

126. R.N. Pease e C.C. Youg, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 390 (1924)
127. A.M. Alvarado, J. Amer. Che. Soc., **50**, 790 (1928).
128. K. Kearby e S. Swann, Ind. Eng. Chem., **32**, 1607 (1940)
129. Y. Soma, T. Onishi e K. Tamaru, J. Chem. Soc.: Faraday Trans., **65**, 2215 (1969)
130. G.V. Isagulyants, A.A. Balandin, E.I. Popov e Yu.I. Derbentsev, **38**, 20 (1964).
131. G.V. Isagulyants e A.A. Balandin, "Radioisotopes in the physical sciences and industry", Inter Atomic Energy Agency, Vienna, p. 245, 1962.
132. H. Pines e W. O. Haag, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2847 (1961)
133. O. V. Krylov, Z. Fiz. Khim., **39**, 2656 (1965).
134. H. Knozinger, H. Röss e H. Buhl, Naturwissenschaften, **54**, 516 (1967).
135. A. Eucken e K. Heuer, Z. Physik. Chem. (Leipzig), **196**, 40, (1950).
136. Z.G. Szábo, J. Catal., **6**, 458 (1966)
137. I. Batta, S. Borcsok, F. Solymosi e Z. G. Szábo, Proc. III Inter. Cong. Catal., Amsterdam, p. 1340, 1964.
138. L. Pauling, "The nature of the chemical bond", III edição, Cornell University Press, Ithaca, 1960.
139. W. E. Garner, D. A. Dowden e J.F. Garica de 1<sup>a</sup> Banda, An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., **50B**, 35 (1954).
140. V.M. Frolov, O. V. Krylov e S. Z. Roginskii, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., III, 623 (1956).
141. G.M. Schwab e E. Schwab, Angallidis, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1806 (1949).
142. A. A. Balandin, Adv. Catal., **10**, 96 (1958).
143. A. M. Rubinstien e S. G. Kurikov, Izv. Akad. Nauk. SSSR. OKHN., 587 (1956).
144. A. H. Keough, U. S. Patent, 3, 244,766 (1966); Chem. Abstr., **64**, 19409h (1966)
145. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler e P. B. Weisz, Chemtech., **6**, 86 (1976).
146. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C.H. Lechthaler e P. B. Weisz, trabalho apresentado durante 174<sup>o</sup> Reunião Nacional do Amer. Chem. Soc., Chicago, Illinois, em agosto.
147. E. G. Deruone, P. Dejaifve, J. B. Nagy, J.H.C-Van Hoof, B.P. Speckman, C. Naccache e J.C. Vedrine, J. Catal., **53**, 40 (1978).
148. C.D. Chang e A. J. Silvestri, J. Catal., **47**, 249 (1977).
149. J. C. Vedrine, P. Dejaifve, C. Naccache e E. G. Deruone, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, Japan, trabalho - A 51, 1980.
150. E.G. Deruone, J. B. Nagy, J.P. Gilson e Z. Gabelcia, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, trabalho - C 11, 1980.
151. N. Y. Chen e W. J. Reagen, J. Catal., **59**, 123 (1979).
152. Y. Ono, T. Mori e K. Teli, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, Japan, trabalho - C 12, 1980.
153. G. A. Olah, G. Klopman e R. H. Schlosberg, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 3261 (1969)
154. G. A. Olah, J. R. DeMember e J. Shen, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 4952 (1973).
155. S. S. Jewur e J. B. Moffat, J. Catal., **57**, 167 (1979)
156. V. J. Frilette, P. B. Weisz e R. L. Golden, J. Catal., **1**, 301 (1962)
157. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., **40**, 555 (1944).
158. P. B. Weisz, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, Japan, palestra convidada, trabalho - p. 1, 1980.
159. L. Riekert, Adv. Catal., vol. 21, 1970.
160. N. Y. Chen e W. E. Garwood, J. Catal., **52**, 453 (1978).
161. N. Y. Chen, J. Mazziuk, A. B. Schwartz e P. B. Weisz, Oil and Gas J., **66(47)**, 154 (1968).
162. H. R. Ireland, C. Redini, A. S. Raff e L. Fava, Hydrocarbon Proc., **58(5)**, 119 (1979).
163. N. Y. Chen., R. L. Gorrington, H. R. Ireland e T. R. Stein, Oil and Gas J., **75(23)**, 165 (1977).
164. W. O. Haag e F. G. Dwyer, trabalho apresentado durante Reunião Anual do Amer. Inst. Chem. Eng., Boston, 1979.
165. C. Morgan, J. P. Warner e S. Yurchak, Preprint, Divisão do petróleo do Amer. Che. Soc., Houston, 23 de março, p. 59, 1980.
166. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson e W. M. Meier, Nature, **272**, 437 (1978).
167. W. J. Mortier, "Compilation of extra framework sites in zeolites", p. 53, Butterworth Scientific Limited, Surrey, England, 1982.
168. J. J. Carberry, "Chemical and catalytic reaction engineering", p. 457, McGraw-Hill, 1976.
169. L. Riekert, J. Amer. Inst. Chem. Eng., **17**, 446 1971.
170. N. Y. Chen e P. B. Weisz, Eng. Prog. Symp. Ser., **63(73)**, 86 (1967).
171. P. B. Weisz, W. O. Haag e P. G. Rodewald, Science, **206**, 57 (1979).
172. R.L. Gorrington, J. Catal., **31**, 13 (1973).
173. M. L. Santos e P. H. A. Coutinho, Boletim Técnico da Petrobrás, **23** (2), 129 (1980).
174. Chem. & Eng. News, 1<sup>o</sup> de março p. 28 e 29 de março p. 28, 1982.

