

## ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS: SECO-HOPANOS E CAROTENÓIDES AROMÁTICOS EM AMOSTRAS DE ÓLEOS DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS.

*Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior (bolsista do PIBIC/UFPI), José Arimatéia Dantas Lopes (colaborador, Depto. de Química – UFPI), Antônia Maria das Graças Lopes Citó (colaboradora, Depto. de Química - UFPI), Sidney Gonçalo de Lima (Orientador, Depto. de Química – UFPI)*

### Introdução

Em geoquímica orgânica, os carotenóides aromáticos podem ser usados para indicar a origem da matéria orgânica que contribuiu para a formação de uma dada acumulação. Isso é possível porque os carotenóides se originam de grupos específicos de fitoplâncton. Dentre os carotenóides destacam-se os arilcarotenóides isorenieratano e clorobacteno. Sua ocorrência é devida somente a bactérias fotossintéticas e alguns actinomicetos, que são anaeróbios fotossintéticos. Desse modo, os carotenóides aromáticos são indicadores de condições euxínicas na zona fótica da coluna de água (PETERS et al., 2005).

8,14-Seco-hopanos com anel D aromático ocorrem em muitos óleos brutos e rochas geradoras, mas são particularmente abundantes em óleos e betumes carbonato-derivados. Esses compostos são presumivelmente mais resistentes à biodegradação, mas sua relativa suscetibilidade ainda não foi determinada. Esses compostos podem ser formados durante a diagênese provavelmente por perda do grupo metil em C-28 durante a aromatização do 8,14-secohopanos. A grande utilidade desses compostos na avaliação do grau de biodegradação ainda precisa ser determinada (PETERS et al., 2005).

### Metodologia

Para obtenção dos biomarcadores saturados e aromáticos, estritamente de caráter neutro, os óleos foram submetidos a colunas cromatográficas segundo o esquema Figura 1. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação dos tempos de retenção e dos espectros de massas (47 a 550 Daltons, ionização por impacto de elétrons, 70 eV) com dados da literatura.

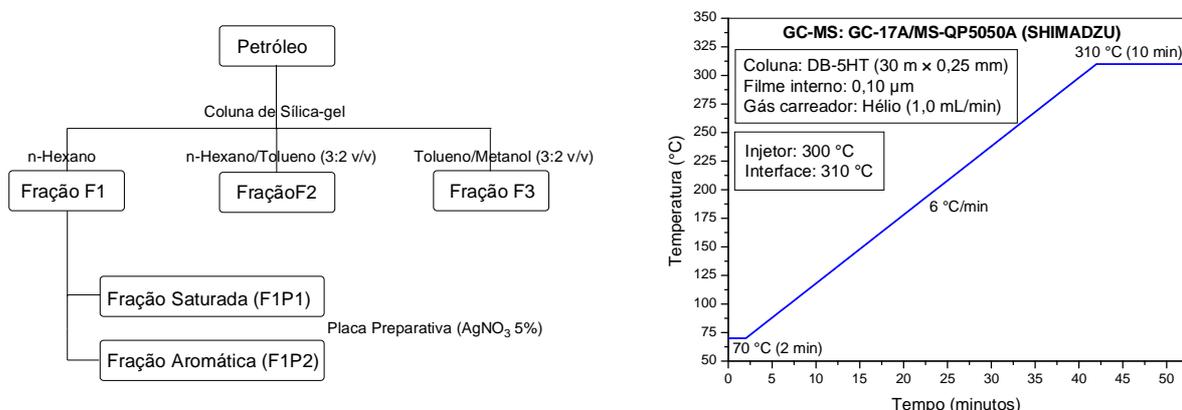


Figura 1. (esquerda) Procedimento analítico usado para preparar as amostras neste trabalho. (direita) Método utilizado para injeção das amostras em CG-EM.

### Resultados e Discussão

Neste trabalho realizamos uma investigação a respeito dos biomarcadores neutros em três amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas dando ênfase a compostos seco-hopanóides e

carotenóides, ambos aromáticos. A Figura 2 mostra os perfis cromatográficos típico para as três amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas analisados por CG-EM.

