

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS BRASILEIROS
COM ÊNFASE NOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

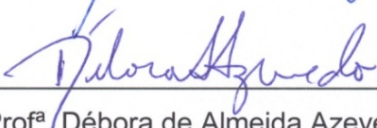
Jean Romei Heckmann

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.

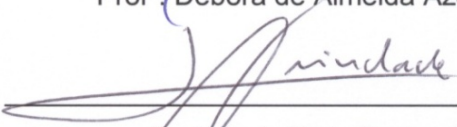
Aprovada por:



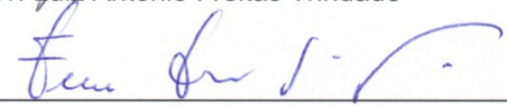
Prof. Alexandre Gonçalves Evsukoff, D.Sc.



Prof^a Débora de Almeida Azevedo, D.Sc.



Dr. Luiz Antônio Freitas Trindade



Dr. Félix Thadeu Teixeira Gonçalves

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MAIO DE 2008

HECKMANN, JEAN ROMEI

Avaliação geoquímica de óleos brasileiros
com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos
[Rio de Janeiro] 2008.

XVI, 183 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Civil, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Hidrocarbonetos Aromáticos
2. Biomarcadores
3. Origem
4. Evolução Térmica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico esta dissertação a três pessoas essenciais na minha vida: minha mãe Edla e
aos meus irmãos Jacques e Doriane.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer e oferecer meus sinceros votos de agradecimento:

A Deus, pelo conforto em todos os momentos difíceis. Sua presença foi, e será sempre imprescindível.

À minha mãe e irmãos pelo apoio incondicional, pela motivação e por me incentivar em momentos de angústia.

À Lu pelo apoio, motivação, e por depositar em mim muita perseverança.

Aos amigos Bia e Rique pelo total auxílio, força e ajuda indispensáveis para que o desenvolvimento deste trabalho fosse possível a concretizar.

Ao amigo Luiz Carlos da Silva Freitas por acreditar em meu potencial, estando presente em todo momento, com palavras de grande sabedoria que me motivaram e fizeram acreditar neste desafio.

Aos meus amigos, Michel, Kátia, Sylvia, Márcia, Marco Aurélio e Fábio pela força e sinceridade em todos momentos.

Ao Professor Luiz Landau pela dedicação em garantir um curso de destaque, infraestrutura, qualidade e para cada pessoa que compõe sua equipe no Laboratório de Métodos Computacionais em Engenharia (LAMCE).

Terno e grande agradecimento de coração a minha orientadora Débora A. Azevedo pela incondicional dedicação e pelas sinceras e importantes observações, que deram rumo ao trabalho desde os primeiros passos.

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, Thelmo (LABPEC), Jairo e Bete (Sec. de Pós-Graduação).

E todos aqueles que estiveram presentes de alguma forma na minha vida.

Aos membros da banca, Luiz Antônio Freitas Trindade, Félix Thadeu Teixeira Gonçalves e Alexandre Gonçalves Evsukoff.

Gostaria de agradecer àquelas 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.)

AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS BRASILEIROS
COM ÊNFASE NOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Jean Romei Heckmann

Maio/2008

Orientadores: Débora de Almeida Azevedo
Luiz Landau

Programa: Engenharia Civil

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos ainda pouco avaliados em estudos geoquímicos de óleos de bacias brasileiras. Por este motivo buscando um melhor entendimento geoquímico destes, o objetivo deste trabalho está baseado na análise e avaliação geoquímica de 26 óleos de quatro bacias sedimentares brasileiras: Camamu-Almada, Jequitinhonha, Sergipe-Alagoas e Santos. As frações dos hidrocarbonetos aromáticos foram analisadas por CG/EM. Os resultados obtidos também foram comparados com os anteriormente avaliados através das frações dos hidrocarbonetos saturados. Os parâmetros de maturação utilizando os 4- e 1-metildibenzotiofenos e trimetil-dibenzotiofenos foram os que apresentaram os melhores resultados. Por esta correlação, as amostras foram agrupadas por sua origem e grau de maturação na seguinte ordem: Óleos de Santos mais evoluído termicamente dentre todos, seguidos pelos óleos de Sergipe-Alagoas, Jequitinhonha e por último os óleos de Camamu-Almada. Estes resultados também apresentam boa correlação com os parâmetros de maturação dos C_{29} esteranos das frações dos hidrocarbonetos saturados. Entretanto, para duas das amostras (NAB0006 e SES044) foram ainda melhores, pois estas puderam ser classificadas quanto à maturação, o que não foi possível através dos parâmetros de maturação dos hidrocarbonetos saturados na qual se encontravam demasiadamente craqueadas. A análise da fração dos hidrocarbonetos aromáticos foi relevante para as amostras em estudo pois permitiu um refino e melhor avaliação da maturação térmica dos mesmos.

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

GEOCHEMICAL EVALUATION OF BRASILIANS OILS WITH EMPHASIS
AROMATIC HYDROCARBONS

Jean Romei Heckmann

May/2008

Advisers: Débora de Almeida Azevedo

Luiz Landau

Department: Civil Engineering

Aromatic compounds are still poorly evaluated in geochemical studies from Brazil sedimentary basins. For this reason, looking for a better understanding of geochemistry, the objective of this work is the analyze and evaluation of 26 oil samples of four Brazilian sedimentary basins: Camamu-Almada, Jequitinhonha, Sergipe-Alagoas and Santos. Aromatic hydrocarbon fractions have been analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The results were also compared with previously evaluated saturated hydrocarbons. Maturation parameters using the 4- and 1-methyldibenzothiophenes and trimethyldibenzothiophenes (peaks 3/5) were those that had the best results. For this correlation, the samples were grouped by origin and maturity degree in the following order: Santos thermally more mature among all, followed by Sergipe-Alagoas, Jequitinhonha and finally by last Camamu-Almada samples. Results also showed good correlation with the maturation parameters of C_{29} esteranes. However, data of two of the samples (NAB0006 and SES044) were even better, because they could be classified by maturation. It was not possible by the saturated hydrocarbon fractions that were too cracked. The analysis of the aromatic hydrocarbon fractions was relevant for the samples under study since refining allows a better evaluation of maturity.

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivo	1
2.0	GEOQUÍMICA DOS BIOMARCADORES	3
2.1	Composição e Formação do Petróleo	3
2.2	Hidrocarbonetos Saturados	5
2.3	Hidrocarbonetos Naftênicos	5
2.4	Hidrocarbonetos Aromáticos	6
2.5	Resinas e Asfaltenos	6
2.6	Biomarcadores	7
2.6.1	Introdução	7
2.6.2	Principais informações fornecidas pelos biomarcadores	8
2.6.3	Biomarcadores da Fração de Hidrocarbonetos Saturados	9
2.6.3.1	Isoprenóides acíclicos	9
2.6.3.2	Esteranos	10
2.6.3.2.1	Metilesteranos	10
2.6.4	Biomarcadores da Fração de Hidrocarbonetos Aromáticos	11
2.6.4.1	Esteróides aromáticos	12
2.6.4.2	Esteróides monoaromáticos no anel C (MA)	12
2.6.4.3	Esteróides triaromáticos (TA)	13
2.7	Outros Hidrocarbonetos de Interesse Geoquímico	17
2.7.1	Hidrocarbonetos aromáticos de interesse geoquímico	17
2.7.1.1	Naftaleno e alquilnaftalenos	17
2.7.1.2	Fenantreno e alquilfenantrenos	19
2.7.1.3	Compostos aromáticos sulfurados (CAS)	21
2.7.1.3.1	Benzotiofenos e alquilderivados	22
3.0	CONTEXTO GEOLÓGICO-GEOQUÍMICO DAS BACIAS SEDIMENTARES DA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA	25
3.1	Bacia de Camamu-Almada	27
3.2	Bacia de Jequitinhonha	30
3.3	Bacia de Sergipe-Alagoas	33
3.4	Bacia de Santos	37
3.5	Biomarcadores em bacias sedimentares brasileiras	39
3.5.1	Rochas geradoras lacustres de água doce	39

3.5.2	Rochas geradoras lacustres salinas	40
3.5.3	Rochas geradoras marinho evaporíticas	41
3.5.4	Rochas geradoras marinho carbonáticas	41
3.5.5	Rochas geradoras marinho deltáicas	42
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Reagentes e vidraria	44
4.2	Fundamentos dos Métodos Cromatográficos de Análise	44
4.2.1	Introdução	44
4.2.2	Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em Coluna)	45
4.2.3	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)	46
4.3	Fracionamento dos óleos	47
4.4	Determinação SARA	48
4.5	Análise por cromatografia gasosa (CG)	48
4.6	Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM)	49
4.6.1	Condições de análise para hidrocarbonetos saturados	49
4.6.2	Condições de análise para hidrocarbonetos aromáticos	49
4.7	Análise estatística	50
4.7.1	Análise estatística multivariada	50
4.7.1.1	Análise de agrupamento hierárquico (HCA)	50
5.0	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	52
5.1	Amostras	52
5.2	Cromatografia Líquida	53
5.3	Caracterização da fração dos hidrocarbonetos aromáticos por CG-EM	56
6.0	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	71
6.1	Ambiente Depositional	71
6.1.1	Análise Multivariada de Agrupamento Hierárquico (HCA)	76
6.2	Evolução Térmica	84
6.2.1	Análise Multivariada de Agrupamento Hierárquico (HCA)	99
7.0	CONCLUSÕES	108
8.0	RECOMENDAÇÕES	109
9.0	REFERÊNCIAS	110
10.0	ANEXOS	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Evolução da matéria orgânica durante e depois da sedimentação (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).	4
Figura 2	Origem diagenética do pristano e fitano derivado do fitol (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).	9
Figura 3	Aromatização de esteranos em óleos e sedimentos, mostrando a fragmentação característica de esteranos, esteróides monoaromáticos e triaromáticos obtida no espectrômetro de massas.	12
Figura 4	Estruturas de esteróides aromáticos regulares, $5\beta,10\beta(\text{CH}_3)$ e esteróides rearranjados, $5\beta(\text{CH}_3),10\beta$.	13
Figura 5	Estrutura de esteróides triaromáticos.	14
Figura 6	Conversão do grupo II de esteróides monoaromáticos por quebra da cadeia lateral durante a evolução térmica (PETERS <i>et al.</i> , 2005).	15
Figura 7	Conversão do grupo II para o grupo I de esteróides triaromáticos por quebra da cadeia lateral durante a evolução térmica (PETERS <i>et al.</i> , 2005).	16
Figura 8	Conversão de C_{29} (MA) em C_{28} (TA), durante a evolução térmica. Perda do grupamento metila em C-10, da mesma maneira que o centro assimétrico em C-5 durante a evolução térmica.	17
Figura 9	Estrutura do naftaleno com as indicações das posições α e β e numeração dos carbonos.	18
Figura 10	Estrutura do fenantreno, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, com a indicação das posições α e β e numeração dos carbonos.	20
Figura 11	Estruturas do benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT).	22
Figura 12	Estruturas do metildibenzotiofenos: (a) 1-MDBT e (b) 4-MDBT.	23
Figura 13	Mapa de localização das bacias da margem continental brasileira (MELLO <i>et al.</i> , 1988b, <i>apud</i> WIEDEMANN, 2006).	26
Figura 14	Seção geológica esquemática generalizada das bacias da margem continental brasileira mostrando a estratigrafia e os estágios evolutivos (<i>pré-rift</i> , <i>rift</i> , <i>transicional</i> e <i>drift</i>) (MELLO <i>et al.</i> , 1988a, <i>apud</i> WIEDEMANN, 2006).	27
Figura 15	Carta estratigráfica da bacia de Camamu (www.anp.gov.br).	28
Figura 16	Carta estratigráfica da bacia de Almada (www.anp.gov.br).	29
Figura 17	Coluna estratigráfica da bacia de Jequitinhonha (www.anp.gov.br).	31

Figura 18	Localização dos poços nas bacias de Camamu-Almada e Localização dos poços nas bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha (ARAÚJO, 2007)	32
Figura 19	Coluna estratigráfica da bacia de Sergipe (www.anp.gov.br).	34
Figura 20	Coluna estratigráfica da bacia de Alagoas (www.anp.gov.br).	35
Figura 21	Localização dos poços na bacia de Sergipe-Alagoas (Google Earth).	36
Figura 22	Coluna estratigráfica da bacia de Santos (www.anp.gov.br).	38
Figura 23	Fluxograma do procedimento analítico submetido às amostras de óleo.	48
Figura 24	Diagrama ternário das proporções de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas e asfaltenos para as amostras estudadas (SARA).	55
Figura 25	Cromatograma de massas do íon m/z 253, demonstrando a distribuição dos esteróides monoaromáticos, para a amostra 3BAS0049 (JE).	61
Figura 26	Cromatograma de massas do íon m/z 231, demonstrando a distribuição dos esteróides triaromáticos, para a amostra 1 BAS0121 TFR-01A (JE).	62
Figura 27	Cromatogramas de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184, demonstrando a distribuição do naftaleno e alquilderivados, para a amostra 1BAS0037 TFR-01 (JE).	63
Figura 28	Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192, demonstrando a distribuição do fenantreno e metil-fenantrenos, para a amostra 1 FVB0002 SE (SE).	64
Figura 29	Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226, demonstrando a distribuição do metil-, dimetil- e trimetil-dibenzotiofenos, para a amostra 3 BAS0099 (CA).	65
Figura 30	Diagrama ternário das % C_{27} , % C_{28} e % C_{29} dos esteróides monoaromáticos, dos óleos estudados.	73
Figura 31	Correlação dos parâmetros de origem Pri/Fit x MDR, dos óleos estudados.	74
Figura 32	Correlação dos parâmetros de origem Hop/Est x RMD, dos óleos estudados.	75
Figura 33	Dendrograma das bacias referente aos parâmetros de origem.	76
Figura 34	Dendrograma das amostras de óleo referente aos parâmetros de origem.	77
Figura 35	Parâmetros de maturação %Ro _{Eq} x MNR, dos óleos estudados.	87

Figura 36	Parâmetros de maturação RMN x RDMN, dos óleos estudados.	88
Figura 37	Parâmetros de maturação RDMN x RTMN, dos óleos estudados.	89
Figura 38	Parâmetros de maturação RTMN x RTeMN, dos óleos estudados.	90
Figura 39	Distribuições típicas dos isômeros TMN e TeMN para óleos de baixa, média e alta evolução térmica, baseados em ALEXANDER <i>et al.</i> (1984) e VAN AARSEN <i>et al.</i> (1999).	91
Figura 40	Estruturas do metildibenzotiofenos: (a) 1-MDBT e (b) 4-MDBT.	92
Figura 41	Parâmetros de maturação RMD x RMD4-1, dos óleos estudados.	93
Figura 42	Parâmetros de maturação RMD4-1 x RDMDBT2,4-/1,4-, dos óleos estudados.	94
Figura 43	Parâmetros de maturação RMD4-1 x RDMDBT4,6-/1,4-, dos óleos estudados.	94
Figura 44	Parâmetros de maturação RMD4-1 x RTMDBT PICO 3/5, referente as amostras analisadas.	95
Figura 45	Parâmetros de maturação RMD4-1 x $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R), referente as amostras analisadas.	97
Figura 46	Parâmetros de maturação RMD4-1 x $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$, referente as amostras analisadas.	98
Figura 47	Dendrograma das bacias referente aos parâmetros de evolução térmica.	99
Figura 48	Dendrograma das amostras de óleo referente aos parâmetros de evolução térmica.	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Dados dos parâmetros de biomarcadores saturados para os diferentes ambientes deposicionais das bacias da margem continental brasileira (MELLO <i>et al.</i> , 1988a).	40
Tabela 2	Dados dos parâmetros das bacias de origem, códigos das amostras e profundidades (metros).	43
Tabela 3	Principais fragmentos de íons de alguns compostos aromáticos (PHILP, 1985; CHAKHMAKHCHEV <i>et al.</i> , 1995; REQUEJO <i>et al.</i> , 1996; CHAKHMAKHCHEV <i>et al.</i> , 1997; HUANG <i>et al.</i> , 2004).	50
Tabela 4	Correlação das amostras escolhidas e a bacia correspondente.	52
Tabela 5	Quantidade percentual, em peso, das frações de: hidrocarbonetos saturados (SAT), hidrocarbonetos aromáticos (ARO) e resinas e asfaltenos (NSO) nas amostras de óleo em estudo, conforme dissertações e teses: JESUINO (2005); WIEDEMANN (2006); TAMANQUEIRA (2006) e ARAÚJO (2007).	54
Tabela 6	Identificação dos biomarcadores aromáticos referente ao íon <i>m/z</i> 253.	58
Tabela 7	Identificação dos biomarcadores aromáticos referente ao íon <i>m/z</i> 231.	58
Tabela 8	Identificação do naftaleno e alquilderivados referente aos íons <i>m/z</i> 128 (naftaleno), 142 (metilnaftalenos), 156 (dimetilnaftalenos), 170 (trimetilnaftalenos), e 184 (tetrametilnaftalenos).	59
Tabela 9	Identificação do fenantreno e alquilderivados referente aos íons <i>m/z</i> 178 (fenantreno) e 192 (metilfenantrenos).	59
Tabela 10	Identificação dos alquildibenzotiofenos referente aos íons <i>m/z</i> 198 (metildibenzotiofenos), 212 (dimetildibenzotiofenos) e 226 (trimetildibenzotiofenos).	60
Tabela 11	Razões das frações dos hidrocarbonetos aromáticos para as amostras analisadas.	66
Tabela 12	Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais dos óleos estudados.	72
Tabela 13	Parâmetros das amostras estudados do Grupo I.	79
Tabela 14	Parâmetros das amostras estudados do Grupo II.	81
Tabela 15	Parâmetros das amostras estudadas do Grupo III.	83
Tabela 16	Valores dos parâmetros dependentes da evolução térmica para os óleos em estudo.	85
Tabela 17	Parâmetros das amostras estudadas do Grupo I.	102

Tabela 18	Parâmetros das amostras estudadas do Grupo II.	104
Tabela 19	Parâmetros das amostras estudadas do Grupo III.	106

ABREVIATURAS

AL	Bacia de Alagoas
BT	Benzotiofeno
CA	Bacia de Camamu-Almada
CAS	Compostos aromáticos sulfurados
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	Dimetildibenzotiofenos
DMF	Dimetilfenantrenos
DMN	Dimetilnaftalenos
F	Fenantreno
IMF	Índice de metilfenantreno
IMF1	Índice de metilfenantrenos 1
IMF2	Índice de metilfenantrenos 2
IMF3	Índice de metilfenantrenos 3
JE	Bacia de Jequitinhonha
MA	Esteróides monoaromáticos
MDBT	Metildibenzotiofenos
MN	Metilnaftalenos
N	Naftaleno
n.d.	Não detectado
Pr/Fi	Razão Pristano/Fitano
RMD	Razão de 4-metildibenzotiofeno/fenantreno
RMD4-1	Razão de metildibenzotiofenos 4/1
RMDMBT2,4/1,4	Razão de dimetildibenzotiofenos 2,4/1,4
RMDMBT4,6/1,4	Razão de dimetildibenzotiofenos 4,6/1,4
RDMN1	Razão de dimetilnaftalenos 1
RDMN2	Razão de dimetilnaftalenos 2
RDMN3	Razão de dimetilnaftalenos 3
RDMN4	Razão de dimetilnaftalenos 4
RDMN5	Razão de dimetilnaftalenos 5
REN	Razão de etilnaftalenos
RMF	Razão de metilfenantrenos
RMN	Razão de metilnaftalenos
RTMN	Razão de trimetilnaftalenos
RTeMN	Razão de tetrametilnaftalenos
SA	Bacia de Santos

SE	Bacia de Sergipe
TA	Esteróides triaromáticos
TeMN	Tetrametilnaftalenos
TMDBT	Trimetildibenzotiofenos
TMF	Trimetilfenantrenos
TMN	Trimetilnaftalenos
1-MDBT	1-metildibenzotiofeno
1-MF	1-metilfenantreno
2-MF	2-metilfenantreno
3-MF	3-metilfenantreno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
9-MF	9-metilfenantreno

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos em que até o momento têm sido dada pouca ênfase ou abordagem em estudos de óleos das bacias sedimentares brasileiras quanto a avaliação geoquímica dos biomarcadores aromáticos (esteróides mono- e triaromáticos), assim como outros compostos aromáticos não biomarcadores com aplicações geoquímicas (fenantreno e alquilderivados, naftaleno e alquilderivados, benzotiofeno e alquilderivados).

Por este motivo, com a perspectiva de um melhor entendimento geoquímico, foram avaliadas amostras de óleos com ênfase na fração dos hidrocarbonetos aromáticos. Atribuem-se melhor fornecimento de informações quanto ao ambiente deposicional, maturação e maior resistência ao processo de biodegradação, contribuindo assim na identificação de famílias de petróleos.

As amostras de óleos avaliadas neste estudo são provenientes das bacias de Camamu-Almada, Jequitinhonha, Sergipe-Alagoas e Santos. Estas já foram estudadas quanto a fração dos hidrocarbonetos saturados em trabalhos de dissertações e teses de JESUÍNO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006); ARAÚJO (2007). Foram selecionadas destas, um grupo de 26 amostras, buscando diferentes níveis de evolução térmica e ausência de processo de biodegradação.

1.2 Objetivo

O objetivo principal deste estudo foi avaliar geoquimicamente amostras de óleos de bacias sedimentares brasileiras, integrando parâmetros moleculares obtidos de análise das frações dos hidrocarbonetos aromáticos.

Dentre as quais, relaciona-se as principais avaliações geoquímicas deste estudo:

- Analisar as frações dos hidrocarbonetos aromáticos de 26 amostras de óleos das bacias sedimentares brasileiras: Camamu/Almada, Jequitinhonha, Sergipe/Alagoas e Santos, por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas por monitoramento seletivo de íons (CG/EM-MSI);

- Correlacionar os dados obtidos utilizando razões pouco usuais da fração dos hidrocarbonetos aromáticos, avaliando parâmetros de ambiente deposicional e evolução térmica;
- Integrar a avaliação geoquímica da fração dos hidrocarbonetos aromáticos com razões utilizadas da fração dos hidrocarbonetos saturados de dissertações e teses de JESUÍNO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006); ARAÚJO (2007); como por exemplo $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(S+R)$ e $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$;
- Avaliar os parâmetros de origem e evolução térmica para os óleos das bacias em estudo a partir da fração dos hidrocarbonetos aromáticos e da fração dos hidrocarbonetos saturados por análise multivariada de agrupamento hierárquico (HCA).

2.0 GEOQUÍMICA DOS BIOMARCADORES

2.1 Composição e Formação do Petróleo

Caracteriza-se o petróleo como um óleo mineral formado por uma mistura complexa, apresentando predominantemente quatro grupos de compostos: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. Apresenta freqüentemente, quantidades significativas de nitrogênio, enxofre e oxigênio, além de pequenas quantidades de níquel, vanádio e outros elementos (TISSOT & WELTE, 1984). E também são encontrados outros constituintes como ácidos, cetonas, tiofenos, porfirinas, entre outros, porém em baixas quantidades. O petróleo pode ser sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de temperatura e pressão ao qual foi submetido (RESTLÉ, 1984).

Atualmente a teoria mais aceita para explicar a formação do petróleo é determinada como a teoria orgânica moderna, de acordo com a qual é formado a partir de matéria orgânica incorporada às rochas sedimentares durante o processo de sedimentação (TISSOT & WELTE, 1984). O termo matéria orgânica refere-se às moléculas orgânicas na forma de monômeros ou polímeros derivados direta ou indiretamente de organismos vivos (TISSOT & WELTE, 1984).

O petróleo é formado a partir de uma série de transformações físico-químicas da matéria orgânica depositada nas bacias sedimentares, a qual sofre soterramento progressivo, que podem ser agrupadas de acordo com os seguintes estágios evolutivos: diagênese, catagênese, metagênese (Figura 1; TISSOT & WELTE, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

A diagênese é o processo inicial de alteração química, física ou biológica da matéria orgânica na qual é submetida a condições de baixa temperatura e pressão. Essas alterações ocasionam a formação do geopolímero, que compreende a transformação dos biopolímeros (proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas) da biomassa original. Durante o início da diagênese, um dos principais agentes da transformação da matéria orgânica, é a atividade microbiológica. Com o soterramento progressivo da matéria orgânica, ocorre a eliminação de grupos funcionais, e, ao final desse processo, a biomassa original é convertida em querogênio, porção da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos (TISSOT & WELTE, 1984).

Após um considerável aumento da temperatura e pressão, o querogênio é soterrado progressivamente e degradado para a formação do petróleo, denominando-se para este estágio de evolução sedimentar como sendo catagênese. A temperatura pode apresentar em torno de 50 a 150 °C, e a matéria orgânica é submetida por várias transformações químicas, como por exemplo, através de reações de craqueamento termocatalítico, reações de isomerização, aromatização, descarboxilação e desproporcionamento, resultando na devida conversão do querogênio em óleo. Esta zona madura também é denominada de “janela de geração de óleo”, ou simplesmente “janela de óleo”.

Sob condições de soterramento ainda maiores, caracteriza-se ao estágio denominado metagênese, onde mudanças mais severas no material orgânico ocasionam a formação de hidrocarbonetos gasosos e os resíduos carbonosos. Estas transformações ocorrem em uma faixa de temperatura entre 150 de 200 °C, figura 1 (TISSOT & WELTE, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

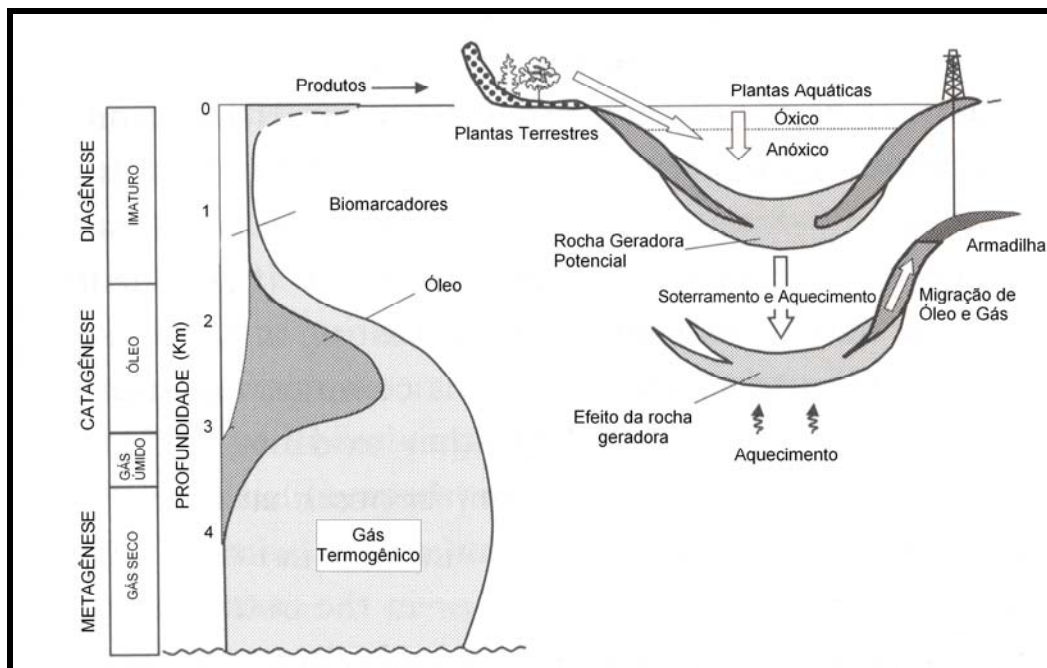


Figura 1: Evolução da matéria orgânica durante e depois da sedimentação (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

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

2.2 Hidrocarbonetos Saturados

Usualmente, hidrocarbonetos saturados (alcanos entre C_1 a C_{100}) encontram-se presentes no petróleo. São moléculas com cadeias formadas por uma sucessão de átomos de carbonos lineares (p. ex. pentano, hexano) ou ramificados [p. ex. pristano e o fitano (isoprenóides)].

Óleos lacustres originados de matéria orgânica de origem terrestre possuem maior proporção destes compostos, enquanto que óleos derivados de matéria orgânica de origem marinha ou uma mistura destes dois tipos, geram um petróleo mais rico em compostos cíclicos (TISSOT & WELTE, 1984).

A concentração de hidrocarbonetos saturados no petróleo depende das condições genéticas, principalmente da natureza e tipo de matéria orgânica do ambiente deposicional e a maturação.

Durante a catagênese da matéria orgânica das rochas geradoras, há uma tendência de aumento na concentração de *n*-alcanos conforme o decorrer do processo de evolução térmica. Isto resulta em óleos com características de origem similares, mas com diferentes concentrações de *n*-alcanos. Óleos que apresentam pouca quantidade de *n*-alcanos, principalmente os mais leves podem ter sofrido processo de biodegradação ou evaporação.

2.3 Hidrocarbonetos Naftênicos

Estes compostos representam as cicloparafinas que compõem a fração de média a alta massa molecular (C_{10} a C_{35}) dos hidrocarbonetos do petróleo e geralmente são formados de cinco a seis anéis de carbono na molécula. Dentre os hidrocarbonetos cíclicos, os esteranos tetracíclicos e os triterpanos pentacíclicos constituem dois subgrupos geoquimicamente muito importante, chamados de biomarcadores. Estes grupos tornam-se de grande importância, visto que podem oferecer respostas de evolução térmica e de origem deposicional dos óleos e extratos de rocha.

2.4 Hidrocarbonetos Aromáticos

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

2.5 Resinas e Asfaltenos

As resinas e asfaltenos são constituintes mais pesados do petróleo, geralmente contendo átomos diferentes de carbono e hidrogênio, os chamados heteroátomos. Nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) são os heteroátomos mais comuns desta classe orgânica, também chamada de compostos NSO (WAPLES, 1981; BARKER, 1979). Fazem parte da fração mais pesada do óleo e devem ser considerados como os membros finais de alta massa molecular da série aromática e nafteno-aromática. Resultados da aplicação de várias técnicas físicas, tais como difração de raio-X, ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho permitiram elucidar o modelo estrutural dos asfaltenos. Estes compostos são constituídos por estruturas policíclicas aromáticas ou núcleos naftenoaromáticos. Para as resinas, propõe-se uma estrutura composta por longas cadeias parafínicas ligadas a anéis naftênicos ou também sistemas de anéis aromáticos condensados e naftênicos com heteroátomos distribuídos pela molécula. As resinas apresentam de um a seis anéis na estrutura e possuem substituintes com grande comprimento de cadeia (SPEIGHT, 1991).

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

Considera-se como uma das classes presente mais investigada no petróleo a fração dos hidrocarbonetos saturados, porém dentre outros objetivos principais deste estudo, será o de avaliar a fração dos hidrocarbonetos aromáticos quanto ao ambiente deposicional e evolução térmica, cujos principais biomarcadores a avaliar serão os esteróides monoaromáticos e triaromáticos, fenantrenos e alquilderivados, naftalenos e alquilderivados, e derivados de dibenzotiofenos.

2.6 Biomarcadores

2.6.1 Introdução

Biomarcadores, marcadores biológicos ou fósseis geoquímicos (EGLINTON & CALVIN, 1967) são compostos que apresentam uma relação implícita originada a partir de organismos vivos. São compostos orgânicos complexos formados por: carbono, hidrogênio entre outros elementos. Aos quais quando incorporados em sedimentos, rochas e óleos crus apresentam pequena ou nenhuma alteração das suas moléculas orgânicas originadas (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Três características distinguem os biomarcadores entre alguns compostos orgânicos (PETERS *et al.*, 2005):

- Têm estruturas compostas por sub-unidades, indicando que seus precursores eram de organismos vivos;
- É comum haver biomarcadores precursores semelhantes. Estes organismos podem apresentar em abundância ou dispersos;
- As principais características estruturais para a identificação dos biomarcadores são a estabilidade química durante a sedimentação e o período de soterramento.

A distribuição de biomarcadores nos óleos e sedimentos contém uma reserva única de informações sobre os processos biogeoquímicos do passado geológico e como estes processos responderam a mudanças ambientais. Isto ocorre parcialmente pela informação da fonte que ele fornece e também pela menor sensibilidade às alterações e destruição, embora não sejam imunes a diagênese (EGLINTON, G., 1993). Possibilitando a avaliação geoquímica de processos do passado, fornecendo base para interpretações detalhadas em relação do ambiente presente.

2.6.2 Principais informações fornecidas pelos biomarcadores

- Grau de evolução térmica

A evolução térmica pode ser monitorada através de diferentes razões de concentrações relativas do isômero mais para o menos estável, como por exemplo, através do índice de metilfenatreno (IMF) (RADKE & WELTE, 1983). Como também através de aromatização de compostos, e das degradações térmicas (compostos menos estáveis tendem a desaparecer em relação aos mais estáveis), permitindo estabelecer o grau de evolução de óleos e da matéria orgânica em sedimentos (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

- Correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora

Óleos de origens diferentes apresentam composições geoquímicas de biomarcadores distintas. Ou seja, óleos de origem marinha e/ou terrestre produzem petróleos de características diferenciadas. Em óleos de origem marinha a matéria orgânica é proveniente basicamente de plantas aquáticas (planctônicas) que conferem composição estrutural química totalmente diferente das composições dos petróleos de origem terrestre.

A correlação óleo/óleo requer parâmetros comumente não alterados por processos geoquímicos, como biodegradação, evolução e fracionamento evaporativo (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Desta maneira, a correlação óleo/óleo corresponde a caracterização da semelhança composicional de pelo menos, duas amostras de petróleo, correlacionando a ambas uma origem concludente. A distribuição de parâmetros a partir de n-alcanos e isoprenóides têm uma leve alteração influenciada a partir destes processos, especialmente por biodegradação, sendo assim, nestes casos, não ideal para estudos de biodegradação. Já para a correlação óleo/rocha geradora é indicada para caracterizar a rocha geradora efetiva para uma dada acumulação de óleo, perante uma dada semelhança de composição molecular entre um óleo e um extrato orgânico de rocha.

O conhecimento geológico detalhado da bacia, conciliado a caracterização da rocha geradora propicia qualificar outras possíveis ocorrências de óleo nesta mesma bacia (PETERS *et al.*, 2005).

2. 6.3 Biomarcadores da Fração de Hidrocarbonetos Saturados

A fração dos hidrocarbonetos saturados obtida do petróleo ou das rochas geradoras pode conter vários tipos de biomarcadores, onde a abundância, configuração entre outros dependerá do tipo de petróleo.

2. 6.3.1 Isoprenóides acíclicos

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono que constitui um dos blocos de construção de cadeias carbônicas favoritos da natureza (MORRISON & BOYD, 1995).

Entre os biomarcadores isoprenóides presentes no petróleo, destacam-se o pristano (1,6,10,14-tetrametil-hexadecano), figura 2.

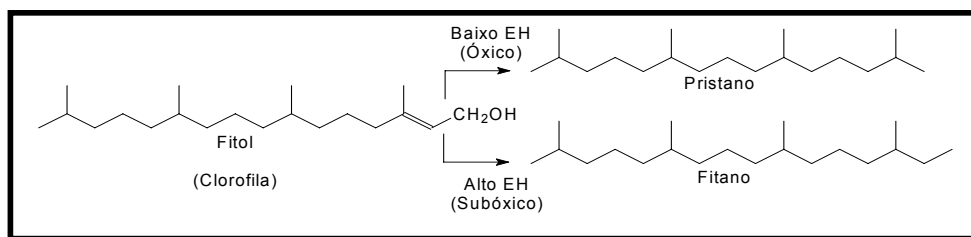


Figura 2: Origem diagenética do pristano e fitano derivado do fitol (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os isoprenóides pristano e fitano são utilizados para determinar as condições de deposição da matéria orgânica. Originados da cadeia lateral de clorofila de organismos autotróficos. Baseia-se na ocorrência de diferentes formas de reações de acordo com a desfuncionalização da cadeia lateral do fitol ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$), proporcional a quantidade de oxigênio presente no meio deposicional.

Desta maneira a relação pristano/fitano pode inferir flutuações do potencial do ambiente redox durante os estágios de decomposição da clorofila. Sendo que altos valores desta razão podem indicar um ambiente terrestre oxidante, já em baixos valores, podem indicar um ambiente marinho redutor (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

2.6.3.2 Esteranos

Os esteranos são derivados da diagênese dos esteróis que são encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas são raros em organismos procariontes (VOLKMAN, 1986; WAPLES & MACHIHARA, 1991; PETERS & MOLDOWAN, 1993). São importantes hidrocarbonetos da membrana celular e dos hormônios em organismos eucariontes (WAPLES & MACHIHARA, 1991; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

2.6.3.2.1 Metilesteranos

O grupo 4-Metilesteranos possuem um grupo metila adicional ligado ao carbono 4 no anel A. Eles formam duas famílias distintas. A família chamada de dinosteranos, derivados dos esteróides presentes nos dinoflagelados (GOODWIN, T.W., 1973) é encontrados somente na forma do homólogo C₃₀, ou seja, é um colestano (esterol regular) com três grupos metila adicionais.

Parâmetro indicador de evolução térmica em esteranos

A maioria dos parâmetros de maturidade é baseada nas abundâncias relativas de dois estereoisômeros e envolvem um aumento relativo do isômero mais estável termicamente (o não biológico) comparado com o isômero que apresenta a estereoquímica original (FARRIMOND *et al.*, 1998). Inicialmente, acreditava-se que este processo compreendia na direta isomerização ou epimerização dos biomarcadores livres no betume (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980; FARRIMOND *et al.*, 1998).

Entretanto, estudos forneceram dados quantitativos mostrando que os mecanismos que controlam os parâmetros de maturação são bem mais complicados, indicando que outros fatores como suas estabilidades térmicas (craqueamento) também são relevantes (PETERS *et al.*, 1990; FARRIMOND *et al.*, 1998).

Razão $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$

Biologicamente, na natureza a forma dos esteranos produzida é a “ $\alpha\alpha$ ”. Com o progressivo avanço diagenético, esta forma converte-se em uma mistura de “ $\alpha\alpha$ ” e “ $\beta\beta$ ”. Esta transformação não é bem inferida, mas aparentemente dois átomos de hidrogênio próximos mudam simultaneamente da posição alfa (α) para a posição beta (β). Já que existem os diastereoisômeros 20S e 20R para cada forma, respectivamente, existirão quatro espécies distintas na família dos C₂₉ esteranos. Este mesmo fato ocorre para os C₂₇ e C₂₈ esteranos, mas a identificação dos isômeros é comumente dificultada por coeluições com outros hidrocarbonetos (WAPLES & MACHIARA, 1991).

Razão 20S/(20S+20R)

A razão 20S/(20S+20R) é um dos parâmetros moleculares de evolução térmica de maior aplicabilidade em geoquímica de petróleo (FARRIMOND *et al.*, 1998). Onde apenas a configuração R no carbono 20 ocorre nos precursores esteroidais presentes nos organismos vivos. Esta configuração converte-se gradualmente durante a evolução térmica em uma mistura de esteranos de formas R e S (PETERS *et al.*, 2005).

Com o acréscimo da evolução térmica, a isomerização do carbono 20 do C₂₉ esteroano 5 α (H), 14 α (H) e 17 α (H) produz um aumento da razão de zero para aproximadamente 0,5, devido a abundância da configuração biológica reduzir enquanto a 20S crescer, chegando a valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,55. Onde geralmente o pico de geração de óleo é associado a um valor de 0,4 (PETERS & MOLDOWAN, 1993)

2.6.4 Biomarcadores da Fração de Hidrocarbonetos Aromáticos

Estudos têm demonstrado que os biomarcadores aromáticos podem fornecer informações valiosas com respeito a contribuição da matéria orgânica e serem utilizados em correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora, bem como na avaliação do grau da evolução térmica (PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS *et al.*, 2005).

2.6.4.1 Esteróides aromáticos

A partir do gradativo soterramento e incremento da evolução térmica, ocorre o processo de aromatização do anel C de hidrocarbonetos esteroidais, resultando na formação dos esteróides monoaromáticos (MA). Avançando os estágios da diagênese e catagênese, ocorre a posterior formação dos triaromáticos (TA) produto da aromatização dos anéis “A” e “B” de monoaromáticos (MACKENZIE *et al.*, 1981, 1982; MACKENZIE, 1984; SHI JIYANG *et al.*, 1982; TISSOT & WELTE, 1984; ABBOTT *et al.*, 1985), figura 3.

A aromatização dos esteróides monoaromáticos no anel C para esteróides triaromáticos envolve a perda do grupo metila no carbono 19 na função dos anéis A/B (MACKENZIE, 1984), resultando na formação de esteróides triaromáticos com um carbono a menos, variando de C₂₆ a C₂₉. Comprovou-se esta conversão através da comparação das concentrações absolutas dos esteróides monoaromáticos e triaromáticos em amostras de óleo (REQUEJO, 1992).

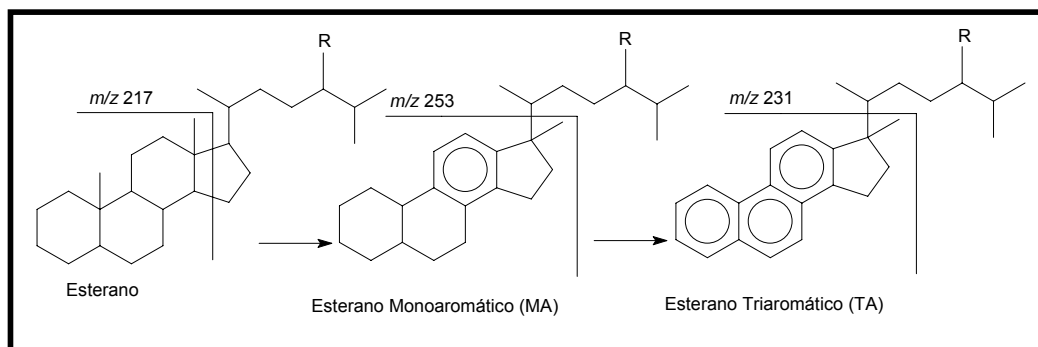


Figura 3: Aromatização de esteranos em óleos e sedimentos, mostrando a fragmentação característica de esteranos, esteróides monoaromáticos e triaromáticos obtida no espectrômetro de massas.

2.6.4.2 Esteróides monoaromáticos no anel C (MA)

Os esteróides monoaromáticos no anel C podem ser considerados mais específicos do que os esteranos com relação aos precursores e podem ser formados exclusivamente a partir dos esteróides com a cadeia lateral insaturada durante a diagênese precoce. A presença de esteróides monoaromáticos rearranjados são muitas vezes os hidrocarbonetos majoritários do perfil m/z 253 (RIOLO *et al.*, 1985; MOLDOWAN &

FAGO, 1986; RIOLO *et al.*, 1986). Assim, considera-se como sendo mais específicos que os esteranos em relação aos seus precursores.

Os esteróides monoarômáticos no anel C podem se apresentar em dois tipos de estruturas distintos: os não rearranjados e os rearranjados, figura 4.

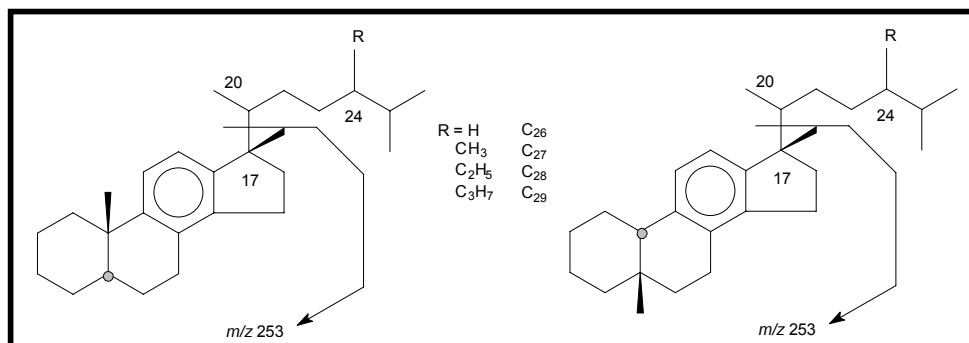


Figura 4: Estruturas de esteróides aromáticos regulares, 5 β ,10 β (CH₃) e esteróides rearranjados, 5 β (CH₃),10 β (RIOLO *et al.*, 1986; CONNAN *et al.*, 1986).

As estruturas dos esteróides monoarômáticos rearranjados determinaram como sendo as seguintes: 10 dimetil, 5 α (H) e 5 β (H), 20R e 20S (RIOLO *et al.*, 1985; MOLDOWAN & FAGO, 1986; RIOLO *et al.*, 1986).

Considera-se os esteróides monoarômáticos melhores para avaliação de ambiente deposicional que os esteranos saturados, devido à sua maior resistência a biodegradação e menor influência pelas variações de fácies orgânica. Sendo os esteróides monoarômáticos de cadeia curta C₂₁-C₂₂ muito mais resistentes aos de cadeia longa C₂₇-C₂₉ (20R) (HUANG *et al.*, 2004).

2.6.4.3 Esteróides triarômáticos (TA)

Os esteróides triarômáticos C₂₆, C₂₇ e C₂₈, são originados por aromatização e perda de um grupo metila dos esteróides monoarômáticos, figura 5.

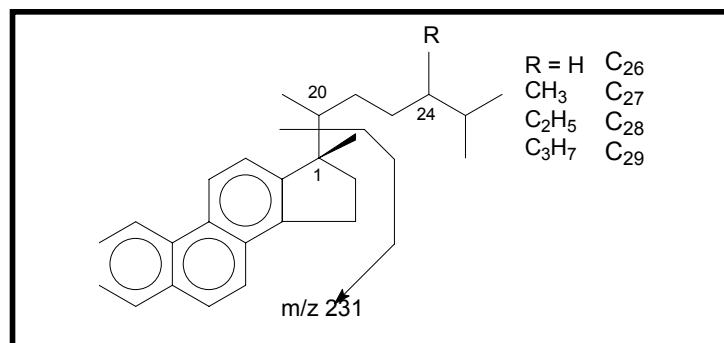


Figura 5: Estrutura de esteróides triaromáticos.

Parâmetros indicadores de ambiente deposicional em esteróides aromáticos

A representação em diagramas triangulares dos esteróides monoaromáticos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ fornece evidências com a finalidade de correlacionar geneticamente, pois tem a vantagem de não sofrer alteração significativa ao longo da janela de geração (MOLDOWAN *et al.*, 1985; PETERS *et al.*, 1989). Estes diagramas apresentam campos associados à contribuição terrestre, marinha e lacustre (MOLDOWAN *et al.*, 1985). O diagrama é feito calculando-se as porcentagens de cada composto ao respectivo átomo de carbono, ou seja:

$\% \text{ C}_{27} = \text{C}_{27}(\text{R+S}) / (\text{C}_{27}(\text{R+S}) + \text{C}_{28}(\text{R+S}) + \text{C}_{29}(\text{R+S}))$
$\% \text{ C}_{28} = \text{C}_{28}(\text{R+S}) / (\text{C}_{27}(\text{R+S}) + \text{C}_{28}(\text{R+S}) + \text{C}_{29}(\text{R+S}))$
$\% \text{ C}_{29} = \text{C}_{29}(\text{R+S}) / (\text{C}_{27}(\text{R+S}) + \text{C}_{28}(\text{R+S}) + \text{C}_{29}(\text{R+S}))$

As grandes contribuições de matéria orgânica de origem terrestre caracterizam aos petróleos serem relativamente de origem lacustre, apresentando baixas proporções relativas de C₂₇ e C₂₈. PETERS *et al.* (1986 e 2005) designaram para esta característica a utilização das razões C₂₈/C₂₉ e C₂₈/C₂₈+C₂₉, com a finalidade de distinguir respectivamente petróleos de origem marinha e não marinha. Valores mais acentuados destes correspondem a óleos marinhos, respectivamente.

Concentrações de esteróides triaromáticos de alta massa molecular poderiam distinguir entre petróleos de origem lacustre (doce ou salino) ou de origem marinha (normal ou hipersalino), sendo maior a ocorrência nestes últimos (FAN *et al.*, 1990)

As razões e esteróides triaromáticos C₂₆/(C₂₆+C₂₇+C₂₈), C₂₇/(C₂₆+C₂₇+C₂₈) e C₂₈/(C₂₆+C₂₇+C₂₈) são indicadoras de fonte, porém são suscetíveis à evolução térmica.

Devido a aromatização ocorrer na fase inicial da janela de óleo, podem haver alterações destas razões, conferindo a susceptibilidade da aromatização dos vários precursores ou até eventuais não esteróides monoaromáticos (MACKENZIE *et al.*, 1983).

Parâmetros indicadores de evolução térmica em esteróides aromáticos

A quebra da cadeia lateral de esteróides monoaromáticos de cadeia longa (C_{27} - C_{29}) com o aumento da evolução térmica, há a geração dos esteróides monoaromáticos de cadeia curta (C_{21} - C_{22}), que pode oferecer um bom parâmetro de maturidade, figura 6:

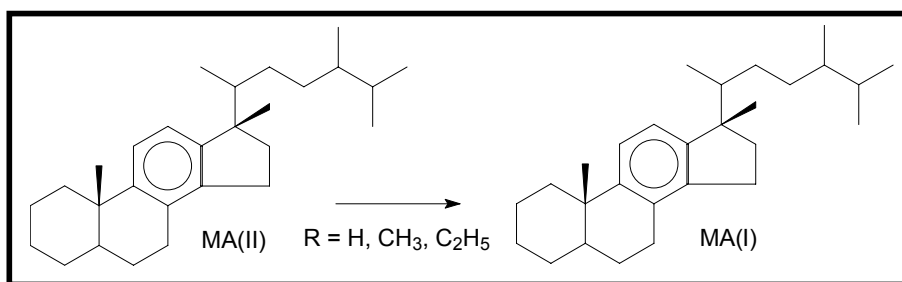


Figura 6: Conversão do grupo II de esteróides monoaromáticos por quebra da cadeia lateral durante a evolução térmica (PETERS *et al.*, 2005).

$$\frac{\text{MA(I)}}{\text{MA(I+II)}}$$

Onde:

MA(I) = somatório dos isômeros de cadeia curta C_{21} - C_{22}

MA(II) = somatório dos isômeros de cadeia longa C_{27} - C_{29}

Importância a esta razão é dada devido os esteróides monoaromáticos serem insensíveis a variações de ambiente deposicional das rochas geradoras, assim como pode auxiliar na avaliação térmica da janela de óleo na faixa de Ro (reflectância de vitrinite) na faixa equivalente entre 0,5 e 0,7% (PETERS *et al.*, 2005).

Uma razão similar pode ser calculada aos esteróides triaromáticos, explorando a conversão do grupo de triaromáticos de cadeia longa (TA II) a triaromáticos de cadeia curta (TA I). BEACH *et al.* (1989) mostraram que a razão se incrementa pela conversão de homólogos de cadeia longa para curta.

Segue a equação estabelecida e os hidrocarbonetos envolvidos, figura 7:

$$\frac{TA(I)}{TA(I+II)}$$

Onde:

TA(I) = Soma de C_{20} - C_{21}

TA(II) = Soma de C_{26} , C_{27} e C_{28} , isômeros 20S e 20R.

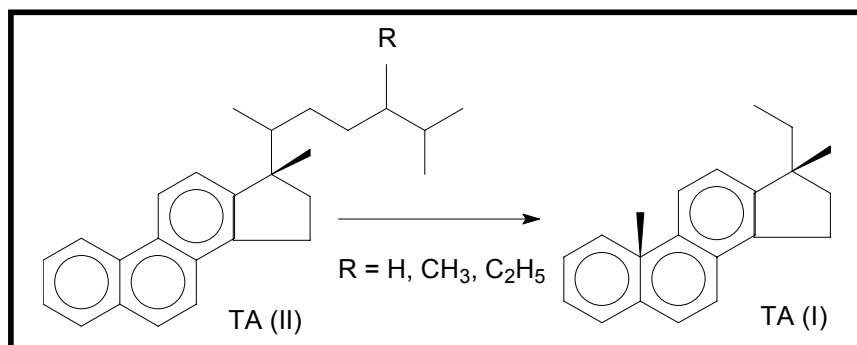


Figura 7: conversão do grupo II para o grupo I de esteróides triarômicos por quebra da cadeia lateral durante a evolução térmica (PETERS *et al.*, 2005).

De maneira mais simplificada, MACKENZIE *et al.* (1981) e PALACAS *et al.* (1986) utilizaram como parâmetro de evolução térmica a razão com os hidrocarbonetos que se mostram a seguir:

$$TA(II) = C_{28} \text{ 20S e } TA(I) = C_{20} \text{ 20R}$$

$$\text{Razão } TA/(MA+TA)$$

A variância desta razão pode apresentar-se entre 0-100% com o aumento da evolução térmica, onde poder-se-á por processos de migração ser afetada, aos quais os esteróides TA a apresentar polaridade maiores, podem ficar retidos no betume quando comparado ao óleo expelido (MACKENZIE, 1984; PETERS *et al.*, 1990). No início da janela de geração, valores entre 40-60% têm sido encontrados (TISSOT & WELTE, 1984). Esta razão em específico é muito utilizada na determinação da evolução térmica de óleos, assim como este parâmetro se baseia em reações de aromatização para determinar a evolução térmica de óleos e sedimentos (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Aparentemente este parâmetro considera-se mais sensível ao acréscimo de temperatura em contrapartida as razões baseadas em isomerização de centros assimétricos dos esteranos regulares.

Outros parâmetros na literatura geoquímica foram propostos entre esteróides TA e MA. Como exemplo cita-se a medida dos isômeros, MA em C₂₉, 5 α (H), 20R e 5 β (H), 20R, e TA em C₂₈ (20R), figura 8.

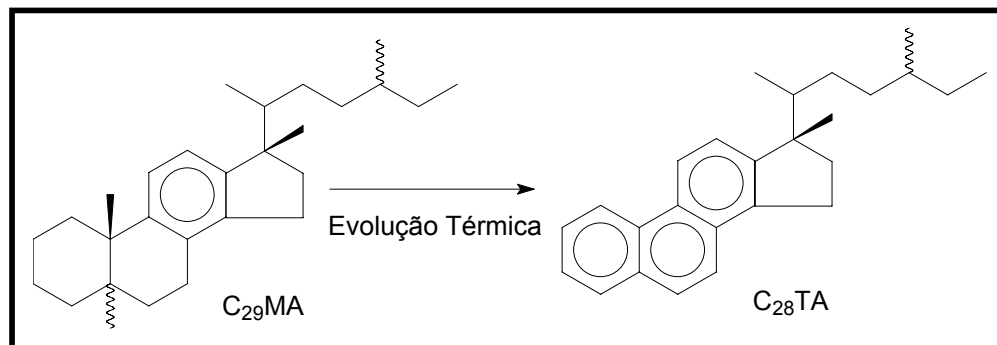


Figura 8: Conversão de C₂₉ (MA) em C₂₈ (TA), durante a evolução térmica. Perda do grupamento metila em C₁₀, da mesma maneira que o centro assimétrico em C₅ durante a evolução térmica.

2.7 Outros Hidrocarbonetos de Interesse Geoquímico

2.7.1 Hidrocarbonetos aromáticos de interesse geoquímico

2.7.1.1 Naftaleno e alquilnaftalenos

A identificação destes hidrocarbonetos por CG/EM é feita através da análise dos cromatogramas de massas m/z 128 (naftaleno), 142 (metilnaftalenos), 156 (dimetilnaftalenos), 170 (trimetilnaftalenos) e 184 (tetrametilnaftalenos). Os sesqui e triterpenóides derivados de micro-organismos e plantas superiores foram sugeridos como principais precursores (RADKE *et al.*, 1994 e VAN AARSSSEN *et al.*, 1999).

Outros isômeros dos naftalenos ausentes de precursores naturais, aparentemente podem ser formados a priori por duas formas distintas: isomerização e metilação (RADKE *et al.*, 1982a; ALEXANDER *et al.*, 1985). A abundância do naftaleno, figura 9, e alquilnaftalenos relativa ao total de hidrocarbonetos aromáticos variam com o ambiente deposicional das rochas geradoras.

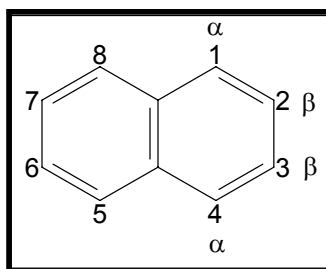


Figura 9: Estrutura do naftaleno com as indicações das posições α e β e numeração dos carbonos.

Parâmetros indicadores de ambiente deposicional

RADKE *et al.* (1990 e 1994) e VAN AARSSSEN *et al.* (1992) observaram abundância relativa de 1,6-dimetilnaftaleno (1,6-DMN) em amostras de origem terrestre (a origem deste isômero está associada a processos de aromatização e metilação).

ROWLAND *et al.* (1984) observaram a presença de 1,2,7-trimetilnaftaleno (1,2,7-TMN) em amostras de matéria orgânica terrestre. RADKE *et al.* (1990), sugeriram o mesmo composto como indicativos de origem em plantas superiores, fundamentalmente as angiospermas, desta maneira podendo estimar a informação sobre idade.

Indicadores de aporte de matéria orgânica terrestre através de tetrametilnaftalenos (TeMN) foram considerados por ALEXANDER *et al.* (1993) e RADKE *et al.* (1994).

Parâmetros indicadores de evolução térmica

Razões de metilnaftaleno e etilnaftaleno (RMN e REN) são indicadores úteis de evolução térmica (RADKE *et al.*, 1982b). Por exemplo, o rearranjo térmico de 1-metilnaftaleno resulta em um acréscimo pronunciado na abundância relativa de 2-metilnaftaleno em até 0,9% de Rm (reflectância de vitrinita).

O naftaleno e seus derivados alquilados estão ausentes ou em baixa concentração em sedimentos pouco evoluídos. O incremento da evolução térmica leva ao enriquecimento do isômero termodinamicamente mais estável que corresponde com a posição β (RADKE *et al.*, 1990 e 1994).

Diferentes razões entre hidrocarbonetos isômeros de naftalenos (os mais estáveis no numerador e os menos estáveis no denominador) foram desenvolvidas como DMNs, TMNs e TeMNs, fornecendo informações valiosas com respeito à evolução térmica.

Dentre os metilnaftalenos (RMN) e etilnaftalenos (REN), têm-se as seguintes razões:

	Razões	Referência
RMN	2MN/1MN	RADKE <i>et al.</i> , 1982b.
REN	2EN/1EN	

Da série referente aos Dimetilnaftalenos (DMN), se estabeleceram várias razões de dimetilnaftalenos (RDMN):

	Razões	Referências
RDMN1	2,6DMN + 2,7DMN/1,5DMN	ALEXANDER <i>et al.</i> , 1985; RADKE <i>et al.</i> , 1982b.
RDMN2	2,7/1,8DMN	
RDMN3	2,6/1,8DMN	
RDMN4	1,7/1,8DMN	
RDMN5	1,6/1,8DMN	

ALEXANDER *et al.* (1985) determinaram uma razão envolvendo os trimetilnaftalenos como indicador de evolução térmica:

	Razões	Referências
RTMN	2,3,6 TMN / (1,4,6 TMN + 1,3,5 TMN)	ALEXANDER <i>et al.</i> , 1985.

2.7.1.2 Fenantreno e alquilfenantrenos

Os hidrocarbonetos aromáticos do tipo fenantreno e os seus alquilderivados podem ser encontrados em petróleos e em matéria orgânica sedimentar, são derivados de esteróides e triterpenóides (MAIR, 1964; GREINER *et al.*, 1976).

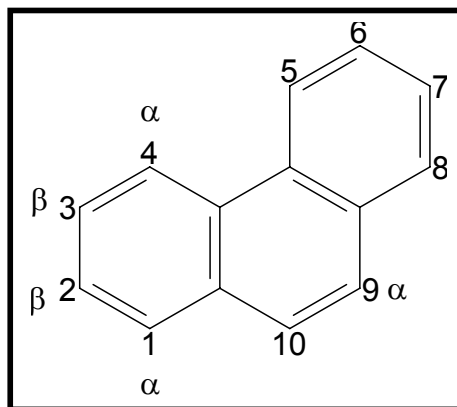


Figura 10: Estrutura do fenantreno, $C_{14}H_{10}$, com a indicação das posições α e β e numeração dos carbonos.

Com a grande ocorrência de hidrocarbonetos aromáticos com esqueleto não isoprenoidal em sedimentos, acredita-se que estes hidrocarbonetos podem ser produtos de reações sedimentares (RADKE *et al.*, 1982a, 1982b; SMITH *et al.*, 1994).

Parâmetros indicadores de ambiente deposicional

A ocorrência dos alquilfenantrenos tem sido atribuída geralmente ao aporte de matéria orgânica terrestre (BUDZINSKI *et al.*, 1995).

De acordo a amostras com matéria orgânica do tipo I e II a distribuição dos metilfenantrenos apresenta-se dependente da origem. Onde as amostras de origem marinhas apresentam maior abundância de 9-MF(α) e são depletadas em 3- e 2-MF(β). Enquanto que quantidades de 1-MF(α) e 2MF(β) podem estar associadas a aporte de material de origem terrestre (BUDZINSKI *et al.*, 1995).

Os isômeros 2,6-, 2,6- e 2,7-DMFs inferem maior estabilidade e podem ser encontrados em maiores proporções em amostra com aporte de matéria orgânica de origem terrestre. Óleos marinhos e extratos de rocha geradora apresentam-se depletados nestes compostos quando comparados com óleos de origem terrestre (BUDZINSKI *et al.*, 1993).

Cinco isômeros dos trimetilfenantrenos, os 1,3,9-, 1,6,9-, 1,7,9-(+1,3,8-) e 1,2,9- TMF são muito abundantes em óleos de origem marinha, e três os 1,2,7-, 1,2,6-, 1,2,8-

TMF, encontram-se em abundância em óleos com matéria orgânica de origem terrestre (BUDZINSKI *et al.*, 1995).

Parâmetros indicadores de evolução térmica

Diversas pesquisas foram realizadas mostrando a utilidade dos derivados alquilados do fenantreno como parâmetros de evolução térmica (RADKE *et al.*, 1982a, 1982b), dentre os mais estudados são: 1-, 2-, 3- e 9-MF.

Amostras de óleo pouco evoluídas 9-MF e 1-MF conferem a isômeros de maior abundância, a inferir 9-MF o hidrocarboneto predominante. Ao decorrer do acréscimo da evolução térmica, 2-MF e 3-MF se incrementam, devido a maior estabilidade térmica do isômero “ β ” sobre a menor estabilidade térmica do isômero “ α ” (RADKE, *et al.*, 1986; BUDZINSKI *et al.*, 1993).

Em referência a estas informações foram propostas várias razões de evolução térmica como: razão de metil fenantreno (RMF), índice de metil fenantreno 1 (IMF 1), índice de metil fenantreno 2 (IMF 2) e Índice de metil fenantreno 3 (IMF 3), que correlacionam à refletância de vitrinitas em amostras de querogênio Tipo III (RADKE *et al.*, 1982a), contudo apresentam baixa correlação no caso de querogênio do tipo I e em amostras com baixos valores de COT (percentagem de carbono orgânico total).

Sendo as seguintes razões relacionadas:

	Razões	Referências
RMF	2MF/1MF	RADKE <i>et al.</i>, 1982.
IMF 1	$1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)$	RADKE & WELTE, 1983.
IMF 2	$1,89(2MF+3MF)/F+1,26(1MF+9MF)$	RADKE & WELTE, 1983; RADKE <i>et al.</i>, 1982a, b.

2.7.1.3 Compostos aromáticos sulfurados (CAS)

Compostos aromáticos sulfurados (CAS) são hidrocarbonetos constituintes comuns de óleos e matéria orgânica de rochas geradoras, aos quais podem ser ferramentas úteis para sua avaliação geoquímica.

Há afirmações de diferentes autores perante a existência da diferenciação na abundância de CAS entre tipos de querogênios distintos. Explicação do conteúdo deste composto pode ser detalhado em termos do meio deposicional e litologia.

Observações realizadas por ALEXANDER *et al.* (1995) em respeito da concentração de CAS em óleos pode ser devido a litologia da rocha geradora, em que fontes ricas em argilas contém muito ferro produzindo óleo em concentração muito baixa do mesmo.

