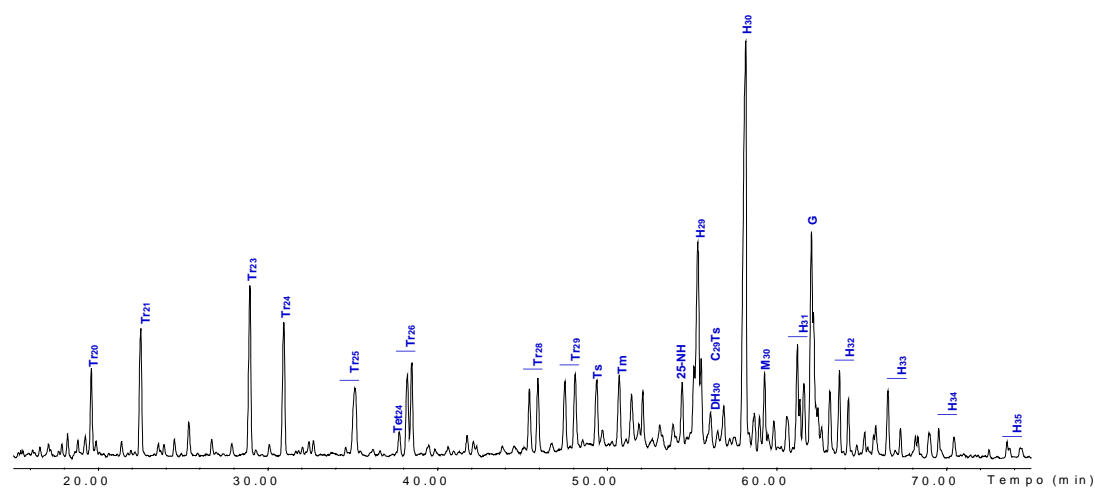
Amostra: CA-097

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



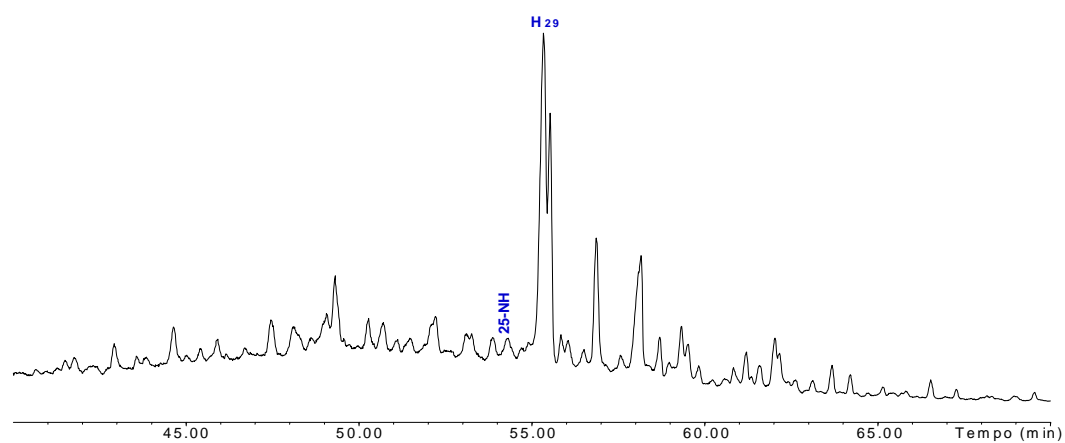
Terpanos

m/z 191



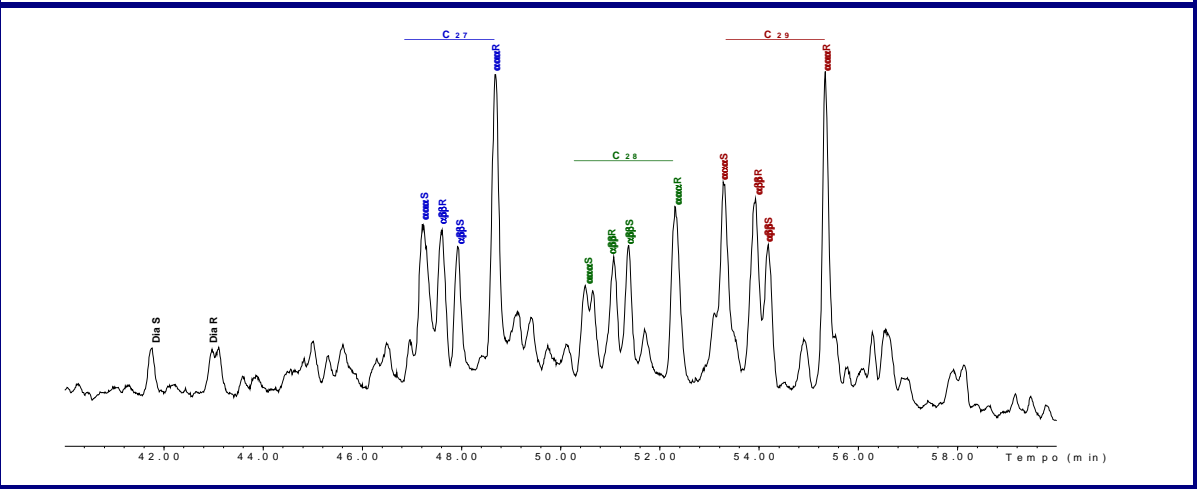
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



