

Universidade Federal do Rio de Janeiro

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS ACUMULADOS
NA BACIA DE CAMPOS**

Samantha Ribeiro Campos da Silva

2011



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS ACUMULADOS NA BACIA DE
CAMPOS

Samantha Ribeiro Campos da Silva

Dissertação de Mestrado submetida ao programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Orientador Externo:

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro

Rio de Janeiro

Junho/2011

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS ACUMULADOS NA BACIA DE CAMPOS

Samantha Ribeiro Campos da Silva

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Orientador Externo: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro

Dissertação de Mestrado submetida ao programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências (Geologia).

Aprovada por:

PRESIDENTE: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho, IGEO/UFRJ

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, LABPETRO/UFES

Profa. Dra. Cicera Neysi, DEGEL/IGEO/UFRJ

Dra. Tais Freitas da Silva, LAFO/DEGEL/UFRJ

Dra. Regina Binotto, CENPES/PETROBRAS

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, Samantha Ribeiro Campos da.

Caracterização Geoquímica de óleos acumulados da Bacia de Campos [Rio de Janeiro] 2011.

xiv, 131 p. (Instituto de Geociências – UFRJ, Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2011).

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, realizada no Instituto de Geociências.

1. Geoquímica Orgânica
2. Biomarcadores
3. Campo de Jubarte
4. Biodegradação.

I - IG/UFRJ

II -Título (série)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelas bênçãos concedidas, e por selecionar as pessoas com que cruzei em meu caminho.

À minha família, que mesmo à distância, se manteve ao meu lado. Especialmente aos meus pais, que sempre acreditaram naquilo em que eu acreditava.

Aos meus amigos do Espírito Santo, por entenderem a minha ausência e por todos os momentos juntos.

Ao meu orientador, Dr. João Graciano, por ter me aceitado como aluna de pós e confiança.

Ao meu orientador externo, Dr. Eustáquio Vinícius, por ter me concedido gentilmente as amostras de óleo e por ter se prontificado em me ajudar em qualquer circunstância.

À PETROBRAS, de onde as amostras são oriundas, e sem esse auxílio na concessão destas, não haveria possibilidade de trabalho.

Aos amigos que fiz em minha estada no CENPES, principalmente aos técnicos do laboratório de cromatografia líquida, Rosiane e Gilberto, que me receberam com tanto carinho e ficaram em minhas boas recordações. Agradeço a todos os técnicos dos demais laboratórios nos quais passei e fui muito bem recepcionada.

À minha família que mora no Rio de Janeiro, por terem me recebido bem e me proporcionaram alegrias.

Aos amigos que fiz no LAFO, por todos os bons momentos, fica a imensa saudade. Especialmente à Dra Taís Freitas, por se prontificar em me ajudar.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Em especial, ao meu noivo, Paulo Roberto. Pelos mesmos objetivos, pelo amor incondicional e por todos os cuidados. Por ter me ajudado a me transformar em uma pessoa melhor nesses quatro anos de relação. Por ser meu químico, matemático e estatístico particular.

*“Mas esforçai-vos, e não desfaleçam as vossas mãos,
porque a vossa obra tem uma recompensa.”*

II Crônicas 15:7

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE ÓLEOS ACUMULADOS NA BACIA DE CAMPOS

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Orientador Externo: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Geologia).

A fim de se identificar possíveis correlações entre diferentes poços do campo de Jubarte, foram investigados parâmetros geoquímicos de óleos, em particular os biomarcadores, que após caracterização geoquímica foram utilizados como ferramenta de avaliação do grau de maturação, origem e biodegradação de diversos petróleos. Foram analisadas 25 amostras de óleo *in natura* de 5 poços produtores do campo de Jubarte, localizado na Bacia de Campos. Foram realizadas análises de cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas visando caracterizar a composição dos biomarcadores. Um estudo exploratório com 18 variáveis de caracterização foi realizado a partir da Análise de Componentes Principais a fim de verificar possíveis tendências e correlações entre as amostras e as variáveis utilizadas. Os resultados indicam haver diferença no nível de biodegradação entre os poços estudados e todos os óleos apresentam níveis significativos de biodegradação, o que dificulta a interpretação dos resultados quanto ao grau de origem e maturação. A correlação óleo/óleo permitiu estabelecer um paralelo entre óleos, sugerindo uma rocha geradora comum aos 5 poços produtores em estudo.

Palavras-chave: Geoquímica Orgânica, Biomarcadores, Campo de Jubarte, Bacia de Campos, Biodegradação.

ABSTRACT

Geochemical characterization of oils accumulated in the Campos Basin

Orientador: Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho

Orientador Externo: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro

Abstract da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Geologia).

In order to identify possible correlations among different oil field over Jubart area, geochemical parameters were investigated oils, in particular biomarkers, which after geochemical characterization were used as a tool for evaluating the thermal maturity, origin and biodegradation of various petroleum. Were analyzed 25 samples of fresh oil from five wells producing from the Jubarte field, located in the Campos Basin. Were analyzed with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry to characterize the composition of biomarkers. An exploratory study with 18 descriptive variables was performed using the Principal Component Analysis to identify possible trends and correlations between samples and the variables used. The results indicate no difference in the level of biodegradation between the wells studied and all oils have significant amounts of biodegradation, which affected the interpretation of the results of origin and maturation. The correlation between oil/oil to establish a parallel between oil, suggesting a common source rock for five producing wells in the study.

Keywords: Organic Geochemistry, Biomarkers, Jubarte Field, Campos Basin, Biodegradation.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Gerais	2
1.2.2 Específicos	2
1.3 Apresentação do Trabalho	2
CAPÍTULO II	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Área de Estudo	3
2.2 Petróleo	4
2.2.1 Composição Química da Biomassa, formação, migração e acumulação do petróleo	5
2.2.2 Alteração do Petróleo (Biodegradação)	8
2.3 Geoquímica Orgânica Molecular	10
2.3.1 Significado de Fósseis Geoquímicos	11
2.3.2 Fósseis Geoquímicos como Indicadores de Ambientes Geológicos	12
2.3.3 Fósseis Geoquímicos como Indicadores da Maturação Térmica	13
2.4 Hidrocarbonetos Acíclicos	14
2.4.1 <i>n</i> -alcanos	14
2.4.2 Isoprenóides	15

2.4.3	Hidrocarbonetos Cíclicos	16
2.5	Terpanos	17
2.5.1	Terpanos Tricíclicos	17
2.5.2	Terpanos Tetracíclicos	18
2.5.3	Terpanos Pentacíclicos	19
2.6	Esteranos	22
2.7	Parâmetros de correlação	23
2.8	Análise Estatística	24
2.8.1	Análise Estatística	24
2.8.2	Análise Multivariada	24
CAPÍTULO III		26
3.	EXPERIMENTAL	26
3.1	Amostras	26
3.2	Vidrarias e Reagentes	28
3.3	Adição de Padrão Interno	28
3.4	Técnicas Analíticas	28
3.4.1	Cromatografia Líquida de média pressão (MPLC- Medium Pressure Liquid Chromatography)	29
3.4.2	Cromatografia Líquida	31
3.4.3	Cromatografia Gasosa	31
3.4.3.1	Análise do óleo Total (<i>Whole Oil</i>) – Procedimento para o primeiro Grupo (amostras J-1 a J-15)	32
3.4.3.2	Análise dos Hidrocarbonetos Saturados	32
3.5	Análise Estatística	35
CAPÍTULO IV		36
4.	RESULTADO E DISCUSSÃO	36
4.1	Perfil cromatográfico dos óleos estudados	36
4.1.1	Cromatografia Gasosa	36
4.1.2	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas para Análise de Biomarcadores	39

4.2	Caracterização dos parâmetros geoquímicos a partir da análise dos biomarcadores	42
4.2.1	Parâmetros de Biodegradação	42
4.2.1.1	Análise Multivariada	46
4.2.1.2	Análise do índice de Biodegradação	51
4.2.2	Análise de Ambiente Depositional	63
4.2.3	Análise de Maturação Térmica	73
	CAPÍTULO V	81
5.	CONCLUSÕES	81
	CAPÍTULO VI	83
6.	REFERÊNCIAS	83
7.	ANEXOS	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Localização do Campo de Jubarte, na Bacia de Campos (modificado de Grassi <i>et al.</i> , 2004).	3
Figura 2.2	Localização do Campo de Jubarte, mostrando a distribuição dos poços de petróleo (Fonte: hppt://maps.bdep.gov.br/website/maps/viewer.htm).	4
Figura 2.3	Transformação da matéria orgânica na natureza (modificado de Hunt, 1995).	7
Figura 2.4	Efeitos a biodegradação sobre a composição dos óleos (modificado de Peters e Moldowan, 1993).	10
Figura 2.5	Estrutura molecular do <i>n</i> -alcano (C ₁₄ H ₃₀) e seu respectivo íon característico (<i>m/z</i> 85).	15
Figura 2.6	Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol (Peters <i>et al.</i> , 2005).	15
Figura 2.7	Estruturas dos isoprenóides pristano (A) e fitano (B).	16
Figura 2.8	Estrutura dos terpanos tricíclicos.	18
Figura 2.9	Estrutura do poliprenóide tetracíclico C30.	19
Figura 2.10	Estrutura do 17 α (H), 21 β (H)-hopano (H30).	20
Figura 2.11	Estrutura dos compostos 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts) (A) e 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) (B).	21
Figura 2.12	Estrutura do gamacerano.	22
Figura 2.13	Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos, adaptado do original de Huang e Meinschein (1979) (Waples e Machihara, 1991).	23
Figura 3.1	Esquema ilustrativo da seqüência de análises para as amostras de óleos selecionados.	27
Figura 3.2	Cromatógrafo Knauer de Cromatografia Líquida de média pressão (MPLC).	30
Figura 4.1	Cromatograma do óleo total (<i>whole oil</i>) para as amostras J-1(A), J-2 (B), J-3(C), J-4(D), J-5(E), representativo aos poços: JA, JC, JB, JD e JE respectivamente.	38
Figura 4.2 (A)	Cromatogramas de massas íon <i>m/z</i> 85 (A); 191 (B) para a amostra J-1.	40
Figura 4.2 (B)	Cromatogramas de massas íon <i>m/z</i> 177 (C), 217 (D), 218 (E) para a amostra J-1.	41
Figura 4.3	Cromatogramas de massas do íon <i>m/z</i> 85 para as amostras J-1(A), J-2 (B), J-3(C), J-4(D), J-5(E), representativo de cada poço (JA, JC, JB, JD, JE, respectivamente), mostrando a distribuição alterada das <i>n</i> -parafinas.	43
Figura 4.4	Cromatograma de massas <i>m/z</i> 177 (A), 191 (B), e 217 (C), respectivamente, do óleo J-1.	45
Figura 4.5	Gráfico dos <i>scores</i> para as 18 razões.	46
Figura 4.6	Gráfico dos <i>loadings</i> para as 18 razões analisadas.	47
Figura 4.7	Gráfico da Regressão Linear múltipla para variável NOR25H/H30.	49
Figura 4.8	Gráfico dos resíduos da RLM para variável NOR25H/H30.	49

Figura 4.9	Dendograma das 15 amostras analisadas no CENPES-PETROBRAS utilizando os scores das 6 primeiras componentes principais pelo método de agrupamento <i>ward</i> com distância euclidiana.	50
Figura 4.10	Gráfico dos resultados amostrais e média das 15 amostras analisadas no CENPES para variável NOR25H/H30.	51
Figura 4.11	Gráfico de resultados do valor-F calculado pela ANOVA para cada variável estudada ao nível de significância de 5%.	53
Figura 4.12	Correlação entre o parâmetro indicador de origem PRI/FIT (A), PRI/ <i>n</i> C ₁₇ (B), FIT/ <i>n</i> C ₁₈ (C); e o parâmetro indicador de biodegradação 25-Norhop/H30 (<i>m/z</i> 191) para os óleos em estudo.	55
Figura 4.13	Correlação entre o parâmetro indicador de origem GAM/H30, Tr26/Tr25; TPP/DIA e o parâmetro indicador de biodegradação 25-Norhop/H30 (<i>m/z</i> 191) para os óleos em estudo.	56
Figura 4.14	Correlação entre o parâmetro indicador de maturação S/(S+R)C29 $\alpha\alpha$ (<i>m/z</i> 217) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (<i>m/z</i> 191) para as amostras em estudo.	58
Figura 4.15	Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de maturação $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C29 (<i>m/z</i> 217) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (<i>m/z</i> 191) para as amostras de óleo em estudo.	59
Figura 4.16	Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de maturação S/(S+R) H32 (<i>m/z</i> 191) e o parâmetro indicador de biodegradação 25-NH/17 α -hop (<i>m/z</i> 191) para as amostras em estudo.	60
Figura 4.17	Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de origem Ts/(Ts+Tm) (<i>m/z</i> 191) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (<i>m/z</i> 191) para os óleos em estudo.	61
Figura 4.18	Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de maturação DIA/Est (<i>m/z</i> 217) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (<i>m/z</i> 191) para as amostras de óleo em estudo.	62
Figura 4.19	Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de maturação Tric/H30 (<i>m/z</i> 191) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (<i>m/z</i> 191) para as amostras de óleo em estudo.	63
Figura 4.20	Diagrama ternário da % C27 $\alpha\beta\beta$, % C28 $\alpha\beta\beta$ e % C29 $\alpha\beta\beta$ esteranos (<i>m/z</i> 217).	67
Figura 4.21	Correlação entre o parâmetros de origem PRI/FIT (<i>m/z</i> 85) e H35/H34 (<i>m/z</i> 191) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.	68
Figura 4.22	Correlação entre o parâmetro de origem PRI/FIT (<i>m/z</i> 85) e Hop/Est (<i>m/z</i> 191 e 217) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.	69
Figura 4.23	Correlação entre o parâmetro de origem Hop/Est (<i>m/z</i> 191 e 217) e TPP/DIA (<i>m/z</i> 259) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.	70
Figura 4.24	Correlação entre o parâmetro de origem GAM/H30 (<i>m/z</i> 191) e TPP/DIA (<i>m/z</i> 259) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.	71
Figura 4.25	Correlação entre o parâmetro de origem TPP/DIA (<i>m/z</i> 259) e C27/C29 $\alpha\beta\beta$ (20S + 20R) (<i>m/z</i> 218) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.	72
Figura 4.26	Correlação entre os parâmetros de maturação térmica $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C29 (<i>m/z</i> 217) e 20S/(20S+20R) C29 $\alpha\alpha\alpha$ (<i>m/z</i> 217) baseados na isomerização de centros assimétricos do C29 esterano para os óleos em estudo.	75

Figura 4.27	Cromatogramas de massas m/z 217 das amostras dos óleos J-1(A), J-2 (B), J-3(C), J-4(D), J-5(E), representativo de cada poço (JA, JB, JC, JD, JE), mostrando sua repetibilidade e maturação.	76
Figura 4.28	Correlação das razões indicadoras de maturação térmica $20S/(20S+20R)$ (C29) $\alpha\alpha$ (m/z 217) e $Ts/(Ts+Tm)$ (m/z 191) para os óleos em estudo.	78
Figura 4.29	Correlação das razões indicadoras de maturação térmica $20S/(20S+20R)$ (C29) $\alpha\alpha$ (m/z 217) e $S/(S+R)$ H32 (m/z 191) para os óleos em estudo.	79
Figura 4.30	Correlação das razões indicadoras de maturação térmica Tric/Hop (m/z 191) e $20S/(20S+20R)$ (C29) $\alpha\alpha$ (m/z 217) para os óleos em estudo.	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Identificação das amostras com seus respectivos poços produtores.	26
Tabela 4.1	Razões de biomarcadores dos óleos estudados para os parâmetros de biodegradação por poço produtor e suas respectivas médias.	37
Tabela 4.2	Parâmetros geoquímicos utilizados no trabalho.	46
Tabela 4.3	ANOVA das 15 amostras analisadas no CENPES-PETROBRAS para variável NOR25H/H30.	52
Tabela 4.4	Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e origem.	54
Tabela 4.5	Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e maturação.	57
Tabela 4.6	Parâmetros de biomarcadores indicativos de ambientes deposicionais.	64
Tabela 4.7	Comparação dos parâmetros de biomarcadores para o ambiente Lacustre Salino de acordo com Mello <i>et al.</i> (1988a, b) e as amostras estudadas.	65
Tabela 4.8	Razões de biomarcadores dos óleos estudados para os parâmetros de origem.	68
Tabela 4.9	Valores dos parâmetros de biomarcadores estudados na maturação térmica para os óleos estudados.	73
Tabela 4.10	Razões de biomarcadores dos óleos estudados para os parâmetros de maturação.	77

1.1 MOTIVAÇÃO

A Bacia de Campos possui uma área de aproximadamente 100.000 km², sendo a mais petrolífera bacia da margem continental brasileira. Seus principais reservatórios são depósitos arenosos de água profunda do Cretáceo e Terciário.

O campo de Jubarte é uma das mais recentes descobertas da bacia de Campos e possui reservas de 600 milhões de barris de óleos pesados em reservatórios arenosos Maastrichtianos de águas profundas (Bezerra *et al.*, 2004). Situado na porção norte da Bacia de Campos, a cerca de 77 quilômetros do litoral, já em águas do Estado do Espírito Santo, foi descoberto em janeiro de 2001 e teve sua importância confirmada em agosto de 2002.

Para uma melhor compreensão do processo de formação do Campo de Jubarte, utilizaram-se ferramentas geoquímicas, mais especificamente caracterização geoquímica dos óleos acumulados e suas correlações com possíveis rochas geradoras da bacia, verificando a existência de compartimentação nos reservatórios através desses óleos. Os resultados podem facilitar o estudo destas e de outras ocorrências de petróleo que possam ser descobertas nessa localidade.

Este trabalho analisa e discute a composição de óleos de poços produtores do campo de Jubarte, focando a composição química da fração dos hidrocarbonetos saturados.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 GERAIS

O objetivo deste estudo é caracterizar e correlacionar geoquimicamente 25 amostras de óleos provenientes de 5 poços do Campo de Jubarte, utilizando parâmetros geoquímicos obtidos através de análises de biomarcadores.

1.2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar as frações dos hidrocarbonetos saturados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) e por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC);
- Estudar o perfil geoquímico dos biomarcadores para determinação de origem, nível de maturação e estágio de biodegradação para óleos de diferentes poços do campo de Jubarte;
- Verificar possíveis correlações entre os óleos estudados, utilizando ferramentas quimiométricas;
- Analisar o comportamento dos parâmetros de biomarcadores.

1.3 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho segue disposto em sete capítulos, sendo o primeiro a introdução do trabalho, onde é focado a motivação e o objetivo do trabalho, seguido pelo capítulo dois, que é uma breve revisão bibliográfica da área em estudo, formação do petróleo, fósseis geoquímicos e análise estatística. Em seguida vem o terceiro capítulo, onde é apresentada a parte experimental, com descrição das amostras coletadas e os poços, bem como os materiais utilizados. No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussões. O quinto capítulo é pertinente às conclusões do trabalho. No sexto capítulo são apresentadas as referências bibliográficas do estudo e no sétimo capítulo seguem os anexos do trabalho.

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁREA DE ESTUDO

As amostras selecionadas para o presente estudo são provenientes de 5 poços do Campo de Jubarte, (Figura 2.2) localizado na Bacia de Campos (Figura 2.1). Dentre as bacias da margem continental brasileira, a Bacia de Campos é a maior produtora de petróleo, detentora de aproximadamente 80% da produção nacional e onde a questão da biodegradação e das misturas de óleos é bastante acentuada (Guardado *et al.*, 1997).



Figura 2.1. Localização do Campo de Jubarte, na Bacia de Campos (modificado de Grassi *et al.*, 2004).

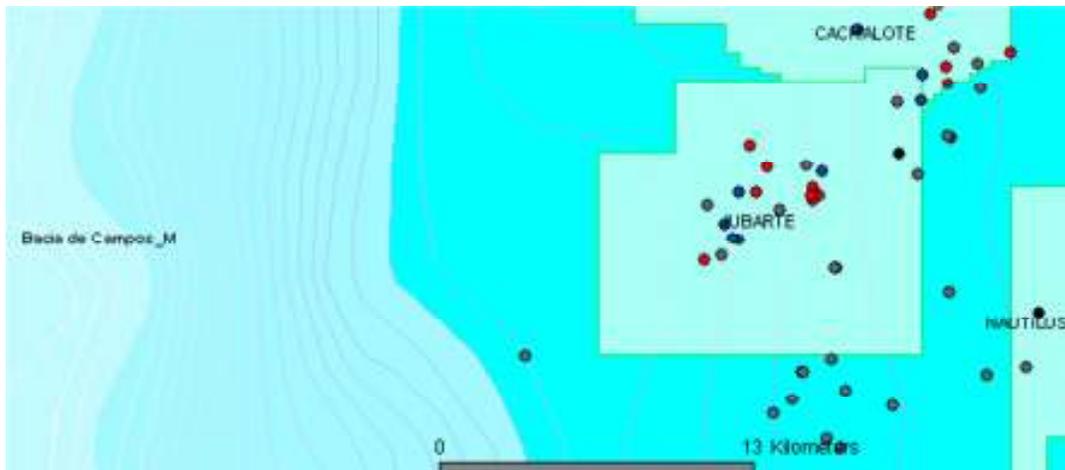


Figura 2.2. Localização do Campo de Jubarte, mostrando a distribuição dos poços de petróleo (Fonte: [hppt://maps.bdep.gov.br/website/maps/viewer.htm](http://maps.bdep.gov.br/website/maps/viewer.htm)).

O campo de Jubarte é uma das mais recentes descobertas da bacia de Campos e possui reservas de 600 milhões de barris de óleos pesados em reservatórios arenosos Maastrichtianos de água profunda (Bezerra *et al.*, 2004). Está localizado na parte norte da Bacia de Campos, a 77 km da costa litoral do Estado do Espírito Santo, em lâmina d'água cerca de 1250m, onde o reservatório é uma sucessão de 350m de espessura do Maastrichtiano. No intervalo principal dos reservatórios do campo, cerca de 350m de sedimentos foram depositados em aproximadamente um milhão de anos, com uma alta razão areia/lama, impedindo correlações bioestratigráficas detalhadas.

2.2 PETRÓLEO

O processo natural de formação do petróleo pode ser resumido como uma função do incremento das condições de soterramento da matéria orgânica e formação das rochas geradoras, onde ocorrem variações na abundância e composição dos hidrocarbonetos gerados (Schneider *et al.*, 1974).

De acordo com a teoria mais disseminada, petróleo é uma mistura complexa de várias substâncias de diversas classes. As várias classes podem ser divididas em quatro frações principais: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. As resinas e os asfaltenos são moléculas de natureza polar, também chamados de compostos NOS (nitrogênio, oxigênio e enxofre), enquanto que os hidrocarbonetos saturados e aromáticos são moléculas de natureza apolar (Aquino Neto & Nunes, 2003).

2.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA, FORMAÇÃO, MIGRAÇÃO E ACUMULAÇÃO DO PETRÓLEO

A matéria orgânica sedimentar é derivada da matéria orgânica viva e dos produtos de seu metabolismo. O tipo de matéria orgânica depositada e incorporada aos sedimentos depende fortemente da associação natural de vários grupos de organismos nas diferentes províncias faciológicas. Todos os organismos são basicamente compostos dos mesmos constituintes químicos, sendo estes: carboidratos, proteínas, lignina, lipídios e celulose. (Tissot & Welte, 1984).

A transformação físico-química da matéria orgânica durante a história geológica das bacias sedimentares não pode ser considerada como um processo isolado. Tal transformação é controlada pelos mesmos fatores que determinam as variações de composição da fração mineral (fase inorgânica sólida) e da água intersticial presente nos sedimentos.

A partir do soterramento, a matéria orgânica em rochas sedimentares sofre numerosas mudanças composicionais, que são impostas inicialmente pela atividade biológica, seguida pela ação da temperatura e pressão. Esta série contínua de processos é denominada de maturação térmica e está dividida em três estágios consecutivos: diagênese, catagênese e metagênese (Durand, 1980). Estes três estágios consecutivos de alteração atuam no ciclo do carbono e causam, irreversivelmente, mudanças progressivas na composição da matéria orgânica sedimentar. Cada estágio é caracterizado por diferentes tipos de processos químicos, contudo os limites entre estágios adjacentes são gradacionais.

A Diagênese é um processo através do qual o sistema tende a se aproximar do equilíbrio dentro de condições de baixa profundidade de soterramento onde o sedimento normalmente torna-se consolidado. Durante a diagênese inicial, um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana, a qual é mais elevada na interface água-sedimento e a baixas profundidades de soterramento, onde micro-organismos e sistemas de enzimas associados degradam parcialmente os biopolímeros em unidades orgânicas menores (Huc, 1988).

A deposição consecutiva de sedimentos resulta no soterramento de camadas a uma profundidade que alcança alguns quilômetros de soterramento na subsidência da bacia. Isto significa um aumento considerável na temperatura e pressão. A temperatura pode variar de aproximadamente 50 a 150°C.

A catagênese é o estágio que segue a diagênese e constitui-se no principal estágio de formação de óleo. A matéria orgânica, durante sua evolução progressiva transforma-se em querogênio, que por sua vez produz primeiramente petróleo líquido, e em um estágio posterior produz condensado. Tanto o óleo líquido como o condensado são acompanhados por significantes quantidades de metano.

O processo final, após o estágio catagenético, é a metagênese, com temperaturas superiores a 150°C, onde a matéria orgânica é representada por componentes residuais com elevado conteúdo de carbono e finalmente grafite, com a liberação de metano. A Metagênese é alcançada somente a grandes profundidades, onde se faz o rearranjo das moléculas aromáticas. Estas moléculas, previamente distribuídas de maneira aleatória no querogênio, agora se reúnem para formar agrupamentos relativamente complexos. Neste estágio as rochas-matrizes são consideradas supermaturas ou senis, e gera-se apenas gás seco (Hunt, 1996).

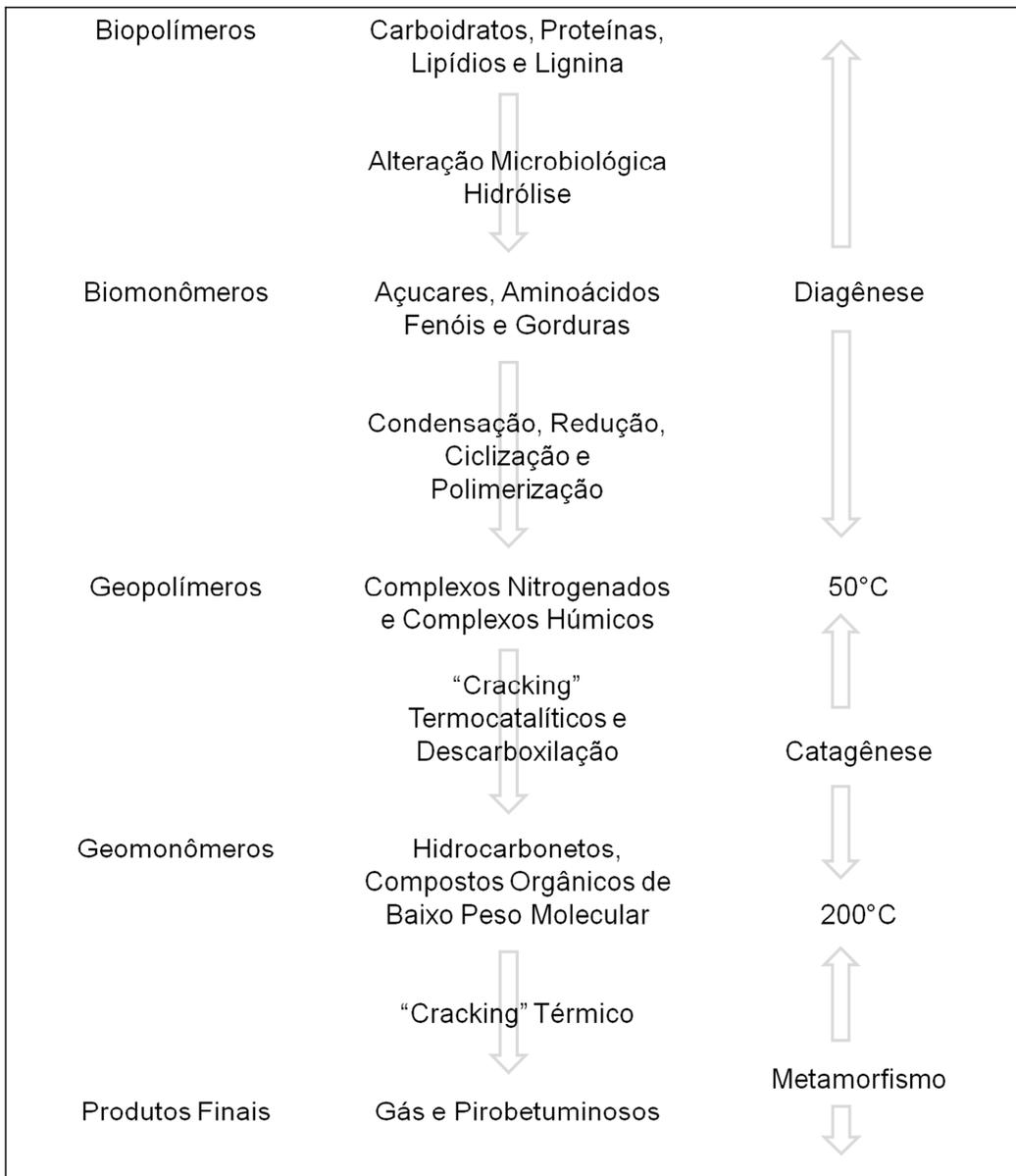


Figura 2.3. Transformação da matéria orgânica na natureza (Hunt, 1996).

Após o processo de geração do petróleo em uma rocha geradora, este componente deve, necessariamente, sofrer processos de migração e acumulação. A liberação dos componentes do petróleo do querogênio e seu transporte dentro e através dos capilares e poros estreitos de uma rocha geradora de granulação fina constituem o mecanismo conhecido como migração primária. Os poros das rochas em subsuperfície são normalmente saturados

com água e, por isso, qualquer movimento dos componentes do petróleo ocorre na presença dos fluidos aquosos dos poros. Em geral, o petróleo migra das rochas mais antigas para as mais novas e das partes mais profundas para as mais rasas (Hunt, 1996).

A migração secundária, isto é, o movimento de óleo e gás através de fraturas, falhas, discordâncias e rochas porosas e a subsequente formação de acumulações são controladas por quatro parâmetros: a flutuação do óleo e gás na água que satura os poros das rochas; as pressões capilares, que determinam um fluxo multifásico; o diferencial de pressão e concentração; e, como importante influência modificadora, o fluxo hidrodinâmico. Enquanto os fluidos aquosos dos poros na subsuperfície estiverem estacionários, isto é, sob condições hidrostáticas, a única força condutora para a migração secundária será a flutuação. Sendo termodinamicamente instáveis em subsuperfície, os hidrocarbonetos tendem a ascender para a superfície, por meio das rochas porosas, discordâncias, falhas e fraturas. Se houver fluxo de água em subsuperfície, a elevação por flutuação pode ser modificada (England *et al.*, 1994).

2.2.2 ALTERAÇÃO DO PETRÓLEO (BIODEGRADAÇÃO)

A composição final do petróleo pode ser fortemente influenciada pela alteração pós-acumulação. A alteração do petróleo tende a causar mudanças em suas características, influenciando sua qualidade e valor econômico e afetando desfavoravelmente os estudos geoquímicos.

Citam-se como processos mais importantes de alteração a maturação térmica, o desasfaltamento e a degradação. A maturação térmica ocorre quando o reservatório que contém petróleo sofre um aumento de temperatura devido ao soterramento. Com o aumento da temperatura e tempo de permanência na rocha-reservatório, os petróleos tornam-se mais leves devido ao craqueamento dos componentes mais pesados e ao aumento de seu teor de gás (Tissot & Welte, 1984).

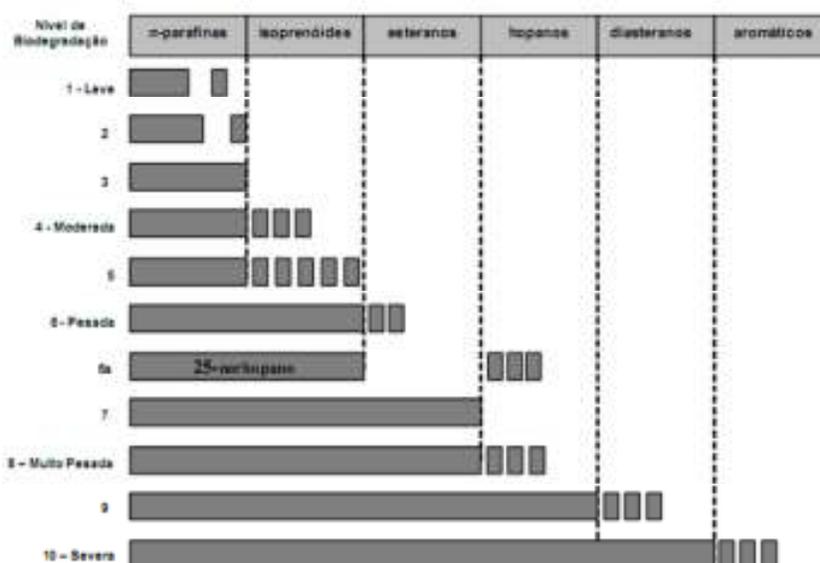
Outra alteração relativamente comum é o desasfaltamento, isto é, a precipitação de asfaltenos dos óleos pesados e médios pela dissolução de grandes quantidades de

hidrocarbonetos gasosos no óleo e/ou outros hidrocarbonetos leves. É difícil distinguir o desasfaltamento da maturação térmica, porque os óleos tornam-se também mais leves.

A biodegradação é a alteração microbiana dos petróleos. A ação dos micro-organismos sobre os hidrocarbonetos desenvolve-se seletivamente no reservatório. Admite-se que os micro-organismos são carregados para os reservatórios por águas meteóricas. A remoção seletiva de hidrocarbonetos por bactérias ocorre geralmente na seguinte sequência: alcanos normais, alcanos ramificados, cicloalcanos e aromáticos. Outros tipos de alteração são provocados por lavagem pela água (*water washing*) e por oxidação e evaporação (Hunt, 1996; Connan *et al.*, 1980; Didyk *et al.*, 1978).

Um óleo biodegradado apresentará um aumento no seu conteúdo de asfalto, um decréscimo em sua gravidade API, um aumento na sua viscosidade e um aumento no seu conteúdo de enxofre. A extensão da biodegradação pode ser estimada qualitativamente mediante a análise das transformações observadas em algumas relações de biomarcadores.

Peters & Moldowan (1993) propuseram uma sequência de nível de biodegradação iniciando com a degradação leve de *n*-alcanos (nível 1) até a degradação severa e completa dos hidrocarbonetos saturados em geral e degradação parcial dos hidrocarbonetos aromáticos (nível 10). A Figura 2.4 apresenta o esquema dos efeitos progressivos causados pela biodegradação sobre a composição dos óleos.



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

Figura 2.4. Efeitos a biodegradação sobre a composição dos óleos (Peters e Moldowan, 1993).

2.3 GEOQUÍMICA ORGÂNICA MOLECULAR

Fósseis geoquímicos, também denominados biomarcadores, são moléculas sintetizadas pelas plantas ou animais e incorporadas aos sedimentos, com pequenas mudanças. Em particular, o esqueleto carbônico dos hidrocarbonetos e dos lipídios é preservado. Estas moléculas representam apenas uma pequena fração dos petróleos, porém são de grande interesse para geólogos e geoquímicos, porque fornecem informações sobre a matéria orgânica original (Mackenzie, 1980).

A matéria orgânica sedimentar contém assembléias complexas de marcadores biológicos, os quais são compostos que têm preservado, no total ou em parte, seu esqueleto básico durante e após a diagênese, sendo um reflexo do composto precursor do organismo que contribuiu com a matéria orgânica ao tempo de deposição do sedimento (Eglinton, 1973).

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

Os hidrocarbonetos que são caracterizados como os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteróide, terpenóide e isoprenóide intacto (Seifert & Moldowan, 1978) que podem ser rastreados desde os sedimentos recentes até os antigos,

onde progressivamente sofrem degradação térmica e/ou diluição por outros hidrocarbonetos gerados a profundidades maiores (Welte, 1972). Além disso, são usados para correlações (óleo-óleo e óleo-rocha geradora), para reconstituição dos ambientes deposicionais indicadores da diagênese e catagênese, e também na caracterização de alteração do óleo por biodegradação.

2.3.1 SIGNIFICADO DE FÓSSEIS GEOQUÍMICOS

Os componentes precursores destes biomarcadores sofrem somente uma pequena modificação diagenética, tanto que suas feições diagnósticas são mantidas. De fato, para inferir uma origem biológica específica para matéria orgânica sedimentar, é necessário conhecer a composição molecular de muitos organismos contemporâneos. Os biomarcadores podem ser aplicados na determinação da origem biológicas dos componentes orgânicos, bem como na determinação de paleoambientes de deposição, maturidade da matéria orgânica, migração e biodegradação de hidrocarbonetos e correlações entre óleo-óleo e óleo-rocha geradora.

Os hidrocarbonetos que são caracterizados como os melhores marcadores biológicos são aqueles que possuem esqueleto esteróide, terpenóide e isoprenóide intacto (Seifert & Moldowan, 1978), e podem ser divididos em:

n-alcenos: são constituintes presentes em amostras geológicas (Tissot & Welte, 1984) e consistem simplesmente de cadeias alifáticas.

Alcenos Isoprenóides Acíclicos: a forma mais comum de isoprenóides acíclicos na geosfera são os chamados “isoprenóides regulares”, os quais incluem componentes como pristano (PRI) e fitano (FIT), largamente difundidos na geosfera.

Terpanos Tricíclicos e Tetracíclicos: ocorrem em óleos e extratos de sedimentos. Os terpanos tricíclicos ocorrem como uma série homóloga com uma variação de número de átomos de carbono de C19 a C54 (Moldowan *et al.*, 1985), contudo os componentes C19 a C26 são geralmente os mais abundantes. Os terpanos tetracíclicos parecem estar restritos a variação de C24 a C27 e possivelmente originam-se da degradação de triterpanos

pentacíclicos, particularmente dos hopanos (Aquino Neto *et al.*, 1982) ou precursores de vegetais superiores (Mello, 1988).

Terpanos Pentacíclicos -Hopanos e triterpanos tipo hopanos- são biomarcadores sempre presentes em óleos e rochas geradoras, originando-se de lipídios de bactérias, particularmente o C35 bacteriohopanotetrol (Ensminger *et al.*, 1977). *Triterpanos não hopanóides*: também são muito difundidos na geosfera. O gamacerano, por exemplo, componente que tem sido reconhecido em muitos óleos e sedimentos, quando está presente em alta abundância reflete hipersalinidade do ambiente de deposição e pode ser derivado de protozoários ou bactérias (Mello *et al.*, 1988).

Esteranos: e outros hidrocarbonetos esteróides são derivados de esteróis ou cetonas esteróides, os quais são muito difundidos em vegetais superiores e algas (Mackenzie *et al.*, 1982). Os componentes em C27 a C29 usualmente predominam entre os hidrocarbonetos esteróides, contudo uma variação total de C18 a C31 pode ocorrer (Mackenzie *et al.*, 1980). Os componentes em C27 e C28 dominam entre os esteróides do plâncton marinho, enquanto que os esteróis em C27 e C29 predominam em vegetais terrestres superiores e animais (Huang *et al.*, 2004).

2.3.2 FÓSSEIS GEOQUÍMICOS COMO INDICADORES DE AMBIENTES GEOLÓGICOS

O ambiente deposicional desempenha um papel importante na determinação da quantidade e taxa pelo qual a matéria orgânica acumulará em uma bacia. A capacidade para reconhecer mudanças no ambiente deposicional através de diferentes horizontes estratigráficos desempenha um papel mais importante na avaliação de uma bacia com respeito à exploração de petróleo. Se uma série específica de parâmetros de biomarcadores pode ser determinado para um ambiente claramente definido, esta série permitirá o reconhecimento deste tipo de ambiente em outras regiões menos exploradas (Ensminger *et al.*, 1977).

Em muitos casos a presença de um biomarcador em particular pode ser atribuída a um organismo específico que irá se desenvolver somente em condições peculiares a um ambiente deposicional particular.

Da mesma maneira que os fósseis geológicos preservam a morfologia dos organismos originais, os biomarcadores preservam a estrutura molecular dos compostos sintetizados por seus organismos precursores. Os biomarcadores refletem as condições físico-químicas e biológicas do ambiente deposicional em que se desenvolvem. As características biológicas incluem o tipo de matéria orgânica derivada dos organismos presentes dentro da coluna de água (planctônicos), na interfície água-sedimento (bentônicos) e as comunidades bacterianas dentro dos sedimentos. A matéria orgânica transportada até o sítio de sedimentação é parte também deste conjunto orgânico (Moldowan *et al.*, 1985).

A natureza litológica do ambiente deposicional, o conteúdo de oxigênio dissolvido e a salinidade da coluna de água são refletidos também no tipo de biomarcadores presentes nos sedimentos. Desta maneira o estudo da distribuição e tipo de biomarcadores presentes nos óleos, proporciona informação sobre as paleocondições prevaescentes durante o depósito de sua rocha geradora (Mackenzie *et al.*, 1982).

2.3.3 FÓSSEIS GEOQUÍMICOS COMO INDICADORES DA MATURAÇÃO TÉRMICA

Com o processo de subsidência e o conseqüente aumento de temperatura, os marcadores biológicos sofrem alterações estruturais, como também degradação diferenciada.

O monitoramento destas alterações estruturais e das degradações térmicas permite estabelecer não só o grau de maturação da matéria orgânica contido nos sedimentos como também o grau de maturação térmica dos óleos analisados (Moldowan *et al.*, 1985).

A maturação térmica descreve as mudanças que tem sofrido a matéria orgânica e o grau de sua conversão em hidrocarbonetos com o aumento da temperatura. De acordo com seu grau de transformação térmica dentro da janela de geração de hidrocarbonetos, a matéria

orgânica é descrita como imatura, matura e supermatura. A transformação estrutural apresentada pelos biomarcadores durante a história do soterramento da bacia reflete a evolução térmica dos sedimentos (Mackenzie *et al.*, 1982).

