



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Química

Arkellau Kenned Silva Moura

**IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS NA COMPOSIÇÃO MOLECULAR DE ÓLEOS
BRUTOS DO CRETÁCEO: IDENTIFICAÇÃO DE SÉRIES DE *N*-ALQUILAROMÁTICOS E
SÍNTESE DE UM PADRÃO DE C₂₁ *N*-ALQUILBENZENO A PARTIR DE CARDANOL**

DISSERTAÇÃO

TERESINA, PIAUÍ

2018

Arkellau Kenned Silva Moura

**IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS NA COMPOSIÇÃO MOLECULAR DE ÓLEOS
BRUTOS DO CRETÁCEO: IDENTIFICAÇÃO DE SÉRIES DE *N*-ALQUILAROMÁTICOS E
SÍNTESE DE UM PADRÃO DE C₂₁ *N*-ALQUILBENZENO A PARTIR DE CARDANOL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química, Centro de
Ciências da Natureza – Universidade Federal do
Piauí, como parte dos requisitos necessários para a
obtenção do grau de Mestre em Química – Área:
Química Orgânica

Profa. Dra. Antônia Maria das Graças Lopes Citó
(Orientadora)

Dr. Bruno Quirino Araújo
(Coorientador)

TERESINA, PIAUÍ

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

M929 Moura, Arkellau Kenned Silva.

Implicações paleoambientais na composição molecular de óleos brutos do Cretáceo: identificação de séries de *n*-alquilaromáticos e síntese de um padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno a partir de cardanol / Arkellau Kenned Silva Moura – Teresina, 2018.

150f.: il. color.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Antônia Maria das Graças Lopes Citó.

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Quirino Araújo.

1. Química Orgânica. 2. Óleos do Cretáceo. 3. *n*-alquilaromáticos. 4. *n*-alquilbenzeno I. Título.

CDD 547

Arkellau Kenned Silva Moura

IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS NA COMPOSIÇÃO MOLECULAR DE ÓLEOS BRUTOS DO CRETÁCEO: IDENTIFICAÇÃO DE SÉRIES DE N-ALQUILAROMÁTICOS E SÍNTESE DE UM PADRÃO DE C₂₁ N-ALQUILBENZENO A PARTIR DE CARDANOL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências da Natureza – Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Orgânica

Data: ____ / ____ / ____

Aprovada por:

Profa. Dra. Antônia Maria das Graças Lopes Citó (Presidente e Orientadora)

Universidade Federal do Piauí – UFPI

Prof. Dr. Bruno Quirino Araújo (Coorientador)

Universidade Federal do Piauí – UFPI

Prof. Dr. Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior (Membro Titular)

Universidade Federal de Campinas – Unicamp

Profa. Dra. Mariana Helena Chaves (Membro Titular)

Universidade Federal do Piauí – UFPI

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

REITOR

Prof. Dr. José Arimatéia Dantas Lopes

VICE-REITORA

Profa. Dra. Nadir do Nascimento Nogueira

PRÓ-REITOR DE PÓS-GRADUAÇÃO

Profa. Dra. Regina Lucia Ferreira Gomes

DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

VICE-DIRETOR DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

Prof. Dr. Jefferson Cruz dos Santos Leite

COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

Arkellau Kenned Silva Moura

Dissertação de Mestrado

Dedico à minha família (incluam-se os meus verdadeiros amigos).

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, meu Escudo e Baluarte, a minha Fortaleza. Pela força e pelo sonho que fez brotar dentro de mim, que me fizeram crescer e encontrar a minha vocação.

Aos meus pais, Jevani Nivaldo Lima de Moura e Rejane Oliveira de Moura, pelas raízes firmes e valores sólidos que me transmitiram. Pela infância feliz mesmo na dificuldade, onde o que faltava era suprido com amor.

Aos meus irmãos Eder-Jofre Diógenes Oliveira de Moura e Yarlla Beatriz Oliveira de Moura pelo amor e pelos laços fortes que construímos. Por escutarem, pacientemente, as minhas angústias.

À minha tia, Sandra Lima da Rocha, o meu primeiro espelho e quem despertou em mim o desejo de crescer através da educação.

Ao meu tio, Chaenne Lima da Rocha, pela preocupação, prontidão e disponibilidade com que sempre acolheu os meus pedidos.

À minha avó, Antônia Soares Lima da Rocha, meu exemplo de fé, minha coluna de oração e minha cuidadora, por ter me recebido e acolhido desde os meus 13 anos em sua casa.

À memória de minha, muito estimada tia-bisavó, Laura Alves Lima, por ter financiado os meus estudos desde a tenra idade. Por ter feito de mim o filho que nunca teve. Não lamento sua partida, mas sou grato por todo o tempo que tive ao seu lado. Me alegro pela certeza de saber que estaria feliz se ainda estivesse aqui.

Aos demais familiares que torceram pelo meu sucesso.

À minha querida e notável orientadora por ser meu segundo espelho. Pelo convite, oportunidade e confiança que me permitiram vivenciar cinco anos de grande aprendizado, não só acadêmico, mas ético e pessoal. Agradeço ainda o incentivo e compreensão infinitos, por se alegrar com cada novo degrau avançado e por me dar suporte em cada descontentamento. Seguramente há muito mais a agradecer, mas as palavras faltam. Carrego comigo uma eterna dívida de gratidão, e a reconheço como um divisor de águas em minha história.

Ao meu Coorientador Bruno Quirino Araújo, pela contribuição inestimável a esse trabalho. Não só pela sugestão de trabalhar com a série de *n*-alquilaromáticos, mas também por todo o auxílio com a parte geoquímica do trabalho, análises e excelentes sugestões de escrita.

À Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo (UFRJ) pela concessão das amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas.

Ao Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima, coordenador do Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO) por todo o suporte dado ao desenvolvimento desse trabalho. E por, apesar de todas as suas ocupações, sempre mostrar-se disponível para ajudar e sempre pensar no desenvolvimento conjunto do grupo.

Ao Prof. Dr. José de Sousa Lima Neto pela concessão e auxílio na compra de reagentes e materiais necessários para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Dr. Márcio Santos Rocha, pelo treinamento nos equipamentos de ESI-qTOFMS e de FTIR.

Aos meus alunos de iniciação científica, Iolanda Souza do Carmo e Danilo de Oliveira Ribeiro pelo trabalho árduo e incessante. Pela leveza e descontração que transformaram os piores dias, em dias melhores. Por carregarem o fardo comigo durante a escalada.

À minha irmã científica Nayana Bruna Nery Monção, que mesmo não sendo minha contemporânea no mestrado me transmitiu muitos ensinamentos e me proporcionou dias muito felizes. À minha irmã científica Maria das Dores Alves de Oliveira, minha contemporânea, com quem pude compartilhar muitos desabafos.

Aos meus amigos de laboratório, Raiane, Iara, Alek, Andrenilton, Lorena, Artur, Dário, Ian, Davi e Francisca; e à Dona Fátima (servidora), por todos os “vai dar certo” e todas as palavras de motivação que me alimentaram e não me deixaram desanimar. Por se preocuparem junto comigo.

À Analine Daiany Costa Andrade pela empatia demonstrada e pelo “potencial de amizade” desenvolvido durante os dias de convivência. Pela preocupação pelas noites em que permaneci no laboratório até tarde e pelas muitas caronas.

Agradeço especialmente a minha inestimada amiga Edymilaís da Silva Sousa que, sempre muito altruísta e condescendente, desde os dias de estágio (ainda ao término de minha graduação em Química), até o fim do mestrado, esteve ao meu lado me dando todo o seu apoio e conselhos nas situações mais difíceis. Em uma passagem de Provérbio 17:17, tenho a referência perfeita para toda a gratidão que sinto: “Em todo o tempo ama o amigo e para a hora da angústia nasce o irmão”.

A Maria Eugênia Rios, pela ajuda imensurável na organização da qualificação e da defesa e por sempre ter estado atenta às minhas solicitações. Agradeço ainda pelas conversas agradáveis que enchem a todos de muita alegria.

Aos meus amigos de graduação, com os quais pude crescer e aprender muito mais. Desejo a todos muito sucesso e grandes realizações.

À professora Maria Nazário de Noronha Silva (AEPRON-MA), pela excelente educação que me proporcionou e pelos exemplos e lições de vida diários, que me permitiram, ao sair do Maranhão para estudar em Teresina, enfrentar o novo sem ter medo de falhar. As sementes do CEPRON (hoje AEPRON), floresceram. Agradeço ainda toda a ajuda dispensada à minha família.

A todos os professores que me transmitiram o saber.

Aos meus amigos de infância, especialmente Romário e Joel por todas as boas memórias.

A todos que colaboraram e ajudaram, mas que minha fraca memória, falhou em recordar.

Ao CNPq pela concessão da bolsa, fundamental para o desenvolvimento desse trabalho.

“Se tenho uma certeza, é que ninguém consegue nada sozinho. Recebi ajuda, muita ajuda.

Essa conquista é de todos nós”.

*“There's always gonna be another mountain
I'm always gonna wanna make it move
Always gonna be an uphill battle
Sometimes I'm gonna have to lose
Ain't about how fast I get there
Ain't about what's waiting on the other side
It's all about the climb.”*
(Jessi Alexander e Jon Mabe)

*I didn't know my own strength
And I crashed down, and I tumbled
But I did not crumble
I got through all the pain
(...)
Survived my darkest hour
My faith kept me alive
I picked myself back up
Hold my head up high
I was not built to break
I didn't know my own strength
(Diane Warren)*

RESUMO

Biomarcadores aromáticos como carotenoides aromáticos e aril isoprenoides tem sido relatados em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas (Cretáceo). Os constituintes *n*-alquilaromáticos [(*n*-alquilbenzenos (ϕ -C_n), toluenos (ϕ _T-C_n), xilenos e mesitilenos)] também tem sido identificados em amostras geológicas e podem ser ferramentas valiosas em investigações geoquímicas e ambientais. No entanto, não foram encontrados relatos que abordassem a distribuição de *n*-alquilaromáticos em óleos brasileiros, provavelmente por causa da baixa abundância desses indicadores geoquímicos, problemas de coeluição, bem como a complexidade da fração aromática. O objetivo desse trabalho foi identificar séries de *n*-alquilaromáticos em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas através da síntese e coinjeção de um padrão autêntico de C₂₁ *n*-alquilbenzeno obtido a partir de cardanol isolado do líquido da castanha de caju, e do uso de técnicas cromatográficas como GC-MS/MS e GC×GC-TOFMS. A rota de síntese proposta, utiliza reações clássicas e permitiu a obtenção do padrão com 84% de rendimento global. Os parâmetros geoquímicos como as razões Hopano/Esterano, Tr₂₆/Tr₂₅ e TPP₃₀/Dia₂₇β α S+Dia₂₇β α R permitiram a classificação das amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas segundo a fonte da matéria orgânica, SEAL1 (marinha) e SEAL2 (lacustre). A coinjeção do padrão, os perfis cromatográficos e os espectros de massas possibilitaram a identificação de séries de *n*-alquilbenzenos e *n*-alquiltoluenos nas amostras estudadas. Os óleos apresentaram uma distribuição de *n*-alquilaromáticos de ϕ/ϕ _T-C₇ a ϕ/ϕ _T-C₂₅ para SEAL1 e de ϕ/ϕ _T-C₇ a ϕ/ϕ _T-C₂₀ para SEAL2. Além disso, foram identificados fitanil-arenos e bifenilas atropoisoméricas na fração aromática de SEAL1 e séries de α,ω -bisarilalcanos nas frações aromáticas de ambas as amostras, sendo essas séries inéditas em óleos brasileiros. A distribuição de *n*-alquilaromáticos de SEAL1 assemelha-se ao perfil de *n*-alcanos, o que sugere que ambos sejam derivados da mesma fonte de matéria orgânica, provavelmente os mesmos precursores. A semelhança entre os perfis de *n*-alquilaromáticos de SEAL1 e SEAL2 poderia ser interpretada como mistura de óleos de diferentes origens ou *input* marinho no ambiente deposicional de SEAL2. A investigação das frações aromáticas e a detecção de hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas promove novas atribuições para a contribuição da matéria orgânica e seu significado geoquímico em óleos brasileiros.

Palavras-chave: C₂₁ *n*-alquilbenzeno. séries de *n*-alquilaromáticos. α,ω -bisarilalcanos. óleos do Cretáceo. GC-MS/MS. GC×GC-TOFMS.

ABSTRACT

Aromatic biomarkers such as aromatic carotenoids and aryl isoprenoids have been reported in Cretaceous oils from Sergipe-Alagoas Basin. The *n*-alkylaromatics [*n*-alkylbenzenes (ϕ -C_n), toluenes (ϕ _T-C_n), xylenes and mesitylenes] have also been detected in geological samples and can be valuable tools in geochemical and environmental investigations. However, any report of the distribution of *n*-alkylaromatics in Brazilian oils was found, probably because of the low abundance of these geochemical indicators, co-elution problems, as well as the complexity of the aromatic fraction. The aim of this work was to identify *n*-alkylaromatic series in oils from the Sergipe-Alagoas Basin through the synthesis and co-injection of a C₂₁ *n*-alkylbenzene standard obtained from cardanol isolated from cashew nut shell liquid, and the use of chromatography techniques such as GC-MS/MS and GC×GC-TOFMS. The proposed route for the synthesis of C₂₁ *n*-alkylbenzene involves classical reactions which allows the obtention of a standard with an overall yield of 84%. The geochemical parameters such as Hopane/Sterane, Tr₂₆/Tr₂₅ and TPP₃₀/Dia₂₇β_αS+Dia₂₇β_αR has allowed a classification of the oil samples from Sergipe-Alagoas Basin according to organic matter sources, SEAL1 (marine) and SEAL2 (lacustrine). Standard co-injection, chromatographic profiles and mass spectral data allowed for the unambiguous identification of the series of *n*-alkylbenzenes in the samples studied. The investigated oils presented a distribution of *n*-alkylbenzenes and *n*-alkyltoluenes ranging from ϕ/ϕ _T-C₇ to ϕ/ϕ _T-C₂₅ for SEAL1 and from ϕ/ϕ _T-C₇ to ϕ/ϕ _T-C₂₀ for SEAL2. In addition, phytanylarenes and atropisomeric biphenyls in SEAL1 aromatic fraction and α,ω-bisaryl alkanes in both aromatic fractions were identified. The α,ω-bisaryl alkanes series is unprecedented in Brazilian oils. The SEAL1 *n*-alkylaromatics distributions resembles that of *n*-alkanes, which suggests the same organic matter sources and the same precursors. The similarity between the *n*-alkylaromatic profiles for SEAL1 and SEAL2 might be interpreted as a mixture of oils of different origins, or marine input in the depositional environment of SEAL2. The investigation of aromatic fractions and detection of *n*-alkylaromatic hydrocarbons in Brazilian Cretaceous oils raises new assignments to the contribution of organic matter and its geochemical significance.

Keywords: C₂₁ *n*-alkylbenzene. *n*-alkylaromatic series. α,ω-bisaryl alkanes. Cretaceous oils. GC-MS/MS. GC×GC-TOFMS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas de hidrocarbonetos aromáticos identificados na fração aromática de amostras geológicas.....	25
Figura 2 – Estruturas de <i>n</i> -alquilaromáticos identificados em amostras geológicas.....	26
Figura 3 – Constituintes do líquido da castanha de caju (LCC).....	26
Figura 4 – Representação do sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas sequencial e experimento SRM (do inglês, <i>selected reaction monitoring</i>)	28
Figura 5 – Representação do sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo	29
Figura 6 – Localização geográfica dos óleos SEAL1 e SEAL2 da Bacia Sergipe-Alagoas	30
Figura 7 – Proposta de Saito et al. (2016) para a formação de C ₂₁ <i>n</i> -alquilbenzeno a partir de HEH.....	38
Figura 8 – Proposta de Liu et al. (2013) para a formação de hidrocarbonetos <i>n</i> -alquilaromáticos a partir de ácidos graxos saturados	39
Figura 9 – Proposta adaptada de Liu et al. (2013) como alternativa para a formação de <i>n</i> -alquil- <i>p</i> -xilenos	40
Figura 10 – Proposta de Petrov (1984, 2012) para a formação de <i>n</i> -alquilbenzenos a partir de ácidos graxos saturados	40
Figura 11 – Proposta de Hartgers, Sinnighe Damsté e Leeuw (1994) para a formação de <i>n</i> -alquilxilenos a partir de triterpenoides	42
Figura 12 – Derivados fenólicos encontrados em cianobactérias e em extratos de querogênio	43
Figura 13 – Proposta de Gallegos (1981) para a formação de <i>n</i> -alquilaromáticos a partir de carotenoides.....	44
Figura 14 – Análise retrossintética do C ₂₁ <i>n</i> -alquilbenzeno e semelhança estrutural com a mistura de cardanóis obtida a partir do LCC.....	61
Figura 15 – Replicatas e rendimentos obtidos do isolamento do ácido anacárdico, cardol e cardanol a partir do LCC	62

Figura 16 – Cromatograma de íons totais (TIC) e espectros de massas (EI-MS, 70 eV) da mistura de ácidos anacárdicos	63
Figura 17 – Cromatograma de íons totais e espectros de massas (EI-MS, 70 eV) da mistura de cardóis.....	64
Figura 18 – Espectro de massas de alta resolução [ESI(-)-HRMS] da mistura de cardanóis...	65
Figura 19 – TIC e espectros de massas (EI-MS, 70 eV) da mistura de cardanóis	66
Figura 20 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) da mistura de cardanóis.....	67
Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) da mistura de cardanóis	68
Figura 22 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) da mistura de cardanóis	69
Figura 23 – Estruturas de alguns constituintes das misturas de hidrocarbonetos aromáticos obtidos por Rigby, Gilbert e Smith (1986) e Sieskind e Albrecht (1993).....	70
Figura 24 – Formação do fragmento com m/z 108 a partir do cardanol (M^+ 304).....	72
Figura 25 – Espectro de massas de alta resolução [ESI(-)-HRMS] do intermediário (I)	72
Figura 26 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) do intermediário (I)	73
Figura 27 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do intermediário (I).....	74
Figura 28 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do intermediário (I).....	75
Figura 29 – Espectro de massas de alta resolução [ESI(+)-HRMS] do intermediário (II)	76
Figura 30 – Espectro de massas (EI-MS, 15 eV) e proposta de fragmentação para o intermediário (II)	77
Figura 31 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) do intermediário (II).....	78
Figura 32 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do intermediário (II)	79
Figura 33 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do intermediário (II)	80
Figura 34 – Espectro de massas de alta resolução (TOFMS, 70 eV) do produto (III)	81
Figura 35 – Rota biossintética proposta para a formação de cardanol com cadeia lateral C_{16} a partir do ácido heptadec-9-enoico	82
Figura 36 – Cromatogramas SRM $\text{M}^+ \rightarrow 92$ utilizados para a identificação da série de n -alquilbenzenos presente no padrão sintetizado (ver Apêndice D, pág. 142).....	83

Figura 37 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) do produto (III).....	84
Figura 38 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do produto (III)	85
Figura 39 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do produto (III)	86
Figura 40 – Perfis cromatográficos (EIC) m/z 85, 82, 191 e 217 para as amostras SEAL1 (marinha) e SEAL2 (lacustre), ver Apêndice D, pág. 143	89
Figura 41 – α,ω -bisarilalcanos identificados por Gorchs, Olivella e de las Heras (2003)	92
Figura 42 – Cromatograma EIC m/z 134 e 237 para a fração ARO de SEAL1 e SEAL2	93
Figura 43 – EIC m/z 92 para a fração ARO de SEAL1 e SEAL2 e espectros de massas representativos das séries identificadas	94
Figura 44 – EIC m/z 106 para a fração ARO de SEAL1 e SEAL2 e espectros de massas representativos das séries identificadas	95
Figura 45 – Aprimoramento das análises por GC-MS/MS a partir de alterações de método ..	97
Figura 46 – Perfis cromatográficos (SRM) de n -alquilaromáticos das frações ARO de SEAL1 (a e b) e SEAL2 (c e d); da coinjeção do padrão (e) e do padrão de C_{21} n -alquilbenzeno (f). ϕ - C_n : n -alquilbenzeno; ϕ_T - C_n : n -alquiltolueno (Ver também Apêndice C, págs. 140 e 141).....	98

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Rota de síntese utilizada para a obtenção do padrão de C_{21} n -alquilbenzeno.....	71
--	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Investigações e propostas para a origem de *n*-alquilaromáticos nos últimos 40 anos 34

Quadro 2 – Hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos identificados em amostras geológicas nos últimos 40 anos..... 46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa em mg e rendimento (%) das frações SAT, ARO e POL..... 56

Tabela 2 – Parâmetros geoquímicos calculados para as amostras de óleos SEAL1 e SEAL2 87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$[4n+2]$ – número de elétrons π

$[M+Na]^+$ – íon molecular cationizado (aduto com sódio)

$[M-H]^-$ – molécula desprotonada

1D – unidimensional ou primeira dimensão

1t_R – Tempo de retenção da primeira dimensão

2D – bidimensional ou segunda dimensão

2t_R – Tempo de retenção da segunda dimensão

AcOEt – Acetato de etila

ARO – aromática

ATR – Reflectância Total Atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflectance*)

BSTFA – *N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CID – Dissociação Induzida por Colisão (do inglês, *Collision-Induced Dissociation*)

$C_{n,m}$ – Número de carbonos igual a n ou m

d – duplete

d. i. – diâmetro interno

dd – duplete de duplete

ddt – duplo duplete de tripleto

d_f – espessura do filme da fase estacionária

Dia – Diasterano

dl – duplete largo

dq – duplete de quarteto

EIC – Cromatograma de íons extraído (do inglês, *Extracted ion chromatogram*)

ESI(-)HRMS – Ionização por eletrospray (modo negativo) acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (do inglês, *High resolution electrospray ionization mass spectrometry, negative ion mode*)

ESI(+)HRMS – Ionização por eletrospray (modo positivo) acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (do inglês, *High resolution electrospray ionization mass spectrometry, positive ion mode*)

ESI-qTOFMS – Ionização por eletrospray acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês, *Electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry*)

Fi – Fitano

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

GC×GC – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography*)

GC×GC-TOFMS – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry*)

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês, *Gas chromatography–mass spectrometry*)

GC-MS/MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas sequencial (do inglês, *Gas chromatography-tandem mass spectrometry*)

H₃₀ – C₃₀ Hopano

HEH – Heneicosahexaeno

Hex – Hexano

IDH – Índice de Deficiência de Hidrogênio

iG – índice de gamacerano

IR – Espectroscopia na região do infravermelho (do inglês, *infrared spectroscopy*)

LCC – Líquido da Castanha de Caju

m – multiplete

M.P. – Ponto de Fusão (do inglês, *Melting point*)

m/z – razão massa carga do íon

$M^{+\bullet}$ – íon molecular (cátion radical)

MO – Matéria orgânica

MS – Espectrometria de massas ou espectro de massas (do inglês, *Mass spectrometry or mass spectrum*)

MTTCs – trimetil-tridecil-cromanos

n – normal (cadeia carbônica não ramificada)

NH – *norhopano*

POL – Polar

Pr – Pristano

Py – Piridina

QqQ – Triplo quadrupolo

quint. – quinteto

RMN de ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (do inglês, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance*)

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (do inglês, *Proton Nuclear Magnetic Resonance*)

s – simpleto

SAT – Saturada

SEAL1 – Amostra de óleo 1 da Bacia Sergipe Alagoas

SEAL2 – Amostra de óleo 2 da Bacia Sergipe Alagoas

sl – simpleto largo

SRM – Monitoramento de reações selecionadas (do inglês, *Selected reaction monitoring*)

t – tripleto

TeT – Terpano tetracíclico

TIC – Cromatograma de Íons Totais (do inglês, *Total Ion Chromatogram*)

Tm – C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnor-hopano

TMS – Trimetilsilil

TOFMS – Espectrometria de massas por tempo de voo (do inglês, *time-of-flight mass spectrometry*)

TPP – Poliprenoide tetracíclico

Tr – Terpano tricíclico

-Ts – Tosil

Ts – C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnor-neohopano

UV – Ultravioleta

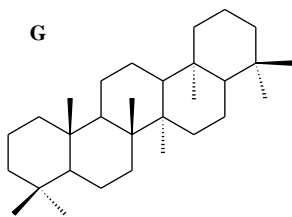
ϕ – benzeno

ϕ_M – mesitileno

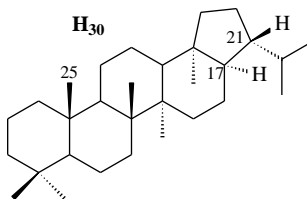
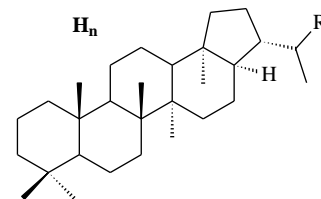
ϕ_T – tolueno

ϕ_X – xileno

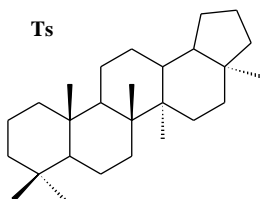
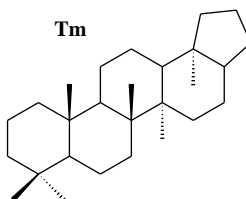
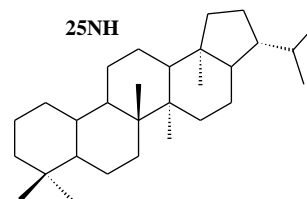
LISTA DE ESTRUTURAS



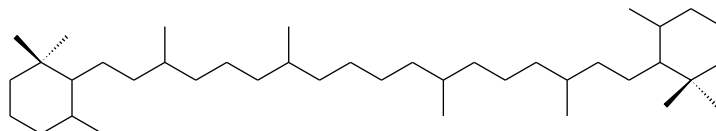
Gamacerano

C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano

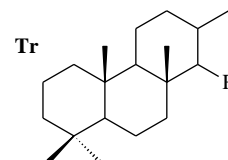
17α(H),21β(H)-hopano

C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnor-neohopanoC₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnor-hopano

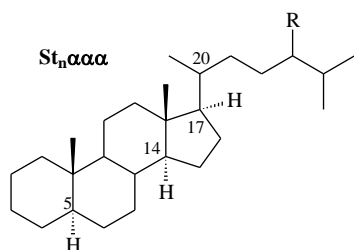
17α(H),21β(H)-25-nor-hopano



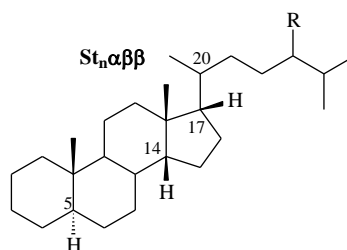
β-carotano



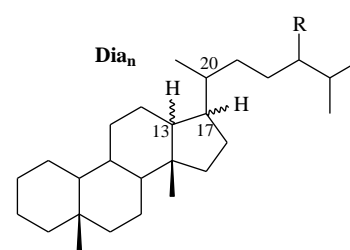
terpanos tricíclicos



5α(H),14α(H),17α(H)-esterano *



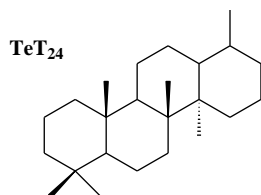
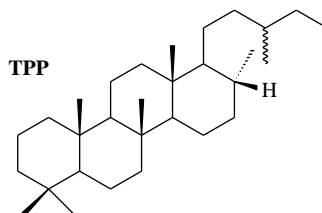
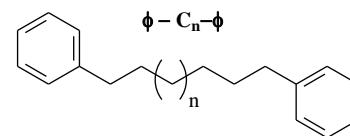
5α(H),14β(H),17β(H)-esterano *



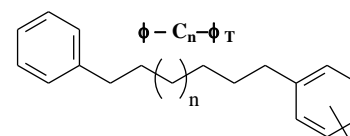
diasteranos **

* R = H (C₂₇, colestano), CH₃ (C₂₈, 24-metil-colestano) ou C₂H₅ (C₂₉, 24-etil-colestano)

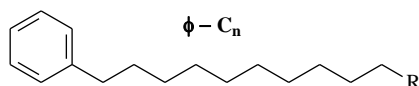
** R = H (C₂₇, diacolestano), CH₃ (C₂₈, 24-metil-diacolestano), C₂H₅ (C₂₉, 24-etil-diacolestano)

C₂₄ terpano tetracíclicoC₃₀ terpano poliprenoide tetracíclico

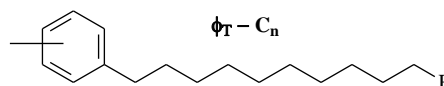
α,ω-bisfenilalcanos



α,ω-bisarilalcanos



n-alkilbenzeno



n-alkiltolueno

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 A importância da geoquímica orgânica	24
1.2 Biomarcadores geoquímicos	24
1.2.1 <i>n</i> -Alquilaromáticos	25
1.3 Análise de hidrocarbonetos	26
1.3.1 GC-MS/MS	27
1.3.2 GC×GC-TOFMS	28
1.4 Dados geoquímicos de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas	30
2 OBJETIVOS	32
2.1 Objetivo geral	32
2.2 Objetivos específicos	32
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	33
4 PARTE EXPERIMENTAL	52
4.1 Procedimentos gerais	52
4.2 Coleta do material vegetal e extração do LCC	52
4.2.1 Isolamento do ácido anacárdico	52
4.2.2 Isolamento do cardanol	53
4.2.3 Isolamento do cardol	53
4.3 Síntese do padrão de C ₂₁ <i>n</i> -alquilbenzeno	54
4.3.1 Obtenção do 3- <i>n</i> -pentadecilfenol (I)	54
4.3.2 Obtenção do 3- <i>n</i> -pentadecilfenil 4-metilbenzenossulfonato (II) a partir de (I)	54
4.3.3 Obtenção do <i>n</i> -pentadecilbenzeno (III) a partir de (II)	55
4.4 Amostras de óleos	56
4.4.1 Fracionamento por cromatografia líquida	56
4.4.2 Preparo das frações de hidrocarbonetos para análises cromatográficas	56
4.5 Análises	57

4.5.1 GC×GC-TOFMS	57
4.5.2 GC-MS/MS	58
4.5.3 GC-HRMS	58
4.5.4 GC-MS	59
4.5.5 ESI-qTOFMS	59
4.5.6 RMN de ¹ H e de ¹³ C	60
4.5.7 Infravermelho (FTIR)	60
4.5.8 Determinação do ponto de fusão	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Extração do LCC e isolamento do ácido anacárdico, cardanol e cardol.....	62
5.2 Caracterização do cardanol	65
5.3 Síntese do padrão de C ₂₁ <i>n</i> -alquilbenzeno a partir da mistura de cardanóis.....	70
5.3.1 <i>n</i> -pentadecilfenol (I)	72
5.3.2 3- <i>n</i> -pentadecilfenil 4-metilbenzenossulfonato (II)	76
5.3.3 <i>n</i> -pentadecilbenzeno (III)	81
5.4 Caracterização geoquímica das amostras de óleo SEAL1 e SEAL2	87
5.5 Identificação de séries de alquilaromáticos em SEAL1 e SEAL2.....	91
5.5.1 Perfis GC×GC e EIC de aromáticos	91
5.5.2 Verificação de parâmetros MS/MS	96
5.5.3 Perfil SRM e coinjeção de C ₂₁ <i>n</i> -alquilbenzeno.....	96
5.5.4 Implicações geoquímicas de <i>n</i> -alquilaromáticos em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas	99
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE A	134
APÊNDICE B.....	136
APÊNDICE C	137
APÊNDICE D	142
APÊNDICE E.....	144
ANEXO A.....	146
ANEXO B	150

1 INTRODUÇÃO

1.1 A importância da geoquímica orgânica

A geoquímica orgânica busca a compreensão de todos os tipos de transformações sofridas pela matéria orgânica (MO), sejam elas provocadas pela natureza ou pelo homem. Essas transformações variam desde aquelas mediadas por processos biológicos envolvidos na produção de tecidos vivos e atuação das cadeias alimentares, àquelas controladas pela temperatura e pressão nas profundezas da crosta (KILLOPS; KILLOPS, 2013).

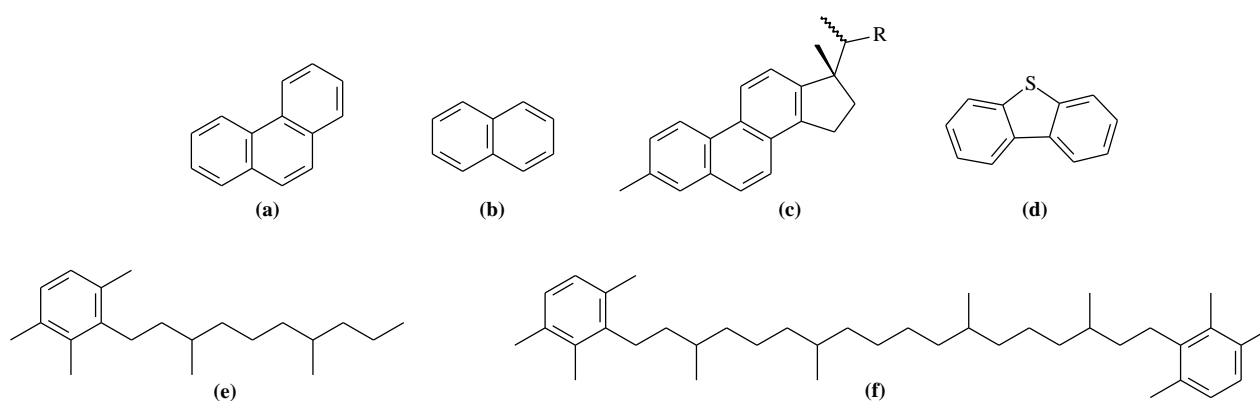
Embora relativamente recente, a geoquímica orgânica vem crescendo, e se estabeleceu como uma área de pesquisa essencial para a exploração de bacias petrolíferas; uma vez que o perfil e a distribuição dos constituintes químicos da matéria orgânica presente em amostras de óleo, rocha ou sedimentos, levando em conta aspectos como ocorrência, concentração, abundância relativa e, inclusive, variações estereoquímicas, serve como *fingerprint* das amostras, fornecendo informações acerca da sua origem, ambiente deposicional, estágio de maturação e de biodegradação, dentre outras. Todas essas informações permitem a correlação entre amostras de óleo e rochas geradoras, bem como avaliar o potencial dessas rochas, o que aliado ao entendimento da gênese, migração do óleo, distribuição geográfica do petróleo e fenômenos que controlam as acumulações, permite avaliar a qualidade do petróleo e assim uma possível exploração (CASSILLI et al., 2014; MELLO; MAXWELL, 1990; MILANI et al., 2000; PHILP, 1985; TRINDADE; BRASSELL, 1992).

1.2 Biomarcadores geoquímicos

A principal ferramenta de trabalho da geoquímica orgânica são os biomarcadores, fósseis químicos, geolipídeos ou indicadores geoquímicos. Tratam-se de fósseis moleculares compostos de carbono, hidrogênio e outros elementos, que se originaram de precursores químicos específicos produzidos por organismos vivos no passado. Podem ser detectados em betumes, óleos e sedimentos, e suas estruturas químicas correlacionam-se diretamente com compostos naturais existentes em organismos vivos, como bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e vegetais superiores (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; SIMONEIT, 2004; TISSOT; WELTE, 1984, 2012). Para que a correlação biomarcador – precursor biológico possa ser estabelecida, é necessário que o biomarcador seja quimicamente estável, e não sofra grandes alterações durante os processos de sedimentação e soterramento da matéria orgânica (DEMAISON; MOORE, 1980; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

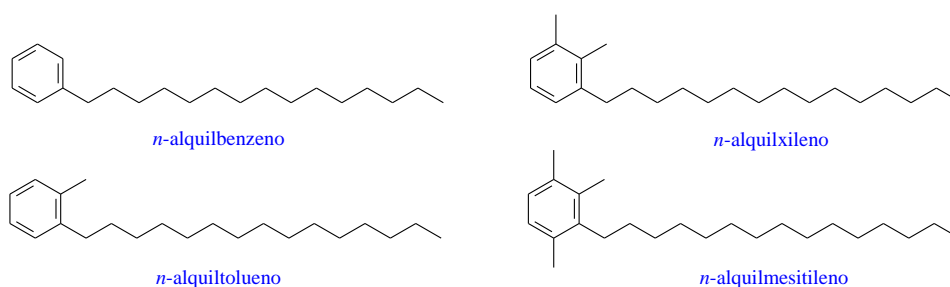
Em investigações geoquímicas normalmente é realizado o fracionamento cromatográfico das amostras em gel de sílica, obtendo-se as frações saturada, aromática e polar. Nas frações saturadas os hidrocarbonetos comumente investigados são alcanos lineares, isoprenoides lineares saturados como pristano e fitano; β -carotano; terpanos tricíclicos; esteranos e hopanos, os quais estão associados a fonte da matéria orgânica, ambiente deposicional, maturação térmica e biodegradação (MELLO et al., 1988; PETERS; MOLDOWAN, 1991). A fração aromática de óleos de diferentes idades geológicas tem sido alvo de muitas investigações. Entre os biomarcadores e hidrocarbonetos aromáticos mais estudados estão os fenantrenos **(a)**, naftalenos **(b)** e derivados, esteroides aromáticos **(c)**, dibenzotiofenos **(d)**, aril isoprenoides **(e)** e carotenoides aromáticos **(f)**, Figura 1, os quais são normalmente associados à maturação térmica, ambiente deposicional e de modo geral à biodegradação (CHENG et al., 2018; XIANG-CHUN; ZENG-XUE; CHENG-PENG, 2011; HECKMANN et al., 2011; SOUSA JÚNIOR et al., 2013; KOOPMANS et al., 1996a).

Figura 1 – Estruturas de hidrocarbonetos aromáticos identificados na fração aromática de amostras geológicas



1.2.1 *n*-Alquilaromáticos

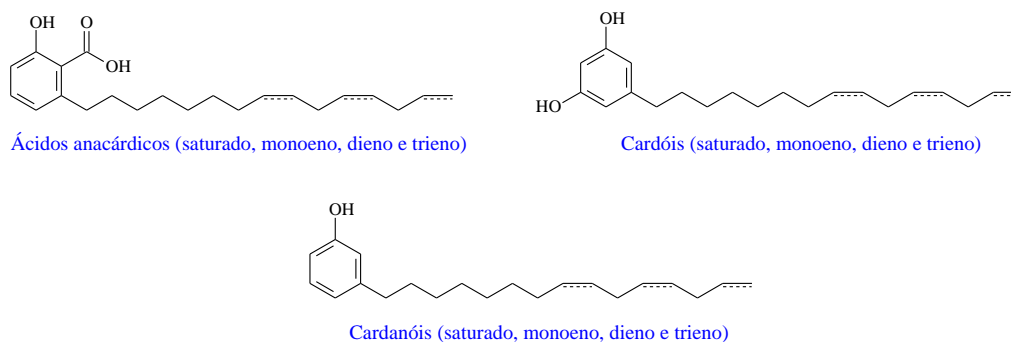
Dentre os indicadores geoquímicos aromáticos encontram-se os *n*-alquilaromáticos (*n*-alquilbenzenos, *n*-alquiltoluenos, *n*-alquilxilenos e *n*-alquilmesitilenos, Figura 2) que podem ser fonte importante de informações a respeito do paleoambiente deposicional (LIU et al., 2013), fonte da matéria orgânica (SAITO et al., 2016) e maturação térmica (ELLIS et al., 1995), apesar disso, apenas poucas menções da presença desses bioindicadores em óleos brasileiros têm sido feitas, Vanini et al. (2018), por exemplo, observaram a presença de derivados de tolueno e *n*-alquilbenzenos com cadeia lateral hidrocarbônica com até seis carbonos, no entanto, não são levantadas discussões sobre esses indicadores geoquímicos.

Figura 2 – Estruturas de *n*-alquilaromáticos identificados em amostras geológicas

O esqueleto hidrocarbônico desses indicadores geoquímicos é estruturalmente semelhante ao esqueleto dos constituintes do líquido da castanha de caju (LCC), cardóis, cardanóis e ácidos anacárdicos (Figura 3) obtidos a partir do fruto de *Anacardium occidentale* L., o que já havia sido percebido por William et al. (1988).

A. occidentale é uma planta nativa do Brasil, sendo encontrada na região litorânea, estendendo-se da Amazônia ao Nordeste, podendo ser também encontrada em regiões tropicais como Moçambique, Tanzânia, Quênia, Guiné Bissau, Indonésia, Tailândia e Vietnã (GONZAGA, 2008). A economia do caju se concentra no Nordeste brasileiro, destacando-se o Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte que são responsáveis por 95% da produção (PESSOA, 2006; GUANZIROLI et al., 2010; ANJOS JÚNIOR et al., 2017).

Figura 3 – Constituintes do líquido da castanha de caju (LCC)



O LCC configura-se como uma fonte valiosa de matéria-prima tanto para a indústria, quanto para a síntese orgânica. A abundância de *A. occidentale*, o baixo custo envolvido na obtenção do LCC e no isolamento dos seus principais constituintes além da semelhança estrutural com os hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos nos encorajaram a utilização de cardanol como material de partida para a síntese de um padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno.

1.3 Análise de hidrocarbonetos

As técnicas cromatográficas comumente empregadas em investigações geoquímicas de amostras geológicas são normalmente cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de

massas (GC-MS) e cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID). No entanto, apesar de sua grande utilidade essas técnicas apresentam algumas limitações, uma delas é muito bem ilustrada pelo trabalho de Soares et al. (2013), que realizando uma comparação entre os parâmetros geoquímicos calculados por GC-MS e GC×GC-TOFMS para amostras de óleos de ambiente deposicional marinho, observaram valores discrepantes, em virtude da coeluição comumente observada em cromatografia unidimensional. Talvez seja esse o fator ou um dos motivos que contribuiu para que nenhum trabalho focando esses indicadores *n*-alquilaromáticos em óleos brasileiros tenha sido encontrado na literatura.

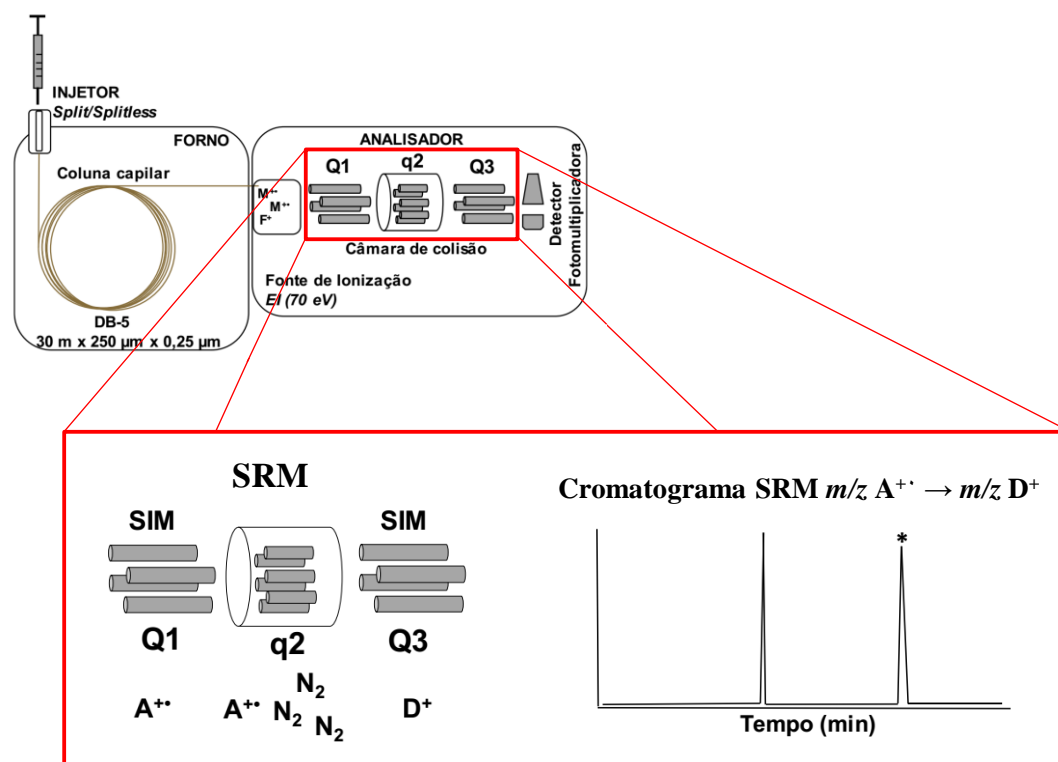
Numerosos estudos em geoquímica orgânica empregando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas sequencial (GC-MS/MS) na investigação de biomarcadores e hidrocarbonetos têm sido relatados na literatura (DAHL et al., 1992; DAHL et al., 1995; MOLDOWAN et al., 1984; MOLDOWAN et al., 1990; MOLDOWAN et al., 1991; SUMMONS, 1987; MOLDOWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1983; MOLDOWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1985; MURRAY et al., 1994; NALI et al., 1990; SUMMONS e CAPON, 1991; SUMMONS et al., 1987; SUMMONS; CAPON, 1988; TELNAES et al., 1992; WABURTON e ZUMBERGE, 1983) assim como estudos empregando a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) (AGUIAR et al., 2011; CASILLI et al., 2014; EISERBECK et al., 2012; KIEPPER et al., 2014; LI et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2012a; OLIVEIRA et al., 2012b; SILVA et al., 2011; SILVA et al., 2013; SOARES et al., 2013; SPAAK et al., 2016; TRAN et al., 2010; WENG et al., 2015; ZHANG et al., 2015), essas técnicas foram fundamentais na identificação de biomarcadores e hidrocarbonetos incomuns e no estudo de amostras de elevada complexidade. Cheng et al. (2015) utilizou o perfil de alquilbenzenos de baixa massa molecular (cadeia lateral de C₁ – C₄) obtido por GC×GC e sugeriu parâmetros para caracterização da maturidade e do paleoambiente deposicional da MO. Aitken et al. (2018), também identificaram *n*-alquilaromáticos durante o estudo de misturas complexas de metabólitos formados a partir da biodegração de hidrocarbonetos de óleos do mar do Norte sob condições sulfato-redutoras, por GC×GC-TOFMS.

1.3.1 GC-MS/MS

No sistema GC-MS/MS (Figura 4), a amostra é vaporizada e carregada por um gás inerte, normalmente hélio, para uma coluna capilar, onde é realizada a separação dos constituintes da amostra. Em seguida eles são transferidos para um espectrômetro de massas sequencial (MS/MS) onde ocorre ionização por elétrons (70 eV) e os íons gerados são

analisados em um sistema de massas tipo QqQ (quadrupolo Q1/cela de colisão q2/quadrupolo Q3). A independência de Q1 e Q3 permite experimentos de monitoramento de transições selecionadas de íons (*selected reaction monitoring*, SRM), dessa maneira os íons precursores são selecionados pelo primeiro quadrupolo e depois colidem com moléculas de argônio no segundo quadrupolo onde ocorre dissociação induzida por colisão (*collision-induced dissociation*, CID). Os íons fragmentos resultantes são selecionados pelo terceiro quadrupolo e depois detectados (LIANG et al., 2012; PHILP et al., 1990). O resultado é a aquisição de cromatogramas com elevada seletividade e resolução, proporcionadas pelos experimentos de MS/MS (Figura 4).

Figura 4 – Representação do sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas sequencial e experimento SRM (do inglês, *selected reaction monitoring*)



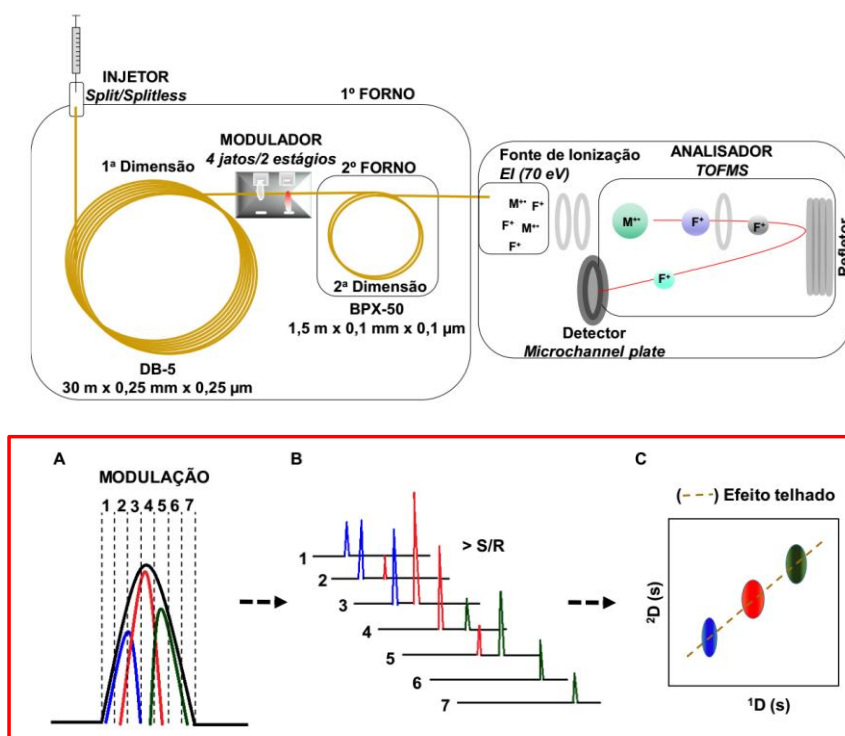
1.3.2 GC×GC-TOFMS

A dimensionalidade em sistemas cromatográficos com combinação de duas ou mais etapas de separação, é resultante do emprego de colunas cromatográficas com fases estacionárias distintas (ONG; MARRIOTT, 2002; VON MÜHLEN et al., 2007). Na literatura, a investigação de amostras geológicas e derivados de petróleo por GC×GC tem sido realizada com diferentes conjuntos de colunas na primeira dimensão (1D) e segunda dimensão (2D) (VON MÜHLEN et al., 2006a).