## ARTIGO

### HIDROCARBONETOS SATURADOS COMO INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES

Francisco R. de Aquino Neto

*Instituto de Química*

*Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Recebido em 22/06/1983

#### 1 - INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos saturados constituem, sem sombra de dúvida, a classe de compostos orgânicos mais empregada como *indicador geoquímico molecular*\*

Sua diversidade e reatividade, permite correlacionar certos aspectos de seu comportamento na geosfera, com

\* Este termo subentende que certas moléculas ou seus conjuntos, podem fornecer informações sobre processos geoquímicos em ação nos sedimentos com matéria orgânica.

processos dinâmicos associados à formação e evolução de sedimentos com matéria orgânica.

De acordo com as informações obtidas, os indicadores podem ser classificados em cinco tipos distintos:

- Indicadores de paleoecologia
- Indicadores de maturação
- Indicadores de identidade (correlação óleo/óleo e óleo/rocha-geradora).
- Indicadores de migração
- Indicadores de biodegradação

O uso desses indicadores auxilia, entre outras coisas, a prospecção de petróleo. A figura 1 apresenta alguns fenômenos associados a formação de uma acumulação de petróleo. Da legenda pode-se observar que apenas a rocha que contiver o tipo adequado de matéria orgânica, submetida as condições de temperatura e pressão necessária, poderá gerar óleo. Este geralmente é expulso da rocha-geradora, migrando até encontrar uma barreira que lhe impeça a passagem. Neste local, o óleo continuamente liberado da rocha-geradora acumula-se, formando o petróleo. Os resultados obtidos pela análise geoquímica do poço I, entre outros, permitiram sugerir o melhor local para perfuração do próximo poço. Neste caso, uma perfuração bem sucedida (II) (Figura 1).

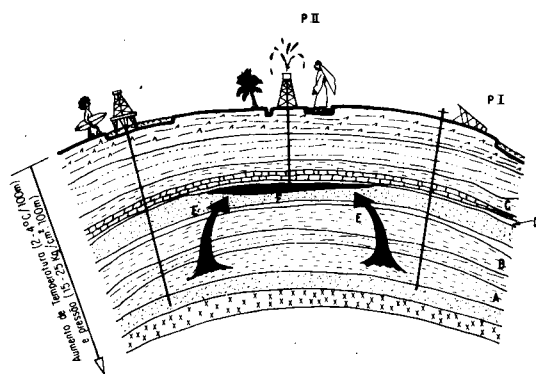


Figura 1

Fig. 1 – Formação de petróleo. A. Rocha-geradora; sedimento com matéria orgânica adequada e em condições de temperatura e pressão necessárias à formação de hidrocarbonetos. B. Sedimento com matéria orgânica de constituição desfavorável a formação de óleo. C. Sedimento com matéria orgânica adequada a formação de óleo, mas cujas condições de T e P são insuficientes para promover as reações necessárias. D. Sedimento impermeável. E. Processo de transporte (migração) do óleo da rocha-geradora até ser barrado pelo sedimento impermeável (D). F. Acumulação de óleo (petróleo).

A seguir serão abordados os princípios empregados na utilização dos indicadores em geoquímica. Para uma visão mais ampla da dimensão da geoquímica orgânica moderna, recomenda-se a excelente revisão de Cardoso & Gabardo<sup>1</sup>.

## 2 – ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS EM SEDIMENTOS

A origem dos compostos orgânicos sedimentares é atribuída aos organismos vivos existentes na época de

formação dos sedimentos. É preocupação básica do geoquímico estabelecer uma ligação precursor (biolipídeo) – produto (geolipídeo) para os compostos caracterizados em sedimentos (geolipídeos). Nos casos em que isso é possível, as diferenças entre as duas estruturas (precursor e produto) são interpretadas em função da reatividade química convencional. Assim sendo, conceitos de química orgânica clássica são adaptados a problemas geoquímicos, inferindo-se a partir desta análise, as condições físico-químicas às quais o sedimento foi, ou está sendo, submetido.

Nas condições brandas vigentes no início da deposição de um sedimento (temperatura e pressão ambiente, meio aquoso), o fator alterador das estruturas é basicamente o potencial redox. Ambientes oxigenados provocam o consumo da matéria orgânica por seres aeróbicos e ambientes redutores favorecem a anaerobiose. Este processo sendo menos eficaz, torna o ambiente anaeróbico mais propício a preservação da matéria orgânica original. Nestas condições de “preservação”, alterações estruturais podem ocorrer; as características redutoras do ambiente e a atividade microbiológica, levam a uma disfunção (redução) progressiva dos biolipídeos.