2.4 HIDROCARBONETOS ACÍCLICOS

2.4.1 N-ALCANOS

Alcanos normais são hidrocarbonetos acíclicos que formam uma série homóloga conforme a fórmula geral C_nH_{2n+2} . A distribuição dos *n*-alcanos pode ser importante como um parâmetro ambiental, uma vez que eles podem fornecer indícios sobre sua origem biológica mostrando, geralmente, uma distribuição desde os componentes de baixo até os de alto peso molecular.

Os alcanos se originam de vegetais terrestres superiores e organismos fitoplanctônicos e bactérias. Geralmente mostram uma distribuição variando de componentes de baixo a alto peso molecular, frequentemente com um número preferencial de carbono específico par ou ímpar. É estabelecido que os *n*-alcanos de número ímpar de átomos de carbono tendem a predominar na geosfera sobre os de número par. Isto é corroborado pela dominância de componentes de número ímpar de átomos de carbono em um grande número de vegetais aquáticos e terrestres (Mackenzie *et al.*, 1982).

Frequentemente, extratos de sedimentos e petróleos relacionados aos ambientes deposicionais lacustres (água doce, água doce - salobro, salino e hipersalino) e marinhos deltaicos tendem a ter distribuições com uma predominância ou alta abundância relativa de componentes de cadeia longa (C22-C25) com preferência de número de carbono ímpar sobre par, isto se a preferência não tiver sido removida pelo efeito da maturação térmica. Estas feições geoquímicas indicam um maior aporte de lipídios de cadeias longas de vegetais terrestres superiores (ceras de folhas) e algas de água doce (*Botryococcus*). É também notável que o conteúdo de *n*-alcanos é usualmente mais elevado em matéria orgânica de origem continental do que marinha. Em contraste, um ambiente marinho franco (marinho aberto,

marinho hipersalino e marinho carbonático) tende a resultar em extratos de sedimentos e petróleos com distribuições ímpar e/ou par de átomos de carbono na fração de médio peso molecular (C12-C20) com uma freqüente predominância de componentes C15-C17 (Killops, 1994).

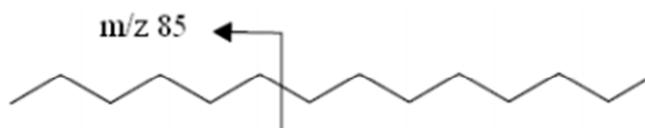


Figura 2.5. Estrutura molecular do *n*-alcano (C₁₄H₃₀) e seu respectivo íon característico (*m/z* 85).

2.4.2 ISOPRENÓIDES

Os isoprenóides regulares C19 (pristano) e C20 (fitano) são os componentes mais conhecidos e geralmente mais abundantes em sedimentos e rochas sedimentares ricos em matéria orgânica e óleos. Brooks *et al.* (1969) sugeriram que pristano é preferencialmente formado pela cadeia lateral (fitil) da molécula de clorofila em um ambiente oxidante, enquanto que fitano tem sua origem no mesmo precursor em um ambiente redutor conforme ilustrado na figura 2.6, porém outras fontes também podem existir como por exemplo bactérias.

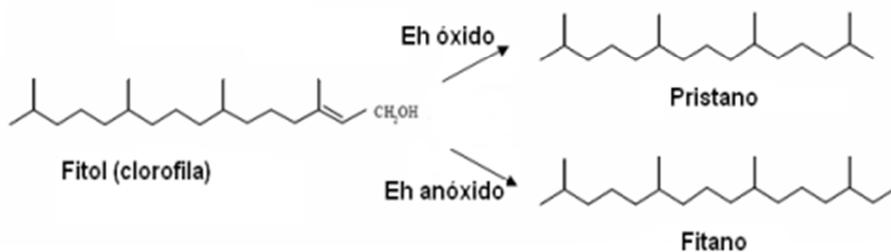


Figura 2.6. Origem diagenética do pristano e fitano a partir do fitol (Peters *et al.*, 2005).

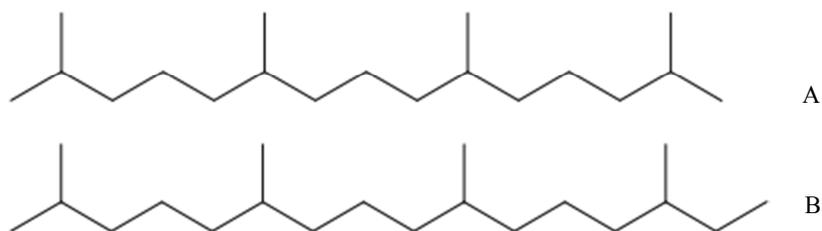


Figura 2.7. Estruturas dos isoprenóides pristano (A) e fitano (B).

Dydik *et al.* (1978) propuseram uma relação direta da razão PRI/FIT como uma determinação do potencial redox do sistema. O mesmo autor propôs que a razão pristano/fitano em extratos de sedimentos pode ser usada como um indicador de níveis de oxigênio no sítio de deposição. Esta razão é utilizada porque tanto o pristano como o fitano derivam principalmente do fitil (cadeia lateral da molécula de clorofila). Em ambientes redutores o fitol é rapidamente convertido para dihidrofitol, e subsequentemente reduzido para fitano (Figura 2.6). Em um ambiente oxidante, o fitol é principalmente oxidado para ácido fitânico, o qual é subsequentemente descarboxilado para pristano. Assim, na teoria, ambientes deficientes em oxigênio são caracterizados por fitano relativamente abundante, com razões pristano/fitano menores que a unidade ($Pr/Fi < 1$). Contudo, enquanto a razão Pr/Fi é um indicador importante, em muitos casos, a fonte de matéria orgânica, a salinidade e a maturidade dos sedimentos também exercem considerável influência sobre este parâmetro.

2.4.3 HIDROCARBONETOS CÍCLICOS

Os hidrocarbonetos cíclicos mais importantes em geoquímica orgânica são os denominados terpanos (tricíclicos e pentacíclicos), e os esteranos, os quais representam os biomarcadores mais estudados em geoquímica orgânica, pois a existência de um grande número de centros quirais em suas estruturas confere a estes compostos um grande potencial para a formação de derivados com diferentes configurações estereoquímicas, cujas abundâncias relativas podem ser utilizadas como parâmetros indicativos do grau de evolução

térmica e/ou nível de biodegradação quando se estuda os hopanos desmetilados ou norhopanos (Peters e Moldowan, 1993).

2.5 TERPANOS

Os terpanos cíclicos podem ser divididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Terpanos tricíclicos e tetracíclicos ocorrem em óleos e extratos de sedimentos. Terpanos tricíclicos ocorrem como uma série homóloga com um número de átomos de carbono variando de C19 até C54.

Terpanos tetracíclicos são restritos a variação C24 a C27, e derivam possivelmente da degradação de triterpanos pentacíclicos, particularmente hopanos ou precursores de vegetais terrestres superiores. A larga ocorrência de terpanos tricíclicos estendidos sugere que esses componentes também devem ser de origem bacteriana.

Terpanos pentacíclicos: Os terpanos pentacíclicos podem ser divididos em quatro subgrupos distintos: hopanos e não hopanos. A abordagem neste trabalho foi feita com base na classe dos hopanos.

Terpanos são os compostos mais comuns e bem estudados terpenóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleos, sendo encontrados em bactérias e cianobactérias. A cadeia lateral na posição C21 pode ter até oito átomos de carbono, originando os hopanos estendidos que variam de C27 a C35 e que não incluem o membro C28, o qual é menos comum (Seifert & Moldowan, 1980).

2.5.1 TERPANOS TRICÍCLICOS

Os terpanos tricíclicos estendidos (C19-30) como mostrado na figura 2.8, têm sido reconhecidos como componentes usuais de sedimentos e óleos de várias origens (Aquino Neto *et al.*, 1982). Mais recentemente, evidências indicam que a série é no mínimo superior a C45,

os componentes ocorrem como misturas de diastereoisômeros no C22 e C26 e nos homólogos superiores.

Existem evidências de que estes componentes são biogeneticamente derivados de polifenóis de precursores bacterianos, considerados importantes constituintes da membrana de células de organismos procariontes (Ourisson *et al.*, 1979). Seifert & Moldowan (1978) consideram que os terpanos tricíclicos poderiam ser diagnósticos de processos de migração e maturação. Mais recentemente, desde que esses componentes são originados de precursores bacterianos, atenção está sendo dirigida para sua aplicação como indicador de aporte de matéria orgânica. Certamente, a razão de terpanos tricíclicos/hopanos em C30 tem sido proposta como um parâmetro de correlação de fonte (Seifert & Moldowan, 1981). Pouco tem sido registrado, contudo, sobre a distribuição de componentes tricíclicos em termos do ambiente de deposição. Mello *et al.* (1990) sugerem que seu principal significado reside mais em sua abundância que em seu padrão de distribuição.

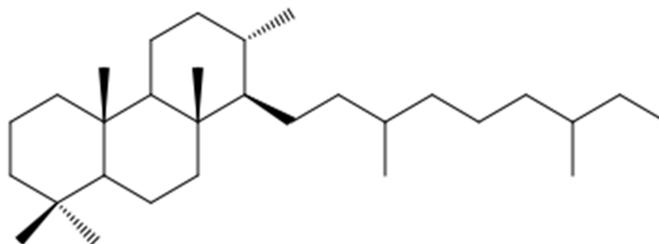


Figura 2.8. Estrutura dos terpanos tricíclicos.

2.5.2 TERPANOS TETRACÍCLICOS

Uma série de terpanos tetracíclicos Des-E variando de C24-C27, tem sido registrada em amostras de rochas e óleos de uma variedade de ambientes deposicionais. Pouco tem sido publicado sobre esta classe de biomarcadores. Trendel *et al.* (1982) comprovaram a estrutura e propuseram que a origem destes componentes viria através da degradação termocatalítica ou microbiana de precursores dos hopanos, com a abertura do anel E de hopanóides. Ekweozor

et al. (1981) registraram elevadas quantidades de terpanos tetracíclicos em C24-C27 em óleos de origem deltaica e também propuseram uma origem na clivagem termocatalítica do anel E de triterpenóides pentacíclicos. Aquino Neto *et al.* (1982) registraram a série em muitos óleos e sedimentos marinho carbonático, com o membro C24 sendo o mais predominante.

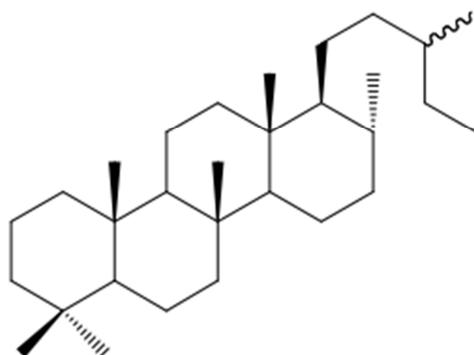


Figura 2.9. Estrutura do poliprenóide tetracíclico C30.

2.5.3 TERPANOS PENTACÍCLICOS

Hopanos são os mais comuns e bem estudados terpenóides cíclicos presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleos, sendo encontrados em bactéria e cianobactérias. A cadeia lateral na posição C21 pode ter até oito carbonos, originando os hopanos estendidos que variam de C27 a C35 e que não incluem o membro C28, o qual é menos comum. Os hopanos ocorrem principalmente como componentes 17 α (H), 21 β (H) de C27 a C35, exceto para C28 (terpanos tricíclicos) com os epímeros 22S e 22R para o C31 e homólogos superiores. Os componentes 17 b (H), 21 a (H) C29 a C35 são comumente referidos como moretanos.

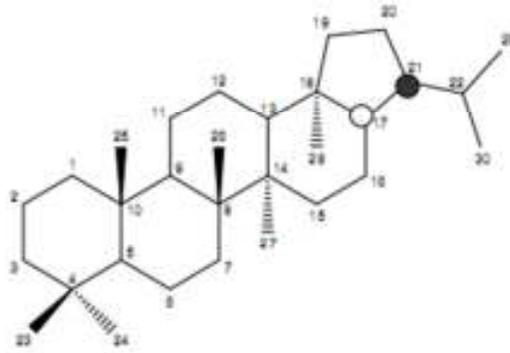


Figura 2.10. Estrutura do 17 α (H), 21 β (H)-hopano (H30).

Hopanóides de organismos vivos e sedimentos imaturos geralmente exibem a estereoquímica 17 β (H), 21 β (H) com somente a configuração 22R estando presente nos homólogos superiores a C31. Durante a diagênese, esta configuração isomeriza para as mais estáveis 17 β (H), 21 α (H) (moretanos) e 17 α (H), 21 β (H) (hopanos), com o predomínio dos hopanos. Com o aumento da maturidade, os $\beta\alpha$ moretanos isomerizam para os $\alpha\beta$ hopanos como mostrado por Seifert & Moldowan (1980), em experimentos de pirólise de querogênio.

Os compostos 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) e 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (Figura 2.11) mostram correlação com condições diagenéticas. A predominância de 17 α (H)-trisnorhopano C₂₇ (Tm) sobre o 18 α (H)-trisnorneohopano (Ts) em carvões e sedimentos maduros e óleos associados geralmente ocorre em ambiente lacustre salino, porém também pode ocorrer em ambiente marinho carbonático com o aporte de vegetais terrestres superiores (Waples & Machihara, 1991). A razão Ts/Tm foi estabelecida como um parâmetro típico de maturidade por Seifert & Moldowan (1980). Seifert & Moldowan (1986) também mostraram o cuidado que deve ser tomado no emprego desta razão como parâmetro de maturidade uma vez que tanto a fonte de aporte como a matriz mineral exercem controle sobre esta razão.

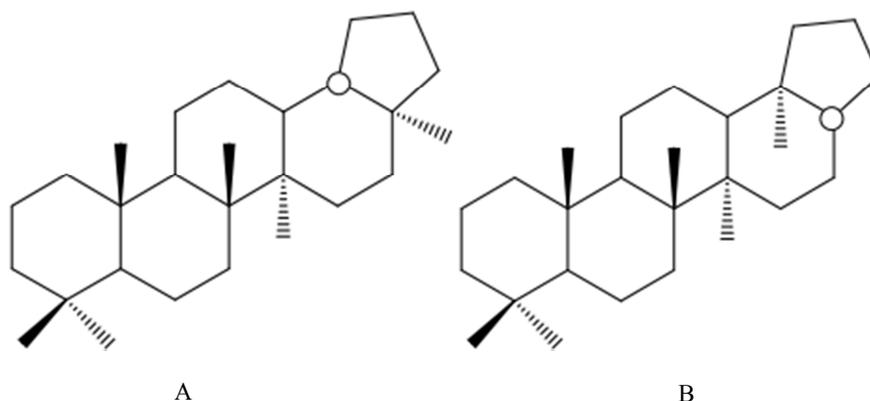


Figura 2.11. Estrutura dos compostos 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts) (A) e 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) (B).

Sendo assim, além deste número limitado de feições diagnósticas é difícil relacionar os padrões de distribuição dos hopanos ao ambiente deposicional. As baixas concentrações destes componentes em ambientes de água doce em relação à ambientes salinos e hipersalinos indicam um menor aporte bacteriano nos ambientes de água doce.

O Gamacerano é um terpano pentacíclico de estrutura não hopanóide, mostrado na figura 2.12 com uma distribuição menos generalizada que os hopanos em sua presença. A alta abundância (muitas vezes como o principal triterpano) em sedimentos e rochas sedimentares ricos em matéria orgânica e óleos de ambientes hipersalinos indica que o gamacerano pode ser um bom indicador de salinidade de um ambiente deposicional, sendo um marcador biológico diagnóstico para episódios hipersalinos de sedimentação. De fato, quanto mais salino for o ambiente, mais elevada parece ser a abundância do gamacerano (Moldowan *et al.*, 1985).

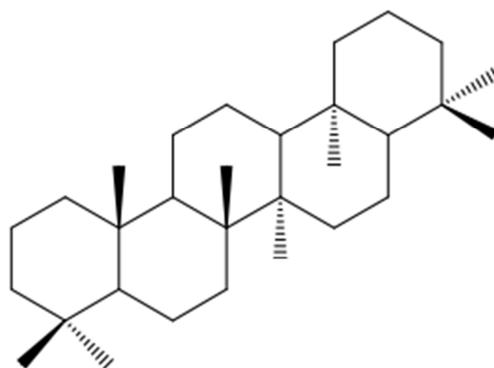


Figura 2.12. Estrutura do gamacerano.

2.6 ESTERANOS

As estruturas dos esteranos compreendem os esteranos regulares, os esteranos rearranjados ou diasteranos e os 4-metil-esteranos. Os esteranos mais comuns em rochas sedimentares e petróleos são os componentes C27-C29, embora componentes de menor peso molecular (C21-C22) também ocorram (Moldowan *et al.*, 1985).

Os componentes C27, C28 e C29 são os hidrocarbonetos esteróides dominantes, contudo uma variação de C18 a C31 pode ocorrer. Em termos simplificados, C27 e C28 são os esteróis majoritários do plâncton marinho, enquanto os esteróis C27 e C29 predominam em vegetais terrestres superiores e animais. Seguindo esta tendência geral é proposto o uso de esteróis C27 como um indicador planctônico e os esteróis C29 como um indicador de vegetais terrestres superiores.

Contudo, material algálico pode sintetizar esteróis C29, significando que a dominância de C29 esteranos em extratos de sedimentos e óleos não pode ser assumido automaticamente um indicativo de contribuição de vegetais terrestres superiores. A predominância de esteróides C27 é, contudo, característico de matéria orgânica marinha (Waples & Machihara, 1991).

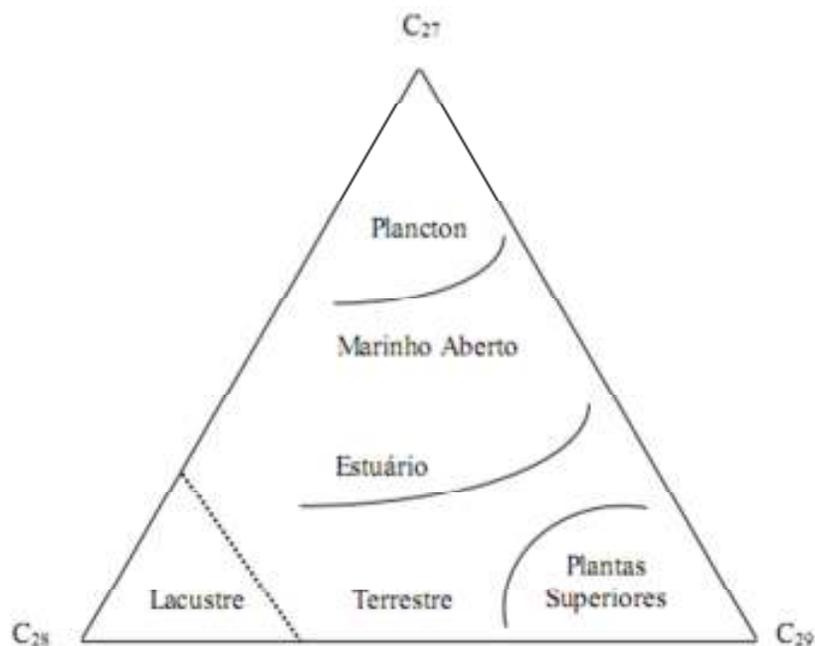


Figura 2.13. Diagrama ternário mostrando a interpretação dos ambientes a partir da distribuição dos esteranos, adaptado do original de Huang & Meinschein (1979) (Waples & Machihara, 1991).

O diagrama ternário dos esteranos, ilustrado na figura 2.13, é amplamente utilizado para distinguir grupos de óleos de diferentes rochas geradoras ou diferentes fácies orgânicas da mesma rocha geradora. Em suma, esteranos podem ser considerados úteis como marcadores biológicos indicadores de aporte de fonte (plâncton) tão bem quanto de paleoambiente de deposição, isto se for considerado tanto a sua distribuição como sua concentração (Moldowan *et al.*, 1985).

2.7 PARÂMETROS DE CORRELAÇÃO

Os parâmetros adequados para correlação óleo-óleo podem ser escolhidos de várias classes de hidrocarbonetos e de componentes não-hidrocarbonetos presentes no petróleo. Uma das melhores ferramentas é fornecida pela correlação entre os fósseis geoquímicos, podendo ser feita através de análises estatísticas. Componentes esteróides e terpenóides são de especial interesse. Entretanto, os padrões de distribuição de moléculas de hidrocarbonetos

com uma origem menos específica, como *n*-alcanos ou *iso*-alcanos, ou de várias classes de naftenos ou aromáticos podem ser utilizados.

2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

2.8.1 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Uma análise de variância (ANOVA) visa verificar a existência de diferença significativa entre as médias de três ou mais conjuntos de dados e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Dessa forma, permite que vários grupos sejam comparados simultaneamente, esses fatores podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente deverá necessariamente ser contínua. O teste é paramétrico (a variável de interesse deve ter distribuição normal) e os grupos têm que ser independentes (Ferreira, 2002).

2.8.2 ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise multivariada consiste no conjunto de métodos que permite a análise simultânea de duas ou mais variáveis. Os estudos em análise multivariada podem ser divididos em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, calibração multivariada e reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação).

A análise exploratória visa a detecção de padrões de associação no conjunto de dados, a partir dos quais se pode estabelecer relações entre objetos e variáveis, descobrir objetos anômalos ou agrupar objetos. Os dois métodos de análise exploratória mais usados são a Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis* – PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquica (do inglês, *Hierarchy Cluster Analysis* – HCA) (Neto *et al.*, 2006.). Estes dois métodos são métodos não supervisionados.

A PCA é um dos métodos mais comuns empregados na análise de informações (Brown, 1995; Ferreira, 2002), sendo principalmente utilizada pela sua capacidade de compressão dos dados em função da existência de correlação entre diversas variáveis medidas. É uma técnica estatística que transforma linearmente um conjunto original de

variáveis em um conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que contém a maior parte da informação do conjunto original. Matematicamente, uma componente principal é escrita como uma combinação linear das variáveis originais, cujos vetores são linearmente independentes (Ortonormais).

Em uma análise de componentes principais, ocorre naturalmente o agrupamento ou não de amostras, dependendo do grau de similaridade existente entre elas. O agrupamento pode ser observado através de gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são as componentes principais nos quais os dados são projetados. Os *scores* são as novas coordenadas em relação ao novo sistema de eixos, as componentes principais, enquanto os *loadings* oferecem a contribuição de cada variável original nas componentes principais. Quando necessário, os dados experimentais originais são normalizados de forma que todas as variáveis passam a estar na mesma escala (Massart *et al.*, 1997; Brereton, 2003). Neste sentido, com a PCA é possível efetuar uma redução da dimensão original dos dados e fazer agrupamentos de amostras similares (Wold e Sjöström, 1974).

A HCA é usada para analisar a estrutura do conjunto de dados em termos de grupos definidos de maneira hierárquica, de acordo com a similaridade entre objetos ou variáveis. Embora existam muitas variantes matemáticas, o que define a similaridade entre dois pontos é a distância entre eles no espaço multidimensional. Quanto menor essa distância, maior a similaridade entre os objetos (ou variáveis) representados pelos dois pontos (Neto *et al.*, 2006).

3.1 AMOSTRAS

Foram selecionadas e caracterizadas 25 amostras de óleos cedidas pela PETROBRAS de 5 diferentes poços do campo de Jubarte, aqui identificados como JA (06), JB (05), JC (05), JD (05) e JE (04). As amostras dos diferentes poços foram coletadas em diferentes intervalos de tempo e estão organizadas conforme mostrado na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Identificação das amostras com seus respectivos poços produtores.

	Poço JA	Poço JB	Poço JC	Poço JD	Poço JE
Amostras	J-1	J-3	J-2	J-4	J-5
	J-6	J-8	J-7	J-11	J-13
	J-10	J-15	J-9	J-12	J-14
	J-18	J-22	J-24	J-23	J-25
	J-17	J-21	J-20	J-19	-
	J-16	-	-	-	-

A preparação das 15 primeiras amostras (J-1 a J-15) e os métodos analíticos empregados nestas seguem a rotina dos laboratórios da gerência de Geoquímica da Petrobras, localizado no Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES). As análises geoquímicas realizadas nas amostras de óleo foram: separação em frações por cromatografia líquida (MPLC- *Medium Pressure Liquid Chromatography*); cromatografia gasosa do óleo total (*whole oil*) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) da fração dos hidrocarbonetos saturados.

As 10 últimas amostras foram preparadas e analisadas no Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica (LAFO) no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro. As análises geoquímicas realizadas nas amostras de óleo foram: separação das frações dos hidrocarbonetos saturados por cromatografia líquida e cromatografia gasosa

acoplada à espectrometria de massa. O procedimento analítico está representado na Figura 3.1.

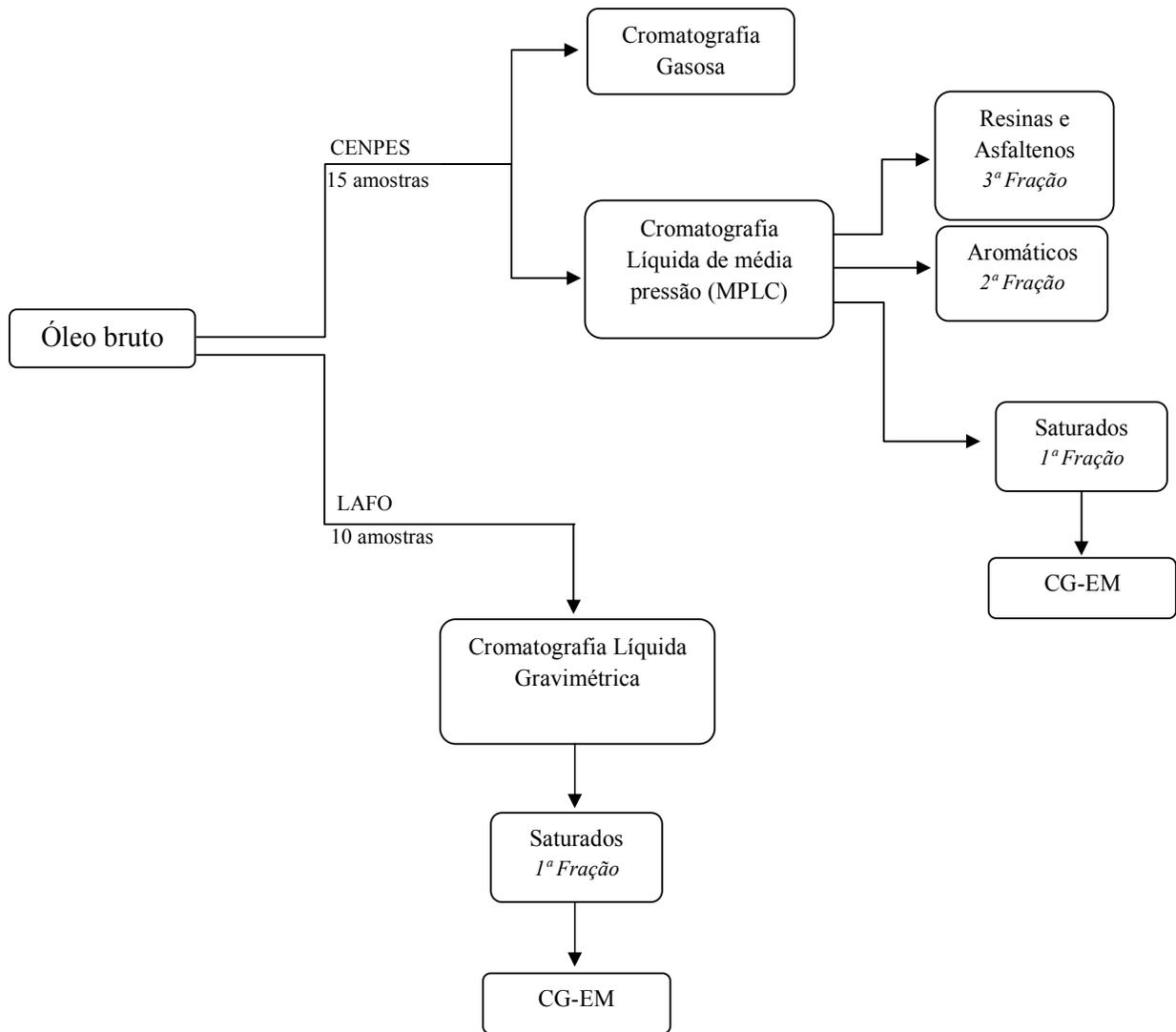


Figura 3.1. Esquema ilustrativo da sequência de análises para as amostras de óleos selecionados.

3.2 VIDRARIAS E REAGENTES

Toda vidraria utilizada foi previamente lavada com detergente comercial neutro e água em abundância e rinsada com água destilada e levada à estufa para secagem a aproximadamente 115°C. Foi utilizada sílica gel neutra 60 (0,063–0,200 mm, grade Merck n°107734) e os solventes utilizados foram o diclorometano, metanol e *n*-hexano, todos com grau cromatográfico (Tedia Brazil, Rio de Janeiro).

Algodão e sílica foram previamente tratados por extração em aparelhagem de Soxhlet com diclorometano PA por 7 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.

3.3 ADIÇÃO DE PADRÃO INTERNO

Muitos laboratórios adicionam 5 β -Colano na fração dos saturados como padrão interno para a quantificação de esteranos e terpanos antes da análise por CG-EM. O 5 β -Colano não é encontrado com significativa abundância em óleos crus, não interferindo nos compostos nativos, e os fragmentos fornecem o mesmo íon principal (Seifert & Moldowan, 1986).

Foi adicionado uma solução tripla de padrões nas 15 amostras analisadas no CENPES na separação das frações, na cromatografia líquida, a fim de se obter a quantificação da fração dos saturados. Esta solução tripla contém 5 β -Colano, uma adição de D-10 Fluoreno e D-10 Pireno, em solução de 50 mL de isooctano.

3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

A separação por cromatografia líquida requer que a amostra analisada seja solúvel na fase móvel líquida e que haja uma interação com a fase estacionária. A separação é resultado das interações da amostra com a fase estacionária e a fase móvel. As diversas possibilidades

de interação entre amostra, fase estacionária e fase móvel irão definir o tempo de retenção de cada composto presente na amostra, ocorrendo desta forma a separação.

3.4.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE MÉDIA PRESSÃO (MPLC- *MEDIUM PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY*)

A separação das frações das 15 (J-1 a J-15) primeiras amostras foi realizada no CENPES, e o sistema de separação que foi utilizado é o MPLC. Neste sistema a separação é realizada utilizando-se sílica termicamente ativada e *n*-hexano como eluente, para se obter as frações bem definidas com alto grau de repetibilidade. Foram injetados aproximadamente 60 mg de cada uma das 15 amostras em frascos de capacidade de 7 mL, acrescido de 1 mL de *n*-hexano e 60 µL do padrão triplo. Depois de injetada, a amostra é bombeada para a pré-coluna preenchida com sílica (70% sílica fina: 63–200 mesh, Merck n° 107734 e 30% sílica grossa: 200–500 mesh, Merck n° 107734) previamente umedecidas com *n*-hexano pelo aparelho.

O sistema mostrado na Fig. 3.2 constitui-se de uma bomba para fornecimento da fase líquida, um módulo para injeção de até 15 amostras, um detector UV (ultravioleta) e um IR (índice de refração) para monitoramento da eluição das frações, um coletor automático para coleta das frações e um controlador.

Na primeira etapa da separação cromatográfica, os compostos polares (resinas e asfaltenos) ficam retidos na pré-coluna, passando apenas os hidrocarbonetos, que são encaminhados a uma coluna principal. Nesta, as parafinas passam em uma vazão de 8 mL/min, e os compostos aromáticos ficam retidos em seu início, já que a interação entre a sílica e os compostos polares é grande. Após a retirada das parafinas, é invertida a entrada do solvente na coluna principal, e conseqüentemente os aromáticos são removidos em uma vazão de 12 mL/min.

Durante a análise por MPLC, as parafinas são registradas como um pico pelo sinal do detector IR (índice de refração) que faz o registro por sinal eletrônico. Após a queda na intensidade do registro (final do pico) que indica a saída completa dos hidrocarbonetos

saturados, o fluxo de *n*-hexano pela coluna principal (REFLUX) é invertido e o tubo para coleta é trocado e os aromáticos são registrados como dois picos concomitantes, gerados pelo sinal no detector UV (ultravioleta).

Os compostos polares que ficam retidos nas pré-colunas são pressurizados com solução de diclorometano:metanol (95:5 V/V), extraídos, concentrados e armazenados em frasco previamente pesado para cálculo de composição. Existem dois frascos coletores específicos, um para as parafinas e outro para os aromáticos. As duas frações são posteriormente concentradas em aparelho *Turbo vap* 500 para retirar o excesso de solvente e transferidas para frascos previamente pesados para que se possa fazer a quantificação destes compostos posteriormente.



Figura 3.2. Cromatógrafo Knauer de Cromatografia Líquida de média pressão (MPLC). Laboratório de Cromatografia Líquida, CENPES-PETROBRAS.

3.4.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

A separação das frações das últimas 10 amostras (J-16 a J-25) foram realizadas no LAFO, e a de separação utilizado é através de um sistema de cromatografia líquida gravimétrica, também chamada de “cromatografia Líquida em coluna”, que é realizado 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.

Pesou-se aproximadamente pouco menos de 100 mg de óleo bruto em uma balança analítica. O óleo foi submetido a um fracionamento em coluna cromatográfica de vidro (dimensões de 27 cm x 0,8 cm) utilizando-se 3 g de sílica gel neutra (0,063–0,200 mm, kiesel gel 60–200 mesh, Merck n° 107734) recém ativada durante 12 horas a 120°C.

Na cromatografia líquida gravimétrica (coluna), a amostra foi solubilizada em pequena quantidade de *n*-hexano (30–50 µL) e transferida para uma coluna contendo sílica. A fração de hidrocarbonetos foi coletada em um frasco e deixada evaporar o solvente a temperatura ambiente após adição de 6 mL de hexano.

3.4.3 CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário (Aquino Neto & Nunes, 2003). Esta técnica é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação (Collins *et al.*, 1997; Aquino Neto & Nunes, 2003). A cromatografia gasosa que apresenta um poder de resolução excelente e alta sensibilidade, permite a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra (Collins *et al.*, 1997) e a separação e identificação mais refinada dos compostos orgânicos presentes em óleos.

3.4.3.1 ANÁLISE DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*) – PROCEDIMENTO PARA O PRIMEIRO GRUPO (AMOSTRAS J-1 A J-15)

Injetou-se 1 µL do óleo total diluído em diclorometano no cromatógrafo HP 5890A, com detector por ionização em chama (FID). O sistema foi operado por injeção automática *split*, em uma razão de entrada 5:1. A coluna utilizada foi DB-5 de sílica fundida de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e parede revestida com 0,250 µm de filme de fase estacionária. A temperatura do injetor foi mantida a uma temperatura de 300°C e o detector (FID) a 340 °C. O gás hélio foi utilizado com gás de arraste em um fluxo de 30 cm/s. A programação de temperatura abrangeu o intervalo de 40°C até 320°C, em uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min em uma isoterma de 18 minutos, atingindo um tempo total de análise de 130 minutos. O resultado da análise gerado pelo cromatógrafo foi processado pelo sistema *Agilent Chemstation*.

3.4.3.2 ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS

Injetou-se 0,5 µL da fração de hidrocarbonetos saturados diluído em *n*-hexano no cromatógrafo HP 5890A, com detector por ionização em chama (FID). O sistema foi operado por injeção automática *on column*. A coluna utilizada foi FS-SE54-CB de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e parede revestida com 0,250 µm de filme de fase estacionária. A temperatura do detector (FID) foi mantida a uma temperatura a 330°C. O gás hélio foi utilizado com gás de arraste em um fluxo de 40 cm/s. A programação de temperatura abrangeu o intervalo de 40°C até 100°C, em uma taxa de aquecimento de 20°C/min, e de 100°C a 320°C, em uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min em uma isoterma de 19 minutos, atingindo um tempo total de análise de 110 minutos. O resultado da análise gerado pelo cromatógrafo foi processado pelo sistema *Agilent Chemstation*.

3.4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS – CG-EM

A cromatografia gasosa por si só não é capaz de revelar detalhes sobre a estrutura ou a massa de uma determinada molécula. Para isso, é necessário utilizar a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e assim obter a identificação de compostos específicos de interesse, como por exemplo, os biomarcadores.

O acoplamento de espectrometria de massas à cromatografia gasosa, também chamado de técnicas hífenadas, vem se tornando rotineiro desde a década de sessenta. O acoplamento de massas aumenta grandemente a especificidade da análise e a CG-EM é atualmente uma ferramenta rotineira na análise de misturas orgânicas complexas. Sua aplicação abrange estudos estruturais para compostos desconhecidos, análise de misturas (obter informações de muitos componentes ou identificar e quantificar alguns componentes). Possui como limitação vaporização térmica da amostra seguida pela ionização na fase gasosa, pois somente moléculas apolares ou de média polaridade, termoestáveis e volatilizáveis são analisadas. Moléculas polares somente são analisadas via derivatizações (Watson & Sparkman, 2008).

O espectrômetro de massas pode ser acoplado diretamente ao cromatógrafo à gás, de modo que os componentes que eluem vão diretamente para a fonte de íons, que operam sob vácuo.

PROCEDIMENTO PARA O PRIMEIRO GRUPO (AMOSTRAS J-1 A J-15)- ANÁLISE REALIZADA NO CENPES

A coluna capilar utilizada foi de sílica fundida recoberta com DB-5 (5% fenil, 95% metilsilicone), de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (J&W Scientific). O gás carreador utilizado foi o hélio sob pressão de 25,80 psi, no método de injeção sem divisão de fluxo (*splitless*), com uma vazão de purga de 54,4 mL/min. O volume injetado foi de 1 µL, com temperatura do injetor de 300°C, temperatura do detector de 310°C. Quanto ao espectrômetro de massas, o analisador de massas é do tipo quadrupolo, no modo de ionização de impacto de elétrons com energia de ionização de 70 eV.

Para a determinação de biomarcadores, a programação de temperatura utilizada foi: temperatura inicial de 55°C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, até a temperatura de 150°C. A taxa de aquecimento de 1,5°C/min até temperatura final de 320°C, mantendo-se em isoterma por 20 min. Foram monitorados os íons *m/z* 85, 177, 191, 217, 218, 259. A identificação dos componentes foi baseada na comparação do perfil de distribuição dos

biomarcadores obtido pelo cromatograma de massas das amostras em estudo com os publicados previamente na literatura (Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005) e interpretação dos espectros de massas. O cálculo das razões entre compostos foi efetuado utilizando-se área dos picos.

PROCEDIMENTO PARA O SEGUNDO GRUPO (AMOSTRAS J-16 A J-25)- ANÁLISE REALIZADA NO LAFO

O cromatógrafo à gás utilizado foi Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 7890 equipado com amostrador automático Agilent Technologies 7683 acoplado a espectrômetro de massas triplo quadrupolar (EM) Agilent Technologies. Gás carreador utilizado foi o hélio a 1,2 mL/min, em módulo de vazão constante. A coluna capilar utilizada foi de sílica fundida recoberta com DB-5 (5% fenil, 95% metilsilicone), de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme (J&W Scientific). Temperatura do injetor 280 °C. Modo de injeção: 1 µL sem divisão de fluxo, sob fluxo constante. Para a determinação de biomarcadores, a programação de temperatura utilizada foi: temperatura inicial de 70°C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, até a temperatura de 170°C. A taxa de aquecimento de 2 °C/min até temperatura final de 310 °C, mantendo-se em isoterma por 10 min. Temperatura da linha de transferência 300 °C.

Condições de operação do espectrômetro de massas: temperatura da fonte iônica, 280 °C; temperatura da interface, 300 °C; temperatura dos quadrupolos 150 °C; voltagem de ionização, 70 eV. Análise realizada no modo monitoramento seletivo de íons. Foram monitorados os íons *m/z* 85, 177, 191, 217, 218, 259.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na análise dos dados, primeiramente foi realizada a Análise de Componentes Principais com as 25 amostras e 18 variáveis. A partir deste resultado foi realizada a Regressão Linear Múltipla e Análise de *Clusters*, com as 15 amostras analisadas no CENPES-PETROBRAS. Esta última com os *scores* das 6 primeiras componentes principais da ACP. Todas as análises acima foram realizadas no software MINITAB 14.0 *release*.

No monitoramento individual das razões, foi realizada a ANOVA primeiramente para o parâmetro de biodegradação e em seguida para as demais variáveis, utilizando apenas as 15 amostras analisadas no CENPES-PETROBRAS. As análises univariadas foram executadas no software Excel do Office 2007.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS ÓLEOS ESTUDADOS

O grau da biodegradação ocorrido em óleos é um dos fatores de grande relevância na avaliação da alteração de parâmetros geoquímicos em petróleos. A intensidade da biodegradação nos óleos estudados foi estabelecida de acordo com a escala de Peters & Moldowan (1993) (Figura 2.4, página 10), associada ao grau API e à análise de biomarcadores por CG-EM.

4.1.1 CROMATOGRAFIA GASOSA

Foram analisadas por cromatografia gasosa as amostras J-1 a J-15. O resultado das análises de cromatografia em fase gasosa são apresentados no Anexo 2, e cinco cromatogramas são apresentados na Figura 4.1, com seus respectivos poços. Os perfis cromatográficos dos óleos mostraram semelhança quanto à distribuição dos componentes: presença pouco abundante de *n*-parafinas de baixa massa molecular (<*n*C₂₀), e presença apenas dos isoprenóides pristano (C₁₉) e fitano (C₂₀).

Na análise de óleo total (Figura 4.1) das amostras nota-se a presença dos isoprenóides como pristano (PRI) e fitano (FIT), e com base nas áreas de seus picos obtidas nos cromatogramas, calculou-se as razões PRI/FIT, PRI/*n*C₁₇, FIT/*n*C₁₈. Nas amostras de óleos estudados, somente foi possível a análise desses parâmetros para as amostras J-1 a J-15, devido a não identificação dos compostos *n*C₁₇ e *n*C₁₈ nas amostras J-16 a J-25. Variações nas razões entre isoprenóides acíclicos e *n*-alcanos, como por exemplo, PRI/*n*C₁₇ e FIT/*n*C₁₈, podem ser utilizadas para analisar o grau de biodegradação dos óleos. Segundo Peters *et al.* (2005), estes valores são indicativos de óleos que sofreram processo de biodegradação.