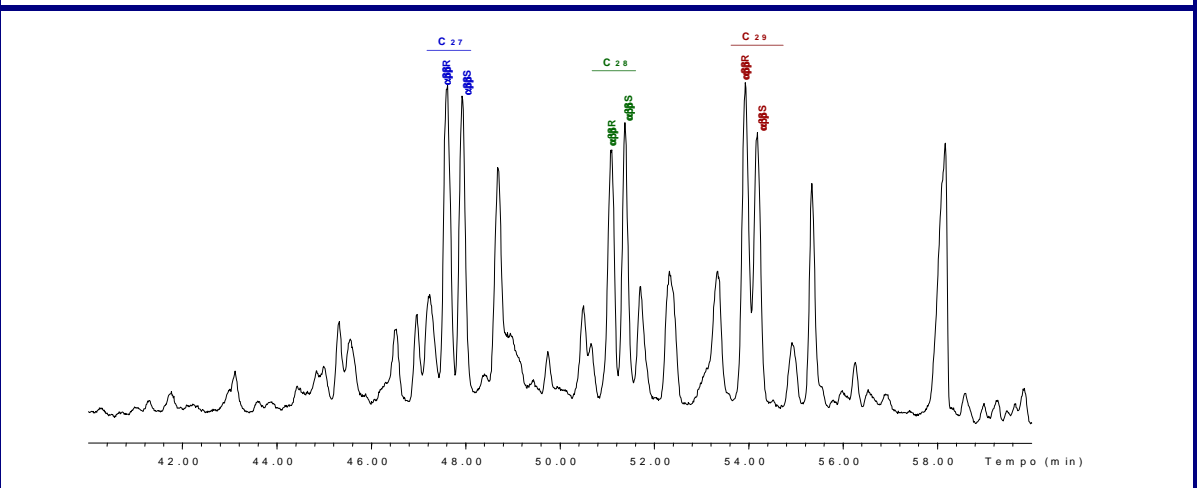
Esteranos

m/z 217



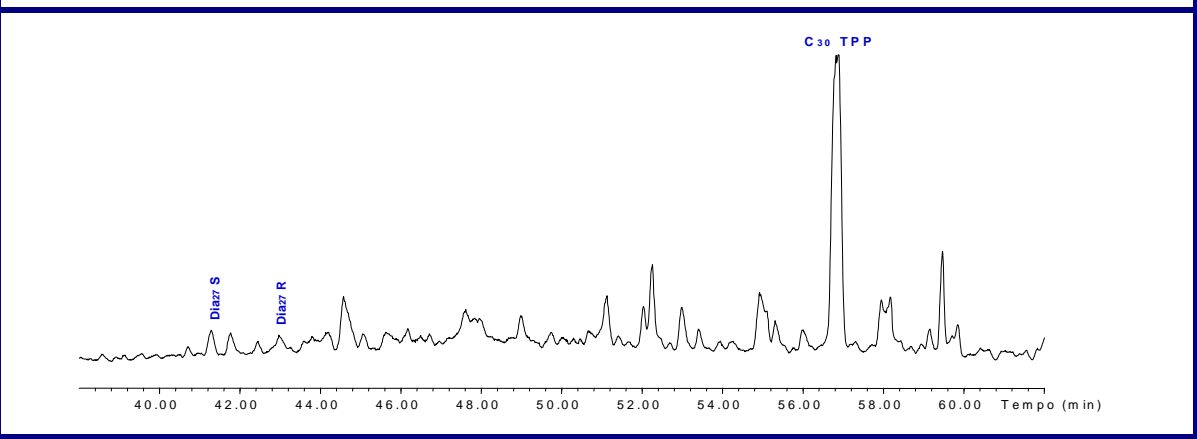
Esteranos

m/z 218



Diasteranos

m/z 259



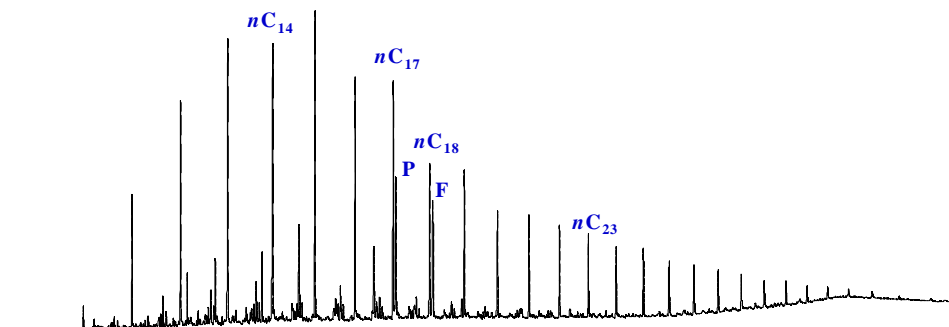
ANEXO 4

CROMATOGRAMAS

BACIA DE JEQUITINHONHA