2.7.1.3.1 Benzotiofeno e alquilderivados

As estruturas de metil-, dimetil-, trimetil-DBT usualmente são avaliadas através de CG/EM através dos seguintes íons m/z 198 (metildibenzotiofenos), 212 (dimetildibenzotiofenos) e 226 (trimetildibenzotiofenos). Dentre os aromáticos sulfurados, os dibenzotiofenos e os alquildibenzotiofenos têm sido utilizados como indicadores geoquímicos.

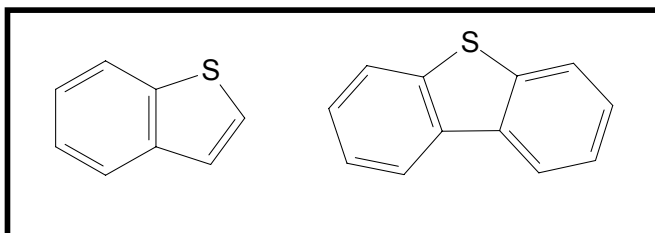


Figura 11: Estruturas do benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT).

Parâmetros indicadores de ambiente deposicional

Apesar da pouca informação quanto à formação dos aromáticos sulfurados durante a diagênese, as distribuições destes hidrocarbonetos são empregados como fácies e indicador da evolução térmica da rocha geradora de petróleo. Assim, a abundância dos benzotiofenos no petróleo foi proposta como indicadores de ambientes carbonato-evaporíticos (HUGHES, 1984).

Denomina-se os “DBT” como indicadores de ambientes hipersalinos extremamente redutores, onde seus hidrocarbonetos alquilderivados são utilizados na diferenciação de óleos quanto a origem e ambiente deposicional (HUGHES, 1984). O grau de alquilação dos DBT cresce com o aumento da salinidade do ambiente deposicional.

Desta maneira, as concentrações de dimetildibenzotiofenos e trimetildibenzotiofenos em relação à concentração total de dibenzotiofenos para óleos gerados em um ambiente deposicional lacustre de água doce apresentam-se menores que os gerados em fácies salinas. De outra maneira, óleos provenientes de fontes siliciclásticas são inferidos por baixa concentração de compostos aromáticos sulfurados (CAS) em relação aos óleos de origem carbonática.

RADKE *et al.* (1982a, b) relataram que a abundância de dibenzotiofeno (DBT) e o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) são os hidrocarbonetos aromáticos tricíclicos mais abundantes presentes na matéria orgânica de origem terrestre. RADKE *et al.* (1982a) demonstraram a ausência dos benzotiofenos (BTs) em matéria orgânica terrestre.

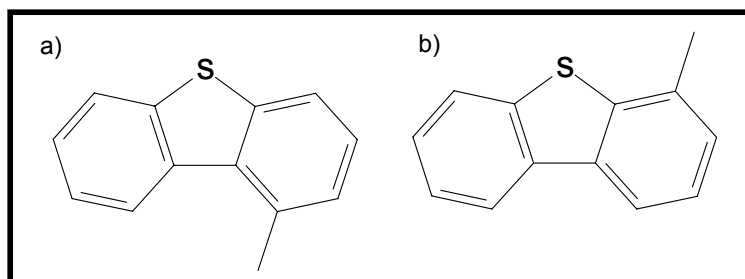


Figura 12: Estruturas do metildibenzotiofenos: (a) 1-MDBT e (b) 4-MDBT.

Parâmetros indicadores de evolução térmica

Os BTs e DBTs (figura 11) são abundantes em óleos maduros e foram propostos por HO *et al.* (1974) como indicadores de evolução térmica. Entretanto, estudos realizados sobre a ocorrência e evolução térmica de benzo-metilados e dibenzotiofenos em rochas geradoras de petróleo mostraram que as distribuições de BTs são úteis somente para interpretação de evolução térmica (RADKE & WILLSCH, 1991).

Conforme RADKE & WILLSCH (1994), o potencial das relações dos isômeros baseados em metil-, etil-, e dimetil-DBTs servem como parâmetros de evolução de rochas geradoras, apresentando melhor resultado em comparação aos dados de reflectância de vitrinitas.

RADKE *et al.* (1986), RADKE (1988) definiram diversas razões, dentre elas:

	Razões	Referências
RMD	4MDBT/F	RADKE <i>et al.</i> , 1986; RADKE, 1988.
RMDBT4-1	4MDBT/1MDBT	
RDMDBT2,4/1,4	2,4DMDBT/1,4DMDBT	
RDMDBT4,6/1,4	4,6DMDBT/1,4DMDBT	
RTMDBT (Pico 3/5)	TMDBT Pico3/TMDBT Pico5	

3.0 CONTEXTO GEOLÓGICO-GEOQUÍMICO DAS BACIAS SEDIMENTARES DA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA

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

A origem das bacias sedimentares da margem continental brasileira (Figura 13) está diretamente relacionada ao processo de ruptura e separação das placas tectônicas africana e sul-americana (MELLO, 1988; MELLO *et al.*, 1988a, b). Como resultado de sua história evolutiva, o registro sedimentar dessas bacias pode ser subdividido em três grandes seqüências: *pré-rift*, *rift* (transicional) e *drift* (Figura 14).

A seqüência *pré-rift*, depositada do final do Jurássico ao início do Cretáceo, é caracterizada por sedimentos continentais, principalmente lacustres, fluviais e deltáicos. A seqüência *rift*, de idade Neocomiana a Barremiana, se depositou na fase de extensão crustal e é caracterizada pelo predomínio de sedimentos lacustres de água doce/salobra a salina, e secundariamente, por depósitos flúvio-deltáicos. A seqüência transicional (*rift*), de idade Aptiana, depositou-se entre o final da fase *rift* e o início do estágio *drift*, sendo caracterizada por depósitos fluviais, deltáicos e lacustres com influência marinha e alta salinidade. Finalmente, a seqüência *drift* depositou-se do Albiano ao presente, em resposta ao processo de separação entre as placas africana e sul-americana e formação do Oceano Atlântico. Seus depósitos são essencialmente marinhos.

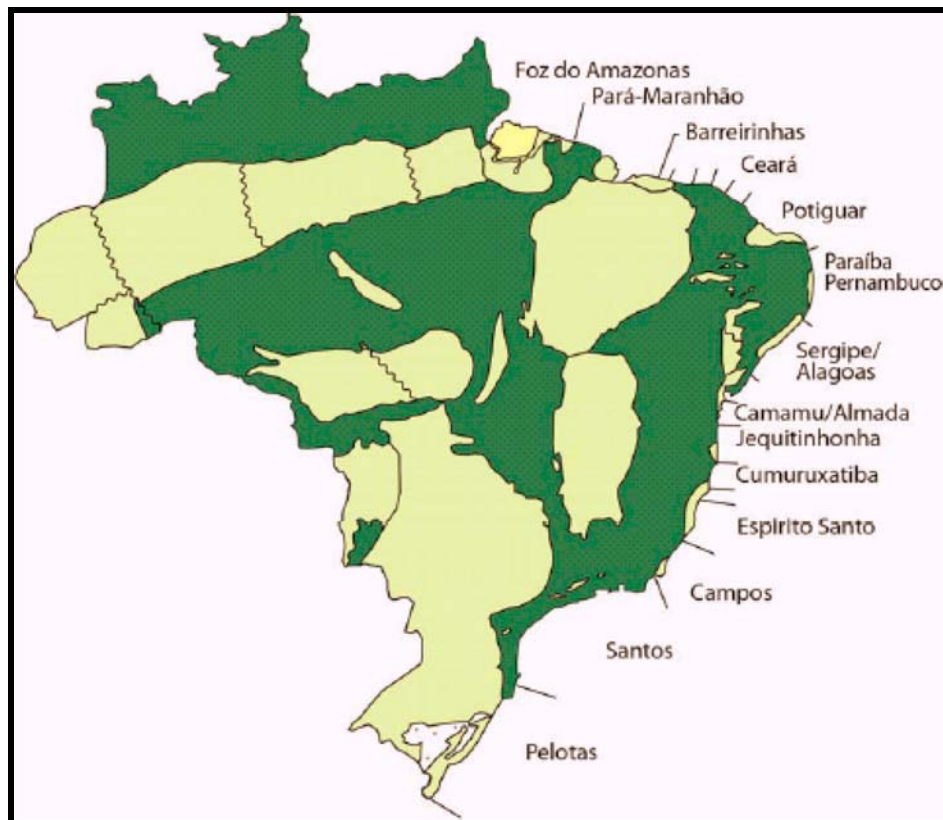


Figura 13: Mapa de localização das bacias da margem continental brasileira (MELLO *et al.*, 1988b; *apud* WIEDEMANN, 2006).

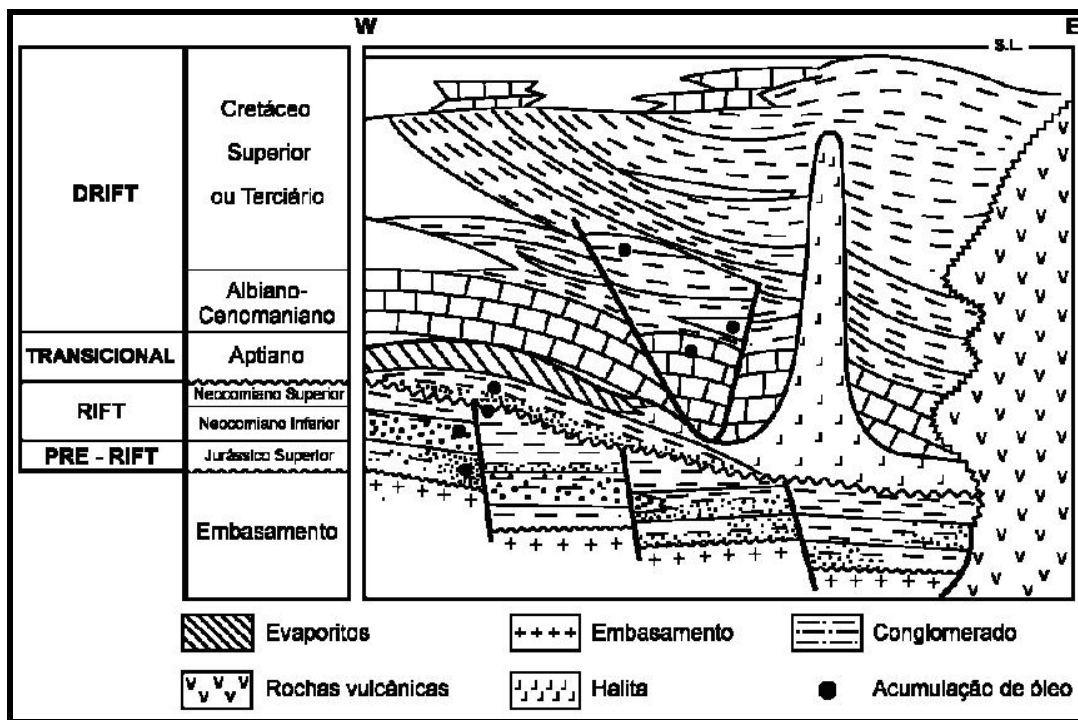


Figura 14: Seção geológica esquemática generalizada das bacias da margem continental brasileira mostrando a estratigrafia e os estágios evolutivos (*pré-rift*, *rift*, *transicional* e *drift*) (MELLO *et al.*, 1988a; *apud* WIEDEMANN, 2006).

3.1 Bacia de Camamu-Almada

A Bacia de Camamu-Almada possui uma evolução tectono-sedimentar compartimentada em três eventos distintos: *pré-rift*, *sin-rift* e *pós-rift* (CHANG *et al.*, 1992; *apud* ARAUJO, 2007).

A fase *rift* 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-rift* é inicialmente caracterizado pela deposição de clásticos grosseiros, conglomerados e arenitos associados a sistemas aluvionares/fluviais na porção norte do sistema de bacias *rift* preservado na margem brasileira, enquanto que na porção sul ocorre apenas rochas vulcânicas com restritos e raros sistemas aluvionares (CHANG *et al.*, 1992; *apud* ARAUJO, 2007).

Por fim, um período pós-rift, 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 *et al.*, 2000). 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).

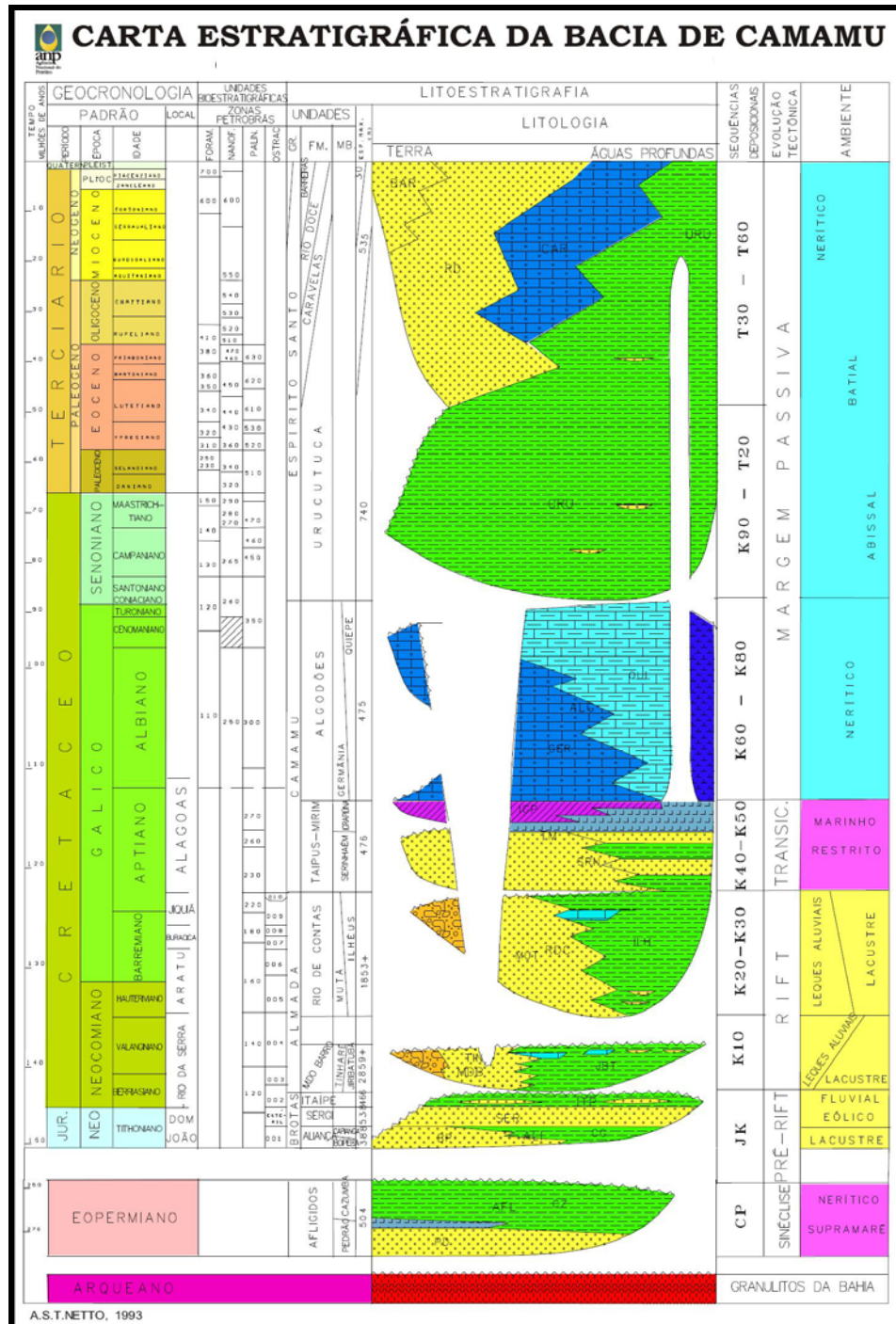


Figura 15: Carta estratigráfica da bacia de Camamu (www.anp.gov.br).

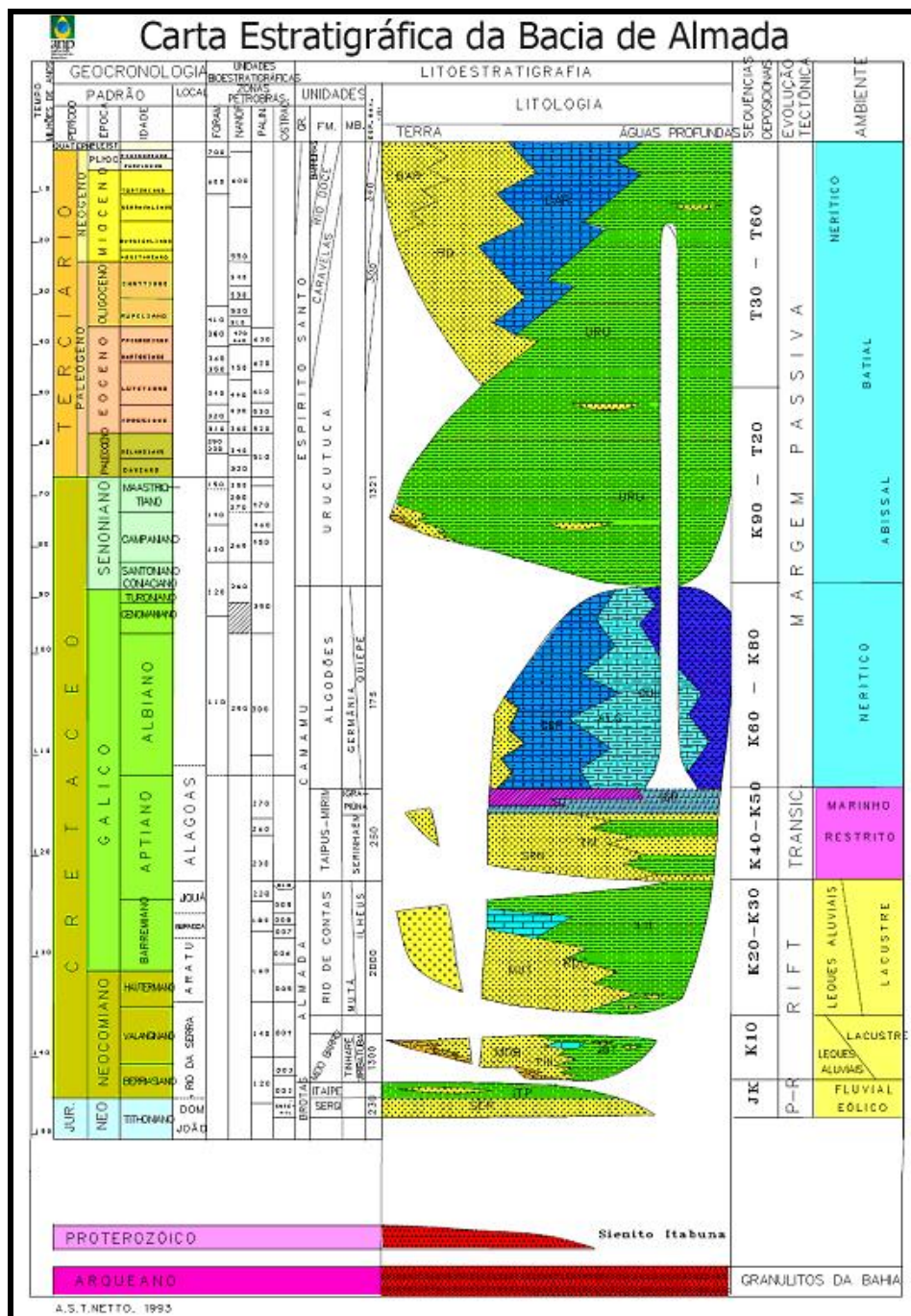


Figura 16: Carta estratigráfica da bacia de Almada (www.anp.gov.br).

3.2 Bacia de Jequitinhonha

A Bacia de Jequitinhonha está localizada na porção nordeste da margem leste brasileira no litoral do Estado da Bahia, em frente à foz do rio Jequitinhonha. Ocupa aproximadamente uma área total de 10.100 km², sendo que 9.500 km² são submersos. A norte, limita-se com a Bacia de Almada através do Alto de Olivença, enquanto que o banco vulcânico de Royal Charlotte a separa da Bacia de Cumuruxatiba a sul (BACIAS, 1995).

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, na qual é constituído por rochas graníticas e gnáissicas (BACIAS, 1995).

As amostras em estudo desta bacia foram identificadas (retângulo vermelho), figura 18.

Três super seqüências principais caracterizam a evolução da bacia:

- Primeiro estágio (fase *rift*) compreende os sedimentos do Eoaptiano, sendo caracterizada por sedimentos lacustres;
- Segundo estágio (fase transicional) compreende os sedimentos do Neo-Aptianos caracterizada por rochas evaporíticas, representando uma transição para um ambiente marinho;
- Terceiro Estágio (fase *drift*) caracteriza-se pela acumulação de sedimentos marinhos transgressivos, depositados durante uma fase de subsidência termal da bacia. No início dessa sedimentação marinha ocorrem os clásticos e carbonatos neríticos do Grupo Barra Nova depositados do Albiano ao Coniaciano. Do Cretáceo Superior ao Terciário Inferior ocorrem depósitos transgressivos de talude e bacia com os pelitos e arenitos finos. Daí até o Recente domina um sistema regressivo de leques aluviais e carbonatos de plataforma.

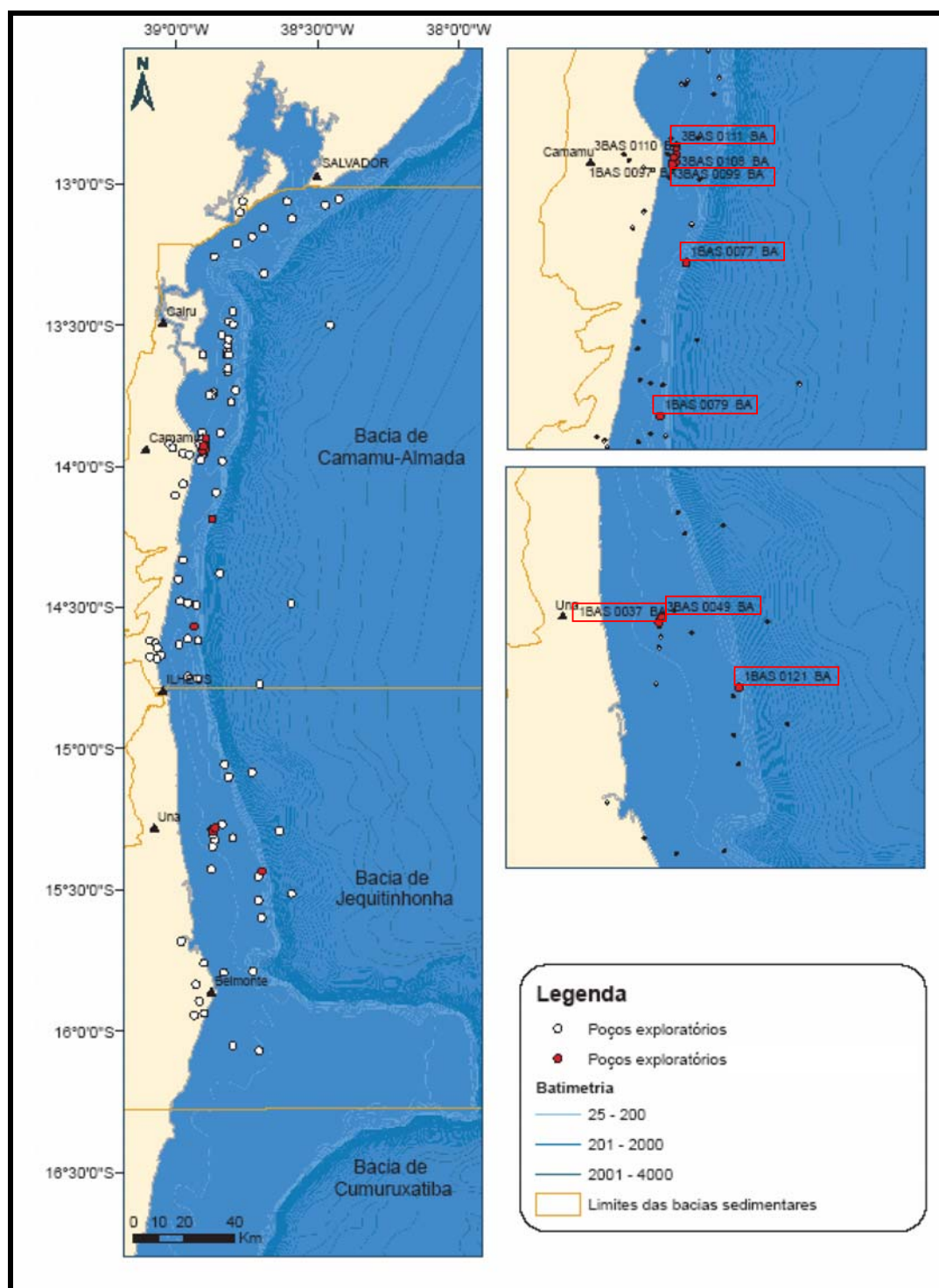


Figura 18: Localização dos poços nas bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha (ARAÚJO, 2007).

3.3 Bacia de Sergipe-Alagoas

A bacia de Sergipe-Alagoas está localizada no nordeste Brasileiro e possui uma coluna sedimentar larga depositada do Carbonífero ao Quaternário (Figura 19 e 20). Sua localização é a costa meridional brasileira, entre a latitude 9° e 11° 30 S e as longitudes 37° e 35°30 W. Abrange uma área de aproximadamente 27.000 km², dos quais 12.000 km² estão na parte emersa e 15.000 km² na submersa. As amostras em estudo desta bacia foram identificadas, figura 21.

Com base na análise estrutural-sedimentar adotada na interpretação da evolução da bacia, a coluna litográfica compreende sedimentos de seis seqüências determinadas nos sentidos de pós-estiramento. De maneira geral, a evolução geológica da Bacia Sergipe-Alagoas pode ser resumida em três estágios, descritos a seguir (BABINSKI & SANTOS, 1987):

- Primeiro estágio (fase *pré-rift*) compreende os sedimentos do Paleozóico e do Jurássico depositados em ambientes glaciais e fluviais;
- Segundo estágio (fase *rift*) compreende os sedimentos do Cretáceo Inferior (Andares Rio da Serra-Jiquiá Inferior) depositados em ambientes fluvio lacustres;
- Terceiro Estágio (fase *pós-rift*) compreende os sedimentos do Jiquiá Superior, Plisceno depositado em ambiente lacustre/marinho restrito/plataforma rasa e, a partir do Campaniano, em marinho profundo/talude. Pode também ser dividido em protooceano (Andar Alagoas) e marinho franco (Albiano a Plioceno).

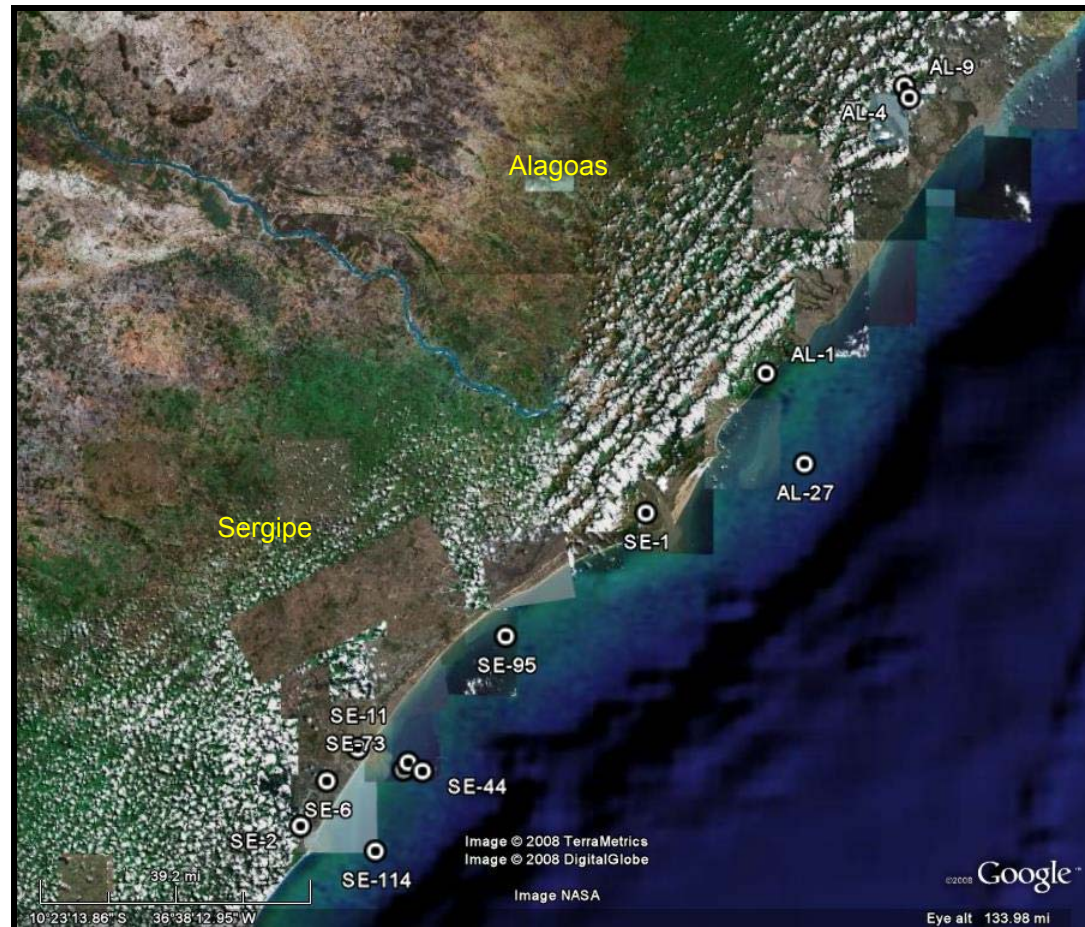


Figura 21: Localização dos poços na bacia de Sergipe-Alagoas (software Google Earth).

3.4 Bacia de Santos

A bacia de Santos está localizada na porção sudeste da margem continental Brasileira em frente ao litoral sul do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e norte de Santa Catarina. Recobre uma área de aproximadamente 206.000 km², sendo que 150.300 km² (73%) encontra-se em lâminas d'água até 400m e 55.700 km² (27%) entre as cotas de 400 e 2.000 m (BACIAS, 1995).

O desenvolvimento de seu arcabouço tectono-estatigráfico compreende três superseqüências ou fases principais, figura 22 (BACIAS, 1995):

- Primeiro estágio (fase *rift*) compreende os sedimentos do Neocomiano e do Barremiano depositados discordantemente sobre rochas vulcânicas básicas de idade aproximada de 121 Ma;
- Segundo estágio (fase transicional) compreende os sedimentos do Aptiano (Andares Rio da Serra-Jiquiá Inferior) caracteriza-se pela deposição de evaporitos de ambiente marinho restrito;
- Terceiro estágio (fase *drift*) compreende os sedimentos das seqüências siliciclásticas e carbonática do Eo-Mesoalbiana, que posteriormente foram recobertas por sistemas transgressivos clástico/carbonáticos do Neo-Albiano ao Eo-Cenomiano. O subsequente aprofundamento da bacia (subsidência térmica) resultou na implantação de um ambiente marinho transgressivo até o Meso-Turoniano, seguido por fortes eventos regressivos a partir do Maastrichtiano, resultando num sensível avanço para *offshore* da linha de costa. O Terciário na bacia é representado pelo sistema Iguape/Marambaia, com dominância de plataformas carbonáticas na porção centro-sul e forte influxo de clásticos grosseiros na porção norte. A sedimentação culmina com a deposição de areias e folhelhos pleistocênicos da Formação Sepetiba.

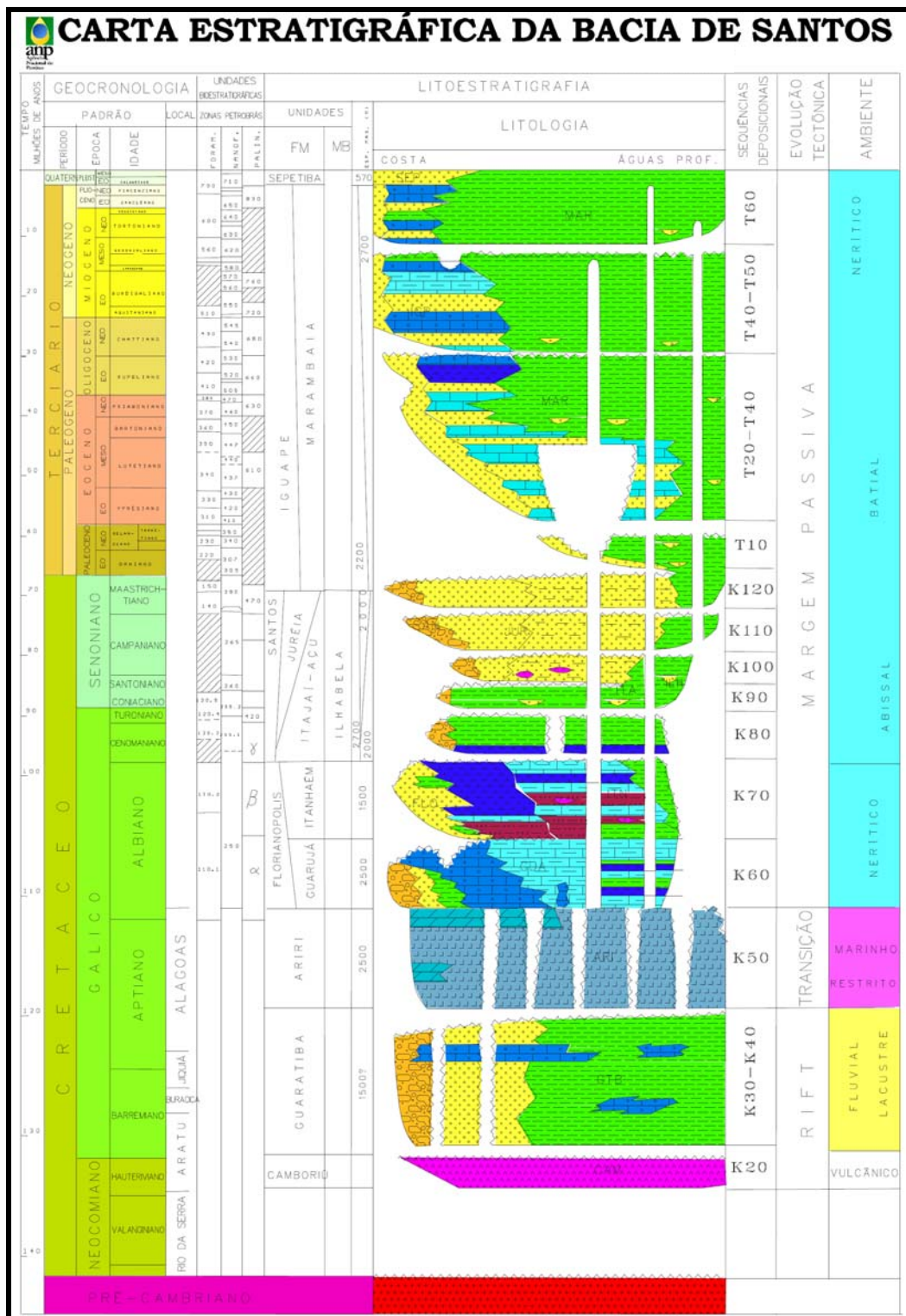


Figura 22: Coluna estratigráfica da bacia de Santos (www.anp.gov.br).

3.5 Biomarcadores em bacias sedimentares brasileiras

Com base nos trabalhos publicados (MELLO et al., 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006) é possível agrupar as rochas geradoras das bacias sedimentares da margem continental brasileira em 5 grandes intervalos geradores de hidrocarbonetos com características deposicionais e geoquímicas distintas. São eles: lacustre de água doce, lacustre salino, marinho evaporítico, marinho carbonático e marinho deltáico.

3.5.1 Rochas geradoras lacustres de água doce

As bacias sedimentares que apresentaram características deste ambiente foram Ceará, Potiguar, Sergipe-Alagoas e as bacias do sul da Bahia. Para estas bacias, os dados elementares revelaram características comuns como alto conteúdo de hidrocarbonetos saturados, baixas concentrações de enxofre ($\leq 0,1\%$), alta abundância relativa de *n*-alcanos de alto peso molecular (nC_{23} - nC_{25}), pristano maior que fitano e valores de $\delta^{13}C$ de $-28,0\%$ para óleo total, $-28,5\%$ para a fração de hidrocarbonetos saturados e $-27,0\%$ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos (MELLO et al., 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006; MELLO & MAXWELL, 1990).

Aspectos nos dados de biomarcadores também auxiliaram na caracterização deste ambiente. Os óleos apresentaram baixas concentrações de esteranos e de 4-metilesteranos, baixa abundância relativa dos esteranos de baixo peso molecular e dos diasteranos, alta abundância relativa dos $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ em relação $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ esteranos e ausência dos C_{30} esteranos. O cromatograma de massas m/z 191 apresentou a série de terpanos tricíclicos de C_{20} a C_{29} , abundância predominante do $17\alpha(H),21\beta(H)-C_{30}$ hopano, pequenas quantidades de C_{29} e C_{30} $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopanos (moretanos), predominância do hopano Ts sobre o Tm e presença de gamacerano (MELLO, 1988, MELLO et al., 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006; MELLO & MAXWELL, 1990; MELLO et al., 1995). Os dados de biomarcadores também apresentaram importantes parâmetros que estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Dados dos parâmetros de biomarcadores saturados para os diferentes ambientes deposicionais das bacias da margem continental brasileira (MELLO *et al.*, 1988a).

Razões	Lacustre de Água Doce	Lacustre Salino	Marinho Evaporítico	Marinho Carbonático	Marinho Deltáico
Índice de Diasterano	30-100	30-100	<30	<30	>100
Índice de 4-metilesteranos	<60	>80	60-80	60-80	<60
Hopanos/esteranos	>7	>7	<4	<4	<4
Índice de tricíclicos	50-100	>100	<50	>100	>100
Índice de Tetracíclicos	5-10	5-10	<5	5-10	>10
Índice de Bisnorhopano	-	<10	>50	10-50	-
Índice do Gamacerano	<50	<50	>50	<50	-
HC ₃₄ /HC ₃₅	>1	>1	<1	<1	<1
Ts/Tm	>1	<1	<1	<1	>1

3.5.2 Rochas geradoras lacustres salinas

Os óleos deste ambiente foram característicos das áreas leste e sul da margem continental brasileira, nas bacias do Espírito Santo e Campos. Suas características geoquímicas comuns incluíram médio conteúdo de enxofre (0,25-0,32%), alto conteúdo de saturados, predominância dos *n*-alcanos entre *n*C₁₇-*n*C₂₁, altos valores para a razão pristano/fitano e valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -23,0‰ e -25,6‰ para óleo total, -23,7‰ e -25,8‰ para a fração de hidrocarbonetos saturados e -22,3‰ e -24,4‰ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos (MELLO *et al.*, 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006).

Os dados de biomarcadores mostraram menor concentração dos diasteranos em relação aos esteranos, distribuição dominada pelos C₂₇ esteranos, ausência dos C₃₀ esteranos, altas abundâncias dos esteranos de baixo peso molecular e baixa abundância dos componentes $\alpha\alpha\alpha$ 20S em relação aos $\alpha\alpha\alpha$ 20R e dos $\alpha\beta\beta$ em relação aos $\alpha\alpha\alpha$. Os cromatogramas de massas *m/z* 191 mostraram alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos de C₂₀ a C₃₅, razão Ts/Tm maior que 1, presença de gamacerano e dos compostos 17 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopano e 25,28,30-

trisnorhopano, H28 e 25-norhopano, respectivamente. (MELLO, 1988; MELLO *et al.*, 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006; MELLO & MAXWELL, 1990). Os parâmetros de biomarcadores característicos das amostras estão descritos na Tabela 1.

3.5.3 Rochas geradoras marinho evaporíticas

Os óleos deste grupo foram característicos das bacias do sul da Bahia, Potiguar, Sergipe/Alagoas e Ceará. Suas características geoquímicas incluíram altos conteúdos de enxofre, baixo conteúdo de hidrocarbonetos saturados, predomínio das *n*-parafinas pares sobre as ímpares e dos *n*-alcanos de baixo peso molecular (nC_{15} - nC_{17}), baixas razões pristano/fitano e valores de $\delta^{13}C$ entre -25,4‰ e -26,6‰ para óleo total, -26,4‰ e -27,3‰ para a fração de hidrocarbonetos saturados e -25,4‰ e -26,4‰ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos. (MELLO *et al.*, 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006).

Para os biomarcadores, as distribuições e as concentrações dos esteranos e terpanos foram similares dentre as amostras do grupo, mas bem diferentes dos outros grupos de amostras. Os cromatogramas de massas *m/z* 217 apresentaram as altas concentrações de esteranos, baixas concentrações de diasteranos, predomínio dos compostos C_{27} sobre os C_{28} e C_{29} , alta abundância dos $\alpha\alpha$ 20R sobre os $\alpha\alpha$ 20S, baixa abundância dos isômeros $\alpha\beta\beta$ e presença dos C_{30} esteranos. Os cromatogramas de massas *m/z* 191 apresentaram baixas concentrações dos terpanos tricíclicos, altas concentrações de gamacerano, C_{35} hopano maior ou igual a C_{34} hopano e predomínio do composto Tm sobre o Ts (MELLO *et al.*, 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006; MELLO *et al.*, 1995). Os parâmetros de biomarcadores característicos deste ambiente estão descritos na Tabela 1.

3.5.4 Rochas geradoras marinho carbonáticas

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

Os cromatogramas de massas m/z 217 mostraram alta abundância relativa dos esteranos de baixo peso molecular, baixa abundância relativa dos diasteranos, leve predominância do esteroano C_{27} $\alpha\alpha$ 20R sobre o respectivo C_{29} e altas concentrações de C_{30} esteranos.

Os cromatogramas de massas m/z 191 mostraram as distribuições dos terpanos tricíclicos entre C_{20} a C_{35} , presença de gamacerano, H28 e 25-norhopano, Ts/Tm sempre menor que 1 e predominância de C_{35} hopano sobre o C_{34} hopano (MELLO et al., 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006; MELLO et al., 1995). Os parâmetros de biomarcadores característicos destes óleos estão descritos na Tabela 1.

3.5.5 Rochas geradoras marinho deltáicas

Estes óleos foram característicos da parte norte da margem continental brasileira. Apresentaram conteúdos de enxofre que variam na faixa entre 0,25 e 0,40% altas conteúdos de hidrocarbonetos saturados, predominância dos n -alcanos de baixo peso molecular (nC_{18} - nC_{22}), predominância das n -parafinas pares sobre as ímpares, predominância do fitano sobre o pristano e valores de $\delta^{13}C$ entre -24,4‰ e -25,1‰ para o óleo total, -25,1‰ a -26,2‰ para a fração de hidrocarbonetos saturados e de -23,6‰ a -24,3‰ para a fração de hidrocarbonetos aromáticos (MELLO et al., 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006; MELLO et al., 1995).

Nos cromatogramas de massas m/z 217 os esteranos de baixo peso molecular, os diasteranos e os 4-metilesteranos estão abundantes. Além disso, ocorre uma leve predominância dos C_{27} esteranos sobre os C_{29} esteranos e a presença dos C_{30} esteranos.

Os cromatogramas de massas m/z 191 mostraram a predominância do C_{30} hopano, traços dos 17 β (H),21 α (H)-hopanos (moretanos), altos valores de razão Ts/Tm e presença de biomarcadores característicos de deposição de plantas superiores, como 18 α (H)-oleanano e terpanos tetracíclicos C_{24} e C_{26} (MELLO et al., 1988a, b; *apud* WIEDEMANN, 2006; MELLO et al., 1995). Os parâmetros de biomarcadores característicos destes óleos estão descritos na Tabela 1.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de óleos oriundas de diferentes poços das bacias Camamu-Almada (4), Jequitinhonha (4), Sergipe-Alagoas (13) e Santos (5) foram selecionadas e analisadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental (LAGOA-LADETEC), do Instituto de Química da UFRJ.

As amostras de óleo receberam uma nova nomenclatura (código da amostra) com o intuito de facilitar o estudo, tabela 2.

Tabela 2: Dados dos parâmetros das bacias de origem, códigos das amostras e profundidades (metros).

Bacia de Origem	Amostra	Código da Amostra	Profundidades (metros)
Camamu-Almada	3 BAS 0099 BA	CA-99	781,0/787,0
Camamu-Almada	3 BAS 0111 BA	CA-111	1143/1152
Camamu-Almada	1 BAS 0077 BA	CA-77	2404,8
Camamu-Almada	1 BAS 0079 BA	CA-79	2259,6/2263,7
Jequitinhonha	1 BAS0037TF-04	JE-374	1675,0/1684,0
Jequitinhonha	1 BAS0037TRF-01	JE-371	1678,4/1690,3
Jequitinhonha	1 BSA0121TFR-01A	JE-121	3197,0/3222,0
Jequitinhonha	3 BAS0049TF-01	JE-491	1494,0/1516,0
Sergipe	1 CAP01 SE	SE-1	1513,0/1521,3
Sergipe	1 FVB0002 SE	SE-2	1812,0/1828,0
Sergipe	1 NAB006A SE	SE-6	2182,0/2193,0
Sergipe	1 PRP0001 SE	SE-11	1424,0/1442,0
Sergipe	1 SES0095 SE	SE-95	2358,0/2370,0
Sergipe	1 SES 114 SE	SE-114	1443,0/1453,0
Sergipe	4 SES 0073 SE	SE-73	1947,9/1970,2
Sergipe	4 SES 0077 SE	SE-77	1998,0/2020,0
Sergipe	4 SES 044 SE	SE-44	2392,5/2405,0
Alagoas	1 ALS0027 AL	AL-27	-
Alagoas	1 SCE 0001 AL	AL-1	1569,0/1577,0
Alagoas	4 PIR 0004 AL	AL-4	1850,5/1875,0
Alagoas	4 PIR 0009 AL	AL-9	1358,0/1361,0
Santos	B SANTOS A	S-A	-
Santos	B SANTOS B	S-B	-
Santos	1 BSS56	S-5	-
Santos	17-226	S-6	-
Santos	3 RD6D	S-D	-

De um modo geral, as amostras de Camamu Almada, Jequitinhonha, Sergipe-Alagoas e Santos foram selecionadas buscando diferentes níveis de evolução térmica e ausência do processo de biodegradação baseado em trabalhos anteriores de JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

4.1 Reagentes e vidraria

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

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

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

4.2 Fundamentos dos Métodos Cromatográficos de Análise

4.2.1 Introdução

Diante de diversas técnicas relacionadas aos métodos em análise química, a cromatografia apresenta grande destaque no que compete à separação, identificação e quantificação de espécies químicas.

Considerando-se a cromatografia como um método de repartição e/ou separação física dos analitos, onde componentes são distribuídos entre duas fases distintas: uma fase fixa com grande área superficial caracterizada como fase estacionária, e uma outra aonde um fluido que percola através desta, sendo denominada fase móvel.

Em um primeiro momento a cromatografia foi inicialmente desenvolvida por D. T. Day em 1900, separando frações de petróleo. Porém em 1906, M. S. Tswett, investigando os pigmentos de plantas conseguiu separar os cloroplastos contidos em folhas verdes em diferentes colorações, utilizando um tubo de vidro contido de carbonato de cálcio. Contudo foi a partir de Tswett que se compreende e interpreta o processo cromatográfico atual, descrevendo o termo *cromatografia* às zonas coloridas que se movem dentro da coluna de vidro (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

4.2.2 Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em Coluna)

Utiliza-se “Cromatografia Líquida com fase normal” quando a fase estacionária apresenta maior polaridade do que a fase móvel, e “Cromatografia com fase reversa” quando a fase móvel confere polar e a fase estacionária mais apolar (COLLINS *et al.*, 1997). Esta técnica permite separar óleos nas seguintes frações: hidrocarbonetos saturados (parafinas lineares, ramificadas e cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos e os compostos polares (chamados de compostos NSO) caracterizados como compostos nitrogenados, sulfurados e/ou oxigenados (resinas e asfaltenos).

A “Cromatografia Líquida” pode ser dividida em dois grupos: a cromatografia clássica e a de alta eficiência. O primeiro tipo, também chamado de “Cromatografia Líquida por força da gravidade”, realiza-se em colunas de vidro, sob pressão atmosférica, com o fluxo da fase móvel percolando a fase *estacionária* (finamente dividida) pela ação da força de gravidade. A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), por sua vez, também chamada de Cromatografia Líquida de Alta Pressão ou Cromatografia Líquida de Alta Velocidade, usa colunas metálicas e pressões de fase móvel elevadas, obtidas com o auxílio de uma bomba de alta pressão. Desse modo, a fase móvel alcança uma vazão mais rápida, proporcionando uma maior eficiência na separação (AQUINO NETO & NUNES, 2003; COLLINS *et al.*, 1997).

Têm-se papel importante o solvente na Cromatografia Líquido-Sólido (CLS), devido as moléculas da fase móvel (solvente) disputarem pelos sítios de adsorção polar com as moléculas do soluto. Ao acréscimo da interação entre a fase móvel e a fase estacionária, menor será a adsorção do soluto e vice-versa. Visto que a pureza do solvente considera-se significativamente importante, pois a água e outras impurezas

polares podem afetar significativamente o desempenho da coluna (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

Permite-se através desta técnica separar óleos em frações de hidrocarbonetos saturados (parafinas lineares, ramificadas e cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (são compostos nitrogenados, sulfurados e/ou oxigenados). Sendo que as quantificações destas frações auxiliam nas conclusões em respeito à origem da matéria orgânica contida nas amostras, o estágio de evolução térmica e biodegradação (WIEDEMANN, 2006).

4.2.3 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)

Devido a dificuldade de conseguir revelar maiores detalhes sobre estrutura ou a massa de uma determinada molécula através da cromatografia gasosa, há a necessidade de acoplar à espectrometria de massas (CG-EM), obtendo-se a devida identificação dos compostos específicos que se desejam, citando-se como por exemplo, os biomarcadores. Os compostos separados na coluna capilar do cromatógrafo a gás são analisados no espectrômetro de massas, onde são submetidos à ionização por impacto de elétrons de alta energia, 70eV (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). A partir deste bombardeamento de elétrons na câmara de ionização, os compostos ionizados se fragmentam em íons de diferentes massas, e cada molécula forma o íon molécula (PETERS *et al.*, 2005).

Os fragmentos podem ainda se dissociar, dando origem a outros fragmentos de menor massa molecular. Os fragmentos de íons gerados dessa forma são acelerados na direção do analisador de massas por uma diferença de potencial. O analisador de massas é a parte do espectrômetro responsável pela dispersão dos íons produzidos nas fontes de íons e caracterizam o tipo de espectrômetro de massas. No analisador de massas, os íons são separados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) em um analisador de massas normalmente do tipo quadrupolo (MCLAFFERTY & TŮREČEK, 1993; PETERS *et al.*, 2005; SILVERSTEIN *et al.*, 2006). No final, são detectados por meio de um multiplicador de elétrons (PETERS *et al.*, 2005).

Ao ser efetuada a análise, o espectrômetro de massas detecta uma faixa de massas a cada 0,3 segundos gerando-se milhares de espectros de massas para cada amostra, sendo que a quantidade varia de acordo com o tempo de análise (PETERS

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

4.3 Fracionamento dos óleos

As amostras das bacias em estudo foram previamente fracionadas em trabalhos desenvolvidos por JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007). Aproximadamente (0,1g) 100 mg de cada amostra de óleo foram pesadas em balança analítica. Estas foram submetidas a fracionamento utilizando coluna de sílica. A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10 mL de *n*-hexano. A fração dos hidrocarbonetos aromáticos com 10 mL de *n*-hexano/diclorometano (1:1), e os compostos NSO (compostos polares) com 10 mL de diclorometano/metanol (9:1) (figura abaixo). Os solventes das frações foram evaporados em evaporador rotatório sob pressão reduzida e transferidos para frascos de 2 mL previamente pesados, seguindo-se a evaporação do solvente residual sob fluxo de nitrogênio e posterior pesagem de cada fração (WIEDEMANN, 2006).

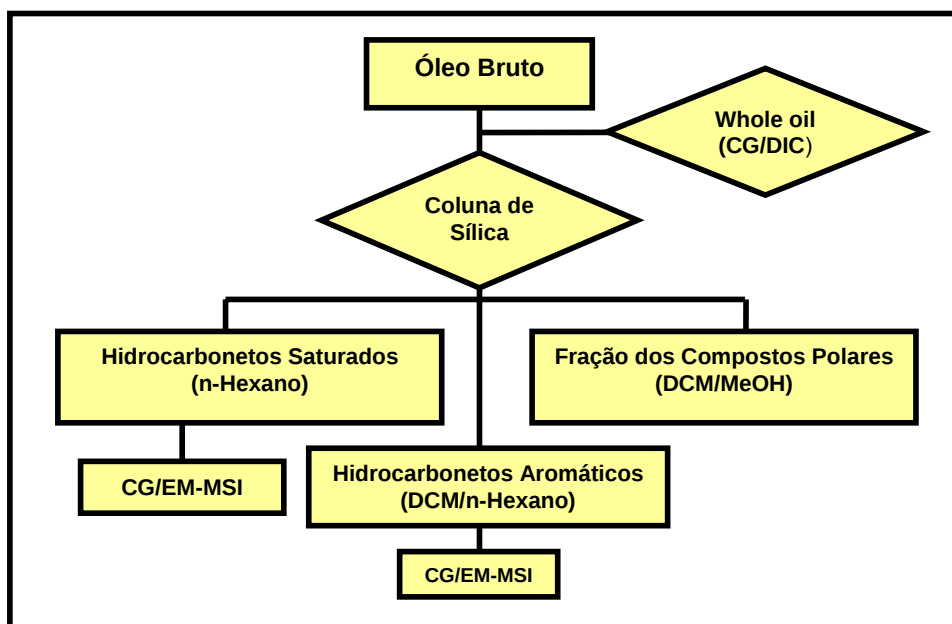


Figura 23: Fluxograma do procedimento analítico submetido às amostras de óleo.

4.4 Determinação SARA

Foram determinadas as percentagens relativas de cada uma das frações (SARA): hidrocarbonetos Saturados, hidrocarbonetos Aromáticos e Resinas/Asfaltenos (compostos NSO), através do cálculo de massa (WIEDEMANN, 2006).

4.5 Análise por cromatografia gasosa (CG)

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em trabalhos anteriormente desenvolvidos por: JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007). Aproximadamente 10 mg de cada amostra de óleo cru foram transferidas para frascos de 2 mL e dissolvidos a um volume final de 800 μ L com *n*-hexano.

As amostras de óleo cru foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução utilizando detector de ionização em chama (CG/DIC). Estas foram realizadas em um instrumento Agilent Technologies 6890 utilizando uma coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (J&W, d.i. = 30 m x 0,25 mm, df = 0,25 μ m) e as seguintes condições: programação de temperatura de 60 °C à 310 °C, 6 °C/min e mantido em isoterma à 310 °C por 10 minutos. Foi utilizado hidrogênio como gás carreador e injeção se divisão de fluxo por 0,75 minuto. Foi injetado 1 μ L da amostra.

4.6 Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM)

4.6.1 Condições de análise para hidrocarbonetos saturados

As frações dos hidrocarbonetos saturados foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Estas foram realizadas em um instrumento Hewlett-Packard 5972 interfaceado ao cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 serie II utilizando uma coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (J&W, 30 m X 0,25 mm d.i., $df = 0,25 \mu m$). As condições de análises foram as seguintes: programação de temperatura de 70 °C à 170 °C, 20 °C/min e 170 °C à 310 °C, 2 °C/min e mantido em isoterma à 310 °C por 5 minutos, temperatura do injetor a 290 °C e da interface a 310 °C. Foram injetados 2 μL da amostra dissolvida em 500 μL de *n*-hexano. Foi utilizado hélio como gás carreador e injeção sem divisão de fluxo por 1 minuto, ionização por impacto de elétrons a 70eV. Foi utilizado o monitoramento seletivo de íons (MSI) como modo de análise. Para os hidrocarbonetos saturados foram utilizados os íons m/z 191, m/z 217, m/z 218, m/z 231, m/z 259, m/z 177 (WIEDEMANN, 2006).

4.6.2 Condições de análise para hidrocarbonetos aromáticos

As frações dos hidrocarbonetos aromáticos anteriormente separados por cromatografia em coluna de sílica foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). Estas foram realizadas em um instrumento Agilent Technologies 6890 interfaceado ao cromatógrafo Agilent Technologies 5973 utilizando uma coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (J&W, d.i. = 30m x 0,25 mm, $df = 0,25 \mu m$).

As condições de análises foram as seguintes: temperatura do forno mantida a 40 °C por 5 min, programação de temperatura de 40 °C à 300 °C, 4 °C/min, mantendo em isoterma por 10 min, temperatura do injetor a 290 °C (HUANG *et al.*, 2004). Foram injetados 2 μL da amostra dissolvida em 500 μL de diclorometano (DCM). Foi utilizado hélio como gás carreador e injeção com divisão de fluxo (1/5), ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Foi utilizado o monitoramento seletivo de íons (MSI) como modo de análise.

Para os hidrocarbonetos aromáticos os íons foram selecionados conforme descrito na tabela 3 a seguir:

Tabela 3 - Principais fragmentos de íons de alguns compostos aromáticos (PHILP, 1985; CHAKHMAKHICHEV *et al.*, 1995; REQUEJO *et al.*, 1996; CHAKHMAKHICHEV *et al.*, 1997; HUANG *et al.*, 2004).

Compostos	Íons (<i>m/z</i>)
Naftaleno	128
Metilnaftalenos	142
Dimetilnaftalenos	156
Trimetilnaftalenos	170
Tetrametilnaftalenos	184
Dibenzotiofeno	184
Metildibenzotiofenos	198
Dimetildibenzotiofenos	212
Trimetildibenzotiofenos	226
Fenantreno	178
Metilfenantrenos	192
Esteróides monoaromáticos	253
Esteróides triaromáticos	231
Metilesteróides triaromáticos	245

4.7 Análise estatística

4.7.1 Análise estatística multivariada

Através da análise multivariada de dados, na qual é utilizado métodos matemáticos e estatísticos é possível obter informações a partir do cálculo vetorial de uma grande quantidade de dados, desde que estejam organizados na forma de matriz. Neste estudo a análise realizada foi a de agrupamento utilizando a técnica de “Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)”.

4.7.1.1 Análise de agrupamento hierárquico (HCA)

A análise multivariada está baseada de acordo com o grau de similaridade de um determinado grupo de amostras em estudo. As amostras semelhantes através da comparação de suas propriedades formam assim conjuntos semelhantes que

agrupam objetos similares entre si, deixando de lado os pontos intermediários existentes entre os mesmos.

A análise de agrupamentos hierárquicos considera-se como uma técnica aglomerativa não supervisionada que examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados e representa esta informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma. Por meio do dendrograma pode-se visualizar os agrupamentos e similaridades entre as amostras e/ou variáveis. A construção do dendrograma é feita com base na proximidade existente entre as amostras no espaço. Isto é feito calculando-se a distância entre todas as amostras do conjunto, em pares, e então definindo uma matriz de similaridade cujos elementos são os chamados índices de similaridade (WIEDEMANN, 2006).

Graficamente possuem como parâmetro, às amostras propriamente ditas e as distâncias Euclidianas entre estas amostras (VALENTIN, 2002).

A distância Euclidiana entre duas amostras A e B é calculada como:

$$d_{AB} = [(X_{A1} \cdot X_{B1})^2 + (X_{A2} \cdot X_{B2})^2 + \dots + (X_{Aj} \cdot X_{Bj})^2]^{1/2}$$

Onde:

X_{ij} é elemento da matriz X, e quanto menor esta distância entre as amostras em questão, maior a similaridade entre elas (FERREIRA, 2002).

Os dados foram avaliados estatisticamente. Os dendrogramas foram obtidos através do *software Statistica* versão 6.0, a partir das razões normalizadas, como por exemplo: para a origem, RMD (razão 4-metildibenzotiofeno/fenantreno), Pr/Pi (pristano/fitano) e para a evolução térmica, MNR (razão 2-metilnaftaleno/1-metilnaftaleno), RMDBT4-1 (razão 4-metildibenzotiofeno/1-metildibenzotiofeno).

5.0 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1 Amostras

As 26 amostras de óleos oriundas das bacias de Camamu-Almada, Jequitinhonha, Sergipe-Alagoas e Santos foram subdivididas em: Bacia Camamu-Almada (CA), Bacia Jequitinhonha (JE), Bacia Sergipe (SE), Bacia Alagoas (AL) e Bacia Santos (SA), tabela 4.

Tabela 4: Correlação das amostras escolhidas e a bacia correspondente.

Amostras selecionadas	bacia
CA-99	CA
CA-111	CA
CA-77	CA
CA-79	CA
JE-374	JE
JE-371	JE
JE-121	JE
JE-491	JE
SE-1	SE
SE-2	SE
SE-6	SE
SE-11	SE
SE-95	SE
SE-114	SE
SE-73	SE
SE-77	SE
SE-44	SE
AL-27	AL
AL-1	AL
AL-4	AL
AL-9	AL
S-A	SA
S-B	SA
S-5	SA
S-6	SA
S-D	SA

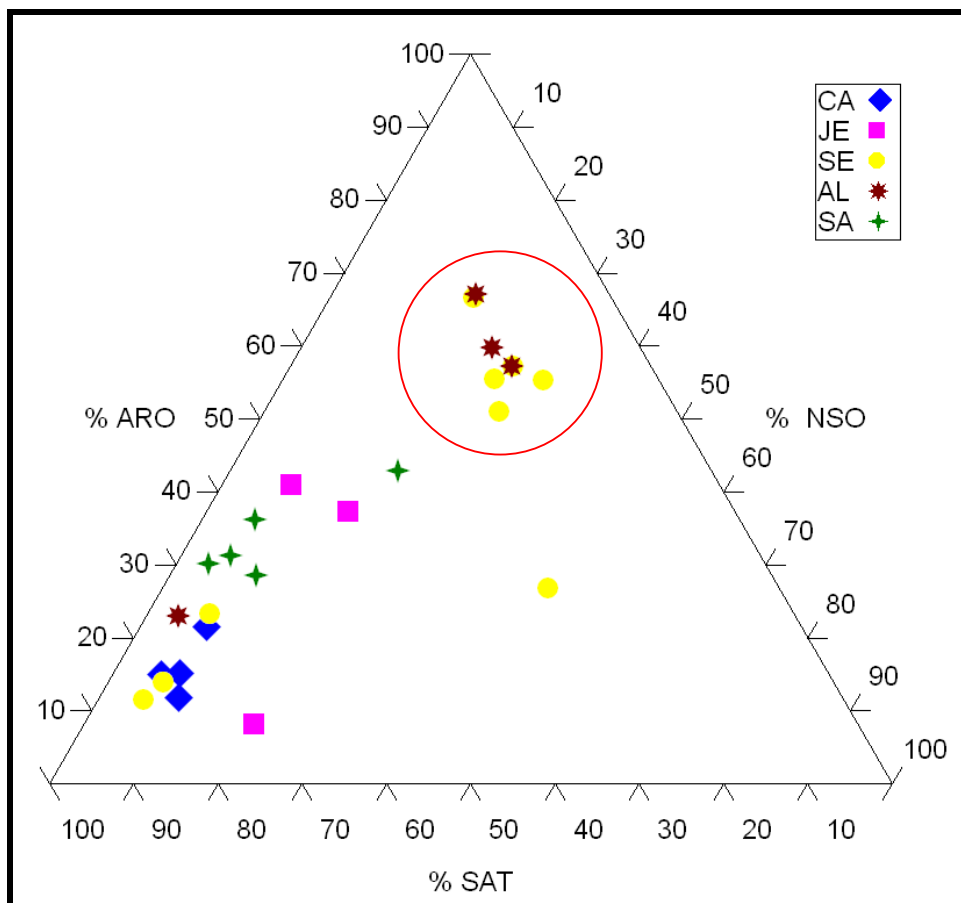
5.2 Cromatografia Líquida

A análise por cromatografia líquida tem como principal objetivo separar classes de compostos de cada amostra analisada em relação percentual referente a fração dos: hidrocarbonetos saturados (% saturados), hidrocarbonetos aromáticos (% aromáticos) e aos asfaltenos (% NSO).