Tabela 4.1. Razões de biomarcadores dos óleos estudados para os parâmetros de biodegradação por poço produtor e suas respectivas médias.

Razões de Biomarcadores	Média Poço JA	Média Poço JB	Média Poço JC	Média Poço JD	Média Poço JE	Média dos Poços	Amplitude
Hop/Est ^a	5,76	5,80	5,97	6,40	6,14	6,01	0,64
Tric/Hop ^b	1,49	1,36	1,31	1,28	1,30	1,35	0,13
NOR25H/H30 ^c	0,8	0,74	0,77	0,74	0,71	0,75	0,09
DIA/Est ^d	0,98	0,89	0,90	0,90	0,82	0,90	0,16
PRI/FIT	1,36	1,44	1,40	1,41	1,43	1,41	0,08
PRI/nC ₁₇	6,29	5,59	5,86	5,40	5,40	5,71	0,89
FIT/nC ₁₈	5,78	5,69	5,64	5,38	5,55	5,61	0,40

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

^b(Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S)/(Ts+Tm+H28+H29+C29TS+DH30+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33S+H34R+H34S+H35R+H35S) (*m/z* 191)

^c25-norhopano/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)

^d(DIA27S+DIA27R+DIA27S2+DIA27R2)/(C27 $\alpha\alpha\alpha$ S+C27 $\alpha\beta\beta$ R+C27 $\alpha\beta\beta$ S+C27 $\alpha\alpha\alpha$ R+C28 $\alpha\alpha\alpha$ S+C28 $\alpha\beta\beta$ R+C28 $\alpha\beta\beta$ S+C28 $\alpha\alpha\alpha$ R+C29 $\alpha\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\beta\beta$ R+C29 $\alpha\beta\beta$ S+C29 $\alpha\alpha\alpha$ R) (*m/z* 217)

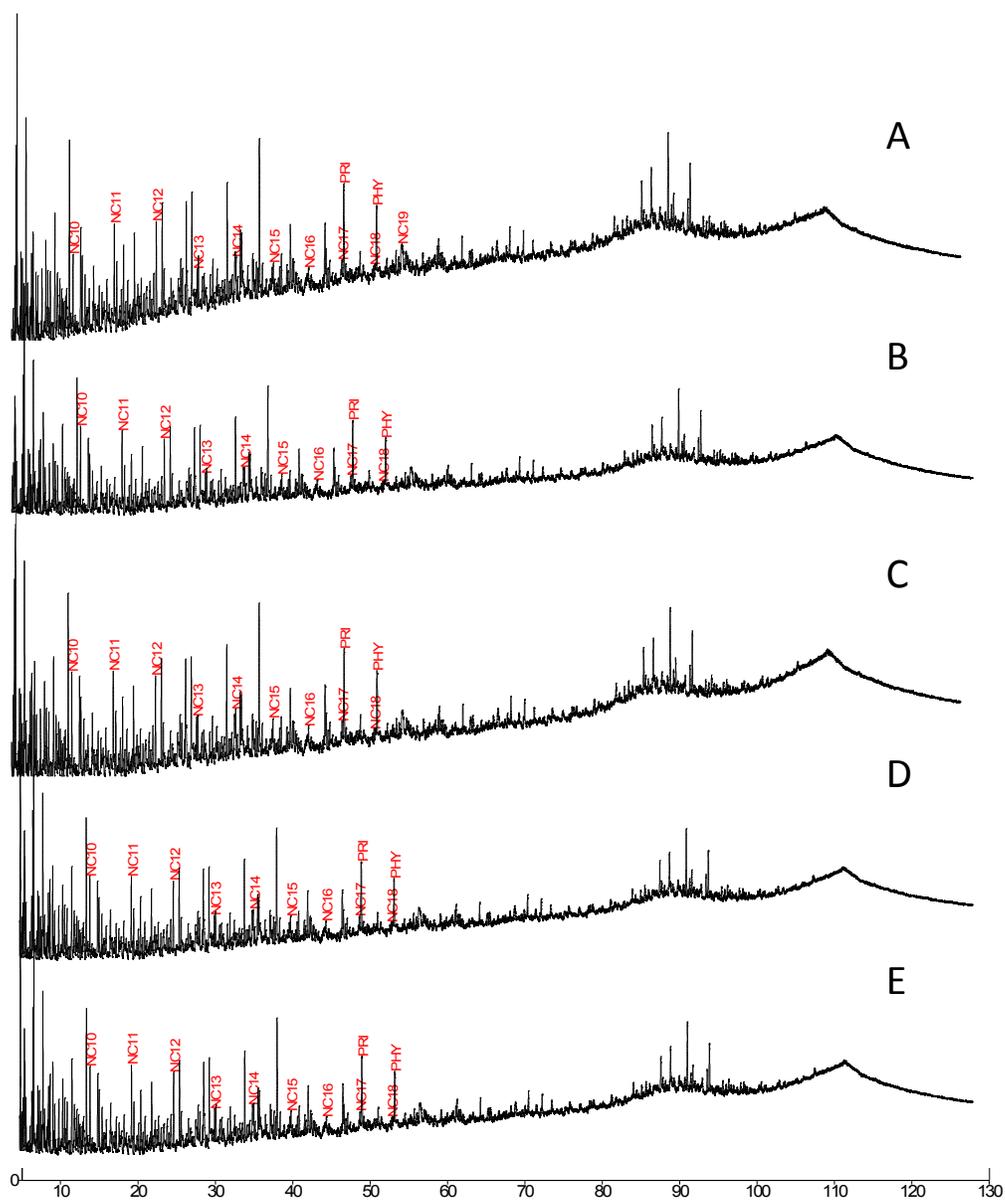


Figura 4.1. Cromatograma do óleo total (*whole oil*) para as amostras J-1(A), J-2 (B), J-3(C), J-4(D), J-5(E), representativo aos poços: JA, JC, JB, JD e JE respectivamente.

4.1.2 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA ANÁLISE DE BIOMARCADORES

Os resultados das análises de biomarcadores empregando a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) estão apresentados nos cromatogramas de massas da Figura 4.2 e no Anexo 2.

Na Figura 4.2(A) e (B) apresentam-se os cromatogramas de massas dos íons selecionados m/z 85, 217, 281 e 191. No íon m/z 85 observa-se apenas a presença dos isoprenóides pristano (PRI) e fitano (FIT), com a série das n -parafinas depletadas.

Foi observado cromatogramas de massas m/z 191 que a maioria das amostras contém alta abundância relativa dos terpanos tricíclicos em relação aos pentacíclicos (Figura 4.2(A). B), as amostras apresentam predominância do Tm sobre o Ts (razões Ts/Tm menores que 1), apresentam ainda o hopano desmetilado (25-norhopano), cuja presença é confirmada pelos cromatogramas de massas m/z 177 e 191, o que é característico de óleos biodegradados, e a presença de gamacerano mesmo que em baixa abundância relativa.

Também foi observado a degradação de homohopanos (H31–H35) (m/z 191), o que pode ser confirmado pela presença da série dos hopanos desmetilados no cromatograma m/z 177 (D30–D34, Figura 4.2(B). C). Pela análise de distribuição de esteranos, observa-se abundância dos esteranos rearranjados (DIA27S e DIA27R) em relação aos esteranos regulares (Figura 4.2(B). D).

Já nos cromatogramas de massa m/z 217 (Figura 4.2(B). D), as amostras não apresentam notáveis diferenças quanto à abundância dos componentes $\alpha\alpha$ 20R e $\alpha\alpha$ 20S quanto aos componentes $\alpha\beta\beta$. Observam-se abundâncias relativas similares entre esteranos, maior abundância dos compostos $\alpha\alpha$ 20R sobre os $\alpha\alpha$ 20S nos C-27 e C-28 esteranos, e maior abundância do composto $\alpha\alpha$ 20S sobre os $\alpha\alpha$ 20R nos C-29 esteranos. Pelo cromatograma de massas m/z 218 pode-se observar abundância do C27 em relação ao C28 e C29, para todas as amostras, sugerindo indícios de óleos de origem lacustre salino/salobro (Peter *et al.*, 2005).

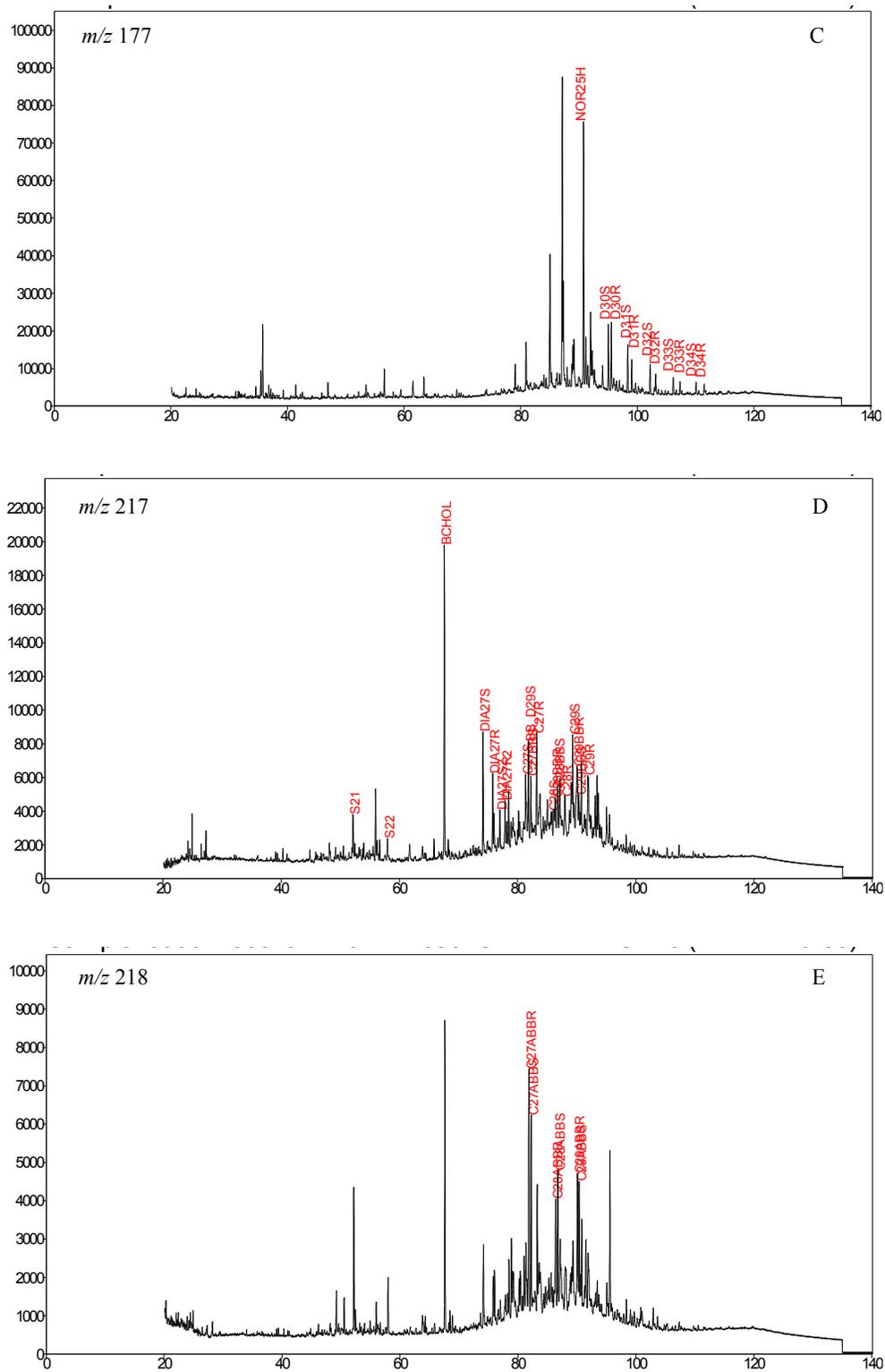


Figura 4.2 (B). Cromatogramas de massas íon m/z 177 (C), 217 (D), 218 (E) para a amostra J-

1.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS GEOQUÍMICOS A PARTIR DA ANÁLISE DOS BIOMARCADORES

4.2.1 PARÂMETROS DE BIODEGRADAÇÃO

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

Pelos cromatogramas (Figura 4.3) foi possível observar que as amostras apresentam baixas concentrações das classes de compostos *n*-alcanos e presença apenas de isoprenóides. Essas características indicam, de acordo com Seifert & Moldowan (1978b), uma condição de biodegradação para essas amostras.

Os perfis cromatográficos mostram características geoquímicas típicas de óleos intensamente degradados pela ação das bactérias. Na Figura 4.3 observam-se os cromatogramas dos óleos dos poços JA, JC, JB, JD, JE, que correspondem às amostras J-1, J-2, J-3, J-4, J-5, respectivamente, onde se verificou a depleção quase completa dos hidrocarbonetos lineares e ramificados (*n*-parafinas e *iso*-parafinas), porém não afetando totalmente os isoprenóides pristano e fitano. Em todas as amostras foram calculados os valores das razões PRI/FIT, porém somente nas amostras J-1 a J-15 foram calculados os valores das razões PRI/*n*C₁₇ e FIT/*n*C₁₈, como descrito na Tabela 4.1.

Para as razões PRI/FIT, PRI/*n*C₁₇ e FIT/*n*C₁₈ (Tabela 4.1) observa-se que todos os poços apresentam valores maiores que 1,00, com médias 1,41, 5,71 e 5,61 com amplitudes 0,08, 0,89 e 0,40 respectivamente. As pequenas amplitudes das razões citadas em comparação às suas médias indicam haver uma grande similaridade dos resultados dos poços.

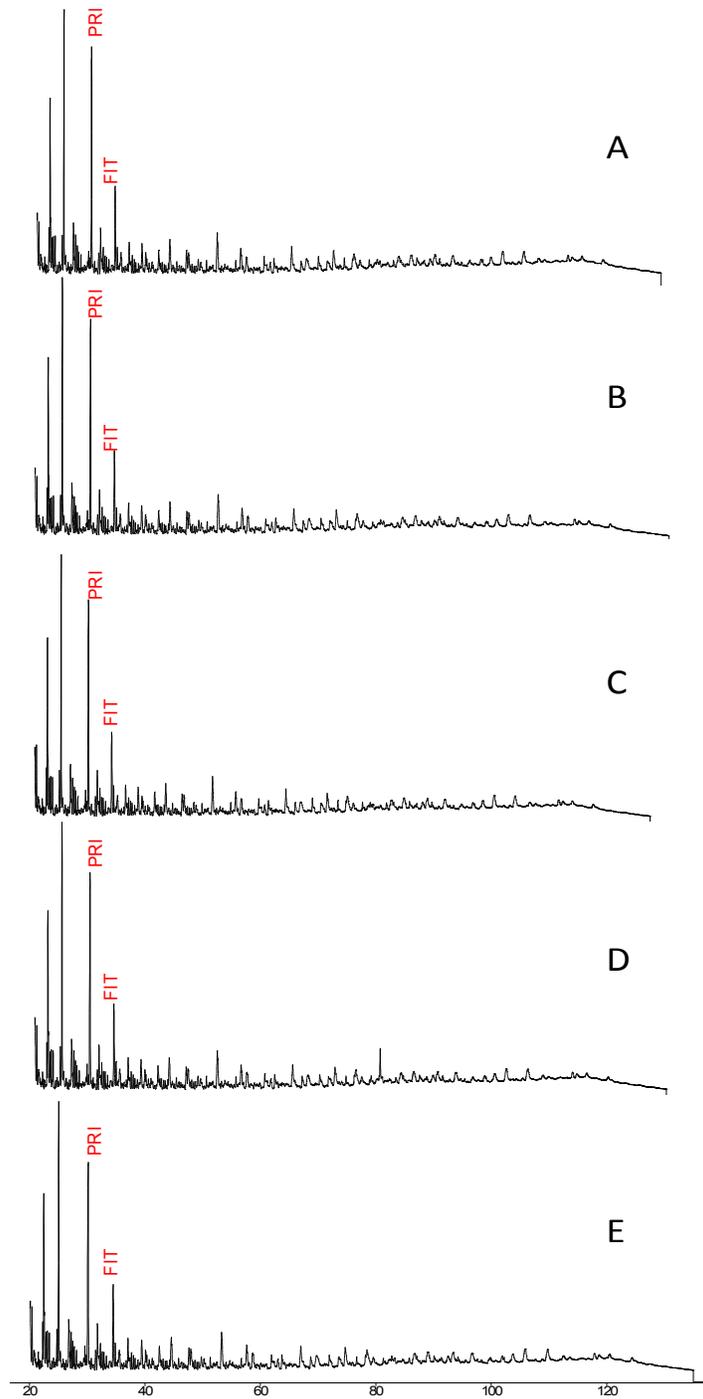


Figura 4.3. Cromatogramas de massas do íon m/z 85 para as amostras J-1(A), J-2 (B), J-3(C), J-4(D), J-5(E), representativo de cada poço (JA, JC, JB, JD, JE, respectivamente), mostrando a distribuição alterada das n -parafinas.

A presença do pentacíclico desmetilado 17 α (H)-25-norhopano (NOR25H) é considerado um importante indicador do grau de biodegradação, e foi utilizado para avaliar o quanto a biodegradação está afetando a interpretação dos parâmetros de maturação e de origem. As análises foram feitas por estatística univariada para a razão NOR25H/H30 e multivariada, onde foram inclusos variáveis indicativas de origem e maturação.

De acordo com as características geoquímicas apresentadas pela amostra J-1 (cromatogramas de massas m/z 177, 191 e 217 da Figura 4.4), verificou-se que este óleo foi submetido ao intenso processo de biodegradação, consistindo primeiramente na degradação dos hopanos e conseqüente formação dos hopanos desmetilados, conhecido como 25-norhopanos, e posterior degradação dos esteranos. O composto 25-norhopano, o qual é utilizado como indicativo de biodegradação, está presente em todas as frações de biomarcadores de todos óleos analisados. No cromatograma de massas m/z 191 do óleo J-1 (Figura 4.4), verificou-se uma maior abundância relativa dos terpanos tricíclicos em relação aos terpanos pentacíclicos. Isto se deve ao fato de que os terpanos tricíclicos são mais resistentes à biodegradação do que os hopanos (Aquino Neto *et al.*, 1982), resultando em uma média da razão terpanos tricíclicos/hopanos de 1,35 (Tabela 4.1). Tal fato evidencia que os hopanos foram preferencialmente biodegradados nos óleos em estudo.

O cromatograma de massas m/z 217 (Figura 4.4) apresenta a distribuição dos C27, C28 e C29 esteranos regulares e diasteranos para o óleo J-1. Segundo Peters & Modowan, (1978), os diasteranos são mais resistentes à biodegradação que os esteranos. Para amostras depletadas, espera-se que a razão diasteranos/esteranos aumente, de acordo com o grau de biodegradação, devido à maior estabilidade estrutural dos diasteranos. Porém nas amostras estudadas a abundância relativa dos diasteranos em relação aos esteranos regulares é um pouco menor (média dos poços: 0,90, amplitude: 0,16), indicativo de que a biodegradação pode ter influenciado nos resultados (Tabela 4.1).

4.2.1.1 ANÁLISE MULTIVARIADA

Um estudo exploratório com as 18 variáveis utilizadas no trabalho, Tabela 4.2 foi realizado a partir da Análise de Componentes Principais (PCA – do inglês, *Principal Components Analysis*) a fim de verificar possíveis tendências e correlações entre amostras e entre variáveis utilizadas.

Tabela 4.2. Variáveis geoquímicas utilizados no trabalho.

Biodegradação	Origem	Maturação
NOR25H/H30	Tric/H30	S/(S+R) C29 $\alpha\alpha\alpha$
	PRI/FIT	DIA/Est
	Tr26/Tr25	S/(S+R) H32
	Gam/H30	Ts/(Ts+Tm)
	TPP/DIA	$\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ C29
	Hop/Est	Tric/Hop
	H35/H34	
	C27/C29 $\beta\beta$ S	
	%C27 $\alpha\beta\beta$	
	%C28 $\alpha\beta\beta$	
	%C29 $\alpha\beta\beta$	

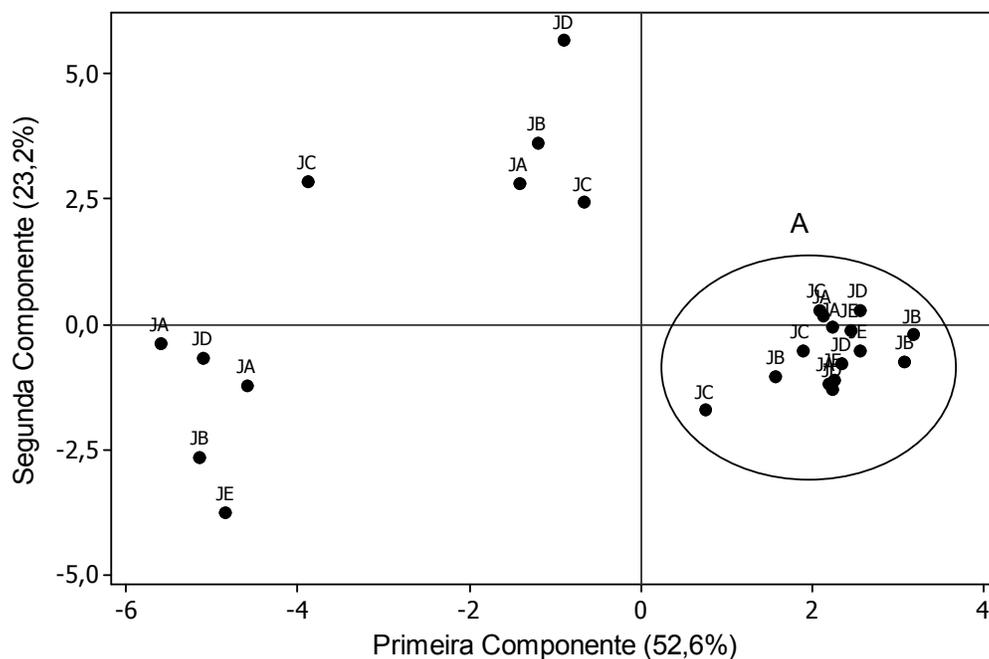


Figura 4.5. Gráfico dos scores para as 18 razões.

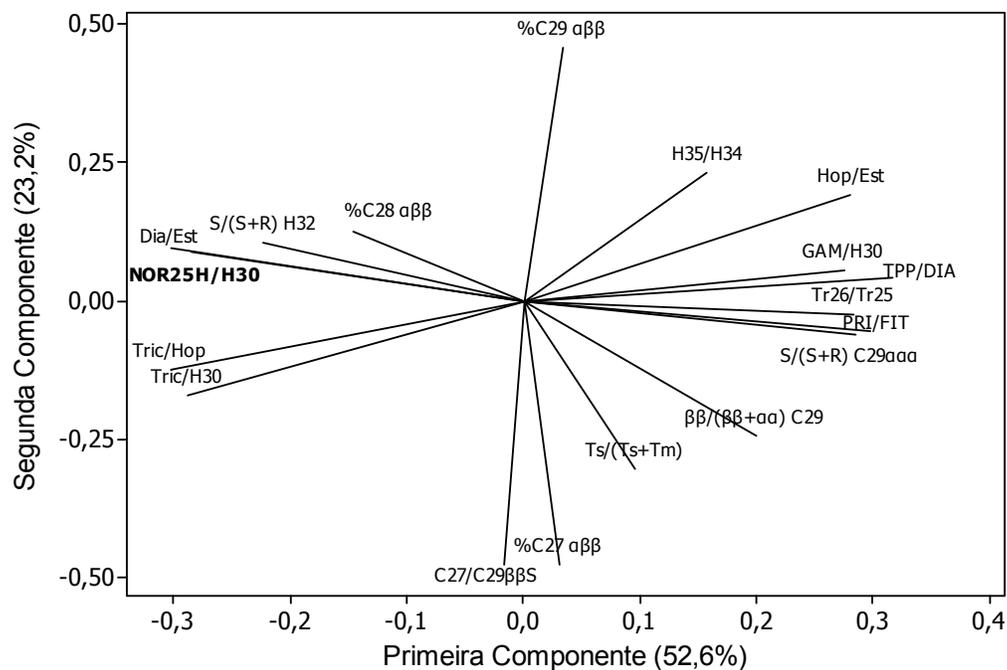


Figura 4.6. Gráfico dos *loadings* para as 18 razões analisadas.

O gráfico dos *scores* representa as novas coordenadas das amostras no novo sistema de coordenadas principais, reduzindo a dimensão original dos dados (18 dimensões) para apenas 2 dimensões, mantendo 75,8% da variância total dos dados. Pela alta variância retida nas duas primeiras componentes principais, podemos inferir sobre os resultados sem perda significativa de informação. Das 25 amostras analisadas, as 15 primeiras foram realizadas no laboratório de Geoquímica do CENPES, e as 10 últimas amostras foram analisadas no laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânicas do Instituto de Geociências da UFRJ (LAFO), como descrito na seção 3.1. Na Figura 4.5, as amostras que estão dentro da elipse “A” foram todas analisadas no laboratório do CENPES, enquanto que as demais foram analisadas no LAFO. Estes dois agrupamentos formados sugerem que fontes de variação externa interferiram nos resultados, como a utilização de métodos diferentes de separação das frações de óleo nos dois laboratórios. O método de integração dos cromatogramas também pode ter influenciado nos resultados.

O gráfico dos *loadings* (Figura 4.6) representa uma projeção das 18 variáveis em duas dimensões (2 primeiras componentes principais), onde cada linha no gráfico representa um vetor da variável no novo sistema de coordenadas, e o módulo do vetor, sua intensidade relativa nas duas primeiras componentes. Quanto menor for ângulo entre os vetores, maior será a correlação entre as variáveis. Variáveis com vetores em mesma direção e sentido apresentam correlação direta, e em sentidos opostos correlação inversa.

A importante variável NOR25H/H30 indica o índice de biodegradação do óleo. Na Figura 4.6, observa-se que o vetor desta variável está no mesmo sentido dos vetores das variáveis: DIA/Est, S/(S+R) H32 e Tric/H30, indicando uma correlação direta entre estas variáveis, ou seja, quando aumenta a razão NOR25H/H30, há também um aumento das razões DIA/Est, S/(S+R) H32 e Tric/H30. Porém em mesma direção, mas em sentido oposto estão as variáveis: TPP/DIA, GAM/H30, PRI/FIT, S/(S+R)C29ααα, Tr26/Tr25 indicando uma correlação inversa entre estas e o NOR25H/H30, ou seja, quando aumenta a razão NOR25H/H30, há um decréscimo das razões TPP/DIA, GAM/H30, PRI/FIT, S/(S+R)C29ααα e Tr26/Tr25.

A relação observada entre as variáveis pelo gráfico dos *loadings* (Figura 4.6) pode ter sido ocasionada devido à grande redução da dimensão dos dados, observação das 18 variáveis em apenas duas dimensões. Para confirmar a existência de correlação entre os parâmetros, fez-se uma Regressão Linear Múltipla (RLM) das 17 variáveis em função do NOR25H/H30 que é a principal razão responsável pelo índice de biodegradação do óleo.

Na Figura 4.7 observa-se uma boa relação dos 17 parâmetros com o NOR25H/H30 segundo a RLM, com coeficiente de predição igual a 99,0%. A Figura 4.8 apresenta o resíduo da resposta do modelo para a variável NOR25H/H30, que nada mais é do que a diferença entre o valor real do NOR25H/H30 e sua resposta prevista pelo modelo. O resíduo apresenta-se aleatório, indicando que o modelo linear é válido para as variáveis em questão, e com uma escala na ordem de centésimos, representando uma boa resposta prevista pelo modelo.

A alta correlação do NOR25H/H30 com as outras 17 variáveis confirma que ele está influenciando-as, e com maior intensidade nas variáveis: DIA/Est, S/(S+R) H32 e Tric/H30, TPP/DIA, GAM/H30, PRI/FIT, S/(S+R)C29ααα e Tr26/Tr25, como sugerido anteriormente.

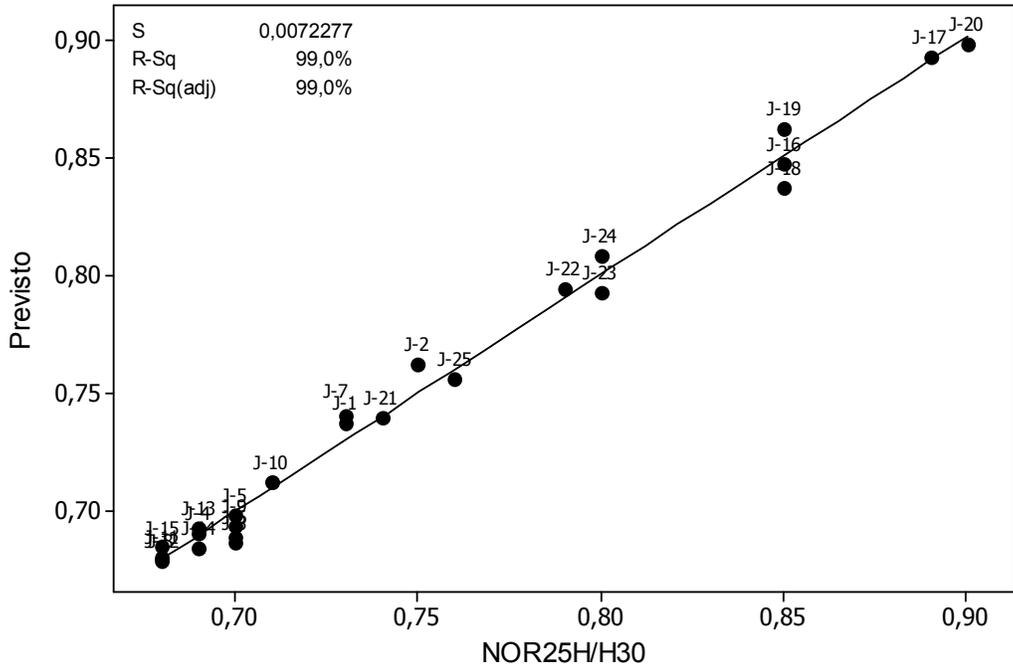


Figura 4.7. Gráfico da Regressão Linear múltipla para variável NOR25H/H30.

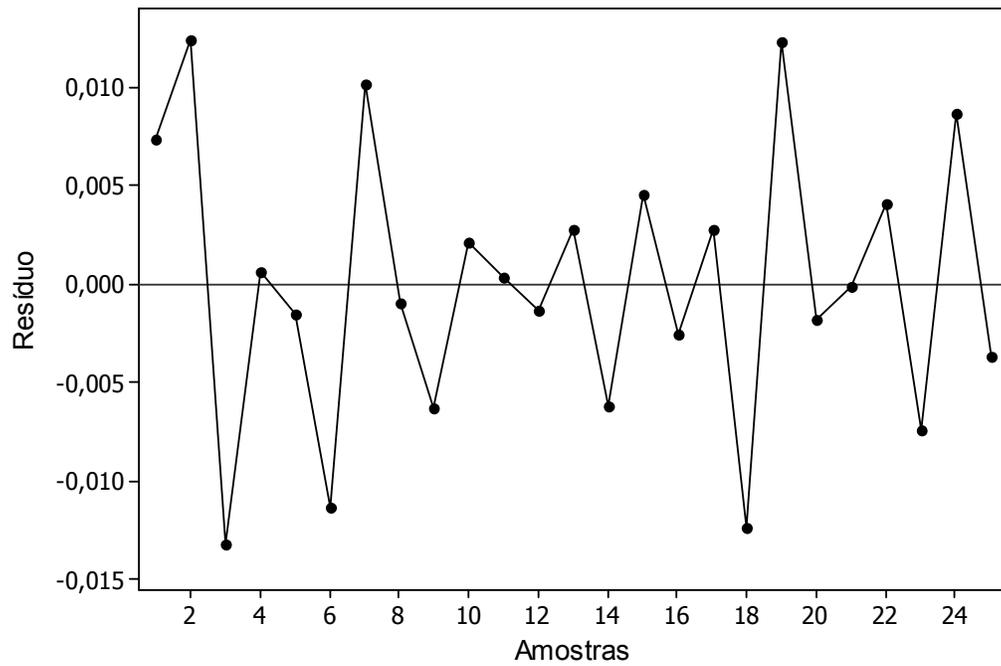


Figura 4.8. Gráfico dos resíduos da RLM para variável NOR25H/H30.

Para verificar possíveis similaridades entre poços, fez-se a análise de agrupamento hierárquico (análise de *clusters*) utilizando como variáveis de entrada os scores das 6 primeiras componentes principais da PCA, retendo 83,7% da variância total dos dados, apenas nas 15 amostras analisadas no laboratório do CENPES.

Pode-se observar pelo dendograma da Figura 4.9 que não há agrupamentos formados por amostras de apenas um único poço. As amostras foram analisadas em ordem crescente, de J-1 à J-15, porém elas se encontram agrupadas aleatoriamente no dendograma, sendo indícios dos óleos serem provenientes de uma mesma rocha geradora.

Algumas diferenças entre os grupos, quando analisados separadamente, poderão não ser significativas e, quando analisados em conjunto, poderão revelar-se significativas.

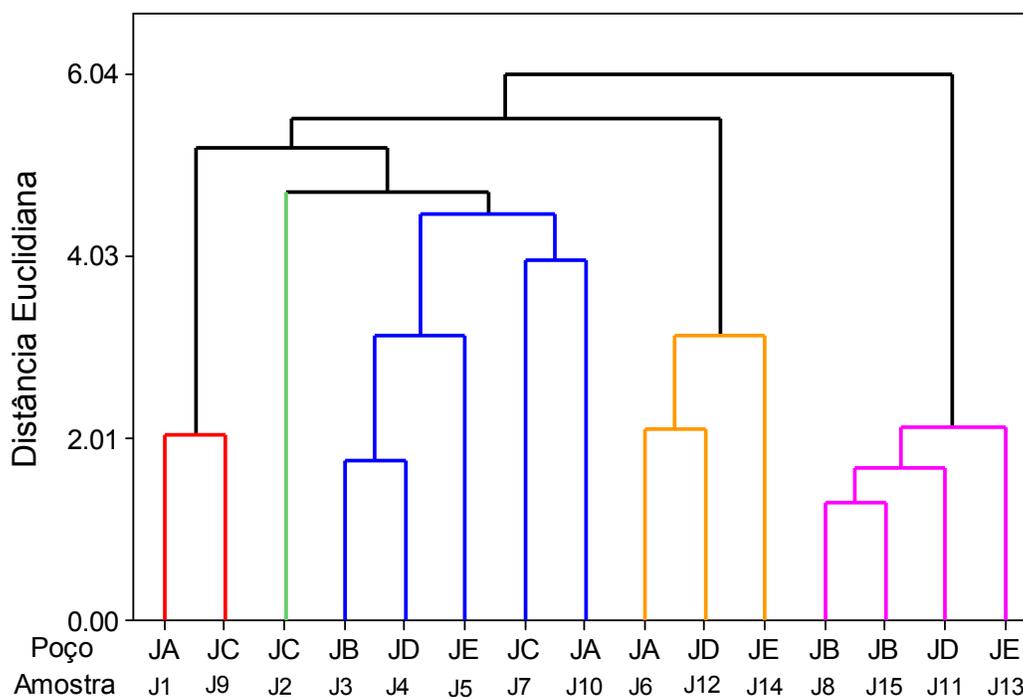


Figura 4.9. Dendograma das 15 amostras analisadas no CENPES-PETROBRAS utilizando os scores das 6 primeiras componentes principais pelo método de agrupamento *ward* com distância euclidiana.

4.2.1.2 ANÁLISE DO ÍNDICE DE BIODEGRADAÇÃO

A análise de variância é uma ferramenta estatística utilizada para comparar médias de mais de dois conjuntos de dados. Para uma válida eficiência desta técnica é necessário que todas as amostras a serem examinadas sejam analisadas sob as mesmas condições, para que fontes de variação externa não interfiram nos resultados. Para contornar este problema, esta avaliação foi realizada somente nas 15 amostras analisadas no CENPES, pois é um conjunto maior de amostras e apresenta menor variabilidade no gráfico dos scores da PCA (Figura 4.5).

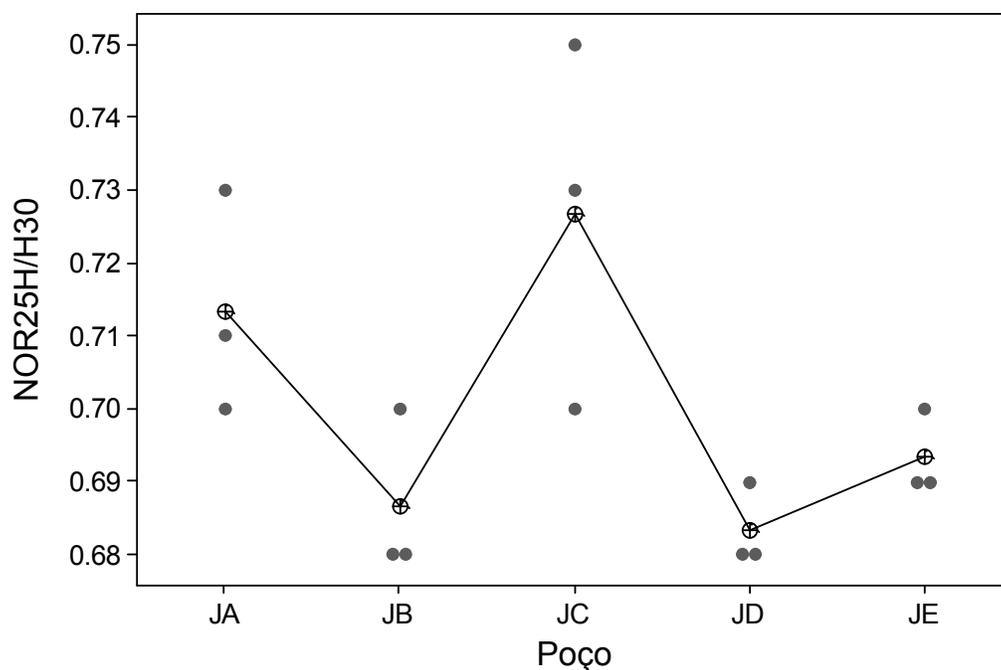


Figura 4.10. Gráfico dos resultados amostrais e média das 15 amostras analisadas no CENPES para variável NOR25H/H30.

Pela ANOVA, Tabela 4.3, tem-se $F = 4,88 > F_{Crítico} = 3,48$ indicando haver diferença estatisticamente significativa, ao nível de confiança de 95%, entre as médias dos valores de NOR25H/H30 das amostras dos cinco poços. Na Figura 4.10 temos um gráfico dos resultados do NOR25H/H30 para cada amostra agrupada em seu respectivo poço e a média dos resultados mostrada na forma de linha no gráfico. Observa-se que as amostras do Poço JC

apresentam maior índice de biodegradação, seguida em média pelo Poço JA. Os Poços JB, JD e JE apresentam menores médias, com semelhantes índices de biodegradação.

Tabela 4.3. ANOVA das 15 amostras analisadas no CENPES-PETROBRAS para variável NOR25H/H30.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00416	4	0,00104	4,88	0,019	3,48
Dentro dos grupos	0,00213	10	0,00021			
Total	0,00629	14				

Uma ANOVA foi realizada também para todas outras razões estudadas, mostrado na figura 4.11, a fim de verificar possíveis diferenças nas razões geoquímicas dos poços estudados.

Os resultados mostram haver diferença estatisticamente significativa, ao nível de 95% de confiança do teste, apenas para as variáveis NOR25H/H30 e DIA/Est. A diferença no NOR25H/H30 sugere haver diferença nos níveis de biodegradação nos poços produtores, como citado anteriormente. A razão DIA/Est é fortemente afetada pelo nível de biodegradação, e tem seus valores afetados diretamente por ele. Para as outras 18 variáveis há uma grande similaridade dos resultados dos grupos, sugerindo que as amostras dos 5 poços analisados são provenientes de uma mesma rocha geradora.

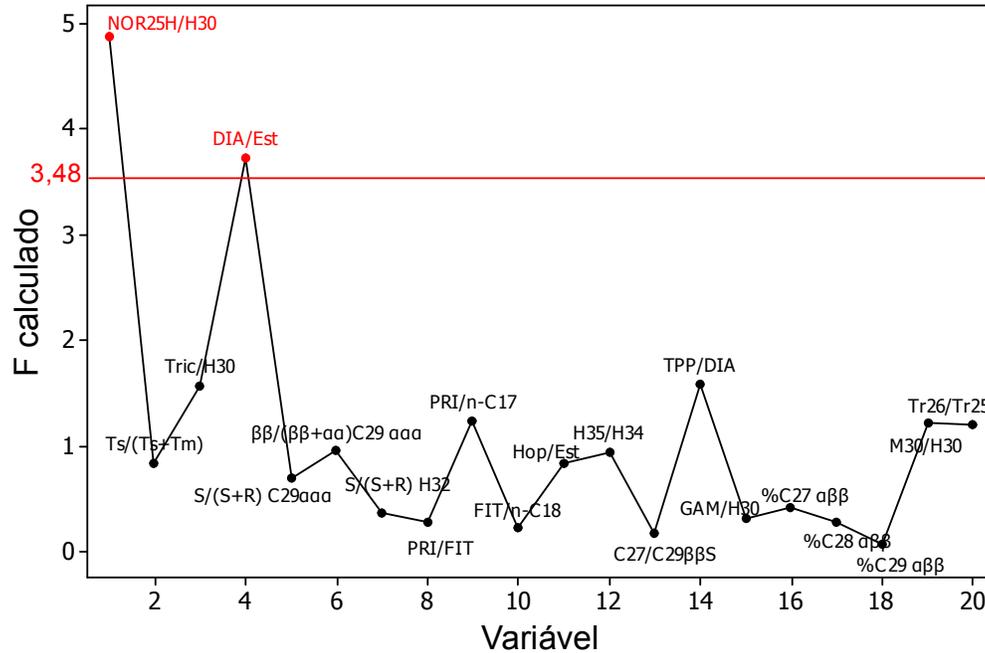


Figura 4.11. Gráfico de resultados do valor-F calculado pela ANOVA para cada variável estudada ao nível de significância de 5%.

A seguir serão apresentados gráficos da relação NOR25H/H30 versus algumas razões de origem e maturação pertinentes às amostras analisadas. As tabelas 4.4 e 4.5 mostram os valores de razões de biodegradação e as relações de maturação e origem que foram analisadas.