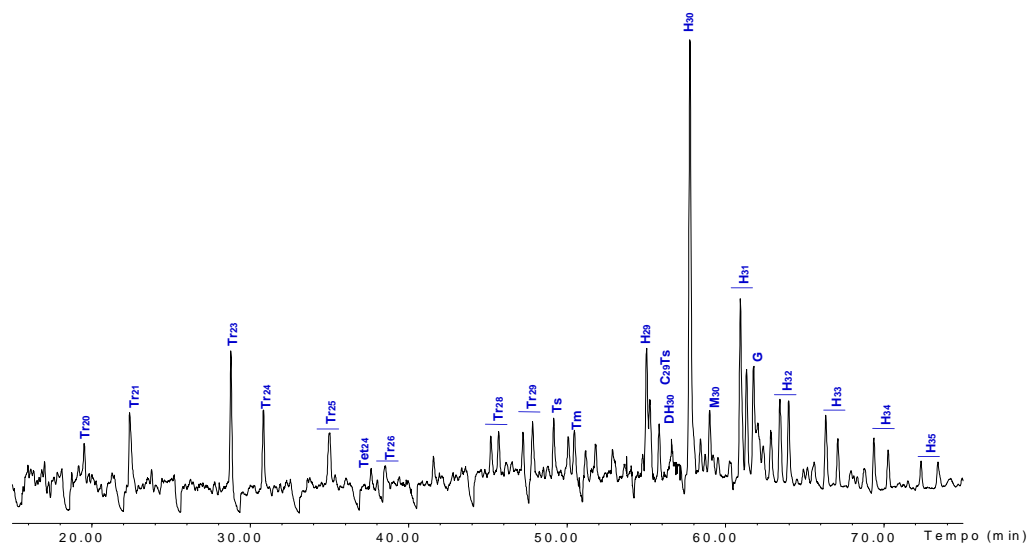
Amostra: J-371

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



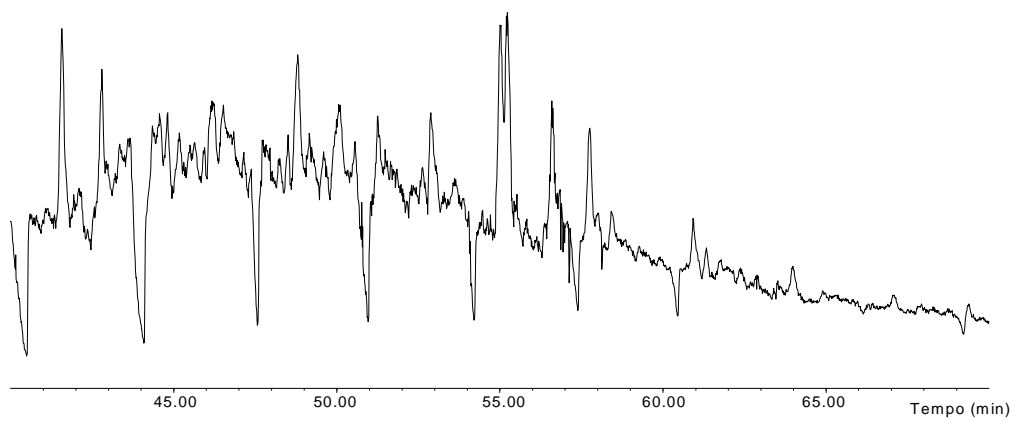
Terpanos

m/z 191



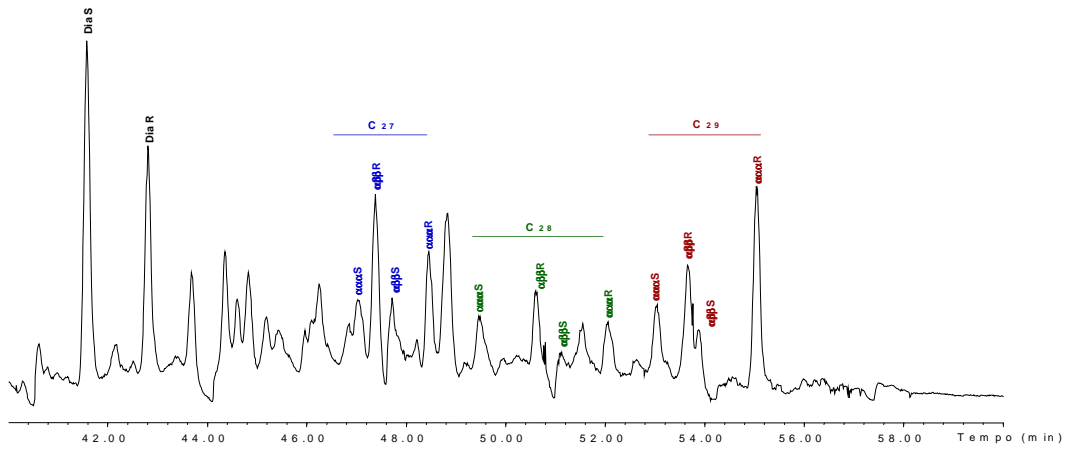
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