No sistema GC×GC (Figura 5), a amostra é volatilizada e carregada por um gás inerte, normalmente hélio, para a coluna da 1D . Os analitos introduzidos na coluna são direcionados à interface onde um modulador criogênico de 4 jatos (2 quentes + 2 frios) e 2 estágios transfere continuamente os analitos que eluem da 1D para a 2D (MARRIOTT et al., 2012; PEDROSO et al., 2009). Os dados são registrados de modo que o cromatograma obtido é um plano bidimensional estruturado de acordo com classes quimicamente semelhantes, o que permite auxiliar na identificação de estruturas moleculares desconhecidas em amostras de elevada complexidade (VON MÜHLEN et al., 2006a).

De modo geral, no espectrômetro de massas com analisador por tempo de voo (TOFMS) os íons gerados na fonte de ionização são acelerados por uma diferença de potencial, adquirindo a mesma energia cinética, assim o tempo de transferência do íon no tubo de voo é diretamente proporcional à massa e inversamente proporcional à carga, ou seja, quanto maior a massa do íon, maior o tempo de percurso e menor a velocidade de incidência sobre o detector (CORNISH; COTTER, 1993).

Figura 5 – Representação do sistema de cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo



(A) Modulação de picos cromatográficos em GC×GC-TOFMS

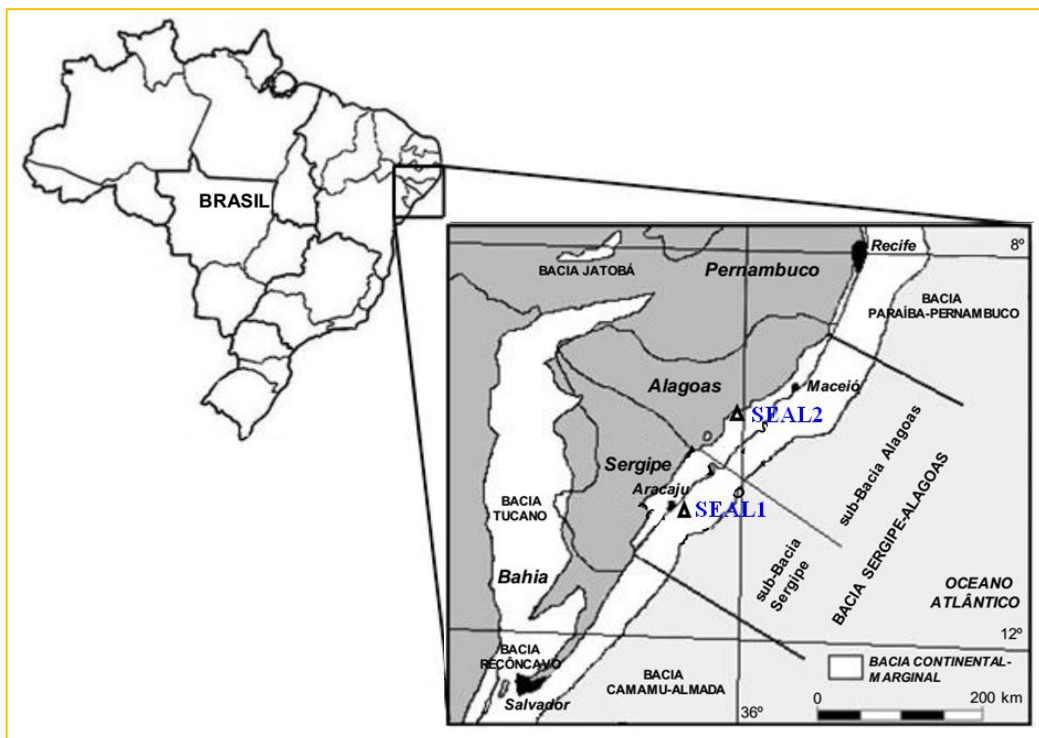
(B) Estreitamento da banda cromatográfica (> S/R)

(C) Gráfico de cores bidimensional (visualização do efeito telhado em estruturas isoméricas)

1.4 Dados geoquímicos de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas

A Bacia Sergipe-Alagoas (Figura 6) é dividida em duas sub-bacias (Sergipe e Alagoas). Localiza-se no nordeste brasileiro e abrange cerca de 44.370 km² da margem leste brasileira, dos quais 12.620 km² correspondem à porção terrestre (LOUREIRO, 2013). As características geológicas e biomarcadores da Bacia Sergipe-Alagoas (Nordeste brasileiro) são bem documentados (ARAÚJO; AZEVEDO, 2016; CHANG et al., 1992; MELLO et al., 1988; MELLO et al., 1989; RODRIGUES et al., 2000; SOUSA JÚNIOR et al., 2013; TRINDADE; BRASSELL, 1992). De modo geral, a Bacia Sergipe-Alagoas depositou-se entre Jurássico Superior e o Cretáceo Inferior, e o seu registro tectono-estratigráfico é representado por quatro mega-sequências: *pré-rifte* (Paleozóico e Mesozoico); *sin-rifte* (Neocomiano e Barremiano); *transicional* (Barremiano e Aptiano) e *pós-rifte* (Albiano) (CARVALHO et al., 2006; MOHRIAK, 2003). Os biomarcadores revelaram cinco tipos distintos de paleoambientes deposicionais para a Bacia Sergipe-Alagoas (lacustre de água doce, lacustre salino, marinho evaporítico, marinho carbonático e marinho anóxico não restrito) (MELLO et al., 1988; MELLO et al., 1989).

Figura 6 – Localização geográfica dos óleos SEAL1 e SEAL2 da Bacia Sergipe-Alagoas



(Modificado de GALLO; CARVALHO; SANTOS, 2010)

As características geoquímicas do óleo marinho selecionado da Bacia Sergipe-Alagoas (n = 2, SEAL1 e SEAL2) foram previamente relatadas por Araújo e Azevedo (2016). A matéria orgânica da rocha geradora que deu origem a esses óleos foi caracterizada como depositada em ambiente salino a partir dos índices de gamacerano (16 – 69), índices de β -carotano (8 – 24), e teores de β -carotano (415 – 1031 ng mg⁻¹ de óleo). A presença de C₃₀ dinosteranos (384 – 1829 ng mg⁻¹ de óleo), C₂₇ esteranos (40,4 – 48,5%), e outros esteranos indicam a contribuição de matéria orgânica predominantemente de origem marinha no processo de formação dessa bacia. Mais detalhes geoquímicos para outros óleos da Bacia Sergipe-Alagoas com características similares foram abordados por Mello et al. (1988), Rodrigues et al. (2000) e Sousa Júnior et al. (2013), ver também o Anexo A, págs. 146 – 149.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar séries de *n*-alquilaromáticos em amostras de óleo de diferentes origens SEAL1 (marinha) e SEAL2 (lacustre) da Bacia Sergipe-Alagoas (Cretáceo), através da síntese e coinjeção do padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno e do uso das técnicas de GC-MS/MS e GC×GC-TOFMS.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair o líquido da casca da castanha do caju (LCC)
- Isolar cardol, cardanol e ácido anacárdico a partir de processos cromatográficos
- Sintetizar o padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno a partir do cardanol isolado do LCC
- Caracterizar os intermediários e produto da síntese por Ponto de Fusão, Infravermelho, Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas, Espectrometria de Massas de Alta Resolução e Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e de ¹³C
- Realizar a caracterização geoquímica das amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas
- Identificar séries de *n*-alquilaromáticos nas amostras de óleo por GC-MS/MS e GC×GC-TOFMS
- Coinjetar o padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno com as amostras
- Verificar a ocorrência *n*-alquilaromáticos em amostras geológicas e buscar teorias que possam justificar a presença da série em amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Nesse trabalho optou-se por realizar uma revisão da literatura acerca das origens propostas para os compostos *n*-alquilaromáticos e amostras em que esses compostos foram identificados abrangendo os últimos 40 anos. Para o desenvolvimento dessa investigação optou-se por seguir a proposta de Sampaio e Mancini, (2007), utilizando-se como perguntas norteadoras “Quais os trabalhos publicados nos últimos 40 anos que investigam a origem dos *n*-alquilaromáticos em amostras geológicas?” (Quadro 1) e “Quais os tipos e características das amostras nas quais *n*-alquilaromáticos foram identificados nos últimos 40 anos?” (Quadro 2, pág. 46). A investigação foi realizada na base de dados *Science Direct*, e quando necessário, foram também consultadas as citações dos trabalhos encontrados. O maior número de trabalhos que atenderam aos critérios da busca pertencia principalmente aos periódicos *Organic Geochemistry*, *Geochimica Cosmochimica Acta*, *Energy & Fuels* e *Fuels*. Os descritores empregados nas buscas relacionadas à classe alvo foram: “*biomarker alkylaromatic*”, “*biomarker alkylbenzene*”, “*biomarker alkyltoluene*”, “*biomarker alkylxylene*” e “*biomarker alkylmesytilene*”. Os resultados para as possíveis origens dos bioindicadores *n*-alquilaromáticos, bem como algumas teorias acerca das reações envolvidas nos processos de geração desses constituintes partindo de prováveis precursores biológicos, foram esquematizados na Quadro 1.

Quadro 1 – Investigações e propostas para a origem de *n*-alquilaromáticos nos últimos 40 anos (continua)

Origem	Etapas envolvidas	Referências
HEH de algas eucariontes (Poliiolefinas)	Isomerização do HEH → Reação eletrocíclica → Aromatização oxidativa → Hidrogenação	IVANOVA; KASHIRTSEV, 2010; SAITO et al., 2016; IVANOVA, 2008
Carvão vegetal	Combustão incompleta	FARIA et al., 2015
Triacilglicerois e ácidos graxos; e biopolímeros de microalgas e cianobactérias	Pirólise e Hidropirólise	BLUMENBERG; THIEL; REITNER, 2015
MO de sedimentos lacustres	Pirólise	KAAL et al., 2015
Fontes não específicas; e precursores <i>n</i> -Alcenoides	Ciclização diagenética	KILLOPS; STODDART; MILLS, 2014
Ácidos graxos saturados	Redução → Geração de carbocátion → Ciclização → Aromatização oxidativa	LIU et al., 2013; DONG; VORKINK; LEE, 1993
Algaenanos alifáticos	Ciclização pirolítica	ZHANG et al., 2014
Alquilbenzeno sulfonatos	Metabolismo microbiano (Biodegradação)	GREENWOOD; BERWICK; CROUÉ, 2012
Triacilglicerois ou Ácidos graxos insaturados	Pirólise em presença de enxofre elementar	GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2012; SAÍZ-JIMÉNEZ, 1995
Terpanos alifáticos	Ciclização	BERWICK; GREENWOOD; SMERNIK, 2010
Ácidos graxos insaturados	Desidrogenação → Ciclização → Destruição → Ligação com os radicais livres → Descarboxilação	IVANOVA; KASHIRTSEV, 2010
Sesqui e Diterpenoides	Degradação diagenética	PEREIRA et al., 2009

Quadro 1 – Investigações e propostas para a origem de *n*-alquil aromáticos nos últimos 40 anos (continuação)

Origem	Etapas envolvidas	Referências
<i>n</i> -Alquil sulfonatos	Biodegradação	JEANNEAU; FAURE; MONTARGES-PELLETIER, 2008
MO (principalmente derivada da lignina) de sapropéis de origem marinha; MO de <i>Biddulphia sinensis</i> e Proteínas	Pirólise	DICK et al., 2002; PEULVÉ et al., 1996
<i>n</i> -Alquilocicloexanos (<i>Gloeocapsamorpha prisca</i> e <i>Bacillus acidocaldarius</i>)	Alteração térmica	OROS; SIMONEIT, 2000; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991; RUBINSTEINZ; STRAUZ, 1979; HOFFMANN et al., 1987; FOWLER, DOUGLAS, 1984
MO de origem aquática e Inertinita	Pirólise	KRUGE; MUKHOPADHYAY; LEWIS, 1998
Alginita, Vitrinita e Inertinita	Pirólise	STANKIEWICZ et al., 1996
Huminita, Esporinita e Leptinita	Pirólise	STANKIEWICZ; KRUGE; MASTALERZ, 1996
Ácidos e Álcoois graxos	Ciclização → Aromatização → Metilação/Isomerização	ELLIS et al., 1995; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991
Triterpenoides cíclicos de bactérias, algas (<i>Pediastrum</i>) ou plantas	Aromatização → Abertura do anel C → Perda do anel A	HARTGERS et al., 1994a; HARTGERS; SINNINGHE DAMSTÉ; DE LEEUW, 1994
Lignina e Lipideos	Aquilação de fenóis catalisada por argilas	DONG; OUCHI, 1989
Algaenanos alifáticos de <i>G. prisca</i> ; <i>Botryococcus braunii</i> ; <i>Tetraedron minimum</i>	Ligação com o querogênio → Ciclização → Aromatização	DOUGLAS et al., 1991
Sulfocompostos	Dessulfuração natural	CONNAN et al., 1986; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991

Quadro 1 – Investigações e propostas para a origem de *n*-alquilaromáticos nos últimos 40 anos (conclusão)

Origem	Etapas envolvidas	Referências
Olefinas	Ciclização e aromatização pirolíticas	DERENNE et al., 1988; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991*
Ácidos graxos saturados	Desidrogenação → Lactonização → Rearranjo à cetona → Aromatização (catálise por aluminossilicatos)	IVANOVA; KASHIRTSEV, 2010; PETROV, 1984, 2012; TEERMAN; HWANG, 1991
Alquilação de aromáticos de baixa massa molar	Alquilação de benzeno e tolueno por álcoois graxos e ceras	RIGBY; GILBERT; SMITH, 1986; WILLIAMS et al., 1988; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991
Carotenoides	Desmetilação microbiana → Ciclização → Hidrogenação → Aromatização	GALLEGOS, 1981
Querogênio	Craqueamento térmico	ISHIWATARI; FUKUSHIMA, 1979; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991

Legenda: HEH: Heneicosahexaeno; MO: Matéria orgânica.

* Sinninghe Damsté et al. (1991), fez uma revisão das propostas para a origem de *n*-alquilaromáticos existentes na época. Seis propostas podem ser encontradas no trabalho.

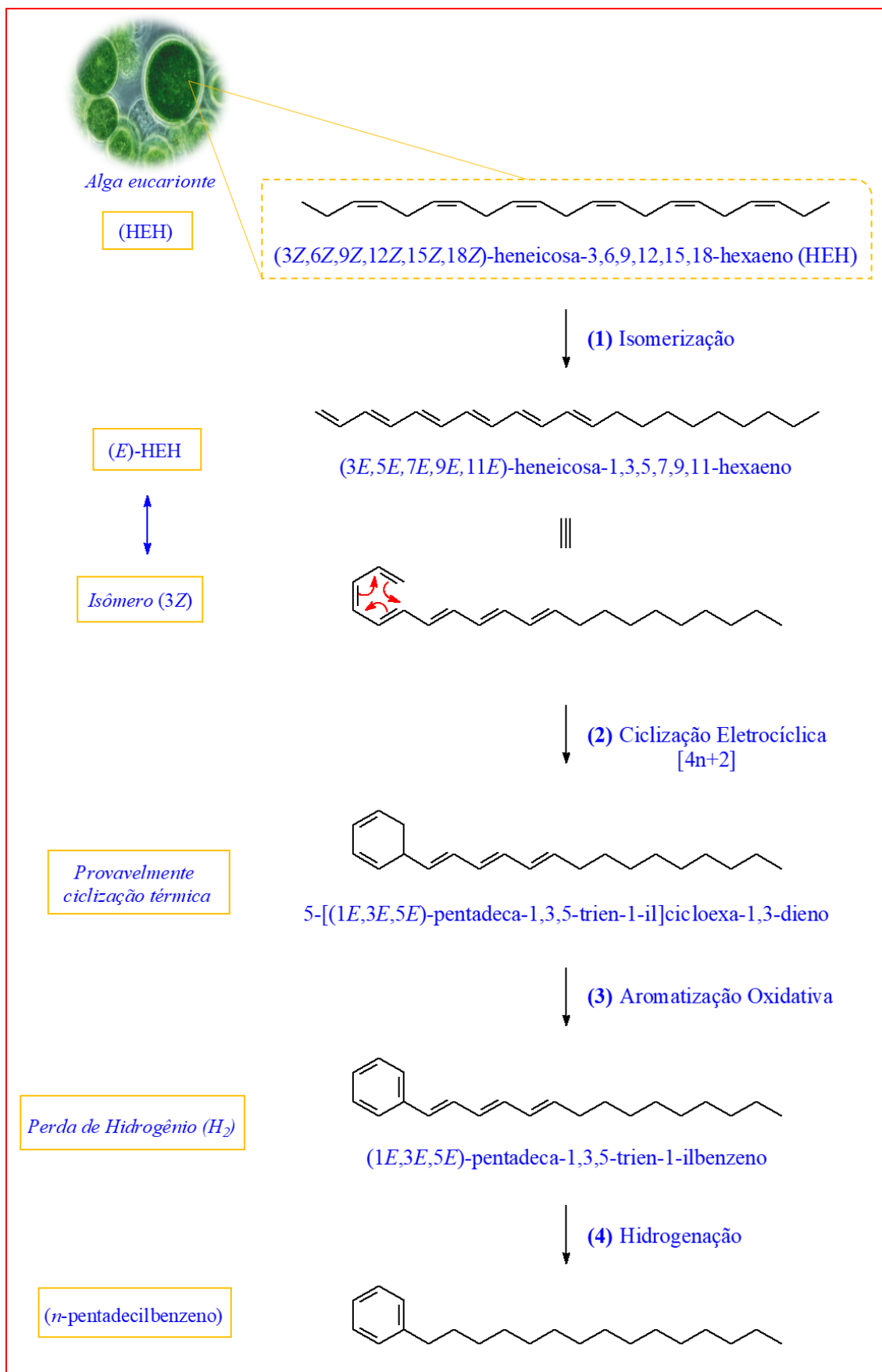
A origem de *n*-alquilaromáticos em amostras geológicas é motivo de muitas teorias e suposições. As várias possibilidades de precursores biológicos previstas para a origem desses indicadores geoquímicos, faz com que os *n*-alquilaromáticos não sejam considerados como biomarcadores, apesar disso podem ser fonte importante de informações geoquímicas a respeito da maturidade de óleos e do ambiente deposicional da matéria orgânica (CHENG et al., 2015).

Saito e colaboradores (2016), propuseram que a origem do C₂₁ *n*-alquilbenzeno esteja associada a algas eucariontes, especialmente as que possuem clorofila *c*. Essas algas possuem concentrações relativamente altas de (3Z,6Z,9Z,12Z,15Z,18Z)-heneicosa-3,6,9,12,15,18-hexaeno (HEH), sendo esse o provável precursor desse bioindicador geoquímico. A proposta de formação do C₂₁ *n*-alquilbenzeno elaborada por Saito et al. (2016), está esquematizada na Figura 7, envolvendo (1) uma isomerização de HEH ao polieno conjugado (3E,5E,7E,9E,11E)-heneicosa-1,3,5,7,9,11-hexaeno; (2) uma reação eletrocíclica do tipo [4n+2], provavelmente térmica, e portanto disrotatória; (3) uma aromatização oxidativa a partir do 5-[(1E,3E,5E)-pentadeca-1,3,5-trien-1-il]cicloexa-1,3-dieno e (4) hidrogenação da cadeia lateral.

Faria et al. (2015), estudando vários grupos de amostras de sedimentos e de solo vegetal erodido por incêndios em plantações mediterrâneas de eucalipto no centro-norte de Portugal, observaram que em todas as amostras, o principal grupo de compostos identificados era aromático, destacando-se principalmente alquilbenzenos. Faria et al. (2015) apud González-Pérez et al. (2014), sugere que esses compostos sejam formados durante a combustão incompleta promovida por incêndios florestais, indicando a presença de carvão vegetal.

Blumenberg et al. (2015), realizaram a hidropirólise de amostras de uma matriz carbonática recoberta por uma esteira microbiana recente e observaram a formação de alquilbenzenos. Embora a pirólise de ácidos graxos insaturados ou de triacilgliceróis seja reconhecida como possível fonte para a formação de alquilbenzenos (SAIZ-JIMENEZ, 1995), nesse estudo, a origem dos *n*-alquilbenzenos identificados em algumas amostras foi sugerida como devida a pirólise de biomacromoléculas, tais como biopolímeros polimetilênicos, abundantes na parede celular externa de microalgas resistentes e algumas cianobactérias; uma vez que a distribuição dos ácidos graxos (possíveis precursores) e alquilbenzenos (produtos), não mostrava uma correlação clara. Muitos outros trabalhos mostram a possibilidade de geração de alquilbenzenos a partir da pirólise da matéria orgânica de diversas fontes naturais (BLUMENBERG; THIEL; REITNER, 2015; DICK et al., 2002; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2012; KAAL et al., 2015; KRUGE; MUKHOPADHYAY; LEWIS, 1998; PEULVÉ et al., 1996; SAÍZ-JIMÉNEZ, 1995; STANKIEWICZ et al., 1996; STANKIEWICZ; KRUGE; MASTALERZ, 1996; ZHANG et al., 2014).

Figura 7 – Proposta de Saito et al. (2016) para a formação de C₂₁ *n*-alquilbenzeno a partir de HEH



Liu et al. (2013), estudando extratos de amostras de linhito da mina de carvão de Xianfeng, identificaram *n*-alquilbenzenos e propuseram mecanismos para a formação desses bioindicadores a partir de ácidos graxos saturados durante o processo de coalificação da matéria orgânica vegetal. Uma adaptação da proposta do trabalho para a formação de *n*-alquilbenzenos, *n*-alquiltoluenos e *n*-alquil-*p*-xilenos encontra-se esquematizada na Figura 8. A proposta desse trabalho para a formação de *n*-alquil-*p*-xilenos é, no entanto de difícil compreensão. Talvez uma alternativa para a formação desses compostos a partir de ácidos graxos saturados seja a rota esquematizada na Figura 9, em que o carbocátion proposto por Liu e colaboradores (2013), sofre (1) rearranjo [1,3] de hidrogênio seguido de uma eliminação formando um alceno; (2) uma sequência de desidrogenações gerando um trieno conjugado; (3) um rearranjo sigmatrópico [1,5] de metila, seguido de (4) um rearranjo sigmatrópico [1,5] de hidrogênio; (5) uma ciclização eletrocíclica [4n+2] seguida de (6) aromatização oxidativa.

Figura 8 – Proposta de Liu et al. (2013) para a formação de hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos a partir de ácidos graxos saturados

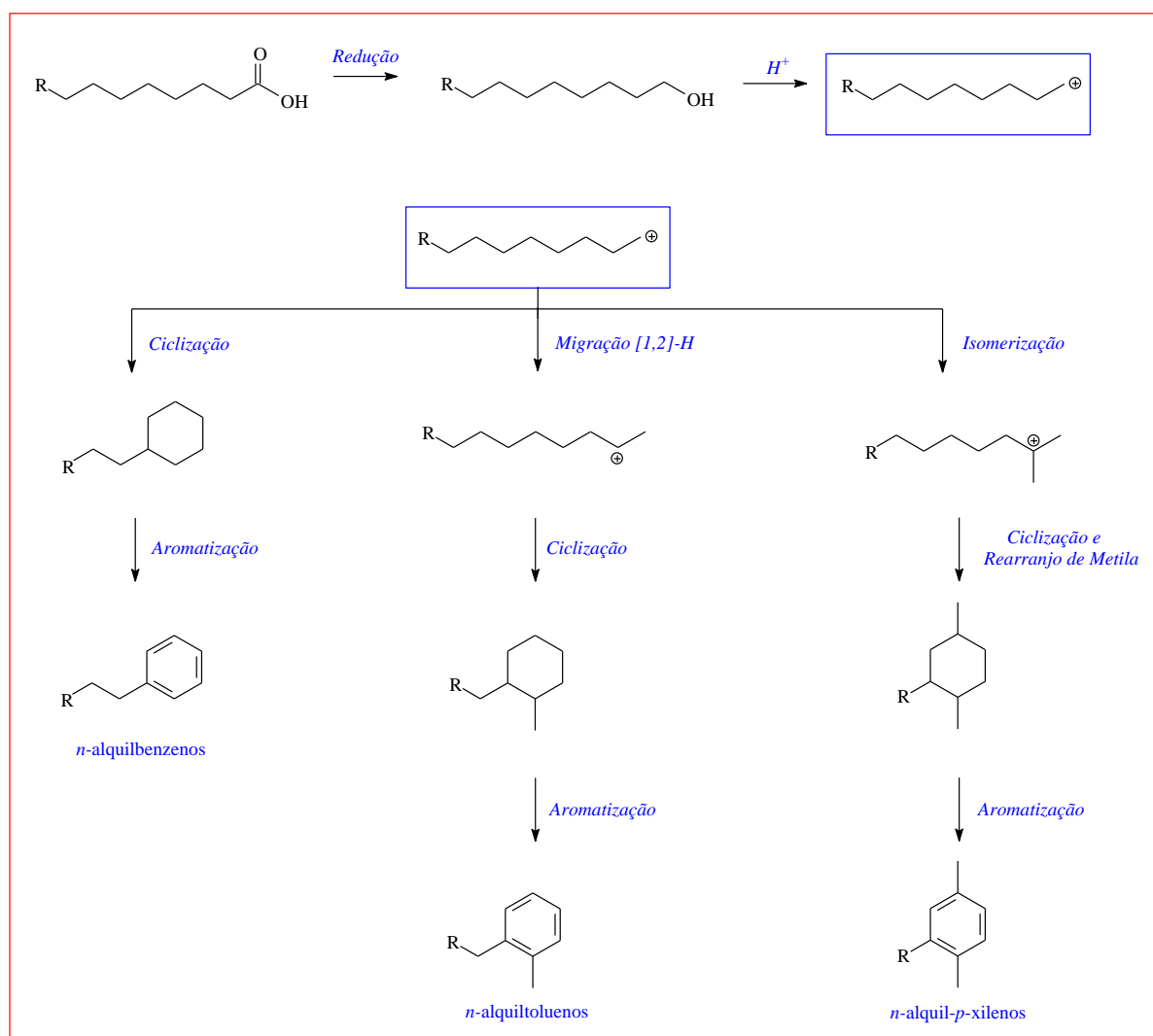
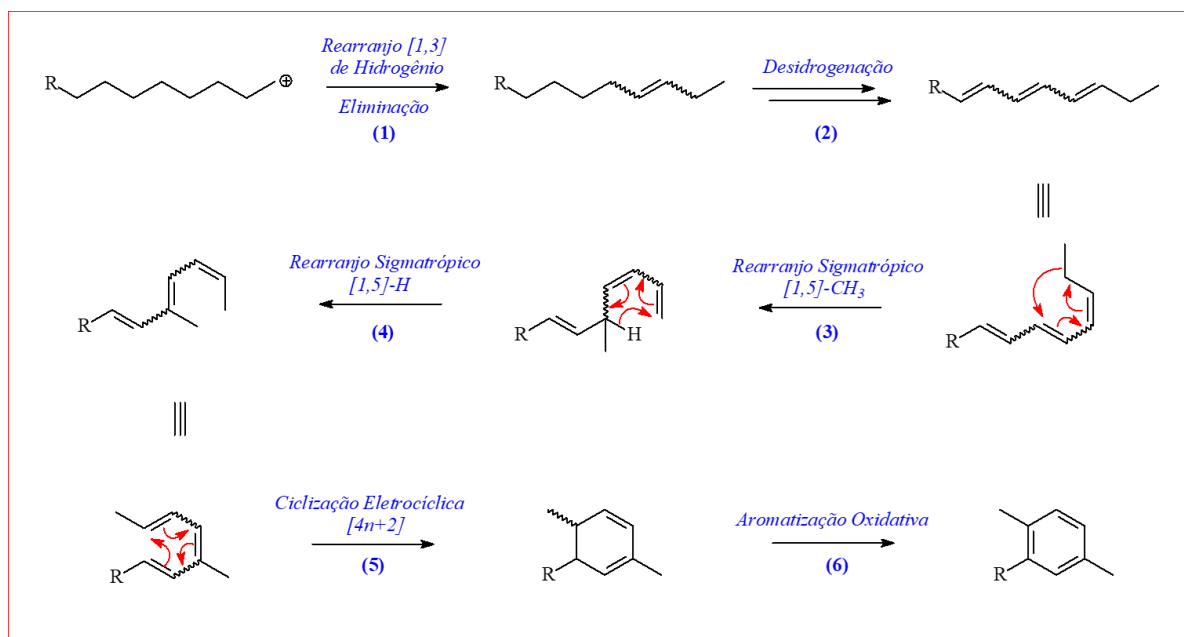
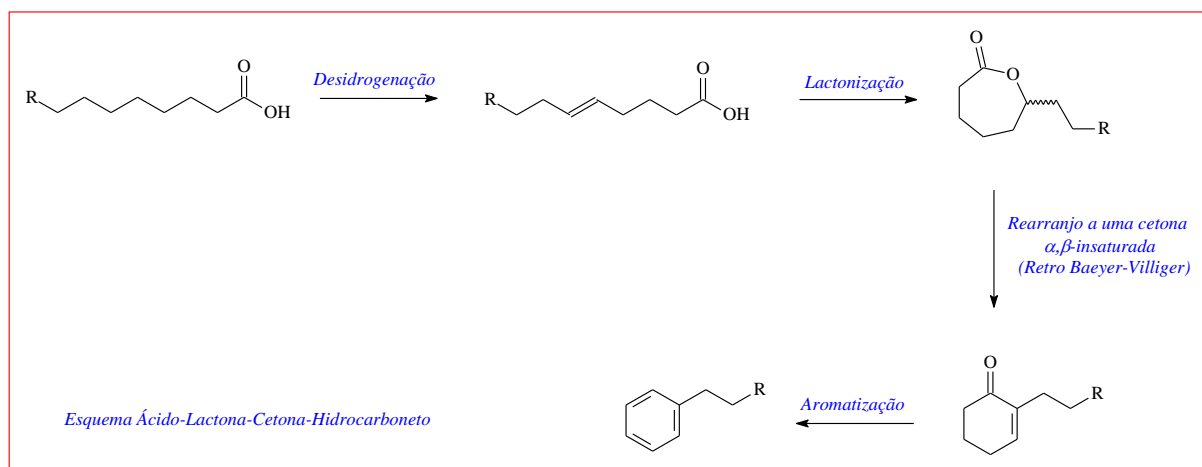


Figura 9 – Proposta adaptada de Liu et al. (2013) como alternativa para a formação de *n*-alquil-*p*-xilenos



De maneira semelhante, Ivanova e Kashirtsev (2010), também supõe que as séries de *n*-alquilbenzenos em amostras geológicas advenham de ácidos graxos insaturados. A sequência de eventos propostos no estudo e que leva a essa conversão ocorre segundo o esquema ácido-lactona-cetona-hidrocarboneto proposto por Petrov (1984, 2012), esquematizado na Figura 10. Essa proposta estabelece uma relação genética entre os *n*-alcanos, *n*-alquilcicloexanos e *n*-alquilbenzenos, uma vez que se acredita que os dois primeiros também possam ser gerados a partir de ácidos graxos.

Figura 10 – Proposta de Petrov (1984, 2012) para a formação de *n*-alquilbenzenos a partir de ácidos graxos saturados



A proposta de formação de *n*-alquilaromáticos a partir de ácidos graxos é baseada em experimentos pirolíticos realizados com ácidos graxos insaturados. A pirólise do óleo de soja

realizada por Saiz-Jimenez (1995), por exemplo, levou a formação dessa classe de compostos aromáticos, sendo que a presença de enxofre pareceu desempenhar um papel muito importante nessa geração, levando a ciclização e aromatização das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos de maneira concomitante à descarboxilação. Os ácidos graxos insaturados também devem desempenhar um papel mais significativo que os ácidos saturados nesse processo. Outra observação importante é que os sais de ácidos graxos atuam de maneira mais eficaz nessa geração que os respectivos ácidos, provavelmente devido a sua maior estabilidade térmica. Essas observações quando interpretadas do ponto de vista geoquímico, permitem que se faça algumas considerações: (1) como não é rara a presença de enxofre em amostras geológicas (os teores (m/m) podem chegar a 20% em óleos; 15% em querogênicos; 10% em amostras de carvão e acima de 2% no húmus) e (2) como é comum encontrar ácidos graxos em amostras de sedimentos tanto antigos quanto recentes, é possível que eles possam reagir e gerar compostos *n*-alquilaromáticos. Saiz-Jimenez (1995), apud Rocha Filho, Brodzki e Djéga-Mariadassou (1993), que realizando experimentos com o hidrocraqueamento (do inglês, *hydrocracking*) de triacilgliceróis e ácidos graxos em presença de NiMo/ γ -Al₂O₃ como catalisador, enxofre elementar e atmosfera de hidrogênio, obtiveram alquilcicloexanos e alquilciclobenzenos, sugerindo que a formação dessas séries homólogas de compostos esteja associada ao grau de insaturação dos ácidos graxos. Dessa forma uma insaturação promoveria a formação de cicloexanos e duas e três insaturações levariam a formação de *n*-alquilbenzenos, ambos com o número de carbonos igual ou uma unidade menor que os ácidos originais.

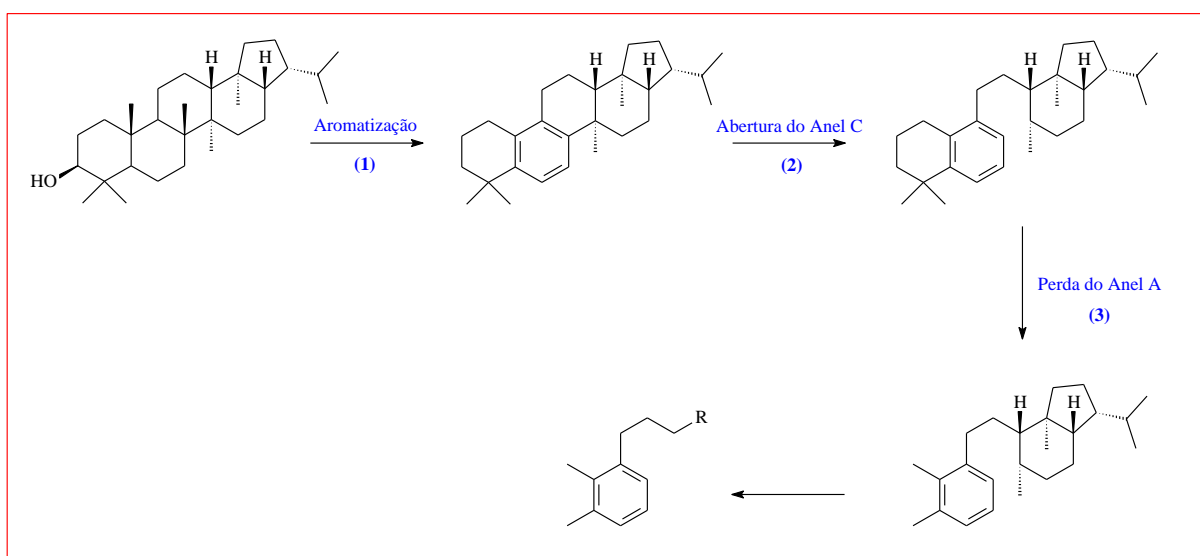
Stankiewicz, Kruge e Mastalerz (1996), realizando estudos pirolíticos de amostras de linhito e carvão betuminoso, perceberam que em matrizes ricas em vitrinita havia a formação preferencial de *n*-alquilbenzenos quando comparadas com amostras em que havia a predominância de outros macerais, e sugeriram a influência dos macerais dominantes nos processos químicos globais em amostras de carvão.

Ellis e colaboradores (1995), realizaram experimentos envolvendo o aquecimento de uma mistura de *orto*-undeciltolueno e hexametilbenzeno em pentano aplicada sobre alumina-smectita, e obtiveram uma mistura de produtos em que foi observado maior ou menor grau de substituição que no reagente de partida. Após 20 h de reação os principais produtos obtidos foram 2,4- e 2,5-undecilxilenos, havendo apenas traços de *meta* e *para*-undeciltoluenos e outros xilenos. Ao prosseguirem o aquecimento até 64 h os principais produtos obtidos foram *meta* e *para*-undeciltoluenos (produtos termodinamicamente mais estáveis) e 3,5-, 2,5-, 2,4- e 3,4-dimetilundecilbenzenos. Esses dados sugerem reações de alquilação, isomerização e desalquilação *in situ*; e mostram a possibilidade de geração de alquilxilenos a partir da

alquilação direta de alquiltoluenos em amostras geológicas, uma vez que compostos aromáticos metil-substituídos em presença de argilas podem atuar como agentes metilantes em sedimentos (ALEXANDER et al., 1995).

Hartgers, Sinninghe Damsté e Leeuw (1994), sugerem que a formação de alguns *n*-alquilxilenos possa ocorrer a partir de triterpenoides, envolvendo (1) a aromatização do anel B, seguida da (2) abertura do anel C e (3) perda do anel A, como o esquematizado na Figura 11. Mas deixam claro que essa proposta alternativa precisa de mais investigações. A formação de *n*-alquilxilenos a partir de plastoquinonas, amplamente distribuídas em algas e cianobacterias foi também sugerida pelos autores para explicar a formação de alguns produtos da pirólise de xistos negros de várias origens e idades geológicas.

Figura 11 – Proposta de Hartgers, Sinninghe Damsté e Leeuw (1994) para a formação de *n*-alquilxilenos a partir de triterpenoides



Dong e Ouchi (1989), conduziram experimentos simulando condições geoquímicas plausíveis para avaliar a formação de compostos aromáticos de cadeia longa em amostras de carvão, entre eles, *n*-alquilbenzenos. Por aquecimento (120 – 300 °C) do álcool ou ácido esteárico com fenol, em presença de argila ativada, obtiveram uma mistura de compostos fenólicos alquilados, e sugeriram que no processo de coalificação ocorressem reações similares às observadas no experimento como: acilação, alquilações, ciclização, aromatização, desidrogenação, desidroxilação, desalquilação e transferência de hidrogênio, resultando na formação desses bioindicadores.

Ishiwatari e Fukushima (1979) sugeriram que os *n*-alquilaromáticos que encontraram em amostras de querogênio marinho após pirólise fossem originados a partir de carotenoides, no entanto não propuseram um mecanismo que explicasse a transformação. Gallegos (1981),

foi mais ousado, e baseado na proposta de Cantwell (1978), para a biodegradação de isoprenoides acíclicos por espécies de *Pseudomonas*, sugeriu que os *n*-alquilbenzenos pudessem advir de carotenoides como o γ -caroteno ou clorobacteno que poderiam sofrer desmetilação da cadeia isoprenoide por ação bacteriana, no início da diagênese, tornando-a linear. As ligações duplas no decorrer da maturação em ambiente redutor, seriam então hidrogenadas e durante a catagênese ocorreria aromatização do anel. A perda de metilas a partir do anel aromático poderia então gerar *n*-alquil(benzenos, toluenos, xilenos e mesitilenos), essa proposta foi esquematizada na Figura 13, e aparentemente não encontrou muita aceitação, sendo criticada por Dong, Vorkink e Lee (1993) que afirmam que o trabalho de Cantwell (1978) não a fundamenta.

Existem ainda propostas que sugerem a formação de hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos a partir de ácidos graxos ω -cicloexil substituídos produzidos por bactérias como *Gloeocapsamorpha prisca* (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991; HOFFMANN et al., 1987); *Bacillus acidocaldarius* (RUBINSTEIN; STRAUZ, 1979; FOWLER; DOUGLAS, 1984; DE ROSA et al., 1971) e *Curtobacterium pusillum* (SUZUKI et al., 1981). Além disso, existem relatos de cianobactérias capazes de produzir derivados fenólicos (**d**) e benzoquinônicos (**e**) (Figura 12) como os isolados por Papendorf, König e Wright (1998), a partir de *Phormidium ectocarpi* cuja estrutura química é semelhante à de hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos. Douglas et al. (1991), apud Foster et al. (1989), segundo o qual foi provado que existe uma relação entre os fósseis de *G. prisca* e a divisão Cyanophyta, que compreende algas verdes e azuis (cianobactérias) (LOWE; LALIBERTE, 2017). Em adição, Derenne et al. (1990), através da extração básica de óleos obtidos a partir da pirólise de amostras de querogênio marinho (Estônia, Ordoviciano), constituídas quase exclusivamente de colônias de *G. prisca*, observaram que a fração obtida apresentava fenóis, cresóis e alquilfenóis (**a**), *n*-alquilbenzenodióis (**b**) entre outros constituintes (**c**) (Figura 12). Diante disso, também parece razoável supor a formação direta de *n*-alquilaromáticos a partir de precursores quimicamente semelhantes produzidos por cianobactérias.

Figura 12 – Derivados fenólicos encontrados em cianobactérias e em extratos de querogênio

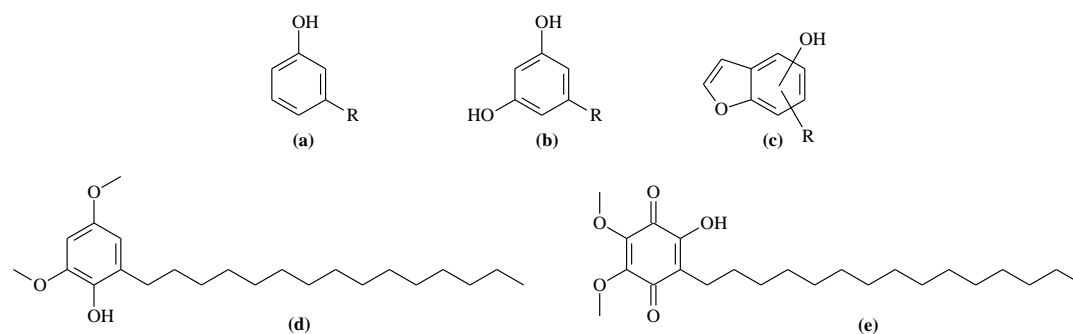
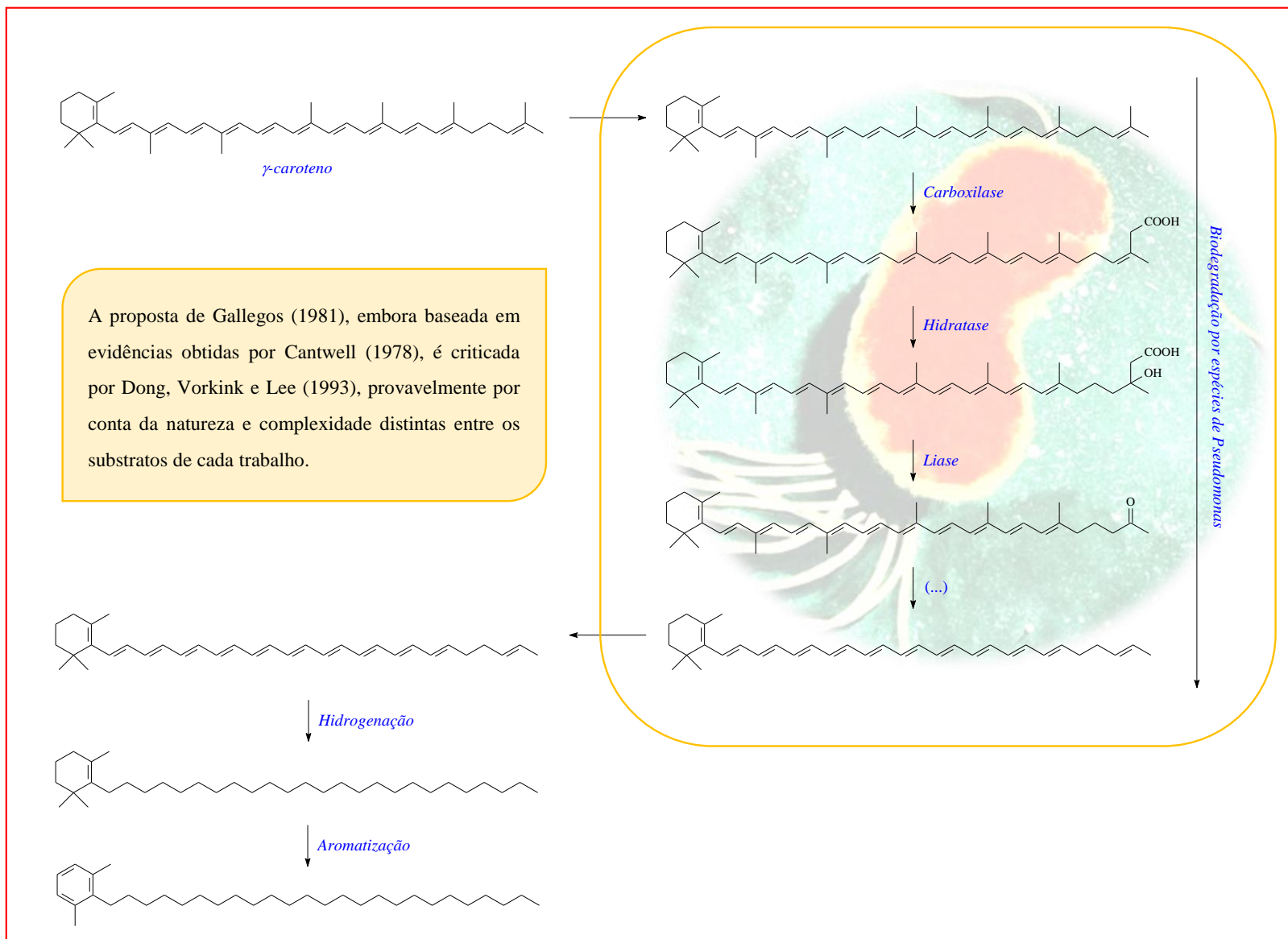


Figura 13 – Proposta de Gallegos (1981) para a formação de *n*-alquilaromáticos a partir de carotenoides



Na investigação conduzida sobre a identificação de *n*-alquilaromáticos em amostras geológicas nos últimos anos, observou-se que de modo geral as distribuições de *n*-alquilaromáticos datam desde o Pré-Cambriano (SPANGENBERG et al., 2014) até o Cenozoico (FABIAŃSKA et al., 2008), sendo, mais frequentemente relatadas em amostras do Terciário, Cretáceo e Ordoviciano (Quadro 2), o tamanho da cadeia hidrocarbônica variou de C₁ – C₃₅ para os *n*-alquilbenzenos, de C₂ – C₃₃ para os *n*-alquiltoluenos e C₇ – C₃₀ para *n*-alquilxilenos, sendo a identificação de séries de *n*-alquilbenzenos e *n*-alquiltoluenos mais comuns que as de *n*-alquilxilenos e *n*-alquilmesitilenos. A ampla distribuição cronológica de *n*-alquilaromáticos provavelmente está associada aos vários precursores biológicos possíveis e/ou a constituintes químicos que sejam ordinários aos organismos que surgiram ao longo do tempo geológico.