- Análise da influência da biodegradação (NOR25H/H30) sobre a interpretação dos resultados dos parâmetros de origem.

Tabela 4.4. Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e origem.

Amostras	NOR25H/H30 ^a	PRI/FIT	PRI/nC ₁₇	FIT/nC ₁₈	Tr26/Tr25	Gam/H30	TPP/DIA ^b
J-1	0,73	1,48	5,91	5,08	1,13	0,29	3,36
J-2	0,75	1,44	5,78	5,47	1,15	0,23	3,01
J-3	0,70	1,43	5,14	4,93	1,22	0,26	3,12
J-4	0,69	1,44	5,20	4,66	1,14	0,30	3,38
J-5	0,70	1,43	4,23	4,90	1,16	0,29	3,44
J-6	0,70	1,49	6,97	6,42	1,15	0,27	3,33
J-7	0,73	1,50	6,01	5,83	1,14	0,30	3,01
J-8	0,68	1,55	5,53	6,06	1,14	0,28	3,27
J-9	0,70	1,51	5,80	5,62	1,13	0,26	3,30
J-10	0,71	1,47	5,98	5,85	1,15	0,28	3,32
J-11	0,68	1,57	5,62	5,70	1,19	0,26	3,26
J-12	0,68	1,53	5,39	5,77	1,19	0,27	3,10
J-13	0,69	1,58	5,82	6,17	1,14	0,28	3,31
J-14	0,69	1,54	6,15	5,58	1,14	0,27	3,39
J-15	0,68	1,53	6,11	6,08	1,16	0,29	3,59
J-16	0,85	1,23	-	-	0,92	0,23	2,03
J-17	0,89	1,32	-	-	1,03	0,18	1,85
J-18	0,85	1,27	-	-	1,00	0,25	2,12
J-19	0,85	1,19	-	-	0,96	0,23	1,97
J-20	0,90	1,20	-	-	1,07	0,20	1,98
J-21	0,74	1,40	-	-	1,11	0,24	2,94
J-22	0,79	1,34	-	-	1,08	0,24	2,84
J-23	0,80	1,27	-	-	1,09	0,24	2,67
J-24	0,80	1,26	-	-	1,14	0,23	2,69
J-25	0,76	1,18	-	-	1,05	0,17	1,66

^a25-norhopano/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)

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

As variáveis PRI/FIT, PRI/nC₁₇, FIT/nC₁₈ (Figura 4.12) e GAM/H30, Tr26/Tr25, TPP/DIA (Figura 4.13) também estão sendo fortemente controladas pela biodegradação, pois a medida que o índice de biodegradação das amostras aumenta, há uma correlação inversa entre essas variáveis conforme mostrado a Figura 4.6 (gráfico dos *loadings*).

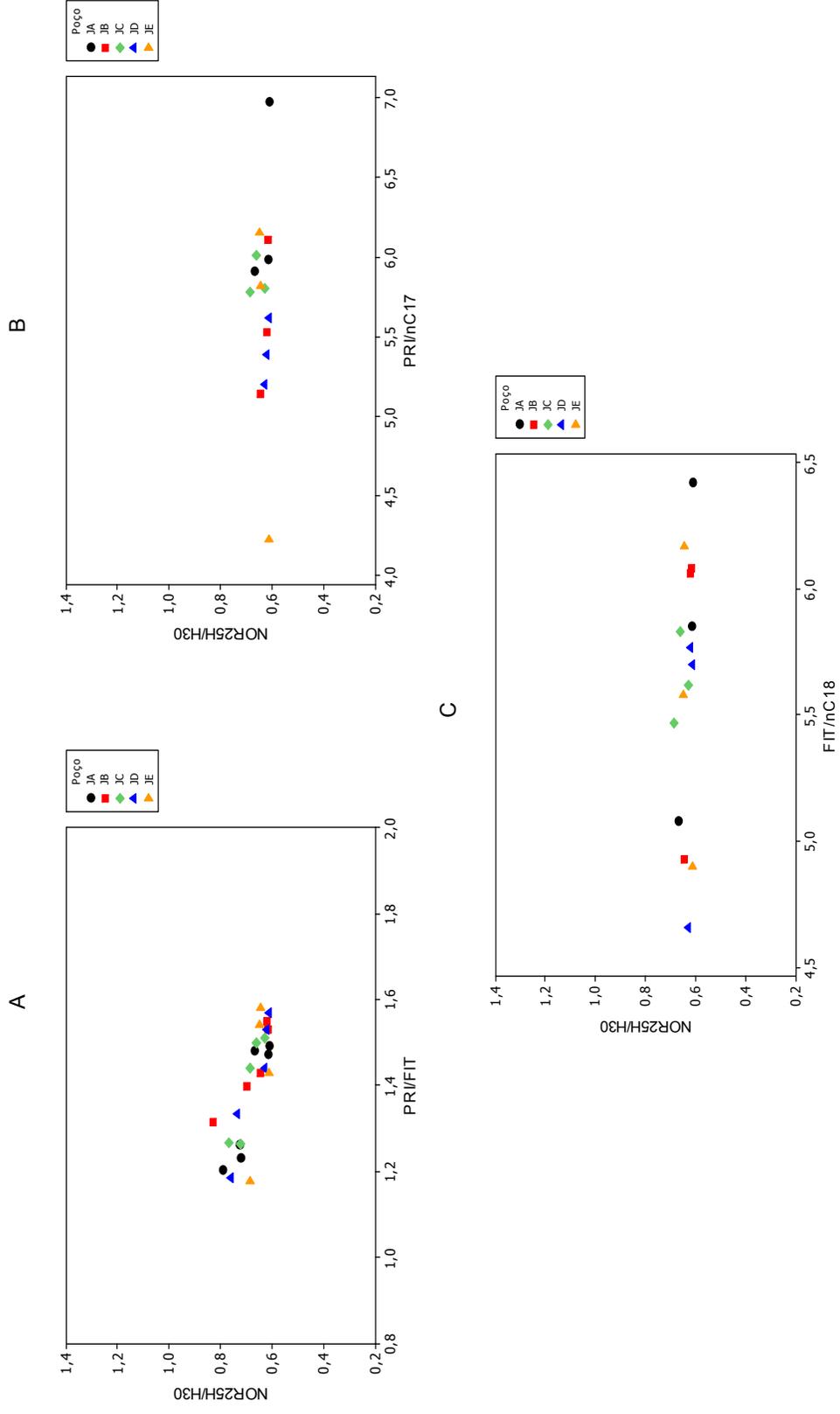


Figura 4.12. Gráfico dos parâmetros indicadores de origem PRI/FIT (A), PRI/nC₁₇ (B), FIT/nC₁₈ (C), e o parâmetro indicador de biodegradação 25-Norhop/H30 (*m/z* 191) para os óleos em estudo.

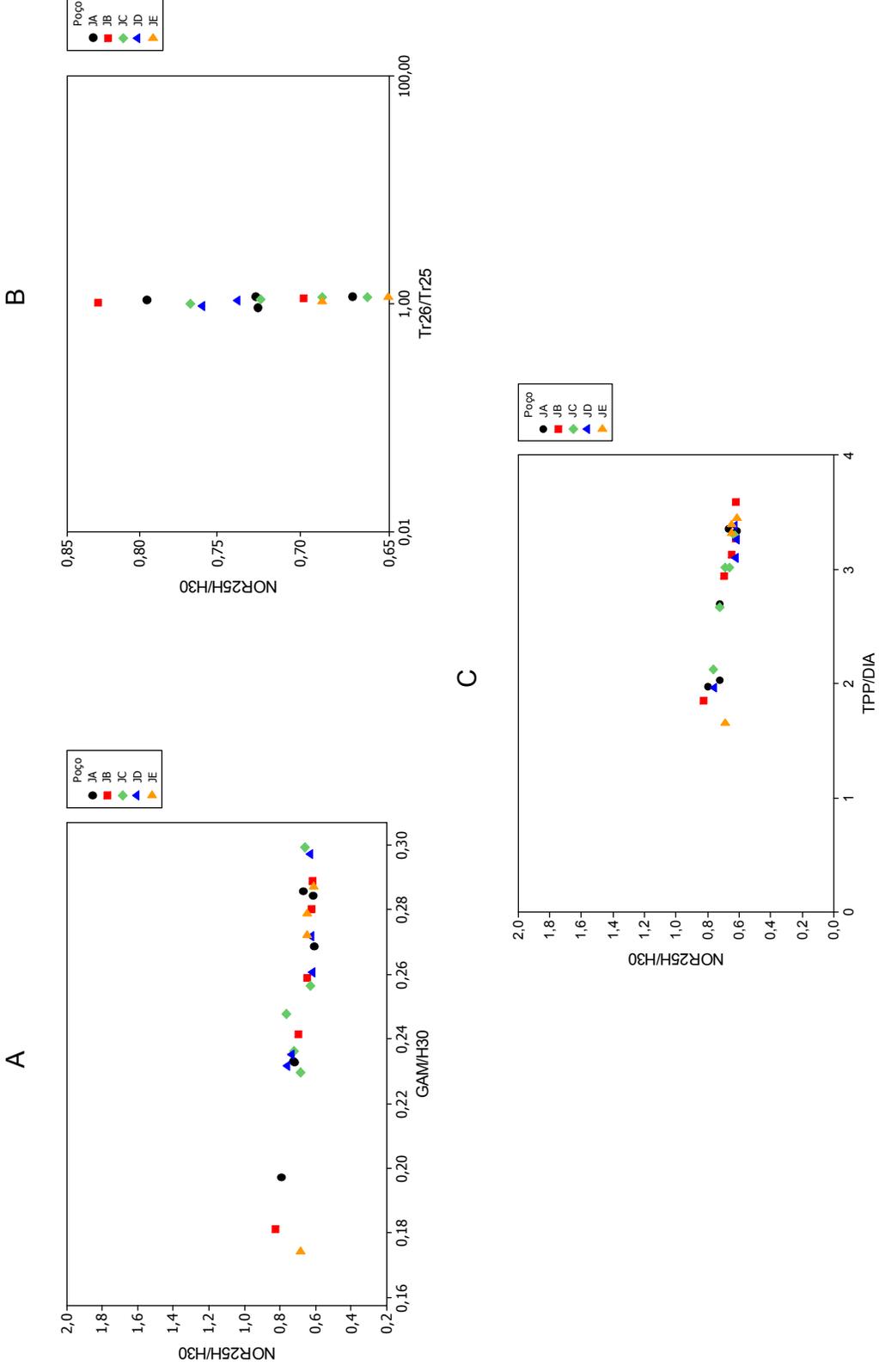


Figura 4.13. Gráfico dos parâmetros indicadores de origem GAM/H30, Tr26/Tr25, TPP/DIA e o parâmetro indicador de biodegradação 25-Norhop/H30 (m/z 191) para os óleos em estudo.

- Análise da influência da biodegradação (NOR25H/H30) sobre a interpretação resultados dos parâmetros de maturação.

Tabela 4.5. Razões de biomarcadores indicadores de biodegradação e maturação.

Amostras	NOR25H/H30 ^a	S/(S+R) C29 $\alpha\alpha\alpha$ ^b	DIA/Est ^c	S/(S+R) H32	Ts/(Ts+Tm) ^d	Tric/H30 ^e
J-1	0,73	0,60	0,81	0,59	0,35	1,03
J-2	0,75	0,58	0,78	0,59	0,36	1,25
J-3	0,70	0,59	0,81	0,60	0,34	1,09
J-4	0,69	0,61	0,78	0,59	0,35	1,04
J-5	0,70	0,59	0,78	0,58	0,35	1,02
J-6	0,70	0,62	0,80	0,59	0,36	1,08
J-7	0,73	0,61	0,81	0,59	0,35	1,07
J-8	0,68	0,62	0,78	0,58	0,35	1,04
J-9	0,70	0,58	0,80	0,58	0,35	1,07
J-10	0,71	0,60	0,83	0,58	0,34	1,08
J-11	0,68	0,59	0,78	0,59	0,34	1,04
J-12	0,68	0,59	0,80	0,58	0,36	1,04
J-13	0,69	0,61	0,77	0,60	0,35	1,06
J-14	0,69	0,58	0,76	0,60	0,36	1,05
J-15	0,68	0,60	0,78	0,58	0,34	1,05
J-16	0,85	0,44	1,34	0,62	0,34	2,04
J-17	0,89	0,53	1,13	0,63	0,36	2,41
J-18	0,85	0,46	1,09	0,60	0,33	1,94
J-19	0,85	0,44	1,13	0,61	0,33	2,16
J-20	0,90	0,57	1,09	0,61	0,35	2,47
J-21	0,74	0,55	0,96	0,63	0,34	1,21
J-22	0,79	0,51	1,01	0,61	0,34	1,10
J-23	0,80	0,57	1,01	0,61	0,34	1,21
J-24	0,80	0,55	1,02	0,62	0,34	1,22
J-25	0,76	0,46	0,99	0,64	0,35	2,06

^a25-norhopano/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)

^bC29 $\alpha\alpha\alpha$ S/(C29 $\alpha\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\alpha\alpha$ R) (*m/z* 217)

^c(DIA27S+DIA27R+DIA27S2+DIA27R2)/(C27 $\alpha\alpha\alpha$ S+C27 $\alpha\beta\beta$ R+C27 $\alpha\beta\beta$ S+C27 $\alpha\alpha\alpha$ R+C28 $\alpha\alpha\alpha$ S+C28 $\alpha\beta\beta$ R+C28 $\alpha\beta\beta$ S+C28 $\alpha\alpha\alpha$ R+C29 $\alpha\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\beta\beta$ R+C29 $\alpha\beta\beta$ S+C29 $\alpha\alpha\alpha$ R) (*m/z* 217)

^d18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane/(18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane + 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane) (*m/z* 191)

^e(Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S)/17 α (H),21 β (H)-hopano (*m/z* 191)

A Figura 4.14 mostra o gráfico do parâmetro S/(S+R)C29 $\alpha\alpha\alpha$ (*m/z* 217) versus NOR25H/H30 (*m/z* 191) para as amostras em estudo. Observa-se que algumas amostras são pouco evoluídas termicamente, estando estas antes da faixa de equilíbrio proposto por Peters & Moldowan (1993) (0,52 à 0,55) para a razão S/(S+R)C29 $\alpha\alpha\alpha$, e enquanto que a maior parte as amostras encontram-se com valores mais altos que os valores que definem esta faixa,

sendo estas evoluídas termicamente. De acordo com a Figura 4.6 (gráfico dos *loadings*), a variável S/(S+R)C29 $\alpha\alpha$ (*m/z* 217) está sendo fortemente controlada pela biodegradação, pois à medida que o índice de biodegradação das amostras aumenta, o valor desta variável diminui, portanto as informações sobre as amostras estão sendo influenciadas pela biodegradação.

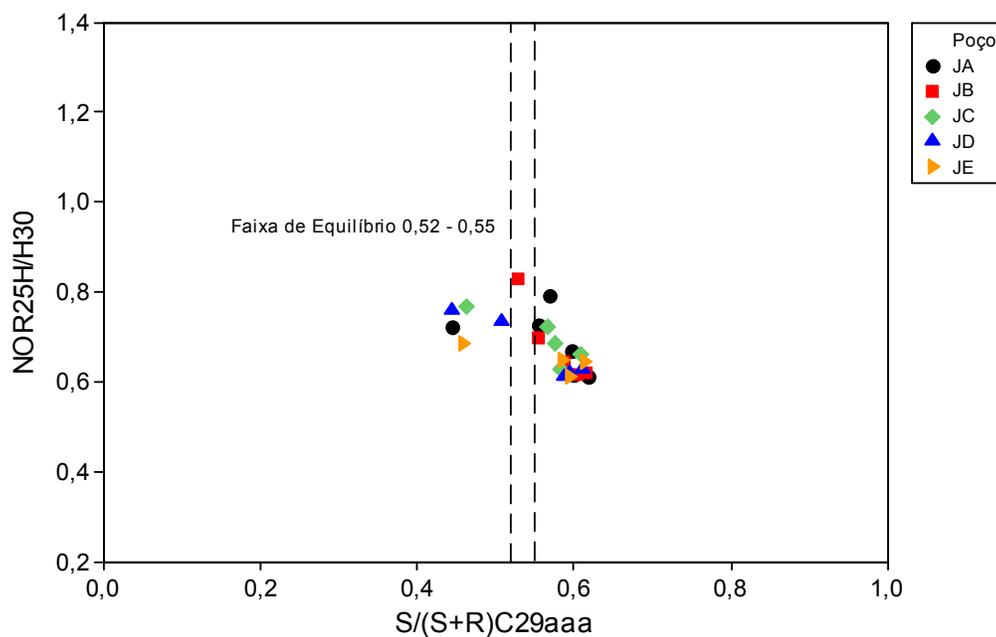


Figura 4.14. Gráfico dos parâmetros indicadores de maturação S/(S+R)C29 $\alpha\alpha$ (*m/z* 217) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (*m/z* 191) para as amostras em estudo.

Quando os NOR25H se encontram presentes nas amostras, as bactérias possuem a seguinte ordem de preferência de ataque sobre os esteranos regulares: $\alpha\alpha$ 20R e $\alpha\beta$ 20R > $\alpha\alpha$ 20S e $\alpha\beta$ 20S e ataque aos carbonos C27 > C28 > C29 > C30. Logo é de se esperar que a razão (S+R) $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)C29 seja menos afetada pela biodegradação que a razão (S/S+R)C29 $\alpha\alpha$, tendo em vista que as bactérias, devido a conformação geométrica, degradam primeiramente os epímeros R ao invés do S, e uma preferência, em menor contexto, pela geometria $\alpha\alpha$ ao invés da $\beta\beta$ (Peters & Moldowan, 1993).

Ao analisar a Figura 4.15, verifica-se que a razão (S+R) $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C29$ não existe correlação, pois as amostras sequer chegaram à zona de equilíbrio que está na faixa de 0,67-0,71 para a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C29$, significando que são portanto pouco evoluídas termicamente. Isso é comprovado, pois a variável $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C29$ não está sendo influenciada pelo parâmetro de biodegradação NOR25H/H30.

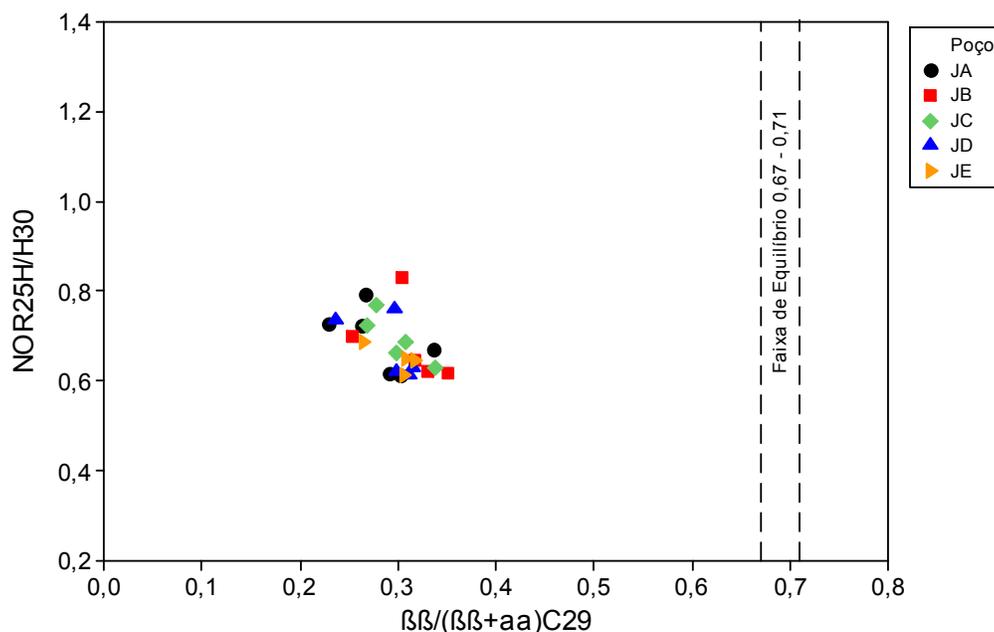


Figura 4.15. Gráfico dos parâmetros indicadores de maturação $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)C29$ (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (m/z 191) para as amostras de óleo em estudo.

Também foi colocada em gráfico a razão hopano S/(S+R) H32 versus o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (Figura 4.16). Este parâmetro geoquímico apresenta valores dentro da faixa de equilíbrio de 0,57 e 0,62, ou mesmo ultrapassam a faixa. Estes resultados indicam que os biomarcadores são mais evoluídos termicamente. Isso é comprovado pela Figura 4.6, pois a variável S/(S+R) H32 está sendo bastante influenciada, sendo diretamente proporcional ao parâmetro de biodegradação NOR25H/H30.

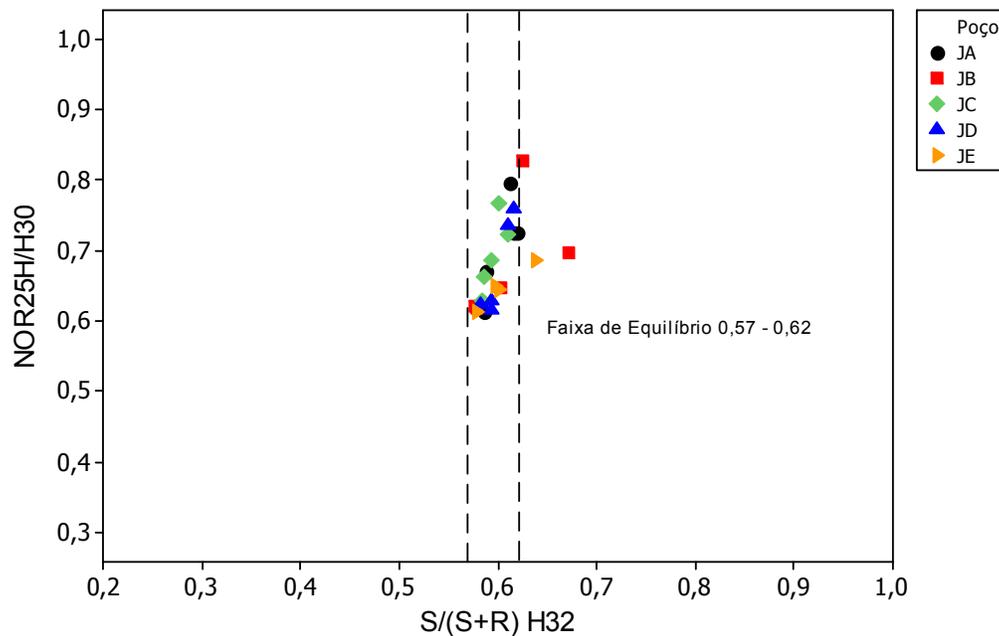


Figura 4.16. Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de maturação $S/(S+R)$ H32 (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (m/z 191) para as amostras em estudo.

Verifica-se na Figura 4.17 que a relação $Ts/(Ts+Tm)$ não está variando com o aumento da biodegradação, logo, a medida que a concentração dos compostos NOR25H está aumentando não observa-se uma variação significativa da relação $Ts/(Ts+Tm)$ para nenhuma amostra. Portanto este parâmetro de maturação está sendo menos afetado pela biodegradação que os parâmetros que envolvem os terpanos tricíclicos. Fato este comprovado com o gráfico dos *loadings*, na Figura 4.6.

A razão DIA/Est é útil para diferenciar condições deposicionais quando as amostras apresentam níveis de maturação e de biodegradação similares (Peters *et al.*, 2005). Nas amostras em estudo, conforme a Figura 4.18, há uma tendência crescente para ambas as razões, ou seja, a razão DIA/Est está variando com o grau de biodegradação. Portanto, quanto maior a razão do composto NOR25H/H30, maior também será a quantidade de esterano biodegradado.

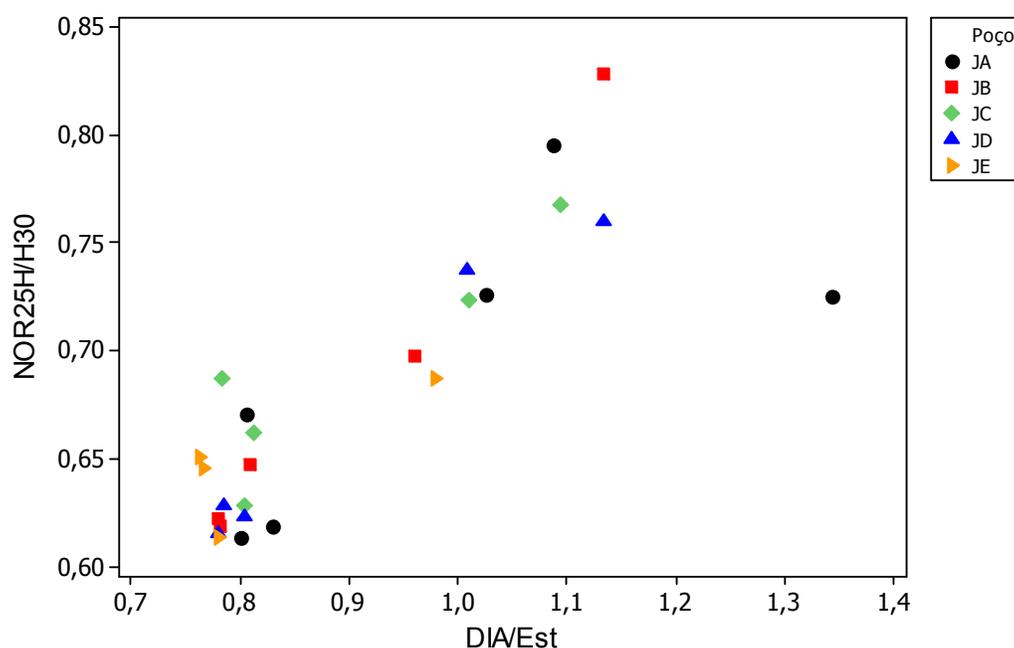


Figura 4.18. Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de maturação DIA/Est (m/z 217) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (m/z 191) para as amostras de óleo em estudo.

De acordo com Peters *et al.* (2005), terpanos tricíclicos são compostos mais resistentes à degradação térmica e a biodegradação do que as demais famílias de terpanos

De acordo com o a Figura 4.19, observa-se que a quantidade de terpanos tricíclicos existentes nas amostras está sendo controladas pela biodegradação, pois a medida que os

compostos 25-Norhopano estão aumentando, há um aumento também da proporção dos terpanos tricíclicos, logo sua correlação como parâmetro de maturação está sendo afetada, podendo gerar interpretações imprecisas ou mesmo errôneas.

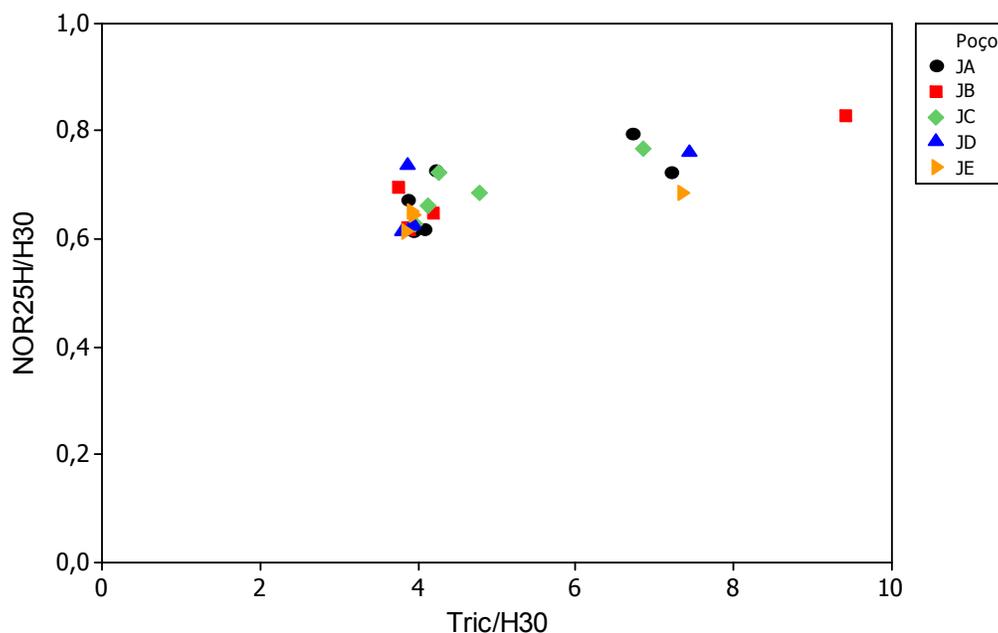


Figura 4.19. Gráfico de distribuição entre o parâmetro indicador de maturação Tric/H30 (m/z 191) e o parâmetro indicador de biodegradação NOR25H/H30 (m/z 191) para as amostras de óleo em estudo.

4.2.2. ANÁLISE DE AMBIENTE DEPOSICIONAL

Através da identificação de certos biomarcadores pode-se caracterizar as fácies geradoras das amostras de óleo em estudo. Foram calculados os parâmetros de ambiente de deposição que melhor caracterizam os óleos da Bacia em estudo. Estes parâmetros estão mostrados na tabela 4.6.

Mello *et al.* (1988,a) caracterizam a bacia de Campos como ambiente deposicional lacustre salino. De acordo com sua caracterização, algumas razões são usadas para caracterizar o intervalo analisado como lacustre, tais como as razões de esteranos C27/C29, hopano/esterano, índice de tricíclicos, hopanos C34/C35, índice de bisnorhopano, Ts/Tm, concentração de hopano e índice de gamacerano.

Na Tabela 4.7. estão representados os valores encontrados para os parâmetros geoquímicos citados e os valores de referência utilizados neste estudo.

Tabela 4.7. Comparação dos parâmetros de biomarcadores para o ambiente Lacustre Salino da Bacia de Campos de acordo com Mello *et al.* (1988a, b) e as amostras estudadas.

Razões	Lacustre Salino (MELLO <i>et al.</i> , 1988a, b)	Amostras em estudo - média
C ₂₇ /C ₂₉ esterano ^a	1,5 – 2,5	1,60
Hopano/Esterano ^b	5 – 15	5,99
Ts/Tm ^c	<1	0,53
C ₃₄ /C ₃₅ hopano ^d	>1	1,72
Índice de Tricíclicos ^e	100 – 200	135,27
Índice de Bisnorhopano ^f	3 – 15	9,65
Concentração Hopano	200 – 1600	556,88
Índice de Gamacerano ^g	20 – 70	25,32

^aC₂₇αβ S/C₂₉αβ S (m/z 218)

^b(H₂₉-H₃₃)/C₂₇C₂₈,C₂₉ααα(20S+20R) e αββ(20S+20R) (m/z 191 e 217)

^c18α(H)-22,29,30-trisnorhopane/17α(H)-22,29,30-Trisnorhopane) (m/z 191)

^d17α,21β-tetrahomohopano(22S+22R)/17α(H),21β(H)-pentakishomohopano (22S+22R) (m/z 191)

^e[(Tr₂₀+Tr₂₁+Tr₂₃+Tr₂₄+Tr₂₅+Tr₂₆R+Tr₂₆S+Tr₂₈R+Tr₂₈S+Tr₂₉R+Tr₂₉S)/H₃₀] x 100 (m/z 191)

^fH₂₈/H₃₀ (m/z 191)

^g(Gam/H₃₀) x 100 (m/z 191)

De acordo com Mello *et al.* (1988a, b) as amostras estudadas apresentam características de ambiente deposicional lacustre salino. Embora as amostras de óleo estudadas apresentem resultados dos parâmetros de biomarcadores dentro da faixa de variação apresentada por Mello *et al.*(1988a, b) para óleos de origem lacustre salino, qualquer afirmação baseado apenas nas amostras em estudos pode ser errôneo, uma vez que as mesmas encontram-se biodegradadas, o que pode mascarar assim alguns resultados.

Pela análise do cromatograma de massas do íon *m/z* 85 (figura 4.3) observa-se ausência de *n*-parafinas em todas as amostras estudadas, não revelando uma importante

informação sobre o ambiente deposicional, fato esse relacionado com a biodegradação dos óleos. No cromatograma de massas do íon m/z 191, nota-se abundância dos terpanos tricíclicos se comparados com os hopanos, alta razão Hop/Est (5,99) e razão Ts/Tm menor que 1.

Pela análise dos cromatogramas de massas do íon m/z 217 e 218, o perfil de distribuição dos esteranos é similar entre todas as amostras, conforme a Figura 4.27.

Outra forma de caracterização do ambiente é a aplicação do diagrama ternário. A principal aplicação para o diagrama ternário dos esteranos regulares C27, C28 e C29 é a distinção entre os diversos grupos de petróleos de diferentes rochas geradoras ou diferenciar fácies orgânicas da mesma rocha geradora (Peters & Moldowan, 1993). As proporções relativas destes esteranos dependem do tipo de matéria orgânica presente nos sedimentos.

A fim de avaliar o grau de correlação de origem entre os óleos analisados, foi realizada uma análise comparativa dos valores da distribuição dos % C27 $\alpha\beta\beta$, % C28 $\alpha\beta\beta$ e % C29 $\alpha\beta\beta$ esteranos (m/z 217) como pode ser observado na Figura 4.20. A similaridade na distribuição de Esteranos entre as amostras estudadas sugerem que estes óleos podem ser provenientes de uma mesma rocha geradora, ou seja, uma tendência de uma mesma origem para os óleos estudados.

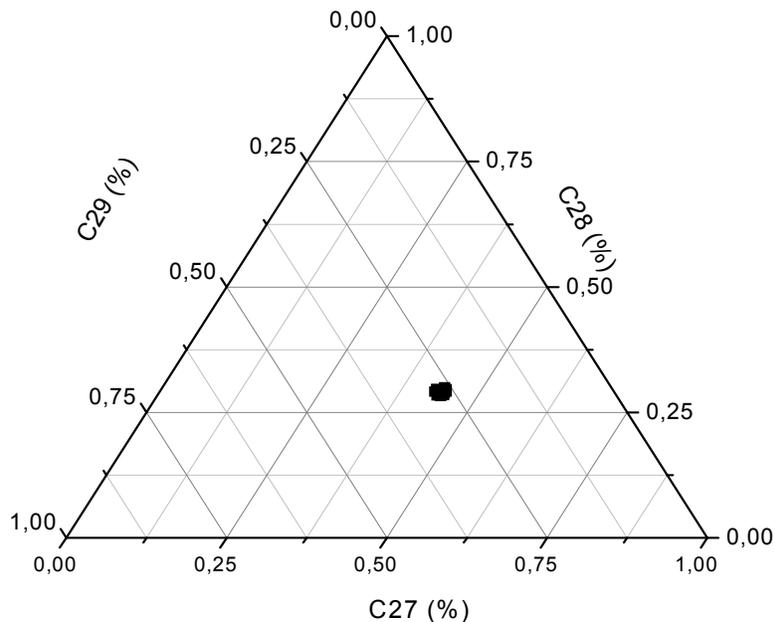


Figura 4.20. Diagrama ternário da % C27 $\alpha\beta\beta$, % C28 $\alpha\beta\beta$ e % C29 $\alpha\beta\beta$ esteranos (m/z 217).

De acordo com Peters *et al.* (2005) para os ambientes óxicos, característicos de matéria orgânica terrestre, a razão PRI/FIT tem que ser maior que 3,0, enquanto que para ambientes anóxicos, comumente hipersalinos ou carbonáticos, a razão PRI/FIT é menor que 0,8. Já de acordo com Didyk *et al.* (1978), valores da razão PRI/FIT < 1 sugerem deposição anóxica e valores de razão PRI/FIT > 1 indicariam ambiente de deposição óxico. Sendo assim, de acordo com este autor, os resultados para a razão PRI/FIT (Tabela 4.6) das amostras estudadas sugerem a deposição em ambientes óxicos.

Elevados valores para a razão H35/H34 são características de ambientes marinhos, com baixo potencial redutor, e baixos valores para esta razão caracterizam ambientes lacustres.

A fim de correlacionar as amostras em ambientes óxicos e anóxicos, foram utilizados alguns parâmetros com a razão PRI/FIT. Inicialmente correlacionou-se as razões H35/H34 (m/z 191) e PRI/FIT, representado na Figura 4.21. As amostras apresentam valores próximos para as razões analisadas, de acordo com a Tabela 4.8.

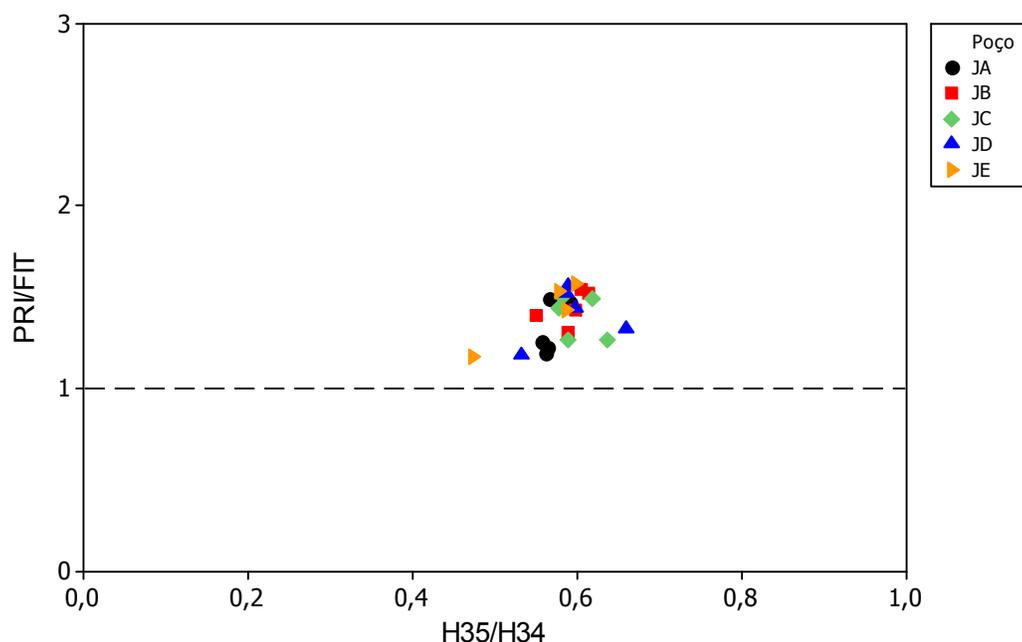


Figura 4.21. Gráfico dos parâmetros indicadores de origem PRI/FIT (m/z 85) e H35/H34 (m/z 191) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.

Tabela 4.8. Razões de biomarcadores dos óleos estudados para os parâmetros de origem.

Razões de Biomarcadores	Média Poço JA	Média Poço JB	Média Poço JC	Média Poço JD	Média Poço JE	Média dos Poços
PRI/FIT ^a	1,36	1,44	1,40	1,41	1,43	1,41
H35/H34 ^b	0,57	0,59	0,60	0,59	0,56	0,58
Hop/Est ^c	5,98	5,59	6,31	6,28	6,07	5,97

^a2,6,10,14-tetrametilpentadecano/2,6,10-trimetiltetradecano (m/z 85)

^bH35(22R+22S)/H34(22S+22R) (m/z 191)

^c(H29-H33)/C27, C28, C29 $\alpha\alpha\alpha$ (20S+20R) e $\alpha\beta$ (20S+20R) (m/z 191 ; 217)

Baixos valores de razão Hop/Est (menor ou igual 4) indicam deposição de matéria orgânica marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas, enquanto que altos valores (maior do que 7) indicam deposição de matéria orgânica terrestre e/ou microbialmente retrabalhada (Mello, 1988).

Podemos observar na Tabela 4.8 que as amostras apresentam em média valores maiores que 4 e menores do que 7 para a razão Hop/Est, sendo classificados como de origem lacustre salino.

Podemos observar na Figura 4.22 que as frações dos óleos sugerem características de óleos lacustres (PRI/FIT > 1 e Hop/Est > 4) de acordo com os valores estipulados por Mello *et al.* (1988a, b), descritos na Tabela 4.7.

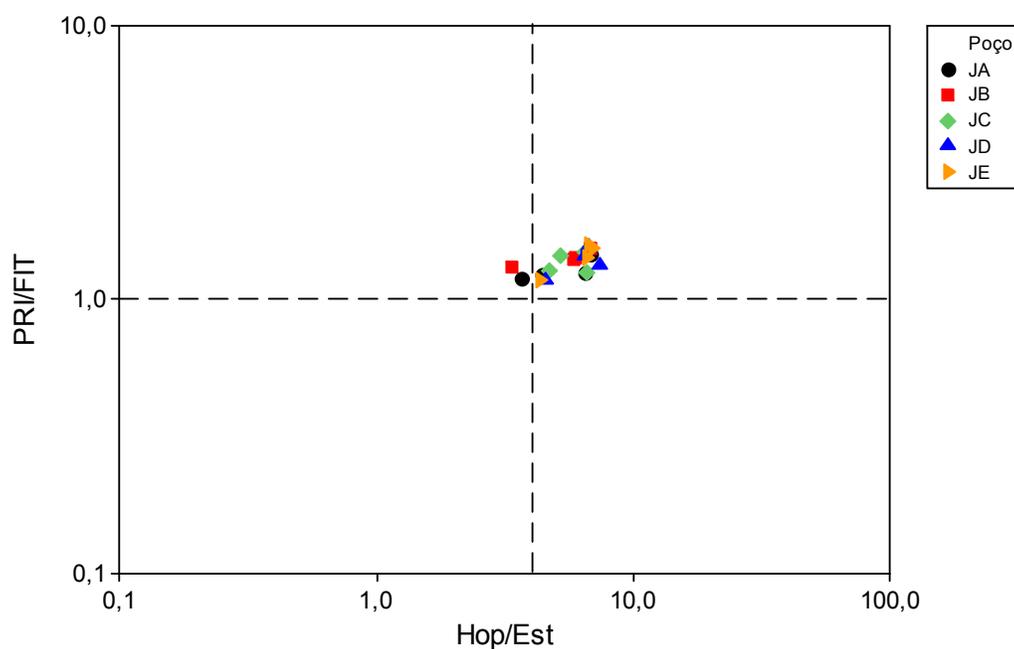


Figura 4.22. Gráfico dos parâmetros indicadores de origem PRI/FIT (m/z 85) e Hop/Est (m/z 191 e 217) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.

