

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE TARS SANDS A PARTIR DA ANÁLISE DE BIOMARCADORES LIVRES E OCLUIDOS NAS ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS

Tatiany de Almeida Fortini Britto

Doutora em Engenharia de Reservatório e Exploração / UENF
tatifortini@gmail.com

Andréia Boechat Delatorre

Doutora em Produção Vegetal / UENF
andreiadelatorre@hotmail.com

RESUMO

Hidrocarbonetos ocluídos são protegidos dos eventos de alterações secundárias ocorridos nos reservatórios devido às características coloidais dos asfaltenos, e podem ser representativos de óleos mais maduros que os existentes atualmente no reservatório, sendo muito úteis para os estudos de geoquímica de reservatório. Neste trabalho nove óleos obtidos a partir de amostras de arenitos betuminosos da Formação Pirambóia, Bacia do Paraná, foram estudados. Os resultados indicaram diferenças significativas entre os parâmetros geoquímicos de biodegradação e maturidade termal, calculados para maltenos livres e ocluídos nas estruturas asfáltênicas. O monitoramento da fração de compostos aromáticos ocluídos traz uma nova abordagem para avaliar a maturidade termal de amostras de petróleo severamente biodegradados.

Palavra-chave: asfaltenos; biomarcadores ocluídos; biodegradação.

ABSTRACT

Occluded hydrocarbons may be well protected from secondary alteration events in the reservoir due to the colloidal nature of asphaltenes, and can be representative of older oil than the reservoir oil, and so may be very useful for reservoir geochemical studies. In this work, nine oils obtained from samples of tar sands of Pirambóia Formation, Paraná Basin, were studied. The results indicated significant differences between the geochemical parameters of thermal maturity and biodegradation calculated for maltenes free and occluded in asphaltenic structures. Monitoring the fraction of aromatic compounds occluded brings a new approach to evaluate the thermal maturity of severely biodegraded oil samples.

Keywords: asphaltenes; occluded biomarkers; biodegradation.

1. INTRODUÇÃO

A Bacia do Paraná, apesar de ainda não ser considerada uma província petrolífera, constitui-se num excelente laboratório para estudos de geração, migração e acumulação de petróleo. Neste cenário, as ocorrências de exsudações de petróleo em arenitos asfálticos (*tars sands*) se tornam uma importante fonte de estudos da influência dos processos de biodegradação na composição química dos óleos acumulados nos reservatórios da Formação Pirambóia (ARAÚJO *et al.*, 2005).

Os óleos provenientes destes arenitos são conhecidos na literatura por apresentarem elevadas porcentagens de asfaltenos, chegando a atingir, muitas vezes, valores maiores que 80% da constituição química do petróleo. Considerando que estes óleos ficaram expostos à atuação de processos intempéricos e à degradação natural e/ou microbiológica, estas elevadas porcentagens podem ser justificadas como consequência destes processos de alterações secundárias, que provocaram a degradação dos compostos mais leves, como é o caso dos *n*-alcanos e atingiram, até mesmo, os compostos biomarcadores de maior peso molecular, como os terpanos tricíclicos e pentacíclicos (LIAO *et al.*, 2006^a). Estas alterações severas na composição química destes óleos mascaram, muitas vezes, a interpretação dos resultados obtidos de correlação óleo-óleo e óleo-rocha, modificando decisivamente os principais parâmetros geoquímicos geralmente utilizados para determinação de origem, maturidade termal e paleoambiente deposicional. Neste sentido, os asfaltenos, considerados por muitos autores como pré-óleo, tornam-se peças chaves na tentativa de inferir até que ponto a composição química de óleos severamente biodegradados foi comprometida pela atuação dos processos de alteração secundária (CALEMMA *et al.*, 1998; LIAO *et al.*, 2006^a; LEHNE & DIECKMANN, 2010; WANG *et al.*, 2010).

Os asfaltenos são macromoléculas de elevada massa molecular, capazes de formar agregados e aprisionar dentro de suas estruturas outros compostos que também fazem parte da constituição química do petróleo (ANCHEYTA *et al.*, 2004; GAUTHIER *et al.*, 2008). Devido a sua elevada complexidade são usualmente definidas de acordo com sua solubilidade, sendo insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos como o *n*-pentano e *n*-hexano, que são os solventes geralmente utilizados para separação dos asfaltenos das demais frações do petróleo (SEIDL *et al.*, 2004; BADRE *et al.*, 2006). Uma vez separados do restante dos componentes do petróleo, definidos como fração maltênica (compostos saturados, aromáticos e resinas), os asfaltenos podem ser submetidos à oxidação branda para liberação dos hidrocarbonetos ocluídos e preservados em suas estruturas, possibilitando o estudo das características do óleo original antes de terem sofrido a influência dos processos de alterações secundárias. Existem relatos na literatura que afirmam que estes compostos preservados dentro das estruturas asfálticas carregam informações a respeito dos óleos mais antigos, provenientes de eventos iniciais de geração, migração e acumulação nos reservatórios (CALEMMA *et al.*, 1998; YANG, 2003).

Como na biodegradação os *n*-alcanos e isoprenóides são os primeiros a serem degradados, o que pode ser perfeitamente notado através da diminuição das abundâncias relativas destes compostos no perfil de distribuição dos hidrocarbonetos saturados, a interpretação dos cromatogramas de massa do ion-fragmento *m/z* 85 pode revelar os primeiros indícios da atuação dos processos de alteração secundária em reservatórios de óleo, sendo considerada uma das principais análises preliminares para identificação de óleos biodegradados (YANG, 2003).

Para avaliar as principais diferenças entre os hidrocarbonetos livres e os liberados das estruturas asfálticas, o monitoramento através dos cromatogramas de massa dos íons-fragmentos *m/z* 177, 191 e 217, característicos das classes dos norhopanos, terpanos e esteranos, também é frequentemente utilizados e permite o cálculo dos principais parâmetros geoquímicos (YANG, 2003; LIAO *et al.*, 2006^a; LEHNE & DIECKMANN, 2010; WANG *et al.*, 2010).

