

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



GUSTAVO RODRIGUES DE SOUSA JÚNIOR

**INDICADORES DE ZONA FÓTICA ANÓXICA EM PETRÓLEOS DA BACIA DE
SERGIPE-ALAGOAS: DISTRIBUIÇÃO DE ARIL ISOPRENOIDES E ARIL
CAROTENOIDES**

Teresina-PI
2013

GUSTAVO RODRIGUES DE SOUSA JÚNIOR



**INDICADORES DE ZONA FÓTICA ANÓXICA EM PETRÓLEOS DA BACIA DE
SERGIPE-ALAGOAS: DISTRIBUIÇÃO DE ARIL ISOPRENOIDES E ARIL
CAROTENOIDES**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Coordenação do Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Piauí
como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química.

Sidney Gonçalo de Lima
Orientador

Teresina-PI
2013

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

S725i Sousa Júnior, Gustavo Rodrigues de.
Indicadores de zona fótica anóxica em petroléos da
Bacia de Sergipe-Alagoas: distribuição de aril isoprenoides
e aril carotenoides / Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior. –
Teresina, 2013.
141f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Piauí, 2013.
Orientador: Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima.

1. Química Orgânica. 2. Substâncias Orgânicas.
3. Substâncias Fósseis. 4. Fosséis em Petróleo. I. Título

CDD 547.82

GUSTAVO RODRIGUES DE SOUSA JÚNIOR

**INDICADORES DE ZONA FÓTICA ANÓXICA EM PETRÓLEOS DA BACIA DE
SERGIPE-ALAGOAS: DISTRIBUIÇÃO DE ARIL ISOPRENOIDES E ARIL
CAROTENOIDES**

Dissertação de Mestrado apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima
(Presidente/Orientador-UFPI)

Prof. Dr. Francisco de Assis Machado Reis
(Membro-Unicamp)

Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura
(Membro-UFPI)

Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios
(Suplente-UFPI)

22 de fevereiro de 2013

*A meus pais Regina e Gustavo, a meus
irmãos, Gildália e Guilherme, à minha
namorada Germana e a todos que em mim
acreditaram, dedico!*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Regina e Gustavo (eu sou o Júnior), pelo esforço em me manterem estudando, permitirem, incentivarem e, acima de tudo, torcerem e acreditarem, que daria tudo certo, mesmo sem saber ao certo o que eu fazia aqui. *Benção Mãe... benção Pai!*

À minha irmã Gildália, pelo sacrifício de dormir no meu quarto com a luz acesa quando o dela estava em reforma *Ei menina!*

Ao meu irmão Guilherme, que de maneira precoce sempre pergunta e tentava entender o que eu tanto fazia na frente do computador. *Aew irmãozim!*

À minha namorada Germana, por estar ao meu lado durante os momentos de felicidade, nas vitórias, nos sucessos, nas frustrações, na agonia durante o curso e durante a elaboração do manuscrito; e estudar comigo sobre geologia para entender as cartas estratigráficas. *Terminei Amor!*

Aos grandes amigos Régis Casimiro e Igor José, pela parceria e companheirismo durante toda a graduação, o mestrado e a partir de agora no doutorado. *Aew Casimiro! E agora José?!*

À Laíres, aluna de IC e parceira de laboratório, que muito me ajudou nas atividades no laboratório e fez várias placas para CCDP para a obtenção dos resultados aqui apresentados. *Vai precisar filtrar de novo, ainda tem sílica!*

Às meninas do LAPETRO por sempre nos ajudarem com as análises no CG-EM. *Já estão prontas as análises?*

Aos demais amigos do Laboratório [sintam-se aqui incluídos TODOS E CADA UM, sem nomes] pelos diversos momentos de descontração durante o convívio no LPN. *Eita, que cheiro de piridina é esse? (risos)*

À galera da Salinha do Mestrado [sintam-se aqui incluídos TODOS E CADA UM, sem nomes], pelos bons momentos de convivência e descontração e por deixarem sempre o meu humilde lugar pra sentar embaixo do condicionador de ar. *Já fui qualificado e agora sou Mestre.*

Aos professores do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química pelo apoio, incentivo, ensinamentos, amizade...

Ao meu orientador Prof. Sidney, pelos conselhos, ensinamentos, paciência, amizade e por contribuir com boa parte do meu sucesso, desde a Iniciação Científica até aqui. *Valeu Chefe!*

Aos Membros da Banca, pela gentileza e solicitude bem como pelas contribuições ao manuscrito final.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado. *Já caiu a bolsa?*

Aos amigos da Renovação e do GOU Mãe de Deus [sintam-se aqui incluídos TODOS E CADA UM, sem nomes], por ladearem comigo os momentos de louvor e agradecimento a Deus. *Vocês são uma bênção!*

Por último, porém mais importante, a Deus: por me abençoar com tudo isso supracitado e muito mais que há de me abençoar. *Thanks God!*

Quem ouve, esquece.

Que vê, lembra.

Mas quem faz, aprende!

(Provérbio chinês muito citado pela Profa, Graça Citó nas aulas de Orgânica Avançada)

RESUMO

Quatro amostras de óleos da Bacia de Sergipe-Alagoas, nordeste do Brasil, foram analisadas usando Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM, *full SCAN*) a fim de detectar e caracterizar os óleos com base em biomarcadores clássicos e correlacionar com carotenoides aromáticos e usá-los como indicadores de condições deposicionais do paleoambiente. Os cromatogramas e parâmetros geoquímicos das frações saturadas indicam que os óleos exibem baixos níveis de biodegradação, similares níveis de maturação (baseado nos terpanos $T_s/(T_s + T_m)$); esteranos $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, C_{27} e $C_{29} 20S/(20S + 20R)$), ambiente deposicional redutor ($Pr/(Pr + Ph) < 1$) e salino (presença de β -caroteno e gamacerano). Além disso, uma grande faixa de produtos diagenéticos e catagenéticos do carotenoide aromático isorenierateno, com uma variedade de estruturas incluindo C_{40} , C_{33} e C_{32} diaril isoprenoides e aril isoprenoide de cadeia curta e ou anéis aromáticos adicionais. Todos esses compostos possivelmente são produtos de degradação térmica do isorenierateno, um pigmento de sulfobactérias verdes fotossintéticas *Chlorobiaceae*. Esses organismos vivem na/ou abaixo do limite óxico/anóxico e necessitam de luz e H_2S . a presença de produtos diagenéticos e catagenéticos do isorenierateno em óleos brutos é, dessa forma, um indicador para zona fótica anóxica no paleoambiente deposicional.

Palavras-chave: biomarcadores, carotenoides aromáticos, Bacia de Sergipe-Alagoas.

ABSTRACT

Four crude oil samples from Sergipe-Alagoas Basin, Northeast Brazil, were analyzed using Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS, full Scan), in order to detect and characterize the oils with base in classics biomarkers, and correlate with the aromatics carotenoids and use them as indicators tools of the settings of depositional paleoenvironment. The chromatograms and/or geochemistry parameters of the oils saturated fraction analyzed from Sergipe-Alagoas Basin indicated that the oils showed levels low of biodegradation, similar maturation (on terpanes $Ts/(Ts + Tm)$), $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$, C_{27} , and $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ steranes, deposition environment reducer ($Pr/(Pr + Ph) < 1$), and saline (presence of gammacerane and β -carotane). Furthermore, we identified the large range of diagenetic and catagenetic products of the aromatic carotenoid isorenieratane, with variety of structures including C_{40} , C_{33} , and C_{32} diaril isoprenoides and aril isoprenoides derivatives of short chain and/or additional rings. These compounds presumably are degradation products of isorenieratene, a pigment of the photosynthetic green sulphur bacteria Chlorobiaceae. This organisms live at/or below the oxic/anoxic boundary layer and require both light and H_2S . The presence of diagenetic and catagenetic products of the isorenieratene in crude oils is therefore an excellent indication for photic zone anoxia in the depositional environment.

Keywords: biomarkers, aromatic carotenoids, Sergipe-Alagoas Basin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura da clorofila (esquerda) e de um derivado porfirínico (direita).	33
Figura 1.2 – Esquema de geração de hidrocarbonetos em situações geológicas a partir dos metabólicos de organismos vivos	34
Figura 1.3 – Alguns biomarcadores típicos usados em geoquímica orgânica.....	36
Figura 3.1 – Localização da Bacia de Sergipe-Alagoas	41
Figura 3.2 – Carta estratigráfica completa de Bacia de Sergipe-Alagoas (sub-bacia Sergipe).	42
Figura 3.3 – Carta estratigráfica completa de Bacia de Sergipe-Alagoas (sub-bacia Alagoas)	44
Figura 5.1 – TIC para as quatro amostras de óleos da BSA. Os sinais marcados com ♦ indicam os <i>n</i> -alcanos de C ₁₂ a C ₃₆	52
Figura 5.2 – RIC <i>m/z</i> 99 para a distribuição de <i>n</i> -alcanos de C ₁₂ a C ₃₆ nas amostras.	53
Figura 5.3 – Formação de Pr e Ph a partir da cadeia lateral da clorofila. O Pr também pode derivar de tocoferóis.	55
Figura 5.4 – RIC <i>m/z</i> 183 mostrando os isoprenoides pristano e fitano. <i>N</i> -alcanos maiores também respondem no <i>m/z</i> 183.	56
Figura 5.5 – Estrutura do β-carotano mostrando a íon-fragmento diagnóstico.	58
Figura 5.6 – RIC <i>m/z</i> 125 parcial mostrando o β-carotano e outros carotanos.....	58
Figura 5.7 – Estruturas de alguns terpanos encontrados nas amostras.	59
Figura 5.8 – Gamacerano e seu precursor, o tetraimanol	59
Figura 5.9 – RIC <i>m/z</i> 191 da amostra SEAL 1 típico mostrando a distribuição dos terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos. Os compostos são indicados na Tabela 5.2.	60
Figura 5.10 – RIC <i>m/z</i> 217 da amostra SEAL 2 típico mostrando a distribuição dos esteranos. Os compostos são indicados na Tabela 5.3.	62
Figura 5.11 – Estrutura do β-caroteno, o carotenoide mais abundante na geosfera	63
Figura 5.12 – Estruturas de alguns carotenoides aromáticos usados como pigmentos acessórios por SbV e SbR. O sistema de numeração adotado para as demais estruturas é apresentado na estrutura I.....	64
Figura 5.13 – Perhidro-derivados dos carotenoides aromáticos.....	65
Figura 5.14 – Esquema simplificado para zona fótica euxínica ilustrando a distribuição de SbV e SbR	66
Figura 5.15 – Mecanismo de clivagem para a formação dos íons fragmentos <i>m/z</i> 133 (clivagem β) e <i>m/z</i> 134 (rearranjo de McLafferty)	67

Figura 5.16 – Cromatograma de massas somado m/z 133 + 134 para a amostras SEAL1.....	68
Figura 5.17 – Resultado da deconvolução em curvas do tipo gaussianas do principal sinal da fração aromática da amostras SEAL1	70
Figura 5.18 – Fragmentação do anel cicloexil de um carotenoide β -terminal	70
Figura 5.19 – Estrutura do β -isorenieratano XI e do β -reniepurpurano XII e seus precursores β -isorenierateno XIII e β -renierapurpurina XIV	71
Figura 5.20 – Possibilidades de eliminação de tolueno (t) e <i>m</i> -xileno (x) a partir das duplas conjugadas da cadeia isoprenoide de carotenoides baseado em dados de EM	72
Figura 5.21 – Mecanismo para a ciclização do sistema de duplas conjugadas via mecanismo octatetraeno	73
Figura 5.22 – Esquema proposto para a eliminação de tolueno e xileno a partir do sistema de duplas ligações da cadeia isoprenoide de carotenoides via mecanismo octatetraeno. Os índices “x” e “t” se referem á expulsão de <i>m</i> -xileno e tolueno, respectivamente.....	73
Figura 5.23 – Derivados C_{32} e C_{33} do β -caroteno e do isorenierateno por expulsão de <i>m</i> -xileno (XV e XVII) tolueno (XVI e XVIII) seguido de hidrogenação durante o processo diagenético	74
Figura 5.24 – Possíveis isômeros para da fórmula $C_{32}H_{50}$ com base nos precursores isorenierateno I e renierateno II	75
Figura 5.25 – Gráfico da deconvolução de em curvas do tipo gaussiana para os três sinais parcialmente sobrepostos no cromatograma m/z 134.	76
Figura 5.26 – Possíveis isômeros para a fórmula de $C_{33}H_{52}$ com base no precursores isorenierateno I e renierateno II	76
Figura 5.27 – Estrutura genérica representativa dos aril isoprenoides identificados nas amostras estudadas	77
Figura 5.28 – Padrão de clivagens térmicas para um carotenoide aromático trimetil-substituído	77
Figura 5.29 – Exemplos de atropoisomerismos em sistemas bifenílicos <i>orto</i> -substituídas.....	78
Figura 5.30 – Clivagem β à cadeia isoprenoide, característico para o sistema bifenílico terminal (a) e o sistema fenil-cicloexil terminal (b).....	79
Figura 5.31 – Possível caminho de fragmentação para a geração dos íons fragmentos m/z 222 e m/z 207 a partir do íon fragmento m/z 237	80
Figura 5.32 – Derivados do isorenierateno com anéis aromáticos adicionais encontrados nas amostras estudadas	80

Figura 5.33 – Possível caminho de fragmentação para a geração dos íon fragmento m/z 119 de XXV	80
Figura 5.34 – Proposta para a formação do íon fragmento m/z 119 a partir de XXVII	81
Figura 5.35 – Proposta para o caminho de fragmentação que leva á formação dos íons fragmentos m/z 300 e m/z 370 via rearranjo de McLafferty	81
Figura 5.36 – Derivados do β -caroteno com anéis aromáticos adicionais encontrados nas amostras estuadas	82
Figura 5.37 – Formação do íons fragmento m/z 243, diagnóstico para a identificação de XXVI	82
Figura 5.38 – Outras possibilidade para isorenieratano com anéis aromáticos adicionais.....	83
Figura 5.39 – Mecanismo proposto para a ciclização do isorenierateno via Diels-Alder. X corresponde ao conjunto trimetilfenil e Y a parte da molécula do isorenierateno I não reativa neste mecanismo	83
Figura 5.40 – Esquema proposto para a ciclização de trienos conjugados.....	84
Figura 5.41 – Esquema geral para a geração de derivados de carotenoides com anéis aromáticos adicionais a partir do β -caroteno e isorenierateno	85
Figura 5.42 – Principais isômeros <i>cis</i> a partir de carotenoides	87
Figura 5.43 – Derivado C_{33} com sistema bifenila derivados de carotenoides aromáticos	88
Figura 5.44 – Esquema de geração de derivados C_{33} com conjunto bifenila a partir do isorenierateno.....	88
Figura 5.45 – Estruturas do derivado C_{38} e seu provável precursor sincoxantina.....	89

LISTA DE ESPECTROS DE MASSAS

Espectro 8.1 – EM do <i>n</i> -dodecano.....	105
Espectro 8.2 – EM do <i>n</i> -tridecano.....	105
Espectro 8.3 – EM do <i>n</i> -tetradecano.....	105
Espectro 8.4 – EM do <i>n</i> -pentadecano.....	106
Espectro 8.5 – EM do <i>n</i> -hexadecano.....	106
Espectro 8.6 – EM do <i>n</i> -heptadecano.....	106
Espectro 8.7 – EM do <i>n</i> -octadecano.....	106
Espectro 8.8 – EM do <i>n</i> -nonadecano.....	107
Espectro 8.9 – EM do <i>n</i> -icosano.....	107
Espectro 8.10 – EM do <i>n</i> -hencosano.....	107
Espectro 8.11 – EM do <i>n</i> -docosano.....	107
Espectro 8.12 – EM do <i>n</i> -tricosano.....	108
Espectro 8.13 – EM do <i>n</i> -tetracosano.....	108
Espectro 8.14 – EM do <i>n</i> -pentacosano.....	108
Espectro 8.15 – EM do <i>n</i> -hexacosano.....	108
Espectro 8.16 – EM do <i>n</i> -heptacosano.....	109
Espectro 8.17 – EM do <i>n</i> -octacosano.....	109
Espectro 8.18 – EM do <i>n</i> -nonacosano.....	109
Espectro 8.19 – EM do <i>n</i> -triacontano.....	109
Espectro 8.20 – EM do <i>n</i> -hentriacontano.....	110
Espectro 8.21 – EM do <i>n</i> -dotriacontano.....	110
Espectro 8.22 – EM do <i>n</i> -tritriacontano.....	110
Espectro 8.23 – EM do <i>n</i> -tetratriacontano.....	110
Espectro 8.24 – EM do <i>n</i> -pentatriacontano.....	111
Espectro 8.25 – EM do <i>n</i> -hexatriacontano.....	111
Espectro 8.26 – EM do pristano.....	112
Espectro 8.27 – EM do fitano.....	112
Espectro 8.28 – EM do isoprenoide <i>i</i> -C ₂₅ (regular e irregular).....	112
Espectro 8.29 – EM do esqualano (<i>i</i> -C ₃₀).....	113
Espectro 8.30 – EM do terpano tricíclico C ₁₉	114
Espectro 8.31 – EM do terpano tricíclico C ₂₀	114

Espectro 8.32 – EM do terpano tricíclico C ₂₁	114
Espectro 8.33 – EM do terpano tricíclico C ₂₃	115
Espectro 8.34 – EM do terpano tricíclico C ₂₄	115
Espectro 8.35 – EM do terpano tricíclico C ₂₅	115
Espectro 8.36 – EM do terpano tetracíclico C ₂₄	116
Espectro 8.37 – EM do terpano tricíclico C ₂₆	116
Espectro 8.38 – EM do terpano tricíclico C ₂₉	116
Espectro 8.39 – EM do terpano pentacíclico Ts	117
Espectro 8.40 – EM do terpano pentacíclico Tm	117
Espectro 8.41 – EM do terpano pentacíclico C ₂₈	117
Espectro 8.42 – EM do 17 α , 21 β C ₂₉ hopano, o 30-norhopano.	118
Espectro 8.43 – EM do terpano pentacíclico C ₂₉ Ts	118
Espectro 8.44 – EM do 17 α (H) diahopano C ₃₀	118
Espectro 8.45 – EM do 17 α ,21 β C ₃₀ hopano.	119
Espectro 8.46 – EM do terpano 17 β ,21 α C ₃₀ hopano, o C ₃₀ moretano.	119
Espectro 8.47 – EM do terpano pentacíclico C ₃₁	119
Espectro 8.48 – EM do gamacerano.	120
Espectro 8.49 – EM do terpano pentacíclico C ₃₂	120
Espectro 8.50 – EM do terpano pentacíclico C ₃₃	120
Espectro 8.51 – EM do terpano pentacíclico C ₃₄	121
Espectro 8.52 – EM do terpano pentacíclicos C ₃₅	121
Espectro 8.53 – EM do 13 β ,17 α (H)-Diacolestano 20S	122
Espectro 8.54 – EM do 13 α ,17 β (H)-Diacolestano 20S	122
Espectro 8.55 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Colestano 20S	122
Espectro 8.56 – EM do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Colestano 20R	123
Espectro 8.57 – EM do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Colestano 20S	123
Espectro 8.58 – Em do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Colestano 20R.	123
Espectro 8.59 – EM do 13 β ,17 α (H)-Diaergostano 20S	124
Espectro 8.60 – EM do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Ergostano 20S	124
Espectro 8.61 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Ergostano 20R	124
Espectro 8.62 – Em do 13 β ,17 α (H)-Diaestigmastano 20R	125
Espectro 8.63 – EM do 13 α ,17 β (H)-Diaestigmastano 20S	125
Espectro 8.64 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20S	125
Espectro 8.65 – EM do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Estigmastano 20R	126

Espectro 8.66 – Em do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Estigmastano 20S	126
Espectro 8.67 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20R	126
Espectro 8.68 – Espectro de massas do γ -carotano	127
Espectro 8.69 – Espectro de massas do β -carotano	127
Espectro 8.70 – Espectro de massas (<i>background</i> subtraído) do derivado saturado C ₃₃ do β -caroteno detectado na fSat da amostras SEAL1. Os íons fragmentos m/z 123 e m/z 245 são provenientes da coeluição com compostos do esqueleto hopano.	128
Espectro 8.71 – Espectro de massas do isorenieratano VI	129
Espectro 8.72 – Espectro de massas do renieratano VII	129
Espectro 8.73 – Espectro de massas do β -isorenieratano XI . Os íons fragmentos m/z 207 e m/z 281 são oriundos da decomposição da fase estacionária a altas temperaturas.	129
Espectro 8.74 – Espectro de massas do primeiro derivado C ₃₂ H ₅₀ do isorenierateno (ou renierateno) detectado na fAro da amostra SEAL1	130
Espectro 8.75 – Espectro de massas do segundo derivado C ₃₂ H ₅₀ do isorenierateno (ou renierateno) detectado na fAro da amostras SEAL1	130
Espectro 8.76 – Espectro de massas do derivado C ₃₃ H ₅₂ do isorenierateno I detectado na fAro da amostra SEAL1, possivelmente XVIII	130
Espectro 8.77 – Espectro de massas do derivado C ₃₃ H ₅₂ do isorenierateno (ou renierateno), possivelmente XXI	131
Espectro 8.78 – Espectro de massas do derivado C ₃₃ H ₅₂ do isorenierateno (ou renierateno), possivelmente XXII	131
Espectro 8.79 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₁₀ H ₁₄	132
Espectro 8.80 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₁₁ H ₁₆	132
Espectro 8.81 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₁₃ H ₂₀	132
Espectro 8.82 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₁₄ H ₂₂	133
Espectro 8.83 – Espectro de massas aril isoprenoide C ₁₅ H ₂₄	133
Espectro 8.84 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₁₆ H ₂₆	133
Espectro 8.85 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₁₈ H ₃₀	133
Espectro 8.86 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₁₉ H ₃₂	134
Espectro 8.87 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₀ H ₃₄	134
Espectro 8.88 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₁ H ₃₆	134
Espectro 8.89 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₂ H ₃₈	134
Espectro 8.90 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₄ H ₄₂	135

Espectro 8.91 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₅ H ₄₄	135
Espectro 8.92 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₆ H ₄₆	135
Espectro 8.93 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₇ H ₄₈	135
Espectro 8.94 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₂₉ H ₅₂	136
Espectro 8.95 – Espectro de massas do aril isoprenoide C ₃₀ H ₅₄ . O íon fragmento <i>m/z</i> 267 é oriundo da coeluição com composto esterano C aromático.....	136
Espectro 8.96 – EM do aril isoprenoide C ₃₁ H ₅₆	136
Espectro 8.97 – Espectro de massas do derivado C ₄₀ H ₅₈ XXIV com conjunto bifenila	137
Espectro 8.98 – Espectro de massas de C ₄₀ H ₅₈ XXV com anel aromático isolado	137
Espectro 8.99 – Espectro de massas do derivado C ₄₀ H ₇₀ XXVI com anel cicloexil-fenil adicional a partir do β -caroteno	137
Espectro 8.100 – Espectro de massas C ₄₀ XXVII com anel adicional do β -caroteno anel isolado	138
Espectro 8.101 – Espectro de massas (subtraído <i>background</i>) C ₃₃ H ₄₄ XXVIII com anel adicional	139
Espectro 8.102 – Espectro de massas (<i>background</i> subtraído) do carotenoide aromático C ₃₈ H ₆₂ XXIX	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Informações das amostras estudadas com seus respectivos códigos	41
Tabela 5.1 – Parâmetros calculados (com base nas áreas dos sinais cromatográficos) para as quatro amostras.....	57
Tabela 5.2 – Biomarcadores do tipo terpano identificados nas amostra de óleos. Os EM são apresentados no Anexo C (tri- e tetracíclicos) e Anexo D (pentacíclicos).....	60
Tabela 5.3 – Biomarcadores do tipo esterano identificados nas amostras de óleo.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSA	Bacia de Sergipe-Alagoas
CC	Cromatografia em coluna (aberta)
CCD	Cromatografia em camada delgada
CCDP	Cromatografia em camada delgada preparativa
cf	conferir
CG	Cromatografia em fase gasosa
CG-EM	Cromatografia em fase gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
C _n	Hidrocarboneto com <i>n</i> átomos de carbono
CPI	<i>Carbon Preference Index</i> (Índice de preferência de carbono)
EM	Espectro de massas/Espectrometria de massas
fAro	Fração aromática
fSat	Fração saturada
min.	Minutos
MO	Matéria orgânica
OEP	<i>Odd-to-Even Predominance</i> (predominância par-ímpar)
Ph	Fitano
Pr	Pristano
SbR	Sulfobactéria roxa
SbV	Sulfobactéria verde
SbV-m	Sulfobactéria verde com pigmento marrom
SbV-v	Sulfobactéria verde com pigmento verde
TIC	<i>Total Ion Chromatogram</i> (cromatograma de íons totais)
Tm	18 α -22,29,30-Trisnorneohopano
Ts	17 α -22,29,30-Trisnorhopano

LISTA DE SÍMBOLOS

Da	Dalton
EI	Ionização por elétrons
eV	Elétron-volt
m/z	Relação massa/carga
$M^{+\bullet}$	Íon molecular
t_x	Tempo de retenção do compostos x sob investigação
v/v	Relação volume/volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
1.1 Um breve histórico sobre a geoquímica orgânica.....	33
1.2 Formação do petróleo.....	34
1.3 Sobre os biomarcadores	35
1.4 Sobre os biomarcadores	37
2 OBJETIVOS	39
2.1 Geral	39
2.2 Específicos	39
3 CONFIGURAÇÕES GEOLÓGICAS	41
4 PARTE EXPERIMENTAL	47
4.1 Materiais e reagentes.....	47
4.2 Confeção das placas preparativas	47
4.3 Aplicação das amostras em CCDP.....	48
4.4 Análises por CG-EM.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Parâmetros gerais de biomarcadores	51
<i>5.1.1 TERPANOS E ESTERANOS.....</i>	<i>59</i>
<i>5.1.2 CAROTENOIDES AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS.....</i>	<i>63</i>
<i>5.1.3 CAROTENOIDES AROMÁTICOS COMO INDICADORES DE ANOXIA NA ZONA FÓTICA</i>	<i>63</i>
<i>5.1.4 DISTRIBUIÇÃO DE CAROTENOIDES AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS</i>	<i>67</i>
<i>5.1.4.1 Compostos C₄₀.....</i>	<i>69</i>
<i>5.1.4.2 Compostos C₃₂ e C₃₃.....</i>	<i>71</i>
<i>5.1.4.3 Arilisprenoides</i>	<i>77</i>
<i>5.1.4.4 Atropoisômeros.....</i>	<i>78</i>
<i>5.1.4.5 Compostos C₄₀ com anéis aromáticos adicionais</i>	<i>79</i>
<i>5.1.4.6 Compostos C₃₂ e C₃₃ com anéis aromáticos adicionais</i>	<i>87</i>
<i>5.1.4.7 Composto C₃₈.....</i>	<i>88</i>
<i>5.1.5 AUSÊNCIA DE OUTROS DERIVADOS.....</i>	<i>89</i>
6 CONCLUSÃO.....	91
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

8 ANEXOS	105
Anexo A – EM da série de <i>n</i>-alcanos de C₁₂ a C₃₆.....	105
Anexo B – EM dos isoprenoides.....	112
Anexo C – EM do terpanos tri- e tetracíclicos.....	114
Anexo D – EM do terpanos pentacíclicos.....	117
Anexo E – EM do esteranos	122
Anexo F – EM de carotanos	127
Anexo G – EM de derivado C₃₃ do β-carotanos	128
Anexo H – EM de derivados de carotenoides aromáticos C₄₀.....	129
Anexo I – EM de derivados de carotenoides aromáticos C₃₃	130
Anexo J – EM dos aril isoprenoides de cadeia curta	132
Anexo K – EM dos C₄₀ com anéis adicionais	137
Anexo L – EM dos C₃₃ com anéis adicionais	139
Anexo M – EM do derivado C₃₈.....	140
9 APÊNDICE.....	141

1 INTRODUÇÃO

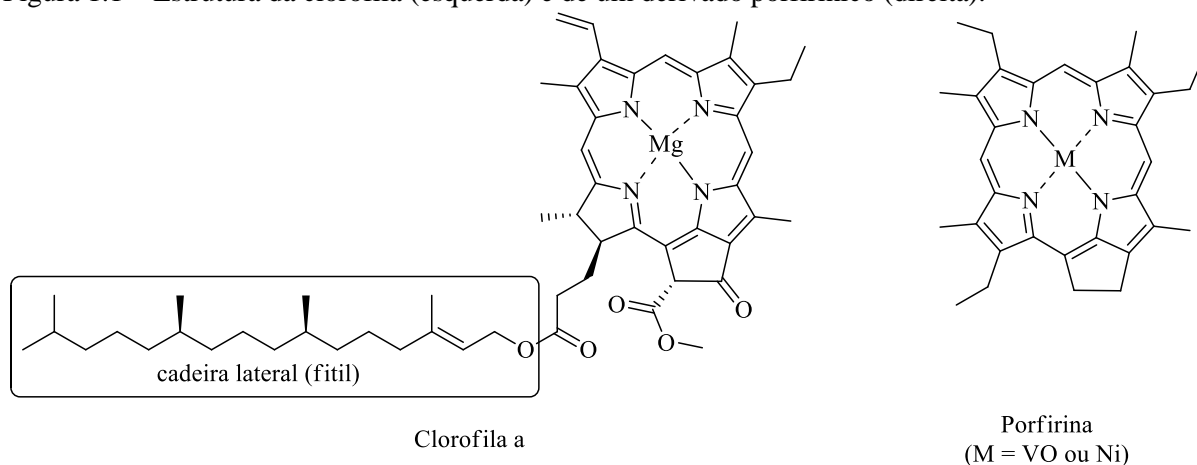
1.1 Um breve histórico sobre a geoquímica orgânica

A Geoquímica Orgânica é um ramo da ciência que estuda a ocorrência, origem, destino e os processos que controlam a estrutura e a concentração da matéria orgânica em rochas e sedimentos. Pode-se dar um enfoque quanto à ocorrência, se geólogos, ou à composição, se químicos orgânicos (KVENVOLDEN, 2008).

O termo Geoquímica Orgânica deriva, obviamente, de dois outros termos que remetem à geologia e à química orgânica (KVENVOLDEN, 2006). Ambos os ramos, até então, haviam se desenvolvido de forma independente. Até que os geólogos perceberam a importância científica e prática da matéria orgânica presente em rochas e os químicos orgânicos descobriram que as rochas contêm compostos orgânicos de interesse fundamental (KVENVOLDEN, 2008). Nascia aí a Geoquímica Orgânica, nos anos 1930, com o primeiro estudo geoquímico moderno de moléculas orgânicas em material geológico por Alfred Treibs em 1936 (TREIBS, 1936). Em seu estudo Treibs descobriu e descreveu pigmentos porfirínicos em betumes, óleos e carvões.

Treibs foi capaz de mostrar que esses pigmentos, encontrados sob a forma de complexos metálicos, são produtos de degradação da clorofila e da heme (Figura 1.1). Com sua descoberta, Treibs mostrou a ligação entre os componentes bioquímicos presentes nos organismos vivos e os compostos encontrados na matéria orgânica na terra. Por isso Treibs é considerado o “pai” da Geoquímica Orgânica moderna (KVENVOLDEN, 2002, 2006).

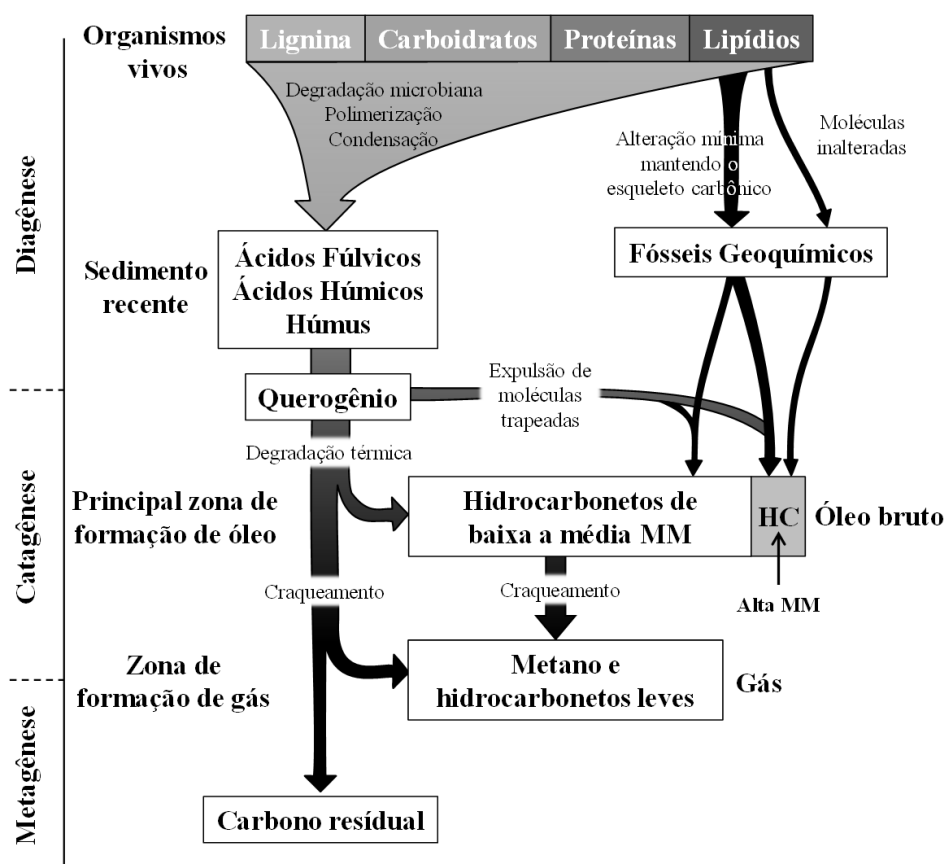
Figura 1.1 – Estrutura da clorofila (esquerda) e de um derivado porfirínico (direita).



1.2 Formação do petróleo

Como mostrado, a matéria orgânica sedimentar, mais precisamente o petróleo (nosso objeto de estudo), tem uma origem bio-orgânica. Toda essa matéria orgânica passa por uma série de etapas até chegar ao que chamamos de óleo (ou petróleo). Essas etapas são divididas em três estágios (Figura 1.2) (TISSOT e WELTE, 1984)

Figura 1.2 – Esquema de geração de hidrocarbonetos em situações geológicas a partir dos metabólicos de organismos vivos



Fonte: Modificado de TISSOT e WELTE (1984).

Na *Diagenese* onde ocorrem as principais mudanças principalmente por atividade microbiana. O soterramento progressivo promove o craqueamento e epimerização dos compostos. O produto desse processo consiste um geopolímero de estrutura complexa e variada, o querogênio, cuja composição depende da natureza da matéria orgânica original (TISSOT e WELTE, 1984). Na *Catagenese* observa-se um aumento considerável de temperatura e pressão. É nesse estágio que aparece o primeiro petróleo líquido e ocorre o deslocamento desse petróleo

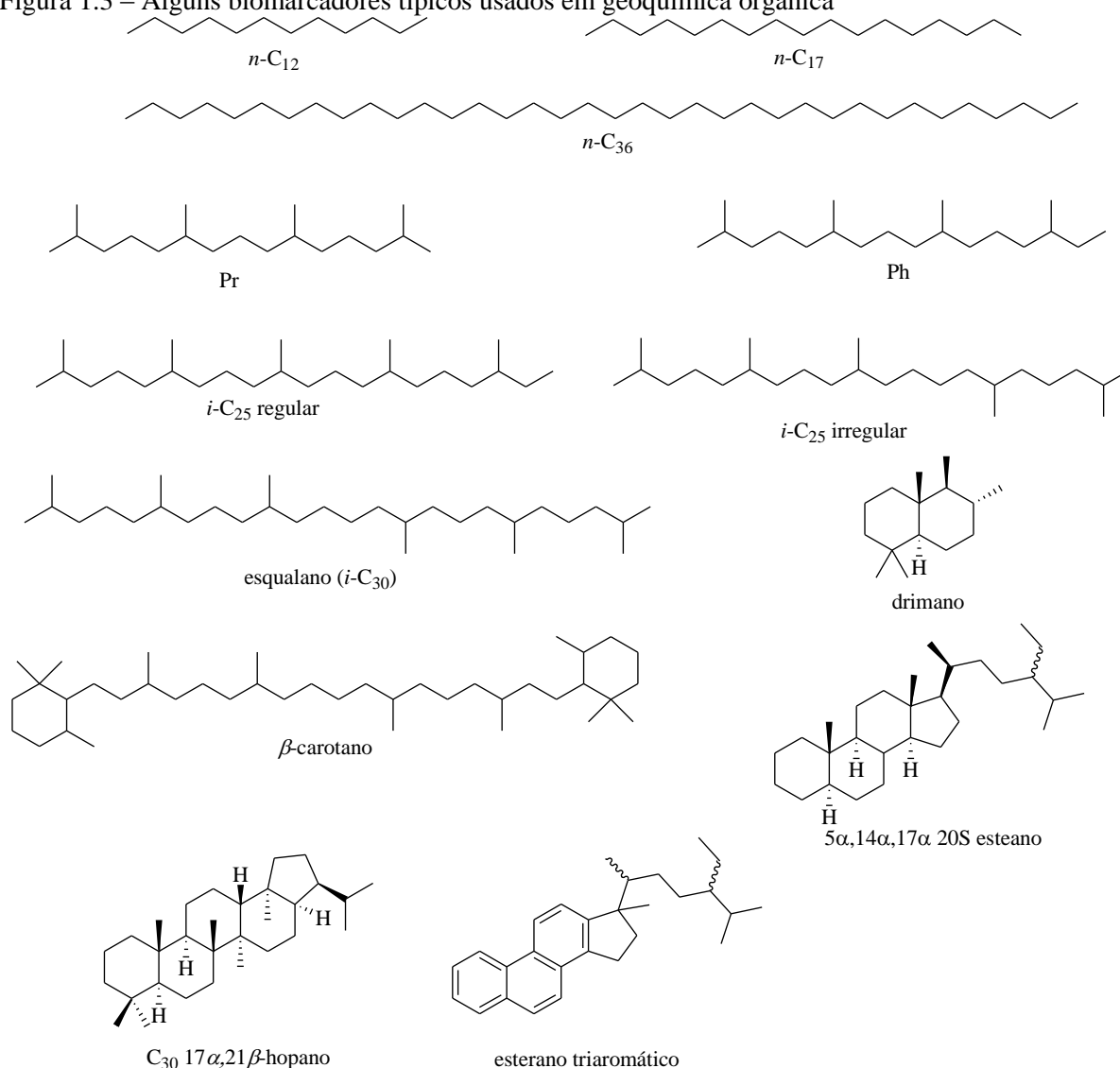
formado através de falhas nas rochas sedimentares. Esse fluxo de óleo das rochas geradoras após a formação para as rochas reservatórios é denominado de migração (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS, K. E. et al., 2005a). O terceiro estágio, a *Metagênese*, ocorre a grandes profundidades e sob altas temperaturas e pressões. Toda a matéria orgânica é convertida em CH₄ e carvão (TISSOT e WELTE, 1984).

Uma explicação mais aprofundada e pormenorizada da teoria orgânica de formação do petróleo pode ser encontrada nas referências TISSOT e WELTE (1984) e KILLOPS e KILLOPS (2005).

1.3 Sobre os biomarcadores

Biomarcadores, no contexto da Geoquímica Orgânica, são compostos presentes no petróleo (e suas frações), em extratos de rochas sedimentares, ou mesmo sedimentos, de tal modo que suas estruturas moleculares podem ser correlacionadas indubitavelmente com seus precursores biológicos presentes em organismos (vegetais, plânctons, fungos e bactérias) vivos ou extintos. A Figura 1.3 mostra algumas estruturas moleculares representativas de biomarcadores. Esses precursores sofrem modificações em seus grupos funcionais e ligações sem, no entanto, alterar suas cadeias carbônicas básicas, de modo a permitir a correlação precursor/biomarcador. Tais alterações guardam consigo diversas informações a respeito da origem da matéria orgânica que originou um sedimento ou acumulação; a faixa de temperatura a que o sedimento foi submetido; dimensiona a atuação de bactérias sobre os compostos presentes no sedimento; as condições físicas, químicas e biológicas que deram origem a diferentes sedimentos; dentre muitas outras informações (KOOPMANS et al., 1996; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS, K. E. et al., 2005b; WANG et al., 2007).

Figura 1.3 – Alguns biomarcadores típicos usados em geoquímica orgânica



Devido a sua elevada resistência às condições do intemperismo, à biodegradação e à evaporação, os biomarcadores também podem ser usados como indicadores de contaminação ambiental pelo uso de combustíveis fósseis ou acidentes com vazamento de óleo; ajudam nas interpretações geológicas, na resolução de problemas ligados à exploração, prospecção, refino e transporte do petróleo; tem ainda alguma participação na resolução de problemas arqueológicos (PETERS, K. E. et al., 2005a; DE FATIMA et al., 2007; WANG et al., 2007).

Vários biomarcadores podem ser usados para indicar o paleoambiente deposicional, dentre os quais estão os carotenoides aromáticos. Eles estão entre os primeiros biomarcadores utilizados no esforço de mostrar a importância das condições anóxicas na zona fótica, condição adequada para a preservação da matéria orgânica (KOOPMANS et al., 1996; SCHAEFFER et al., 1997; CLIFFORD et al., 1998). Carotenoides aromáticos e seus derivados diagenéticos são comumente interpretados como biomarcadores para sulfobactérias verdes (*Chlorobiaceae*) e

roxas (*Chromatiaceae*) (SCHAEFFER et al., 1997; CLIFFORD et al., 1998; BROCKS e SCHAEFFER, 2008). Esses organismos são fotoautotróficos e anaeróbios restritos e a presença desses organismos indica que condições anóxicas alcançaram a zona fótica da coluna d'água.

Vale ressaltar que a identificação de ambientes sedimentares (ou deposicionais) não tem importância somente do ponto de vista acadêmico, mas também do ponto de vista econômico. É possível, por meio do estudo e identificação desses ambientes, a exploração de recursos minerais diversos associados às rochas sedimentares, tais como, além do petróleo, carvão, calcário, fosfato, enxofre, depósitos aluviais etc. Esses recursos minerais são encontrados associados a ambientes deposicionais específicos (SEGUIO, 1980).

1.4 Sobre os biomarcadores

Desde a descoberta de Treibs, inúmeros outros trabalhos foram publicados relatando compostos encontrados em materiais geológicos. Esses compostos mantinham sempre uma relação com outros já conhecidos observados em organismos vivos. Essa natureza biológica dos componentes orgânicos nos sedimentos permite chama-los de marcadores biológicos ou fósseis químicos, comumente conhecidos como biomarcadores (PETERS, K. E. et al., 2005a).

Biomarcadores são, portanto, uma mistura complexa de compostos orgânicos derivados de bioquímicos, particularmente lipídeos, presentes em organismos vivos (ou extintos) (PETERS, K. E. et al., 2005a). Os biomarcadores podem, assim, ser correlacionados indubitavelmente com seus precursores presentes nos organismos (vegetais, plânctons, fungos e bactérias) vivos (ou extintos) e dessa forma fornecer informações a respeito da matéria orgânica da rocha geradora (fonte), condições ambientais durante a sedimentação (ambiente deposicional), a maturidade térmica experimentada pela rocha ou óleo durante a sedimentação (evolução térmica), o grau de degradação microbiana sofrida pelo óleo (biodegradação), dentre muitos outros aspectos (PETERS, K. E. et al., 2005a, 2005b).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Caracterizar petróleos da Bacia de Sergipe-Alagoas, Nordeste do Brasil, por CG-EM.

2.2 Específicos

Caracterizar via CG-EM óleos da Bacia de Sergipe-Alagoas com base em biomarcadores clássicos;

Descrever a distribuição de carotenoides aromáticos presentes nas amostras;

Correlacionar as informações oriundas da fração saturada com as provenientes da distribuição de carotenoides aromáticos;

Utilizar as informações das frações saturada e aromática como ferramentas indicadoras das condições do paleoambiente deposicional.

3 CONFIGURAÇÕES GEOLÓGICAS

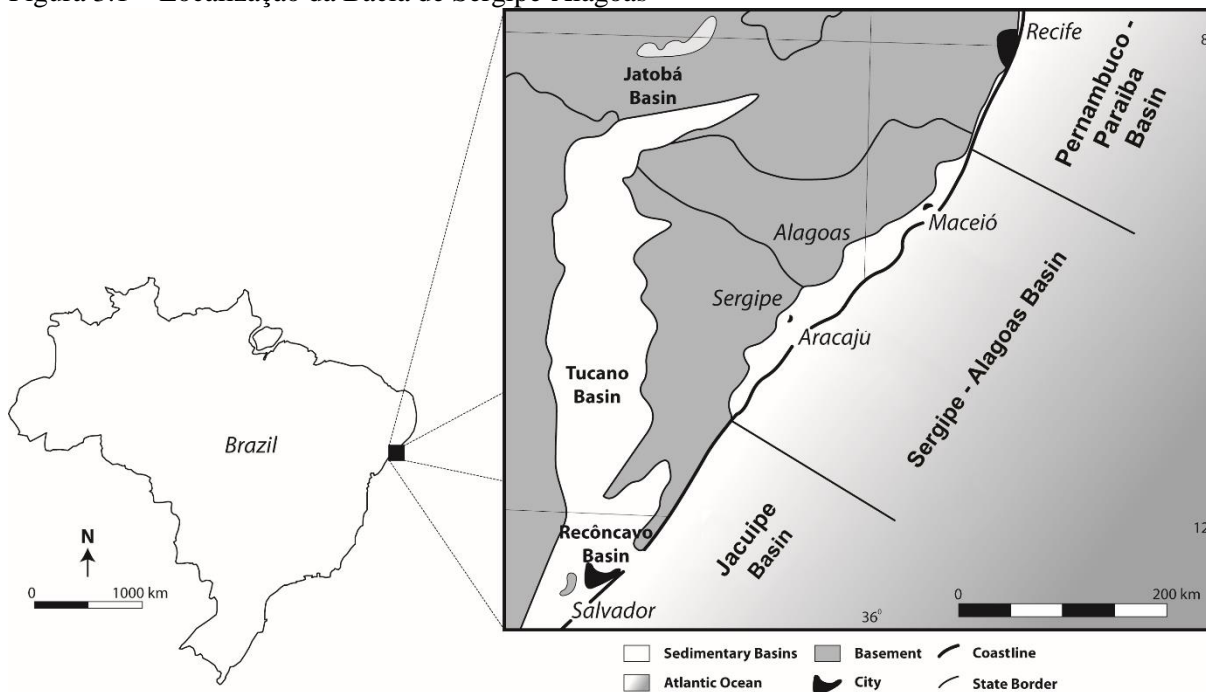
Para este trabalho foram selecionadas quatro amostras de óleos pertencentes à Bacia Sergipe-Alagoas (Figura 3.1) e identificadas aqui como SEAL 1, 2, 3 e 4.

A Bacia de Sergipe-Alagoas é uma das várias bacias sedimentares existentes ao longo da costa brasileira. Está localizada no micro platô sergipano e sua formação está relacionada à ruptura das placas africana e sul-americana através da rotação anti-horária do continente africano em relação ao sul-americano. Em sua porção terrestre a parcela *onshore* (continente) tem uma área de 13000 km², enquanto a porção submersa *offshore* (mar) estende-se em uma área de cerca de 40000 km² (LANA, 1990).

Tabela 3.1 – Informações das amostras estudadas com seus respectivos códigos

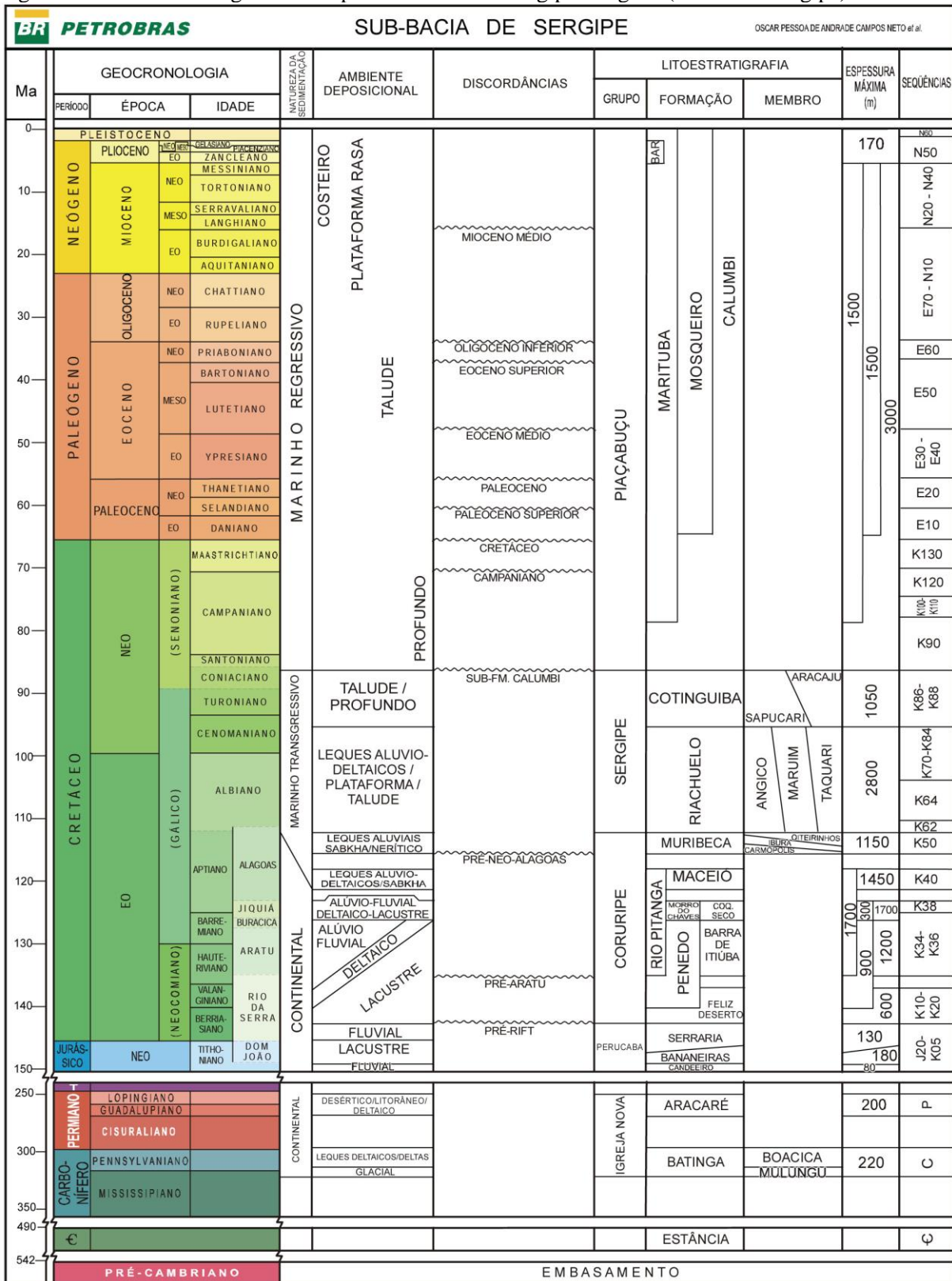
Amostra	Poço	Formação	Membro
SEAL1	TM-37D	Maceió	Tabuleiro os Martins
SEAL2	AN-1	Muribeca	Oiteirinhos
SEAL3	MG-19	Muribeca	Carmópolis
SEAL4	CP-213	Muribeca	Carmópolis

Figura 3.1 – Localização da Bacia de Sergipe-Alagoas



Fonte: Eugenio Vaz dos Santos Neto (CENPS/Petrobras, comunicação pessoal).