A razão de TPP/DIA (poliprenóides tetracíclicos/diasteranos) é muito utilizada para a determinação de ambientes deposicionais do tipo lacustre (Holba *et al.*, 2000). De acordo com o autor, valores altos para as razões TPP/DIA e Hop/Est indicam deposição em ambientes lacustres de água doce/salobro, enquanto valores baixos sugerem deposição em ambiente marinho e/ou lacustres salinos, como ilustrado no gráfico da figura 4.23.

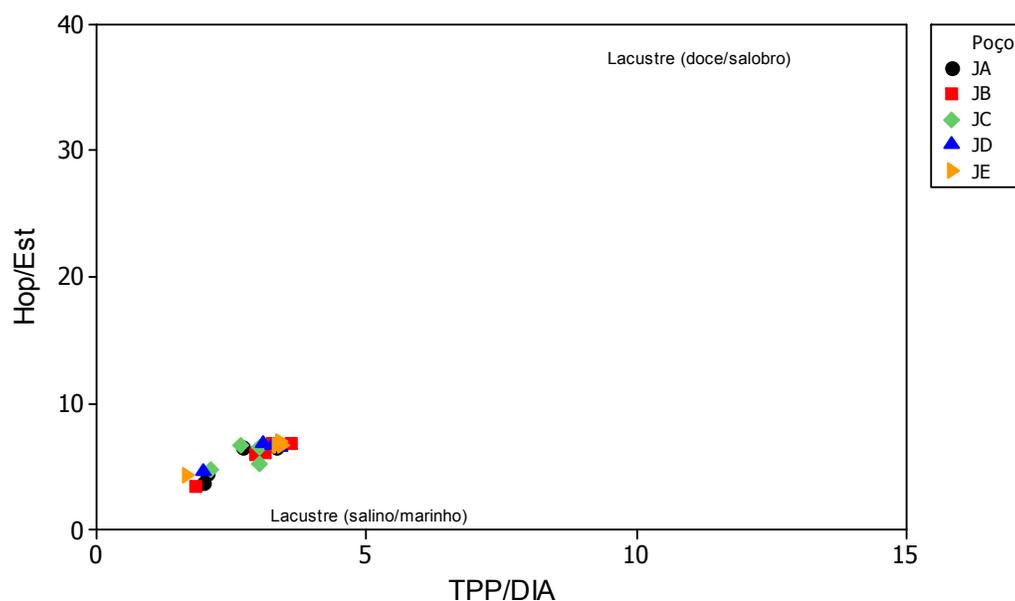


Figura 4.23. Gráfico dos parâmetros indicadores de origem Hop/Est (m/z 191 e 217) e TPP/DIA (m/z 259) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.

Os óleos estudados apresentam valores para a razão TPP/DIA na faixa entre 0 e 5 para as amostras, indicando ambientes deposicionais de origem lacustre, com possível contribuição de fonte marinha, de acordo com o mesmo autor.

O gamacerano (GAM) é um marcador biológico indicador de salinidade de um ambiente deposicional, logo, quanto mais salino for o ambiente, mais elevada parece ser a razão GAM/H30 (Holba *et al.*, 2000).

As amostras utilizadas apresentam valores na faixa entre 0,17- 0,29 para a razão GAM/H30. Confrontando com a razão TPP/DIA que apresentam valores, na faixa entre 1,66- 3,59, e analisando a Figura 4.24, observa-se que as amostras apresentam baixos valores para a razão TPP/DIA e também para a razão GAM/H30 indicando conteúdo médio de salinidade.

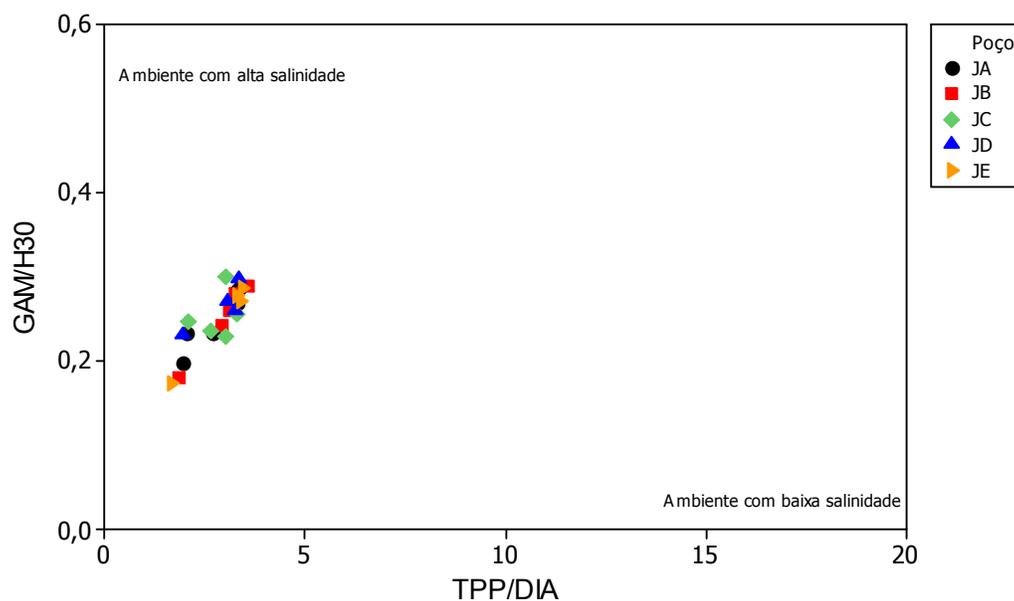


Figura 4.24. Gráfico dos parâmetros indicadores de origem GAM/H30 (m/z 191) e TPP/DIA (m/z 259) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.

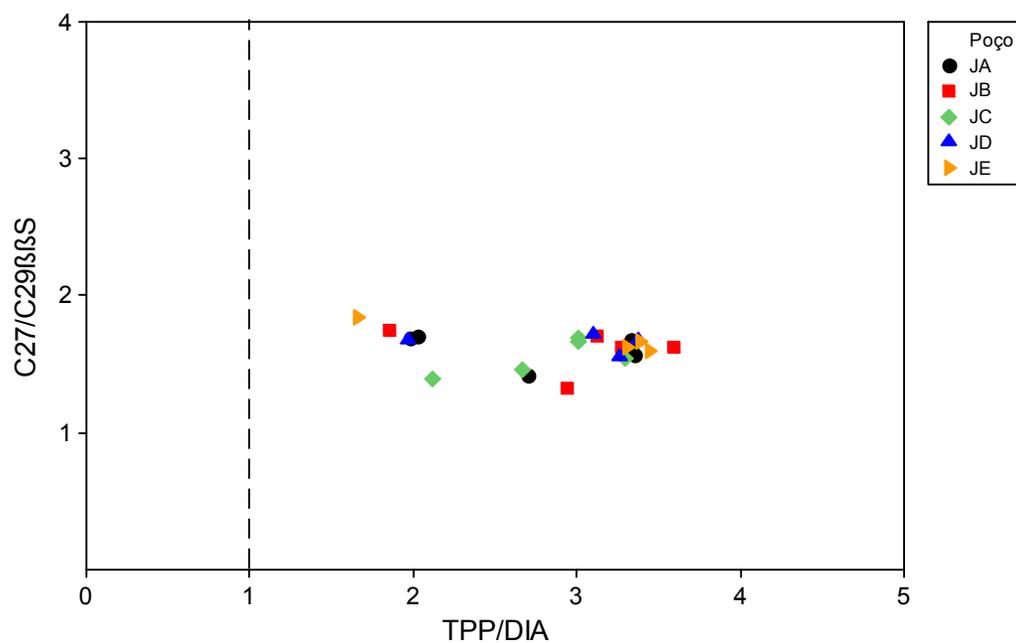


Figura 4.25. Gráfico dos parâmetros indicadores de origem TPP/DIA (m/z 259) e C27/C29 $\alpha\beta$ (20S + 20R) (m/z 218) dos óleos estudados na análise do ambiente deposicional.

Sendo os esteranos regulares de configuração $\alpha\beta$ (20S + 20R) menos susceptíveis à biodegradação, a razão C27/C29 com valores elevados podem caracterizar a origem destes óleos como lacustres salinos/salobros (Holba *et al.*, 2003).

Analisando-se a Figura 4.25., nota-se que as frações de óleos apresentam parâmetros indicativos de óleos de origem lacustre salino/salobro (predominância do C27 esterano em relação ao C29 e valores de TTP/DIA > 1). Óleos lacustres têm como característica alta abundância de C27 esterano em relação ao C29 (Peters *et al.*, 2005).

De acordo com a Tabela 4.6, o esterano mais abundante nas amostras estudadas é o C27 esterano, com abundância em 43,57%, contra 29,13% do esterano C28, e 27,30% do esterano C29.

Geralmente, rochas geradoras lacustres apresentam uma alta razão (valores maiores que 1) entre os terpanos tricíclicos Tr26 e Tr25 (Tr26/Tr25) (Peters *et al.*, 2005). Os valores observados na Tabela 4.7. sugerem que as rochas são de origem lacustre.

4.2.3 ANÁLISE DE MATURAÇÃO TÉRMICA

Alguns parâmetros geoquímicos são propostos na literatura a fim de avaliar o grau de evolução térmica dos óleos (Seifert & Moldowan, 1991; Waples & Machihara, 1991; Waseda & Nishita, 1998; Peters *et al.*, 2005), e alguns destes estão dispostos na Tabela 4.8.

Os parâmetros geoquímicos utilizados na análise de maturação térmica das amostras utilizadas estão descritos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Valores dos parâmetros de biomarcadores estudados na maturação térmica para os óleos estudados.

Amostras	Poço	$\frac{20S}{(20S+20R)C29}$ $\alpha\alpha^a$	$\frac{\beta\beta}{(\alpha\alpha+\beta\beta)}$ $C29^b$	$Ts/(Ts + Tm)^c$	Tric/Hop ^d	$S/(S+R)$ H32
J-1	JA	0,60	0,34	0,35	1,03	0,59
J-2	JC	0,58	0,31	0,36	1,25	0,59
J-3	JB	0,59	0,32	0,34	1,09	0,60
J-4	JD	0,61	0,32	0,35	1,04	0,59
J-5	JE	0,59	0,31	0,35	1,02	0,58
J-6	JA	0,62	0,30	0,36	1,08	0,59
J-7	JC	0,61	0,30	0,35	1,07	0,59
J-8	JB	0,62	0,33	0,35	1,04	0,58
J-9	JC	0,58	0,34	0,35	1,07	0,58
J-10	JA	0,60	0,29	0,34	1,08	0,58
J-11	JD	0,59	0,31	0,34	1,04	0,59
J-12	JD	0,59	0,30	0,36	1,04	0,58
J-13	JE	0,61	0,32	0,35	1,06	0,60
J-14	JE	0,58	0,31	0,36	1,05	0,60
J-15	JB	0,60	0,35	0,34	1,05	0,58
J-16	JA	0,44	0,26	0,34	2,04	0,62
J-17	JB	0,53	0,30	0,36	2,41	0,63
J-18	JC	0,46	0,28	0,33	1,94	0,60
J-19	JD	0,44	0,30	0,33	2,16	0,61
J-20	JA	0,57	0,27	0,35	2,55	0,61
J-21	JB	0,56	0,25	0,34	1,25	0,67
J-22	JC	0,51	0,24	0,34	1,14	0,61
J-23	JA	0,57	0,27	0,34	1,25	0,61
J-24	JE	0,55	0,23	0,34	1,26	0,62
J-25	JA	0,46	0,26	0,35	2,11	0,64

^a $C29\alpha\alpha S/(C29\alpha\alpha S+C29\alpha\alpha R)$ (m/z 217)

^b(C29 $\alpha\beta\beta$ S+C29 $\alpha\beta\beta$ R)/(C29 $\alpha\alpha\alpha$ S+C29 $\alpha\beta\beta$ R+C29 $\alpha\beta\beta$ S+C29 $\alpha\alpha\alpha$ R) (*m/z* 217)

^c18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane/(18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane+17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane) (*m/z* 191)

^d(Tr20+Tr21+Tr22+Tr23+Tr24+Tr25R+Tr25S+Tr26R+Tr26S+Tr28R+Tr28S+Tr29R+Tr29S+Tr30R+Tr30S)/(Ts+Tm+H28+H29+C29TS+DH30+H30+H31R+H31S+H32R+H32S+H33R+H33S+H34R+H34S+H35R+H35S) (*m/z*191)

Os parâmetros geoquímicos 20S/(20S+20R) e $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C29 esteranos) são utilizados na avaliação de maturação de óleos. Com o aumento da maturação térmica, a isomerização no C-20 dos 5 α ,14 α ,17 α (H)-C29 esteranos aumenta e seus valores de equilíbrio são atingidos antes ou durante o início da “janela de geração do óleo” e a razão 20[S/(S+R)] C29 $\alpha\alpha\alpha$ (*m/z* 217) de zero aumenta para aproximadamente 0,5 (valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,55), pois onde inicialmente continha a configuração R, que é a configuração do epímero biológico, passa a apresentar uma mistura das duas configurações R e S, que é a configuração do epímero geológico (Peters *et al.*, 2005; Seifert & Moldowan, 1986).

A isomerização no C-14 e C-17 nos C29 esteranos regulares 20S e 20R provoca um aumento na razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ que varia de valores próximos de zero até 0,7 (valores de equilíbrio 0,67 a 0,71).

Os resultados mostram que um grupo de amostras não atingiu a faixa de equilíbrio, algumas se encontram na faixa e a maior parte das amostras ultrapassou os valores de equilíbrio (valores se apresentam na faixa 0,52-0,55) para a razão C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20[S/(S+R)] e todas as amostras apresentam baixos valores de razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (valores se apresentam na faixa 0,23-0,35). Estes dados indicam que os óleos estudados se apresentam em um estágio menos avançado de maturação térmica para a razão $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, como pode ser melhor visualizado no gráfico da figura 4.26.

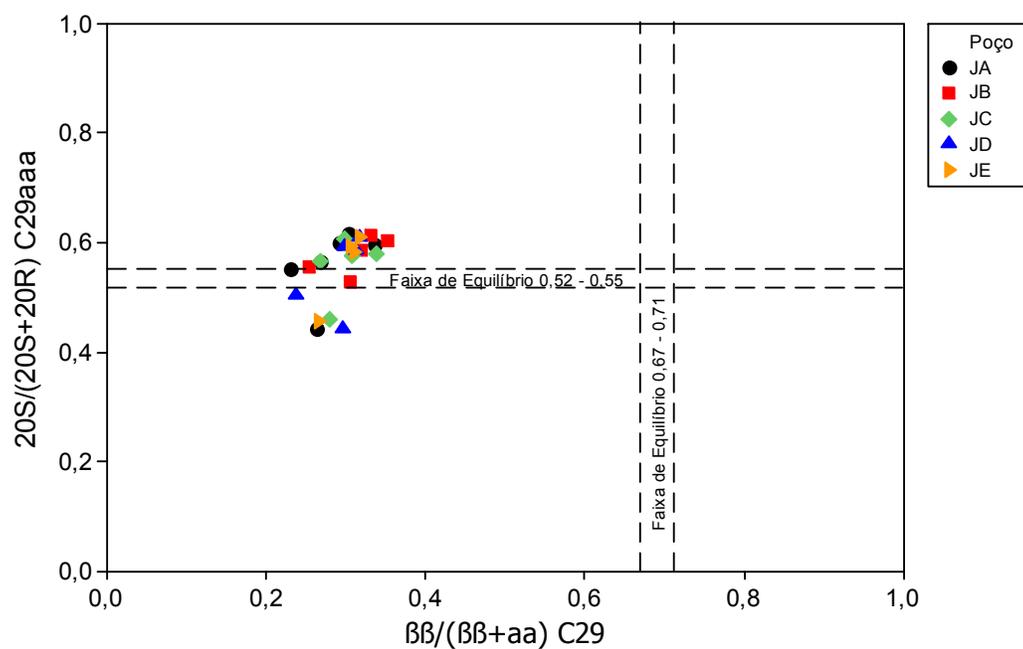


Figura 4.26. Gráfico dos parâmetros indicadores de maturação térmica $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha) C29$ (m/z 217) e $20S/(20S+20R)C29 \alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) baseados na isomerização de centros assimétricos do C29 esterano para os óleos em estudo.

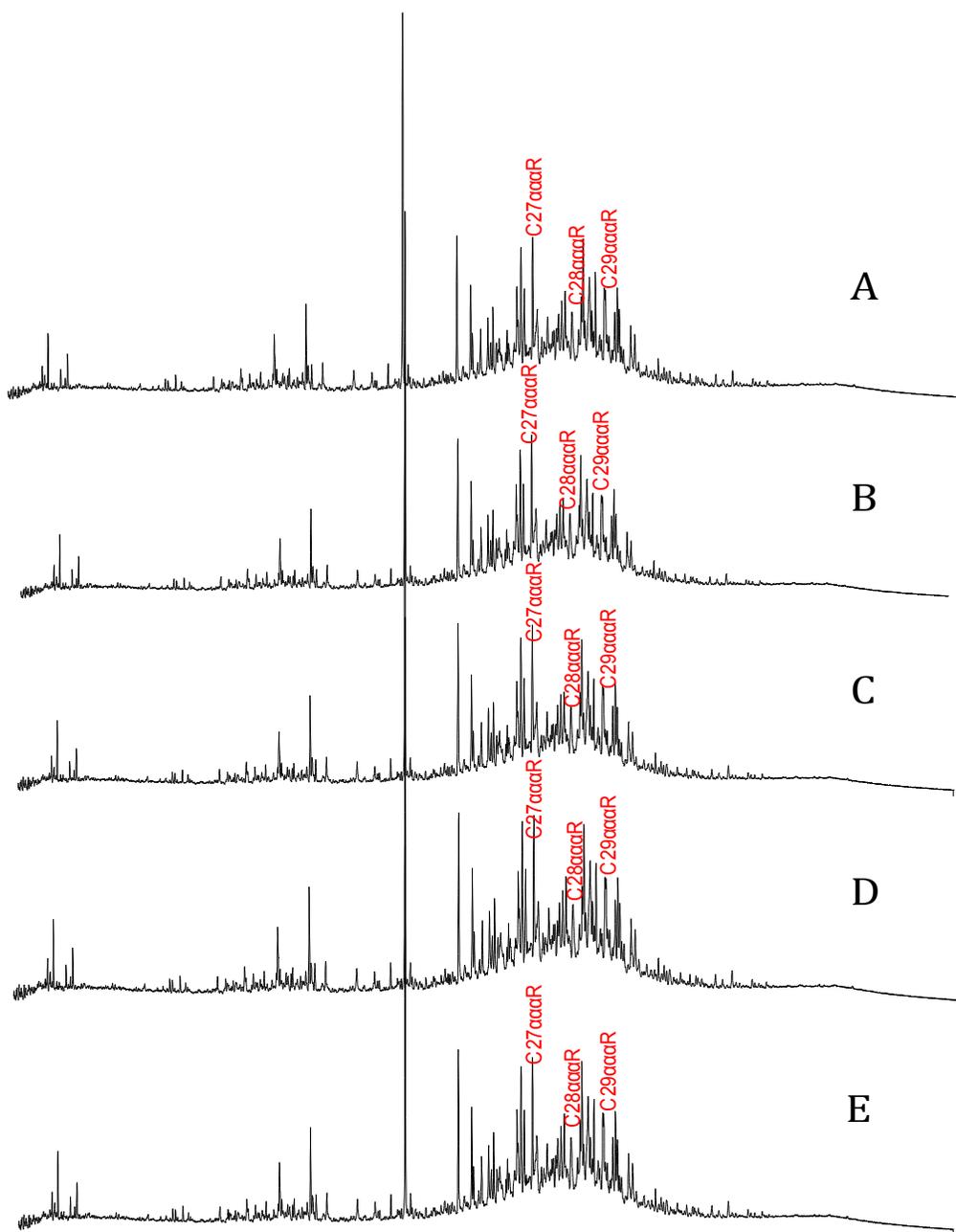


Figura 4.27. Cromatogramas de massas m/z 217 das amostras dos óleos J-1(A), J-2 (B), J-3(C), J-4(D), J-5(E), representativo de cada poço (JA, JB, JC, JD, JE), mostrando sua repetibilidade e maturação.

Tabela 4.10. Razões de biomarcadores dos óleos estudados para os parâmetros de maturação.

Razões de Biomarcadores	Média Poço JA	Média Poço JB	Média Poço JC	Média Poço JD	Média Poço JE	Média dos Poços
$20S/(20S+20R)C_{29} \alpha\alpha\alpha^a$	0,56	0,58	0,56	0,55	0,56	0,56
$\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta) C_{29}^b$	0,28	0,31	0,30	0,29	0,30	0,30
$Ts/(Ts + Tm)^c$	0,35	0,35	0,35	0,34	0,35	0,35
Tric/Hop ^d	1,49	1,36	1,31	1,28	1,30	1,35
$S/(S+R) H_{32}$	0,60	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60

^a $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(C_{29}\alpha\alpha\alpha S+C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$ (*m/z* 217)

^b $(C_{29}\alpha\beta\beta S+C_{29}\alpha\beta\beta R)/(C_{29}\alpha\alpha\alpha S C_{29}\alpha\beta\beta R + C_{29}\alpha\beta\beta S+C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$ (*m/z* 217)

^c $18\alpha(H)-22,29,30\text{-trisorneohopane}/(18\alpha(H)-22,29,30\text{-trisorneohopane}+17\alpha(H)-22,29,30\text{-trisorhopane})$ (*m/z* 191)

^d $(Tr_{20}+Tr_{21}+Tr_{22}+Tr_{23}+Tr_{24}+Tr_{25R}+Tr_{25S}+Tr_{26R}+Tr_{26S}+Tr_{28R}+Tr_{28S}+Tr_{29R}+Tr_{29S}+Tr_{30R}+Tr_{30S})/(Ts+Tm+H_{28}+H_{29}+C_{29}TS+DH_{30}+H_{30}+H_{31R}+H_{31S}+H_{32R}+H_{32S}+H_{33R}+H_{33S}+H_{34R}+H_{34S}+H_{35R}+H_{35S})$ (*m/z* 191)

No gráfico da Figura 4.28 $Ts/(Ts+Tm)$ versus $20R/(20R+20S)$ ($C_{29} \alpha\alpha\alpha$ esterano), observa-se que nenhuma das frações apresenta o valor máximo para razão $Ts/(Ts+Tm)$ (valores próximos de 1, com o aumento da maturação térmica, onde próximo da janela de geração de óleo esse valor final é encontrado, Waseda & Nishita, 1998), e para a razão $20S/(20S+20R)C_{29} \alpha\alpha\alpha$, as amostras estão próximas ou ultrapassaram os valores de equilíbrio.

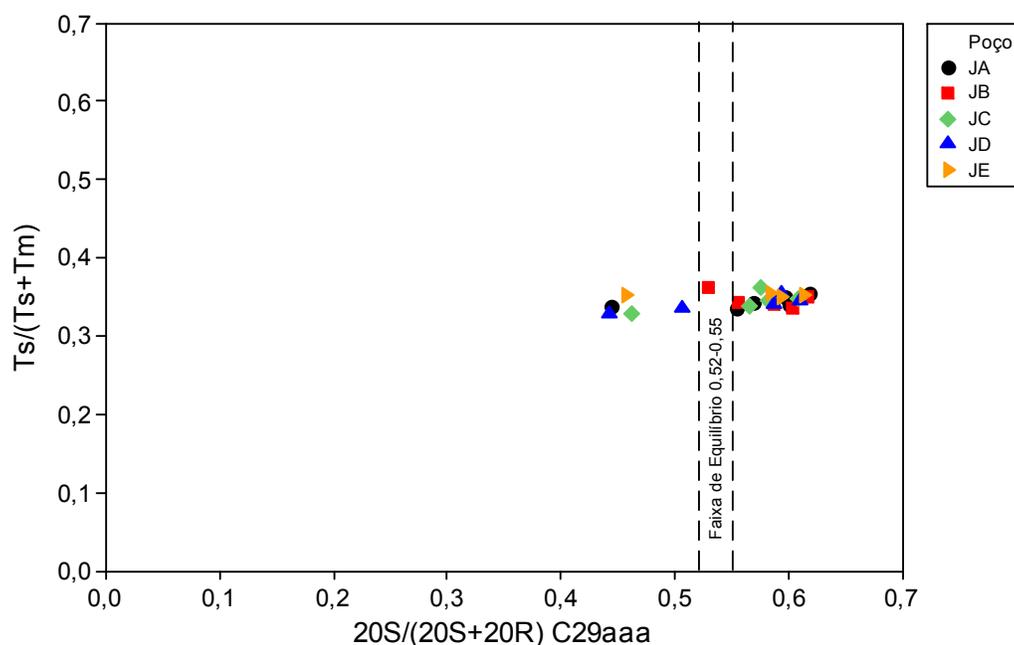


Figura 4.28. Gráfico das razões indicadores de maturação térmica $20S/(20S+20R)$ (C29) $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e $Ts/(Ts+Tm)$ (m/z 191) para os óleos em estudo.

No gráfico da Figura 4.29 estão dispostas as razões $S/(S+R)$ H32 *versus* $S/(S+R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$ esteranos. A razão $S/(S+R)$ H32 varia de zero a 0,6 (valor de equilíbrio entre 0,57 e 0,62) durante o processo de maturação térmica. Amostras na faixa de 0,57 a 0,62 indicam que a fase principal de geração foi alcançada ou ultrapassada, e amostras na faixa entre 0,50 a 0,54, mal entraram na faixa de geração de óleo (Seifert & Moldowan, 1980). De acordo com os dados obtidos, observa-se que os valores se encontram na faixa de 0,60 (Tabela 4.9) indicando que a fase de geração foi alcançada. (Peters *et al.*, 2005; Seifert & Moldowan, 1980).

Contudo, estes parâmetros podem estar mascarados devido ao estágio de biodegradação, pois estes óleos apresentam menor abundância do isômero R, sendo este o isômero mais susceptível à biodegradação.

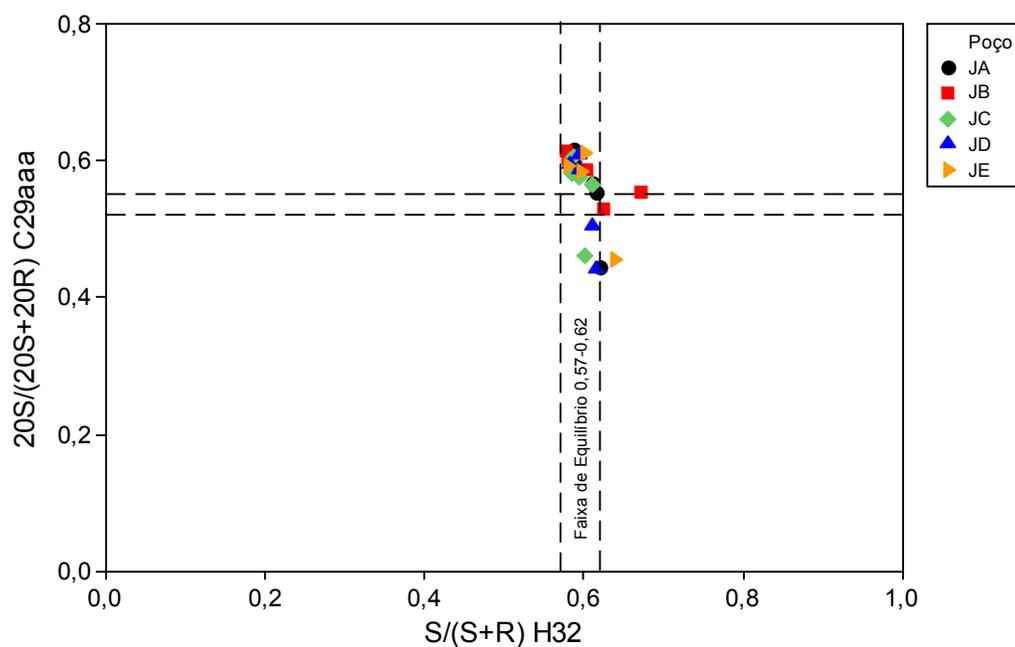


Figura 4.29. Gráfico dos parâmetros indicadores de maturação térmica $20S/(20S+20R)$ (C29) $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) e $S/(S+R)$ H32 (m/z 191) para os óleos em estudo.

A razão Tric/Hop tende a aumentar com o aumento da maturação. Correlacionando-se esta razão com a razão $S/(S+R)$ C29 $\alpha\alpha\alpha$, algumas amostras ultrapassaram o limite de equilíbrio da razão de isomerização dos esteranos, ou estão próximas à faixa. Porém estes resultados podem estar sendo influenciados pelo estágio de biodegradação.

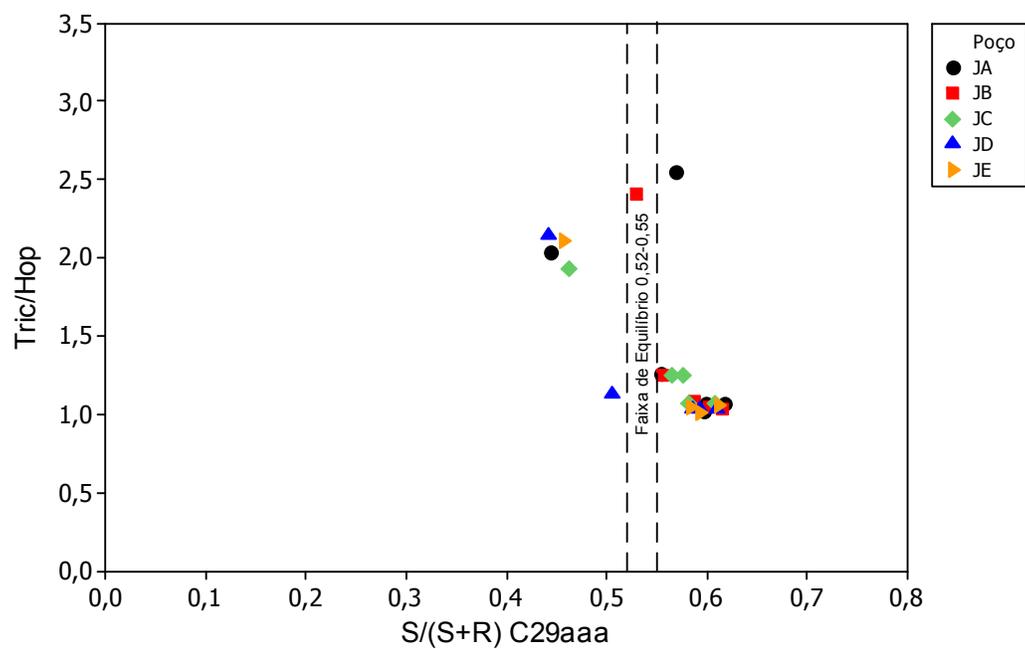


Figura 4.30. Gráfico dos parâmetros indicadores de maturação térmica Tric/Hop (m/z 191) e $20S/(20S+20R)$ (C29) $\alpha\alpha\alpha$ (m/z 217) para os óleos em estudo.

CAPÍTULO V. CONCLUSÕES

Os perfis cromatográficos mostram que os óleos apresentam características geoquímicas típicas de óleos intensamente biodegradados: ausência de *n*-parafinas de baixa massa molecular ($<nC_{20}$), e presença apenas dos isoprenóides pristano (C-19) e fitano (C-20) que são indicativos de óleos que sofreram este processo de alteração.

Os parâmetros de origem e maturação térmica também foram alterados com a biodegradação dos biomarcadores, porém os perfis obtidos para esses óleos apresentam características de elevada evolução térmica.

A estatística multivariada constituiu-se em um método rápido de interpretação de dados, sem perda significativa de informação, mostrando-se mais eficiente na análise de dados geoquímicos que os métodos univariados.

Os vetores que estão sendo influenciados diretamente pela variável indicativa de biodegradação (NOR25H/H30) são: DIA/Est, S/(S+R) H32 e Tric/H30; enquanto que os vetores que possuem correlação inversa a esta variável são: TPP/DIA, GAM/H30, PRI/FIT, S/(S+R)C29 $\alpha\alpha$, Tr26/Tr25. Os demais vetores analisados apresentaram uma influência incipiente da variável NOR25H/H30.

A projeção das amostras no gráfico dos *scores* mostrou uma maior dispersão para as amostras fracionadas por cromatografia em coluna e integralizadas manualmente, sugerindo que fontes de variação externa, como a utilização de métodos diferentes de separação das frações de óleo, podem interferir nos resultados.

Apesar da variável NOR25H/H30 ter influenciado os parâmetros geoquímicos estudados (maturação e origem), a interpretação dos resultados pela análise ANOVA mostrou que esta influência não afetou proporcionalmente todas as variáveis analisadas, o que causou uma não diferenciação entre grupos observados pela ANOVA.

Através da Análise de Componentes Principais, foram identificadas fortes correlações entre as amostras de óleo dos 5 poços estudados, sendo que as amostras do poço JC apresentaram características de um estágio mais elevado de biodegradação.

A semelhança observada nos perfis cromatográficos (m/z 85, 191, 217, 218) das amostras analisadas sugerem uma origem comum para os óleos dos 5 poços estudados.

CAPÍTULO VI. REFERÊNCIAS

AQUINO NETO, F.R.; RESTLÉ, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P. Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleum. *Tetrahedron Letters*, v. 23, p. 2027-2030. 1982.

AQUINO NETO, F.R. A; NUNES, D.S.S. *Cromatografia - Princípios básicos e técnicas afins*. Rio de Janeiro. Editora Interciência Ltda, 2003.

BEZERRA, M.F.C.; PEDROSO Jr. C.; PINTO, A.C.C.; BRUHN, C.H.L. The Appraisal and Development Plan for the Heavy Oil Jubarte Field, Deepwater Campos Basin, Brazil. *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, U.S.A. 2004.

BRERETON, R. G. *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical*, John Wiley & Sons, 2003.

BROOKS, J.D.; GOULD, K.; SMITH, J.W. Isoprenoid Hydrocarbons in Coal and Petroleum. *Nature*, v. 222, p.257- 259. 1969.

BROWN, S.D. Chemical systems under indirect observation: Latent properties and chemometrics. *Appl. Spectrosc.*, v. 49, 12, p.14A-31A, 1995.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 7ª Edição, Campinas, Editora da Unicamp, 1997.

CONNAN, J.; RESTLE, A.; ALBRECHT, P. Biodegradation of Crude Oils in the Aquitaine Basin. *Advances in Organic Geochemistry* . Oxford, Pergamon Press, p. 1- 19. 1980.

DIDYK, B M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic Geochemical Indicators of Paleoenvironmental Conditions of Sedimentation. *Nature*, v. 272, p. 216-222. 1978.

DIAS, J.L.; SCARTON, J.C.; ESTEVES, F.R.; CARMINATTI, M.; GUARDADO, L.R.. Aspectos Tectono-Sedimentar e a Ocorrência de Hidrocarbonetos na Bacia de Campos. Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. *Petrobras S/A*. pp.333-360. 1990

DURAND, B. *Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen, in Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions Technip, Paris, p. 13-34. 1980.

EKWEOZOR, J.I.; OKOGUN, D.E.U.; MAXWELL J.R. C₂₄-C₂₇ degraded triterpanes in Nigerian petroleum: novel molecular markers of source/input or organic maturation. *J. Geochem Explor*, v. 15, p. 853-862. 1981.

ENGLAND, W.A.; MACKENZIE, A.S.; MANN, D.M.; QUILEY, T.M. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the geological society*, v. 144, p. 327-347. 1987.

ENGLAND, W.A.; MAGOON, L. B.; DOW, W.G. Secondary migration and accumulation of hydrocarbons. *The Petroleum Systems-from source to trap. American Association of Petroleum Geologists Memoir*, v.60, p. 211-217. 1994.

EGLINTON, G. M. Chemical Fossils: a Combined Organic Geochemical and Environment Approach. *Pure and Appl. Chem.*, v. 34, p. 611-632. 1973.

ENSMINGER, A.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G.; TISSOT, B. Evolution of Polycyclic Alkanes under the Effect of Burial (Early Toarcian Shales, Paris Basin. *Advances in Organic Geochemistry*. Madrid, Enadimsa, p. 45-52. 1977.

FERREIRA, M.M.C. Multivariate QSAR. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.13, 6, p.742-753, 2002.

FONTANELLI, P. R.; DE ROS L. F.; REMUS M. V. D. Provenance of deep-water reservoir sandstones from the Jubarte oil field, Campos Basin, Eastern Brazilian Margin. *Marine and Petroleum Geology*, v. 26, Issue 7, p. 1274-1298. 2009.

GRASSI, A.D.A.; CASTRO, A.H.A.; ALBERTÃO, G.A..Bacia de Campos. *PHOENIX*, v. 6, p. 1-6. 2004.

GUARDADO, L.R.; GAMBOA, L.A.P.; LUCCHESI, C.F. Petroleum Geology of the Campos Basin: Brazil, A model for a producing Atlantic Type Basin, Divergent/Passive Margins Basins. *American Association of Petroleum Geologists, Memoir*, v. 48, p.3-89. 1997.

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, p. 441-46. 2003.

HOLBA, A.G.; TEGELAAR, E.; ELLIS, L.; SINGLETARY, M.S. 2000. Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input. *Geology*, v. 28, p. 251-254. 2000.

HUANG, H.; BOWLER, B.F.J.; OLDENBURG, T.B.P.; LARTER, S.R. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry*, v. 35, p. 1619-1634. 2004.

HUANG, W.Y.; MEINSCHEN, W.G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 739-745. 1979.

HUC, A.Y. Aspects of depositional processes of organic matter in sedimentary basins. *Advances in Organic Geochemistry*. vol.13, 1-3, p.263-272. 1988.

HUNT, J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco, *Freeman and Company*. 1979.

HUNT, J. M. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd Edition. New York. W. H. 1996.

JONES, R. W. *Organic Facies, in Advances in Petroleum Geochemistry*. 2nd Edition, Academic Press, London, p. 1-90. 1987.

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Longman, Scientific & Technical, New York, p. 265. 1994.

MACKENZIE, A. S. *Applications of Biological Marker Compounds to Subsurface Geological Processes*. *University of Bristol*. Ph. D. Thesis. 1980.

MACKENZIE, A. S.; BRASSEL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. *Science*, v. 217, p. 419-503. 1982.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, L. M.C.; BUYDENS, S. de JONG; LEWI, P.J., SMEYER-VERBEKE, J. *Handbook of chemometrics*: Part A, Elsevier, 1997.

MELLO, M. R.; J. R. MAXWELL, Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin,

in B. J. Katz, ed., Lacustrine basin exploration—case studies and modern analogs, *American Association of Petroleum Geologists Memoir 50*, p. 77-97.1990.

MELLO, M.R. Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins. Ph.D. Thesis, Universidad Bristol, p. 240. 1988.

MELLO, M.R.; GAGLIANONE, P.C.; BRASSELL, S.C.; MAXWELL, J.R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, v. 5, p. 205-223.1988a.

MELLO, M.R.; MAXWELL, J.R. 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, p. 77-99. 1990

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

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

MOLDOWAN, J.M.; SEIFERT, W.K.; GALLEGOS, E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Organic Geochemistry*, v. 69, p. 1255-1268. 1985.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de Quimiometria no Brasil. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1401-1406. 2006.

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M. The hopanoides, Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure Appl. Chem.*, v.51, pp. 709-729. 1979

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. *The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs: New Jersey, p.363. 1993.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, 2nd Edition, v.1, Cambridge University Press, 2005.

SCHENEIDER R. L.; MUHLMANN H.; THOMMAS I.; MEDEIROS, R. A.; DEAMON, R. F.; NOGUEIRA. *Congresso Brasileiro de Geologia*, v. 1, p. 41-65. 1974.

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p. 77-95. 1978.a.

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.43, p. 111-126. 1978.b

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry, *Phys. Chem. Earth*, v.12, p. 229-237. 1980.

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M. Palaeoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, p. 783-794. 1981.

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R.B. (eds), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, Elsevier, Amsterdam, p. 261-290. 1986.

TISSOT, B. P; WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd Edition, Springer – Verlag, Berlin, p. 699. 1984.

TRENDEL, J. M.; RESTLÉ A.; CONNAN J.; ALBRECHT P. Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C₂₄-C₂₇) in sediments and petroleums. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 304–306. 1982.

WASEDA, A.; NISHITA, H. Geochemical characteristics of terrigenous and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. *Organic Geochemistry*, v.28, p. 27-41. 1998.

WAPLES, D.W.; MACHIHARA, T. Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *American Association of Petroleum Geologists Methods in Exploration Series*, v.9, p. 1-76. 1991.

WATSON, J. T.; SPARKMAN, O. D. *Introduction to mass Spectrometry*, 4nd Edition, John Wiley & Sons. England, 2008.

WELTE, D. H. Petroleum Exploration and Organic Geochemistry. *Journal. Geochemistry Exploration*, v.1, p. 117-136. 1972.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. Chemometrics, present and future success. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, v. 44, p. 3-14, 1974.