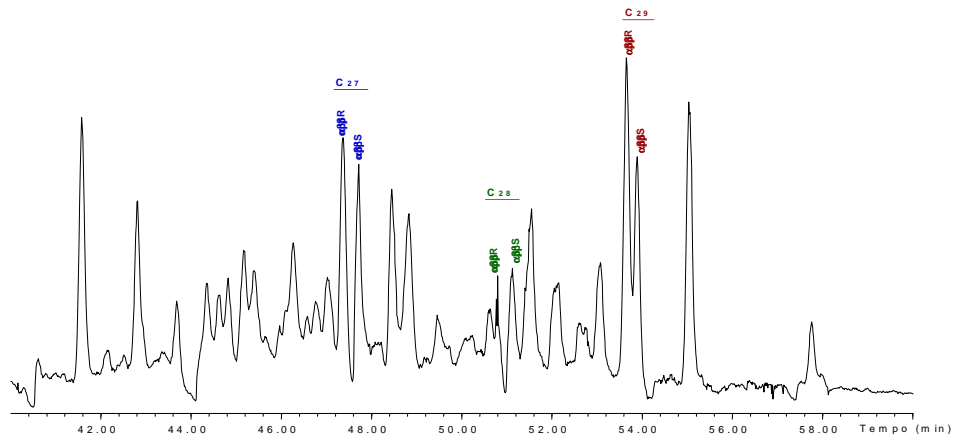
Esteranos

m/z 217



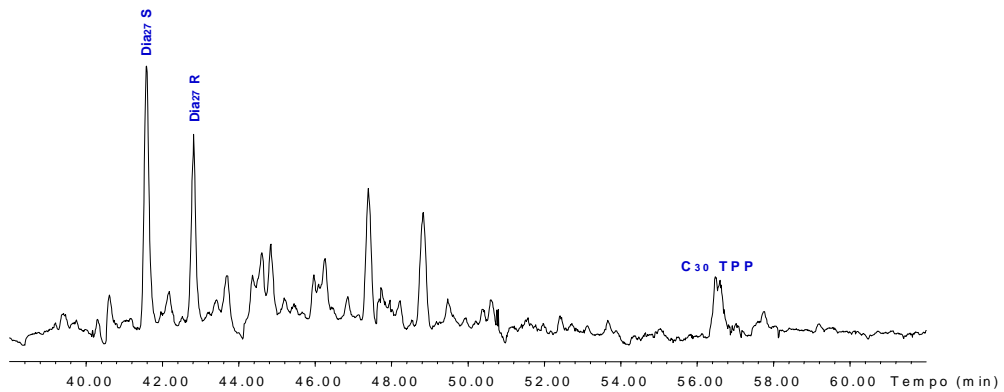
Esteranos

m/z 218



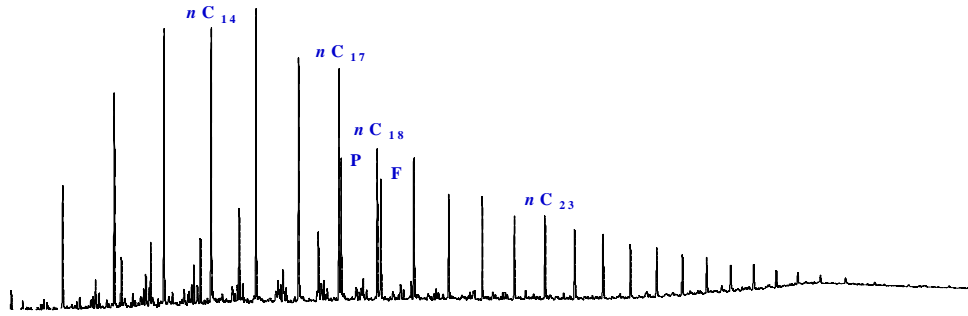
Diasteranos

m/z 259



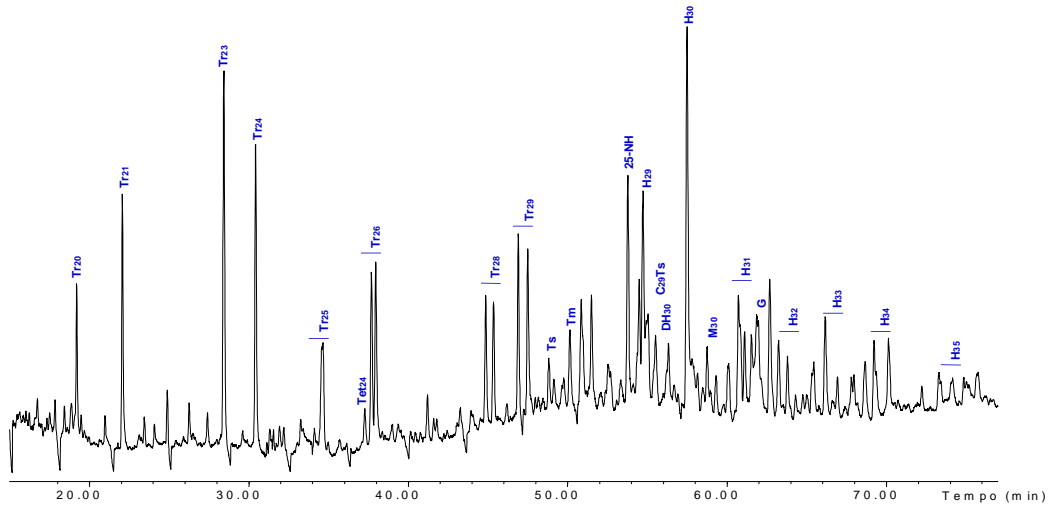
Amostra: J-491

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



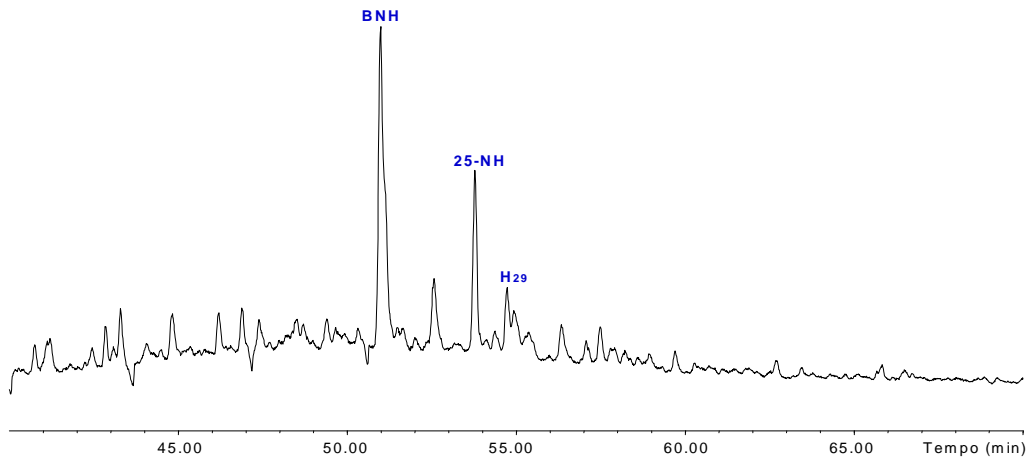
Terpanos

m/z 191



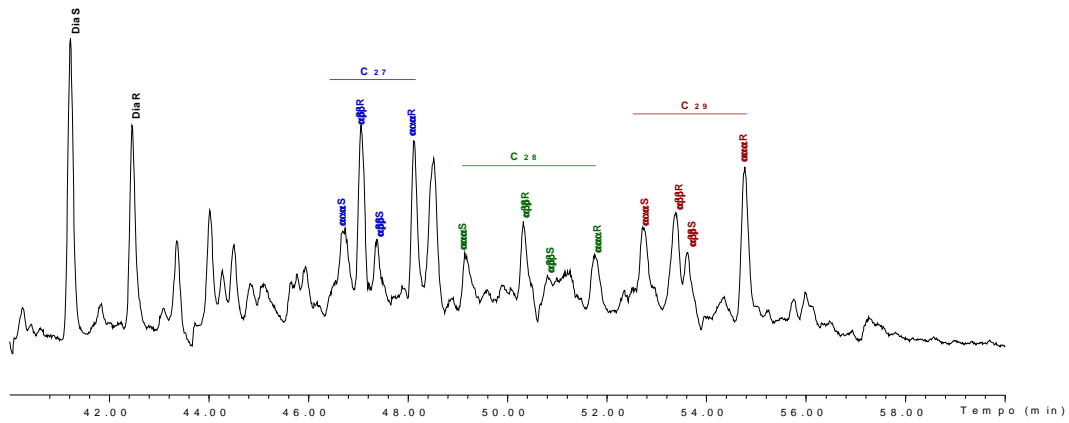
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