Figura 3.2 – Carta estratigráfica completa de Bacia de Sergipe-Alagoas (sub-bacia Sergipe).



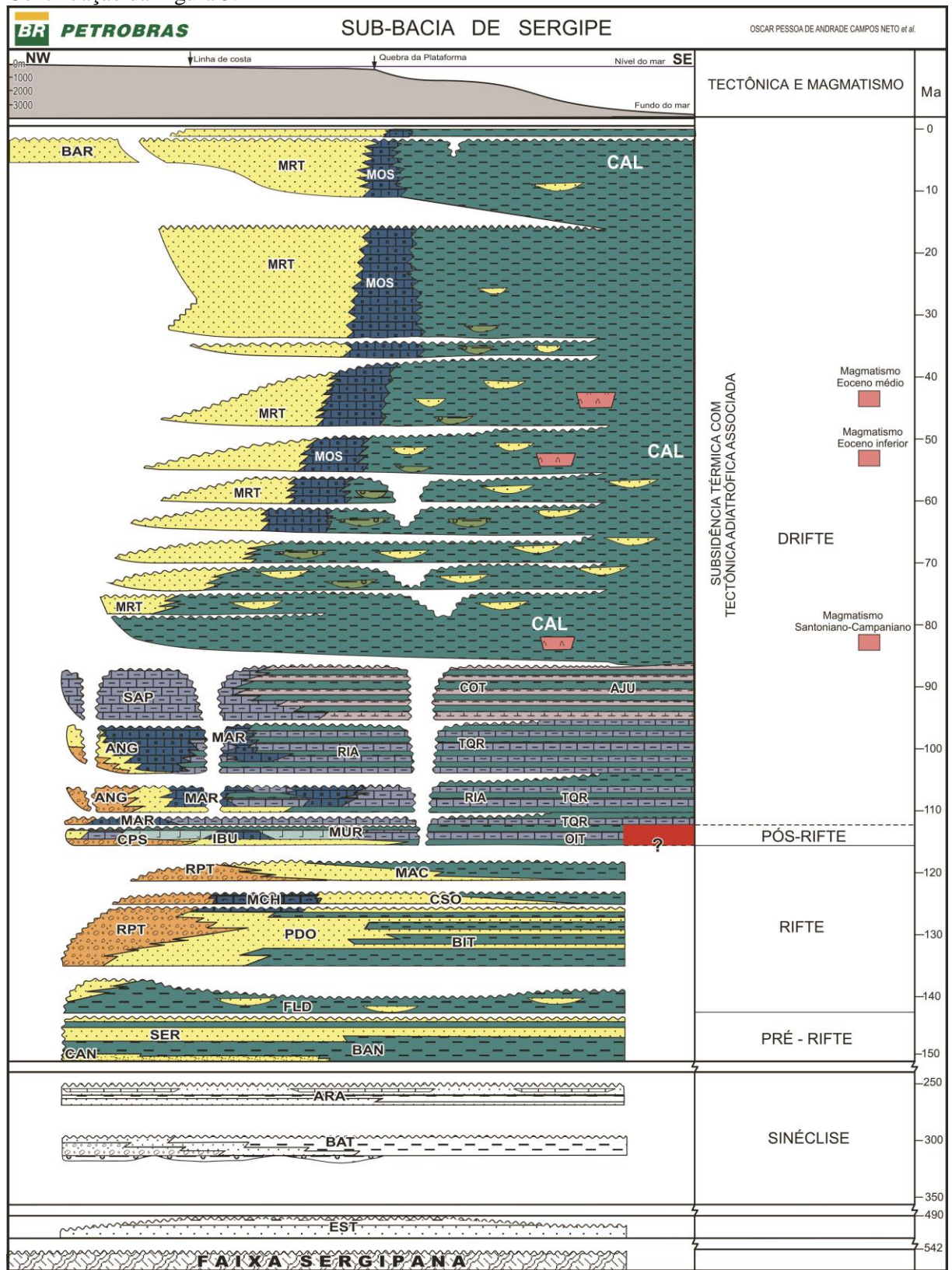
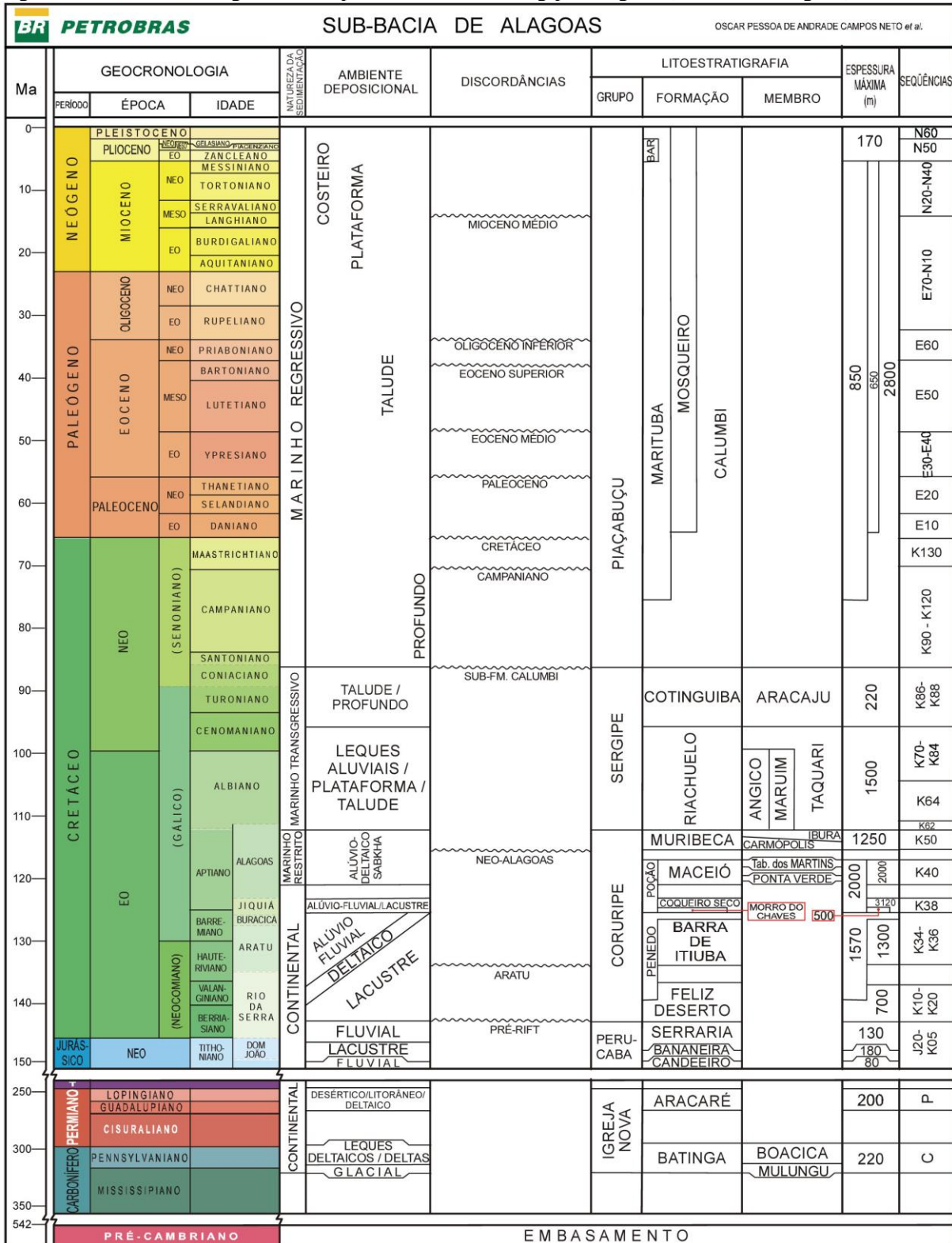
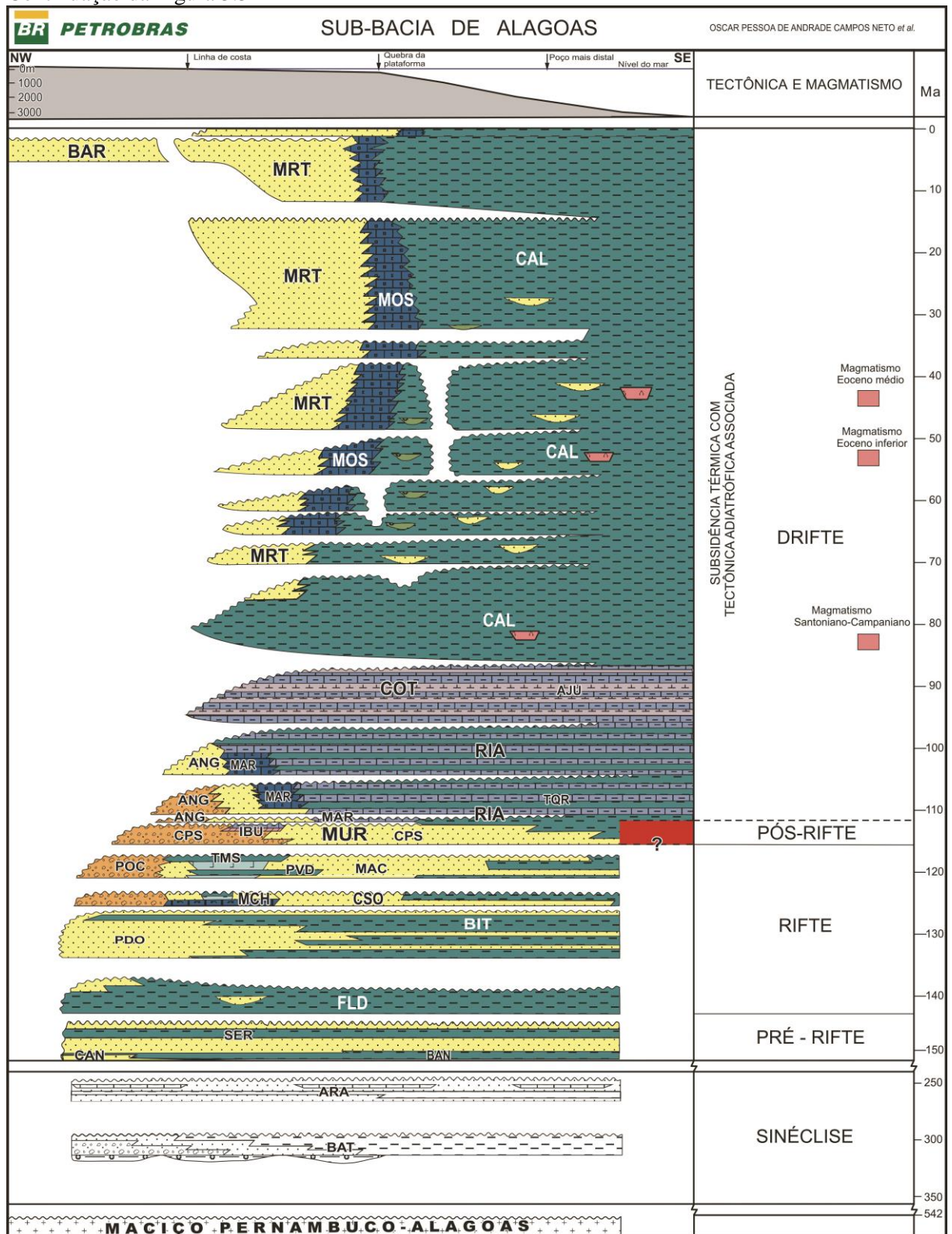


Figura 3.3 – Carta estratigráfica completa de Bacia de Sergipe-Alagoas (sub-bacia Alagoas)





A Bacia de Sergipe-Alagoas possui o mais completo registro sedimentar dentre as bacias marginais e pode ser dividida em três principais estágios (pre-rift, rift e post-rift), incluindo fases transicional e oceânica (q.v. Figura 3.2 e Figura 3.3), de acordo com PONTE e ASMUS (1978) e OJEDA AND OJEDA (1982). O Paleozoico Superior-Jurássico (estágio *pre-rift*) é representado por sedimentos marinhos rasos, glaciais e fluviais Permo-Carboníferos. Esses sedimentos são separados por uma discordância a partir da sobreposição de clásticos finos a grossos depositados sob condições fluvial, eólica e lacustre rasa. Durante o Neocomiano até o Aptiano Inferior (estágio *rift*) clásticos compostos de rochas sedimentares ricas em matéria orgânica, em sua maioria folhelhos de água doce (uma das principais rochas geradoras), foram depositados. Os folhelhos lacustres são intercalados com progradações deltaicas e limitadas por planícies aluviais e depósitos de leques deltaicos. As progradações fluviais culminaram esta sequência sedimentar (LANA, 1990). O estágio pos-rift é representado por duas principais fases. A fase transicional Aptiano-Albiano tem uma ampla variedade de sedimentos incluindo carbonatos, evaporitos, folhelhos, margas que tem intervalos de sedimentos ricos em matéria orgânica com excelente potencial de geração de hidrocarbonetos. Esses sedimentos foram depositados no interior de um corpo aquático confinado com estratificação, anoxia e aumento da salinidade devido a clima quente e úmido. Incurções marinhas episódicas inundaram o golfo proto-oceânico (KOUTSOUKOS et al., 1991a; KOUTSOUKOS et al., 1991b). A fase oceânica (*drift*) foi estabelecida no Albiano. A fase oceânica coincide com a expansão do assoalho oceânico juntamente com a contínua subsidência culminando com o estabelecimento de condições oceânicas. Inicialmente capas carbonáticas e folhelhos transgressivos foram depositados a partir do Albino ao Cretáceo Superior e foram seguidas pela deposição de sedimentos siliciclasticos grossos progradacionais, capas carbonáticas rasas, clásticos marinhos finos rasos a profundos e turbiditos a partir do Superior Cretáceo (LANA, 1990).

4 PARTE EXPERIMENTAL

Em geral, a metodologia empregada para análise de biomarcadores em petróleo envolve o uso da CC para a obtenção de frações mais facilmente analisáveis. Em alguns casos, combinada a essa metodologia, as frações provenientes da coluna cromatográfica são submetida à CCDP. Essas são então analisadas via CG-EM (KOOPMANS et al., 1996; LIMA et al., 2010).

A metodologia empregada nesse trabalho consistiu da aplicação direta da CCDP na obtenção de frações (saturada e aromática). Nosso grupo de pesquisa estudou, com base em resultados cromatográficos, as duas metodologias de obtenção das frações de biomarcadores: CC e CCDP. Os resultados mostraram que as frações obtidas por aplicação direta das amostras em CCDP não apresentam resultados significativamente diferentes daquelas obtidas por CC. Uma vez que a CC utiliza maiores quantidades de sílica e solventes, demanda mais tempo do analista e requer um número maior de etapas para o preparo da amostra, o uso da CCDP mostra-se bastante promissora para análise de biomarcadores em amostras de petróleo (SOUZA et al., 2012).

4.1 Materiais e reagentes

Toda a vidraria utilizada foi lavadas com água e detergente, em seguida enxaguada com água destilada, seguida de etanol absoluto Synth (Labsynth, Diadema, SP, Brasil) e seca em estufa antes do uso. As placas de vidro (20 × 20 cm) para uso em CCDP foram desengorduradas usando *n*-hexano. Sílica-gel 60 da Aldrich (Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, USA) foi utilizada como adsorvente. Nitrato de prata Vetec (Vetec Química Fina LTD, Duque de Caxias, RJ, Brasil) foi utilizado como aditivo à sílica. Todos os solvente utilizados, *n*-hexano, acetato de etila, diclorometano e metanol, foram da marca Tedia (Tedia Company Inc, CA, USA).

4.2 Confeção das placas preparativas

A solução de nitrato foi preparada com água destilada e reservada da luz solar direta. Ca. 95 g de sílica foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e adicionada da solução de nitrato. O erlenmeyer foi recoberto com papel alumínio (para evitar a incidência direta da luz

sob a mistura) e tapado com rolha (recoberta também com papel alumínio). A quantidade máxima de água destilada a ser usada para se obter uma pasta com consistência ideal é cerca de 250 mL, incluída a água usada no preparo da solução de nitrato de prata. A mistura é submetida a agitação manual vigorosa até a homogeneização. As placas foram confeccionadas usando um gabarito (trilho) e um espalhador cuja espessura da placa é ajustável e em ambiente com pouca luz. Essa quantidade é suficiente para confecção de 5 placas de 20 cm × 20 cm com 1 mm de espessura. Depois de preparadas, foram deixadas no escuro por 24-28 h até que estivessem completamente secas. Após esse período, as placas foram ativadas em estufa a 150 °C por, pelo menos, 3 horas antes do uso.

4.3 Aplicação das amostras em CCDP

Cerca de 80 mg das amostras foram aplicadas na placa sob a forma de uma linha estreita a 2 cm da borda inferior, feita com o auxílio de um pincel de algodão preso à ponta de uma pipeta de Pasteur. As placas foram desenvolvidas até 2 cm da borda superior usando *n*-hexano/acetato de etila 98:2 (v/v) como eluente (q.v. KENIG et al., 1995; GRICE et al., 1996). As frações foram diferenciadas fluorescência sob luz UV (254 e 366 nm) em alifáticos (F1, sem fluorescência), aromáticos (F2, azul-violeta e amarelo) e compostos polares (F3, marron). Após a visualização, as faixas foram então removidas e em seguida os compostos foram dessorvidos usando 100 mL diclorometano/metanol 95:5 (v/v). As frações assim obtidas (fSat e fAro) foram concentradas em evaporador rotativo e analisadas por CG-EM.

4.4 Análises por CG-EM

As análises cromatográficas foram feitas usando um instrumento Shimadzu GC-17A/MS-QP5050A. A separação cromatográfica foi feita usando uma coluna cromatográfica capilar de 30 m × 0.25 mm diâmetro interno preenchida com um filme de 0,1 µm de (5%-fenil)-metilpolisiloxano (DB-5HT, J&W Scientific). A programação de temperatura para o forno foi a seguinte: uma temperatura inicial de 70 °C (mantidos por 2 min), seguida por uma rampa de aquecimento de 6 °C/min até a temperatura final de 310 °C (mantidos por 10 min). O injetor split/splitless (S/SL) foi usado no modo split a uma razão de 10:1 e foi configurado a 300 °C. O gás de arraste foi hélio (99,9999%) a uma taxa de fluxo constante de 1,0 mL/min. A

temperatura da linha de transferência foi de 310 °C. O espectrômetro de massas do tipo quadrupolo foi operado no modo scan no intervalo de massas de 47-600 Da. A fonte de íons estava configurada para operação no modo ionização por elétrons (EI) a 70 eV. O tempo total de *scan* para a corrida cromatográfica foi de 52 min, incluindo 3 min de solvent delay. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, tempos de retenção e espectros de massas com dados da literatura (LOPES, 1995; ALVES, 1997; DE LIMA, 2005; PETERS, K. E. et al., 2005b; LIMA et al., 2010).

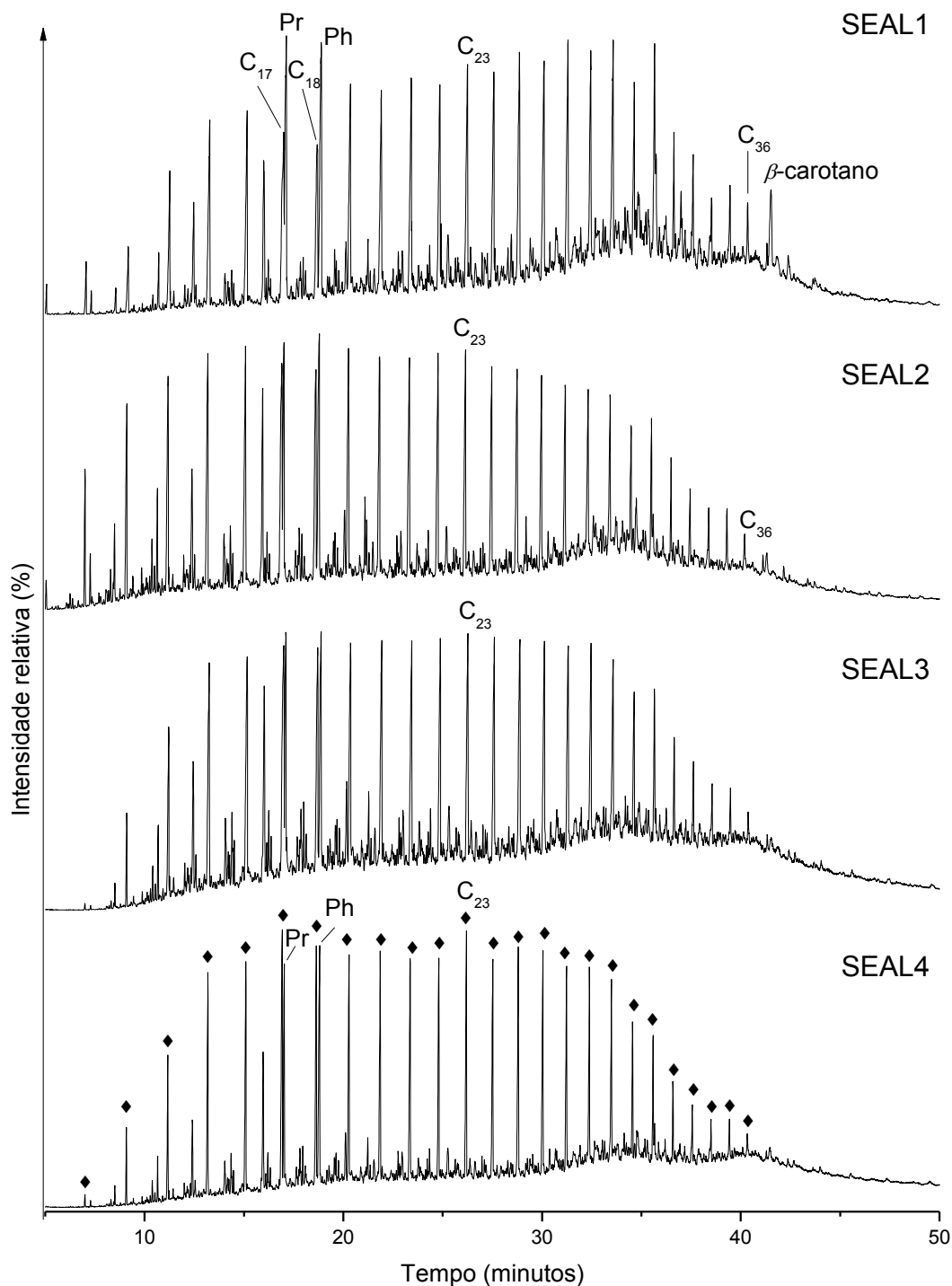
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os hidrocarbonetos saturados certamente são os principais tipos de biomarcadores utilizados em geoquímica orgânica para a caracterização de amostras sedimentares (PETERS, K. E. et al., 2005b). Isso é explicado pelo fato de serem facilmente extraídos e analisados por CG-EM sem necessidade de derivatização. Desse modo, são sobre eles que se gerou um maior volume de informações e por isso mesmo estão envolvidos na maioria de parâmetros geoquímicos de fonte (FAN et al., 1991), de ambiente deposicional (MELLO et al., 1988a; MELLO et al., 1988b; BECHTEL et al., 2007), biodegradação (BEHAR e ALBRECHT, 1984; PETERS, KENNETH E. et al., 1996; WATSON et al., 2002; GAGNI e CAM, 2007; WEI et al., 2007; NYTOFT, 2011; HASINGER et al., 2012), maturação (PETERS, K. E. e MOLDOWAN, 1991; MICHELS e LANDAIS, 1994; DAVIES, 1997; FARRIMOND et al., 1998; LE BAYON et al., 2011), migração (JAFFÉ, RUDOLF et al., 1988; JAFFÉ, R. et al., 1988; TRINDADE e BRASSELL, 1992; JAFFÉ e GALLARDO, 1993; CONLIFFE et al., 2010), de correlação (BEHAR e ALBRECHT, 1984; AIZENSHTAT et al., 1998; CHEN et al., 2003), dentre outros.

5.1 Parâmetros gerais de biomarcadores

O TIC para a fSat das quatro amostras estudadas são apresentados na Figura 5.1. Alternativamente, a distribuição de *n*-alcanos pode ser vista no RIC *m/z* 99 na Figura 5.2. Observa-se uma abundância de *n*-alcanos variando de C₁₂ a C₃₆ para todas as amostras. Os espectros de massas da série homóloga dos *n*-alcanos são apresentados no Anexo A (pág. 105).

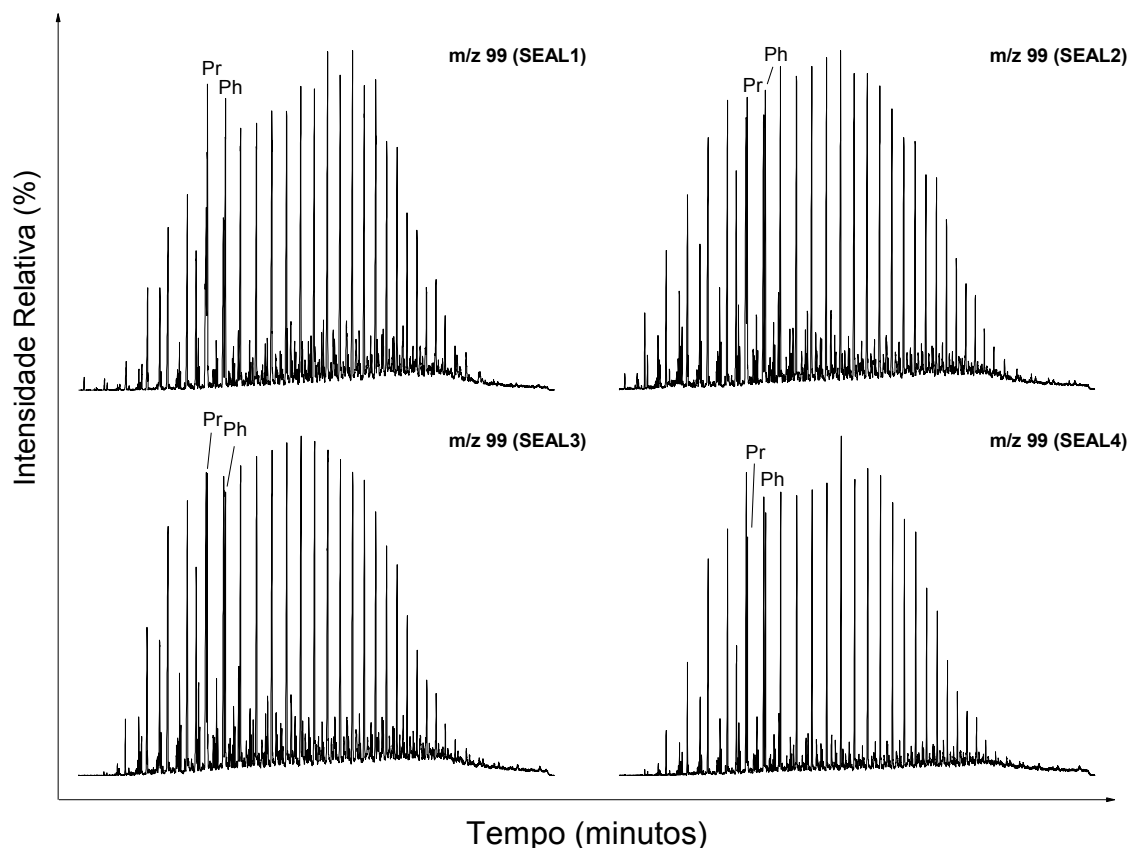
Figura 5.1 – TIC para as quatro amostras de óleos da BSA. Os sinais marcados com \blacklozenge indicam os n -alcanos de C_{12} a C_{36} .



Os n -alcanos geralmente constituem os principais componentes da fSat e seu padrão de distribuição é caracterizado pela predominância de uma faixa de hidrocarbonetos que dependem da fonte da MO e das alterações microbianas e geoquímicas sofridas (TISSOT e WELTE, 1984).

A presença de uma grande faixa de hidrocarbonetos lineares (Figura 5.1 e Figura 5.2) indica que as amostras são não-biodegradadas, podendo ser classificadas como nível 0 na escala de biodegradação proposta por Peters e Moldowan (PETERS, K. E. et al., 2005b).

Figura 5.2 – RIC m/z 99 para a distribuição de n -alcanos de C_{12} a C_{36} nas amostras.



Sabe-se que a biodegradação microbiana afeta significativamente a composição molecular do óleo, bem como suas propriedades físicas, levando a uma diminuição dos compostos de baixo peso molecular, presentes nas frações saturada e aromática, e a um aumento da fração polar (fração asfáltica). Essas alterações afetam os processos de produção e refino do petróleo, tornando o processo mais oneroso (CONNAN, 1984). Para uma revisão em português sobre este assunto q.v. CRUZ e MARSAIOLI (2012).

O TIC da amostra SEAL1 (Figura 5.1) revela uma distribuição de n -alcanos levemente bimodal, com máximos em n - C_{16} e n - C_{23} . Esse tipo de distribuição sugere MO depositada em um ambiente predominantemente marinho, porém com contribuição de MO derivada de plantas superiores. Isso pode ser explicado pelo fato de certas partes de plantas superiores como as folhas, as cascas, os esporos, os polens, as sementes e os frutos, contêm significativas quantidades de substâncias lipídicas. Isso, associado à resistência mecânica, química e

bioquímica dessas partes, faz com que a MO nelas contida seja responsável pela contribuição de material vegetal terrestre a sedimentos aquáticos, especialmente a sedimentos marinhos (TISSOT e WELTE, 1984).

O TIC das amostras SEAL2, 3 e 4 (Figura 5.1) revela uma distribuição de *n*-alcanos de cadeia curta com máximo em *n*-C₁₇ (ver também Figura 5.2), o que sugere MO proveniente de derivados lipídicos sintetizados por fitoplânctons e algas bentônicas (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS, K. E. et al., 2005b).

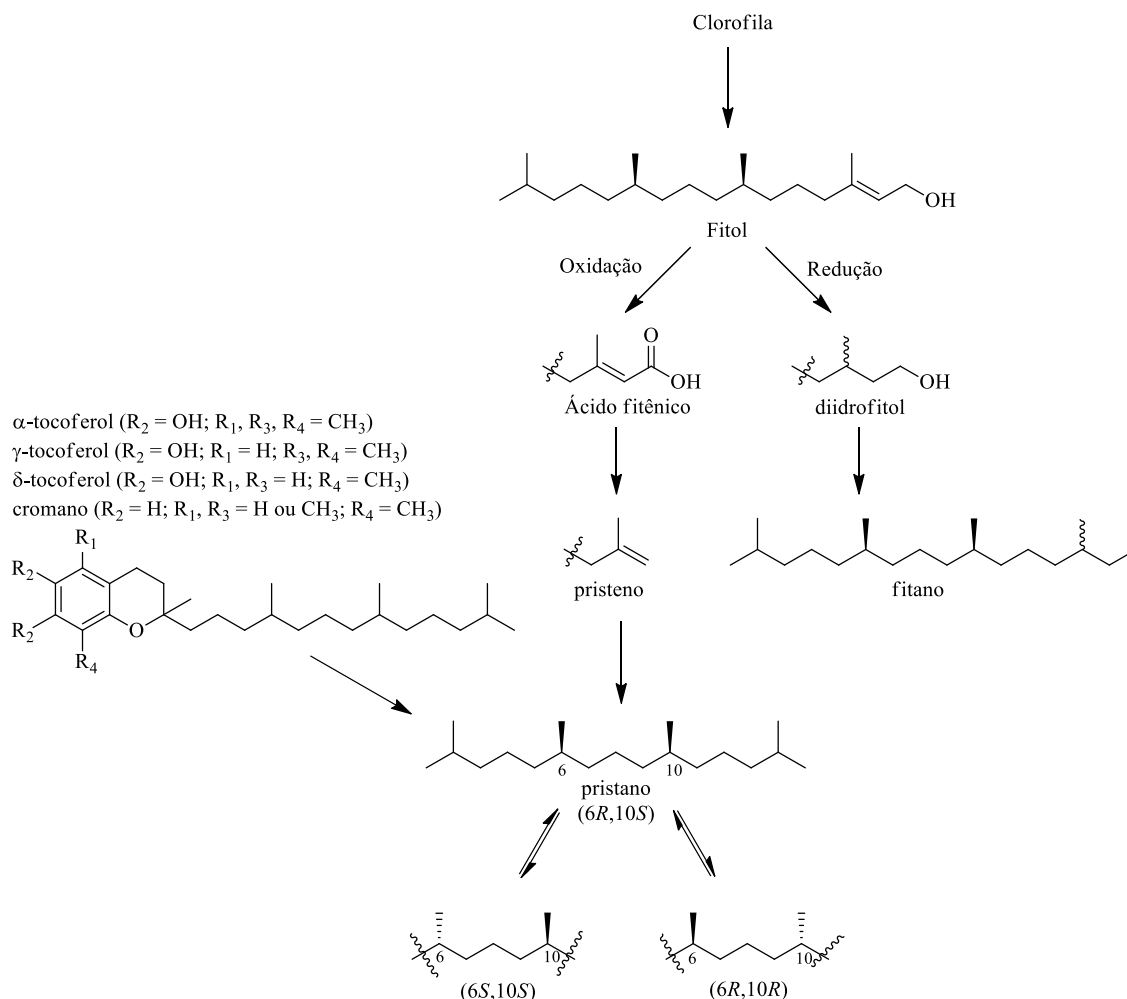
Os valores de CPI e OEP são uma medida numérica que representam a predominância par ou ímpar em *n*-alcanos em uma faixa particular. Eles são frequentemente usados como parâmetros de maturidade especialmente quando derivados de plantas superiores de C₂₄ a C₃₃ estão presentes. Os valores tendem a um quando não há predominância par ou ímpar de carbono na faixa calculada. No entanto, nem sempre os valores de CPI são um, mesmo quando não se observa preferência par-ímpar. Expressões alternativas para o cálculo, CPI(1) e CPI(2) OEP(1) e OEP(2) (Tabela 5.1), são então aplicadas (TISSOT e WELTE, 1984; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS, K. E. et al., 2005b). Os valores se aproximam de um com o aumento da maturidade térmica devido às (i) quebras aleatórias no querogênio produzindo *n*-alcanos que diluem a OEP inicial ou (ii) progressiva perda de alta OEP devido a expulsão de hidrocarbonetos (TISSOT e WELTE, 1984; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS, K. E. et al., 2005b).

A Tabela 5.1 traz os valores de CPI e OEP para as amostras estudadas. Para a amostra SEAL1 observa-se uma leve predominância de hidrocarbonetos ímpares sobre os pares entre *n*-C₂₁ e *n*-C₃₁ (CPI e OEP na Tabela 5.1 comparativamente maiores que um, ver também Figura 5.1 e Figura 5.2). Esse tipo de distribuição indica um ambiente de deposição de origem marinha que recebeu a contribuição de MO derivada de plantas superiores que ainda não alcançaram o máximo de maturação (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS, K. E. et al., 2005b). Para as amostras SEAL 2, 3 e 4 os valores de CPI e OEP (Tabela 5.1) também sugerem amostras imaturas. Porém, esses parâmetros devem ser usados com cautela para a determinação da origem da matéria orgânica, devendo essas informações estar suportadas em outros parâmetros (PETERS, K. E. et al., 2005b).

A relação Pristano/Fitano é indicadora de condições redox do ambiente deposicional da rocha geradora. Eles derivam principalmente da cadeia lateral da clorofila, mas o pristano pode derivar também de tocoferóis (Figura 5.3). Sob condições anóxicas, a cadeia lateral fitil é clivada produzindo fitol que é reduzido a diidrofitol e então a Ph. Sob condições óxicas, o fitol

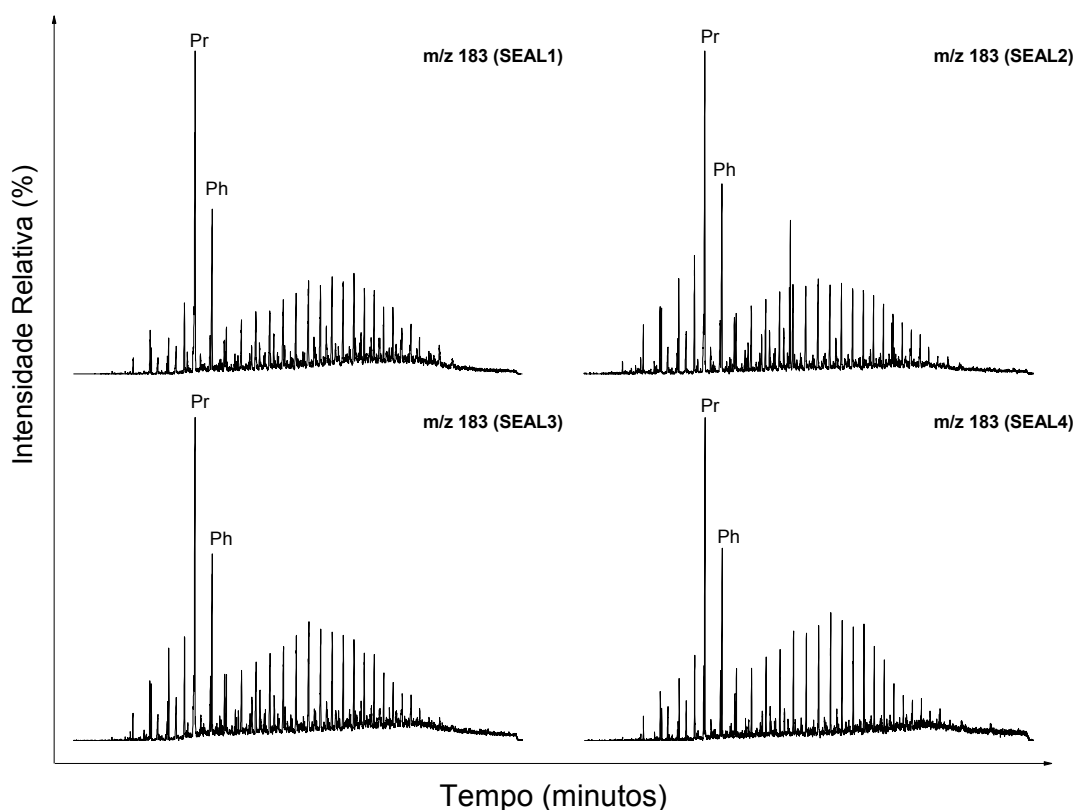
é oxidado a ácido fitênico que sofre descarboxilação gerando pristeno que é então hidrogenado chegando a Pr (Figura 5.3).

Figura 5.3 – Formação de Pr e Ph a partir da cadeia lateral da clorofila. O Pr também pode derivar de tocoferóis.



A abundância relativa pristano Pr/(Pr + Ph), portanto, é um importante indicador de ambiente deposicional, sendo muito utilizada como ferramenta no estudo de correlação óleo/óleo e óleo/rocha geradora (KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS, K. E. et al., 2005a, 2005b). Valores < 1 indicam ambiente redutor (sub-óxico ou anóxico) e valores > 1, oxidante (óxico) (PETERS, K. E. et al., 2005b). O RIC m/z 183 (Figura 5.4) evidencia esses isoprenoides. Outros isoprenoides como *i*-C₂₅ (regular e irregular) bem como *i*-C₃₀ (esqualano) foram detectados em menores quantidades. Esses isoprenoides estão associados a matéria orgânica com contribuição de arqueias, particularmente abundantes em ambientes salinos. Para todas as amostras a razão Pr/(Pr + Ph) (Tabela 5.1), bem como a presença dos isoprenoides *i*-C₂₅ e *i*-C₃₀, sugerem um ambiente deposicional redutor e salino para a matéria orgânica.

Figura 5.4 – RIC m/z 183 mostrando os isoprenoides pristano e fitano. *N*-alcanos maiores também respondem no m/z 183.



Os valores de $Pr/n-C_{17}$, $Ph/n-C_{18}$, decrescem com o aumento da maturação (PETERS, K. E. et al., 2005b). Podem ainda ser usados como indicadores de biodegradação, uma vez que os alcanos lineares são consumidos mais rapidamente que os ramificados com o número de carbonos semelhante (WANG et al., 1998). Os valores sugerem óleos não maduros e, como indicado pela distribuição dos *n*-alcanos, óleos não biodegradados. No entanto, fatores como a biodegradação, a maturidade ou a geocromatografia podem alterar a distribuição dos compostos, e essas informações devem ser usadas com cautela (WANG et al., 1998; PETERS, K. E. et al., 2005b).

Tabela 5.1 – Parâmetros calculados (com base nas áreas dos sinais cromatográficos) para as quatro amostras

Parâmetros	Amostras			
	SEAL1	SEAL2	SEAL3	SEAL4
CPI ^a	1,17	1,07	1,03	1,06
CPI(1) ^b	1,10	1,04	1,00	1,06
OEP(1) ^c	1,06	1,04	1,03	1,11
OEP(2) ^d	1,06	0,9	0,91	0,93
Pr/(Pr + Ph) ^e	0,51	0,48	0,50	0,48
Pr/Ph ^f	1,04	0,93	1,00	0,91
Pr/n-C ₁₇ ^g	1,59	1,08	1,05	0,85
Ph/n-C ₁₈ ^h	1,73	1,17	1,07	1,00
iG ⁱ	89,4	63,37	44,53	44,15
iβ-Carotano ^j	34,7	19,7	14,7	15,5
Ts/(Ts + Tm) ^k	0,43	0,36	0,42	0,41
Ts/Tm ^l	0,76	0,55	0,72	0,70
C ₂₇ /C ₂₉ esteranos ^m	1,32	0,81	0,80	1,04
Hopano/esterano ⁿ	3,24	1,42	1,97	2,18
C ₃₄ /C ₃₅ Hopano ^o	1,88	1,20	1,46	1,68
28,30-bisnorhopano ^p	10,52	6,39	4,49	3,78
C ₂₇ 20S/(20S + 20R) ^q	0,25	0,32	0,39	0,31
C ₂₉ 20S/(20S + 20R) ^r	0,27	0,30	0,36	0,32
C ₂₉ αββ/(αββ + ααα) ^s	0,31	0,24	0,27	0,23
iDiasterano ^t	13,92	22,85	31,26	28,53
iTricíclico ^u	38,05	61,82	86,77	80,80

^a CPI: $\frac{1}{2} \times [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]$ no TIC;

^b CPI(1): $2 \times (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / [C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}]$ no TIC;

^c OEP(1): $(C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / (4C_{22} + 4C_{24})$ no TIC;

^d OEP(2): $(C_{25} + 6C_{27} + C_{29}) / (4C_{26} + 4C_{28})$ no TIC;

^e Pr/(Pr+Ph) no TIC;

^f Pr/Ph no TIC;

^g Pr/n-C₁₇ no TIC;

^h Ph/n-C₁₈ no TIC;

ⁱ Índice de Gamacerano: $100 \times [\text{Gamacerano} / C_{30} 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopano}]$ no RIC *m/z* 191; baixo < 50, médio 50-60 e alto > 60;

^j Índice de β-carotano: $100 \times [(\beta\text{-carotano no RIC } m/z 125) / (C_{30} 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopano no RIC } m/z 191)]$;

^k $C_{27} 18\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorneohopano} / [(C_{27} 18\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorneohopano} + C_{27} 17\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorhopano}]$ no RIC *m/z* 191;

^l $C_{27} 18\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorneohopano} / C_{27} 17\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorhopano}$ no RIC *m/z* 191;

^m Pico do 20R 5α, 14α, 17α(H)-colestano / 20R 5α, 14α, 17α(H)-etilcolestano] no RIC *m/z* 217;

ⁿ $(C_{30} 17\alpha, 21\beta\text{-hopano no RIC } m/z 191) / (C_{27} 20R \text{ e } 20S 5\alpha, 14\alpha, 17\alpha(\text{H})\text{-colestano no RIC } m/z 217)$; baixo < 4, médio 4-7, alto > 7;

^o $(C_{34} 22R + 22S 17\alpha, 21\beta\text{-hopano}) / (C_{35} 22R + 22S 17\alpha, 21\beta\text{-hopano no RIC } m/z 191)$ no RIC *m/z* 191; baixo < 1, alto > 1;

^p $100 \times (28,30\text{-bisnorhopano}) / (C_{30} 17\alpha, 21\beta\text{-hopano})$ no RIC *m/z* 191; baixo < 10, médio 10-50, alto > 50;

^q $C_{27} 20S / (20S + 20R)$: $C_{27} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}) 20S / C_{27} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}) 20(S + R)$ no RIC *m/z* 217;

^r $C_{29} 20S / (20S + 20R)$: $C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}) 20S / C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\alpha(\text{H}), 17\alpha(\text{H}) 20(S + R)$ no RIC *m/z* 217;

^s $C_{29} \alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$: $C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H}) 20(R + S) / [C_{29} 5\alpha(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H}) 20(R + S) + C_{29} 5\beta(\text{H}), 14\beta(\text{H}), 17\beta(\text{H}) 20(R + S)]$ no RIC *m/z* 217;

^t Índice diasterano: $100 \times [\text{Soma dos picos } C_{27} 20R 13\beta, 17\alpha\text{-diasterano no RIC } m/z 217] / [\text{Soma dos picos } C_{27} 20R \text{ e } 20S 5\alpha, 14\alpha, 17\alpha\text{-colestano}]$; baixo < 30, médio 30-100, alto > 100;

^u Índice tricíclico: $C_{24} \text{ tricíclico} / C_{30} 17\alpha, 21\beta(\text{H})\text{-hopano}$ no RIC *m/z* 191;

O β -carotano (ver estrutura na Figura 5.5, ver também Espectro 8.69 na página 127 no Anexo E) foi um componente comum detectado na fração saturada (Figura 5.6) para todas as amostras neste estudo. Em muitos óleos, quando o β -carotano está presente, ele é um componente em abundância comparável a outros biomarcadores cíclicos. Sua presença sugere uma configuração deposicional lacustre salina ou marinha altamente restrita (PETERS, K. E. et al., 2005b).

Figura 5.5 – Estrutura do β -carotano mostrando a íon-fragmento diagnóstico.