Quadro 2 – Hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos identificados em amostras geológicas nos últimos 40 anos (continua)

Amostra	Série Identificada ($\phi/\phi_T/\phi_X-C_nH_{2n+1} - \phi/\phi_T/\phi_X-C_mH_{2m+1}$)	Localização / Período Geológico	Referência
Carvão sub-betuminoso e betuminoso	$\phi-C_8H_{17} - \phi-C_{30}H_{61}$	Bacia de Bogovina, Sérvia Oligoceno (S) e Mioceno (I)	VUKOVIĆ et al., 2016
Carbonato, xisto e marga	$\phi-C_6H_{13} - \phi-C_{27}H_{55}$	Seções de Chaohu e Qingyan, China Triássico (I) e (M)	SAITO et al., 2016
Linhito	$\phi-C_6H_{13} - \phi-C_{26}H_{53}$; $\phi_T-C_6H_{13} - \phi_T-C_{24}H_{49}$; $\phi_X-C_7H_{15} - \phi_X-C_{20}H_{41}$	China	LIU et al., 2016
Xistos negros	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_9H_{19}$	Holy Cross Mountains, Polônia Ordoviciano – Siluriano	MUSTAFA et al., 2015
Óleos	$\phi - \phi-C_4H_9$	Bacias de Bohai Bay, Beibuwan e Tarim Ordoviciano (M-S) e Eoceno	CHENG et al., 2015
Rochas siliciclásticas e carbonáticas	$\phi-C_{18}H_{37} - \phi-C_{20}H_{41}$	Grupo Corumbá, Brasil Ediacarano	SPANGENBERG et al., 2014
Rocha	$\phi-C_2H_5$	Cratera Lynch, Austrália Quaternário (T)	KAAL et al., 2014
Óleos	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_{27}H_{55}$; $\phi_T-C_4H_9 - \phi_T-C_{26}H_{53}$	Bacia de Tarim, China Cambriano – Ordoviciano (I) e Ordoviciano (M-S)	ZHANG et al., 2014
Sedimentos	$\phi-C_4H_9 - \phi-C_8H_{17}$	Rio Danube, Baía de Orsova, Romênia	MICÍĆ; KRUGE; HOFMANN, 2013

Quadro 2 – Hidrocarbonetos *n*-alquil aromáticos identificados em amostras geológicas nos últimos 40 anos (continuação)

Amostra	Série Identificada ($\phi/\phi_T/\phi_X-C_nH_{2n+1} - \phi/\phi_T/\phi_X-C_mH_{2m+1}$)	Localização / Período Geológico	Referência
Carvão betuminoso	$\phi-C_3H_7 - \phi-C_4H_9$	Bacia da Silésia, Polônia Precambriano, Cambriano, Devoniano, Carbonífero (I) e (S)	FABIAŃSKA et al., 2013
Gasóleo extrapesado	$\phi-C_3H_7 - \phi-C_4H_9$	Petrobrás, Brasil	ÁVILA et al., 2011
Óleo	$\phi-C_6H_{13} - \phi-C_{22}H_{45}$	Plataforma Siberiana Vendiano-Cambriano	IVANOVA; KASHIRTSEV, 2010
Sedimentos	$\phi-C_{10}H_{21} - \phi-C_{12}H_{25}$	Rio Oder, Racibórz, Polônia Neogeno – Quaternário	FABIAŃSKA et al., 2008
Óleo preso em rochas sedimentares	$\phi-C_2H_5 - \phi-C_4H_9$	Formação Matinenda, Canadá Proterozóico	GEORGE et al., 2008
Rocha carbonática	$\phi-C_{10}H_{21} - \phi-C_{14}H_{29}; \phi_T-C_9H_{19} - \phi_T-C_{12}H_{25}$	Bacia de Rossano, Itália Neogeno, Mioceno (T)	GUIDO et al., 2007
Petróleo (PLM)	$\phi-C_{12}H_{25} - \phi-C_{29}H_{59}; \phi_T-C_{11}H_{23} - \phi_T-C_{29}H_{59}$	Formação Kolonkoya Neogeno, Pliocene (I – M)	GÜRGEY et al., 2007
Óleos e Rochas	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_2H_5$	Sul da Itália	LEHNE; DIECKMANN, 2007
Rochas	$\phi-C_{10}H_{21} - \phi-C_{26}H_{53}$	Seções de Purbeck-type e Durlston Bay Cretáceo (I)	RIBOULLEAU et al., 2007

Quadro 2 – Hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos identificados em amostras geológicas nos últimos 40 anos (continuação)

Amostra	Série Identificada ($\phi/\phi_T/\phi_X-C_nH_{2n+1} - \phi/\phi_T/\phi_X-C_mH_{2m+1}$)	Localização / Período Geológico	Referência
Betumes sólidos	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_3H_7; \phi_T-C_2H_5$	Bacia de Papuan, Nova Guiné Cretáceo (T)	GEORGE et al., 2007
Rochas com microfósseis de <i>Chitinozoa</i>	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_{16}H_{33}$	Sudeste da Turquia Siluriano (S)	DUTTA et al., 2007
Petróleo e derivados	$\phi-C_2H_5 - \phi-C_5H_{11}$	Brasil (T)	VON MÜHLEN et al., 2006b
Solo	$\phi-C_3H_7 - \phi-C_6H_{13}$	Florestas de pinheiros, Madrid, Espanha	TINOCO et al., 2006
Óleo adsorvido em arenitos e doleritos	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_4H_9$	Superbacia de Roper, Austrália Proterozóico (M)	VOLK et al., 2005
Sedimentos	$\phi-C_{10}H_{21} - \phi-C_{13}H_{27}$	Estuário da lagoa de Patos, Brasil	MEDEIROS et al., 2005
Sedimentos	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_3H_7, \phi-C_6H_{13}; \phi_T-C_1H_3 - \phi_T-C_2H_5$	Bacias de Tarfaya e Senegal Cretáceo, Cenomaniano (I) – Turoniano (S)	NZOUSSI-MBASSANI et al., 2005
Óleo adsorvido em doleritos	$\phi-C_2H_5 - \phi-C_4H_9; \phi-C_8H_{17} - \phi-C_{10}H_{21}$	Superbacia de Roper, Austrália Proterozóico (M)	DUTKIEWICZ et al., 2004
Sedimentos	$\phi-C_{10}H_{21} - \phi-C_{13}H_{27}$	Estuário e Bacia de Santos, Brasil	MEDEIROS et al., 2004a

Quadro 2 – Hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos identificados em amostras geológicas nos últimos 40 anos (continuação)

Amostra	Série Identificada ($\phi/\phi_T/\phi_X-C_nH_{2n+1} - \phi/\phi_T/\phi_X-C_mH_{2m+1}$)	Localização / Período Geológico	Referência
Sedimentos	$\phi-C_{10}H_{21} - \phi-C_{14}H_{29}$	Canal de São Sebastião, Brasil	MEDEIROS et al., 2004b
Rochas	$\phi-C_{21}H_{43} - \phi-C_{23}H_{47}$	Formação Camrose, Canadá Devoniano (T)	FOWLER et al., 2004
Óleos	$\phi-C_3H_7 - \phi-C_4H_9$	Bacia de Liaohe, China Cenozóico	HUANG et al., 2004
Solos	$\phi-C_4H_9 - \phi-C_{23}H_{47}; \phi_T-C_5H_{11} - \phi_T-C_{17}H_{35}$	Norte da França	ZEGOUAGH et al., 2004
Carvão	$\phi-C_8H_{17} - \phi-C_{16}H_{33}$	Bacia de Maestrazgo, Espanha Cretáceo (I)	GORCHS; OLIVELLA; DE LAS HERAS, 2003
Sedimentos	$\phi-C_{10}H_{21} - \phi-C_{14}H_{29}$	Bacia de Andaman, Oceano Índico	VENKATESAN et al., 2003
Carvão marrom	$\phi-C_8H_{17} - \phi-C_{29}H_{59}$	Depósitos de Turów e Konin Terciário	CZECHOWSKI; STOLARSKI; SIMONEIT, 2002
Lamito carbonático	$\phi-C_8H_{17} - \phi-C_{24}H_{49}$	Nordeste da França Jurássico, Caloviano	FAURE; LANDAIS; GRIFFAULT, 1999
Xisto negro	$\phi-C_7H_{15} - \phi-C_{25}H_{51}; \phi_T-C_7H_{15} - \phi_T-C_{25}H_{51};$ $\phi_X-C_8H_{17} - \phi_X-C_{16}H_{33}$	Bonarelli Horizon, Itália Cretáceo, Cenomaniano-Turoniano	SALMON et al., 1997

Quadro 2 – Hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos identificados em amostras geológicas nos últimos 40 anos (continuação)

Amostra	Série Identificada ($\phi/\phi_T/\phi_X-C_nH_{2n+1} - \phi/\phi_T/\phi_X-C_mH_{2m+1}$)	Localização / Período Geológico	Referência
Sedimentos	$\phi-C_7H_{15} - \phi-C_{31}H_{63}; \phi_T-C_9H_{19} - \phi_T-C_{28}H_{57}$	Bacia de Mulhouse, França Terciário	SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993a
Solo e <i>Húmus</i>	$\phi-C_2H_5 - \phi-C_{13}H_{27}$	Alemanha (F)	SCHULTEN, 1993
Xisto buminoso	$\phi-C_5H_{11} - \phi-C_{28}H_{57}; \phi_T-C_4H_9 - \phi_T-C_{27}H_{55}$	Ribesalbes, Campins e Cerdanya, Catalão Terciário	SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993b
Querogênio, carvão e asfaltenos	$\phi - \phi-C_3H_7; \phi_T - \phi_T-C_3H_7; \phi_X$ (vários isômeros); ϕ_M (vários isômeros)	Várias amostras de diferentes origens e períodos (consultar o autor)	HARTGERS; SINNINGHE DAMSTÉ; DE LEEUW, 1994
Carvão	$\phi-C_8H_{17} - \phi-C_{32}H_{65}; \phi_T-C_7H_{15} - \phi_T-C_{31}H_{63}; \phi_X-C_7H_{15} - \phi_X-C_{30}H_{61}$	Bacia de San Juan, Novo México	DONG et al., 1993
Óleo cru	$\phi-C_9H_{19} - \phi-C_{14}H_{29}; \phi_T-C_8H_{17} - \phi_T-C_{33}H_{67}$	Bacia de Terragona, Espanha Terciário, Mioceno	SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991
Sedimentos	$\phi-C_1H_3 - \phi-C_4H_9$	Depósitos na Estônia, Weimarn e Wisconsin Ordoviciano	DERENNE et al., 1992
Linhito	$\phi-C_{12}H_{25} - \phi-C_{35}H_{71}$	Formação Sentinel Butte e Far East Terciário, Paleoceno e Mioceno	TEERMAN; HWANG, 1991
Óleos	$\phi-C_6H_{13} - \phi-C_{26}H_{53}; \phi_T-C_6H_{13} - \phi_T-C_{26}H_{53}$	Parque Nacional de Yellowstone, EUA Terciário, Eoceno	CLIFTON; WALTERS; SIMONEIT, 1990

Quadro 2 – Hidrocarbonetos *n*-alquilaromáticos identificados em amostras geológicas nos últimos 40 anos (conclusão)

Amostra	Série Identificada ($\phi/\phi_T/\phi_X-C_nH_{2n+1} - \phi/\phi_T/\phi_X-C_mH_{2m+1}$)	Localização / Período Geológico	Referência
Rochas	$\phi-C_8H_{17} - \phi-C_{17}H_{35}$	Formação de La Felicidad, Guatemala Cretáceo, Cenomaniano - Barremiano	CONNAN et al., 1986
Carvão	$\phi-C_8H_{17} - \phi-C_{28}H_{57}$	Mina de Wyodak, Bacia de Powder River, EUA	BASET; PANCIROV; ASHE, 1980

Legenda: (I): inferior; (M): médio; (S): superior; (T): tardio; (PLM): do inglês *petroleum like material*; (†): localização não foi claramente definida; (ϕ): alquilbenzeno; (ϕ_T): alquiltolueno; (ϕ_X): alquilxileno; (n) e (m): número de carbonos da cadeia lateral

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Procedimentos gerais

Todos os solventes e reagentes utilizados foram de grau analítico, HPLC/Spectro ou ACS e quando necessário foram purificados segundo as recomendações de Perrin e Amarego et al. (1996). Antes de realizar todas as reações, inicialmente as condições reacionais bem como o *work up* foram otimizados através de testes com pequenas quantidades de substrato (25 – 50 mg).

Quando necessário, antes das análises por GC-MS foi realizada a siliilação das amostras segundo a metodologia de Isidorov et al. (2009) com adaptações. Para isso em um balão de duas bocas de 5 mL, 1,0 – 2,0 mg de amostra foram dissolvidas em 0,5 mL de piridina, em seguida 100 µL de *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) foram adicionados à solução, mantida sob atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio, entre 60 – 70 °C por 1 h. Ao término da derivatização, a mistura reacional foi diluída com 0,5 mL de AcOEt e analisada por GC-MS.

4.2 Coleta do material vegetal e extração do LCC

Castanhas de caju maduras (2,42 kg) foram coletadas entre os meses de agosto e setembro de 2016, na floresta nativa da Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portela, Bairro Ininga, Teresina - PI, (latitude – 5°03'5,24'' e longitude – 42°47'42,48''). Foram lavadas com água corrente e todos os resquícios de pseudofruto foram removidos com o auxílio de lâminas. Após secagem à temperatura ambiente, as castanhas foram imersas em nitrogênio líquido por 5 min e bisseccionadas com o auxílio de um pistilo. As amêndoas foram removidas e as cascas (1,23 kg, 51% de rendimento) foram separadas em porções de aproximadamente 110 g e extraídas com *n*-hexano, em aparelhagem *Soxhlet*, durante 6 h. O LCC (343,64 g, 28% de rendimento a partir das cascas), foi concentrado em evaporador rotativo (FISATOM, modelo 826T), e armazenado em dessecador abrigado da luz. A partir do LCC foram isoladas as misturas de ácidos anacárdicos, de cardanóis e de cardóis segundo a metodologia proposta por Paramashivappa et al. (2001) com adaptações. Para avaliar a reprodutibilidade do procedimento após as alterações, o isolamento foi realizado em triplicata.

4.2.1 Isolamento do ácido anacárdico

Aproximadamente 5 g de LCC foram dissolvidos em 30 mL de MeOH/H₂O (95:5; v/v), em seguida, 2,5 g de hidróxido de cálcio foram adicionados em pequenas porções à

solução e o sistema foi mantido sob agitação magnética constante entre 50 – 55 °C por 12 h. O sobrenadante da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD) usando como eluente $\text{CHCl}_3/\text{AcOEt}/\text{HCOOH}$ (95:5:2, v/v/v) para verificar a presença do ácido anacárdico. As placas foram reveladas em câmara de luz ultravioleta (Câmara UV 254 e 365 nm - CIENLAB) e com vapores de iodo.

O anacardato de cálcio precipitado foi separado por filtração à vácuo e lavado com 250 mL de metanol. O filtrado foi armazenado para posterior isolamento do cardanol e cardol, e o precipitado obtido foi seco em estufa à vácuo (SL 104-SOLAR, bomba de vácuo PRISMATEC) durante 2 h à 60 °C. O anacardato de cálcio foi ressuspensionado em 20 mL de água destilada, e então 7 mL de ácido clorídrico concentrado foram adicionados à mistura sob banho ultrassom (42 kHz, CRISTÓFOLI). A mistura foi transferida para um funil de separação e extraída com acetato de etila (AcOEt) (3x50 mL). O extrato orgânico combinado foi lavado com água destilada (2x100 mL) e posteriormente seco com sulfato de sódio anidro e concentrada em rotaevaporador, rendendo 2,5 g de uma mistura de ácidos anacárdicos, com pureza cromatográfica de 93% (GC-MS).

4.2.2 Isolamento do cardanol

O sobrenadante obtido após filtração do anacardato de cálcio foi concentrado a um volume de 100 mL e transferido para um funil de separação. Em seguida 100 mL de hidróxido de amônio (28 – 30%) foram adicionados ao funil, e a solução foi agitada vigorosamente durante 15 min. A mistura foi extraída com Hex/AcOEt (98:2, v/v, 4x50 mL) e a solução amoniacal residual foi reservada. O extrato orgânico combinado foi lavado com 100 mL de NaOH 2,5%, 100 mL de HCl 5% e com água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e posteriormente concentrada em rotaevaporador, rendendo 0,95 g de uma mistura de cardanóis com pureza cromatográfica de 98% (GC-MS).

4.2.3 Isolamento do cardol

A solução amoniacal residual foi extraída com AcOEt/Hex (8:2, v/v, 6x50 mL). O extrato orgânico combinado foi lavado com 100 mL de HCl 5% e em seguida com água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e concentrada em rotaevaporador para render 0,65 g de uma mistura de cardóis com pureza cromatográfica de 96% (GC-MS).

4.3 Síntese do padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno

4.3.1 Obtenção do 3-*n*-pentadecilfenol (I)

Em um balão de duas bocas de 50 mL, 727,30 mg de cardanol foram dissolvidos em 7 mL de acetato de etila, em seguida 72,73 mg de Pd/C (5%) (Sigma-Aldrich) foram adicionados à solução. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante em atmosfera de hidrogênio, à temperatura ambiente por 72 h. A reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada (CCD) de gel de sílica impregnada com nitrato de prata (20%), utilizando-se como eluente *n*-hexano/acetato de etila (8:2, v/v). A mistura reacional foi filtrada em gel de sílica utilizando-se acetato de etila como eluente. O solvente foi removido em rotaevaporador e o cardanol hidrogenado (I), obtido como um sólido marrom escuro (99%, rendimento bruto), foi recristalizado em *n*-hexano obtendo-se um sólido branco amarelado com rendimento de 64% e pureza cromatográfica de 98% (GC-MS).

P.F._{exp}: 49,5 – 50,5 °C; **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,14 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H); 6,75 (dd, *J* = 7,6 e 1,5 Hz, 1H); 6,66 (sl, 1H); 6,63 (dl, *J* = 7,6 Hz, 1H); 4,73 (sl, 1H); 2,52 (t, 2H); 1,58 (quint., 2H); 1,30 (m, 6H); 1,26 (sl, 18H); 0,88 (t, 3H); **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 155,6, 145,1, 129,5, 121,1, 115,4, 112,6, 36,0, 32,1, 31,4, 29,9 – 29,4 (m), 22,8, 14,3; **IR (ν_{max}, cm⁻¹):** 3349 (O-H), 2912 (*sp*³C-H), 2848 (*sp*³C-H), 1587 (C=C), 1467 (C=C), 1149 (C-O), 867, 783 e 695 (*sp*²C-H, *meta* substituição); **MS [*m/z* (%)]:** 108 (100); 107 (23); 304 (10, M⁺); 121 (8); **[ESI(-)-HRMS]** para C₂₁H₃₅O [M-H]⁻: *m/z* 303,2725 (erro = 3,7 mDa, calculado para *m/z* 303, 2688).

4.3.2 Obtenção do 3-*n*-pentadecilfenil 4-metilbenzenossulfonato (II) a partir de (I)

Em um balão de duas bocas de 50 mL, 300 mg (0,98 mmol) de cardanol hidrogenado (I) foram dissolvidos em 10 mL de uma mistura de clorofórmio/piridina (2:1). O sistema foi mantido sob agitação magnética e resfriado em banho de gelo à 0 °C. Em seguida foram adicionados 1,9 g (9,97 mmol equivalentes) de cloreto de tosila (Sigma-Aldrich, 98%). O sistema foi deixado reagir durante 2 h e 30 min. A reação foi monitorada por CCD utilizando-se como eluente *n*-hexano/acetato de etila (8:2, v/v). Em seguida, à mistura reacional foi adicionada 30 mL de éter etílico e 10 mL de água destilada, transferida para um funil de separação, a fase orgânica foi separada e a fase aquosa foi ré-extraída com 3x50 mL de éter etílico. O extrato orgânico reunido foi lavado com HCl 2 mol L⁻¹, com NaHCO₃ 5% e com água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o produto foi concentrado e submetido a uma filtração em gel de sílica utilizando-se *n*-hexano/acetato de etila

(98:2, v/v). O solvente foi eliminado em rotaevaporador rendendo 387 mg (86% de rendimento) de um óleo incolor que cristalizou espontaneamente como um sólido branco e amorfo com aspecto e consistência de parafina, com pureza cromatográfica de 98% (GC-MS).

P.F._{exp}: 40,6 – 41,8 °C; **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃):** δ 7,70 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H), 7,30 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 7,16 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,03 (dl, *J* = 7,7 Hz, 1H), 6,79 (dd, *J* = 9,1, 1,1 Hz, 1H), 6,77 (sl, 1H), 2,51 (t, 2H), 2,44 (s, 3H), 1,56 (sl, 2H), 1,47 (quint., 2H), 1,28 (sl, 22H), 0,88 (t, 3H); **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 149,9, 145,4, 145,2, 132,8, 129,9 (2C), 129,4, 128,8 (2C), 127,4, 122,5, 119,7, 35,9, 32,2, 31,4, 30,0 – 29,9 (m), 29,8, 29,7, 29,6, 29,4, 22,9, 21,9, 14,4; **IR (ν_{max}, cm⁻¹):** 2923 (*sp*³C-H); 2852 (*sp*³C-H); 2000 – 1667 (harmônicas de *para* substituição, Ts); 1594 (C=C); 1455 (C=C); 1375 (S=O); 1177 (S=O); 940 e 800 (S-O); 800 (*sp*²C-H, *para* substituição, Ts); **MS [15 eV, *m/z* (%):** 458 (100, M⁺), 262 (82); 107 (72) 155 (54); 394 (43); 303 (38); 460 (10, M+2); **[ESI(+)-HRMS]** para C₂₈H₄₂O₃SNa [M+Na]⁺: *m/z* 481,2780 (erro = 2,8 mDa calculado para *m/z* 481,2752).

4.3.3 Obtenção do *n*-pentadecilbenzeno (III) a partir de (II)

Em um balão de duas bocas de 50 mL, 52,4 mg (0,11 mmol) de cardanol tosilado (II) foram dissolvidos em 3 mL de uma mistura de etanol/tolueno (6:4, v/v). Em seguida, cerca de 150 mg de Níquel de Raney® 2400 (Sigma-Aldrich) foram adicionados à solução. A mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente, sob agitação magnética constante em atmosfera de hidrogênio por 16 h. A reação foi monitorada por CCD utilizando-se como eluente *n*-hexano/éter etílico (8:2, v/v). Em seguida, a mistura reacional foi filtrada em funil de vidro sinterizado e o catalizador lavado exaustivamente com éter etílico. O filtrado foi transferido a um funil de separação e lavado com água destilada (3x20 mL) e solução saturada de bicarbonato de sódio (3x20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada em rotaevaporador para render 33,4 mg (0,11 mmol, rendimento quantitativo) de um óleo levemente amarelado, com pureza cromatográfica de 98% (GC-MS).

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,3 – 7,1 (m, 5H), 2,6 (t, 2H), 1,61 (quint., 2H), 1,3 (m, 4H), 1,27 (sl, 20H), 0,87 (t, 3H); **RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃):** δ 143,0, 128,4 (2C), 128,2 (2C), 125,5, 36,0, 32,1, 31,4, 29,8 – 29,3 (m), 22,7, 14,1; **IR (ν_{max}, cm⁻¹):** 2920 (*sp*³C-H), 2853 (*sp*³C-H), 1494 (C=C), 1458 (C=C), 747 e 698 (monossustituição); **MS [*m/z* (%):** 92 (100); 91 (55); 43 (13); 288 (12, C₂₁H₃₆, M⁺); **[GC-HRMS]** para C₂₁H₃₆ [M⁺]: *m/z* 288,2821 (erro = 0,4 mDa calculado para *m/z* 288,2817).

4.4 Amostras de óleos

As amostras de óleo foram adquiridas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), coletadas em diferentes poços petrolíferos localizados nas porções marinha (SEAL1) e terrestre (SEAL2) da Bacia Sergipe-Alagoas às profundidades de 2589,0 m e 1143,0 m, respectivamente.

4.4.1 Fracionamento por cromatografia líquida

Alíquotas de 105,4 mg de SEAL1 e de 107,2 mg de SEAL2 foram fracionadas por cromatografia líquida em coluna utilizando gel de sílica como fase estacionária (3 g de sílica, previamente ativada a 120 °C por 12 h) e eluídas com 10 mL de *n*-hexano, 10 mL de *n*-hexano/diclorometano (8:2, v/v) e 10 mL de diclorometano/metanol (9:1, v/v), fornecendo as frações de hidrocarbonetos saturados (SAT), hidrocarbonetos aromáticos (ARO) e compostos polares (POL), respectivamente.

As frações recolhidas foram evaporadas à pressão reduzida em rotaevaporador, transferidas para frascos de 2 mL, previamente pesados e codificados, utilizando diclorometano. Em seguida, o solvente foi evaporado em fluxo de gás nitrogênio e os frascos foram pesados, obtendo-se a massa (mg) de cada fração recuperada. As porcentagens (%) de frações de SAT, ARO e POL foram calculadas pela razão entre a massa da fração recuperada (mg) x 100 / massa inicial de óleo (mg) e encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa em mg e rendimento (%) das frações SAT, ARO e POL

AMOSTRA	ÓLEO	SAT (%)	ARO (%)	POL (%)
SEAL1	105,4	51,0 (48,4)	9,5 (9,0)	14,2 (13,5)
SEAL2	107,2	64,9 (60,5)	5,3 (4,9)	5,6 (5,2)

Legenda: SAT – Fração Saturada; ARO – Fração Aromática; POL – Fração Polar

4.4.2 Preparo das frações de hidrocarbonetos para análises cromatográficas

As frações de hidrocarbonetos (SAT e ARO) foram dissolvidas em diclorometano (5,0 – 10,0 mg mL⁻¹) e analisadas por GC-MS/MS e GC×GC-TOFMS. No experimento de coinjeção, 0,5 µL da solução da amostra e 0,5 µL de uma solução (0,58 ng µL⁻¹) do padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno foram reunidos com o auxílio de uma seringa de 10 µL, e a mistura foi analisada por GC-MS/MS.

4.5 Análises

4.5.1 GC×GC-TOFMS

As análises das frações de hidrocarbonetos saturados e das frações de hidrocarbonetos aromáticos por GC×GC-TOFMS foram realizadas em um sistema Pegasus 4D (Leco Corporation, St. Joseph, MI, EUA) constituído de cromatógrafo a gás 7890A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) equipado com injetor *split/splitless*, forno secundário, modulador criogênico de quatro jatos e dois estágios e um espectrômetro de massas por tempo de voo modelo Pegasus HT (Leco Corporation).

O conjunto de colunas cromatográficas utilizado foi: DB-5ms (Agilent Technologies, 5% fenil – 95% metil-polisiloxano, 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm d_f) na primeira dimensão (¹D) e BPX 50 (SGE Analytical Science, Ringwood, Victoria, Australia, 50% fenil polisilfenileno-siloxano, 1,5 m x 0,1 mm d.i. x 0,1 µm d_f) na segunda dimensão (²D). A conexão da coluna da ¹D – ²D foi por via miniunião de SilTite™ (0,1 – 0,25 mm i.d., SGE Analytical Science) e conexão da ²D – TOFMS por capilar de vidro desativado (0,5 m x 0,25 mm d.i.) via µ-união e anilha de metal SilTite™ (0,1 – 0,25 mm d.i., SGE Analytical Science).

As análises das frações de hidrocarbonetos aromáticos obedeceram ao descrito a seguir: volume de injeção de 1 µL de amostra no modo *splitless* pulsado (40 psi pulsado por 1 min, T_{injetor}: 310 °C, tempo de purga: 60 s, fluxo de purga de 5 mL min⁻¹) e programação do forno da ¹D: temperatura inicial 130 °C (0,20 min), taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹ até 370 °C. A programação de temperatura do segundo forno foi semelhante à do primeiro +5 °C. O período de modulação foi de 8 s com 2 s de jato quente até 2995 s e posterior modulação de 8 s com 2,5 s de jato quente até o final da análise e 20 °C acima da temperatura do forno ¹D. Hélio (99,9999%, White Martins) foi usado como gás de arraste no modo fluxo constante a 2,0 mL min⁻¹. A temperatura da linha de transferência para o espectrômetro de massas foi de 280 °C. O espectrômetro de massas por tempo de voo com ionização por elétrons (EI, 70 eV) foi operado na faixa de massas de 50 a 600 Da, com temperatura da fonte iônica de 230 °C, corte de solvente de 300 s, voltagem do detector de 1,5 kV e taxa de aquisição de 100 espectros s⁻¹.

A identificação de hidrocarbonetos aromáticos foi realizada pela avaliação dos cromatogramas de íons extraídos (EIC *m/z* 92 e 106), espectros de massas, tempo de retenção da primeira e segunda dimensão e por comparação com dados relatados na literatura (ALBAIGÉS et al., 1986; CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998; ELLIS et al., 1995; GORCHS; OLIVELLA; DE LAS HERAS, 2003; REQUEJO et al., 1992; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991).

4.5.2 GC-MS/MS

As análises por GC-MS/MS foram realizadas em um sistema GC Trace Ultra/TSQ Quantum XLS (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, EUA) equipado com um autoamostrador (AS 3000) e coluna capilar de sílica fundida (100% dimetil polisiloxano, COL-ELITE 1HT, 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,1 µm d_f). Alíquotas de 1 µL de amostra foram injetadas no modo PTV *split* (10:1), com injetor à temperatura de 290 °C, temperatura da interface de 300 °C e fluxo de *split* de 10 mL min⁻¹. Programação de temperatura do forno: 60 °C (4 min) com taxa de 6 °C min⁻¹ até 280 °C (5 min) e taxa de 1 °C min⁻¹ até 310 °C (10 min), fluxo de hélio (99,9999%, White Martins) constante a 1 mL min⁻¹. O espectrômetro de massas operando com fonte de ionização por elétrons (EI, 70 eV), a 230 °C e corrente de emissão de 50 mA. O corte do solvente foi em 5 min e o tempo total de análise de 85,67 min.

As análises no modo varredura (*scan*) foram adquiridas na faixa de 50 – 600 Da. As análises no modo SRM (*selected reaction monitoring*) foram realizadas pelo monitoramento das transições íon precursor → íon produto, com base em segmentos, segundo a ordem de eluição. Experimento de MS/MS no modo SRM com tempo de varredura de 0,20 s, faixa de varredura de *m/z* 0,02, largura do pico no quadrupolo 1 (Q1, FWHM) de 0,70, energia de colisão de 5 V e pressão do gás de colisão, Argônio (99,9999%, White Martins) de 1,2 mTorr. A identificação dos hidrocarbonetos e biomarcadores foi realizada com base na análise dos espectros de massas, em comparação com a literatura (ALBAIGÉS et al., 1986; CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998; ELLIS et al., 1995; MELLO et al., 1988; REQUEJO et al., 1992; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991), e pelo monitoramento dos cromatogramas de íons extraídos (EIC) *m/z* 85 (*n*-alcanos), 125 (β-carotano), 82 (*n*-alquilcicloexanos), 191 (Tr, terpanos tricíclicos; H, hopanos), 217 (Dia, diasteranos), 259 (TPP, poliprenóides tetracíclicos), 92 (φ-C_n, *n*-alquilbenzenos), 106 (φ_T-C_n, *n*-alquiltoluenos), 134 (aril isoprenoides), 237 (bisfenilas).

4.5.3 GC-HRMS

O produto final (III) foi solubilizado em acetato de etila na concentração de 1 mg mL⁻¹ e analisado por um cromatógrafo a gás (Agilent, Modelo 6890) acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução com analisador por tempo de voo (Waters, modelo GCT Premier), utilizando uma coluna capilar DB-5MS (Agilent J&W, 5% fenil – 95% metil-polisiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e hélio (99,9999%; White Martins) com fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹ como gás de arraste. Uma alíquota de 1,0 µL da solução do padrão foi injetada no modo

split (100:1). A temperatura do injetor e da fonte foram programadas para 300 °C e 290 °C, respectivamente. O forno do GC foi programado para 80 °C (1 min) seguido de uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, até 300 °C, permanecendo por 5 min. O espectrômetro de massas foi operado no modo positivo, utilizando a fonte de ionização por elétrons (EI), com energia de ionização de 70 eV e voltagem do detector a 2,5 kV. A aquisição foi realizada na faixa de massa de 50 – 650 Da. Heptacosfluorotributilamina foi utilizado como calibrante. A resolução de massa foi ajustada para cerca de 7000 FMWH para a massa m/z 218,9856 (*lock mass*). A composição elementar foi determinada utilizando o *software MassLynx*TM versão 4.1 e o erro foi determinado pelo cálculo da diferença entre o valor da massa experimental e o valor da massa monoisotópica.

4.5.4 GC-MS

As análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas dos constituintes isolados, intermediários (I e II) e produto (III) da síntese foram realizadas em cromatógrafo a gás GCMS-QP2010 SE Ultra (Shimadzu) acoplado a um espectrômetro de massas, equipado com autoamostrador AOC-5000 e coluna capilar Rxi-5MS (5% difenil – 95% dimetilpolisiloxano, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Uma alíquota de 1 µL das amostras (1,0 – 2,0 mg mL⁻¹ em AcOEt) foi injetada no modo *split* (10:1), temperatura do injetor de 300 °C e temperatura da interface de 310 °C. A programação do forno foi: Temperatura inicial de 70 °C mantida por 2 min, taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹ até 300 °C, mantida por 30 min. O tempo total de análise foi de 62 min. O gás de arraste foi hélio (99,9999%; White Martins) com fluxo constante de 1 mL min⁻¹.

O espectrômetro de massas com analisador quadrupolar, temperatura da fonte de íons de 260 °C, ionização por elétrons a 70 eV (15 eV para o derivado tosilado) e faixa de massas de 45 – 680 Da. A identificação foi realizada com base na fragmentação e em comparação com as massas moleculares esperadas para os intermediários e produto.

4.5.5 ESI-qTOFMS

Os espectros de massas de alta resolução (HRMS) foram obtidos a partir da análise de soluções do intermediário I (em metanol, ACROS Organics, 99,9%) e do intermediário II (em tolueno (Sigma-Aldrich, 99,9%)/metanol (1:1), v/v), na concentração de 100 – 110 ng µL⁻¹. Os intermediários em solução foram analisados por infusão direta em um espectrômetro de massas MicrOTOF Q-II (Bruker Daltonics) equipado com uma fonte de ionização por *electrospray* (ESI). O fluxo de injeção foi de 180 µL h⁻¹. Parâmetros da fonte de ESI: Potencial do capilar:

3,5 kV; Pressão do nebulizador de nitrogênio: 2 bar; Fluxo do gás de secagem: 9 L min⁻¹ e Temperatura do gás de secagem: 190 °C (GARCÍA-VILLALBA et al., 2010). O espectrômetro de massas foi calibrado com solução de *clusters* de formiato de sódio, e os espectros foram adquiridos no modo negativo (para o intermediário I) e no modo positivo (para o intermediário II) com faixa de massas de m/z 100 – 1000 Da. O erro foi determinado pela diferença entre as massas da molécula desprotonada ou cationizada e as massas monoisotópicas equivalentes.

4.5.6 RMN de ¹H e de ¹³C

Aproximadamente 10 mg do material de partida (mistura de cardanóis), intermediários (I) e (II) e do produto (III) foram dissolvidos em 600 µL de clorofórmio deuterado (CDCl₃, Sigma-Aldrich), filtrados e transferidos para tubos de RMN (NOR508UP7-SEA, Norell® Standard Series™ 5) de 5 mm de diâmetro. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear foram adquiridos em um espectrômetro Varian INOVA (Modelo 400) operando a 400 MHz para hidrogênio e a 100 MHz para carbono-13.

4.5.7 Infravermelho (FTIR)

As análises na região do infravermelho (650 – 4000 cm⁻¹), foram realizadas em um Espectrômetro FTIR Cary 630 e acessório ATR (ambos da Agilent Technologies), com 64 escaneamentos por segundo e resolução de 4 cm⁻¹.

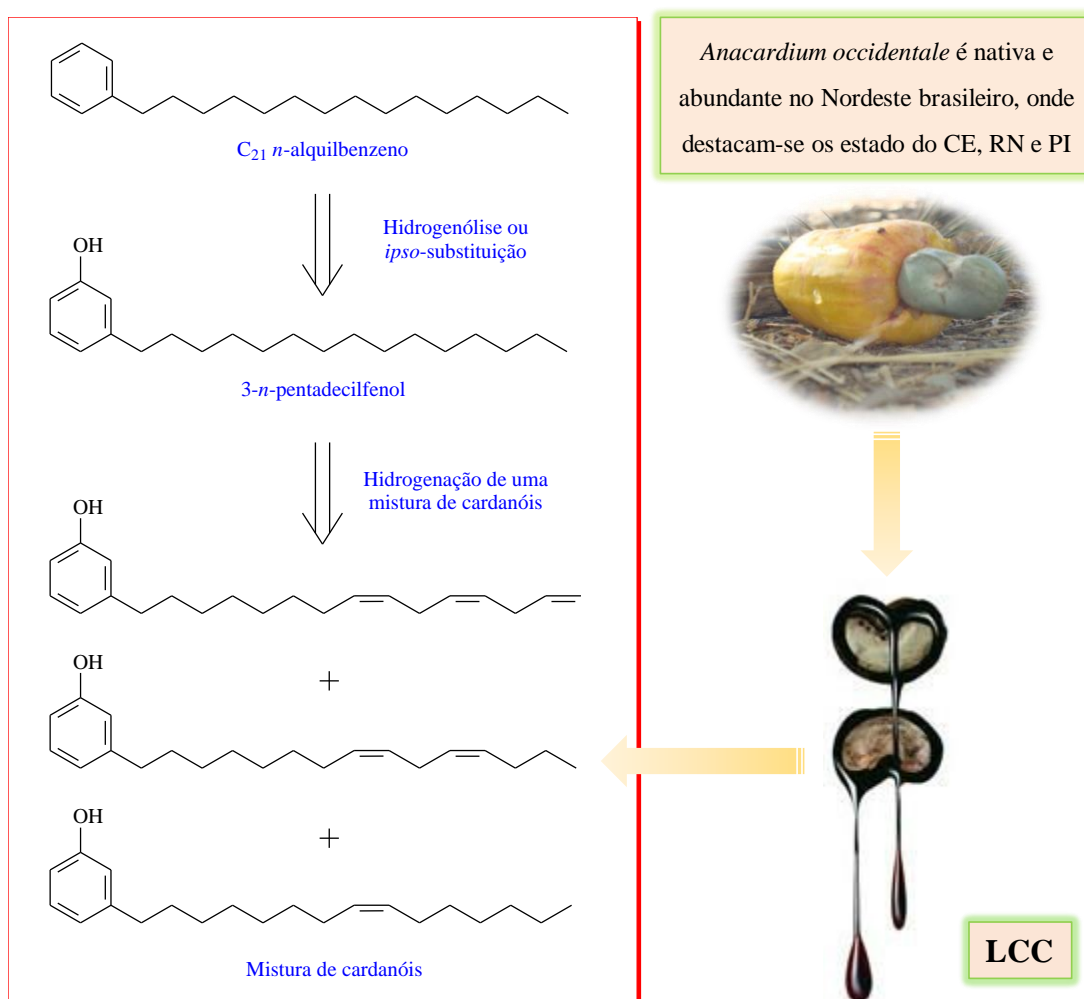
4.5.8 Determinação do ponto de fusão

O ponto de fusão dos sólidos foi determinado em aparelho de ponto de fusão (MQAPF-301, Microquímica), utilizando-se lamínulas (Perfecta) de 2x2 cm, com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. Todos os valores foram apresentados sem correção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos estudos de Saito et al. (2016), Ivanova e Kashirtsev (2010) e Connan et al. (1986), o C₂₁ *n*-alquilbenzeno (ϕ -C₁₅), mostrou abundância muito superior aos demais constituintes da série de *n*-alquilbenzenos presentes nas amostras investigadas, e nesses casos pode ser associado à contribuição da fonte da matéria orgânica, como o proposto por Saito et al. (2016). A estrutura química desse indicador geoquímico é constituída de um anel aromático ligado a uma cadeia lateral linear, saturada e não ramificada com quinze átomos de carbono, e pode ser obtido a partir de um fenol com estrutura apropriada, como por exemplo o 3-*n*-pentadecilfenol, através da hidrogenólise ou *ipso*-substituição de um derivado adequado, como um sulfonato ou éter *O*-pseudossacarílico (BRIGAS; JOHNSTONE, 1990; HUSSEY; JOHNSTONE; ENTWISTLE, 1982; WANG; CHIBA; TADA, 1992). Coincidentemente, o 3-*n*-pentadecilfenol pode ser obtido a partir da hidrogenação do cardanol, um dos principais constituintes do LCC, (Figura 14) um produto regional abundante no estado do Piauí.

Figura 14 – Análise retrossintética do C₂₁ *n*-alquilbenzeno e semelhança estrutural com a mistura de cardanóis obtida a partir do LCC

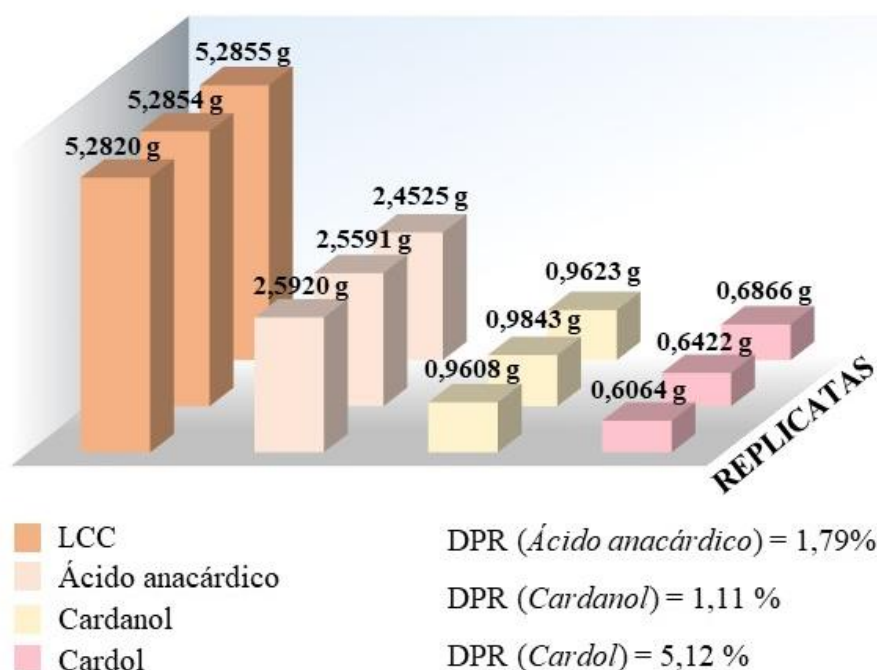


5.1 Extração do LCC e isolamento do ácido anacárdico, cardanol e cardol

O rendimento da extração do LCC, 28%, foi comparável ao de outros trabalhos como o de Yuliana et al. (2012) que obteve 35% de rendimento com um tempo de extração de 30 h. A diferença entre os rendimentos provavelmente está associada ao menor tempo de extração (6 h) empregado nesse trabalho, além da variabilidade na composição e abundância de metabólitos secundários inerente à diferenças genéticas, condições geográficas e ambientais e traços fisiopatológicos (TEIXEIRA et al., 2012; DIAS et al., 2015).

Apesar das modificações realizadas no método sugerido por Paramashivappa et al. (2001) para isolamento dos constituintes do LCC, como um maior tempo de reação, a utilização de uma quantidade maior de ácido clorídrico na recuperação do ácido anacárdico e o uso de ultrassom, o método mostrou-se reprodutível, como pode ser observado na Figura 15.

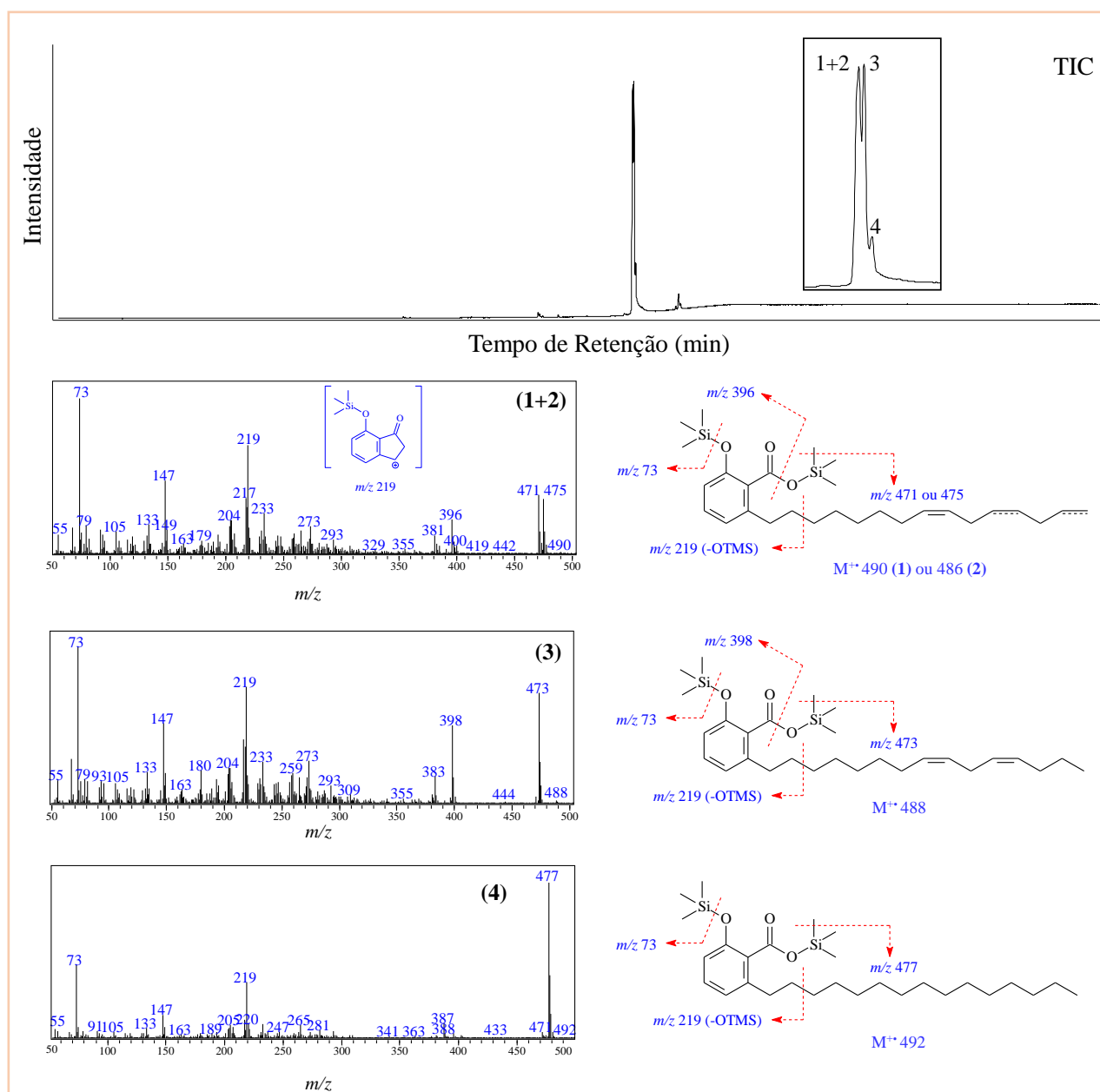
Figura 15 – Replicatas e rendimentos obtidos do isolamento do ácido anacárdico, cardol e cardanol a partir do LCC



Os cromatogramas de íons totais (TIC) e espectros de massas obtidos a partir da análise das misturas de ácidos anacárdicos, cardóis e cardanóis por GC-MS encontram-se nas Figuras 16, 17 e 19. Os espectros de massas dos derivados siliolados de ácidos anacárdicos mostram um perfil de fragmentação semelhante com variação do $[M-15]^+$ de duas unidades de massa, devido a diferença de um grau de insaturação (m/z 471, 473, 475 e 477). Com exceção do ácido tri-insaturado (**2**) foi possível observar todos os íons moleculares: M^{++} 490, relativo ao análogo

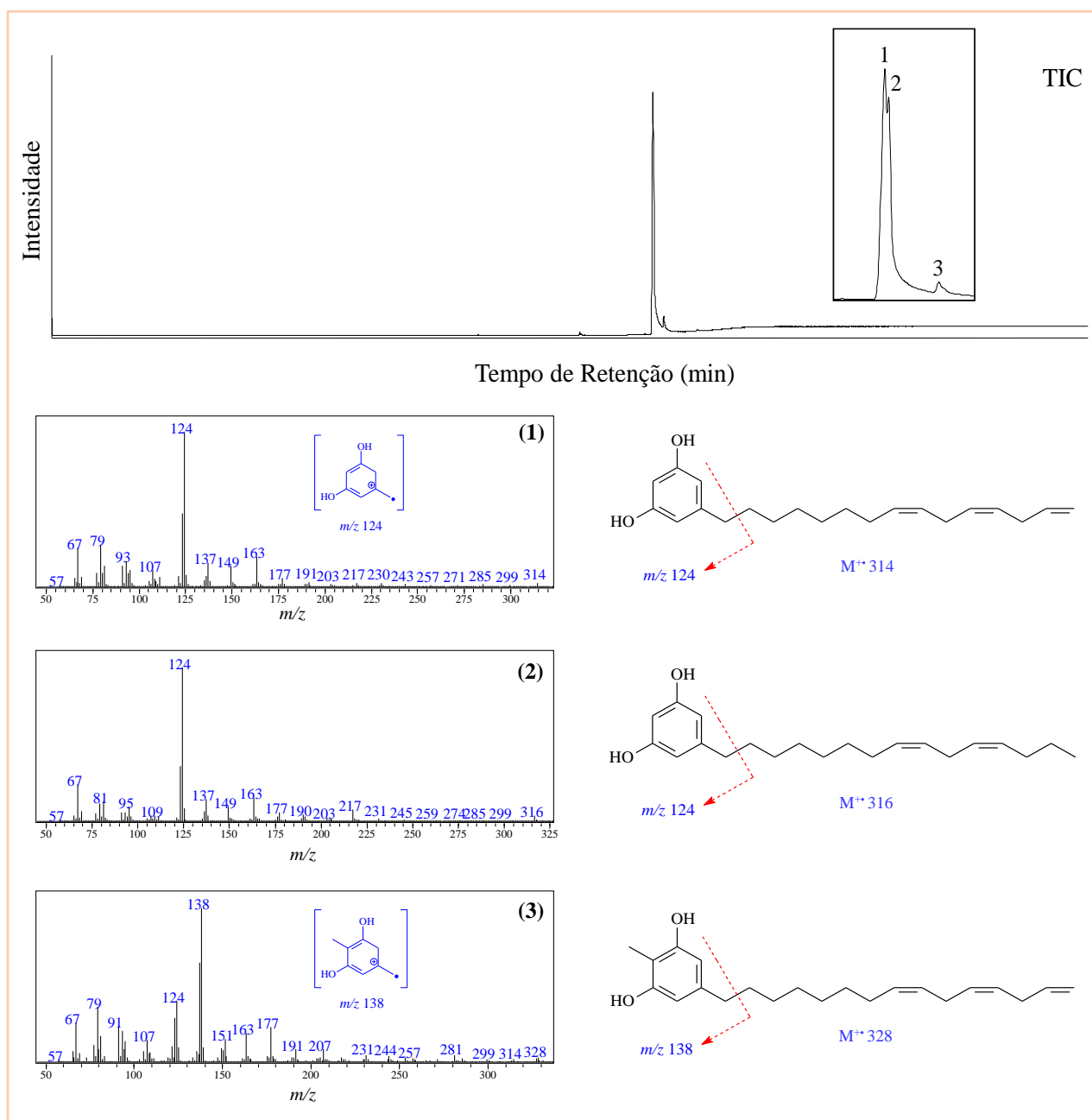
monoeno (**1**); M^+ 488 referente ao análogo dieno (**3**) e M^+ 492, relativo ao análogo saturado (**4**). O fragmento m/z 219 origina-se da perda de parte da cadeia lateral e do grupo (-OTMS) a partir dos íons moleculares; e o fragmento m/z 147 é formado a partir de m/z 219 através da perda do grupo trimetilsilil (TMS). A presença do íon fragmento m/z 73, relativa à perda do grupo (-TMS), é característica de derivados sililados (SCHUMMER et al., 2009; SINHA et al., 2004; DIZDAROGLU, 1985). Devido à descarboxilação do ácido anacárdico a temperaturas maiores que 170 °C (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009), foi necessária derivatização prévia à análise.