## 3 – METODOLOGIAS DE ESTUDO DA FORMAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS; O CASO DOS ESTERÓIS

Gaskell & Eglinton<sup>2</sup> analisando a composição de esteróis com a profundidade, em um sedimento recente, notaram que o colesterol predominava na superfície, sendo substituído por colestanol nas camadas inferiores (Figura 2). Assim, a reação (I) → (II) ocorre rapidamente (veja figura 2) em termos geológicos\*:

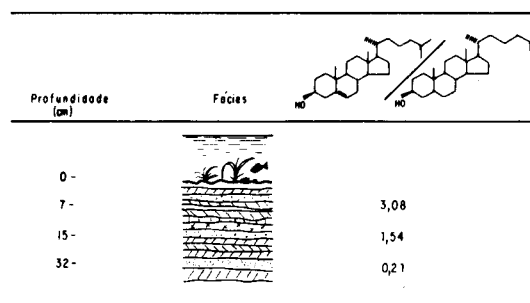


Fig. 2 – Colesterol e sua conversão a colestanol, em sedimentos recentes<sup>2</sup>.

A impossibilidade de se fazer pesquisas na escala de tempo, ou nas condições de complexidade do sistema natural, limitam o uso de sistemas naturais *per se*, para

\* Um processo “geologicamente rápido” poderia ser caracterizado por uma vida média de até alguns milhares de anos! Os sedimentos com matéria orgânica de importância tecnológica (xistos, carvões, rochas-geradoras de petróleo), de um modo geral, tem mais de 1.000.000 de anos, alguns chegando a 500.000.000 de anos.

o estudo da evolução da matéria orgânica sedimentar.

Outro método que representou e representa ainda, um papel importante no desenvolvimento dos "mecanismos" de transformação geoquímica de moléculas orgânicas, é a simulação.

No caso da transformação de esteróis, por exemplo; dois tipos de simulação foram convenientemente empregados. O acompanhamento da evolução de moléculas marcadas, introduzidas em sedimentos recentes, que permite estudar diretamente a relação precursor-produto dentro da matriz complexa do sedimento (p.ex. Edmunds, *et al.*<sup>3</sup>) e o estudo de estágios mais avançados da evolução dos sedimentos, por simulações térmicas ou termocatalíticas<sup>4, 5</sup>. A figura 3 apresenta um condensado das informações assim obtidas.

É interessante observar que exceto na formação de diasteranos, o esqueleto hidrocarbônico não é afetado. Daí denominarem-se os geolipídeos, biomarcadores, isto é, portadores do "estigma" da origem biológica.

O soterramento progressivo do sedimento, submete os geolipídeos a temperaturas e pressões cada vez mais elevadas. Além disto, a compactação do sedimento reduz seu teor de água, favorecendo o surgimento de processos catalíticos heterogêneos<sup>6</sup>. Um caso clássico de catálise heterogênea foi demonstrado em laboratório por Sieskind *et al.*<sup>7</sup>. Consiste na formação de diasteranos (VII) a partir de colesterol (I), através do efeito catalítico de argilo-minerais (Figura 3).

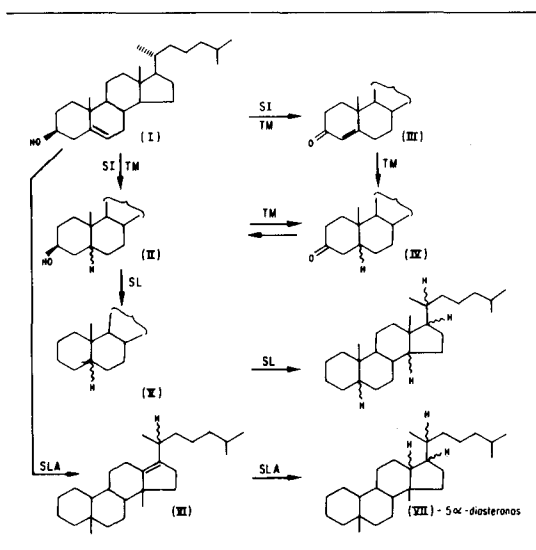


Fig. 3 - Estudo das transformações do colesterol nos estágios iniciais da diagênese. TM—transformações microbológicas. SI—Simulação por incubação de <sup>14</sup>C-colesterol no sedimento, em ambiente natural. SL—Simulação por aquecimento do sedimento em laboratório, com ou sem adição de <sup>14</sup>C-colesterol. SLA—Simulação por aquecimento em laboratório, de colesterol na presença de ácidos fortes.

Mesmo simulações empregando reações que não imitam o sistema natural podem ser úteis na interpretação da distribuição de geolipídeos. A isomerização de colestano, ergostano e sitostano a 300°C sob atmosfera de H<sub>2</sub>

e na presença de Pt/C, fornece uma mistura complexa de estereoisômeros<sup>8</sup>. A comparação de seus constituintes com esteranos de petróleo permitiu a caracterização destes<sup>9</sup> (tabela 1). As condições drásticas em que a simulação foi realizada permitem sugerir que a isomerização do esqueleto esteroidal ocorre, na natureza, quando o sedimento for submetido a temperaturas elevadas. E mais, a proporção relativa dos diferentes estereoisômeros no produto de isomerização (isomerizado) permite classificá-los quanto a sua estabilidade relativa. Esta classificação pode ser justificada pela análise dos fatores estruturais que contribuem para esta estabilidade. Em esteróides, geralmente as junções A/B trans e C/D cis são mais estáveis. A conjugação desses fatores aliada a posição da cadeia lateral, provoca uma diferenciação na estabilidade dos diferentes estereoisômeros. É interessante notar que o esqueleto 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\beta$ , onde os três fatores são desfavoráveis, não ocorre nos sedimentos ou isomerizados (tabela 1). A alteração termocatalítica dos esqueletos hidrocarbônicos dos geolipídeos ocorre, principalmente, pela geração de estruturas mais estáveis e epimerização de centros quirais (Tabelas 1 e 2).