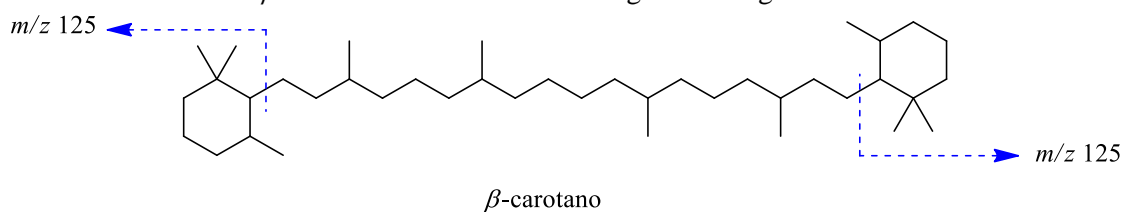
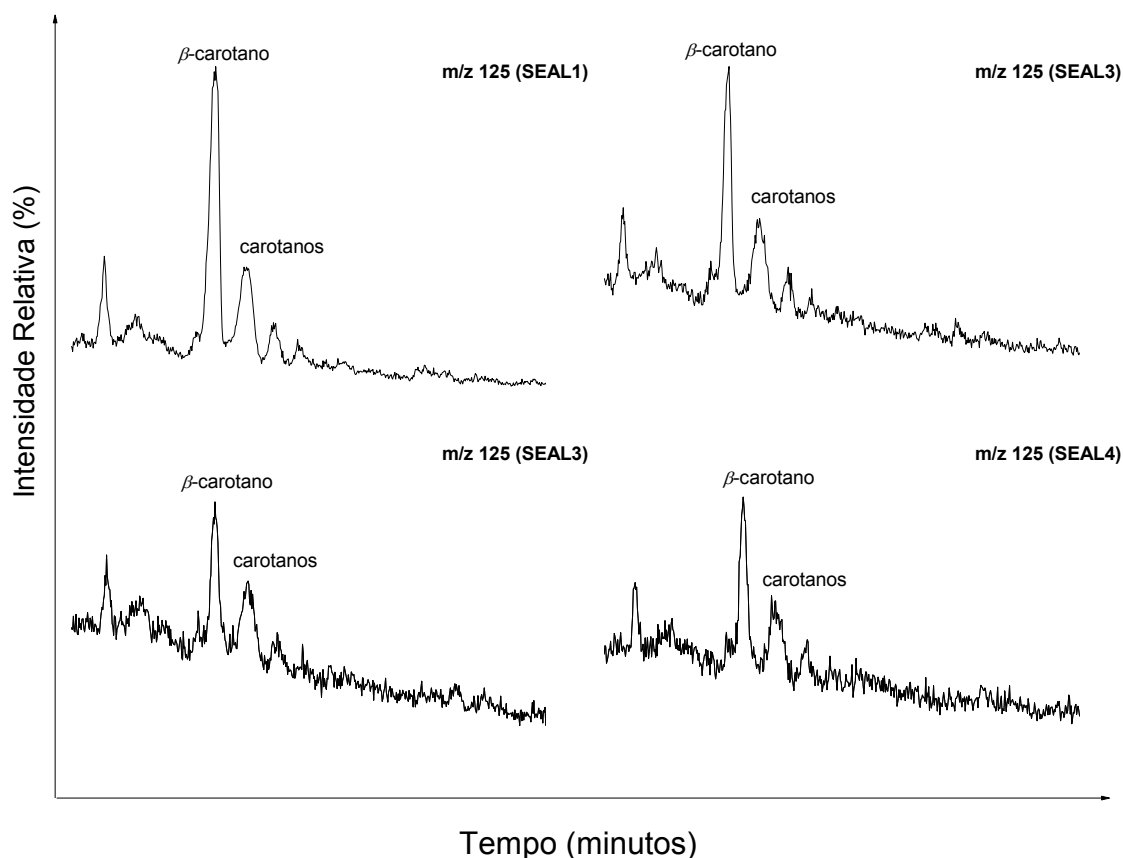


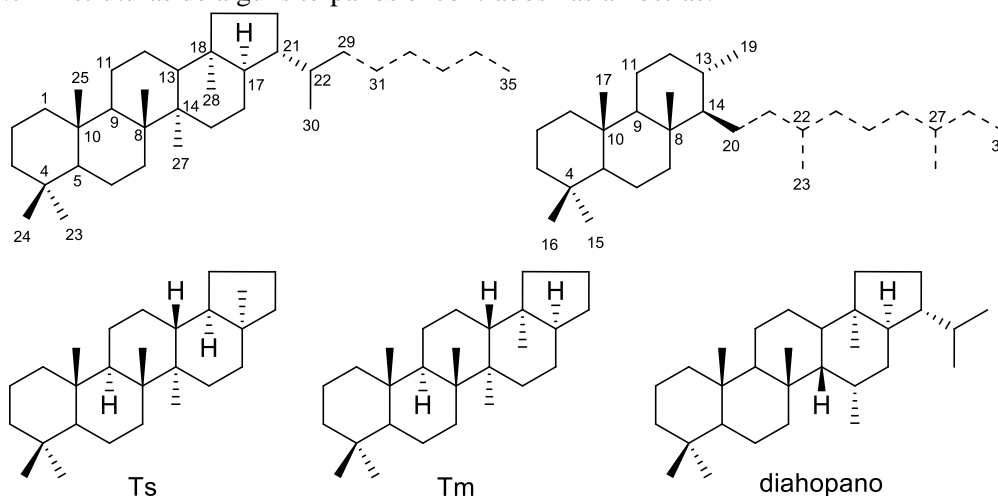
Figura 5.6 – RIC m/z 125 parcial mostrando o β -carotano e outros carotanos.



5.1.1 TERPANOS E ESTERANOS

Os valores das relações Ts/Tm, expressa como $Ts/(Ts + Tm)$, C_{27} e $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ e $C_{29} \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ (Tabela 5.1) sugerem óleos de similar maturação e indicam amostras não maduras, como sugeridos também pelos valores de $Pr/n-C_{17}$ e $Ph/n-C_{18}$. Essas relações variam com a maturação e refletem a estabilidade relativa dos diferentes epímeros nos diversos níveis de maturação (PETERS, K. E. et al., 2005b).

Figura 5.7 – Estruturas de alguns terpanos encontrados nas amostras.



O gamacerano (Figura 5.8) já foi encontrado em sedimentos datando de antes do Proterozoico e muitos óleos parecem conter quantidades traço. Concentrações particularmente altas parecer estar associadas a ambientes deposicionais altamente redutores e hipersalinos (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995a). O gamacerano é um derivado diagenético do tetraimanol (Figura 5.8) (TEN HAVEN et al., 1989). A estratificação da coluna d'água promove o desenvolvimento de micro-organismos que biossintetizam o tetraimanol, assim, o gamacerano é comumente associado à salinidade e à estratificação da coluna d'água (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995a).

Figura 5.8 – Gamacerano e seu precursor, o tetraimanol

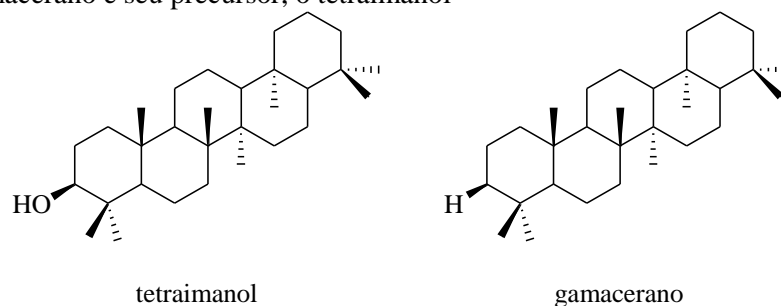


Figura 5.9 – RIC m/z 191 da amostra SEAL 1 típico mostrando a distribuição dos terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos. Os compostos são indicados na Tabela 5.2.

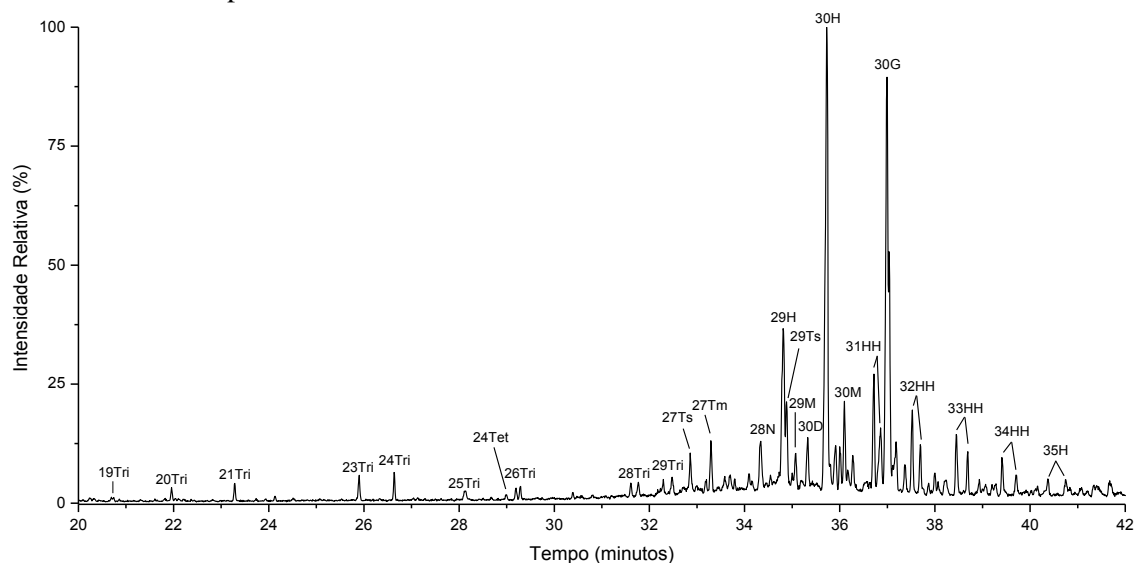
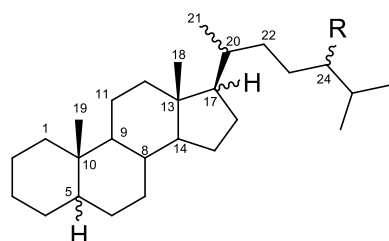


Tabela 5.2 – Biomarcadores do tipo terpano identificados nas amostras de óleos. Os EM são apresentados no Anexo C (tri- e tetracíclicos) e Anexo D (pentacíclicos).

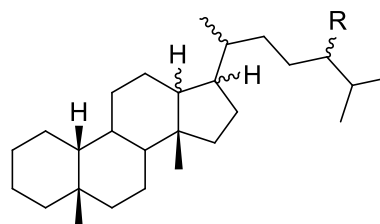
Pico	Nome	M ⁺	Fórmula
19Tri	Terpano tricíclico C ₁₉	262	C ₁₉ H ₃₄
20Tri	Terpano tricíclico C ₂₀	276	C ₂₀ H ₃₆
21Tri	Terpano tricíclico C ₂₁	290	C ₂₁ H ₃₈
23Tri	Terpano tricíclico C ₂₃	318	C ₂₃ H ₄₂
24Tri	Terpano tricíclico C ₂₄	332	C ₂₄ H ₄₄
25Tri	Terpano tricíclico C ₂₅ (S+R)	346	C ₂₅ H ₄₆
24Tet	Terpano tetracíclico C ₂₄	330	C ₂₄ H ₄₂
26Tri	Terpano tricíclico C ₂₆ (S+R)	360	C ₂₆ H ₄₈
28Tri	Terpano tricíclico C ₂₈ (S+R)	388	C ₂₈ H ₅₂
29Tri	Terpano tricíclico C ₂₉ (S+R)	402	C ₂₉ H ₅₄
27Ts	18 α (H) 22,29,30-trisnorneohopano (Ts)	370	C ₂₇ H ₄₆
27Tm	17 α (H) 22,29,30-trisnorhopano (Tm)	370	C ₂₇ H ₄₆
28N	28,30-Bisnorhopano	384	C ₂₈ H ₄₈
29H	30-Norhopano	398	C ₂₉ H ₅₀
29Ts	18 α 30-Norneohopano (29Ts)	398	C ₂₉ H ₅₀
29M	30-Normoretano	412	C ₂₉ H ₅₀
30D	17 α -Diahopano	412	C ₃₀ H ₅₂
30H	17 α ,21 β -Hopano	412	C ₃₀ H ₅₂
30M	17 β ,21 α -Hopano (Moretano)	412	C ₃₀ H ₅₂
31HH	17 α ,21 β -Homohopano (22S+22R)	426	C ₃₁ H ₅₄
30G	Gamacerano	412	C ₃₀ H ₅₂
32HH	17 α ,21 β -Bishomohopano (22S+22R)	440	C ₃₂ H ₅₆
33HH	17 α ,21 β -Trishomohopano (22S+22R)	454	C ₃₃ H ₅₈
34HH	17 α ,21 β -Tetraquishomohopano (22S+22R)	468	C ₃₄ H ₆₀
35HH	17 α ,21 β -Pentaquishomohopano (22S+22R)	482	C ₃₅ H ₆₂

Para as amostras SEAL1 e SEAL2, o iG sugere amostras cujas rochas geradoras foram depositadas sob condições de alta salinidade (hipersalino), enquanto que para as amostras SEAL3 e SEAL4 o iG sugere baixa/média salinidade (Tabela 5.1).

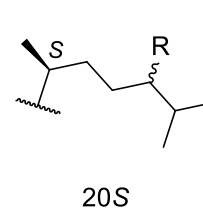
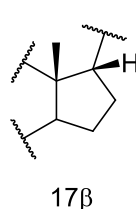
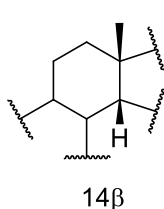
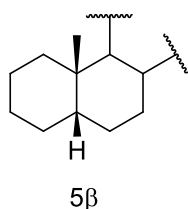
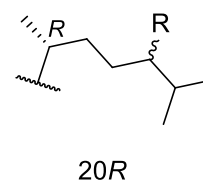
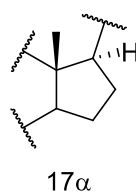
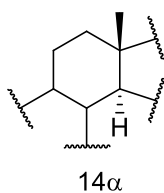
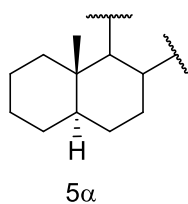
A hipersalinidade e a estratificação da coluna d'água no paleoambiente deposicional fazem com que o conteúdo de oxigênio no fundo do corpo aquático seja reduzido, o que resulta em um ambiente deposicional redutor (anóxico) para a matéria orgânica que é refletida pela baixa razão Pr/(Pr + Ph) (Tabela 5.1) (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995a; PETERS, K. E. et al., 2005a).



R = H, colestanos
 R = CH₃, ergostanos
 R = C₂H₅, estigmastanos
 R = *n*-C₃H₇, *n*-propilcolestano
 R = *i*-C₃H₇, isopropilcolestanos



R = H, diacolestanos
 R = CH₃, diaergostanos
 R = C₂H₅, diaestigmastanos



Esses tipos de condições deposicionais são importantes para a preservação da matéria orgânica que eventualmente leva à geração de petróleo (PETERS, K. E. et al., 2005b). Biomarcadores capazes de indicar essas condições deposicionais são, portanto, de grande importância para a geoquímica do petróleo e também para a geoquímica orgânica (TISSOT e WELTE, 1984; KOOPMANS et al., 1996; PETERS, K. E. et al., 2005b).

Figura 5.10 – RIC m/z 217 da amostra SEAL 2 típico mostrando a distribuição dos esteranos. Os compostos são indicados na Tabela 5.3.

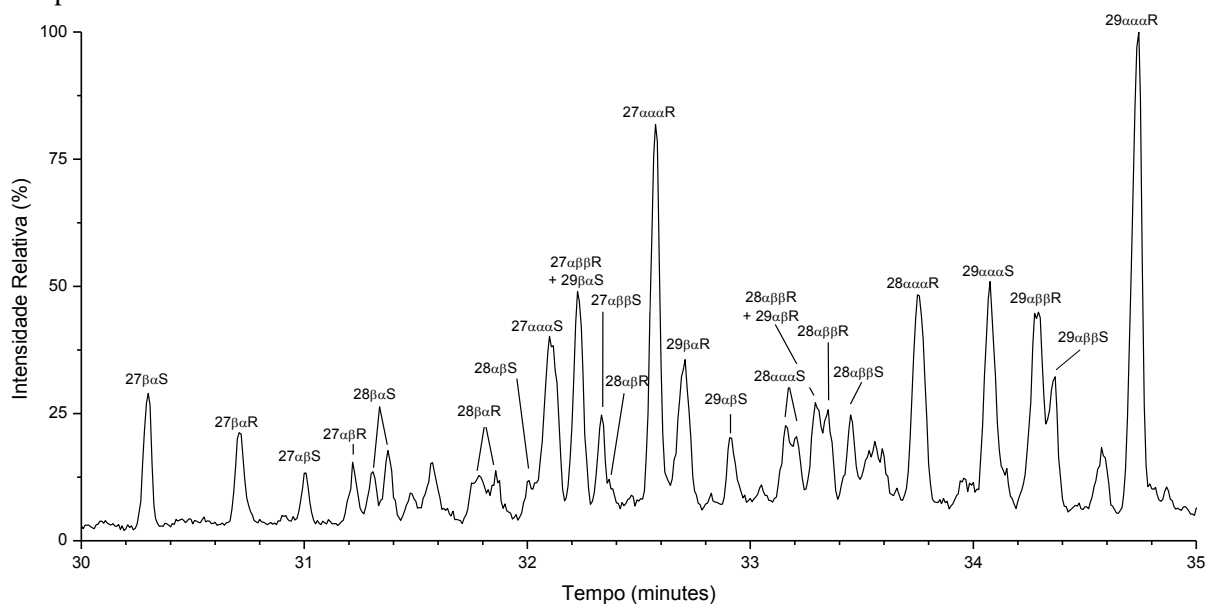


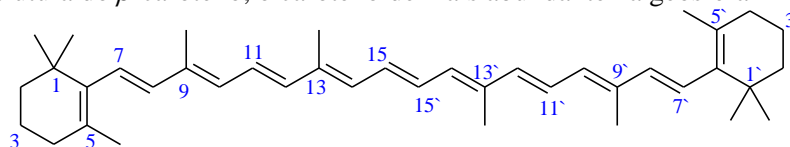
Tabela 5.3 – Biomarcadores do tipo esterano identificados nas amostras de óleo.

Pico	Nome	M ⁺	Fórmula
27β α S	13β,17 α (H)-Diacolestano 20S	372	C ₂₇ H ₄₈
27β α R	13β,17 α (H)-Diacolestano 20R	372	C ₂₇ H ₄₈
27 α βS	13 α ,17β(H)-Diacolestano 20S	372	C ₂₇ H ₄₈
27 α βR	13 α ,17β(H)-Diacolestano 20R	372	C ₂₇ H ₄₈
27 α ααS	5 α ,14 α ,17 α (H)-Colestano 20S	372	C ₂₇ H ₄₈
27 α ββR	5 α ,14β,17β(H)-Colestano 20R	372	C ₂₇ H ₄₈
27 α ββS	5 α ,14β,17β(H)-Colestano 20S	372	C ₂₇ H ₄₈
27 α ααR	5 α ,14 α ,17 α (H)-Colestano 20R	372	C ₂₇ H ₄₈
28β α S	13β,17 α (H)-Diaergostano 20S	386	C ₂₈ H ₅₀
28β α R	13β,17 α (H)-Diaergostano 20R	386	C ₂₈ H ₅₀
28 α βS	13 α ,17β(H)-Diaergostano 20S	386	C ₂₈ H ₅₀
28 α βR	13 α ,17β(H)-Diaergostano 20R	386	C ₂₈ H ₅₀
28 α ααS	5 α ,14 α ,17 α (H)-Ergostano 20S	386	C ₂₈ H ₅₀
28 α ββR	5 α ,14β,17β(H)-Ergostano 20R	386	C ₂₈ H ₅₀
28 α ββS	5 α ,14β,17β(H)-Ergostano 20S	386	C ₂₈ H ₅₀
28 α ααR	5 α ,14 α ,17 α (H)-Ergostano 20R	386	C ₂₈ H ₅₀
29β α S	13β,17 α (H)-Diaestigmastano 20S	400	C ₂₉ H ₅₂
29β α R	13β,17 α (H)-Diaestigmastano 20R	400	C ₂₉ H ₅₂
29 α βS	13 α ,17β(H)-Diaestigmastano 20S	400	C ₂₉ H ₅₂
29 α βR	13 α ,17β(H)-Diaestigmastano 20R	400	C ₂₉ H ₅₂
29 α ααS	5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20S	400	C ₂₉ H ₅₂
29 α ββR	5 α ,14β,17β(H)-Estigmastano 20R	400	C ₂₉ H ₅₂
29 α ββS	5 α ,14β,17β(H)-Estigmastano 20S	400	C ₂₉ H ₅₂
29 α ααR	5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20R	400	C ₂₉ H ₅₂

5.1.2 CAROTENOIDES AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS

Em geral, carotenoides dificilmente são preservados em sedimentos e sua concentração diminui significativamente com o aumento da profundidade sendo que as xantofilas (hidróxi-, oxo- e epóxi-carotenoides) são preferencialmente removidas (WATTS e MAXWELL, 1977). Uma vez que o sistema de duplas ligações dos carotenoides (Figura 5.11) pode ser facilmente oxidado. Baixos níveis de oxigênio na coluna d'água e no sedimento são o principal fator que favorece a preservação de carotenoides em sedimentos (SANGER, 1988).

Figura 5.11 – Estrutura do β -caroteno, o carotenoide mais abundante na geosfera

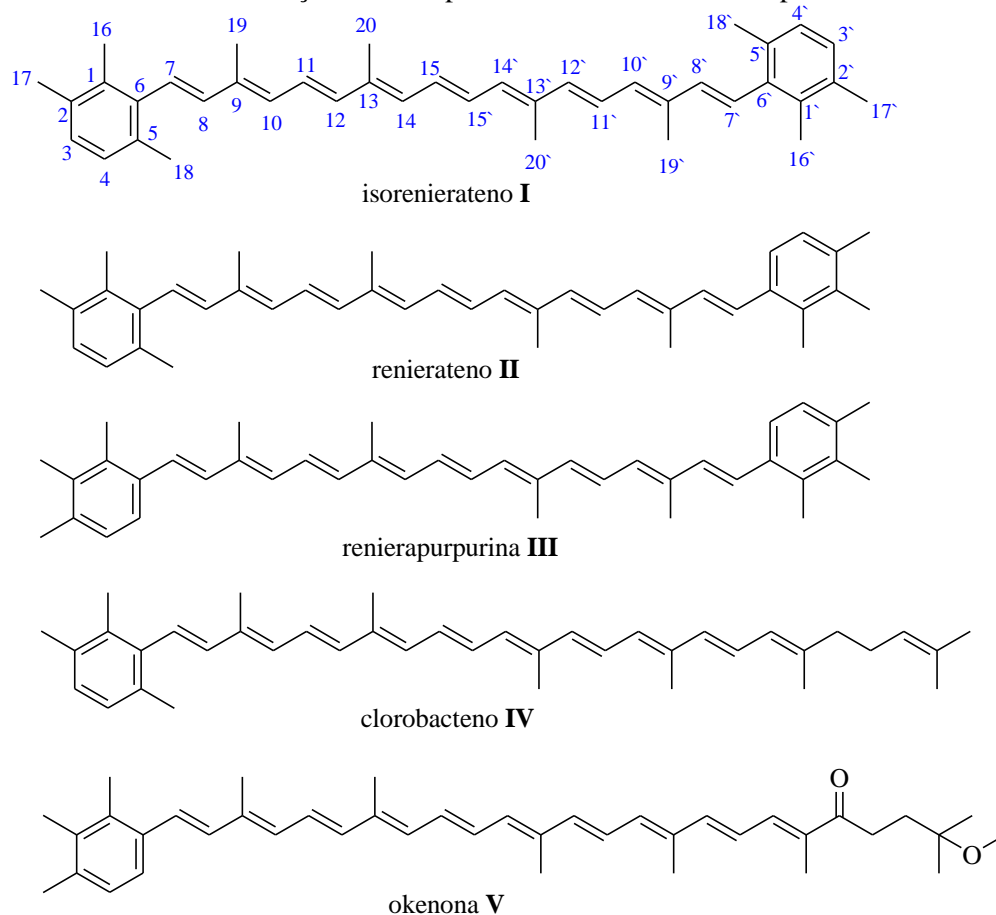


Os primeiros relatos de carotenoides não alterados preservados em sedimentos lacustres datam de 1923 (LYUBIMENKO, 1923 citado por SINNINGHE DAMSTÉ e KOOPMANS, 1997) e em sedimentos marinhos em 1930 (TRASK e WU, 1930). Desde então muitos carotenoides e seus produtos de degradação foram relatados em sedimentos (e.g. REPETA e GAGOSIAN, 1982, 1984, 1987; REPETA e FREW, 1988; REPETA, 1989; KEELY et al., 1995).

5.1.3 CAROTENOIDES AROMÁTICOS COMO INDICADORES DE ANOXIA NA ZONA FÓTICA

Carotenoides aromáticos (Figura 5.12) estão entre os primeiros biomarcadores utilizados no esforço de mostrar a importância das condições anóxicas na zona fótica na preservação da matéria orgânica (SCHAEFLE et al., 1977; KOOPMANS et al., 1996; SCHAEFFER et al., 1997; CLIFFORD et al., 1998).

Figura 5.12 – Estruturas de alguns carotenoides aromáticos usados como pigmentos acessórios por SbV e SbR. O sistema de numeração adotado para as demais estruturas é apresentado na estrutura I

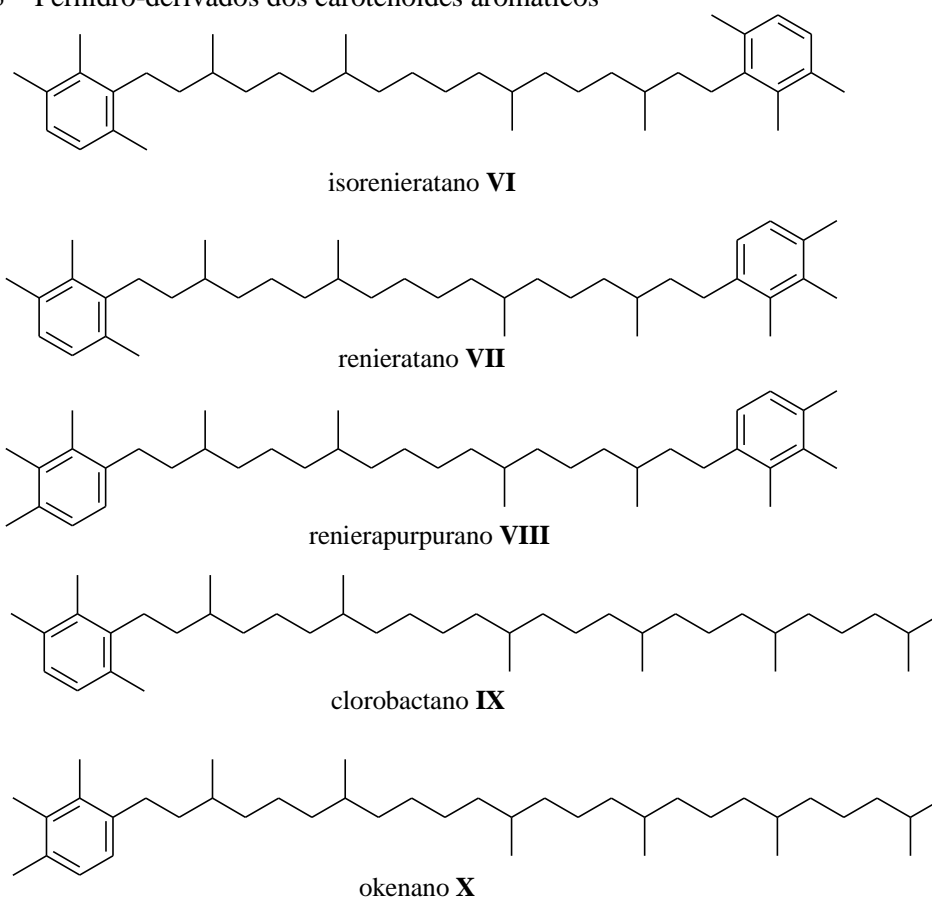


Fonte: Adaptado de SCHAEFLE et al. (1977) e BROCKS e SCHAEFFER (2008).

Em ambientes aquáticos, esses carotenoides aromáticos são derivados de espécies de SbV-m (I, II e III), SbV-v (IV) (Chlorobiaceae) e SbR (V) (Chromatiaceae). Esses organismos utilizam carotenoides aromáticos como pigmentos auxiliares à captação de luz para a fotossíntese em ambientes aquáticos de intensidade luminosa reduzida (SUMMONS, R. E. e POWELL, 1987; MANSKE et al., 2005)

A primeira menção a carotenoides aromáticos detectados em amostras geológicas foi o trabalho de (SCHAEFLE et al. (1977)). Usando padrões sintéticos, ele foi capaz de identificar isorenieratano VI, renieratano VII e renierapurpurano VIII (Figura 5.13). Além desses, outros carotenoides como o clorobactano IX e o okenano X (Figura 5.13) também foram reportados em rochas e sedimentos (SCHAEFFER et al., 1997; BROCKS et al., 2005; BROCKS e SCHAEFFER, 2008).

Figura 5.13 – Perhidro-derivados dos carotenoides aromáticos



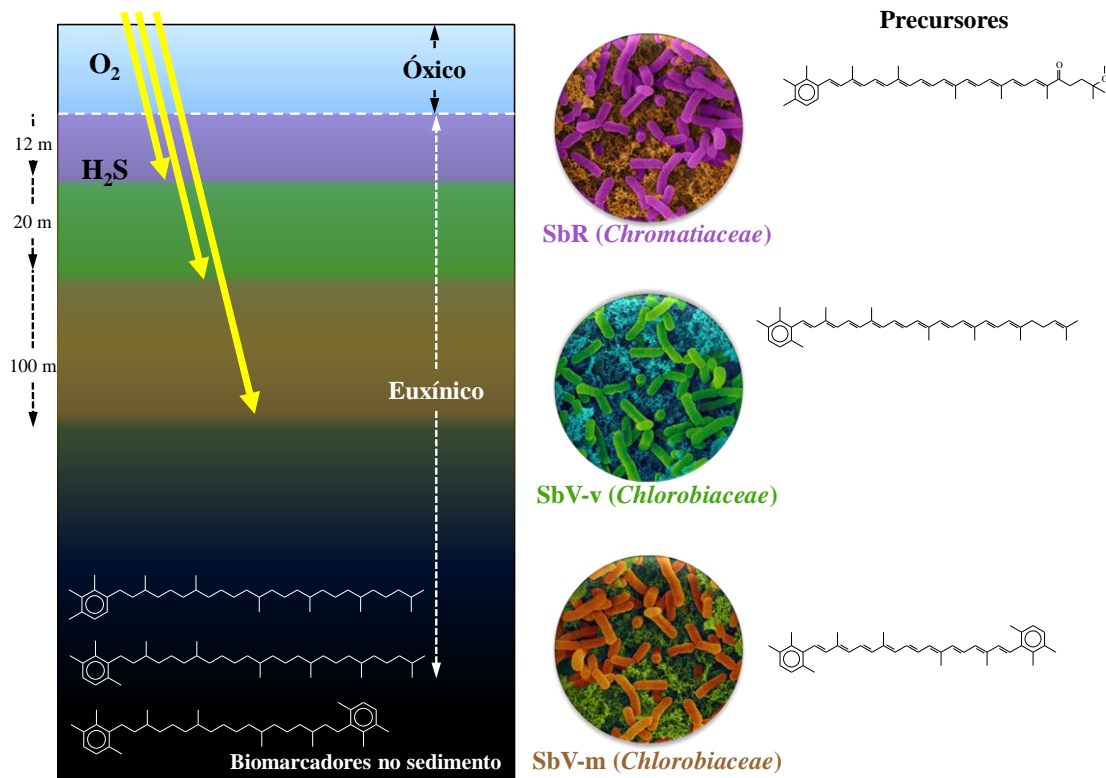
Fonte: Adaptado de SCHAEFLE et al. (1977) e SCHAEFFER et al. (1997)

Por analogia com ambientes aquáticos modernos, sabe-se que o crescimento significativo de *Chromatiaceae* ocorre somente a profundidades acima de 20 m (Figura 5.14). Assim, a okenona V (Figura 5.12) extraída de sedimentos aquáticos recentes é provavelmente um indicativo de baixos níveis de oxigênio a profundidades de 20 m ou menos. Considerações de profundidade similares podem ser aplicadas aos pigmentos de *Chlorobiaceae*. As SbV-v crescem comumente na estreita camada diretamente abaixo das SbR e são encontradas cerca de 13 m de profundidade, enquanto que as SbV-m são frequentemente observadas a profundidades acima de 18 m e, no caso extremo do Mar Negro, podem ser encontradas até 80 m (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993; BROCKS et al., 2005; MANSKE et al., 2005; BROCKS e SCHAEFFER, 2008).

Esses organismos são adaptados a níveis extremamente baixos de luz onde somente 0,0005% da luz irradiada na superfície está disponível para fotossíntese anoxigenética (OVERMANN et al., 1992). O padrão alternado de duplas ligações nos carotenoides absorve energia necessária para a fotossíntese enquanto que os grupos terminais regulam a polaridade e as propriedades no interior da membrana lipídica (citado por PETERS, K. E. et al., 2005a). Por

isso esses organismos apresentam quantidades elevadas de pigmentos fotossintéticos como o isorenierateno I (HARTGERS et al., 1994; BROCKS et al., 2005; MANSKE et al., 2005).

Figura 5.14 – Esquema simplificado para zona fótica euxínica ilustrando a distribuição de SbV e SbR



Os carotenoides aromáticos presentes em SbV-m do gênero *Chlorobium* têm também função fotoprotetora. Vários trabalhos mostram modificações na distribuição da quantidade relativa de carotenoides aromáticos quando sulfobactérias são cultivadas sob diversas condições de luz e nutrientes (BORREGO et al., 1999; HIRABAYASHI et al., 2004). Por exemplo, HIRABAYASHI et al. (2004), que observaram um aumento no teor de carotenoides β -terminais em relação ao ϕ -terminais em *Chlorobium phaeobacteroides* quanto há um aumento na intensidade luminosa.

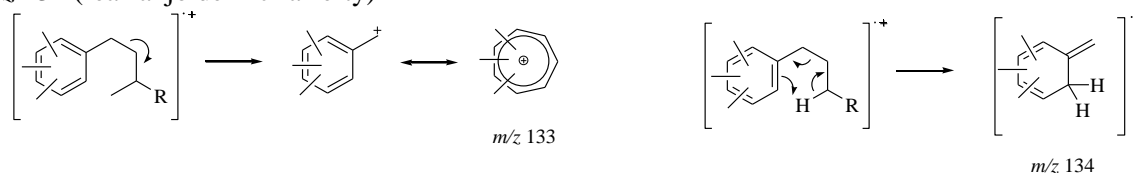
Uma vez que esses organismos são, obrigatoriamente, anaeróbios e requerem luz e H_2S (ou outra espécie de enxofre reduzido) como doadores de elétrons para realizar a fotossíntese, a presença de perhidro-derivados de seus carotenoides (Figura 5.13) detectados em sedimentos, óleos e/ou rochas geradoras é indicativo de condições euxínicas na zona fótica durante a sedimentação (SUMMONS, R. E. et al., 2006; BECHTEL et al., 2007) (Figura 5.14).

5.1.4 DISTRIBUIÇÃO DE CAROTENOIDES AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS

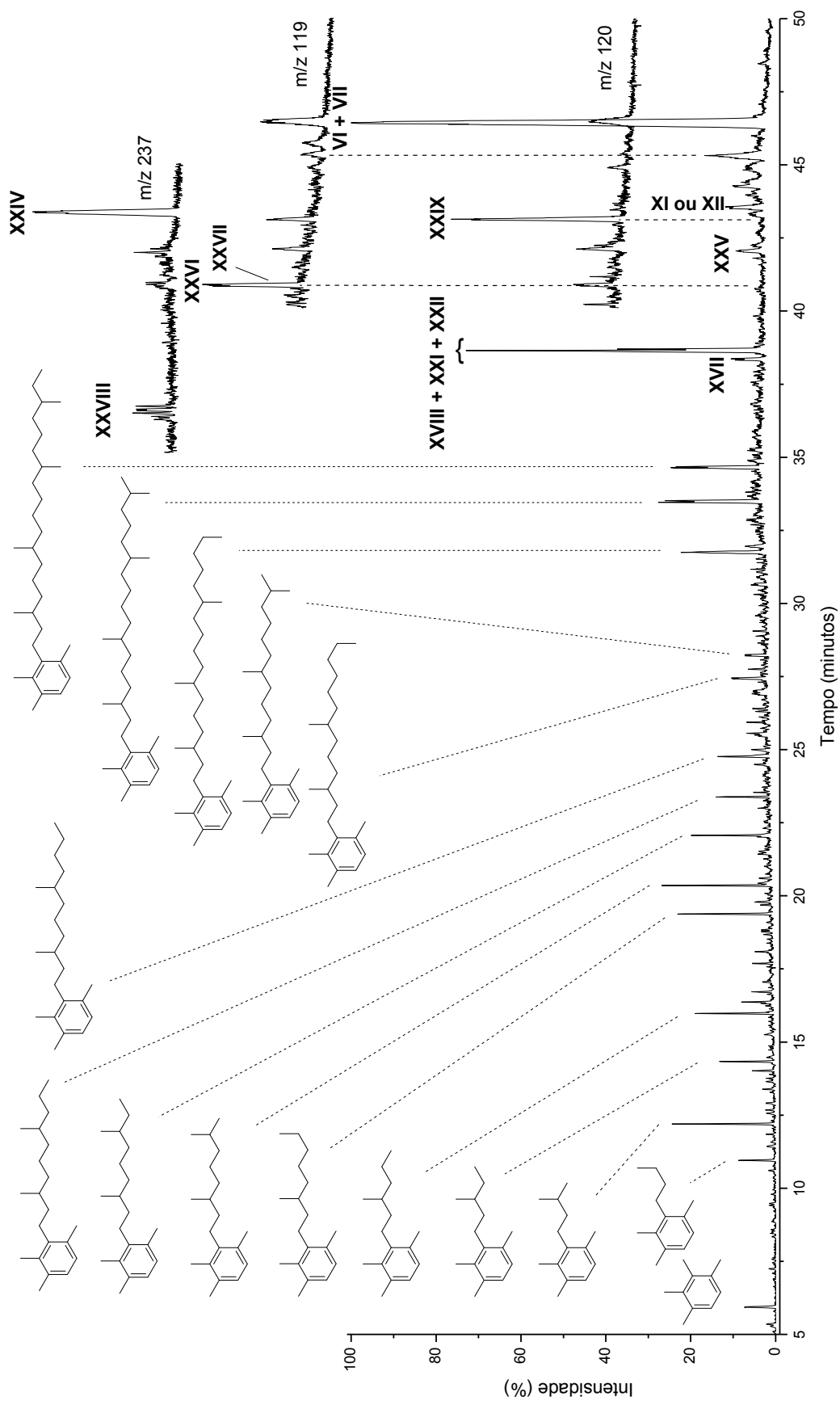
Os muitos derivados de carotenoides aromáticos já reportados podem ser divididos em três grupos de acordo com o número de átomos de carbono presentes na estrutura: (1) compostos C₄₀, (2) compostos C₃₂ e C₃₃ e (3) compostos de cadeia curta. É possível classificá-los também quanto ao número de anéis (aromáticos ou não) presentes na estrutura. Na discussão a seguir, para facilitar a compreensão, adotou-se o sistema de numeração ilustrado na Figura 5.12 para denotar um carbono específico no esqueleto carotenoide.

Neste trabalho foi feita uma análise dos cromatogramas de massas m/z 133 e m/z 134 (Figura 5.16), que são frequentemente usados para determinar a distribuição de carotenoides aromáticos e seus derivados diagenéticos (HARTGERS et al., 1994; BROCKS e SCHAEFFER, 2008). O mecanismo de clivagem proposto para a geração desses íons fragmentos é apresentado na Figura 5.15 (adaptado de MCLAFFERTY e TUREČEK, 1993). Além desses, outros cromatogramas de massas com íons fragmentos característicos para algumas estruturas (KOOPMANS et al., 1996) também foram estudados e os mecanismos de fragmentação serão apresentados ao longo da discussão.

Figura 5.15 – Mecanismo de clivagem para a formação dos íons fragmentos m/z 133 (clivagem β) e m/z 134 (rearranjo de McLafferty)



Fonte: Adaptado de MCLAFFERTY e TUREČEK (1993).

Figura 5.16 – Cromatograma de massas somado m/z 133 + 134 para a amostras SEAL1.

5.1.4.1 Compostos C₄₀

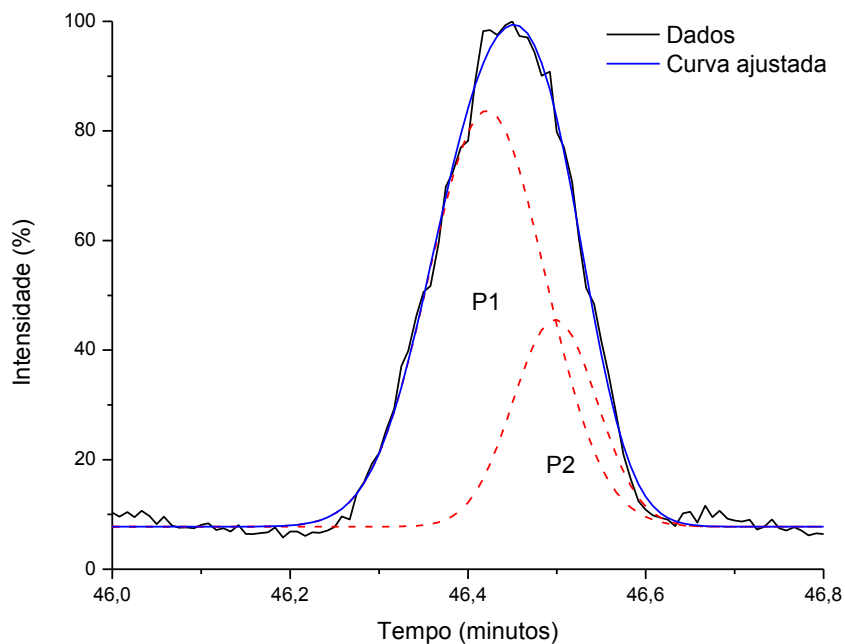
Além do β -carotano (Figura 5.5), detectado na fSat de todas as amostras, a fAro da amostra SEAL1 apresenta como principal componente no cromatograma de massa m/z 134 (Figura 5.16) um composto caracterizado por um íon molecular a m/z 546 consistente com a fórmula C₄₀H₆₆ e íons fragmentos típicos a m/z 133 e m/z 134 (Figura 5.15), indicativo de um derivado carotenoide aromático com dois anéis benzênicos terminais trimetil substituídos.

Vários trabalhos reportaram derivados com essas características em amostras geológicas (cf KOOPMANS et al., 1996, e referências). Em vários deles um agregado de sinais com íon molecular m/z 546. SCHWARK e PÜTTMANN (1990) analisando amostras de Kupferschiefer da Bacia de Lower Rhine (Permiano, cf Apêndice página 141) relataram um alargamento desse sinal e atribuíram essa observação aos isômeros posicionais do C₄₀H₅₆ (**VI**, **VII** e **VIII**, Figura 5.13) não resolvidos corretamente por CG-EM. CLIFFORD et al. (1998) bem como HARTGERS et al. (1994) usando uma coluna cromatográfica CP-Sil 5 (25 m) e temperatura final de 310 °C conseguiram resolver parcialmente esse agregado em uma mistura de isorenieratano **VI** e renieratano **VII**. BROCKS e SCHAEFFER (2008) usando uma coluna cromatográfica capilar DB-5 (60 m), conseguiu a separação completa em três sinais em temperatura final de 315 °C.

Baseado nessas informações foi feita uma proposta de deconvolução em curvas do tipo gaussiana do principal componente no cromatograma m/z 134. O resultado é apresentado na Figura 5.17. A partir da comparação dos dados reportados na literatura (HARTGERS et al., 1994; KOOPMANS et al., 1996; CLIFFORD et al., 1998; BROCKS e SCHAEFFER, 2008) com os resultados da deconvolução, é possível sugerir a existência de dois componentes coeluinto. A área de 73% e 27% para o primeiro e segundo sinais, respectivamente, é consistente com os dados reportado por CLIFFORD et al. (1998) para uma mistura de isorenieratano **VI** ($t_r = 46,421$ min.) e renieratano **VII** ($t_r = 46,498$ min.) (Figura 5.13).

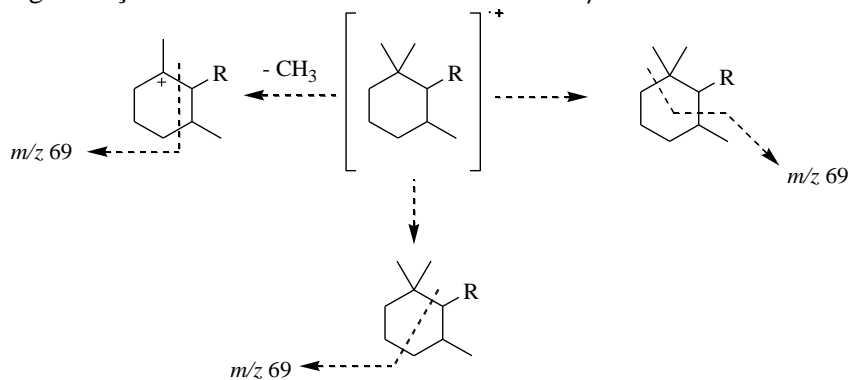
Esses perhidro-derivados de carotenoides aromáticos já foram reportados e identificados com padrões sintéticos em muitos trabalhos (SCHAEFLE et al., 1977; KOOPMANS et al., 1996; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001; BROWN e KENIG, 2004; BROCKS et al., 2005; BROCKS e SCHAEFFER, 2008; MASLEN et al., 2009; ZHANG et al., 2011) e são gerados a partir da hidrogenação da cadeia isoprenoide dos precursores carotenoides durante o processo diagenético (SCHAEFLE et al., 1977).

Figura 5.17 – Resultado da deconvolução em curvas do tipo gaussianas do principal sinal da fração aromática da amostras SEAL1



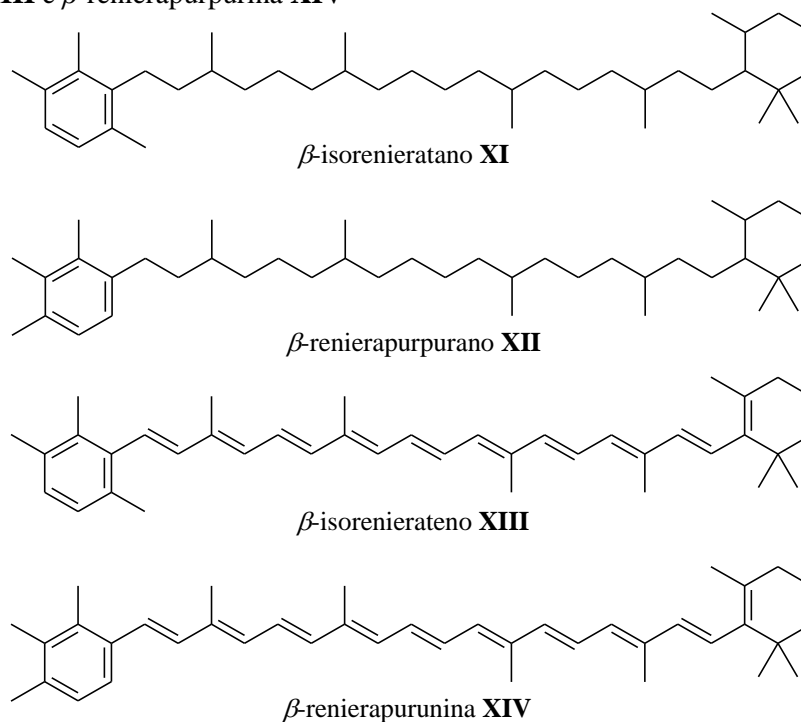
Ainda no cromatograma de massas m/z 134 da fração aromática (Figura 5.16) é possível identificar um sinal cromatográfico alargado ($t_r = 43,567$ min.), com íon molecular m/z 552, consistentes com a fórmula $C_{40}H_{72}$. No EM (Espectro 8.73) observam-se íons fragmentos m/z 133, m/z 134 e m/z 69. A exemplo do EM do β -carotano (Espectro 8.69 no Anexo E, página 122) o íon fragmento m/z 69 corresponde à fragmentação do anel 2,2,6 trimetilcicloexil terminal (Figura 5.18). A partir dessas informações e da comparação com dados de EM reportados por BROCKS e SCHAEFFER (2008), foi possível sugerir as estruturas do β -isorenieratano **XI** e β -renierapurpurano **XII**, perhidro-derivados dos também carotenoides aromáticos β -isorenierateno **XIII** e β -renierapurpurina **XIV**, respectivamente (Figura 5.19). No entanto, apenas com base no EM não é possível distinguir entre os isômeros.

Figura 5.18 – Fragmentação do anel cicloexil de um carotenoide β -terminal



Fonte: NIST Mass Spectral Search Program for NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (version 2.0 d, Dez. 2005)

Figura 5.19 – Estrutura do β -isorenieratano **XI** e do β -renierapurpurano **XII** e seus precursores β -isorenierateno **XIII** e β -renierapurpurina **XIV**



Segundo SCHAEFFER et al. (1997) e BEHRENS et al. (2000) a β -renierapurpurina **XIV** está associada à presença também de okenona **V**. A presença do perhidro-derivado da okenona, o okenano **X** não foi detectada nas amostras estudadas o que indica que não houve contribuição de MO oriunda de SbR para a formação do sedimento e, por conta disso, é possível inferir que o componente com íon molecular m/z 552 se trata do β -isorenieratano **XI**.

5.1.4.2 Compostos C_{32} e C_{33}

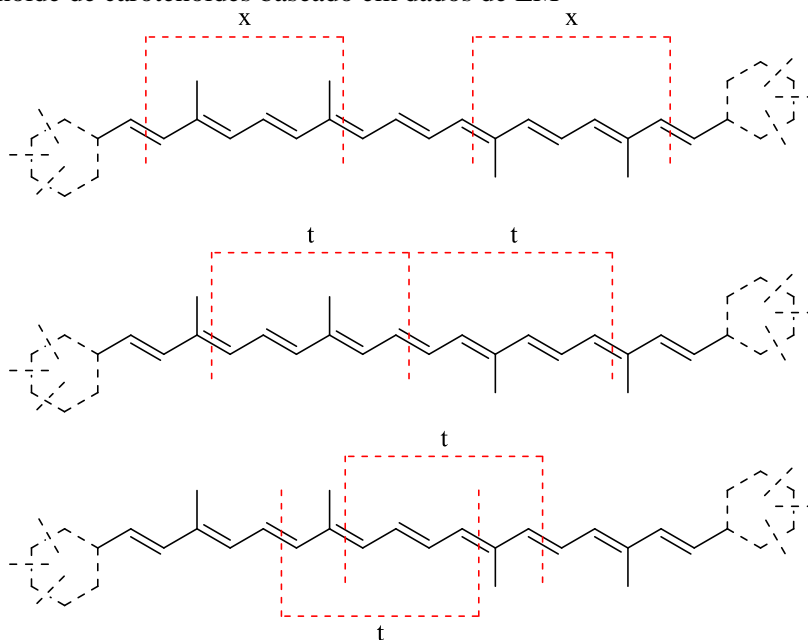
A degradação térmica de carotenoides, em especial o β -caroteno, é bem estudada na literatura (cf DAY e ERDMAN, 1963; ISHIWATARI, 1980; BYERS, 1983). Carotenoides e seus produtos de degradação diagenética também foram extensivamente reportados em várias amostras sedimentares (cf SCHWENDINGER e ERDMAN, 1963; SCHAEFLE et al., 1977; WATTS e MAXWELL, 1977; REPETA e GAGOSIAN, 1982, 1984; JIANG e FOWLER, 1986; SUMMONS, ROGER E. e POWELL, 1986; REPETA e GAGOSIAN, 1987; SUMMONS, R. E. e POWELL, 1987; REPETA e FREW, 1988; REPETA, 1989).