ANEXO I

NOMENCLATURA BIOMARCADORES

m/z 191

Tr 19	Terpano Tricíclico C ₁₉
Tr 20	Terpano Tricíclico C ₂₀
Tr 21	Terpano Tricíclico C ₂₁
Tr 22	Terpano Tricíclico C ₂₂
Tr 23	Terpano Tricíclico C ₂₃
Tr 24	Terpano Tricíclico C ₂₄
Tr 25	Terpano Tricíclico C ₂₅
Tetr 24	Terpano Tetracíclico C ₂₄
Tr 26	Terpano Tricíclico C ₂₆
Tr 27	Terpano Tricíclico C ₂₇
Tr 28	Terpano Tricíclico C ₂₈
Tr 29	Terpano Tricíclico C ₂₉
Tr 30	Terpano Tricíclico C ₃₀
Ts	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano C ₂₇
Tm	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano C ₂₇
H28	17 α (H), 21 β (H) -28,30-dinorhopano C ₂₈
NOR25H	25-nor-17 α (H),21 β (H)-hopano C ₂₉
H29	17 α (H), 21 β (H)-30-norhopano C ₂₉
C29Ts	18 α -30-norneohopano
DH30	15 α -metil-17 α (H)-27-norhopano C ₃₀
M29	17 β (H), 21 α (H)- normoretano C ₂₉
H30	17 α (H), 21 β (H)- hopano C ₃₀
M30	17 β (H), 21 α (H)- moretano C ₃₀
H31S	17 α (H), 21 β (H)-30-homohopano C ₃₁ 22S
H31R	17 α (H), 21 β (H)-30-homohopano C ₃₁ 22R
Gam	Gamacerano C ₃₀
H32S	17 α (H), 21 β (H)-30-dihomohopanoC ₃₂ 22S
H32R	17 α (H), 21 β (H)-30-dihomohopanoC ₃₂ 22R
H33S	17 α (H), 21 β (H)-30-trihomohopanoC ₃₃ 22S
H33R	17 α (H), 21 β (H)-30-trihomohopanoC ₃₃ 22R
H34S	17 α (H), 21 β (H)-30-tetrakishomohopano C ₃₄ 22S
H34R	17 α (H), 21 β (H)-30-tetrakishomohopanoC ₃₄ 22R
H35S	17 α (H), 21 β (H)-30-pentakishomohopano C ₃₅ 22S
H35R	17 α (H), 21 β (H)-30-pentakishomohopano C ₃₅ 22R

m/z 177

NOR25H	25-nor-17 α (H),21 β (H)-hopano
D30	desmetilado hopano C ₃₀
D31	desmetilado hopano C ₃₁
D32	desmetilado hopano C ₃₂
D33	desmetilado hopano C ₃₃
D34	desmetilado hopano C ₃₄

m/z 217

S21	5 α ,14 β ,17 β -diginane
S22	5 α ,14 β ,17 β -homodiginane
DIA 27S	13 β , 17 α -diacolestano 20S C ₂₇
DIA27R	13 β , 17 α -diacolestano 20RS C ₂₇
C27S	5 α ,14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₇
C27BBR	5 α ,14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₇
C27BBS	5 α ,14 β , 17 β colestano 20R C ₂₇
C28S	5 α ,14 α , 17 α ,24-metil- colestano 20S C ₂₈
C28BBR	5 α ,14 β , 17 β ,24-metil- colestano 20R C ₂₈
C28BBS	5 α ,14 β , 17 β ,24-metil- colestano 20S C ₂₈
C29S	5 α ,14 α , 17 α ,24-etil- colestano 20S C ₂₉
C29BBR	5 α ,14 β , 17 β ,24-etil- colestano 20R C ₂₉
C29BBS	5 α ,14 β , 17 β ,24-etil- colestano 20S C ₂₉

m/z 218

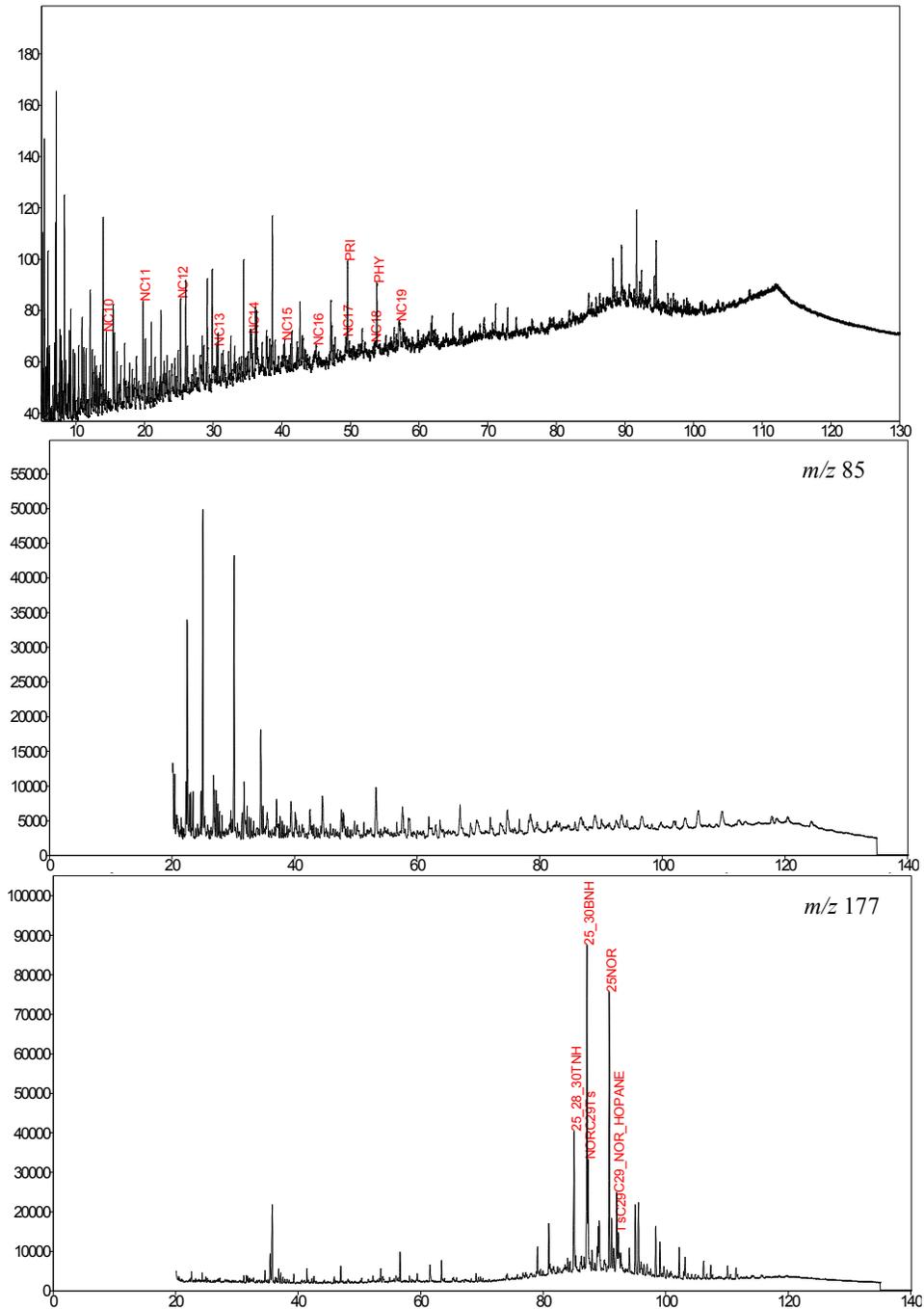
C27ABBR	5 α ,14 β ,17 β -colestano 20S C ₂₇
C27ABBS	5 α ,14 β , 17 β colestano 20R C ₂₇
C28ABBR	5 α ,14 β , 17 β ,24-metil- colestano 20R C ₂₈
C28ABBS	5 α ,14 β , 17 β ,24-metil- colestano 20S C ₂₈
C29ABBR	5 α ,14 β , 17 β ,24-etil- colestano 20R C ₂₉
C29ABBS	5 α ,14 β , 17 β ,24-etil- colestano 20S C ₂₉

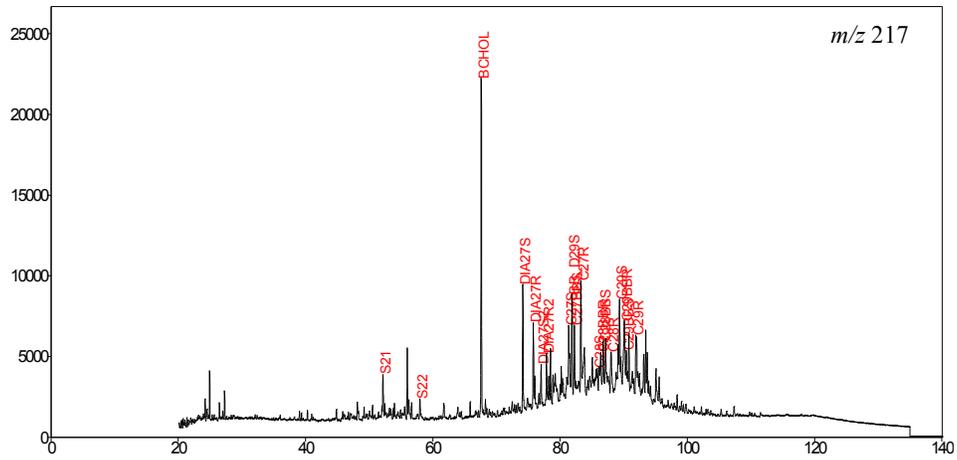
ANEXO II

CROMATOGRAMAS

AMOSTRA J-1

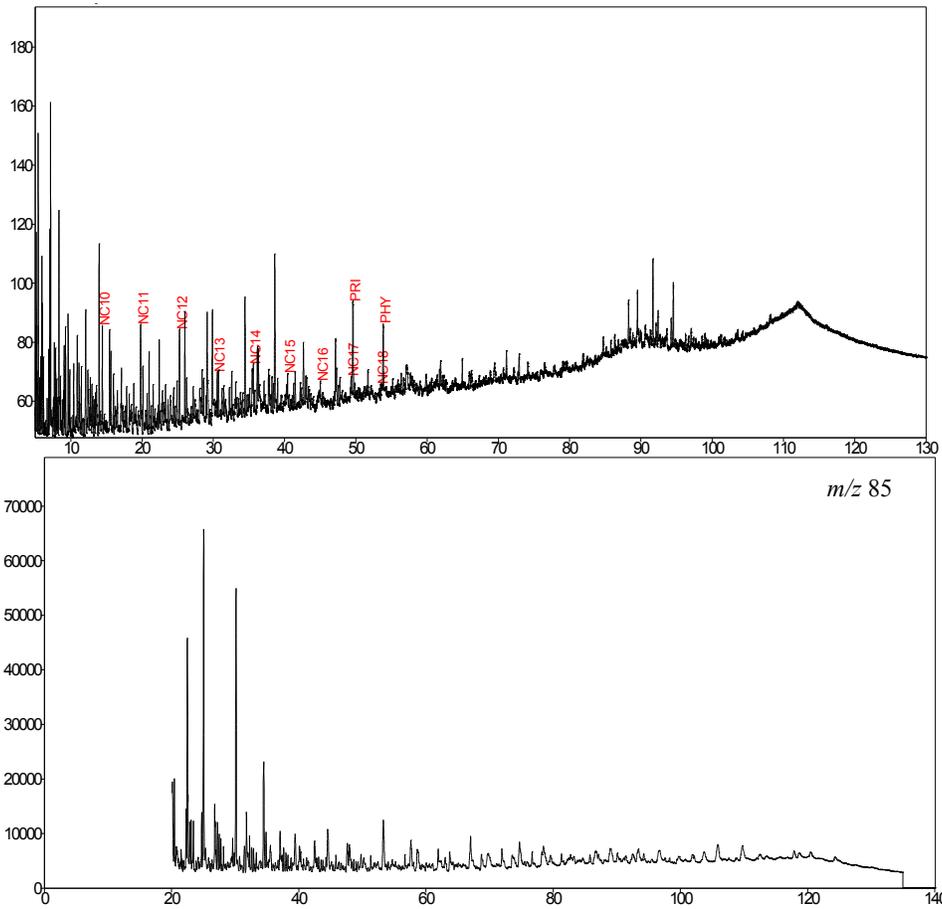
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

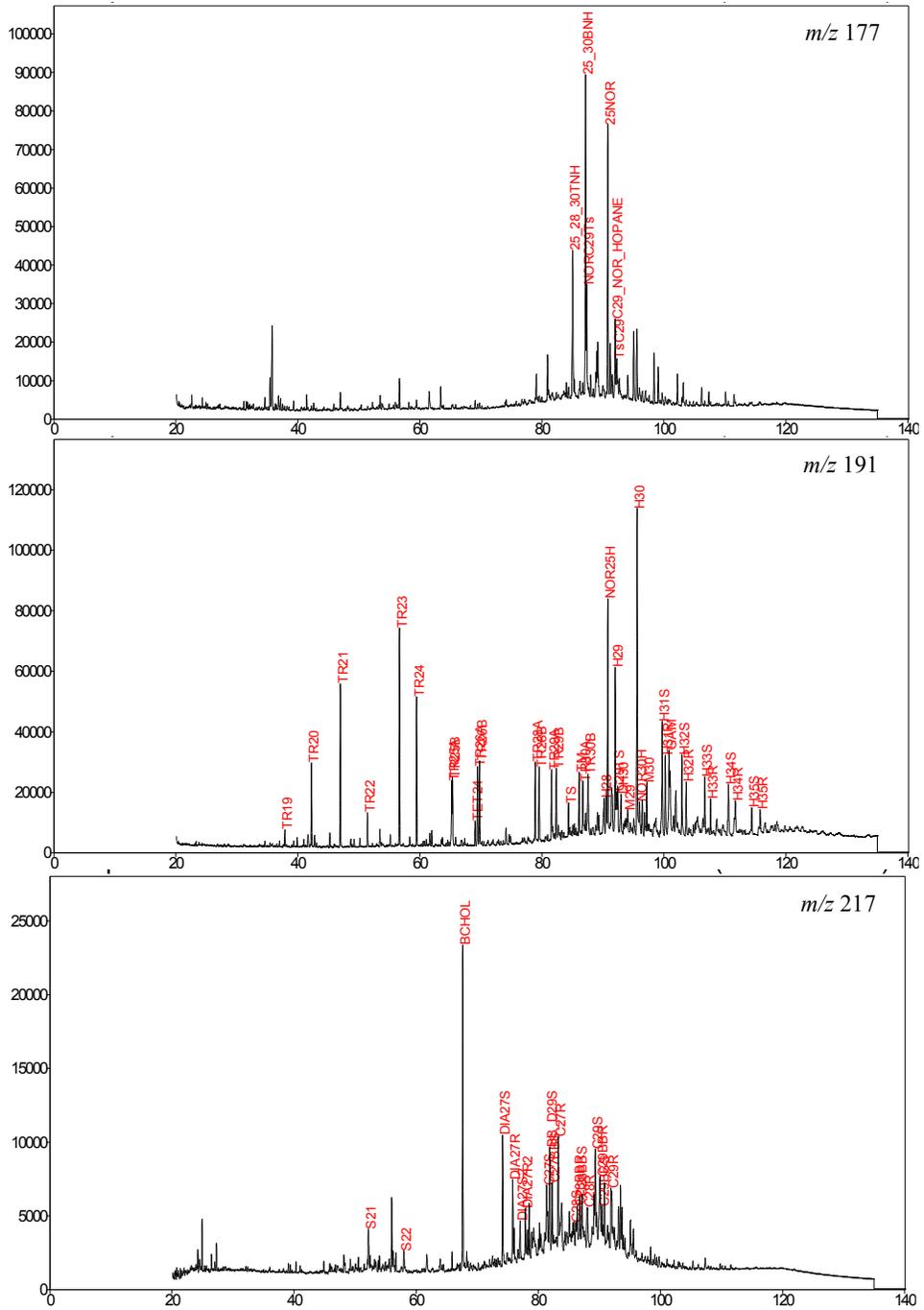




AMOSTRA J-3

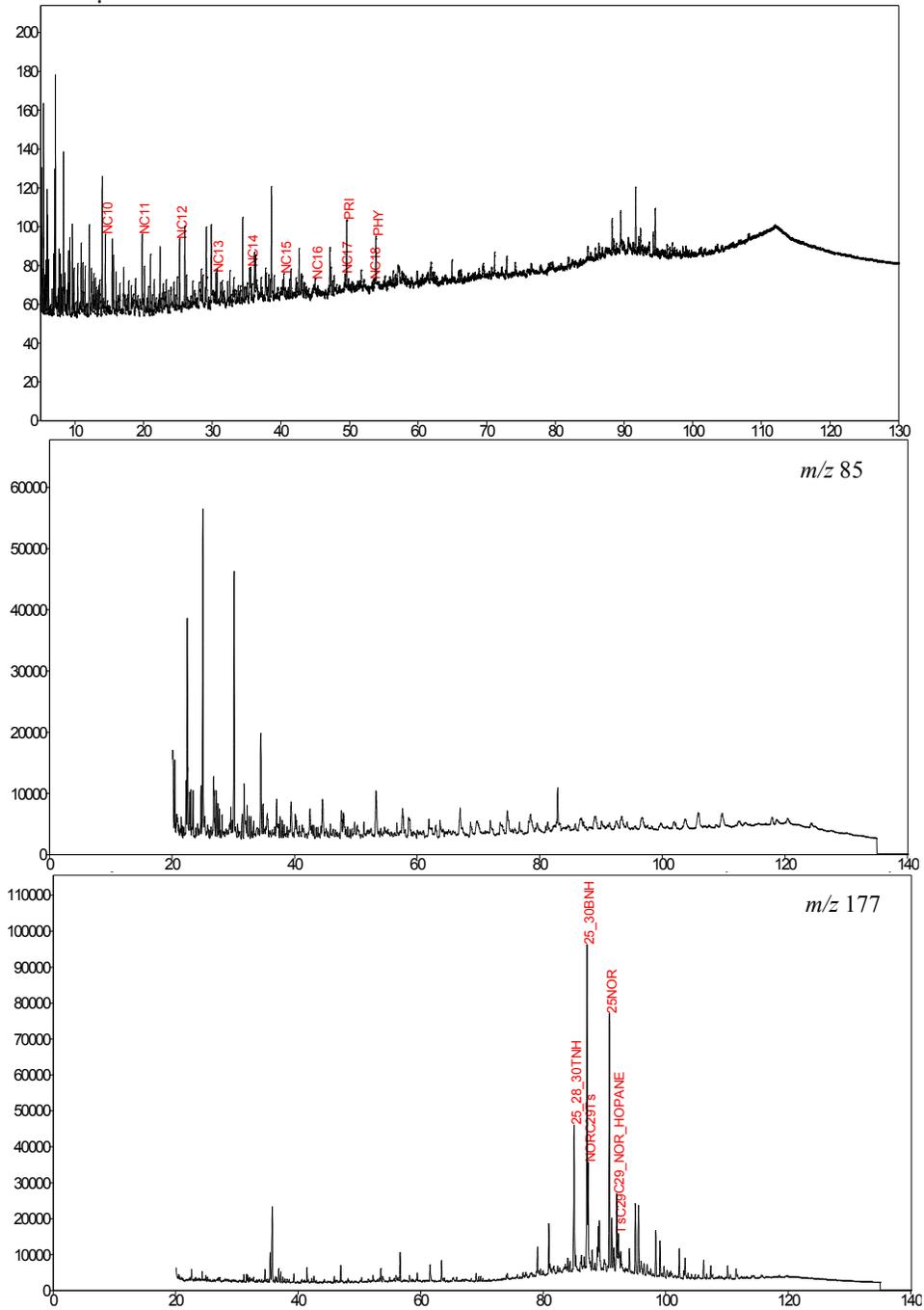
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

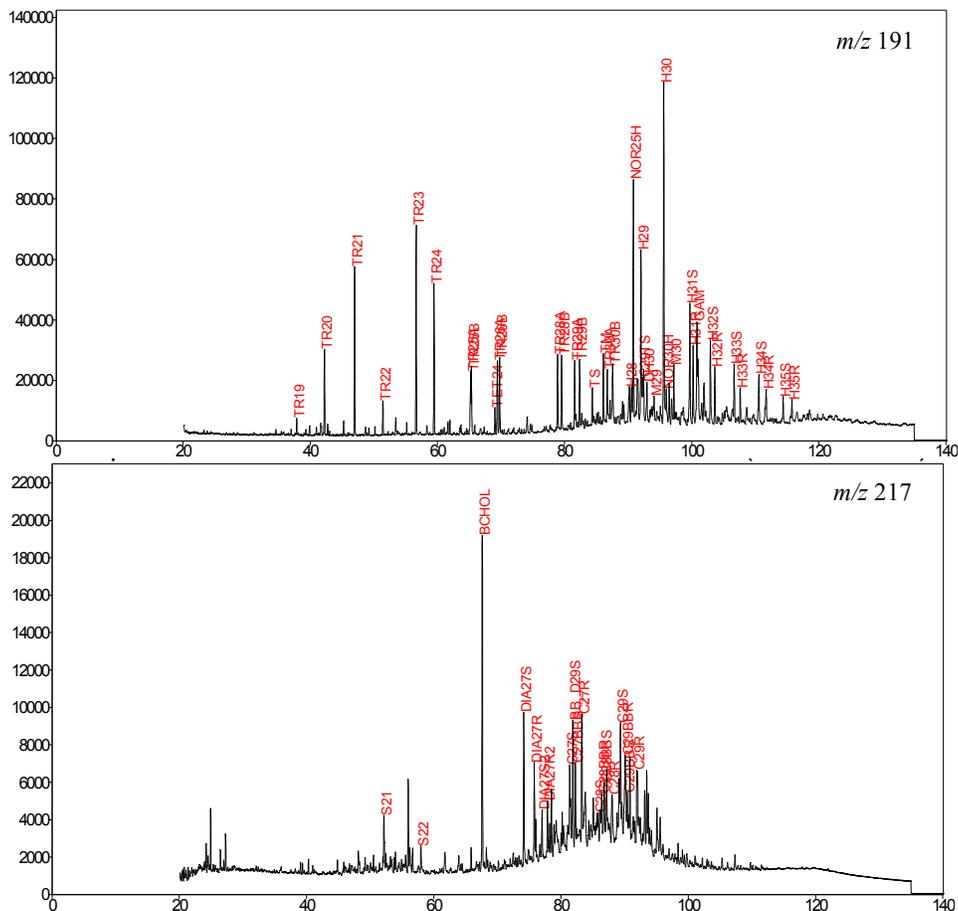




AMOSTRA J-4

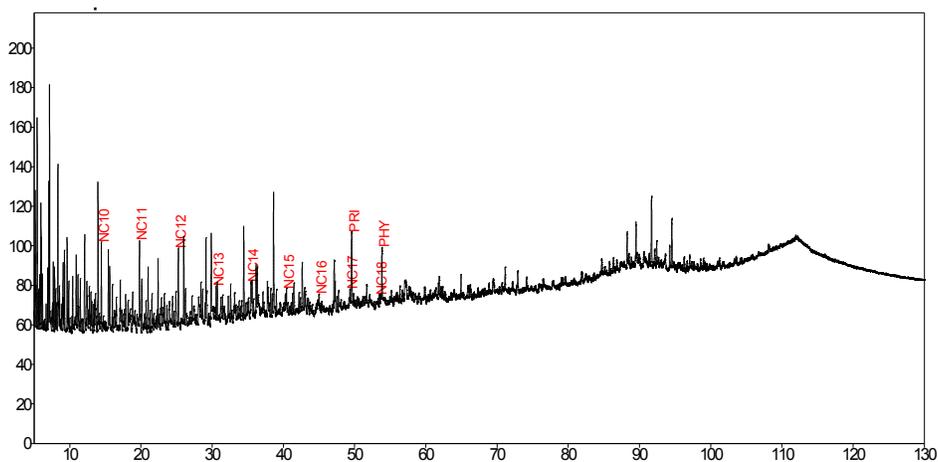
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

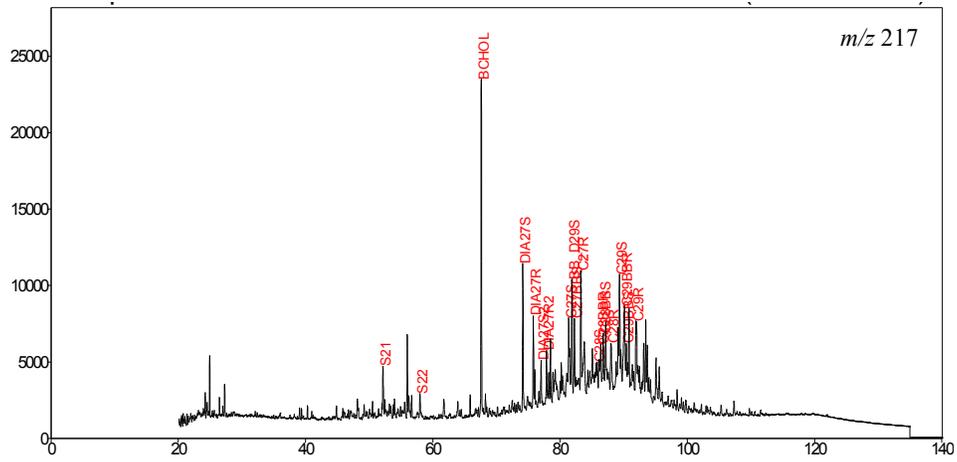




AMOSTRA J-5

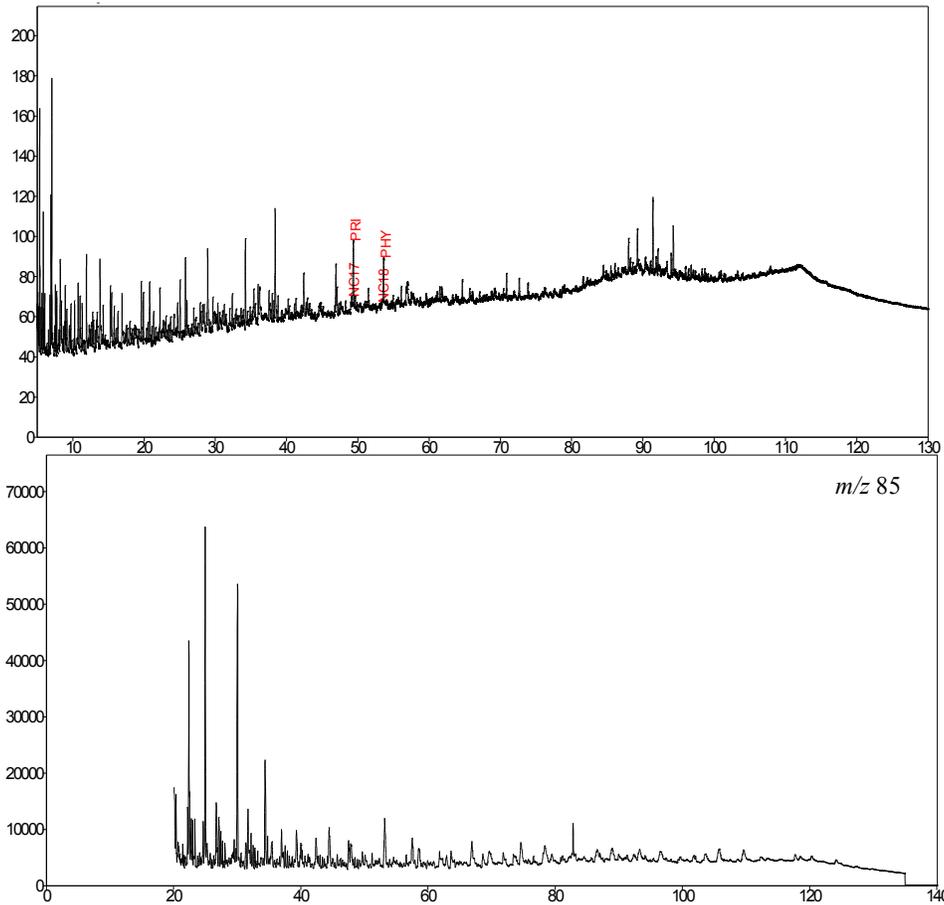
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

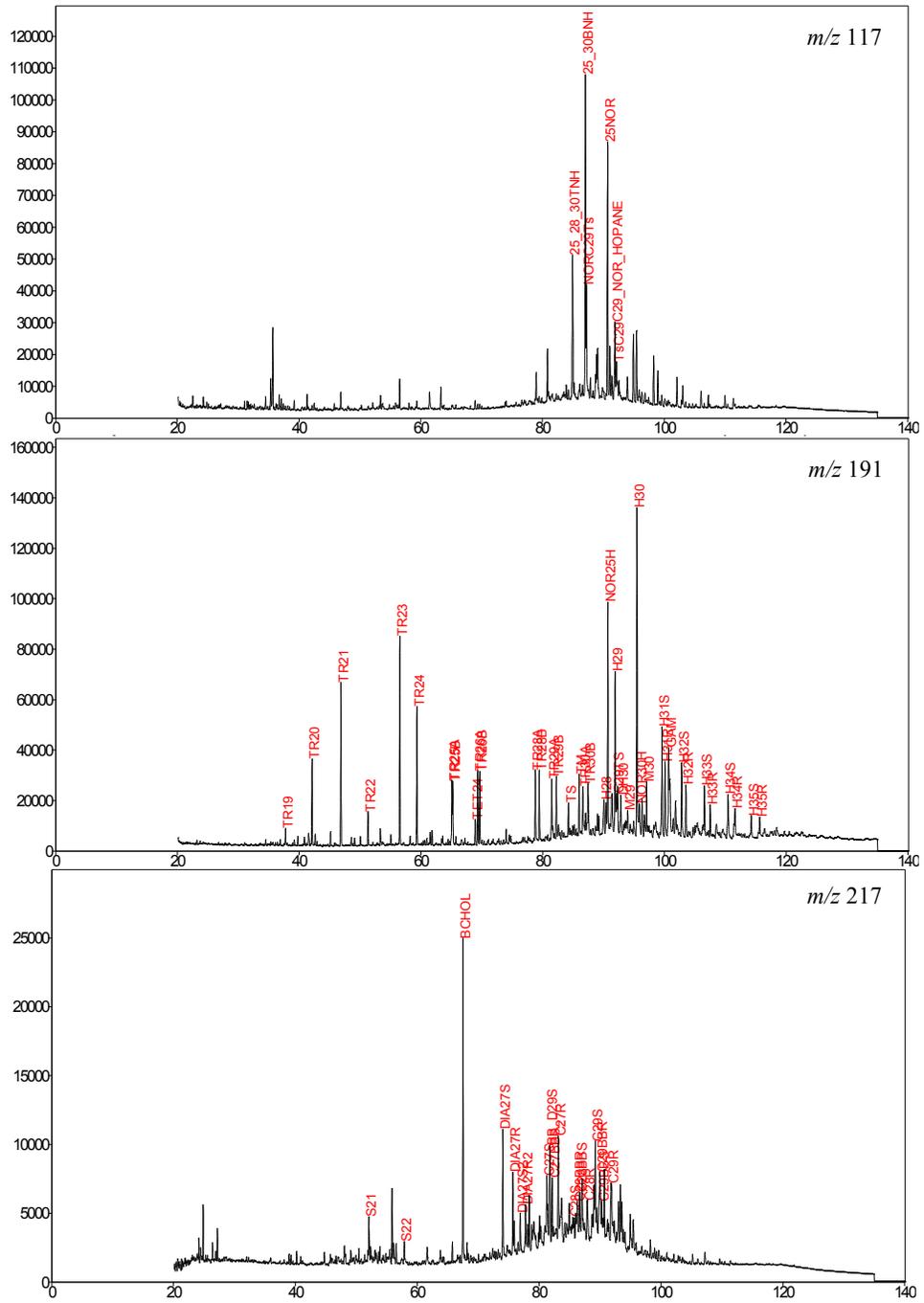




AMOSTRA J-6

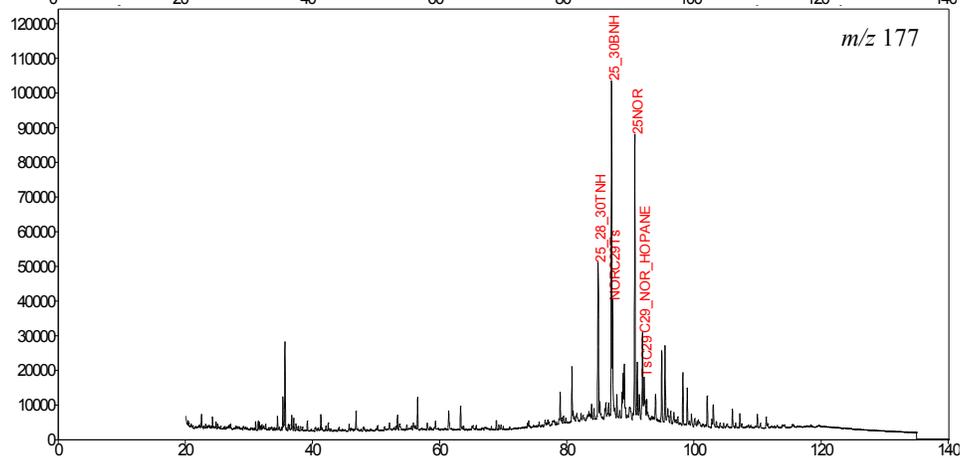
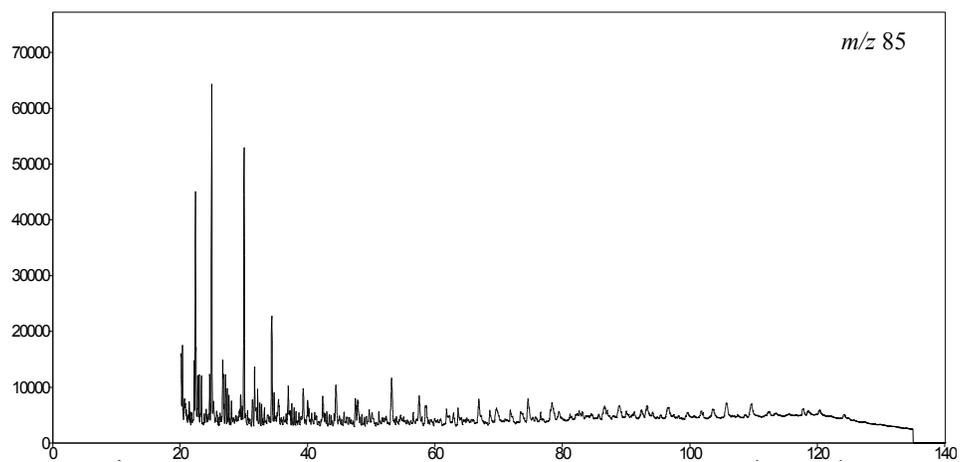
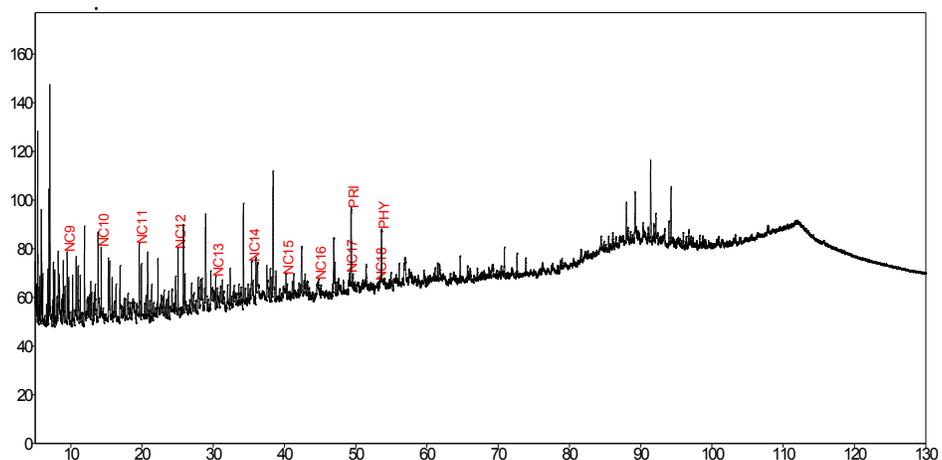
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

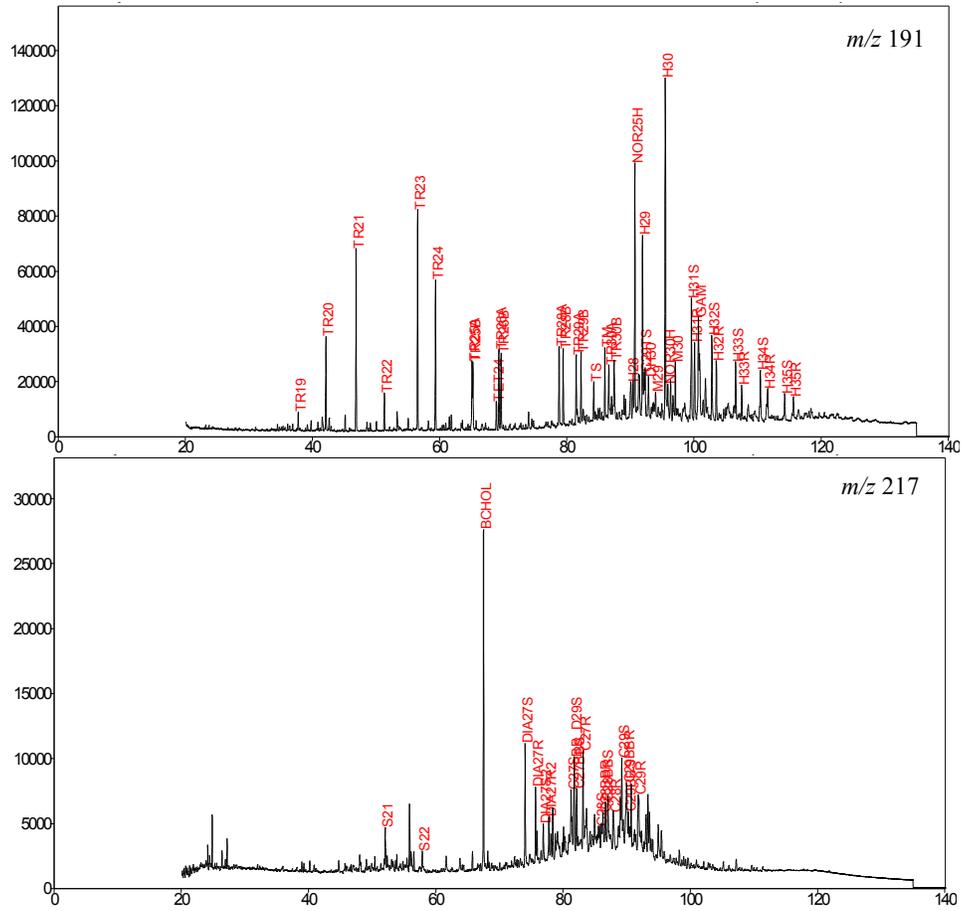




AMOSTRA J-7

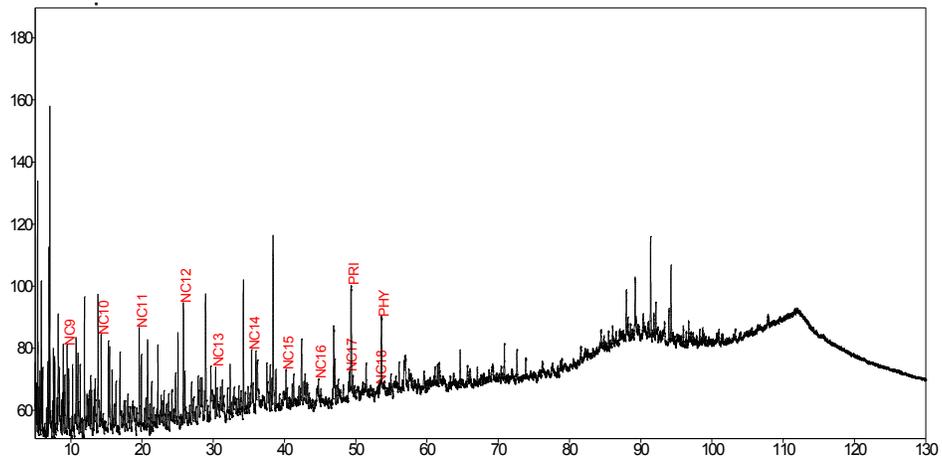
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)





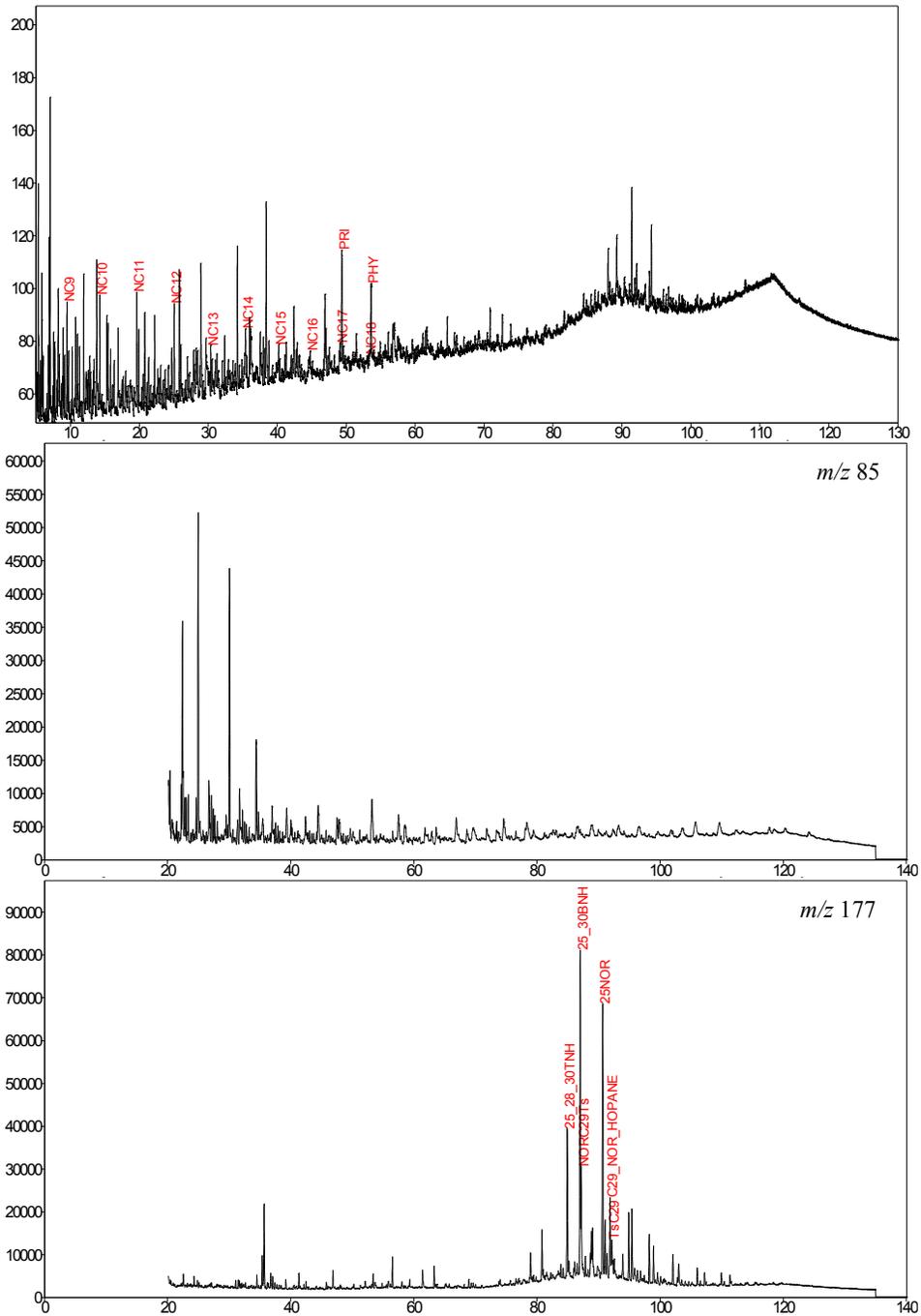
AMOSTRA J-8

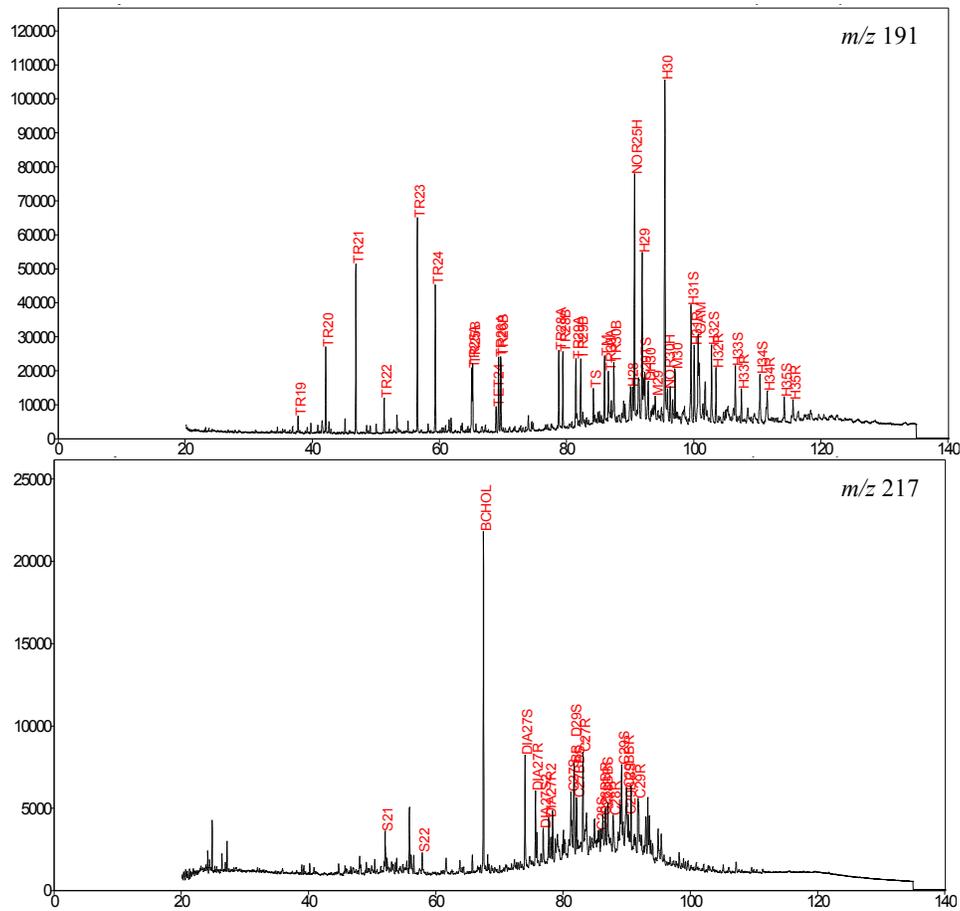
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)