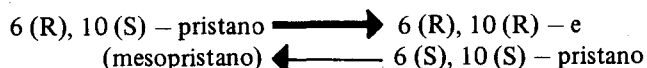
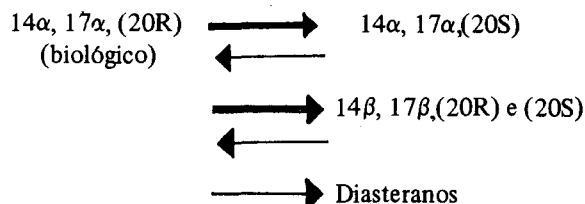
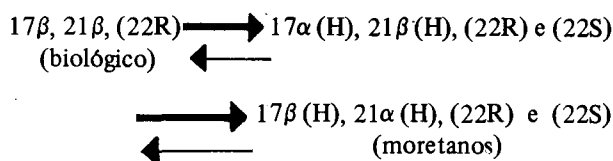
Tabela 1 Estabilidade relativa de colestanos<sup>1</sup>.

| Centros quirais dos colestânides               |    | Colestano com esqueleto biológico                                     |                                       |
|--|----|---|---------------------------------------|
| N $\alpha$ epimerizáveis: 8, 9, 10, 13         |    | 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , 20 (R) - colestano           |                                       |
| Epimerizáveis: 5, 14, 17, 20 <sup>(2)</sup>    |    | ou  |                                       |
|  |    | 5 $\alpha$ -(H), 14 $\alpha$ -(H), 17 $\alpha$ -(H), 20-(R)-colestano |                                       |
| "Colestanos com esqueleto geológico"           |    |   |                                       |
|  |    | ORDEM DE ESTABILIDADE CRESCENTE <sup>(3)</sup>                        |                                       |
| 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\beta$ , 20 (H) | Q  | I   | 5 $\beta$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ |
|  | 1  | 1   |                                       |
|  | 2  | 3   |                                       |
|  | 3  | 2   |                                       |
|  | 3  | 3   |                                       |
| 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$         |    |   | 5 $\beta$ , 14 $\beta$ , 17 $\alpha$  |
|  | 4' | 4'  |                                       |
| 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$           |    |   | 5 $\beta$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$   |
|  | 5  | 5   |                                       |

1. Dados retirados de Seifert & Moldovan<sup>9</sup>.
2. Além dos colestanos (esteranos com 27 átomos de carbono), ocorrem nos sedimentos os ergostanos (24-metil) e sitostano 3 (24-etil) com 28 e 29 átomos de carbono, respectivamente. Estes possuem, também, o carbono 24 epimerizável.
3. Ordem de estabilidade estimada. Q - a partir de modelos moleculares e dados conformacionais. I - a partir da quantidade relativa dos diferentes isômeros em um isomerizado de colestano<sup>9</sup>.

Tabela 2.

Exemplos de conversão (e interconversão) de geolipídeos, empregadas no estabelecimento de indicadores<sup>(1)</sup>.

**Hidrocarbonetos lineares****Isoprenóides****Esteranos<sup>(3)</sup>****Hopanos**

1. Veja tabela 4 para estruturas.

2. CPI = "Carbon Preference Index"; indica a preferência por parafinas com número ímpar de carbonos em sedimentos recentes. A maturação tende a igualar a distribuição par-ímpar.

3. Veja tabela 1 para o conjunto completo de possibilidades.

Este axioma permitiu o florescimento, na década de 60 e início dos anos 70, de uma geoquímica orgânica onde se buscava geolipídeos com esqueletos estáveis, comparáveis aos biolipídeos então conhecidos. A partir de 1973 um novo enfoque foi atribuído para a geoquímica orgânica<sup>10, 11</sup>. Geolipídeos começaram a ser determinados, sem que fosse possível correlacioná-los a produtos naturais conhecidos, ou a outros geolipídeos<sup>11, 12, 13</sup>. Os papéis, então inverteram-se, com a geoquímica orgânica sugerindo estruturas para serem procuradas em organismos vivos<sup>14</sup>.

**4 – INDICADORES DE PALEOECOLOGIA**

A caracterização da paleoecologia pode ser subdividida em dois aspectos: paleobiologia e paleoambiente de deposição.

Os geolipídeos indicadores de paleobiologia seriam estruturas capazes de se correlacionarem biunivocamente a uma, ou a um número limitado de espécies de microorganismos ou vegetais. Neste caso sua presença seria indicativa da contribuição de um dado organismo ao sedimento. A falta de bioespecificidade da maioria dos geolipídeos (e dos biolipídeos associados) reduz esta aplicação a uns poucos exemplos, ainda sujeitos a revisão, à medida que evolue o conhecimento molecular sobre os seres vivos.

Como indicadores de paleoambiente de deposição, os geolipídeos deveriam incorporar particularidades que traduzissem, por exemplo, o paleoclima e o potencial redox durante a sedimentação. A tabela 3 apresenta alguns exemplos ilustrativos.