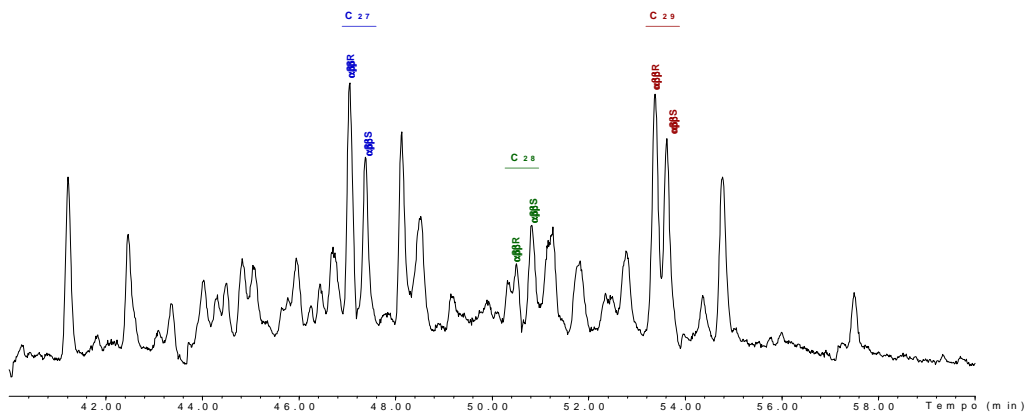
Esteranos

m/z 217



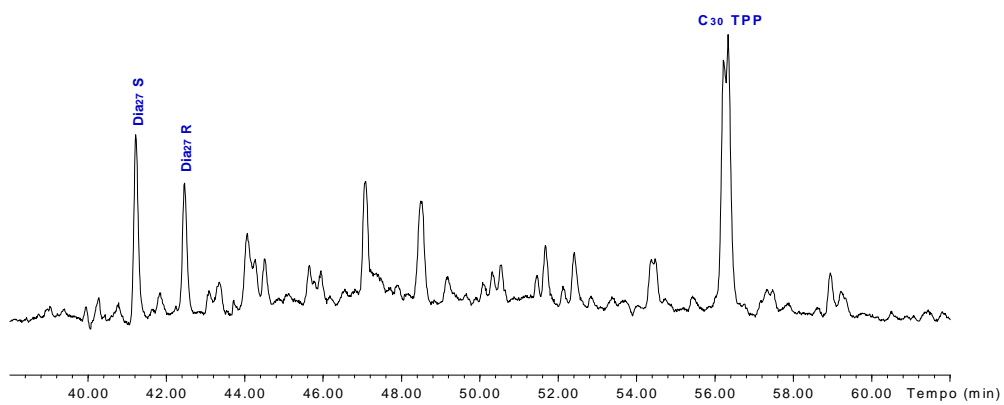
Esteranos

m/z 218



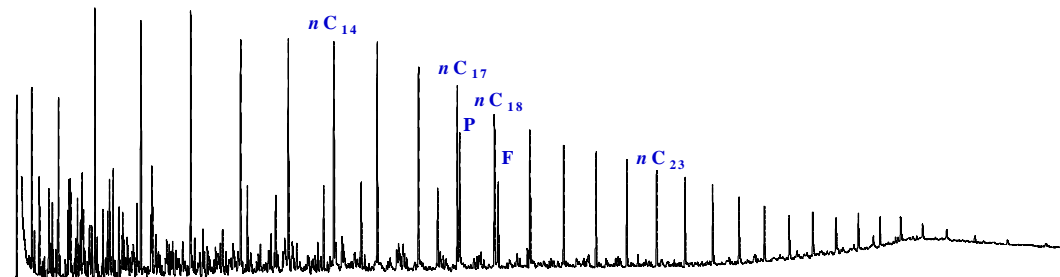
Diasteranos

m/z 259



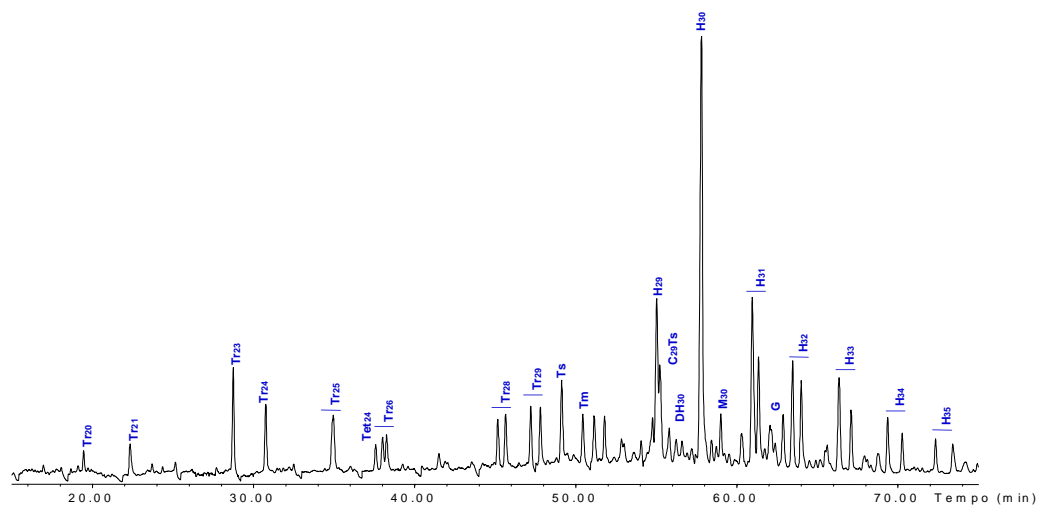