Figura 16 – Cromatograma de íons totais (TIC) e espectros de massas (EI-MS, 70 eV) da mistura de ácidos anacárdicos



Os espectros de massas obtidos para os cardóis (Figura 17) análogos mostram a presença de um fragmento com m/z 124, originado através de um rearranjo de McLafferty a partir do íon molecular. A presença dos íons moleculares M^+ 314 (1) e 316 (2) indicam a presença dos análogos tri- e di-insaturados respectivamente. Um pequeno pico cromatográfico (3) indica a presença de 2-metil-cardol (M^+ 328 e fragmento base m/z 138 formado a partir de um rearranjo de McLafferty), constituinte minoritário do LCC (RODRIGUES et al., 2006; TYMAN, 1976; TYMAN; KIONG, 1978).

Figura 17 – Cromatograma de íons totais e espectros de massas (EI-MS, 70 eV) da mistura de cardóis



5.2 Caracterização do cardanol

O cardanol utilizado como material de partida foi obtido a partir do LCC como uma mistura de cardanóis (monoeno, dieno, trieno e saturado) com contribuição predominante (94%) dos homólogos com cadeia lateral C_{15} e uma pequena contribuição (5%) do homólogo com cadeia lateral C_{17} . O cromatograma de íons totais obtido a partir da análise da mistura de cardanóis por GC-MS mostrou a presença de homólogos com cadeia lateral com 13 (M^{++} 276, **(1)**), 15 e 17 (M^{++} 330, **(6)**) átomos de carbono, já observados por Tyman e Jacobs (1971) e por Gellerman e Schlenk (1968). Os espectros de massas obtidos para a mistura de cardanóis (Figura 19) mostraram os íons moleculares dos análogos monoeno (M^{++} 302, **(2)**) e trieno (M^{++} 298, **(3)**), que coeluem em um pico cromatográfico, como o observado para a mistura de ácidos anacárdicos; e M^{++} 300 e 304 referente aos análogos dieno **(4)** e saturado **(5)**, respectivamente. O fragmento base para todos os espectros de massas apresenta m/z 108 decorrente de um rearranjo de McLafferty a partir do íon molecular.

O espectro de massas de alta resolução da mistura de cardanóis (Figura 18) exibiu íons moleculares desprotonados $[M-H]^-$ com m/z 297,2270 (trieno, erro = 5,2 mDa, calculado para m/z 297,2218); m/z 299,2392 (dieno, erro = 1,7 mDa, calculado para m/z 299, 2375); m/z 301,2540 (monoeno, erro = 0,9 mDa, calculado para m/z 301,2531) e m/z 303,2593 (saturado, erro = 9,5 mDa, calculado para m/z 303,2688).

Figura 18 – Espectro de massas de alta resolução [ESI(-)-HRMS] da mistura de cardanóis

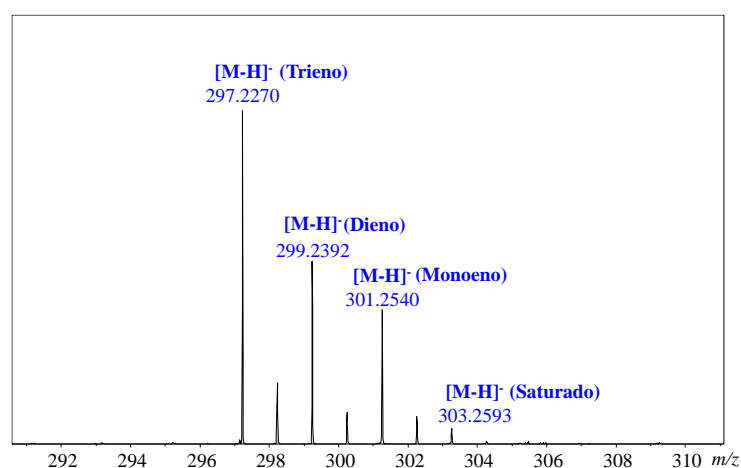
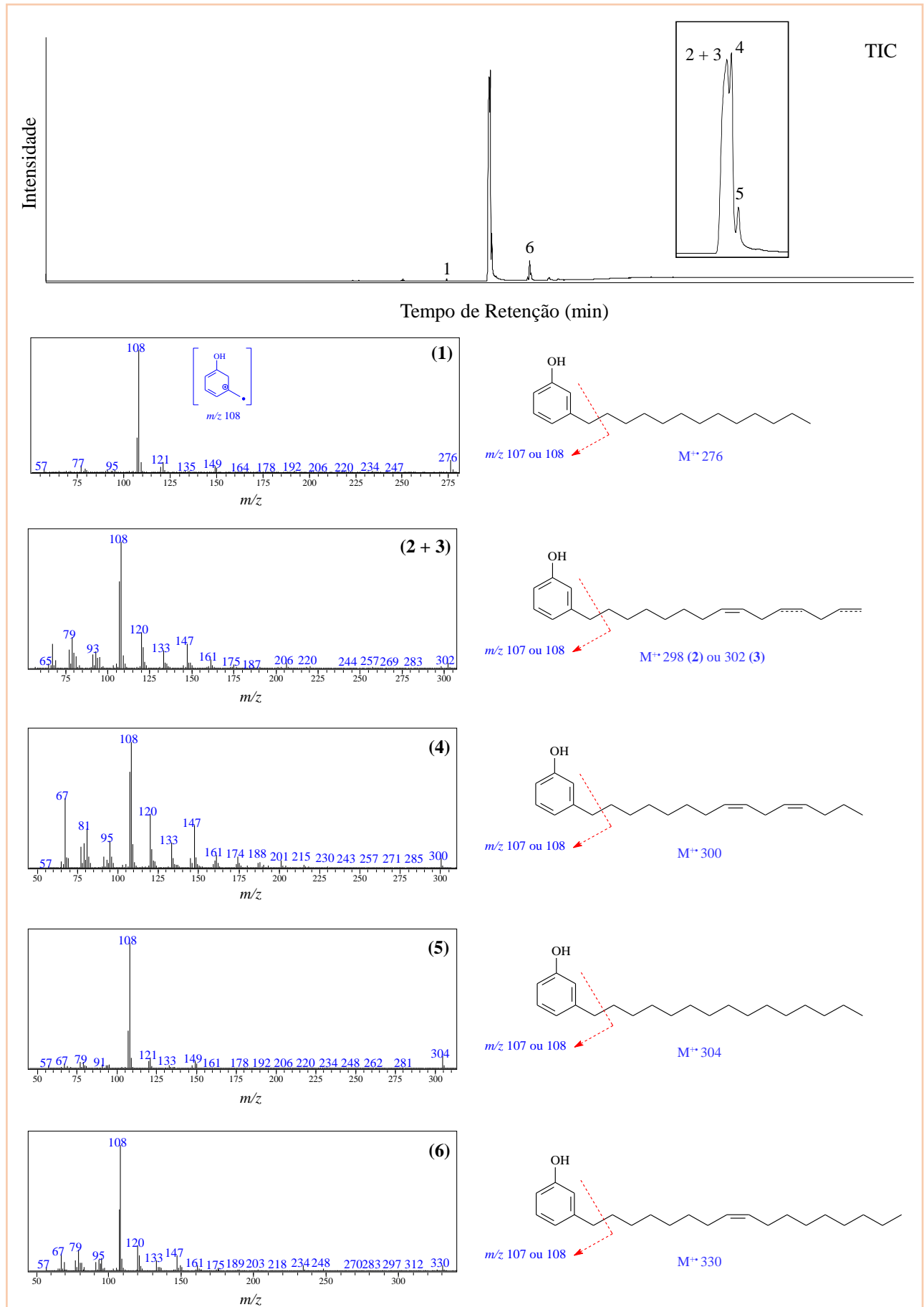
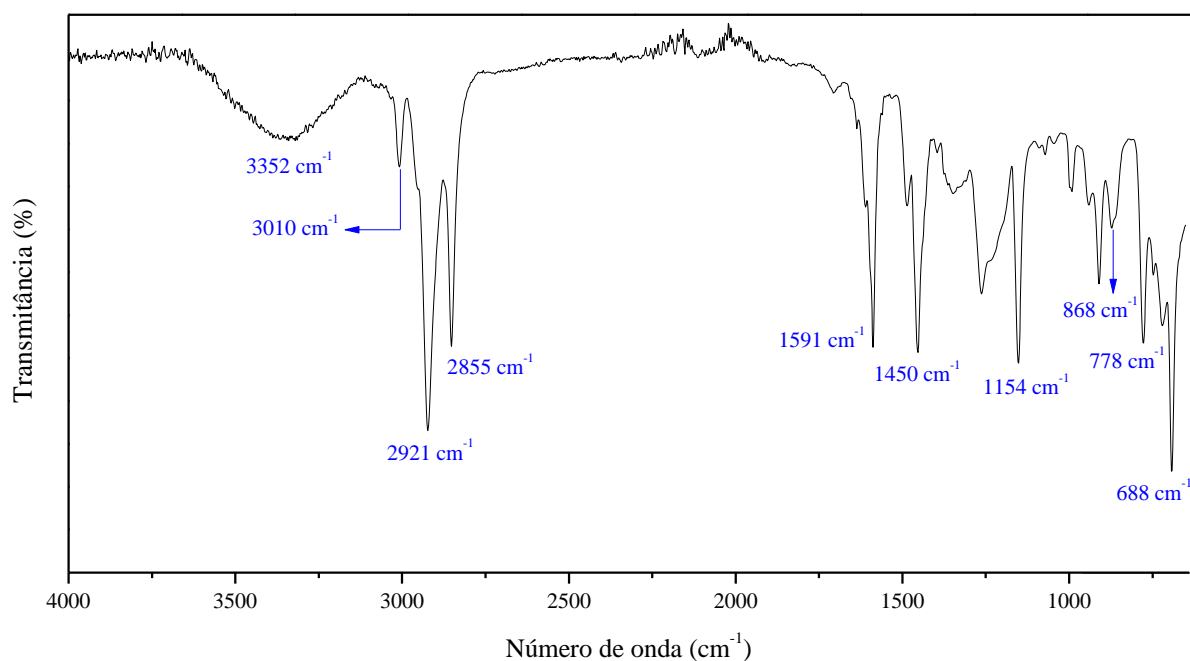


Figura 19 – TIC e espectros de massas (EI-MS, 70 eV) da mistura de cardanóis



O espectro na região do infravermelho da mistura de cardanóis (Figura 20) mostra uma banda em 3352 cm^{-1} relativa ao estiramento O-H da hidroxila fenólica. Uma banda de estiramento $Csp^2\text{-H}$ em 3010 cm^{-1} ; bandas em 2921 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} associadas ao estiramento $Csp^3\text{-H}$ dos hidrogênios metilênicos da cadeia lateral. As bandas de estiramento $C=C$ ocorrem entre 1591 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} . Uma banda intensa em 1154 cm^{-1} decorre do estiramento da ligação C-O (LOPES; FASCIO, 2004; THIRUKUMARAN et al., 2014).

Figura 20 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) da mistura de cardanóis



Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C estão representados nas Figura 21 e Figura 22, respectivamente. O duplo duplete de triplete em $\delta 5,82$ ($J_{cb} = 17,1\text{ Hz}$; $J_{ca} = 10,1\text{ Hz}$) atribui-se ao hidrogênio metínico (H-20c) e o multipeto em $\delta 5,38$ aos hidrogênios metínicos (H-18, H-17, H-15 e H-14). Os dupletos de quarteto em $\delta 5,05$ (H-21b, $J_{bc} = 17,1\text{ Hz}$; $J_{ba} = 1,8\text{ Hz}$) e em $\delta 4,99$ (H-21a, $J_{ac} = 10,1\text{ Hz}$; $J_{ab} = 1,8\text{ Hz}$) originam-se dos hidrogênios metilênicos da ligação dupla terminal e os multipletos em $\delta 2,04$ e $2,81$ são relativos aos hidrogênios alílicos (H-13) e duplamente alílicos (H-16/H-19). Os hidrogênios aromáticos originam um triplete (H-5, $J = 7,3\text{ Hz}$), um duplete largo (H-4, $J = 7,9\text{ Hz}$), um simpleto largo (H-2) e um duplete largo (H-6, $J = 7,2\text{ Hz}$) entre $\delta 6,5$ e $7,2$. No espectro de RMN de ^{13}C , os sinais entre $\delta 110$ e 135 originam-se dos carbonos das ligações duplas da cadeia lateral e do núcleo aromático (à exceção de C-1 em $\delta 155,3$ e de C-3 em $\delta 144,9$). Esses dados são semelhantes aos obtidos por Chen et al. (2015), para uma mistura de cardanóis utilizada como material de partida na síntese de plastificantes, e por Thirukumaran et al. (2014) para o análogo dieno do cardanol durante um estudo sobre a síntese de novas benzoxazinas para aplicações em biocompósitos.

Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) da mistura de cardanóis

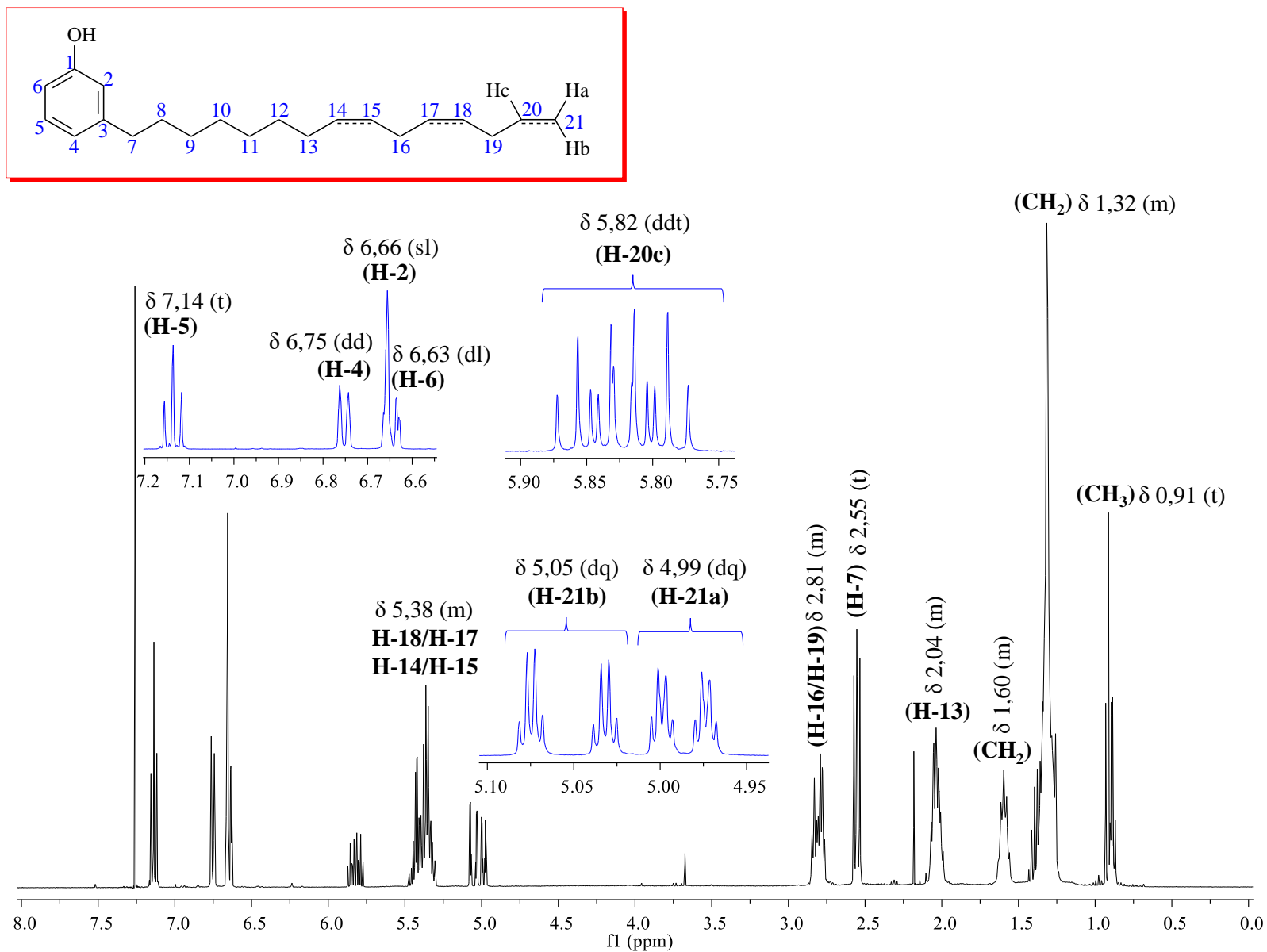
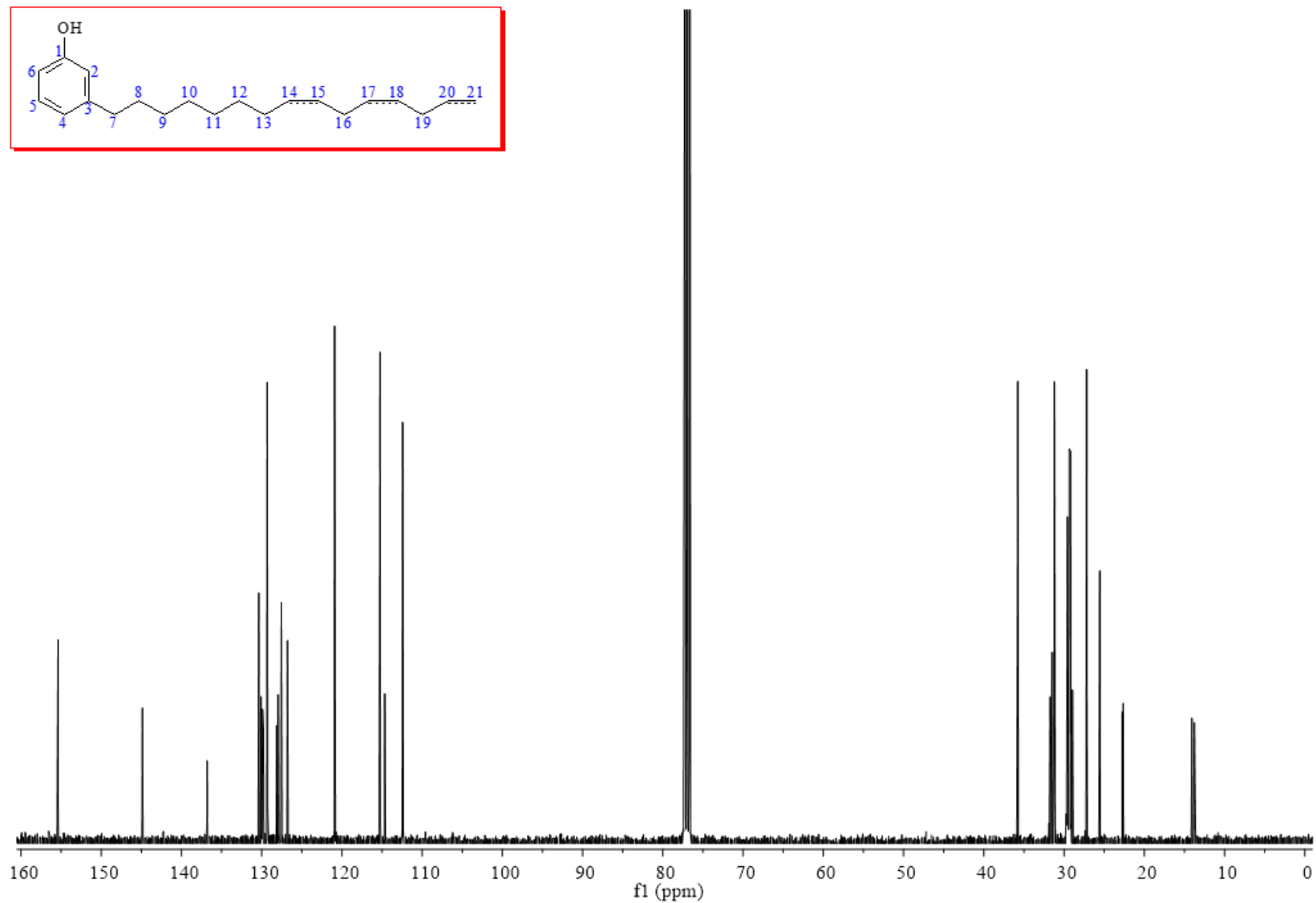


Figura 22 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) da mistura de cardanóis

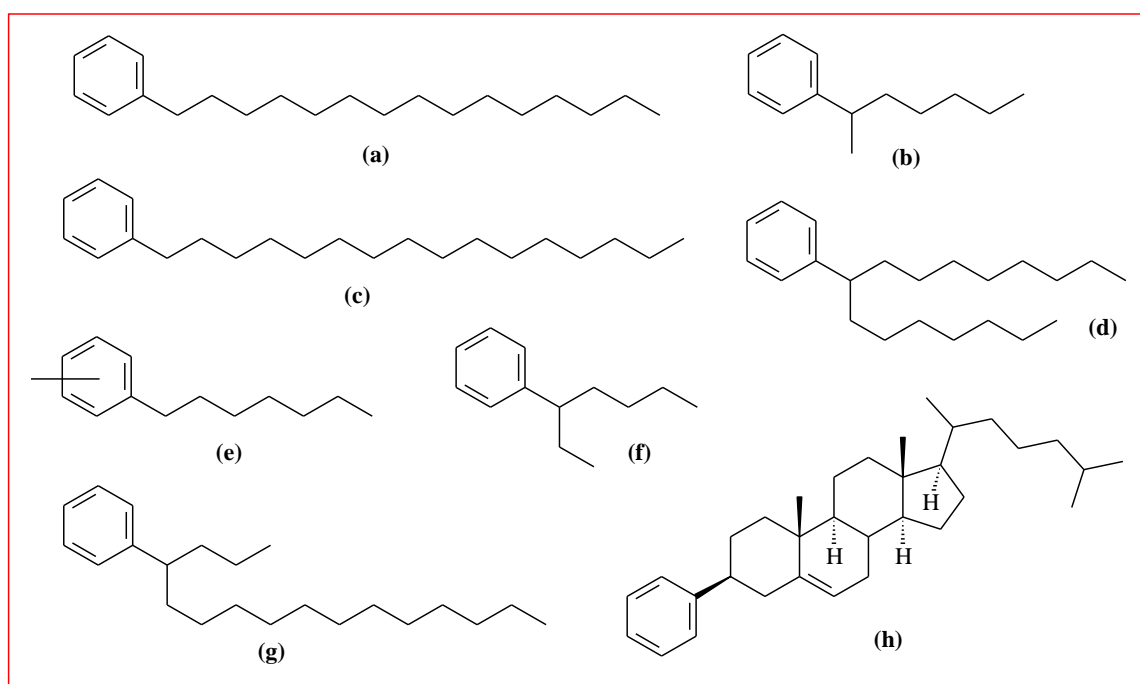


5.3 Síntese do padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno a partir da mistura de cardanóis

A importância da classe de *n*-alquilbenzenos, inexplorada em óleos brasileiros, o custo elevado dos padrões comerciais, a oportunidade de se utilizar material regional na obtenção de um padrão autêntico de C₂₁ *n*-alquilbenzeno e com ele a identificação inequívoca da série nas amostras de óleos brasileiros estudadas, foram fatores primordiais para incentivar a síntese desse indicador geoquímico.

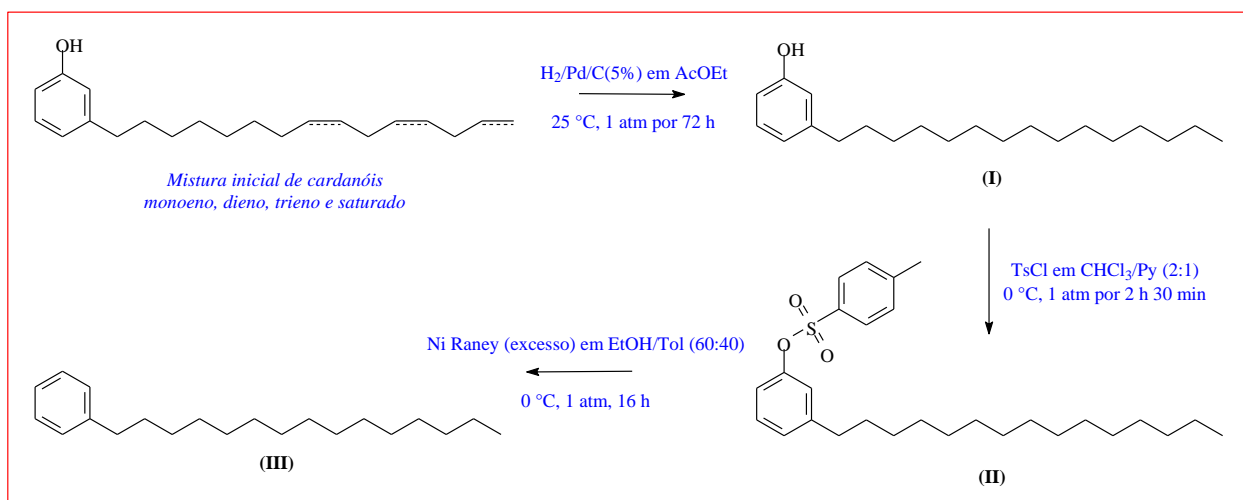
Existem poucos relatos na literatura sobre a síntese de *n*-alquilbenzenos. Dong, Vorkink e Lee (1993) obtiveram seis padrões de *n*-dodecilxilenos a partir de uma reação de Wurtz entre 1-bromododecano e vários brometos de arila (5-bromo-*m*-xileno, 2-bromo-*p*-xileno, 4-bromo-*m*-xileno, 4-bromo-*o*-xileno, 2-bromo-*m*-xileno e 3-bromo-*o*-xileno) e os utilizaram na identificação desses constituintes em amostras de carvão da Bacia de San Juan, Novo México. Alguns outros estudos como os de Rigby, Gilbert e Smith (1986) e Sieskind e Albrecht (1993) utilizam montmorillonita e /ou kaolinita como catalisadores para substituição eletrofílica aromática de álcoois e ácidos graxos em núcleos aromáticos, e mostram a obtenção, dentre outros derivados sintéticos, de *n*-alquilbenzenos (a) e (c) e de *n*-alquiltoluenos (e) (Figura 23). No entanto, esses produtos foram obtidos com baixos rendimentos e/ou como misturas complexas de hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, algumas vezes foram empregadas elevadas temperaturas (270 °C) e um longo tempo de reação (até 4 semanas).

Figura 23 – Estruturas de alguns constituintes das misturas de hidrocarbonetos aromáticos obtidos por Rigby, Gilbert e Smith (1986) e Sieskind e Albrecht (1993)



Nesse trabalho, todas as reações utilizadas nas etapas de síntese são reações clássicas e que conduzem a bons rendimentos e intermediários e produtos de elevada pureza. O padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno foi obtido com rendimento global de 84% (Esquema 1). A síntese de padrões como esse é relevante no processo de identificação de compostos minoritários e que são suscetíveis à coeluição com outros constituintes de maior abundância, como é o caso das séries de *n*-alquilaromáticos presentes nas amostras de óleos SEAL1 e SEAL2.

Esquema 1 – Rota de síntese utilizada para a obtenção do padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno



A hidrogenação de constituintes do LCC é bem descrita na literatura (LOMONACO et al. 2009; CHANDREGOWDA; KUSH; REDDY, 2009; MAIA et al., 2012), as ligações duplas alifáticas não apresentam nenhum impedimento que dificulte a reação e o uso de reatores pode reduzir drasticamente o tempo necessário à hidrogenação (2 h, CHANDREGOWDA; KUSH; REDDY, 2009). Nenhuma dificuldade foi encontrada na obtenção do derivado tosilado, a metodologia utilizada foi proposta por (KABALKA et al., 1986), mas a reação clássica, empregando apenas piridina como solvente também conduz a bons rendimentos. A remoção da hidroxila fenólica tosilada foi inicialmente tentada empregando-se a metodologia proposta por (WANG; CHIBA; TADA, 1992), um tipo de substituição nucleofílica aromática catalisada por níquel zero, no entanto, apenas traços de produto foram obtidos, sendo necessário inclusive o monitoramento do íon *m/z* 92 para verificar a ocorrência de reação. A remoção do grupo -OTs foi conseguida por hidrogenólise com Níquel de Raney® em atmosfera de hidrogênio, conforme proposto por Kenner e Murray (1949), com rendimento quantitativo. Todas as alterações estruturais foram consoantes com os dados espectrométricos obtidos como pode ser observado a partir das caracterizações dos intermediários (I) e (II) e produto (III).

5.3.1 *n*-pentadecilfenol (I)

O intermediário (I) apresentou ponto de fusão de 49,5 – 50,5 °C, semelhante ao observado por Lomonaco et al. (2009), 51,5 – 52,0 °C. O espectro de massas do intermediário (I) apresentou íon molecular com m/z 304 concordante com fórmula molecular $C_{21}H_{36}O$ e pico base com m/z 108 (McLafferty, Figura 24). O espectro de massas de alta resolução (Figura 25) apresentou íon molecular desprotonado com m/z 303,2833, em acordo com a fórmula $C_{21}H_{35}O$, $[M-H]^-$. Ambos os dados mostram a conversão dos análogos insaturados ao análogo com cadeia lateral saturada.

Figura 24 – Formação do fragmento com m/z 108 a partir do cardanol (M^+ 304)

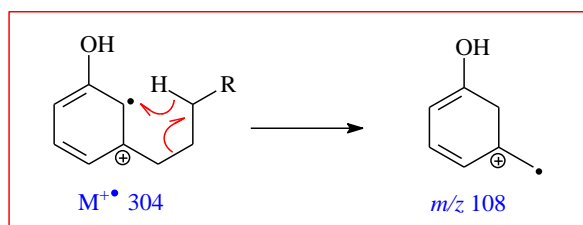
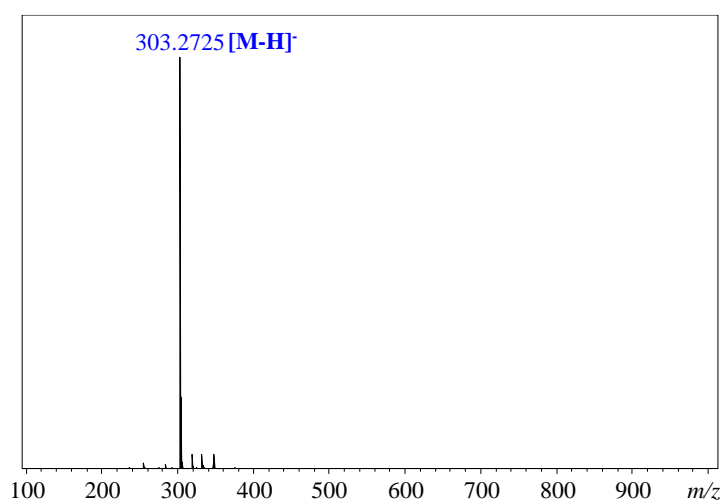
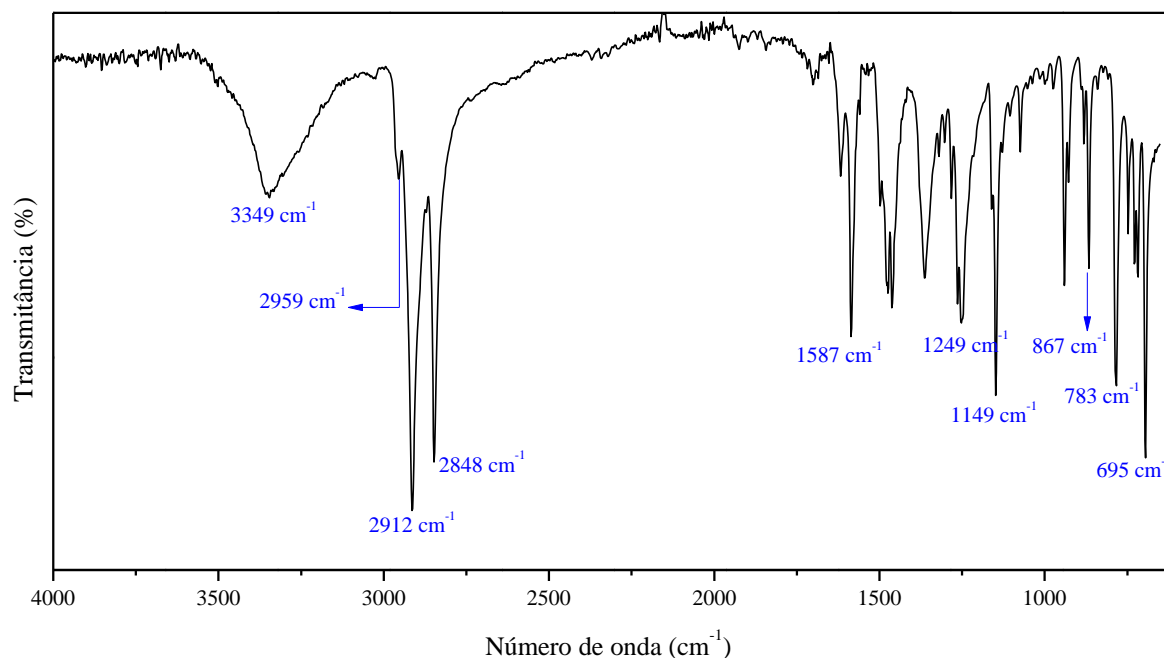


Figura 25 – Espectro de massas de alta resolução [ESI(-)HRMS] do intermediário (I)



O espectro na região do infravermelho (Figura 26) apresentou bandas de estiramento em 3349 cm^{-1} (O-H); 2912 e 2848 cm^{-1} ($C_{sp^3}\text{-H}$); 1587 e 1467 cm^{-1} (C=C, aromático); 1249 cm^{-1} (C-C-O, estiramento assimétrico); 1149 cm^{-1} (C-O) e bandas de deformação angular em 867 , 783 , 695 cm^{-1} ($C_{sp^2}\text{-H}$) típicas de metassubstituição. Devido às várias absorções na região de 1600 a 1400 cm^{-1} e de 1000 a 650 cm^{-1} , tanto antes, como depois da hidrogenação, é difícil notar a ausência das bandas de estiramento C=C ou de deformação angular $C_{sp^2}\text{-H}$ alifáticas. Talvez a principal evidência de reação seja o desaparecimento da banda em 3010 cm^{-1} , provavelmente associada ao estiramento $C_{sp^2}\text{-H}$ das ligações duplas da cadeia lateral (LOPES; FASCIO, 2004; POLJANŠEK; KRAJNC, 2005; THIRUKUMARAN et al., 2014).

Figura 26 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) do intermediário (I)



O espectro de RMN de ^1H do *n*-pentadecilfenol (Figura 27) apresentou tripleto em δ 0,88 com integração relativa a 3H, atribuídos aos hidrogênios metílicos (H-21). Um simpleto largo em δ 1,26 (18H) e um multipeto em δ 1,3 (6H) referente aos hidrogênios metilênicos (H-12 a H-20) e (H-9 a H-11), respectivamente. O quinteto em δ 1,58 (2H) atribui-se aos hidrogênios (H-8) e o tripleto em δ 2,52 (2H) aos hidrogênios benzílicos (H-7). O dupeto largo em δ 6,63 (1H, $J = 7,7$ Hz) e o dupeto de dupeto em δ 6,75 (1H, $J = 7,6$ e 1,5 Hz) são atribuídos aos hidrogênios aromáticos (H-6) e (H-4), nessa ordem. O simpleto largo em δ 6,66 (1H) é referente ao hidrogênio (H-2) e o tripleto em δ 7,14 (1H, $J = 7,6$ Hz) ao hidrogênio (H-5). A ausência de sinais relacionados a hidrogênios alílicos e olefínicos é uma evidência da hidrogenação efetiva da mistura de cardanóis (ATTANASI et al., 2006; PARAMASHIVAPPA et al., 2003; LOMONACO et al., 2009).

O espectro de RMN de ^{13}C do intermediário (I), Figura 28, apresentou sinais entre δ 14,3 – δ 36,0 atribuídos a cadeia lateral saturada do intermediário (I). Os carbonos aromáticos foram assinalados a partir dos valores calculados através da regra de aditividades (ver Anexo B, pág. 150), da proximidade desses valores com os experimentais e em comparação com dados da literatura (ATTANASI et al., 2006; MAIA et al., 2012). Dessa maneira os sinais em δ 112,6 ($\delta_{\text{calc.}}$ 113,2), 115,4 ($\delta_{\text{calc.}}$ 115,3), 121,1 ($\delta_{\text{calc.}}$ 120,7), 129,5 ($\delta_{\text{calc.}}$ 130,1), 145,1 ($\delta_{\text{calc.}}$ 141,8) e 155,6 ($\delta_{\text{calc.}}$ 157,3) foram atribuídos aos carbonos C-6, C-2, C-4, C-5, C-3 e C-1, respectivamente. Como o esperado, não foram observados sinais relativos a carbonos olefínicos e foi constatada a presença de novos sinais de carbonos saturados na região de δ 20 a 40.

Figura 27 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do intermediário (I)

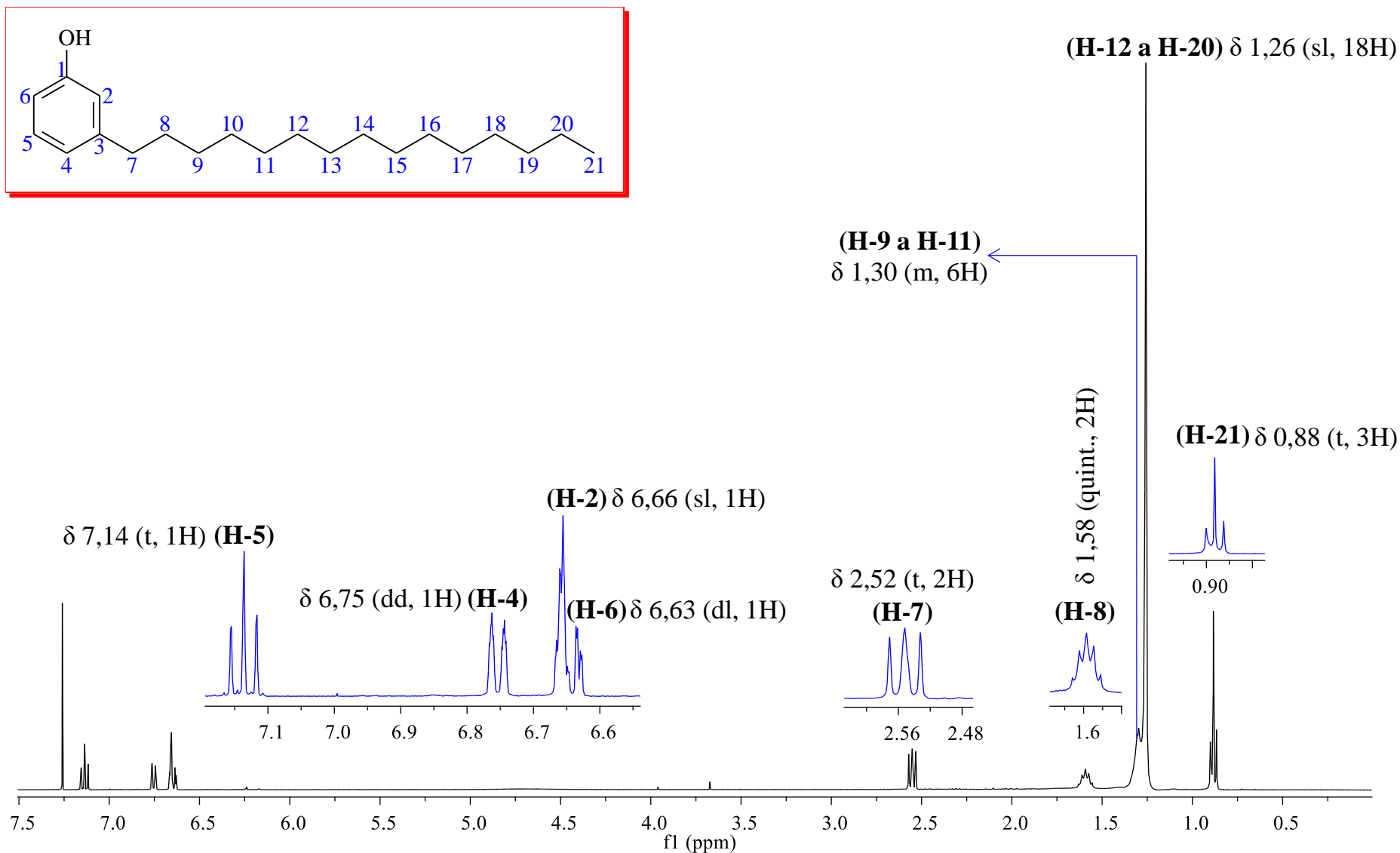
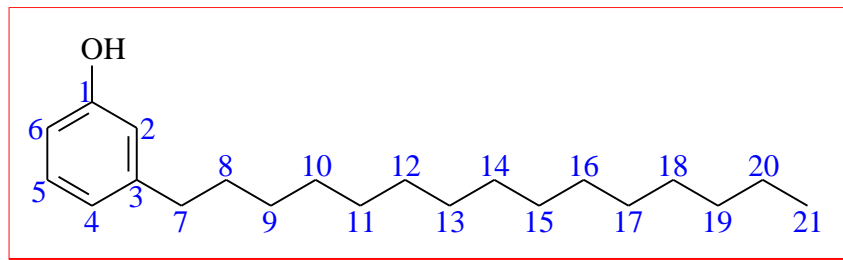
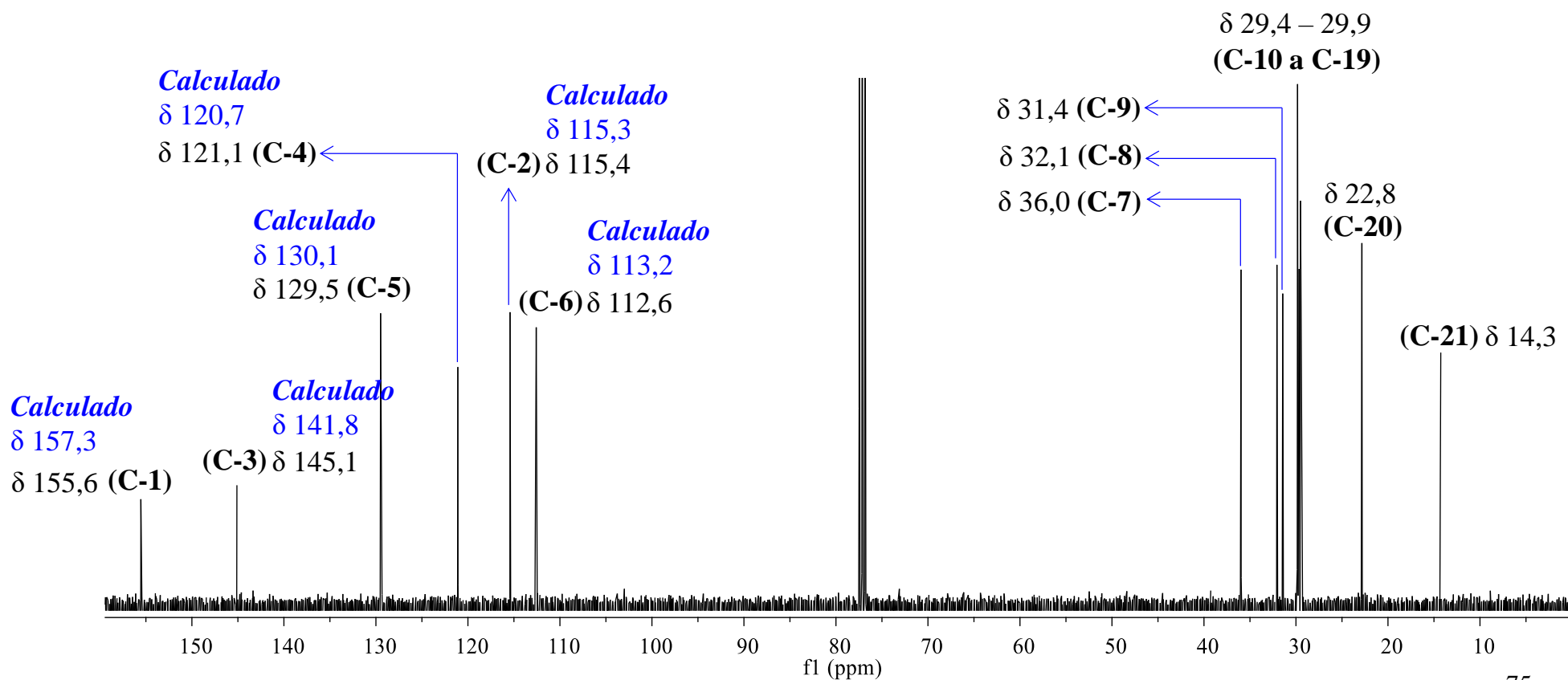


Figura 28 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do intermediário (I)

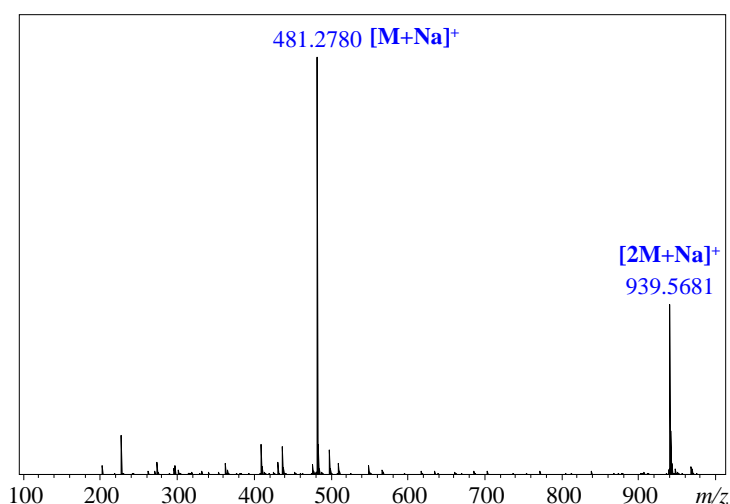
$$\delta C_{n(\text{calc.})} = 128,5 + a + o + m + p$$



5.3.2 3-*n*-pentadecilfenil 4-metilbenzenossulfonato (II)

O intermediário (II) apresentou ponto de fusão de 40,6 – 41,8 °C, não foram encontrados trabalhos em que houvesse sido preparado o derivado tosila do cardanol para comparação da faixa de ponto de fusão. O espectro de massas do intermediário (II), Figura 30A, foi adquirido com energia de ionização de 15 eV para melhoramento do espectro. Nessa condição o sinal relativo ao íon molecular (M^{+} 458, $C_{28}H_{42}O_3S$) é também o pico base do espectro. Os fragmentos com m/z 155 e m/z 303 atribuem-se ao grupo tosila (-Ts) e à perda do grupo tosila a partir do íon molecular, respectivamente (Figura 30B). O fragmento com m/z 262 é originado através de um rearranjo de McLafferty a partir do íon molecular (Figura 30C). A perda do grupo (-Ts) a partir do fragmento m/z 262 gera o íon com m/z 107, Figura 30D. O fragmento com m/z 394 representa a perda de SO_2 a partir do íon molecular, e pode ser explicada conforme o esquematizado na Figura 30E. O espectro de massas de alta resolução (Figura 29) apresentou íon molecular cationizado com m/z 481,2780, em acordo com a fórmula molecular $C_{28}H_{42}O_3SNa$, $[M+Na]^+$. Esses dados mostram a conversão do cardanol hidrogenado no derivado sulfonato.