Tabela 3

Indicadores de paleoecologia<sup>1</sup>:

| Origem   | Geolipídeo   |
|--|--|
| I. Indicadores de paleobiologia <sup>2</sup>   |  |
| Botryococcus Braunii (alga)                    | Botriococano   |
| Distribuição bimodal de n-alcanos:             |  |
| Ceras de plantas superiores                    | n-alcanos $> C_{23}$   |
| Algas  | n-alcanos $< C_{22}$   |
| Vegetais superiores (VS)                       | $\frac{\text{Pristano}}{nC_{17}} > 1,0$ : VS   |
| X  |  |
| Vegetais inferiores (VI)                       | $\frac{\text{Pristano}}{nC_{17}} < 0,5$ : VI   |
| II. Indicadores de paleoambiente de deposição. |  |
| Potencial redox                                |  |
| Condições óxicas                               | $1 < \frac{\text{Pristano}}{\text{Fitano}} \left( \frac{\text{razão } P}{F} \right)$ |
| Condições Anóxicas                             | $1 > \frac{\text{Pristano}}{\text{Fitano}}$  |

1. Para estruturas veja tabela 4.

2. Estes indicadores de paleobiologia tem sido empregados para descrever grosseiramente o ambiente de deposição: contribuição de vegetais superiores, indicando ambiente deltáico ou lagunar e de vegetais inferiores indicando ambiente marinho.

**5 – INDICADORES DE MATURAÇÃO**

A maturação constitui-se num estágio avançado da alteração progressiva (por efeitos termocatalíticos) da matéria orgânica sedimentar, durante a subsidência do sedimento. Nesta fase da evolução dos sedimentos com matéria orgânica, o querogênio (matéria orgânica insolúvel) é degradado gerando hidrocarbonetos. A faixa de temperatura ótima para a formação de hidrocarbonetos é chamada "janela de óleo" (ou zona principal de formação de óleo, segundo Vassoevich *et al.*<sup>15</sup>). Um sedimento com matéria orgânica para poder gerar petróleo, deve estar, ou ter ultrapassado, esta "janela". Portanto, o grau de maturação é um dos critérios básicos para a qualificação de uma rocha-geradora (de petróleo)<sup>16</sup>.

Vários são os métodos extensivos de determinação do grau de maturação<sup>17</sup>. Alguns desses são comparados a indicadores moleculares de maturação, na Figura 4. O conceito fundamental empregado no estabelecimento destes indicadores é descrito a seguir.

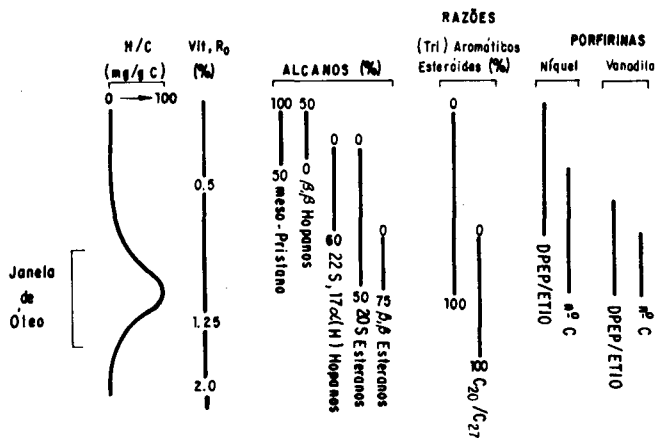


Fig. 4 Comparação entre indicadores extensivos e moleculares para caracterização do grau de maturação. H/C – Teor de hidrocarbonetos/carbono orgânico total do sedimento. VIT. R<sub>0</sub> – Refletância de vitrinita; método ótico de caracterização do grau de alteração sofrido pela matéria orgânica sedimentar.

É fato notório que a evolução dos geolipídeos ocorre no sentido de gerar estruturas progressivamente mais estáveis (vide supra e tabela 1 e 2). De posse de estruturas geológicas bem conhecidas, é possível estabelecer as condições geológicas vigentes e sua influência na composição das diferentes classes de geolipídeos. Uma vez estabelecida a correlação, condição geológica x composição de geolipídeos, pode-se analisar esta composição em estruturas geológicas novas, inferindo-se as condições geológicas vigentes. Por exemplo, uma rocha geradora potencial que apresenta um teor elevado de  $\beta$ ,  $\beta$ -hopanos é claramente imatura e não poderia ter gerado óleo. Inversamente, a ausência de  $\beta$ ,  $\beta$ -hopanos e a presença de  $\alpha$ ,  $\beta$ -hopanos indica um certo grau de maturidade. Pela figura 4 vemos que os hopanos perdem sua utilidade como indicadores, bem antes de atingida a “janela de óleo”. Por isso são mais empregados como indicadores de imaturidade.

Já a epimerização de esteranos ocorre sob condições mais drásticas, servindo para estimar condições de início da “janela de óleo”.

## 6 – INDICADORES DE IDENTIDADE: CORRELAÇÕES ÓLEO/ÓLEO E ÓLEO/ROCHA-GERADORA

A diversidade de estruturas identificadas (tabela 4) permite supor que sedimentos orgânicos diferentes, possam apresentar composição diversas para, ao menos, um desses grupos de estruturas. Esta pressuposição é empregada em correlação entre diferentes amostras de óleos de uma mesma bacia sedimentar, ou comparando-se a constituição de óleos com a matéria orgânica de rochas-geradoras potenciais.