Liaan-Jensen e colaboradores publicaram uma série de trabalhos estudando a fragmentação de carotenoides (ENZELL et al., 1968, 1969; ENZELL e LIAAEN-JENSEN, 1971; KJØSEN et al., 1971). Os trabalhos resumem as aplicações da EM para a identificação

de carotenoides bem como as principais vias de fragmentação. Dentre essas incluem os íons fragmentos M-92 e M-106 correspondente à eliminação de tolueno e xilenos respectivamente a partir da cadeia isoprenoide. Eles concluíram que a eliminação depende da quantidade de duplas ligações conjugadas e que para carotenoide bicíclicos (aromáticos ou não) a eliminação de tolueno e xileno ocorre com uma proporção de 4:2, como ilustrado na Figura 5.20.

Sabe-se que o β -caroteno gera tolueno e xilenos a partir do sistema de duplas ligações da cadeia isoprenoide como alguns de seus produtos de degradação térmica (BYERS, 1983). Esses produtos são formados a partir do sistema de duplas conjugadas da cadeia isoprenoide por meio de reações eletrocíclicas (Figura 5.21).

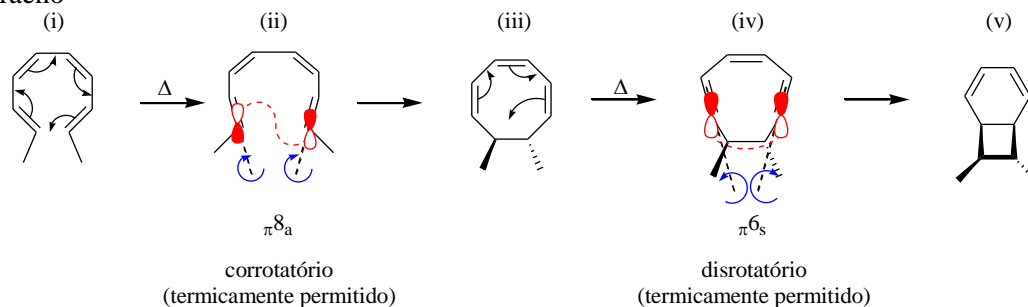
Figura 5.20 – Possibilidades de eliminação de tolueno (t) e *m*-xileno (x) a partir das duplas conjugadas da cadeia isoprenoide de carotenoides baseado em dados de EM



Fonte: Adaptado de ENZELL e LIAAEN-JENSEN (1971) e KJØSEN et al. (1971)

Já é bem conhecido da literatura que tetraenos conjugados sofrem ciclização via mecanismo octatetraeno (cf capítulo 36 de CLAYDEN et al., 2001; capítulo 10 de CAREY e SUNDBERG, 2007; capítulo 6 de FLEMING, 2009), apresentado na Figura 5.21. Estudos da ciclização dos isômeros do *trans,cis,cis,trans*-deca-2,4,6,8-tetraeno (Figura 5.21i) ilustram esse mecanismo. O conjunto sofre com facilidade uma ciclização corrotatória *antara-antara* de oito elétrons π (Figura 5.21ii) para gerar o ciclocta-1,3,5-trieno (Figura 5.21iii). A posterior ciclização disrotatória *supra-supra* de seis elétrons π (Figura 5.21iv) leva ao biciclo[4.2.0]octa-2,4-dieno (Figura 5.21v).

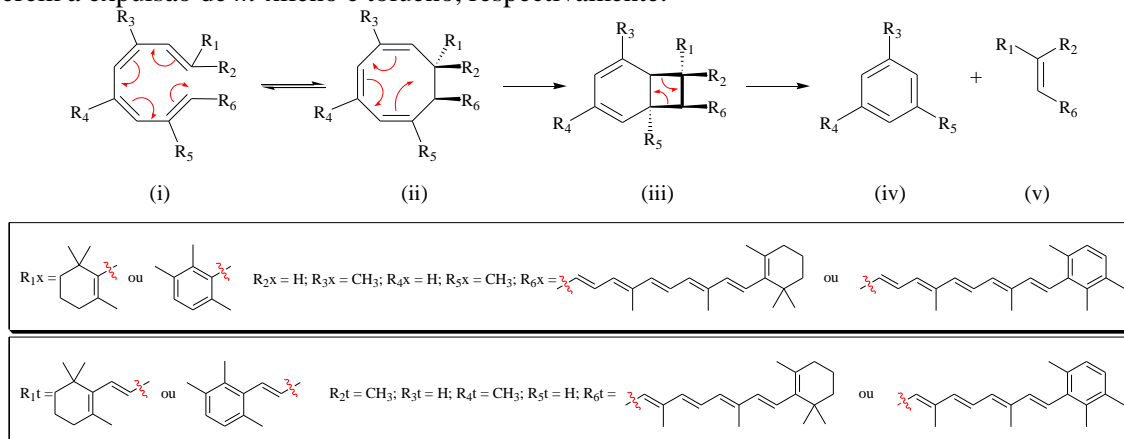
Figura 5.21 – Mecanismo para a ciclização do sistema de duplas conjugadas via mecanismo octatetraeno



Fonte: Adaptado de CLAYDEN et al. (2001)

Segundo BYERS (1983), um dos caminhos de degradação de carotenoides procede via mecanismo apresentado acima, com a primeira etapa sendo a isomerização *trans-cis* gerando um *trans,cis,cis,trans*-caroteno. Como essas reações de ciclização envolvem apenas o sistema de duplas conjugadas, elas podem ser estendidas também para outros carotenoides como o isorenierateno **I** (Figura 5.22). BYERS (1983) isolou e identificou tolueno e *m*-xileno como principais produtos da degradação do β -caroteno. A formação desses produtos (de forma estendida para o isorenierateno **I**) é explicada na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Esquema proposto para a eliminação de tolueno e xileno a partir do sistema de duplas ligações da cadeia isoprenoide de carotenoides via mecanismo octatetraeno. Os índices “x” e “t” se referem à expulsão de *m*-xileno e tolueno, respectivamente.

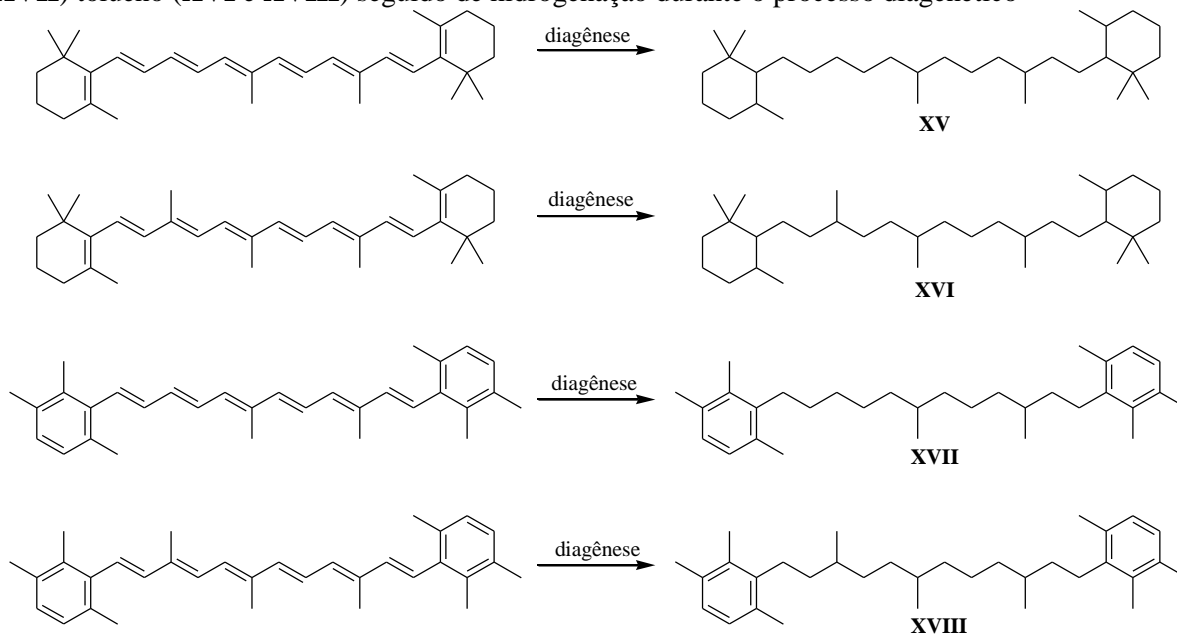


Fonte: Adaptado de BYERS (1983)

A posterior expulsão de tolueno e *m*-xileno a partir dos derivados C_{32} e C_{33} é pouco provável, uma vez que somente seis duplas ligações permanecem no esqueleto carotenoide. Isso certamente compromete estericamente a formação do anel de oito membros do estado de transição para uma nova eliminação (Figura 5.22).

A consequente hidrogenação do sistema de duplas ligações durante o processo diagenético rende pseudohomólogos C_{33} e C_{32} , a partir de precursores C_{40} . (KOOPMANS et al., 1996) (Figura 5.23).

Figura 5.23 – Derivados C₃₂ e C₃₃ do β -caroteno e do isorenierateno por expulsão de *m*-xileno (**XV** e **XVII**) tolueno (**XVI** e **XVIII**) seguido de hidrogenação durante o processo diagenético



No cromatograma de massas m/z 125 da fSat (Figura 5.6) foi possível detectar (em baixa abundância) um componente com íon molecular m/z 460 além dos íons fragmentos m/z 125 e m/z 69 (Espectro 8.70 Anexo E página 122) consistente com a fórmula C₃₃H₆₄, indicativo de um derivado carotenoide de cadeia curta gerado a partir da eliminação de tolueno da cadeia do β -carotano, seguido de hidrogenação durante o processo diagenético (cf Figura 5.22 e Figura 5.23). Apesar do problema da coeluição com compostos do esqueleto hopano, através da comparação com dados de EM de produtos de síntese reportados por BYERS (1983), foi possível identificar os íon fragmentos característicos para a estrutura **XVI** ($t_r = 35,024$ min.) (Figura 5.23).

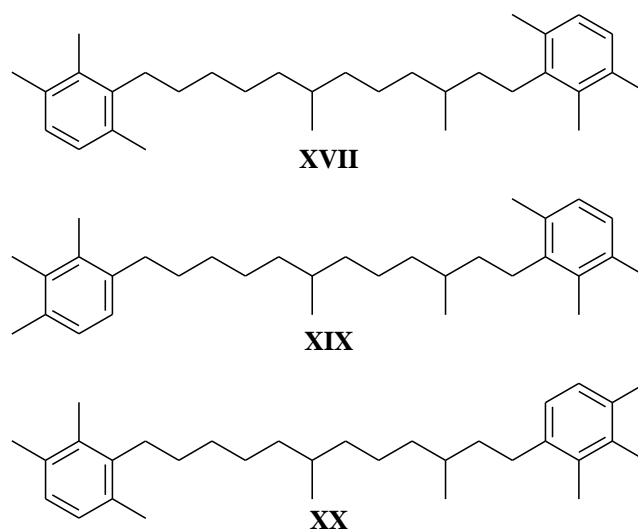
Como ilustrado na Figura 5.20, as possibilidades de geração de tolueno a partir da cadeia do carotenoide são duas vezes maiores que para a geração *m*-xileno. Além disso, a formação do estado de transição para a eliminação de tolueno é menos impedida estericamente que o correspondente para *m*-xileno (cf Figura 5.22). Por causa disso, em muitas amostras, compostos C₃₃ são mais abundantes que compostos C₃₂, sendo esse o motivo de não ser possível detectar a presença do derivado **XV** (Figura 5.23).

O cromatograma de massas m/z 134 da fAro (Figura 5.16) mostra um dublete ($t_r = 38,342$ min. e 38,433 min.) com íons moleculares m/z 434 e picos m/z 133 (base) e m/z 134, consistente com a fórmula C₃₂H₅₀ (Espectro 8.74 e Espectro 8.75 no Anexo I página 130) indicativo de um derivado carotenoide aromático de cadeia curta, gerado por expulsão de *m*-xileno de um precursor C₄₀ (BYERS, 1983) seguido de hidrogenação durante a diagênese

(Figura 5.23). Seus padrões de fragmentação são consistentes com aqueles apresentados por KOOPMANS et al. (1996) e KOOPMANS et al. (1997).

Assumindo a presença de isorenieratano **VI** e renieratano **VII** nas amostras (*q.v.* Figura 5.17 e Figura 5.13) e, por consequência, a presença de seus respectivos precursores (isorenierateno **I** e renierateno **II**, Figura 5.12) no ambiente de sedimentação, o esquema da Figura 5.22 ilustra a formação desses compostos, podendo ser aplicado para a estrutura do renierateno **II**. A simetria (em relação ao centro) do isorenierateno **I** leva à geração de apenas um derivado C_{32} (**XVII** na Figura 5.24). De modo inverso, a assimetria da molécula do renierateno **II** permite a obtenção de dois isômeros $C_{32}H_{50}$ (**XIX** e **XX** na Figura 5.24). O dubleto pode, portanto indicar alguns desses isômeros.

Figura 5.24 – Possíveis isômeros para da fórmula $C_{32}H_{50}$ com base nos precursores isorenierateno **I** e renierateno **II**



O cromatograma m/z 134 mostra três sinais parcialmente sobrepostos ($t_r = 38,608$ min., 38,648 min. e 38,700 min., respectivamente). A Figura 5.25 mostra a deconvolução em curvas do tipo gaussiana para esses três sinais. As áreas estão em uma proporção de 1:2:1. Seus EM (Espectro 8.76, Espectro 8.77 e Espectro 8.78 no Anexo H, página 131) apresentam íon molecular m/z 448 e picos base m/z 133 ou m/z 134, consistente com a estrutura de um composto $C_{33}H_{52}$ com dois anéis aromáticos terminais trimetilados, gerados por expulsão de tolueno de um precursor C_{40} (BYERS, 1983) seguido de hidrogenação durante a diagênese (Figura 5.23). Seus padrões de fragmentação são consistentes com aqueles apresentados por KOOPMANS et al. (1996) e KOOPMANS et al. (1997).

Assim como para a formação dos derivados C_{32} , a simetria do isorenierateno **I** leva à geração de apenas um derivado C_{33} (**XVIII** na Figura 5.24) e a assimetria do renierateno **II** leva à obtenção de dois isômeros $C_{33}H_{52}$ (**XIX** e **XX** na Figura 5.24). A proporção de 1:2:1 está

dentro do esperado para as possibilidades de geração de derivados $C_{33}H_{52}$ a partir das estruturas do isorenierateno **I** (maior sinal na Figura 5.25) e renierateno **II** (os dois sinais menores na Figura 5.25).

Figura 5.25 – Gráfico da deconvolução de em curvas do tipo gaussiana para os três sinais parcialmente sobrepostos no cromatograma m/z 134.

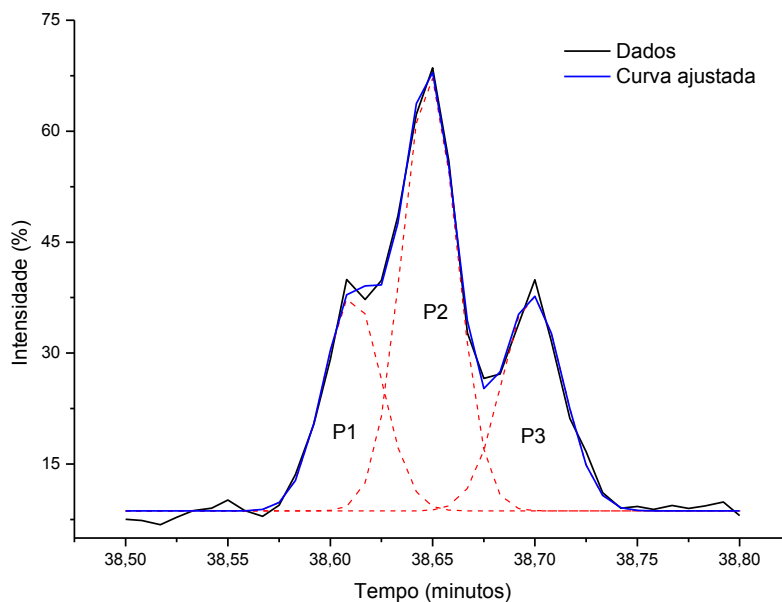
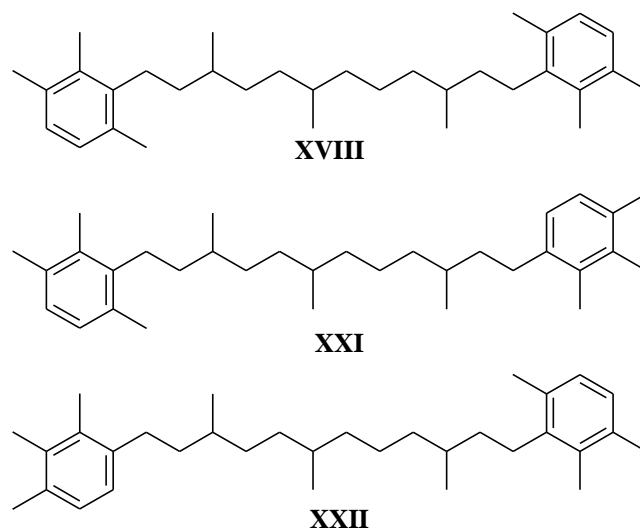


Figura 5.26 – Possíveis isômeros para a fórmula de $C_{33}H_{52}$ com base no precusores isorenierateno **I** e renierateno **II**

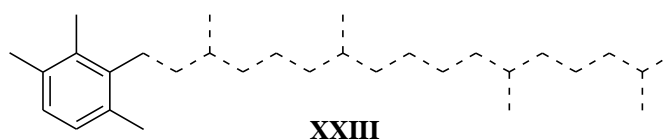


Com base apenas no EM não é possível diferenciar o padrão de ramificação desses isômeros, mas possivelmente o maior sinal corresponda ao isômero **XVIII** e os outros dois correspondam às estruturas **XXI** e **XXII** (Figura 5.26).

5.1.4.3 Aril isoprenoides

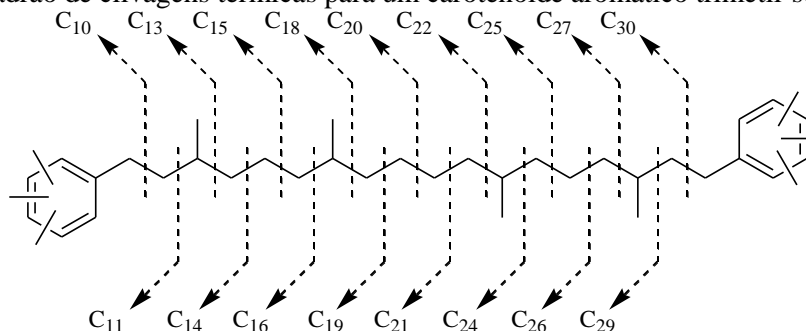
No cromatograma de massas somado m/z 133 + 134 (Figura 5.16) observa-se uma série de compostos cujos espectros de massas (Anexo J) são caracterizadas por um íon molecular consistente com a fórmula geral C_nH_{2n-6} e pico base m/z 133 ou m/z 134, indicativo de compostos monoaromáticos com um anel benzênico terminal trimetilado, genericamente representados por **XXIII** (Figura 5.27).

Figura 5.27 – Estrutura genérica representativa dos aril isoprenoides identificados nas amostras estudadas



A ausência ou baixa abundância de membros C_{12} , C_{17} , C_{23} e C_{28} , na série é consistente com o padrão de ramificação isoprenoide irregular com uma ligação cauda-cauda no centro (Figura 5.28).

Figura 5.28 – Padrão de clivagens térmicas para um carotenoide aromático trimetil-substituído

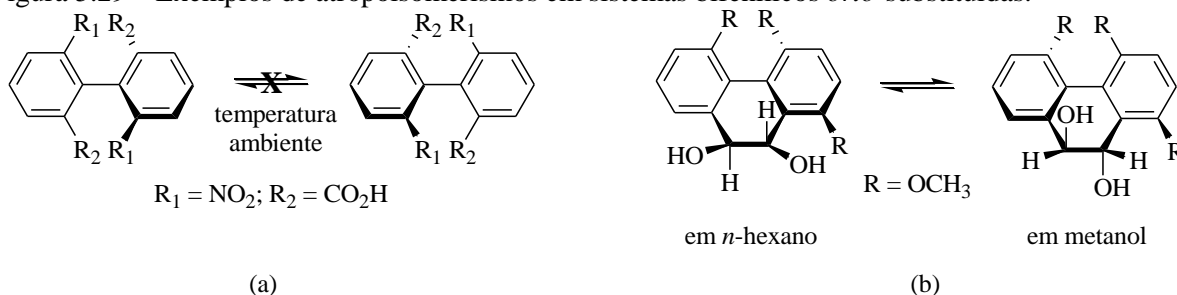


Aril isoprenoides de cadeia curta podem ser gerados por clivagem térmica da cadeia isoprenoide de precursores carotenoides. Esses produtos não são formados diretamente dos carotenoides fósseis, mas a partir da incorporação de carotenoides de alto peso molecular e subsequente clivagem da ligação C–C durante o aumento do estresse térmico (REQUEJO et al., 1992; HARTGERS et al., 1994; KOOPMANS et al., 1996).

5.1.4.4 Atropoisômeros

Antes de continuar a discussão da identificação de mais algumas estruturas dos diversos produtos diagenéticos e/ou catagenéticos de carotenoides aromáticos, é importante introduzir aqui um aspecto da identificação estrutural de alguns isômeros: a atropoisomeria. A atropoisomeria é um tipo de isomeria em que os compostos apresentam uma restrição de rotação em torno de uma ligação C–C, onde os isômeros são configurações estáveis a temperatura ambiente (SANTOS et al., 2007). Um exemplo clássico de bifenilas *orto*-substituídas pode ser visualizado na Figura 5.29a (SANTOS et al., 2007) e outro de atropoisomerismo solvente-dependente na Figura 5.29b (REICHERT e BREIT, 2007).

Figura 5.29 – Exemplos de atropoisomerismos em sistemas bifenílicos *orto*-substituídas.



Fonte: Adaptado de REICHERT e BREIT (2007) e SANTOS et al. (2007).

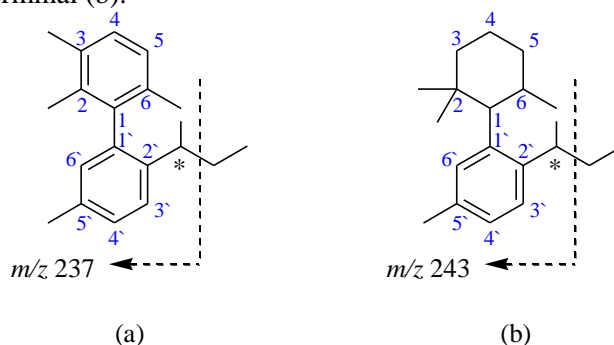
Alguns dos derivados de carotenoides aromáticos contém um sistema terminal bifenila ou cicloexil-fenila (cf. **XXVI** na Figura 5.36). A rotação em torno da ligação C–C nessas moléculas é severamente impedida devido ao impedimento estérico causado pela presença de ligantes *orto* (para a sistemas bifenila, $\text{sp}^2\text{-sp}^2$) ou ligantes vicinais (para sistemas cicloexil-fenila, $\text{sp}^3\text{-sp}^2$). Esses substituintes causam uma forte interação repulsiva quando são forçados a “passar” de um a outro lado da barreira de rotação em torno da ligação σ .

A presença do centro assimétrico e da quiralidade axial resulta em dois diastereoisômeros que são separados na análise por CG. Se a temperatura de eluição desses compostos for insuficiente para vencer a barreira da energia de ativação para a rotação em torno da ligação C–C no sistema bifenila, os atropoisômeros aparecerão no cromatograma como dois sinais de intensidade aproximadamente iguais.

A alta energia de ativação necessária para vencer a barreira que separa os atropoisômeros resulta na restrição da interconversão, a uma velocidade que depende da energia de ativação e da temperatura. VAN DUIN et al. (1996), executando cálculos de mecânica molecular, encontrou que a energia de ativação para a rotação em torno da ligação C–C na molécula 2,3,5,6-tetrametil-2'-(2-butil)bifenil é 138-168 kJ/mol. KOOPMANS et al. (1996)

identificou uma série pseudohomóloga de 2,3,5',6-tetrametil-2'-alquilbifenilas na fração aromática de amostras da Formação Allgäu, que foram reconhecidas a partir do íon fragmento m/z 237 (clivagem β ao conjunto bifenila, Figura 5.30a).

Figura 5.30 – Clivagem β à cadeia isoprenoide, característico para o sistema bifenílico terminal (a) e o sistema fenil-cicloexil terminal (b).



É importante observar que a presença da quiralidade axial é um fator importante para a separação dos atropoisômeros, uma vez que, compostos acíclicos que apresentam mais um centro assimétrico (permitindo a existência de diastereoisômeros) (e.g. Pr, Ph; q.v. Figura 5.3), não são rigorosamente separados em CG usando colunas capilares de fases estacionárias apolares normais.

5.1.4.5 Compostos C_{40} com anéis aromáticos adicionais

Dois diaril isoprenoides (**XXIV**, $t_r = 43,325$ min. e **XXV** $t_r = 45,308$ min.) com um anel aromático adicional foram detectados. As estruturas foram tentativamente identificadas com base nos espectros de massas. Ambos os compostos apresentam íon molecular m/z 538, consistente com a fórmula $C_{40}H_{58}$.

No EM do primeiro (Espectro 8.97 na página 137) observam-se íons m/z 237 (pico base), m/z 133 e m/z 134 além de m/z 207 e m/z 222. A relação dos íons fragmentos m/z 133 e m/z 134 sugerem o padrão 2,3,6-trimetil para os anéis benzênicos terminais. O pico base m/z 237 indica a presença de um sistema bifenila terminal (Figura 5.30a). De acordo com dados reportados por KOOPMANS et al. (1996), os íons fragmentos m/z 222 e m/z 207 ocorrem por perda de metilas (uma e duas, respectivamente) a partir do íon fragmento m/z 237 (Figura 5.31), indicando uma rotação severamente impedida em torno da ligação C–C do sistema bifenílico terminal. Esses dados estão de acordo com a estrutura representada por **XXIV** (Figura 5.32).

Figura 5.31 – Possível caminho de fragmentação para a geração dos íons fragmentos m/z 222 e m/z 207 a partir do íon fragmento m/z 237

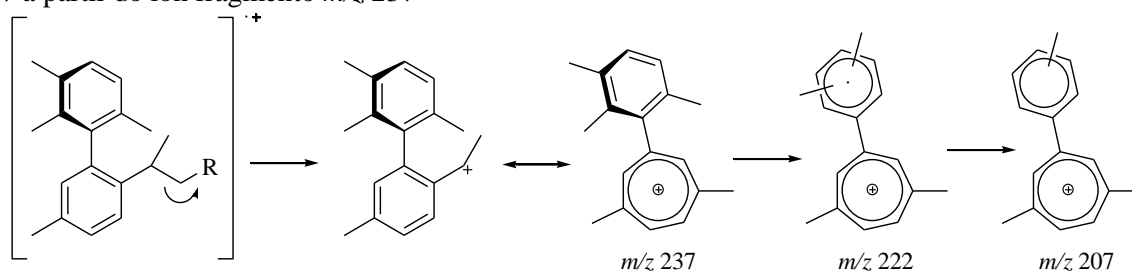
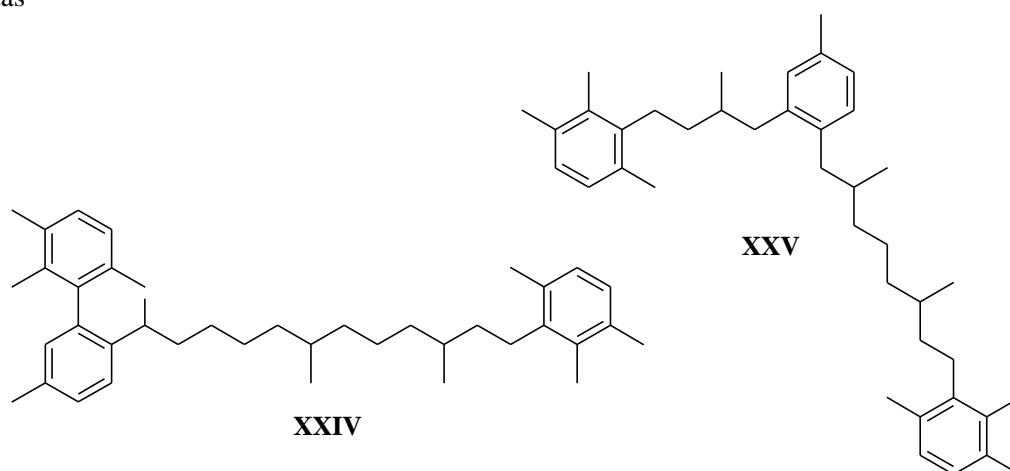
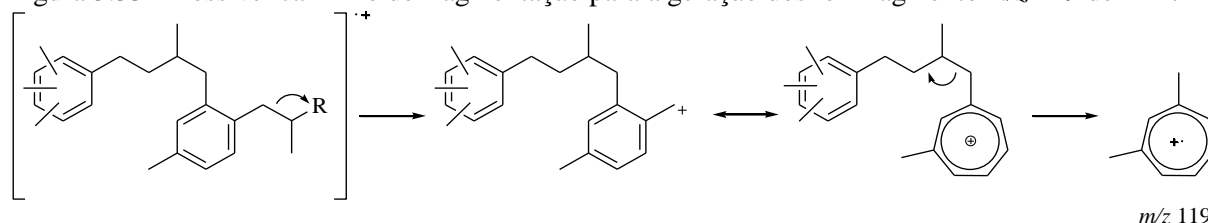


Figura 5.32 – Derivados do isorenierateno com anéis aromáticos adicionais encontrados nas amostras estudadas



No EM do segundo (Espectro 8.98 na página 137) observam-se íons fragmentos m/z 133, m/z 134 e m/z 119. O íon molecular m/z 538 e a fórmula $C_{40}H_{58}$ sugerem a existência de um anel aromático na cadeia isoprenoide. O EM não revela nenhuma forte indicação da posição do anel adicional. No entanto o EM apresenta um íon fragmento m/z 119 com intensidade maior que no EM do isorenieratano **VI** (Espectro 8.71 na página Espectro 8.71). Essas informações estão de acordo com a estrutura representada por **XXV** também identificado por SINNINGHE DAMSTÉ et al. (1995b) (Figura 5.32).

Figura 5.33 – Possível caminho de fragmentação para a geração dos íon fragmento m/z 119 de **XXV**



Dois outros produtos diagenéticos ($t_r = 40,755$ min. e $t_r = 40,830$ min.) foram detectados e suas estruturas propostas com base nos dados de EM. A diferença de oito unidades de massa de seus íons moleculares para a estrutura do β -carotano (Figura 5.11) sugere a existência de um

anel aromático na cadeia isoprenoide do esqueleto β -carotano, possivelmente análogos aos derivados **XXIV** e **XXV** identificados acima.

De modo semelhante ao discutido acima para os derivados dos isorenierateno **I**, o íon molecular m/z 550 e a fórmula $C_{40}H_{70}$ sugerem a existência de um anel aromático na cadeia isoprenoide. O EM não revela nenhuma indicação da posição do anel adicional. No entanto o EM apresenta um íon fragmento m/z 119 que não é observado no espectro do β -carotano. O íon fragmento principal m/z 119 no EM desse derivado, assim como acontece para o derivado **XXV**, resulta da clivagem β de ambos os lados do anel aromático (Figura 5.34). Essas informações, juntamente com os íons fragmentos m/z 300 e m/z 370 resultantes e rearranjo de McLafferty (Figura 5.35), indicam a posição do anel aromático adicional e sugerem a estrutura **XXVII** (KOOPMANS et al., 1997) (Figura 5.36).

Figura 5.34 – Proposta para a formação do íon fragmento m/z 119 a partir de **XXVII**

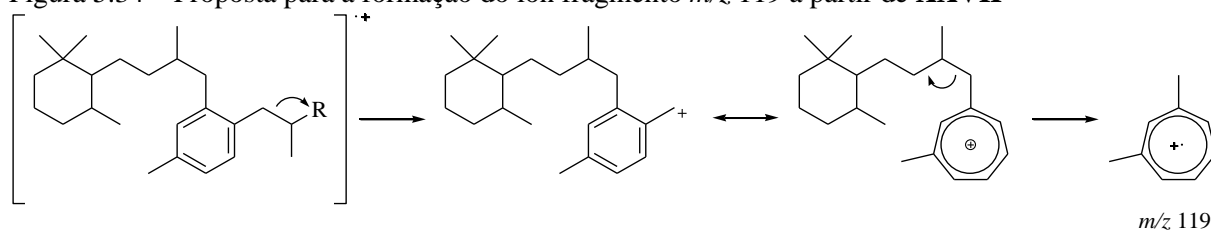


Figura 5.35 – Proposta para o caminho de fragmentação que leva à formação dos íons fragmentos m/z 300 e m/z 370 via rearranjo de McLafferty

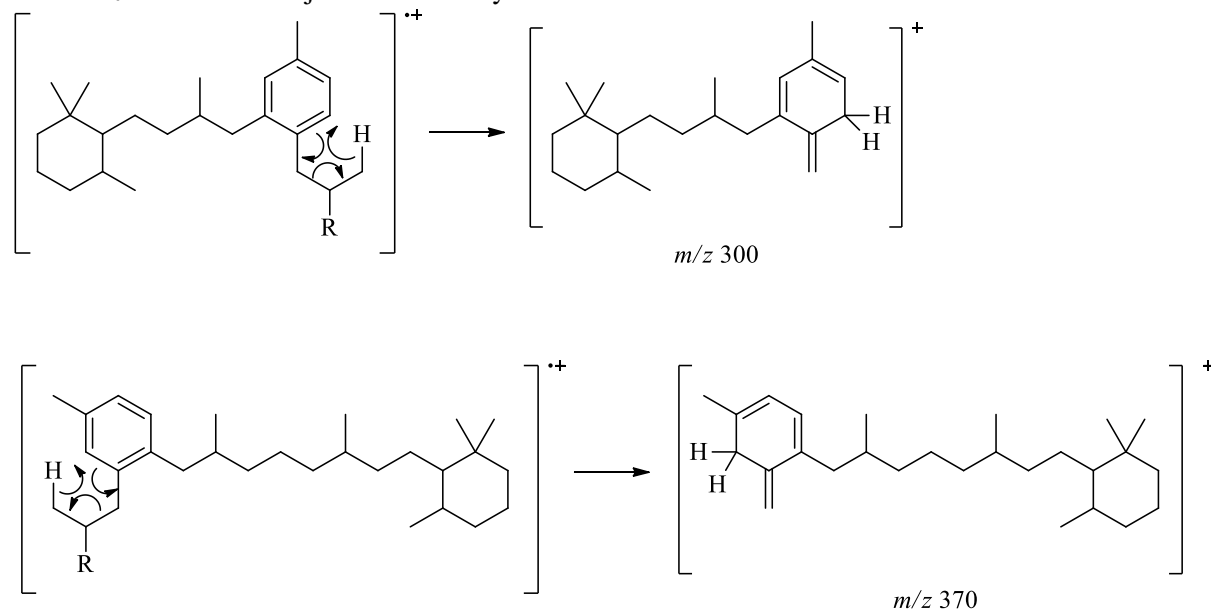
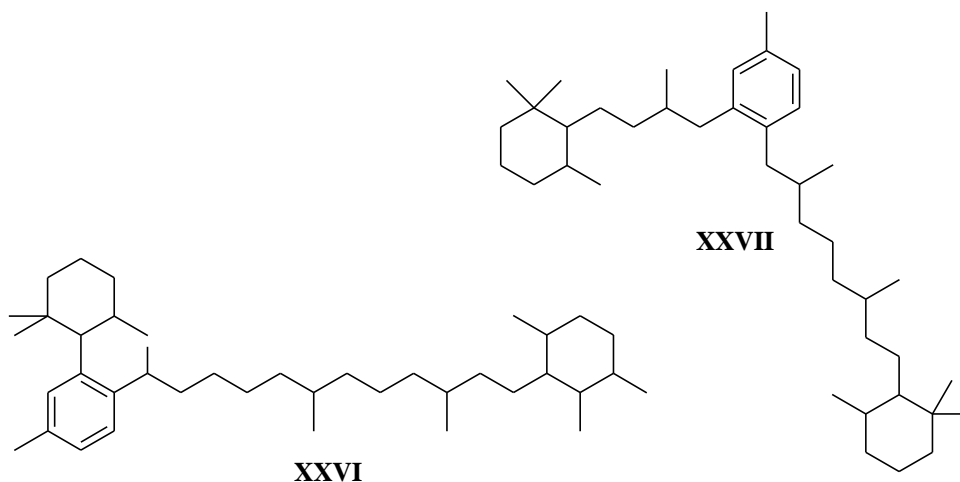
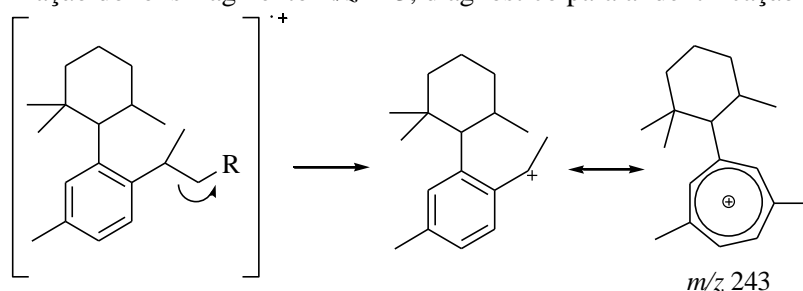


Figura 5.36 – Derivados do β -caroteno com anéis aromáticos adicionais encontrados nas amostras estudadas



O componente **XXVII** coelue parcialmente com o menos abundante **XXVI**, de modo que não é possível obter um bom EM para este último. Entretanto um íon fragmento proeminente a m/z 243 (Figura 5.37) pode ser usado como diagnóstico para detecção de **XXVI**.

Figura 5.37 – Formação do íons fragmento m/z 243, diagnóstico para a identificação de **XXVI**

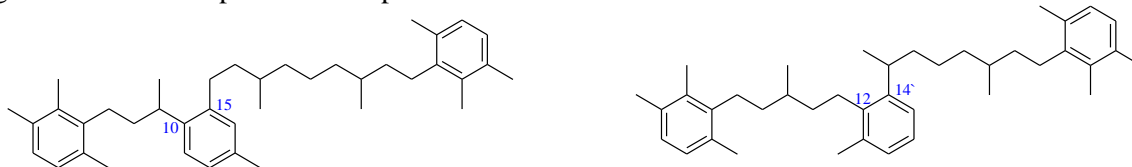


Como ilustrado acima, a partir dos derivados com anéis aromáticos adicionais do isorenierateno **I** (**XXIV** e **XXV**, Figura 5.32) do β -caroteno (**XXVI** e **XXVII**, Figura 5.36), a formação de anéis aromáticos adicionais parece ocorrer em sítios específicos do esqueleto isoprenoide (KOOPMANS et al., 1996; KOOPMANS et al., 1997).

VAN DUIN e SINNINGHE DAMSTÉ (2003) realizaram uma investigação computacional para a ciclização do isorenierateno **I**. De acordo com os dados, sete diferentes caminhos para a formação de um anel aromático adicional são possíveis: 7-12, 8-13, 9-14, 10-15, 11-15', 12-14' e 13-13' (os números indicam os carbonos conectados na ciclização a partir da Figura 5.12). Segundo eles algumas dessas ciclizações (9-14 e 13-13') apresentam energias de ativação elevadas ou levam a produtos instáveis (8-13) e, dessa forma, representam caminhos pouco prováveis para a ciclização. A ciclização envolvendo os carbonos 7-12 e 11-15' leva aos produtos majoritários, enquanto que a ciclização envolvendo os carbonos 10-15 e 12-14' leva a produtos minoritários. De fato, VAN KAAM-PETERS et al. (1997) observou derivados

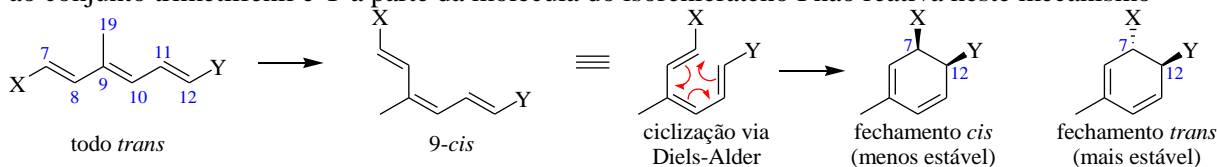
formados a partir da ciclização dos carbonos 10-15 e 12-14' apenas em baixa abundância em amostras da Formação Clay Kimmeridge (Figura 5.38).

Figura 5.38 – Outras possibilidades para isorenieratano com anéis aromáticos adicionais



Segundo VAN DUIN e SINNINGHE DAMSTÉ (2003) a formação de anéis aromáticos a partir da cadeia isoprenoide procede em duas etapas. Primeiro, a isomerização *trans-cis* de uma dupla ligação dentro do sistema de duplas conjugadas e a formação do estado de transição de seis membros que dá seguimento ao processo de ciclização. Segundo, uma reação de Diels-Alder intramolecular, onde o dieno e o dienófilo são duplas adjacentes, leva ao produto contendo um anel cicloexadienil (Figura 5.39). Esse provavelmente aromatiza rapidamente devido à diminuição da energia do sistema associada ao restabelecimento do sistema de duplas conjugadas.

Figura 5.39 – Mecanismo proposto para a ciclização do isorenierateno via Diels-Alder. X corresponde ao conjunto trimetilfenil e Y a parte da molécula do isorenierateno I não reativa neste mecanismo



Fonte: Adaptado de VAN DUIN e SINNINGHE DAMSTÉ (2003)

De acordo com os cálculos de VAN DUIN e SINNINGHE DAMSTÉ (2003), a barreira para a reação de Diels-Alder é significativamente maior para o “fechamento *cis*” que para o “fechamento *trans*”, o que leva a crer que esse é caminho pelo qual a ciclização ocorre também para a formação de outros derivados.

No entanto, por definição, reações de cicloadição (como a Diels-Alder) ocorrem com a formação de duas novas ligações σ a partir de sistemas π independentes (cf Capítulo 35 e 36 de CLAYDEN et al., 2001; Capítulo 10 de CAREY e SUNDBERG, 2007; Capítulo 6 de FLEMING, 2009) o que não acontece aqui. Essas reações são na verdade reações eletrocíclicas, que ocorrem a rearranjo do sistema π formando uma nova ligação σ conectando o fim de cada sistema π participante (FLEMING, 2009, capítulo 10).

Desse modo essas reações de formação de anéis aromático adicionais são corretamente explicadas usando o esquema da Figura 5.40, já bem conhecido da literatura (CLAYDEN et al., 2001; CAREY e SUNDBERG, 2007; FLEMING, 2009).

A via **E** (11-15') explica a formação do anel adicional que leva ao produto **XXV** Figura 5.32. Assim como acontece para a via **A**, o sistema "5,6-alquilcicloexa-1,3-dieno" formado aromatiza rapidamente e leva ao produto **XXV** durante a diagênese.

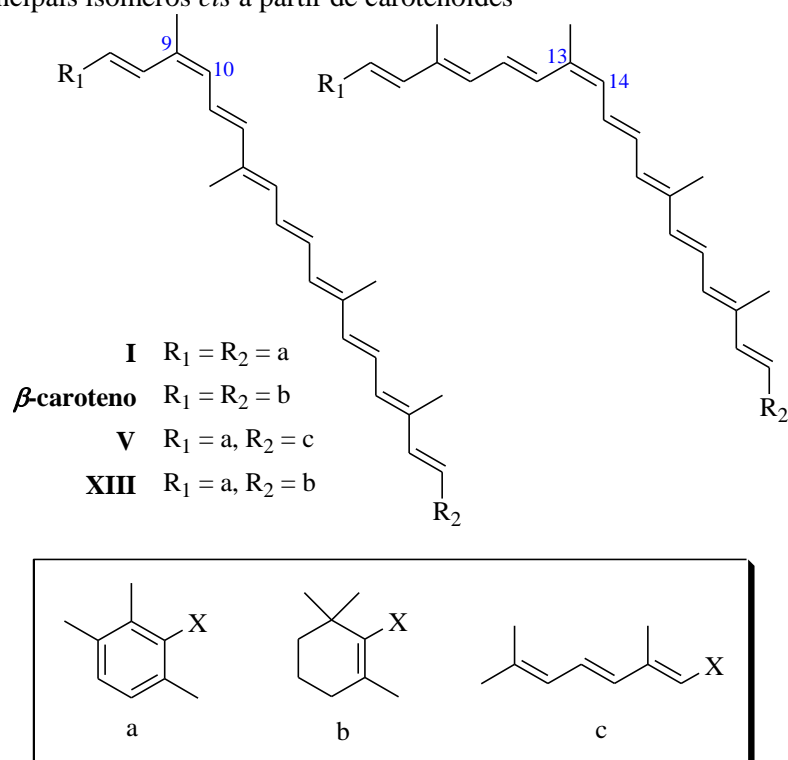
A via **F** (12-14'), de modo análogo às vias **B** e **D**, não leva a um produto com anel aromático, mas favorece o mecanismo da Figura 5.22.

A via **G** (13-13'), de modo semelhante à via **C**, também não leva a produtos com anéis aromáticos. A presença das metilas 20 e 20' ligadas aos carbonos 13 e 13', respectivamente, impede a formação do anel aromático por desidrogenação durante a diagênese. A natureza reversível das reações eletrocíclicas favorece o retorno ao isorenierateno **I**.

Um aspecto importante e comum a todos esses mecanismos é isomerização *trans-cis* de uma ou duas ligações duplas (ver Figura 5.41). De fato extratos da sequência evaporítica da Bacia Vena del Gesso (Itália) contém dois carotenoides majoritários com espectro eletrônico no UV-Vis muito similares. A separação feita por CLAE revelou a presença de isorenierateno **I** e de um de seus possíveis isômeros *cis* (KEELY et al., 1995). HOPMANS et al. (2005) identificaram isorenierateno **I**, clorobacteno **IV** e β -isorenierateno **XIII** e seus possíveis isômeros *cis* a partir de amostras de sedimento do Lago meromítico Ace (Antártica). MALLORQUÍ et al. (2005) encontram okenona **V**, isorenierateno **I**, β -isorenierateno **XIII**, β -caroteno e seus possíveis isômeros *cis* em sedimentos antigos coletados a partir de uma pedreira de argila abandonada em uma área lacustre de Banyoles, na Espanha. Estudando a fotoadaptação da *SbV-m Chlorobium phaeobacteroides*, HIRABAYASHI et al. (2004) identificou a presença de isorenierateno **I**, clorobacteno, β -isorenierateno **XII** e β -caroteno bem como seus *cis*-isômeros em proporções que dependem da intensidade luminosa. ORSET e YOUNG (2000) estudando a exposição de *Dunaliella salina* (Teod.) a diferentes intensidades luminosas também reportou a alteração da distribuição de β -caroteno e seus vários isômeros *cis* e *di-cis*, com principal alteração na relação 9-*cis* e todo *trans* β -caroteno.

Cálculos de mecânica molecular combinados com resultados experimentais indicam que a formação de um isômero *cis* a partir do todo *trans* isorenierateno **I** (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001) e do β -caroteno (VON DOERING et al., 1995) são termodinamicamente favorecidas para as ligações duplas Δ^9 e Δ^{13} (Figura 5.42).

Todos esses resultados estão em acordo com as afirmações acima para a ciclização do isorenierateno **I** (e por extensão, para o β -caroteno) com base no mecanismo eletrocíclico (*q.v.* Figura 5.40 e Figura 5.41).

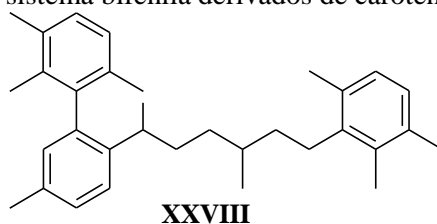
Figura 5.42 – Principais isômeros *cis* a partir de carotenoides

Por tanto, é a isomerização *trans-cis* do isorenierateno **I** e outros carotenoides, tanto sejam mediados por organismos vivos (biossíntese em diferentes condições de luz) ou seja ativada por sítios catalíticos de minerais no início da diagênese (KEELY et al., 1995; KOOPMANS et al., 1996; PUTSCHEW et al., 1998; ORSET e YOUNG, 2000; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001; HIRABAYASHI et al., 2004; HOPMANS et al., 2005; MALLORQUÍ et al., 2005).