AMOSTRA J-9

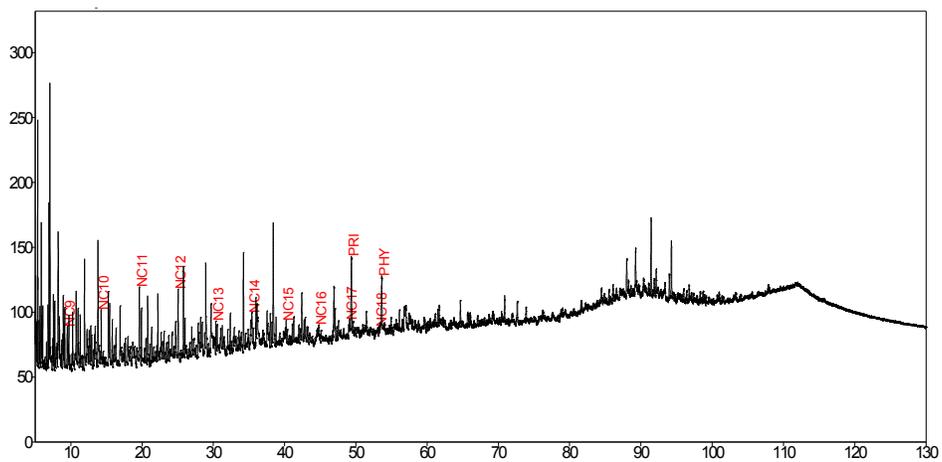
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

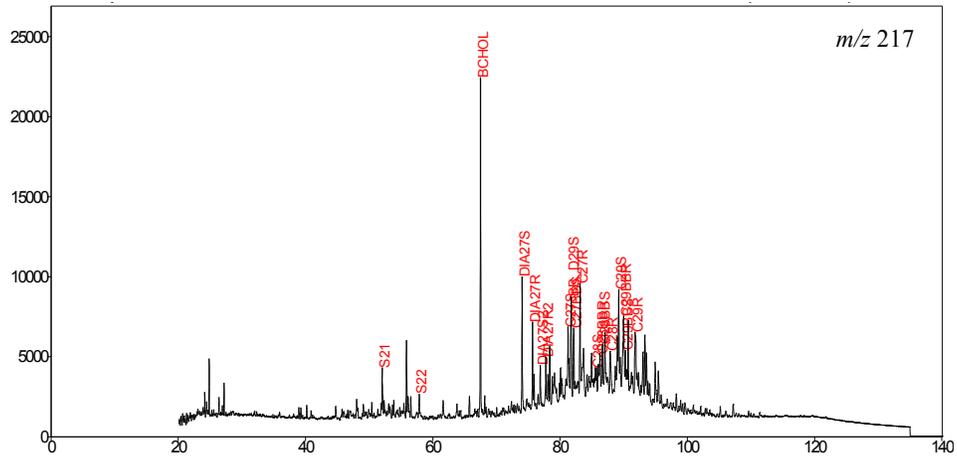




AMOSTRA J-10

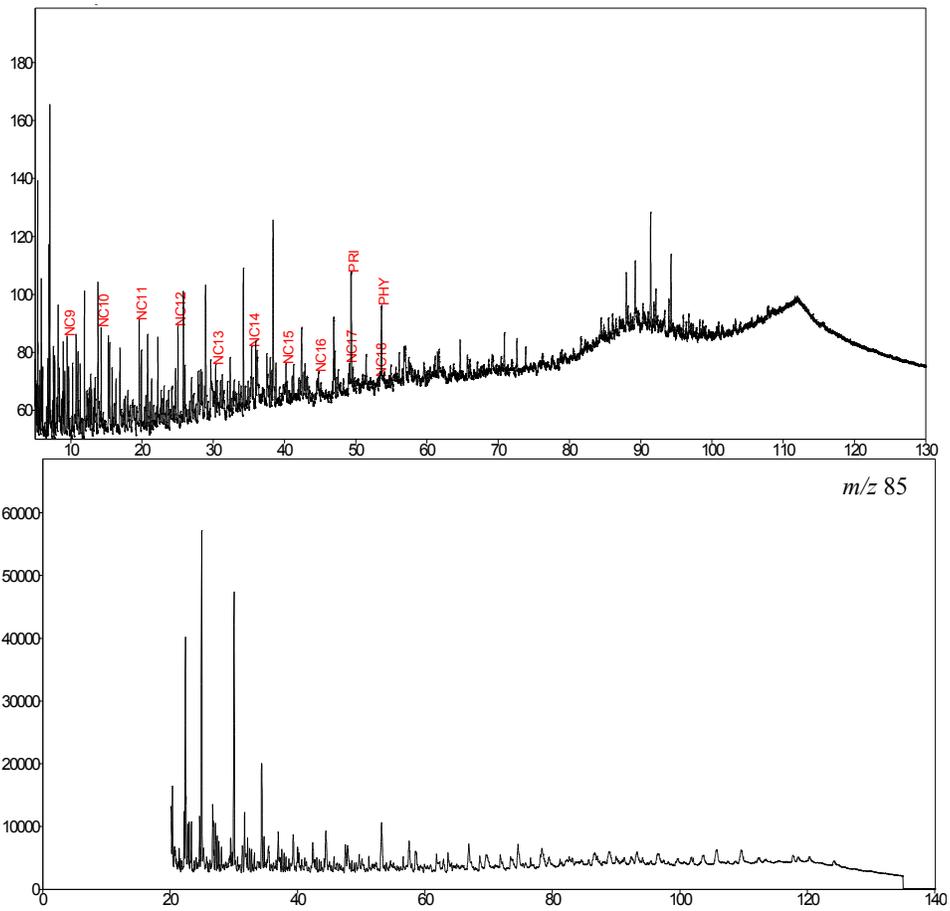
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

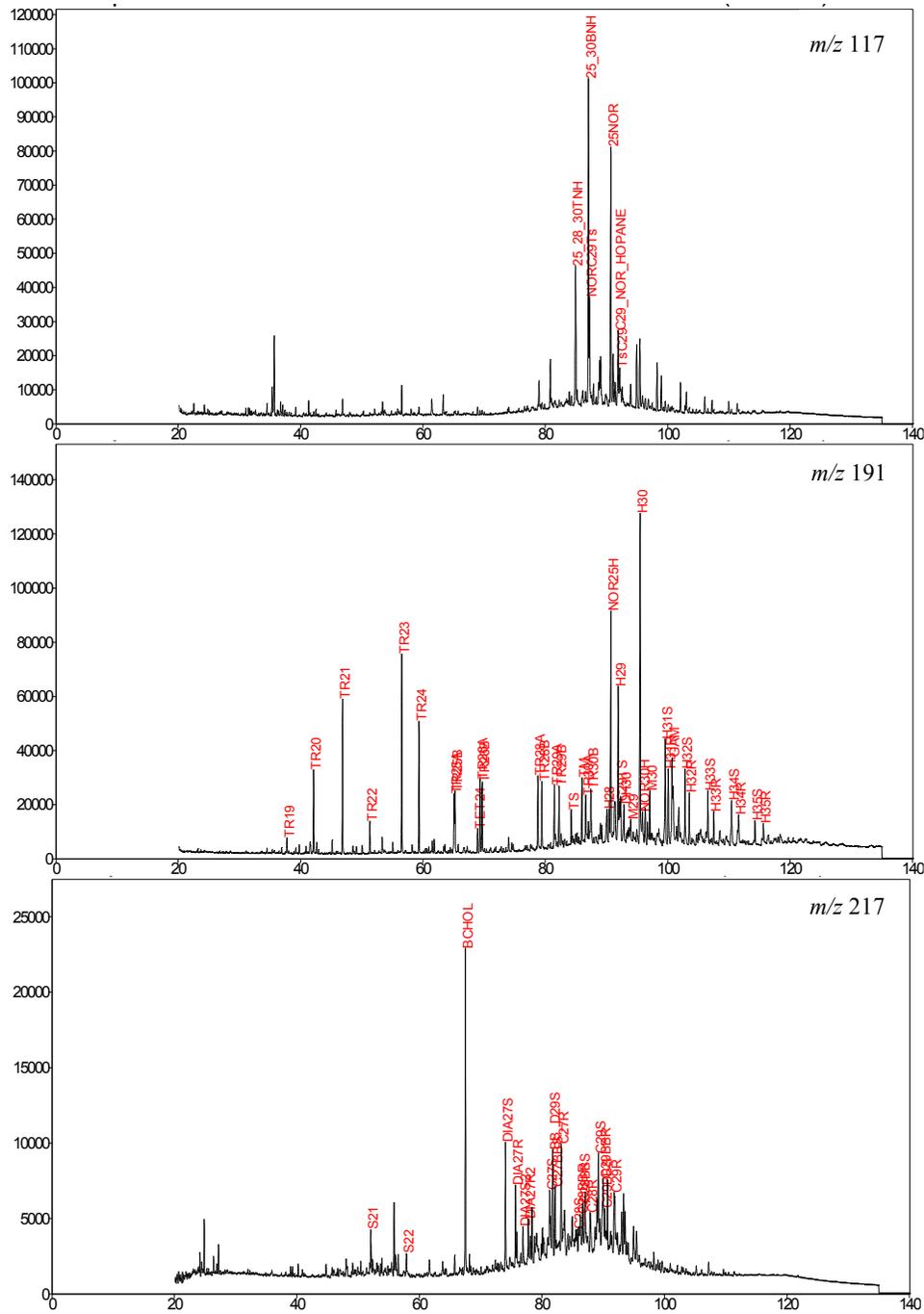




AMOSTRA J-11

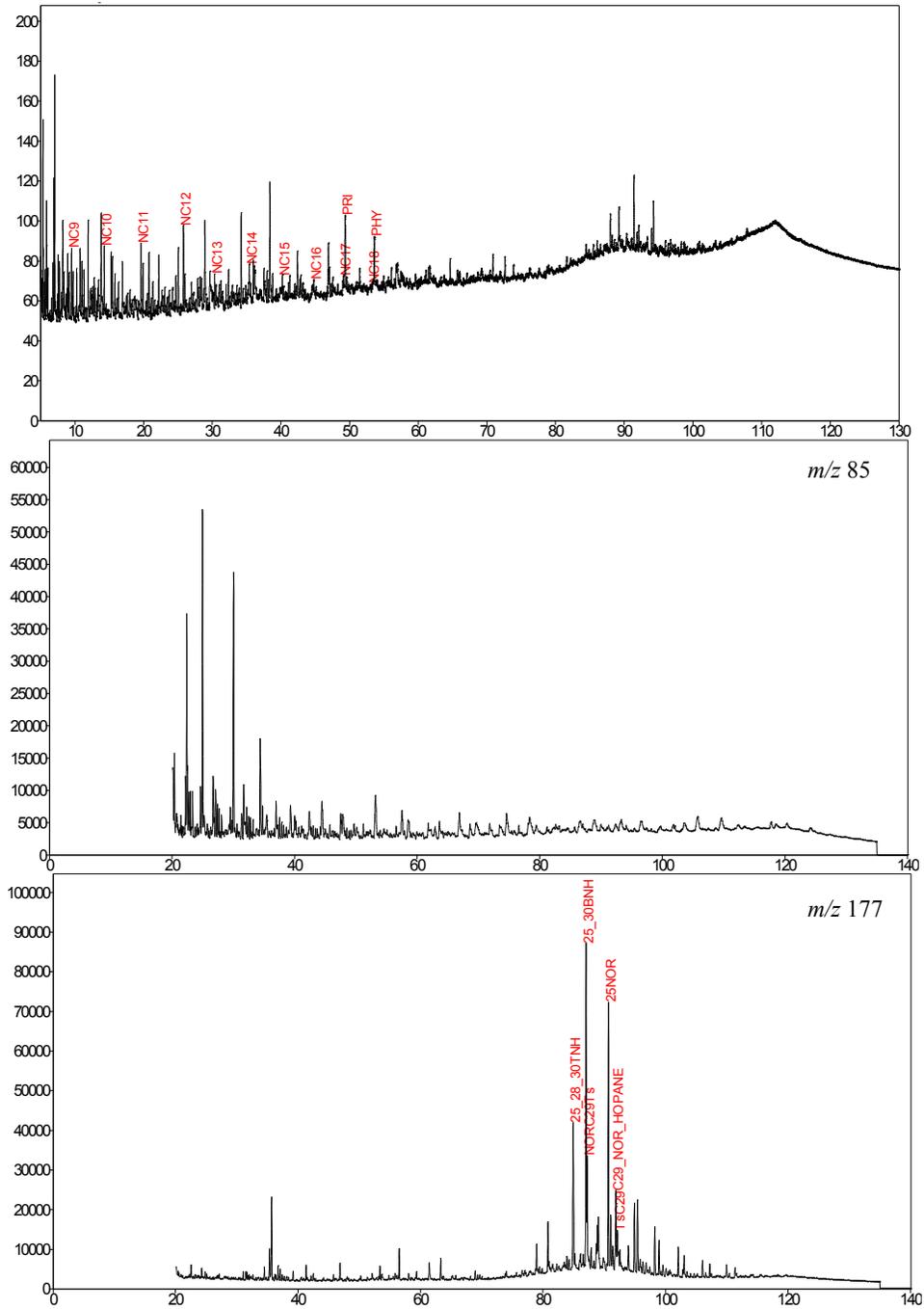
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

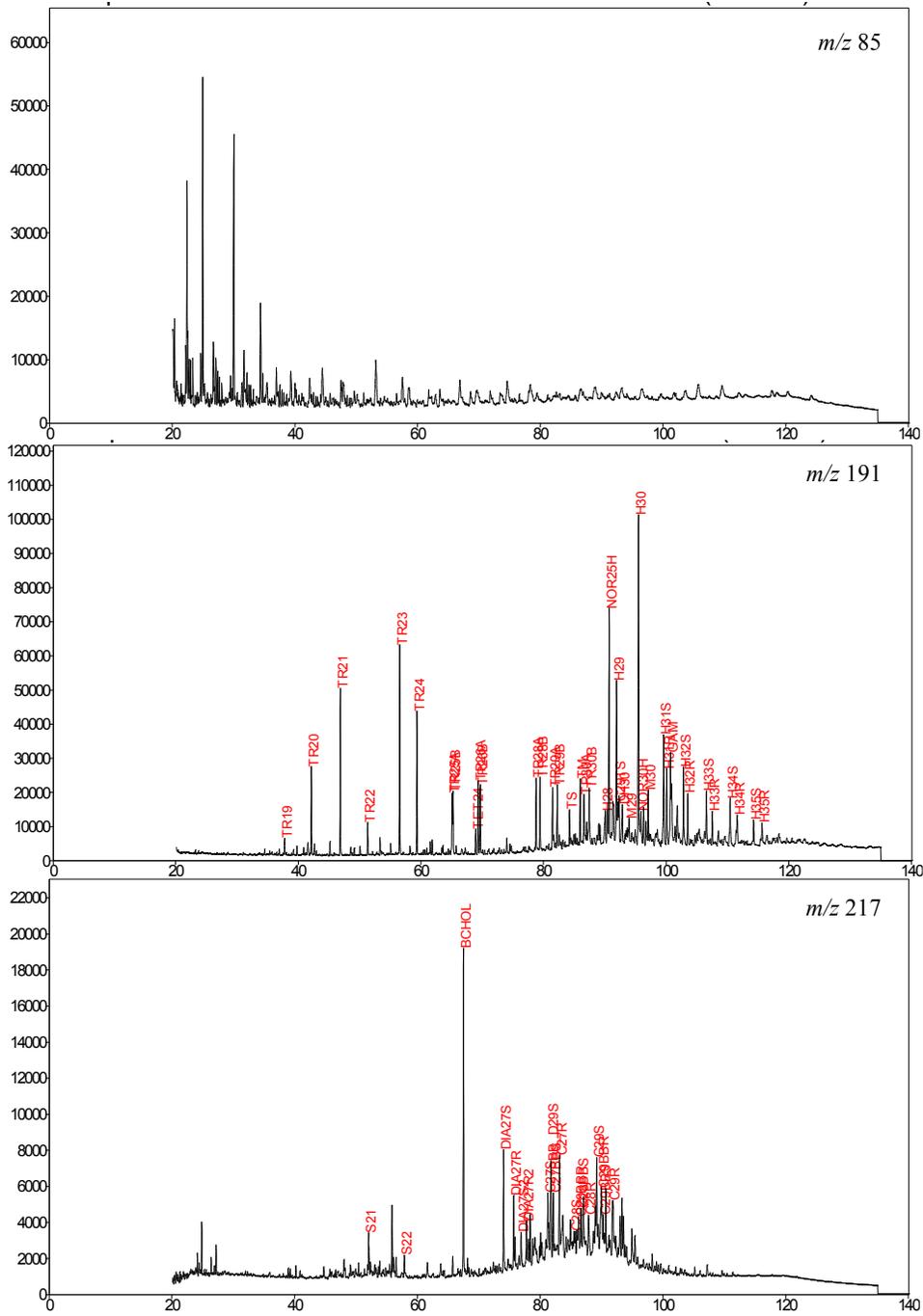




AMOSTRA J-12

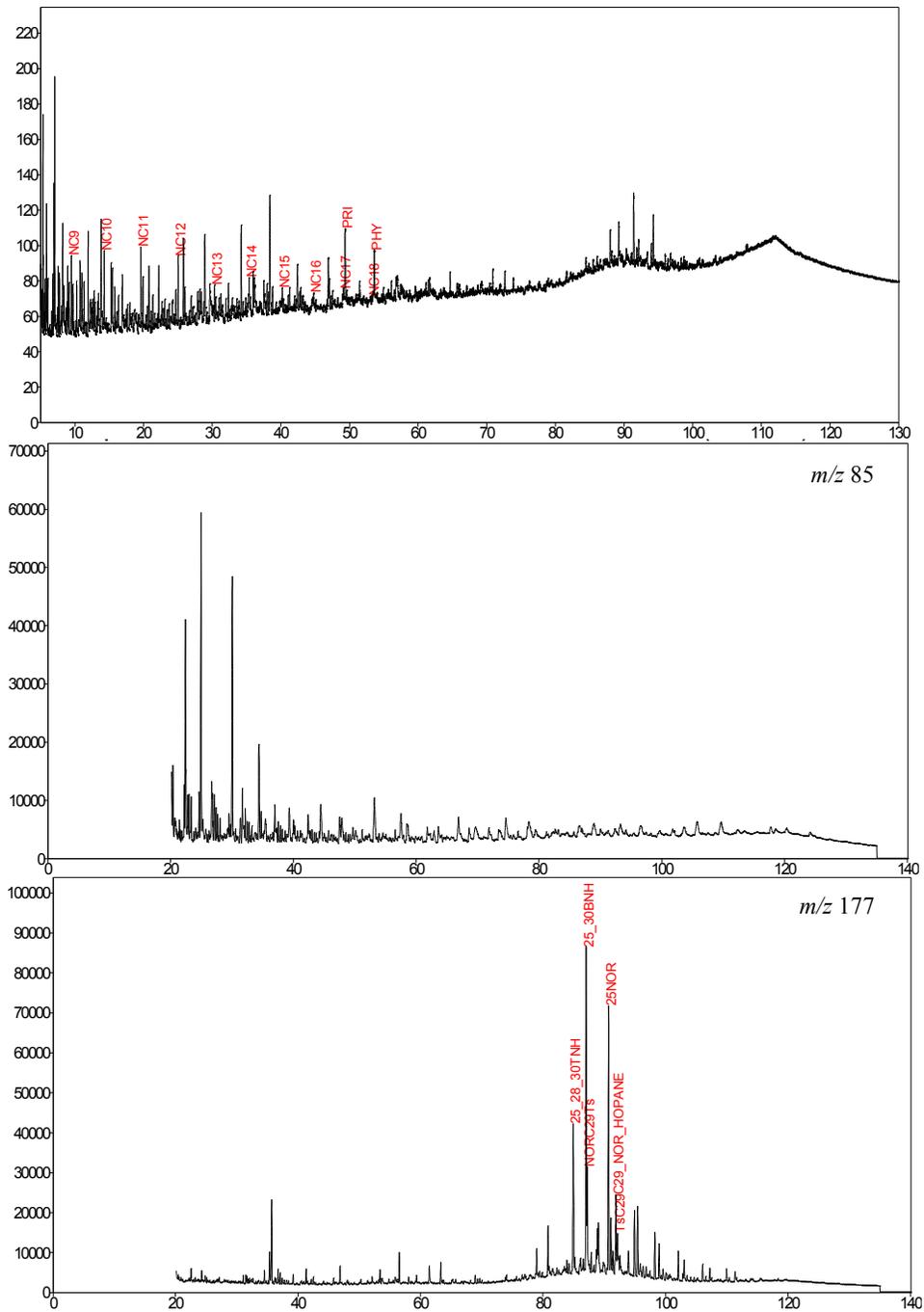
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

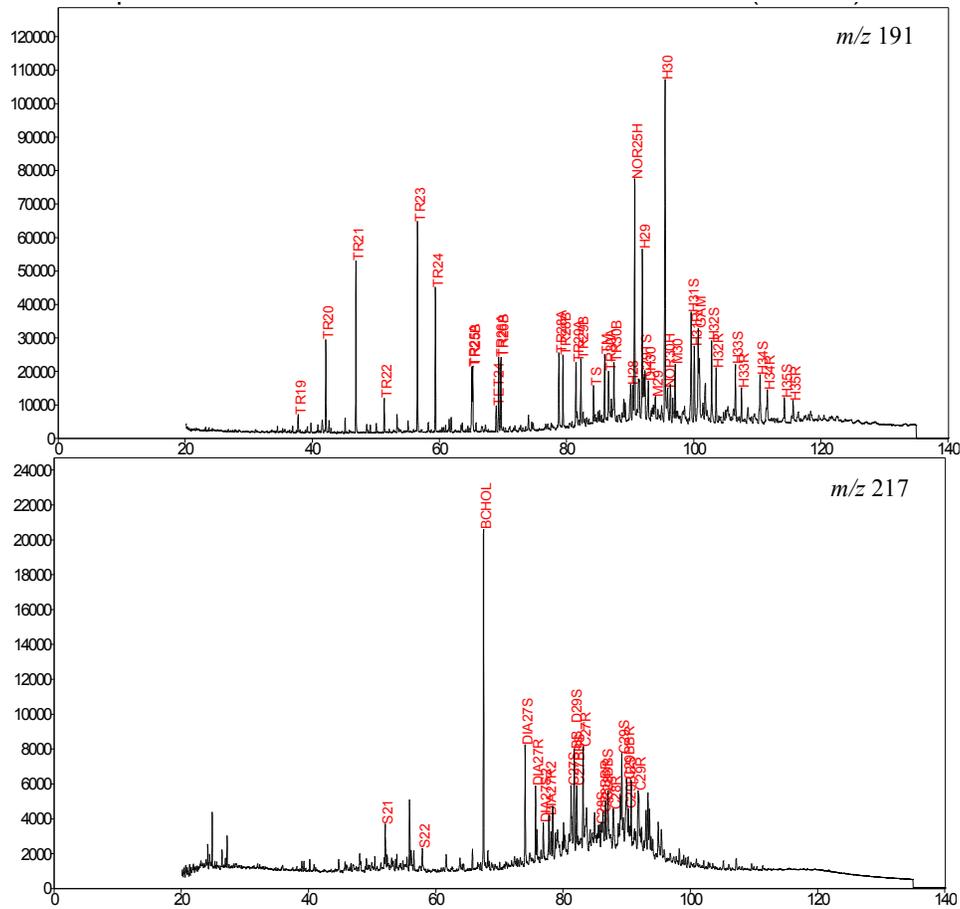




AMOSTRA J-14

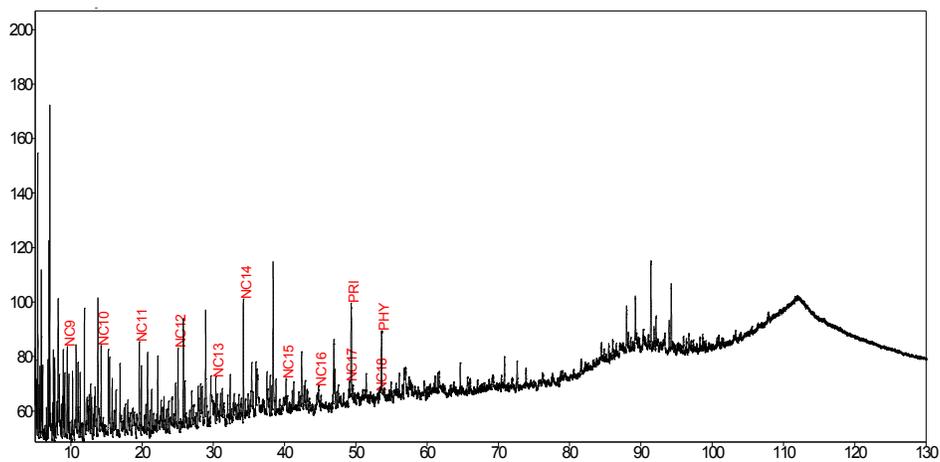
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)

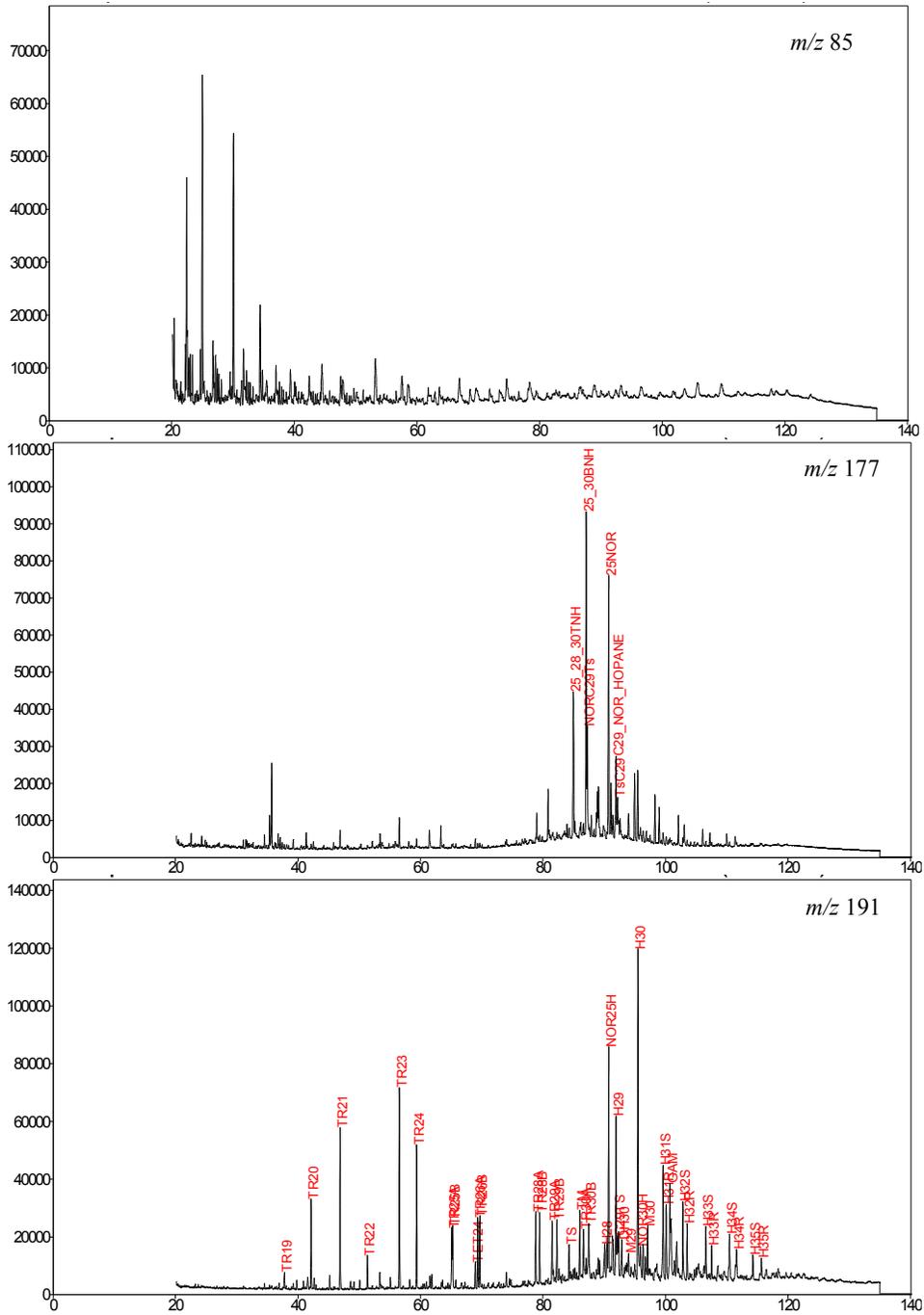


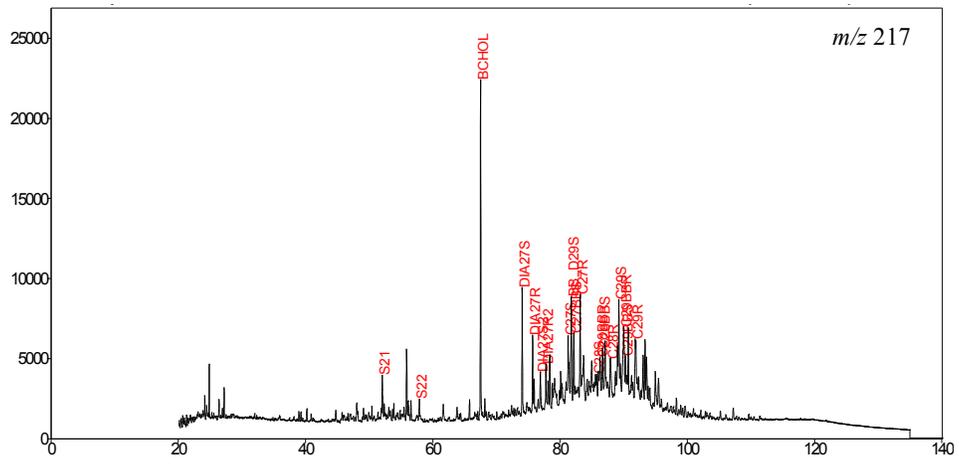


AMOSTRA J-15

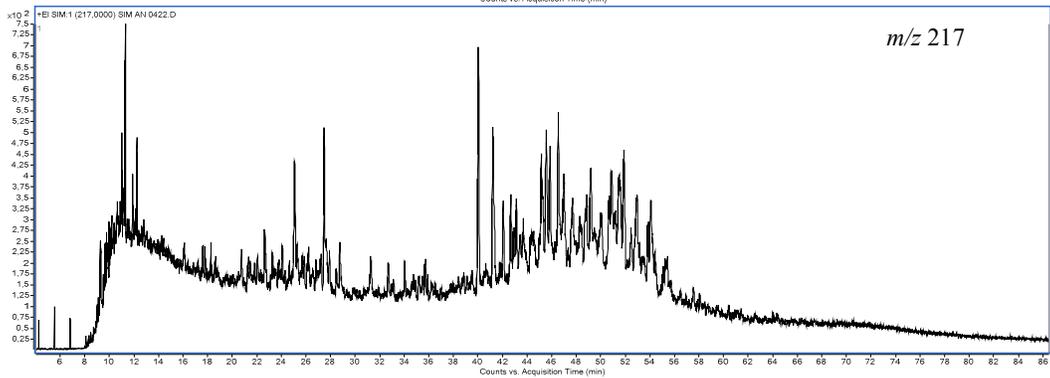
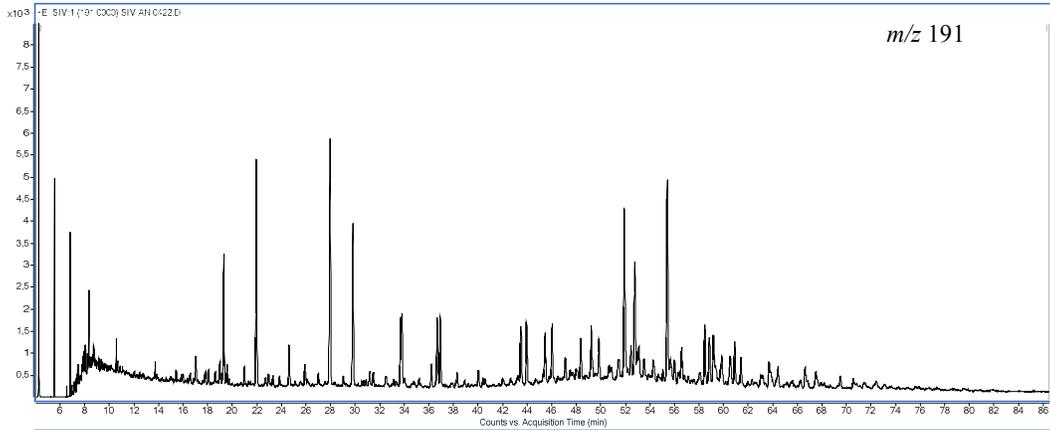
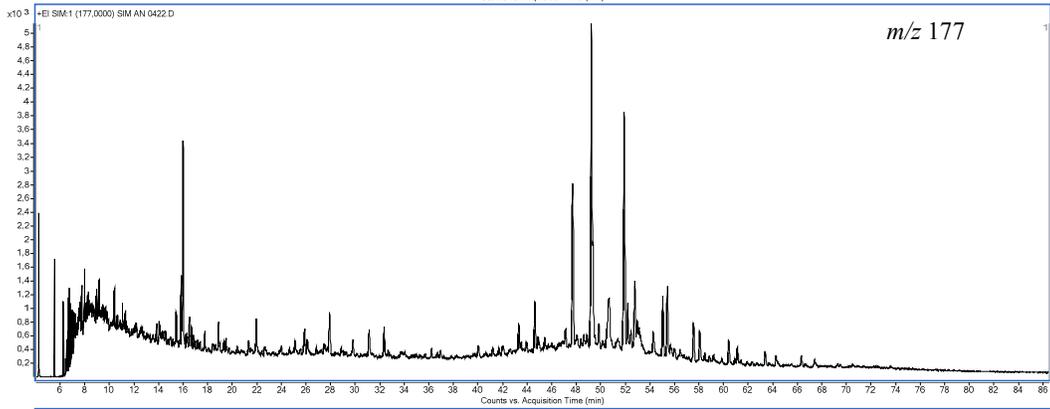
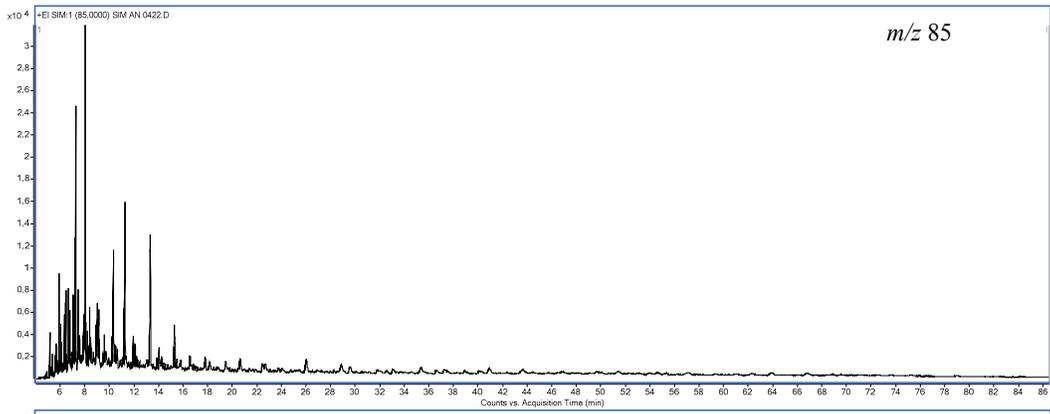
CROMATOGRAMA DO ÓLEO TOTAL (*WHOLE OIL*)



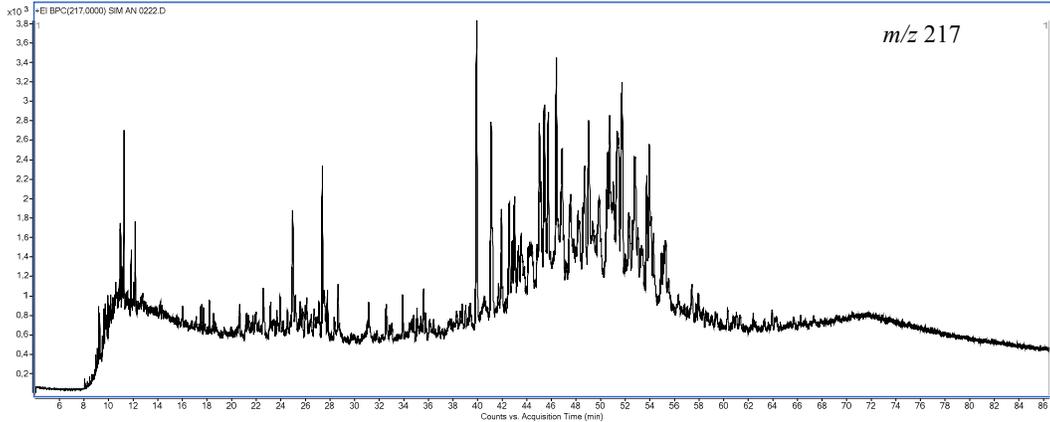
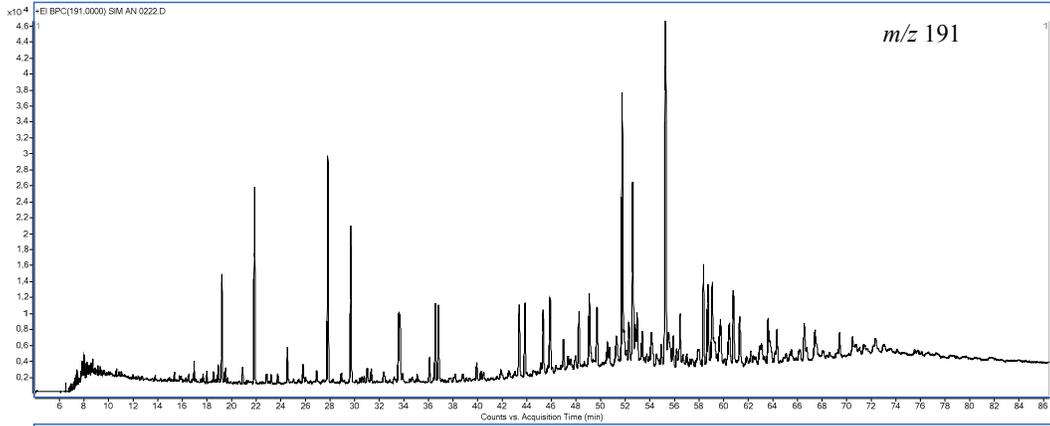
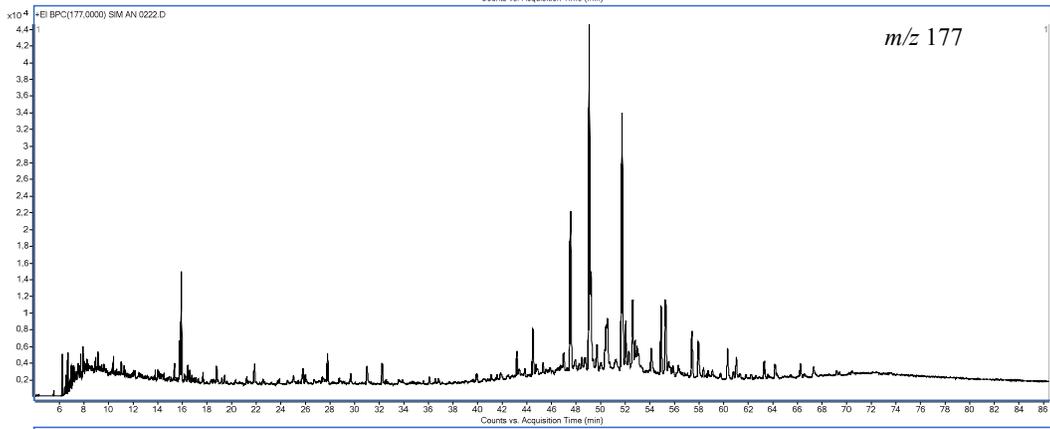
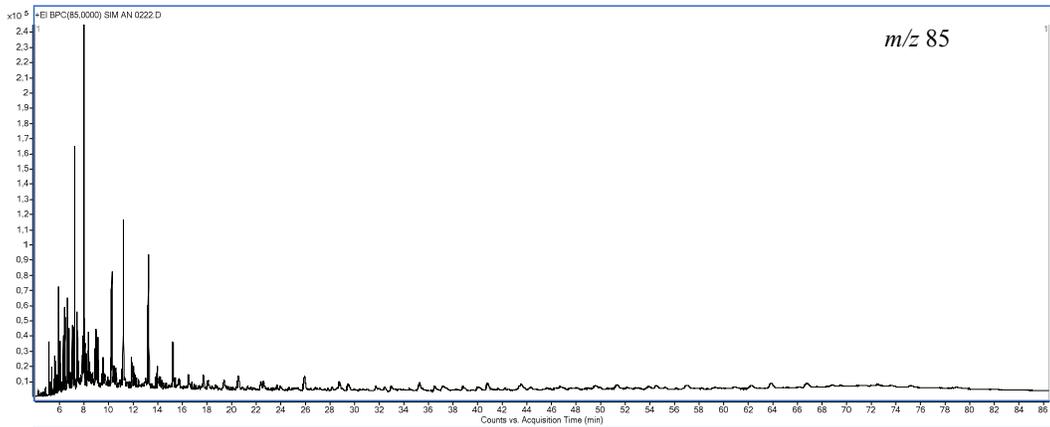