Tabela 5: Quantidade percentual, em peso, das frações de: hidrocarbonetos saturados (SAT), hidrocarbonetos aromáticos (ARO) e resinas e asfaltenos (NSO) nas amostras de óleo em estudo, conforme dissertações e teses: JESUINO (2005); WIEDEMANN (2006); TAMANQUEIRA (2006) e ARAÚJO (2007).

Amostras selecionadas	Bacia	% Saturados	% Aromáticos	% NSO	% Sat/Aro
CA-99	CA	72,2	21,8	8,0	3,3
CA-111	CA	80,6	15,1	5,9	5,3
CA-77	CA	63,6	12,5	6,5	5,1
CA-79	CA	68,1	10,1	8,1	6,7
JE-374	JE	46,0	37,4	16,6	1,2
JE-371	JE	51,0	41,0	8,0	1,2
JE-121	JE	71,8	8,2	20,0	8,8
JE-491	JE	51,0	41,0	8,0	1,2
SE-1	SE	27,6	26,8	45,5	1,0
SE-2	SE	13,9	55,4	30,7	0,3
SE-6	SE	79,7	14,0	6,3	5,7
SE-11	SE	16,6	57,2	26,2	0,3
SE-95	SE	21,2	51,1	27,7	0,4
SE-114	SE	69,4	23,4	7,2	3,0
SE-73	SE	16,5	66,6	16,8	0,3
SE-77	SE	19,5	55,5	24,9	0,4
SE-44	SE	83,2	11,5	5,3	7,2
AL-27	AL	73,2	23,0	3,80	3,2
AL-1	AL	16,6	57,2	26,2	0,3
AL-4	AL	15,8	67,2	17,0	0,2
AL-9	AL	17,6	59,9	22,6	0,3
S-A	SA	49,3	22,6	2,8	2,2
S-B	SA	47,6	22,2	8,0	2,1
S-5	SA	50,7	31,9	5,5	1,6
S-6	SA	53,8	26,8	5,0	2,0
S-D	SA	35,9	41,4	19,1	0,9

Obs.: em vermelho, amostras com maiores porcentagens relativas de hidrocarbonetos aromáticos.



(alcanos), naftênicos (cicloalcanos) e compostos aromáticos (hidrocarbonetos aromáticos, incluindo as resinas e os asfaltenos) (TISSOT & WELTE, 1984).

Designa-se a classificação do petróleo como: parafínico, quando possui em sua composição *n*-alcanos e isoalcanos em sua maioria, parafínico-naftênico, quando contém *n*-alcanos e cicloalcanos em sua maioria, e aromático intermediário, quando contém menos que 50% de hidrocarbonetos saturados.

A partir desta classificação acima descrita pode-se caracterizar os 26 óleos analisados em óleos parafínicos e óleos aromáticos, estes últimos salientados com um círculo vermelho, figura 24.

5.3 Caracterização da fração dos hidrocarbonetos aromáticos por CG-EM

Foram determinadas as distribuições da fração dos hidrocarbonetos aromáticos das famílias dos esteróides aromáticos (mono- e triaromáticos), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos para as 26 amostras de óleo pela técnica da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) utilizando o modo de análise por monitoramento seletivo de íons (MSI), dentre os quais: m/z 231, m/z 253, m/z 128, m/z 142, m/z 156, m/z 170, m/z 184, m/z 178, m/z 192, m/z 198, m/z 212 e m/z 226, figuras 25 a 29. As identificações dos picos se encontram nas tabelas 6 a 10. Foram utilizados dados da literatura para a devida identificação dos picos nos cromatogramas de massas, como por exemplo: CHAKHMAKHICHEV *et al.* (1995), VAN AARSEN *et al.* (1999) e HUANG *et al.* (2004).

Os perfis de distribuição observados nos cromatogramas de massas dos íons m/z 231 e m/z 253 configuram a presença dos esteróides monoaromáticos (C_{21} , C_{22} , C_{27} , C_{28} e C_{29}) e esteróides triaromáticos (C_{20} , C_{21} , C_{26} , C_{27} e C_{28}), figuras 25 e 26. Para as demais amostras, os cromatogramas encontram-se no anexo I e II, respectivamente.

Observa-se através dos perfis de distribuição dos cromatogramas de massas dos íons m/z 128, m/z 142, m/z 156, m/z 170, m/z 184 a presença do naftaleno e alquilderivados (metil-, dimetil-, trimetil- e tetrametil-naftalenos), figura 27. Os cromatogramas correspondentes para as demais amostras encontram-se no anexo III.

Verifica-se nos perfis de distribuição dos cromatogramas de massas do íon m/z 178 e m/z 192 a presença do fenantreno e metil-fenantrenos, figura 28. Os cromatogramas correspondentes para as demais amostras encontram-se no anexo

IV. Observa-se no perfil de distribuição do cromatograma de massas do íon m/z 198, m/z 212 e m/z 226 a presença dos dibenzotiofenos alquilderivados (metil-, dimetil- e trimetil-dibenzotiofenos), figura 29. Os cromatogramas correspondentes para as demais amostras encontram-se no anexo V.

Com base na análise e interpretação dos cromatogramas, determinou-se alguns parâmetros indicadores de origem e nível de evolução térmica dos óleos. Utilizou-se como exemplos: razão dos esteróides monoaromáticos (C_{21} , C_{22} , C_{27} , C_{28} e C_{29}), razão dos esteróides triaromáticos (C_{20} , C_{21} , C_{26} , C_{27} e C_{28}), razão dos naftalenos, índice de metil-fenantrenos e razão dos metildibenzotiofenos. Para a realização de estudo comparativo das frações dos hidrocarbonetos aromáticos, foram utilizados os dados das frações dos hidrocarbonetos saturados destas mesmas amostras estudadas anteriormente por JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007). Alguns parâmetros indicadores de origem e nível de evolução térmica foram utilizados, dentre eles: razões Pr/Fi , $C_{29\alpha\alpha\alpha} 20S/(20S+20R)$ e $C_{29\alpha\beta\beta}/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$.

Tabela 6: Identificação dos esteróides monoaromáticos referente ao íon m/z 253.

Esteróides monoaromáticos	Pico
C_{21} - esteróide monoaromático (anel C)	1
C_{22} - esteróide monoaromático (anel C)	2
$5\beta(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{27} - esteróide monoaromático (anel C)	3
$10\beta(H)$, $5\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{27} - esteróide monoaromático (anel C)	4
$10\alpha(H)$, $5\alpha(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{27} - esteróide monoaromático (anel C)	5
$5\beta(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{27} - esteróide monoaromático (anel C) ou $10\beta(H)$, $5\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{27} - esteróide monoaromático (anel C)*	6
$5\alpha(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{27} - esteróide monoaromático (anel C)	7
$5\beta(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{28} - esteróide monoaromático (anel C)	8
$10\alpha(H)$, $5\alpha(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{27} - esteróide monoaromático (anel C)	9
$10\beta(H)$, $5\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{28} - esteróide monoaromático (anel C)	10
$10\alpha(H)$, $5\alpha(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{28} - esteróide monoaromático (anel C)	11
$5\alpha(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{27} - esteróide monoaromático (anel C)	12
$5\alpha(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{28} - esteróide monoaromático (anel C)	13
$5\beta(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{28} - esteróide monoaromático (anel C) ou $10\beta(H)$, $5\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{28} - esteróide monoaromático (anel C)*	14
$5\beta(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{29} - esteróide monoaromático (anel C) ou $5\beta(H)$, $5\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{29} - esteróide monoaromático (anel C)*	15
$10\alpha(H)$, $5\alpha(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{28} - esteróide monoaromático (anel C)	16
$10\alpha(H)$, $5\alpha(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{29} - esteróide monoaromático (anel C)	17
$5\alpha(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ -20S- C_{29} - esteróide monoaromático (anel C)	18
$5\alpha(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{28} - esteróide monoaromático (anel C)	19
$5\beta(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{29} - esteróide monoaromático (anel C) ou $10\beta(H)$, $5\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{29} - esteróide monoaromático (anel C)*	20
$10\alpha(H)$, $5\alpha(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{29} - esteróide monoaromático (anel C)	21
$5\alpha(H)$, $10\beta(Me)$, $17\beta(Me)$ - C_{29} - esteróide monoaromático (anel C)	22

Tabela 7: Identificação dos esteróides triaromáticos referente ao íon m/z 231.

Esteróides triaromáticos	Abreviação	Pico
Esteróide Triaromático C_{20}	C_{20}	23
Esteróide Triaromático C_{21}	C_{21}	24
Esteróide Triaromático $C_{26}S$	$C_{26}S$	25
Esteróide Triaromático $C_{26}R+$ $C_{27}S$	$C_{26}R+$ $C_{27}S$	26
Esteróide Triaromático $C_{28}S$	$C_{28}S$	27
Esteróide Triaromático $C_{27}R$	$C_{27}R$	28
Esteróide Triaromático $C_{28}R$	$C_{28}R$	29

Tabela 8: Identificação do naftaleno e alquilderivados referente aos íons m/z 128 (naftaleno), 142 (metilnaftalenos), 156 (dimetilnaftalenos), 170 (trimetilnaftalenos), e 184 (tetrametilnaftalenos).

Naftaleno e alquilderivados	Abreviação	Pico
Naftaleno	N	30
2- Metil-naftaleno	2-MN	31
1- Metil-naftaleno	1-MN	32
2,6+2,7- Dimetil-naftaleno	2,6+2,7-DMN	33
1,3+1,7- Dimetil-naftaleno	1,3+1,7-DMN	34
1,6- Dimetil-naftaleno	1,6-DMN	35
1,4+2,3- Dimetil-naftaleno	1,4+2,3-DMN	36
1,5- Dimetil-naftaleno	1,5-DMN	37
1,2- Dimetil-naftaleno	1,2-DMN	38
1,3,7- Trimetil-naftaleno	1,3,7-TMN	39
1,3,6- Trimetil-naftaleno	1,3,6-TMN	40
1,3,5+1,4,6- Trimetil-naftaleno	1,3,5+1,4,6-TMN	41
2,3,6- Trimetil-naftaleno	2,3,6-TMN	42
1,2,7- + 1,6,7- + 1,2,6- Trimetil-naftaleno	1,2,7- + 1,6,7- + 1,2,6-TMN	43
1,2,4- Trimetil-naftaleno	1,2,4-TMN	44
1,2,5- Trimetil-naftaleno	1,2,5-TMN	45
1,2,3- Trimetil-naftaleno	1,2,3-TMN	46
1,3,5,7- Tetrametil-naftaleno	1,3,5,7-TeMN	47
1,3,6,7- Tetrametil-naftaleno	1,3,6,7-TeMN	48
1,2,4,6- + 1,2,4,7- + 1,4,6,7- Tetrametil-naftaleno	1,2,4,6- + 1,2,4,7- + 1,4,6,7-TeMN	49
1,2,5,7- Tetrametil-naftaleno	1,2,5,7-TeMN	50
2,3,6,7- Tetrametil-naftaleno	2,3,6,7-TeMN	51
1,2,6,7- Tetrametil-naftaleno	1,2,6,7-TeMN	52
1,2,3,7- Tetrametil-naftaleno	1,2,3,7-TeMN	53
1,2,3,6- Tetrametil-naftaleno	1,2,3,6-TeMN	54
1,2,5,6- + 1,2,3,5- Tetrametil-naftaleno	1,2,5,6- + 1,2,3,5-TeMN	55

Tabela 9: Identificação do fenantreno e alquilderivados referente aos íons m/z 178 (fenantreno) e 192 (metilfenantrenos).

Fenantreno e alquilderivados	Abreviação	Pico
Fenantreno	F	56
3-Metil-fenantreno	3-MF	57
2-Metil-fenantreno	2-MF	58
1-Metil-fenantreno	1-MF	59
9-Metil-fenantreno	9-MF	60

Tabela 10: Identificação dos alquildibenzotiofenos referente aos íons m/z 198 (metildibenzotiofenos), 212 (dimetildibenzotiofenos) e 226 (trimetildibenzotiofenos).

Alquildibenzotiofenos	Abreviação	Pico
4- Metil-dibenzotiofeno	4- MDBT	61
1- Metil-dibenzotiofeno	1- MDBT	62
4,6- Dimetil-dibenzotiofeno	4,6- DMDBT	63
2,4- Dimetil-dibenzotiofeno	2,4- DMDBT	64
1,4- Dimetil-dibenzotiofeno	1,4- DMDBT	65
PICO1- Trimetil-dibenzotiofeno	PICO 1	66
PICO2- Trimetil-dibenzotiofeno	PICO 2	67
PICO3- Trimetil-dibenzotiofeno	PICO 3	68
PICO4- Trimetil-dibenzotiofeno	PICO 4	69
PICO5- Trimetil-dibenzotiofeno	PICO 5	70
PICO6- Trimetil-dibenzotiofeno	PICO 6	71
PICO7- Trimetil-dibenzotiofeno	PICO 7	72

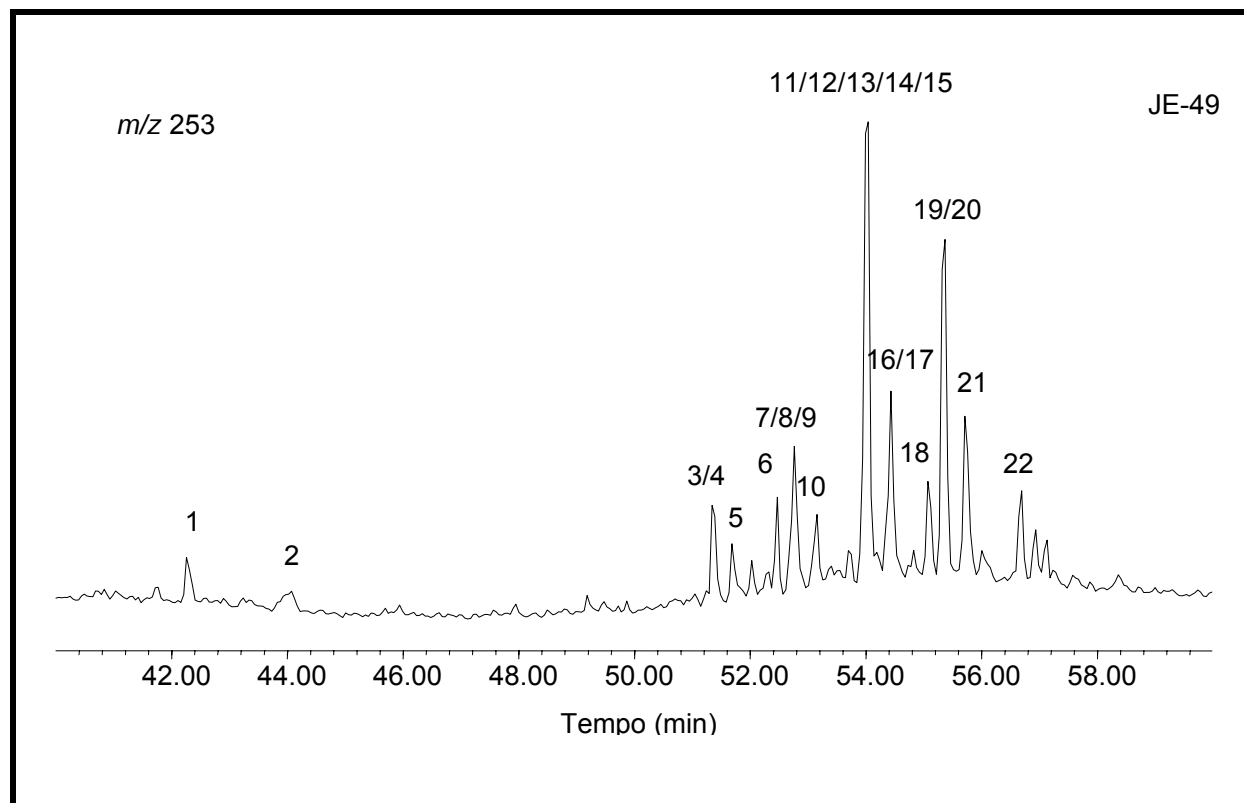


Figura 25: Exemplo do cromatograma de massas do íon m/z 253, demonstrando a distribuição dos esteróides monoaromáticos, para a amostra JE-49. A identificação dos picos está descrita na tabela 6, e os cromatogramas para as demais amostras encontram-se no Anexo I.

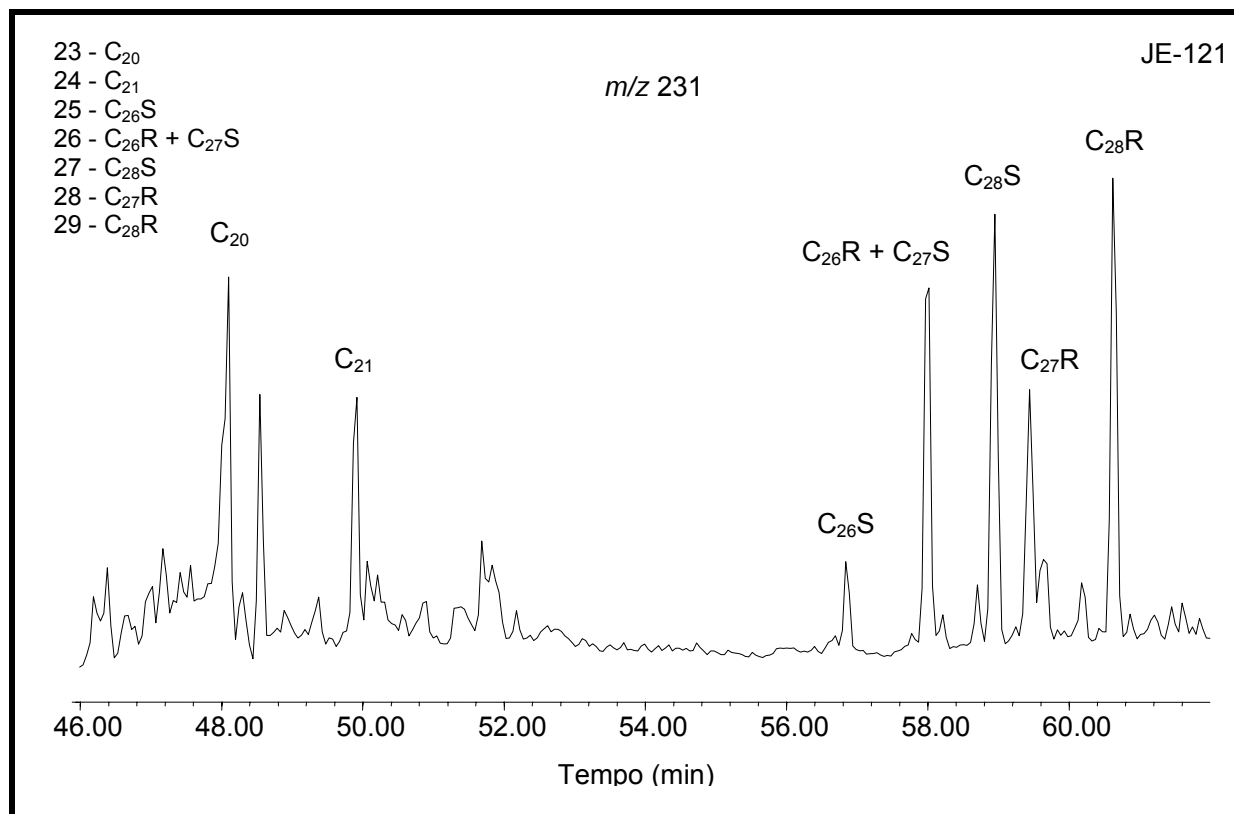


Figura 26: Cromatograma de massas do íon m/z 231, demonstrando a distribuição dos esteróides triarômáticos, para a amostra JE-121. A identificação dos picos está descrita na tabela 7, e os cromatogramas para as demais amostras encontram-se no Anexo II.

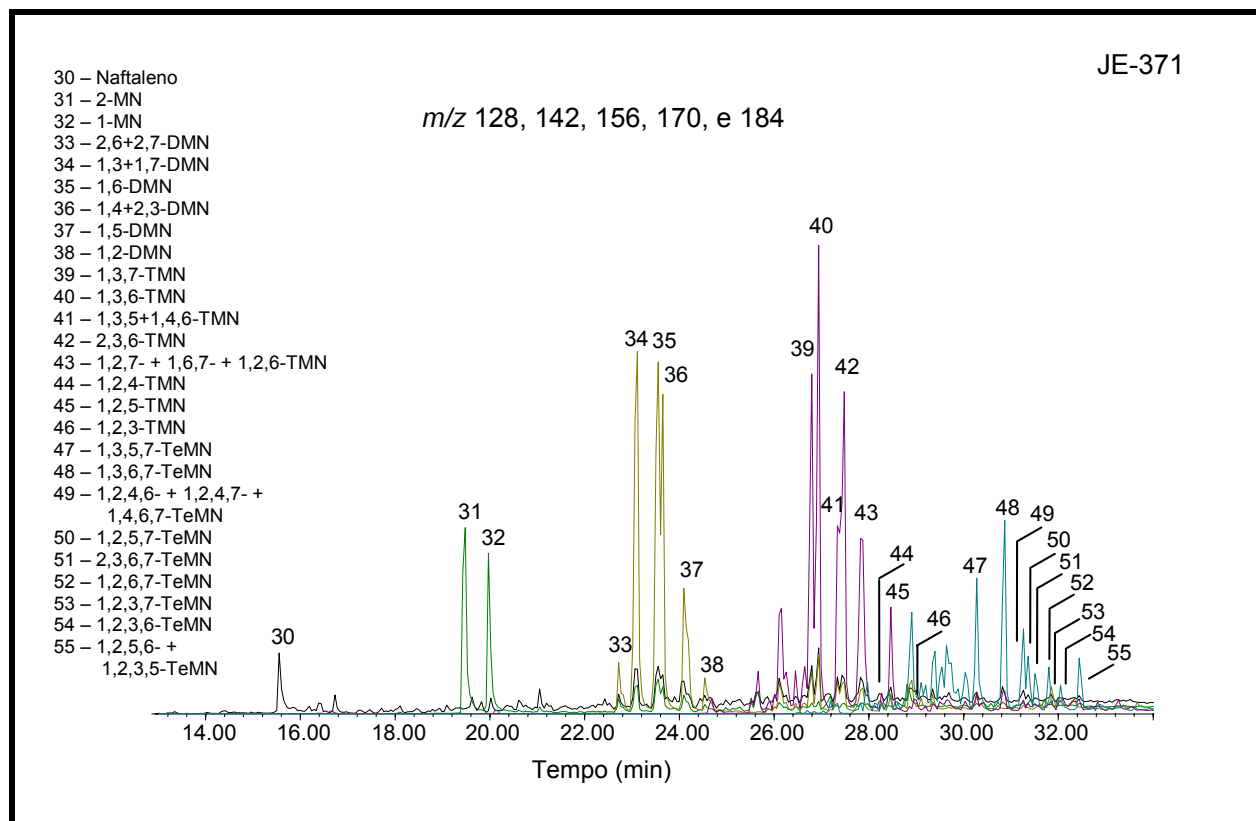


Figura 27: Cromatogramas de massas superpostos dos íons m/z 128 (naftaleno), 142 (metilnaftalenos), 156 (dimetilnaftalenos), 170 (trimetilnaftalenos) e 184 (tetrametilnaftalenos), demonstrando a distribuição do naftaleno e alquilderivados, para a amostra JE-371. A identificação dos picos está descrita na tabela 8, e os cromatogramas para as demais amostras encontram-se no Anexo III.

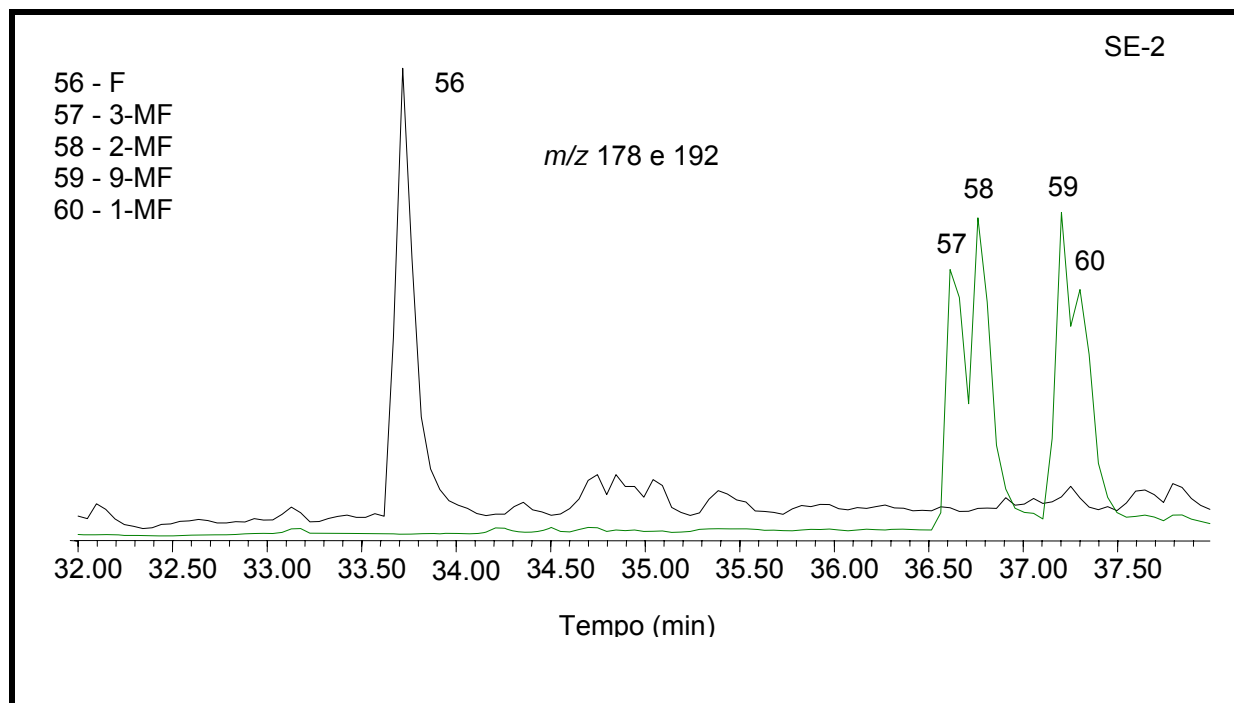


Figura 28: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 (fenantreno) e 192 (metilfenantrenos), demonstrando a distribuição do fenantreno e metil-fenantrenos, para a amostra SE-2. A identificação dos picos está descrita na tabela 9, e os cromatogramas para as demais amostras encontram-se no Anexo IV.

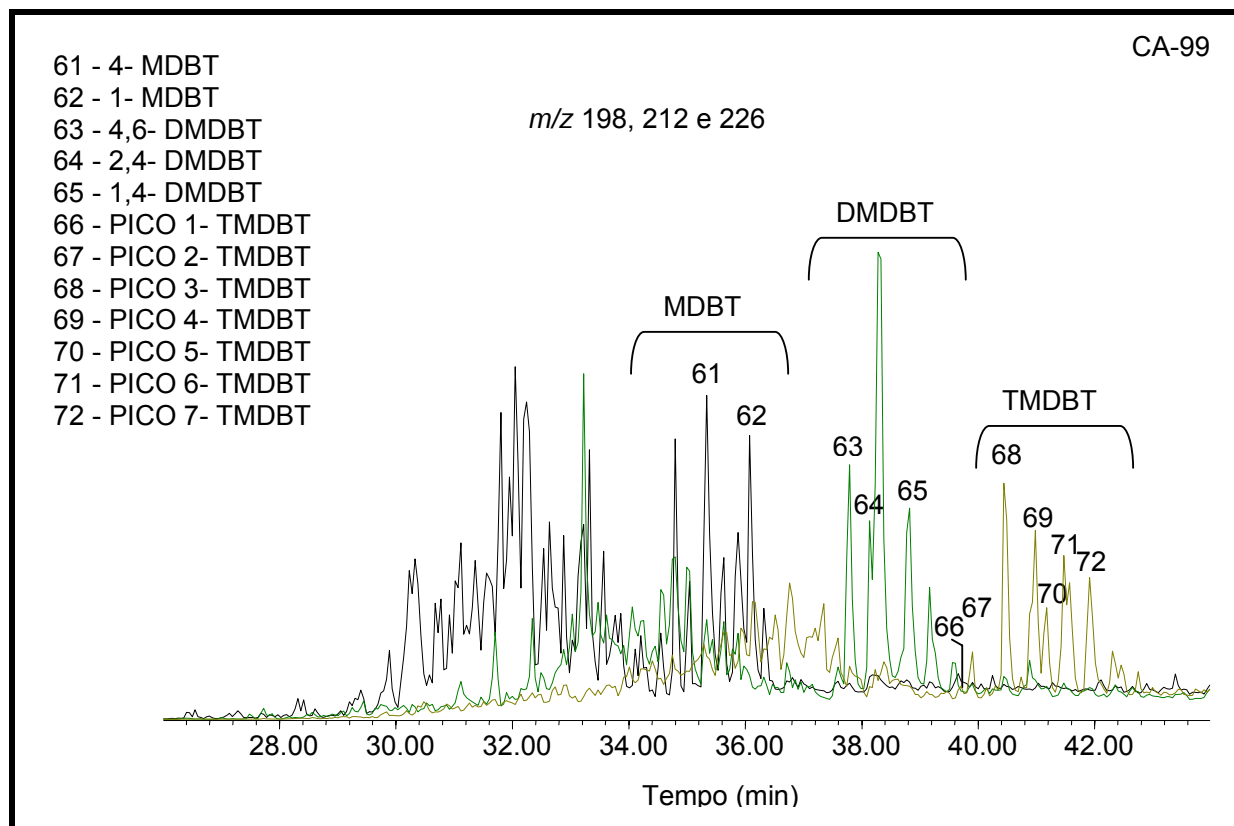


Figura 29: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198 (metildibenzotiofenos), 212 (dimetildibenzotiofenos) e 226 (trimetildibenzotiofenos), demonstrando a distribuição do metil-, dimetil- e trimetil-dibenzotiofenos, para a amostra CA-99. A identificação dos picos está descrita na tabela 10, e os cromatogramas para as demais amostras encontram-se no Anexo V.

Tabela 11: Razões das frações dos hidrocarbonetos aromáticos para as 26 amostras analisadas.

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos																				Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)		
		Fenantreno		Esteróides Monoaromáticos				Esteróides Triaromáticos				Naftaleno				4-Metil-Dibenzotiofeno/ Fenantreno	Dibenzotiofeno							
Amostra	Bacia	IMF1	%Ro _{Eq}	C27/(C27-C29)	C28/(C27-C29)	C29/(C28-C29)	MA(I)/MA(I+II)	C26/(C26-C28)	C27/(C26-C28)	C28/(C26-C28)	TA(I)/TA(I+II)	TA/(MA+TA)	RMN	RDMN	RTMN	RTeMN	RMD	RMD4-1	RDMDBT 2,4/1,4	RDMDB T 4,6/1,4	RTMDBT PICO 3/5	Pr/Fi	C29 _{aaa} S/(S+R)	(S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)
CA-99	CA	0.66	0.79	0.64	0.87	0.99	0.00	0.60	0.60	0.55	0.20	n.d.	1.45	0.22	1.46	0.71	0.04	1.32	0.73	0.91	2.39	n.d.	0.47	0.39
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.15	0.47	0.39
CA-77	CA	0.46	0.67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.52	0.68	0.57	0.20	n.d.	1.64	n.d.	1.07	n.d.	0.04	0.55	0.63	0.56	1.44	1.56	0.58	0.39
CA-79	CA	0.78	0.87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.59	0.58	0.49	0.53	n.d.	1.73	0.29	1.61	0.69	0.05	0.76	0.83	1.05	2.84	1.57	0.57	0.47
JE-374	JE	1.25	1.15	0.49	0.69	0.94	n.d.	0.47	0.79	0.58	0.10	n.d.	1.56	1.39	3.59	0.78	0.29	2.91	0.80	1.09	2.88	0.98	0.24	0.31
JE-371	JE	0.98	0.99	0.52	0.70	0.83	n.d.	0.50	0.75	0.55	0.12	n.d.	1.55	0.32	1.15	0.81	0.22	3.41	0.88	1.46	2.39	0.82	0.28	0.46
JE-121	JE	0.63	0.78	0.50	0.59	0.64	0.16	0.52	0.69	0.61	0.34	0.69	1.10	0.90	0.61	0.63	0.23	2.71	0.47	0.43	0.97	1.64	0.52	0.55
JE-491	JE	0.54	0.72	0.10	0.15	0.16	0.05	0.50	0.80	0.56	0.07	0.58	1.30	0.73	1.08	0.48	0.45	2.04	0.18	0.59	1.47	0.84	0.38	0.49
SE-1	SE	0.86	0.92	0.60	0.88	0.98	n.d.	0.44	1.04	0.62	n.d.	n.d.	0.82	0.28	0.52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.73	0.29	0.28
SE-2	SE	0.81	0.88	0.57	0.97	1.11	n.d.	0.29	0.96	0.74	n.d.	n.d.	0.83	0.37	n.d.	0.46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.30	0.36	0.36
SE-6	SE	0.68	0.81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.58	0.15	n.d.	0.87	0.09	7.48	0.98	1.38	3.14	1.82	n.d.	n.d.
SE-11	SE	0.83	0.90	0.37	0.51	0.52	0.06	0.45	0.69	0.66	0.10	0.61	0.83	0.18	2.38	0.70	0.14	4.59	1.02	1.09	2.25	1.08	0.60	0.40
SE-95	SE	0.54	0.73	0.66	0.83	0.87	n.d.	0.55	0.74	0.54	n.d.	n.d.	0.79	0.25	n.d.	0.49	0.21	3.93	0.29	0.62	0.96	2.31	0.50	0.30
SE-114	SE	0.67	0.80	0.21	0.24	0.27	0.07	0.54	0.76	0.55	0.12	0.62	0.69	0.14	0.63	0.84	0.33	3.47	0.67	0.97	1.74	0.85	n.d.	n.d.
SE-73	SE	0.55	0.73	0.50	0.70	0.73	n.d.	0.51	0.70	0.62	0.08	n.d.	0.94	0.26	0.78	n.d.	0.13	2.63	0.23	0.62	1.17	1.07	0.60	0.40
SE-77	SE	n.d.	n.d.	0.62	0.87	0.92	n.d.	0.52	0.67	0.61	0.05	n.d.	1.27	0.26	2.05	0.78	0.11	2.03	0.43	0.60	1.65	0.11	0.50	0.40
SE-44	SE	1.01	1.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.10	0.29	0.88	0.08	12.55	0.37	1.95	4.80	2.00	n.d.	n.d.
AL-27	AL	0.70	0.82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.73	0.42	n.d.	n.d.	0.90	0.17	1.41	0.76	0.13	5.46	0.67	0.87	1.89	n.d.	n.d.	n.d.
AL-1	AL	0.70	0.82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.61	0.37	0.21	n.d.	0.92	0.20	n.d.	n.d.	0.12	1.99	0.20	0.61	1.60	1.35	0.50	0.50
AL-4	AL	n.d.	0.40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.64	0.40	0.50
AL-9	AL	n.d.	0.40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.14	0.60	0.60
S-A	SA	0.85	0.91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.37	16.68	1.32	1.91	5.73	1.50	0.61	0.61
S-B	SA	0.81	0.89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.61	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	5.72	0.73	1.04	2.17	1.40	0.61	0.56
S-5	SA	0.79	0.87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.25	0.31	1.02	n.d.	0.23	5.97	0.67	0.96	1.97	1.30	0.62	0.57
S-6	SA	0.54	0.72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.63	0.65	0.49	0.55	n.d.	1.86	2.38	1.21	n.d.	0.04	7.30	1.05	1.30	2.94	1.50	0.59	0.55
S-D	SA	0.75	0.85	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.75	0.09	1.33	n.d.	0.10	3.31	0.58	1.02	2.50	1.40	0.50	0.46

n.d. = Não detectado.

1 - Razões das frações dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

Onde:	IMF1	1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)	RTMN	2,3,6 TMN / (1,4,6 TMN + 1,3,5 TMN)	RDMDBT2,4/1,4	2,4DMDBT/1,4DMDBT
	%Ro _{Eq}	0,6[1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)]+0,4	RTeMN	1,3,6,7 / [1,3,6,7+(1,2,5,6+1,2,3,5)]	RDMDT4,6/1,4	4,6DMDBT/1,4DMDBT
	RMN	2MN/1MN	RMD	4MDBT/F	RTMDBT (Pico3/5)	TMDBT (Pico 3/TMDBT (Pico 5)
	RDMN	2,6DMN + 2,7DMN)/1,5DMN	RMD4-1	4MDBT/1MDBT		

Tabela 11: Razões das frações dos hidrocarbonetos aromáticos para as 26 amostras analisadas.

Obs.: Para melhor visualização das razões da tabela 11, dividiu-se a mesma em duas partes:

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos										Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)		
		Fenantreno		Esteróides Monoaromáticos				Esteróides Triaromáticos						
Amostra	Bacia	IMF1	%Ro	C27/(C27-C29)	C28/(C27-C29)	C29/(C28-C29)	MA(I)/MA (I+II)	C26/(C26-C28)	C27/(C26-C28)	C28/(C26-C28)	TA(I)/TA (I+II)	Pr/Fi	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29 (S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)
CA-99	CA	0.66	0.79	0.64	0.87	0.99	0.00	0.60	0.60	0.55	0.20	0.00	0.47	0.39
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.15	0.47	0.39
CA-77	CA	0.46	0.67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.52	0.68	0.57	0.20	1.56	0.58	0.39
CA-79	CA	0.78	0.87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.59	0.58	0.49	0.53	1.57	0.57	0.47
JE-374	JE	1.25	1.15	0.49	0.69	0.94	n.d.	0.47	0.79	0.58	0.10	0.98	0.24	0.31
JE-371	JE	0.98	0.99	0.52	0.70	0.83	n.d.	0.50	0.75	0.55	0.12	0.82	0.28	0.46
JE-121	JE	0.63	0.78	0.50	0.59	0.64	0.16	0.52	0.69	0.61	0.34	1.64	0.52	0.55
JE-491	JE	0.54	0.72	0.10	0.15	0.16	0.05	0.50	0.80	0.56	0.07	0.84	0.38	0.49
SE-1	SE	0.86	0.92	0.60	0.88	0.98	n.d.	0.44	1.04	0.62	n.d.	0.73	0.29	0.28
SE-2	SE	0.81	0.88	0.57	0.97	1.11	n.d.	0.29	0.96	0.74	n.d.	1.30	0.34	0.40
SE-6	SE	0.68	0.81	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.82	0.57	0.67
SE-11	SE	0.83	0.90	0.37	0.51	0.52	0.06	0.45	0.69	0.66	0.10	1.08	0.60	0.40
SE-95	SE	0.54	0.73	0.66	0.83	0.87	n.d.	0.55	0.74	0.54	n.d.	2.31	0.50	0.30
SE-114	SE	0.67	0.80	0.21	0.24	0.27	0.07	0.54	0.76	0.55	0.12	0.85	0.53	0.62
SE-73	SE	0.55	0.73	0.50	0.70	0.73	n.d.	0.51	0.70	0.62	0.08	1.07	0.60	0.40
SE-77	SE	n.d.	n.d.	0.62	0.87	0.92	n.d.	0.52	0.67	0.61	0.05	0.11	0.50	0.40
SE-44	SE	1.01	1.00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.00	0.00	0.00
AL-27	AL	0.70	0.82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.73	0.42	n.d.	0.00	0.59	0.59
AL-1	AL	0.70	0.82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.61	0.37	0.21	1.35	0.50	0.50
AL-4	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.64	0.60	0.55
AL-9	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.14	0.41	0.47
S-A	SA	0.85	0.91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.50	0.61	0.61
S-B	SA	0.81	0.89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.40	0.61	0.56
S-5	SA	0.79	0.87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.30	0.62	0.57
S-6	SA	0.54	0.72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.63	0.65	0.49	0.55	1.50	0.59	0.55
S-D	SA	0.75	0.85	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.40	0.50	0.46

n.d. = Não detectado.

1 - Razões das frações dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

Onde: IMF1 $1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)$
 %Ro_{Eq.} $0,6[1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)]+0,4$

Tabela 11: Razões das frações dos hidrocarbonetos aromáticos para as 26 amostras analisadas (continuação).

Amostra	Bacia	Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos												Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)		
		TA/(MA+TA)	C28MA/C29TA	C28MA/C29TA	Naftaleno				4-Metil-Dibenzotiofeno/Fenantreno	Dibenzotiofeno				Pr/Fi	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29(S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)
					RMN	RDMN	RTMN	RTeMN	RMD	RMD4-1	RDMDBT 2,4/1,4	RDMDBT 4,6/1,4	RTMDBT PICO 3/5			
CA-99	CA	n.d.	0.88	0.72	1.45	0.22	1.46	0.71	0.04	1.32	0.73	0.91	2.39	0.00	0.47	0.39
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.15	0.47	0.39
CA-77	CA	n.d.	n.d.	n.d.	1.64	n.d.	1.07	n.d.	0.04	0.55	0.63	0.56	1.44	1.56	0.58	0.39
CA-79	CA	n.d.	n.d.	n.d.	1.73	0.29	1.61	0.69	0.05	0.76	0.83	1.05	2.84	1.57	0.57	0.47
JE-374	JE	n.d.	0.73	0.67	1.56	1.39	3.59	0.78	0.29	2.91	0.80	1.09	2.88	0.98	0.24	0.31
JE-371	JE	n.d.	0.84	0.74	1.55	0.32	1.15	0.81	0.22	3.41	0.88	1.46	2.39	0.82	0.28	0.46
JE-121	JE	0.69	0.93	0.74	1.10	0.90	0.61	0.63	0.23	2.71	0.47	0.43	0.97	1.64	0.52	0.55
JE-491	JE	0.58	0.93	0.79	1.30	0.73	1.08	0.48	0.45	2.04	0.18	0.59	1.47	0.84	0.38	0.49
SE-1	SE	n.d.	0.90	0.79	0.82	0.28	0.52	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.73	0.29	0.28
SE-2	SE	n.d.	0.87	0.78	0.83	0.37	n.d.	0.46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.30	0.34	0.40
SE-6	SE	n.d.	n.d.	n.d.	0.58	0.15	n.d.	0.87	0.09	7.48	0.98	1.38	3.14	1.82	0.57	0.67
SE-11	SE	0.61	0.97	0.81	0.83	0.18	2.38	0.70	0.14	4.59	1.02	1.09	2.25	1.08	0.60	0.40
SE-95	SE	n.d.	0.95	0.78	0.79	0.25	n.d.	0.49	0.21	3.93	0.29	0.62	0.96	2.31	0.50	0.30
SE-114	SE	0.62	0.90	0.72	0.69	0.14	0.63	0.84	0.33	3.47	0.67	0.97	1.74	0.85	0.53	0.62
SE-73	SE	n.d.	0.96	0.80	0.94	0.26	0.78	n.d.	0.13	2.63	0.23	0.62	1.17	1.07	0.60	0.40
SE-77	SE	n.d.	0.95	0.79	1.27	0.26	2.05	0.78	0.11	2.03	0.43	0.60	1.65	0.11	0.50	0.40
SE-44	SE	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	0.10	0.29	0.88	0.08	12.55	0.37	1.95	4.80	2.00	0.00	0.00
AL-27	AL	n.d.	n.d.	n.d.	0.90	0.17	1.41	0.76	0.13	5.46	0.67	0.87	1.89	0.00	0.59	0.59
AL-1	AL	n.d.	n.d.	n.d.	0.92	0.20	n.d.	n.d.	0.12	1.99	0.20	0.61	1.60	1.35	0.50	0.50
AL-4	AL	n.d.	n.d.	n.d.	0.91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.64	0.60	0.55
AL-9	AL	n.d.	n.d.	n.d.	1.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.14	0.41	0.47
S-A	SA	n.d.	n.d.	n.d.	2.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.37	16.68	1.32	1.91	5.73	1.50	0.61	0.61
S-B	SA	n.d.	n.d.	n.d.	1.61	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	5.72	0.73	1.04	2.17	1.40	0.61	0.56
S-5	SA	n.d.	n.d.	n.d.	1.25	0.31	1.02	n.d.	0.23	5.97	0.67	0.96	1.97	1.30	0.62	0.57
S-6	SA	n.d.	n.d.	n.d.	1.86	2.38	1.21	n.d.	0.04	7.30	1.05	1.30	2.94	1.50	0.59	0.55
S-D	SA	n.d.	n.d.	n.d.	1.75	0.09	1.33	n.d.	0.10	3.31	0.58	1.02	2.50	1.40	0.50	0.46

n.d. = Não detectado.

1 - Razões das frações dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

Onde: RMN 2MN/1MN RMD 4MDBT/F RTMDBT (Pico3/5) TMDBT (Pico 3/TMDBT (Pico 5))
RDMN 2,6DMN + 2,7DMN)/1,5DMN RMD4-1 4MDBT/1MDBT
RTMN 2,3,6 TMN / (1,4,6 TMN + 1,3,5 TMN) RDMDBT2,4/1,4 2,4DMDBT/1,4DMDBT
RTeMN 1,3,6,7 / [1,3,6,7+(1,2,5,6+1,2,3,5)] RDMDBT4,6/1,4 4,6DMDBT/1,4DMDBT

Os resultados das análises às razões apresentados na tabela 11 em relação as amostras de óleos das bacias estudadas são discutidos no texto a seguir.

Para a bacia CA o valor da razão IMF varia de 0,46 a 0,78, com exceção da amostra CA-111 que não detecta-se o valor para esta razão. Para a bacia JE os valores variam entre 0,54 a 0,98, porém a amostra JE374 para esta razão tem o valor de 1,25. Para a bacia SE os valores variam de 0,54 a 0,86 com exceção da amostra SE-44 que para esta razão têm o valor de 1,01. Para a bacia AL apenas as amostras AL-27 e AL-1 têm valor de 0,70, enquanto as amostras AL-4 e AL-9 não detectam-se os valores para esta razão. Para a bacia SA os valores variam de 0,54 a 0,85. As bacias CA e SE possuem os menores valores para esta razão.

Para a razão dos esteróides monoaromáticos ($C_{27}/C_{27}-C_{29}$, $C_{28}/C_{27}-C_{29}$ e $C_{29}/C_{27}-C_{29}$) temos os seguintes resultados: bacia CA valor para C_{27} de 0,64, valor de C_{28} de 0,87 e C_{29} de 0,99. Para as demais amostras CA-111, CA-77 e CA-79 não apresentam valores detectáveis, para a bacia JE valores para C_{27} variando de 0,10 a 0,52, de C_{28} variando entre 0,15 a 0,70 e de C_{29} variando entre 0,16 a 0,94, para a bacia SE os valores variam de 0,21 a 0,66 para C_{27} , de 0,24 a 0,97 para C_{28} e de 0,27 a 1,11 para C_{29} , com exceção das amostras SE-6 e SE-44 que não apresenta valores detectáveis. Para as amostras AL-27, AL-1, AL-4, AL-9 da bacia AL e amostras S-A, S-B, S-5, S-6, S-D da bacia SA não apresentam valores detectáveis para estas razões, respectivamente. As bacias CA e SE têm os maiores valores para as razões $C_{27}/C_{27}-C_{29}$, $C_{28}/C_{27}-C_{29}$ e $C_{29}/C_{27}-C_{29}$, entretanto as bacias JE e SE têm valores aproximados para estas razões.

Em relação da razão dos esteróides triaromáticos ($C_{26}/C_{26}-C_{28}$, $C_{27}/C_{26}-C_{28}$ e $C_{28}/C_{26}-C_{28}$) os valores para a bacia CA variam para C_{26} de 0,52 a 0,60, para C_{27} de 0,58 a 0,68 e C_{28} de 0,49 a 0,57 (exceção para a amostra CA-111 não apresenta este parâmetro). Valores variando da bacia JE para C_{26} entre 0,47 a 0,52, de C_{27} entre 0,69 a 0,80 e de C_{28} entre 0,55 a 0,61, para a bacia SE os valores variam de 0,29 a 0,55 para C_{26} , de 0,67 a 1,04 para C_{27} e de 0,54 a 0,62 para C_{28} (exceção as amostras SE-6 e SE-44 não temos valores detectáveis destas razões). As amostras AL-27 e AL-1 da bacia AL temos os valores de 0,66 para C_{26} , 0,61 e 0,73 para C_{27} e 0,37 e 0,42 para C_{28} . As demais amostras desta bacia AL, AL-4 e AL-9, não apresentam-se valores detectáveis para estas razões. A bacia SA possui valor de 0,63 para C_{26} , 0,65 para C_{27} e 0,49 para C_{28} para a amostra S-6 (exceção para as amostras S-A, S-B, S-5 e S-D que não apresentam valores de detecções). A bacia SE tem os maiores valores para as razões $C_{27}/C_{26}-C_{28}$ e $C_{28}/C_{26}-C_{28}$. As outras bacias possuem valores aproximados destas razões.

Para a bacia CA os valores das razões RMN, RDMN, RTMN e RTeMN variam de 1,45 a 1,73, 0,22 a 0,29, 1,07 a 1,61 e 0,69 a 0,71, respectivamente, com exceção da amostra CA-111 que não temos valores detectáveis para estas razões. E a amostra CA-77 não temos valores das razões RDMN e RTeMN. Para a bacia JE os valores variam entre 1,10 a 1,56, 0,32 a 0,90, 0,61 a 1,15 e 0,48 a 0,81, porém a amostra JE-374 temos valores para RDMN e RTMN de 1,39 e 3,59. Para a bacia SE os valores variam de 0,10 a 0,94, 0,10 a 0,37, 0,29 a 2,38 e 0,46 a 0,88, exceto para as amostras SE-02, SE-6 e SE-95 não temos valores de RTMN, para amostra SE-1 não temos valor de RTeMN e a amostra SE-77 temos valores para RMN e RTMN de 1,27 e 2,05. Para a bacia AL a amostra AL-27 têm os valores de 0,90, 0,17, 1,41 e 0,76, para as razões RMN, RDMN, RTMN e RTeMN, para as demais amostras AL-1, AL-4 e AL-9 apenas temos valores para a razão MNR variando entre 0,91 a 1,04, e razões RDMN, RTMN e RTeMN não detectam-se valores para estas razões (exceto para a amostra AL-1 temos valor para RDMN de 0,20). Para a bacia SA os valores de RMN, RDMN e RTMN variam de 1,25 a 1,86, 0,09 a 0,31 e 1,02 a 1,33 para as amostras S-5, S-6 e S-D. A amostra S-A apresenta valor de RMN 2,20 e, para a amostra S-6 têm valor RDMN de 2,38. Para as demais amostras não temos valores detectáveis para estas razões. As bacias SE e AL possuem os menores valores destas razões.

Em relação das razões RMD, RMD4-1, RDMDBT 2,4-/1,4-, RDMDBT 4,6-/1,4- e RTMDBT PICO 3/5 para a bacia CA temos os valores variando de 0,04 a 0,05, 0,55 a 0,76, 0,63 a 0,83, 0,56 a 1,05 e 1,44 a 2,84, respectivamente (exceto para a amostra CA-111 não temos valores detectáveis para estas razões). Para a bacia JE os valores variam entre 0,22 a 0,45, 2,04 a 2,91, 0,18 a 0,88, 0,43 a 1,46 e 0,97 a 2,88, porém a amostra JE-371 temos valor para RMD4-1 de 3,41. Para a bacia SE os valores variando de 0,08 a 0,33, 2,03 a 7,48, 0,23 a 1,02, 0,60 a 1,38 e 0,96 a 3,14 (exceto para as amostras SE-1 e SE-02 não temos valores destas razões). Porém a amostra SE-95 e SE-44 temos valores para MDR4 de 3,93 e 12,55, e valor de 4,80 de RTMDBT PICO3/5 da amostra SE-44. Para a bacia AL temos valores de 0,12 a 0,13, 1,99 a 5,46, 0,20 a 0,67, 0,61 a 0,87 e 1,60 a 1,89 (exceção para as amostras AL-4 e AL-9 não detectam-se valores para estas razões). Para a bacia SA os valores variam de 0,04 a 0,37, de 3,31 a 5,97, 0,96 a 1,91 e 1,97 a 2,94. As amostras S-A e S-6 apresentam valores de RMD4-1 de 16,70 e 7,30, respectivamente. E a amostra S-A temos valor de 5,73 para RTMDBT PICO3/5. A bacia AL possui o menor valor para estas razões.

6.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo será apresentada a interpretação dos resultados geoquímicos referente as amostras dos óleos das bacias de Camamu-Almada, Jequitinhonha, Sergipe-Alagoas e Santos. Foram avaliados os paleoambientes deposicionais das rochas geradoras e estimado os níveis de evolução térmica a partir de análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para os principais parâmetros geoquímicos dos biomarcadores e hidrocarbonetos aromáticos.

As amostras de óleo das bacias em estudo foram previamente selecionadas através dos parâmetros de evolução térmica e ausentes de biodegradação, como por exemplo, $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(S+R)$, $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ obtidos de estudos desenvolvidos por JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

6.1 Ambiente Depositional

Com base em trabalhos publicados por MOLDOWAN *et al.* (1985), VAN AARSSSEN *et al.* (1992), RADKE *et al.* (1990, 1994), HUGHES *et al.* (1995), uma série de parâmetros de biomarcadores aromáticos indicativos dos ambientes deposicionais foram estabelecidos, como por exemplo: %C₂₇, %C₂₈ e %C₂₉ de esteróides monoaromáticos, RMD (razão 4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno). Desta maneira foram calculados alguns parâmetros para os óleos em estudo, tabela 12. Há a necessidade de ressaltar que não foram realizadas outras análises, como por exemplo, análise isotópica de carbono e do conteúdo de enxofre.

Tabela 12 - Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais dos óleos estudados.

Amostra		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos							Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)			
		Esteróides Monoaromáticos			Esteróides Triaromáticos			4-metil-dibenzotiofeno/ fenantreno				
		C27/(C27-C29)	C28/(C27-C29)	C29/(C28-C29)	C26/(C26-C28)	C27/(C26-C28)	C28/(C26-C28)	MDR				
Bacia									Pr/Fi	Hop/Est	GAM/H ₃₀	TPP/DIA ₂₇
CA-99	CA	0.64	0.87	0.99	0.60	0.60	0.55	0.04	n.d.	10.47	0.34	3.98
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.15	12.26	0.33	8.63
CA-77	CA	n.d.	n.d.	n.d.	0.52	0.68	0.57	0.04	1.56	35.48	0.26	14.18
CA-79	CA	n.d.	n.d.	n.d.	0.59	0.58	0.49	0.05	1.57	33.71	0.28	12.44
JE-374	JE	0.49	0.69	0.94	0.47	0.79	0.58	0.29	0.98	1.59	0.30	0.23
JE-371	JE	0.52	0.70	0.83	0.50	0.75	0.55	0.22	0.82	3.45	0.27	0.28
JE-121	JE	0.50	0.59	0.64	0.52	0.69	0.61	0.23	1.64	5.95	0.08	0.57
JE-491	JE	0.10	0.15	0.16	0.50	0.80	0.56	0.45	0.84	3.20	0.35	1.67
SE-1	SE	0.60	0.88	0.98	0.44	1.04	0.62	n.d.	0.73	1.29	0.49	0.07
SE-2	SE	0.57	0.97	1.11	0.29	0.96	0.74	n.d.	1.25	0.32	0.23	0.23
SE-6	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	1.52	0.65	0.22	0.65
SE-11	SE	0.37	0.51	0.52	0.45	0.69	0.66	0.14	1.08	0.24	0.53	0.42
SE-95	SE	0.66	0.83	0.87	0.55	0.74	0.54	0.21	2.31	0.15	0.82	0.12
SE-114	SE	0.21	0.24	0.27	0.54	0.76	0.55	0.33	0.75	0.51	0.26	0.04
SE-73	SE	0.50	0.70	0.73	0.51	0.70	0.62	0.13	1.07	0.26	0.50	0.31
SE-77	SE	0.62	0.87	0.92	0.52	0.67	0.61	0.11	0.11	0.23	0.73	0.50
SE-44	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.00	3.04	0.20	0.55
AL-27	AL	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.73	0.42	n.d.	1.49	0.25	0.37	0.32
AL-1	AL	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.61	0.37	0.12	1.35	1.49	0.55	1.15
AL-4	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.64	2.68	0.23	1.08
AL-9	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.14	2.63	0.20	1.22
S-A	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.37	1.50	0.20	n.d.	0.40
S-B	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	1.40	2.00	0.13	0.40
S-5	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.23	1.30	3.00	0.14	0.30
S-6	SA	n.d.	n.d.	n.d.	0.63	0.65	0.49	0.04	1.50	3.00	0.17	0.50
S-D	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	1.40	9.00	0.29	3.80

n.d. = Não detectado.

1 - Razão da fração dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

O diagrama ternário dos esteróides monoaromáticos tem sido utilizado para distinguir grupos de óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas, considerando que as distribuições dos esteróides monoaromáticos não apresentam alterações significativas ao longo da janela de geração em comparação aos seus esteranos regulares (MOLDOWAN *et al.*, 1985). Em relação às contribuições terrestres, marinhas, lacustres e/ou misturas as amostras estão localizadas em um único grupo (círculo laranja), com percentagens de C_{27} , C_{28} e C_{29} de esteróides monoaromáticos semelhantes, figura 30.

Apenas os resultados das amostras que apresentaram valores detectáveis para as razões $C_{27}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$, $C_{28}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ e $C_{29}/C_{27}+C_{28}+C_{29}$ correspondentes aos esteróides monoaromáticos foram possíveis de serem representadas neste diagrama ternário, figura 30. Então, não foram possíveis de serem apresentadas as amostras das bacias de AL e SA.

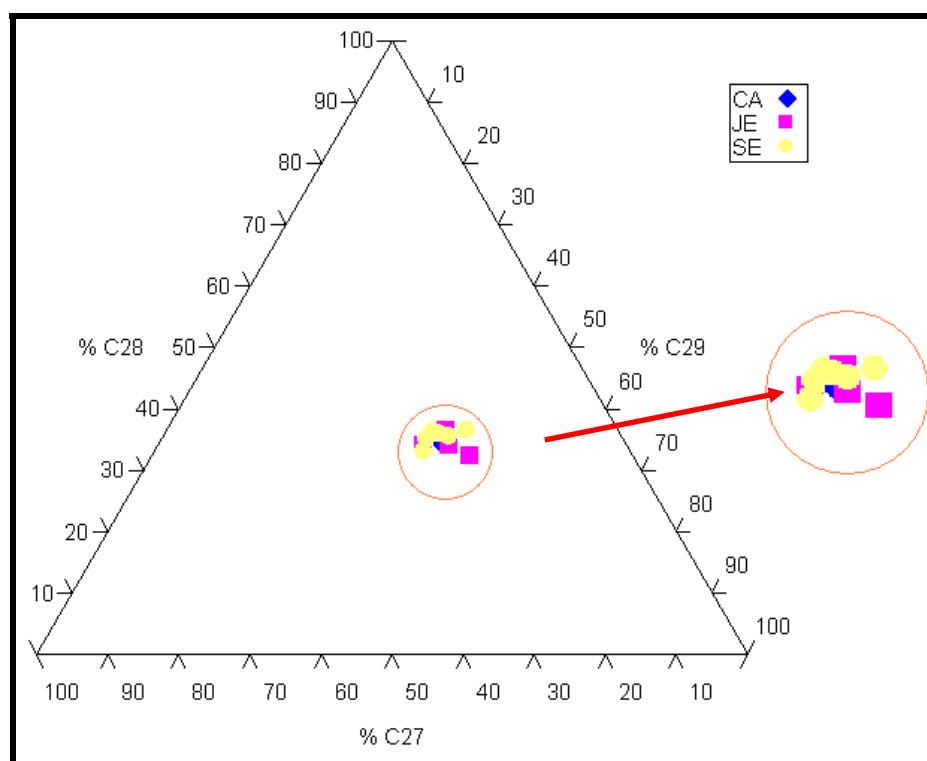


Figura 30: Diagrama ternário das % C_{27} , % C_{28} e % C_{29} dos esteróides monoaromáticos, dos óleos estudados (quando detectados).

Outra forma de avaliar a origem da matéria orgânica é através da construção do gráfico de correlação entre Pr/Fi x RMD (razão de pristano/fitano x razão de 4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno) (HUGUES *et al.*, 1995), figura 31:

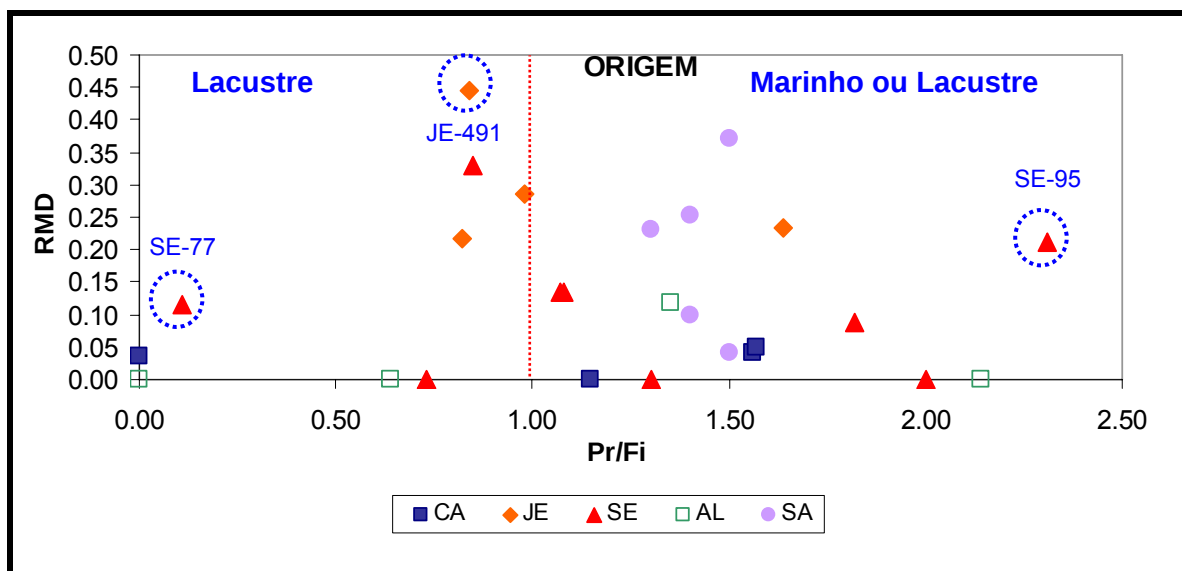


Figura 31: Correlação dos parâmetros de origem Pr/Fi x RMD, dos óleos estudados.

Para a razão Pr/Fi observa-se nitidamente que as amostras da bacia SE apresentam valores entre 0,11 para a amostra SE-77 e 2,31 para a amostra SE-95, sendo que para as demais amostras das bacias os valores apresentam valores entre 0,50 e 2,20. Já para a razão RMD a amostra que tem maior valor é a amostra da bacia JE, JE-491 com valor de 0,45. Os valores destes parâmetros encontram-se demarcados (círculo em azul).

HUGHES *et al.* (1995) revelam que os valores para os parâmetros $RMD < 1$ e $Pr/Fi < 1$ indicam ambiente deposicional com caráter predominantemente lacustre. Já para as razões $RMD < 1$ e Pr/Fi entre 1 a 3 caracterizam ambiente deposicional com caráter marinho ou lacustre (mistura), conforme ilustra-se (linha tracejada laranja) na figura 31.

Valores para a razão de hopanos/esteranos obtidos a partir da fração dos hidrocarbonetos saturados, as amostras de óleo atribuem características de ambiente deposicional marinho para as amostras da bacia de Santos, TAMANQUEIRA (2006), e para Jequitinhonha ambiente deposicional lacustre, ARAÚJO (2007), figura 32.

As amostras de óleos das bacias estudadas a partir dos parâmetros de origem Hop/Est de trabalhos anteriores *versus* RMD (razão 4-metildibenzotiofeno/fenantreno) tendem a ser classificadas em dois ambientes deposicionais distintos: Marinho (Hop/Est < 4) para as amostras de óleos das bacias de Santos, Jequitinhonha, Sergipe e Alagoas; e Lacustre (Hop/Est > 7) para as amostras de óleos da bacia de Camamu-Almada, figura 32.