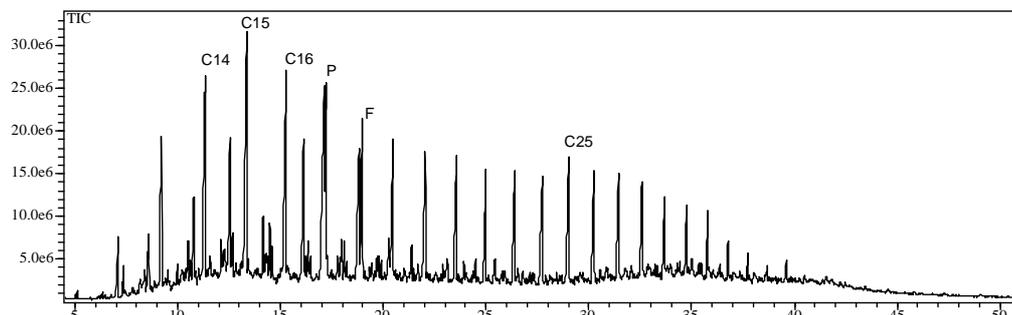


Figura 2. Perfil cromatográfico completo para a fração neutra típico das três amostras aqui estudadas.

Um resultado muito promissor para a continuidade da pesquisa em biomarcadores e, em especial biomarcadores aromáticos, foi a detecção de carotenóides aromáticos em óleos da Bacia Sergipe-Alagoas, sendo a primeira vez que estes compostos foram encontrados nesta bacia.

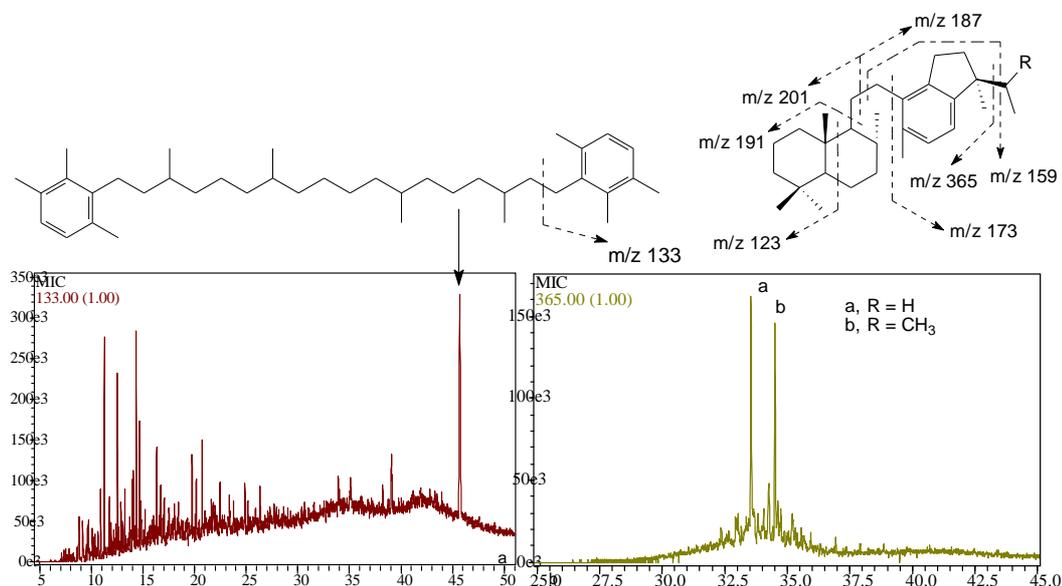


Figura 3. (Esquerda) Cromatograma para os trimetilquibenzenos ( $m/z$  133), mostrando o isorenieratano e (direita) o cromatograma para compostos do tipo seco-hopano (acima) mostrando os principais fragmentos.

Estes compostos podem ser muito importantes para ambiente de deposição da matéria orgânica, gênese e zona eufótica de modo que as únicas fontes biológicas significativas de carotenóides aromáticos em ambientes aquáticos sedimentares são as *Chlorobiaceae* (sulfobactérias verdes) e *Chromatiaceae* (sulfobactérias roxas). Isorenieratano, um derivado diagenético de isorenierateno, uma molécula produzida exclusivamente pela sulfobactéria verde *Chlorobiaceae*, foi encontrado nas três amostras de óleos da Bacia Sergipe–Alagoas (PETERS et al., 2005).