Amostra: J-121

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



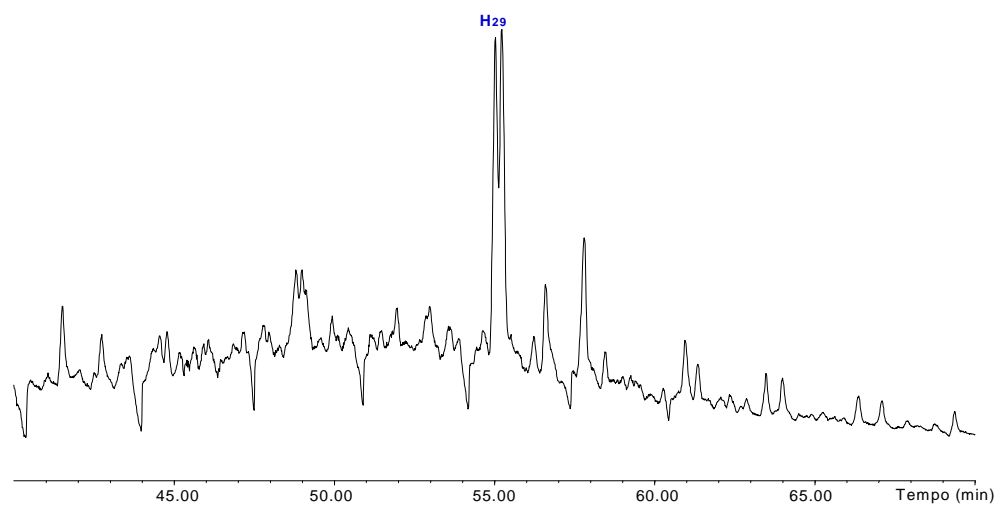
Terpanos

m/z 191



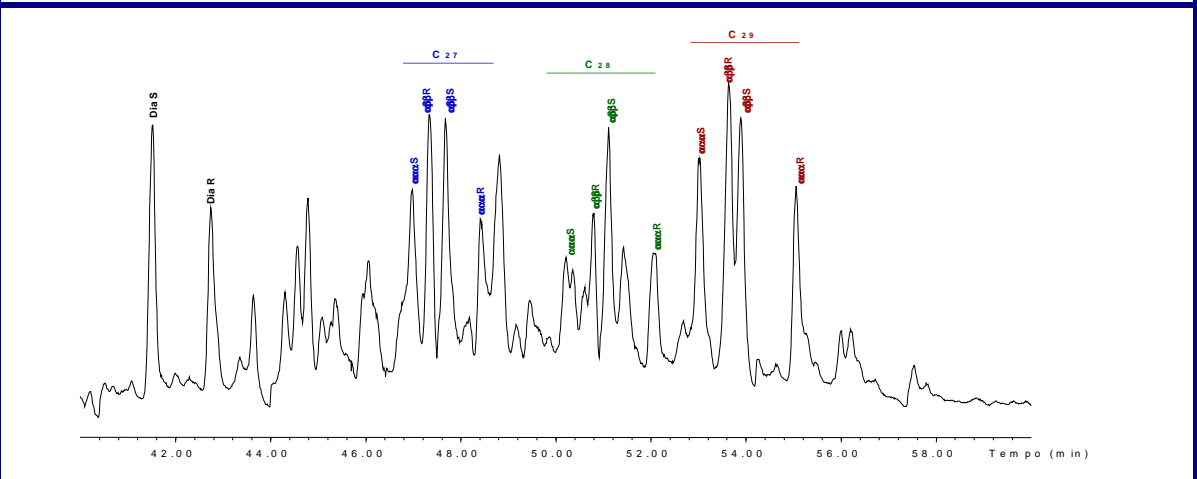
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