Figura 29 – Espectro de massas de alta resolução [ESI(+)]HRMS do intermediário (II)



O espectro na região do infravermelho (Figura 31) mostrou a ausência da banda de estiramento O-H em 3349 cm^{-1} , evidenciando a substituição do hidrogênio fenólico pelo grupo tosila. As bandas em 1375 cm^{-1} (assimétrico) e 1177 cm^{-1} (simétrico), são atribuídas ao estiramento S=O. As absorções em 800 e 940 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento S-O, no entanto uma das duas bandas que se sobrepõe parcialmente em 800 cm^{-1} , provavelmente decorre da deformação C-H fora do plano do anel aromático parassubstituído do grupo tosila. Uma absorção característica de parassubstituição também pode ser observada na região das

harmônicas, entre 2000 – 1667 cm^{-1} . Algumas bandas indicando o padrão de substituição *meta* do cardanol também podem ser observadas abaixo de 800 cm^{-1} (LOPES; FASCIO, 2004; XU; XIA, 2004).

Figura 30 – Espectro de massas (EI-MS, 15 eV) e proposta de fragmentação para o intermediário (II)

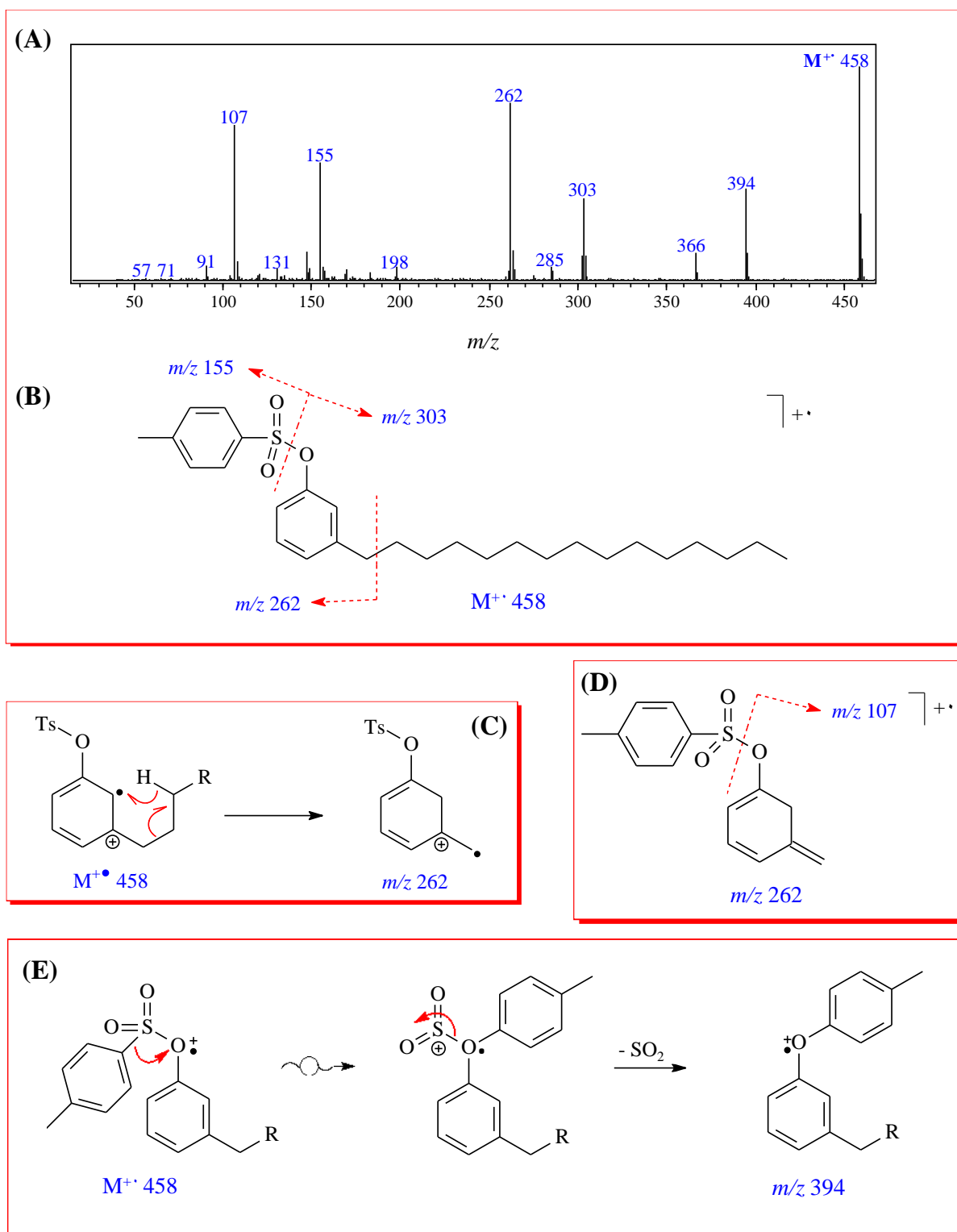
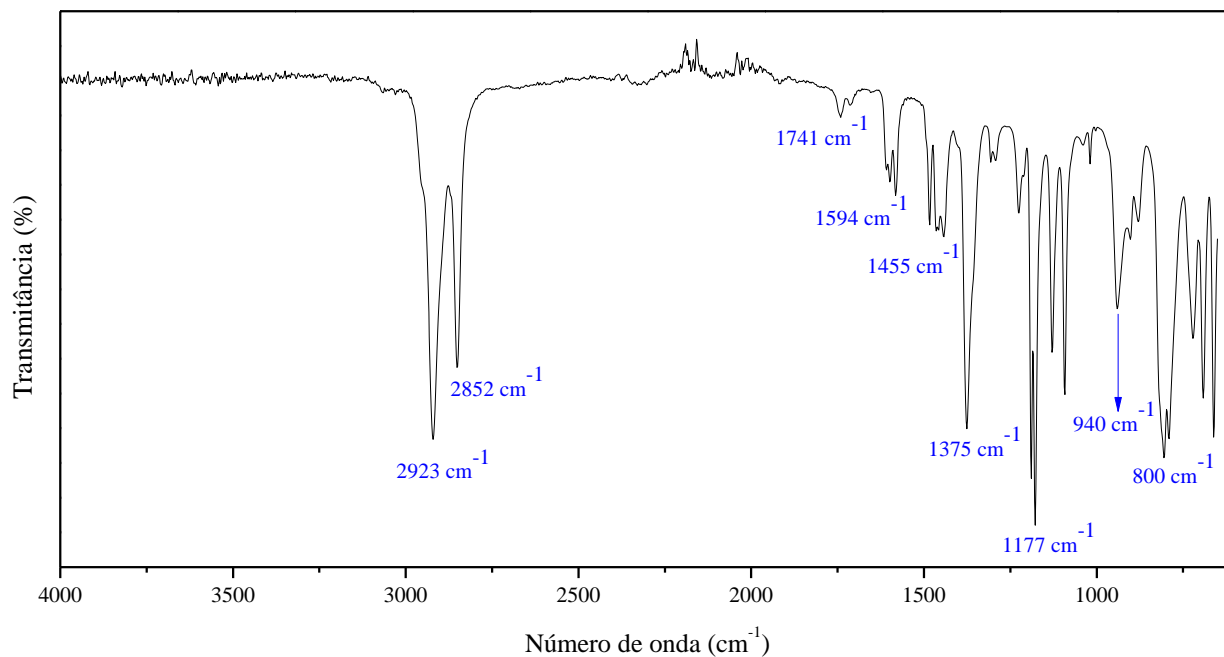


Figura 31 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) do intermediário (II)



O espectro de RMN de ¹H do intermediário (II), Figura 32, mostrou um simpleto em δ 2,44 (3H), atribuído aos hidrogênios metílicos do grupo *p*-toluenossulfonato. Os dupletos em δ 7,30 (2H, $J = 8,0$ Hz) e em δ 7,70 (2H, $J = 8,3$ Hz), são relativos aos hidrogênios (H-3'/H-5') e (H-2'/H-6'), respectivamente, sendo característicos de núcleos aromáticos parassubstituídos (KABALKA et al., 1986; XU; XIA, 2004). Não houveram alterações expressivas nos deslocamentos dos demais sinais de hidrogênios (LOMONACO et al., 2009; MAIA et al., 2012).

O espectro de RMN de ¹³C do intermediário (II), Figura 33, mostrou o aparecimento de um sinal em δ 21,9 atribuído ao carbono (C-7') e sinais em δ 128,8 (C-2'/C-6'), 129,9 (C-3'/C-5'), 132,8 (C-1') e em 145,9 (C-4') atribuídos aos carbonos aromáticos do grupo tosila (KABALKA et al., 1986). Não houveram grandes alterações nos deslocamentos químicos dos sinais referentes aos carbonos da cadeia lateral (ATTANASI et al., 2006; MAIA et al., 2012).

Figura 32 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do intermediário (II)

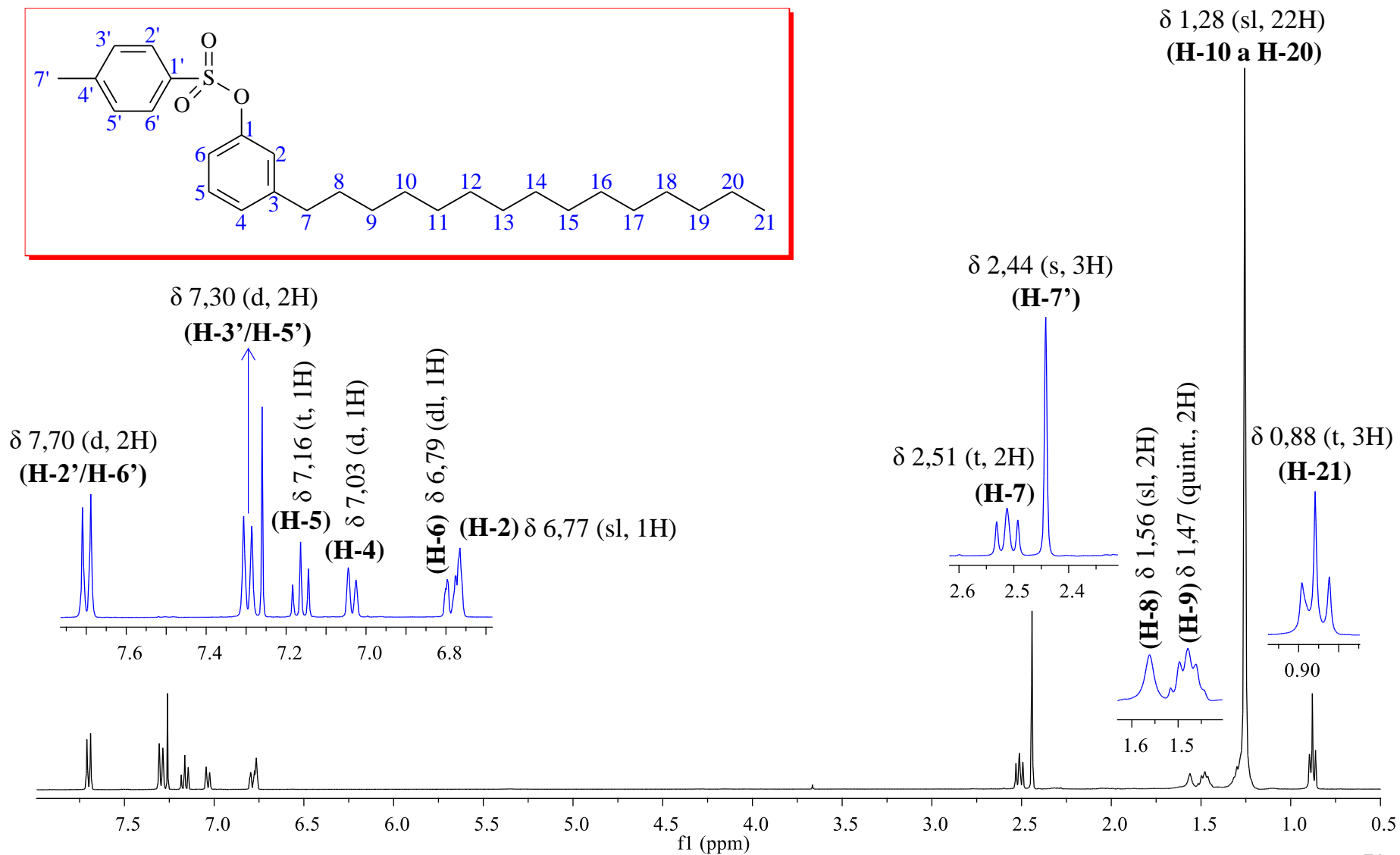
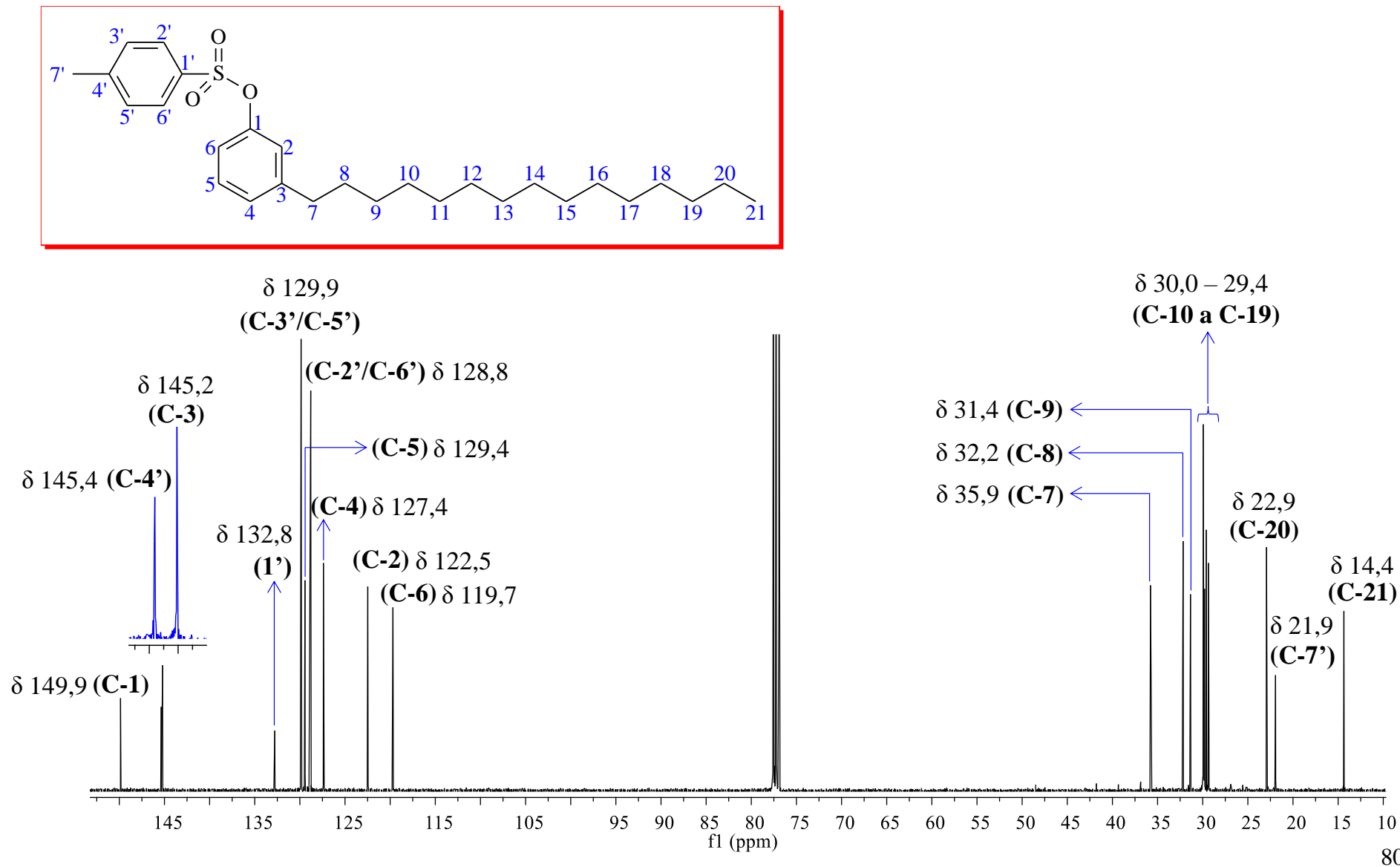
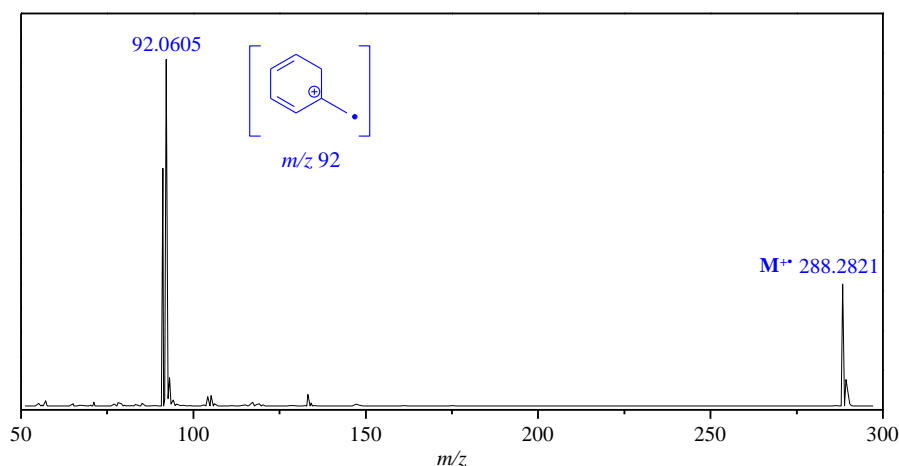


Figura 33 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do intermediário (II)

5.3.3 *n*-pentadecilbenzeno (III)

O produto (III) obtido apresentou espectro de massas de alta resolução, Figura 34, com íon molecular com m/z 208,2821 concordante com a fórmula molecular $C_{21}H_{36}$. O pico base do espectro, com m/z 92,0605 é referente ao íon fragmento formado através de um rearranjo de McLafferty a partir do íon molecular.

Figura 34 – Espectro de massas de alta resolução (TOFMS, 70 eV) do produto (III)



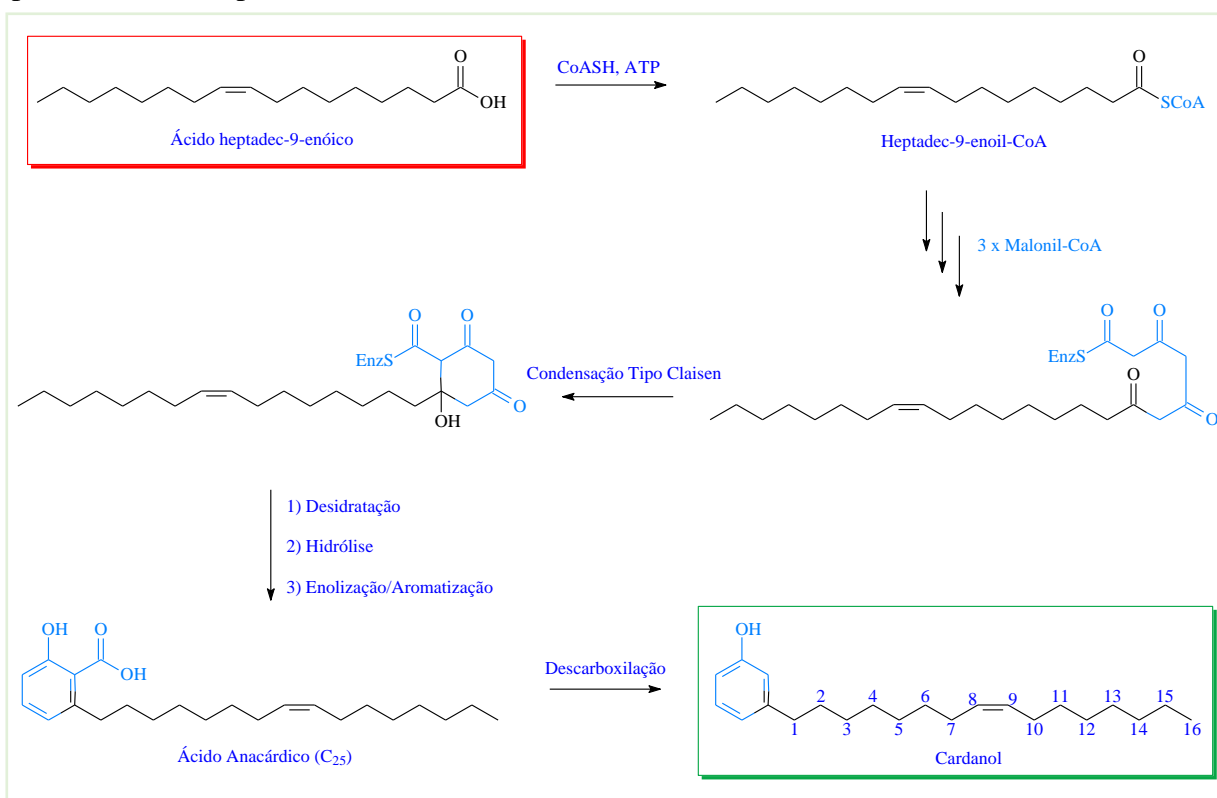
Curiosamente, o experimento de SRM (Figura 36, pág. 83) com o padrão de C_{21} *n*-alquilbenzeno mostrou a presença de homólogos não apenas com cadeia lateral C_{13} e C_{17} , como o esperado, mas inclusive de *n*-alquilbenzenos com cadeia lateral par ϕ - C_{11} a ϕ - C_{19} , o que sugere a presença de homólogos pares na mistura de cardanóis usada como material de partida. Provavelmente a baixa abundância e o uso de técnicas cromatográficas menos avançadas, associados ao grau de instauração da cadeia lateral, que deve diminuir a abundância dos homólogos pares, tenham dificultado a identificação da série até agora, uma vez que não foram encontrados relatos de derivados do LCC com cadeia lateral par na literatura.

Biossinteticamente, a explicação para a ocorrência de homólogos do cardanol com cadeia lateral par pode estar no ácido graxo iniciador da rota utilizada por *A. occidentale*. Na biossíntese dos análogos monoeno, dieno e trieno do cardanol com cadeia lateral C_{15} , o mais abundante na espécie, os ácidos graxos precursores devem ser o hexadec-9-enóico, hexadec-9,12-dienóico e hexadec-9,12,15-trienóico, respectivamente (DEWICK, 2009). A explicação para os homólogos de cadeia lateral par identificados através do experimento de SRM com o padrão de C_{21} *n*-alquilbenzeno, deve, portanto, estar relacionada a ácidos graxos precursores com número ímpar de átomos de carbono: C_{13} , C_{15} , C_{17} e C_{19} .

Na Figura 35, que esquematiza uma proposta biossintética para a formação do análogo monoeno do cardanol a partir do ácido heptadec-9-enoico (C_{17}), é possível observar como ácidos graxos com número ímpar de átomos de carbono podem gerar homólogos do cardanol

com cadeia lateral par. Durante a biossíntese, o carbono da ligação tioéster do heptadec-9-enoil-CoA é incorporado ao núcleo aromático, dessa maneira, os dezesseis átomos de carbono restantes tornam-se parte da cadeia lateral. De modo geral, a ocorrência restrita de ácidos graxos ímpares em plantas (DEWICK, 2009; DIEDRICH; HENSCHERL, 1990) explica a baixa abundância de homólogos de cadeia lateral pare na mistura de cardanóis utilizada como material de partida para a síntese do C₂₁ *n*-alquilbenzeno.

Figura 35 – Rota biossintética proposta para a formação de cardanol com cadeia lateral C₁₆ a partir do ácido heptadec-9-enoico



É possível que o processo de hidrogenação, que converte a mistura de cardanóis insaturados no análogo saturado tenha exercido um papel fundamental na identificação e que não apenas a mistura de cardanóis como também a de ácidos anacárdicos e cardóis apresentem a mesma série. Este é o primeiro relato da identificação de uma série de cardanóis com cadeia lateral par no LCC.

O espectro da região do infravermelho (Figura 37), apresentou bandas em 2920 e 2853 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\text{Csp}^3\text{-H}$ e bandas em 1494 e 1458 cm^{-1} , decorrentes dos estiramentos C=C (aromáticos). As absorções em 747 e 698 cm^{-1} são características de monossustituição. O desaparecimento das bandas de estiramento C-O (1189 cm^{-1}) S=O (1375 e 1177 cm^{-1}) e S-O (800 e 940 cm^{-1}) e de deformação $\text{Csp}^2\text{-H}$ fora do plano entre 650 e 100 cm^{-1} , são também evidências da formação do produto (LOPES; FASCIO, 2004).

Figura 36 – Cromatogramas SRM $M^{+} \rightarrow 92$ utilizados para a identificação da série de n -alquilbenzenos presente no padrão sintetizado (ver Apêndice D, pág. 142)

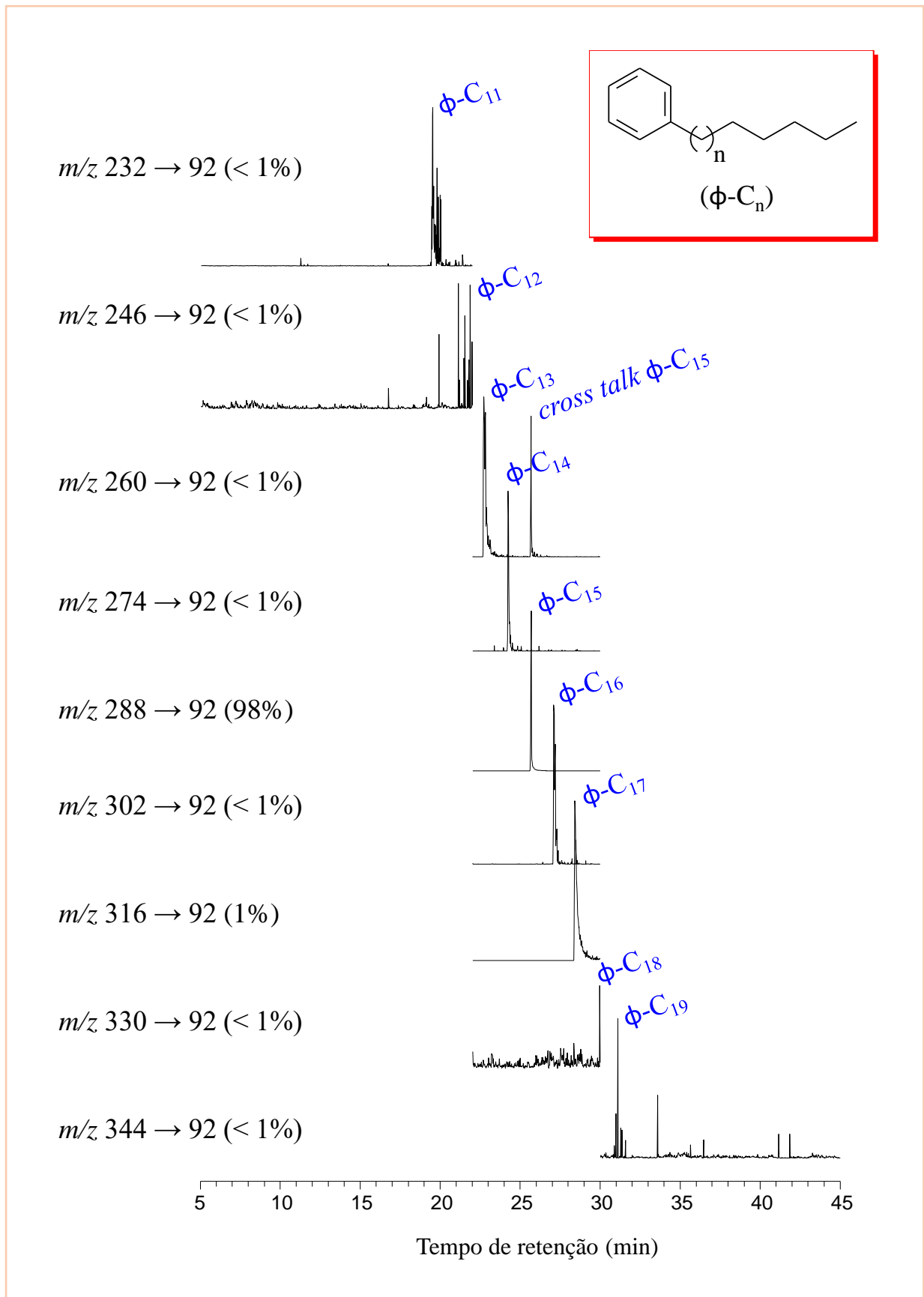
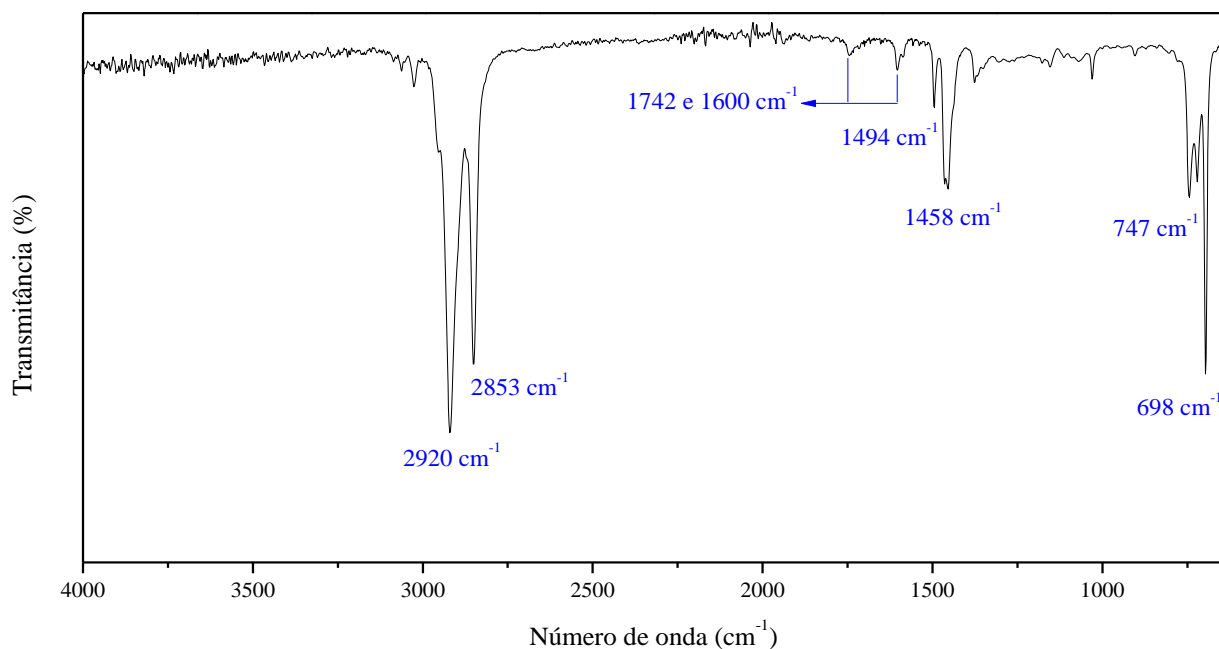


Figura 37 – Espectro na região do infravermelho (FTIR-ATR) do produto (III)



O espectro de RMN de ^1H do produto (III), Figura 38, mostra a ausência dos dupletos em δ 7,30 (2H, $J = 8,0$ Hz) e em δ 7,70 (2H, $J = 8,3$ Hz), referentes aos hidrogênios do grupo tosil, e dos perfis de metassubstituição dos intermediários anteriores. Observa-se um multipletto entre δ 7,3 – 7,1 (5H), referentes aos hidrogênios aromáticos do núcleo benzênico monossustituído. A baixa resolução desses sinais dificulta o assinalamento dos hidrogênios, no entanto, os simpletos largos em δ 7,18 e 7,16 parecem originar-se a partir dos hidrogênios H-2/H-6 e H-4, nessa ordem, e o multipletto entre δ 7,30 e 7,24 atribui-se aos hidrogênios H-3/H-5. Os demais sinais do espectro apresentaram deslocamentos químicos semelhantes aos dos intermediários anteriores (LOMONACO et al., 2009; MAIA et al., 2012).

O espectro de RMN de ^{13}C do produto (III), Figura 39, apresentou quatro sinas de carbonos aromáticos em δ 125,5 (C-1), 128,2 (C-2/C-6), 128,4 (C-3/C-5) e em 143,8 (C-1), sendo esse perfil um indicativo de monossustituição. Os carbonos aromáticos foram assinalados a partir dos valores calculados através da regra de aditividades (ver Anexo B, pág. 150), da proximidade desses valores com os experimentais e em comparação com dados da literatura. Os sinais relativos aos carbonos da cadeia lateral apresentaram deslocamentos químicos semelhantes aos dos intermediários anteriores (ATTANASI et al., 2006; MAIA et al., 2012).

Todos os dados espectrométricos, em concordância entre si, mostram que a hidrogenólise do 3-*n*-pentadecilfenil 4-metilbenzenossulfonato (II) com Níquel de Raney® foi bem-sucedida, e que o produto (III), C_{21} *n*-pentadecilbenzeno, foi obtido com elevada pureza.

Figura 38 – Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do produto (III)

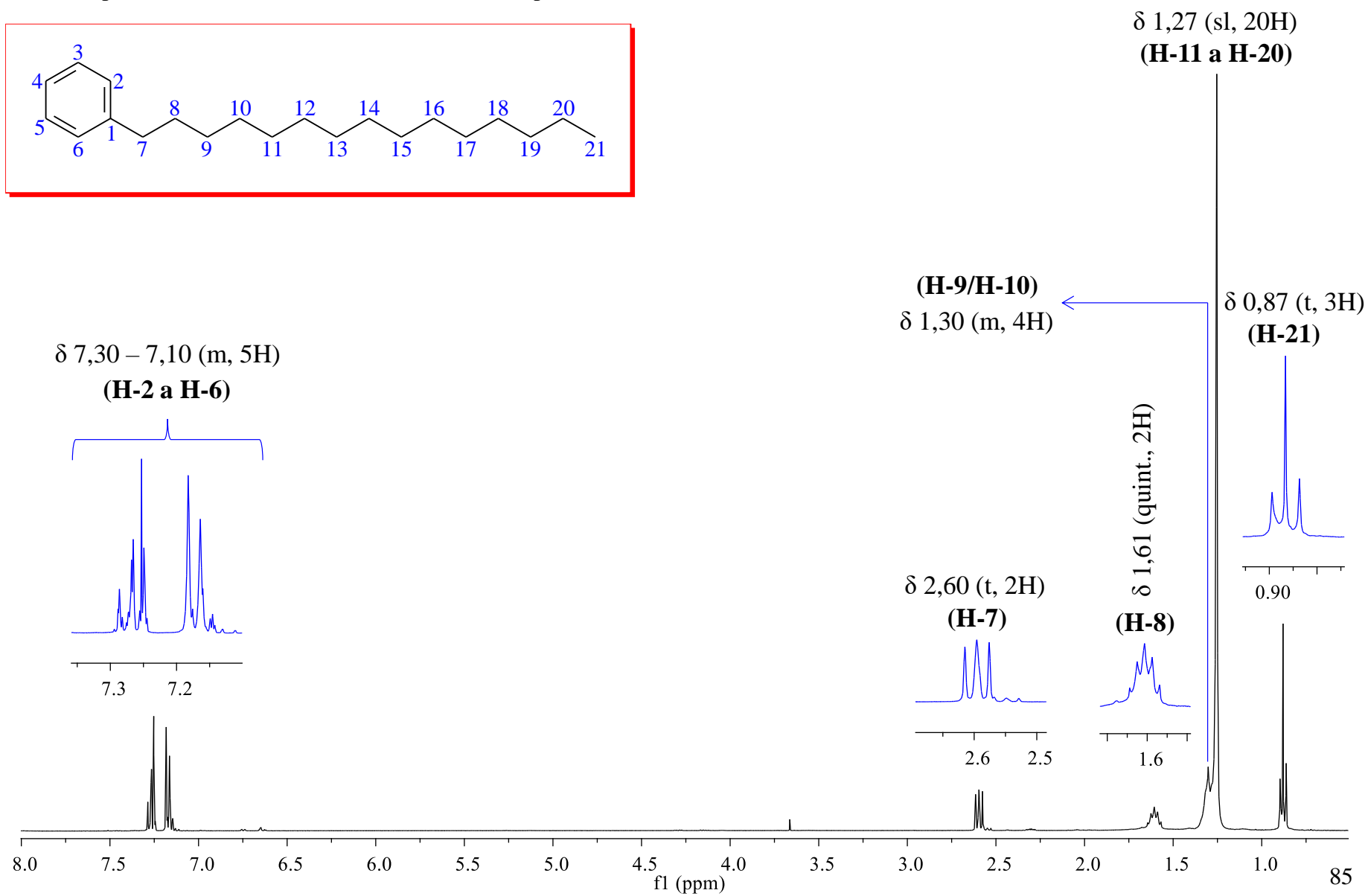
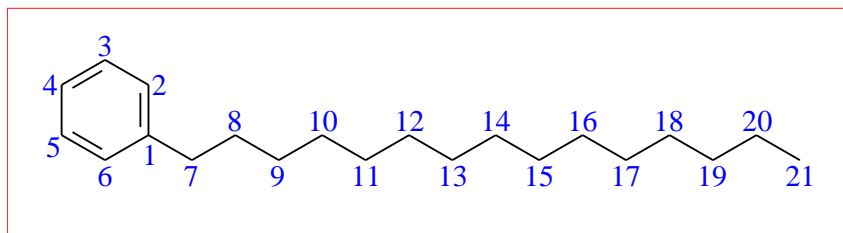
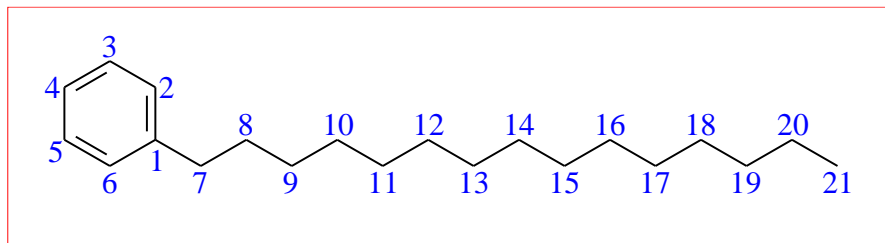
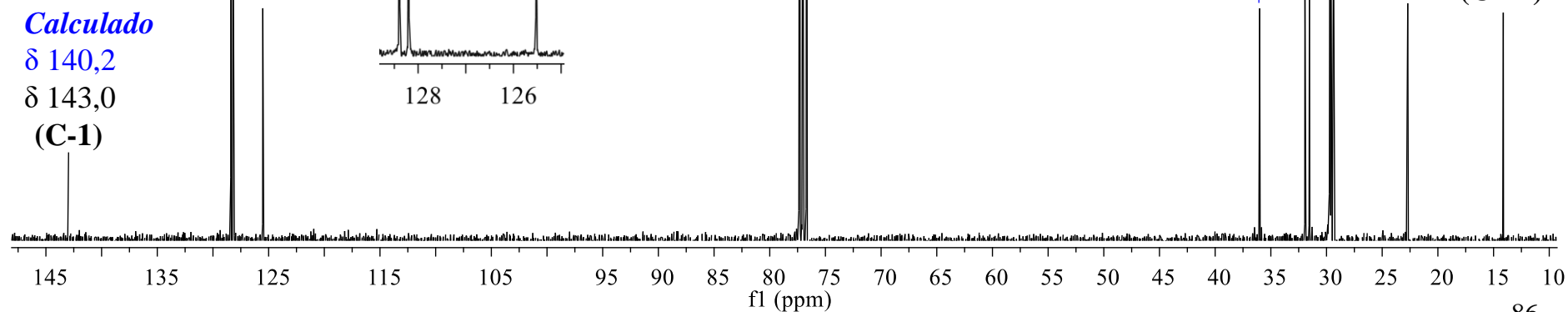


Figura 39 – Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) do produto (III)

$$\delta C_{n(\text{calc.})} = 128,5 + a + o + m + p$$

Calculado δ 128,0 δ 128,2 (C-2/C-6) ← δ 128,5 δ 128,4 (C-3/C-5) ←**Calculado****Calculado** δ 125,9(C-4) δ 125,5**Calculado** δ 140,2 δ 143,0

(C-1)

 δ 29,8 – 29,3
(C-10 a C-19) δ 31,4 (C-9) ← δ 32,1 (C-8) ← δ 36,0 (C-7) ← δ 22,7 δ 14,1
(C-20) (C-21)

5.4 Caracterização geoquímica das amostras de óleo SEAL1 e SEAL2

Os parâmetros geoquímicos calculados a partir da análise por GC-MS ou GC-MS/MS das frações saturadas de SEAL1 e SEAL2 estão listados na Tabela 2. Os valores obtidos resultam das razões entre as áreas dos picos cromatográficos relativos a cada indicador geoquímico. Os espectros de massas de alguns indicadores geoquímicos são apresentados no Apêndice A, págs. 134 e 135.

Tabela 2 – Parâmetros geoquímicos calculados para as amostras de óleos SEAL1 e SEAL2

Parâmetros geoquímicos	SEAL1	SEAL2
Pr/Fi ^a	1,48	3,03
Hopano/Esterano ^b	3,82	8,14
Tr ₂₆ /Tr ₂₅ ^c	0,53	1,21
TPP ₃₀ /Dia ₂₇ ^d	0,84	5,66
β-carotano ^e	+	+
Índice de gamacerano (iG) ^f	37,2	41,0
TeT ₂₄ /H ₃₀ ^g	0,02	0,18
Índice de diasterano (iD) ^h	29,1	17,9
Ts/Tm (GC-MS) ⁱ	0,65	0,69
Ts/Tm (GC-MS/MS) ⁱ	0,82	1,95
Ts/(Ts+Tm) ^j	0,39	0,41
C ₂₉ αααS/(C ₂₉ αααS+C ₂₉ αααR) ^k	0,53	0,42
C ₂₉ αββ/(C ₂₉ αββ+C ₂₉ ααα) ^l	0,51	0,59
25NH/H ₃₀ ^m	0,07	0,09

^a (pristano/fitano) - EIC *m/z* 183

^b [(C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano, EIC *m/z* 191)/(ΣC₂₇ 20R + 20S 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano, EIC *m/z* 217)].

Baixo < 4, médio 4-7, alto > 7 (MELLO et al., 1988)

^c (ΣC₂₆ 13β(H),14α(H)-terpanos tricíclicos)/(C₂₅ 13β(H),14α(H)-terpano tricíclico) - EIC *m/z* 191

^d [(C₃₀ poliprenoide tetracíclico)/(ΣC₂₇ 20R + 20S 13β(H),17α(H)-diacolestano)] - EIC *m/z* 259 < 1 (marinho), > 1 (lacustre) (ARAÚJO; AQUINO NETO; AZEVEDO, 2018)

^e (+) presença, (-) ausência - EIC *m/z* 125

^f [(gamacerano SRM transição 412 → 191/C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano SRM transição 412 → 191) x 100]. Baixo < 50, médio 50-60, alto > 60 (MELLO et al., 1988)

^g (C₂₄ terpano tetracíclico)/(C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano) - EIC *m/z* 191

^h [(ΣC₂₇ 20R + 20S 13β(H),17α(H)-diacolestano/ΣC₂₇ 20S + 20R 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano) x 100] - EIC *m/z* 217. Baixo < 30, médio 30-100, alto > 100 (MELLO et al., 1988)

ⁱ (C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnor-neohopano/C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnor-hopano) - EIC *m/z* 191, calculado por GC-MS e SRM transição 370 → 191 por GC-MS/MS

^j [(C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnor-neohopano)/(C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnor-neohopano + C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnor-hopano)] - EIC *m/z* 191

^k [(C₂₉ 20S 5α(H),14α(H),17α(H)-24-etil-colestano)/(C₂₉ 20S 5α(H),14α(H),17α(H)-24-etil-colestano + C₂₉ 20R 5α(H),14α(H),17α(H)-24-etil-colestano)] - SRM transição 400 → 217. Equilíbrio termodinâmico (0,52 – 0,55, SEIFERT; MOLDOWAN, 1986)

^l [(C₂₉ 20R + 20S 5α(H),14β(H),17β(H)-24-etil-colestano)/(C₂₉ 20R + 20S 5α(H),14β(H),17β(H)-24-etil-colestano) + (C₂₉ 20S + 20R 5α(H),14α(H),17α(H)-24-etil-colestano)] - SRM transição 400 → 217. Equilíbrio termodinâmico (0,67 – 0,71, SEIFERT; MOLDOWAN, 1986)

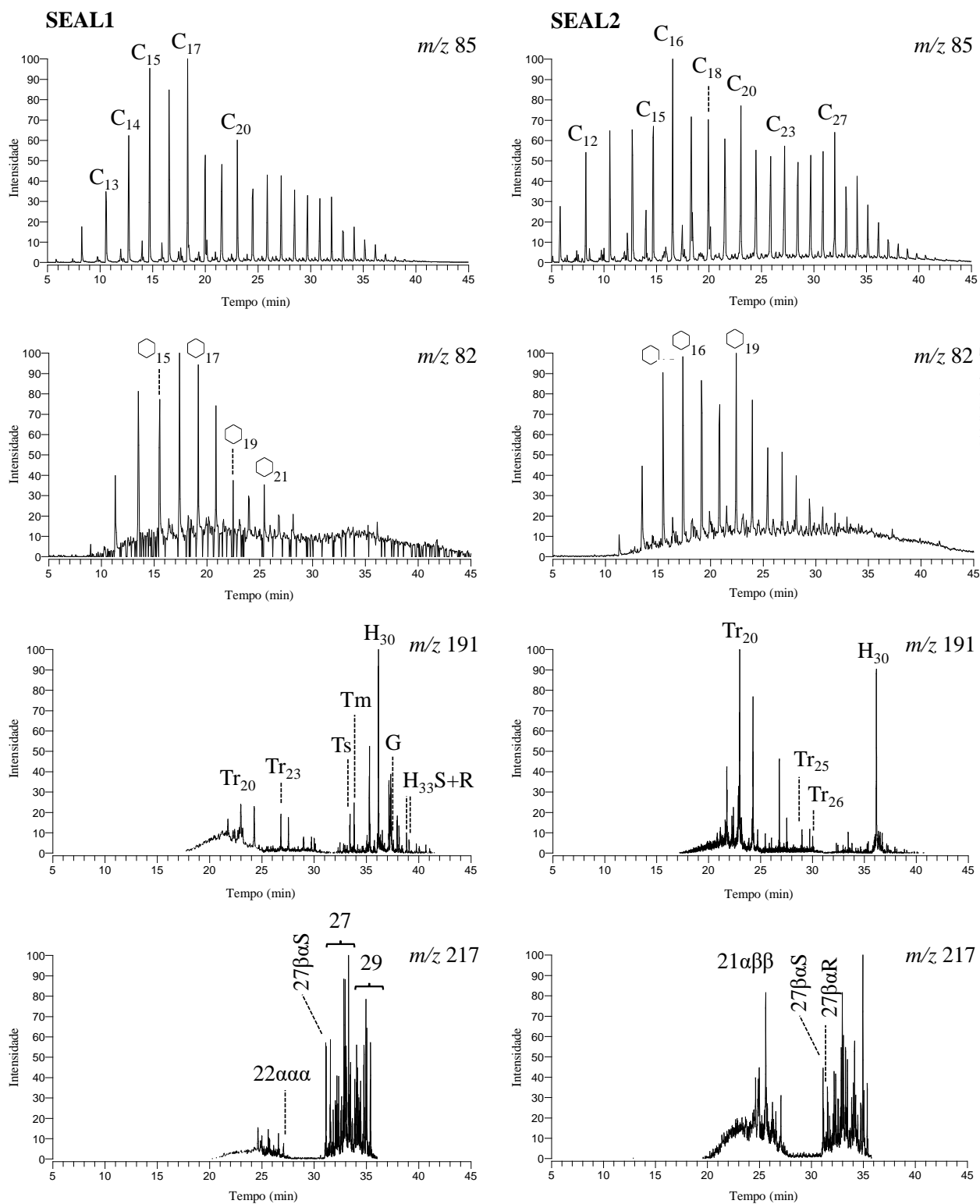
^m (C₂₉ 17α(H),21β(H)-25-nor-hopano SRM transição 398 → 191/C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano SRM transição 412 → 191)

Os cromatogramas EIC *m/z* 85, 82, 191 e 217 obtidos a partir da análise da fração saturada de SEAL1 e SEAL2 estão representados na Figura 40. Os perfis *m/z* 85 de ambas as amostras se mostraram distintos. A distribuição unimodal de *n*-alcanos observada para SEAL1 se estende de C₁₂ a C₃₂, com máximo em C₁₇, sendo uma distribuição característica de matéria orgânica de origem marinha. Para SEAL2, a distribuição é bimodal e se estende de C₁₁ a C₃₇ com máximos em C₁₆ e C₂₇, indicando mistura de fontes de matéria orgânica (BRASSELL et al., 1978; PHILP, 1985; KENNICUTT; BROOKS, 1990; HAKIMI, 2015). As distribuições de *n*-alquilcicloexanos (*m/z* 82) se estendem de C₁₉ a C₂₉ para SEAL1 e de C₁₉ a C₃₄ para SEAL2. Em geral, os óleos foram caracterizados pela preservação de *n*-alcanos e isoprenoides, ausência de UCM (*unresolved complex mixture*) além de valores baixos para a razão 25NH/H₃₀ o que caracteriza ausência de biodegradação (SILVA et al., 2011; KILLOPS; AL-JUBOORI, 1990; GOUGH; ROWLAND, 1990). Nas amostras, a presença de 25NH pode ser interpretada como uma característica da fonte da matéria orgânica ou do desenvolvimento de microrganismos capazes de produzi-los (BENNETT et al., 2006).