A presença de seco-hopanos monoaromáticos pode ser atribuída à degradação térmica ou microbiana de precursores hopanóides. A Figura 3 apresenta o perfil cromatográfico obtido do monitoramento do fragmento  $m/z$  365, característico para a classe de composto do tipo seco-hopano monoaromático. Nas três amostras de óleos estudadas aqui foram encontradas uma série de compostos dessa classe, atribuídos como variando de  $C_{27}$  a  $C_{30}$ , com  $C_{29}$  e  $C_{30}$  predominantes e suas estruturas inferidas por comparação com dados da literatura (Figura 3) (DE LIMA, 2005).

Uma vez que, os 8,14-secohopanos parecem ser altamente resistentes a biodegradação, isso sugere que os MAH (hopanóides monoaromáticos) podem ser usados como parâmetros da maturidade de óleos fortemente biodegradados (FAZEELAT, et al., 1995). A *Tabela 1* lista os diversos parâmetros calculados para as amostras de óleos em estudo.

*Tabela 1. Parâmetros calculados para as amostras de óleos baseados em LIMA, et al., 2010*

Parâmetro	Óleo A	Óleo B	Óleo C
CPI	1,33	1,19	1,26
CPI(1)	1,11	1,04	1,06
OEP(1)	1,09	1,03	1,04
OEP(2)	1,09	1,06	1,07
Pristano/Fitano	0,81	0,74	0,82
Pristano/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	0,61	0,71	0,71
Fitano/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	1,06	1,25	1,15
Ts/(Ts + Tm)	0,47	0,44	0,48
Índice de Gamacerano	46,50	49,80	48,27
Hopano/colestano	1,76	2,27	2,34
C <sub>27</sub> 20S/(20S + 20R)	0,46	0,40	0,53
C <sub>29</sub> 20S/(20S + 20R)	0,49	0,31	0,38
C <sub>29</sub> ααβ/(ααβ + ααα)	0,38	0,47	0,27
MPI-1	0,63	0,82	0,74
MPI-2	0,69	0,87	0,75
MPI-3	1,73	1,78	1,60
2-MP/1-MP	1,23	1,42	1,30
TA(I)/TA(I + II)	0,31	0,07	0,05
TA(I)/TA(I + II)	0,10	0,03	0,02
TAC <sub>26</sub> S/TAC <sub>26</sub> (S + R)	0,38	0,23	0,13
TA/(MA + TA)	-	0,67	0,51
Índice Bishopano	0,14	0,18	0,18
Índice Tetracíclico	11,07	9,86	7,90
β-Carotano	Presente	Presente	Presente
25-Norhopano/hopano	-	0,14	0,21

## Conclusão

Observou-se a presença de Gamacerano e β-carotano, indicadores de ambiente deposicional salino. Os seco-hopanos, devido a sua resistência à biodegradação, podem ser usados como parâmetros da maturidade de óleos fortemente biodegradados, mas isso ainda precisa ser avaliado. Os parâmetros geoquímicos são concordantes com aqueles da literatura para outras amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas, de características marinho- evaporíticas.

## Apoio

UFPI, LAPETRO-UFPI, LPN-NPCB-UFPI.

## Referências Bibliográficas

- FAZEELAT, T.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. Molecular structures of sedimentary 8,14-secohopanes inferred from their gas chromatographic retention behaviour. *Org. Geochem.* v. 23. n. 7, 1995.
- DE LIMA, S. G.; STEFFEN, R. A.; REIS, F. D. A. M.; KOIKE, L.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; LOPES, J. A. D. Propyl ergostanoic acids: Possible new indicator for oil biodegradation. *Organic Geochemistry*, v. 41, n. 4, p. 325-339, 2010.
- DE LIMA, S. G. *Síntese de Identificação de Biomarcadores em óleos da Bacia de Campos e Bacia Potiguar: Identificação de 3-alkil-esteranos.* (Tese de Doutorado). Campinas. 2005
- PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.* vol. 2. Cambridge, 2005.

**Palavras-chave:** Bacia Sergipe-Alagoas. Seco-hopanos Aromáticos. Carotenóides Aromáticos.