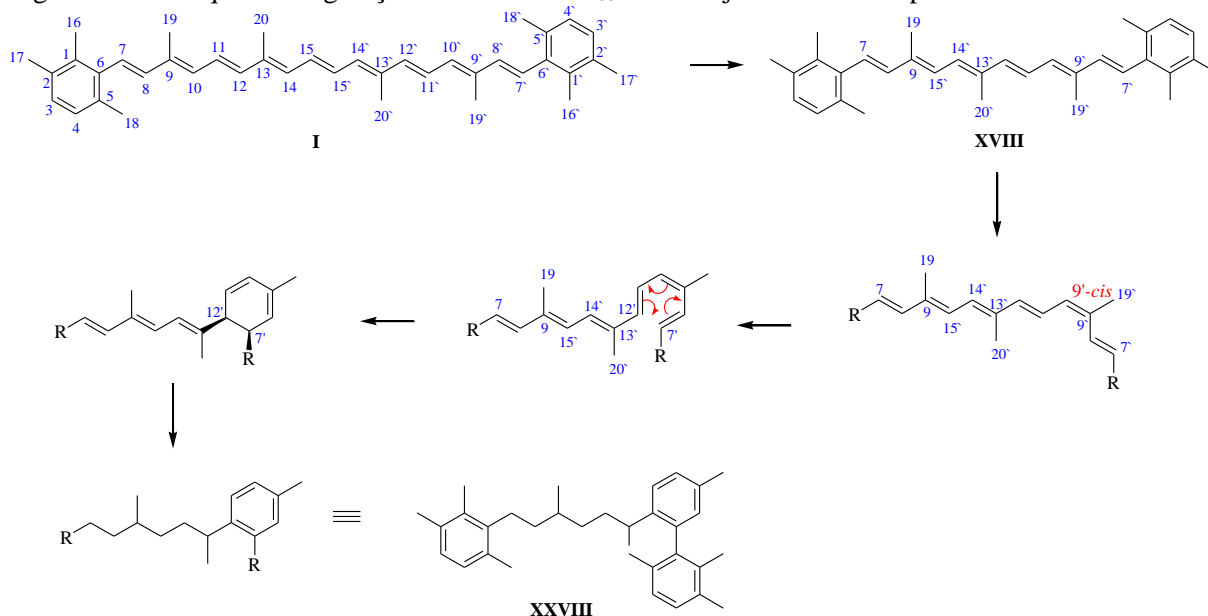
5.1.4.6 Compostos C_{32} e C_{33} com anéis aromáticos adicionais

As reações de ciclização e aromatização que levam aos produtos diagenéticos de carotenoides C_{40} com anéis aromáticos adicionais (apresentadas no tópico 5.1.4.5, página 79), também ocorrem com derivados C_{32} e C_{33} (SINNINGHE DAMSTÉ e KOOPMANS, 1997).

Assim como para os carotenoides C_{40} e seus homólogos C_{32} e C_{33} (formados por expulsão de *m*-xileno e tolueno, Figura 5.22), nas amostras estudadas observam-se homólogos C_{33} com sistema bifenila (Figura 5.43).

Figura 5.43 – Derivado C₃₃ com sistema bifenila derivados de carotenoides aromáticos

Apesar da coeluição parcial com compostos de esqueleto esteranos triarômáticos (não mostrado) o EM desse derivado (Espectro 8.101) apresenta íon molecular m/z 440, íons fragmentos m/z 237 (indicando um sistema bifenílico terminal), m/z 133 e m/z 134 que sugerem o padrão de ramificação 2,3,6-trimetil para **XXVIII** ($t_r = 36,460$ min.).

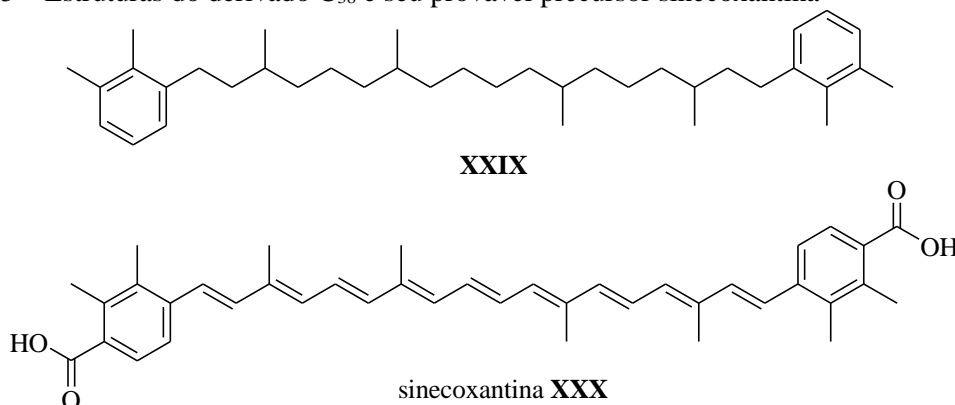
Figura 5.44 – Esquema de geração de derivados C₃₃ com conjunto bifenila a partir do isorenierateno

5.1.4.7 Composto C₃₈

Ainda na fração aromática detectamos e identificamos tentativamente um composto C₃₈ diaromático com padrão 2,3/2,3-dimetil para ambos os anéis aromáticos terminais, consistente com a estrutura de **XXIX** ($t_r = 43,067$ min.) (Espectro 8.102 na página 140). Esse padrão de substituição sugere uma perda de metila a partir do anel aromático de um precursor carotenoide C₄₀ diaril isoprenoide (ZHANG et al., 2011). Apesar de a identificação permanecer tentativa o processo de desmetilação parece ocorrer numa posição específica no anel aromático. Tal seletividade pode indicar um processo biológico ao invés de uma reação diagenética/catagenética. Portanto a possibilidade de uma molécula precursora funcionalizada

na posição correta que leve a **XXIX** deve ser considerada. GRAHAM e BRYANT (2008) recentemente reportaram a descoberta do carotenoide diaromático sincoxantina **XXX** em cianobactérias, que após o processo diagenético/catagenético, pode originar a estrutura **XXIX**. No entanto as informações de que dispomos não nos permite descartar outras hipóteses para a origem de **XXIX**.

Figura 5.45 – Estruturas do derivado C₃₈ e seu provável precursor sincoxantina



Fonte: Adaptado de GRAHAM e BRYANT (2008)

5.1.5 AUSÊNCIA DE OUTROS DERIVADOS

Um grande número de produtos de degradação e ciclização já foram reportados em extratos de rocha e óleos. Tais produtos incluem séries pseudohomólogas de hidrocarbonetos monoaril com cadeias encurtadas, hidrocarbonetos diaril e monoaril bicíclicos, bem como aril isoprenoides com anéis aromáticos adicionais, sistemas bifenil, naftil, fenil-naftil e até sistemas indanil com grupos terminais (KOOPMANS et al., 1996; KOOPMANS et al., 1997; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001; ZHANG et al., 2011). Fora as estruturas identificadas aqui, os demais derivados e produtos diagenéticos parecem estar abaixo do limite de detecção ou mesmo ausentes. Em comparação com os produtos diagenéticos reportados por outros trabalhos, nossas amostras apresentam uma distribuição de aril isoprenoides relativamente simples.

6 CONCLUSÃO

Os perfis cromatográficos e os parâmetros geoquímicos das frações saturadas dos quatro óleos da Bacia de Sergipe-Alagoas analisadas nesse estudos indicam que as amostras não são biodegradadas e alcançaram similares níveis de maturação térmica (início da janela de óleo) a que as respectivas rochas geradoras foram depositadas em um ambiente deposicional redutor, sob diferentes níveis de salinidade. Entretanto, a proeminentes UCM nos perfis cromatográficos sugere pelo menos dois pulsos de geração de óleo. Os parâmetros geoquímicos dos óleos são consistentes com a contribuição de duas rochas geradoras: uma marinho-evaporítica (predominante) e outra lacustre (hiper?) salina.

Foram ainda identificados uma variedade de produtos diagenéticos e catagenéticos do carotenoide aromático isorenierateno, com ampla faixa de estruturas, incluindo derivados C₄₀, C₃₃ e C₃₂ diaril isoprenoides e aril isoprenoides de cadeia curta e/ou com anéis aromáticos adicionais. As reações de formação desses derivados incluem ciclização e consequente aromatização, expulsão de tolueno e *m*-xileno, hidrogenação e clivagem da ligação C–C.

Aril isoprenoides em óleos são provavelmente de origem lacustre e sugerem que os paleolagos Cretáceos entre o continente sul-americanos e africano experimentaram episódios de aumento de salinidade. O aumento do fenômeno de anoxia durante o Cretáceo, ao longo das bacias Mesozoicas brasileiras, já foi reconhecido na Bacia do Araripe (Formação Santana, Aptiano) e agora em óleos da Bacia de Sergipe-Alagoas originada de rochas geradoras de era equivalente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIZENSHTAT, Z.; FEINSTEIN, S.; MILOSLAVSKI, I.; YAKUBSON, Z.; YAKUBSON, C. I. Oil-oil correlation and potential source rocks for oils in Paleozoic reservoir rocks in the Tataria and Perm basins, Russia. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 701-712, 1998.

ALVES, P. B. **Detalhes Sobre a História Geológica da Bacia Sergipe/Alagoas a partir de Biomarcadores Ácidos e Síntese de Biomarcadores**. 1997. 258 f. Tese (Doutorado)– Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BECHTEL, A.; GAWLICK, H. J.; GRATZER, R.; TOMASELLI, M.; PÜTTMANN, W. Molecular indicators of palaeosalinity and depositional environment of small scale basins within carbonate platforms: The Late Triassic Hauptdolomite Wiestalstausee section near Hallein (Northern Calcareous Alps, Austria). **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 92-111, 2007.

BEHAR, F. H.; ALBRECHT, P. Correlations between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils. Alteration by biodegradation. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 597-604, 1984.

BEHRENS, A.; SCHAEFFER, P.; BERNASCONI, S.; ALBRECHT, P. Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur-rich sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 3327, 2000.

BORREGO, C.; GEROLA, P.; MILLER, M.; COX, R. Light intensity effects on pigment composition and organisation in the green sulfur bacterium *Chlorobium tepidum*. **Photosynthesis Research**, v. 59, p. 159-166, 1999.

BROCKS, J. J.; LOVE, G. D.; SUMMONS, R. E.; KNOLL, A. H.; LOGAN, G. A.; BOWDEN, S. A. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. **Nature**, v. 437, p. 866-870, 2005.

BROCKS, J. J.; SCHAEFFER, P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 1396-1414, 2008.

BROWN, T. C.; KENIG, F. Water column structure during deposition of Middle Devonian-Lower Mississippian black and green/gray shales of the Illinois and Michigan Basins: a biomarker approach. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 215, p. 59-85, 2004.

BYERS, J. Isolation and identification of the polyenes formed during the thermal degradation of β,β -carotene. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 48, p. 1515-1522, 1983.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms**. v 1, 5 ed. New York: Springer, 2007. 1199 p.

CHEN, J.; DENG, C.; LIANG, D.; WANG, X.; ZHONG, N.; SONG, F.; SHI, X.; JIN, T.; XIANG, S. Mixed oils derived from multiple source rocks in the Cainan oilfield, Junggar Basin, Northwest China. Part II: artificial mixing experiments on typical crude oils and quantitative oil-source correlation. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 911-930, 2003.

CLAYDEN, J.; GREEVS, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. New York: Oxford University Press, 2001. 1512 p.

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

CONLIFFE, J.; BLAMEY, N. F.; FEELY, M.; PARNELL, J.; RYDER, A. G. Hydrocarbon migration in the Porcupine Basin, offshore Ireland: evidence from fluid inclusion studies. **Petroleum Geoscience**, v. 16, p. 67-76, 2010.

CONNAN, J. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: **Advances in Petroleum Geochemistry**. BROOKS, J. e WELTE, D. H. (Eds.). London: Academic Press, v.1, 1984. p.299-335.

CRUZ, G. F.; MARSAIOLI, A. J. Processos Naturais de Biodegradação do Petróleo em Reservatórios. **Química Nova**, v. 35, p. 1628-1634, 2012.

DAVIES, C. P. N. Unusual biomarker maturation ratio changes through the oil window, a consequence of varied thermal history. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 537-560, 1997.

DAY, W. C.; ERDMAN, J. G. Ionene: A Thermal Degradation Product of β -Carotene. **Science**, v. 141, p. 808-808, 1963.

DE FATIMA, M.; MENICONI, G.; BARBANTI, S. M. 17 - Case study: Evaluation of hydrocarbon sources in Guanabara Bay, Brazil. In: **Oil Spill Environmental Forensics**. 1st. Burlington: Academic Press, 2007. p.505-536.

DE LIMA, S. G. **Síntese e Identificação de Biomarcadores em Óleos da Bacia de Campos e Potiguar: Identificação de 3-Alquil-Esteranos**. 2005. 366 f. Tese (Doutorado)–Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

ENZELL, C. R.; FRANCIS, G. W.; LIAAEN-JENSEN, S. Mass Spectrometric Studies of Carotenoids. 1. Occurrence and Intensity Ratios of M - 92 and M - 106 Peaks. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 22, p. 1054-1055, 1968.

ENZELL, C. R.; FRANCIS, G. W.; LIAAEN-JENSEN, S. Mass Spectrometric Studies of Carotenoids. 2. A Survey of Fragmentation Reactions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 22, p. 727-750, 1969.

ENZELL, C. R.; LIAAEN-JENSEN, S. Mass Spectrometric Studies of Carotenoids. 5. Steric Effects in-chain Elimination Reactions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 25, p. 271-276, 1971.

FAN, P.; PHILP, R. P.; LI, Z.; YU, X.; YING, G. Biomarker distributions in crude oils and source rocks from different sedimentary environments. **Chemical Geology**, v. 93, p. 61-78, 1991.

FARRIMOND, P.; TAYLOR, A.; TELNÆS, N. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1181-1197, 1998.

FLEMING, I. **Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions: Student Edition**. Grã-Bretanha: John Wiley & Sons, 2009. 360 p.

GAGNI, S.; CAM, D. Stigmastane and hopanes as conserved biomarkers for estimating oil biodegradation in a former refinery plant-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 67, p. 1975-1981, 2007.

GRAHAM, J. E.; BRYANT, D. A. The biosynthetic pathway for synechoxanthin, an aromatic carotenoid synthesized by the euryhaline, unicellular cyanobacterium *Synechococcus* sp. Strain PCC 7002. **Journal of Bacteriology**, v. 190, p. 7966-7974, 2008.

GRICE, K.; SCHAEFFER, P.; SCHWARK, L.; MAXWELL, J. R. Molecular indicators of palaeoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany) from free and S-bound lipids. **Organic Geochemistry**, v. 25, p. 131-147, 1996.

HARTGERS, W. A.; SINNINGHE DAMSTE, J. S.; REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; HAYES, J. M.; LING, Y.; XIE, T. M.; PRIMACK, J.; DE LEEUW, J. W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. **Organic Geochemistry**, v. 22, p. 703-725, 1994.

HASINGER, M.; SCHERR, K. E.; LUNDAA, T.; BRAUER, L.; ZACH, C.; LOIBNER, A. P. Changes in iso- and n-alkane distribution during biodegradation of crude oil under nitrate and sulphate reducing conditions. **Journal of Biotechnology**, v. 157, p. 490-498, 2012.

HIRABAYASHI, H.; ISHII, T.; TAKAICHI, S.; INOUE, K.; UEHARA, K. The role of carotenoids in the photoadaptation of the brown-colored sulfur bacterium *Chlorobium phaeobacteroides*. **Photochemistry and Photobiology**, v. 79, p. 280-285, 2004.

HOPMANS, E. C.; SCHOUTEN, S.; RIJSTRA, W. I. C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Identification of carotenals in sediments. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 485-495, 2005.

ISHIWATARI, M. Thermal reaction of β -carotene. Part 1. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 2, p. 153-167, 1980.

JAFFÉ, R.; ALBRECHT, P.; OUDIN, J.-L. Carboxylic acids as indicators of oil migration--I. Occurrence and geochemical significance of C-22 diastereoisomers of the (17 β H,21 β H) C30 hopanoic acid in geological samples. **Organic Geochemistry**, v. 13, p. 483-488, 1988.

JAFFÉ, R.; ALBRECHT, P.; OUDIN, J. L. Carboxylic acids as indicators of oil migration: II. Case of the Mahakam Delta, Indonesia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 2599-2607, 1988.

JAFFÉ, R.; GALLARDO, M. T. Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 973-984, 1993.

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

KEELY, B. J.; BLAKE, S. R.; SCHAEFFER, P.; MAXWELL, J. R. Distributions of pigments in the organic matter of marls from the Vena del Gesso evaporitic sequence. **Organic Geochemistry**, v. 23, p. 527-539, 1995.

KENIG, F.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOCK-VAN DALEN, A. C.; RIJSTRA, W. I. C.; HUC, A. Y.; DE LEEUW, J. W. Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 2999-3015, 1995.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2nd. Oxford: Blackwell Publishing, 2005. 393 p.

KJØSEN, H.; LIAAEN-JENSEN, S.; ENZELL, C. R. Mass Spectrometric Studies of Carotenoids. 4. In-chain Elimination Reactions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 25, p. 85-93, 1971.

KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; KENIG, F.; SCHOUTEN, S.; HARTGERS, W. A.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 4467-4496, 1996.

KOOPMANS, M. P.; LEEUW, J. W. D.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. S. Novel cyclised and aromatised diagenetic products of β -carotene in the Green River Shale. **Organic Geochemistry**, v. 26, p. 451-446, 1997.

KOUTSOUKOS, E. A. M.; MELLO, M. R.; AZAMBUJA FILHO, N. C. Micropalaeontological and geochemical evidence of mid-Cretaceous dysoxic-anoxic palaeoenvironments in the Sergipe Basin, northeastern Brazil. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 58, p. 427-447, 1991a.

KOUTSOUKOS, E. A. M.; MELLO, M. R.; AZAMBUJA FILHO, N. C.; HART, M. B.; MAXWELL, J. R. The Upper Aptian-Albian succession of the Sergipe Basin Brazil: an integrated paleoenvironmental assessment. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 75, p. 479-498, 1991b.

KVENVOLDEN, K. A. History of the recognition of organic geochemistry in geoscience. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 517-521, 2002.

KVENVOLDEN, K. A. Organic geochemistry – A retrospective of its first 70 years. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 1-11, 2006.

KVENVOLDEN, K. A. Origins of organic geochemistry. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 905-909, 2008.

LANA, M. C. Bacia de Sergipe-Alagoas: uma hipótese de evolução tectonosedimentar. In: **Origem e evolução de bacias sedimentares**. GABAGLIA, G. P. R. e MILANI, E. J. (Eds.). Rio de Janeiro: CENSUD, 1990. p.311-332.

LE BAYON, R.; BREY, G. P.; ERNST, W. G.; MÄHLMANN, R. F. Experimental kinetic study of organic matter maturation: Time and pressure effects on vitrinite reflectance at 400 °C. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 340-355, 2011.

LIMA, S. G.; STEFFEN, R. A.; REIS, F. A. M.; KOIKE, L.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; LOPES, J. A. D. Propylergostanoic acids: Possible new indicator for oil biodegradation. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 325-339, 2010.

LOPES, J. A. D. **Estudo de Biomarcadores em Óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: Identificação de 3-alquil- e 3-carboxialquil Esteranos, Constituinte de uma**

- Nova Classe de Biomarcadores.** 1995. 223 f. Tese (Doutorado)–Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- MALLORQUÍ, N.; ARELLANO, J. B.; BORREGO, C. M.; GARCIA-GIL, L. J. Signature pigments of green sulfur bacteria in lower Pleistocene deposits from the Banyoles lacustrine area (Spain). **Journal of Paleolimnology**, v. 34, p. 271-280, 2005.
- MANSKE, A. K.; GLAESER, J.; KUYPERS, M. M. M.; OVERMANN, J. Physiology and Phylogeny of Green Sulfur Bacteria Forming a Monospecific Phototrophic Assemblage at a Depth of 100 Meters in the Black Sea. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, p. 8049-8060, 2005.
- MASLEN, E.; GRICE, K.; GALE, J. D.; HALLMANN, C.; HORSFIELD, B. Crocetane: A potential marker of photic zone euxinia in thermally mature sediments and crude oils of Devonian age. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 1-11, 2009.
- MCLAFFERTY, F. W.; TUREČEK, F. **Interpretation of Mass Spectra**.^{4th}. Sausalito: University Science Books, 1993. 371 p.
- MELLO, M. R.; GAGLIANONE, P. C.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, v. 5, p. 205-223, 1988a.
- MELLO, M. R.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P. C.; CHICARELLI, M. I.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Organic geochemical characterisation of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 13, p. 31-45, 1988b.
- MICHELS, R.; LANDAIS, P. Effects of Pressure on Organic Matter Maturation during Confined Pyrolysis of Woodford Kerogen. **Energy & Fuels**, v. 8, p. 741-754, 1994.
- NYTOFT, H. P. Novel side chain methylated and hexacyclic hopanes: Identification by synthesis, distribution in a worldwide set of coals and crude oils and use as markers for oxic depositional environments. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 520-539, 2011.
- OJEDA AND OJEDA, H. A. Structural Framework, Stratigraphy, and Evolution of Brazilian Marginal Basins. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 66, p. 732-749, 1982.
- ORSET, S. C.; YOUNG, A. J. Exposure to Low Irradiances Favors the Synthesis of 9-cis β,β -Carotene in *Dunaliella salina* (Teod.). **Plant Physiology**, v. 122, p. 609-618, 2000.

OVERMANN, J.; CYPIONKA, H.; PFENNIG, N. An extremely low-light adapted phototrophic sulfur bacterium from the Black Sea. **Limnol. Oceanogr.**, v. 37, p. 150, 1992.

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, p. 47-61, 1991.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M.; MCCAFFREY, M. A.; FAGO, F. J. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. **Organic Geochemistry**, v. 24, p. 765-783, 1996.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. v 1, 2nd. Cambridge: University Press, 2005a. 471 p.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. v 2, 2nd. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005b. 1155 p.

PONTE, F. C.; ASMUS, H. E. Geological framework of the Brazilian continental margin. **Geologische Rundschau**, v. 67, p. 201-235, 1978.

PUTSCHEW, A.; SCHAEFFER, P.; SCHAEFFER-REISS, C.; MAXWELL, J. R. Carbon isotope characteristics of the diaromatic carotenoid, isorenieratene (intact and sulfide-bound) and a novel isomer in sediments. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1849-1856, 1998.

REICHERT, S.; BREIT, B. Development of an Axial Chirality Switch. **Organic Letters**, v. 9, p. 899-902, 2007.

REPETA, D. J. Carotenoid diagenesis in recent marine sediments: II. Degradation of fucoxanthin to loliolide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 699-707, 1989.

REPETA, D. J.; FREW, N. M. Carotenoid dehydrates in recent marine sediments. The structure and synthesis of fucoxanthin dehydrate. **Organic Geochemistry**, v. 12, p. 469-477, 1988.

REPETA, D. J.; GAGOSIAN, R. B. Carotenoid transformations in coastal marine waters. **Nature**, v. 295, p. 51-54, 1982.

REPETA, D. J.; GAGOSIAN, R. B. Transformation reactions and recycling of carotenoids and chlorins in the Peru upwelling region (15°S, 75°W). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 1265-1277, 1984.

REPETA, D. J.; GAGOSIAN, R. B. Carotenoid diagenesis in recent marine sediments—I. The Peru continental shelf (15°S, 75°W). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 1001-1009, 1987.

REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; CREANEY, S.; GRAY, N. R.; COLE, K. S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins. **Organic Geochemistry**, v. 19, p. 245-264, 1992.

SANGER, J. E. Fossil pigments in paleoecology and paleolimnology. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 62, p. 343-359, 1988.

SANTOS, A. R. D.; PINHEIRO, A. C.; SODERO, A. C. R.; CUNHA, A. S. D.; PADILHA, M. C.; SOUSA, P. M. D.; FONTES, S. P.; VELOSO, M. P.; FRAGA, C. A. M. Atropoisomerismo: o efeito da quiralidade axial em substâncias bioativas. **Química Nova**, v. 30, p. 125-135, 2007.

SCHAEFFER, P.; ADAM, P.; WEHRUNG, P.; ALBRECHT, P. Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria in sediments. **Tetrahedron Letters**, v. 38, p. 8413-8416, 1997.

SCHAEFLE, J.; LUDWIG, B.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique. II : Nouveaux Carotanoïdes Aromatiques Fossiles. **Tetrahedron Letters**, v. 18, p. 3673-3676, 1977.

SCHWARK, L.; PÜTTMANN, W. Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany. **Organic Geochemistry**, v. 16, p. 749-761, 1990.

SCHWENDINGER, R. B.; ERDMAN, J. G. Carotenoids in Sediments as a Function of Environment. **Science**, v. 141, p. 808-&, 1963.

SEGUIO, K. **Rochas Sedimentares: propriedades, gênese, importâncias econômica**. 1st. São Paulo: Edgard Blücher, 1980. 500 p.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1895-1900, 1995a.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOOPMANS, M. P. The fate of carotenoids in sediments: An overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, p. 2067-2074, 1997.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOSTER, J.; BAAS, M.; KOOPMANS, M. P.; VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; GEENEVASEN, J. A. J.; KRUK, C. Cyclisation and aromatisation of carotenoids during sediment diagenesis. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 187-188, 1995b.

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

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; WAKEHAM, S. G.; KOHNEN, M. E. L.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. A 6,000-year sedimentary molecular record of chemocline excursions in the Black Sea. **Nature**, v. 362, p. 827-829, 1993.

SOUZA, M. G. R.; SANTOS, A. L. S.; SOUSA JÚNIOR, G. R.; LIMA, S. G.; LOPES, J. A. D. Otimização das condições cromatográficas para análise de biomarcadores em frações de amostras de petróleo. **Resultados não publicados**, 2012.

SUMMONS, R. E.; LOVE, G. D.; HAYS, L.; CAO, C.; JIN, Y.; SHEN, S. Z.; GRICE, K.; FOSTER, C. B. Molecular evidence for prolonged photic zone euxinia at the Meishan and East Greenland sections of the Permian Triassic Boundary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. A625-A625, 2006.

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

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

TEN HAVEN, H. L.; ROHMER, M.; RULLKÖTTER, J.; BISSERET, P. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 3073-3079, 1989.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. v 1, 2nd. Berlin: Springer Verlag, 1984. 699 p.

TRASK, P. D.; WU, C. C. Does petroleum form in sediments at time of deposition? **AAPG Bulletin**, v. 14, p. 1451-1463, 1930.

TREIBS, A. Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. **Angewandte Chemie**, v. 49, p. 682-686, 1936.

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

VAN DUIN, A. C. T.; HOLLANDERS, B.; SMITS, R. A.; BAAS, J. M. A.; VAN DE GRAAF, B.; KOOPMANS, M. P.; DAMSTE, J. S. S.; DE LEEUW, J. W. Molecular mechanics calculation of the rotational barriers of 2,2',6-trialkylbiphenyls to explain their GC-elution behaviour. **Organic Geochemistry**, v. 24, p. 587-591, 1996.

VAN DUIN, A. C. T.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 515-526, 2003.

VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; SCHOUTEN, S.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. A molecular and carbon isotope biogeochemical study of biomarkers and kerogen pyrolysates of the Kimmeridge Clay Facies: palaeoenvironmental implications. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 399-422, 1997.

VON DOERING, W.; SOTIRIOU-LEVENTIS, C.; ROTH, W. R. Thermal interconversions among 15-cis-, 13-cis-, and all-trans-.beta.-carotene: kinetics, Arrhenius parameters, thermochemistry, and potential relevance to anticarcinogenicity of all-trans-.beta.-carotene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 2747-2757, 1995.

WANG, Z.; FINGAS, M.; BLENKINSOPP, S.; SERGY, G.; LANDRIAULT, M.; SIGOUIN, L.; FOGHT, J.; SEMPLE, K.; WESTLAKE, D. W. S. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. **Journal of Chromatography A**, v. 809, p. 89-107, 1998.

WANG, Z.; YANG, C.; FINGAS, M.; HOLLEBONE, B.; HYUK YIM, U.; RYOUNG OH, J. 3 - Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. In: **Oil Spill Environmental Forensics**. 1st. Burlington: Academic Press, 2007. p.73-146.

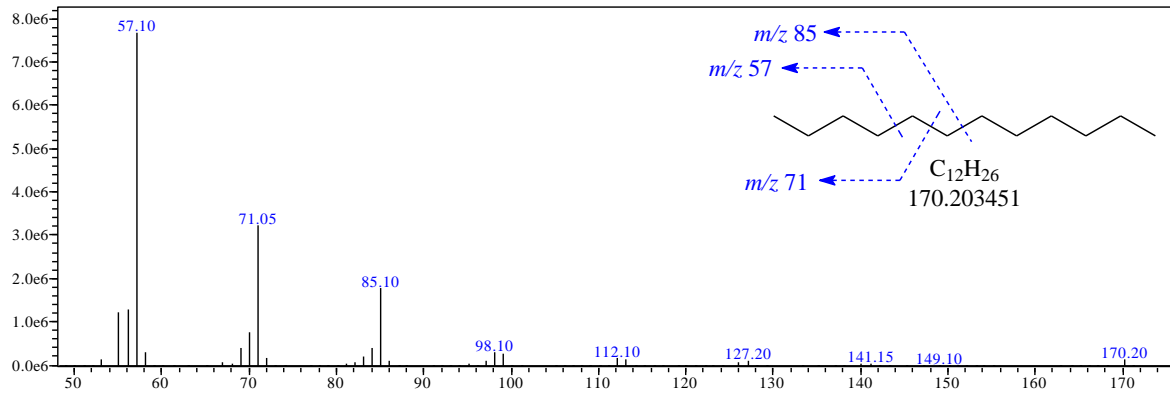
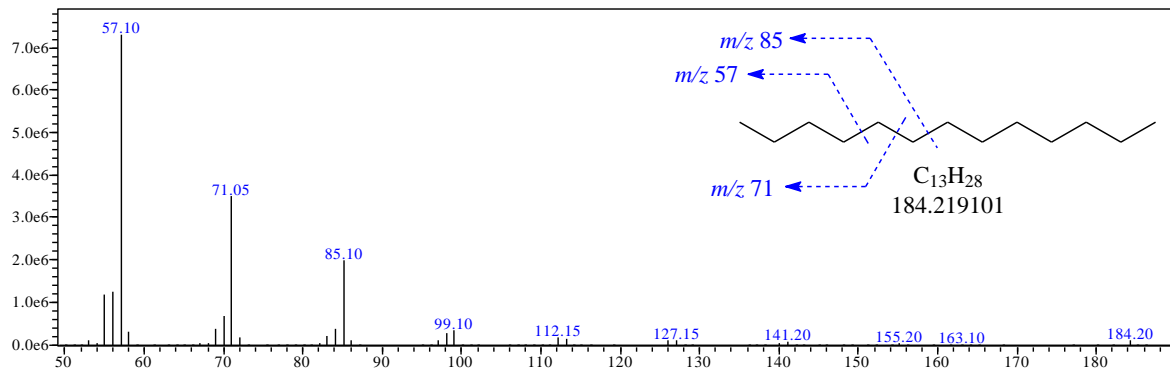
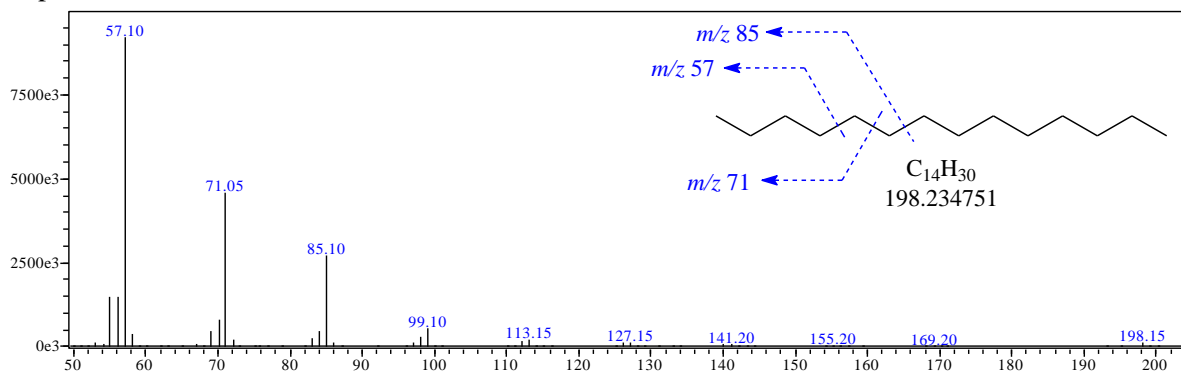
WATSON, J. S.; JONES, D. M.; SWANNELL, R. P. J.; VAN DUIN, A. C. T. Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 1153-1169, 2002.

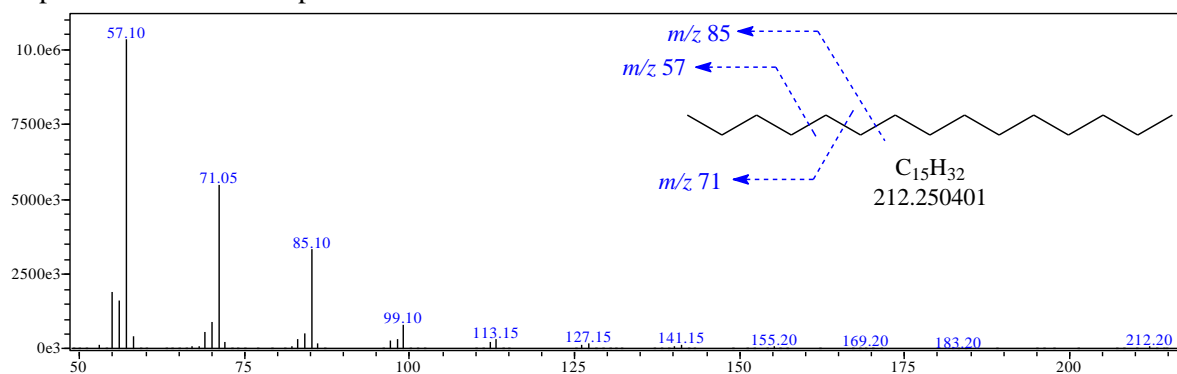
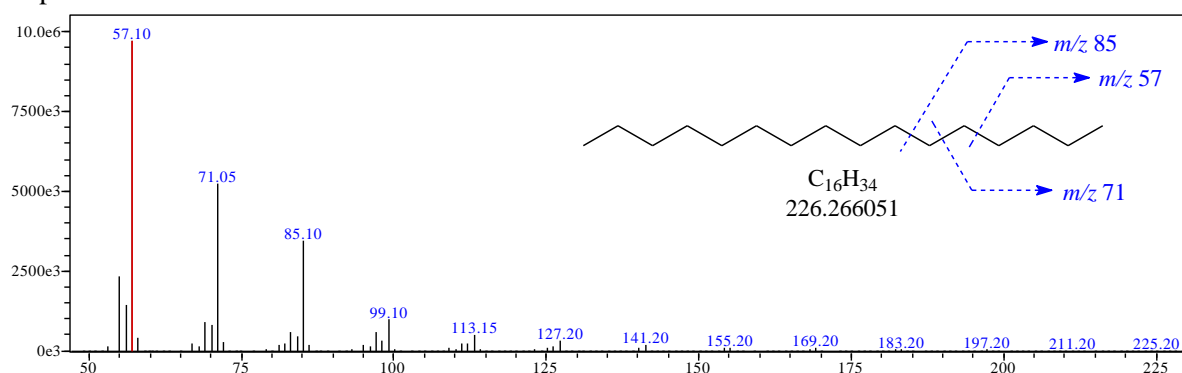
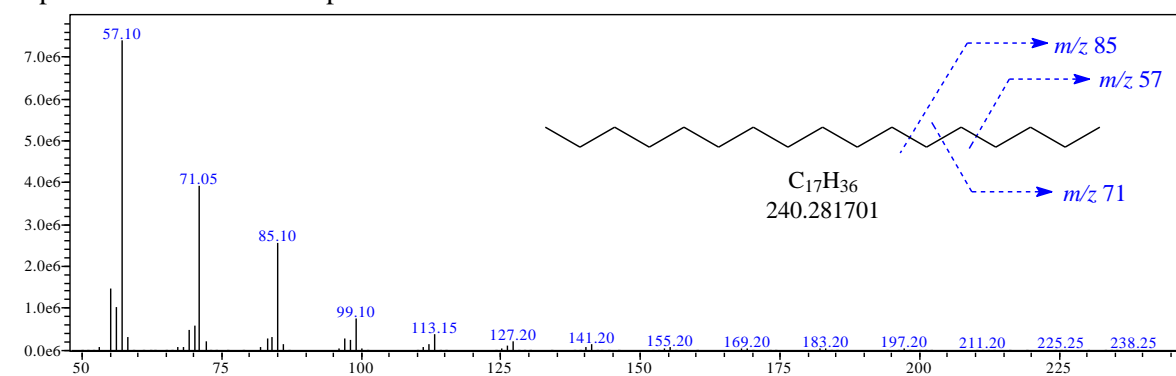
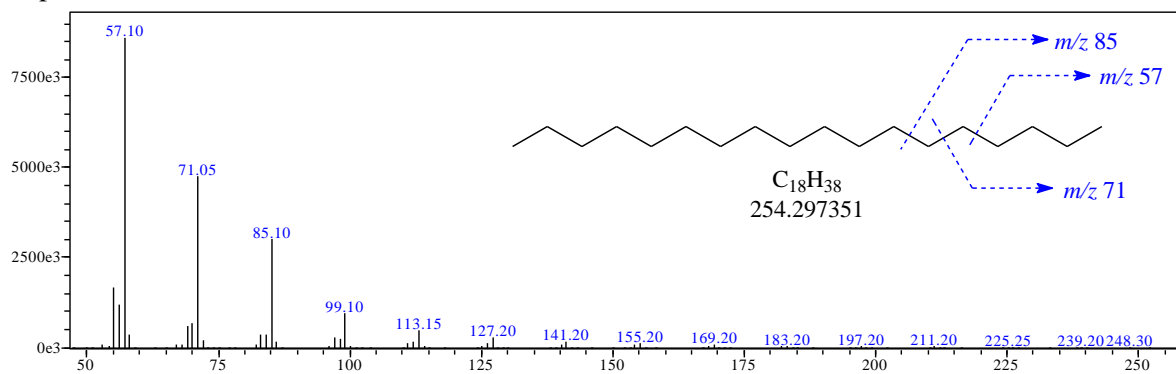
WATTS, C. D.; MAXWELL, J. R. Carotenoid diagenesis in a marine sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 493-497, 1977.

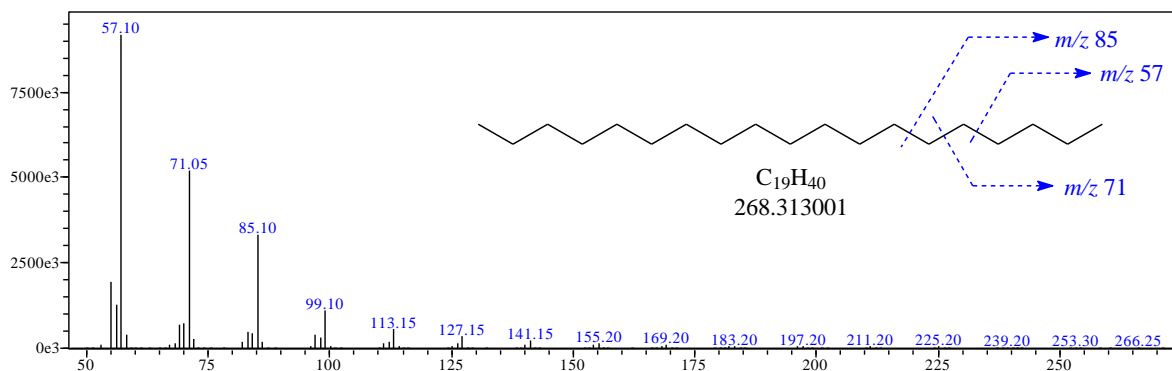
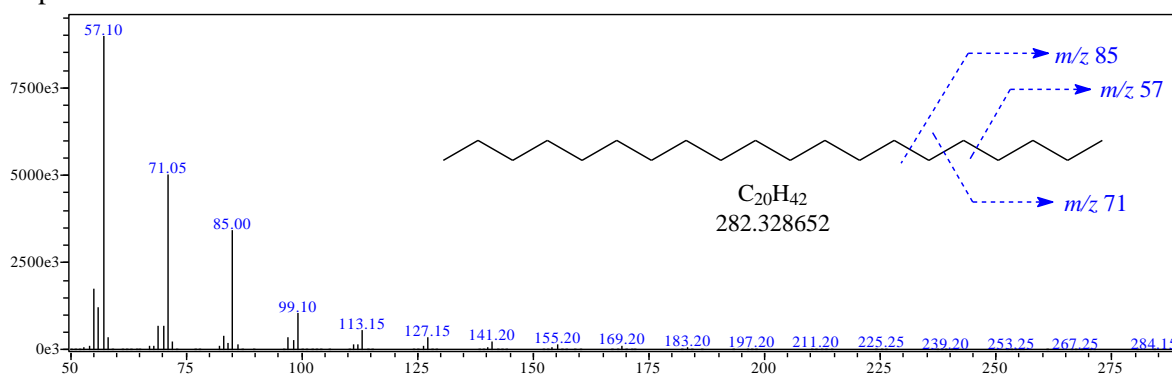
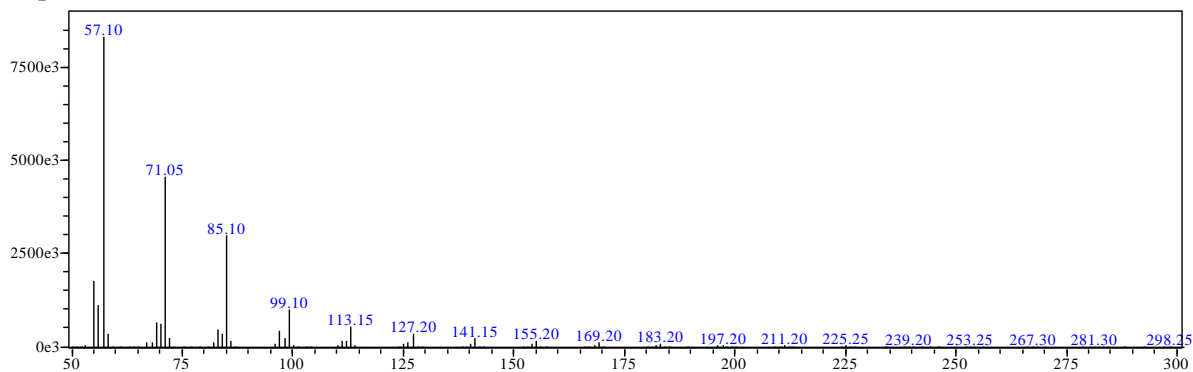
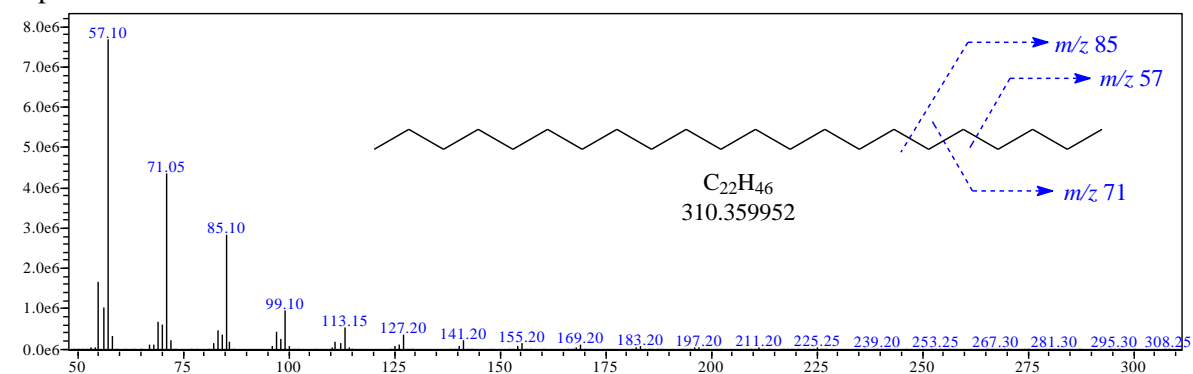
WEI, Z. B.; MOLDOWAN, J. M.; PETERS, K. E.; WANG, Y.; XIANG, W. The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: Implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 1910-1926, 2007.

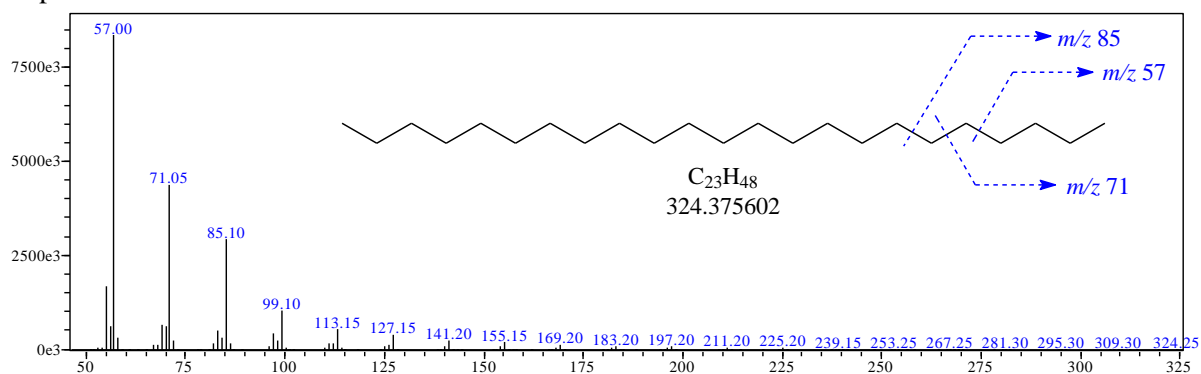
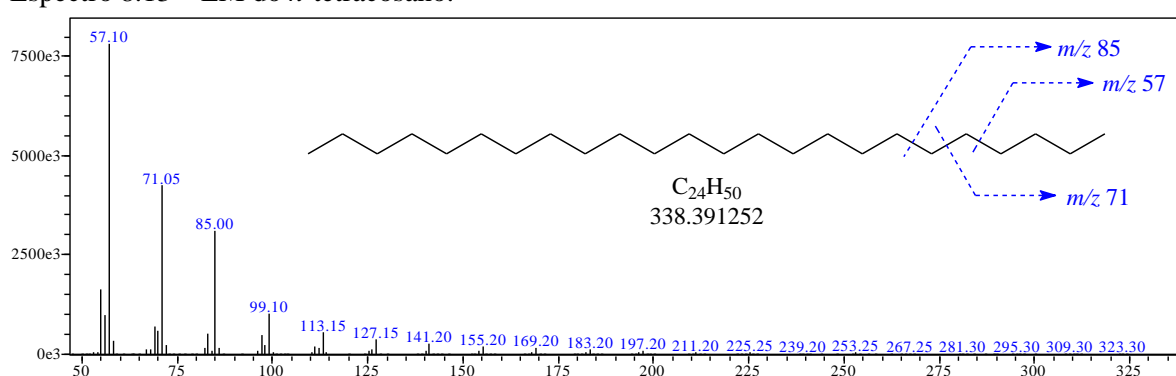
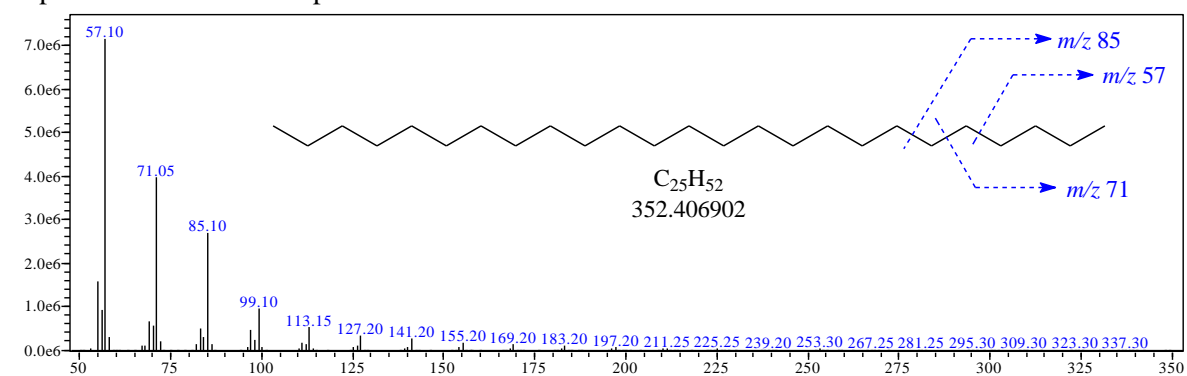
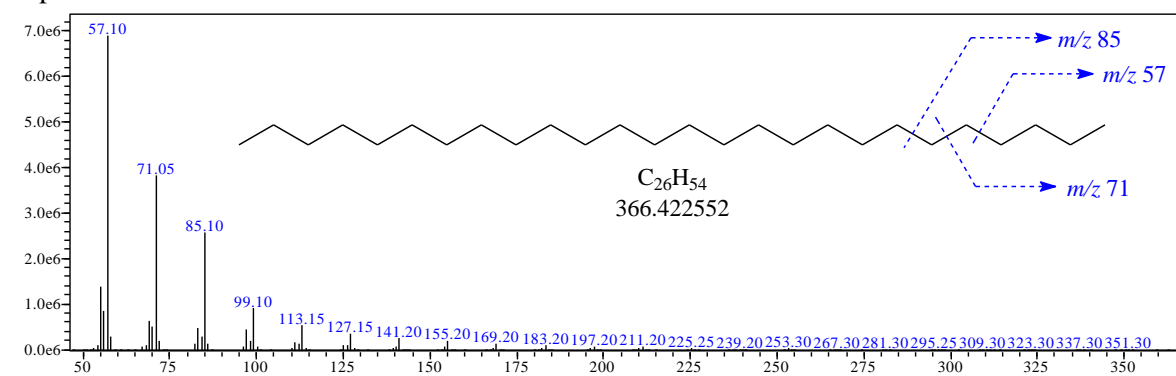
ZHANG, C.; ZHANG, Y.; CAI, C. Aromatic isoprenoids from the 25-65 Ma saline lacustrine formations in the western Qaidam Basin, NW China. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 851-855, 2011.