Um dos compostos biomarcadores saturados do petróleo mais utilizados na literatura para avaliar os níveis de biodegradação em amostras de óleo é o 25-norhopano, que pode ser monitorado através do cromatograma de massas do ion-fragmento m/z 177. No entanto, a origem deste composto é controversa e envolve uma série de discussões. Alguns autores consideram que existe uma relação direta entre o aumento da abundância relativa do 25-norhopano e a intensidade dos processos de biodegradação do petróleo no reservatório, que é suportada pela teoria de que este composto é produzido a partir da desmetilação dos hopanos, menos resistentes aos processos de alteração secundária (BENNET, 2006; LEHNE & DIECKMANN, 2010). Outros autores, porém, relatam a presença do composto em extratos de rocha geradora, e atribui sua produção não apenas relacionada à biodegradação mas também aos processos diagenéticos (PETERS *et al.*, 2005; CRUZ, 2009).

Outro composto pertencente à fração de hidrocarbonetos saturados, muito utilizados como indicador de biodegradação, é o gamacerano. Apesar deste biomarcador ser comumente utilizado como indicativo de ambiente deposicional hipersalino, a razão entre a sua abundância relativa e a do C_{30} α,β -hopano, obtidas dos cromatograma de massas do ion-fragmento m/z 191, pode fornecer indícios da degradação do C_{30} α,β -hopano, mais susceptível ao ataque microbiológico, o que provocaria um aumento considerável da razão em amostras de óleo severamente alteradas (PETERS & WALTERS, 2005).

Em se tratando da fração de compostos aromáticos, considerando que a aromatização do petróleo está relacionada ao incremento da temperatura, vários parâmetros geoquímicos podem ser utilizados como indicativos de maturidade termal, destacando-se, entre eles, as razões calculadas a partir dos esteranos mono (MA) e triaromáticos (TA), que podem ser monitorados através dos cromatogramas de massas dos íons-fragmentos m/z 253 e 231, respectivamente. Acredita-se que, com o aumento da maturidade termal, ocorra a conversão dos esteranos monoaromáticos em triaromáticos a partir da perda de um grupamento metil no enlace dos anéis cíclicos não aromáticos. Como consequência desta conversão, a razão obtida entre os esteranos mono e triaromáticos incrementa-se com o aumento da maturidade termal, chegando a atingir valores bem próximos de um (PETERS & WALTERS, 2005).

Além dos compostos apresentados nos parágrafos anteriores, usados para caracterização do nível de biodegradação, vários outros parâmetros são utilizados na literatura para avaliar o nível de maturidade termal em amostras de óleo e grande parte deles se baseia na isomerização de biomarcadores, provocada pelo aumento do gradiente geotérmico. No entanto, em amostras de óleo com severos níveis de biodegradação estas razões podem ser afetadas e comprometer a interpretação dos resultados obtidos quando utilizados com o objetivo de estimar o nível de maturidade termal (PETERS & WALTERS, 2005). Em trabalho recente (COSTA *et al.*, 2013), foi demonstrado que é possível liberar biomarcadores saturados ocluídos em estruturas asfálticas de amostras de óleo severamente biodegradadas e acessar informações geoquímicas para interpretações mais confiáveis sobre os níveis de maturidade termal, entre outros.

Considerando a capacidade protetiva das estruturas asfálticas contra os processos de alteração secundária, já relatada em estudos anteriores (AZEVEDO *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2013), este trabalho teve como objetivo principal estudar a influência da biodegradação nos parâmetros geoquímicos normalmente utilizados como indicadores de maturidade termal em óleos não biodegradados, através da análise comparativa dos perfis de distribuição dos biomarcadores saturados e aromáticos presentes nos maltenos livres e ocluídos, liberados através da oxidação química branda de asfaltenos, obtidos a partir de nove amostras de óleo provenientes de afloramentos de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia. Para caracterizar geoquimicamente a fração de compostos saturados e aromáticos obtidas dos maltenos livres e ocluídos, análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM) foram realizadas, com monitoramento seletivo de íons (MSI).

2. METODOLOGIA

2.1. Amostras

Para o isolamento dos asfaltenos e dos maltenos livres utilizados neste trabalho foram selecionadas nove amostras de afloramentos de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia anteriormente estudadas por GARCIA (2010). O critério de seleção das amostras levou em conta as porcentagens da fração de compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) determinadas por Garcia (2010), sendo escolhidas três amostras com as menores porcentagens, três com porcentagens intermediárias e outras três com as maiores porcentagens de compostos NSO, o que garantiu um maior range de biodegradação para as amostras, foco principal deste estudo. A identificação das amostras e as porcentagens das frações de NSO podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras de arenitos asfálticos selecionadas para o isolamento dos asfaltenos com as respectivas porcentagens da fração de compostos NSO, obtidas de trabalho anterior (GARCIA, 2010).

Código da amostra	% Fração NSO
AM04	59,0
AM02	62,0
AM01	68,0
AM07	79,0
AM75	80,0
AM23	81,0
AM13	82,0
AM05	85,0
AM09	89,0

2.2. Isolamento dos asfaltenos a partir dos extratos oleosos

Inicialmente, as amostras selecionadas foram trituradas e pulverizadas em almofariz. Após a pulverização foram pesadas em cartucho de celulose e submetidas à extração Soxhlet com diclorometano por cerca de 72h para obtenção da matéria orgânica solúvel. Após o término da extração toda matéria orgânica solúvel obtida foi transferida para um bequer mantido em capela de exaustão para evaporação. Após todo solvente ter sido evaporado a matéria orgânica, previamente pesada, foi adsorvida em Al_2O_3 e transferida para um novo cartucho de celulose. O cartucho foi acondicionado na câmara de extração e submetido a mais duas sequências de extrações Soxhlet. A primeira extração foi realizada com 350 mL de hexano sob refluxo por cerca de 12 horas para obtenção da fração de maltenos livres (MALT_{livre}), constituída de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas. Já para a segunda extração utilizou-se 350 mL de clorofórmio/metanol na proporção de 95:5 para a obtenção dos asfaltenos (ASF).

2.3. Liberação dos compostos ocluídos nas estruturas asfáltênicas

Para a obtenção da fração de maltenos ocluídos (MALT_{ocluido}), uma massa inicial de cerca de 300 mg de asfaltenos, obtidos através do procedimento descrito anteriormente, foi transferida para um balão de fundo chato de 500 mL e dissolvida em uma mistura de tolueno/diclorometano (25:1). Os reagentes oxidativos NaIO₄/NaH₂PO₄ (1:1) foram previamente dissolvidos em 10 mL de água destilada e transferidos para o balão contendo as amostras de asfaleno. A mistura permaneceu sob agitação por cerca de 12 horas à temperatura ambiente (LIAO *et al.*, 2006^a).