A correlação óleo/óleo permite estabelecer um paralelo entre óleos, implicando em uma rocha-geradora comum ou mesmo na própria identidade das diferentes amostras correlacionadas, denotando uma mesma acumulação de óleo<sup>16</sup>.

Tabela 4

Algumas classes de hidrocarbonetos saturados determinados em folhelhos betuminosos (“xistos”) e petróleos, e empregados como indicadores geoquímicos moleculares.

| Lineares e ramificados  | Triterpanos tetracíclicos  |
|---|--|
| <p>(1) C<sub>11</sub>-C<sub>40</sub> n - ; iso - (A<sup>n</sup>) ; anteiso - (A<sup>n</sup>)<br/>           C<sub>30</sub> R = linear</p> <p>Isoprenóides</p> <p>(2) C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, nPr, nBu<br/>           C<sub>19</sub>-C<sub>25</sub> R = CH<sub>3</sub> (Pristano)<br/>           R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (Fitesa)<br/>           R = nPr, nBu, nPent.</p> <p>(3) C<sub>25</sub> e C<sub>30</sub> n = 4; 5<br/>           C<sub>30</sub> e C<sub>40</sub> n = 2 (esqualano); n=3</p> <p>(4) C<sub>40</sub><br/>           C<sub>40</sub></p>   | <p>C<sub>24</sub>-C<sub>27</sub></p> <p>Triterpanos tricíclicos (ex-diterpanos estereoides) C<sub>18</sub>-C<sub>45</sub></p> <p>Gomocerano C<sub>30</sub></p> <p>A-nor-esteranos C<sub>26</sub></p> |
| Batracocano   | Estruturas Propostas   |
| <p>C<sub>34</sub></p> <p>Esteranos e 4-metilsteranos rearranjados</p> <p>C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> e C<sub>28</sub>-C<sub>30</sub> "Disteranos"<br/>           13<math>\beta</math>, 17<math>\alpha</math> (20R ou S)<br/>           13<math>\alpha</math>, 17<math>\beta</math> (20R ou S)</p> <p>Esteranos e 4-metilsteranos</p> <p>C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> e C<sub>28</sub>-C<sub>30</sub><br/>           5<math>\alpha</math>, 14<math>\alpha</math>, 17<math>\alpha</math><br/>           5<math>\alpha</math>, 14<math>\beta</math>, 17<math>\beta</math><br/>           5<math>\beta</math>, 14<math>\beta</math>, 17<math>\beta</math><br/>           5<math>\alpha</math>, 14<math>\alpha</math>, 17<math>\alpha</math></p> <p>Hopanos e 3-metilhopanos</p> <p>C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>-C<sub>30</sub> e C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>-C<sub>34</sub></p> | <p>Diterpanos bicíclicos</p> <p>R = H, CH<sub>3</sub></p> <p>"Diterpanos" tricíclicos</p> <p>Fichtelito</p> <p>R = C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub></p>   |

- Número de átomos de carbono. Nos policíclicos, a variação do número de carbonos ocorre na cadeia lateral.
- Unidade isoprenônica. Um isoprenóide pode ser representado como uma seqüência de unidades isoprenóides encadeadas cabeça (A) – cauda (B): (A) (B)
- Molécula constituída de duas porções isoprenóides cabeça-cauda, unidas cauda-cauda.
- Molécula constituída de duas porções isoprenóides cabeça-cauda, unidas cabeça-cabeça.

A correlação óleo/rochas-geradoras potenciais, serve para identificar a rocha-geradora que efetivamente produziu uma dada acumulação de óleo. O conhecimento geológico adequado, aliado a identificação precisa de uma geradora, permite qualificar outras possíveis ocorrências de óleo na mesma bacia.

## 7 – INDICADORES DE MIGRAÇÃO

A migração de óleo da rocha-geradora para o local de armazenagem é um mecanismo consagrado, ao qual se atribue a formação da maioria dos horizontes petrolíferos. O estudo de indicadores geoquímicos de migração e o conhecimento geológico da bacia, permitem o estabelecimento das vias de migração. Por meio destas pode-se rastrear o percurso do óleo, chegando-se a sua geradora.

Outra aplicação prática resulta da caracterização da rota de migração, após a correlação óleo/rocha-geradora.

A partir desse conhecimento, possíveis bifurcações na rota poderiam ser previstas geologicamente, conduzindo a proposição de novas acumulações na bacia.

A tabela 5 reúne alguns parâmetros moleculares, aos quais atribue-se a propriedade de indicar a existência de migração, associada a formação de uma acumulação de óleo. Um nomograma de caracterização simultânea de maturação e migração, foi proposto recentemente por Seifert & Moldowan<sup>18</sup>.