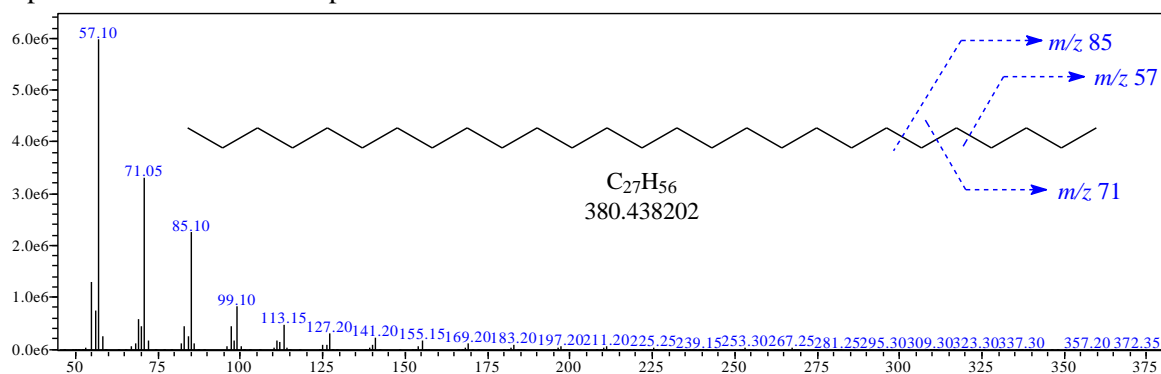
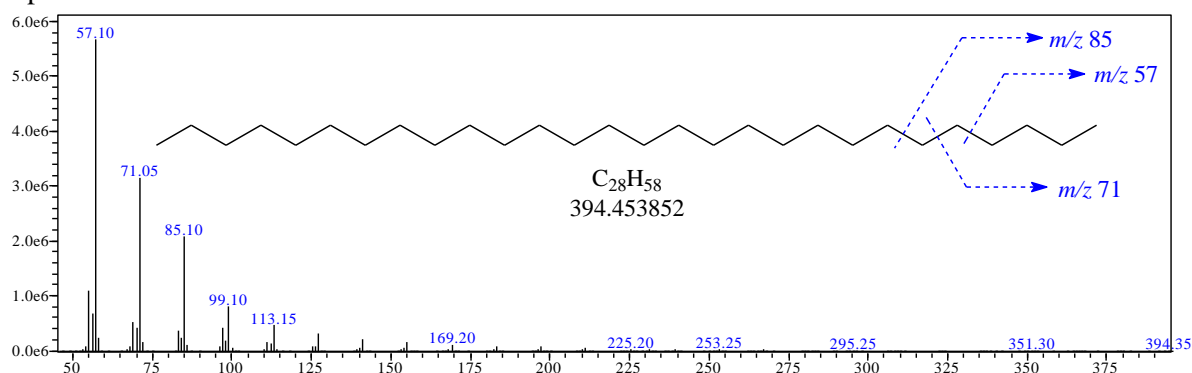
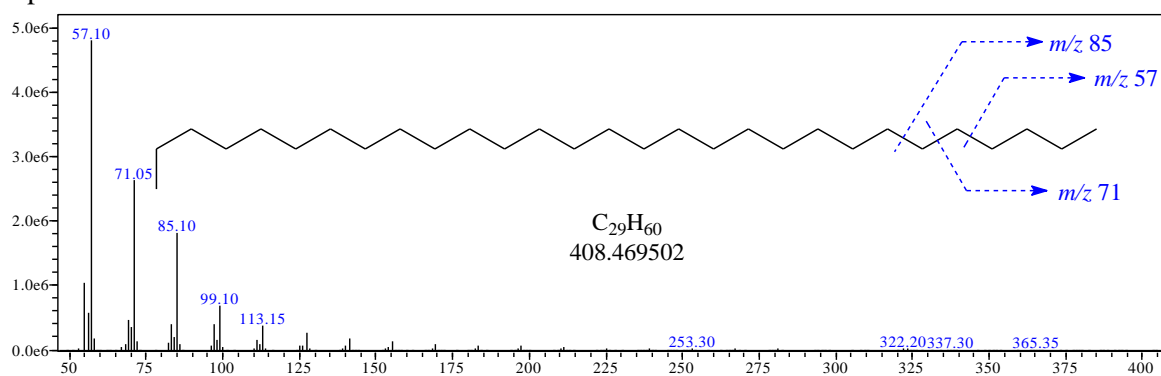
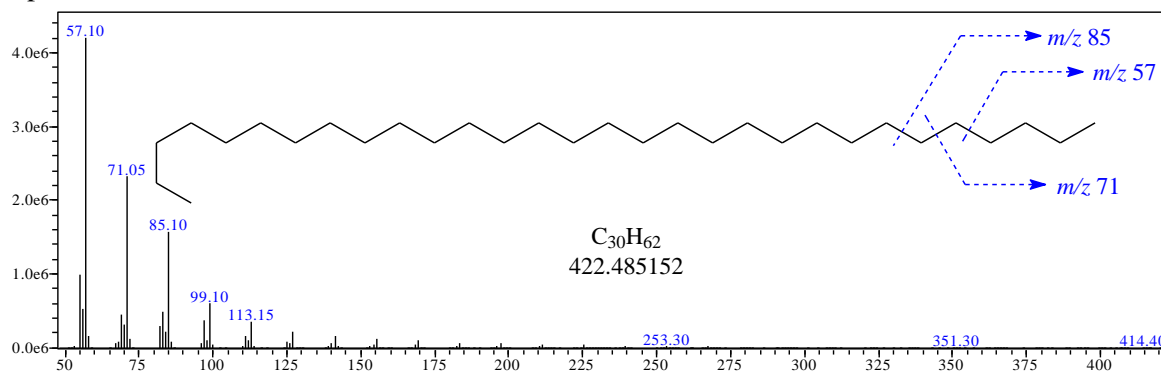
8 ANEXOS

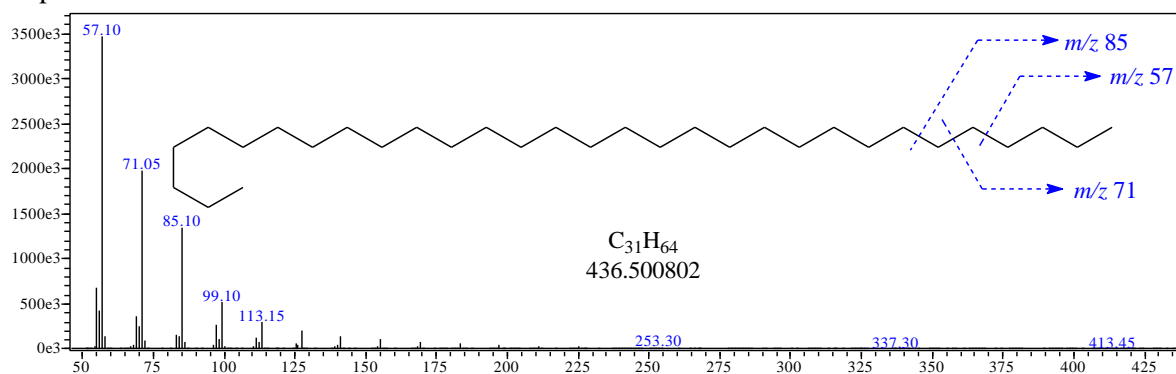
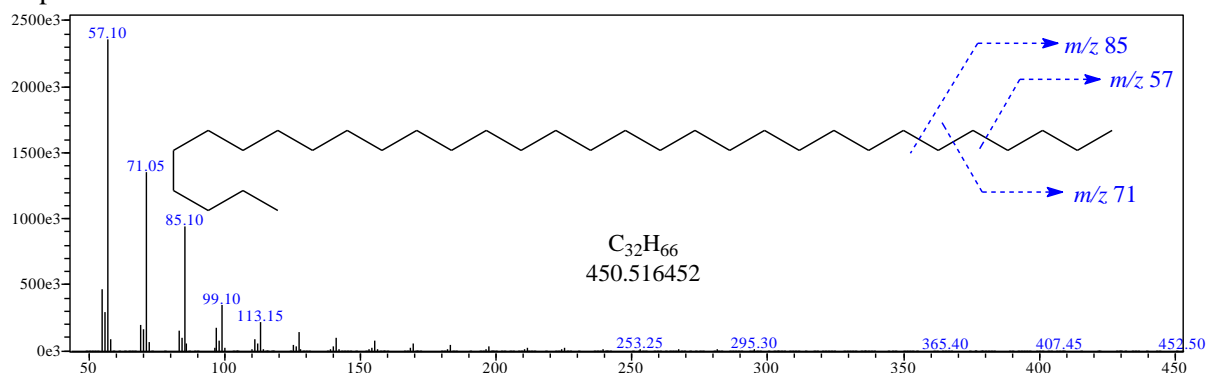
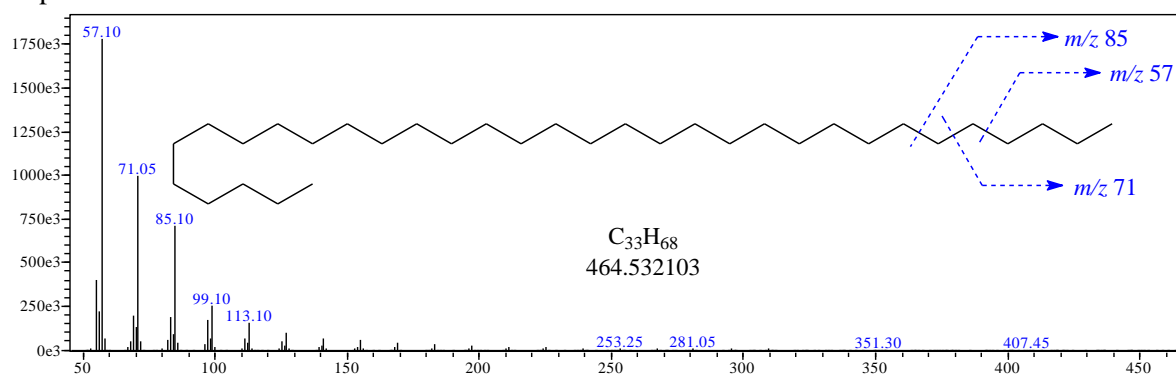
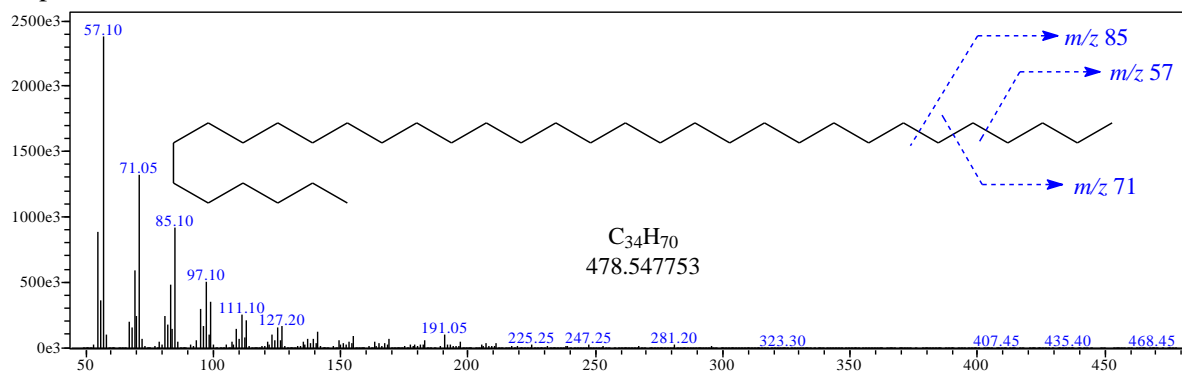
Anexo A – EM da série de *n*-alcanos de C₁₂ a C₃₆.Espectro 8.1 – EM do *n*-dodecano.Espectro 8.2 – EM do *n*-tridecano.Espectro 8.3 – EM do *n*-tetradecano.

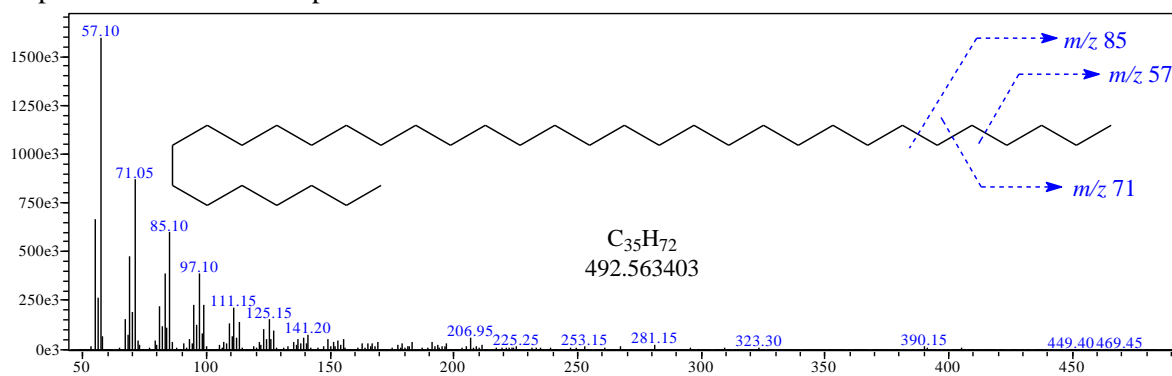
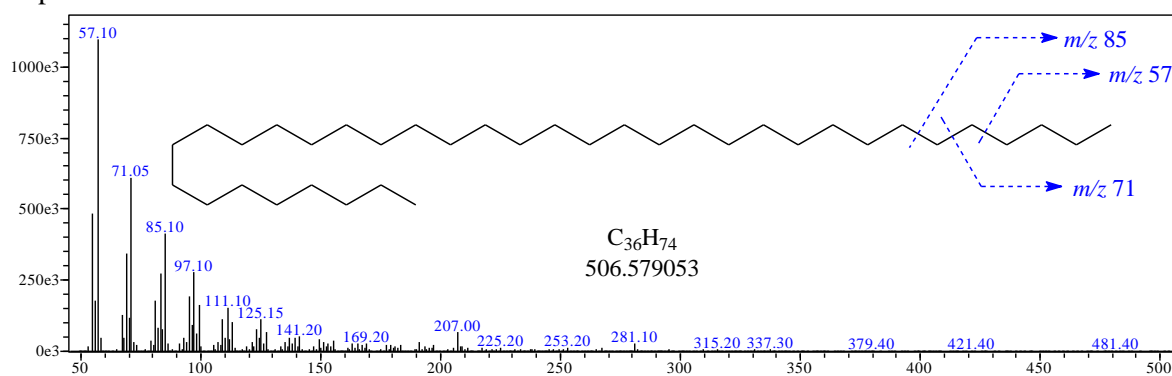
Espectro 8.4 – EM do *n*-pentadecano.Espectro 8.5 – EM do *n*-hexadecano.Espectro 8.6 – EM do *n*-heptadecano.Espectro 8.7 – EM do *n*-octadecano.

Espectro 8.8 – EM do *n*-nonadecano.Espectro 8.9 – EM do *n*-icosano.Espectro 8.10 – EM do *n*-henicano.Espectro 8.11 – EM do *n*-docosano.

Espectro 8.12 – EM do *n*-tricosano.Espectro 8.13 – EM do *n*-tetracosano.Espectro 8.14 – EM do *n*-pentacosano.Espectro 8.15 – EM do *n*-hexacosano.

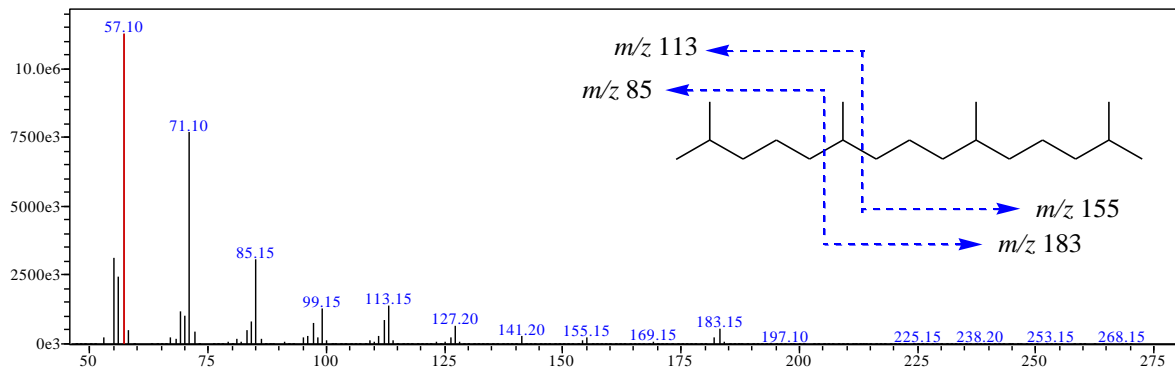
Espectro 8.16 – EM do *n*-heptacosano.Espectro 8.17 – EM do *n*-octacosano.Espectro 8.18 – EM do *n*-nonacosano.Espectro 8.19 – EM do *n*-triacontano.

Espectro 8.20 – EM do *n*-hentriacontano.Espectro 8.21 – EM do *n*-dotriacontano.Espectro 8.22 – EM do *n*-tritriacontano.Espectro 8.23 – EM do *n*-tetatriacontano.

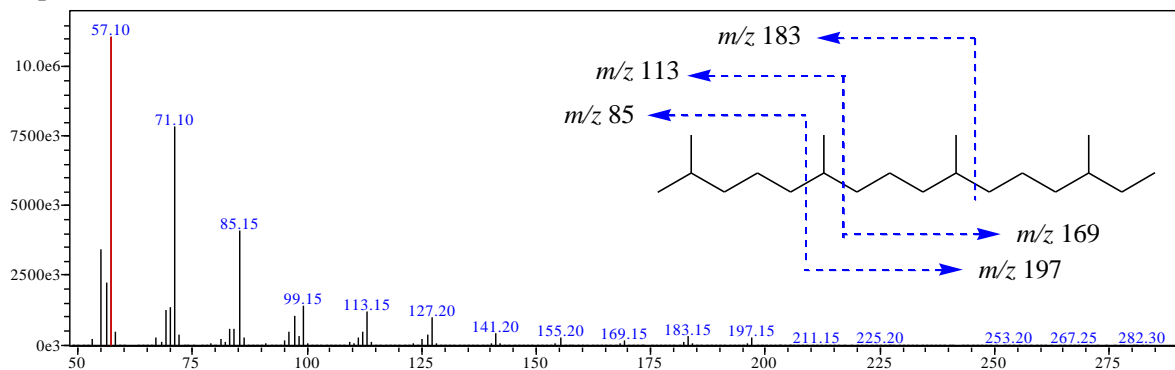
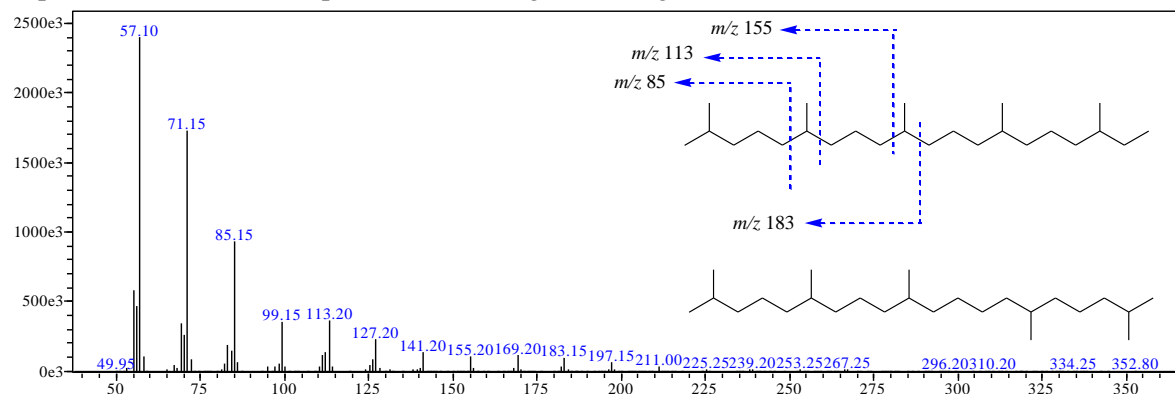
Espectro 8.24 – EM do *n*-pentatriacontano.Espectro 8.25 – EM do *n*-hexatriacontano.

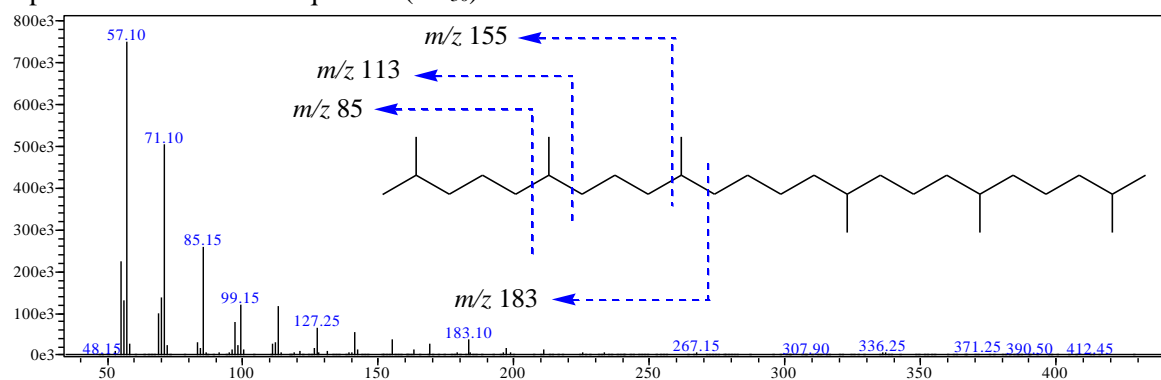
Anexo B – EM dos isoprenoides

Espectro 8.26 – EM do pristano

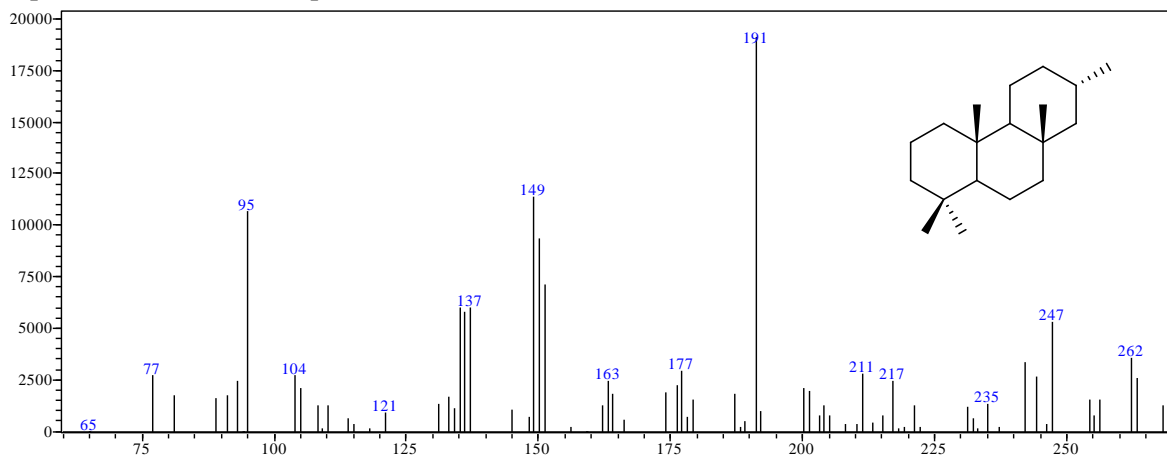
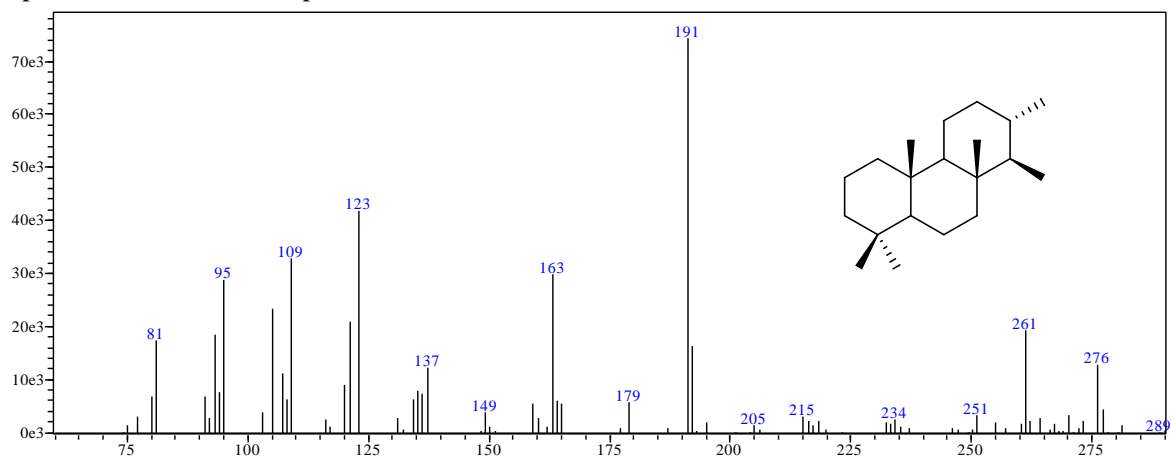
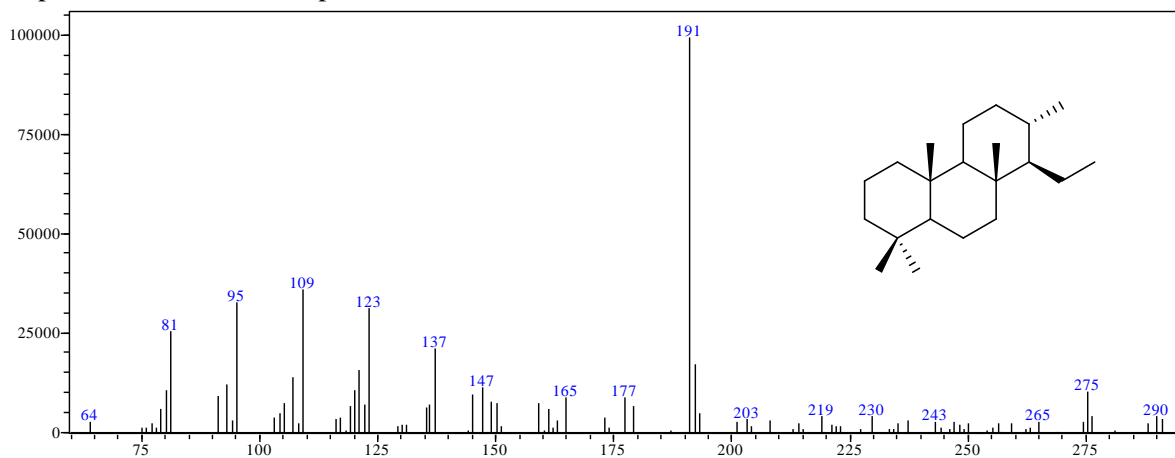


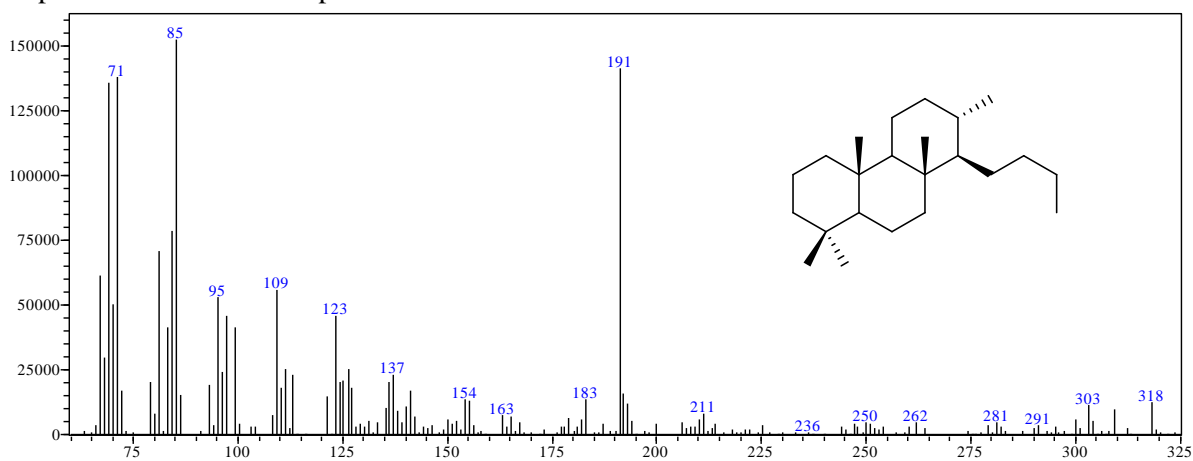
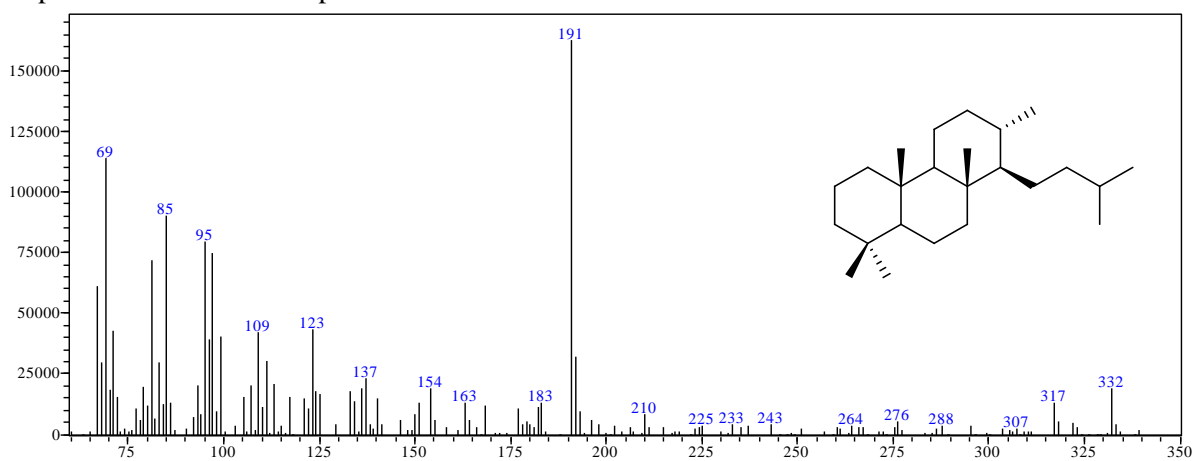
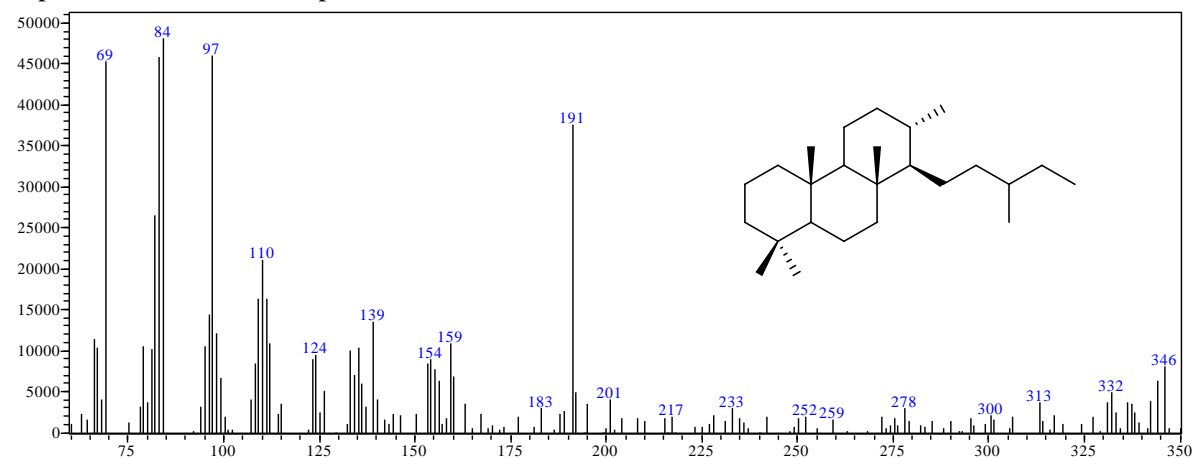
Espectro 8.27 – EM do fitano

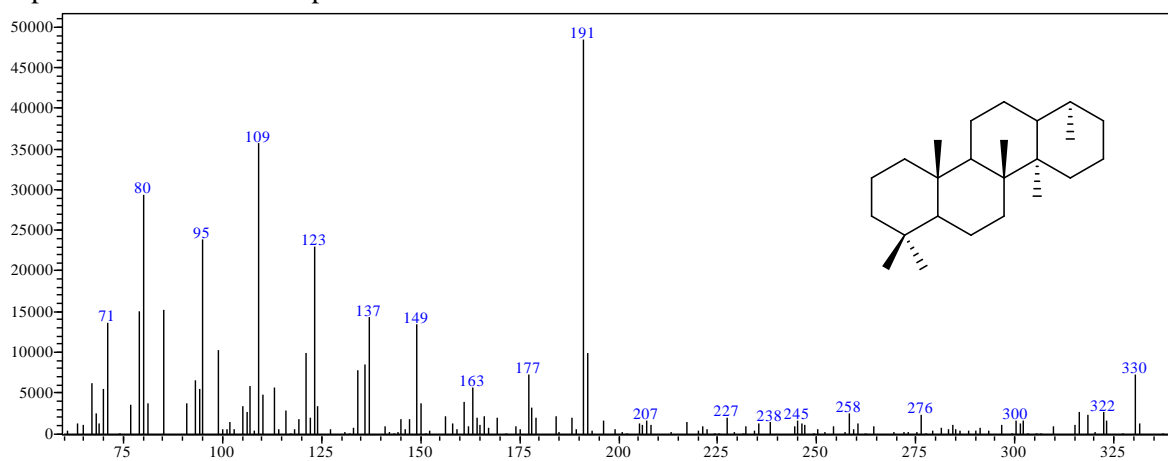
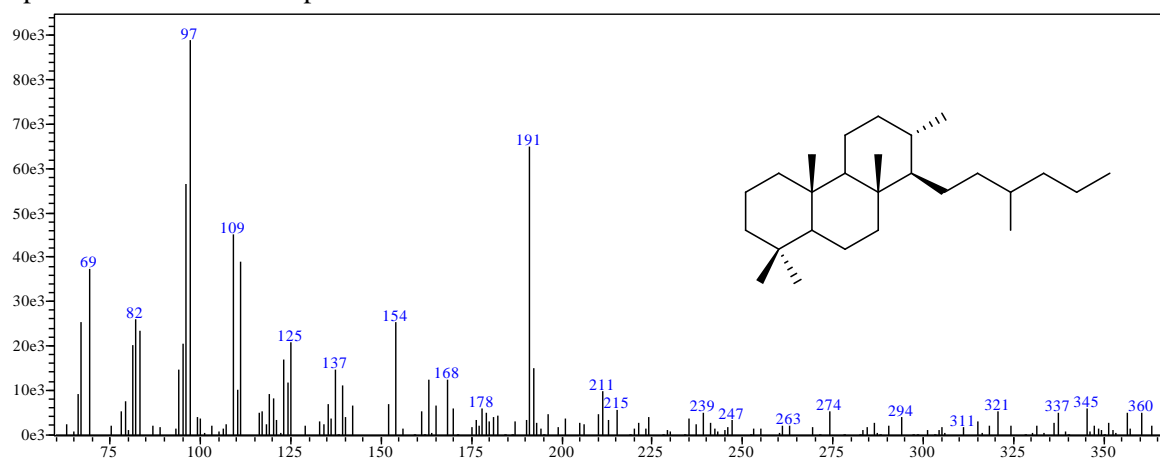
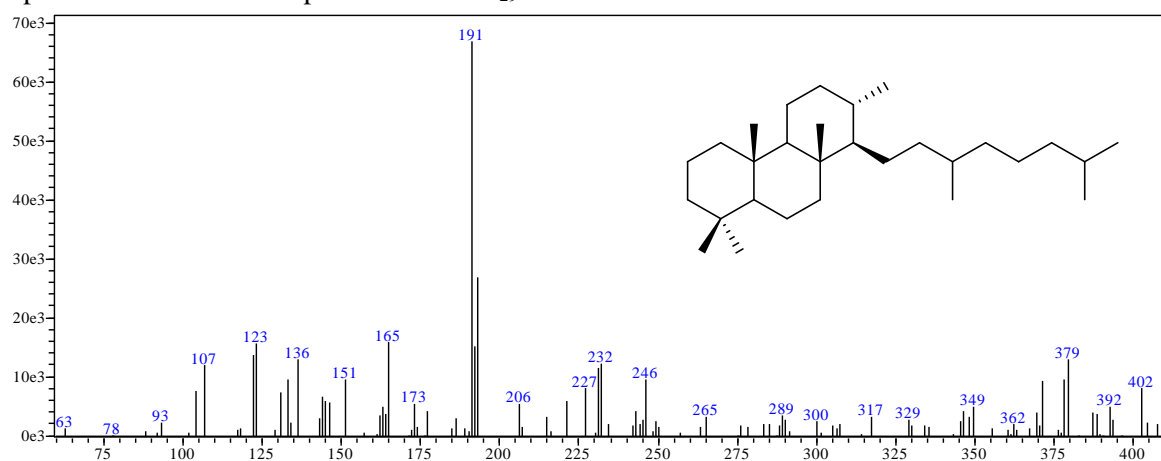
Espectro 8.28 – EM do isoprenoide *i*-C₂₅ (regular e irregular)

Espectro 8.29 – EM do esqualano (*i*-C₃₀)

Anexo C – EM do terpanos tri- e tetracíclicos

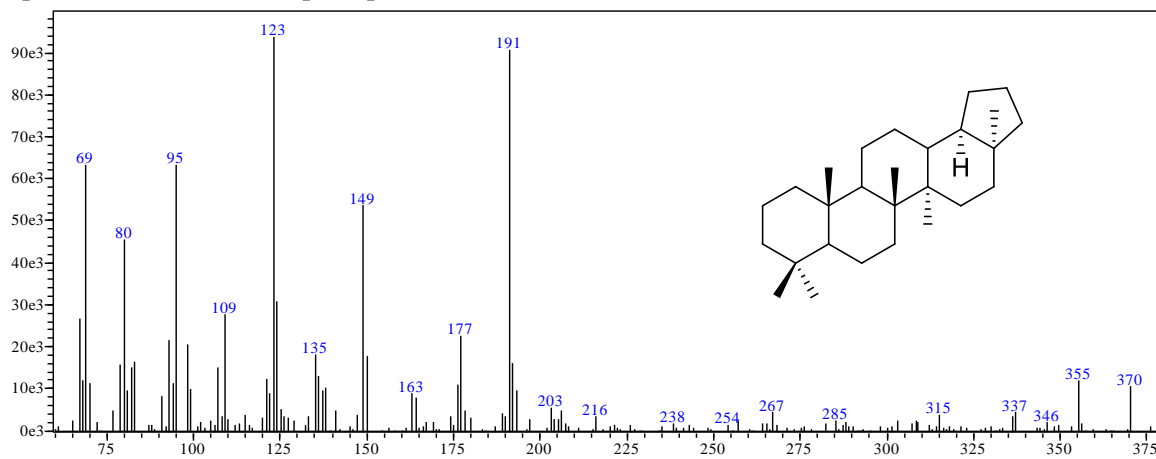
Espectro 8.30 – EM do terpano tricíclico C₁₉.Espectro 8.31 – EM do terpano tricíclico C₂₀Espectro 8.32 – EM do terpano tricíclico C₂₁

Espectro 8.33 – EM do terpano tricíclico C₂₃.Espectro 8.34 – EM do terpano tricíclico C₂₄Espectro 8.35 – EM do terpano tricíclico C₂₅.

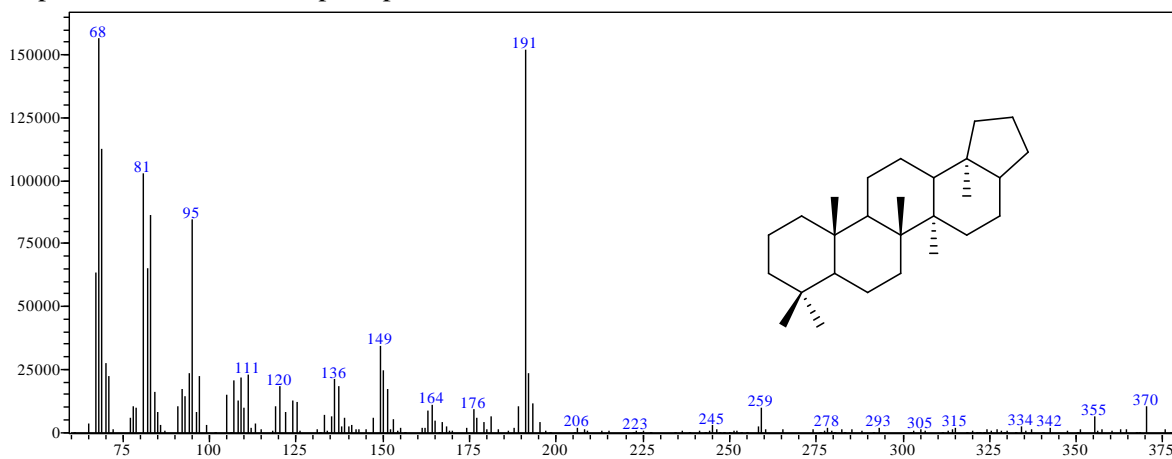
Espectro 8.36 – EM do terpano tetracíclico C₂₄Espectro 8.37 – EM do terpano tricíclico C₂₆Espectro 8.38 – EM do terpano tricíclico C₂₉

Anexo D – EM do terpanos pentacíclicos

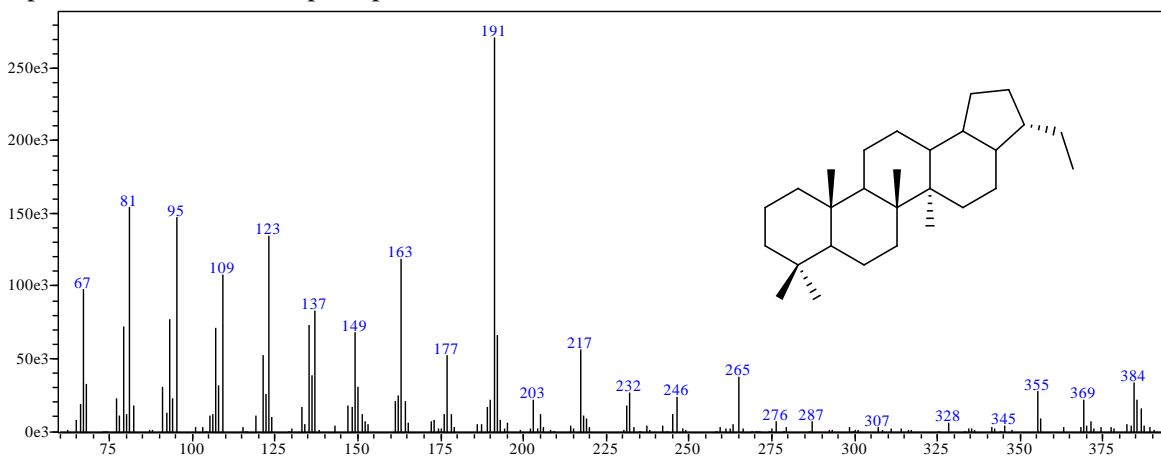
Espectro 8.39 – EM do terpano pentacíclico Ts

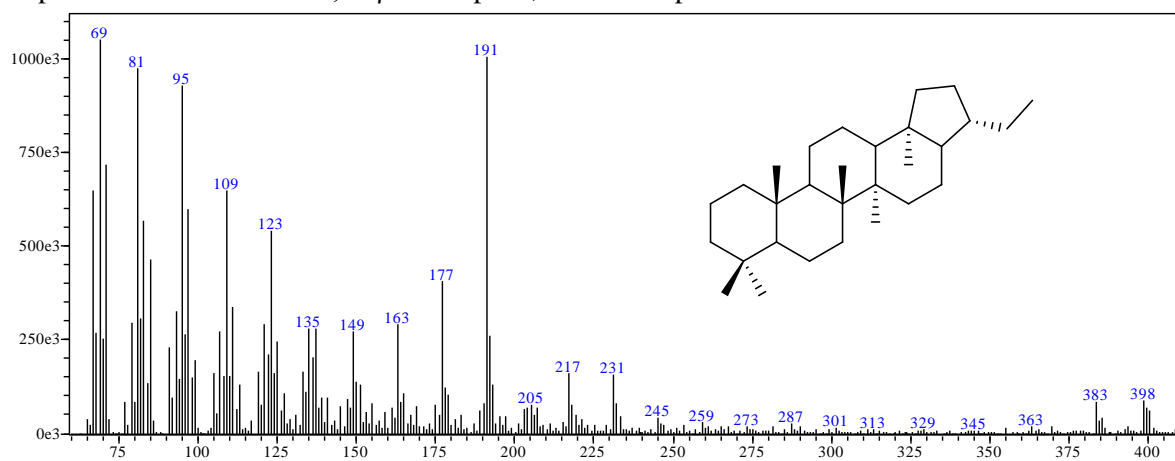
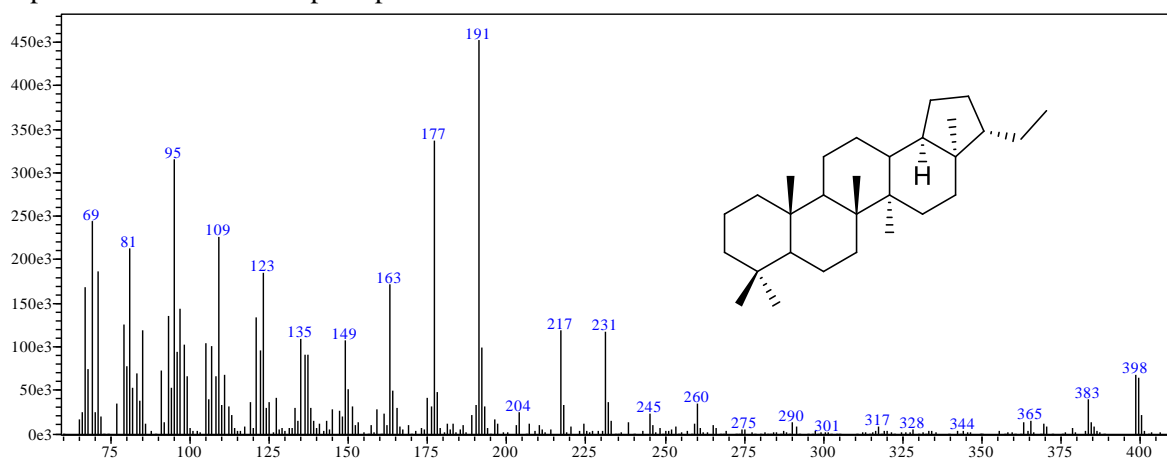
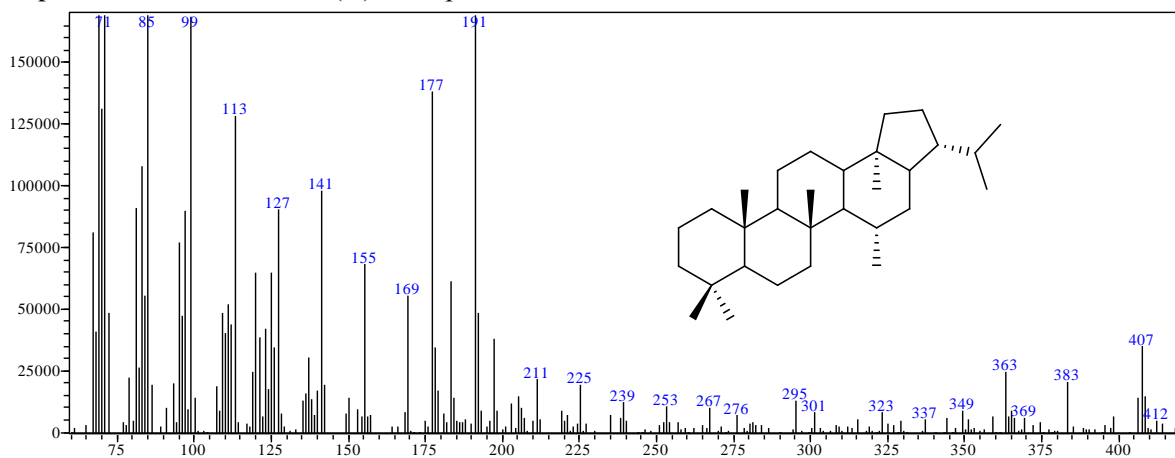