Ao final da reação de oxidação as fases aquosa e orgânica foram separadas em funil de separação de 250 mL, descartando-se a fase aquosa. A fase orgânica foi recolhida em um bequer de 250 mL, seca com NaSO₄ anidro e levada para evaporação do solvente em capela de exaustão à temperatura ambiente. Ao produto obtido adicionou-se cerca de 50 mL de *n*-heptano para a precipitação do asfaleno oxidado que foi recolhido em papel de filtro e descartado após pesagem. A solução filtrada, contendo o malteno liberado pela oxidação branda do asfaleno, foi levada para evaporação do solvente em capela de exaustão e posteriormente foi pesada obtendo-se uma massa de cerca de 30 mg de MALT_{ocluido}, o que está de acordo com os resultados de rendimentos encontrados na literatura para este tipo de reação (YANG *et al.*, 2003; LIAO *et al.*, 2006^a).

2.4. Separação dos componentes das frações maltênicas

Os maltenos livres e os ocluídos foram submetidos à cromatografia líquida em coluna de sílica gel (230-400 mesh, Merck) ativada a 120 °C por 24 h para separação das frações de compostos saturados, aromáticos e resinas. Para obtenção das frações de saturados, aromáticos e resinas eluiu-se pela coluna cromatográfica respectivamente 20 mL de hexano, 20 mL de diclorometano e 30 mL de metanol. Estas foram recolhidas em bequeres e levadas em capela para evaporação dos solventes em temperatura ambiente.

2.5. Cálculo dos parâmetros geoquímicos para avaliação do nível de biodegradação e maturidade termal de hidrocarbonetos livres e ocluídos nas estruturas asfáltênicas

Para calcular os níveis de biodegradação e maturidade termal das amostras de maltenos livres e compará-los com os mesmos parâmetros encontrados para os maltenos ocluídos, a fração de hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) cromatógrafo gasoso *Agilent*, modelo 6890, com coluna capilar de sílica fundida modelo HP-DB5-MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e injetor automático acoplado a um espectrômetro de massa *Agilent*, modelo 5973, que opera com feixe de elétrons de 70 eV de energia de ionização. A programação de temperatura utilizada foi: injetor a 290 °C com fluxo de hélio de 1 µL/min; 70 °C por 1 min; 70-170 °C a 20 °C/min; 170-325 °C a 2 °C/min; 325 °C por 20 min. Utilizou-se o monitoramento seletivo de íons (MSI) com análise dos íons *m/z* 85, 177 e 191 para a fração de compostos saturados e dos íons *m/z* 231 e 253 para a fração de hidrocarbonetos aromáticos. A identificação dos compostos foi realizada baseando-se em dados existentes na literatura e em tempos de retenção obtidos de padrões cromatográficos de referência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando que em níveis severos de biodegradação, até mesmo os compostos mais resistentes presentes na constituição química do petróleo podem ser consumidos (PETERS & WALTERS, 2005), comprometendo a confiabilidade dos principais parâmetros geoquímicos utilizados como indicadores de maturidade térmica, uma análise bastante criteriosa é imprescindível e deve ser conduzida no sentido de inferir, até que ponto, as razões entre biomarcadores, considerados resistentes, para amostras de óleos pesados foram afetadas e comprometidas, para que não se corra o risco de interpretações inequívocas.

Na Tabela 2 são apresentadas as nove amostras de óleo divididas em três grupos nomeados de A, B e C, em função das porcentagens de asfaltenos (%ASF) obtidas da extração Soxhlet com clorofórmio/metanol. Também são apresentadas as porcentagens de compostos saturados e aromáticos obtidos do fracionamento dos maltenos livres ($MALT_{livre}$) e ocluídos ($MALT_{ocluido}$).

Tabela 2. Composição percentual de asfaltenos obtidos da extração Soxhlet e de compostos saturados e aromáticos presentes nos maltenos livres e liberados das estruturas asfálticas por oxidação química branda para as nove amostras de óleo

Grupo	Amostra	% ASF	% Saturados		% Aromáticos	
			$MALT_{livre}$	$MALT_{ocluido}$	$MALT_{livre}$	$MALT_{ocluido}$
A	AM75	42,5	15,4	26,2	21,1	24,6
	AM01	54,8	17,9	28,2	13,8	21,4
	AM02	59,0	16,5	28,2	12,4	27,1
B	AM23	67,0	8,9	28,6	12,3	26,8
	AM13	71,3	7,3	28,6	11,9	28,6
	AM07	71,4	7,7	29,9	11,4	23,9
C	AM09	81,7	5,0	32,7	7,5	25,3
	AM05	83,9	5,6	34,2	5,3	19,7
	AM04	84,8	6,4	34,2	4,8	20,1

Analisando as porcentagens de asfaltenos apresentadas na Tabela 2, podemos perceber que as amostras de óleo apresentaram uma grande concentração de asfaltenos que variou entre 42,5 e 84,8% da composição total do óleo. Para as porcentagens de compostos saturados e aromáticos obtidos dos maltenos livres podemos notar uma diminuição progressiva com o aumento da porcentagem de asfaltenos, como consequência da atuação dos processos intempéricos e/ou de biodegradação. Por exemplo, enquanto para a amostra AM75 com a menor porcentagem de asfaltenos (42,5%) foram obtidas 15,4% de saturados e 21,1% de aromáticos, para a amostra AM04 com a maior porcentagem de asfaltenos (84,8%) as porcentagens de saturados e aromáticos foram reduzidas respectivamente para 6,4 e 4,8%. Já, ao compararmos as porcentagens de asfaltenos com as variações nas porcentagens de saturados e aromáticos obtidos para os

maltenos ocluídos, nenhuma relação evidente de proporcionalidade pôde ser inferida. Ao contrário percebeu-se uma relativa uniformidade para os valores calculados destas porcentagens nos três grupos de amostras, demonstrando a capacidade protetiva das estruturas asfálticas sobre estes grupos de compostos.