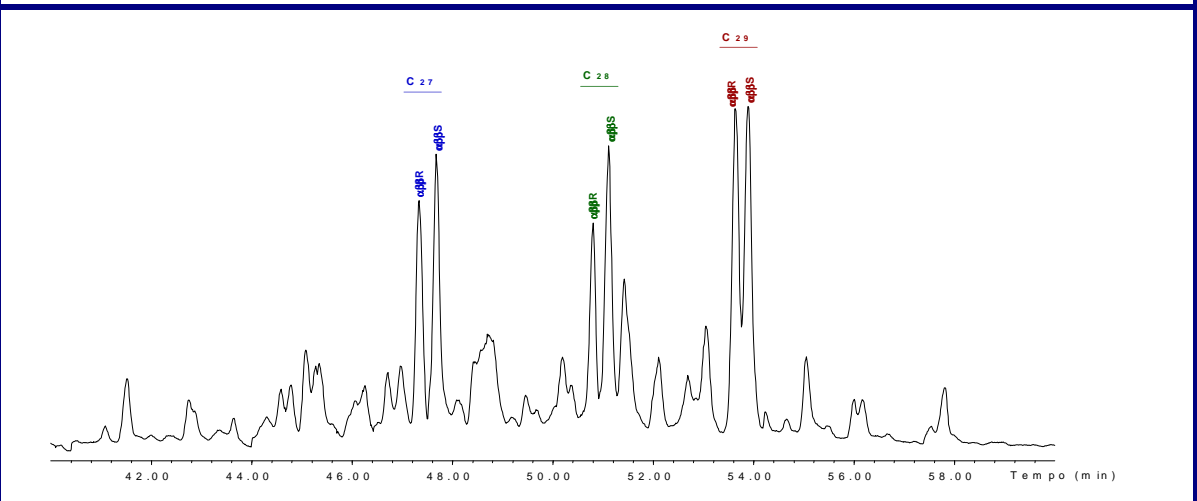
Esteranos

m/z 217



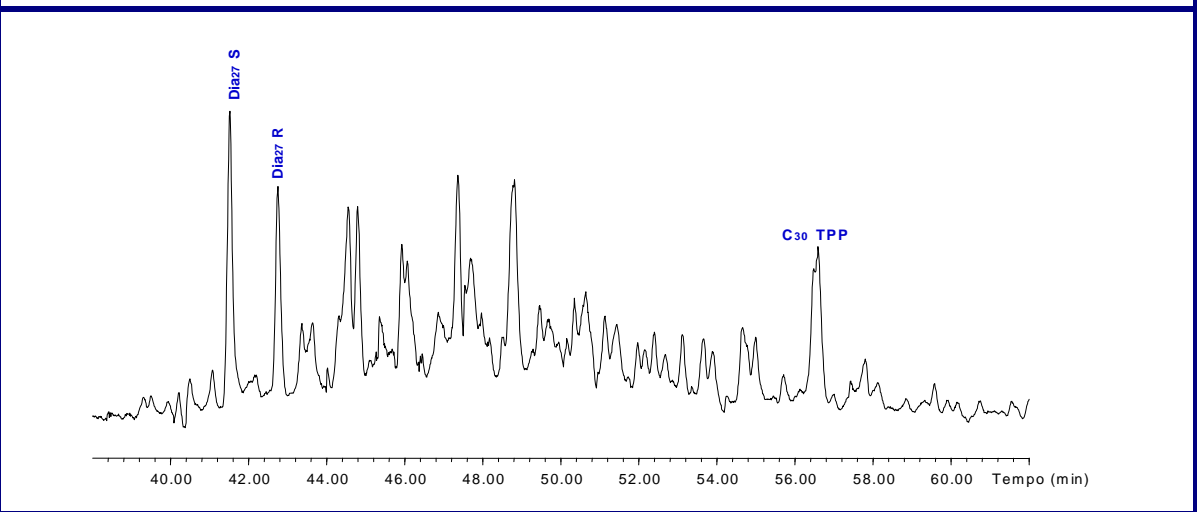
Esteranos

m/z 218



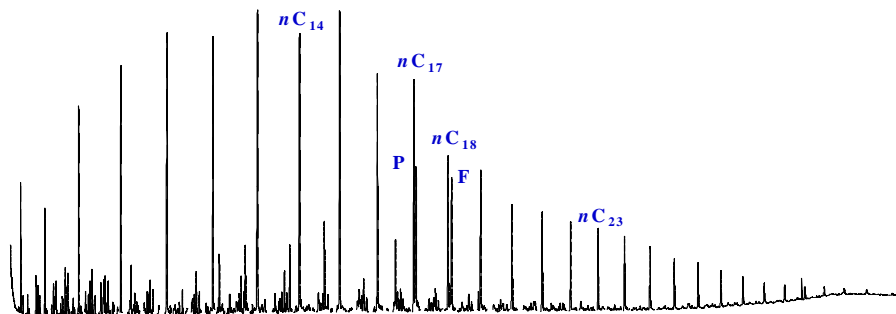
Diasteranos

m/z 259



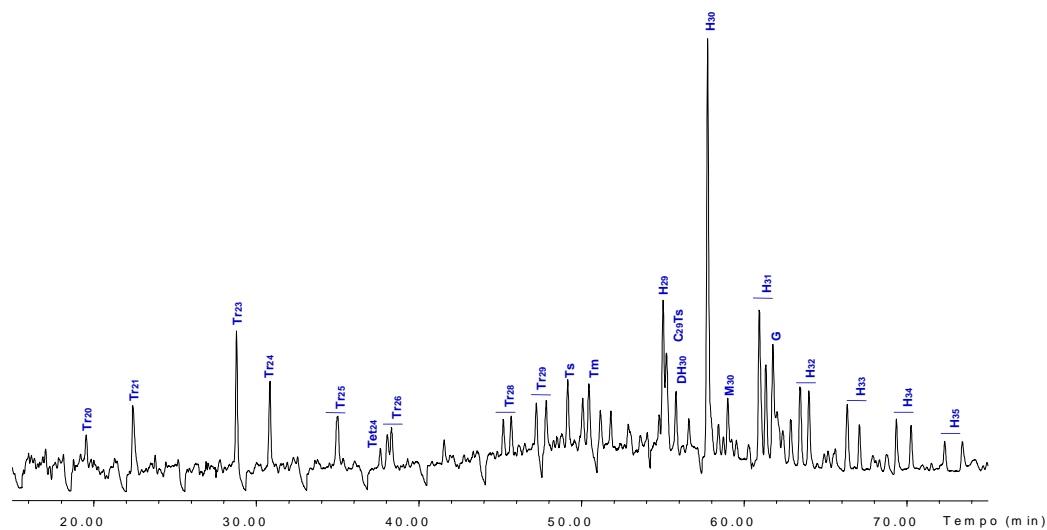
Amostra: J-374

Cromatografia Gasosa – Whole Oil