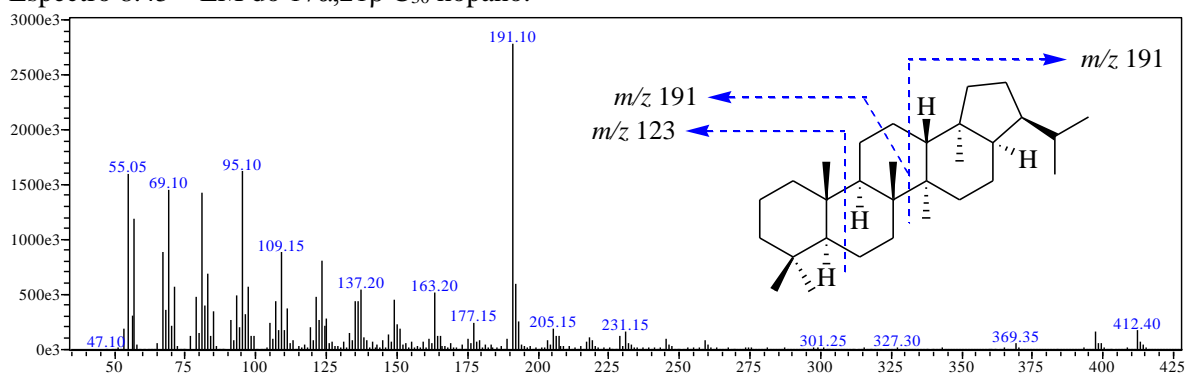
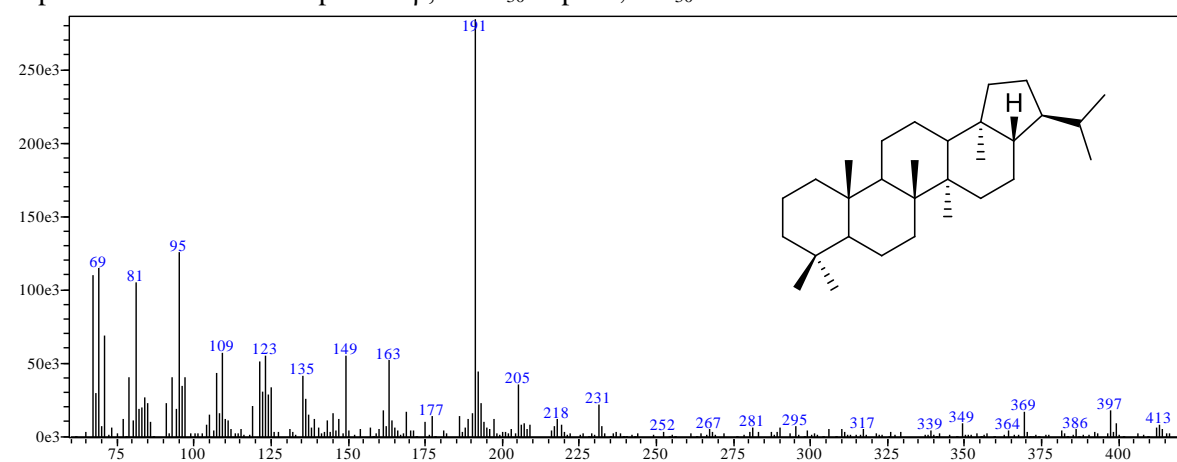
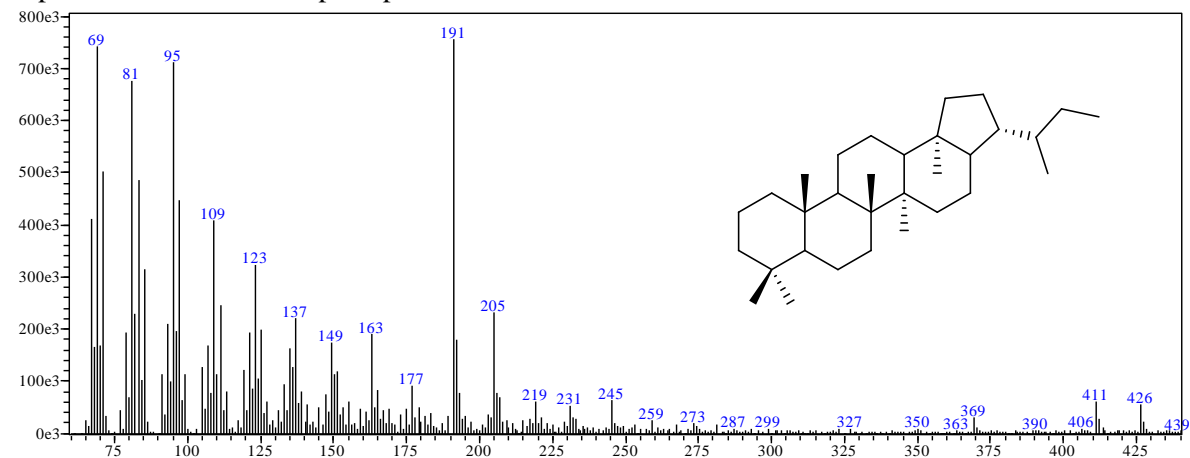
Espectro 8.40 – EM do terpano pentacíclico Tm



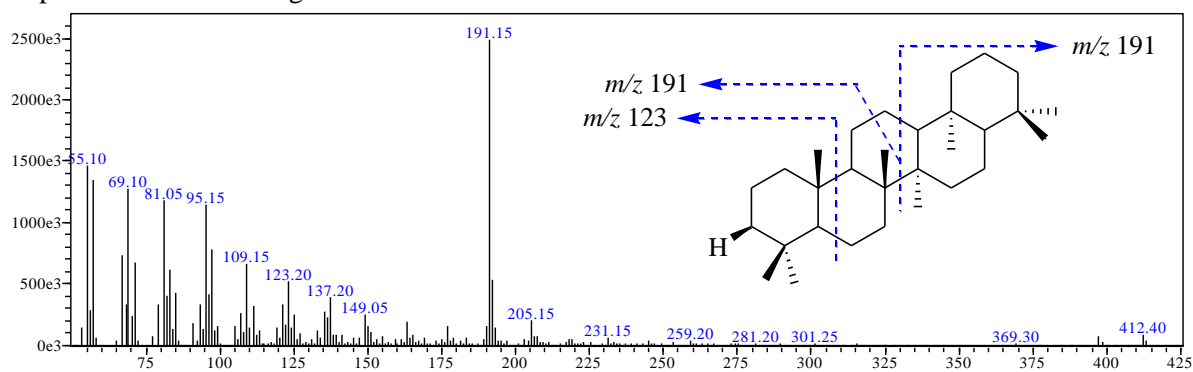
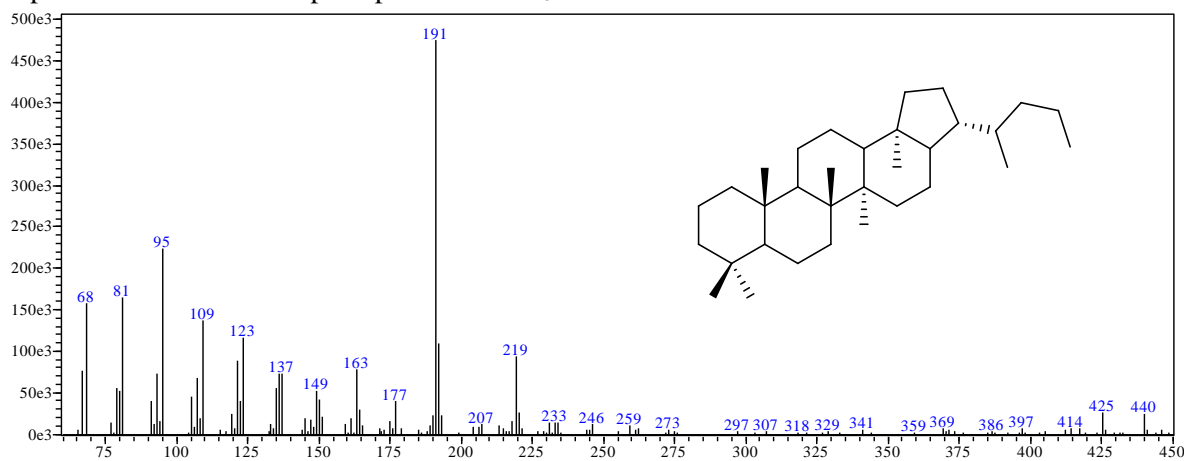
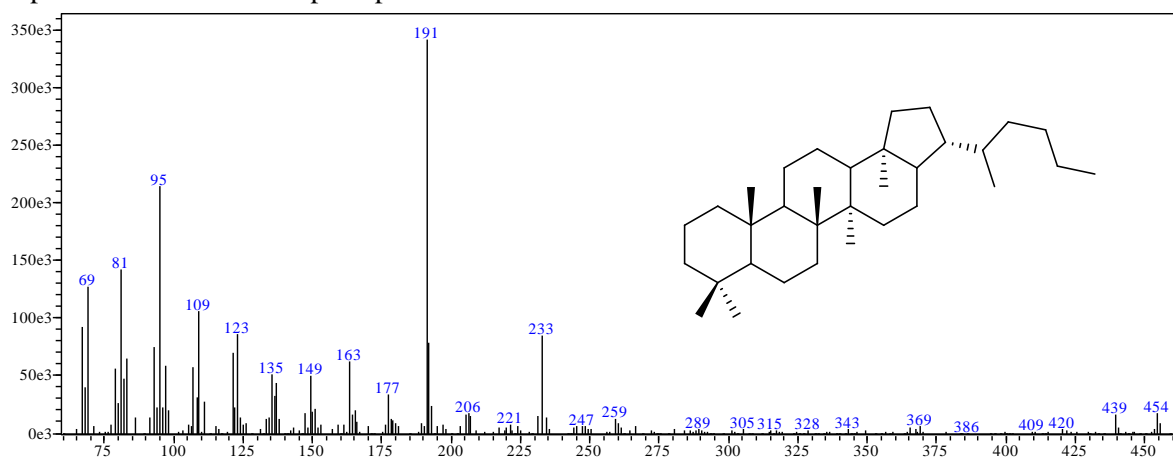
Espectro 8.41 – EM do terpano pentacíclico C28

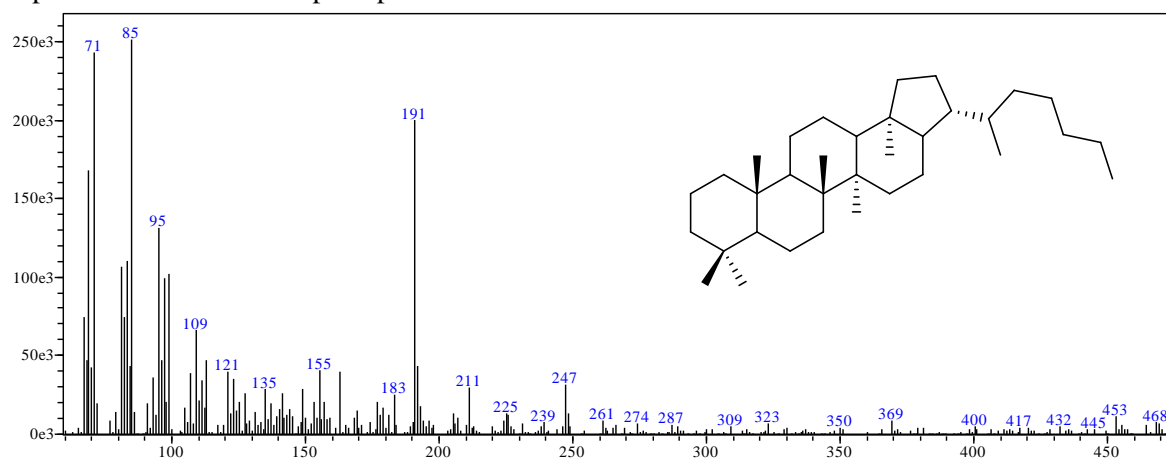
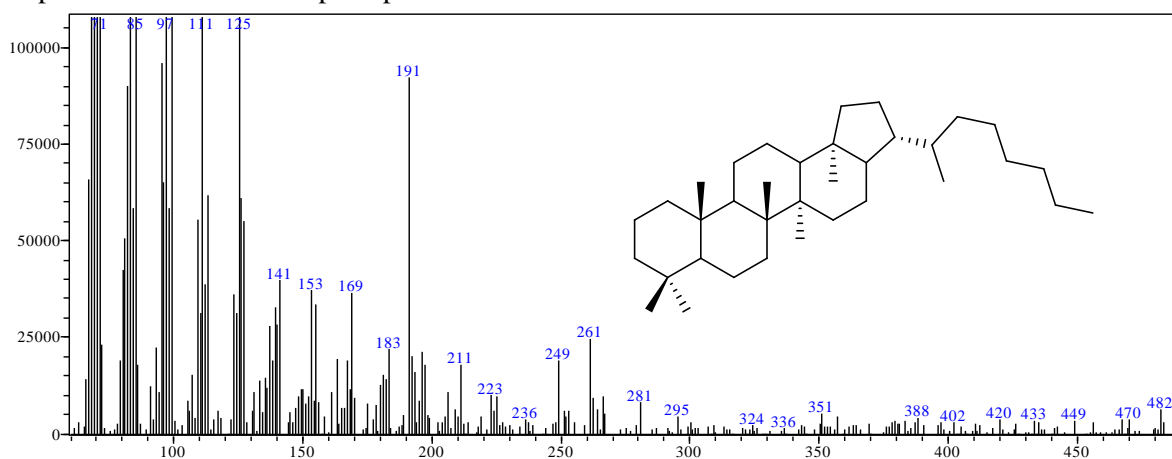


Espectro 8.42 – EM do 17α , 21β C_{29} hopano, o 30-norhopano.Espectro 8.43 – EM do terpano pentacíclico C_{29} TsEspectro 8.44 – EM do $17\alpha(H)$ diahopano C_{30} .

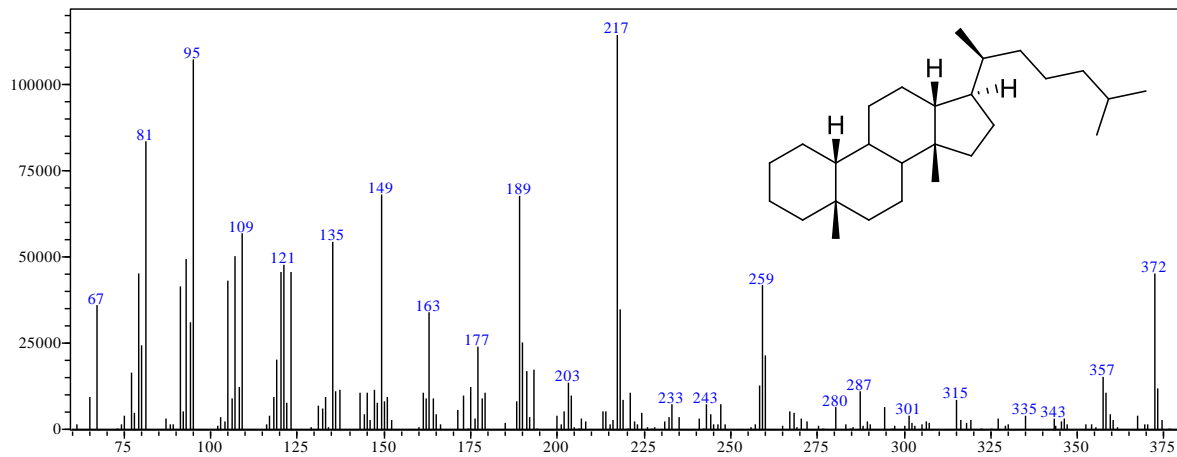
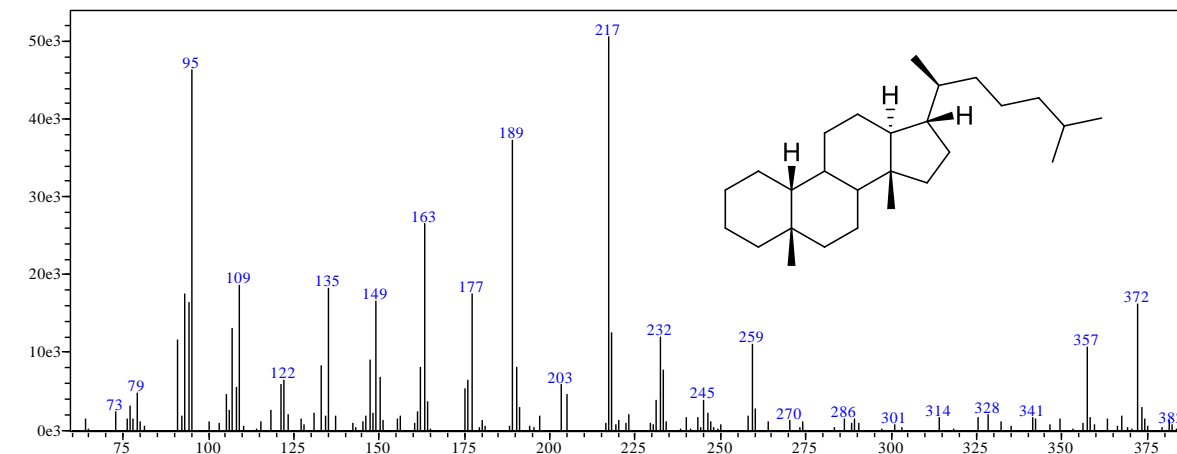
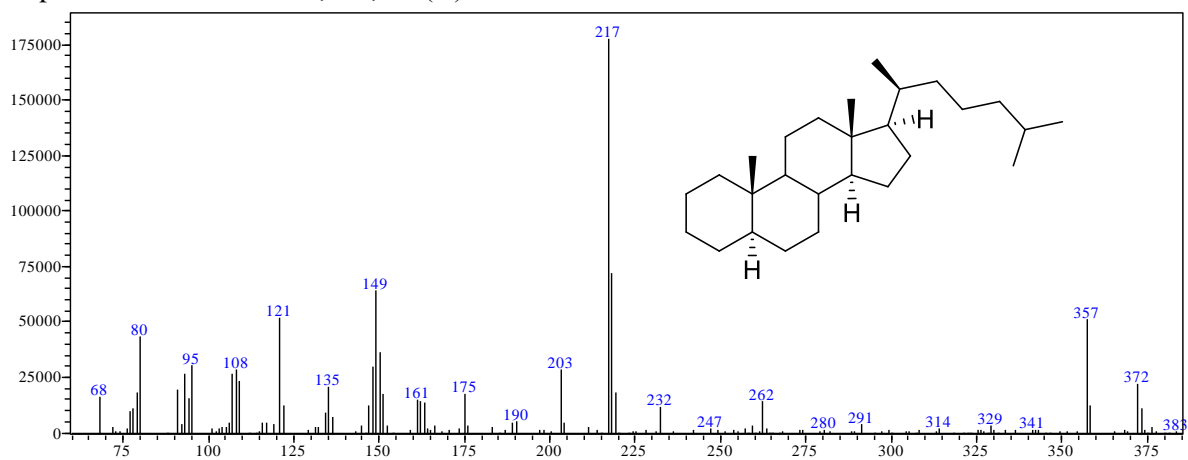
Espectro 8.45 – EM do $17\alpha,21\beta$ C₃₀ hopano.Espectro 8.46 – EM do terpano $17\beta,21\alpha$ C₃₀ hopano, o C₃₀ moretano.Espectro 8.47 – EM do terpano pentacíclico C₃₁

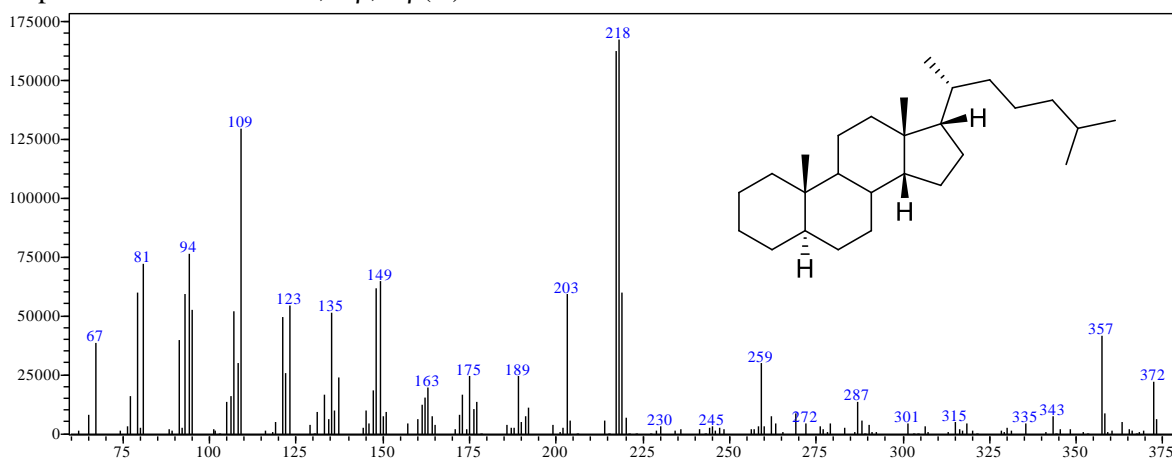
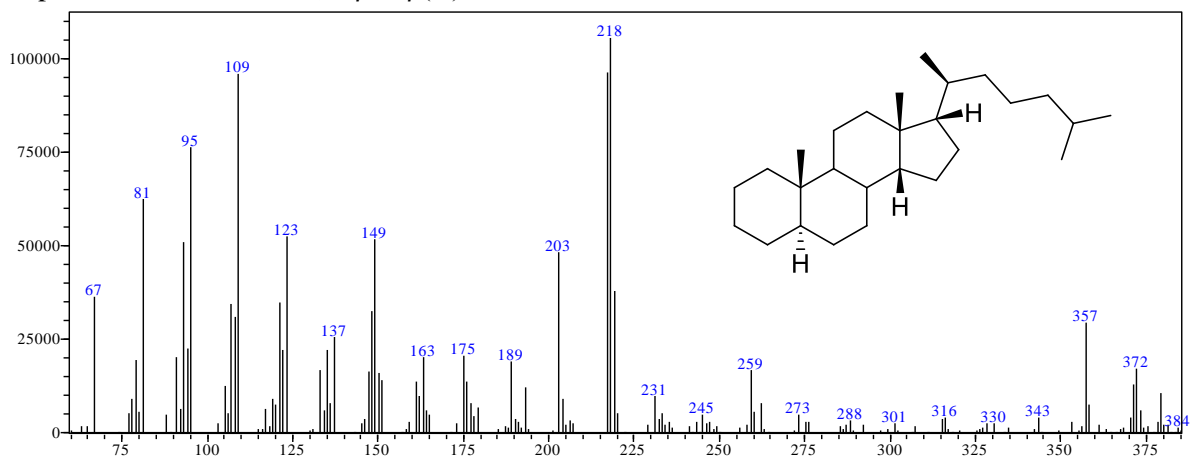
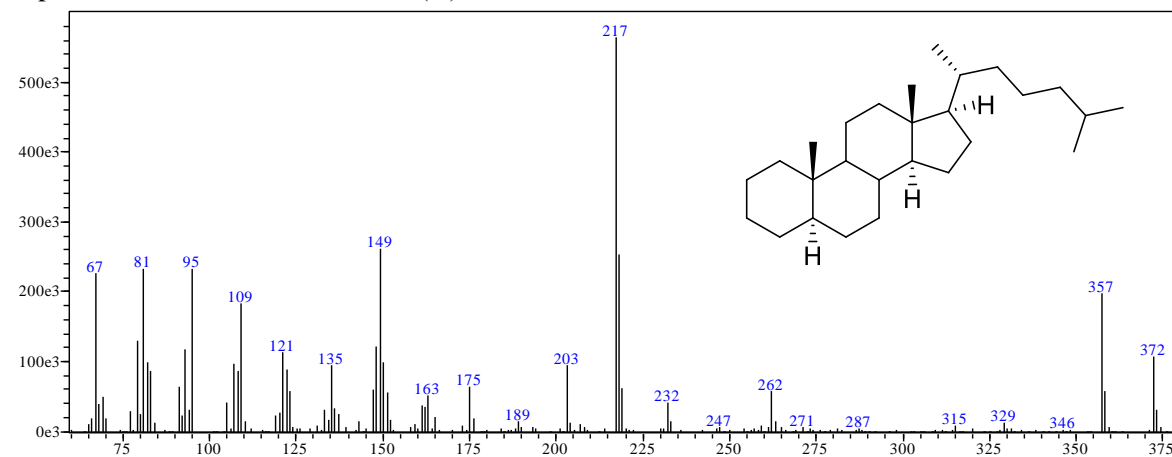
Espectro 8.48 – EM do gamacerano.

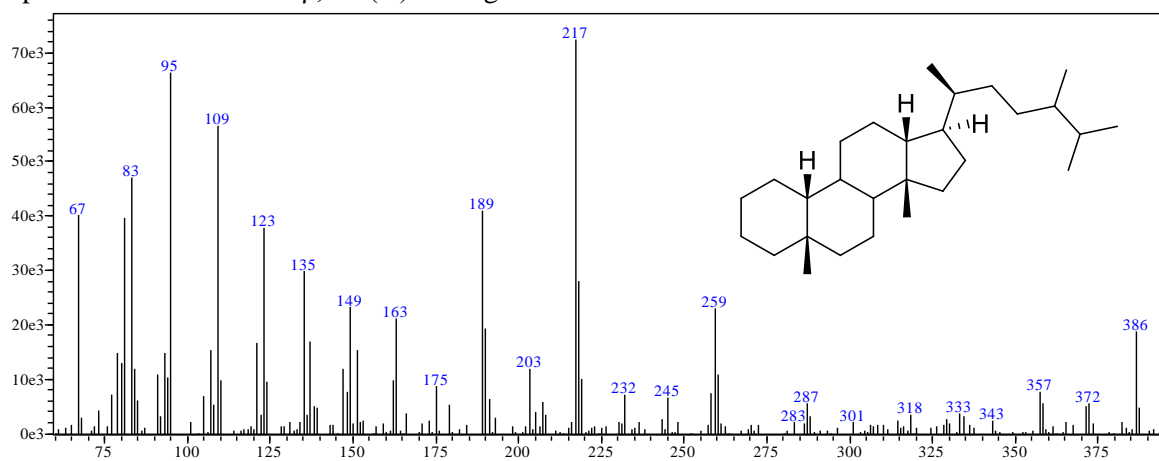
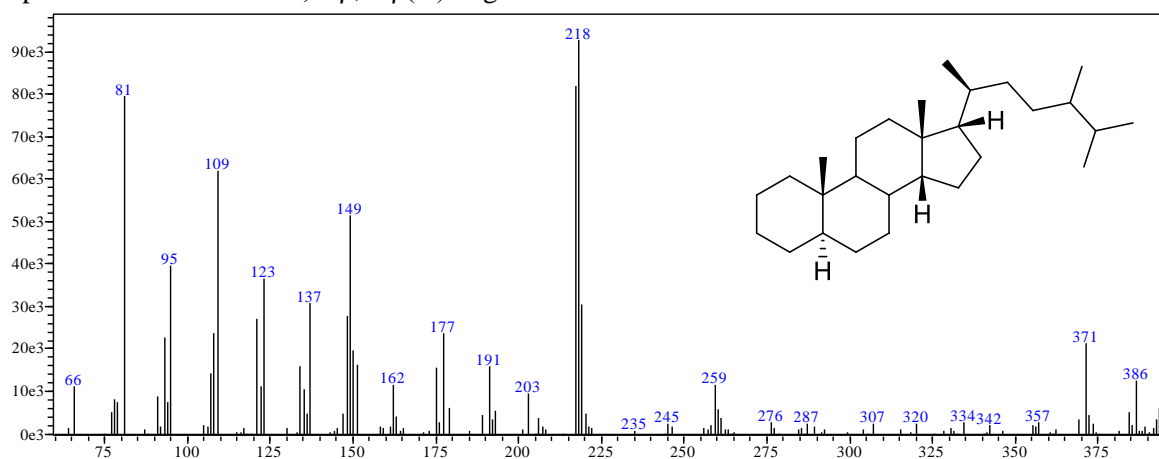
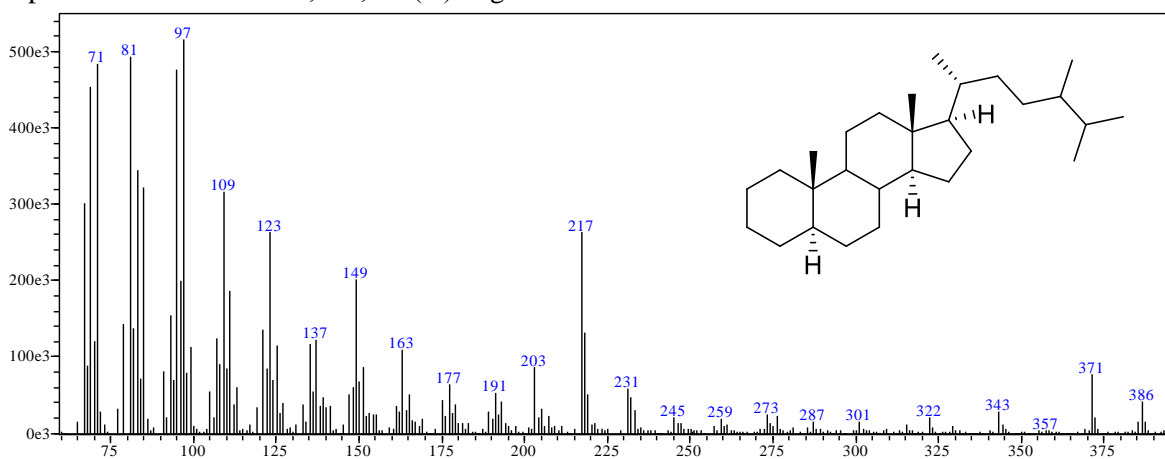
Espectro 8.49 – EM do terpano pentacíclico C_{32} Espectro 8.50 – EM do terpano pentacíclico C_{33} 

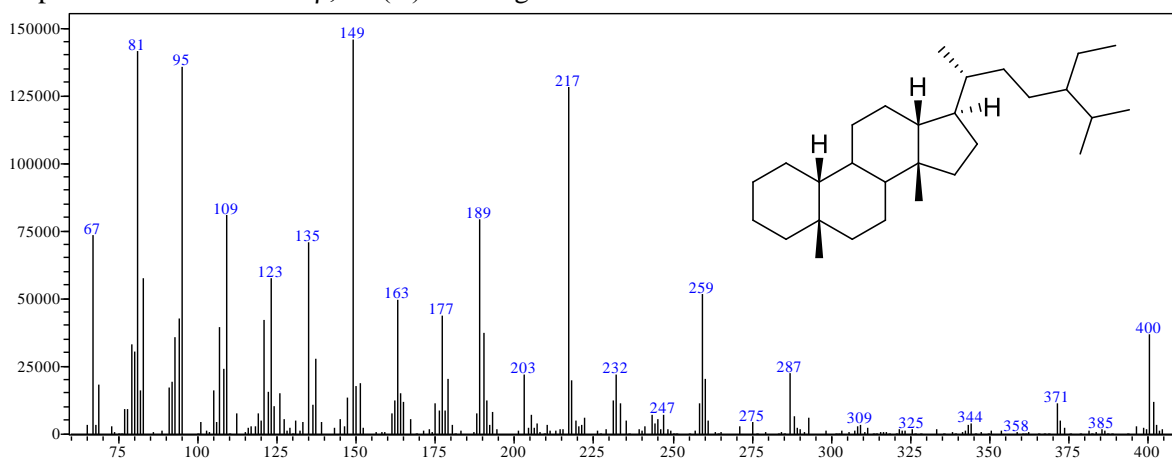
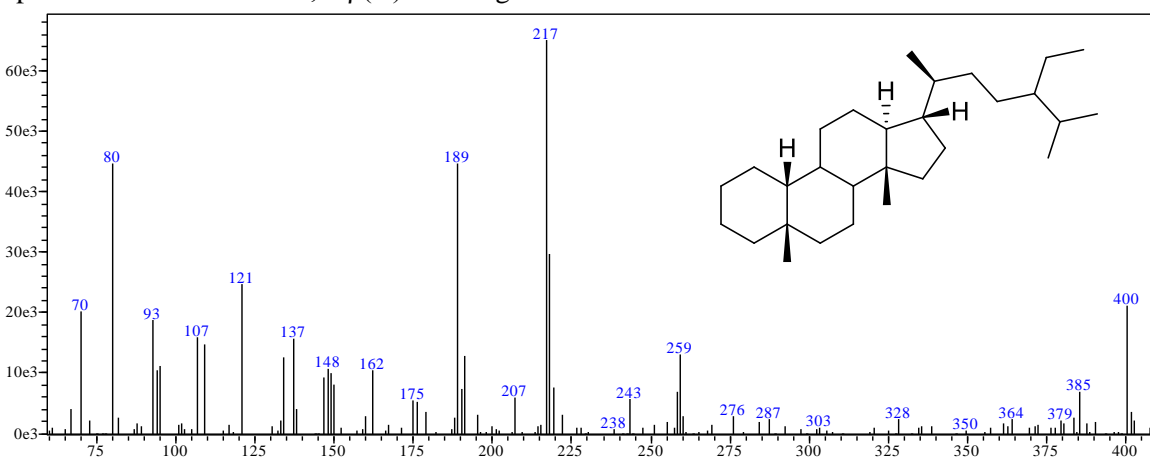
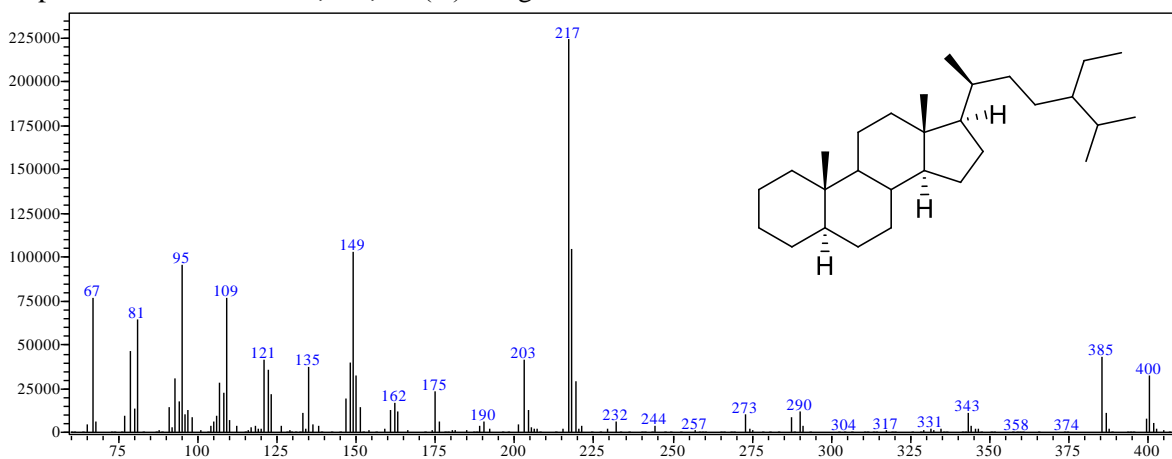
Espectro 8.51 – EM do terpano pentacíclico C₃₄Espectro 8.52 – EM do terpano pentacíclicos C₃₅

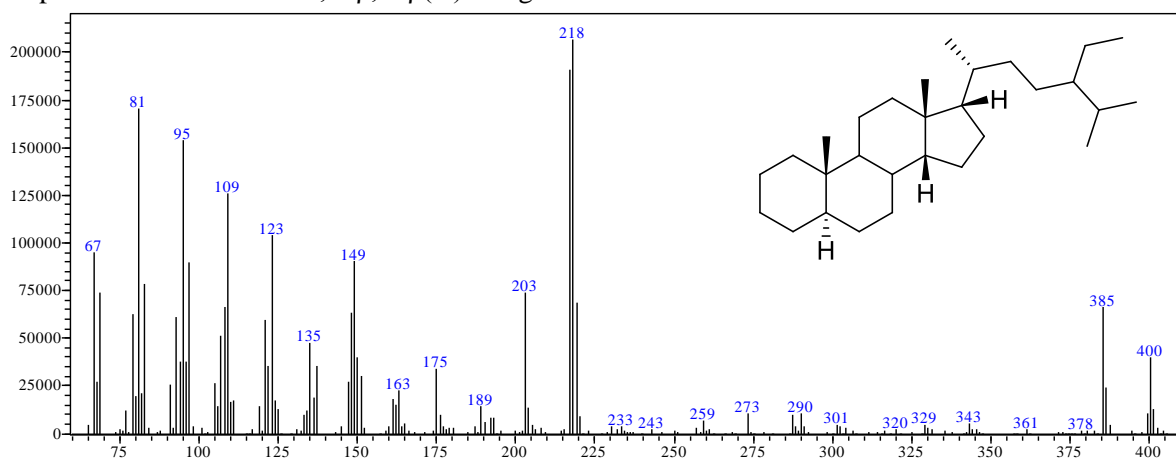
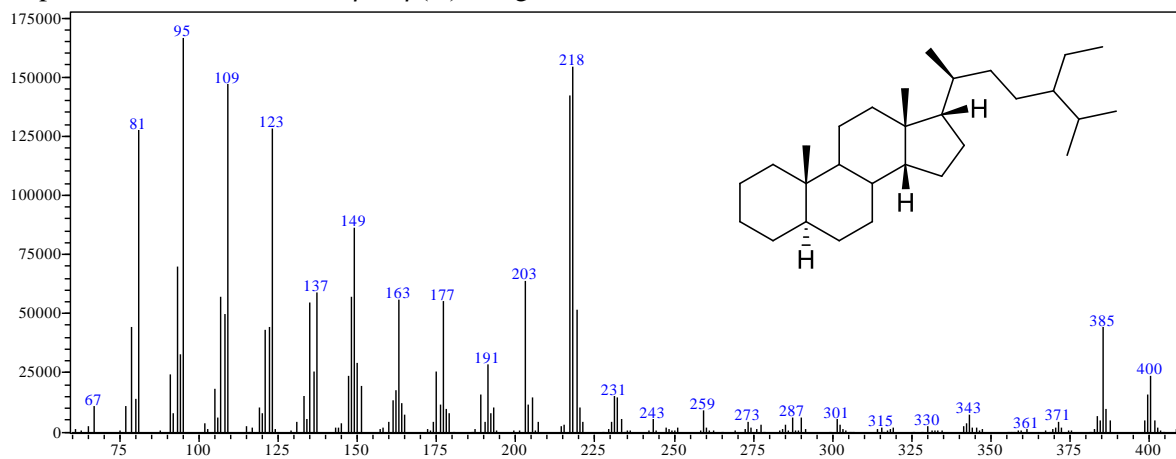
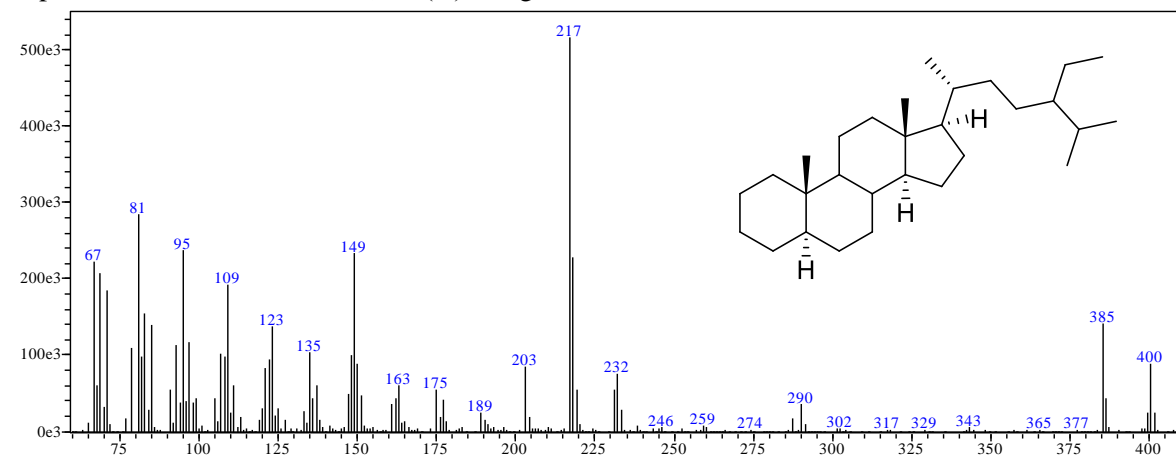
Anexo E – EM do esteranos

Espectro 8.53 – EM do 13 β ,17 α (H)-Diacolestano 20SEspectro 8.54 – EM do 13 α ,17 β (H)-Diacolestano 20SEspectro 8.55 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Colestano 20S

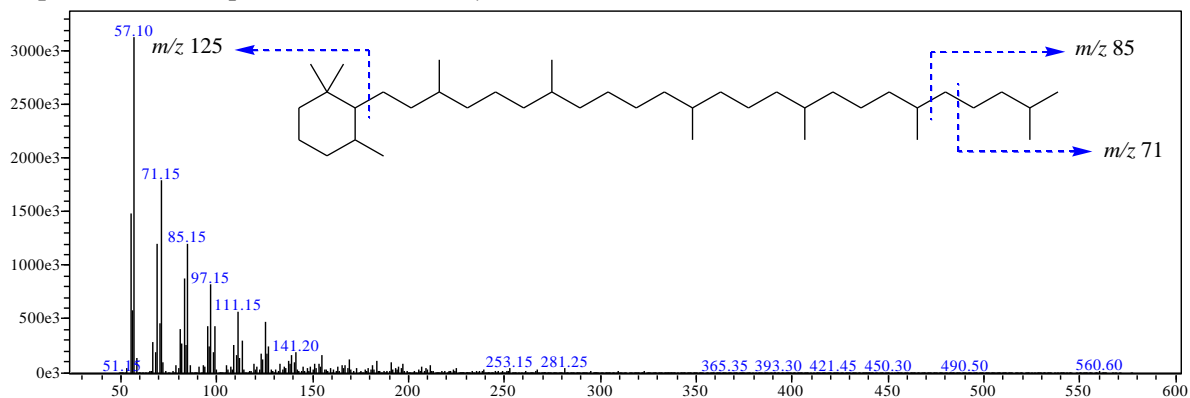
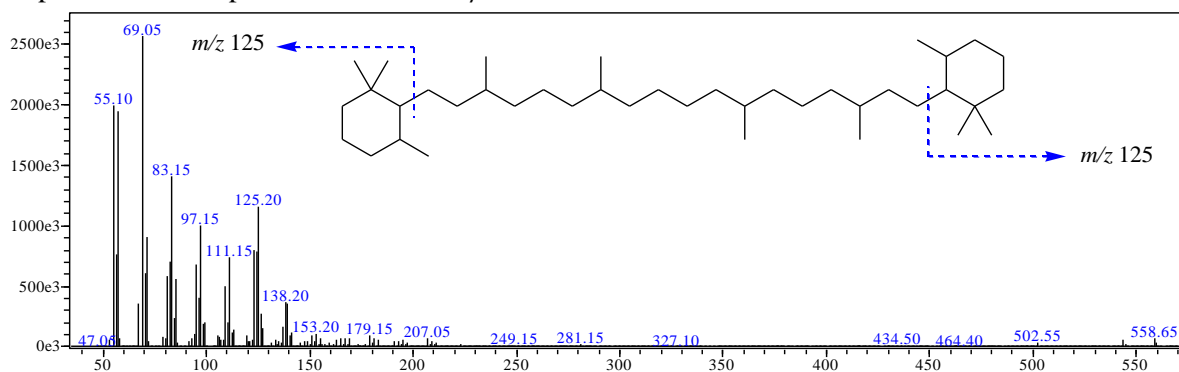
Espectro 8.56 – EM do $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Colestano 20REspectro 8.57 – EM do $5\alpha,14\beta,17\beta$ (H)-Colestano 20SEspectro 8.58 – Em do $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ (H)-Colestano 20R.

Espectro 8.59 – EM do 13 β ,17 α (H)-Diaergostano 20SEspectro 8.60 – EM do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Ergostano 20SEspectro 8.61 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Ergostano 20R

Espectro 8.62 – Em do 13 β ,17 α (H)-Diaestigmastano 20REspectro 8.63 – EM do 13 α ,17 β (H)-Diaestigmastano 20SEspectro 8.64 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20S

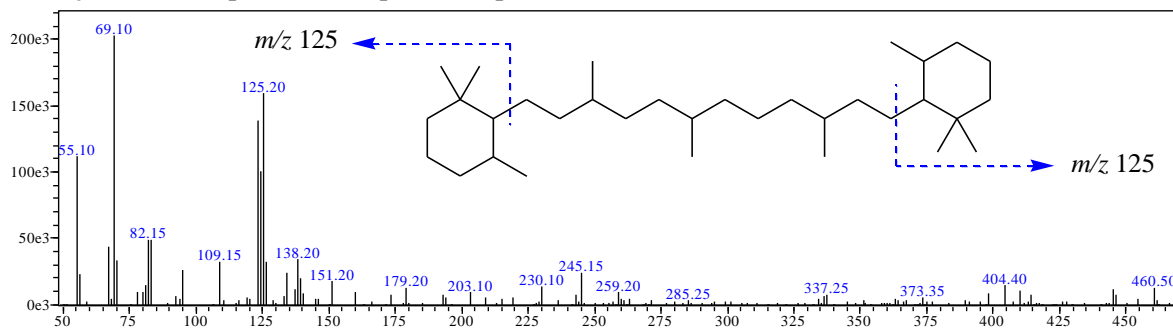
Espectro 8.65 – EM do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Estigmastano 20REspectro 8.66 – Em do 5 α ,14 β ,17 β (H)-Estigmastano 20SEspectro 8.67 – EM do 5 α ,14 α ,17 α (H)-Estigmastano 20R

Anexo F – EM de carotanos

Espectro 8.68 – Espectro de massas do γ -carotanoEspectro 8.69 – Espectro de massas do β -carotano

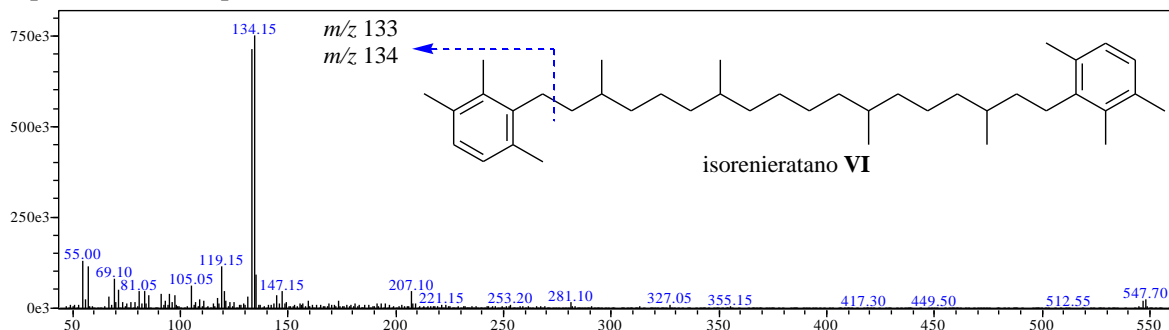
Anexo G – EM de derivado C₃₃ do β -carotanos

Espectro 8.70 – Espectro de massas (*background* subtraído) do derivado saturado C₃₃ do β -caroteno detectado na fSat da amostras SEAL1. Os íons fragmentos m/z 123 e m/z 245 são provenientes da coeluição com compostos do esqueleto hopano.