3.1. Avaliação da biodegradação dos *n*-alcanos

Iniciando a avaliação da fração de saturados, na Figura 1 pode-se observar a comparação entre os perfis de distribuição dos *n*-alcanos obtidos dos maltenos livres (Figuras A, B e C) e ocluídos (Figuras D, E e F) para uma amostra representativa de cada um dos três grupos definidos na Tabela 1.

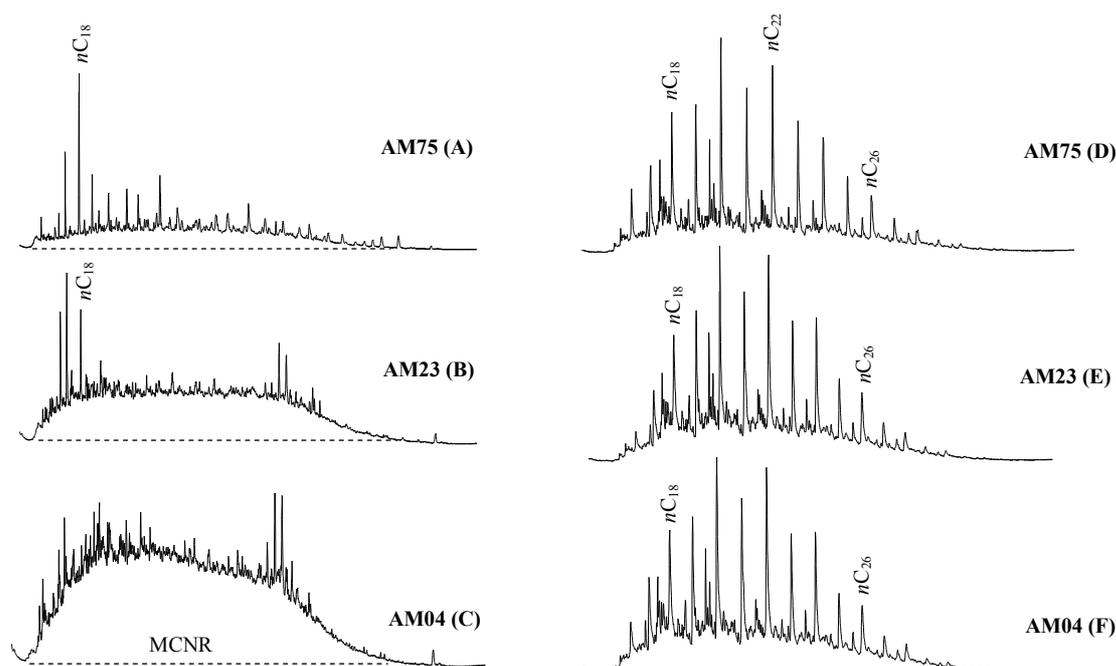


Figura 1. Cromatograma de massas do íon m/z 85 para os maltenos livres obtidos das amostras AM75, AM23 e AM04 (A, B e C) e para os maltenos ocluídos obtidos da oxidação química branda das respectivas amostras de asfaltenos (D, E e F). Onde: MCNR = mistura complexa não resolvida

Pela análise dos cromatogramas de massas do íon m/z 85 observa-se que os perfis cromatográficos das três amostras de maltenos livres apresentam uma escassez quase completa dos compostos da série homóloga de *n*-alcanos, com elevação significativa da linha base mais conhecida como mistura complexa de compostos não resolvidos – MCNR (*Unresolved Complex Mixture –UCM*). A elevação da linha base associada à quase ausência dos hidrocarbonetos saturados fornece fortes indícios a respeito dos severos níveis de biodegradação das amostras de óleo estudadas, uma vez que representa, do ponto de vista químico, um aumento na concentração dos compostos não resolvidos pela fase estacionária da coluna cromatográfica em detrimento ao consumo dos compostos mais leves, como, por exemplo, os *n*-alcanos e isoprenóides. Ao contrário, pela análise dos cromatogramas de massa do íon m/z 85 das amostras de maltenos ocluídos, liberados pela oxidação química dos asfaltenos obtidos das respectivas amostras de óleo, observa-se um perfil de distribuição para a série homóloga de *n*-alcanos bem semelhante para as três amostras, o que reforça

os resultados obtidos de estudos anteriores (ARAÚJO *et al.*, 2005; CABRAL, 2006; GARCIA, 2010; REYES, 2012), que afirmam ser, o petróleo acumulado nos reservatórios de arenitos asfálticos, proveniente de uma mesma rocha geradora. A evidente preservação de *n*-alcanos na faixa de nC_{18} a nC_{30} , com maiores abundâncias relativas registradas para o nC_{22} , nC_{23} e nC_{24} , reforça os resultados de trabalhos anteriores (YANG, 2003; BENNET *et al.*, 2006; AZEVEDO, 2009) a respeito da capacidade protetiva das estruturas tridimensionais dos asfaltenos contra a atuação dos processo de biodegradação.

3.2. Avaliação da biodegradação dos biomarcadores saturados e aromáticos

Para avaliar até que ponto os severos processos de biodegradação, identificados nos perfis de distribuição dos *n*-alcanos dos maltenos livres podem ter alterado as abundâncias relativas dos biomarcadores saturados e aromáticos comprometendo, assim, a interpretação de parâmetros geoquímicos normalmente utilizados como indicativos de maturidade termal em óleos não-biodegradados, várias razões geoquímicas foram definidas (YANG, 2003; PETERS & WALTERS, 2005; LIAO *et al.*, 2006^a; AZEVEDO, 2009; LEHNE & DIECKMANN, 2010) e calculadas, considerando as áreas dos picos identificados no cromatograma de massas do íon m/z 191, apresentado na Figura 2 e as áreas dos picos identificados nos cromatogramas de massas dos íons m/z 231 e 253, apresentados nas Figura 1S e 2S do material suplementar.