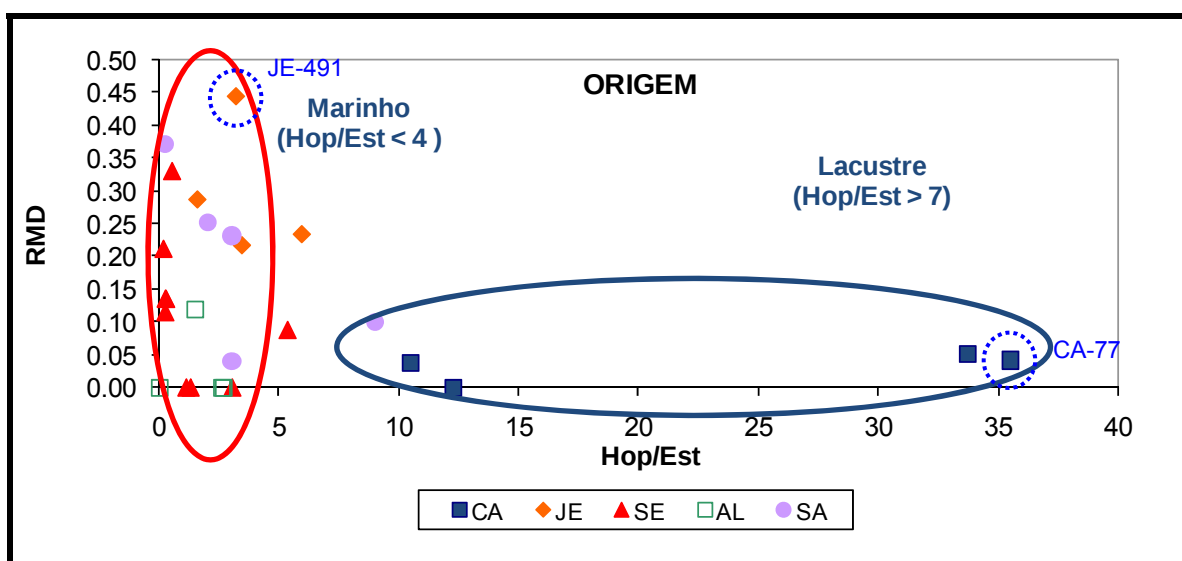


Figura 32: Correlação dos parâmetros de origem Hop/Est x RMD, dos óleos estudados.

Para a razão Hop/Est observa-se nitidamente que as amostras de óleos da bacia CA apresentam valores entre 10 e 35, sendo que para as demais amostras das bacias os valores apresentam valores entre 0,50 e 2,20. A amostra de óleo que tem maior valor para a razão RMD é a da bacia JE, JE-491 com valor de 0,45. Os valores destes parâmetros encontram-se demarcados (círculo em azul).

6.1.1 Análise Multivariada de Agrupamento Hierárquico (HCA)

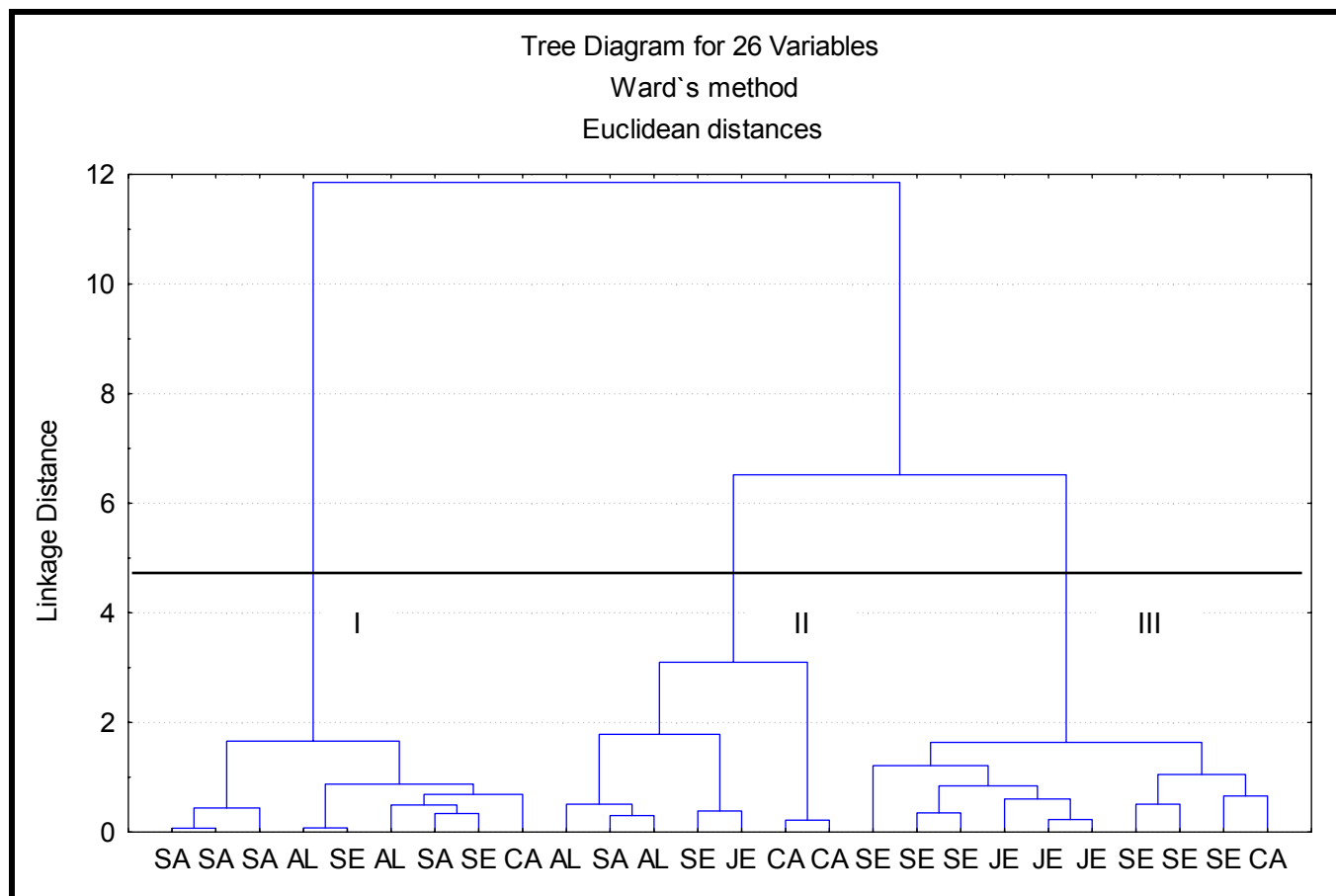


Figura 33 - Dendrograma das bacias referente aos parâmetros de origem, tabela 12 (% C₂₇, %C₂₈, %C₂₉ de esteróides monoaromáticos, RMD razão 4-metildibenzotiofeno/fenantreno, Pr/Fi, hopanos/esteranos).

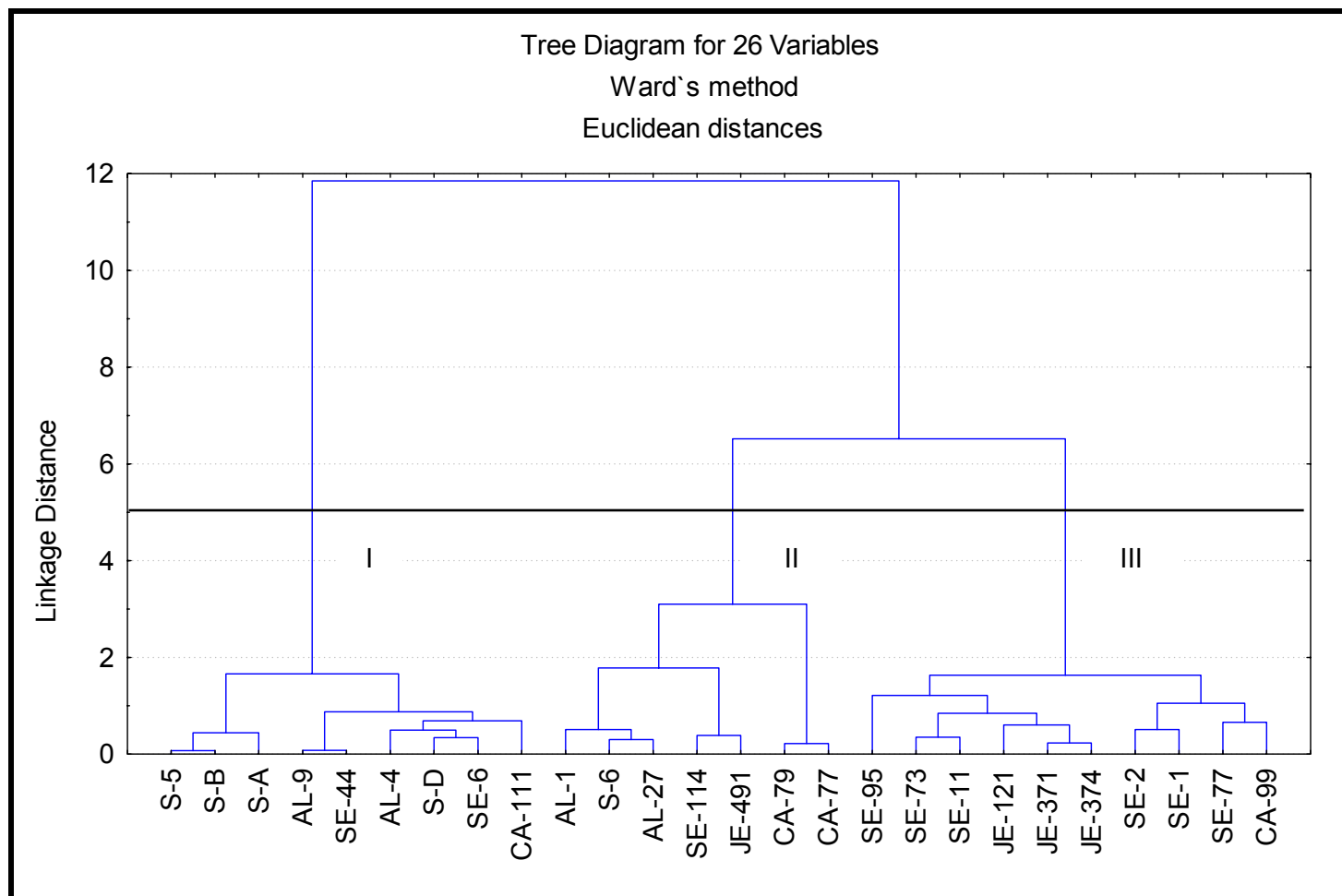


Figura 34 - Dendrograma das amostras de óleo referente aos parâmetros de origem, tabela 12 (% C₂₇, %C₂₈, %C₂₉ de esteróides monoaromáticos, RMD razão 4-metildibenzotiofeno/fenantreno, Pr/Fi, hopanos/esteranos).

A Análise Hierárquica de agrupamento foi realizada a partir dos dados apresentados na tabela 12. Observa-se nesta tabela que foram incluídos valores de alguns parâmetros de origem da fração dos hidrocarbonetos saturados: Hop/Est (Hopanos/Esteranos), GAM/H₃₀ e TPP/DIA₂₇ (Poliprenóides Tetracíclicos C₃₀/13 β ,17 α -diacolestano (S/R) C₂₇).

Onde:

Baixos valores da razão Hop/Est (menor ou igual a 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.

O Gamacerano (GAM) é um marcador biológico indicador de salinidade do ambiente deposicional. Quanto mais salino for o ambiente, mais elevada tende a ser a razão GAM/H₃₀.

A razão de TPP/DIA₂₇ é comumente utilizada para a determinação de ambientes deposicionais do tipo lacustre de água doce (HOLBA *et al.*, 2003).

As amostras de óleos das bacias foram divididas em 3 grupos, figura 33 e 34. Os resultados são discutidos conforme à seguir:

- Grupo I:

Este grupo em relação aos outros dois grupos tem os menores valores da razão RMD (4-metildibenzotiofeno/fenantreno) e Gam/H₃₀. Valores medianos das razões Pr/Fi, Hop/Est e TPP/DIA₂₇. Não tem os valores das percentagens dos esteróides monoaromáticos (%C₂₇, %C₂₈ e %C₂₉) e esteróides triaromáticos (%C₂₆, %C₂₇ e %C₂₈). As amostras que fazem parte deste grupo são: S-5, S-B, S-A-, AL-9, SE-44, AL-4, S-D, SE-6, CA-111.

Tabela 13: Parâmetros das amostras estudados do Grupo I:

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos							Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)			
		Esteróides Monoaromáticos			Esteróides Triaromáticos			4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno				
Amostra	Bacia	C27/(C27-C29)	C28/(C27-C29)	C29/(C28-C29)	C26/(C26-C28)	C27/(C26-C28)	C28/(C26-C28)	MDR	Pr/Fi	Hop/Est	GAM/H ₃₀	TPP/DIA ₂₇
S-5	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.23	1.30	3.00	0.14	0.30
S-B	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.25	1.40	2.00	0.13	0.40
S-A	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.37	1.50	0.20	n.d.	0.40
AL-9	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.14	2.63	0.20	1.22
SE-44	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.00	3.04	0.20	0.55
AL-4	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.64	2.68	0.23	1.08
S-D	SA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	1.40	9.00	0.29	3.80
SE-6	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	1.52	0.65	0.22	0.65
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.15	12.26	0.33	8.63

n.d. = Não detectado.

1 - Razões das frações dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

- Grupo II:

Este grupo em relação aos demais tem os menores valores das percentagens dos esteróides monoaromáticos (%C₂₇, %C₂₈ e %C₂₉). Valores medianos das percentagens dos esteróides triaromáticos (%C₂₆, %C₂₇ e %C₂₈) e das razões: Pr/Fi e Gam/H₃₀. Maiores valores das razões RMD e TPP/DIA₂₇. As seguintes amostras fazem parte deste grupo: AL-1, S-6, AL-27, SE-114, JE-491, CA-79 e CA-77.

Tabela 14: Parâmetros das amostras estudados do Grupo II:

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos							Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)			
		Esteróides Monoaromáticos			Esteróides Triaromáticos			4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno				
Amostra	Bacia	C27/(C27-C29)	C28/(C27-C29)	C29/(C28-C29)	C26/(C26-C28)	C27/(C26-C28)	C28/(C26-C28)	MDR	Pr/Fi	Hop/Est	GAM/H ₃₀	TPP/DIA ₂₇
AL-1	AL	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.61	0.37	0.12	1.35	1.49	0.55	1.15
S-6	SA	n.d.	n.d.	n.d.	0.63	0.65	0.49	0.04	1.50	3.00	0.17	0.50
AL-27	AL	n.d.	n.d.	n.d.	0.66	0.73	0.42	n.d.	1.49	0.25	0.37	0.32
SE-114	SE	0.21	0.24	0.27	0.54	0.76	0.55	0.33	0.75	0.51	0.26	0.04
JE-491	JE	0.10	0.15	0.16	0.50	0.80	0.56	0.45	0.84	3.20	0.35	1.67
CA-79	CA	n.d.	n.d.	n.d.	0.59	0.58	0.49	0.05	1.57	33.71	0.28	12.44
CA-77	CA	n.d.	n.d.	n.d.	0.52	0.68	0.57	0.04	1.56	35.48	0.26	14.18

n.d. = Não detectado.

1 - Razões das frações dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

- Grupo III:

Este grupo tem os maiores valores das percentagens dos esteróides monoaromáticos ($\%C_{27}$, $\%C_{28}$ e $\%C_{29}$), esteróides triaromáticos ($\%C_{26}$, $\%C_{27}$ e $\%C_{28}$) e da razão Gam/ H_{30} . Valores medianos das razões RMD. Menores valores das razões Pr/Fi, Hop/Est e TPP/DIA₂₇. As seguintes amostras fazem parte deste grupo: SE-95, SE-73, SE-11, JE-121, JE-371, JE-374, SE-2, SE-1, SE-77 e CA-99.

Tabela 15: Parâmetros das amostras estudadas do Grupo III:

Amostra		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos							Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)			
		Esteróides Monoaromáticos			Esteróides Triaromáticos			4-metil-dibenzotiofeno/ fenantreno				
		C27/(C27-C29)	C28/(C27-C29)	C29/(C27-C29)	C26/(C26-C28)	C27/(C26-C28)	C28/(C26-C28)	MDR				
Bacia									Pr/Fi	Hop/Est	GAM/H ₃₀	TPP/DIA ₂₇
SE-95	SE	0.66	0.83	0.87	0.55	0.74	0.54	0.21	2.31	0.15	0.82	0.12
SE-73	SE	0.50	0.70	0.73	0.51	0.70	0.62	0.13	1.07	0.26	0.50	0.31
SE-11	SE	0.37	0.51	0.52	0.45	0.69	0.66	0.14	1.08	0.24	0.53	0.42
JE-121	JE	0.50	0.59	0.64	0.52	0.69	0.61	0.23	1.64	5.95	0.08	0.57
JE-371	JE	0.52	0.70	0.83	0.50	0.75	0.55	0.22	0.82	3.45	0.27	0.28
JE-374	JE	0.49	0.69	0.94	0.47	0.79	0.58	0.29	0.98	1.59	0.30	0.23
SE-2	SE	0.57	0.97	1.11	0.29	0.96	0.74	n.d.	1.25	0.32	0.23	0.23
SE-1	SE	0.60	0.88	0.98	0.44	1.04	0.62	n.d.	0.73	1.29	0.49	0.07
SE-77	SE	0.62	0.87	0.92	0.52	0.67	0.61	0.11	0.11	0.23	0.73	0.50
CA-99	CA	0.64	0.87	0.99	0.60	0.60	0.55	0.04	n.d.	10.47	0.34	3.98

n.d. = Não detectado.

1 - Razões das frações dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

6.2 Evolução Térmica

Alguns parâmetros de biomarcadores aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos foram propostos na literatura por RADKE *et al.* (1990 e 1994), ALEXANDER *et al.* (1985) como indicadores do nível de evolução térmica como por exemplo, IMF (índice de metil-fenantrenos) e RMN (razão de metilnaftalenos). Estes parâmetros foram calculados e avaliados para os óleos em estudo, tabela 16. Contudo, somente os parâmetros que devidamente caracterizam (parâmetros detectáveis) as amostras de óleos foram utilizados nesta discussão dos resultados.

Tabela 16: Valores dos parâmetros dependentes da evolução térmica para os óleos em estudo.

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos						Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		Fenantreno		Naftaleno					
Amostra	Bacia	IMF1	%Ro _{Eq.}	RMN	RDMN	RTMN	RTeMN	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29 (S+R) $\alpha\beta\beta$ / $\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)
CA-99	CA	0.66	0.79	1.45	0.22	1.46	0.71	0.47	0.39
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.47	0.39
CA-77	CA	0.46	0.67	1.64	n.d.	1.07	n.d.	0.58	0.39
CA-79	CA	0.78	0.87	1.73	0.29	1.61	0.69	0.57	0.47
JE-374	JE	1.25	1.15	1.56	1.39	3.59	0.78	0.24	0.31
JE-371	JE	0.98	0.99	1.55	0.32	1.15	0.81	0.28	0.46
JE-121	JE	0.63	0.78	1.10	0.90	0.61	0.63	0.52	0.55
JE-491	JE	0.54	0.72	1.30	0.73	1.08	0.48	0.38	0.49
SE-1	SE	0.86	0.92	0.82	0.28	0.52	n.d.	0.29	0.28
SE-2	SE	0.81	0.88	0.83	0.37	n.d.	0.46	0.34	0.40
SE-6	SE	0.68	0.81	0.58	0.15	n.d.	0.87	0.57	0.67
SE-11	SE	0.83	0.90	0.83	0.18	2.38	0.70	0.60	0.40
SE-95	SE	0.54	0.73	0.79	0.25	n.d.	0.49	0.50	0.30
SE-114	SE	0.67	0.80	0.69	0.14	0.63	0.84	0.53	0.62
SE-73	SE	0.55	0.73	0.94	0.26	0.78	n.d.	0.60	0.40
SE-77	SE	n.d.	n.d.	1.27	0.26	2.05	0.78	0.50	0.40
SE-44	SE	1.01	1.00	0.10	0.10	0.29	0.88	0.00	0.00
AL-27	AL	0.70	0.82	0.90	0.17	1.41	0.76	0.59	0.59
AL-1	AL	0.70	0.82	0.92	0.20	n.d.	n.d.	0.50	0.50
AL-4	AL	n.d.	n.d.	0.91	n.d.	n.d.	n.d.	0.60	0.55
AL-9	AL	n.d.	n.d.	1.04	n.d.	n.d.	n.d.	0.41	0.47
S-A	SA	0.85	0.91	2.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.61	0.61
S-B	SA	0.81	0.89	1.61	n.d.	n.d.	n.d.	0.61	0.56
S-5	SA	0.79	0.87	1.25	0.31	1.02	n.d.	0.62	0.57
S-6	SA	0.54	0.72	1.86	2.38	1.21	n.d.	0.59	0.55
S-D	SA	0.75	0.85	1.75	0.09	1.33	n.d.	0.50	0.46

n.d. = Não detectado.

1 - Razão da fração dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

Onde: IMF1 $1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)$ RDMN $2,6DMN + 2,7DMN)/1,5DMN$
 %Ro_{Eq.} $0,6[1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)]+0,4$ RTMN $2,3,6\ TMN / (1,4,6\ TMN + 1,3,5\ TMN)$
 RMN $2MN/1MN$ RTeMN $1,3,6,7 / [1,3,6,7+(1,2,5,6+1,2,3,5)]$

Tabela 16: Valores dos parâmetros dependentes da evolução térmica para os óleos em estudo (continuação).

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos					Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		4-metil-dibenzotiofeno/f enantreno	Dibenzotiofeno					
Amostra	Bacia	RMD	RMD4-1	RDMDBT 2,4/1,4	RDMDBT 4,6/1,4	RTMDBT PICO 3/5	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29 (S+R) $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta$
CA-99	CA	0.04	1.32	0.73	0.91	2.39	0.47	0.39
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.47	0.39
CA-77	CA	0.04	0.55	0.63	0.56	1.44	0.58	0.39
CA-79	CA	0.05	0.76	0.83	1.05	2.84	0.57	0.47
JE-374	JE	0.29	2.91	0.80	1.09	2.88	0.24	0.31
JE-371	JE	0.22	3.41	0.88	1.46	2.39	0.28	0.46
JE-121	JE	0.23	2.71	0.47	0.43	0.97	0.52	0.55
JE-491	JE	0.45	2.04	0.18	0.59	1.47	0.38	0.49
SE-1	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.29	0.28
SE-2	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.34	0.40
SE-6	SE	0.09	7.48	0.98	1.38	3.14	0.57	0.67
SE-11	SE	0.14	4.59	1.02	1.09	2.25	0.60	0.40
SE-95	SE	0.21	3.93	0.29	0.62	0.96	0.50	0.30
SE-114	SE	0.33	3.47	0.67	0.97	1.74	0.53	0.62
SE-73	SE	0.13	2.63	0.23	0.62	1.17	0.60	0.40
SE-77	SE	0.11	2.03	0.43	0.60	1.65	0.50	0.40
SE-44	SE	0.08	12.55	0.37	1.95	4.80	0.00	0.00
AL-27	AL	0.13	5.46	0.67	0.87	1.89	0.59	0.59
AL-1	AL	0.12	1.99	0.20	0.61	1.60	0.50	0.50
AL-4	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.60	0.55
AL-9	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.41	0.47
S-A	SA	0.37	16.68	1.32	1.91	5.73	0.61	0.61
S-B	SA	0.25	5.72	0.73	1.04	2.17	0.61	0.56
S-5	SA	0.23	5.97	0.67	0.96	1.97	0.62	0.57
S-6	SA	0.04	7.30	1.05	1.30	2.94	0.59	0.55
S-D	SA	0.10	3.31	0.58	1.02	2.50	0.50	0.46

n.d. = Não detectado.

1 - Razão da fração dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

Onde: RMD 4MDBT/F RDMDBT4,6/1,4 4,6DMDBT/1,4DMDBT
RMD4-1 4MDBT/1MDBT RTMDBT (Pico3/5) TMDBT (Pico 3)/(TMDBT (Pico 5)
RDMDBT2,4/1,4 2,4DMDBT/1,4DMDBT

A amostra SE-44 não pode ser avaliada quanto ao grau de maturação ao ser utilizada a fração dos hidrocarbonetos saturados, pois os esteranos não foram detectados. Pela análise dos metil-fenantrenos, este óleo pode ser considerado bem maturo. Na realidade, um dos mais maturos dentre os óleos analisados.

Pela razão RMD4-1, observa-se que novamente as amostras S-A, SE-44 e SE-6 são avaliadas como as amostras de óleo mais maduras no grupo.

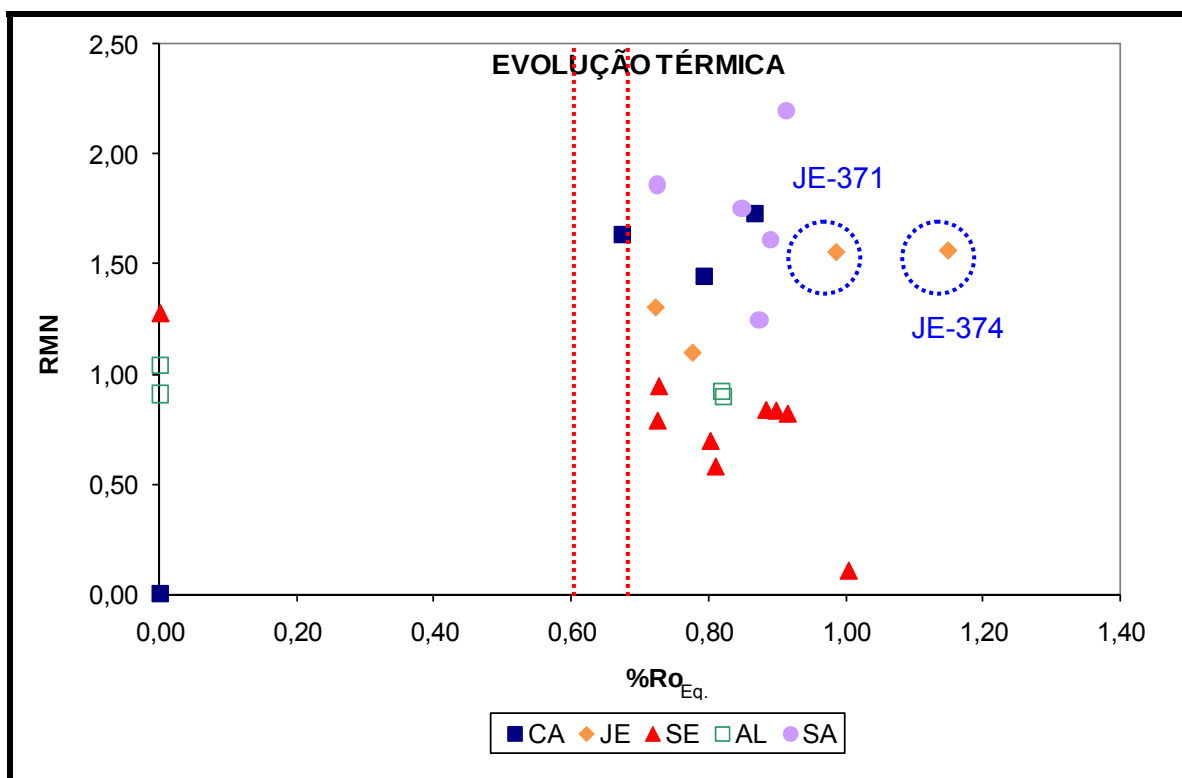


Figura 35: Parâmetros de maturação %Ro_{Eq.} x MNR, dos óleos estudados.

Os parâmetros referentes a razão de metilnaftalenos *versus* a porcentagem da reflectância de vitrinitas, calculado a partir do índice de metil-fenantreno $\{IMF1 = 0,6[1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)]+0,4\}$, pode-se verificar que a maioria das amostras ultrapassaram os valores do pico da janela de geração de óleo (%Ro_{Eq.} - 0,60 a 0,70). Neste estudo temos que as amostras JE-371 e JE-374 correspondentes a bacia JE apresentam maiores valores aos parâmetros de evolução térmica, figura 35.

Outra maneira de avaliar a evolução térmica dos óleos seria através da correlação dos parâmetros dos naftalenos alquilderivados: RMN (razão de metilnaftalenos), RDMN (razão de dimetilnaftalenos), RTMN (razão de trimetilnaftalenos) e RTeMN (razão de tetrametilnaftalenos), figuras 36, 37 e 38.

Em geral verifica-se que as amostras JE-121, JE-491 e JE-374, todas referentes da bacia JE apresentam-se claramente com maiores níveis de evolução térmica em relação aos parâmetros de RMN e RDMN, enquanto que as demais amostras apresentam-se com menores valores, figura 36.

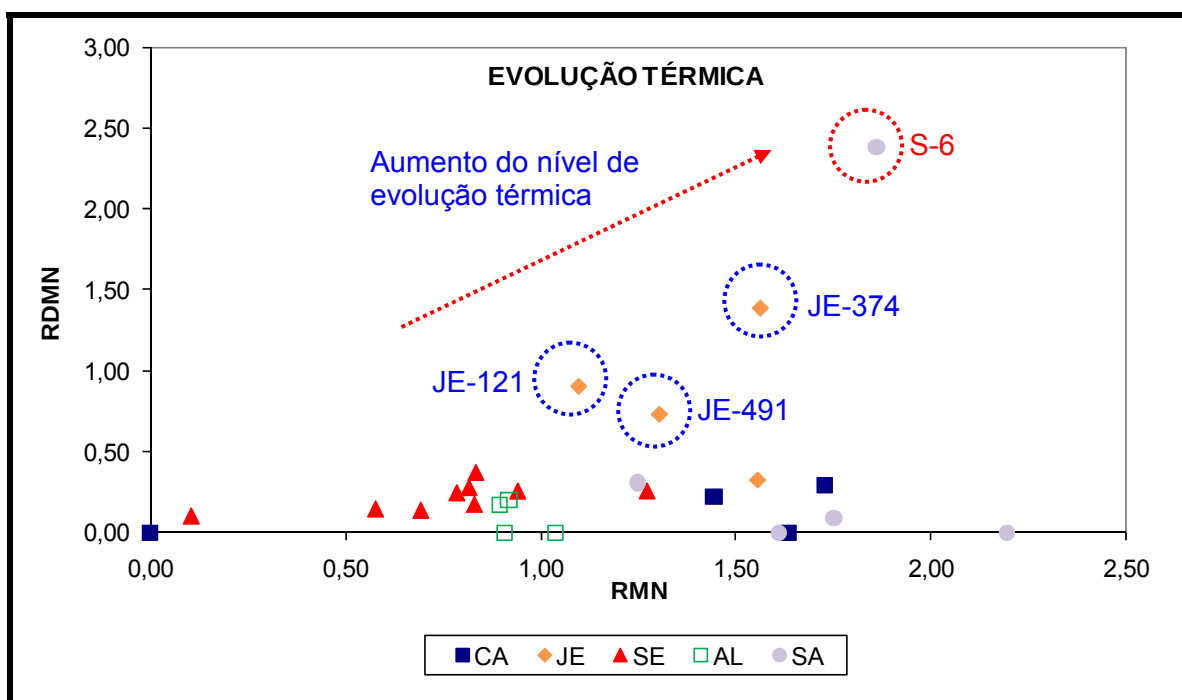


Figura 36: Parâmetros de maturação RMN x RDMN, dos óleos estudados.

Exceção para a amostra da bacia SA, S-6, que apresenta valores significativos para os parâmetros de evolução térmica RMN e RDMN de 1,86 e 2,38, respectivamente. De acordo com trabalhos desenvolvidos anteriormente por JESUÍNO (2005) e TAMANQUEIRA (2006) para as amostras da bacia SA, os parâmetros de evolução térmica da fração dos hidrocarbonetos saturados, como por exemplo $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R) e $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ apresentaram resultados expressivos, desta forma esperava-se que os parâmetros de evolução térmica para a fração dos hidrocarbonetos aromáticos

RMN e RDMN corroborassem também em níveis considerados deste parâmetro, tabela 16.

Observações das alterações das abundâncias relativas de DMN têm sido comumente utilizadas para obter informações com respeito à evolução térmica. Tais observações consideram que a alteração da abundância relativa dos isômeros 1-5- para os isômeros 2,6- e 2,7-DMN correlacionam com a evolução térmica, demonstrando que a abundância do isômero 1,8-DMN também se apresenta como um indicador de evolução térmica, RADKE *et al.* (1982b).

Em relação aos parâmetros RDMN e RTMN a amostra da bacia JE, JE-374, se destaca significativamente das demais com valores de 1,39 e 3,59 com considerável nível de evolução térmica, figura 37.

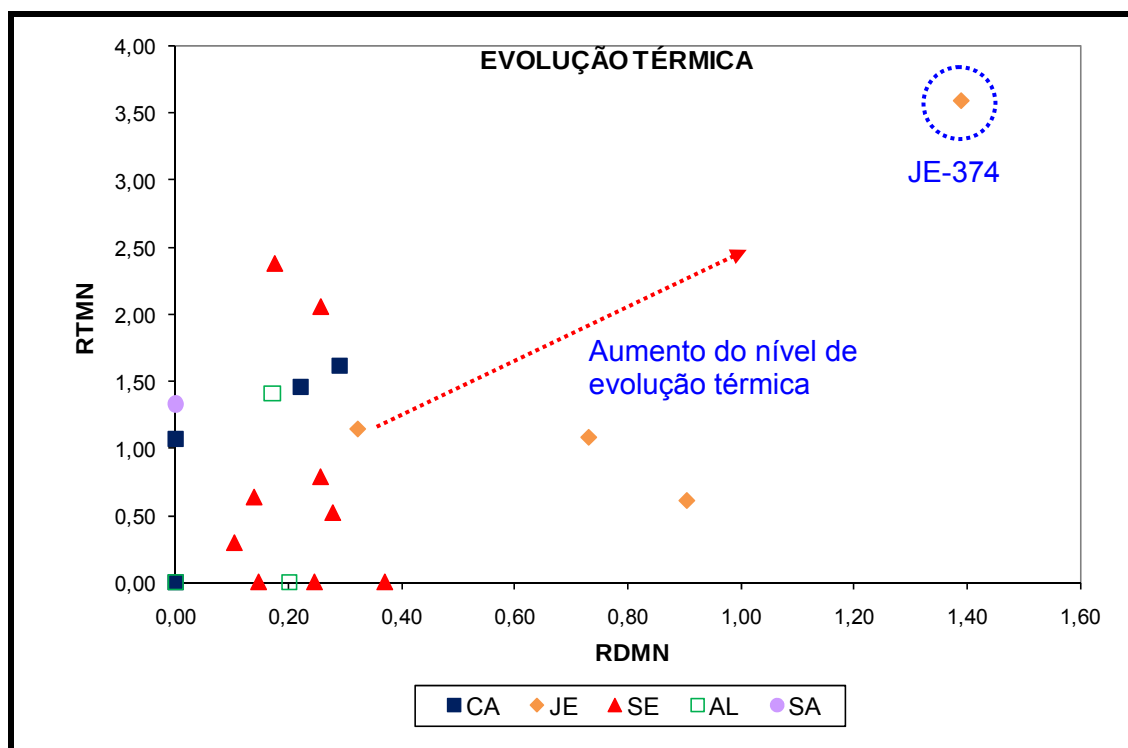


Figura 37: Parâmetros de maturação RDMN x RTMN, dos óleos estudados.

As correlações dos parâmetros RDMN, RTMN e RTeMN para os óleos em estudo sugerem ser determinados por semelhantes níveis de evolução térmica, figuras 38 e 39.

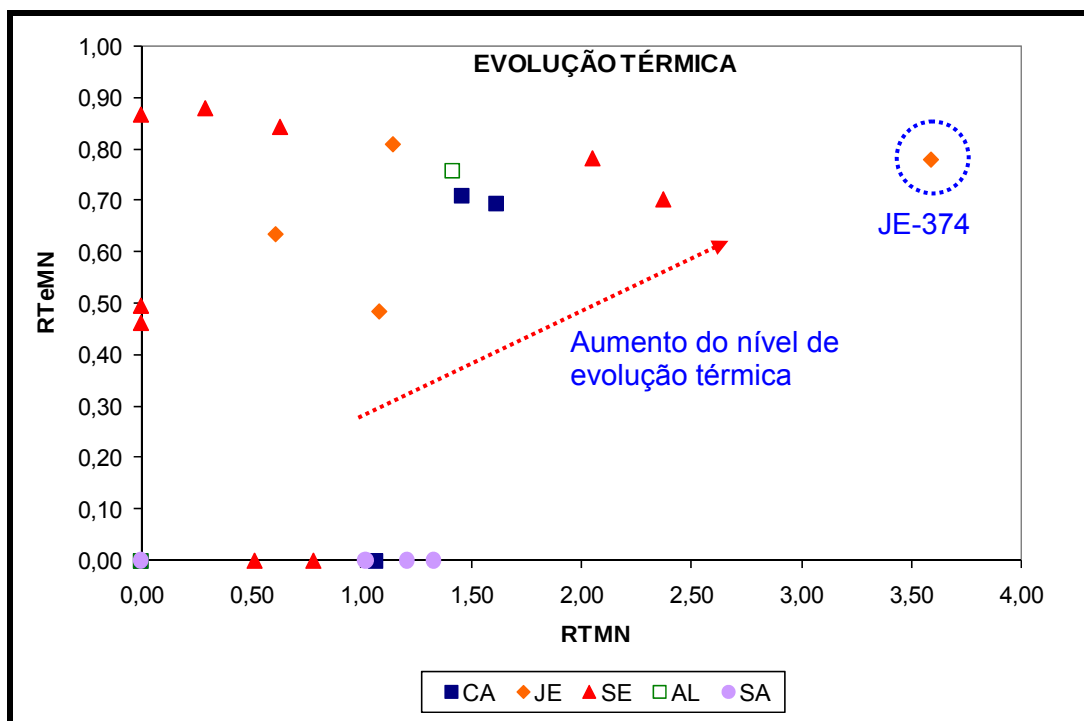


Figura 38: Parâmetros de maturação RTMN x RTeMN, dos óleos estudados.

Assim como na figura 37, na figura 38 a amostra da bacia JE, JE-374 se destaca significativamente das demais sendo que os parâmetros RTMN e RTeMN apresentam-se com valores de 3,59 e 0,78.

As alterações graduais dos isômeros TMN (trimetilnaftalenos) e TeMN (tetrametilnaftalenos) apresentam distribuições típicas para óleos de baixa, média e alta evolução térmica (ALEXANDER *et al.*, 1984; VAN AARSSSEN *et al.*, 1999).

No caso dos isômeros de TMN em óleos de baixa evolução térmica têm-se como o isômero menos abundante o 1,3,7-TMN e o mais abundante o 1,2,5-TMN.

E em referência aos isômeros do TeMN em óleos de baixa evolução térmica apresenta-se o isômero menos abundante é o 1,3,6,7-TeMN e o mais abundante o 1,2,5,6- + 1,2,3,5-TeMN.

Algumas destas alterações são apresentadas para as amostras JE-491 (bacia JE), CA-99 (bacia CA) e SE-114 (bacia SE), figura 39.

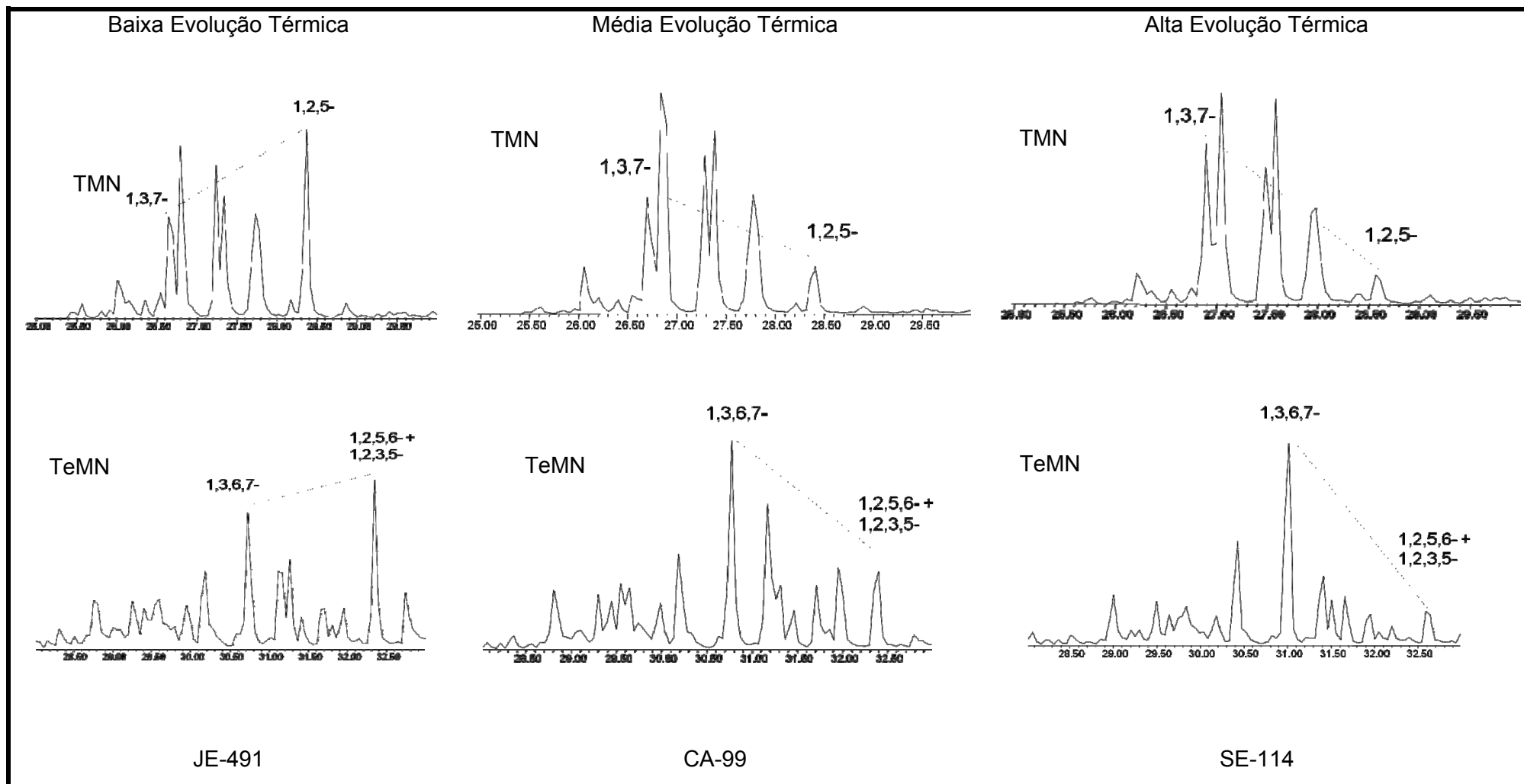


Figura 39: Distribuições típicas dos isômeros TMN e TeMN para óleos de baixa, média e alta evolução térmica, baseados em ALEXANDER *et al.* (1984) e VAN AARSSSEN *et al.* (1999).

As distribuições nos cromatogramas de massa dos isômeros metil-, dimetil-, e trimetil-dibenzotiofenos (conforme no anexo V) podem prover informações mais confiáveis em relação ao nível da evolução térmica dos óleos em estudo.

Com o aumento da evolução térmica observa-se o decréscimo do isômero menos estável “ α ” (1-MDBT) em comparação com o mais estável “ β ” (4-MDBT) (RADKE *et al.*, 1986 e 1988). Associa-se uma tendência similar na distribuição dos DMDBTs (dimetildibenzotiofenos) com a substituição em diferentes posições das metilações. Descrevendo que as posições 1-, 3- são menos estáveis que a 2-, e as posições 4- e 6- apresentam-se maior estabilidade térmica (BUDZINSKI *et al.*, 1993), figura 40.

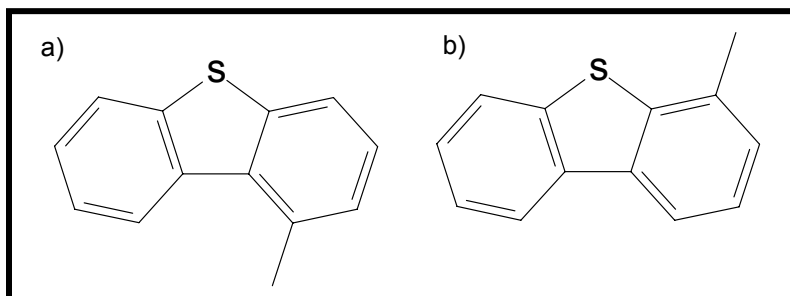


Figura 40: Estruturas do metildibenzotiofenos: (a) 1-MDBT e (b) 4-MDBT.

As amostras das bacias apresentam valores entre 0,05 a 0,33 para o parâmetro RMD (razão de 4-metil-dibenzotiofeno/fenantreno), e valores entre 0,5 a 13,0 para o parâmetro RMD4-1 (razão de metildibenzotiofeno 4-1 = 4MDBT/1MDBT). A amostra da bacia JE, JE-491, que apresenta valor significativo ao parâmetro RMD de 0,45 e, a amostra da bacia SA, S-A, com valor pronunciado ao parâmetro RMD4-1 de 13,00, conferindo maiores níveis de evolução térmica destas em relação às amostras das demais bacias. Exceção a amostra da bacia SA, S-6, que confere menores valores para as razões (círculo laranja), figura 41.

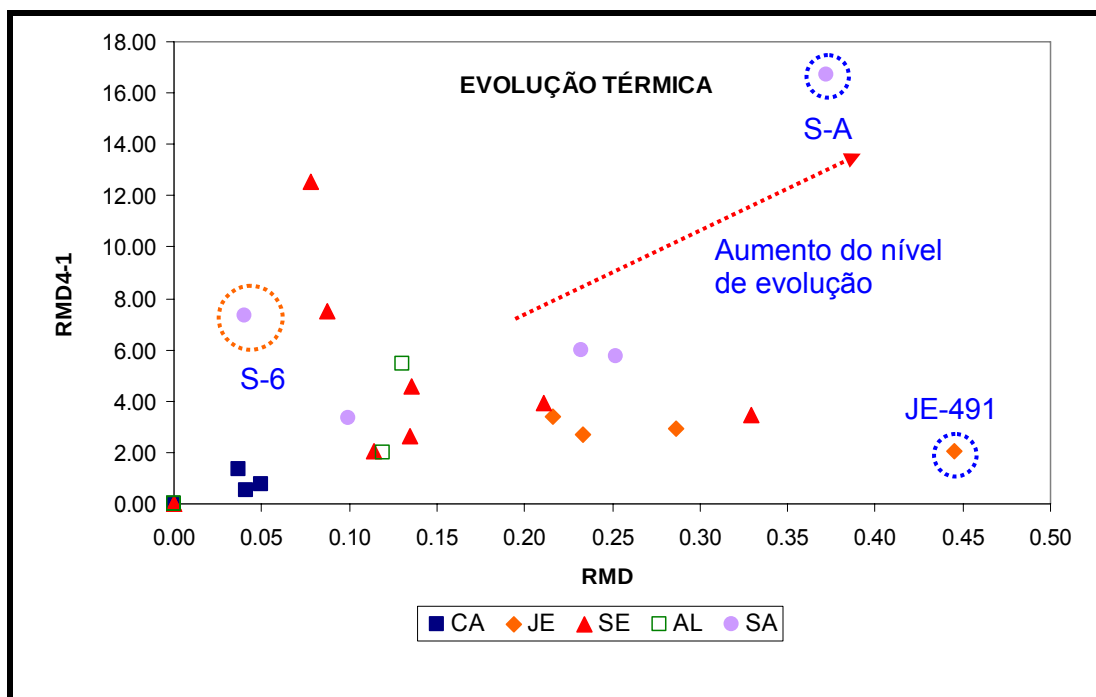


Figura 41: Parâmetros de maturação RMD x RMD4-1, dos óleos estudados.

Um número significativo de razões pode ser aplicado para inferir a evolução térmica das amostras em estudo baseados em dados de estabilidade térmica de compostos aromáticos sulfurados. Como exemplo, o parâmetro RMD4-1 (razão de metildibenzotiofeno 4-1), o qual é baseado na razão entre 4-/1-MDBT (RADKE *et al.*, 1986, RADKE, 1988). Além deste, utiliza-se também neste estudo dois outros parâmetros: 2,4-/1,4-DMDBT e 4,6-/1,4-DMDBT (razões de dimetildibenzotiofenos), obtidos através dos cromatogramas de massa m/z 212 (anexo V). Outro índice TMDBT, razão de trimetildibenzotiofenos, obtido a partir do cromatograma de massa m/z 226, também é utilizado como parâmetro de evolução térmica, sendo a razão pico 3- / pico 5- TMDBT, a qual tende a crescer conforme o aumento do nível da evolução térmica (CHAKHMAKHCHIEV *et al.*, 1995).

Os valores dos parâmetros de evolução térmica para as amostras estudadas, apresentam semelhantes distribuições às correlações: RMD4-1 x RDMDBT2,4-/1,4-, RMD4-1 x RDMDBT4,6-/1,4- e RMD4-1 x RTMDBT PICO 3/5. Porém a amostra da bacia SE, SE-44, apresenta significativo valor do parâmetro RMD4-1, assim como a amostra da bacia SA, S-A, também apresenta pronunciado valor para ambos parâmetros: RMD4-1 e RDMDBT2,4-/1,4, atribuindo alto valor de evolução térmica, figuras 42, 43 e 44.

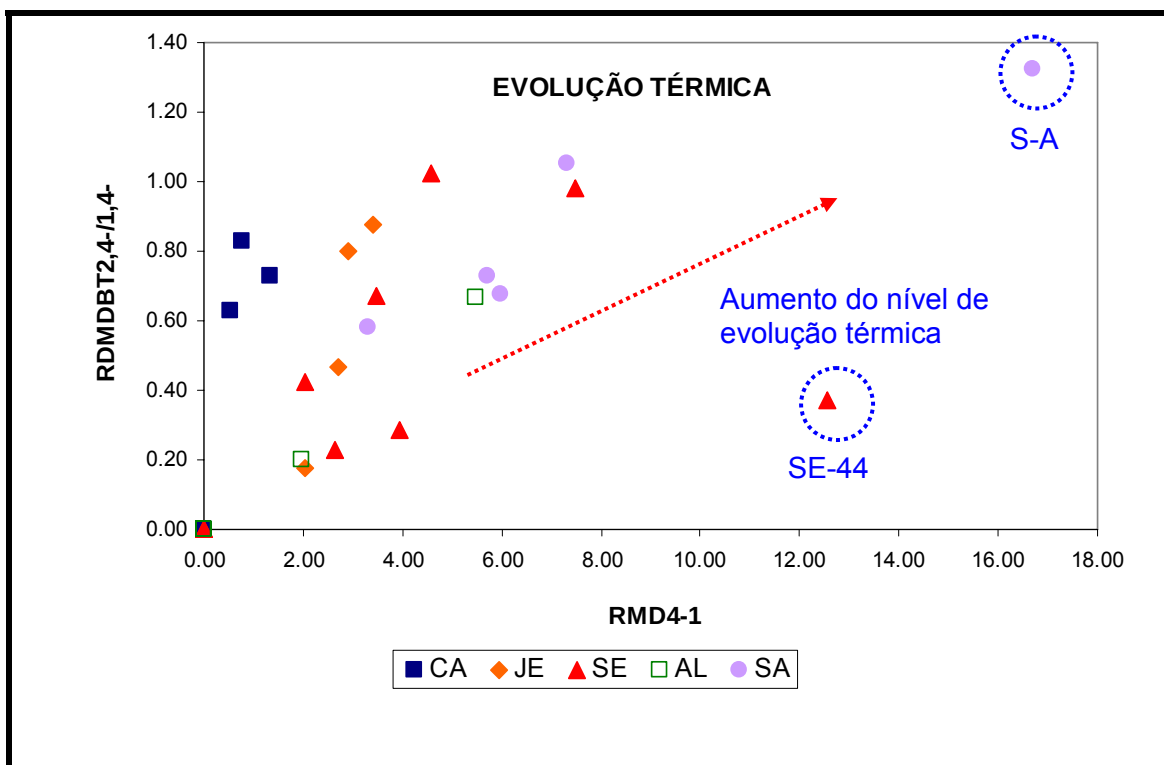


Figura 42: Parâmetros de maturação RMD4-1 x RMDMBT2,4-/1,4-, dos óleos estudados.

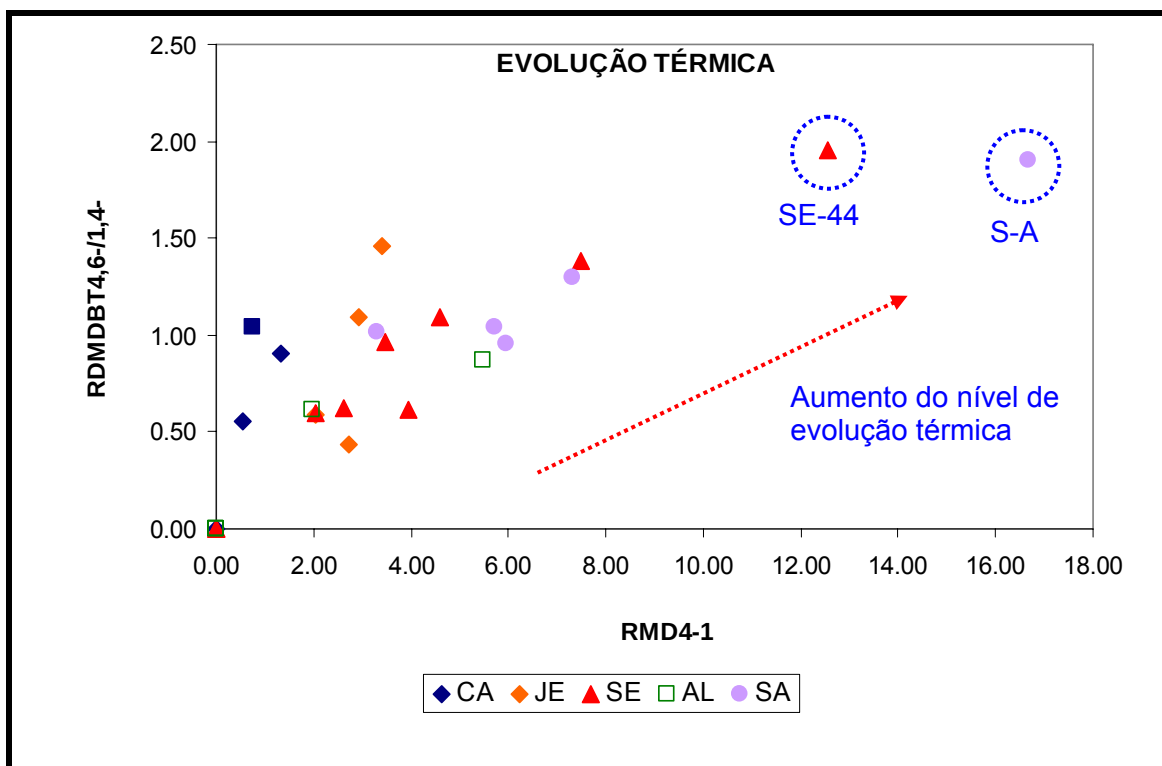


Figura 43: Parâmetros de maturação RMD4-1 x RMDMBT4,6-/1,4-, dos óleos estudados.

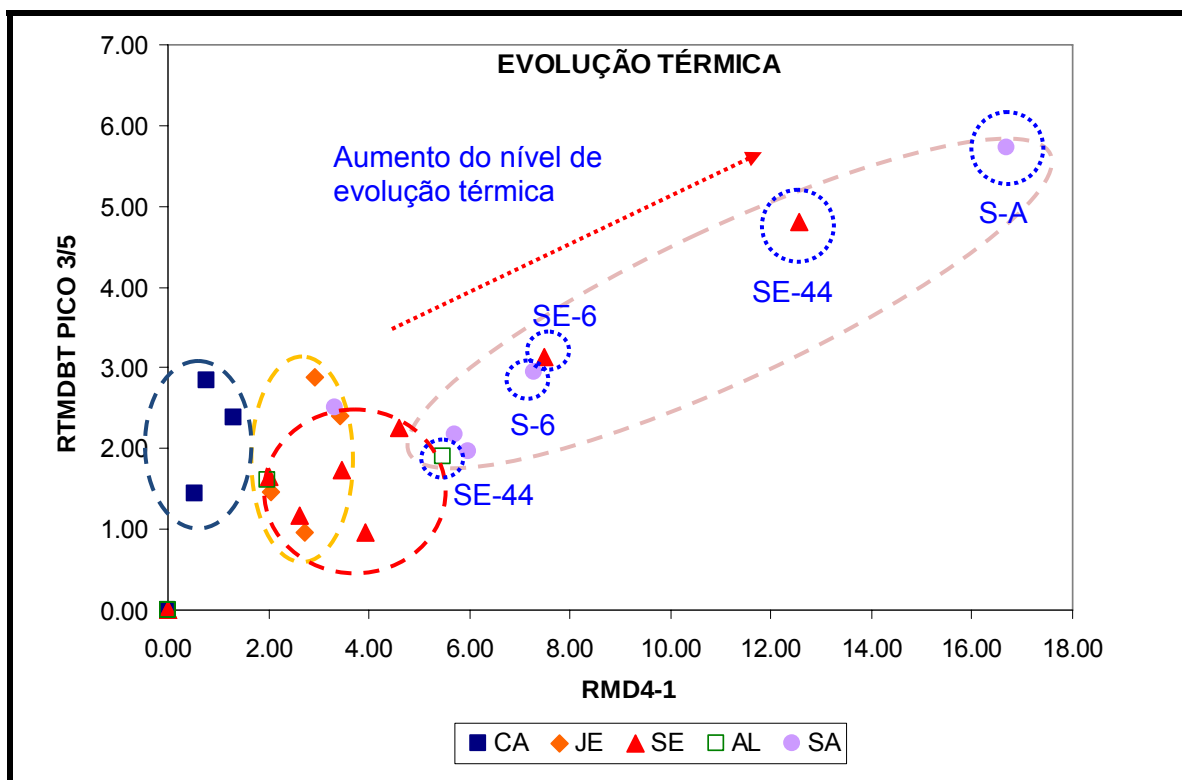


Figura 44: Parâmetros de maturação RMD4-1 x RTMDBT PICO 3/5, referente as amostras analisadas.

O gráfico de correlação RMD4-1 versus RTMDBT PICO 3/5 foi o que melhor agrupou as amostras em estudo quanto ao parâmetro de maturação. De um modo geral, as amostras de Santos são as mais maduras (S-A e S-6, além de S-B e S-5). Este dado está consonante com os observados por JESUÍNO (2005) através da análise de diamantóides. Estas são acompanhadas pelas amostras SE-6 e SE-44 (ambas de SE), para as quais não foi possível a análise dos parâmetros de maturação pelos esteranos $S/(S+R)$ e $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$, pois estes não foram detectados. Tal interpretação mostra-se adequada, pois quanto maior a maturação, maior o craqueamento dos biomarcadores e hidrocarbonetos aromáticos.

As amostras da bacia de CA (Camamu-Almada) foram as que apresentaram os menores valores para o parâmetro RMD4-1, caracterizando-as como as menos maduras no grupo de óleos em estudo. Para as amostras da bacia de SE (Sergipe), não houve muita variação no grau térmico entre elas, tendendo a ter uma maturação intermediária.

Resultado semelhante para as amostras de óleos da bacia de JE (Jequitinhonha),

mostrando valores intermediários das bacias de SE e CA.

**Maturação térmica das amostras de óleos das bacias sedimentares
brasileiras em estudo (baseados nos parâmetros da tabela 16):**

Santos > Sergipe-Alagoas > Jequitinhonha > Camamu-Almada

A correlação dos parâmetros RMD4-1 versus RTMDBT PICO 3/5 permitiu um escalonamento das amostras quanto ao grau de evolução térmica, e agrupando-as com relação as diferentes bacias em estudo. Mostrou ser o melhor resultado através da análise das frações dos hidrocarbonetos aromáticos.

A partir de trabalhos realizados anteriormente por JESUINO (2005), TAMANQUEIRA (2006), WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007) para as amostras da bacia CA, JE, SE, AL e SA, efetuou-se a correlação dos parâmetros de evolução térmica da fração dos hidrocarbonetos saturados, como por exemplo $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(S+R)$ e $C_{29}(S+R)\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ com o parâmetro de evolução térmica da fração dos hidrocarbonetos aromáticos MDR4-1 (razão de 4-metil-dibenzotiofeno/1-metil-dibenzotiofeno), figura 45 e 46.

Com o aumento da evolução térmica têm-se o decréscimo do isômero mais instável “ α ” (1-MDBT) em relação ao mais estável “ β ” (4-MDBT) (RADKE *et al.*, 1986, RADKE, 1988). A isomerização no C_{20} dos 5 α ,14 α ,17 α (H)- C_{29} esteranos aumenta a razão 20[S/(S+R)] de zero para aproximadamente 0,5 (valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,55), onde inicialmente continha somente a configuração R (epímero biológico), passa a apresentar uma mistura das duas configurações R e S (epímero geológico) (PETERS *et al.*, 2005; SEIFERT & MOLDOWAN, 1986).

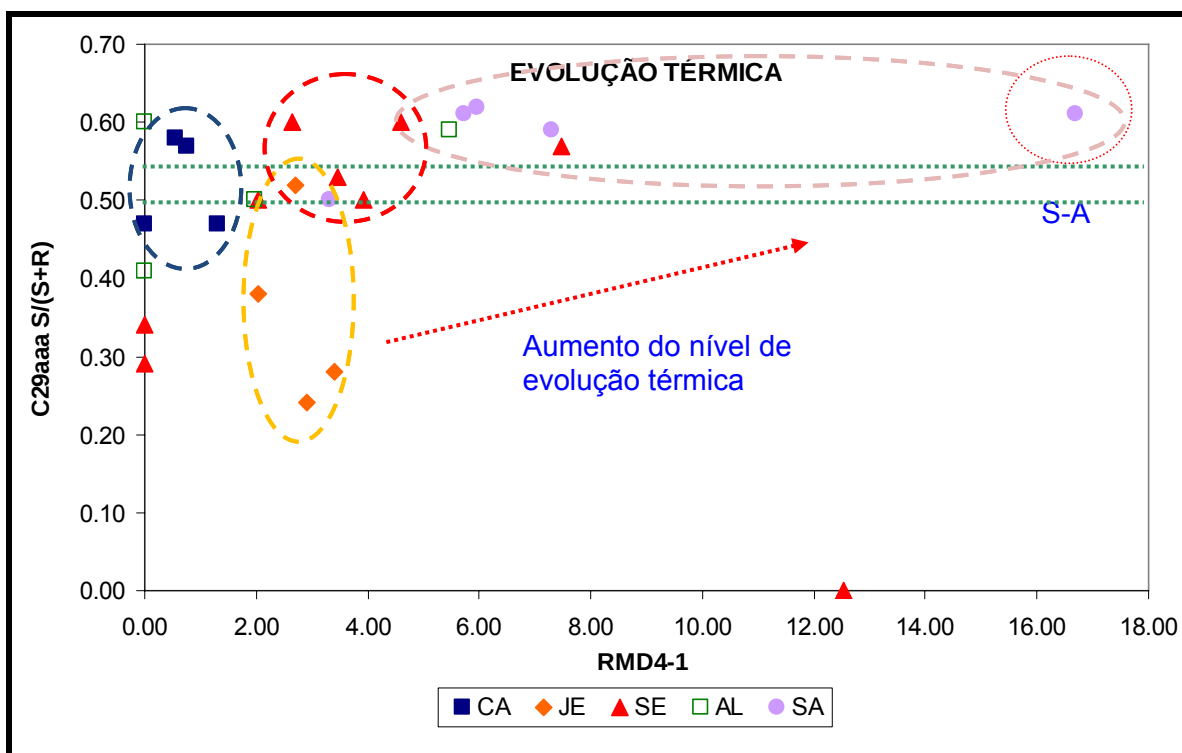


Figura 45: Parâmetros de maturação RMD4-1 *versus* C₂₉ααα S/(S+R), referente às amostras analisadas.