Os valores das razões Pr/Fi > 1 indicam ambiente deposicional sub-óxico ou óxico, no entanto são suscetíveis à presença de produtos de degradação térmica de MTTCs, 2-metil-2-(4,8,12-trimetil-tridecil)-cromanos (DIDYK et al., 1978; LI et al., 1995). Essa razão assim como o iG e a presença de β-carotano (Apêndice B, pág. 136) pode ser associada à salinidade do paleoambiente deposicional. O iG pode ser ainda uma indicação de estratificação da coluna d'água (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995; JIANG; FOWLER, 1986) e a presença de β-carotano uma evidência de anoxia (JIANG; POWLER, 1986).

A razão TeT₂₄/H₃₀ é associada a contribuição de matéria orgânica de origem terrestre (PHILP; GILBERT, 1986; CZOCHANSKA et al., 1988) e tanto para SEAL1 como para SEAL2, indica a ausência de aporte continental, em detrimento à contribuição de algas e bactérias.

Figura 40 – Perfis cromatográficos (EIC) m/z 85, 82, 191 e 217 para as amostras SEAL1 (marinha) e SEAL2 (lacustre), ver Apêndice D, pág. 143



C_n : alcanos lineares, n: número de carbonos; Tr: terpanos tricíclicos; Ts: 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano; Tm: 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano; H_n : hopanos; G: gamacerano 21 $\alpha\beta\beta$: C_{21} diginano; 22 $\alpha\alpha\alpha$: C_{22} homopregnano; 27 $\beta\alpha S$: C_{27} 13 β (H), 17 α (H), 20S-diacolestano; 27 $\beta\alpha R$: C_{27} 13 β (H), 17 α (H), 20R-diacolestano

A razão T_s/T_m , é comumente avaliada por cromatografia unidimensional, no entanto essa razão tem uma dependência da fonte da MO, que pode afetar sua interpretação. Isso pode ser explicado pela coeluição do T_s com o terpano tetracíclico C_{30} (TeT_{30}) ou ainda pela coeluição de T_m com o terpano tricíclico C_{30} (Tr_{30}) e com o poliprenoide tetracíclico (TPP_{28}) (AGUIAR et al., 2010; ARAÚJO et al., 2018; LAAKIA et al., 2017; RULLKÖTTER; WENDISCH, 1982). Isso explica a grande variação no valor da razão quando calculadas a partir de GC-MS e GC-MS/MS para SEAL2, abundante em terpanos tricíclicos (Apêndice C, pág. 137). O valor da razão $T_s/T_m > 1$, aliado ao iG está coerente com as observações de Mello et al. (1988), sendo um indicativo de ambiente deposicional lacustre de água doce. Para SEAL1, $T_s/T_m < 1$ e o iD entre 20 – 30 indicam ambiente deposicional marinho carbonático (MELLO et al., 1988).

A abundância de terpanos tricíclicos Tr_{19} a Tr_{23} (EIC m/z 191) foi superior para SEAL2 em relação a SEAL1. De forma semelhante, os perfis de esteranos (EIC m/z 217) mostram maior abundância de esteranos de menor massa molecular em SEAL2. A presença de esteranos rearranjados (Apêndice C, pág. 139) pode ser observada em ambas as amostras.

Em adição, a variação na distribuição de esteranos e hopanos, está relacionada com a contribuição de matéria orgânica à rocha de geração de óleo. Isso é evidenciado com base nos parâmetros geoquímicos indicadores de paleoambientes deposicionais e fontes de matéria orgânica, tais como, Hopano/Esterano, Tr_{26}/Tr_{25} e $TPP_{30}/Dia_{27}\beta\alpha S + Dia_{27}\beta\alpha R$ (MELLO et al., 1988). Os valores das razões Hopano/Esterano, Tr_{26}/Tr_{25} e TPP/Dia_{27} foram respectivamente de 3,8, 0,53 e 0,84 para SEAL1, indicando origem marinha, e de 8,14, 1,21 e 5,66 para SEAL2, respectivamente, indicando origem lacustre. Essas observações são suportadas pelos parâmetros determinados por Mello et al. (1988), Hopano/Esterano: < 4 (marinha); > 7 (lacustre); Tr_{26}/Tr_{25} : < 1 (marinha); > 1 (lacustre). A razão TPP/Dia_{27} é estritamente relacionada à fonte de matéria orgânica/ambiente deposicional e tem sido utilizada como parâmetro de classificação de óleos marinhos e lacustres da margem continental do Atlântico Sul (SCHIEFELBEIN et al., 1999, MELLO et al., 2013). A abundância de poliprenóides tetracíclicos é um indicador de ambiente deposicional lacustre doce a lacustre de baixa salinidade (HOLBA et al., 2003), como observado por Casilli et al. (2014), para óleos lacustres da Bacia do Recôncavo ($TPP > 1,0$). Valores menores que 1, como o observado para SEAL1, sugerem paleoambiente marinho, salino ou mistura de fontes de matéria orgânica (ARAÚJO; AZEVEDO, 2016; ARAÚJO; AQUINO NETO; AZEVEDO, 2018)

Com exceção de $C_{29}\alpha\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$ para SEAL1, os valores de $C_{29}\alpha\alpha\alpha S / (C_{29}\alpha\alpha\alpha S + C_{29}\alpha\alpha\alpha R)$ e de $C_{29}\alpha\beta\beta / (C_{29}\alpha\beta\beta + C_{29}\alpha\alpha\alpha)$ foram inferiores aos valores de equilíbrio termodinâmico, segundo Seifert e Moldowan (1986), Tabela 2.

5.5 Identificação de séries de alquilaromáticos em SEAL1 e SEAL2

5.5.1 Perfis GC×GC e EIC de aromáticos

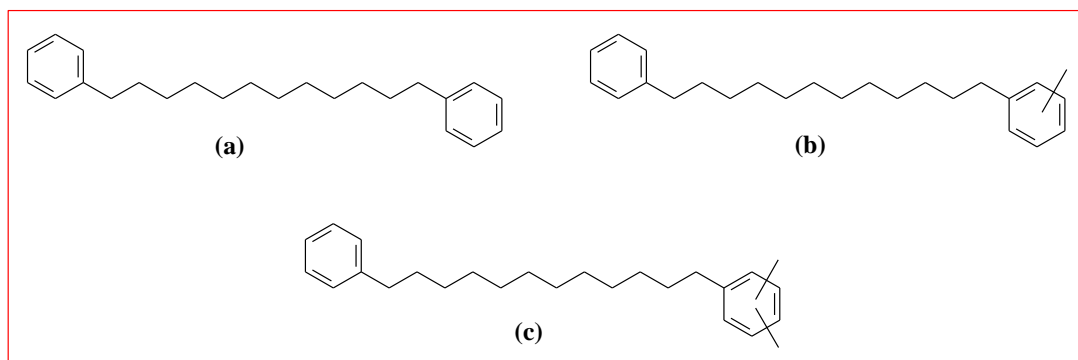
A partir do EIC m/z 134 (Figura 42A), foi possível a identificação de isorenieratano (M^+ 546, $C_{40}H_{66}$), um derivado do carotenoide aromático do isorenierateno, biossintetizado por sulfobactérias verdes da família Chlorobiaceae, cuja ocorrência está necessariamente associada à ausência de oxigênio e a condições euxínicas na zona fótica do paleoambiente deposicional (BEHRENS et al., 2000; CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998; GORCHS, OLIVELLA; DE LAS HERAS, 2003; KOOPMANS et al., 1996b; REQUEJO et al., 1992; SEPÚLVEDA et al., 2009; SINNINGHE DAMSTÉ; SCHOUTEN; DUIN, 2001; SOUSA JÚNIOR et al., 2013). Foi constatada também a presença de 2,3,6-trimetilaril-isoprenoides de cadeias curtas em baixa abundância, provavelmente formados a partir de clivagens de isorenierateno incorporado ao querogênio durante a diagênese ou catagênese. Normalmente, a baixa abundância de aril isoprenoides de cadeia curta e a alta abundância de isorenieratano são associadas a amostras imaturas (CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998; HARTGERS et al., 1994b; KOOPMANS et al., 1996a; REQUEJO et al., 1992). A partir do EIC m/z 237 (Figura 42C), também foi possível identificar bifenilas atropoisoméricas tri- e tetra-aromáticas, derivadas do C_{40} carotenoide. Em geral, compostos diaromáticos como os derivados de carotenoides tem sido relatados em amostras geológicas marinhas de condições paleoambientais altamente redutoras (KOOPMANS et al., 1996a; KOOPMANS; DE LEEUW; DAMSTÉ, 1997). É importante ressaltar que a presença desses compostos diaromáticos e dos aril isoprenoides é notável no óleo bruto marinho de Sergipe-Alagoas (Brasil), mas não no óleo lacustre (Figuras 42B e 42D).

Os EIC m/z 92 e m/z 106 (Figuras 43 e 44) mostram também a presença de fitanilarenos. Esses constituintes foram identificados a partir dos seus íons moleculares e demais fragmentos e por comparação com dados da literatura (SINNINGHE DAMSTÉ; KOCK-VAN DALEN; DE LEEUW, 1988; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993). A origem de fitanilbenzenos metil substituídos no anel aromático foi formalizada pela transformação diagenética de isoprenoides quinônicos ou pela biossíntese direta por arqueobactérias específicas (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1988). Altas abundâncias de fitanilbenzeno (ϕ -I₂₀) e fitaniltolueno (ϕ _T-I₂₀), (Figuras 43C e 43D) foram relatadas em lamitos das seções do limite Permiano-Triássico, e sua ocorrência foi relacionada à deposição marinha em paleolatitudes médias (GROTHER et al., 2017). Esses constituintes e demais derivados isoprenoides mostram um ²_{TR} ligeiramente inferior em relação aos constituintes *n*-alquilaromáticos. Gros et

al. (2014) verificaram a separação por GC×GC de *n*-alcanos, metilalcanos e isoprenoides utilizando colunas apolares e de média polaridade na ¹D e ²D, respectivamente, e observaram que os *n*-alcanos eluem após os alcanos ramificados e isoprenoides na ²D. Assim, o aumento da ramificação aparentemente leva a um ²t_R menor (SCHOENMAKERS et al., 2000).

Além disso, uma série de compostos diaromáticos que elue entre 3,0 e 3,5 s na ²D foi detectada no EIC *m/z* 92 e 106. Os espectros de massas, Figuras 44C e 44D, são caracterizados pela presença dos íons moleculares e de picos base com *m/z* 91/92 e/ou 105/106. Constituintes dessa classe como C₂₄ 1,12-bisfenildodecano (**a**), C₂₅ 1-fenil-12-toildodecano (**b**) e C₂₆ 1-fenil-12-xilildodecano (**c**), Figura 41, foram identificados pela primeira em amostras de carvão rico em enxofre (Albiano médio, Cretáceo inferior) da bacia de Maestrazgo, Utrillas, Espanha (NE). Embora a origem de α,ω -bisarilalcanos seja desconhecida, a presença desses hidrocarbonetos aromáticos pode estar relacionada à contribuição de matéria orgânica marinha. Gorchs, Olivella e de las Heras (2003) sugeriram a contribuição de matéria orgânica de organismos fotossintetizantes, como sulfobactérias verdes, como possível justificativa para a presença dessa classe de constituintes nas amostras. A proximidade entre o ¹t_R de *n*-alquilbenzenos e α,ω -bisfenilalcanos aliada à complexidade frequentemente observada para a fração aromática de amostras geológicas, podem ter dificultado a identificação de ambas as séries em óleos brasileiros, até então, sendo esse o primeiro relato da identificação de uma série completa de α,ω -bisarilalcanos em óleos brasileiros.

Figura 41 – α,ω -bisarilalcanos identificados por Gorchs, Olivella e de las Heras (2003)



A presença de *n*-alquilbenzenos e *n*-alquiltoluenos nos EIC *m/z* 92 e 106 pode ser percebida tanto para SEAL1 como para SEAL2. Os espectros de massas (Figuras 43A, 43B, 44A e 44B), característicos para essa classe, mostram a presença do íon molecular e do pico base com *m/z* 92, para *n*-alquilbenzenos e *m/z* 106 para *n*-alquiltoluenos (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991), ambos formados a partir dos respectivos íons moleculares através de um rearranjo de McLafferty. A principal diferença espectral entre *n*-alquilbenzenos e α,ω -bisfenilalcanos está no IDH = 4 e 8, nessa ordem.

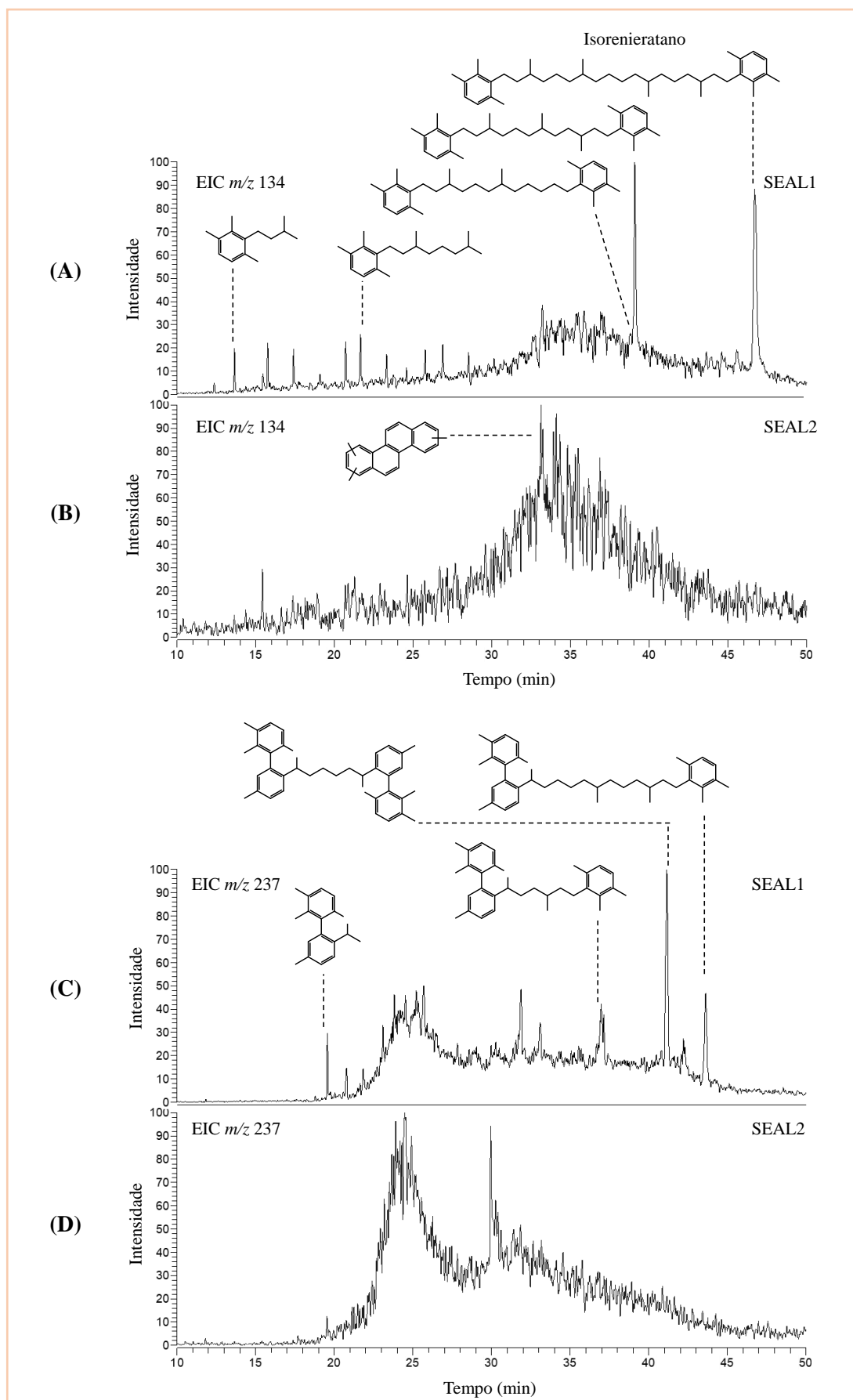
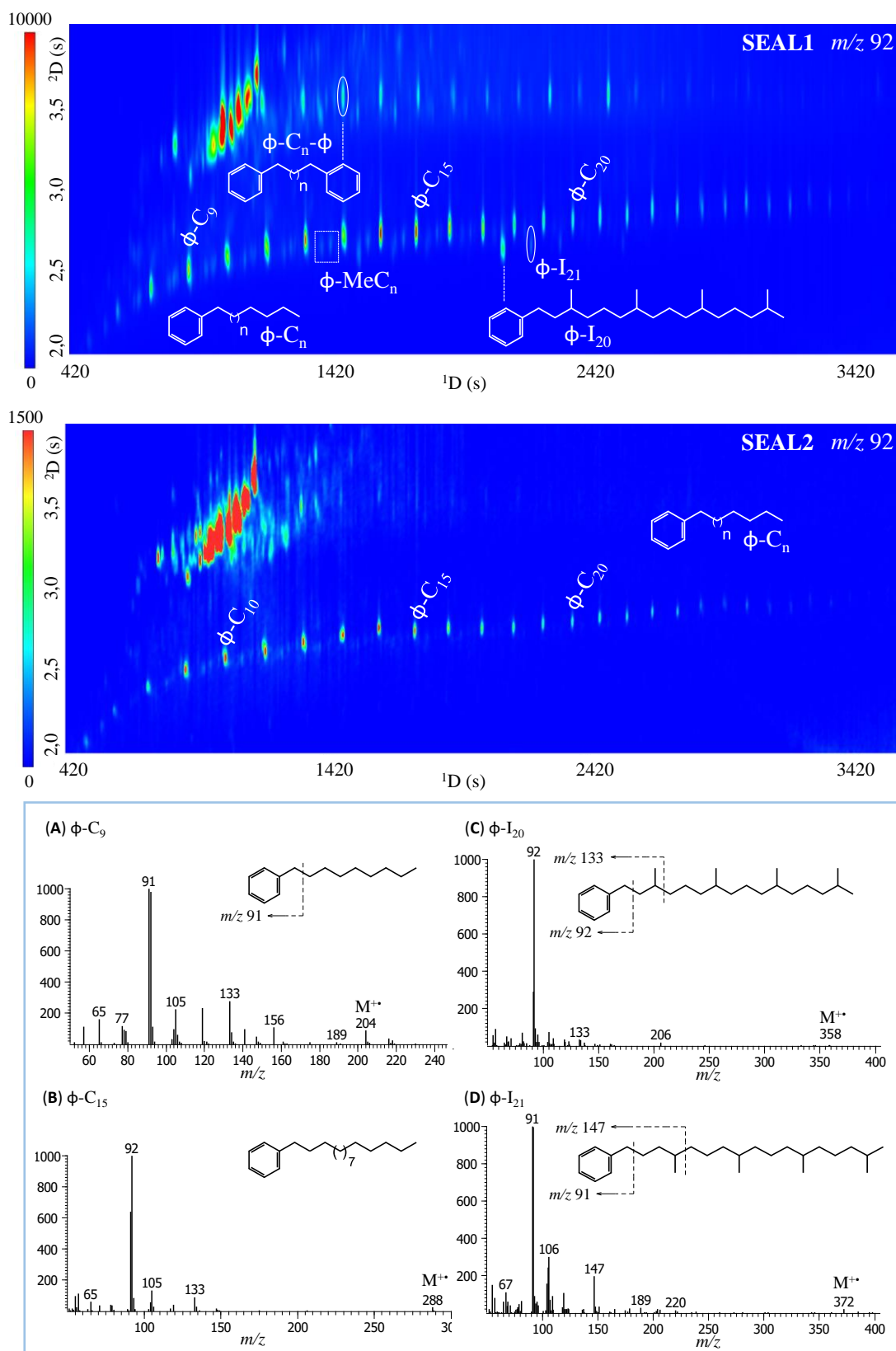
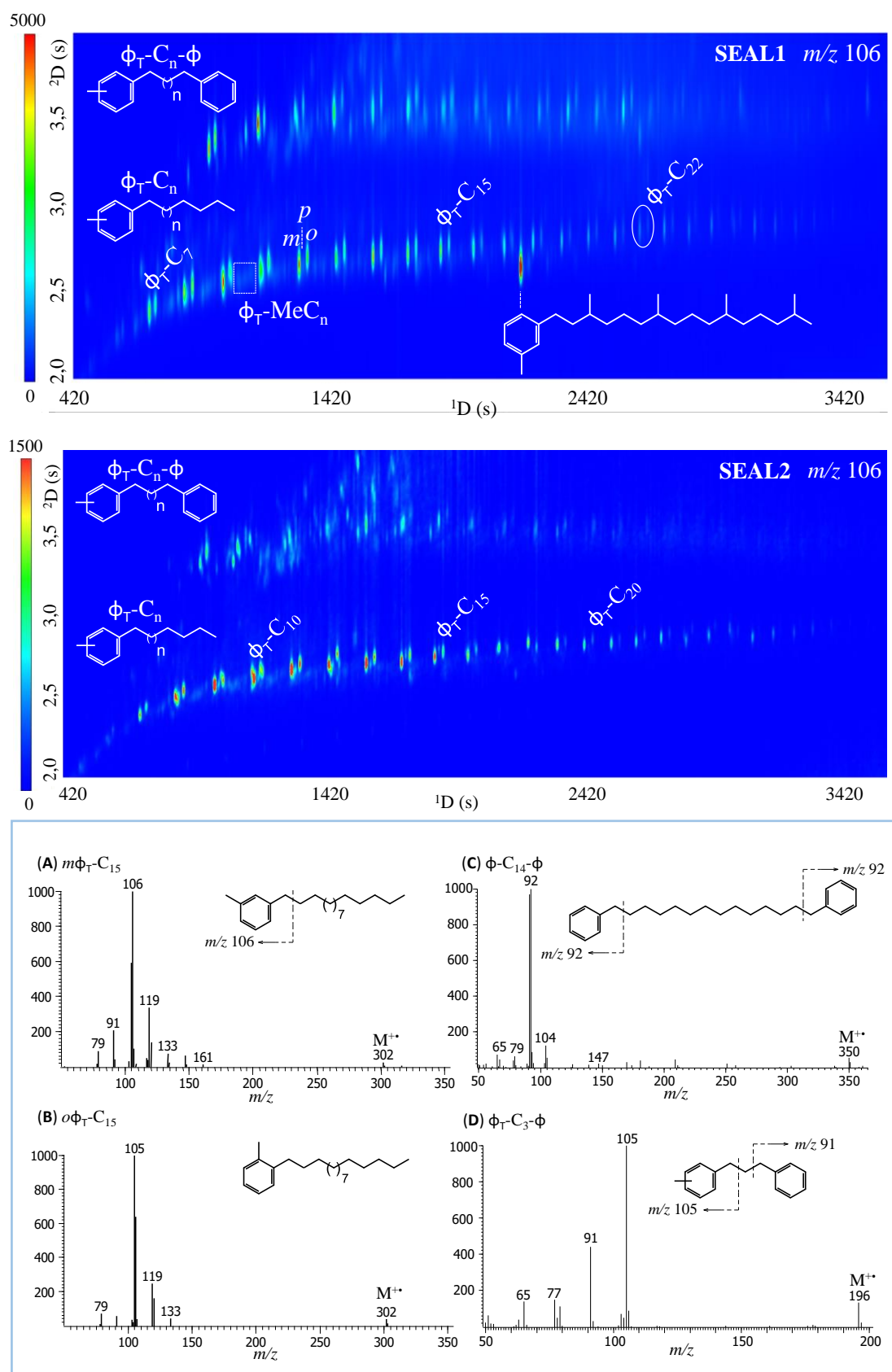
Figura 42 – Cromatograma EIC m/z 134 e 237 para a fração ARO de SEAL1 e SEAL2

Figura 43 – EIC m/z 92 para a fração ARO de SEAL1 e SEAL2 e espectros de massas representativos das séries identificadas



$\phi-C_n$: n -alquilbenzeno; $\phi-C_n-\phi$: α,ω -bisfenilalcano; $\phi-MeC_n$: alquilbenzeno ramificado; $\phi-I_n$: fitanil-arenos

Figura 44 – EIC m/z 106 para a fração ARO de SEAL1 e SEAL2 e espectros de massas representativos das séries identificadas



ϕ_T-C_n : n -alquiltolueno; $\phi_T-C_n-\phi$: α,ω -bisarilcano; ϕ_T-MeC_n : alquiltolueno ramificado

5.5.2 Verificação de parâmetros MS/MS

O método desenvolvido para a análise das séries de *n*-alquilaromáticos em SEAL1 e de SEAL2 por GC-MS/MS, necessitou da alteração de alguns parâmetros. Segundo Liang et al. (2012), em análises por GC-MS/MS, os fatores críticos que afetam a qualidade dos dados adquiridos incluem íons precursores e íons produtos, energia de colisão (CE, *collision energy*) e tempo de varredura (*scan time*). No estudo de Liang et al. (2012), além da avaliação dos três parâmetros, são utilizados nove segmentos (*scan events*) para a investigação de diamantoides em amostras de óleo da Bacia de Tarim (China), durante a corrida cromatográfica. Em cada segmento são monitoradas as transições relativas aos constituintes que devem eluir no intervalo de tempo selecionado, dessa maneira um maior número de íons relativos à uma transição específica pode ser detectado, aumentando a resolução dos dados adquiridos. Não foram utilizados *scan events* no monitoramento das transições íon precursor → íon produto segundo a ordem de eluição dos *n*-alquilaromáticos nos métodos 1 e 2, apenas no método 3, e pareceu ser esse o fator mais importante para a identificação da série. A Figura 45 mostra que os cromatogramas EIC *m/z* 92 e 106 e mesmo os SRMs não evidenciam a presença das classes de *n*-alquilaromáticos quando utilizados os métodos 1 e 2.

5.5.3 Perfil SRM e coinjeção de C₂₁ *n*-alquilbenzeno

Nas Figuras 46a e 46b, observa-se que os perfis cromatográficos SRM obtidos por GC-MS/MS a partir do monitoramento das transições íons precursores e íons produtos para as séries de *n*-alquilaromáticos em SEAL1, mostram uma distribuição de *n*-alquilbenzenos e *n*-alquiltoluenos que se estende de $\phi/\phi_{\text{T-C}_7}$ a $\phi/\phi_{\text{T-C}_{25}}$. Para SEAL2 as séries se estendem de $\phi/\phi_{\text{T-C}_7}$ a $\phi/\phi_{\text{T-C}_{20}}$ (Figuras 46c e 46d). Ambas as amostras apresentam maior abundância relativa dos isômeros *meta* e *orto* em relação ao isômero *para* do *n*-alquiltolueno correspondente. Os perfis obtidos a partir da análise do padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno sintetizado e da coinjeção do padrão com a fração aromática de SEAL1, estão representados nas Figuras 46e e 46f, onde se observa que na fração aromática de SEAL1, o C₂₁ *n*-alquilbenzeno e o padrão obtido possuem exatamente o mesmo tempo de retenção (além de espectros de massas idênticos). Após o experimento de coinjeção do padrão, a área do sinal relativo a ϕ -C₁₅ tornou-se 1,6 vezes maior, o que confirma a identidade e a presença da série de *n*-alquilbenzenos nas amostras de óleos brasileiros estudadas. A síntese e coinjeção de padrões tem sido ferramentas importantes para a identificação inequívoca de constituintes minoritários em amostras geológicas. Adam, Schaeffer e Brocks (2018), sintetizaram um padrão 26-metil-colestano e realizaram a identificação do constituinte em amostras de sedimentos do Neoproterozóico (Grupo Chuar).

Figura 45 – Aprimoramento das análises por GC-MS/MS a partir de alterações de método

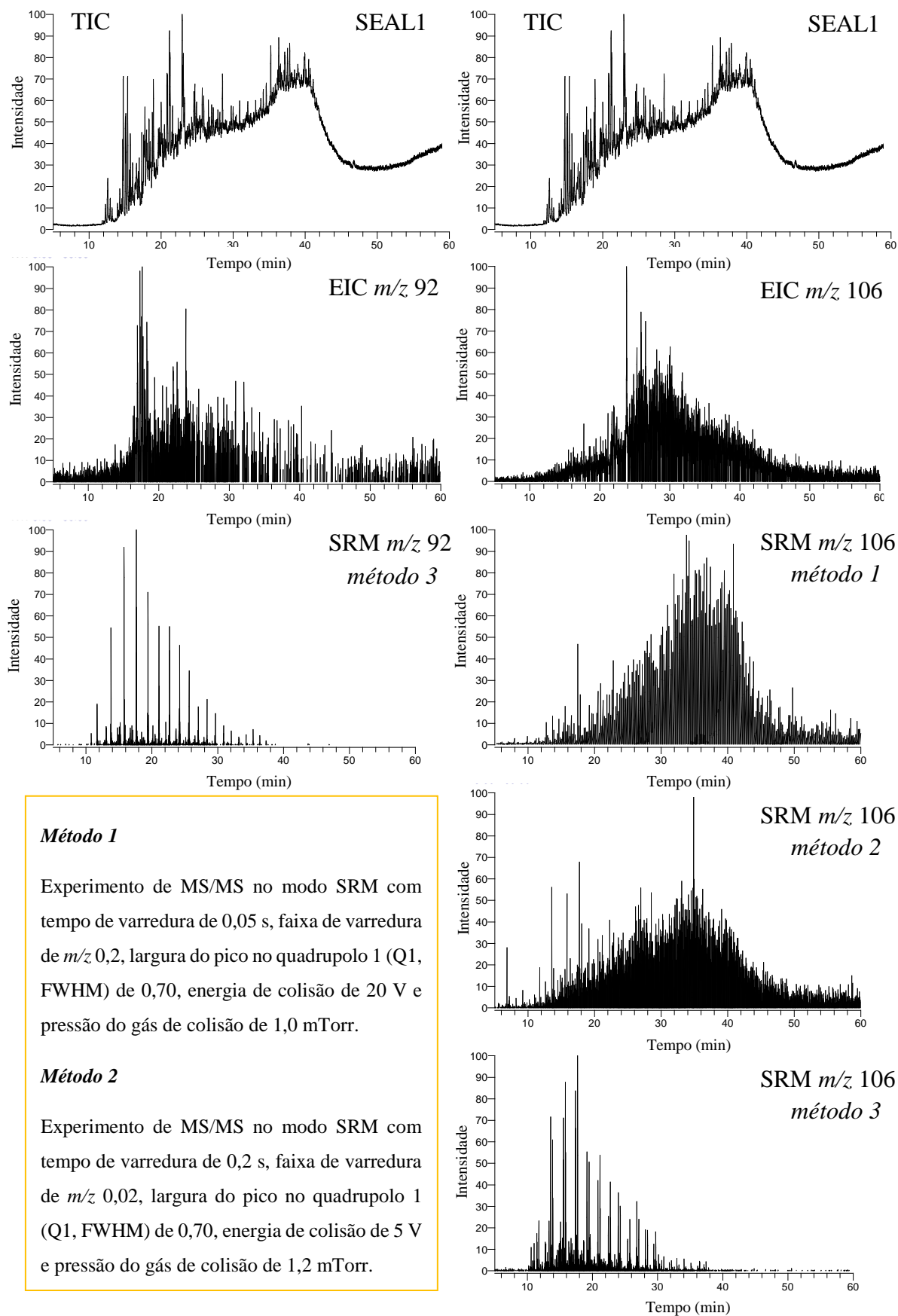
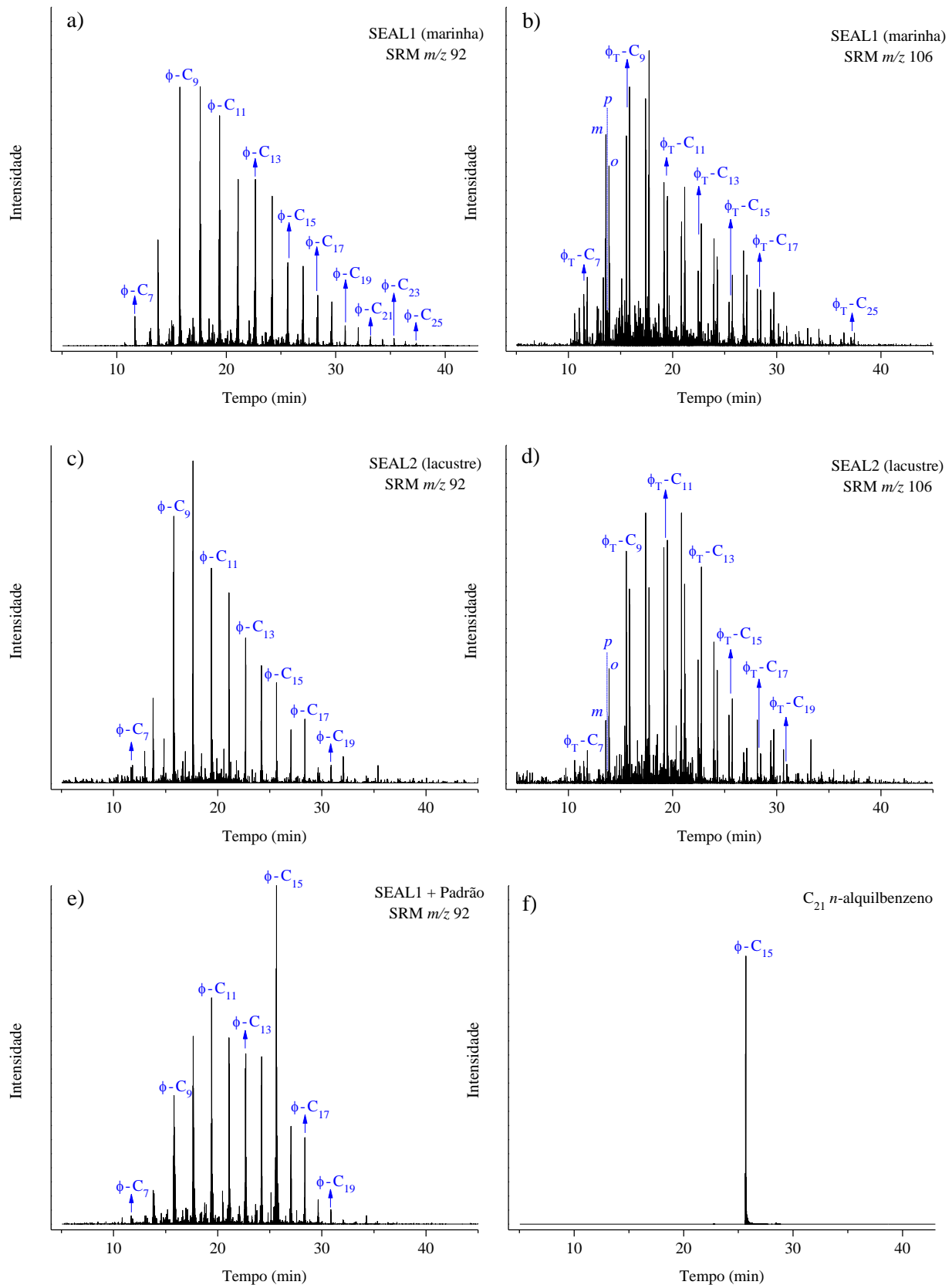


Figura 46 – Perfis cromatográficos (SRM) de *n*-alquilaromáticos das frações ARO de SEAL1 (a e b) e SEAL2 (c e d); da coinjeção do padrão (e) e do padrão de C₂₁ *n*-alquilbenzeno (f). ϕ -C_n: *n*-alquilbenzeno; ϕ_T -C_n: *n*-alquiltolueno (Ver também Apêndice C, págs. 140 e 141)



De modo semelhante, Nytoft et al. (2015) obtiveram padrões de hopanos hexacíclicos (C₃₄ e C₃₅) e por meio de experimentos de coinjeção identificaram esses constituintes em amostras de óleos lacustres e extratos de rochas geradoras de diferentes origens.

5.5.4 Implicações geoquímicas de *n*-alquilaromáticos em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas

A origem de *n*-alquilaromáticos em amostras geológicas é motivo de muitas teorias e suposições (Quadro 1). As várias possibilidades de precursores biológicos previstas para a origem desses indicadores geoquímicos faz com que os *n*-alquilaromáticos não sejam considerados como biomarcadores, apesar disso podem ser fonte importante de informações geoquímicas, como por exemplo, a utilização de razões entre as abundâncias relativas de *n*-alquilbenzenos de cadeias curtas para estimar a maturação de óleos, bem como o ambiente deposicional, uma vez que alguns fatores como a anoxia também parecem afetar a distribuição de *n*-alquilbenzenos (CHENG et al., 2015).

A importância desses indicadores geoquímicos se estende além do escopo geoquímico clássico, Albaigés e colaboradores (2013), por exemplo, utilizaram a distribuição de *n*-alquilbenzenos e *n*-alquiltoluenos como *fingerprint* para derrames de óleos no mar, usando a distribuição de C₁₀ a C₃₅ para estabelecer uma classificação geral do tipo de óleo; além de utilizarem os isômeros *orto* e *meta* dos 3-metil e 2-metil-1-alquilbenzenos como marcadores para identificação da provável fonte dos derrames de óleo, o que ainda é uma questão desafiadora.

A alteração da proporção entre os isômeros *orto*, *meta* e *para* de *n*-alquiltoluenos com o avanço da maturação térmica é bem descrita (ALBAIGÉS et al., 1986; ELLIS et al., 1995) e razões como $m\text{-}\phi_{\text{T-C}_{15}}/o\text{-}\phi_{\text{T-C}_{15}}$ têm sido utilizadas na caracterização de óleos (ALBAIGÉS et al., 1986). Apesar disso, tanto para SEAL1 como para SEAL2, a maior abundância dos isômeros *orto* e *meta* em relação ao *para* dificultam uma avaliação desse tipo. Zhang et al. (2014), em um estudo de óleos paleozoicos da Bacia de Tarim (China), observaram um perfil de *n*-alquiltoluenos muito semelhante, e sugeriram que a fonte da matéria orgânica, assim como os efeitos da maturidade térmica devem ser levados em conta na avaliação do grau de isomerização de *n*-alquilaromáticos, não sendo seguro avaliar apenas a razão $m\text{-}\phi_{\text{T-C}_{15}}/o\text{-}\phi_{\text{T-C}_{15}}$ sem o suporte de outros parâmetros de maturação.

Liu et al. (2013), estudando extratos de amostras de linhito da mina de carvão de Xianfeng (China), identificaram *n*-alquilbenzenos e propuseram mecanismos para a formação desses indicadores a partir de ácidos graxos saturados durante o processo de coalificação da matéria orgânica vegetal (Figura 8, pág. 39). De maneira semelhante, Ivanova e Kashirtsev

(2010), também supõem que as séries de *n*-alquilbenzenos em amostras geológicas sejam originados de ácidos graxos insaturados. A sequência de eventos propostos no estudo e que levam a essa conversão ocorre segundo o esquema ácido-lactona-cetona-hidrocarboneto proposto por Petrov (1984, 2012), e esquematizado na Figura 10, pág. 40. Essa proposta estabelece uma relação genética entre os *n*-alcanos, *n*-alquilcicloexanos e *n*-alquilbenzenos, visto que os dois primeiros também podem ser gerados a partir de ácidos graxos, e parece apropriada para as amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas, uma vez que também foi possível a identificação de uma série de *n*-alquilcicloexanos (EIC *m/z* 82, Figura 40, pag. 89).

A distribuição de *n*-alquilaromáticos (Figura 46, pág. 98) na amostra SEAL1 (marinha), assemelha-se à distribuição de *n*-alcanos (Figura 40, pág. 89), e possivelmente as teorias que propõe a formação desses indicadores geoquímicos a partir de precursores lineares funcionalizados como álcoois e ácidos graxos saturados e insaturados sejam as mais prováveis. A distribuição de *n*-alquilaromáticos para SEAL2 (lacustre), no entanto, é significativamente diferente da distribuição de *n*-alcanos, o que sugere fonte de matéria orgânica diferente para ambos. No entanto, é pertinente notar a grande semelhança entre as distribuições de *n*-alquilaromáticos em ambas as amostras, o que pode sugerir que a presença de *n*-alquilaromáticos na amostra SEAL2, provavelmente decorre da mistura de óleos ou *input* marinho em ambiente deposicional lacustre. No entanto, a possibilidade da presença de bactérias reconhecidas pela produção de ácidos graxos ω -ciclohexil substituídos, como *Gloeocapsamorpha prisca* (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1991) e *Curtobacterium pusillum* (SUZUKI et al., 1981) na Bacia Sergipe-Alagoas seja também um fator a ser considerado nessa avaliação. Rodrigues et al. (2005), verificaram uma distribuição de ácidos ω -cicloexilundecanóicos em óleos marinho evaporíticos e lacustres salinos da Bacia Sergipe-Alagoas e da Bacia de Campos, e relacionaram a origem desses constituintes à presença de *Alicyclobacillus* spp. Além disso, existem relatos de cianobactérias capazes de produzir derivados fenólicos e benzoquinônicos, como os isolados por Papendorf, König e Wright (1998), a partir de *Phormidium ectocarpi* (Figura 12, pág. 43) sendo razoável supor a formação direta de *n*-alquilaromáticos a partir de precursores quimicamente semelhantes aos produzidos por cianobactérias.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação dos parâmetros geoquímicos permitiu a caracterização das amostras, segundo as razões Hopano/Esterano, Tr_{26}/Tr_{25} e $TPP30/Dia_{27}\beta\alpha S + Dia_{27}\beta\alpha R$ em óleos marinho (SEAL1) e lacustre (SEAL2). Além disso, a presença de aril isoprenoides e bifenilas atropoisoméricas foi verificada com base no EIC m/z 134 e 237, respectivamente.

A utilização de técnicas como GC-MS/MS e GC \times GC-TOFMS, a síntese e coinjeção do padrão de C_{21} *n*-alquilbenzeno permitiram a identificação de séries de *n*-alquilbenzenos e *n*-alquiltoluenos nas amostras de óleo SEAL1 (marinha) e SEAL2 (lacustre) da Bacia Sergipe-Alagoas. A presença desses indicadores geoquímicos em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas de diferentes origens, pode indicar mistura de óleos, *input* marinho ou ainda a contribuição de microrganismos, como cianobactérias, por exemplo, capazes de produzir compostos com estrutura química semelhante e que sejam possíveis precursores.

A utilização da mistura de cardanóis como material de partida para a síntese do padrão de C_{21} *n*-alquilbenzeno aliada à abundância e ao baixo custo envolvido no processo de extração do LCC e no isolamento de seus constituintes tornam o procedimento desenvolvido economicamente favorável. A rota de síntese proposta mostrou-se satisfatória para a obtenção do padrão, uma vez que são necessárias poucas etapas, são empregadas reações clássicas e o produto pode ser obtido com um rendimento global de 84% e elevada pureza.

Esse é o primeiro relato da obtenção de um padrão de *n*-pentadecilbenzeno a partir de cardanol isolado do LCC; o primeiro trabalho em que foram identificadas séries de α,ω -bis-arilalcanos em amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas e o primeiro a identificar homólogos do cardanol de cadeia lateral par.

Como perspectivas, futuramente pretende-se concluir a síntese do *o-n*-alquiltolueno a partir do ácido anacárdico e do *p-n*-alquiltolueno a partir do cardanol, iniciadas no mestrado (Apêndice E, págs. 144 e 145).

REFERÊNCIAS

ADAM, P.; SCHAEFFER, P.; BROCKS, J. J. Synthesis of 26-methyl cholestane and identification of cryostanes in mid-Neoproterozoic sediments. **Organic Geochemistry**, v. 115, p. 246-249, 2018.

AGUIAR, A. et al. Identification of methylhopane and methylmoretane series in Ceará Basin oils, Brazil, using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 3, p. 1060-1065, 2011.

AGUIAR, A. et al. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2760–2768, 1 out. 2010.

AITKEN, C. M. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry of complex mixtures of anaerobic bacterial metabolites of petroleum hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, v. 1536, p. 96-109, 2018.

ALBAIGÉS, J. et al. Petroleum geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish mediterranean off-shore). **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1-3, p. 441-450, 1986.

ALBAIGÉS, J. et al The use of long-chain alkylbenzenes and alkyltoluenes for fingerprinting marine oil wastes. **Chemosphere**, v. 91, n. 3, p. 336-343, 2013.

ALEXANDER, R. et al. Geosynthesis of organic compounds: II. Methylation of phenanthrene and alkylphenanthrenes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 20, p. 4259-4266, 1995.

ALLAN, J.; BJORØY, M.; DOUGLAS, A. G. A geochemical study of the exinite group maceral alginite, selected from three Permo-Carboniferous torbanites. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, n. C, p. 599-618, 1980.

ANJOS JÚNIOR, O. R. et al. O rendimento da castanha de caju: uma análise espacial para o estado da Paraíba. **Reflexões Econômicas**, v. 2, n. 2, p. 37-54, 2017.

ARAÚJO, B. Q.; AQUINO NETO, F. R.; AZEVEDO, D. A. Occurrence of extended tetracyclic polyprenoid series in crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 118, p. 27-35, 2018.

ARAÚJO, B. Q., AZEVEDO, D. A. Uncommon steranes in Brazilian marginal crude oils: Dinoflagellate molecular fossils in the Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 99, p. 38-52, 2016.

ATTANASI, O. A. et al. Synthesis and reactions of nitro derivatives of hydrogenated cardanol. **Tetrahedron**, v. 62, n. 25, p. 6113-6120, 2006.

ÁVILA, B. M. F. et al. Chemical characterization of aromatic compounds in extra heavy gas oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 21, p. 3208-3216, maio 2011.

AZEVEDO, D. A. et al. Multivariate statistical analysis of diamondoid and biomarker data from Brazilian basin oil samples. **Fuel**, v. 87, n. 10, p. 2122-2130, 2008.

BASET, Z. H.; PANCIROV, R. J.; ASHE, T. R. Organic compounds in coal: Structure and origins. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, n. C, p. 619-630, jan. 1980.

BEHRENS, A. et al. Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur -rich sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 19, p. 3327-3336, 2000.

BENNETT, B. et al. 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 7, p. 787-797, 2006.

BERWICK, L.; GREENWOOD, P. F.; SMERNIK, R. J. The use of MSSV pyrolysis to assist the molecular characterization of aquatic natural organic matter. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 3039-3054, 2010.

BLUMENBERG, M.; THIEL, V.; REITNER, J. Organic matter preservation in the carbonate matrix of a recent microbial mat - Is there a “mat seal effect”? **Organic Geochemistry**, v. 87, p. 25-34, 2015.

BRASSELL, S. C. et al. **Natural background of alkanes in the aquatic environment.** In: Aquatic Pollutants. 1978. p. 69-86.