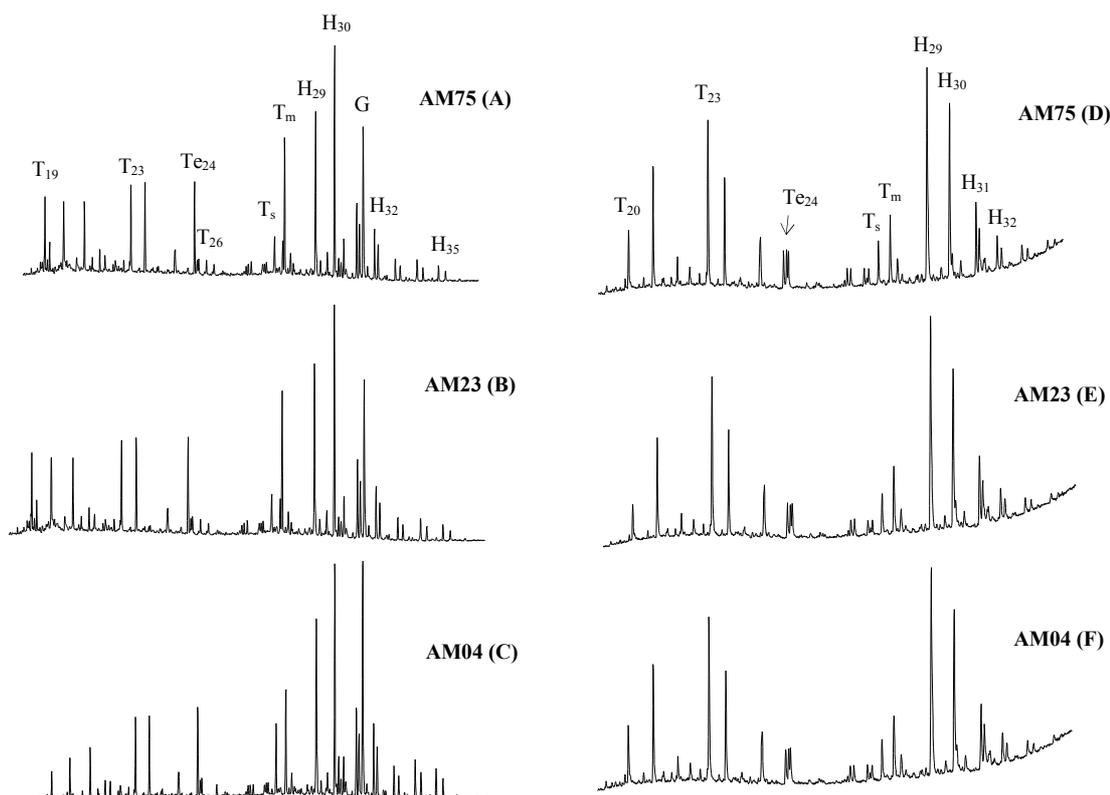


Figura 2. Cromatograma de massas do íon m/z 191, característico dos terpanos, dos maltenos livres (A, B e C) obtidos das amostras AM75, AM23 e AM04 e dos maltenos ocluídos (D, E e F) obtidos da oxidação química branda das respectivas amostras de asfaltenos (Para identificação das siglas consultar Tabela 3)

Tabela 3. Terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos identificados nos cromatogramas de massas do íon m/z 191 mostrado na Figura 2

Sigla	Nomenclatura	Fórmula molecular
T ₁₉	Terpano tricíclico C ₁₉	C ₁₉ H ₃₄
T ₂₀	Terpano tricíclico C ₂₀	C ₂₀ H ₃₆
T ₂₁	Terpano tricíclico C ₂₁	C ₂₁ H ₃₈
T ₂₃	Terpano tricíclico C ₂₃	C ₂₃ H ₄₂
T ₂₄	Terpano tricíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₄
Te ₂₄	Terpano tetracíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₂
T ₂₅	Terpano tricíclico C ₂₅ R/S	C ₂₅ H ₄₆
T ₂₆	Terpano tricíclico C ₂₆ R/S	C ₂₆ H ₄₈
T _s	18 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆
T _m	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆
H ₂₉	17 α , 21 β (H)-30-norhopano	C ₂₉ H ₅₀
H ₃₀	17 α , 21 β (H)-hopano	C ₃₀ H ₅₂
M	Moretano	C ₃₀ H ₅₂
H ₃₁	17 α , 21 β (H)-29-homohopano 22S/22R	C ₃₁ H ₅₄
G	Gamacerano	C ₃₁ H ₅₄
H ₃₂	17 α , 21 β (H)-29-bishomohopano 22S/22R	C ₃₂ H ₅₆
H ₃₃	17 α , 21 β (H)-29-trishomohopano 22S/22R	C ₃₃ H ₅₈
H ₃₄	17 α , 21 β (H)-29-tetrakishomohopano 22S/22R	C ₃₄ H ₆₀
H ₃₅	17 α , 21 β (H)-29-pentakishomohopano 22S/22R	C ₃₅ H ₆₂

A análise dos cromatogramas de massas do íon-fragmento m/z 191 para os MALT_{ocluido} revela perfis de distribuição bem semelhantes para as nove amostras monitoradas. No entanto, quando comparados com os perfis de distribuição obtidos das mesmas amostras de malteno livre, podemos notar diferenças significativas. A primeira diferença, diz respeito à presença do composto gamacerano (G), pois, enquanto para o cromatograma de massa do íon-fragmento m/z 191 obtido do MALT_{livre} da amostra AM75 (Figura 2A), podemos perceber claramente a presença do gamacerano, para o cromatograma de massas obtido do MALT_{ocluido}, para a mesma amostra (Figura 2D) não foi possível a identificação do composto. A presença do composto gamacerano em alta concentração é indicativo de estratificação de coluna d'água e ambiente