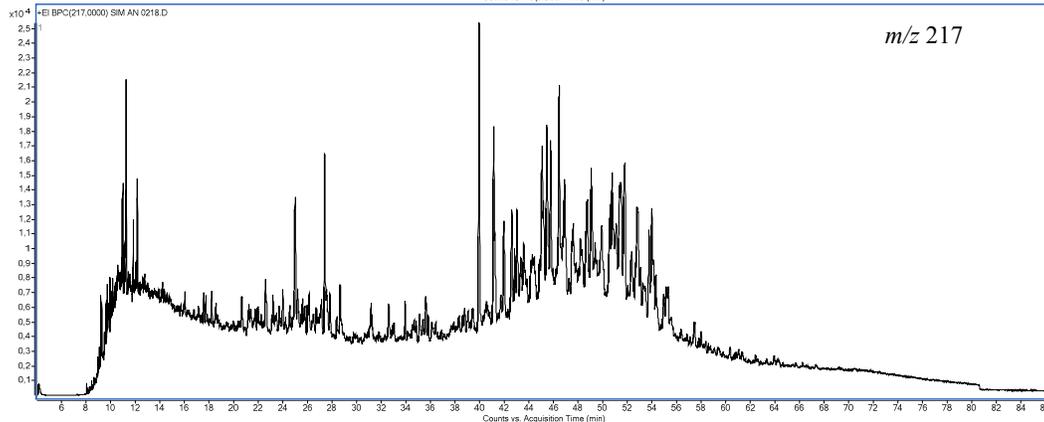
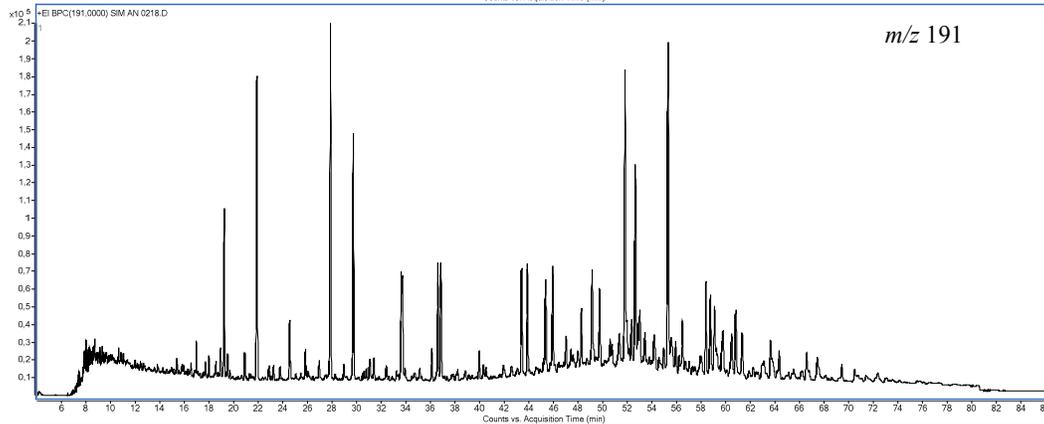
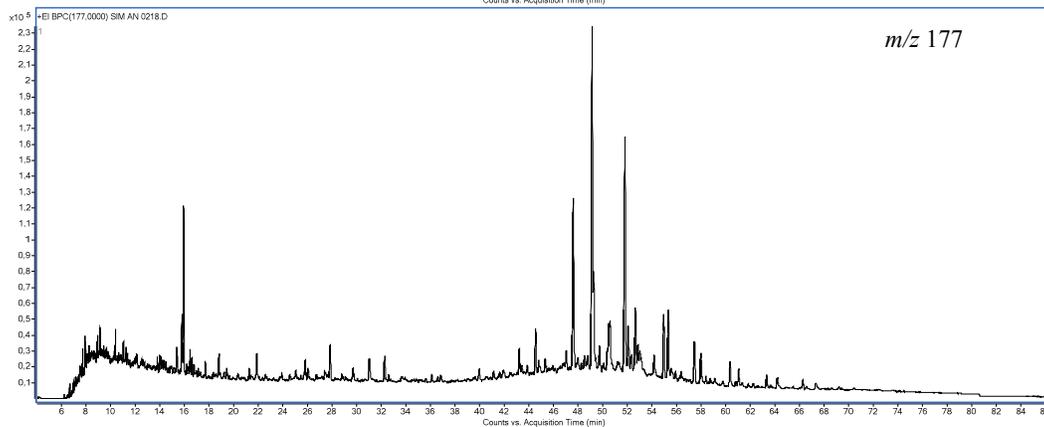
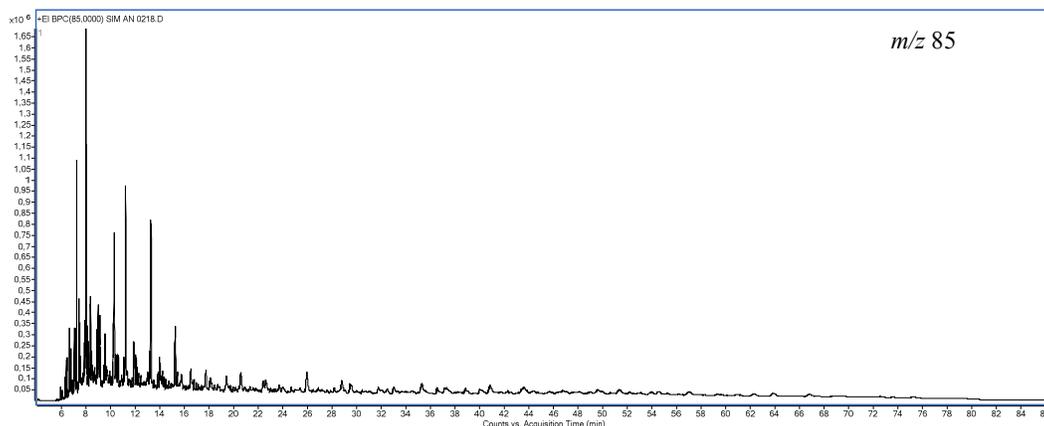
AMOSTRA J-16



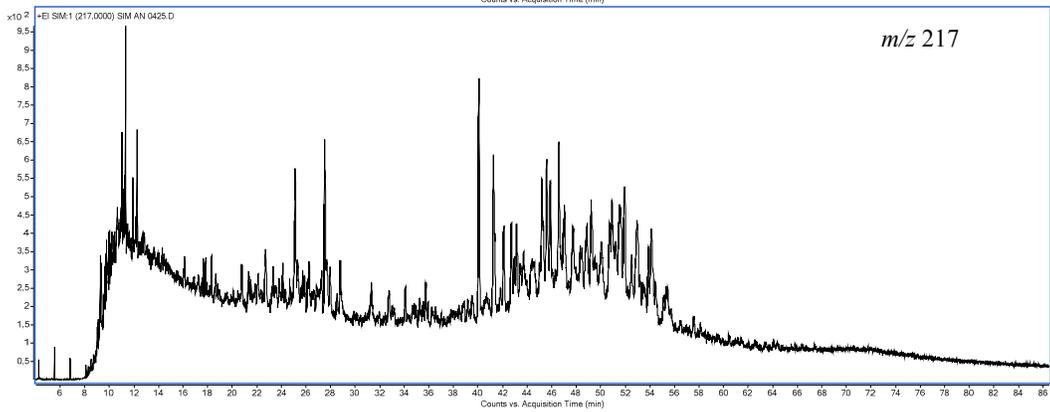
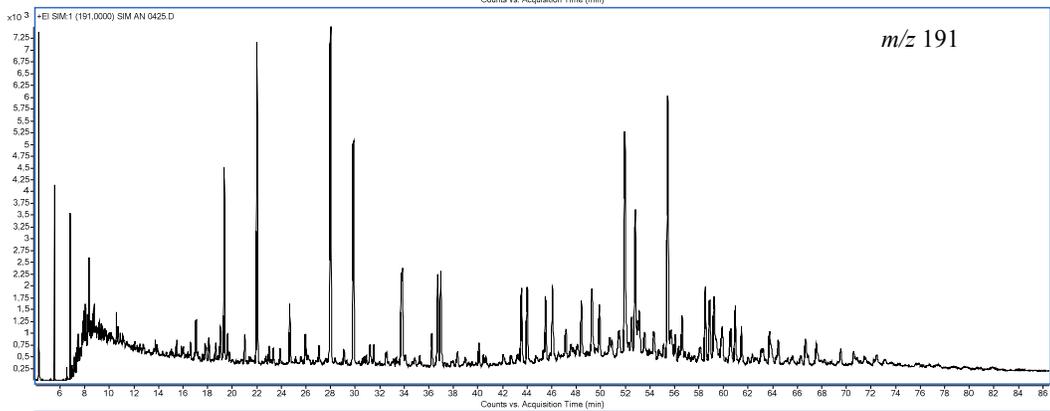
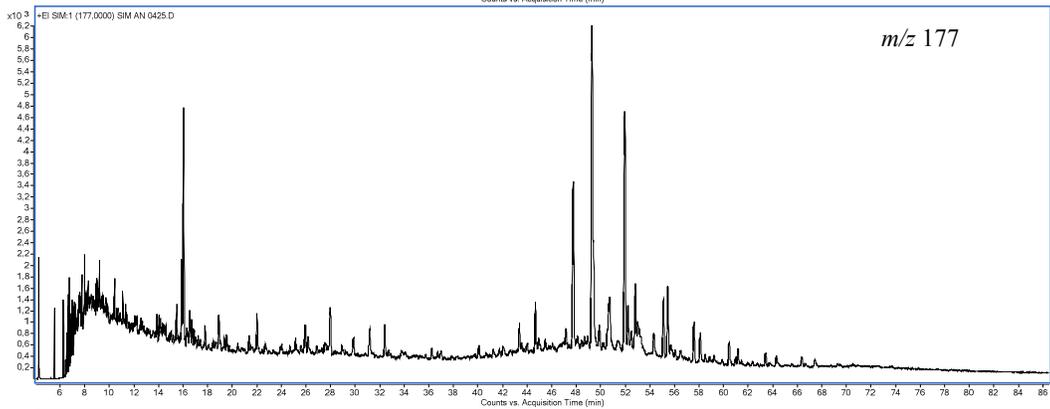
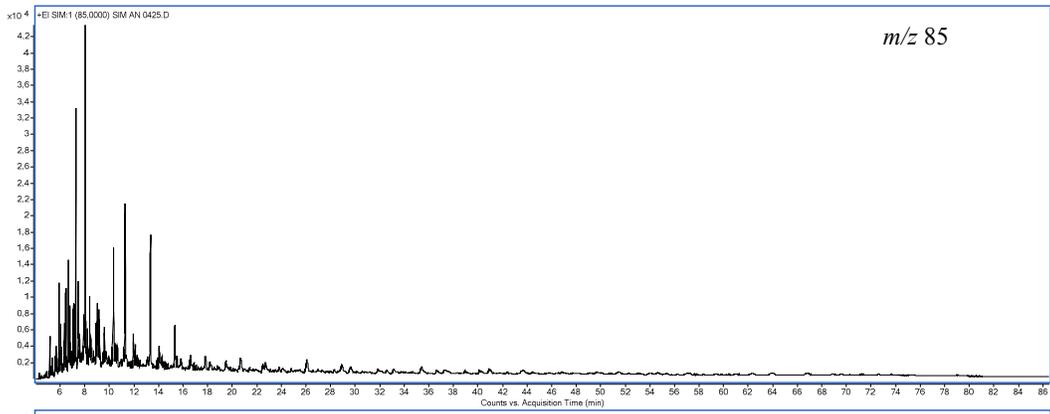
AMOSTRA J-17



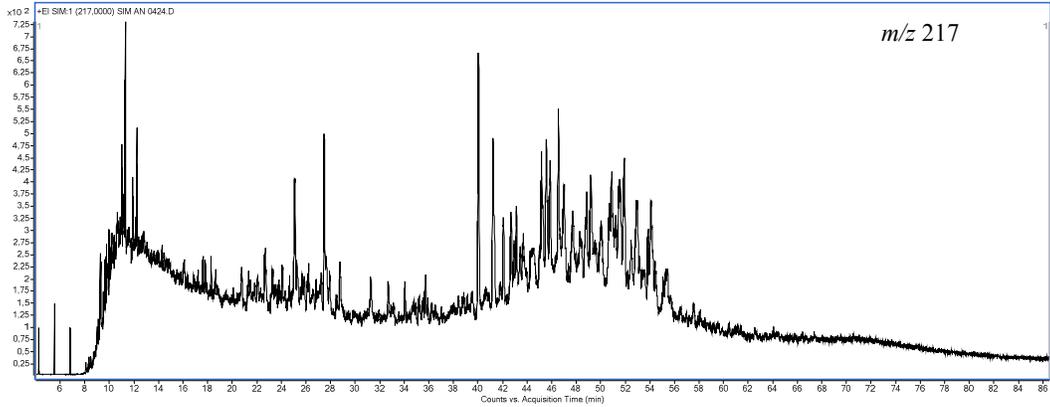
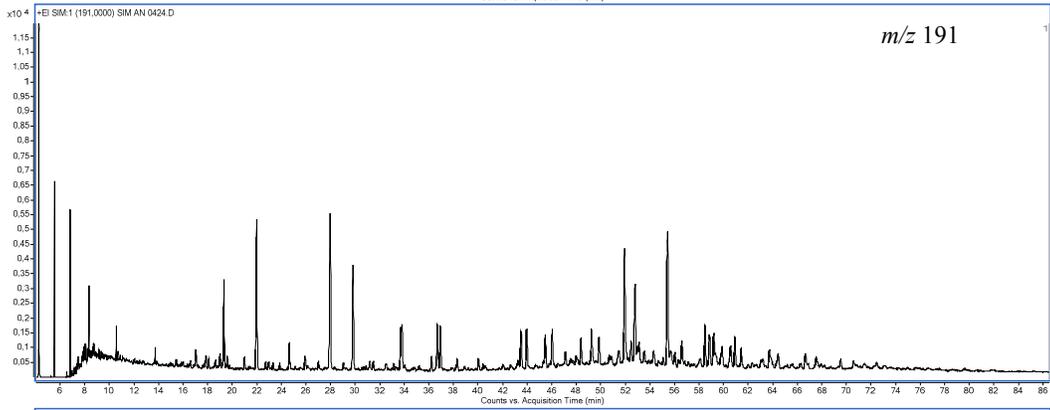
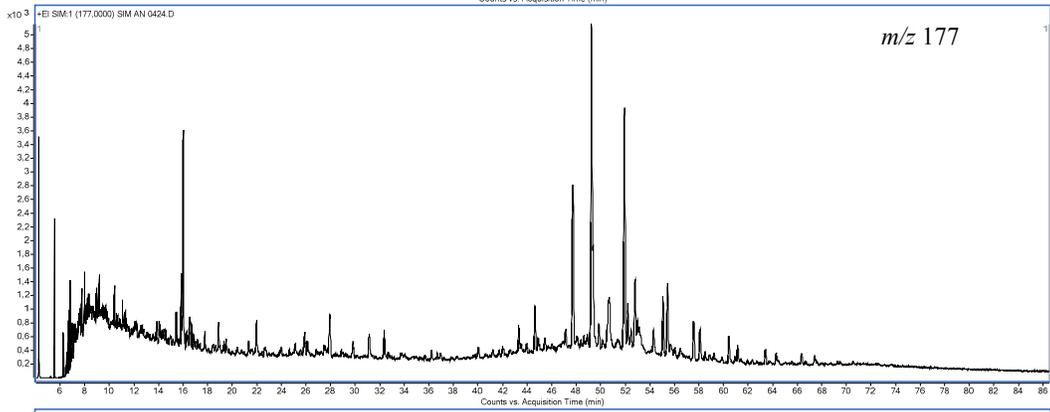
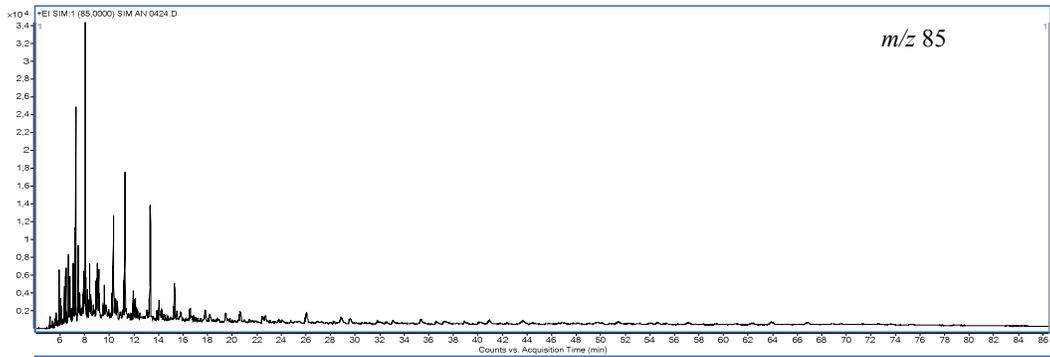
AMOSTRA J-18



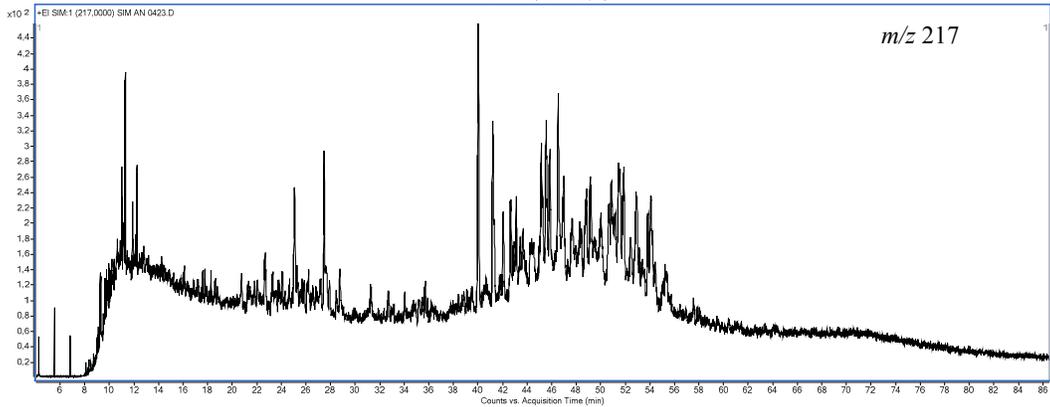
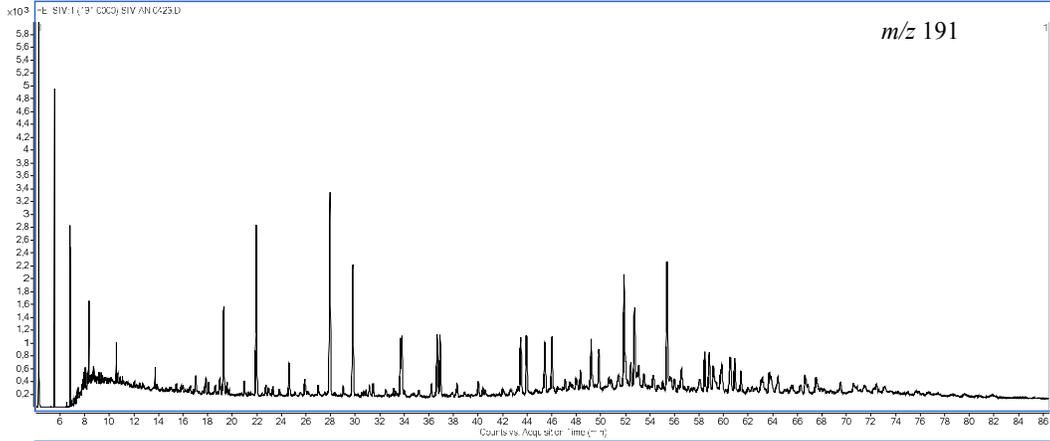
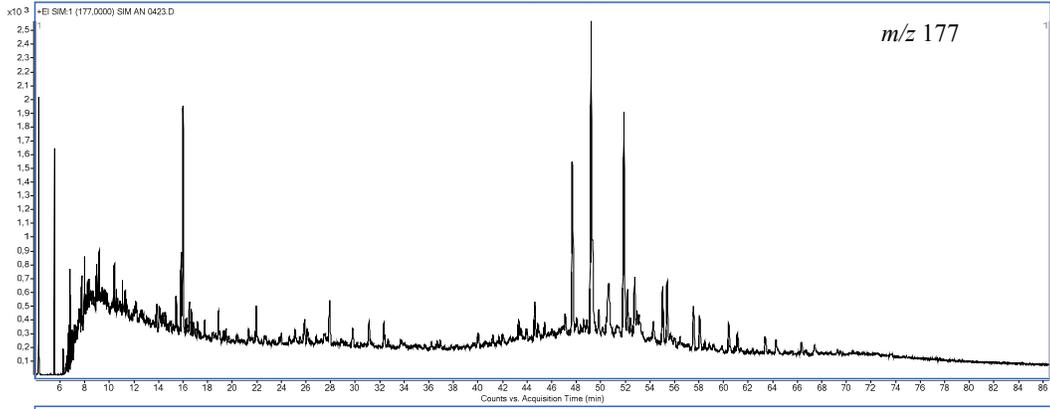
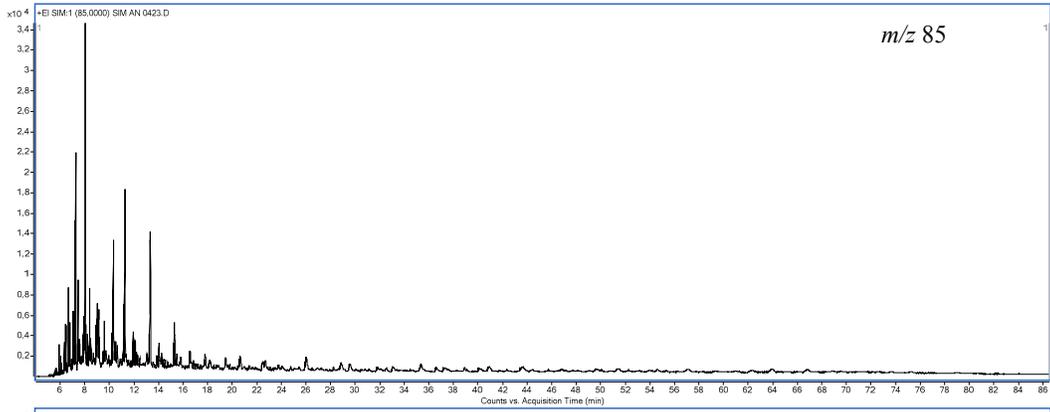
AMOSTRA J-19



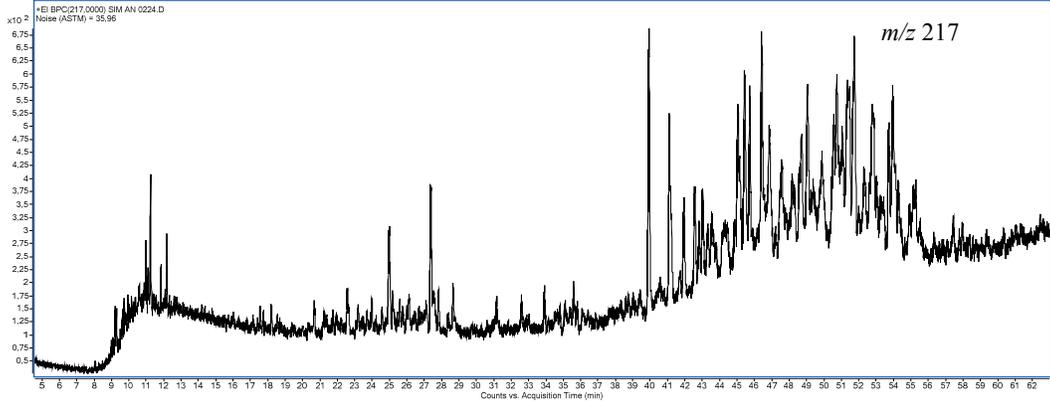
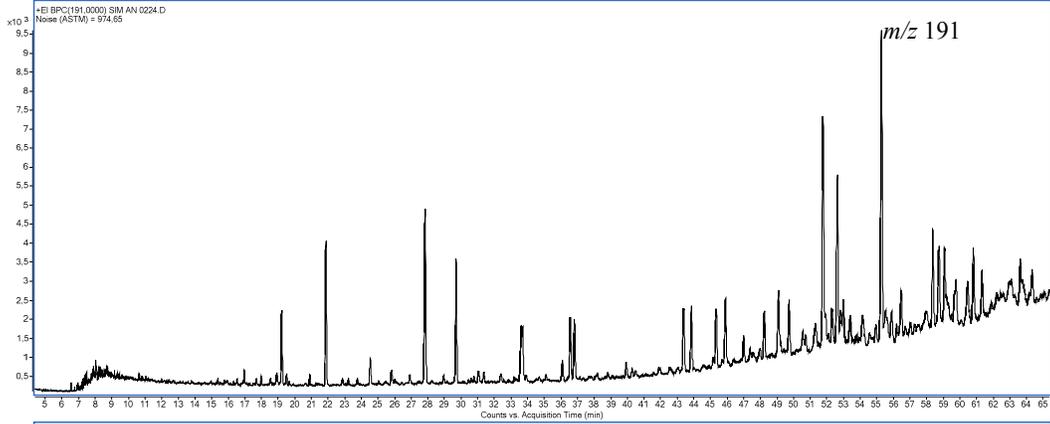
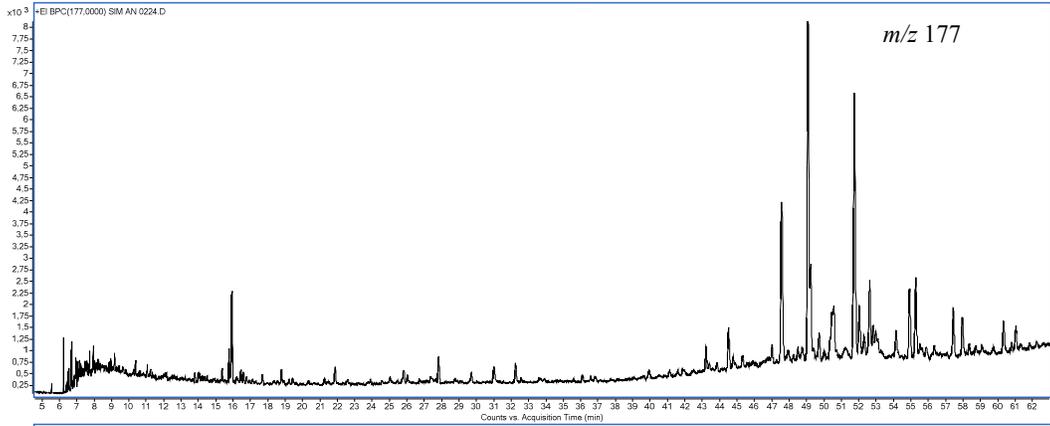
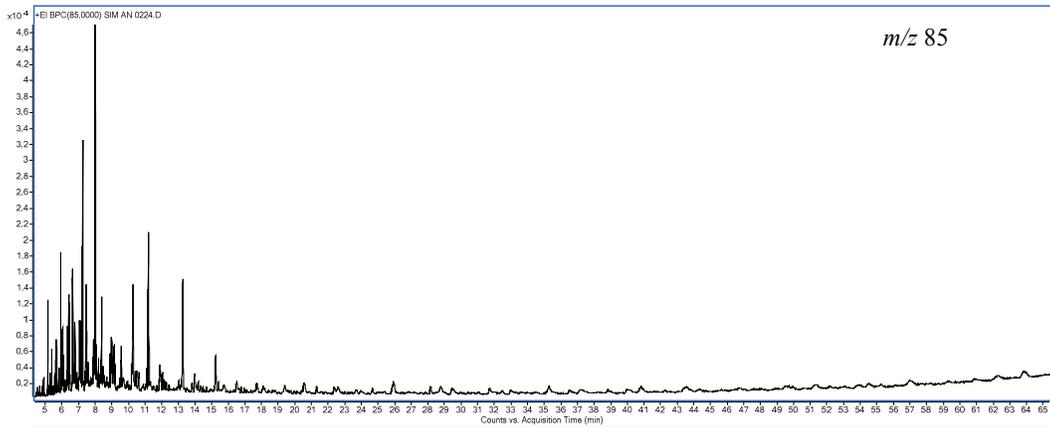
AMOSTRA J-20



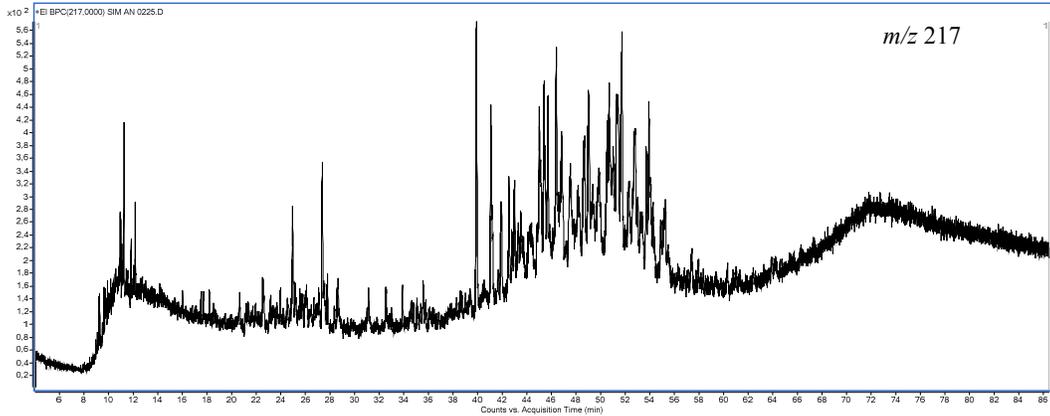
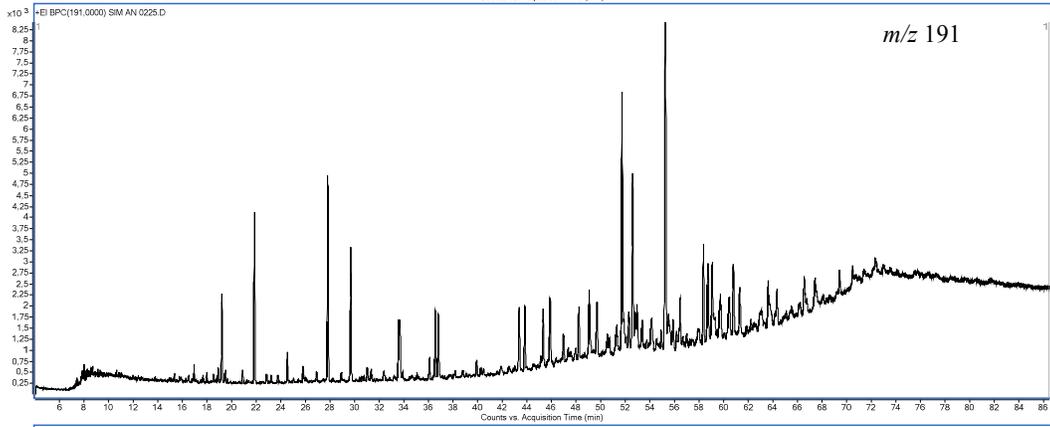
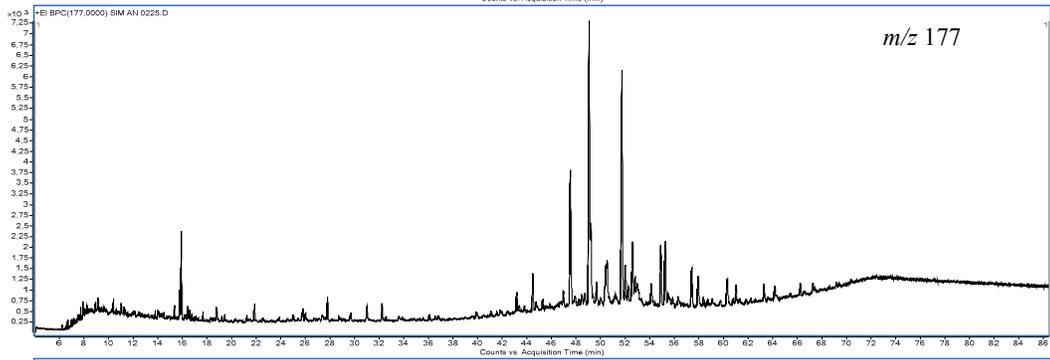
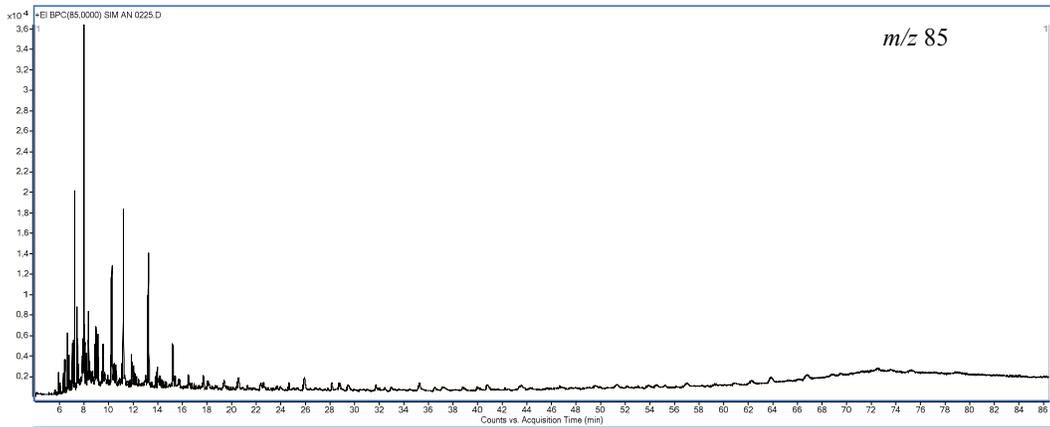
AMOSTRA J-21



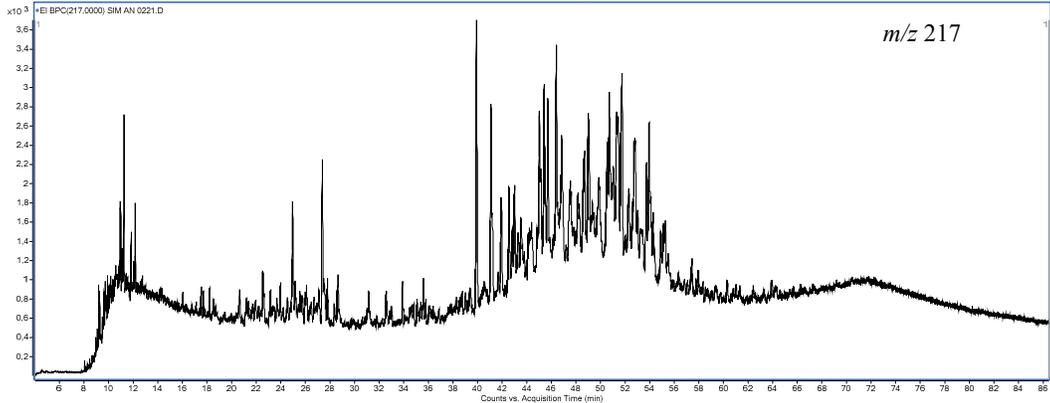
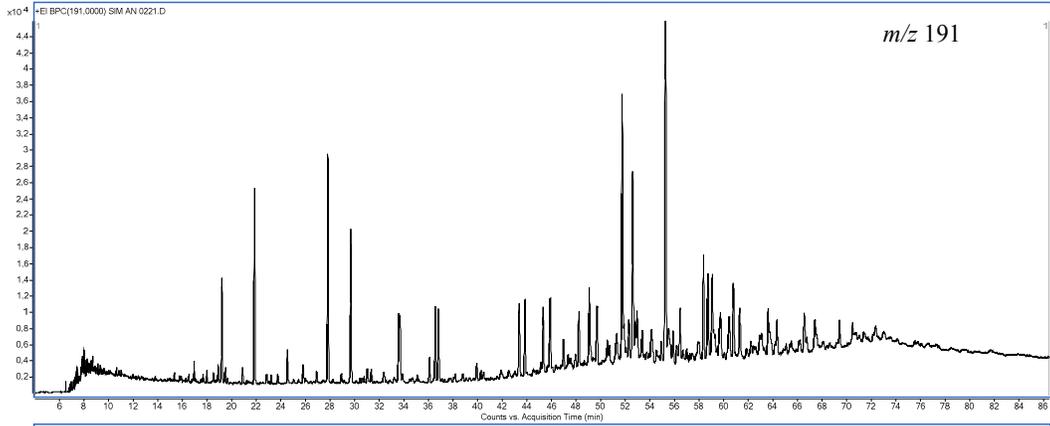
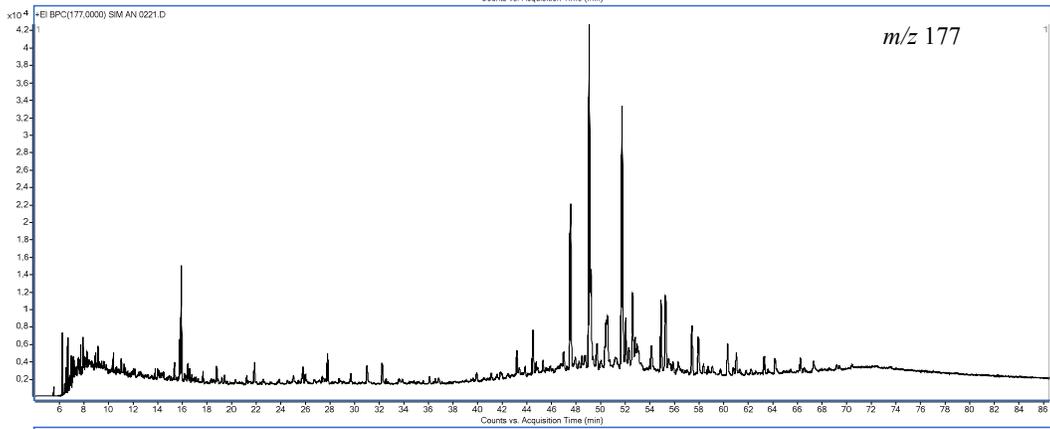
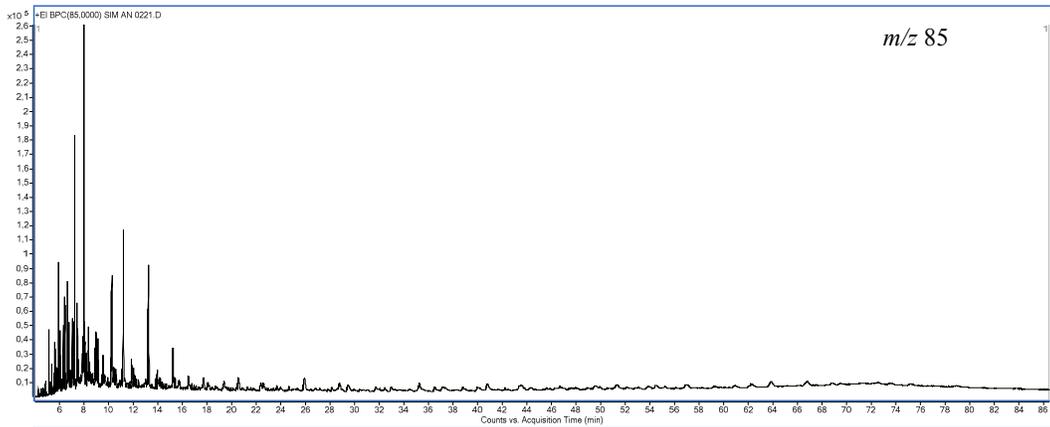
AMOSTRA J-22



AMOSTRA J-23



AMOSTRA J-24



AMOSTRA J-25