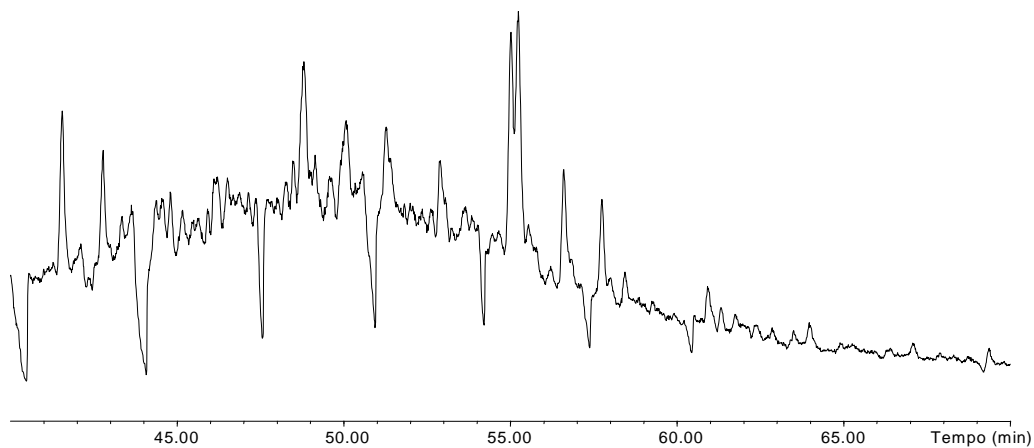
Terpanos

m/z 191



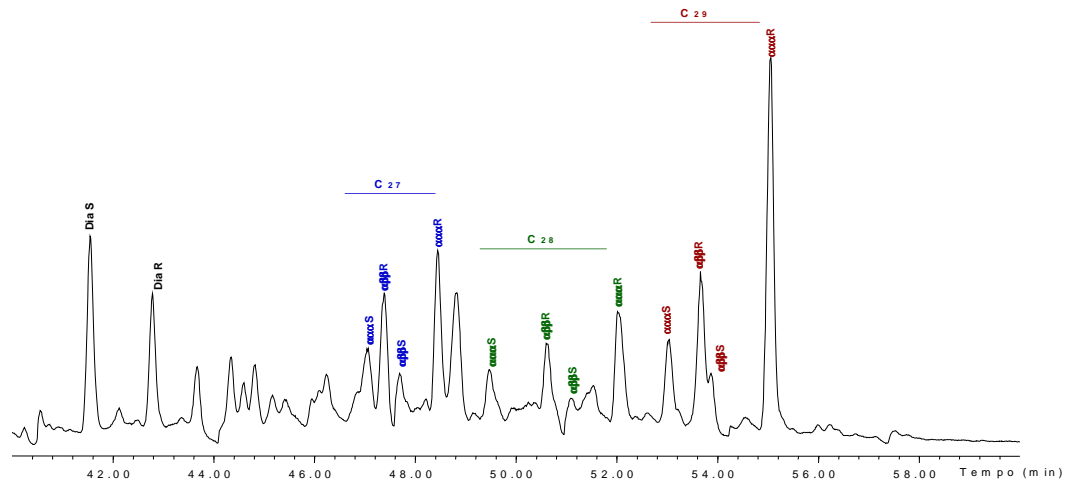
Terpanos Pentacíclicos Desmetilados

m/z 117



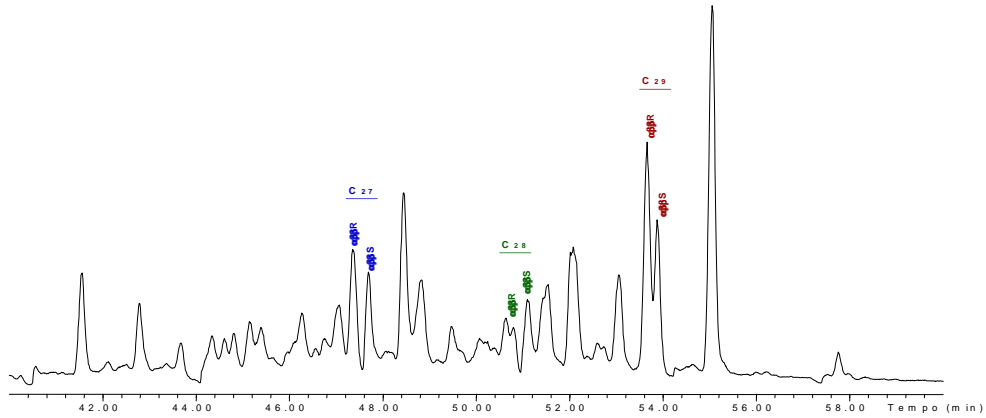
Esteranos

m/z 217



Esteranos

m/z 218



Diasteranos

m/z 259