hipersalino. No entanto, também pode demonstrar que os óleos foram submetidos à biodegradação, resultando na diminuição das abundâncias relativas dos demais compostos da classe dos tricíclicos e pentacíclicos ocasionando, assim, um aumento pronunciado da abundância relativa do pico do gamacerano, considerado um dos compostos mais resistente à atuação dos processos de alteração secundária (PETERS, 2005). Logo, a não detecção deste composto no perfil de distribuição dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos dos maltenos ocluídos e a presença em elevada abundância no perfil de distribuição dos maltenos livres pode indicar que os hidrocarbonetos ocluídos no interior das estruturas asfálticas foram eficientemente preservados, mesmo quando da atuação severa dos processos de alterações microbiológicas. Outra diferença encontrada na comparação dos perfis de distribuição dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos obtidos para as amostras de maltenos livres e ocluídos está relacionada às abundâncias relativas dos compostos C_{29} α,β -norhopano (H_{29}) e C_{30} α,β -hopano (H_{30}). Enquanto para o cromatograma de massa do íon-fragmento m/z 191 obtido do malteno livre da AM04 a abundância relativa do H_{29} é menor que a do H_{30} , para o cromatograma de massa obtido do malteno ocluído nas estruturas asfálticas da mesma amostra observa-se uma inversão nas abundâncias relativas dos compostos, o que pode estar associado a uma maior maturidade térmica das amostras de maltenos ocluídos quando comparado aos maltenos livres. Este resultado está de acordo com o reportado recentemente na literatura (COSTA, 2013) e reforça, mais uma vez, a diferença entre os perfis de distribuição da fração de compostos saturados das amostras de $MALT_{livre}$ e $MALT_{ocluido}$. Outra observação importante foi percebida pela baixa abundância relativa do composto 25-norhopano nos cromatogramas de massas do íon-fragmento m/z 191 das amostras de $MALT_{ocluido}$, resultado característico de óleos não afetados pelos processos de biodegradação (PETERS & WALTERS, 2005). Esta observação pode ser confirmada também através do monitoramento do íon-fragmento m/z 177, típicos da série de hopanos desmetilados, obtidos como produtos da atuação dos processos de biodegradação (PETERS & WALTERS, 2005), cujos cromatogramas de massas podem ser vistos na Figura 3.

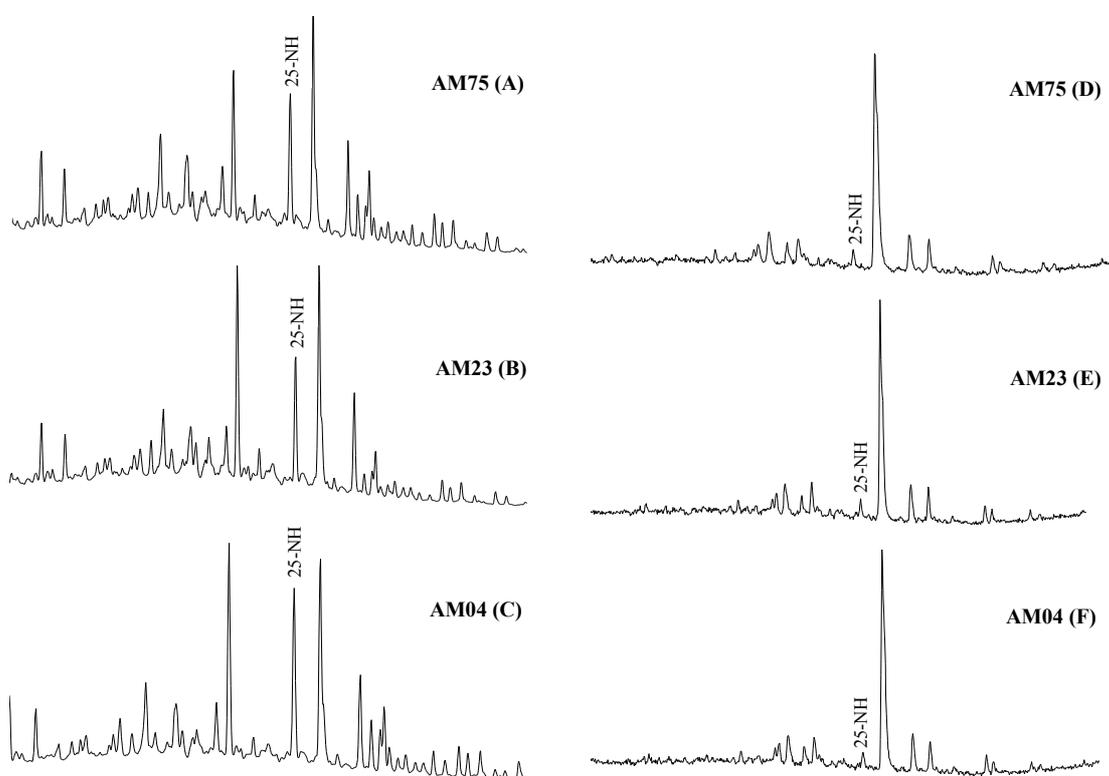


Figura 3. Cromatograma de massas do íon m/z 177, característico dos hopanos desmetilados, dos maltenos livres (A, B e C) obtidos das amostras AM75, AM23 e AM04 e dos maltenos ocluídos (D, E e F) obtidos da oxidação química branda das respectivas amostras de asfaltenos. Onde: 25-NH = 17α , 21β -25-norhopano

Assim, a baixa abundância do composto 25-norhopano nos cromatogramas de massas do íon-fragmento m/z 177 obtidos dos MALT_{ocluido} (Figura 3D, E e F) pode esclarecer a origem deste composto identificado nos cromatogramas de massa do íon-fragmento m/z 177 obtidos dos MALT_{livre} (Figura 3A, B e C) e atribuí-la como resultante da atuação dos processos de biodegradação sobre as amostras de MALT_{livre}, o que está de acordo com o reportado na literatura (BENNET, 2006; PETERS, 2009) que associa o aumento da abundância relativa do 25-norhopano como diretamente proporcional à intensidade dos processos de biodegradação do petróleo, que causaria a produção deste composto a partir da desmetilação do hopano (H_{30}), mais susceptível ao ataque microbiano.

Dando continuidade à análise dos efeitos causados pela biodegradação nos parâmetros de maturidade termal, a fração de compostos aromáticos também foi monitorada através dos cromatogramas de massas dos íons m/z 253 e 231, característicos dos terpanos mono e triaromáticos, respectivamente, que são considerados na literatura (PETERS & WALTERS, 2005; CANIPA, 2009) como os compostos aromáticos mais resistentes à degradação biológica. Os cromatogramas de massas, obtidos para as mesmas três amostras evidenciadas nas Figuras 1, 2 e 3, podem ser vistos nas Figuras 1S e 2S apresentadas no material suplementar.