BRIGAS, A. F.; A.W. JOHNSTONE, R. Metal-assisted reactions. Part 20. Catalytic transfer hydrogenolysis of phenolic C-O bonds. **Tetrahedron Letters**, v. 31, n. 40, p. 5789–5790, 1 jan. 1990.

BROCKS, J. J. et al. Biomarker evidence for green and purple Sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. **Nature**, v. 437, n. 7060, p. 866-870, 2005.

CAMPOS NETO, O. P., LIMA, W. S., CRUZ, F. E. G. Bacia de Sergipe-Alagoas. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 1, p. 405-415, 2007.

CANTWELL, S. G. et al. Biodegradation of acyclic isoprenoids by *Pseudomonas* species. **Journal of Bacteriology**, v. 135, n. 2, p. 324-333, 1978.

CARVALHO, M. A., MEDONÇA FILHO, J. G., MENEZES, T. R. Paleoenvironmental reconstruction based on palynofacies analysis of the Aptian-Albian succession of the 136 Sergipe Basin, Northeastern Brazil. **Marine Micropaleontology**, v. 59, n. 1, p. 56-81, 2006.

CASILLI, A. et al. High resolution molecular organic geochemistry assessment of Brazilian lacustrine crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 68, p. 61-70, 2014.

CHANDREGOWDA, V.; KUSH, A.; REDDY, G. C. Synthesis of benzamide derivatives of anacardic acid and their cytotoxic activity. **European journal of medicinal chemistry**, v. 44, n. 6, p. 2711-2719, 2009.

CHANG, H. K. et al. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil rift system: an overview. **Tectonophysics**, v. 213, n. 1-2, p. 97-138, 1992.

CHEN, J. et al. A novel biobased plasticizer of epoxidized cardanol glycidyl ether: synthesis and application in soft poly (vinyl chloride) films. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 69, p. 56171-56180, 2015.

CHENG, B. et al. Ratios of low molecular weight alkylbenzenes (C0-C4) in Chinese crude oils as indicators of maturity and depositional environment. **Organic Geochemistry**, v. 88, p. 78-90, nov. 2015.

CHENG, X. et al. Severe biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoired crude oils from the Miaoxi Depression, Bohai Bay Basin. **Fuel**, v. 211, p. 859-867, 2018.

CLIFFORD, D. J.; CLAYTON, J. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleums of the Belarussian Pripyat River Basin. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5, p. 1253 - 1267, 1998.

CLIFTON, C. G.; WALTERS, C. C.; SIMONEIT, B. R. T. Hydrothermal petroleums from Yellowstone National Park, Wyoming, U.S.A. **Applied Geochemistry**, v. 5, n. 1-2, p. 169-191, jan. 1990.

CONNAN, J. et al. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1-3, p. 29-50, 1986.

CORNISH, T. J.; COTTE, R. J. A curve-field reflectron for improved energy focusing of product ions in time-of-flight spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 7, n. 11, p. 1037-1040, 1993.

CZECHOWSKI, F.; STOLARSKI, M.; SIMONEIT, B. R. T. Supercritical fluid extracts from brown coal lithotypes and their group components—molecular composition of non-polar compounds. **Fuel**, v. 81, n. 15, p. 1933-1944, 1 out. 2002.

CZOCHANSKA, Z. et al. Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand. **Organic Geochemistry**, v. 12, n. 2, p. 123-135, 1988.

DAHL, J. et al. A new class of natural products revealed by 3 β -alkyl steranes in petroleum. *Nature*, v. 355, p. 154- 157, 1992.

DAHL, J. et al. Extended 3 β -alkyl steranes and 3 β -alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 18, p. 3717-3729, 1995.

DEMAISON, G. J.; MOORE, G. T. Anoxic environments and oil source bed genesis. **AApG Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1179-1209, 1980.

DE ROSA, M. et al. Cyclohexane fatty acids from a thermophilic bacterium. **Chemical Communications**, v. 1, n. 1, p. 1334, 1971.

DERENNE, S. et al. Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen. **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 4-6, p. 873-888, 1990.

DERENNE, S. et al. Comparison of torbanites of various origins and evolutionary stages. Bacterial contribution to their formation. Causes of the lack of botryococcane in bitumens. **Organic Geochemistry**, v. 12, n. 1, p. 43-59, 1988.

DERENNE, S. et al. Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. **Organic Geochemistry**, v. 19, n. 4-6, p. 299-313, dez. 1992.

DEWICK, P. M. **Medicinal natural products: A biosynthetic approach**. 3. ed. New York: Wiley, 2009.

DIAS, C. N. et al. Chemical composition and larvicidal activity of essential oils extracted from Brazilian Legal Amazon plants against *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae). **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2015, 2015.

DICK, C. et al. Eastern Mediterranean sapropels: Chemical structure, deposition and relation to oil-shales. **Fuel**, v. 81, n. 4, p. 431-448, 2002.

DIDYK, B. M. et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, n. 5650, p. 216-222, 1978.

DIEDRICH, M.; HENSCHL, K.-P. The natural occurrence of unusual fatty acids. Part 1. Odd numbered fatty acids. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 34, n. 10, p. 935-943, 1990.

DIZDAROGLU, M. Application of capillary gas chromatography-mass spectrometry to chemical characterization of radiation-induced base damage of DNA: implications for assessing DNA repair processes. **Analytical biochemistry**, v. 144, n. 2, p. 593-603, 1985.

DONG, J.-Z.; OUCHI, K. Geochemical origin of long chain alkyl aromatics in coal: 1. Model reaction of fatty acid or alcohol with phenol. **Fuel**, v. 68, n. 6, p. 710-716, jun. 1989.

DONG, J.-Z.; VORKINK, W. P.; LEE, M. L. Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 4, p. 837-849, 1993.

DOUGLAS, A. et al. Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilized alga *Gloeocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 1, p. 275-291, jan. 1991.

DOUGLAS, A. G. et al. Flash pyrolysis of Ordovician kerogens: unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released from the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 275-291, 1991.

DUTKIEWICZ, A. et al. Geochemistry of oil in fluid inclusions in a middle Proterozoic igneous intrusion: implications for the source of hydrocarbons in crystalline rocks. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 8, p. 937-957, ago. 2004.

DUTTA, S. et al. Highly aromatic character of biogeomacromolecules in Chitinozoa: A spectroscopic and pyrolytic study. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1625-1642, out. 2007.

EISERBECK, C. et al. Comparison of GC-MS, GC-MRM-MS and GC×GC to characterise higher plant biomarkers in Tertiary oils and rock extracts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 87, p. 299-322, 2012.

ELIE, M. et al. A red algal bloom in the aftermath of the Marinoan Snowball Earth. **Terra Nova**, v. 19, n. 5, p. 303-308, 2007.

ELLIS, L. et al. Geosynthesis of organic compounds: III. Formation of alkyltoluenes and alkylxylenes in sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 24, p. 5133-5140, dez. 1995.

FABIAŃSKA, M. J.; ĆMIEL, S.; MISZ-KENNAN, M. Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland). **International Journal of Coal Geology**, v. 107, p. 96-111, 2013.

FABIAŃSKA, M.; MIOTLIŃSKI, K.; KOWALCZYK, A. Geochemical features of re-deposited organic matter occurring in fluvio-glacial sediments in the Racibórz region (Poland): A case study. **Chemical Geology**, v. 253, n. 3-4, p. 151-161, ago. 2008.

FARIA, S. R. et al. Molecular characterization of wildfire impacts on organic matter in eroded sediments and topsoil in Mediterranean eucalypt stands. **Catena**, v. 135, p. 29-37, 2015.

FAURE, P.; LANDAIS, P.; GRIFFAULT, L. Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. **Fuel**, v. 78, n. 13, p. 1515-1525, out. 1999.

FOWLER, M. G. et al. Evidence for *Gloeocapsomorpha prisca* in Late Devonian source rocks from Southern Alberta, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 4, p. 425-441, abr. 2004.

FOWLER, M. G.; DOUGLAS, A. G. Distribution and structure of hydrocarbons in four organic-rich Ordovician rocks. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 105-114, 1984.

FRENCH, K. L.; ROCHER, D.; ZUMBERE, J. E.; SUMMONS, R. E. Assessing the distribution of sedimentary C₄₀ carotenoids through time. **Geobiology**, v. 13, n. 2, p. 139-151, 2015.

GALLEGOS, E. J. Alkylbenzenes Derived from Carotenes in Coals by GC/MS. **Journal of Chromatographic Science**, v. 19, n. 4, p. 177-182, 1 abr. 1981.

GALLO, V.; CARVALHO, M. S. S.; SANTOS, H. R. S. New occurrence of † Mawsoniidae (Sarcopterygii, Actinistia) in the Morro do Chaves Formation, lower cretaceous of the Sergipe-Alagoas basin, northeastern Brazil. **Boletim do museu Paraense Emílio Goeldi Ciências Naturais**, v. 5, n. 2, p. 195-205, 2010.

GARCÍA-VILLALBA, R. et al. Characterization and quantification of phenolic compounds of extra-virgin olive oils with anticancer properties by a rapid and resolutive LC-ESI-TOF MS method. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 51, n. 2, p. 416-429, 2010.

GELLERMAN, J. L.; SCHLENK, H. Methods for isolation and determination of anacardic acids. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 739-743, 1968.

GEORGE, S. C. et al. Biomarker evidence for two sources for solid bitumens in the Subu wells: Implications for the petroleum prospectivity of the East Papuan Basin. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 4, p. 609-642, abr. 2007.

GEORGE, S. C. et al. Preservation of hydrocarbons and biomarkers in oil trapped inside fluid inclusions for > 2 billion years. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 3, p. 844-870, fev. 2008.

GONZAGA, W. A. **Preparação e avaliação farmacológica de derivados dos lipídios fenólicos do líquido da casca da castanha de caju**, 2008. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde). Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2008.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A. et al. Evolution of organic matter in lignite-containing sediments revealed by analytical pyrolysis (Py-GC-MS). **Organic Geochemistry**, v. 53, p. 119-130, 2012.

GORCHS, R.; OLIVELLA, M. A.; DE LAS HERAS, F. X. C. New aromatic biomarkers in sulfur-rich coal. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 12, p. 1627-1633, dez. 2003.

GOUGH, M. A.; ROWLAND, S. J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. **Nature**, v. 344, n. 6267, p. 648, 1990.

GREENWOOD, P. F.; BERWICK, L. J.; CROUÉ, J. P. Molecular characterization of the dissolved organic matter of wastewater effluents by MSSV pyrolysis GC-MS and search for source markers. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 504-512, 2012.

GROTHEER, H. et al. Occurrence and significance of phytanyl arenes across the Permian-Triassic boundary interval. **Organic Geochemistry**, v. 104, p. 42–52, fev. 2017.

GUIDO, A. et al. Molecular fossils and other organic markers as palaeoenvironmental indicators of the Messinian Calcare di Base Formation: normal versus stressed marine deposition (Rossano Basin, northern Calabria, Italy). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 255, n. 3-4, p. 265-283, nov. 2007.

GUANZIROLI, C. E.; SOUZA FILHO, H. M.; FIGUEIREDO, A. M.; VALENTE JUNIOR, S. A. Barreiras às novas formas de coordenação no agrossistema do caju na região nordeste, Brasil. **Revista Gestão & Produção**. São Carlos, v. 17, n. 2, p. 229-244, 2010.

GÜRGEY, K. et al. Origin of petroliferous bitumen from the Büyük Menderes-Gediz geothermal graben system, Denizli - Sarayköy, western Turkey. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 7, p. 1393-1415, jul. 2007.

HAKIMI, M. H. et al. Indication origin and type of organic matter and its relation to depositional conditions using molecular composition and geochemical elements: the Jurassic Amran sediments from Samae area in the Taiz Governorate, Southwestern Yemen. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 8, n. 11, p. 10151-10167, 2015.

HARTGERS, W. A. et al. Molecular Characterization of Flash Pyrolyzates of Two Carboniferous Coals and Their Constituting Maceral Fractions. **Energy and Fuels**, v. 8, n. 5, p. 1055-1067, 1994a.

HARTGERS, W. A. et al. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. **Organic Geochemistry**, v. 22, n. 3-5, p. 703-7025, 1994b.

HARTGERS, W. A.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; DE LEEUW, J. W. Geochemical significance of alkylbenzene distributions in flash pyrolysates of kerogens, coals, and asphaltenes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 7, p. 1759-1775, 1994.

HECKMANN, J. R. et al. Geochemical evaluation of Brazilian oils with emphasis on aromatic hydrocarbons. **Química Nova**, v. 34, p. 1328-1333, 2011.

HEIMHOFER, U. et al. Evidence for photic-zone euxinia in the Early Albian Santana Formation (Araripe Basin, NE Brazil). **Terra Nova**, v. 20, n. 5, p. 347-354, 2008.

HOFFMANN, C. F. et al. Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 10, p. 2681-2697, 1987.

HOLBA, A. G. et al. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 3, p. 441-469, 2003.

HUANG, H. et al. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 11-12, p. 1619-1634, nov. 2004.

HUSSEY, B. J.; JOHNSTONE, R. A. W.; ENTWISTLE, J. D. Metal-assisted reactions—13: Rapid, selective reductive cleavage of phenolic hydroxyl groups by catalytic transfer methods. **Tetrahedron**, v. 38, n. 24, p. 3775–3781, 1 jan. 1982.

ISHIWATARI, R.; FUKUSHIMA, K. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 8, p. 1343-1349, ago. 1979.

ISIDOROV, V. A. et al. Gas chromatographic-mass spectrometric investigation of the chemical composition of bee bread. **Food Chemistry**, v. 115, p. 1056-1063, 2009.

IVANOVA, I. K. Monoalkylbenzenes in Oils of the Vendian-Cambrian Deposits. **Journal Neftegazovoe Delo**, v. 1, p. 1-22, 2008.

IVANOVA, I. K.; KASHIRTSEV, V. A. Distribution of monoalkylbenzenes C₁₂H₁₈-C₂₇H₄₈ in Vendian-Cambrian oils of the Siberian Platform. **Russian Geology and Geophysics**, v. 51, n. 11, p. 1199-1203, nov. 2010.

JEANNEAU, L.; FAURE, P.; MONTARGES-PELLETIER, E. Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France). **Science of the Total Environment**, v. 389, n. 2-3, p. 503-513, 2008.

JIANG, Z. S.; FOWLER, M. G. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 4-6, p. 831-839, 1986.

KAAL, J. et al. Contribution of organic matter molecular proxies to interpretation of the last 55ka of the Lynch's Crater record (NE Australia). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 414, p. 20-31, nov. 2014.

KAAL, J. et al. Seasonal changes in molecular composition of organic matter in lake sediment trap material from Nylandssjön, Sweden. **Organic Geochemistry**, v. 83-84, p. 253-262, 2015.

KABALKA, G. W. et al. The tosylation of alcohols. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 51, n. 12, p. 2386-2388, 1986.

KENNER, G. W.; MURRAY, M. A. S 39. The cleavage of sulphonic esters with Raney nickel catalysts. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. S178-S181, 1949.

KENNICUTT II, M. C.; BROOKS, J. M. Unusual normal alkane distributions in offshore New Zealand sediments. **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 2, p. 193-197, 1990.

KIEPPER, A. P.; CASILLI, A.; AZEVEDO, D. A. Depositional paleoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 70, p. 62-75, 2014.

KILLOPS, S. D.; AL-JUBOORI, M. A. H. A. Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums. **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 2, p. 147-160, 1990.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. John Wiley & Sons, 2013.

KILLOPS, S.; STODDART, D.; MILLS, N. Inferences for sources of oils from the Norwegian Barents Sea using statistical analysis of biomarkers. **Organic Geochemistry**, v. 76, p. 157-166, 2014.

KOOPMANS, M. P. et al. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: molecular indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 22, 4467 - 4496, 1996a.

KOOPMANS, M. P. et al. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 23, p. 4873-4876, 1996b.

KOOPMANS, M. P.; DE LEEUW, J. W.; DAMSTÉ, J. S. S. Novel cyclised and aromatised diagenetic products of β -carotene in the Green River Shale. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 7-8, p. 451-466, 1 abr. 1997.

KRUGE, M. A.; MUKHOPADHYAY, P. K.; LEWIS, C. F. M. A molecular evaluation of contaminants and natural organic matter in bottom sediments from western Lake Ontario. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1797-1812, nov. 1998.

LAAKIA, J. et al. Characterization of unusual tetracyclic compounds and possible novel maturity parameters for Brazilian crude oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 106, p. 93-104, 2017.

LARGEAU, C. et al. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRBA) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of torbanite. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 4-6, p. 1023-1032, 1986.

LEHNE, E.; DIECKMANN, V. Bulk kinetic parameters and structural moieties of asphaltenes and kerogens from a sulphur-rich source rock sequence and related petroleums. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1657-1679, out. 2007.

LI, M. et al. Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 2, p. 159-167, 1995.

LI, S. et al. Analysis of terpanes in biodegraded oils from China using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-offlight mass spectrometry. **Fuel**, v. 133, p. 153-162, 2014.

LIANG, Q. et al. Quantitative analysis of diamondoids in crude oils using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 43, p. 83-91, 2012.

LIU, F.-J. et al. Characterization of biomarkers and structural features of condensed aromatics in Xianfeng lignite. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 12, p. 7369-7378, 2013.

LIU, F.-J. et al. Separation and structural characterization of the value-added chemicals from mild degradation of lignites: A review. **Applied Energy**, v. 170, p. 415-436, maio 2016.

LOMONACO, D. et al. Study of technical CNSL and its main components as new green larvicides. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 31-33, 2009.

LOPES, W. A.; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LOUREIRO, E. M. L. **Brasil 11th Round Oil & Gas Bidding Rounds: Sergipe-Alagoas Basin**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, 2013.

LOWE, R. L.; LALIBERTE, G. D. Benthic stream algae: distribution and structure. In: **Methods in Stream Ecology**, Volume 1 (3.ed). 2017. p. 193-221.

MAIA, F. J. N. et al. Thermo-oxidative evaluation of new cardol derivatives as antioxidants for mineral oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 2, p. 1013-1018, 2012.

MARRIOTT, P. J. et al. Multidimensional gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 34, p. 1-21, 2012.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial development. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

MEDEIROS, P. M. et al. M. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP--Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 9-10, p. 761-769, nov. 2004a.

MEDEIROS, P. M. et al. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, n. 1, p. 77-87, jan. 2005.

MEDEIROS, P. M. et al. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP--Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 11-12, p. 892-899, dez. 2004b.

MELLO, M. R. et al. Late cretaceous anoxic events in the Brazilian continental margin. **Organic Geochemistry**, v. 14, n. 5, p. 529-542, 1989.

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: Chapter 5. In: KATZ, B. J. (Ed). In: Lacustrine basin exploration: Case studies and modern analogs. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin Memoir**, p. 77- 97, 1990.

MELLO, M. R. et al. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 1-3, p. 31-45, 1988.

MELLO, M. R. et al. The Namibian and Brazilian southern South Atlantic petroleum systems: are they comparable analogues?. **Geological Society**, London, Special Publications, v. 369, n. 1, p. 249-266, 2013.

MICIĆ, V.; KRUGE, M. A.; HOFMANN, T. Variations of common riverine contaminants in reservoir sediments. **Science of The Total Environment**, v. 458-460, p. 90-100, ago. 2013.

MILANI, E. J. et al. Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 351-396, 2000.

MOHRIAK, W. U. Bacias sedimentares da margem continental Brasileira. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**, v. 3, p. 149-151, 2003.

MOLDOWAN, J. M. et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 11, p., 3333-3353, 1991.

MOLDOWAN, J. M. et al. Sedimentary 12-npropylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae. **Science**, v. 247, n. 4940, p. 309-312, 1990.

MOLDOWAN, J. M. et al. Structure proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 8, p. 1651-1661, 1984.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 69, n. 8, p. 1255-1268, 1985.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, n. 8, p. 1531-1534, 1983.

MURRAY, A. P. et al. Oceanic transport of fossil dammar resin: the chemistry of coastal resinites from South Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 14, p. 3049-3059, 1994.

MUSTAFA, K. A. et al. Organic geochemical characteristics of black shales across the Ordovician-Silurian boundary in the Holy Cross Mountains, central Poland. **Marine and Petroleum Geology**, v. 66, p. 1042-1055, set. 2015.

NALI, M. et al. A new gas chromatography/tandem mass spectrometry method for analysis of monoaromatic steroids in petroleum. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 4, n. 10, p. 404-405, 1990.

NYTOFT, H. P. et al. Novel saturated hexacyclic C₃₄ and C₃₅ hopanes in lacustrine oils and source rocks. **Organic Geochemistry**, v. 87, p. 107-118, 2015.

NZOUSSI-MBASSANI, P. et al. Cenomanian-Turonian organic sedimentation in North-West Africa: A comparison between the Tarfaya (Morocco) and Senegal Basins. **Sedimentary Geology**, v. 177, n. 3-4, p. 271-295, jun. 2005.

OLIVEIRA, C. R. et al. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. **Organic Geochemistry**, v. 46, p. 154-164, 2012a.

OLIVEIRA, C. R. et al. Characterization of aromatic steroids and hopanoids in marine and lacustrine crude oils using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS). **Organic Geochemistry**, v. 53, p. 131-136, 2012b.

ONG, R. C.; MARRIOTT, P. J. A review of basic concepts in comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 40, n. 4, p. 276-291, 2002.

OROS, D. R.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. **Fuel**, v. 79, n. 5, p. 515-536, 2000.

PAPENDORF, O.; KÖNIG, G. M.; WRIGHT, A. D. Hierridin B and 2,4-dimethoxy-6-heptadecyl-phenol, secondary metabolites from the cyanobacterium *Phormidium ectocarp*i with antiplasmodial activity. **Phytochemistry**, v. 49, n. 8, p. 2383-2386, 1998.

PARAMASHIVAPPA, R. et al. Novel method for isolation of major phenolic constituents from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nutshell liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 5, p. 2548-2551, 2001.

PARAMASHIVAPPA, R. et al. Design, synthesis and biological evaluation of benzimidazole/benzothiazole and benzoxazole derivatives as cyclooxygenase inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 13, n. 4, p. 657-660, 2003.

PAVIA, Donald L. et al. **Introduction to spectroscopy**. Cengage Learning, 2008.

PEDROSO, M. P. et al. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 421-430, 2009.

PEREIRA, R. et al. Molecular composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 8, p. 863-875, 2009.

PERRIN, D. D.; AMAREGO, W. L. F. **Purification of laboratory chemical**; Pergamon: New York, 1996.

PESSOA, P. F. A. D. P.; LEITE, L. A. D. S. Cadeia Produtiva do Caju: subsídios para pesquisa e desenvolvimento. http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_582.pdf, p. 1 - 36. 2006.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 1, p. 47–61, jan. 1991.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide**. Cambridge University Press, 2005.

PETROV, A. A. **Oil Hydrocarbons** [in Russian]. Nauka, Moscow, 1984.

PETROV, A. A. **Petroleum hydrocarbons**. Springer Science & Business Media, 2012.

PEULVÉ, S. et al. Characterization of macromolecular organic matter in sediment traps from the northwestern Mediterranean Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 7, p. 1239-1259, abr. 1996.

PHILP, R. P. **Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics.** Elsevier, New York, 1985.

PHILP, R. P.; GILBERT, T. D. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1-3, p. 73-84, 1986.

PHILP, R. P. et al. The determination of biomarker distributions by tandem mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 4-6, p. 1211-1220, 1990.

POLJANSEK, I.; KRAJNC, M. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy. **Acta Chimica Slovenica**, v. 52, n. 3, p. 238, 2005.

REQUEJO, A. G. et al. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins. **Organic Geochemistry**, v. 19, n. 1, p. 245 - 264, 1992.

RIBOULLEAU, A. et al. Environmental change during the Early Cretaceous in the Purbeck-type Durlston Bay section (Dorset, Southern England): A biomarker approach. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 11, p. 1804-1823, nov. 2007.

RIGBY, D.; GILBERT, T. D.; SMITH, J. W. The Synthesis of Alkyl Aromatic-Hydrocarbons and Its Geochemical Implications. **Organic Geochemistry**, v. 9, n. 5, p. 255-264, 1986.

RODRIGUES, D. C. et al. Relationship between cyclohexyl-alkanoic acids and the acidothermophilic bacterium *Alicyclobacillus* spp.: Evidence from Brazilian oils. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 10, p. 1443–1453, 1 out. 2005.

RODRIGUES, D. C. et al. Carboxylic acids of marine evaporitic oils from Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 11, p. 1209-1222, 2000.

RODRIGUES, F. H. A. et al. Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic cis-1, 4-polyisoprene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 265-271, 2006.

RUBINSTEIN, I.; STRAUSZ, O. P. Geochemistry of the thiourea adduct fraction from an Alberta petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 8, p. 1387-1392, 1979.

RULLKÖTTER, J.; WENDISCH, D. Microbial alteration of 17 α (H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 9, p. 1545–1553, 1 set. 1982

SAITO, R. et al. Secular changes in environmental stresses and eukaryotes during the Early Triassic to the early Middle Triassic. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 451, p. 35-45, jun. 2016.

SAÍZ-JIMENEZ, C. The origin of alkylbenzenes and thiophenes in pyrolysates of geochemical samples. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 1, p. 81-85, 1995.

SALMON, V. et al. Kerogen chemical structure and source organisms in a Cenomanian organic-rich black shale (Central Italy) — Indications for an important role of the “sorptive protection” pathway. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 7-8, p. 423-438, dez. 1997.

SAMPAIO, R. F.; MANCINI, M. C. Estudos de revisão sistemática: um guia para síntese criteriosa da evidência científica. **Revista Brasileira de Fisioterapia**, v. 11, n. 1, p. 83-89, 2007.

SCHAEFFER, P. et al. Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria in sediments. **Tetrahedron Letters**, v. 38, n. 48, p. 8413-8416, 1997.

SCHIEFELBEIN, C. F. et al. Petroleum systems in the South Atlantic margins. In: CAMERON, N. R., BATE, R. H., CLURE, V. S. (Eds.). In: The Oil and Gas Habitats of the South Atlantic. **Geological Society**, London, Special publications, v. 153, p. 169-179, 1999.

SCHOENMAKERS, P. J. et al. Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography – mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures. **Journal of Chromatography A**, v. 892, n. 1-2, p. 29-46, 15 set. 2000.

SCHULTEN, H.-R. Analytical pyrolysis of humic substances and soils: geochemical, agricultural and ecological consequences. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 25, p. 97-122, 1992.

SCHUMMER, C. et al. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. **Talanta**, v. 77, n. 4, p. 1473-1482, 2009.

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

SEPÚLVEDA, J. et al. Molecular isotopic evidence of environmental and ecological changes across the Cenomanian-Turonian boundary in the Levant Platform of central Jordan. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 5, p. 553 - 568, 2009.

SIESKIND, O.; ALBRECHT, P. Synthesis of alkylbenzenes by Friedel-Crafts reactions catalysed by K10-montmorillonite. **Tetrahedron Letters**, v. 34, n. 7, p. 1197–1200, 12 fev. 1993.

SILVA, R. C. et al. Extended diamondoid assessment in crude oil using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Fuel**, v. 112, p. 125- 133, 2013.

SILVA, R. S. F. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry applied to biomarker analysis of oils from Colombia. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2694-2699, 2011.

SIMONEIT, B. R. T. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. **Advances in Space Research**, v. 33, n. 8, p. 1255-1261, 2004.

SINHA, A. E. et al. Algorithm for locating analytes of interest based on mass spectral similarity in GC× GC-TOF-MS data: analysis of metabolites in human infant urine. **Journal of Chromatography A**, v. 1058, n. 1-2, p. 209-215, 2004

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 8, p. 1201-1215, nov. 1993a.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich Type I kerogens. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 2, p. 389-415, jan. 1993b.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Identification of long-chain 1,2-di-n-alkylbenzenes in Amposta crude oil from the Tarragona Basin, Spanish Mediterranean: Implications for the origin and fate of alkylbenzenes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3677-3683, dez. 1991.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts. I. A study of Rozel Point Oil (U.S.A.). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 9, p. 2369-2391, 1 set. 1987.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironmental and matur. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 1323-1341, 1989.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Evidence for gammacerane as an 156 indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 9, p. 1895-1900, 1995.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; SCHOUTEN, S.; VAN DUIN, A. C. Isorenieratene derivatives in sediments: possible controls on their distribution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 10, p. 1557 - 1571, 2001.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOCK-VAN DALEN, A. C.; DE LEEUW, J. W. Identification of long-chain isoprenoid alkylbenzenes in sediments and crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 2671-2677, 1 nov. 1988.

SINNINGHE DAMSTÉ, J., KÖSTER, J. A euxinic southern north atlantic ocean during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 158, n. 3-4, p. 165-173, 1998.

SOARES, R. F. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry: new biomarker parameter proposition for the characterization of biodegraded oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 10, p. 1570-1581, 2013.

SOLLI, H.; LARTER, S. R.; DOUGLAS, A. G. Analysis of kerogens by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry using selective ion monitoring. III. Long-chain alkylbenzenes. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, n. C, p. 591-597, 1980.

SOUSA JÚNIOR, G. R. et al. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 63, p. 94 - 104, 2013.

SPAACK, G. et al. Advances on the separation of crocetane and phytane using GC-MS and GC×GC-TOFMS. **Organic Geochemistry**, v. 98, p. 176-182, 2016.

SPANGENBERG, J. E. et al. Redox variations and bioproductivity in the Ediacaran: Evidence from inorganic and organic geochemistry of the Corumbá Group, Brazil. **Gondwana Research**, v. 26, n. 3-4, p. 1186-1207, nov. 2014.

STANKIEWICZ, B. A. et al. Geochemistry of the alginite and amorphous organic matter from type II-S kerogens. **Organic Geochemistry**, v. 24, n. 5, p. 495-509, 1996.

STANKIEWICZ, B. A.; KRUGE, M. A.; MASTALERZ, M. A geochemical study of macerals from a Miocene lignite and an Eocene bituminous coal, Indonesia. **Organic Geochemistry**, v. 24, n. 5, p. 531-545, 1996.

SUMMONS, R. E. Branched alkanes from ancient and modern sediments: Isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 4, p. 281-289, 1987.

SUMMONS, R. E.; CAPON, R. J. Fossil steranes with unprecedented methylation in ring-A. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 2733-2736, 1988.

SUMMONS, R. E.; CAPON, R. J. Identification and significance of 3 β -ethyl steranes in sediments and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 8, p. 2391-2395, 1991.

SUMMONS, R. E.; POWELL, T. G. Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. **Nature**, v. 319, n. 6056, p. 763-765, 1986.

SUMMONS, R. E.; POWELL, T. G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for green sulphur bacteria. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 3, p. 557-566, 1987.

SUZUKI, K.-I. et al. Occurrence of ω -ciclohexyl fatty acids in *Curtobacterium pusillum* strains. **Journal of General and Applied Microbiology**, v. 27, n. 3, p. 261-266, 1981.

TEERMAN, S. C.; HWANG, R. J. Evaluation of the liquid hydrocarbon potential of coal by artificial maturation techniques. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 6, p. 749-764, 1991.

TEIXEIRA, B. et al. European pennyroyal (*Mentha pulegium*) from Portugal: Chemical composition of essential oil and antioxidant and antimicrobial properties of extracts and essential oil. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 81-87, 2012.

TELNAES, N., ISAKSEN, G. H., FARRIMOND, P. Unusual triterpene distributions in lacustrine oils. **Organic Geochemistry**, v. 18, n. 6, p. 785-789, 1992.

THIRUKUMARAN, P. et al. New benzoxazines from renewable resources for green composite applications. **Polymer Composites**, v. 37, n. 2, p. 573-582, 2014.

TINOCO, P. et al. Molecular descriptors of the effect of fire on soils under pine forest in two continental Mediterranean soils. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 12, p. 1995-2018, dez. 2006.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Geochemical Fossils and Their Significance in Petroleum Formation. In: **Petroleum Formation and Occurrence**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. p. 93–130.

TISSOT, B.; WELTE, D. **Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration**. Springer Science & Business Media, 2012.

TRAN, T. C. et al. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 22, p. 6468- 6484, 2010.

TRINDADE, L. A. F.; BRASSELL, S. C. Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 19, n. 1-3, p. 13-27, 1992.

TYMAN, J. H. P.; JACOBS, N. The composition of the unsaturated phenolic components of anacardic acid. **Journal of Chromatography A**, v. 54, p. 83-90, 1971.

TYMAN, J. H.; KIONG, L. S. Long chain phenols: Part XI. Composition of natural cashew nutshell liquid (*Anacardium occidentale*) from various sources. **Lipids**, v. 13, n. 8, p. 525-532, 1978.

TYMAN, J. H. Determination of the component phenols in natural and technical cashew nutshell liquid by gas-liquid chromatography. **Analytical chemistry**, v. 48, n. 1, p. 30-34, 1976.

VANINI, G. et al. Analytical advanced techniques in the molecular-level characterization of Brazilian crude oils. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 111-118, 2018.

VENKATESAN, M. et al. Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 6, p. 845-861, jun. 2003.

VOLK, H. et al. Characterisation of fluid inclusion oil in a Mid-Proterozoic sandstone and dolerite (Roper Superbasin, Australia). **Chemical Geology**, v. 223, n. 1-3, p. 109-135, nov. 2005.

VON MÜHLEN, C. et al. Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1105, n. 1-2, p. 39-50, fev. 2006a.

VON MÜHLEN, C. et al. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006b.

VON MÜHLER, C. et al. Qualitative and quantitative study of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil using comprehensive two-dimensional gas chromatography with nitrogen phosphorus detection. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 18, p. 3223- 232, 2007.

VUKOVIĆ, N. et al. The assessment of maturation changes of humic coal organic matter — Insights from closed-system pyrolysis experiments. **International Journal of Coal Geology**, v. 154-155, p. 213-239, jan. 2016.

WABURTON, G. A.; ZUMBERGE, J. E. Determination of petroleum steranes distributions by mass spectrometry with selective metastable ion monitoring. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 123-126, 1983.

WANG, F.; CHIBA, K.; TADA, M. Facile deoxygenation of phenols and enols using sodium borohydride-nickel chloride. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 15, p. 1897-1900, 1992.

WENG, N. et al. Insight into unresolved complex mixtures of aromatic hydrocarbons in heavy oil via two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1398, p. 94-107, 2015.

WILLIAMS, J. A. et al. Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 1-3, p. 47-60, 1988.

XU, L.-W.; XIA, C.-G. Solvent-Free Synthesis of Aryl Tosylates Under Microwave Activation. **Synthetic communications**, v. 34, n. 7, p. 1199-1205, 2004.

XIANG-CHUN, C.; ZENG-XUE, L. I.; CHENG-PENG, Y. A. N. Geochemistry of Aromatic Fractions in Es4 Oil Extracts from the South Slope of Dongying Sag and Its Implications. **Procedia Environmental Sciences**, v. 11, p. 680-685, 2011.

YULIANA, M. et al. Effect of extraction methods on characteristic and composition of Indonesian cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 230-236, 2012.

ZEGOUAGH, Y. et al. Demineralization of a crop soil by mild hydrofluoric acid treatment: Influence on organic matter composition and pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 1, p. 119-135, mar. 2004.

ZHANG, S. et al. Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China. **Organic Geochemistry**, v. 77, p. 126-139, dez. 2014.

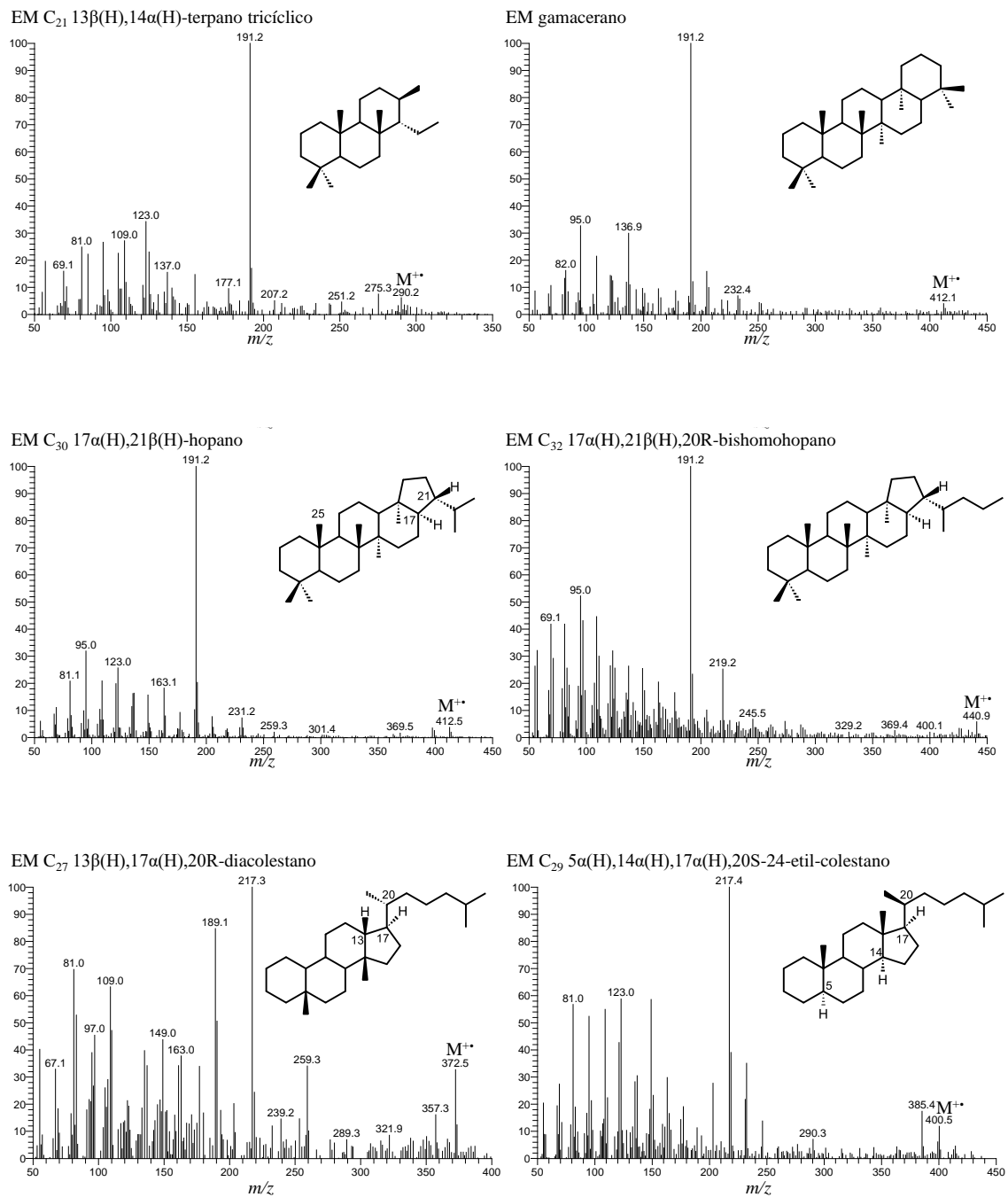
ZHANG, W. et al. Screening of oil sources by using comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass 164 spectrometry and multivariate statistical analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1380, p. 162-170, 2015.

ZHANG, Z. et al. Flash pyrolysis of kerogens from algal rich oil shales from the Eocene Huadian Formation, NE China. **Organic Geochemistry**, v. 76, p. 167-172, 2014.

APÊNDICE A

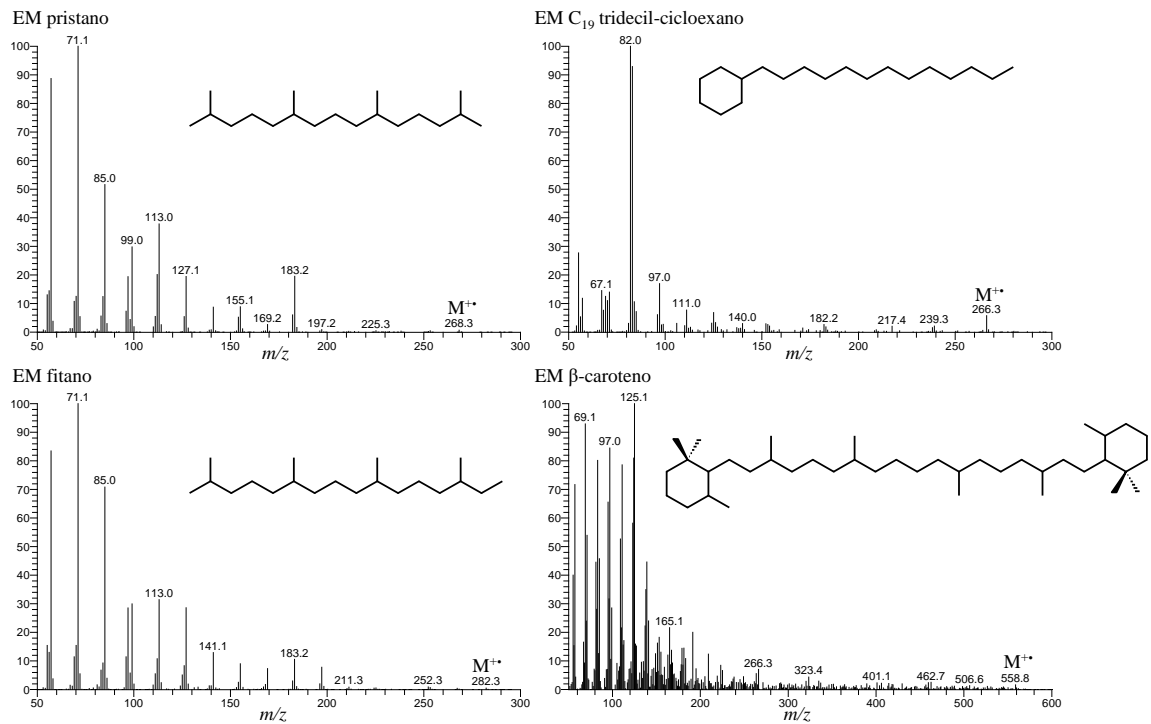
ESPECTROS DE MASSAS DE ALGUMAS CLASSES DE INDICADORES
GEOQUÍMICOS

Figura APA-1 – Espectros de massas representativos de indicadores geoquímicos

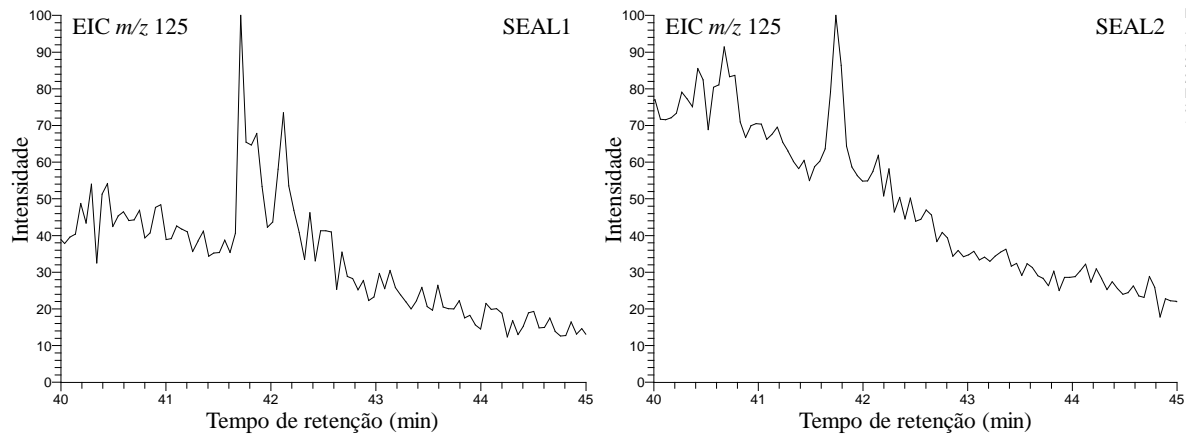


ESPECTROS DE MASSAS DE ALGUMAS CLASSES DE INDICADORES
GEOQUÍMICOS (CONTINUAÇÃO)

Continuação da Figura APA-1 – Espectros de massas representativos de indicadores geoquímicos



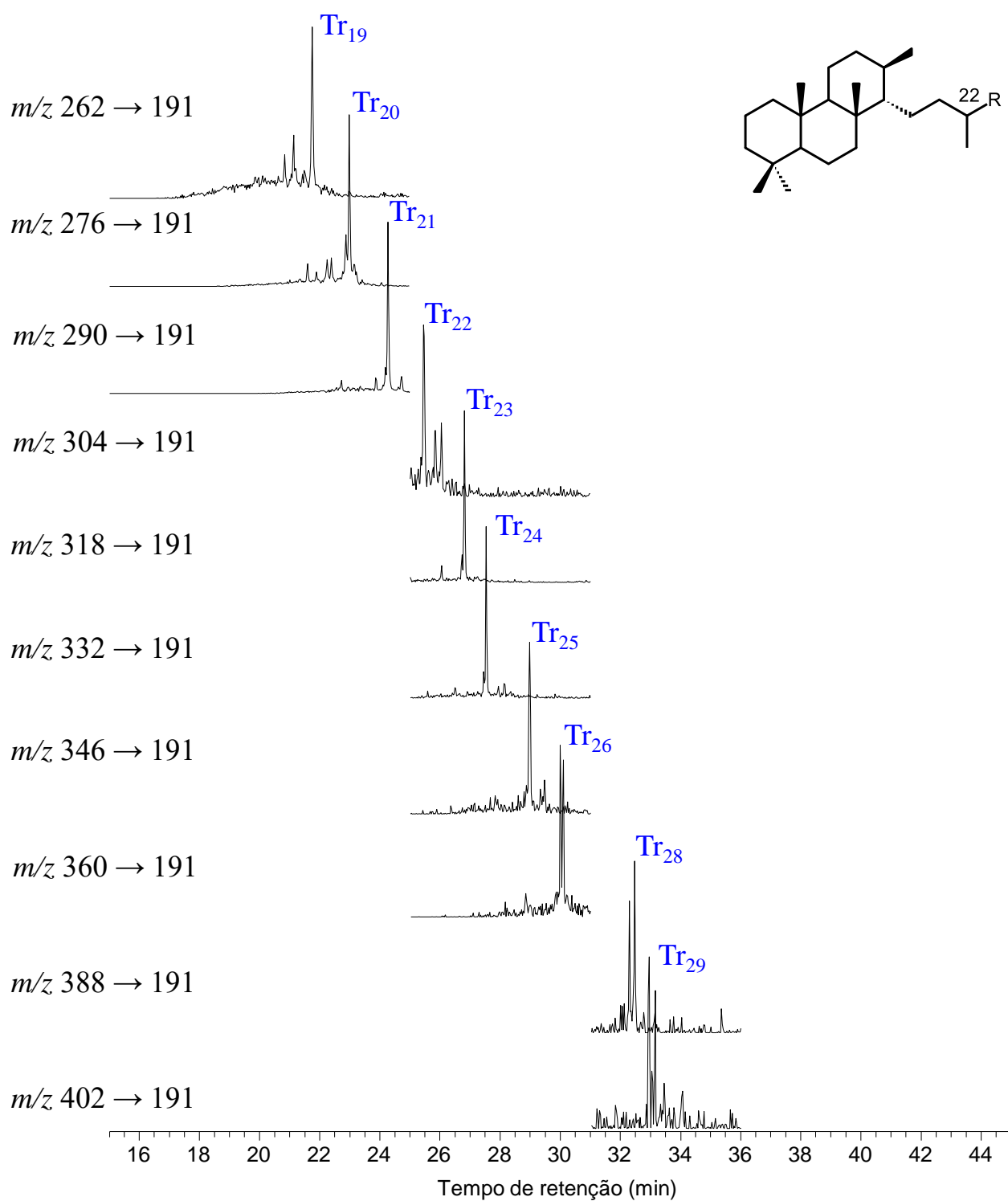
APÊNDICE B

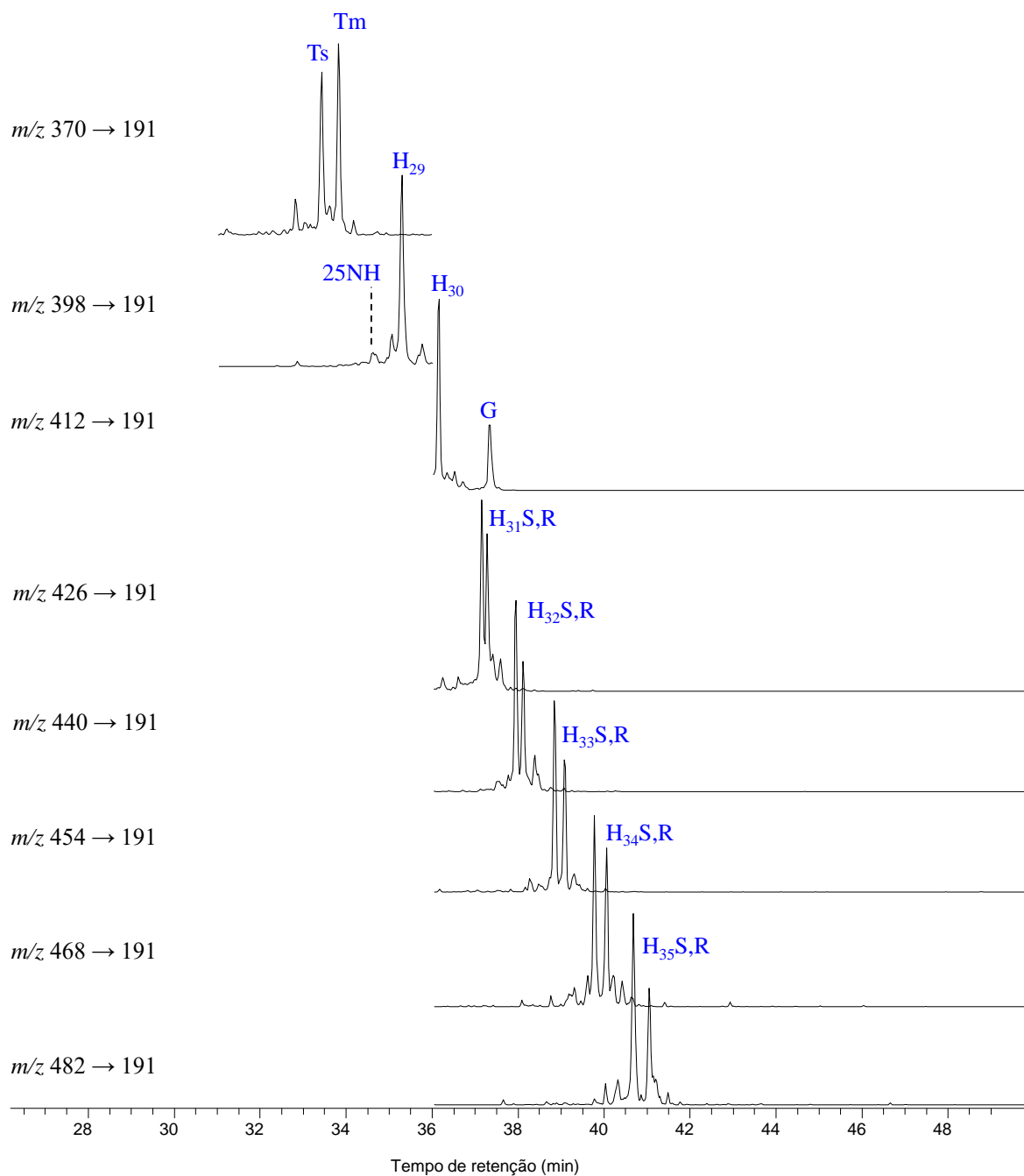
EVIDÊNCIA DA PRESENÇA DE β -CAROTANO**Figura APB-1** – EIC m/z 125 da fração saturada das amostras SEAL1 e SEAL2