Os resultados mostram que os óleos da bacia SA apresentam os maiores valores dos parâmetros RMD4-1 e C₂₉ααα 20[S/(S+R)] em relação as demais bacias, sendo que a amostra S-A são 16,68 e 0,61 respectivamente, figura 45.

Com o aumento da evolução térmica, a isomerização no C_{14} e no C_{17} nos esteranos regulares C_{29} 20S e 20R aumentam a razão $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ de 0 para aproximadamente 0,7, cujos valores de equilíbrio se encontram entre 0,67 e 0,71 (PETERS *et al.*, 2005; SEIFERT e MOLDOWAN, 1986). Os resultados mostram que a maioria dos óleos apresentam valores da razão $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ abaixo da faixa de equilíbrio (entre 0,28 a 0,60), figura 46.

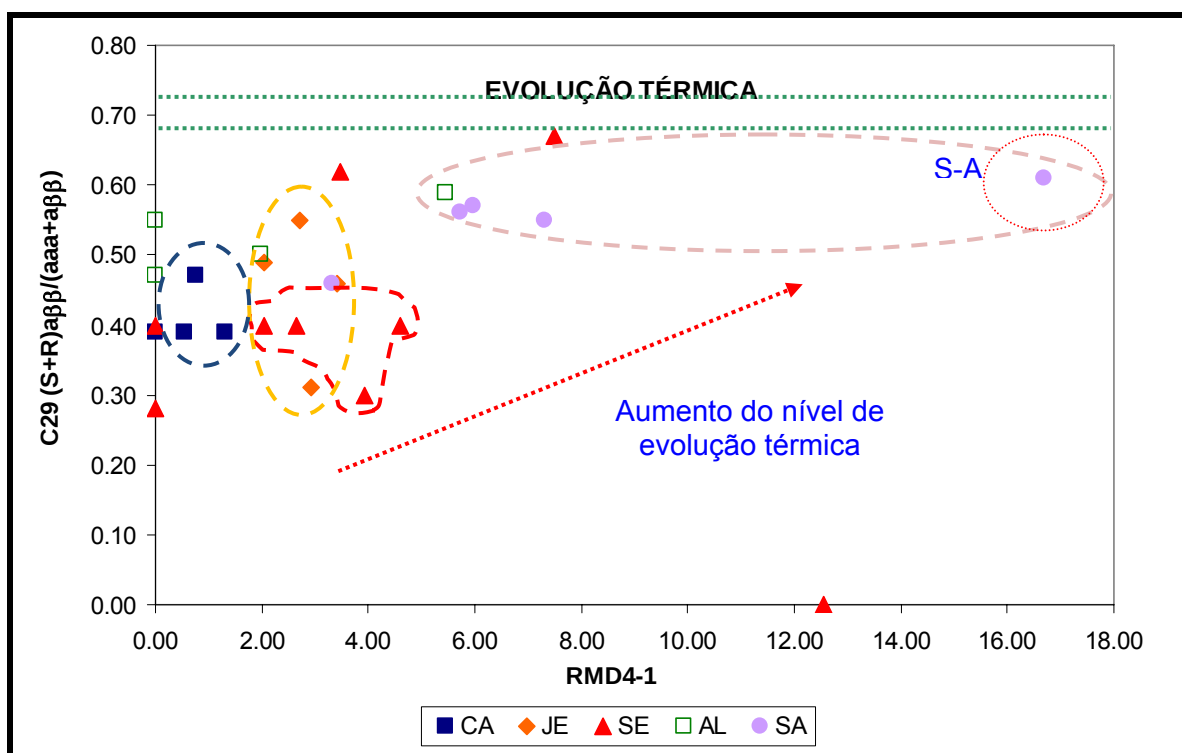


Figura 46: Parâmetros de maturação RMD4-1 x $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$, referente às amostras analisadas.

De um modo geral os óleos da bacia SA apresentam elevado nível de evolução térmica em relação aos parâmetros RMD4-1 e $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$, sendo que a amostra S-A confere os maiores valores, 16,68 e 0,65 respectivamente. Já os óleos da bacia SE, bacia AL e bacia JE ilustram valores medianos à evolução térmica, e por último os óleos da bacia CA conferem menores níveis de evolução térmica aos parâmetros, figura 46. Os resultados se assemelham aos observados na figura 45.

6.2.1 Análise Multivariada de Agrupamento Hierárquico (HCA)

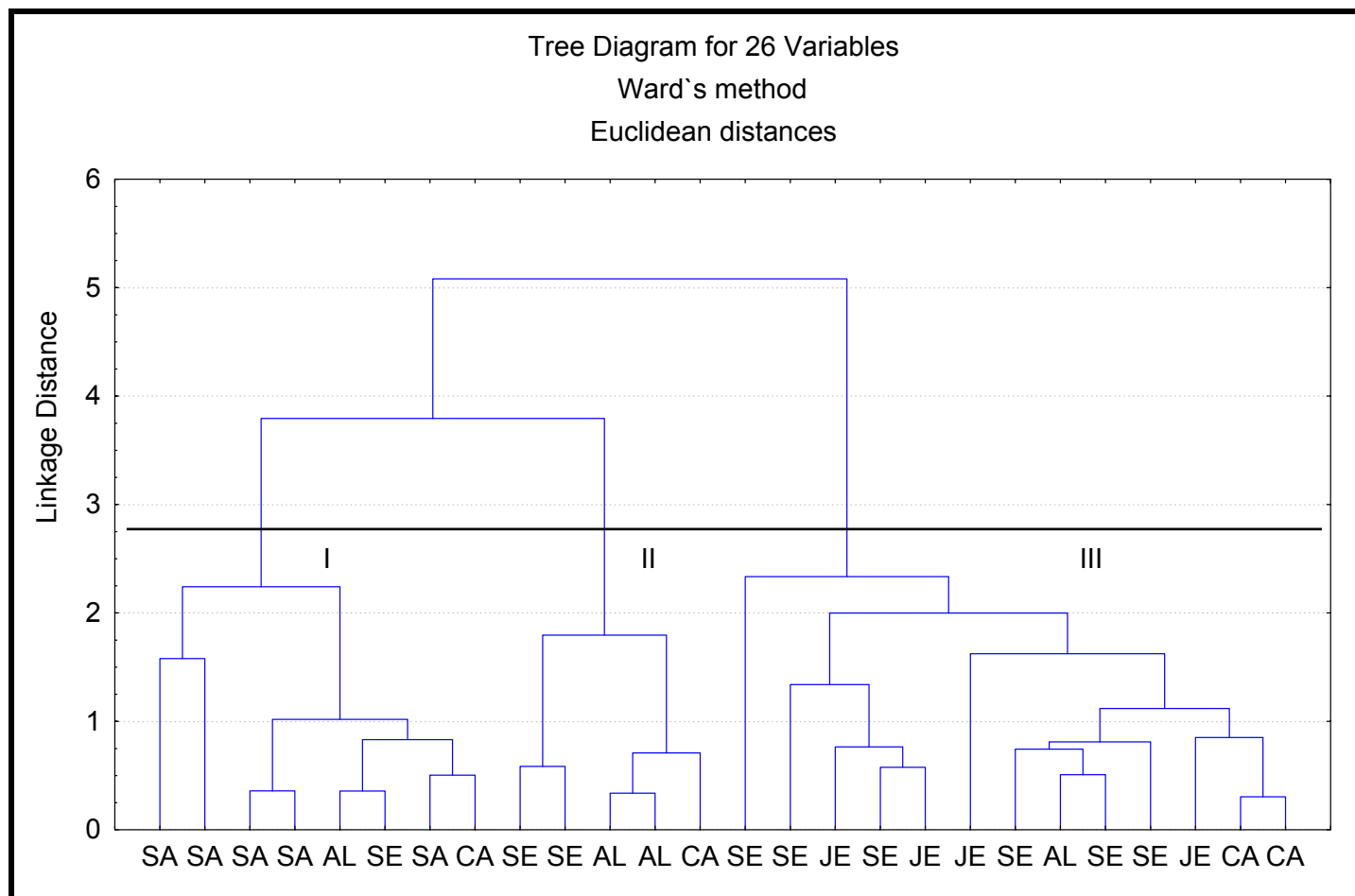


Figura 47 - Dendrograma das bacias referente aos parâmetros de evolução térmica.

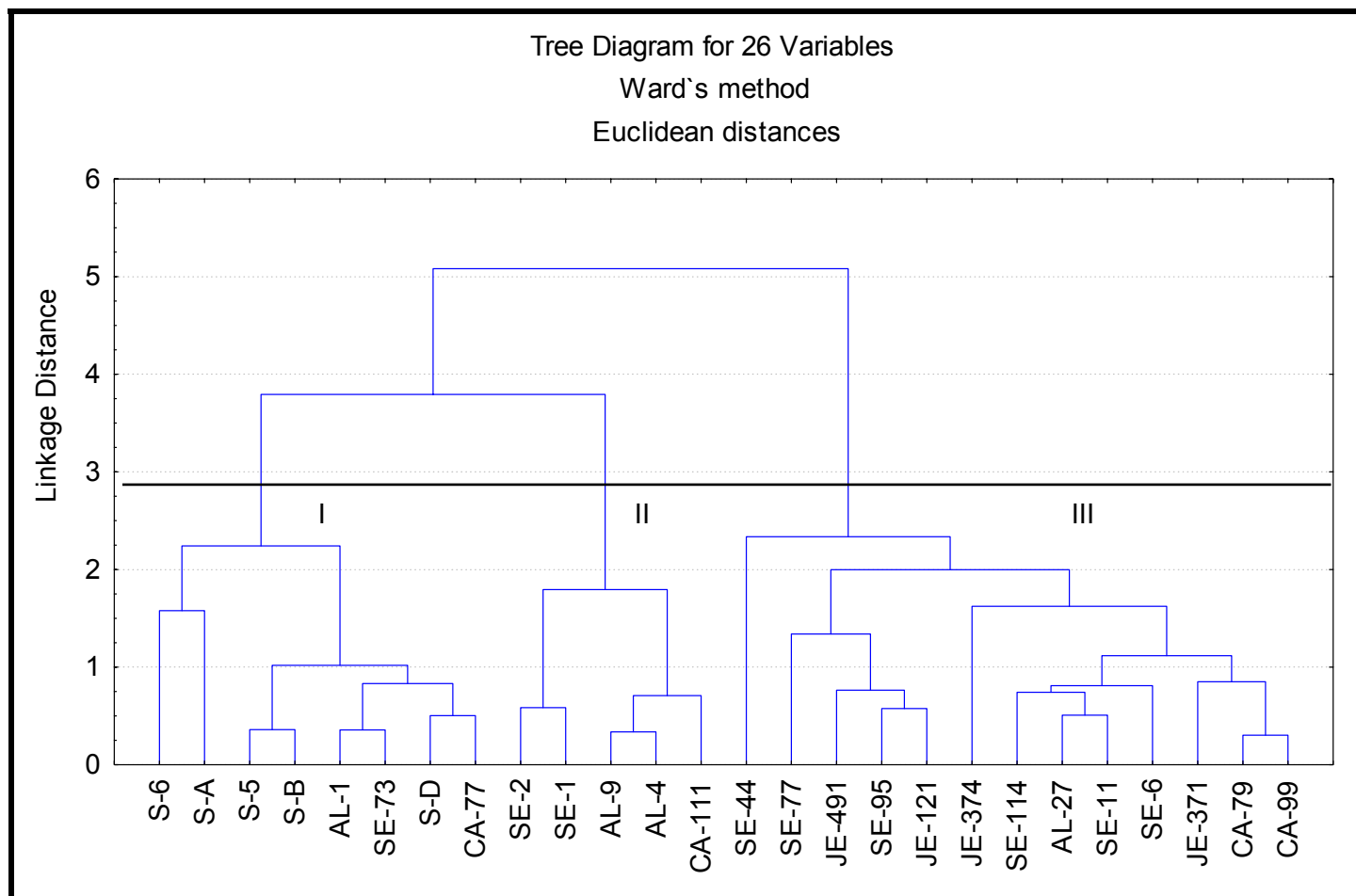


Figura 48 - Dendrograma das amostras de óleo referente aos parâmetros de evolução térmica.

A Análise Hierárquica de agrupamento foi realizada a partir dos dados apresentados na tabela 16. As amostras de óleos das bacias em estudo foram divididas em 3 grupos, figura 47 e 48. Os resultados são discutidos conforme à seguir:

- Grupo I:

Este grupo tem os maiores valores da razão RMD4-1 (4-metildibenzotiofeno/1-metildibenzotiofeno) e da razão DMDBT4,6-1,4 (4,6-dimetildibenzotiofeno/1,4-dimetildibenzotiofeno), valores medianos do IMF e do parâmetro RTeMN. Tem baixos valores das razões RMN, RDMN, RTMN, RDM e DMDBT2,4-1,4 (2,4-dimetildibenzotiofeno/1,4-dimetildibenzotiofeno). As amostras que fazem parte deste grupo são: S-6, S-A, S-5, S-B, AL-1, SE-73, S-D e CA-77. Este grupo apresenta um nível de evolução térmica mais elevado em comparação aos demais grupos.

Tabela 17: Parâmetros das amostras estudadas do Grupo I:

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos						Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		Fenantreno		Naftaleno					
Amostra	Bacia	IMF	%Ro _{Eq.}	RMN	RDMN	RTMN	RTeMN	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29 (S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)
S-6	SA	0.54	0.72	1.86	2.38	1.21	n.d.	0.59	0.55
S-A	SA	0.85	0.91	2.20	n.d.	n.d.	n.d.	0.61	0.60
S-5	SA	0.79	0.87	1.25	0.31	1.02	n.d.	0.62	0.57
S-B	SA	0.81	0.89	1.61	n.d.	n.d.	n.d.	0.61	0.56
AL-1	AL	0.70	0.82	0.92	0.20	n.d.	n.d.	0.50	0.50
SE-73	SE	0.55	0.73	0.94	0.26	0.78	n.d.	0.60	0.40
S-D	SA	0.75	0.85	1.75	0.09	1.33	n.d.	0.50	0.46
CA-77	CA	0.46	0.67	1.64	n.d.	1.07	n.d.	0.58	0.39

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos					Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		4-metil-dibenzotiofeno/f enantreno	Dibenzotiofeno					
Amostra	Bacia	RMD	RMD4-1	RDMDBT 2,4/1,4	RDMDBT 4,6/1,4	RTMDBT PICO 3/5	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29 (S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha+\alpha\beta\beta$)
S-6	SA	0.04	7.30	1.05	1.30	2.94	0.59	0.55
S-A	SA	0.37	16.68	1.32	1.91	5.73	0.61	0.60
S-5	SA	0.23	5.97	0.67	0.96	1.97	0.62	0.57
S-B	SA	0.25	5.72	0.73	1.04	2.17	0.61	0.56
AL-1	AL	0.12	1.99	0.20	0.61	1.60	0.50	0.50
SE-73	SE	0.13	2.63	0.23	0.62	1.17	0.60	0.40
S-D	SA	0.10	3.31	0.58	1.02	2.50	0.50	0.46
CA-77	CA	0.04	0.55	0.63	0.56	1.44	0.58	0.39

n.d. = Não detectado.

1 - Razão da fração dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

- Grupo II:

Este grupo tem os maiores valores do parâmetro IMF, valores medianos dos para os parâmetros RMN, RDMN, RTMN e RTeMN e baixos valores dos parâmetros do Dibenzotiofeno e da Fração Saturada. As seguintes amostras fazem parte deste grupo: SE-2, SE-1, AL-9, AL-4 e CA-111. Assim como no Grupo I, o Grupo II tem elevado nível de evolução térmica em relação ao grupo III.

Tabela 18: Parâmetros das amostras estudadas do Grupo II:

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos						Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		Fenantreno		Naftaleno					
Amostra	Bacia	IMF	%Ro _{Eq.}	RMN	RDMN	RTMN	RTeMN	C29 _{ααα} S/(S+R)	C29 (S+R) _{αββ/(ααα+αββ)}
SE-2	SE	0.81	0.88	0.83	0.37	n.d.	0.46	0.34	0.40
SE-1	SE	0.86	0.92	0.82	0.28	0.52	n.d.	0.29	0.28
AL-9	AL	n.d.	n.d.	1.04	n.d.	n.d.	n.d.	0.41	0.47
AL-4	AL	n.d.	n.d.	0.91	n.d.	n.d.	n.d.	0.60	0.55
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.47	0.39

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos					Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		4-metil-dibenzotiofenof enantreno	Dibenzotiofeno					
Amostra	Bacia	RMD	RMD4-1	RDMDBT 2,4/1,4	RDMDBT 4,6/1,4	RTMDBT PICO 3/5	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29 (S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha+\alpha\beta\beta$)
SE-2	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.34	0.40
SE-1	SE	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.29	0.28
AL-9	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.41	0.47
AL-4	AL	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.60	0.55
CA-111	CA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.47	0.39

n.d. = Não detectado.

1 - Razão da fração dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

- Grupo III:

Este grupo tem os valores medianos para os parâmetros IMF, RMN, RDMN, RTMN, RTeMN, RMD, RMD4-1, RDMDBT2,4/1,4, RDMDBT4,6/1,4, RTMDBT PICO3/5, $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R) e $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$. As seguintes amostras fazem parte deste grupo: SE-44, SE-77, JE-491, SE-95, JE-121, JE-374, SE-114, AL-27, SE-11, SE-6, JE-371, CA-79 e CA-99. Este grupo tem valores medianos que confere médio grau de evolução térmica.

Tabela 19: Parâmetros das amostras estudadas do Grupo III:

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos						Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		Fenantreno		Naftaleno					
Amostra	Bacia	IMF	%Ro _{Eq.}	RMN	RDMN	RTMN	RTeMN	C29 _{ααα} S/(S+R)	C29 (S+R) _{αββ/(ααα+αββ)}
SE-44	SE	1.01	1.00	0.10	0.10	0.29	0.88	0.00	0.00
SE-77	SE	n.d.	n.d.	1.27	0.26	2.05	0.78	0.50	0.40
JE-491	JE	0.54	0.72	1.30	0.73	1.08	0.48	0.38	0.49
SE-95	SE	0.54	0.73	0.79	0.25	n.d.	0.49	0.50	0.30
JE-121	JE	0.63	0.78	1.10	0.90	0.61	0.63	0.52	0.55
JE-374	JE	1.25	1.15	1.56	1.39	3.59	0.78	0.24	0.31
SE-114	SE	0.67	0.80	0.69	0.14	0.63	0.84	0.53	0.62
AL-27	AL	0.70	0.82	0.90	0.17	1.41	0.76	0.59	0.59
SE-11	SE	0.83	0.90	0.83	0.18	2.38	0.70	0.60	0.40
SE-6	SE	0.68	0.81	0.58	0.15	n.d.	0.87	0.57	0.67
JE-371	JE	0.98	0.99	1.55	0.32	1.15	0.81	0.28	0.46
CA-79	CA	0.78	0.87	1.73	0.29	1.61	0.69	0.57	0.47
CA-99	CA	0.66	0.79	1.45	0.22	1.46	0.71	0.47	0.39

n.d. = Não detectado.

1 - Razão da fração dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

Tabela 19: Parâmetros das amostras estudadas do Grupo III (continuação):

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos					Fração dos Hidrocarbonetos Saturados (1)	
		4-metil-dibenzotiofeno/f enantreno	Dibenzotiofeno					
Amostra	Bacia	RMD	RMD4-1	RDMDBT 2,4/1,4	RDMDBT 4,6/1,4	RTMDBT PICO 3/5	C29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R)	C29 (S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\alpha\alpha$ + $\alpha\beta\beta$)
SE-44	SE	0.08	12.55	0.37	1.95	4.80	0.00	0.00
SE-77	SE	0.11	2.03	0.43	0.60	1.65	0.50	0.40
JE-491	JE	0.45	2.04	0.18	0.59	1.47	0.38	0.49
SE-95	SE	0.21	3.93	0.29	0.62	0.96	0.50	0.30
JE-121	JE	0.23	2.71	0.47	0.43	0.97	0.52	0.55
JE-374	JE	0.29	2.91	0.80	1.09	2.88	0.24	0.31
SE-114	SE	0.33	3.47	0.67	0.97	1.74	0.53	0.62
AL-27	AL	0.13	5.46	0.67	0.87	1.89	0.59	0.59
SE-11	SE	0.14	4.59	1.02	1.09	2.25	0.60	0.40
SE-6	SE	0.09	7.48	0.98	1.38	3.14	0.57	0.67
JE-371	JE	0.22	3.41	0.88	1.46	2.39	0.28	0.46
CA-79	CA	0.05	0.76	0.83	1.05	2.84	0.57	0.47
CA-99	CA	0.04	1.32	0.73	0.91	2.39	0.47	0.39

n.d. = Não detectado.

1 - Razão da fração dos hidrocarbonetos saturados conforme: JESUINO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007).

7.0 CONCLUSÕES

Neste estudo buscou-se a avaliação geoquímica com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos de 26 amostras de óleos das bacias de Camamu-Almada, Sergipe-Alagoas e Santos. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com monitoramento seletivo de íons. Os picos referentes aos hidrocarbonetos aromáticos foram identificados e integrados e destes foram selecionadas diversas razões no intuito de avaliar a origem e o grau de evolução térmica. Neste caso foram construídos diversos gráficos de correlação de parâmetros dos hidrocarbonetos aromáticos, e também foram apresentadas algumas correlações destes com os hidrocarbonetos saturados.

O diagrama ternário dos esteróides monoaromáticos não distinguiu as amostras quanto às diferentes rochas geradoras. Estes compostos podem ter sofrido um craqueamento considerável, no que viesse a comprometer a avaliação.

Através da correlação dos parâmetros de origem MDR (4-metildibenzotiofeno/fenantreno) *versus* Pr/Fi (Pristano/Fitano) avaliou-se neste estudo que as amostras de óleos das bacias tendem a ser classificadas basicamente em dois ambientes deposicionais distintos: lacustre ou marinho.

Pela análise multivariada de agrupamento hierárquico (HCA) para os parâmetros de origem (Est. mono e triaromáticos, MDR) foi possível agrupar as amostras de óleos das bacias em três grupos. Devido a maioria das amostras não apresentarem esteróides mono- e triaromáticos (não detectáveis), foram incluídos alguns parâmetros de origem da fração dos hidrocarbonetos saturados (Hop/Est, GAM/H₃₀ e TPP/DIA₂₇) das amostras de óleos obtidos de JESUÍNO (2005); TAMANQUEIRA (2006); WIEDEMANN (2006) e ARAÚJO (2007). Mesmo assim, a análise multivariada não separou significativamente as amostras quanto a origem.

Os compostos aromáticos sulfurados apresentaram ótima correlação quanto ao parâmetro de evolução térmica: RMD4-1 *versus* RTMDBT (pico 3/5). Desta maneira, foi possível escalonar as amostras de óleos das bacias nos seus diferentes níveis de evolução térmica: Santos > Sergipe-Alagoas > Jequitinhonha > Camamu-Almada.

As amostras de óleos das bacias estudadas ilustraram boa correlação entre os parâmetros de evolução térmica da fração dos hidrocarbonetos aromáticos RMD4-1 *versus* os parâmetros da fração dos hidrocarbonetos saturados: $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(S+R)$ e $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$.

Em relação aos níveis de evolução térmica, as amostras de óleos da bacia SA apresentaram maiores níveis. Contudo as amostras da bacia SE, bacia AL e bacia JE conferiram níveis medianos, e as amostras da bacia CA conferiram menores níveis.

Através da análise multivariada de agrupamento hierárquico (HCA) verificou-se que os amostras de óleos das bacias estudadas foram classificadas em três diferentes grupos de evolução térmica: Grupo I > Grupo III > Grupo II. A partir desta análise verificou-se que estes níveis de evolução térmica estão de acordo com as correlações bidimensionais: (RMD4-1 *versus* $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(S+R)$; RMD4-1 x $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$; RMDBT4-1 *versus* TMDBT pico 3/5).

8.0 RECOMENDAÇÕES

Com o intuito de uma avaliação geoquímica mais abrangente do petróleo, sugere-se aplicar também a análise da fração dos hidrocarbonetos aromáticos na “Indústria Petrolífera” no que diz respeito a evolução térmica. Conforme os resultados obtidos neste estudo, através dos compostos aromáticos sulfurados, foi possível classificar as bacias quanto aos diferentes níveis de evolução térmica.

REFERÊNCIAS

- VAN AARSSSEN, B.G.K.; HESSELS, J.K.C.; ABBINK, O.A.; LEEUW, J. W.; 1992. "The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, pp. 1231-1246.
- VAN AARSSSEN, B.G.K.; BASTOW, T.P.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; 1999. "Distribution of methylated naphthalenes in crude oils: indicator of maturity, biodegradation and mixing". *Organic Geochemistry*, pp. 1213-1227.
- ABBOT, G.D.; LEWIS, C.A.; MAXWELL, J.R.; 1985. "Laboratory models for aromatization and isomerization of hydrocarbons in sedimentary basins". *Nature*, v. 318, pp. 651-653.
- ALEXANDER, R.; KAGI, R.J.; SHEPPAR, P.N.; 1984. "1,8-dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity". *Nature*, v. 308, pp. 442-443.
- ALEXANDER, R.; KAGI, R.J.; ROWLAND, S.J.; SHEPPARD, P.N.; CHIRILA, T.V.; 1985. "The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, pp. 385-395.
- ALEXANDER, R.; BASTOW, T.P.; FISHER, S.J.; KAGI, R.I.; 1993. "Tetramethylnaphthalenes in crude oil". *Polycyclic Aromatic compounds*, 3, pp. 629-634.
- AQUINO NETO, F.R.; NUNES, D.S.S. *Cromatografia - Princípios básicos e técnicas afins*. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda., 2003.
- ARAUJO, F.C. *Caracterização Geoquímica de Óleos das Bacias Camamu-Almada e Jequitinhonha, Bahia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 2007.

- AZEVEDO, D.A. *Análises de Hidrocarbonetos de Tasmanitas e Síntese do Terpano Tricíclico C₂₀ Desmetilado em C₈*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 1990.
- BABINSKI, N.A.; DOS SANTOS, R.C.R.; 1987. "Origem e classificação dos hidrocarbonetos da bacia de Sergipe-Alagoas - caracterização geoquímica". *Boletim de Geociências*. PETROBRÁS, Rio de Janeiro.
- BACIAS SEDIMENTARES E CAMPOS DE PETRÓLEO: *Sedimentary basins and hydrocarbon fields*. Rio de Janeiro: E&P - Sul/PETROBRÁS, 1995.
- BARKER, C., 1979. "Organic Geochemistry in Petroleum Exploration". *American Association of Petroleum Geologists*. Tulsa, Oklahoma.
- BEACH, F.; PEAKMAN, T.M.; ABBOT, G.D.; SLEEMAN, R.; MAXWELL, J.R.; 1989. "Laboratory thermal alteration of triaromatic steroid hydrocarbons". *Organic Geochemistry*, v. 14, pp. 109-111.
- BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; RADKE, M.; CONNAN, J.; OUDIN, J.L.; 1993. "Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons". *Organic Geochemistry*, v. 20, pp. 917-926.
- BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; CONNAN, J.; DEVILLERS, J.; DOMINE, D.; RADKE, M.; OUDIN, J.L.; 1995. "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicator in crude oils and rock extracts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, pp. 2043-2056.
- CHAKHMAKHCHEV, A.; SUZUKI, M.; 1995. "Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleums from the Buzuluk depression, Russia". *Organic Geochemistry*, v. 23, pp. 617-625.

- CHAKHMAKHCHEV, A.; SUZUKI, M.; TAKAYAMA, K.; 1997. "Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments". *Organic Geochemistry*, v. 26, pp. 483-490.
- CHANG, H.K.; KOWSMANN, R.O.; FIGUEIREDO, A.M.F.; BENDER, A.A.; 1992. "Tectonic and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview". *Tectonophysics*, 213, pp. 97-138. Elsevier. Amsterdam.
- COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 7ª Edição, Campinas, Editora da Unicamp, 1997.
- CONNAN, J.; BOUROLLEC, J.; DESSERT, D.; ALBRECHT, P.; 1986. "The microbial input in carbonate-anhydrite facies of Sabkna palaeoenvironment from Guatemala: A Molecular approach". In *Advances in Organic Geochemistry 1985*, *Organic Geochemistry*, v. 10, pp. 29-50.
- EGLINTON, G. & CALVIN, M., 1967. "Chemical Fossils". *Scientific American*, v. 261, pp. 32-43.
- EGLINTON, G., 1993. "Lipid biomarker in biogeochemistry: Future roles". *Marine Geology*, v. 113, pp. 141-145.
- FAN, P.; PHILP, R.P.; LI, Z.X.; YING, G.; 1990. "Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rock from different sedimentary environments". *Organic Geochemistry*, v. 16, pp. 427-435.
- FARRIMOND, P.; TAYLOR, T.; TELNAES, N.; 1998. "Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation". *Organic Geochemistry*, v. 29, pp. 1181-1197.
- FERREIRA, M.M.C. "Multivariate QSAR". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, n. 6, pp. 742-753, 2002.

- FISHER, S.J.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; 1986. "Biodegradation of alkylnaphthalenes in sediment adjacent to an offshore petroleum production platform". *Polycyclic Aromatic Compound*, v. 11, pp. 35-42.
- FISHER, S.J.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; OLIVER, G.A.; 1998. "Aromatic hydrocarbons as indicators of biodegradation in north Western Australian reservoirs". In: *Sedimentary Basins of Western Australia: West Australian Basin Symposium (P.G. Purcell and R.R. Purcell, Eds.)*, Petroleum Exploration Society of Australia. WA Branch, Perth, Australia, pp. 185-194.
- GREINER, A.C.H.; SPYCHERELL, C.; ALBRECHT, P.; 1976. "Aromatic hydrocarbons from geological sources 1. New naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives". *Tetrahedron*, v. 32, pp. 257-260.
- 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*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 73, pp. 257-271.
- GOODWIN, T.W., 1973. *Comparative biochemistry to sterols in Eukaryotic Microorganisms*. In: *Lipids and Biomenbranes of Eukaryotic Microorganisms*. Academic press, New York, pp. 1-40.
- HOLBA, A.G.; DZOU, L.I.; WOOD, G.D.; ELLIS, L.; ADAM, P.; SCHAEFFER, P.; ALBRECHT, P.; GREENE, T.; HUGHES, W.B.; 2003. "Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments", *Organic Geochemistry*, v. 34, pp. 441-469.
- HUANG, H.; BOWLER, B.F.J.; OLDENBURG, T.B.P.; LARTER, S.R.; 2004. "The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE. China". *Organic Geochemistry*, v. 35, pp. 1619-1634.

- HUGHES, W.B., 1984. "Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources". In: *Palacas, J.G. ed. Petroleum Geochemistry and Source Rock Potencial of Carbonate Rock*. Am. Association Petroleum Geologists Studies Geology, v. 18, pp. 181-196.
- HUGHES, W.B.; HOLBA, A.G.; DZOU, L.I.P; 1995. "The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, pp. 3581-3598.
- JESUINO, L.S. *Aplicação dos diamantóides na avaliação geoquímica de óleos em bacias sedimentares brasileiras*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 2005.
- MACKENZIE, A.S.; HOFFMANN, C.F.; MAXWELL, J.R.; 1981. "Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France. III. Changes in Aromatic Steroid Hidrocarbons". *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 45, pp. 1345-1355.
- MACKENZIE, A.S.; LAMB, N.A.; MAXWELL, J.R.; 1982. "Steroid hidrocarbons and the thermal history of sediment". *Nature* v. 295: pp. 223-226.
- MACKENZIE, A.S.; MACKENZIE, D.; 1983. "Isomerization and aromatization in hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension". *Geology Magazine*, v. 120, pp. 417-470.
- MACKENZIE, A.S., 1984. "Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, C.J.W. e Welte, D.H. (Eds.). *Advances in Petroleum Geochemistry 1*". London, *Academics Press*. pp. 115-214.
- MAIR, B.J., 1964. "Terpenoids, fatty acids and alcohols as source materials for petroleum hydrocarbons". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 28 pp. 1303-1321.
- MCLAFFERTY, F. W.; TUREČEK, F. "Interpretation of mass spectra". Fourth Edition, University Science Books. *Sausalito, California, USA*, 1993.

- 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 Doutorado, Universidade de Bristol, pp. 240.
- MELLO, M.R.; GAGLIANONE, P.C.; BRASSELL, S.C.; MAXWELL, J.R.; 1988a. "Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils". *Marine and Petroleum Geology*, v.5, pp. 205-223.
- MELLO, M.R.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P.C.; CHICARELLI, M.I.; BRASSEL, S.C.; MAXWELL, J.R.; 1988b. "Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins". *Organic Geochemistry*, v.13, pp. 31-45.
- MELLO, M.R.; MAXWELL, J.R., 1990. "Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin, In: B.J. KATZ (Eds.)", *Lacustrine basin exploration: case studies and modern analogs*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 77-99.
- MELLO, M.R.; 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.
- MOLDOWAN, J.M.; SEIFERT, W.K.; GALLEGOS, E.J.; 1985. "Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rock". *American Association of Petroleum Geologists*, v. 69, N8, pp. 1255-1268.
- MOLDOWAN, J.M.; FAGO, F.J.; 1986. "Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50 pp. 343-351.
- MORRISON, R. & BOYD, R., 1995. *Química Orgânica. Trad: de SILVA, M.A. 12 ed.* Fundação Calouste / Gulbenkian, Lisboa.

- NETTO, A.S.T.; WANDERLEY FILHO J.R.; 1994. "Bacias de Jacuípe, Camamu e Almada". *Boletim Geociências da Petrobrás*, vol. 8 nº 1, pp. 173-184.
- PALACAS, J.G.; MONOPOLIS, D.; NICOLAU, C.A.; ANDERS, D.E.; 1986. "Geochemical correlation of surface and subsurface oils, western Greece". *Organic Geochemistry*, v. 10, pp. 417-423.
- PENTEADO, H.L.; BEHAR, F.; 2000. "Geochemical characterization and compositional evolution of the Gomo member source rocks in the Recôncavo Basin, Brazil, In MELLO, M.R. and KATZ, B.J. (Eds.)", *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 73, pp. 179-194.
- PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; SCHOELL, M.; HEMPKINS, W.B.; 1986. "Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment". *Organic Geochemistry*, v. 10, pp. 17-27.
- PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; DRISCOLE, A.R.; DEMAISON, G.J.; 1989. "Origin of beatrice oil by Co-Sourcing from Devonian and Middle Jurassic Source Rocks". Inner Moray Firth, U.K. *American Association of Petroleum Geologists*. Bull. v. 73 pp. 454-471.
- PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; SUNDARARAMAN, P.; 1990. "Effects of hydrous pyrolysis of biomarker thermal maturity parameters: Monterey phoshatic 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.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.; 2005. *The Biomarker Guide: Biomarker and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2 ed. v. 2, Cambridge University.
- PHILP, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra (Methods in geochemistry and geophysics 23)*. New York, Elsevier Science Publishers B. V. 294p.

- RADKE, M.; WELTE, D.H.; WILLSCH, H.; 1982a. "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 46, pp. 1-10.
- RADKE, M.; WILLSCH, H.; LEYTHAEUSER, D.; TEICHMULLER, M.; 1982b. "Aromatic component of coal: relation of distribution pattern to rank". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, pp. 1831-1848.
- RADKE, M.; WELTE, D.H.; 1983. "The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjørøy, M. *et al.* (Eds.)". *Advances in Organic Geochemistry* 1981. Wiley, Chichester, pp. 504-512.
- RADKE, M.; WELTE, D.H.; WILLSCH, H.; 1986. "Maturity parameter based on aromatic hydrocarbons: Influence of organic facies and maturation". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, N° 2, pp. 275-286.
- RADKE, M., 1988. "Application of aromatic compounds as maturity indicator in source rocks and crude oils". *Marine Petroleum Geology*, v. 5, pp. 224-236.
- RADKE, M.; GARRIGUES, P.; WILLISCH, H.; 1990. "Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the handil field, Indonesia". *Organic Geochemistry*, v. 6, pp. 423-430.
- RADKE M.; WILLSCH H.; 1991. *Occurrence and thermal evolution of methylated benzo- and dibenzothiophenes in petroleum source rocks of western Germany*. In *Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*. 15th Meeting of the European Association of Organic Geochemists, Poster Abstracts (Edited by D. Manning), pp. 480-484. Manchester University Press, U.K.
- RADKE M.; WILLSCH H.; 1994. "Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and exulsion". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5223-5244.

- RADKE, M.; RULLKOTTER, J.; VRIEND, S.P.; 1994. "Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: source and maturation effects", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, pp. 2675-2689.
- REQUEJO, A.G., 1992. "Quantitative analysis of triterpane and sterane biomarkers methodology and applications in molecular maturity studies. In: Moldowan, J.M. et al. (Eds.)". *Biological Markers in Sediment and Petroleum*. Eglewood Cliffs, Prentice hall. pp. 222-240.
- REQUEJO, A.G.; SASSEN, R.; MCDONALD, T.; DENOUX, G.; KENNICUTT, M.C.; BROOKS, J.M.; 1996. "Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils". *Organic Geochemistry*, v. 24, pp. 1017-1033.
- RESTLÉ, A., 1984. *O Petróleo*. Tradução e adaptação de M. R. MELLO; M. H. HESSEL; A. L. SOLDAN. Rio de Janeiro: PETROBRÁS, CENPES.
- RIOLO, J.; LUDWING, B.; ALBRECHT, P.; 1985. "Synthesis of ring C monoaromatic steroid hydrocarbons occurring in geological samples". *Tetrahedron Letters*, v. 26, pp. 2607-2700.
- RIOLO, J.; HUSSLER, G.; ALBRECHT, P.; CONNAN, J.; 1986. "Distribution of aromatic steroids in geochemical samples: Their evaluation as geochemical parameters". *Organic Geochemistry*, v. 10. pp. 981-990.
- ROWLAND, S.J.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; 1984. "Analysis of trimethylnaphthalenes in Petroleum by Capillary Gas Chromatography". *Journal of Chromatography*, v. 294, pp. 407-412.
- SANTOS NETO, E.V.; HAYES, J.M.; TAKAKI, T.; 1998. "Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil". *Organic Geochemistry*, v. 28, pp. 361-381.

- SARDIÑAS, Z.D., 2007. *Classificação de asfaltitas cubanas biodegradadas por análise geoquímica e análise estatística multivariada*. Exame de qualificação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil.
- SARDIÑAS, Z.D. *Caracterização geoquímica de asfaltitas cubanas*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, Maio, 2008.
- SARDIÑAS, Z.D.; GUZZO, J.V.P.; AZEVEDO, D.A.; 2008. "Caracterización y clasificación geoquímica de asfaltitas cubanas". *Quimica Nova (no prelo)*.
- SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M.; 1980."The effect of thermal stress on Source rock quality as measured by hopane stereochemistry". *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 12, pp. 229-237.
- SHI, JI-YANG.; MACKENZIE, A.S.; ALEXANDER, R.; EGLINTON, G.; GOWAR, A.P.; WOLFF, G.A.; MAXWELL, J.R.; 1982. "A biological marker investigations of petroleum and shales from the shengli oilfield, The people's republic China". *Chemical Geology*, v. 35, pp. 1-31.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C.; 2006. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª ed., Editora Guanabara Koogan S.A., pp. 3-39.
- SMITH, J.W.; GEORGE, S.C.; BATTS, B.D.; 1994. "Pyrolysis of aromatic compound as a guide to synthetic reactions in sediment". *APEA Journal*, v. 34, pp. 504-512.
- SPEIGHT, J.G. *The chemistry and technology of petroleum*, 2ª ed. New York, Marcel Dekker, 1991.
- TAMANQUEIRA, J. B. *Caracterização de diamantóides em amostras de óleo de bacias sedimentares brasileiras*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 2006.

- TISSOT, B.P.; WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2^a. ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984.
- TRINDADE, L.A.F.; BRASSELL, S.C.; 1992. "Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins", *Organic Geochemistry*, v.19, pp. 13-27.
- VALENTIN, J.L. "Ecologia Numérica". *Editora Interciência*, cap.5, pp. 53-65, 2002.
- VOLKMAN, J.K., 1986. "Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks". Geological Society Special Publication N° 40, *Cosmochimica Acta*, 47, pp. 785-794.
- WAPLES, D. W. *Organic Geochemistry for Explorations Geologists*. Burgess Publishing Company, USA. 1981.
- WAPLES, D.W.; MACHIHARA, T., 1991. "Biomarkers for Geologists - A practical guide to the application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology: American Association of Petroleum Geologists". *Methods in Exploration*, N°. 9, 91p.
- WIEDEMANN, L.S.M. *Caracterização geoquímica de óleos de bacia sedimentar Brasileira*. Tese de Doutorado Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J. Brasil, 2006.

ANEXOS

ANEXO I

Esteróides Monoaromáticos

(m/z 253)

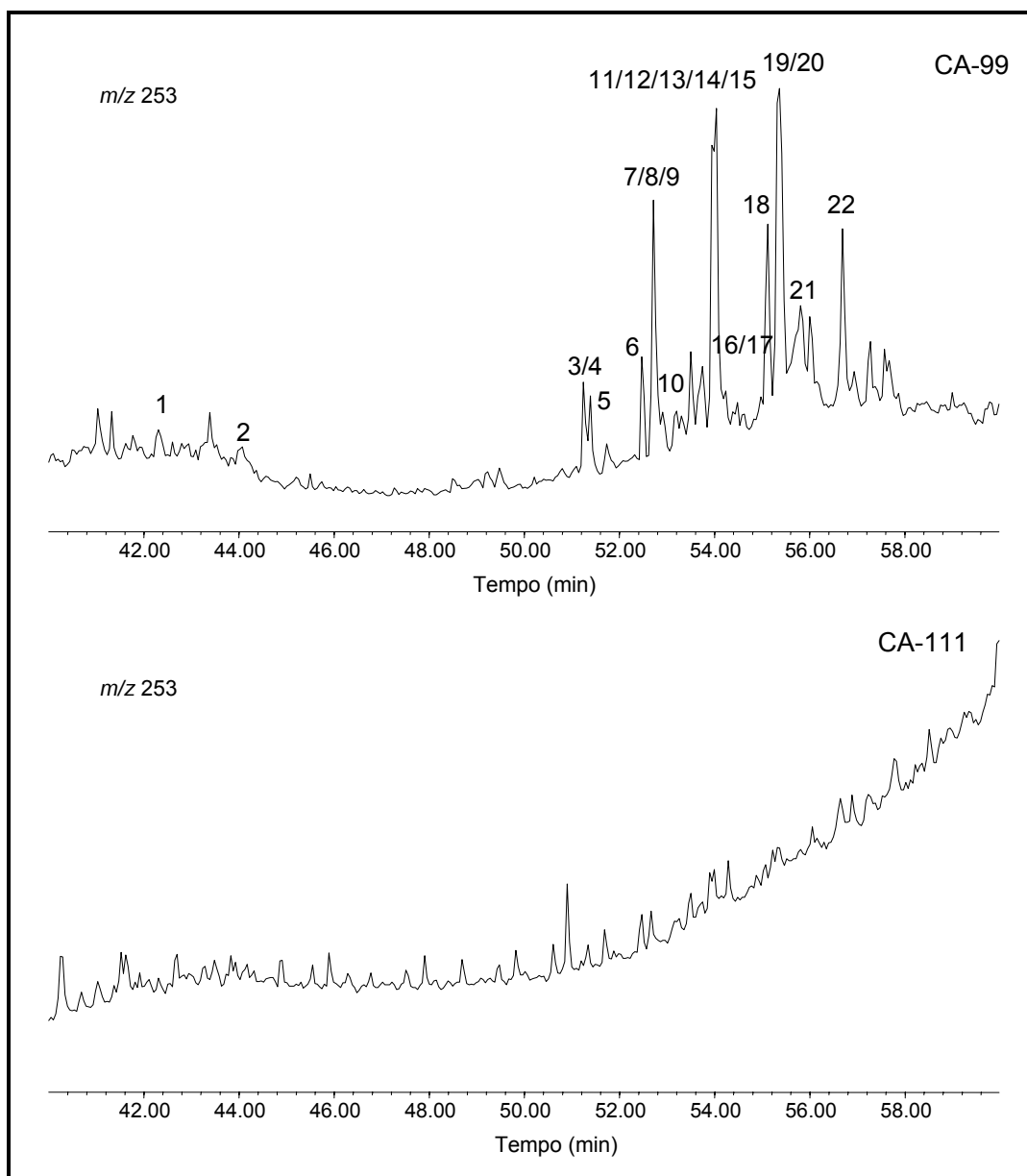


Figura I 1: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras CA-99 e CA-111.

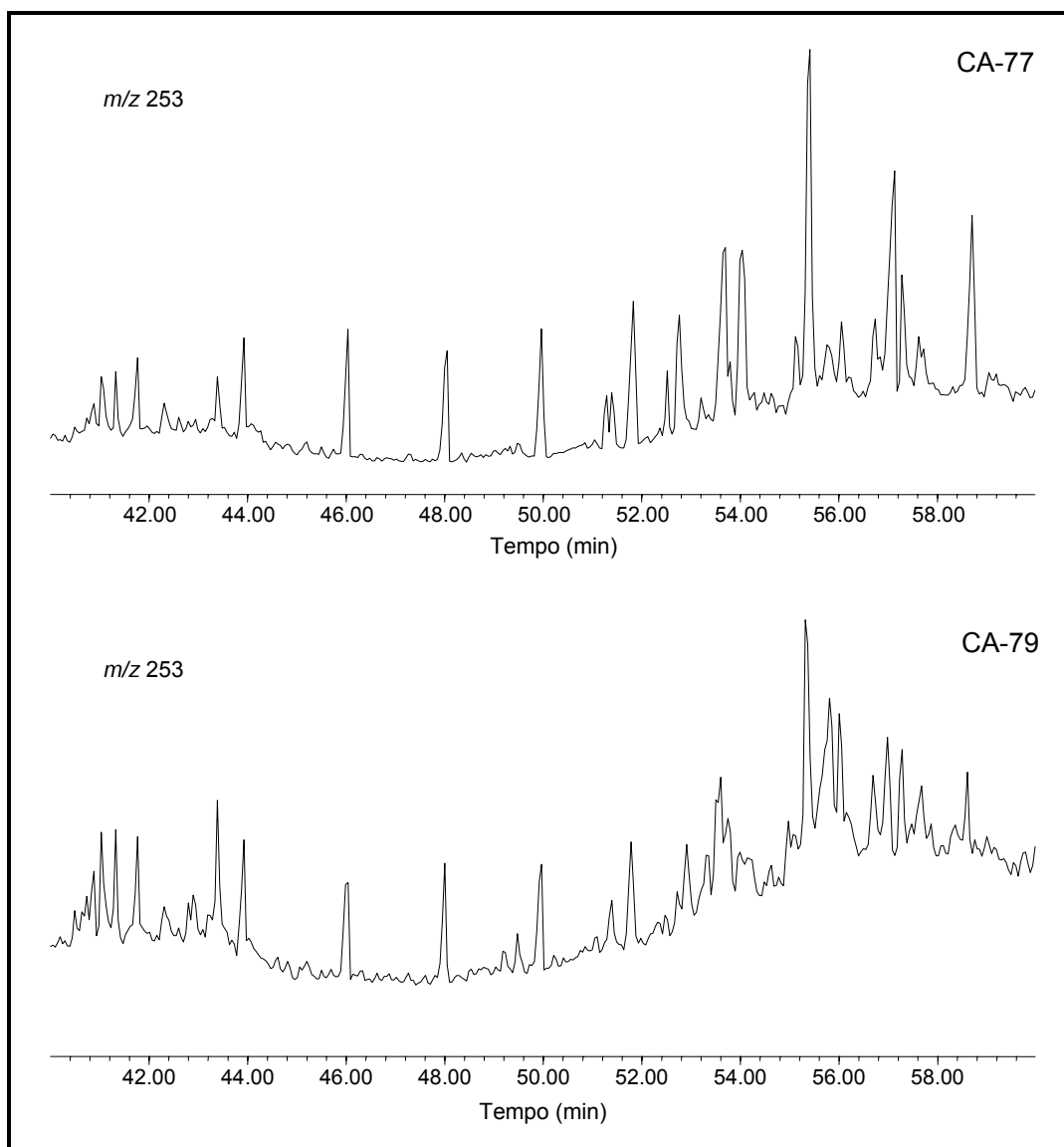


Figura I 2: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras CA-77 e CA-79.

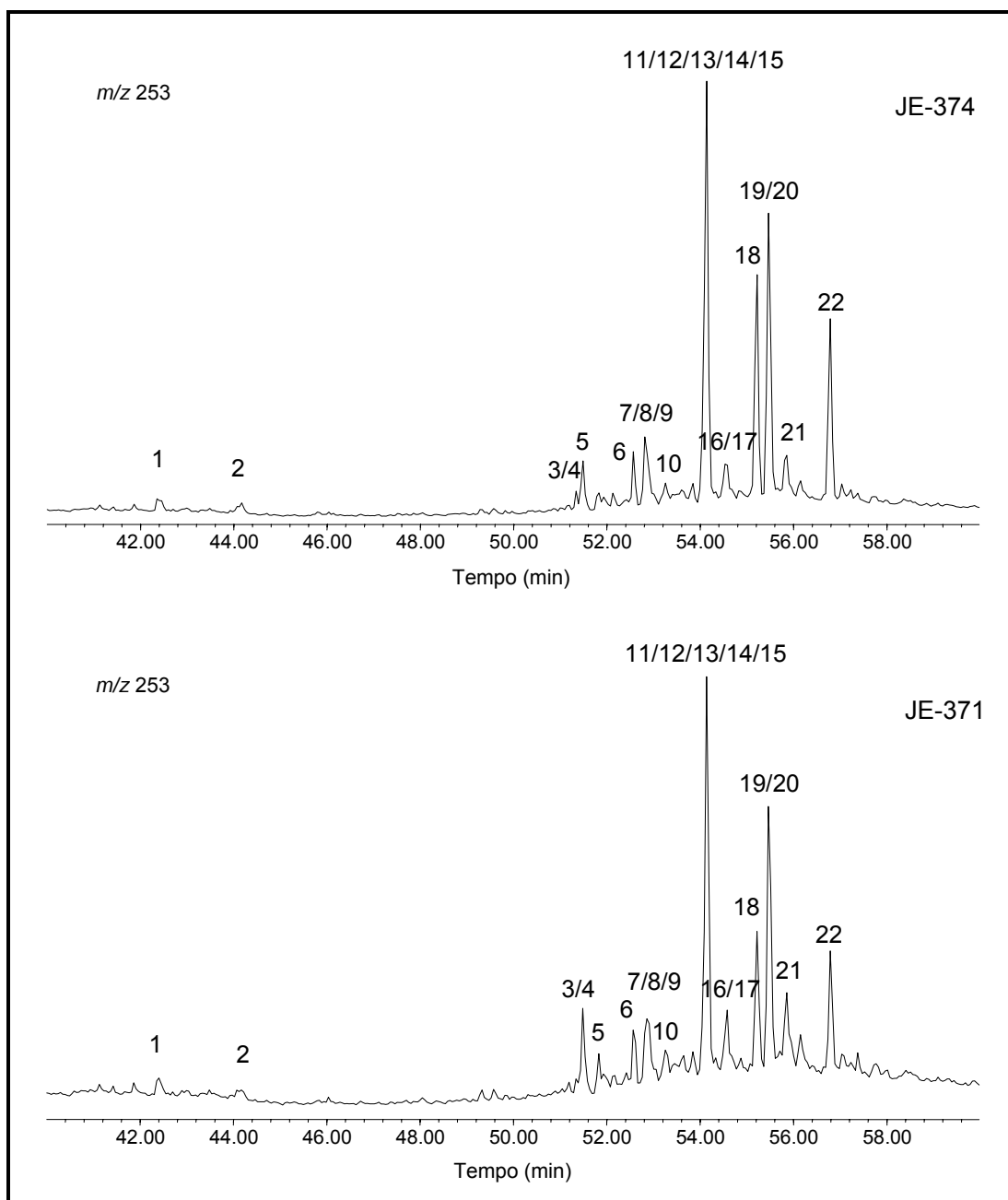


Figura I 3: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras JE-374 e JE-371.

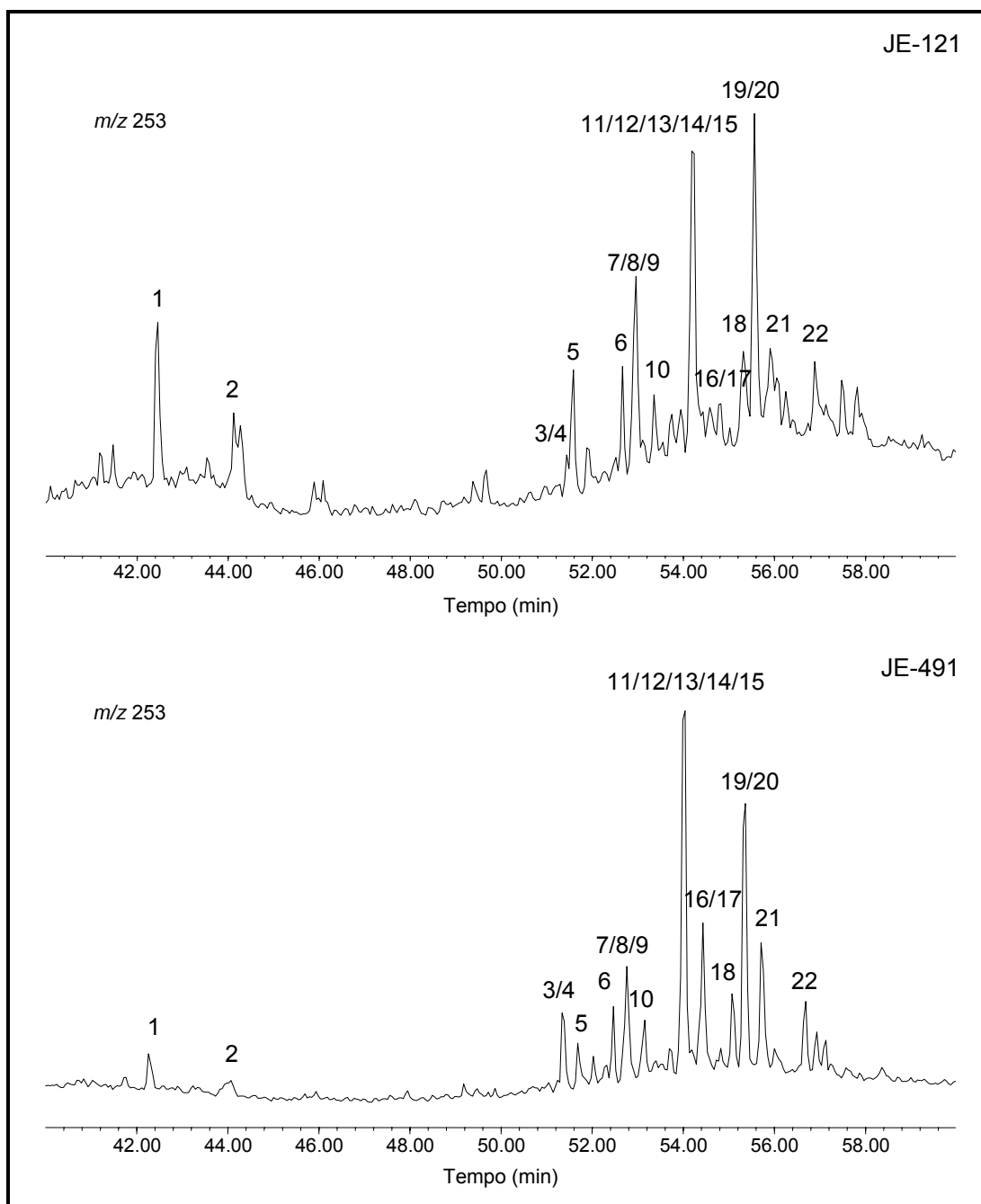


Figura I 4: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras JE-121 e JE-491.

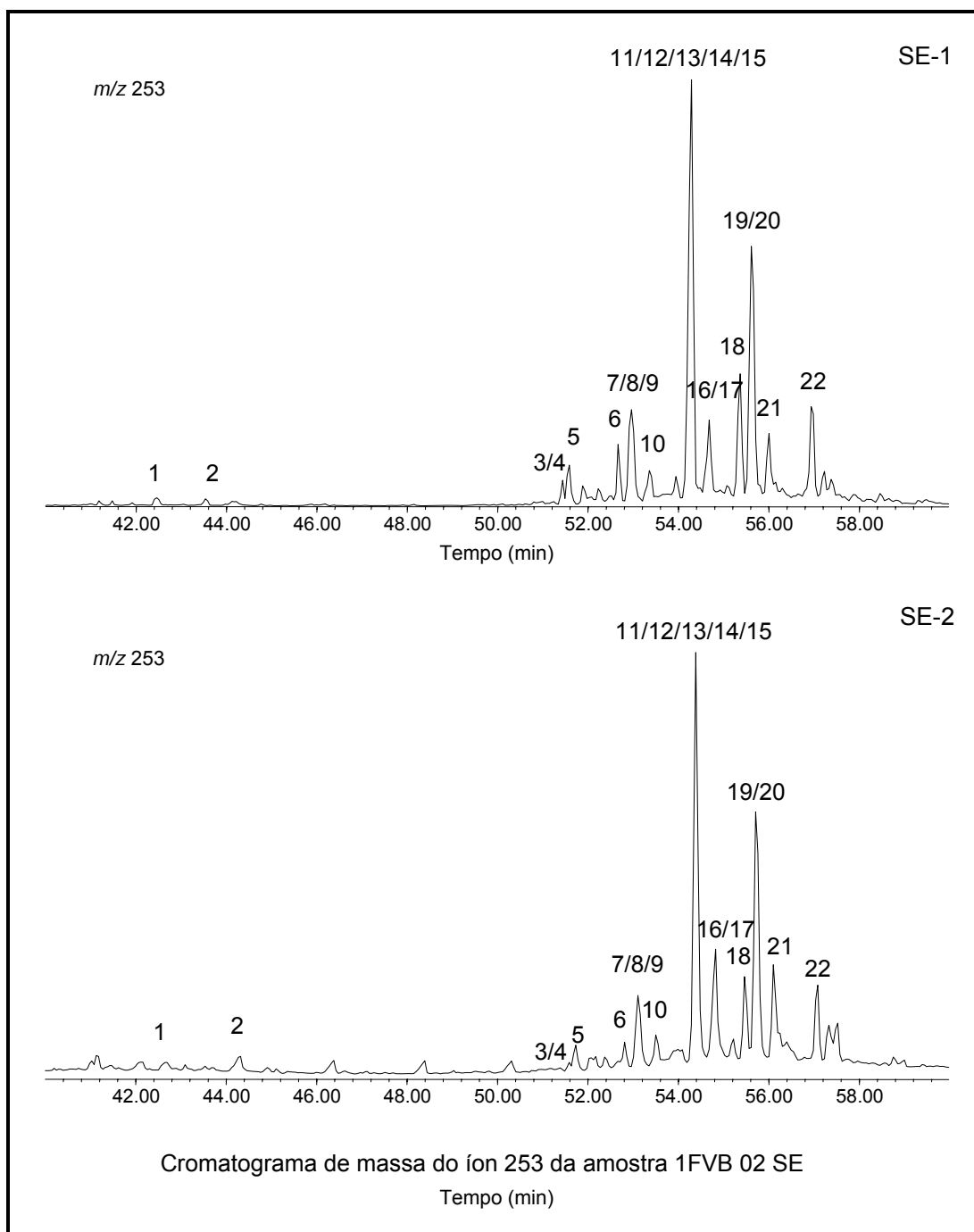


Figura I 5: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras SE-1 e SE-2.

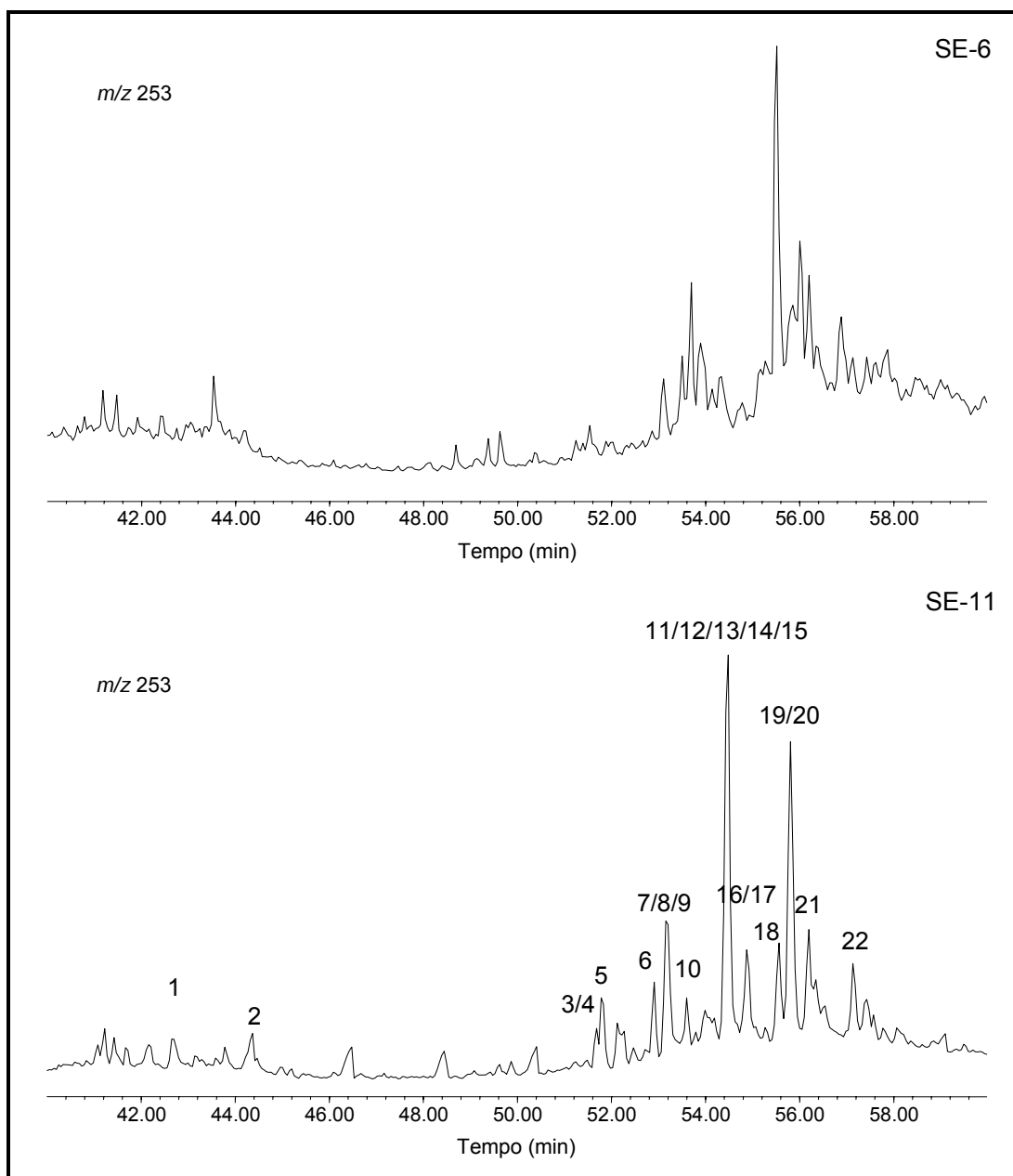


Figura I 6: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras SE-6 e SE-11.