A análise comparativa entre os perfis de distribuição dos esteranos mono e triaromáticos obtidos para as amostras de maltenos livres e ocluídos revelou diferenças significativas. Tanto para os cromatogramas de massas do íon m/z 253 como para os do íon m/z 231 pode-se notar um empobrecimento das abundâncias relativas dos compostos identificados nos perfis de distribuição dos maltenos ocluídos quando comparados com os respectivos perfis obtidos das amostras de maltenos livres (Figura 1S e 2S). Considerando os baixos rendimentos associados à aplicação da técnica de oxidação química das estruturas asfálticas para liberação dos compostos ocluídos (AZEVEDO, 2009), este resultado pode ser claramente justificado, principalmente em se tratando da análise dos compostos aromáticos liberados das estruturas asfálticas, ainda não reportada na literatura. No entanto, mesmo com as baixas abundâncias relativas, pode-se notar que nos seis perfis de distribuição dos esteranos monoaromáticos, evidenciados na Figura 1S, os compostos de cadeia curta C_{21} - C_{22} estão praticamente ausentes quando comparados aos de cadeia longa, o que pode ser explicado através da associação de dois fatores. O primeiro leva em conta a possibilidade da não conversão dos esteranos monoaromáticos de cadeia longa em seus homólogos de cadeia curta mediante o aumento da maturidade termal (HUANG *et al.*, 2004), tendo em vista a imaturidade termal atribuída às amostras utilizadas neste trabalho em estudos anteriores (CABRAL, 2006; GARCIA, 2010). O segundo fator associa a diminuição das concentrações dos esteranos monoaromáticos de cadeia curta à maior susceptibilidade destes aos processos de biodegradação, o que vai de encontro aos resultados reportados na literatura que afirmam ser os esteranos monoaromáticos de cadeia curta mais resistentes à atuação dos processos de alteração secundária (HUANG *et al.*, 2004).

A Tabela 4 mostra a comparação dos resultados obtidos para as razões geoquímicas calculadas a partir das áreas dos picos identificados nos cromatogramas de massas dos íons m/z 191, 231 e 253, característicos dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos, dos esteranos monoaromáticos e dos esteranos triaromáticos, respectivamente, para as nove amostras de maltenos livres e ocluídos.

Tabela 4. Parâmetros geoquímicos de maturidade e biodegradação para biomarcadores saturados monitorados através dos íons m/z 177 e 191 para as nove amostras de maltenos livres e ocluídos

Grupo	Amostra	Parâmetros Geoquímicos						
		$T_s/(T_s+T_m)^a$	G/H_{30}^b	Te_{24}/H_{30}^c	T_s/H_{30}^d	H_{29}/H_{30}^e	RTA ^f	RMTA ^g
MALTENOS LIVRES								
A	AM75	0,20 ±	0,70 ± 0,04	0,40 ± 0,03	0,10 ±	0,70 ±	0,17 ± 0,18	0,56 ± 0,02
	AM01	0,27	0,79	0,32	0,16	0,64	0,30	0,58
	AM02	0,27	0,80	0,32	0,16	0,64	0,21	0,58
B	AM23	0,20 ±	0,67 ± 0,27	0,28 ± 0,19	0,11 ±	0,69 ±	0,11 ± 0,00	0,60 ± 0,04
	AM13	0,18	1,53	0,75	0,26	2,45	ni	0,59
	AM07	0,36	1,08	0,24	0,23	0,81	ni	0,54
C	AM09	0,22 ±	0,74 ± 3,28	0,58 ± 0,27	0,19 ±	0,47 ±	ni	ni
	AM05	0,39	1,06	0,33	0,27	0,59	ni	ni
	AM04	0,27	0,86	0,34	0,16	0,67	ni	0,58 ± 0,00
MALTENOS OCLUÍDOS								
A	AM75	0,37 ± 0,01	ni	0,20 ± 0,00	0,20 ±	1,50 ±	0,20 ± 0,00	0,90 ±
	AM01	0,37	ni	0,20	0,20	1,50	0,20	0,90
	AM02	0,39	ni	0,20	0,30	1,60	0,20	0,90
B	AM23	0,36 ±	ni	0,20 ± 0,00	0,20 ±	1,50 ±	0,20 ± 0,00	0,90 ±
	AM13	0,37	ni	0,40	0,20	1,20	0,20	0,90
	AM07	0,38	ni	0,20	0,20	1,50	0,20	0,90
C	AM09	0,39 ±	ni	0,20 ± 0,00	0,30 ±	1,50 ±	0,20 ± 0,00	0,80 ±
	AM05	0,36	ni	0,20	0,20	1,50	0,20	0,80
	AM04	0,38	ni	0,20	0,20	1,50	0,20	0,80

(a) $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorhopano/($18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorhopano+ $17\alpha(H)-22,29,30$ -trisorhopano) em m/z 191; (b) gamacerano/ $17\alpha,21\beta(H)$ -hopano em m/z 191; (c) terpano tetracíclico $C_{24}/17\alpha,21\beta(H)$ -hopano em m/z 191; (d) $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorhopano/ $17\alpha,21\beta(H)$ -hopano em m/z 191; (e) $17\alpha,21\beta(H)-30$ -norhopano/ $17\alpha,21\beta(H)$ -hopano em m/z 191; (f) (pico16 + pico17)/ \sum (pico16 + pico17 + ... + pico22) em m/z 231; (g) (pico20 + pico21)/ \sum (pico11 + pico12 + pico14 + pico15 + pico20 + pico21) em m/z 231 e 253. Desvio padrão calculado para cada parâmetro com base na população total de amostras por grupo (n=3). ni: não identificado.

Através da análise dos valores calculados para as razões geoquímicas apresentadas na Tabela 4 podemos notar diferenças significativas para as amostras de maltenos livres e ocluídos. De uma maneira geral os valores calculados para os parâmetros nos maltenos ocluídos permaneceram uniformes dentro do grupo e também entre os grupos, o que pode ser confirmado pelos pequenos valores de desvio padrão

calculados. Já para as amostras de maltenos livres podemos averiguar um comportamento inverso, no qual a variação dos valores é percebida para praticamente todos os parâmetros calculados, com desvios padrões atingindo valores de até 3,28 (malteno livre AM09, razão H_{29}/H_{30}).