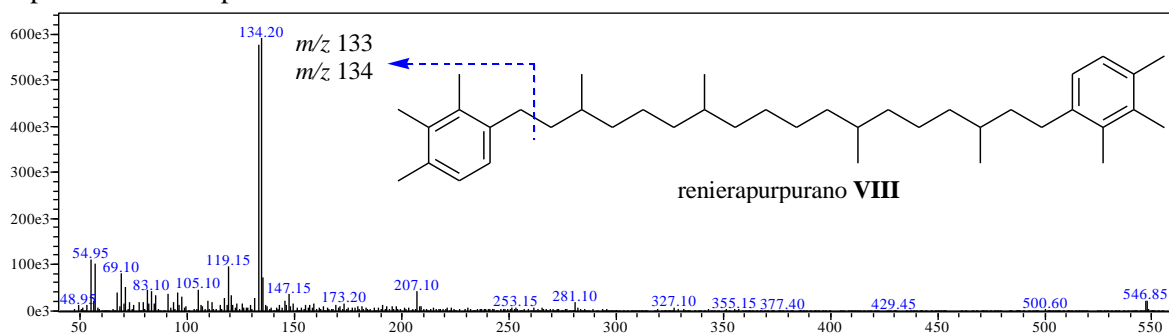
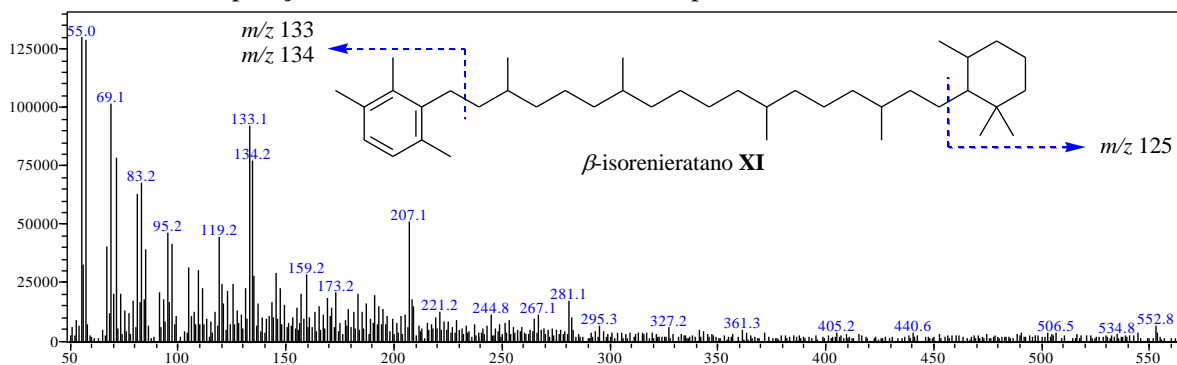


Anexo H – EM de derivados de carotenoides aromáticos C₄₀

Espectro 8.71 – Espectro de massas do isorenieratano VI

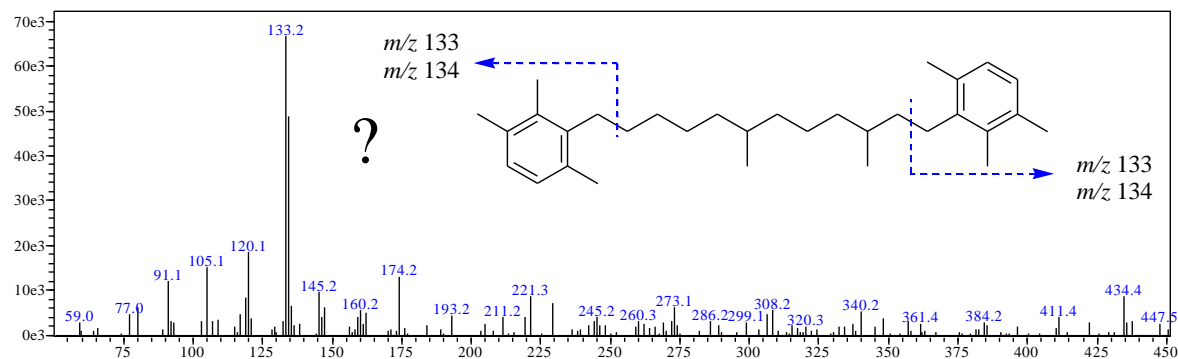


Espectro 8.72 – Espectro de massas do renieratano VII

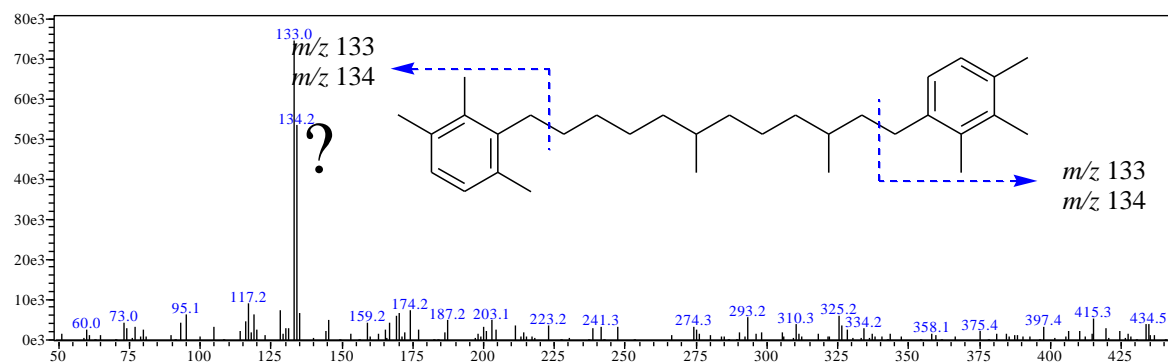
Espectro 8.73 – Espectro de massas do β -isorenieratano XI. Os íons fragmentos m/z 207 e m/z 281 são oriundos da decomposição da fase estacionária a altas temperaturas.

Anexo I – EM de derivados de carotenoides aromáticos C₃₃

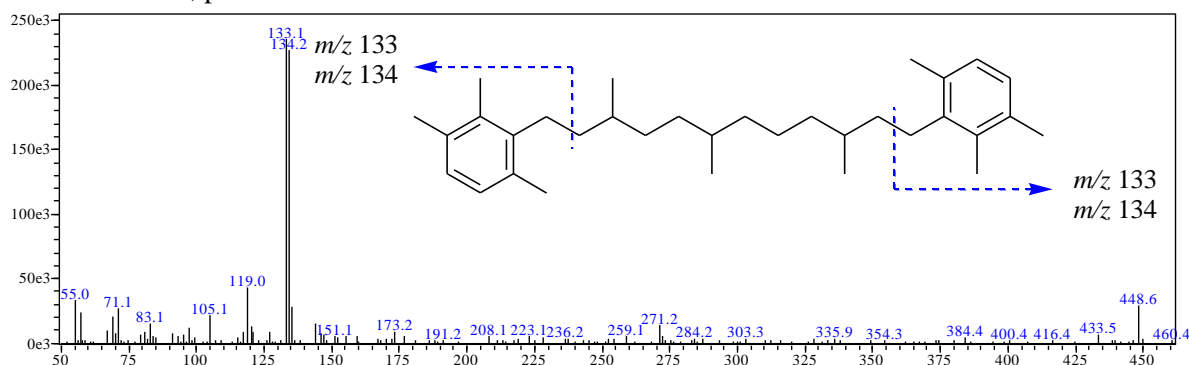
Espectro 8.74 – Espectro de massas do primeiro derivado C₃₂H₅₀ do isorenierateno (ou renierateno) detectado na fAro da amostra SEAL1



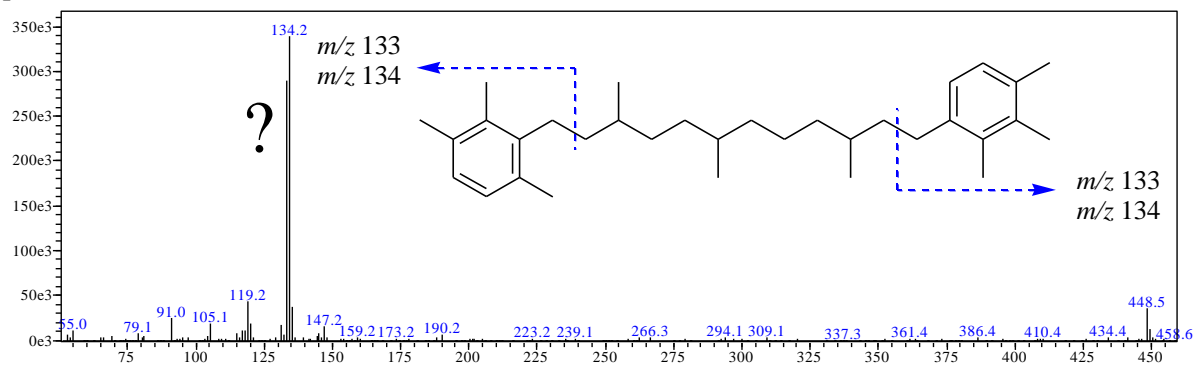
Espectro 8.75 – Espectro de massas do segundo derivado C₃₂H₅₀ do isorenierateno (ou renierateno) detectado na fAro da amostras SEAL1



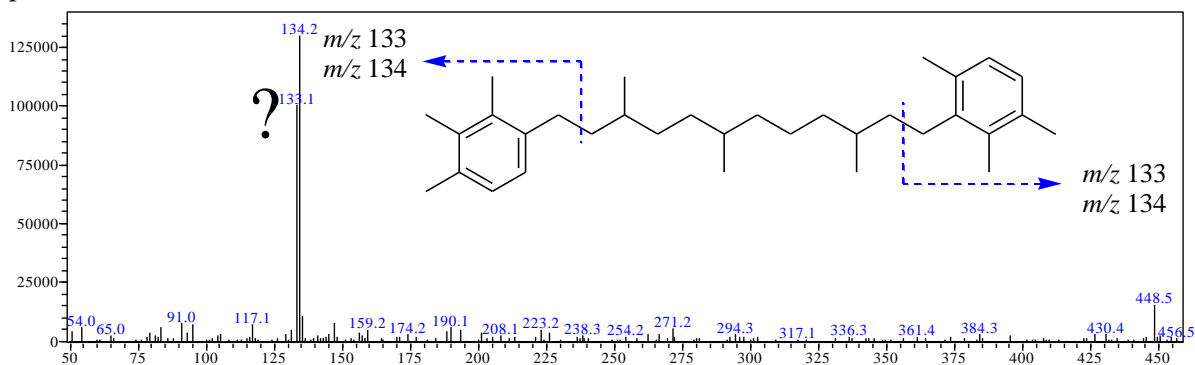
Espectro 8.76 – Espectro de massas do derivado C₃₃H₅₂ do isorenierateno **I** detectado na fAro da amostra SEAL1, possivelmente **XVIII**



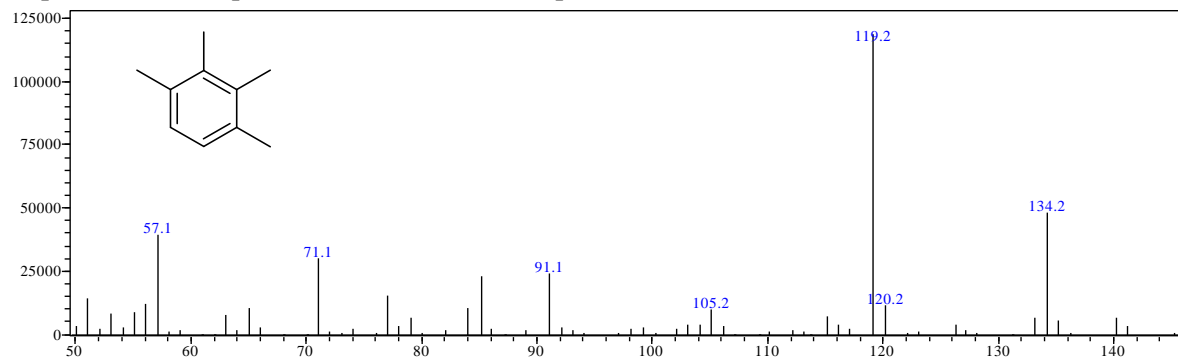
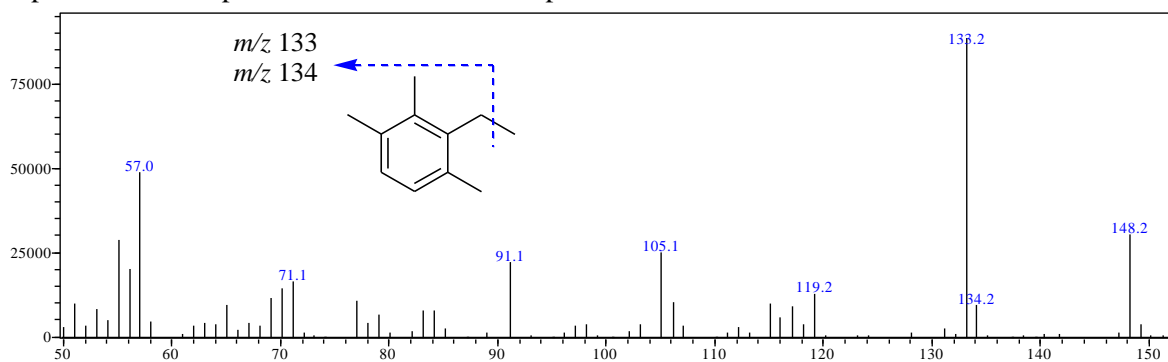
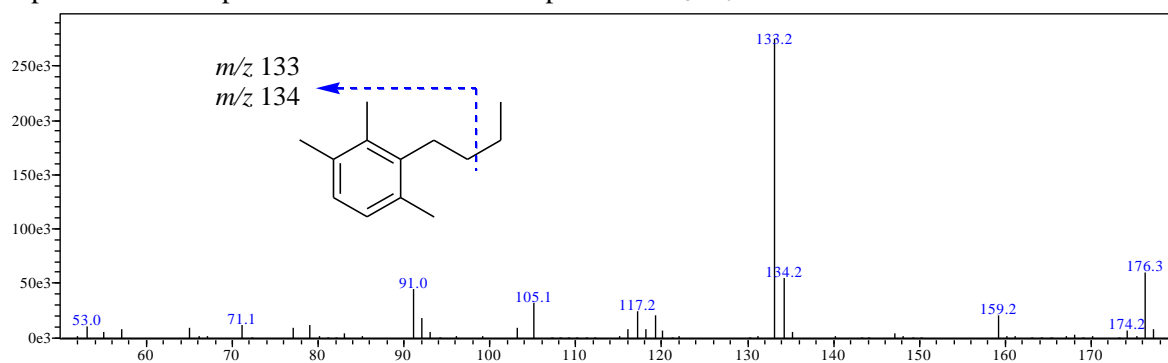
Espectro 8.77 – Espectro de massas do derivado $C_{33}H_{52}$ do isorenierateno (ou renierateno), possivelmente **XXI**

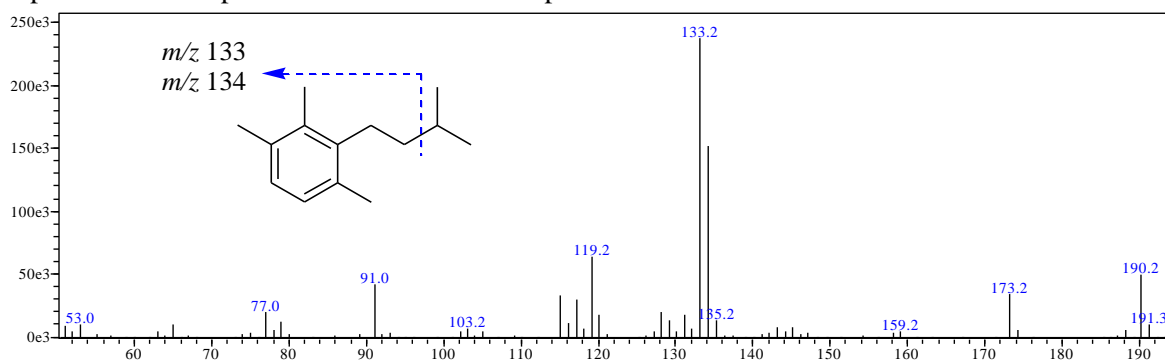
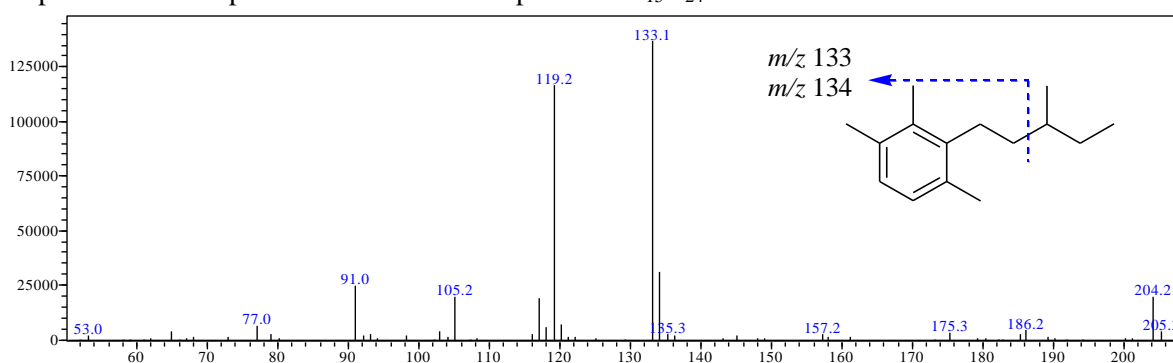
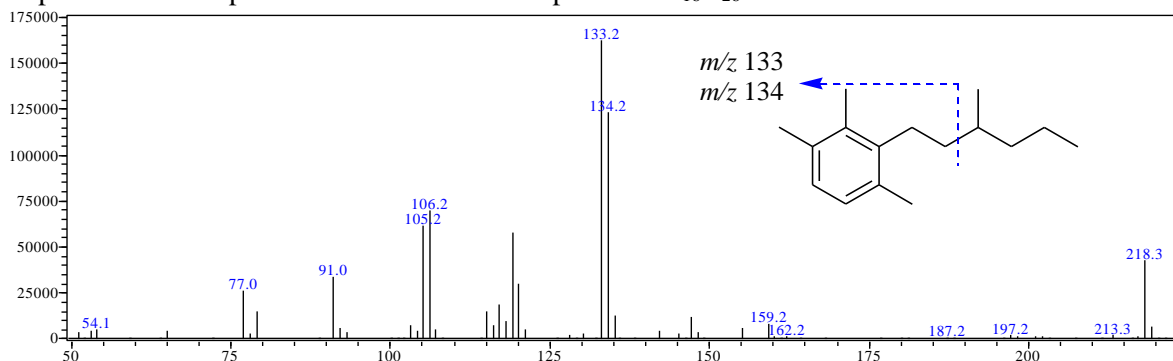
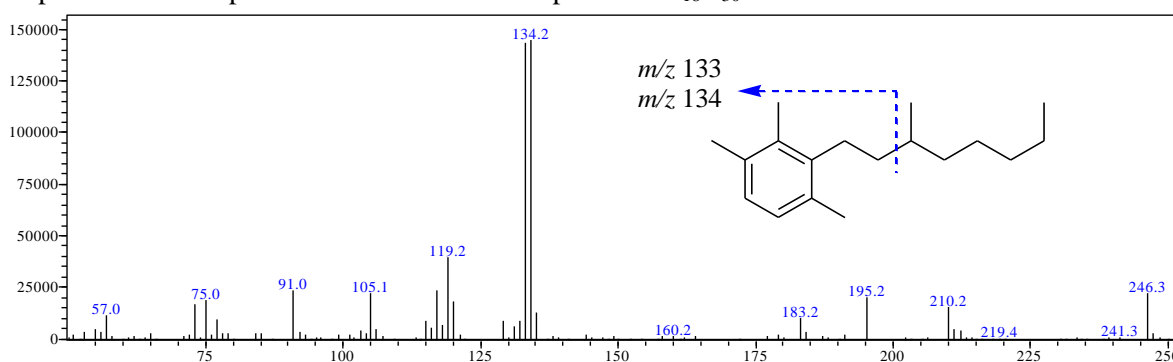


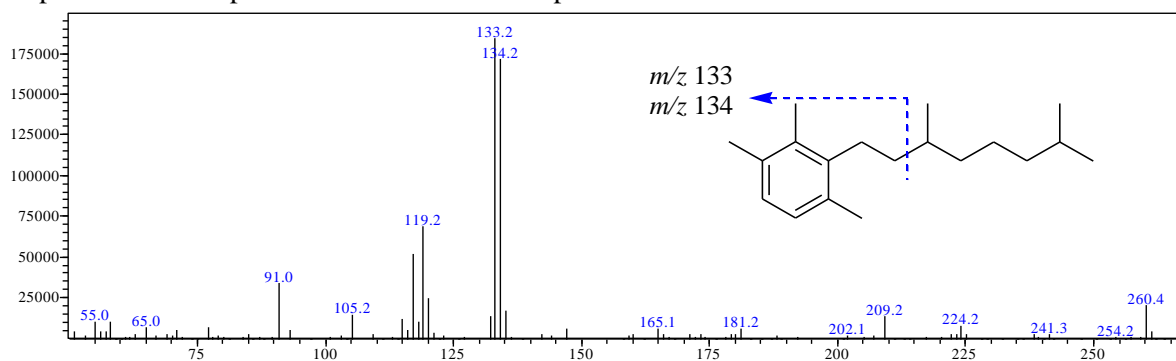
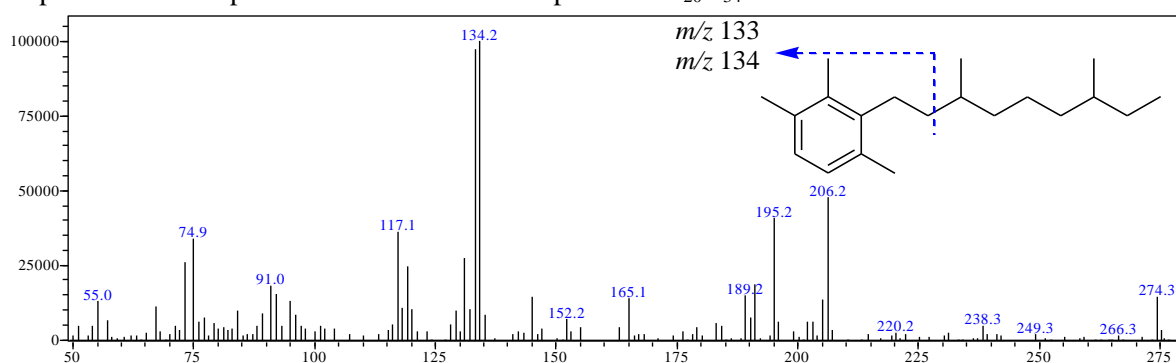
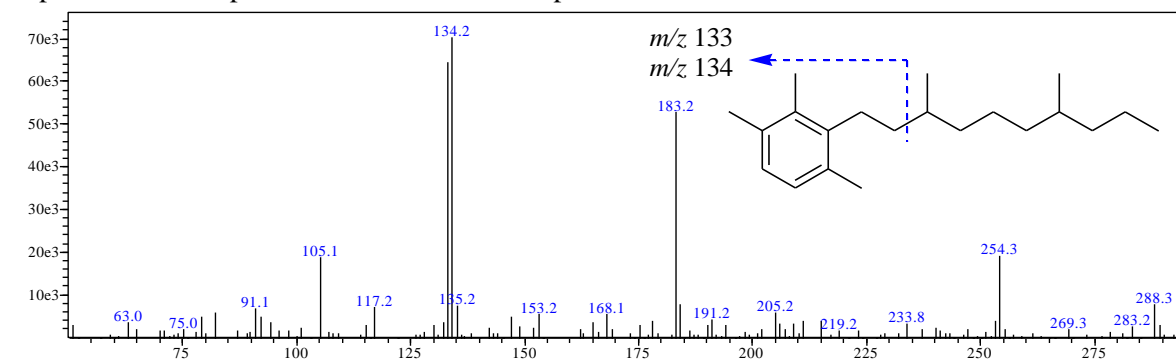
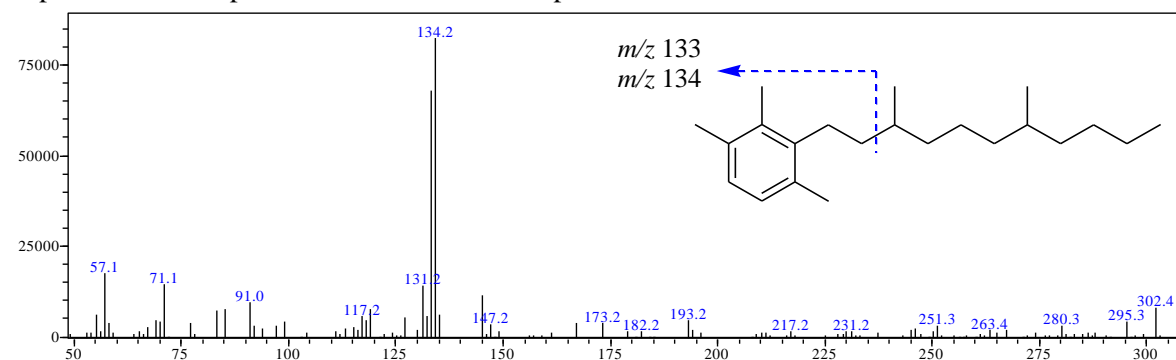
Espectro 8.78 – Espectro de massas do derivado $C_{33}H_{52}$ do isorenierateno (ou renierateno), possivelmente **XXII**

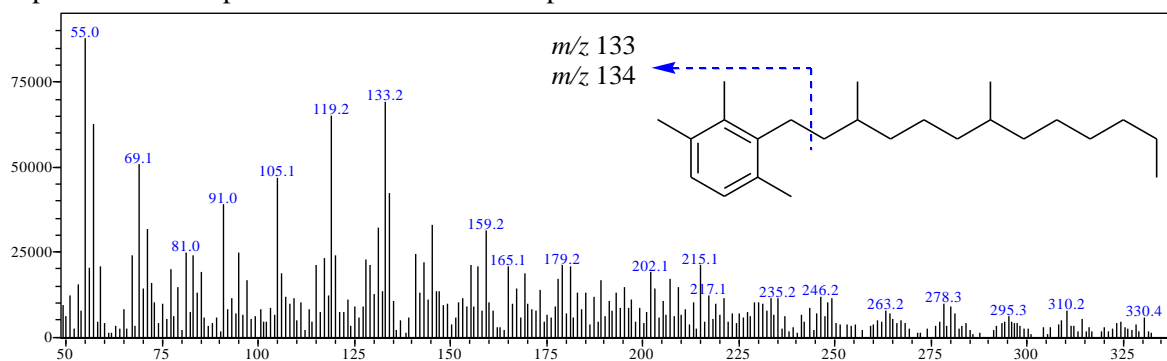
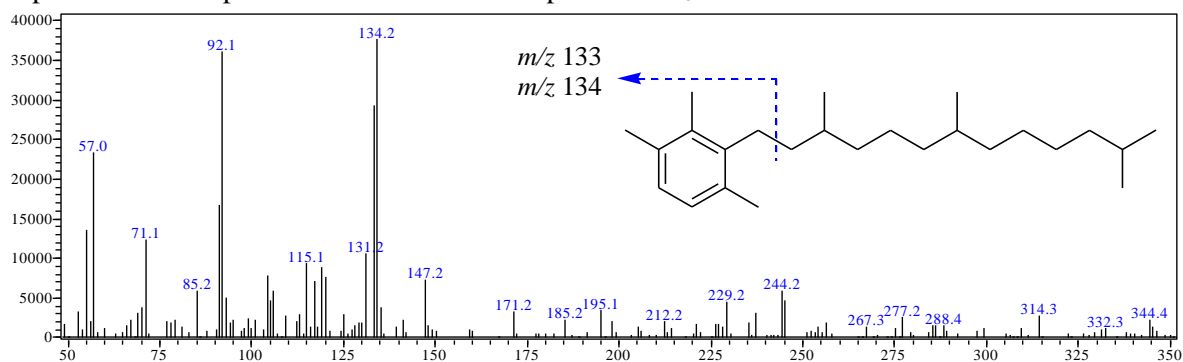
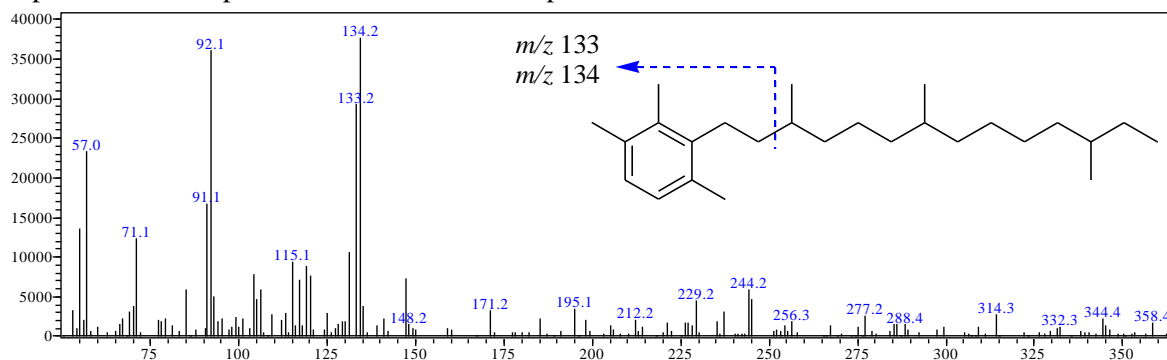
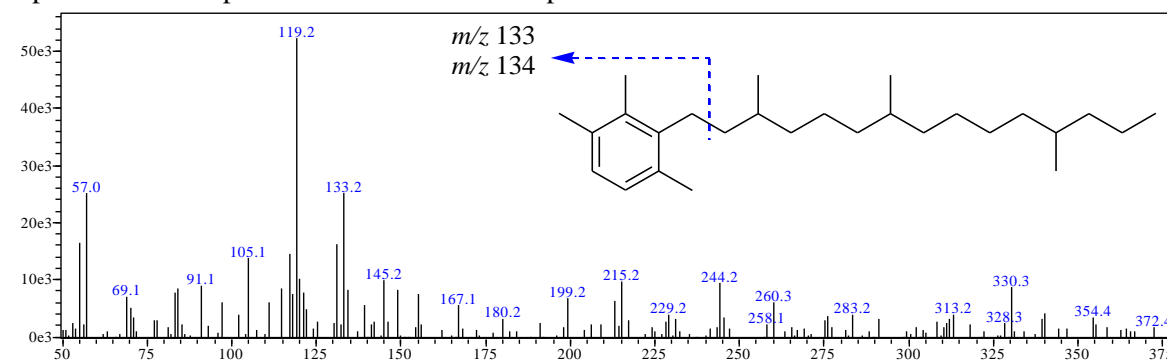


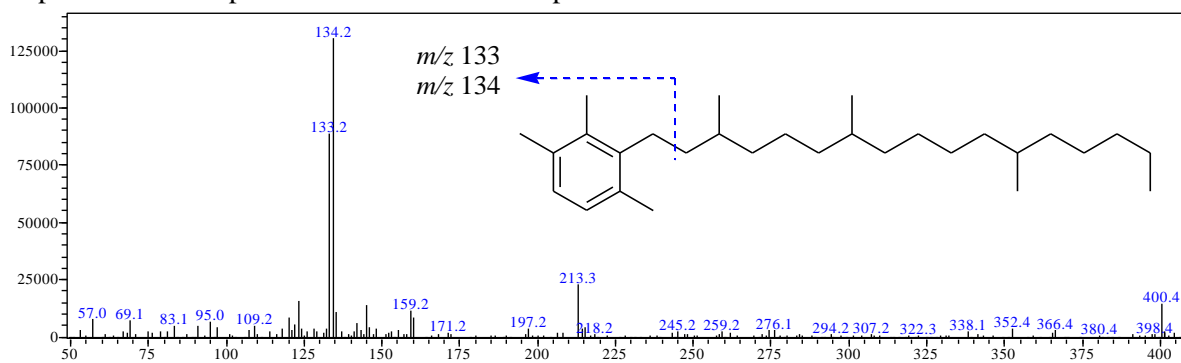
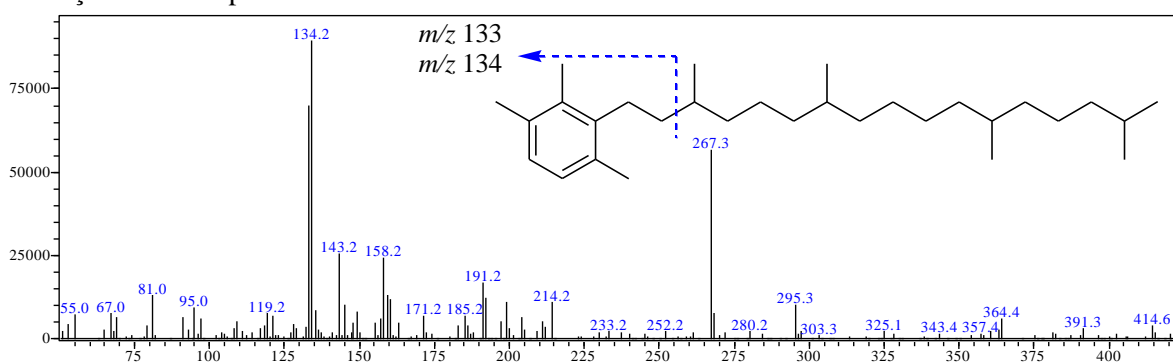
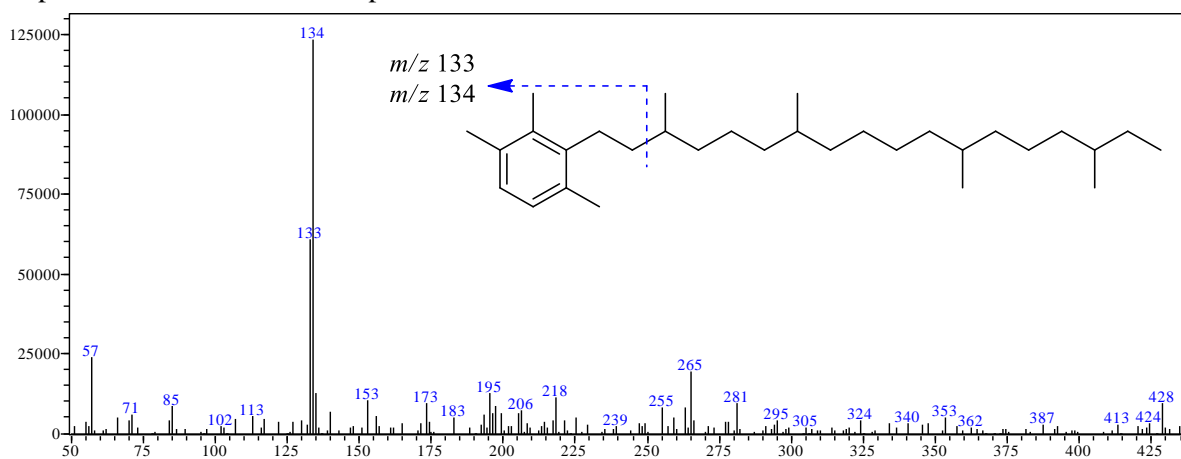
Anexo J – EM dos aril isoprenoides de cadeia curta

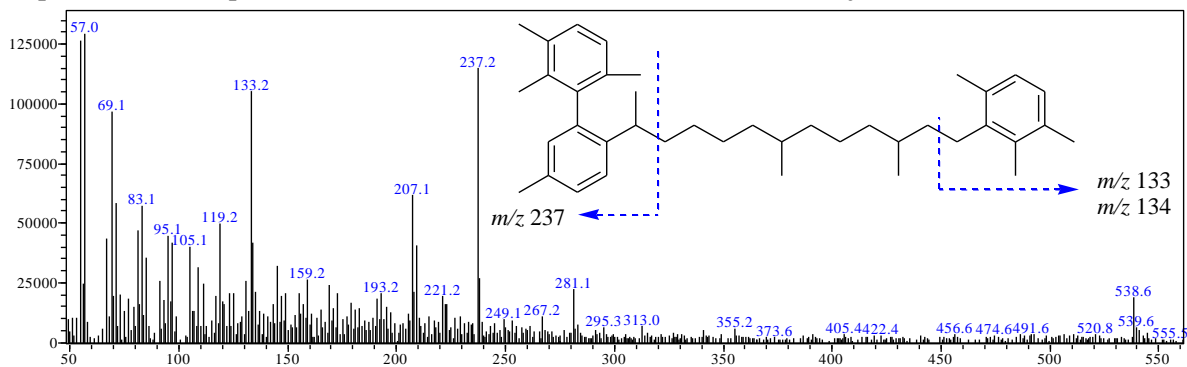
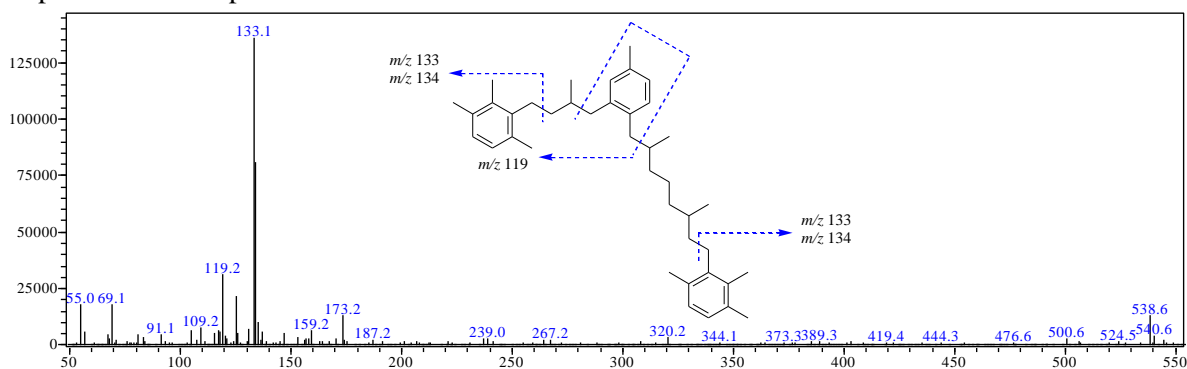
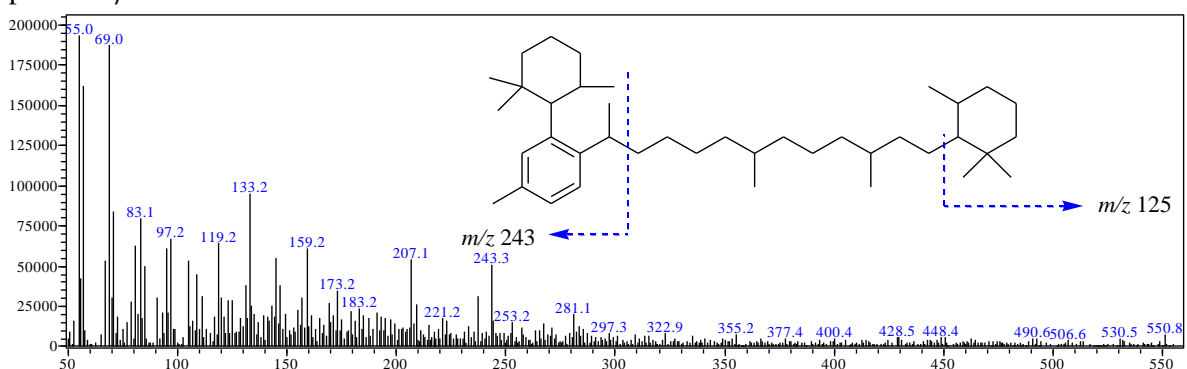
Espectro 8.79 – Espectro de massas do aril isoprenoide C₁₀H₁₄Espectro 8.80 – Espectro de massas do aril isoprenoide C₁₁H₁₆Espectro 8.81 – Espectro de massas do aril isoprenoide C₁₃H₂₀

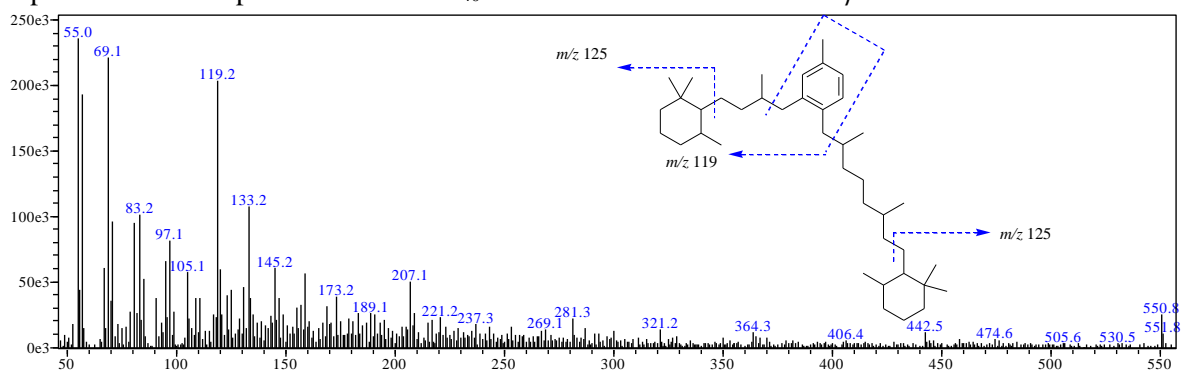
Espectro 8.82 – Espectro de massas do aril isoprenoide C₁₄H₂₂Espectro 8.83 – Espectro de massas aril isoprenoide C₁₅H₂₄Espectro 8.84 – Espectro de massas do aril isoprenoide C₁₆H₂₆Espectro 8.85 – Espectro de massas do aril isoprenoide C₁₈H₃₀

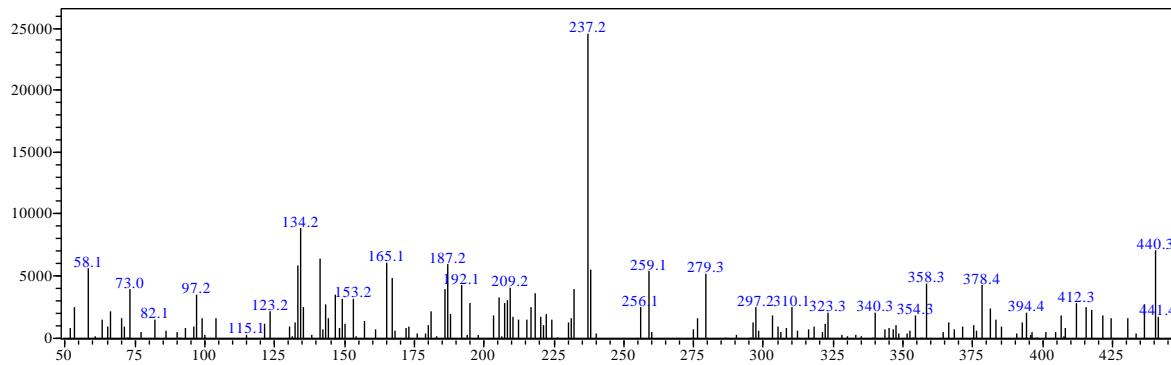
Espectro 8.86 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{19}H_{32}$ Espectro 8.87 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{20}H_{34}$ Espectro 8.88 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{21}H_{36}$ Espectro 8.89 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{22}H_{38}$ 

Espectro 8.90 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{24}H_{42}$ Espectro 8.91 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{25}H_{44}$ Espectro 8.92 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{26}H_{46}$ Espectro 8.93 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{27}H_{48}$ 

Espectro 8.94 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{29}H_{52}$ Espectro 8.95 – Espectro de massas do aril isoprenoide $C_{30}H_{54}$. O íon fragmento m/z 267 é oriundo da coeluição com composto esterano C aromático.Espectro 8.96 – EM do aril isoprenoide $C_{31}H_{56}$.

Anexo K – EM dos C₄₀ com anéis adicionaisEspectro 8.97 – Espectro de massas do derivado C₄₀H₅₈ **XXIV** com conjunto bifenilaEspectro 8.98 – Espectro de massas de C₄₀H₅₈ **XXV** com anel aromático isoladoEspectro 8.99 – Espectro de massas do derivado C₄₀H₇₀ **XXVI** com anel cicloexil-fenil adicional a partir do β -caroteno

Espectro 8.100 – Espectro de massas C₄₀ **XXVII** com anel adicional do β -caroteno anel isolado

Anexo L – EM dos C₃₃ com anéis adicionaisEspectro 8.101 – Espectro de massas (subtraído *background*) C₃₃H₄₄ **XXVIII** com anel adicional

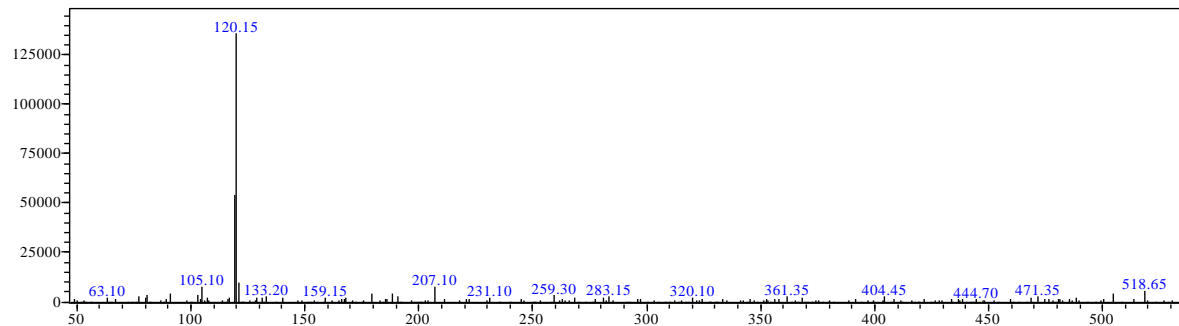
Anexo M – EM do derivado C₃₈Espectro 8.102 – Espectro de massas (*background* subtraído) do carotenoide aromático C₃₈H₆₂ **XXIX**

TABELA ESTRATIGRÁFICA INTERNACIONAL

Comissão Internacional sobre Estratigrafia (International Commission on Stratigraphy - ICS)



Epóca	Séries	Estágio	Idade Ma	GSSP
Holoceno	Superior	Tithoniano	145,5 ± 4,0	↗
		Kimmeridgiano	150,8 ± 4,0	↗
Pleistoceno	"Ioniaco"	Oxfordiano	~155,6	↗
		Calloviano	161,2 ± 4,0	↗
		Bathoniano	164,7 ± 4,0	↗
		Bejociano	167,7 ± 3,5	↗
Plioceno	Zancleano	Aaleniano	171,6 ± 3,0	↗
		Toarciano	175,6 ± 2,0	↗
		Triassiciano	183,0 ± 1,5	↗
Mioceno	Serravalliano	Plensbachtiano	189,6 ± 1,5	↗
		Hettangiano	196,5 ± 1,0	↗
		Rhaetiano	199,6 ± 0,6	↗
		Norianoo	203,6 ± 1,5	↗
		Carniano	216,5 ± 2,0	↗
		Ladiniano	~228,7	↗
Oligoceno	Rupeliano	Induiano	237,0 ± 2,0	↗
		Anisiano	~245,9	↗
Eoceno	Lutetiano	Olenekiano	~248,5	↗
		Chattiano	251,0 ± 0,4	↗
		Changhsingiano	253,8 ± 0,7	↗
		Wuchapingiano	260,4 ± 0,7	↗
Paleoceno	Selandiano	Capitaniano	265,8 ± 0,7	↗
		Wordiano	268,0 ± 0,7	↗
Superior	Coniaciano	Roadiano	270,6 ± 0,7	↗
		Kunguriano	275,6 ± 0,7	↗
		Artinskiano	284,4 ± 0,7	↗
		Sakmariano	294,6 ± 0,8	↗
		Asseliano	299,0 ± 0,8	↗
		Gzheliano	303,4 ± 0,9	↗
Inferior	Barremiano	Kasimoviano	307,2 ± 1,0	↗
		Moscoviano	311,7 ± 1,1	↗
		Bashkiran	318,1 ± 1,3	↗
Berriasiano	Valanginiano	Superior Serpukhoviano	328,3 ± 1,6	↗
		Médio Viseano	345,3 ± 2,1	↗
Quaternário	Holoceno	Inferior Tournaisiano	359,2 ± 2,5	↗
		Superior	~133,9	↗

Epóca	Séries	Estágio	Idade Ma	GSSP
Superior	Faméniano	Faméniano	359,2 ± 2,5	↗
		Frashiano	374,5 ± 2,6	↗
Médio	Eifeliano	Givelliano	385,3 ± 2,6	↗
		Eifeliano	391,8 ± 2,7	↗
Inferior	Pragianoo	Emsiano	397,5 ± 2,7	↗
		Pragianoo	407,0 ± 2,8	↗
		Lochkoviano	411,2 ± 2,8	↗
Pridoli	Ludfordiano	Lochkoviano	416,0 ± 2,8	↗
		Ludfordiano	418,7 ± 2,7	↗
Wenlock	Homeriano	Gorsitiano	421,3 ± 2,6	↗
		Homeriano	422,9 ± 2,5	↗
Llandoveryano	Teichiano	Sheinwoodiano	426,2 ± 2,4	↗
		Teichiano	428,2 ± 2,3	↗
Superior	Kattiano	Aeroniano	436,0 ± 1,9	↗
		Rhuiddianiano	439,0 ± 1,8	↗
Médio	Darrwilliano	Hirnantiano	443,7 ± 1,5	↗
		Darrwilliano	445,6 ± 1,5	↗
Inferior	Dapingiano	Sandbiano	455,8 ± 1,6	↗
		Dapingiano	460,9 ± 1,6	↗
Furongiano	Trematociano	Furongiano	468,1 ± 1,6	↗
		Trematociano	471,8 ± 1,6	↗
Séries 3	Guzhangiano	Floiano	478,6 ± 1,7	↗
		Guzhangiano	488,3 ± 1,7	↗
Séries 2	Fortuniano	Estágio 10	~492 *	↗
		Fortuniano	~496 *	↗
Terreneuviano	Palubiano	Palubiano	~489	↗
		Palubiano	~503	↗
Séries 2	Estágio 3	Drumiano	~506,5	↗
		Estágio 3	~510 *	↗
Séries 2	Estágio 2	Estágio 4	~515 *	↗
		Estágio 2	~521 *	↗
Séries 2	Estágio 2	Estágio 2	~528 *	↗
		Estágio 2	542,0 ± 1,0	↗

As subdivisões do registro geológico global são definidas formalmente pelos seus limites inferiores. Cada unidade do Fanerozóico (~542 Ma até o Presente) e a base do Ediacariano são definidas com base de estabelecimento de Seções e Pontos de Estratótipos de Limite Globais (GSSP).
 Considerando que as unidades pré-cambrianas são formalmente subdivididas por idade absoluta (idade Global Estratigráfica Padrão - GSSA). Os detalhes de cada GSSP estão no website da ICS (www.stratigraphy.org).
 Estas unidades foram revisadas com base em dados numéricos das unidades do Fanerozóico. Alguns estágios dentro do Cambriano serão formalmente nomeados em consenso internacional sobre os seus limites GSSP. A maioria dos limites de sub-série (por exemplo, Aptiano Médio e Superior) não são formalmente definidos. As cores estão de acordo com a Comissão para o Mapa Geológico do Mundo (www.cgmw.org). As idades numéricas indicadas são de "A Geologic Time Scale 2004", de F. M. Gradstein, J. G. Ogg, A. G. Smith, et al. (2004: Cambridge University Press) e "The Concise Geologic Time Scale" de J. G. Ogg, G. Ogg e F. M. Gradstein. (2008).

Maio 2011

Copyright © 2010 International Commission on Stratigraphy
 Esta tabela foi redigida por Gabi Ogg.
 Tradução de Aletheia E. M. Sallun (IGS/IMA-SP).
 As unidades de idade do Cambriano com * são informais, e aguardam ratificação de suas definições pela IUGS.