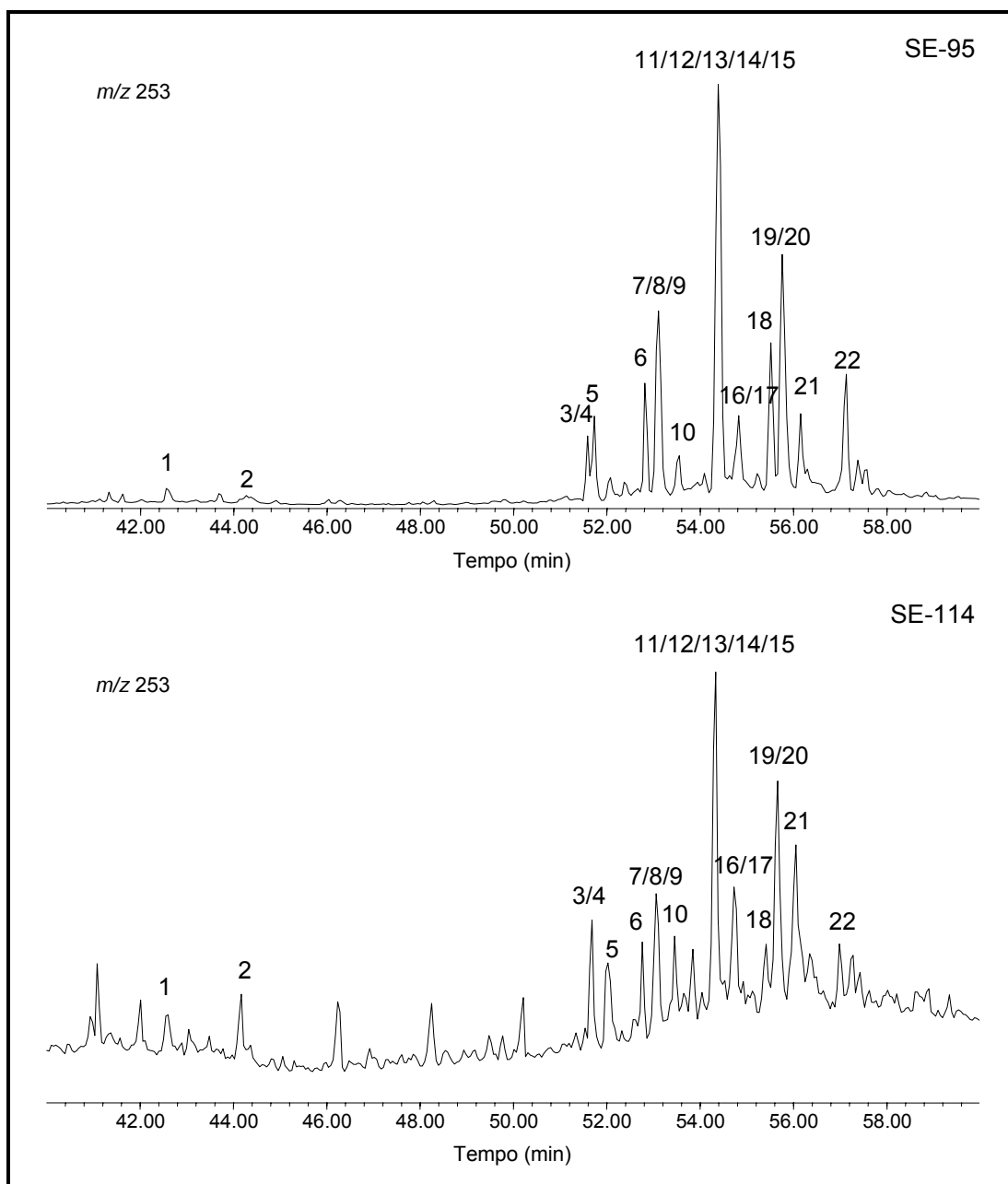


Figura I 7: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras SE-95 e SE-114.

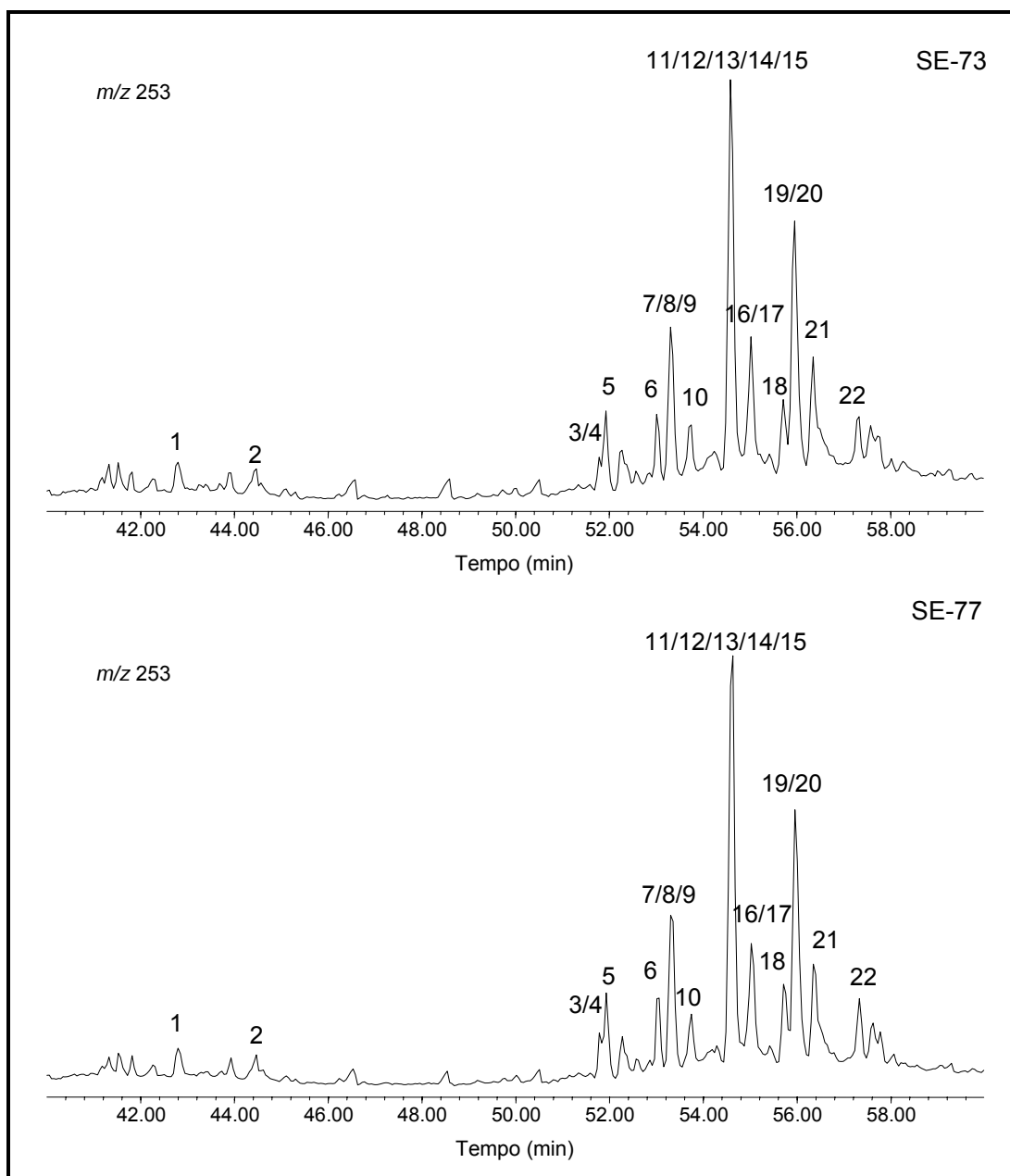


Figura I 8: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras SE-73 e SE-77.

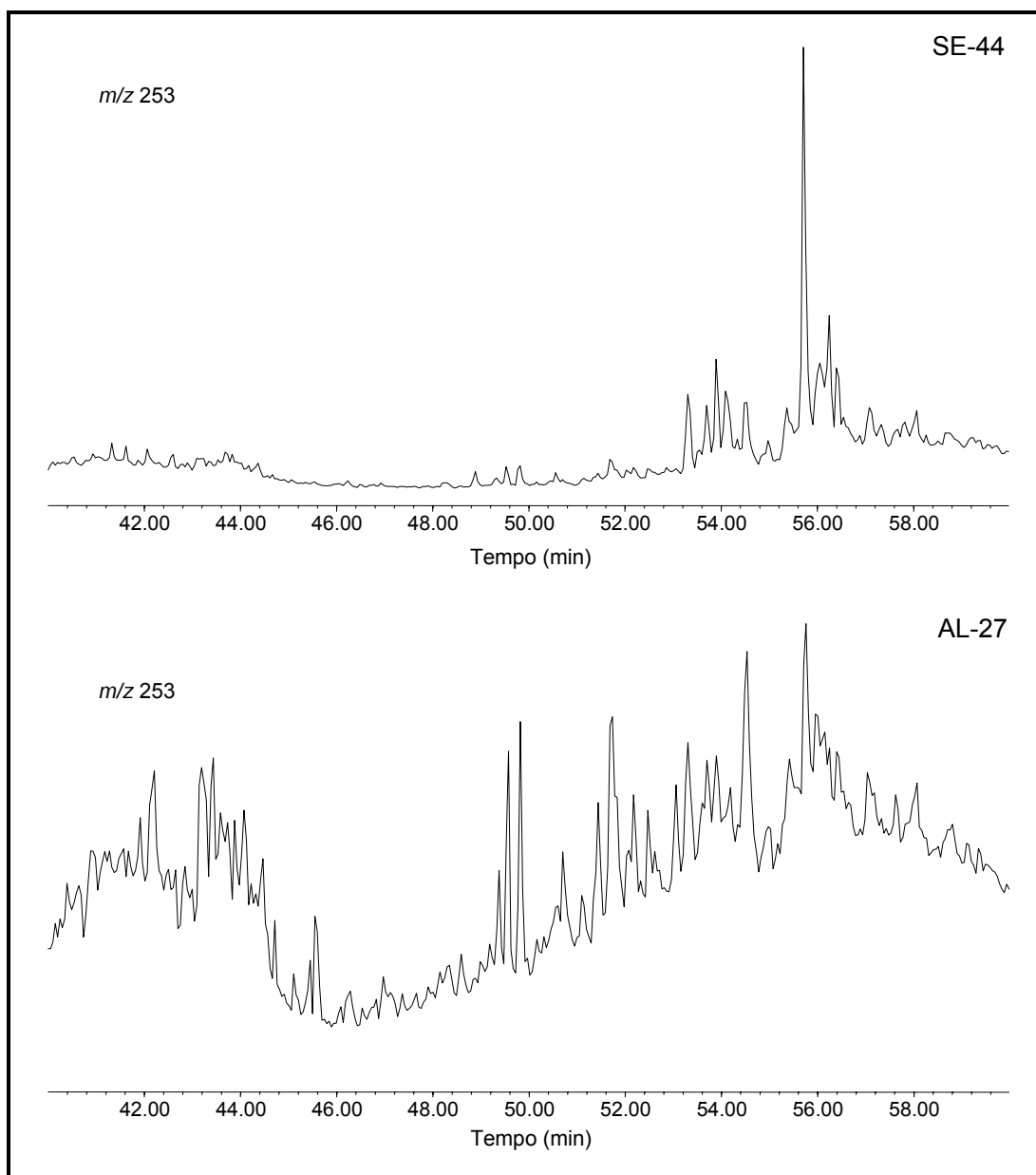


Figura I 9: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras SE-44 e AL-27.

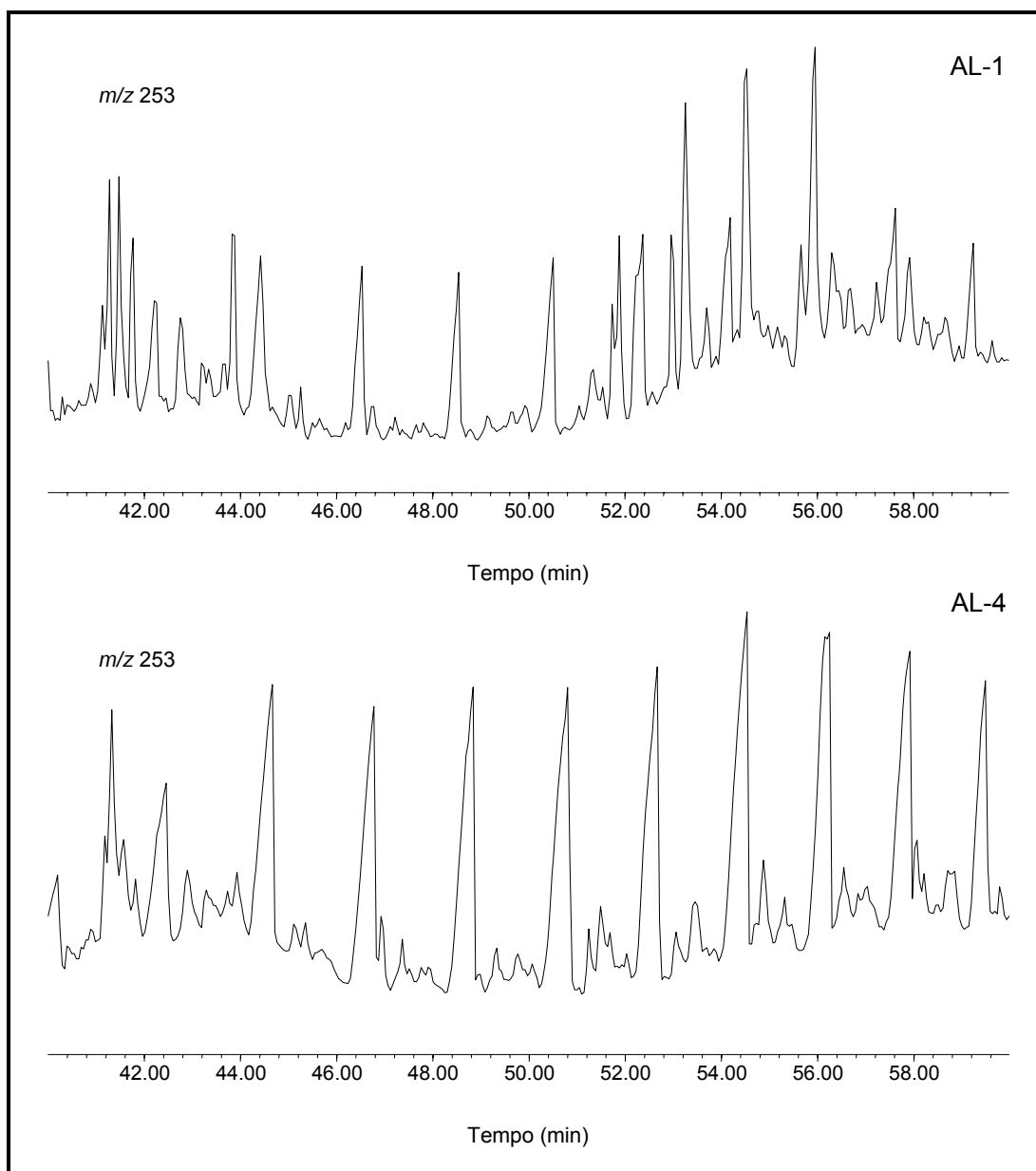


Figura I 10: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras AL-1 e AL-4.

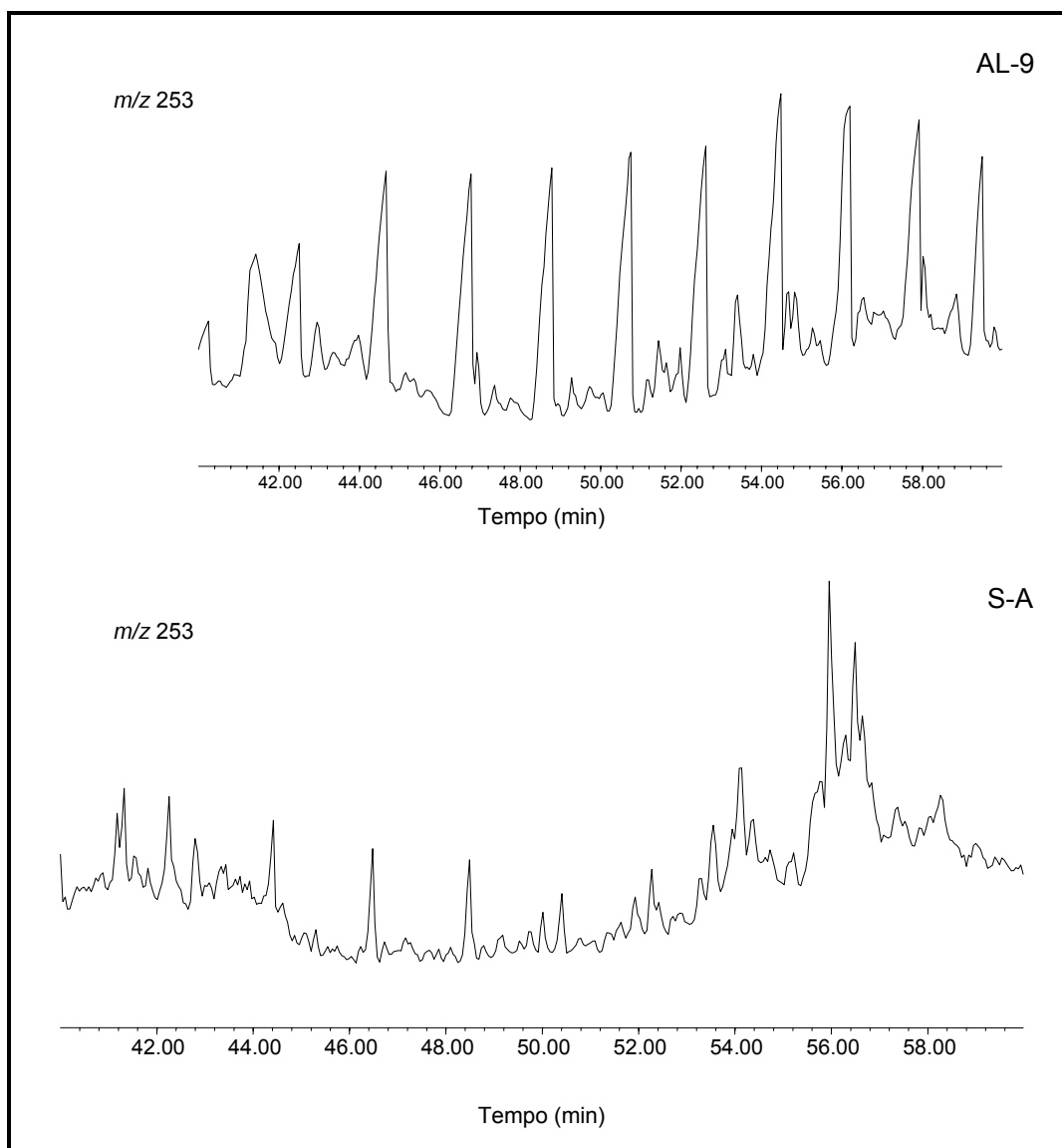


Figura I 11: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras AL-9 e S-A.

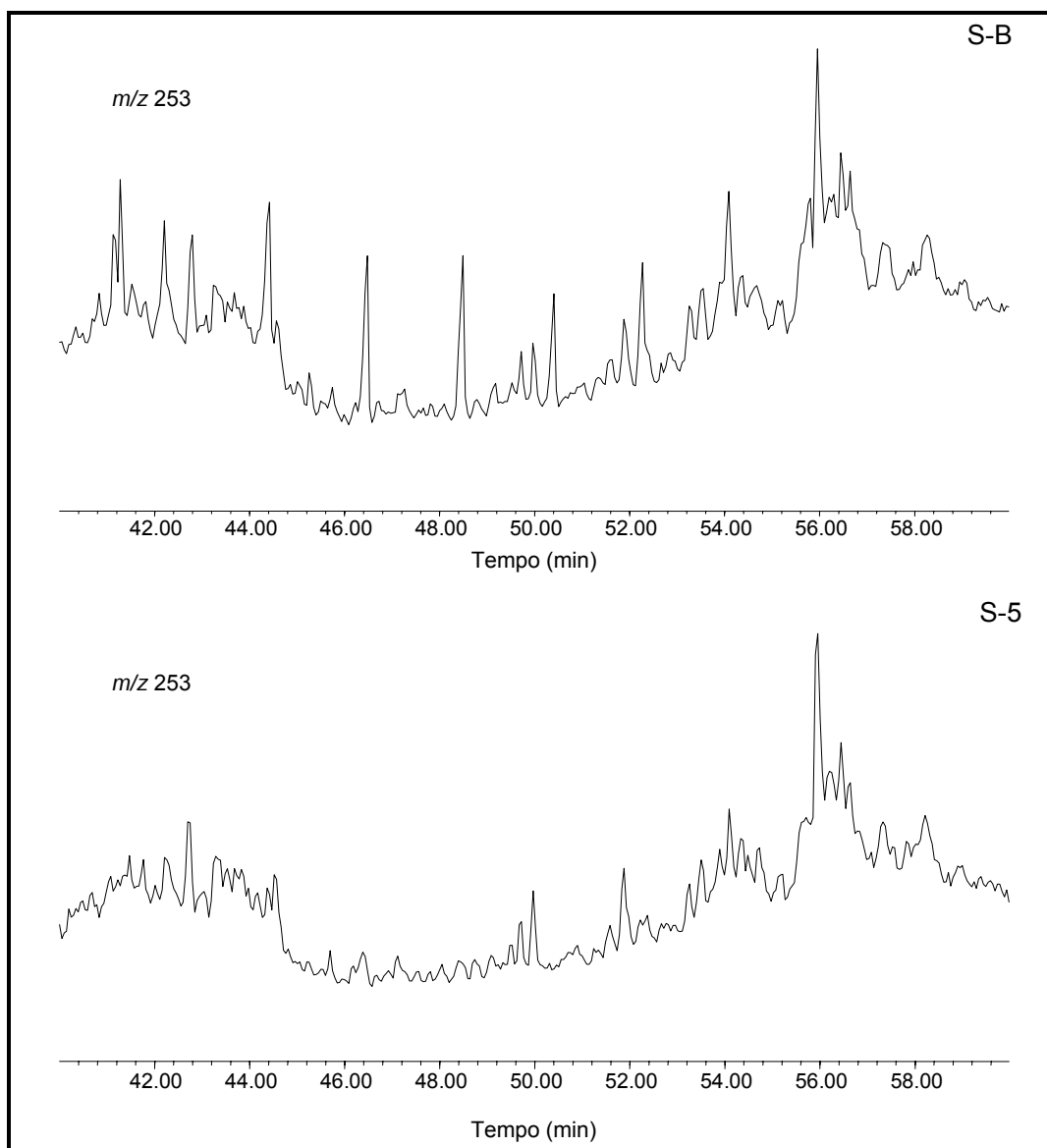


Figura I 12: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras S-B e S-5.

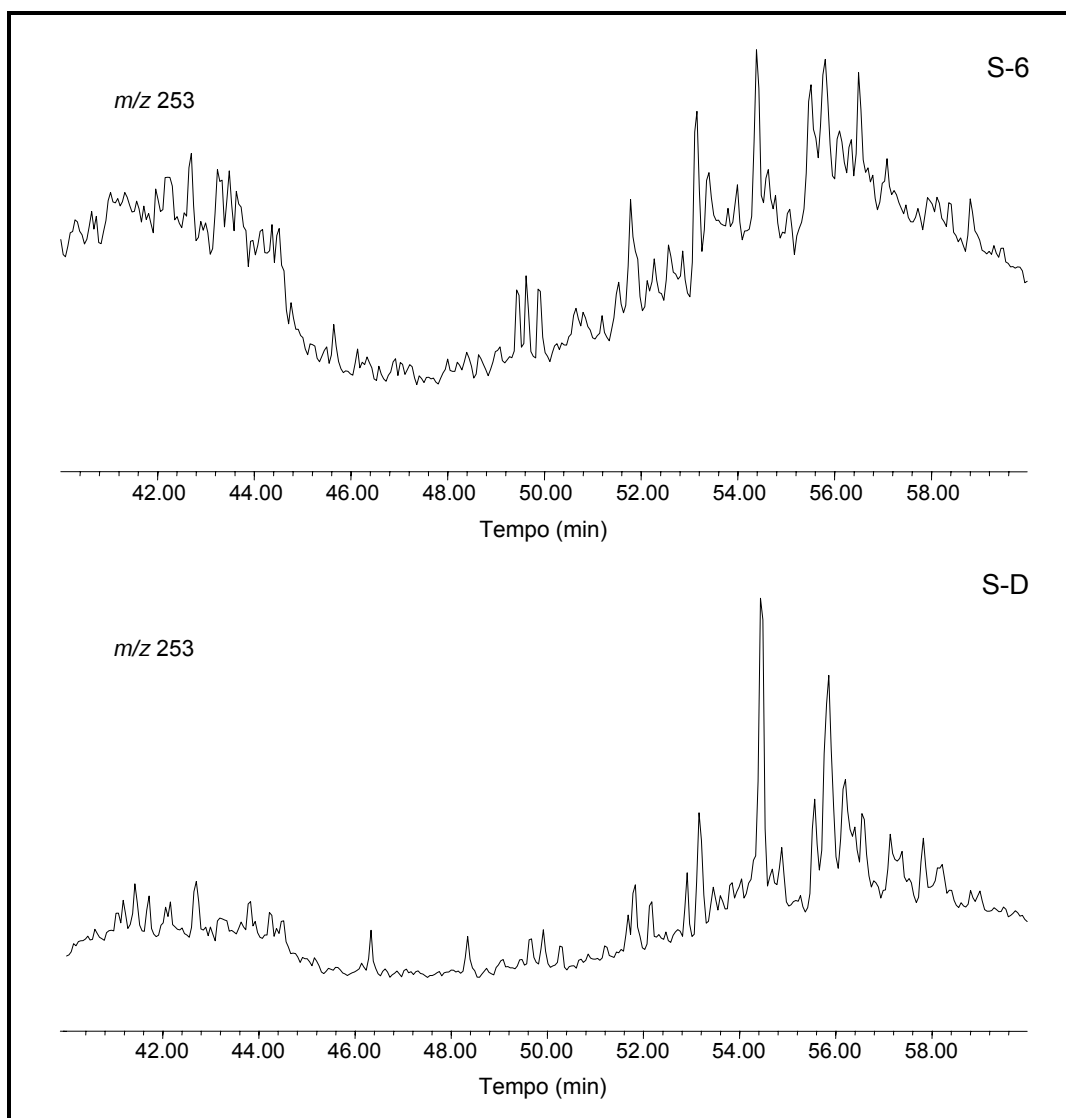


Figura I 13: Cromatograma de massa do íon m/z 253 das amostras S-6 e S-D.

ANEXO II

Esteróides Triaromáticos

(m/z 231)

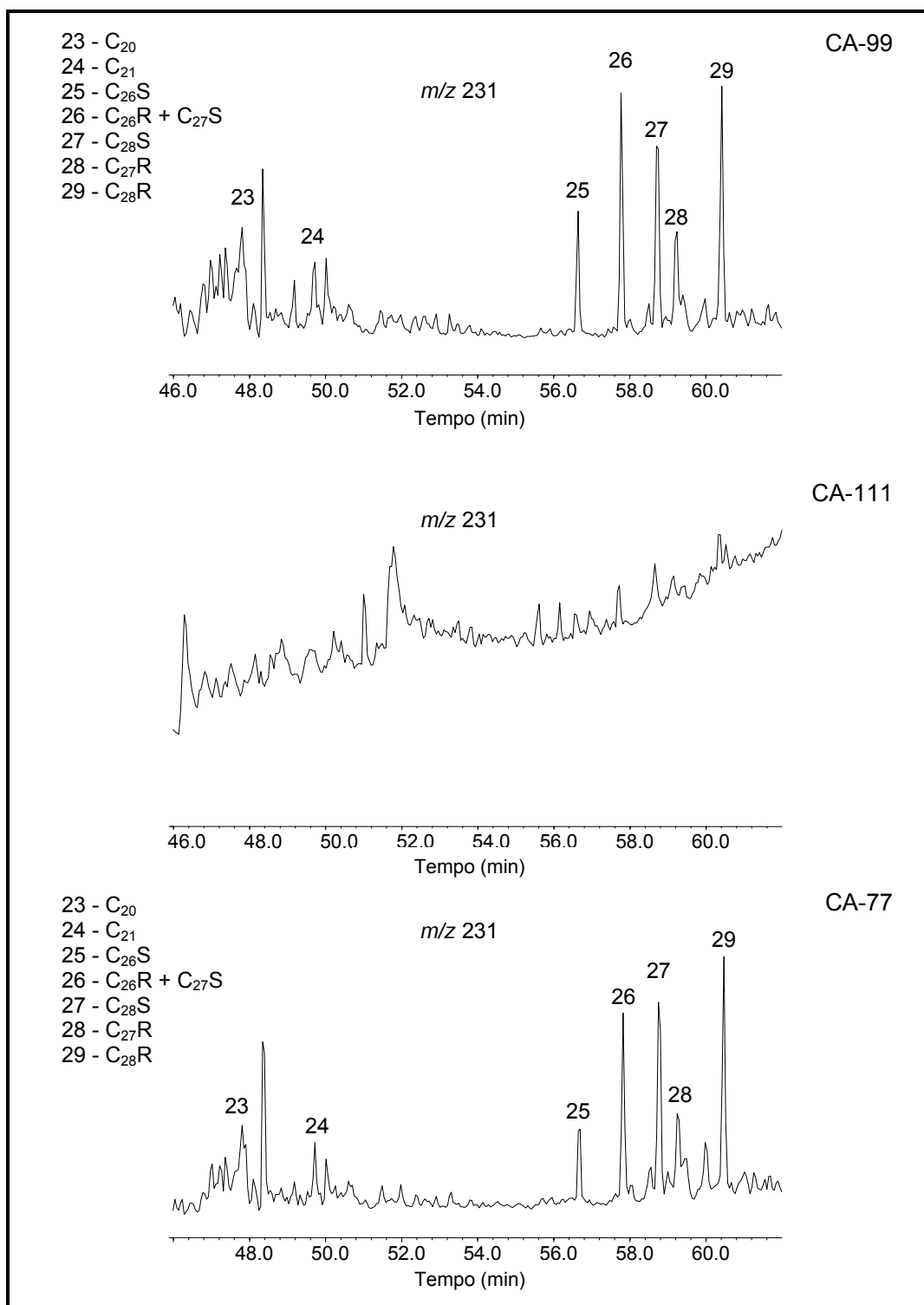


Figura II 1: Cromatograma de massa do íon *m/z* 231 das amostras CA-99, CA-111 e CA-77.

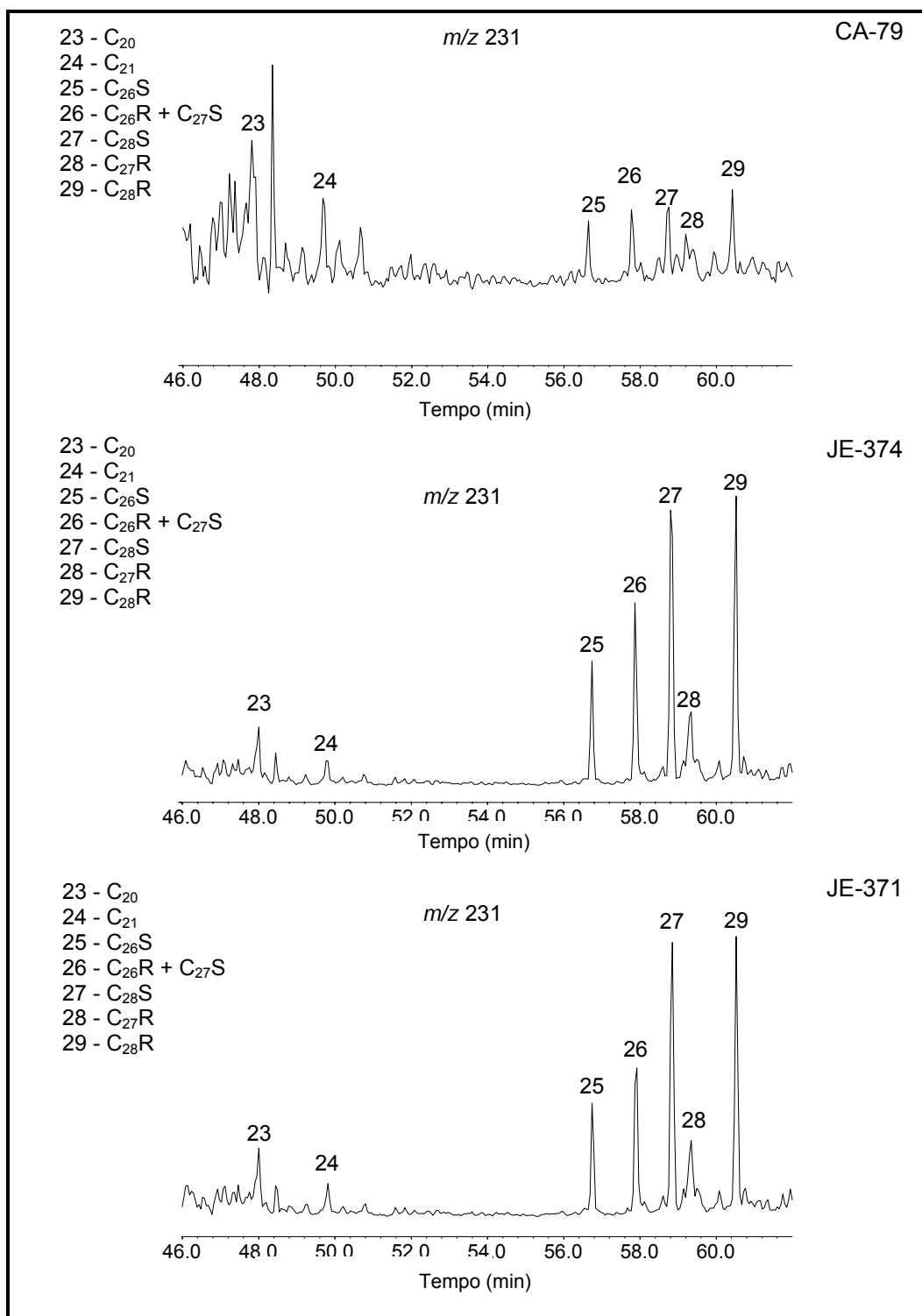


Figura II 2: Cromatograma de massa do íon *m/z* 231 das amostras CA-79, JE-374 e JE-371.

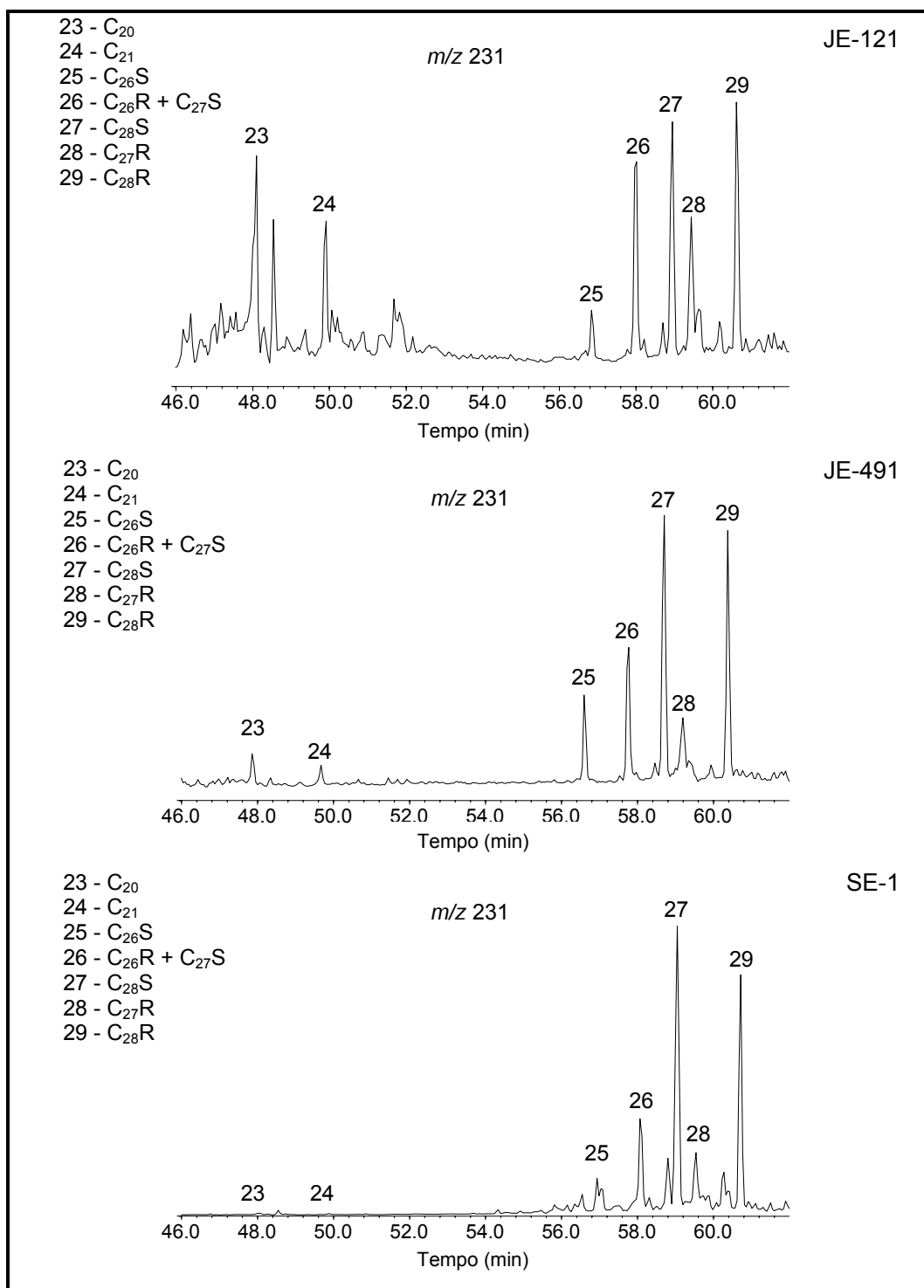


Figura II 3: Cromatograma de massa do íon *m/z* 231 das amostras JE-121, JE-491 e SE-1.

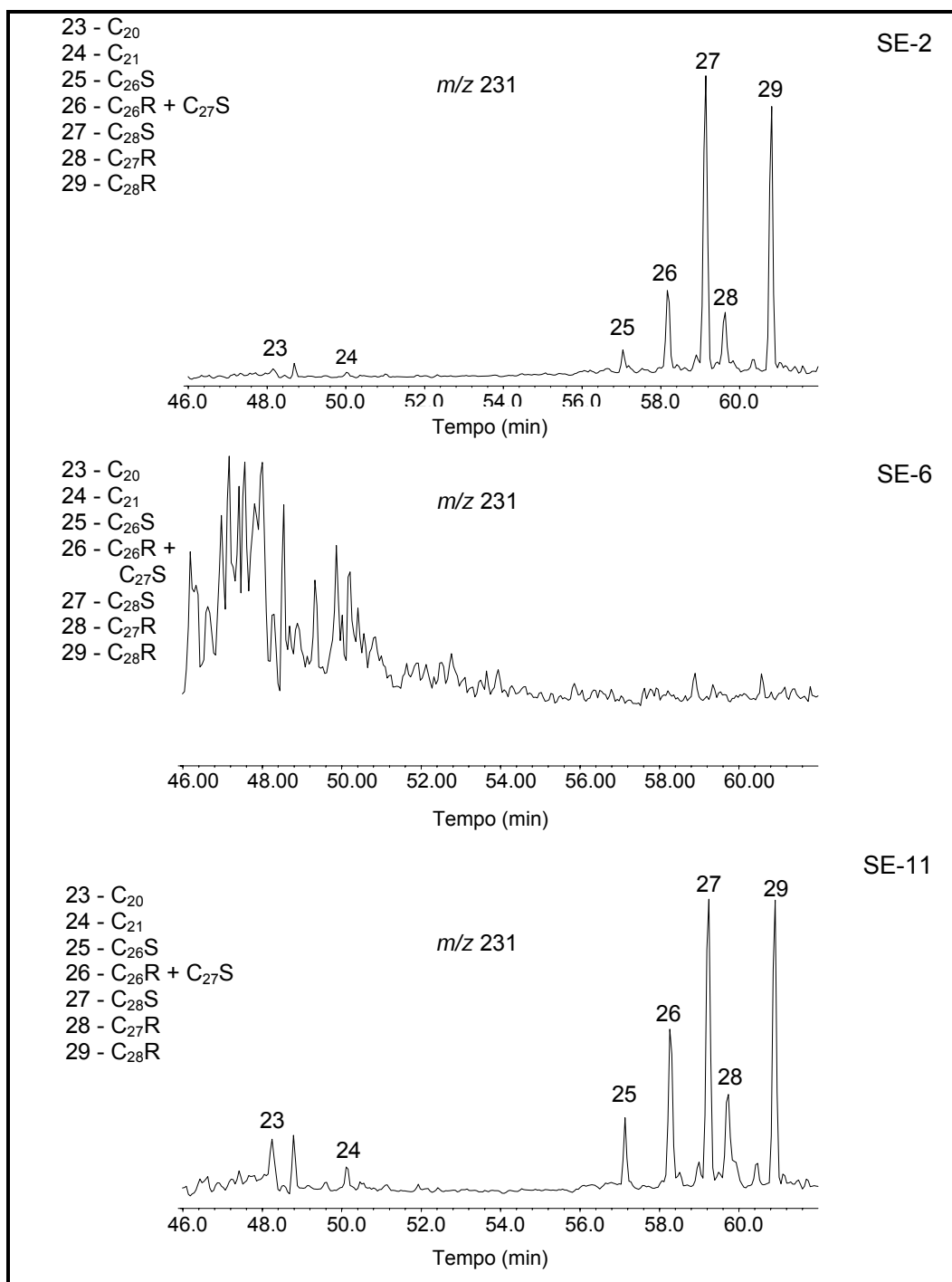


Figura II 4: Cromatograma de massa do íon m/z 231 das amostras SE-2, SE-6 e SE-11.

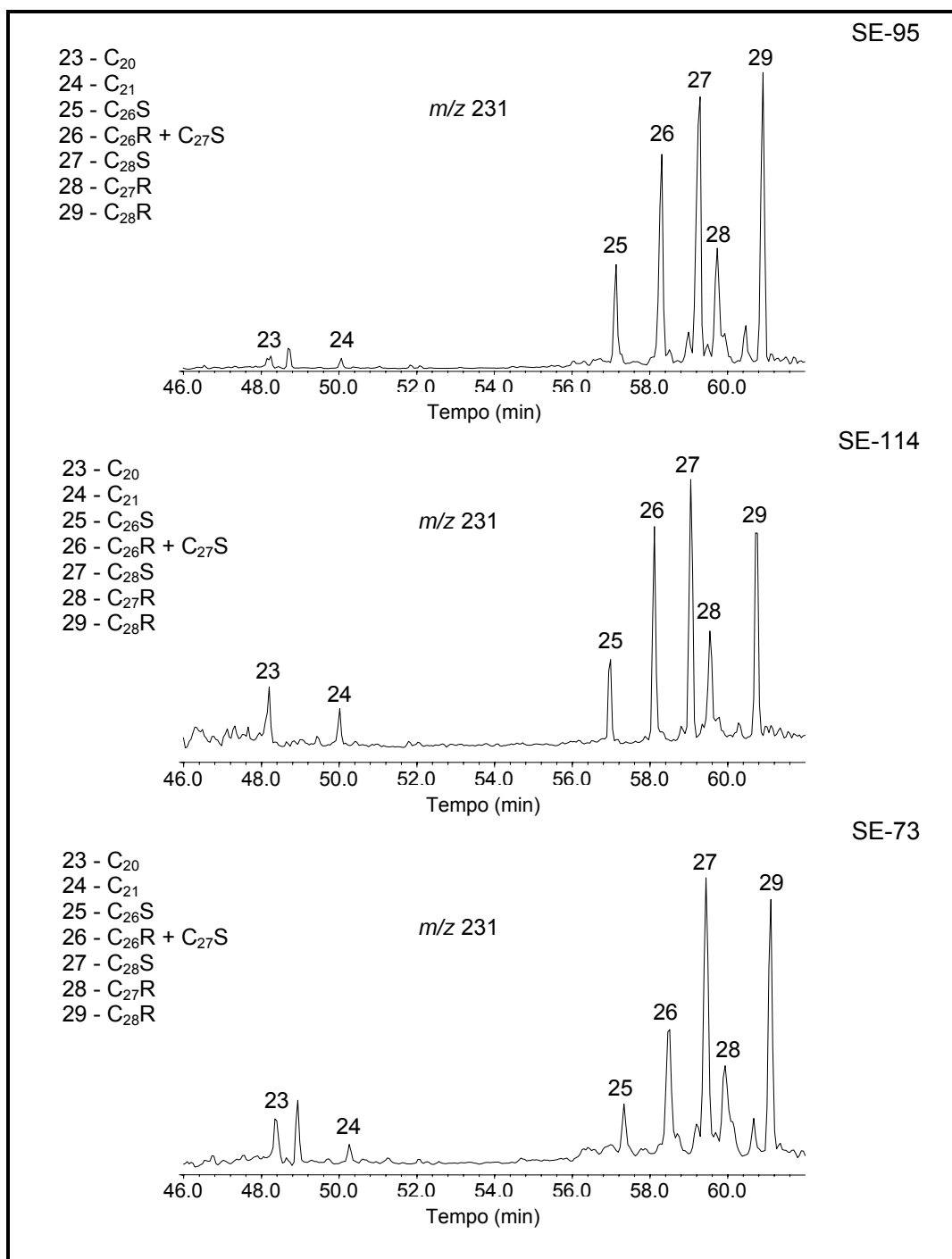


Figura II 5: Cromatograma de massa do íon m/z 231 das amostras SE-95, SE-114 e SE-73.

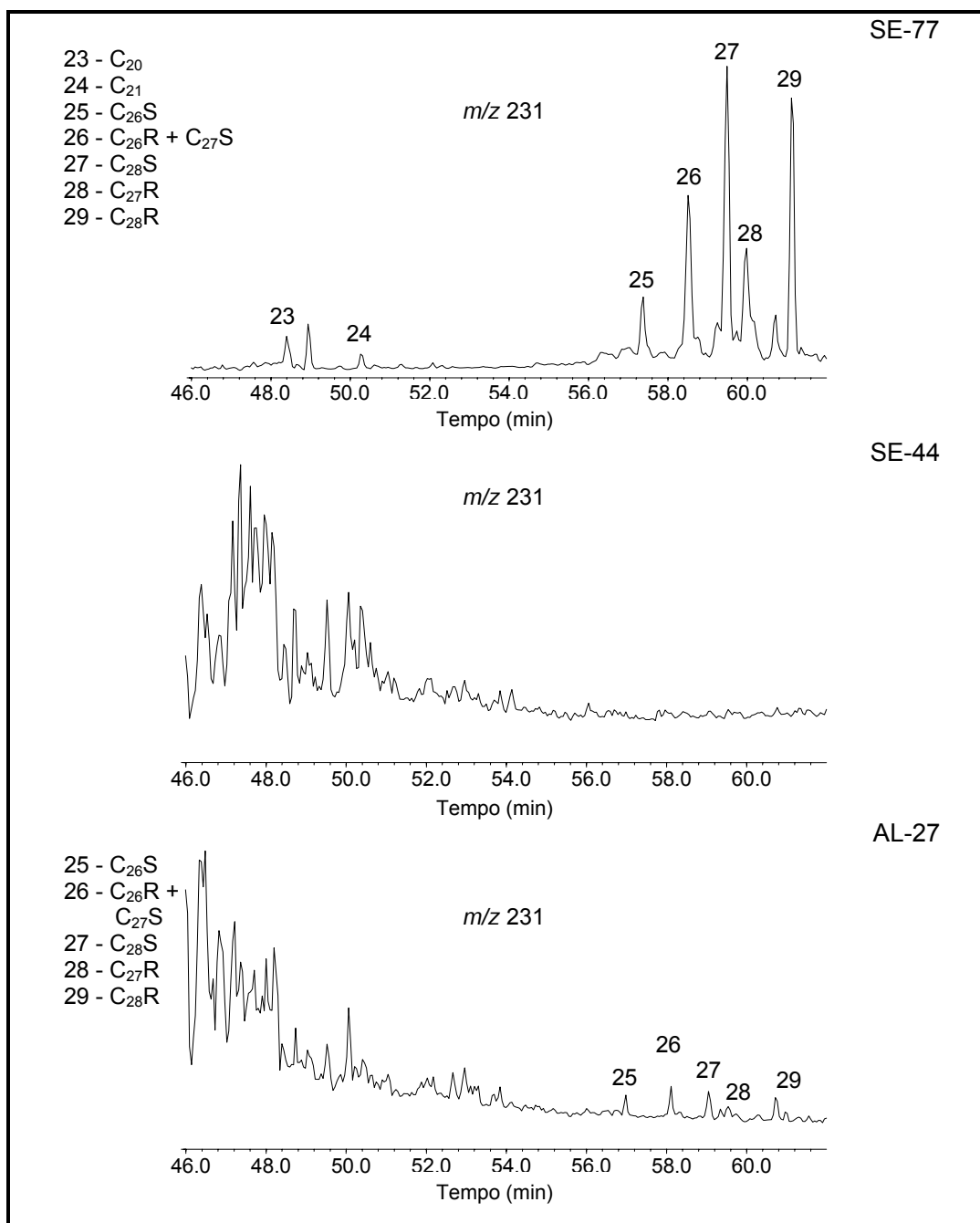


Figura II 6: Cromatograma de massa do íon *m/z* 231 das amostras SE-77, SE-44 e AL-27.

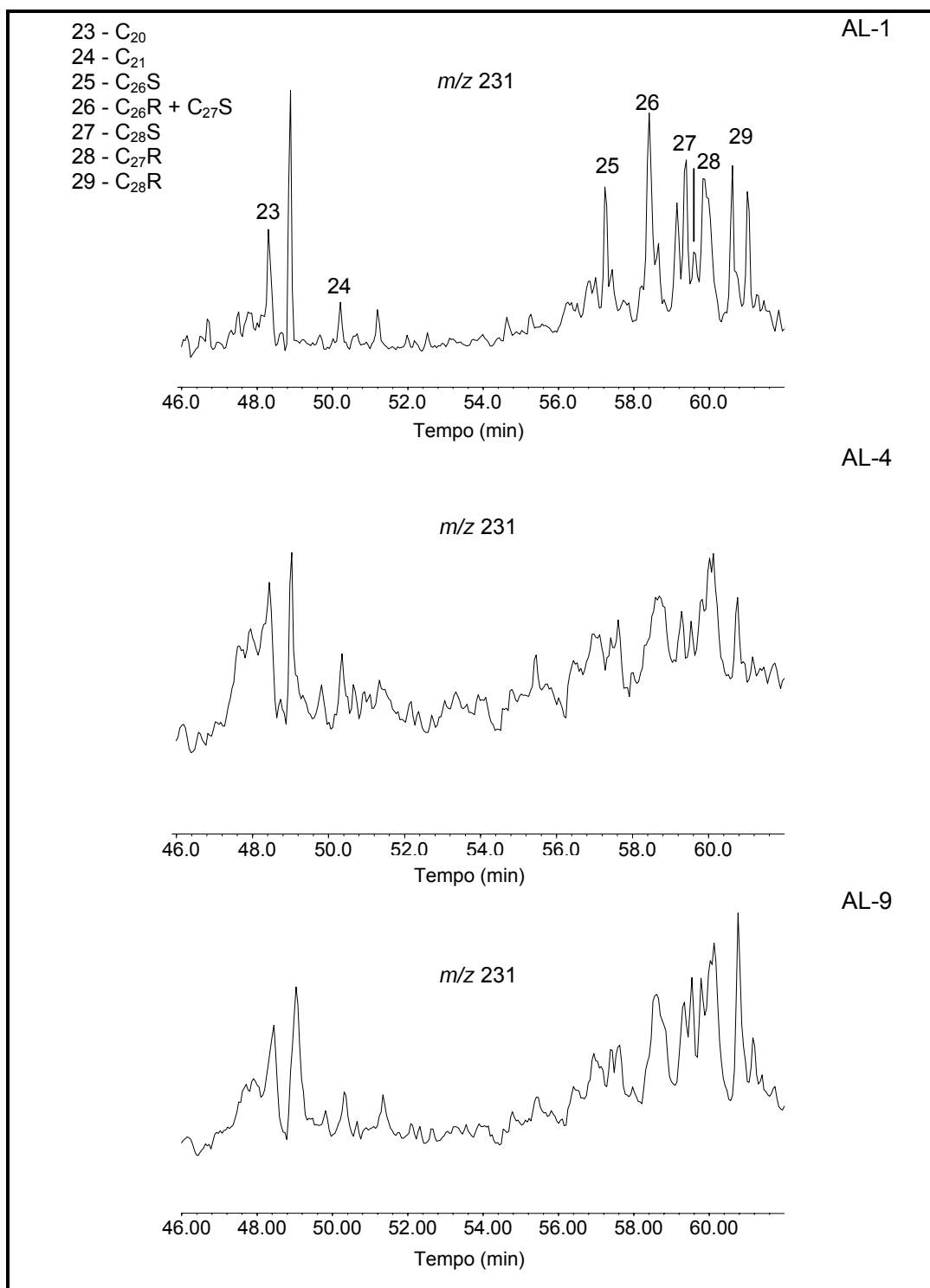


Figura II 7: Cromatograma de massa do íon *m/z* 231 das amostras AL-1, AL-4 e AL-9.

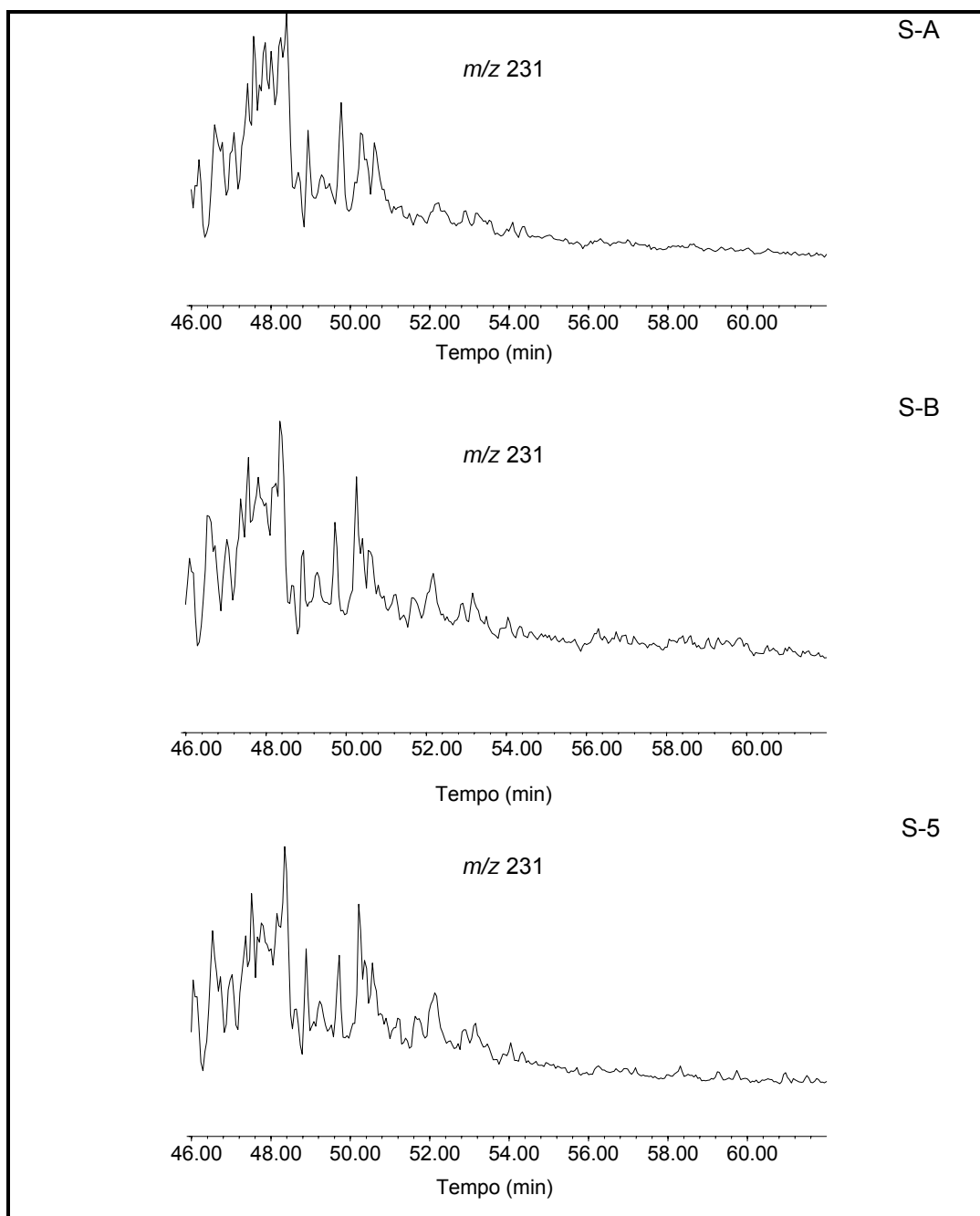


Figura II 8: Cromatograma de massa do íon m/z 231 das amostras S-A, S-B e S-5.

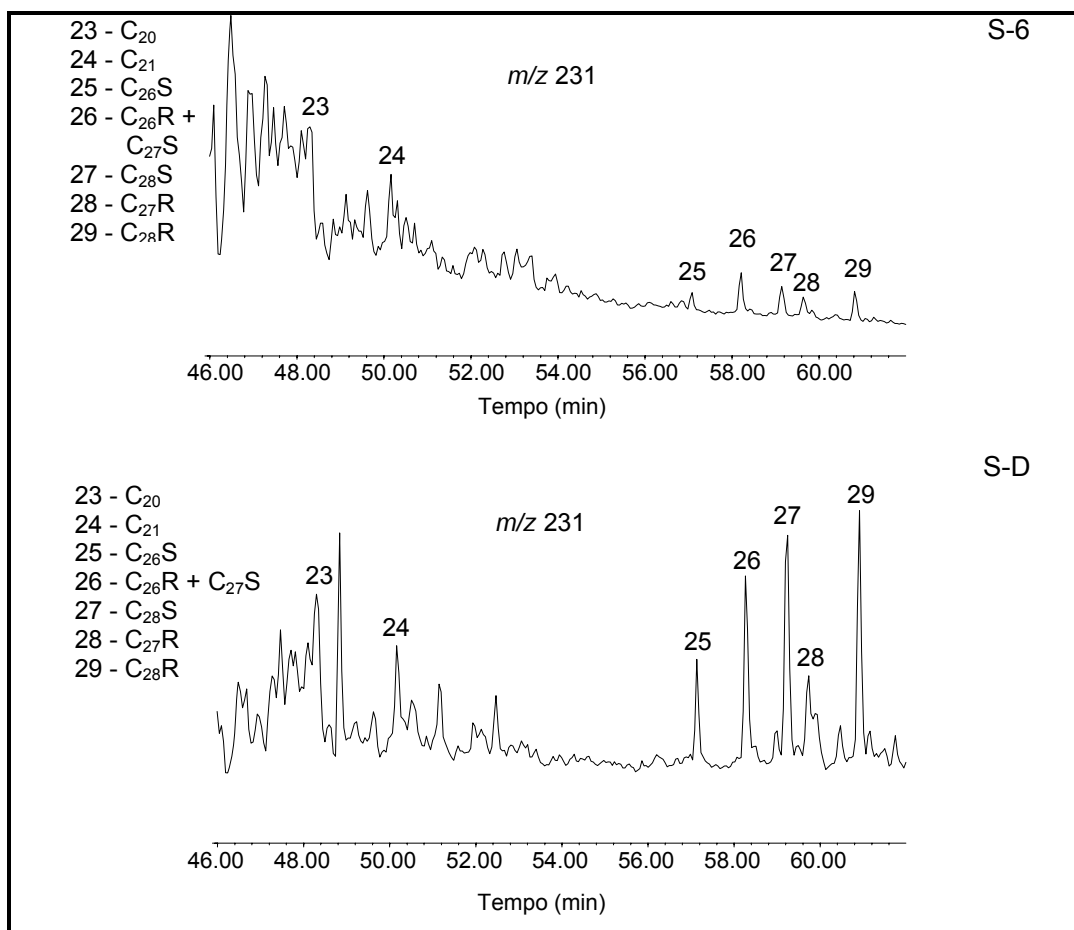


Figura II 9: Cromatograma de massa do íon m/z 231 das amostras S-6 e S-D.

ANEXO III

Naftaleno e alquil-derivados

(*m/z* 128, 142, 156, 170 e 184)

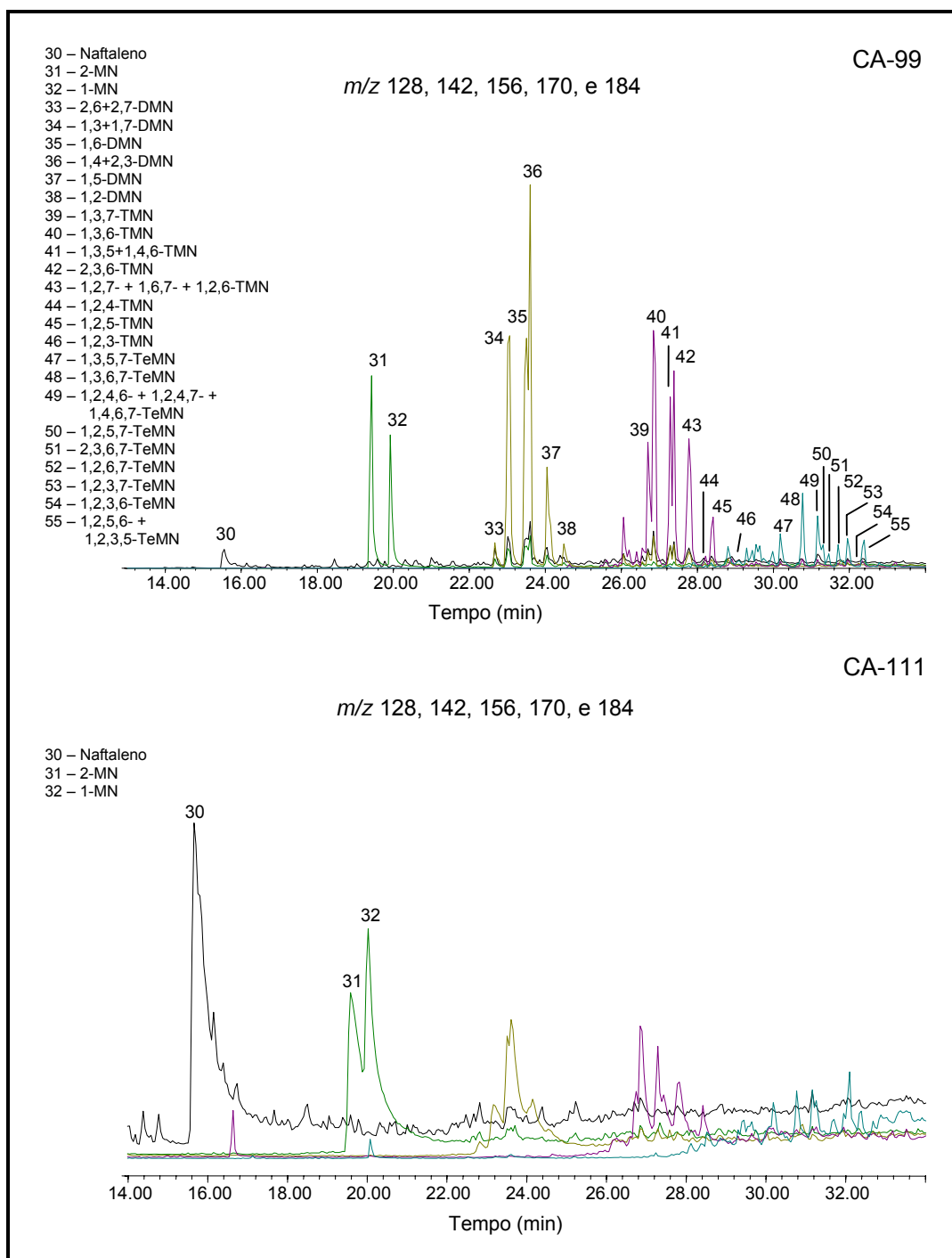


Figura III 1: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras CA-99 e CA-111.