Tabela 5

Alguns parâmetros moleculares de migração:

#### Esteranos

$$\frac{5\beta, 14\alpha, 17\alpha (20R) - C_{29} + 5\alpha, 14\beta, 17\beta (20R) - C_{29}}{5\alpha, 14\alpha, 17\alpha (20R) - C_{29}}$$

$$\frac{13\beta, 17\alpha (20S) - (C_{27} + C_{28} + C_{29}) \text{ (diasteranos)}}{5\alpha, 14\alpha, 17\alpha (20R) - (C_{27} + C_{28} + C_{29})}$$

#### Hopanos

$$\frac{17\alpha \text{ H-hopanos } C_{29} - C_{33}}{\text{Total hopanos}} \cdot 100$$

$$\frac{17\alpha \text{ (H)} - 22, 29, 30 - \text{triorhopano}}{18\alpha \text{ (H)} - 22, 29, 30 - \text{triorhopano II}}$$

\* Para constituir-se um indicador de migração ideal, seria necessário que as substâncias que o compõem tivessem as seguintes propriedades:

- Aparecer em proporções definidas na rocha-geradora, independentemente da natureza desta.
- Possuir fatores estruturais que favoreçam sua discriminação durante a migração.

Apenas a relação entre os esteranos possui estas propriedades. As demais, sendo dependentes da rocha geradora, são aplicáveis quando esta já é conhecida.

Esses parâmetros são sensíveis a maturação. Sua aplicação, depende do conhecimento do estágio de evolução dos diferentes óleos correlacionados.

Algumas propriedades que poderiam diferenciar a capacidade de migração de certas moléculas são:

- Solubilidade nos fluídos do sedimento.
- Interação com a matéria orgânica e inorgânica do sedimento original bem como daqueles presentes ao longo do percurso de migração.
- Tipo de migração, isto é, migração orgânica anterior, concomitante, ou posterior às fases de expulsão de água dos sedimentos<sup>19</sup>.

Os dados escassos disponíveis ainda não permitem a formulação de uma base teórica para este fenômeno. Apenas algumas possibilidades podem ser sugeridas com base em resultados de laboratório<sup>18</sup>.

## 8 - INDICADORES DE BIODEGRADAÇÃO

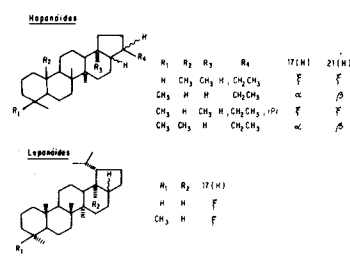
As dificuldades crescentes de localização de óleos leves, tem levado as companhias petrolíferas a procurar

viabilizar a pesquisa e recuperação de óleo alterados. A forma de alteração reconhecida como a mais generalizada, é a biodegradação. Essa alteração, ocorre, geralmente, pela introdução de bactérias e oxigênio na rocha reservatório, através das águas subterrâneas. As bactérias atacam a matéria orgânica consumindo preferencialmente estruturas compatíveis com seus metabolismos. A ordem de preferência comumente encontrada é: hidrocarbonetos lineares, ramificados, isoprenóides, e cicloalcanos.

Tem-se associado a processos biodegradativos, a geração de cicloalcanos (especialmente triterpanos) com esqueletos modificados em relação a estruturas comuns aos seres vivos (Tabela 6): triterpanos desmetilados ou com anel seccionado são os mais representativos. Mas, não há evidências que impeçam que estes esqueletos sejam produzidos diretamente por organismos vivos. Nesse caso seu aparecimento nos sedimentos seria devido ao consumo das estruturas "usuais" pelas bactérias, o resíduo ficando mais concentrado em estruturas "anormais" menos suscetíveis ao ataque microbiológico<sup>20</sup>.

Tabela 6

Triterpanos com esqueletos modificados geralmente associados à biodegradação de óleos<sup>22, 25</sup> (Vide texto).



Obs.: Os terpanos tetracíclicos apresentados na tabela 4 poderiam ser derivados de hopanóides por abertura do ciclo E e degradação.

Muitos outros compostos foram encontrados mas cujas estrutura foram apenas sugeridas<sup>23</sup>.

Diferenças marcantes na composição de organismos em diferentes nichos ecológicos, também poderiam contribuir para a ocorrência de quantidades exageradas de estruturas peculiares. Casos de compostos "anormais", que ocorrem em quantidade excepcional em certas facies sedimentares, tem sido relatados<sup>21, 22, 23</sup>.

De qualquer modo, certas distribuições de estruturas "anormais" podem ser associadas a existência de biodegradação<sup>9, 24, 25</sup>. Uma vez constatada sua ocorrência em uma bacia, através da análise regional de indicadores moleculares, é possível determinar o local de penetração dos microorganismos. Esta análise poderia conduzir a prospecção para regiões da bacia menos afetadas pela biodegradação e, conseqüentemente, mais rica em hidrocarbonetos.

## 9 - CONCLUSÕES

A presente revisão mostra a versatilidade do uso de indicadores geoquímicos moleculares na prospecção de petróleo. Embora a evolução do conhecimento molecu-

lar de amostras geológicas tenha sido grande, necessita-se urgentemente de informações quanto a natureza dos seus precursores moleculares e dos organismos a eles associados (paleoquimiotaxonomia). Há, também, uma necessidade reprimida de se conhecer a estabilidade relativa de geolipídeos relacionados quimicamente, com o objetivo de melhor compreender seu interrelacionamento em função das condições de deposição e alteração dos sedimentos. Esses elementos são necessários para que a geoquímica orgânica aplicada não seja cerceada em seu desenvolvimento.