APÊNDICE C

EXPERIMENTOS SRM PARA ALGUMAS CLASSES DE INDICADORES
GEOQUÍMICOS

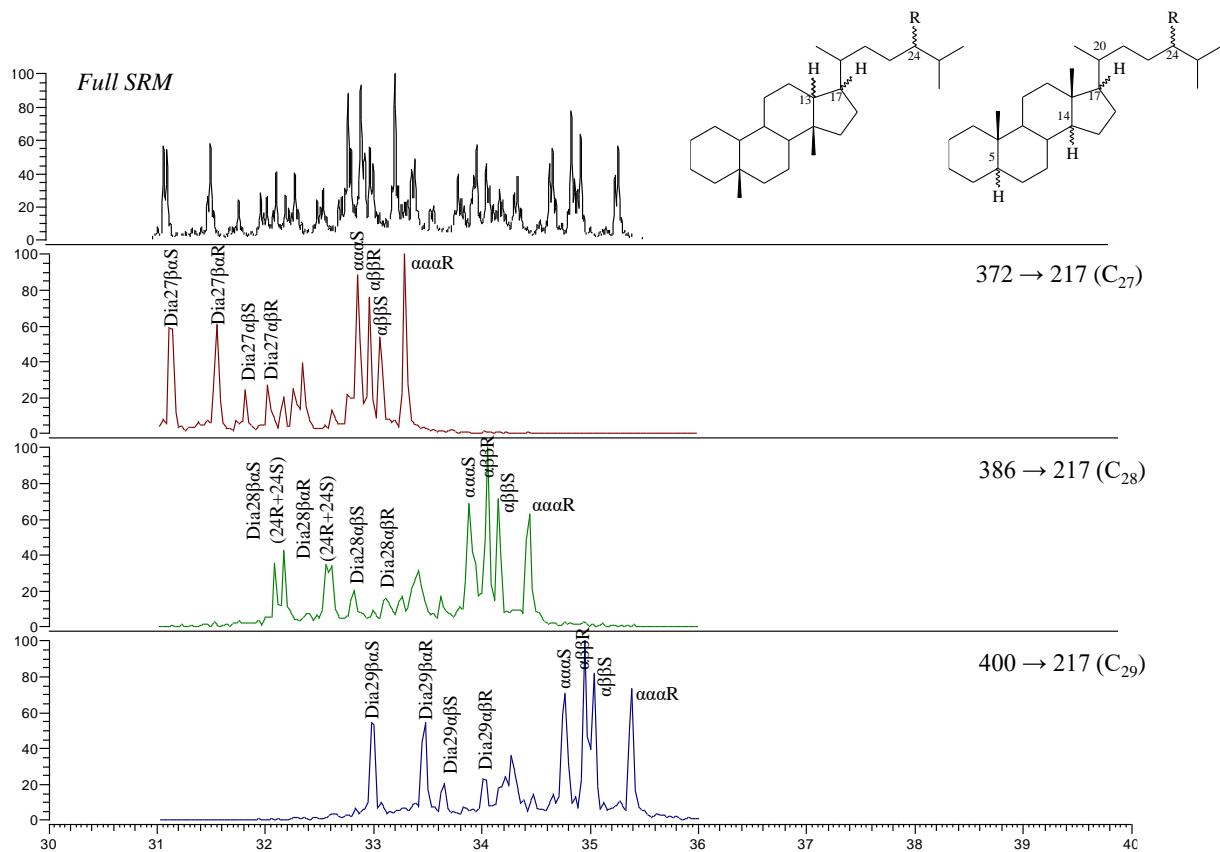
Figura APC-1 – Cromatogramas SRM $M^+ \rightarrow 191$ utilizados para a identificação de terpanos tricíclicos na fração saturada de SEAL2

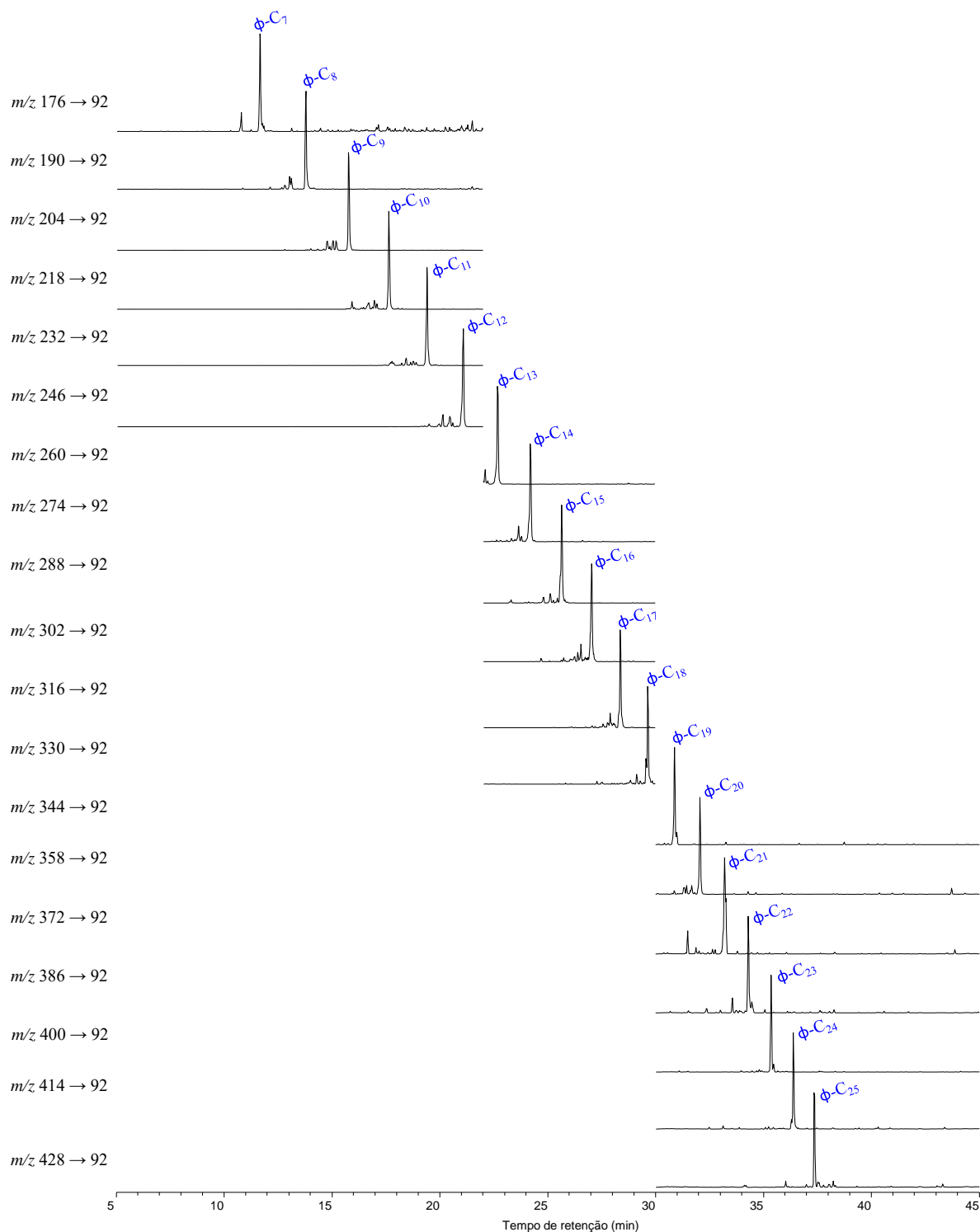


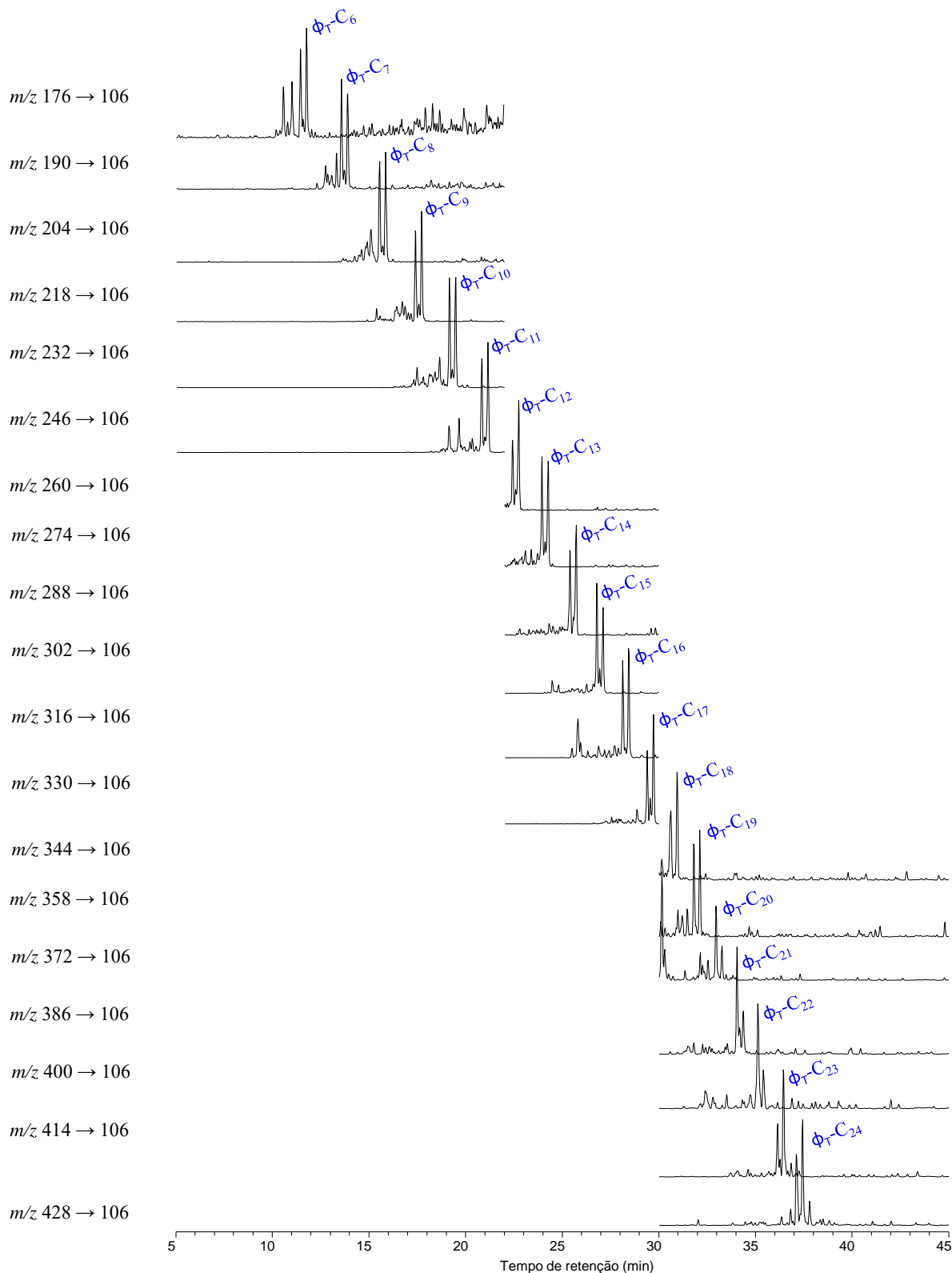
EXPERIMENTOS SRM PARA ALGUMAS CLASSES DE INDICADORES
GEOQUÍMICOS (CONTINUAÇÃO)**Figura APC-2** – Cromatogramas SRM $M^{+} \rightarrow 191$ utilizados para a identificação de terpanos pentacíclicos na fração saturada de SEAL1

EXPERIMENTOS SRM PARA ALGUMAS CLASSES DE INDICADORES
GEOQUÍMICOS (CONTINUAÇÃO)

Figura APC-3 – Cromatogramas SRM $M^{+} \rightarrow 217$ utilizados para a identificação de esteranos regulares e diasteranos na fração saturada de SEAL1



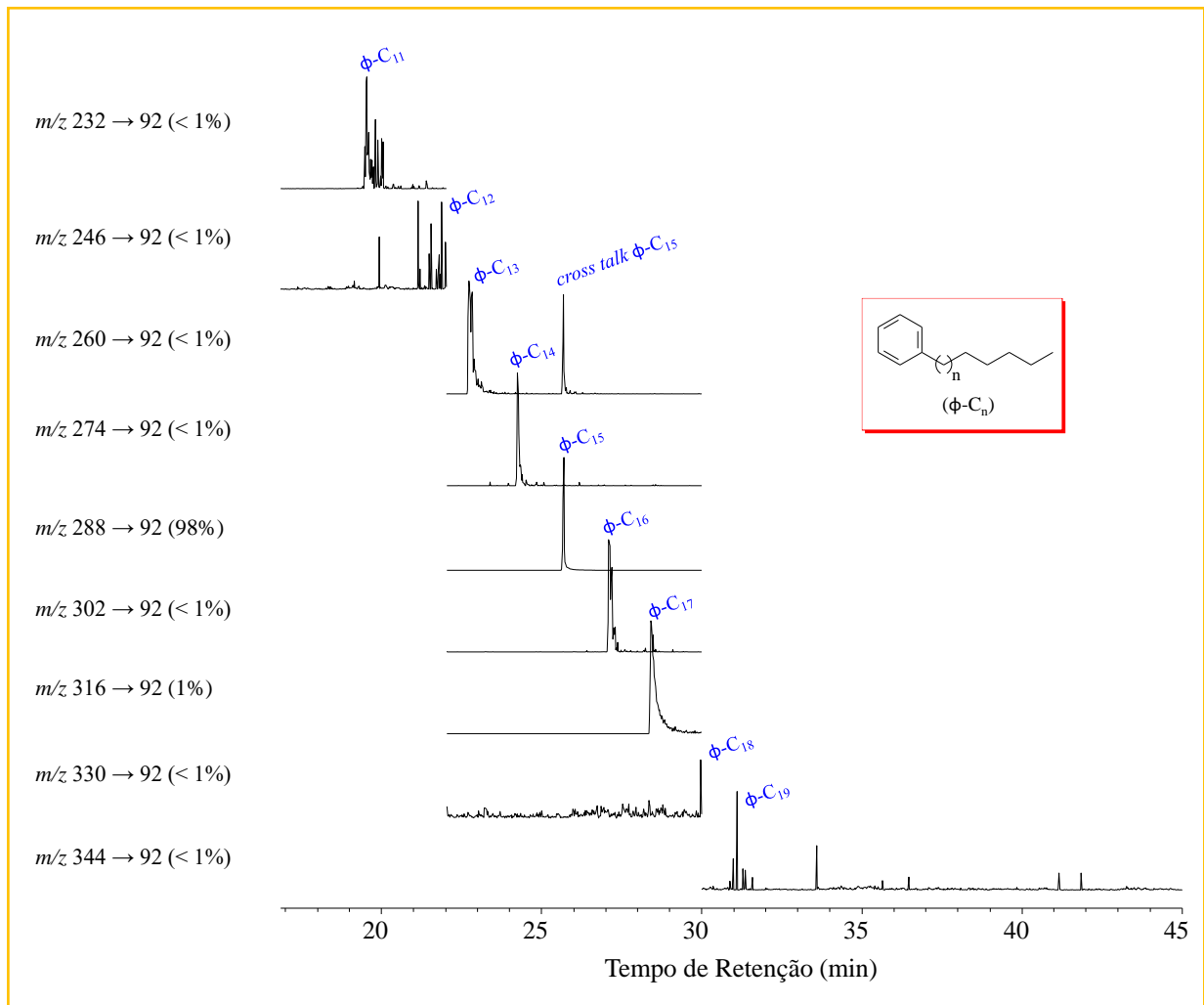
EXPERIMENTOS SRM PARA ALGUMAS CLASSES DE INDICADORES
GEOQUÍMICOS (CONTINUAÇÃO)**Figura APC-4** – Cromatogramas SRM $M^+ \rightarrow 92$ utilizados para a identificação de *n*-alquilbenzenos na fração aromática de SEAL1

EXPERIMENTOS SRM PARA ALGUMAS CLASSES DE INDICADORES
GEOQUÍMICOS (CONTINUAÇÃO)**Figura APC-5** – Cromatogramas SRM $M^{+} \rightarrow 106$ utilizados para a identificação de *n*-alquiltoluenos na fração aromática de SEAL1

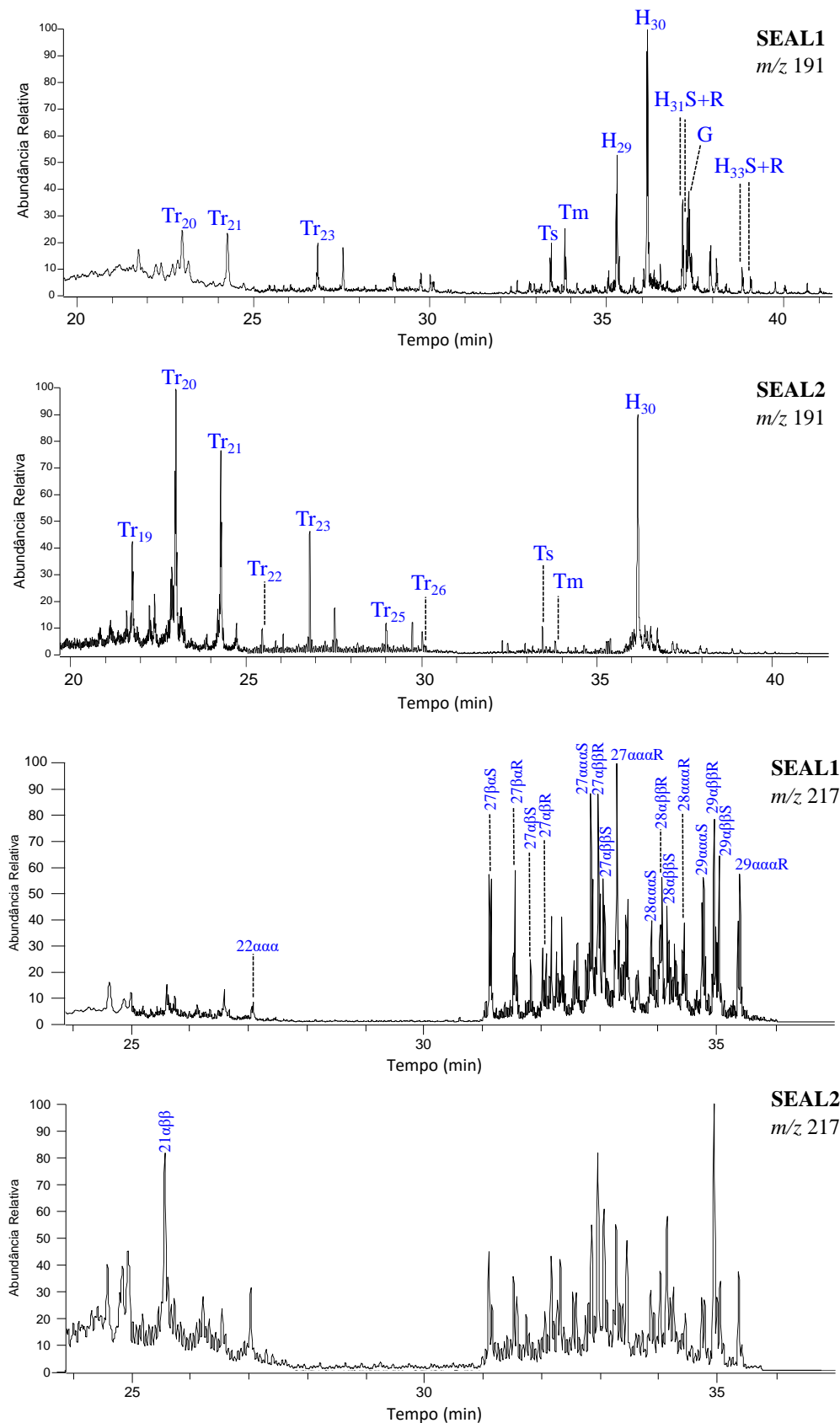
APÊNDICE D

EXPANSÕES

Figura APE-1 – Expansão da Figura 33, pag. 83



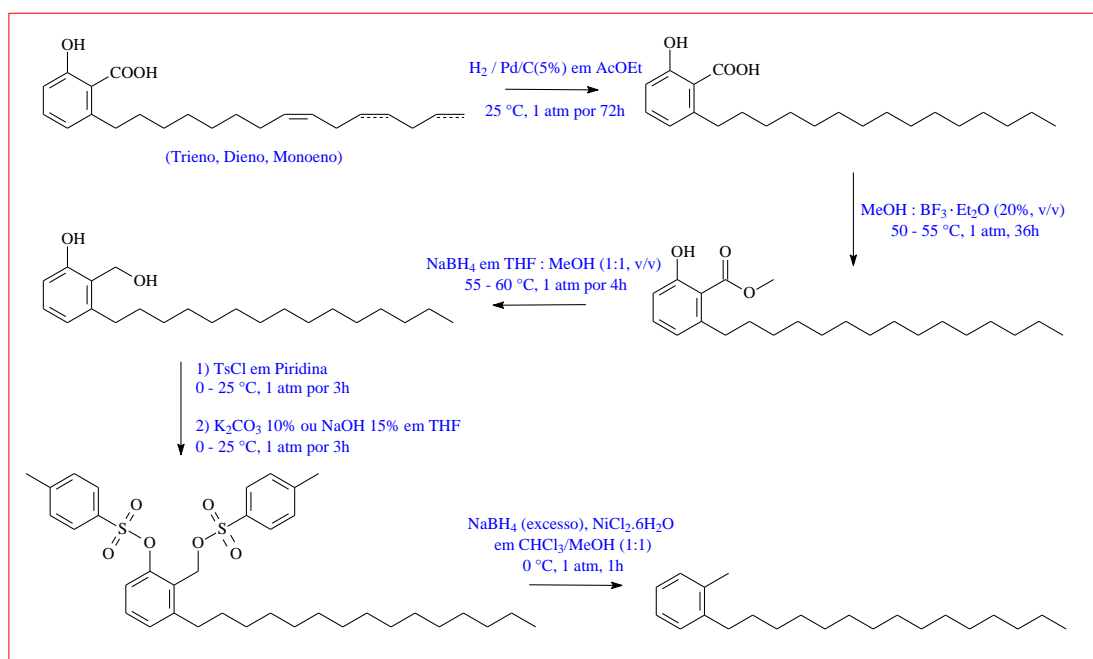
EXPANSÕES

Figura APE-2 – Expansões dos perfis m/z 217 e m/z 191 da Figura 40, pag. 89

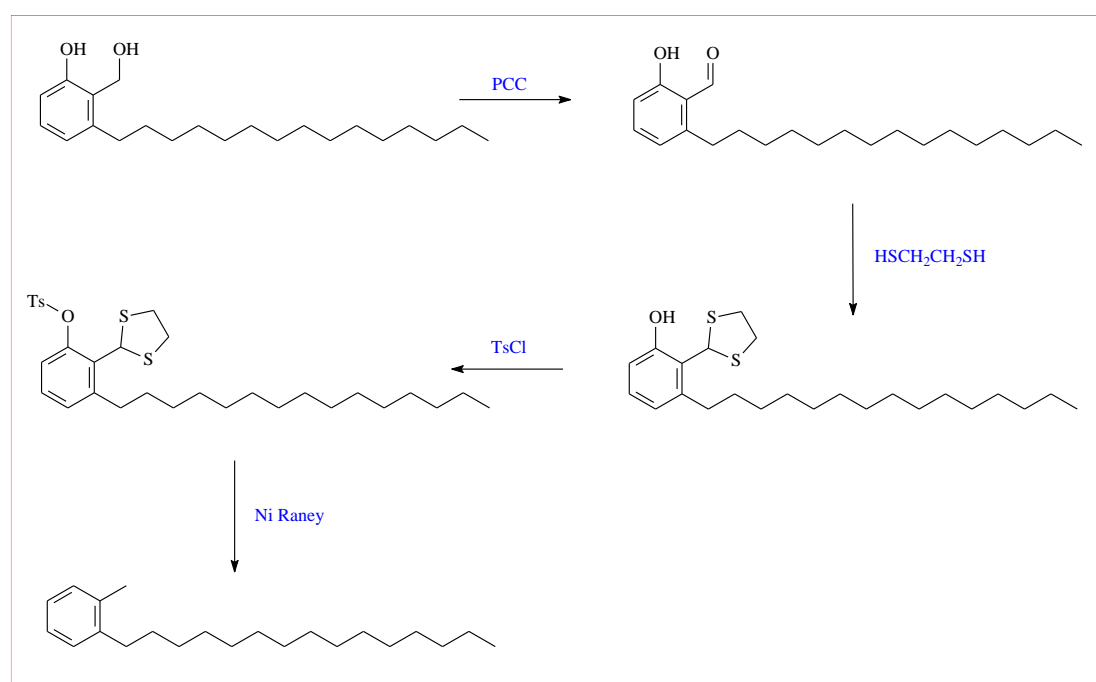
APÊNDICE E

ROTAS PARA A OBTENÇÃO DE *N*-ALQUILTOLUENOS A PARTIR DE ÁCIDO ANACÁRDICO E CARDANOL

Esquema APD-1 – Rota de síntese inicialmente proposta para a obtenção de C_{22} *o-n*-alquiltolueno a partir de ácido anacárdico

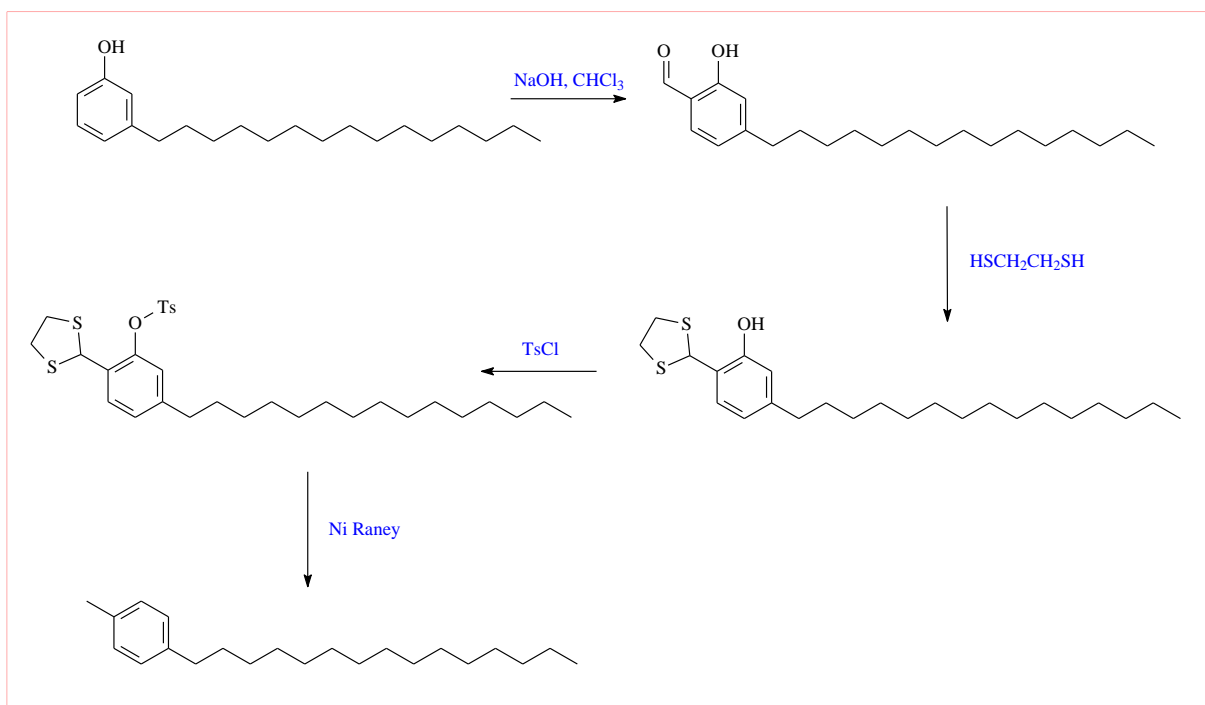


Esquema APD-2 – Rota de síntese alternativa para a obtenção de C_{22} *o-n*-alquiltolueno



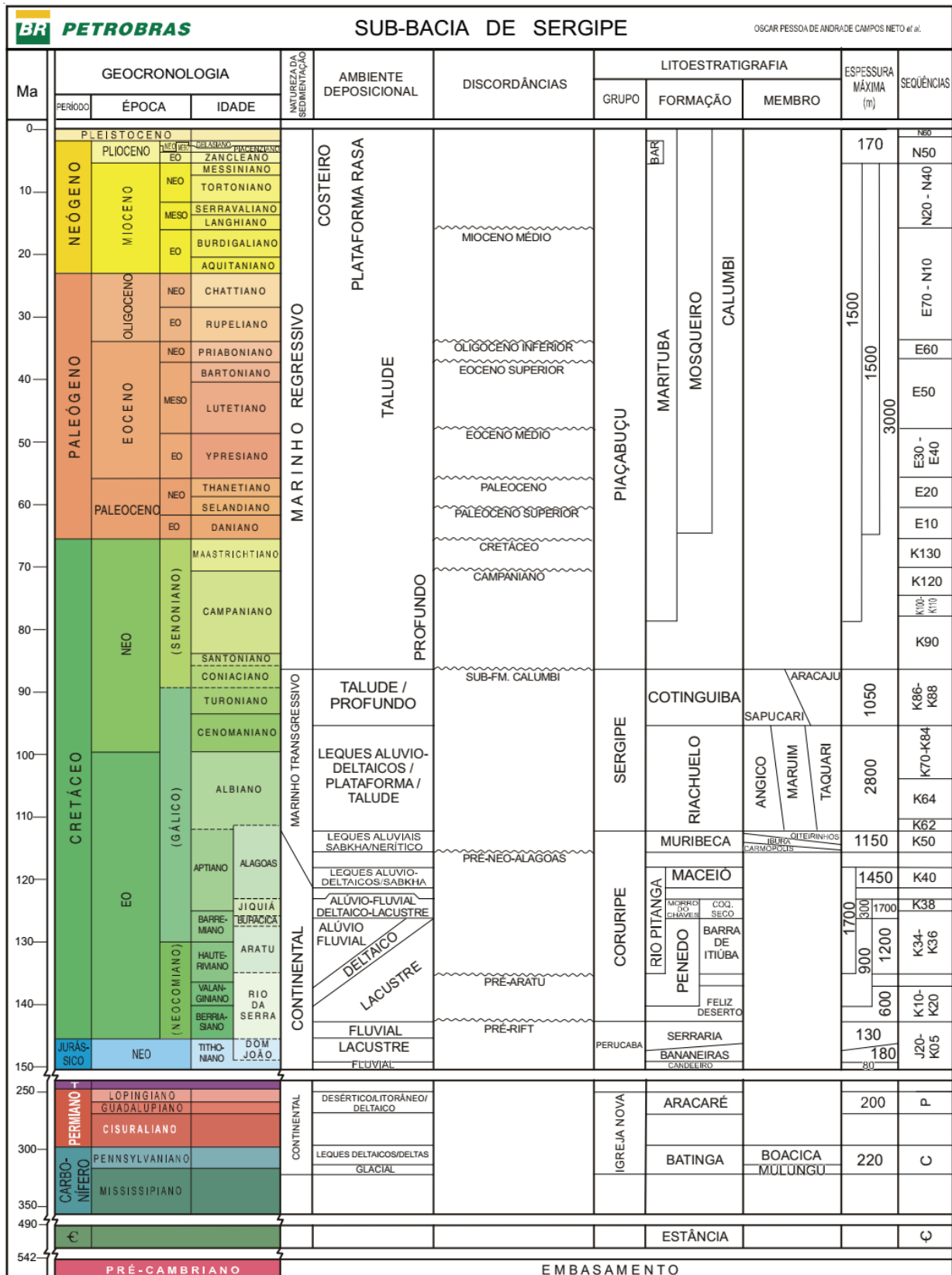
ROTAS PARA A OBTENÇÃO DE *N*-ALQUILTOLUENOS A PARTIR DE ÁCIDO ANACÁRDICO E CARDANOL (CONTINUAÇÃO)

Esquema APD-3 – Rota de síntese proposta para a obtenção de C_{22} *p-n*-alquiltolueno a partir de cardanol



ANEXO A

Figura ANA-1 – Carta estratigráfica da sub-bacia Sergipe (CAMPOS NETO; LIMA; CRUZ, 2007)



Continuação da Figura ANA-1 – Carta estratigráfica da sub-bacia Sergipe (CAMPOS NETO; LIMA; CRUZ, 2007)

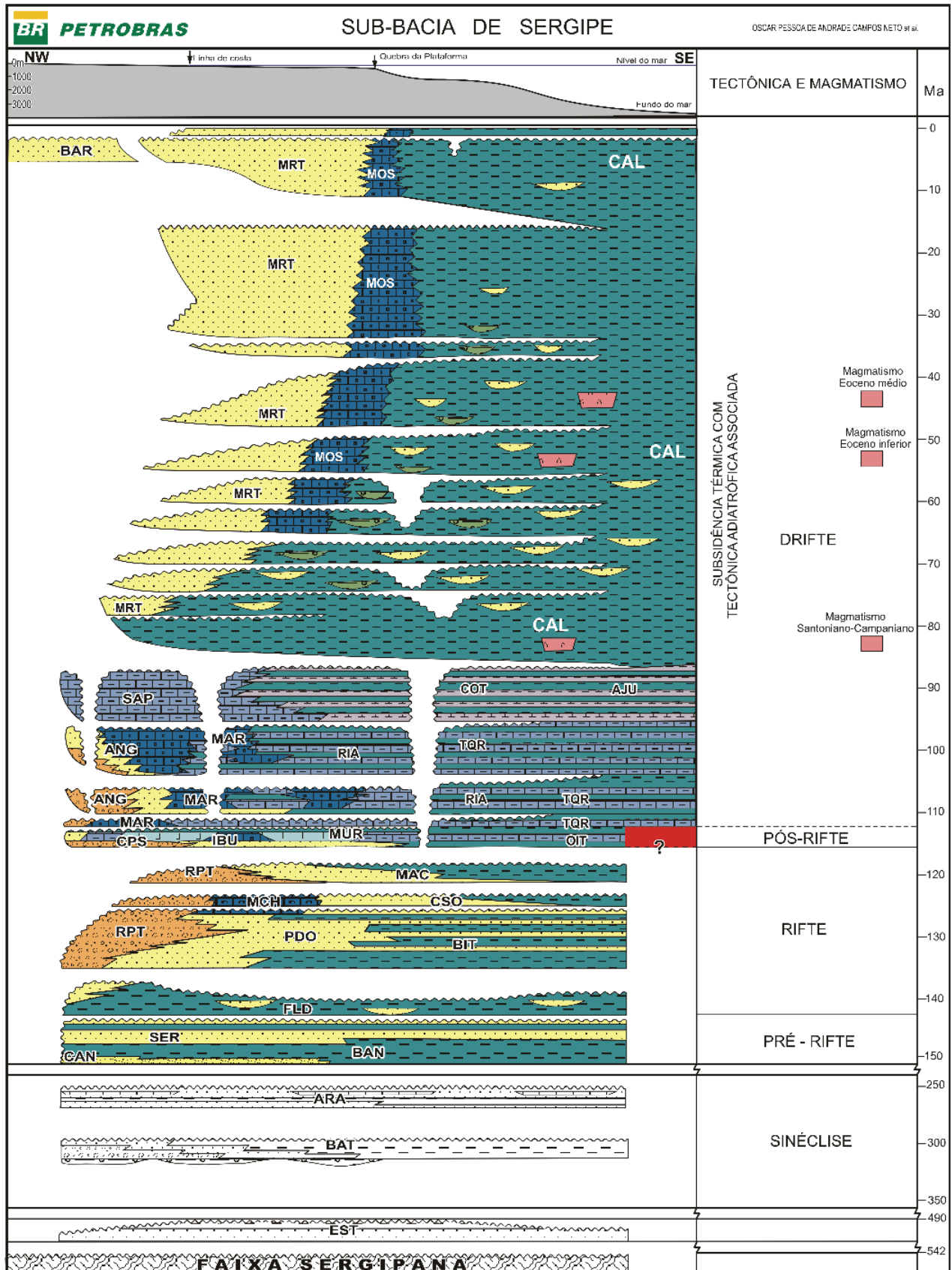
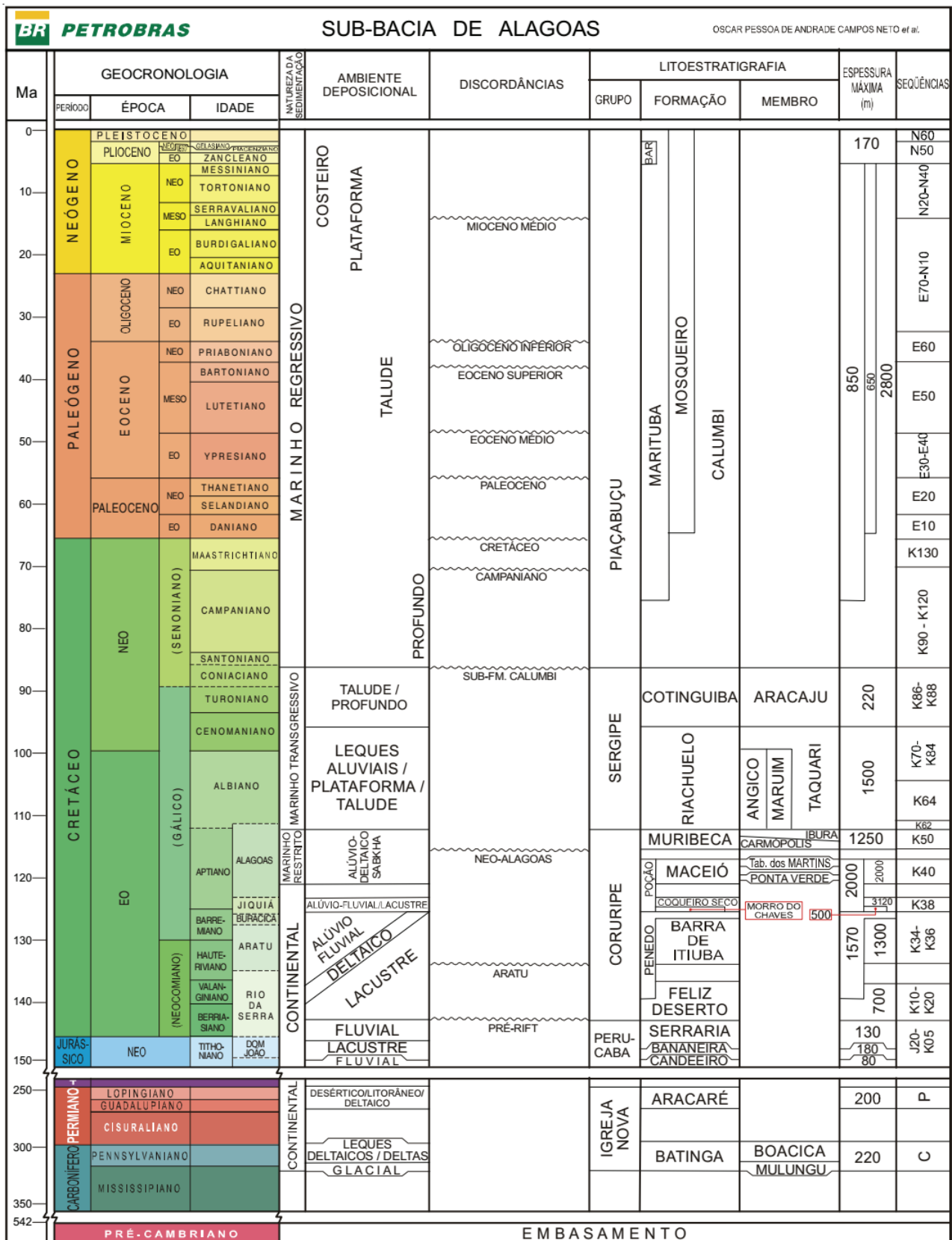
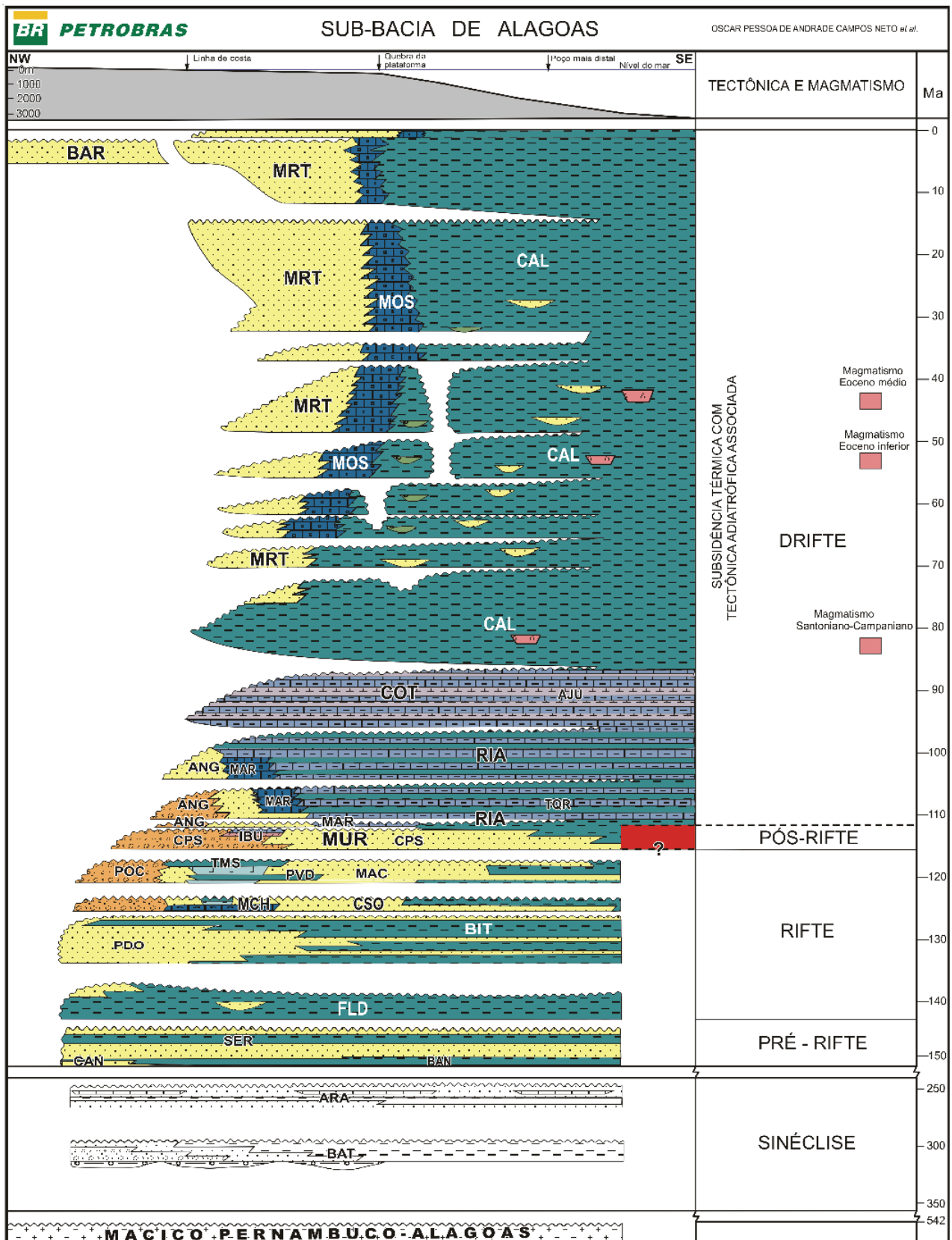


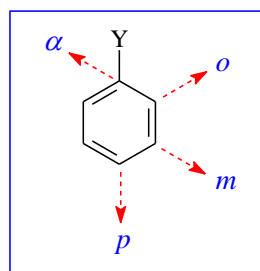
Figura ANA-2 – Carta estratigráfica da sub-bacia Alagoas (CAMPOS NETO; LIMA; CRUZ, 2007)



Continuação da Figura ANA-2 – Carta estratigráfica da sub-bacia Alagoas (CAMPOS NETO; LIMA; CRUZ, 2007)



ANEXO B



$$\delta C_{n(\text{calc.})} = 128,5 + a + o + m + p$$

Tabela ANB-1 – Incrementos de alguns substituintes no deslocamento químico dos sinais de ^{13}C de anéis benzênicos (ppm)^a (PAVIA et al., 2008)

Substituinte Y	α (<i>ipso</i>)	<i>o</i> (<i>orto</i>)	<i>m</i> (<i>meta</i>)	<i>p</i> (<i>para</i>)
-CH ₃	9,3	0,7	-0,1	-2,9
-CH ₂ CH ₃	11,7	-0,5	0	-2,6
-CH(CH ₂) ₂	20,1	-2,0	-0,3	-2,5
-C(CH ₃) ₃	18,6	-3,4	-0,4	-3,1
-CH=CH ₂	9,1	-2,4	0,2	-0,5
-C≡CH	-6,2	3,6	-0,4	-0,3
-C ₆ H ₅	8,1	-1,1	-0,5	-1,1
-CHO	8,2	1,2	0,6	5,8
-COCH ₃	8,9	-0,1	-0,1	4,4
-COC ₆ H ₅	9,1	1,5	-0,2	3,8
-COOH	2,1	1,6	-0,1	5,2
-COOCH ₃	2,0	1,2	-0,1	4,3
-CN	-16,0	3,6	0,6	4,3
-NH ₂	18,2	-13,4	0,8	-10,0
-N(CH ₃) ₂	16,0	-15,7	0,8	-10,5
-NHCOCH ₃	9,7	-8,1	0,2	-4,4
-NO ₂	19,6	-4,9	0,9	6,0
-OH	28,8	-12,7	1,6	-7,3
-OCH ₃	33,5	-14,4	1,0	-7,7
-OCOCH ₃	22,4	-7,1	-0,4	-3,2
-F	33,6	-13,0	1,6	-4,5
-Cl	5,3	0,4	1,4	-1,9
-Br	-5,4	3,4	2,2	-1,0
-I	-31,2	8,9	1,6	-1,1

^a Adicionar os incrementos ao valor padrão de 128,5 ppm relativo aos carbonos do anel benzênico não substituído