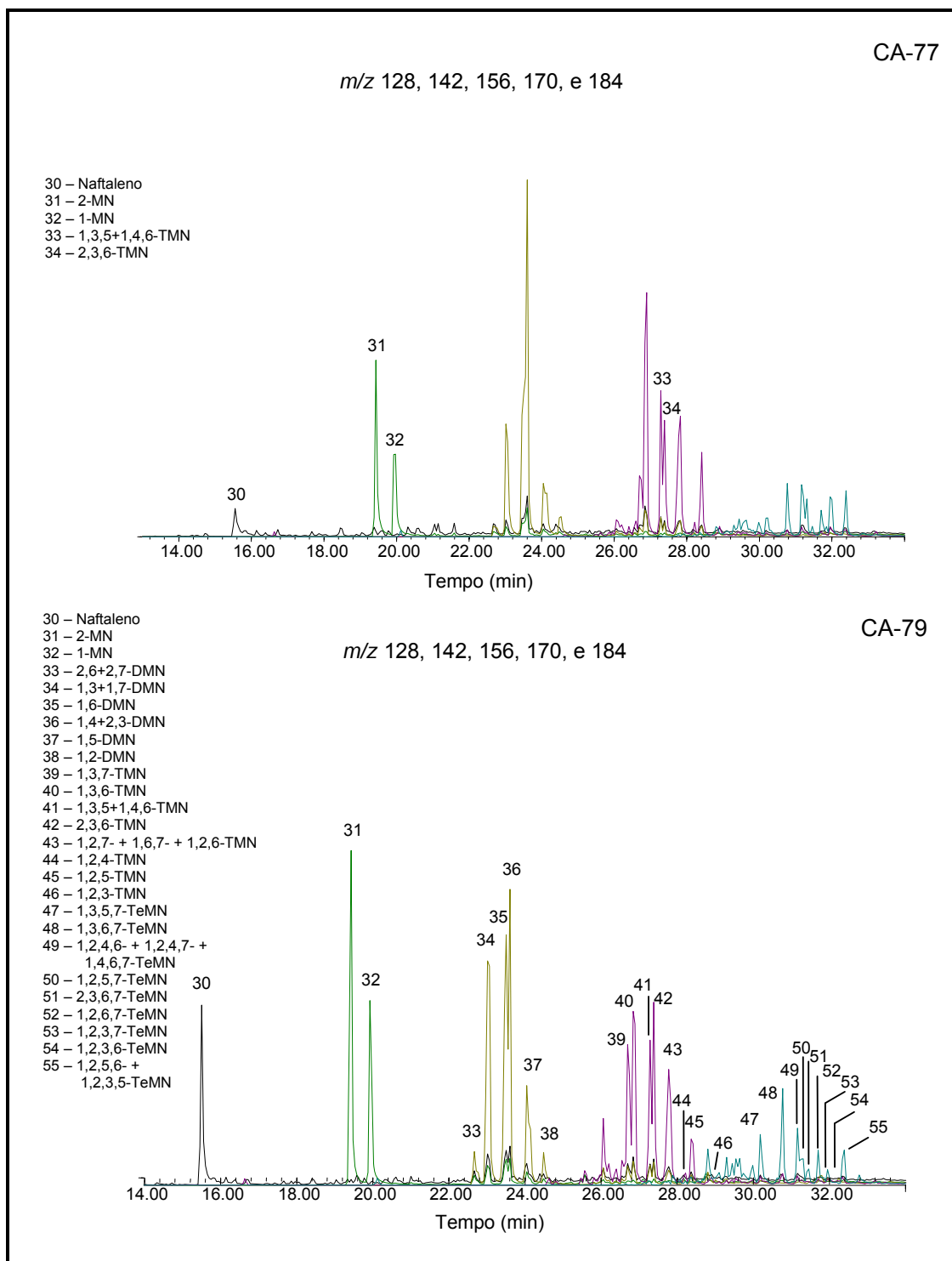


Figura III 2: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras CA-77 e CA-79.

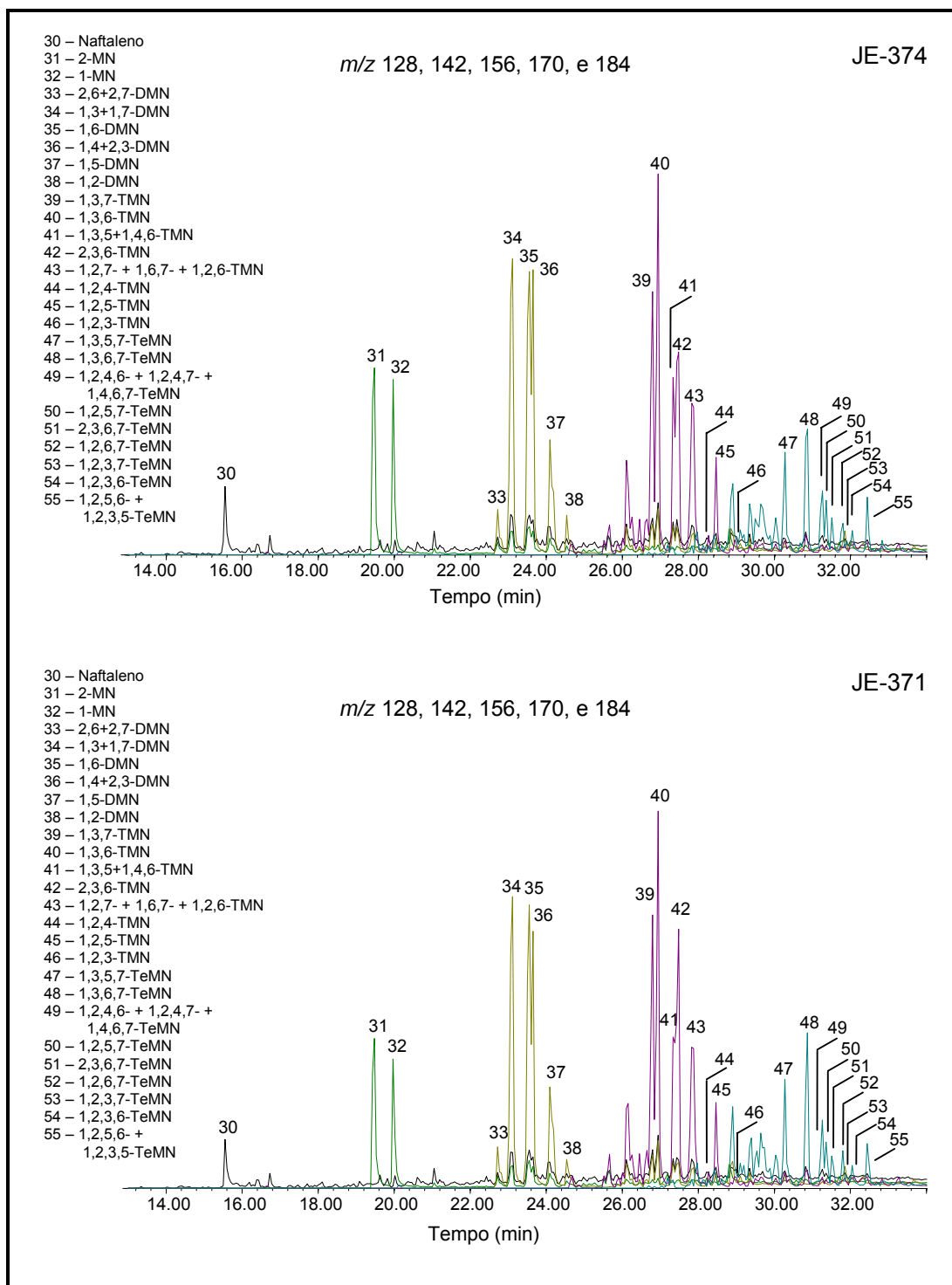


Figura III 3: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras JE-374 e JE-371.

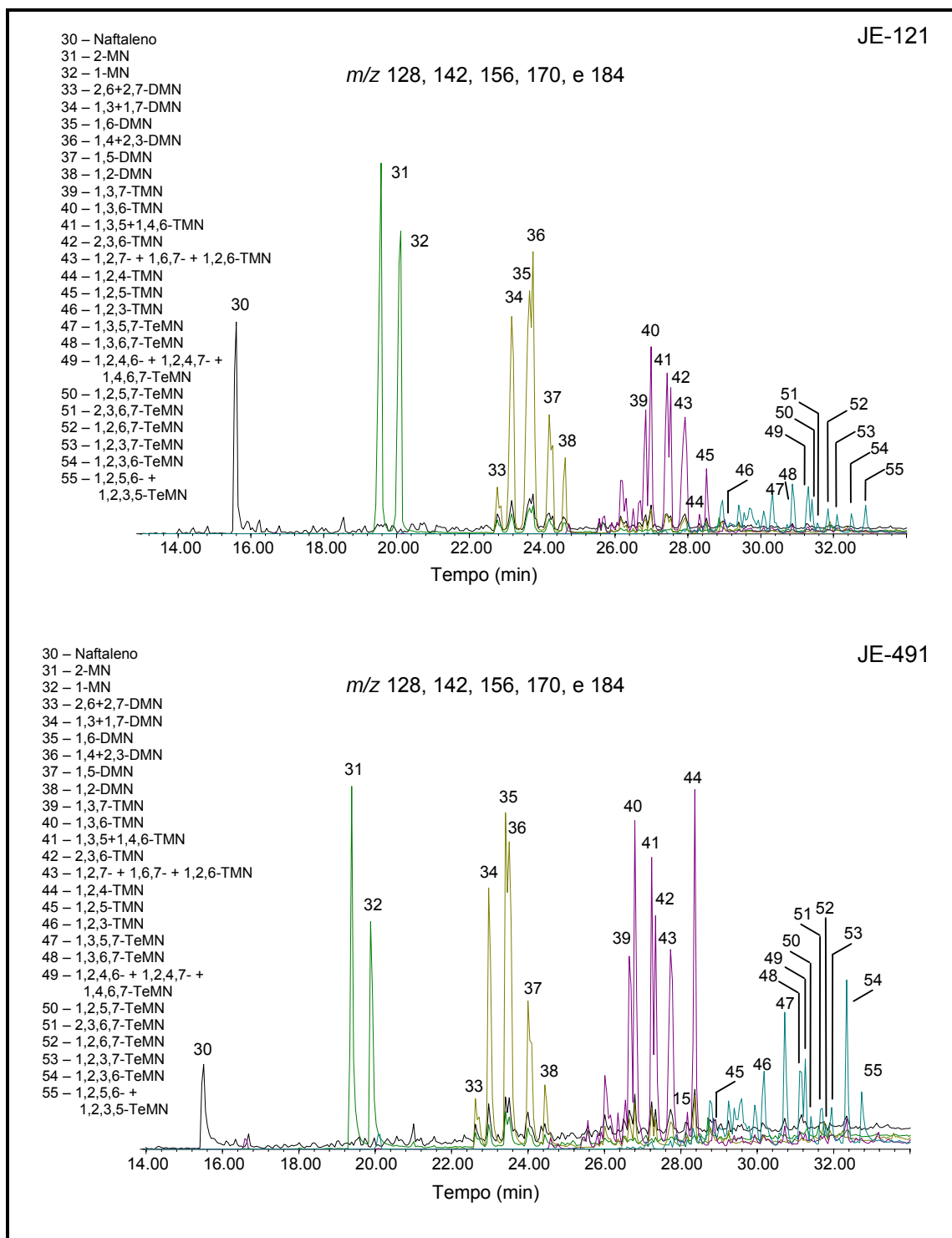


Figura III 4: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras JE-121 e JE-491.

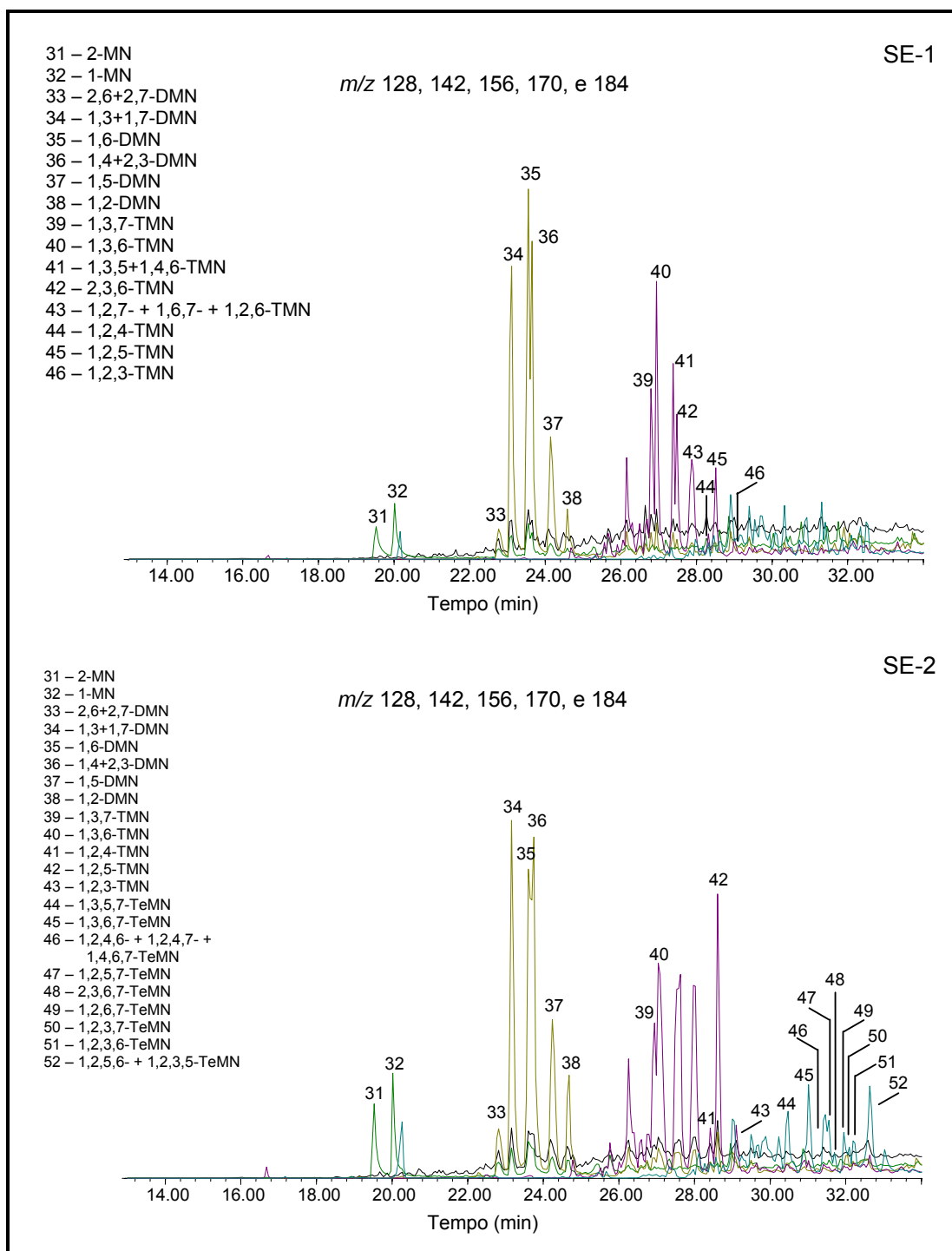


Figura III 5: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras SE-1 e SE-2.

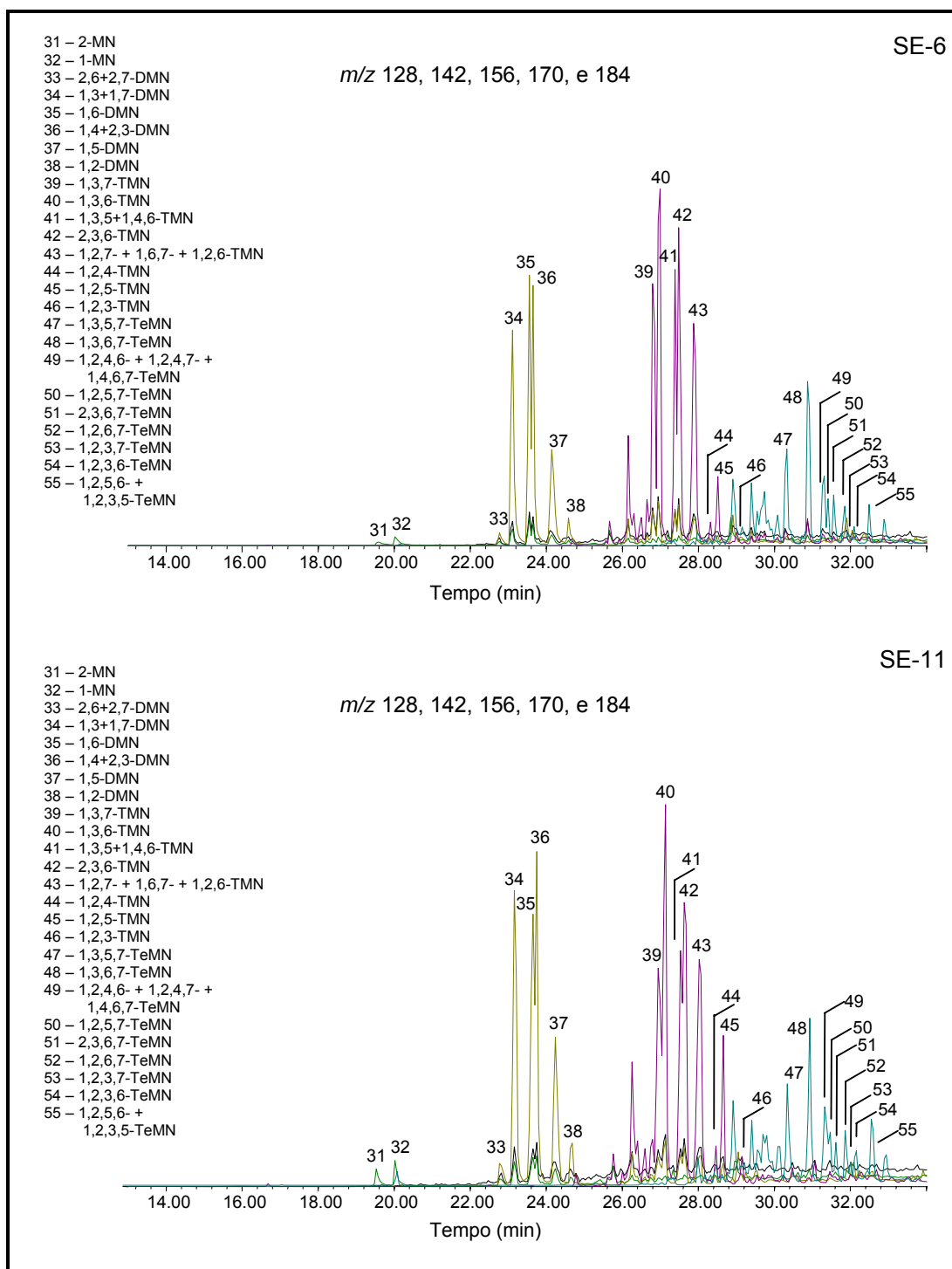


Figura III 6: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras SE-6 e SE-11.

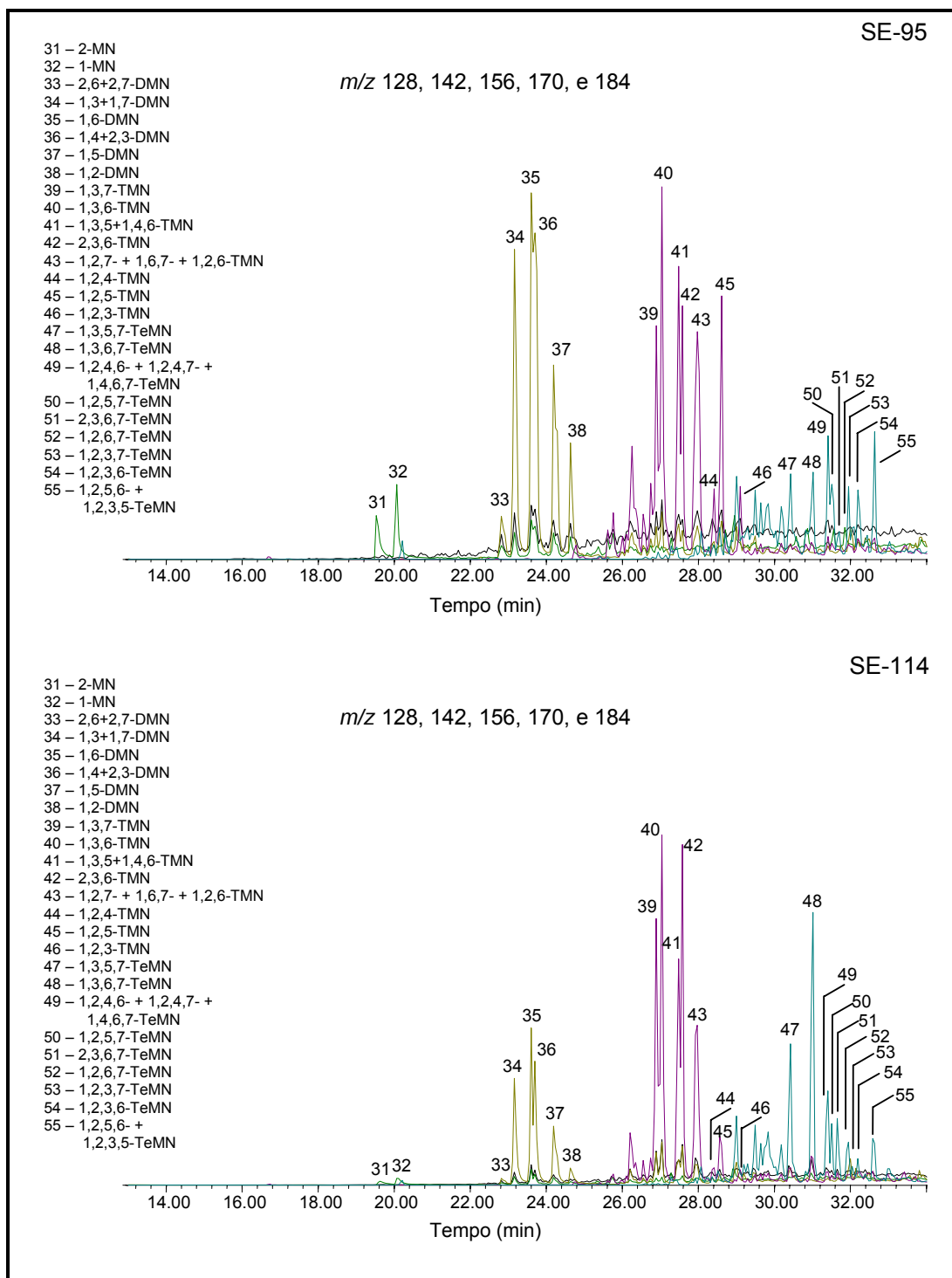


Figura III 7: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras SE-95 e SE-114.

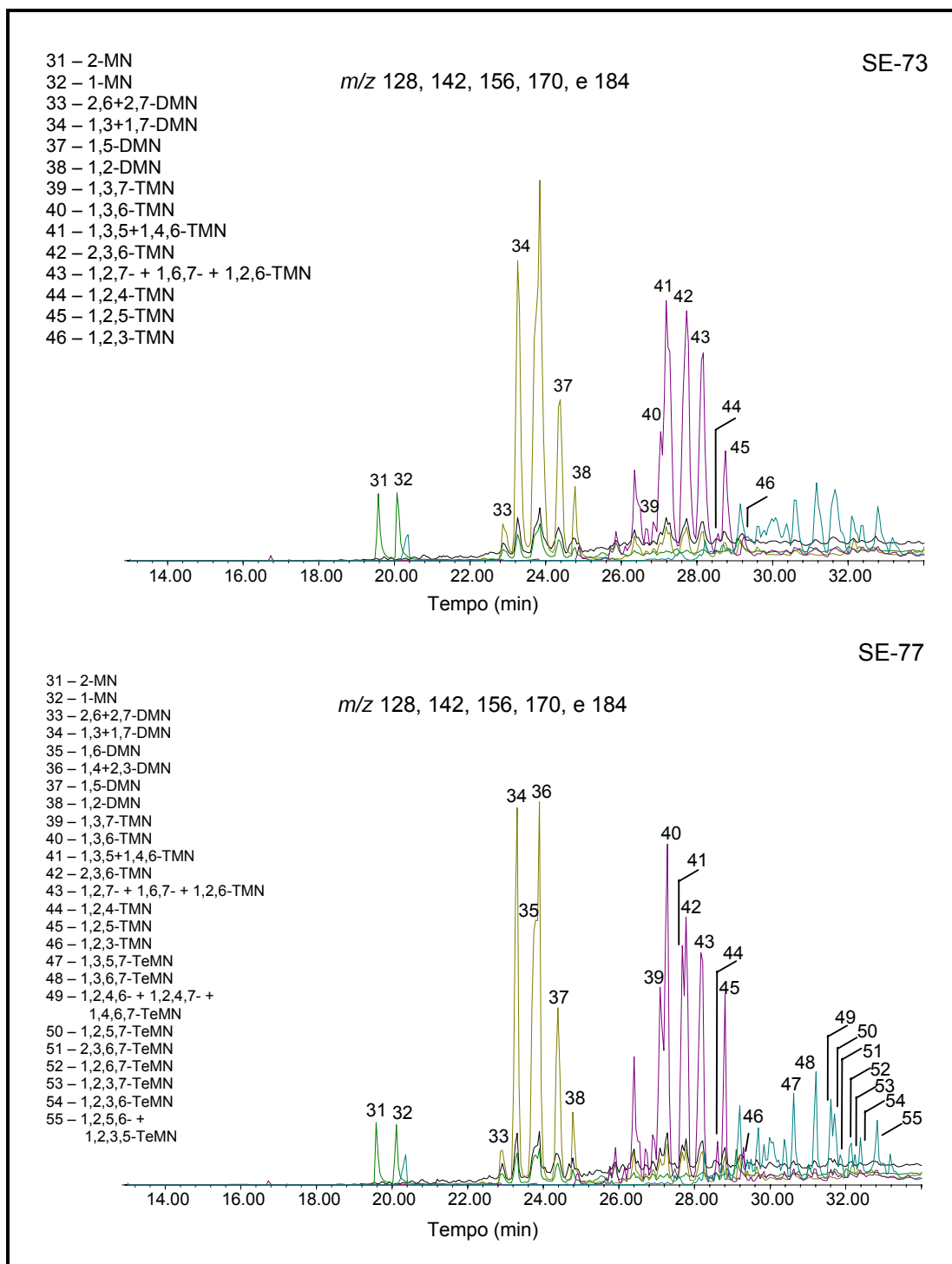


Figura III 8: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras SE-73 e SE-77.

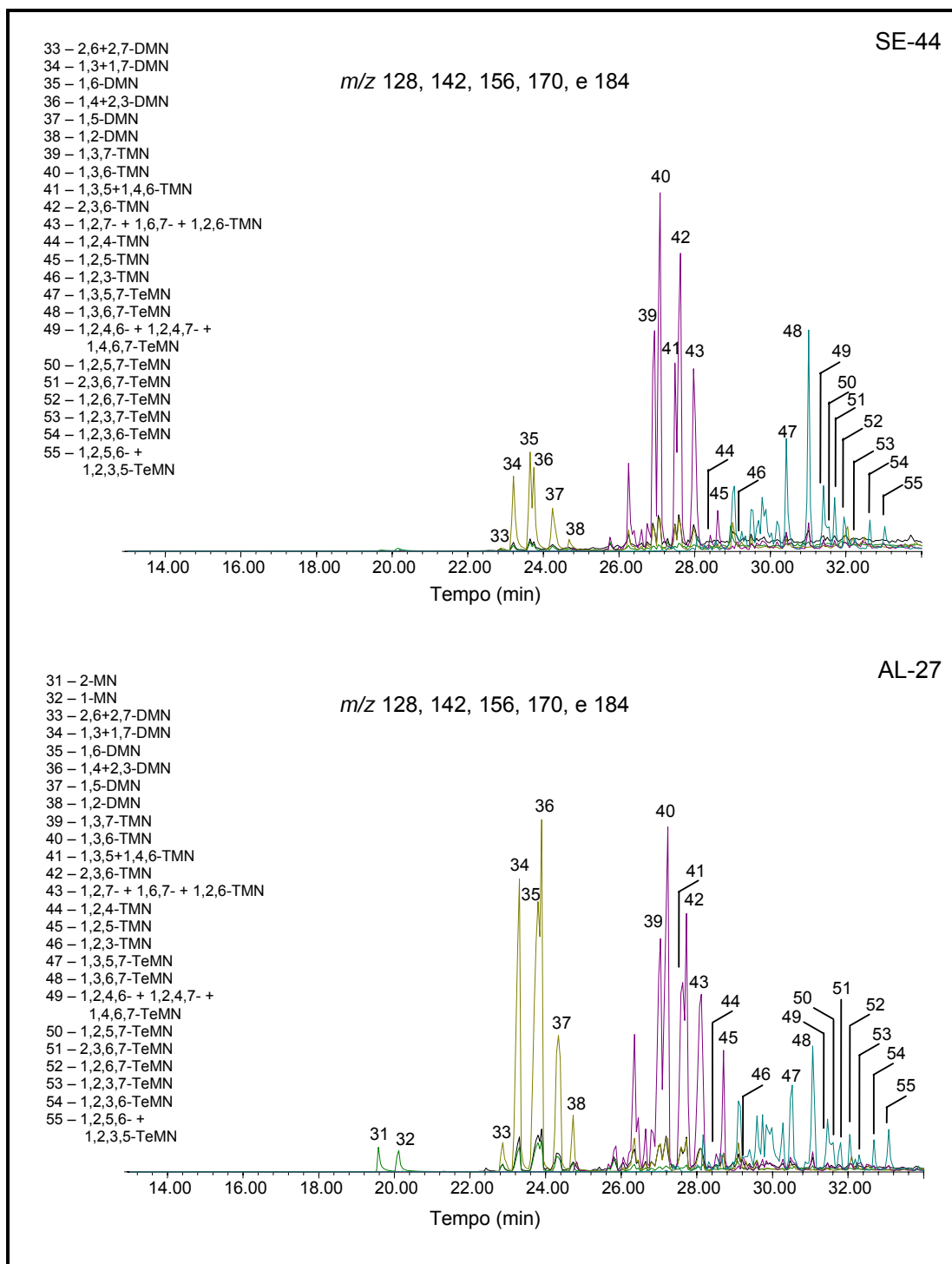


Figura III 9: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras SE-44 e AL-27.

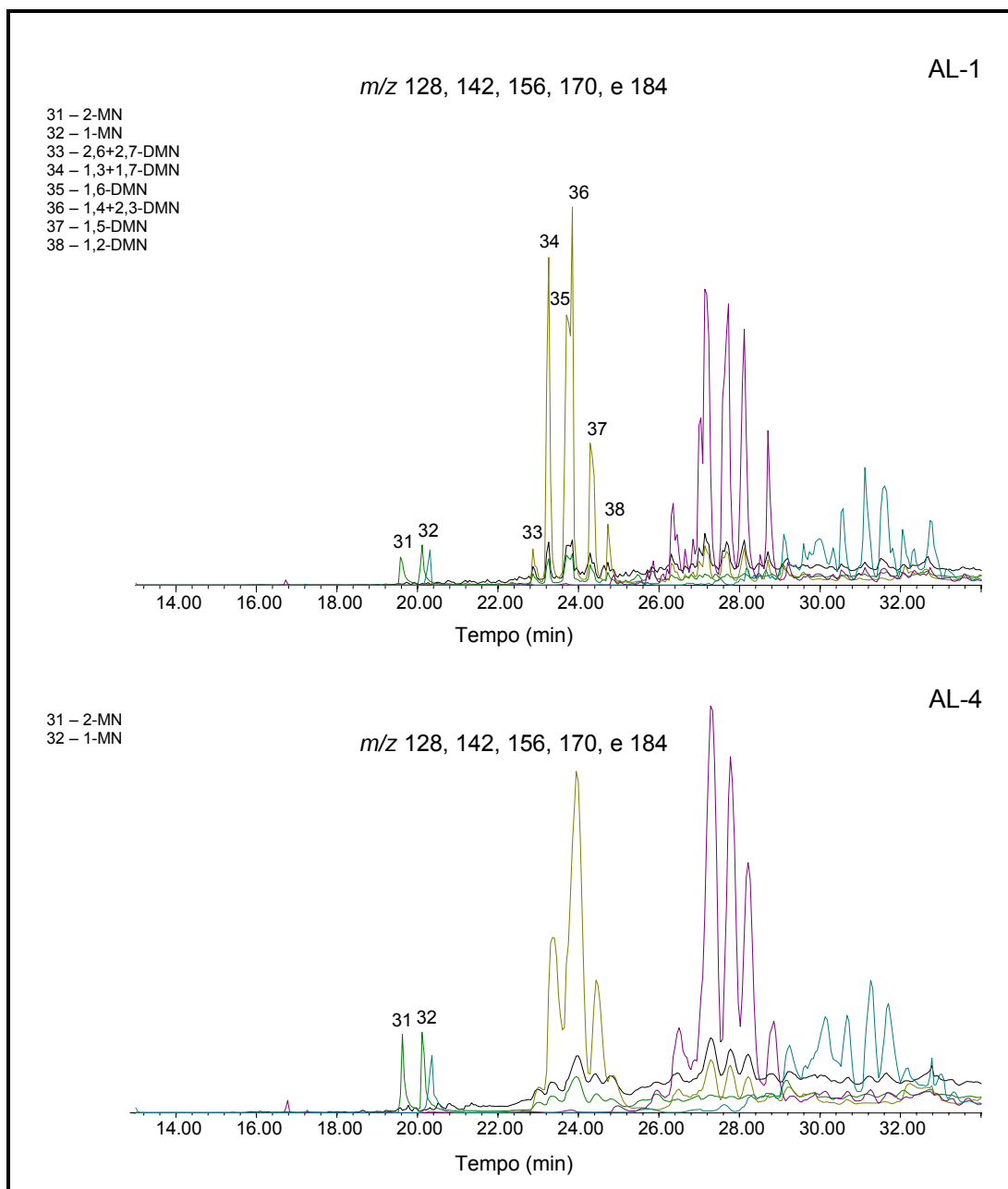


Figura III 10: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras AL-1 e AL-4.

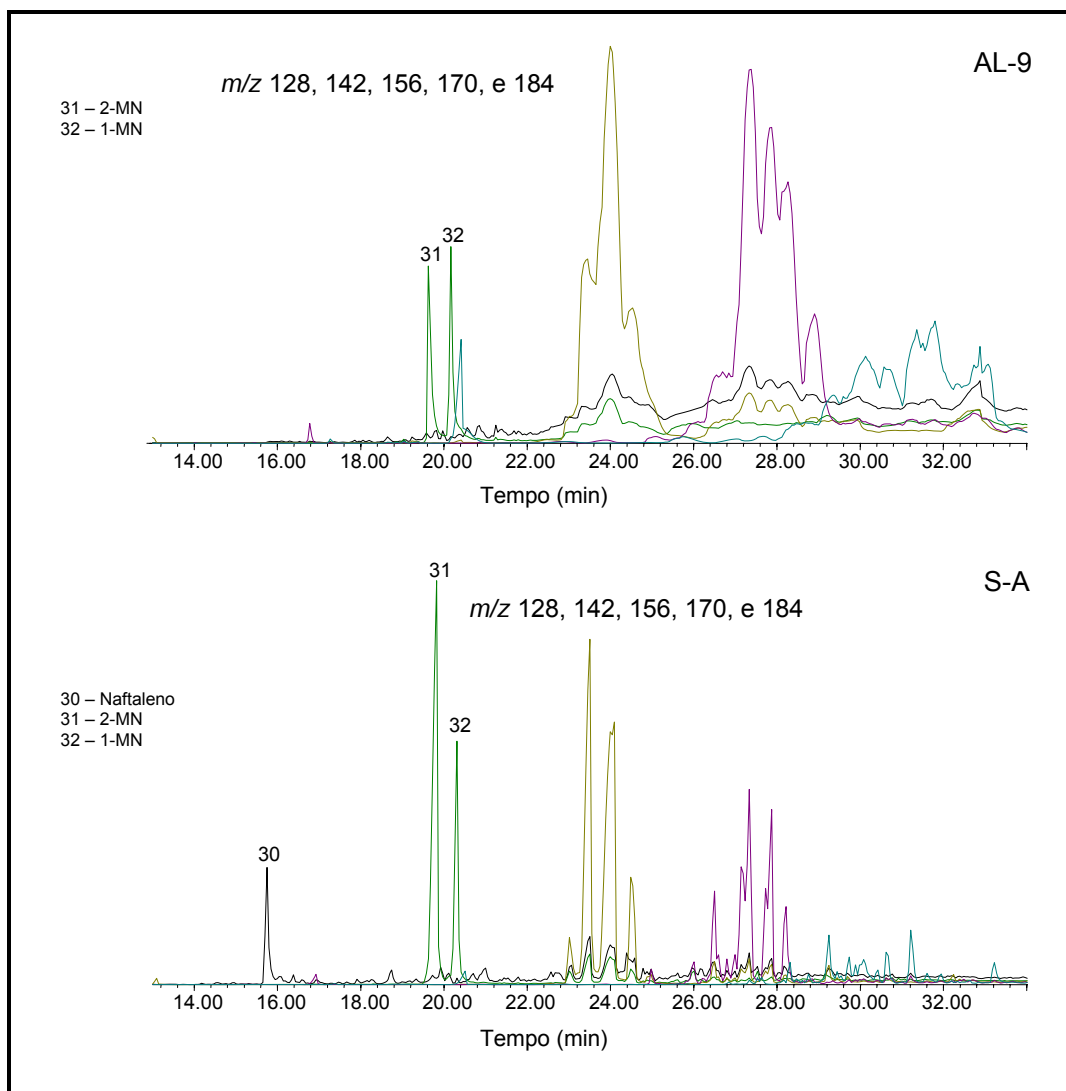


Figura III 11: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras AL-9 e S-A.

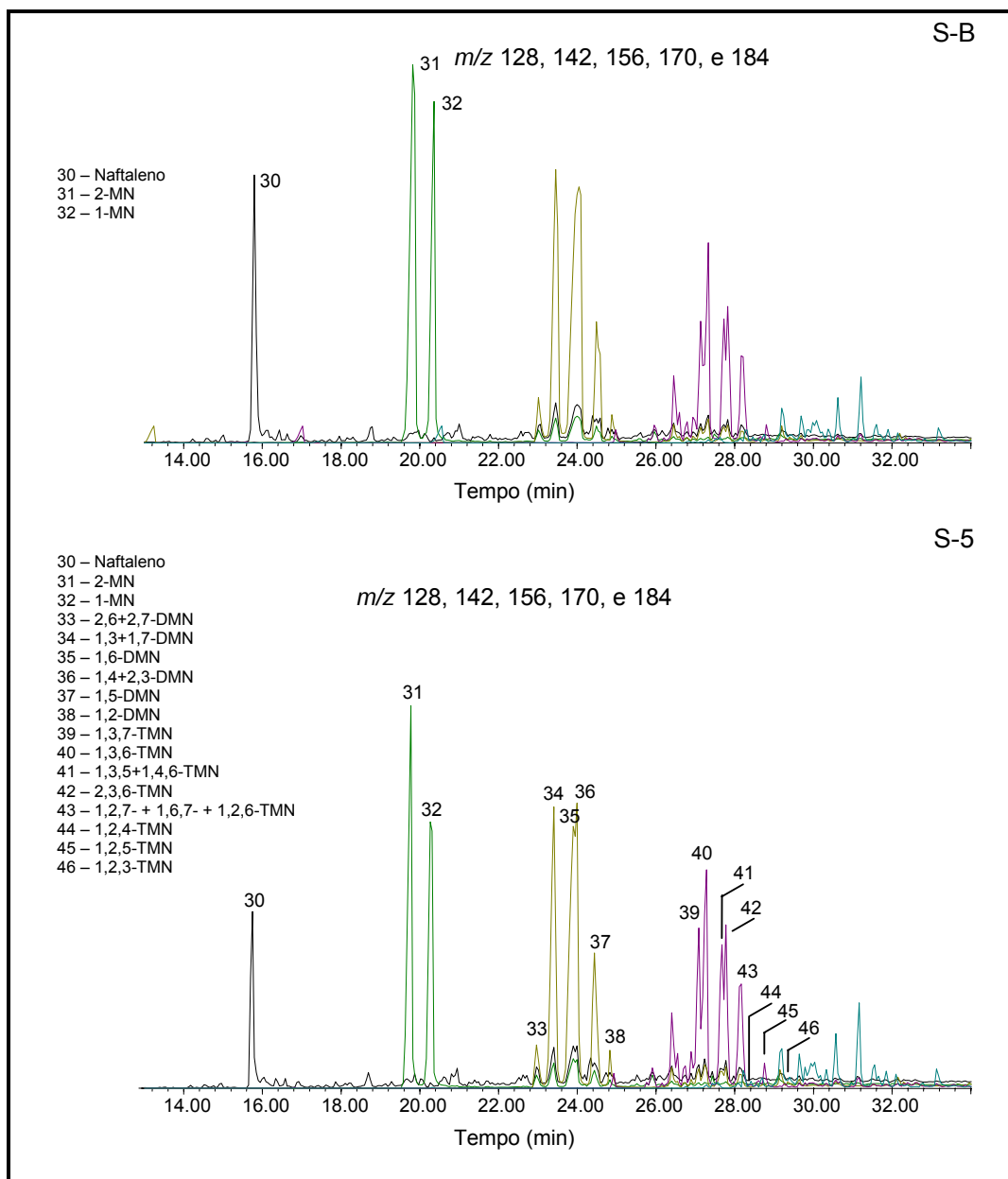


Figura III 12: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras S-B e S-5.

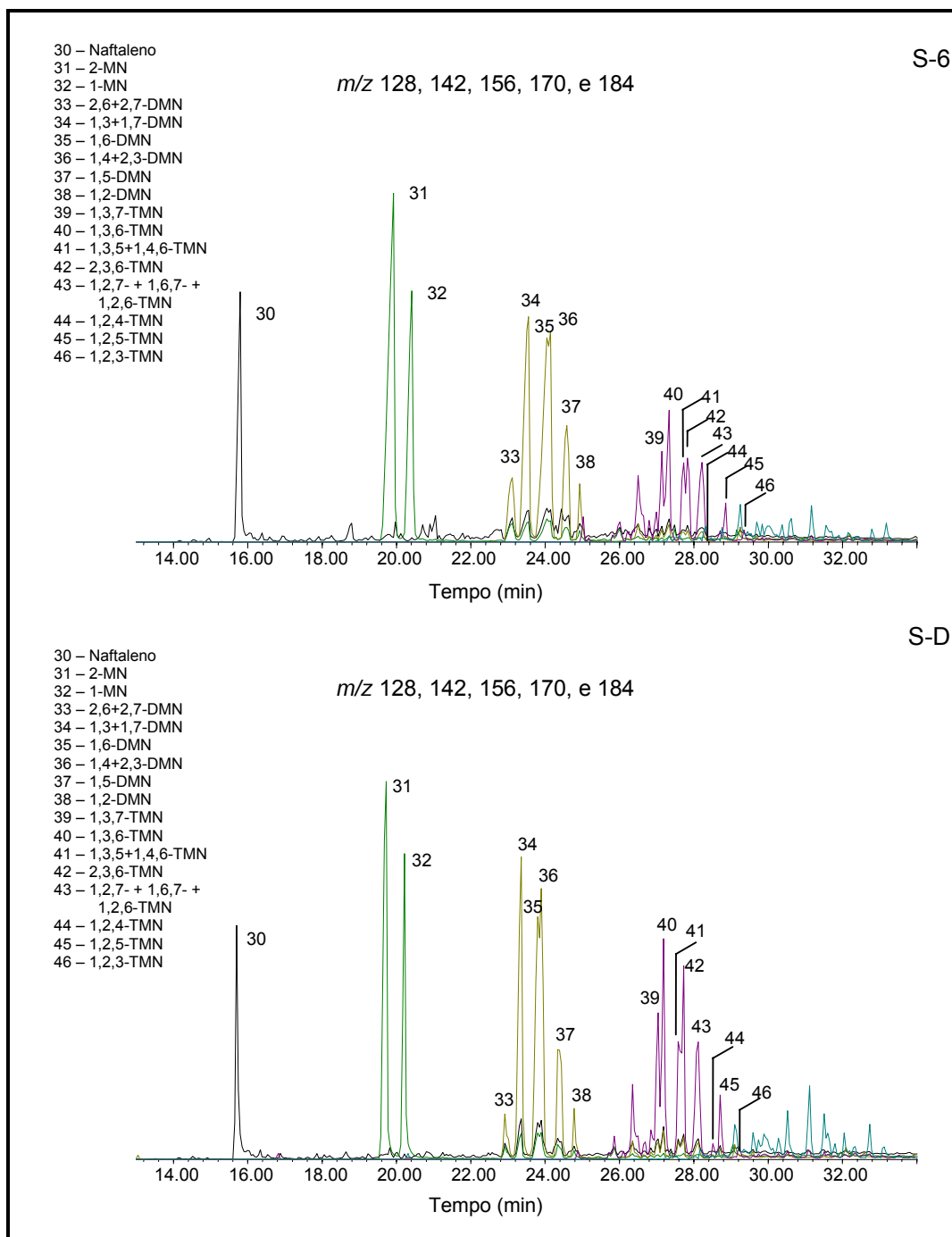


Figura III 13: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184 das amostras S-6 e S-D.

ANEXO IV

Fenantreno e alquil-derivados

(m/z 178 e 192)

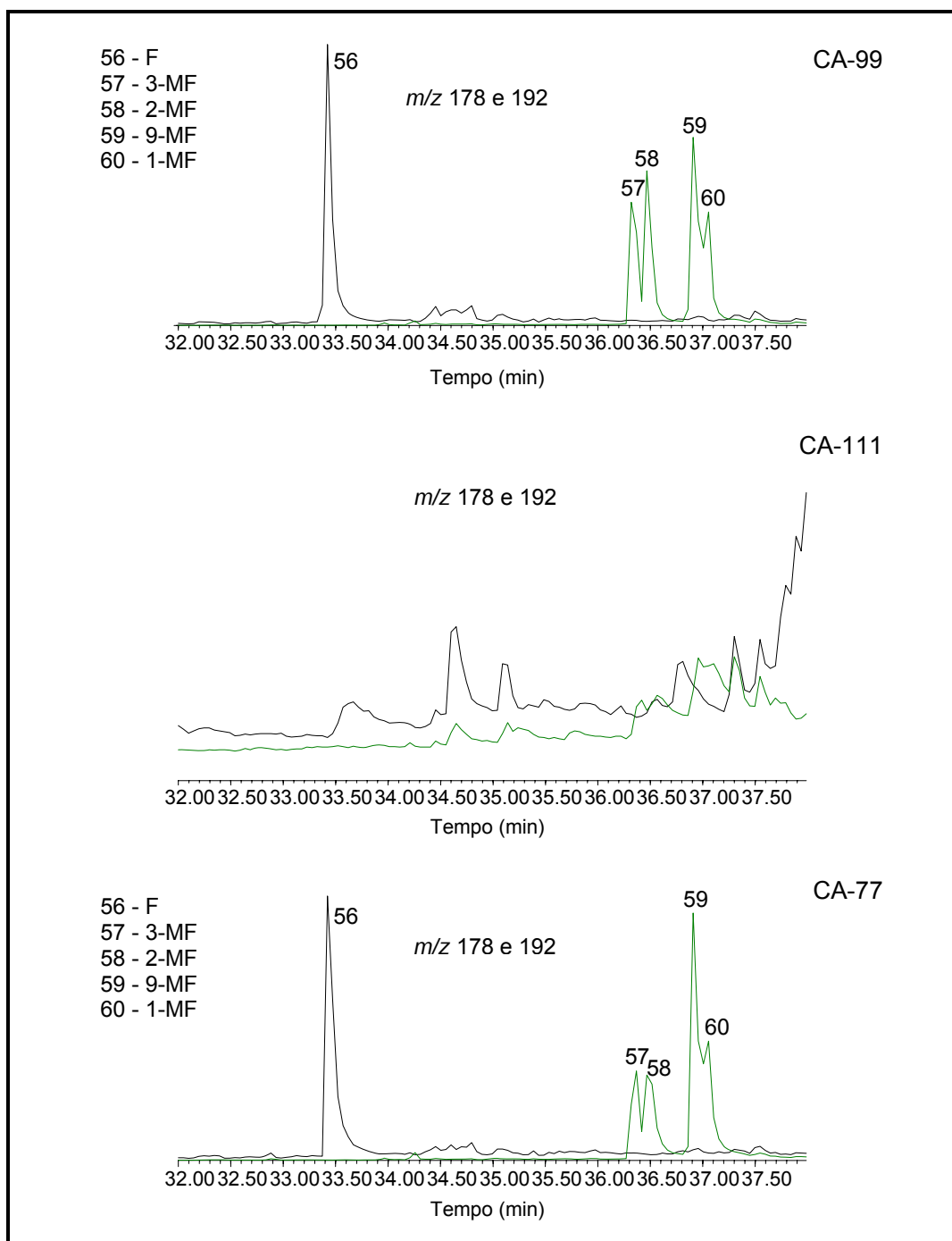


Figura IV 1: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras CA-99, CA-111 e CA-77.

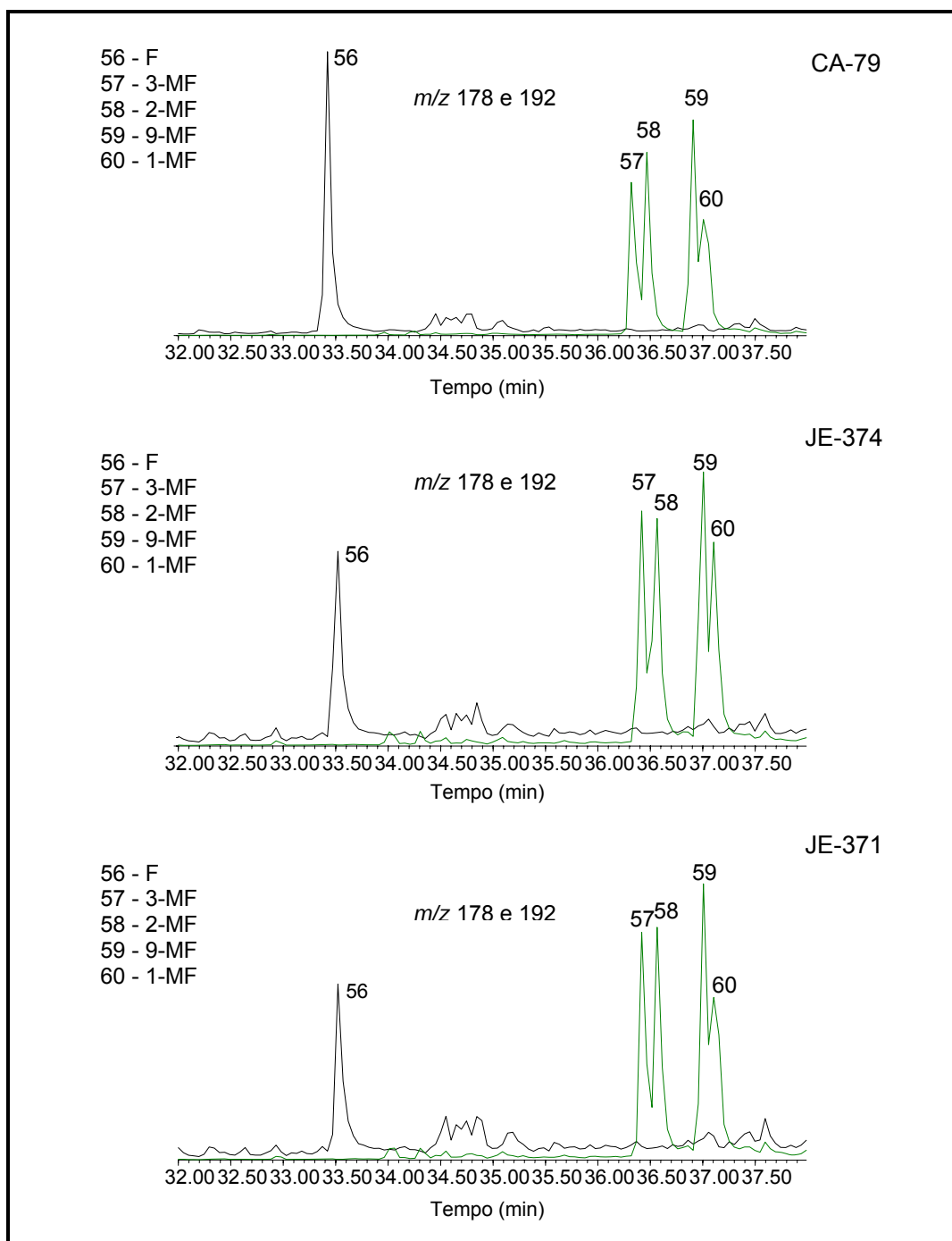


Figura IV 2: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras CA-79, JE-374 e JE-371.

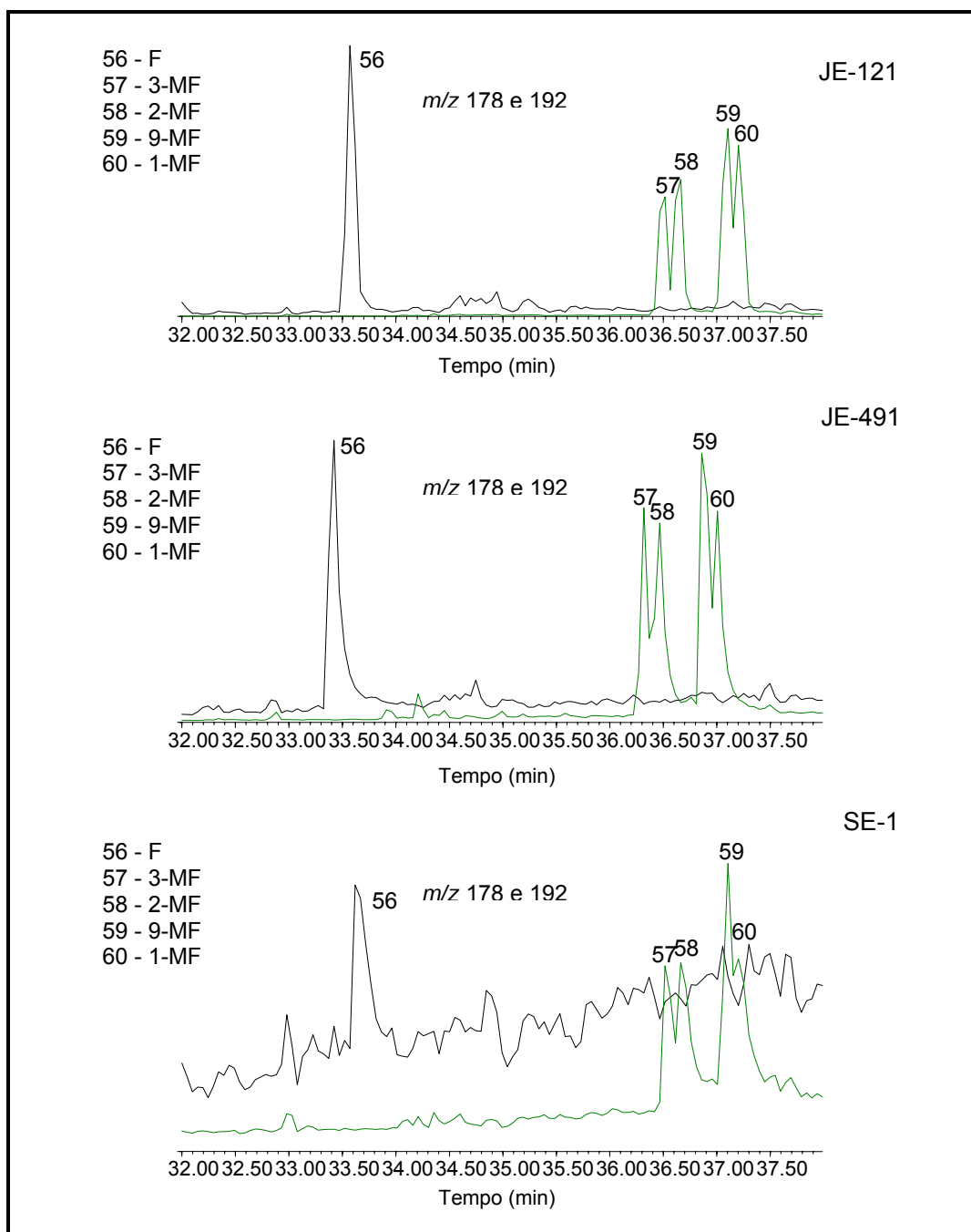


Figura IV 3: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras JE-121, JE-491 e SE-1.

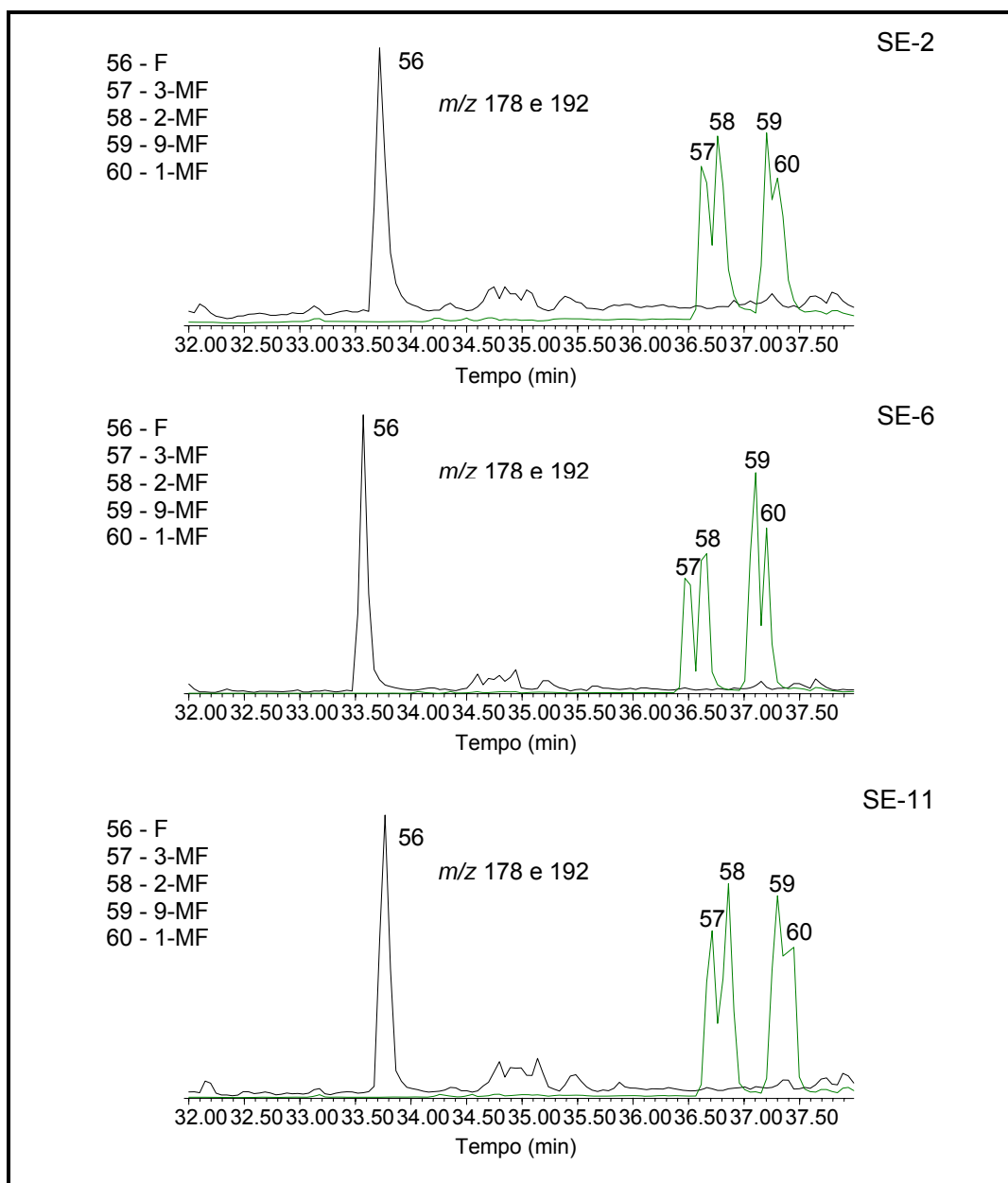


Figura IV 4: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras SE-2, SE-6 e SE-11.

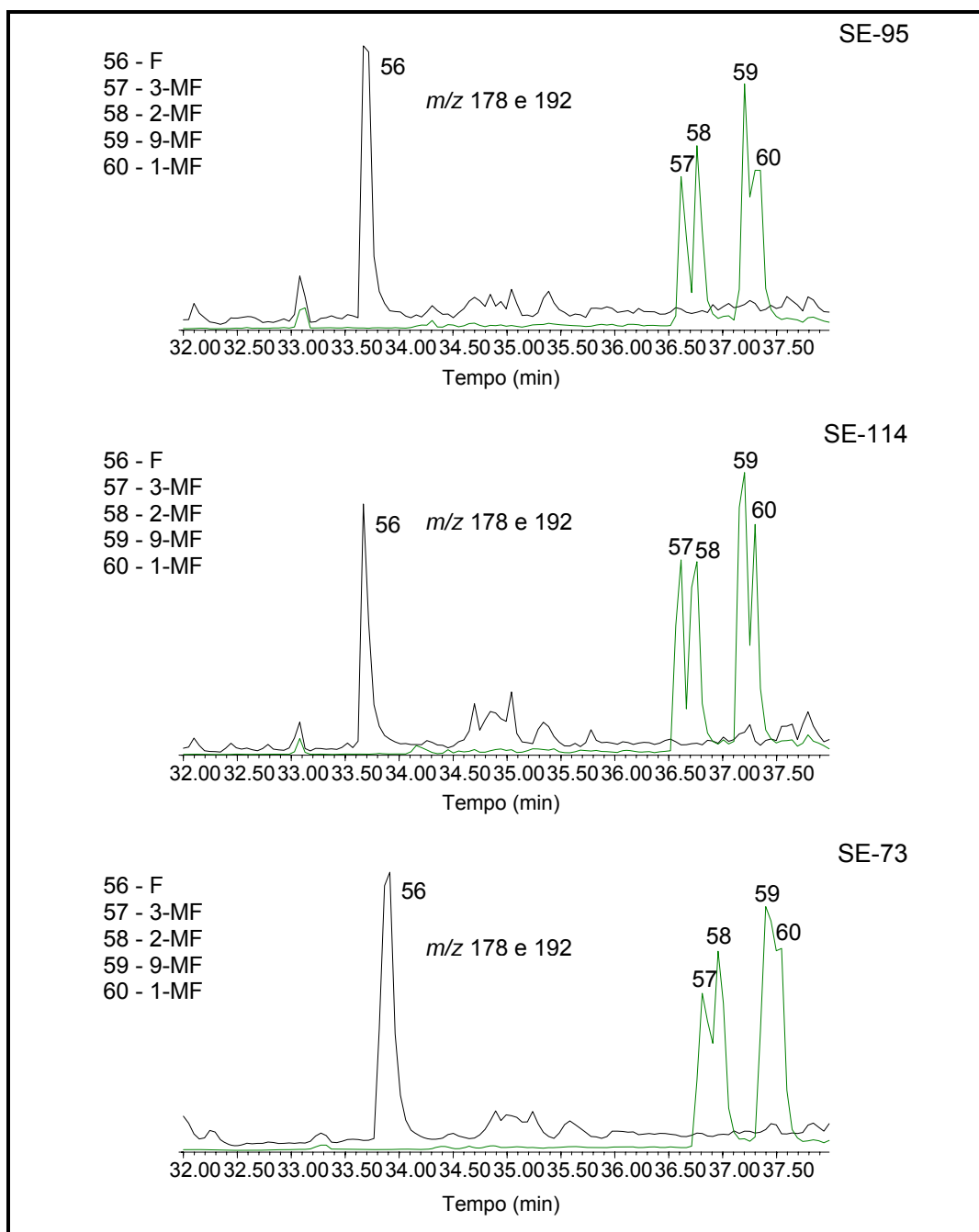


Figura IV 5: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras SE-95, SE-114 e SE-73.