#### Referências Bibliográficas

- 1.- J. N. Cardoso e I. T. Gabardo, *Química Nova* 4 72 (1981).
- 2.- S. J. Gaskell e G. Eglinton, *Advan. Org. Geochem. 6th. Proc. Int. Meet.*, 1973. p. 963-976 (1974).
- 3.- K. L. H. Edmunds, S. C. Brassel, G. Eglinton, *Advan. Org. Geochem., Proceed. Int. Meet.*, 9 th, 1979. p. 427-434 (1979)
- 4.- M. M. Rhead, G. Eglinton, G. H. Draffan, *Chem. Geol.* 8: 277-297 (1971).
- 5.- I. Rubinstein, O. Sieskind, P. Albrecht, *J. Chem. Soc. Perkin I*; 1833 (1975).
- 6.- J. Espitalié, M. Madec, B. Tissot, *Amer. Assoc. Petrol. Geol., Bull* 64; 59 (1980).
7. O. Sieskind, G. Joly, P. Albrecht, *Geochim. Cosmochim. Acta* 43; 1675 (1979)
8. A. A. Petrov, S. D. Pustil' Nikova, N. N. Abriutina, A. R. Kagramonova, *Neftekhimiia* 16, 411 (1976).
9. W. K. Seifert & J. M. Moldowan, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43, 111 (1979).
10. G. Eglinton, *Pure Appl. Chem.* 34, 611 (1973).
11. G. Ourisson, P. Albrecht, M. Rohmer, *Pure Appl. Chem.* 51, 709 (1979) e referências citadas.
12. B. Chappe, W. Michaelis, P. Albrecht, G. Ourisson, *Naturwissenschaften* 66, 522 (1979).
13. F. R. Aquino Neto, A. Restle, J. Connan, P. Albrecht & G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.* 23, 2027 (1982).
14. G. Ourisson, P. Albrecht, M. Rohmer, *Trends in Biochem. Sci.*, 7, 236 (1982).
15. N. B. Vassoevich, A. M. Akramkhodzhaev, A. A. Geodekyan, *Advan. Org. Geochem., 6th, Proceedings Int. Meet.*, 1973. p. 309-314 (1973).
16. W. K. Seifert, J. M. Moldowan, R. W. Jones, 10th World Pet. Congr., Paper SP8, Bucharest, Romania, Sept. 1979. *Proceedings*. p. 425-440 (1979).
17. Y. Heroux, A. Chagnon, R. Bertrand, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 63, 2128 (1979).
18. W. K. Seifert & J. M. Moldowan, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 783 (1981).
19. E. A. Perry, Jr., J. Hower, *Amer. Assoc. Petrol. Geol., Bull.* 56, 2013 (1972).
20. J. Connan, A. Restlé, P. Albrecht, *Advan. Org. Geochem., 9th, Proceedings Int. Meet.*, p. 1-17 (1979).
21. M. Bjoroy & J. Rullkotter, *Chem. Geol.* 30, 32 (1980) e referências citadas.

22. J. Rullkotter, D. Leythaeuser, D. Wendisch, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2501 (1982) e referências citadas.
23. C. M. Ekweozor, J. I. Okogum, D. E. U. Ekong, J. R. Maxwell, *J. Geochem. Explor.* 15, 653 (1981).
24. W. E. Reed, *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 237 (1977).
25. J. Rullkotter & D. Wendisch, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1543 (1982).

#### ASSUNTOS GERAIS

#### A QUÍMICA NO BRASIL VISTA ATRAVÉS DA SBPC: 1968 A 1982

Romeu C. Rocha Filho e Sonia R. Biaggio

*Departamento de Química,  
Universidade Federal de São Carlos  
Cx. Postal 676, 13560 - São Carlos, SP*

Recebido em 07/07/1983

#### I - INTRODUÇÃO

A história do desenvolvimento da Química no Brasil tem sido analisada principalmente quanto à implantação de diferentes grupos de pesquisas no país e aos responsáveis por tal<sup>1, 2</sup>. No entanto, análises quantitativas deste desenvolvimento são bastante raras, tais como a de Lancaster e Carvalho<sup>3</sup> sobre trabalhos brasileiros publicados no exterior no período 1973 a 1978 e a de Curtius<sup>4</sup> sobre a Química Analítica nas Reuniões Anuais da SBPC no período 1974 a 1981. Por outro lado, Braga<sup>5</sup> analisou detalhadamente a contribuição de diferentes áreas da Ciência nas 29 primeiras Reuniões Anuais da SBPC; mais recentemente, Rodrigues<sup>6</sup> fez uma análise geral sobre as 33 primeiras Reuniões Anuais da SBPC.

Neste contexto seria interessante que se procedesse as análises quantitativas detalhadas do desenvolvimento da Química no país. Para tal são possíveis, e talvez necessários, vários enfoques diferentes, sendo que um deles é a análise das comunicações publicadas nos livros de resumos das Reuniões Anuais da SBPC. Assim, neste trabalho o desenvolvimento da Química no Brasil no período 1968 a 1982 (quinze anos) é analisado através das comunicações na SBPC. Esta análise é feita nos seguintes aspectos: contribuição anual da área de Química na SBPC; participação de cada área da Química na sua contribuição total; contribuição de cada região do país; participação de cada área da Química na contribuição de cada região; interação de cada região: interna ou com outras regiões e/ou exterior; participação de cada estado na contribuição das regiões.

Todas as análises feitas neste trabalho estão baseadas nas comunicações publicadas nos volumes de resumos das Reuniões Anuais do período analisado. A área de Bioquímica não foi considerada por apresentar caracte-