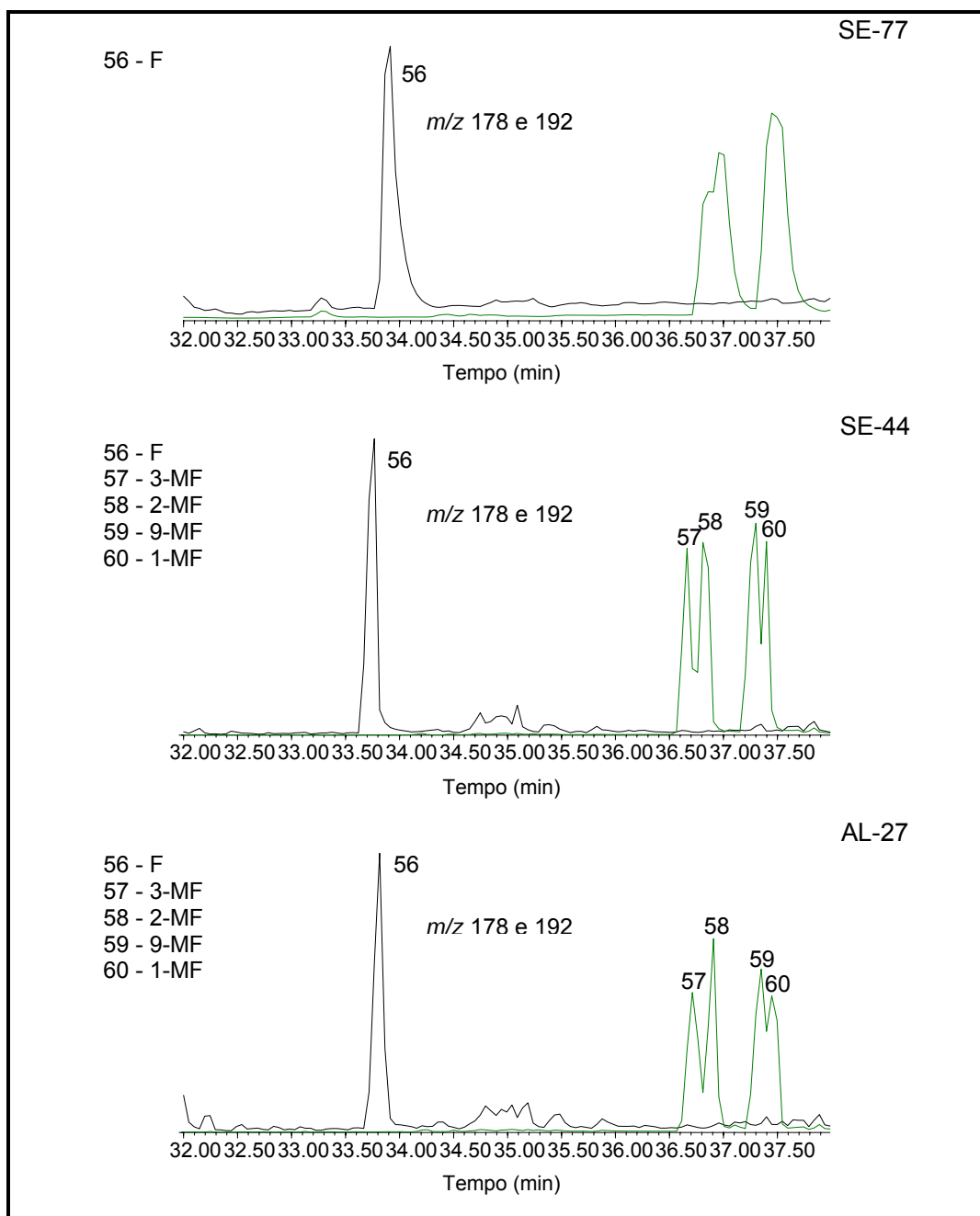


Figura IV 6: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras SE-77, SE-44 e AL-27.

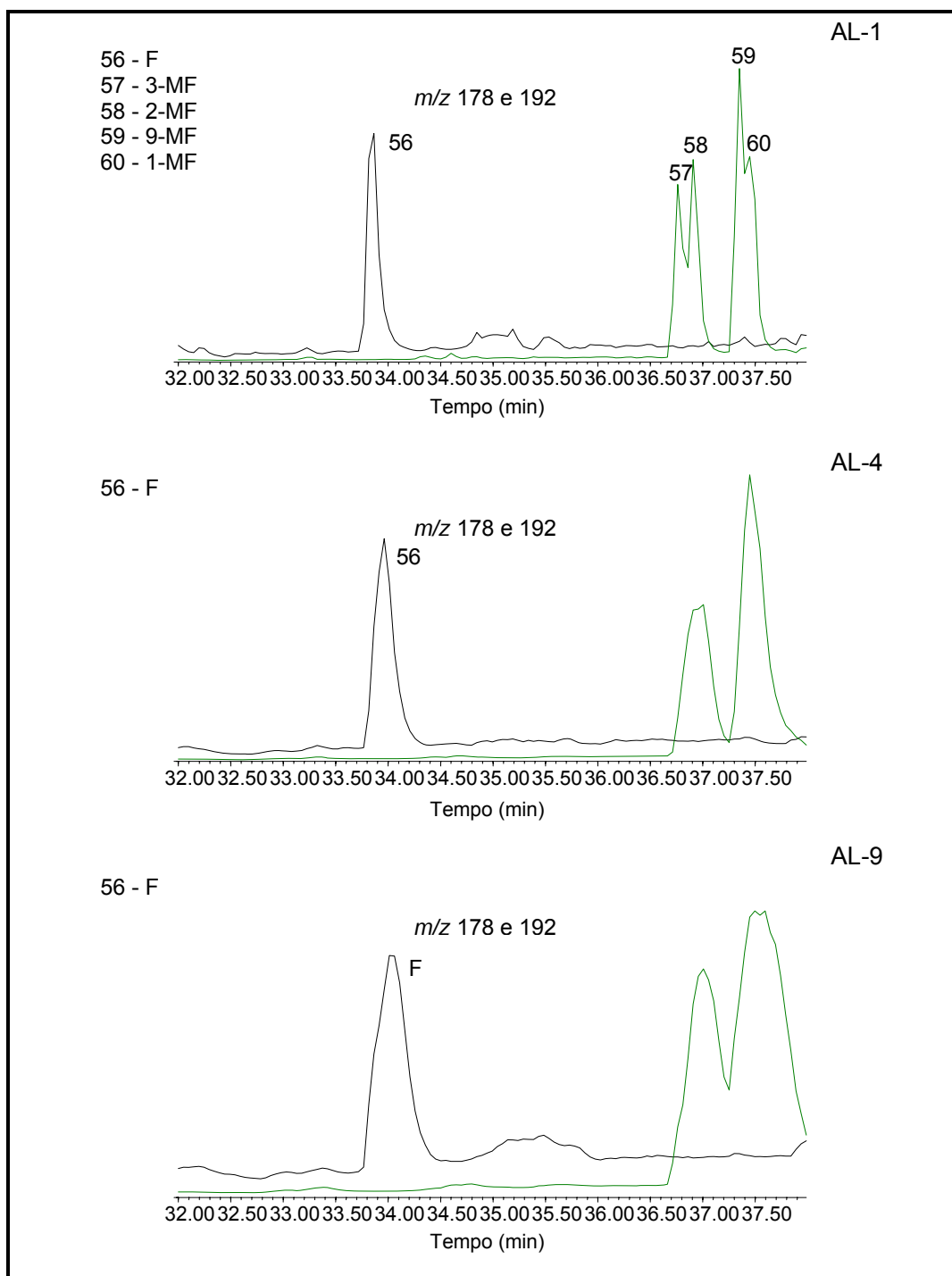


Figura IV 7: Cromatograma de massa do íon m/z 178 e 192 das amostras AL-1, AL-4 e AL-9.

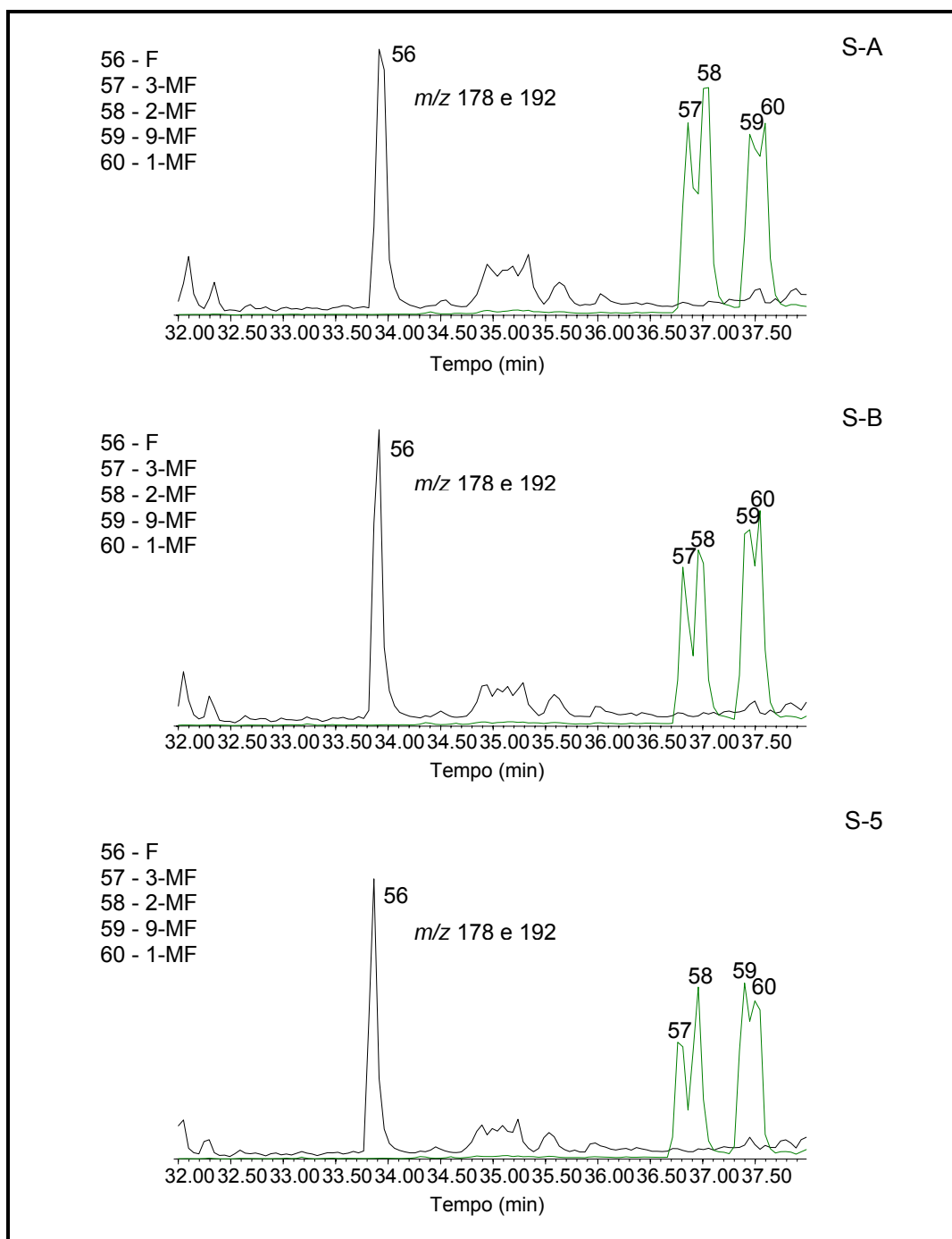


Figura IV 8: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras S-A, S-B e S-5.

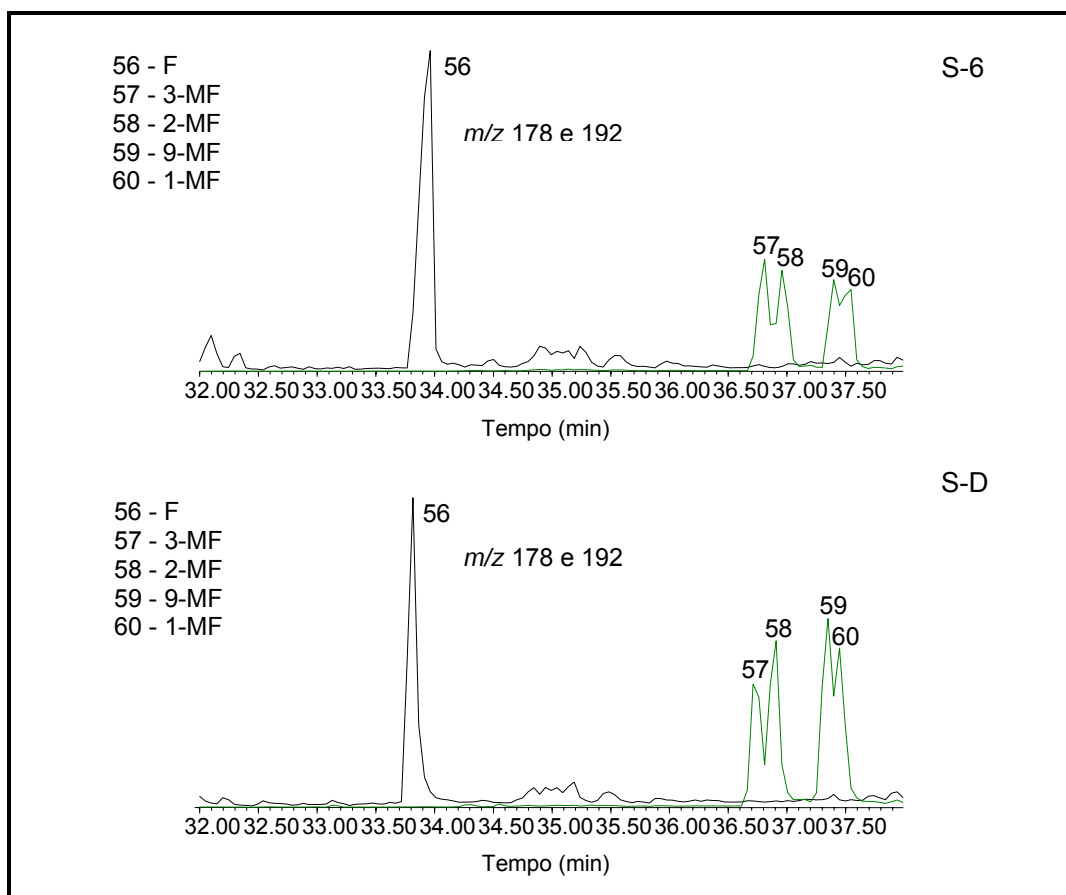


Figura IV 9: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 e 192 das amostras S-6 e S-D.

ANEXO V

Alquil-dibenzotiofenos

(*m/z* 198, 212 e 226)

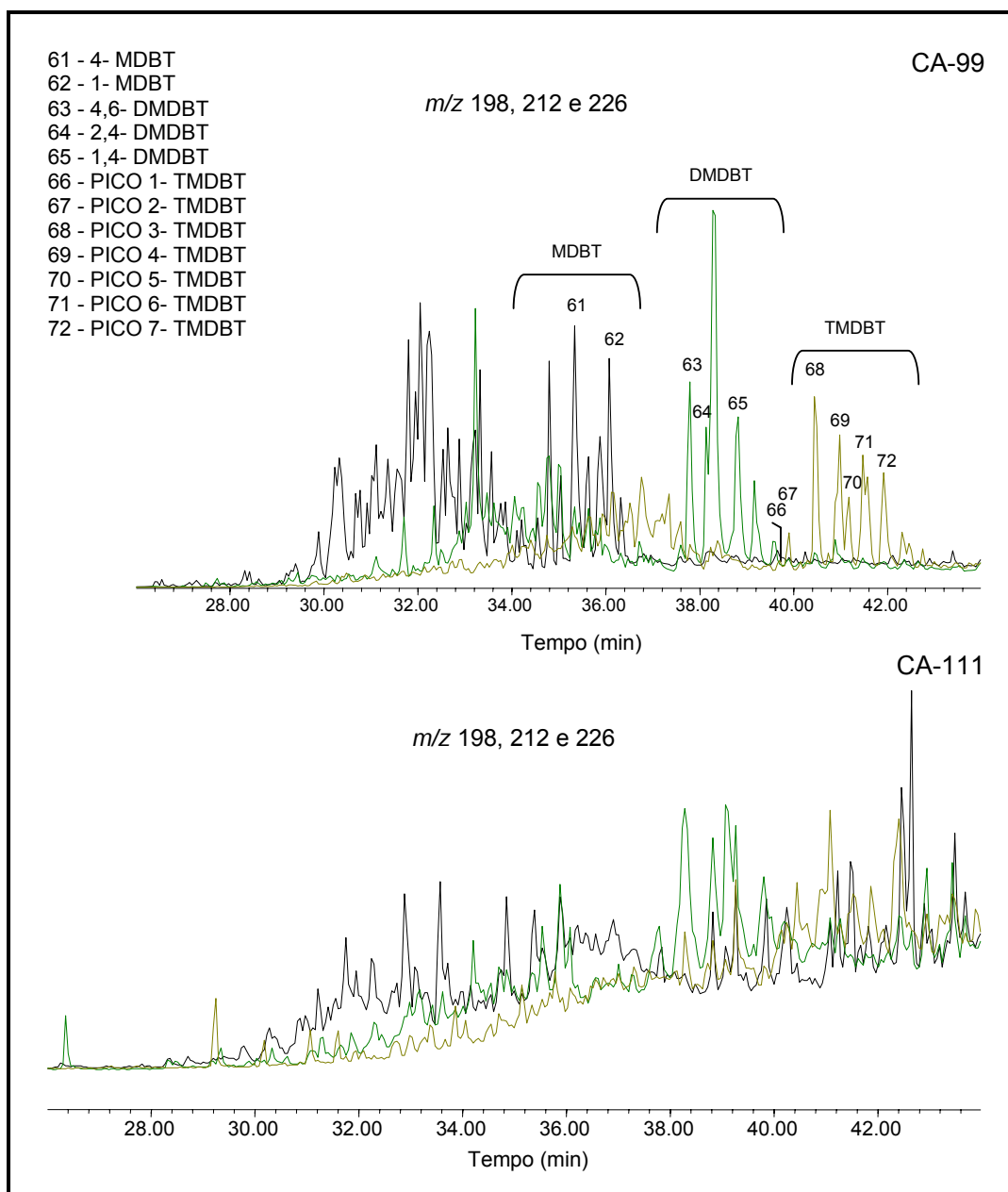


Figura V 1: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras CA-99 e CA-111.

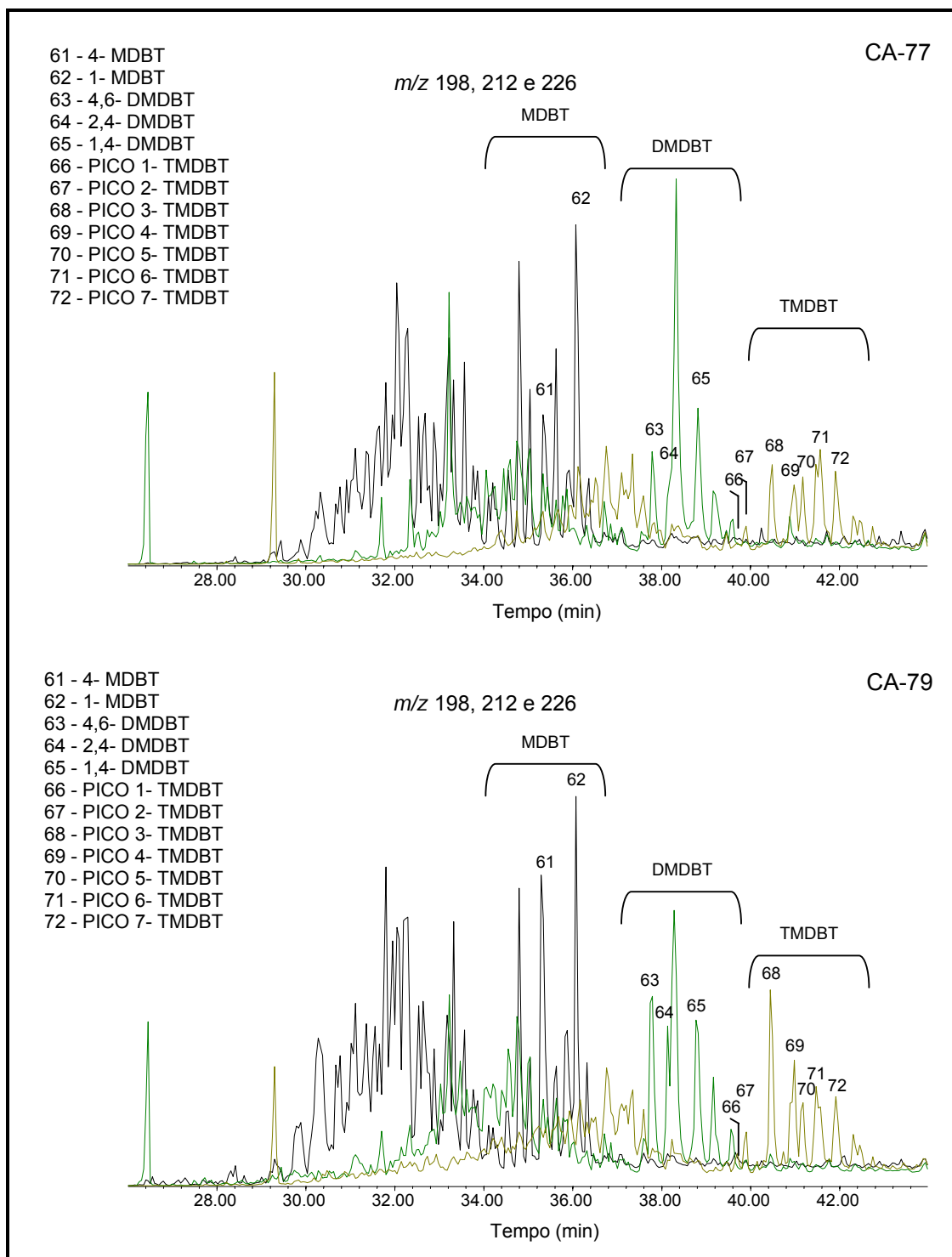


Figura V 2: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras CA-77 BA e CA-79.

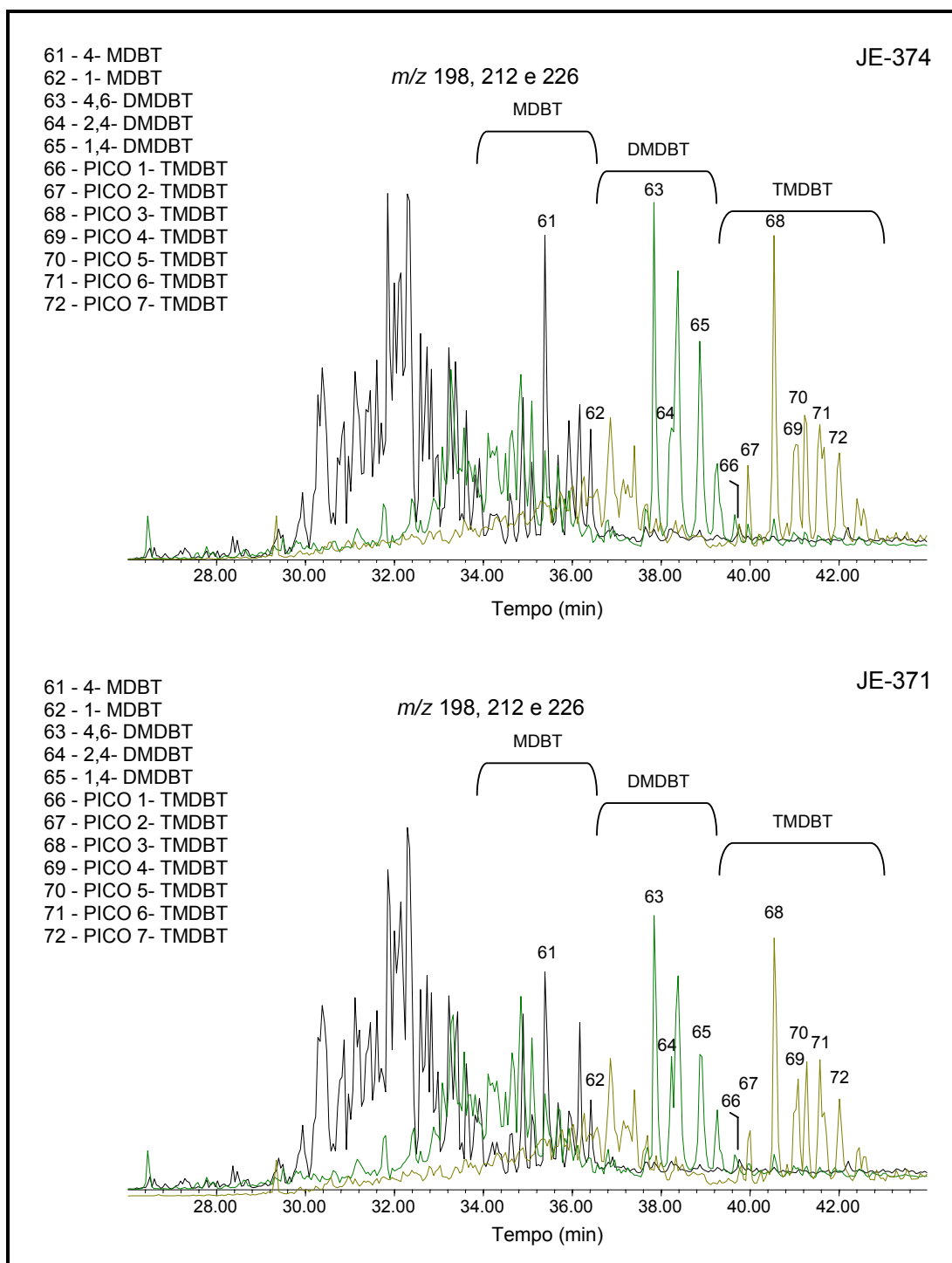


Figura V 3: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras JE-374 e JE-371.

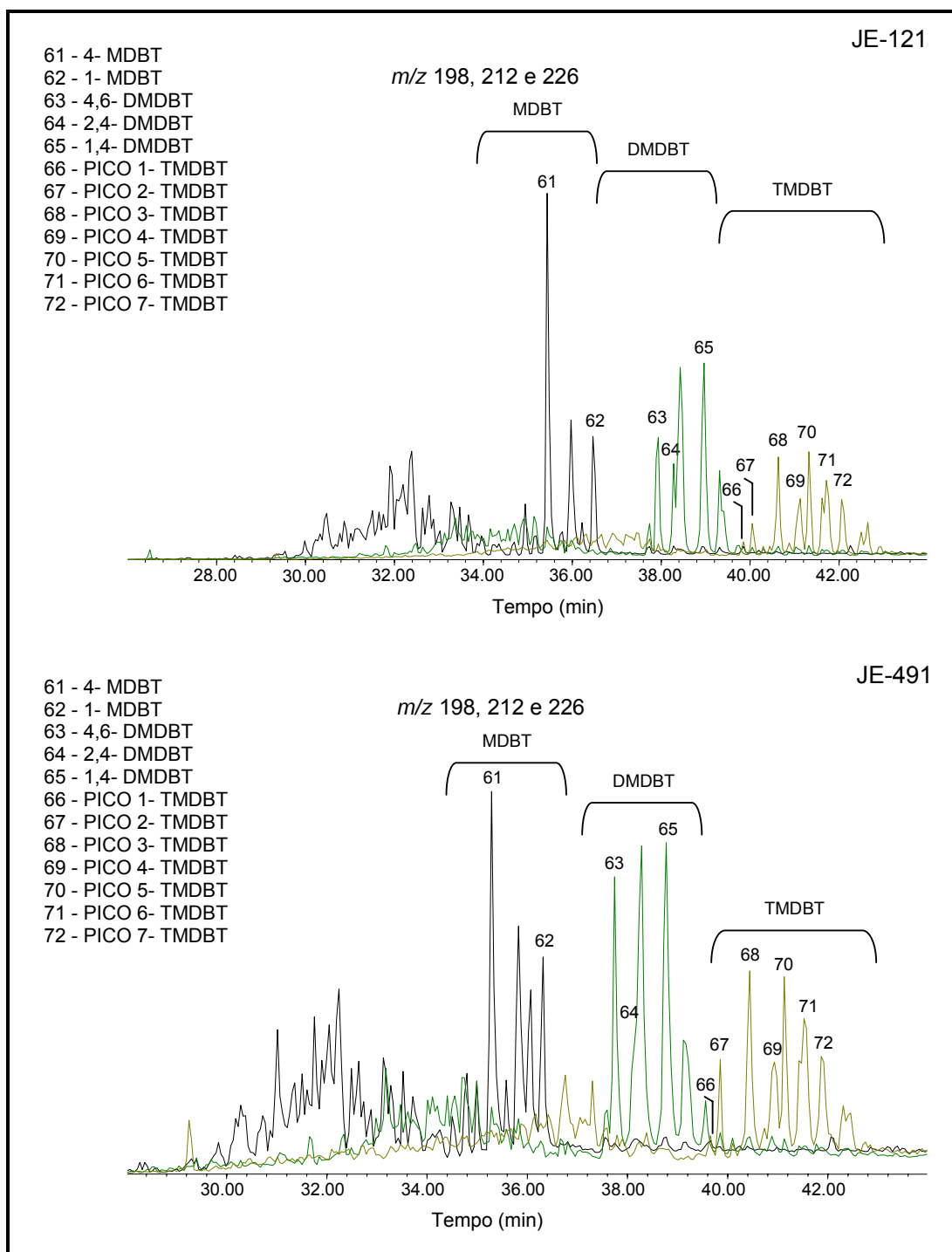


Figura V 4: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras JE-121 e JE-491.

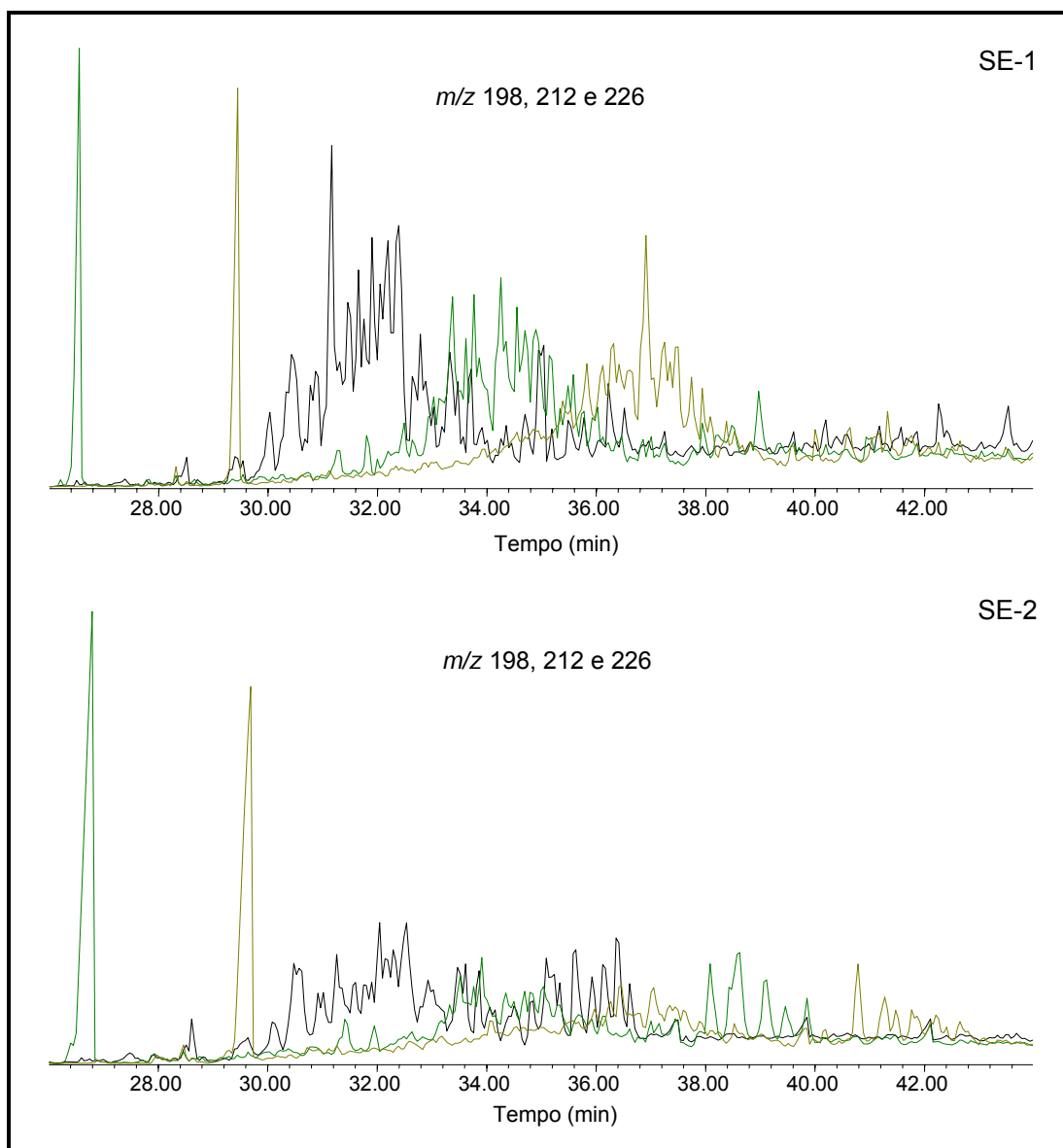


Figura V 5: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras SE-1 e SE-2.

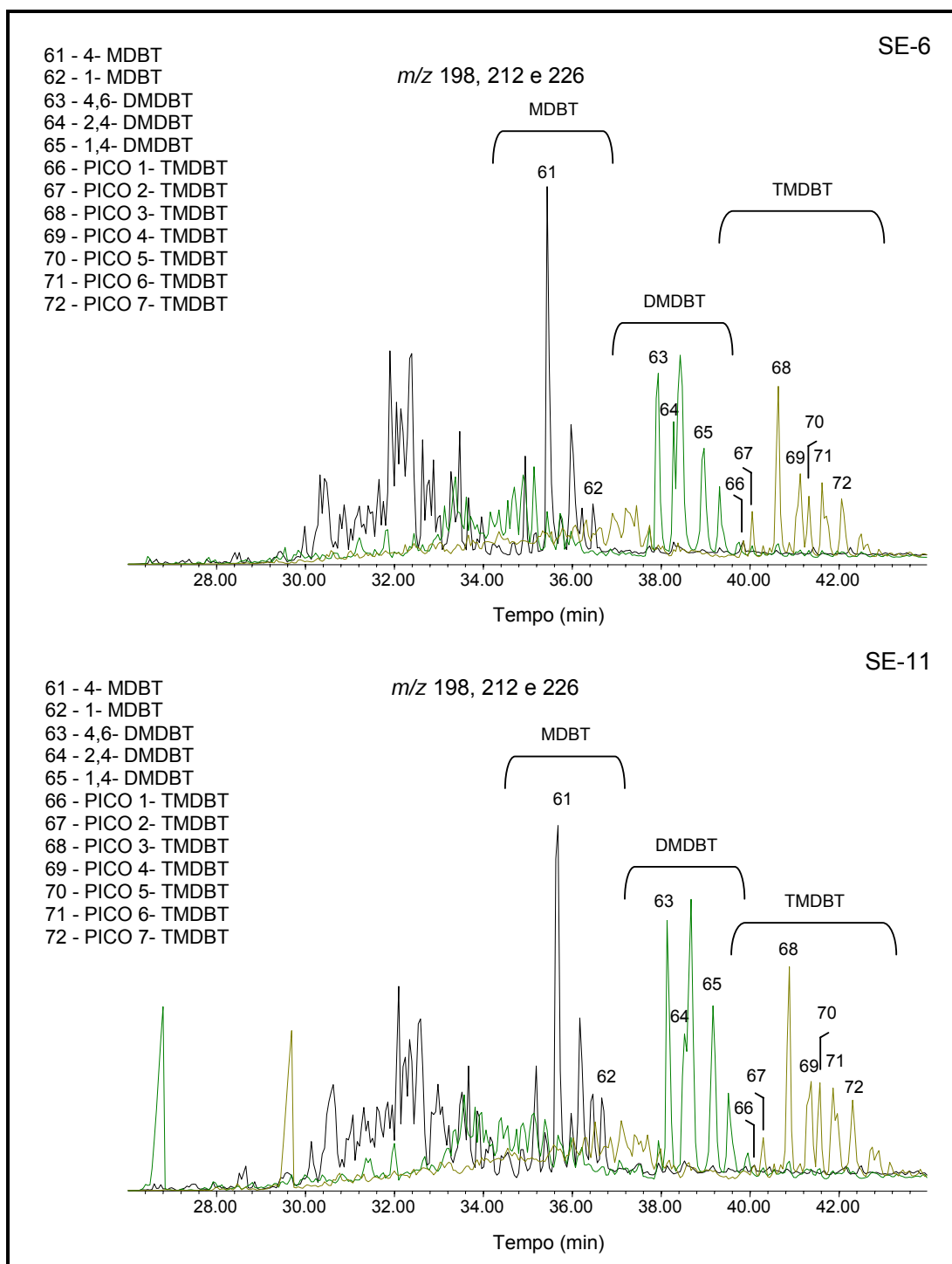


Figura V 6: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras SE-6 e SE-11.

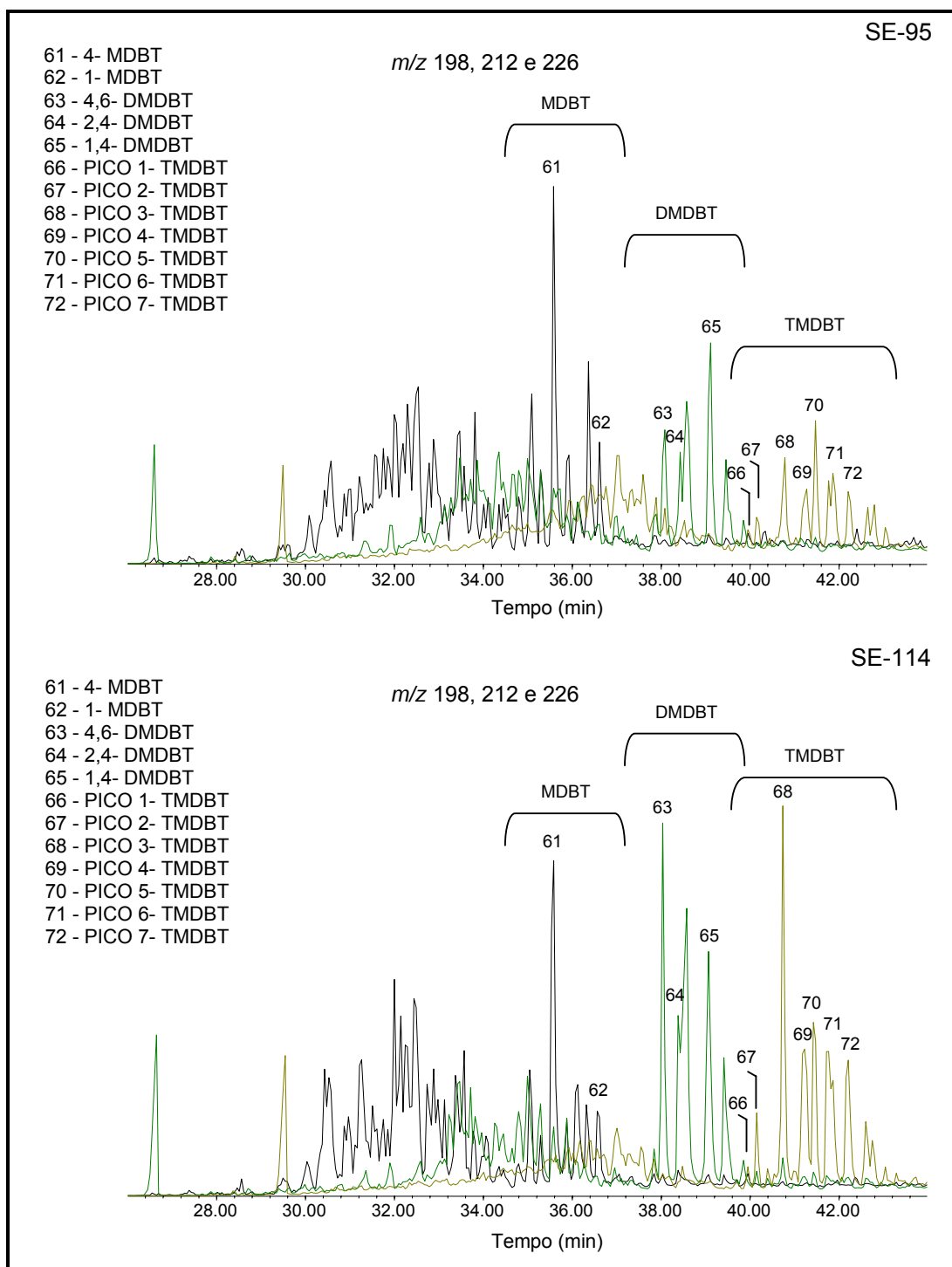


Figura V 7: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras SE-95 e SE-114.

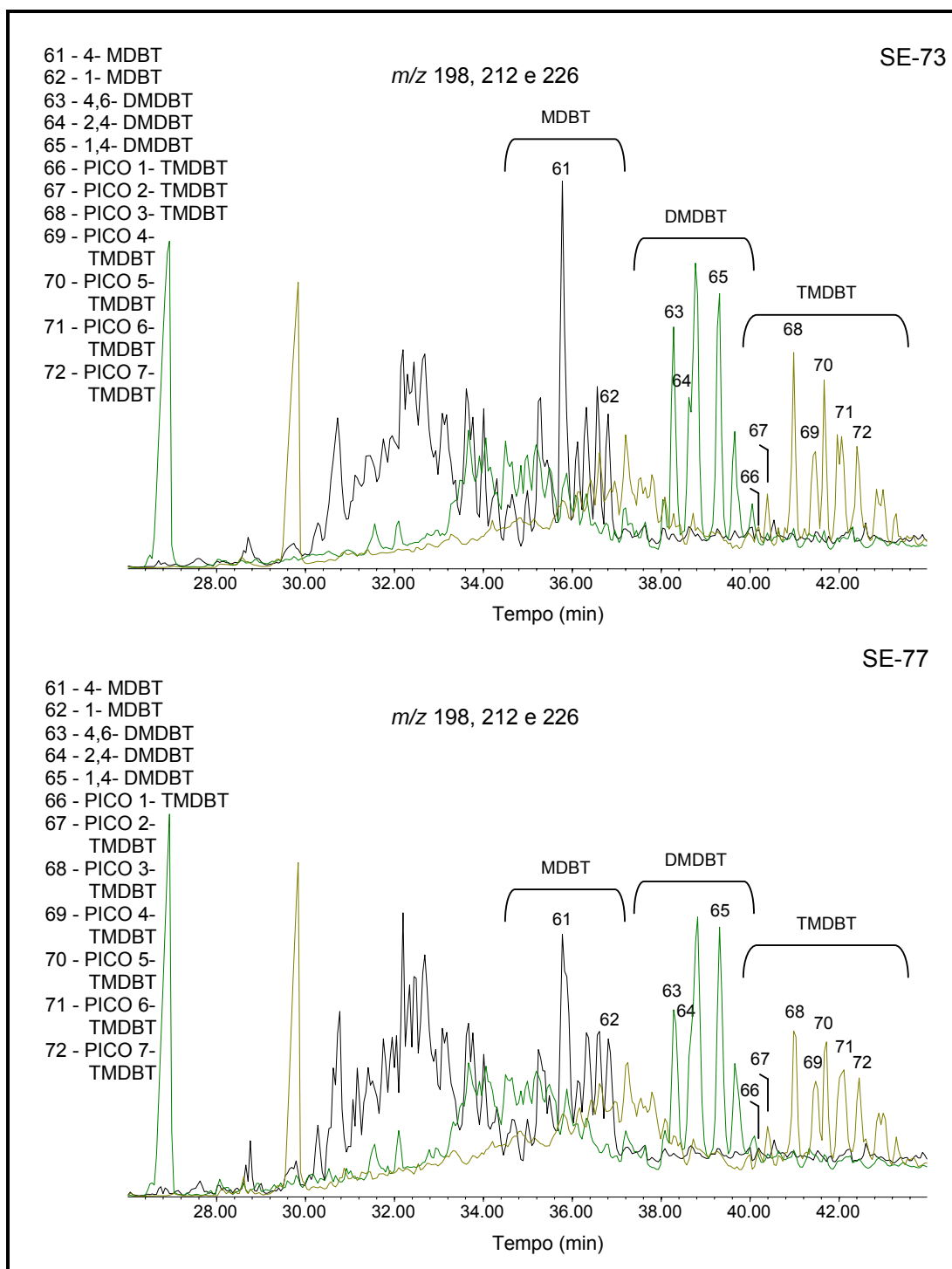


Figura V 8: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras SE-73 e SE-77.

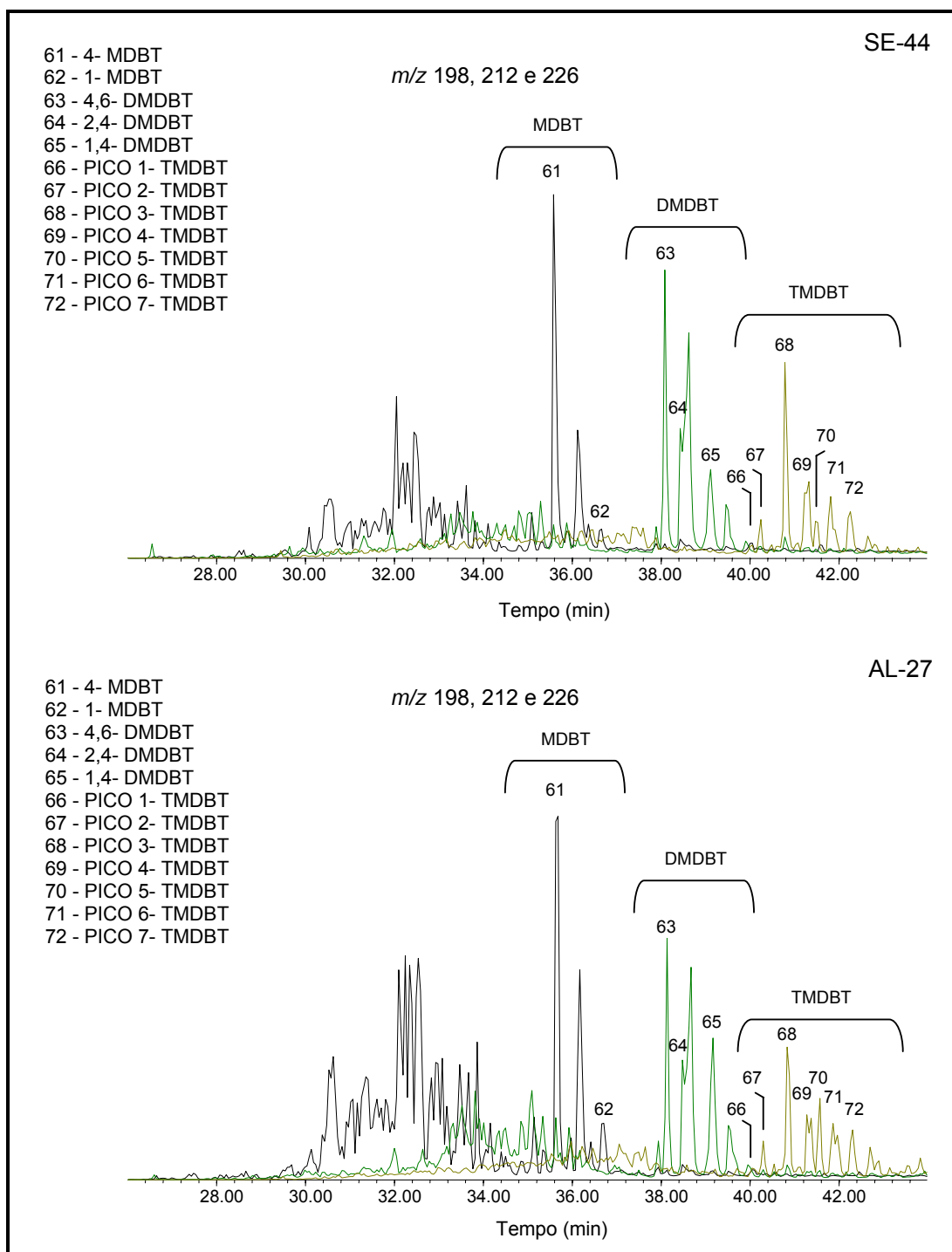


Figura V 9: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras SE-44 e AL-27.

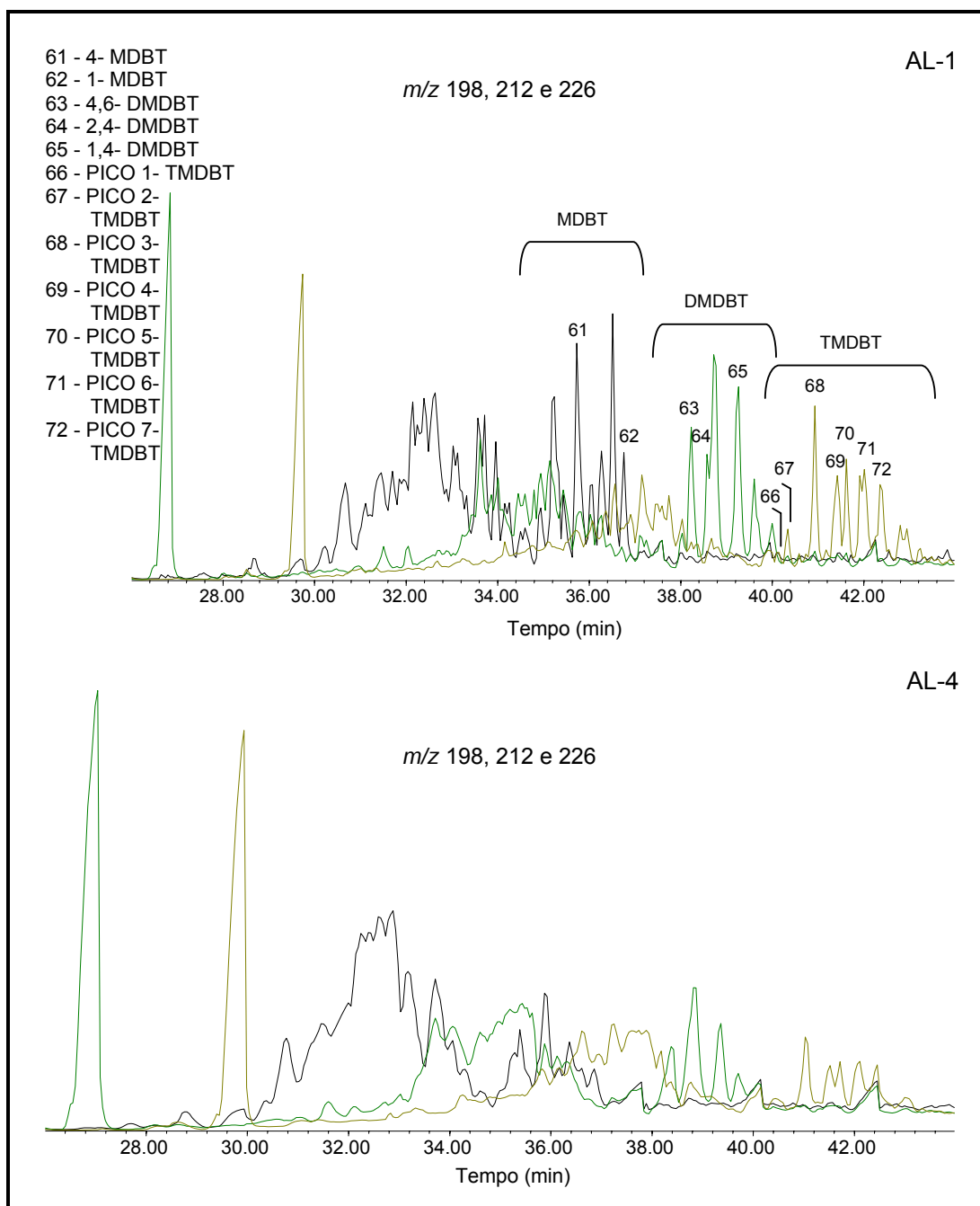


Figura V 10: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras AL-1 e AL-4.

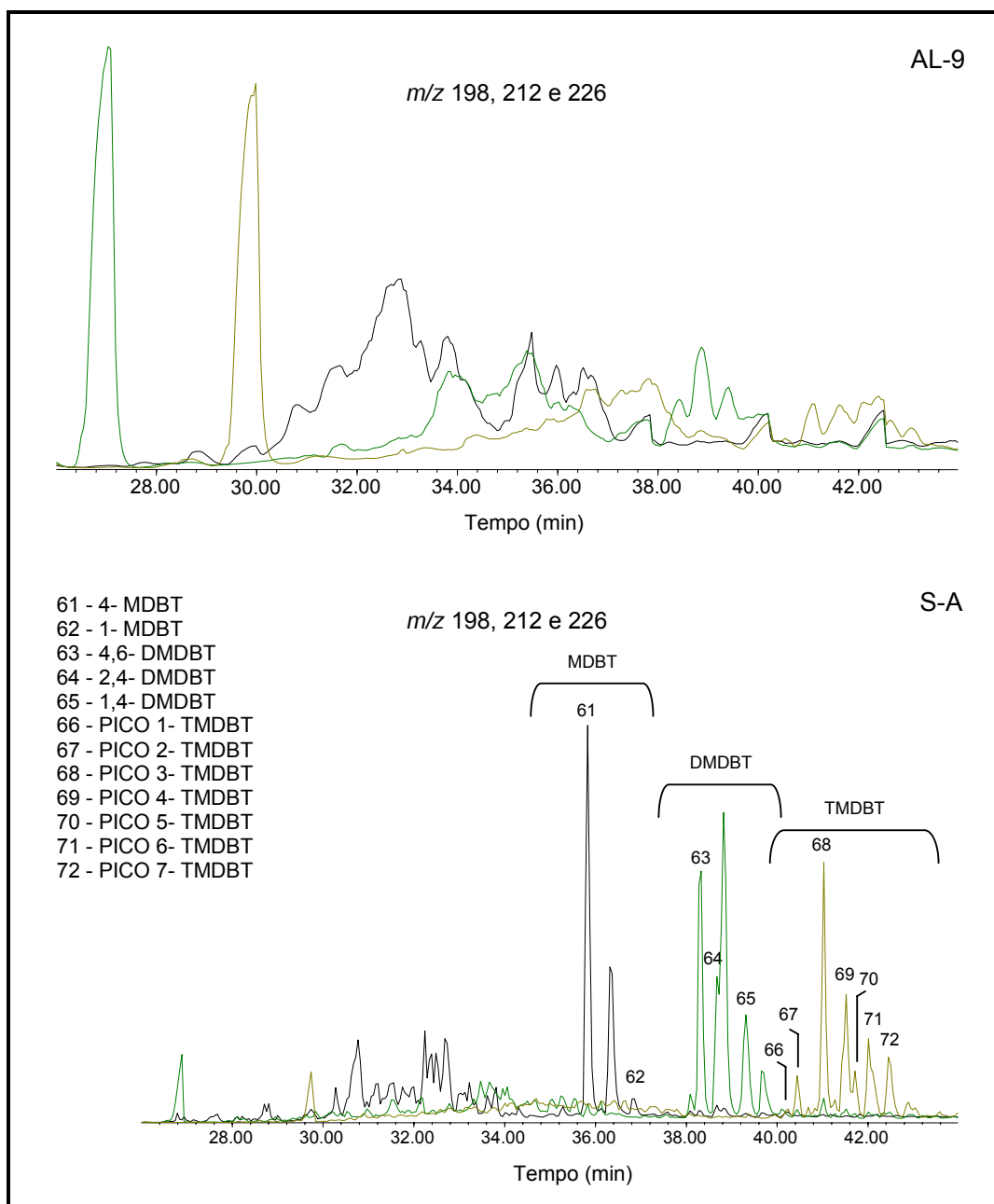


Figura V 11: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras AL-9 e S-A.

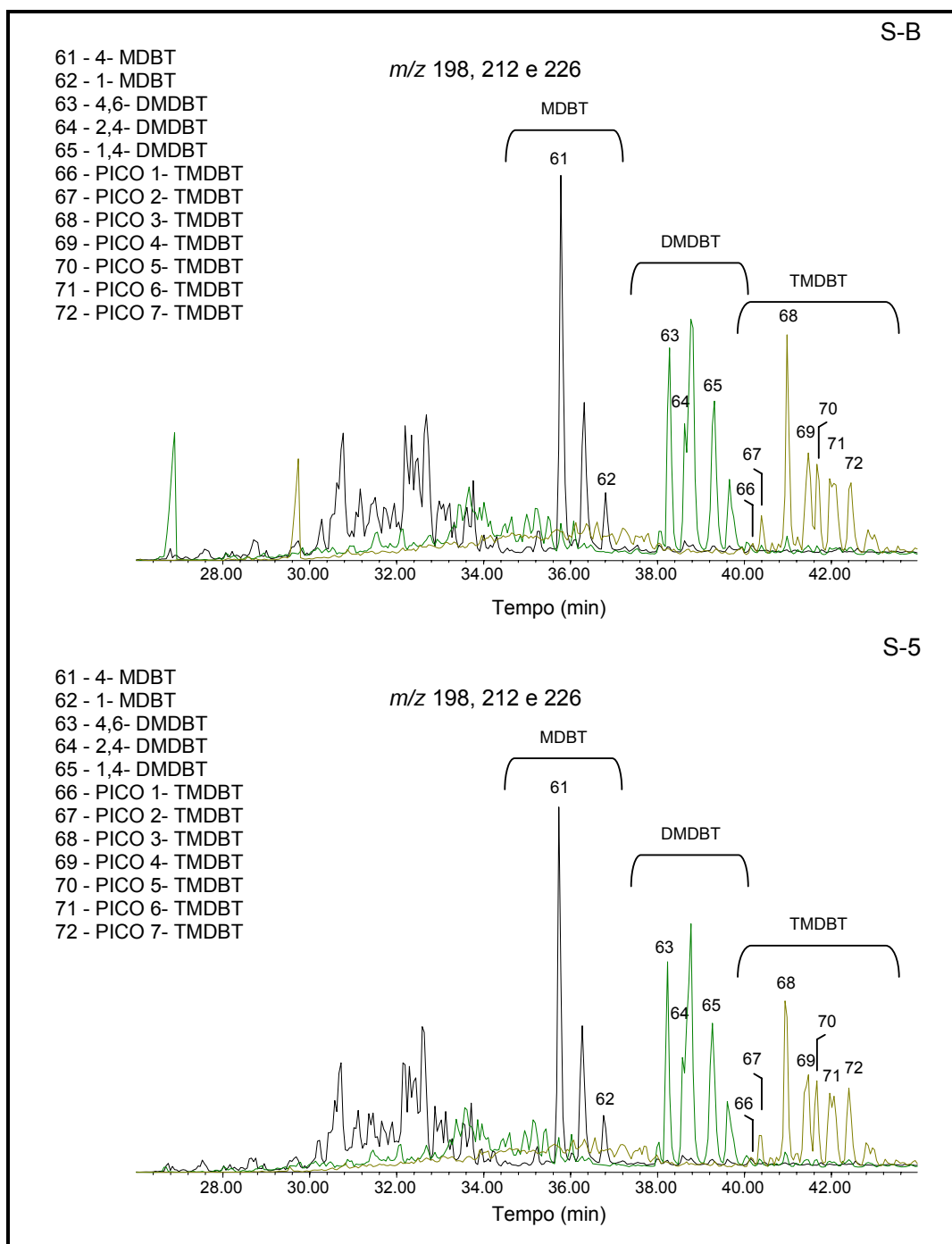


Figura V 12: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198, 212 e 226 das amostras S-B e S-5.

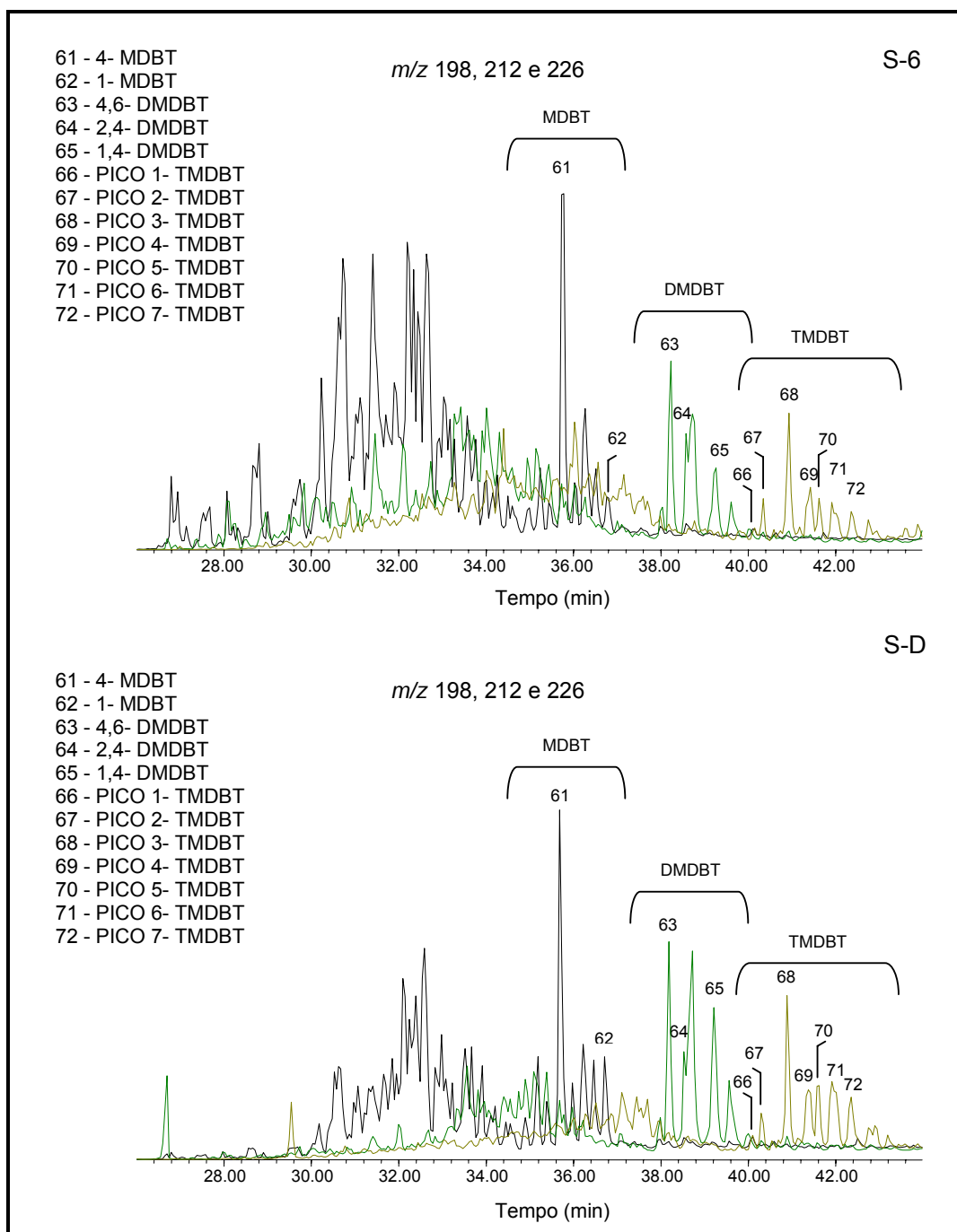


Figura V 13: Cromatograma de massas superpostos dos íons *m/z* 198, 212 e 226 das amostras S-6 e S-D.