A análise da razão G/H_{30} para as nove amostras de $MALT_{ocluido}$, confirma a baixa abundância relativa do composto gamacerano observada para as três amostras evidenciadas na Figura 2 e reforça a hipótese levantada de que o gamacerano é muito mais resistente aos processos de biodegradação apresentando elevadas concentrações quando comparado com os hopanos ao se analisar a fração de compostos saturados obtidos dos maltenos livres. Outra razão calculada para os $MALT_{ocluido}$ que, quando comparada com os valores calculados para a mesma razão nos $MALT_{livre}$, também pode confirmar os altos níveis de biodegradação das amostras de maltenos livres é a razão C_{24} terpano tetracíclico sobre o C_{30} α,β -hopano (Te_{24}/H_{30}). Com exceção dos maltenos ocluídos obtidos da amostra 13, todos os demais maltenos apresentaram um valor de 0,20 para esta razão (Tabela 4). Esta regularidade nos valores encontrados para a razão Te_{24}/H_{30} , além de confirmar a capacidade de proteção das estruturas asfálticas contra a atuação dos processos de degradação microbiana, também respalda, mais uma vez, a imaturidade termal das amostras de óleo das quais os asfaltenos foram obtidos e os altos níveis de biodegradação das amostras de $MALT_{livre}$ que tiveram alterados, inclusive, parâmetros geoquímicos considerados como indicativos de maturidade termal (PETERS & WALTERS, 2005; REYES, 2012). Para estas amostras, os valores encontrados para a razão Te_{24}/H_{30} ficaram sempre acima de 0,20, chegando a atingir valores próximos a 1,0, como é o caso do $MALT_{livre}$ obtido da amostras de óleo AM13. Este incremento significativo na razão Te_{24}/H_{30} pode estar associado ao aumento da abundância relativa do terpano tetracíclico Te_{24} , considerado por alguns autores como produto da degradação biológica e/ou termal dos hopanos (PETERS & WALTERS, 2005; LIAO *et al.*, 2006^a; BENNET, 2006; REYES, 2012).

Ainda monitorando a classe de terpanos tricíclicos e pentacíclicos, podemos perceber outra diferença significativa para a razão H_{29}/H_{30} calculada para as amostras de $MALT_{ocluidos}$ quando comparada com os valores encontrados para a mesma razão calculada para os $MALT_{livre}$. Mais uma vez destaca-se a estabilidade dos valores calculados para as amostras de maltenos ocluídos, que ficaram em torno de 1,50, indicando uma maior abundância relativa do C_{29} α,β -norhopano (H_{29}) em relação ao C_{30} α,β -hopano (H_{30}). Um comportamento inverso na mesma razão pôde ser notado para as amostras de maltenos livres, nas quais os valores calculados ficaram geralmente menores que 1,0, indicando uma maior concentração do (H_{30}) em relação ao C_{29} α,β -norhopano (H_{29}). Duas hipóteses podem esclarecer este resultado. A primeira associa as maiores concentrações do H_{29} para as amostras de maltenos ocluídos ao aumento da maturidade termal quando comparado aos maltenos livres (COSTA *et al.*, 2013). A segunda, atribui a diminuição da razão H_{29}/H_{30} para os maltenos livres ao consumo preferencial do C_{29} α,β -norhopano em relação ao C_{30} α,β -hopano, quando da atuação dos processos de biodegradação sobre as amostras de óleo (PETERS, *et al.*, 2005). Assim, considerando a localização das amostras¹ e a confirmada capacidade protetiva das estruturas asfálticas (COSTA *et al.*, 2013; AZEVEDO, 2009), as duas hipóteses associadas podem justificar os resultados encontrados neste trabalho.

A razão Ts/H_{30} , geralmente utilizada na avaliação de maturidade termal, também revelou diferenças significativas entre os maltenos livres e os ocluídos. De acordo com o reportado na literatura (VOLKMAN, *et al.*, 1992; ARMSTROFF *et al.*, 2006), esta razão tende a aumentar com o aumento da maturidade térmica. Porém, devido a maior susceptibilidade dos terpanos pentacíclicos à biodegradação, os valores calculados para esta razão nos maltenos livres variou consideravelmente e ficou, na maioria dos casos, abaixo dos valores encontrados para os maltenos ocluidos, que apresentaram uma evidente estabilidade para este parâmetro, assim como foi observado para as demais razões.

As razões de maturidade termal, definidas levando em conta os biomarcadores aromáticos, também foram avaliadas e comparadas para as amostras de maltenos livres e ocluídos. Se observarmos os valores calculados para a razão de triaromáticos (RTA) apresentados na Tabela 4, podemos notar que foram exatamente os mesmos (0,20) para as nove amostras de maltenos ocluídos, confirmando a capacidade protetiva das estruturas asfálticas também para os compostos aromáticos ocluídos. Já para mesma razão calculada para os compostos aromáticos obtidos dos maltenos livres pode-se notar uma variação muito grande nos valores encontrados que ficaram na faixa entre 0,17 e 0,30 para as amostras do grupo A e não pode ser calculada para a maioria das amostras dos grupos B e C. Este resultado evidencia, novamente, os severos níveis de biodegradação das amostras de óleo provenientes dos afloramentos de arenitos asfálticos, com alteração nas abundâncias relativas até mesmo dos compostos considerados mais resistentes aos processos de biodegradação (PETERS & WALTERS, 2005).

A razão entre os esteranos triaromáticos, monitorados através do íon-fragmento m/z 231, e os monoaromáticos, monitorados através do íon-fragmento m/z 253 (RMTA) também foi avaliada para as nove amostras de maltenos livres e ocluídos e diferenças significativas foram encontradas novamente. Enquanto para as amostras de maltenos livres houve uma variação nos valores calculados da RMTA na faixa entre 0,54 e 0,60, para as amostras de maltenos ocluídos os valores ficaram em torno de 0,90. Sabendo que a RMTA incrementa-se de 0 a 100% com o aumento da maturidade termal (PETERS & WALTERS, 2005) e que os processos de biodegradação atuaram decisivamente, comprometendo a interpretação dos parâmetros de maturidade termal, calculados a partir dos maltenos livres, pode-se concluir através da análise dos valores encontrados para os maltenos ocluídos que as amostras de óleo do grupo A e B apresentam-se um pouco mais evoluídas termicamente que as do grupo C, com maiores porcentagens de asfaltenos. Considerando que, na literatura, não existem relatos sobre o monitoramento e identificação destes compostos aromáticos liberados das estruturas asfálticas através da oxidação química, os resultados encontrados trazem um novo enfoque para a utilização dos esteranos mono e triaromáticos como indicativos de maturidade termal de amostras de petróleo severamente biodegradadas.

4. CONCLUSÃO

As amostras de afloramentos estudadas apresentaram concentrações elevadas de asfaltenos, que chegaram a atingir mais de 80% da constituição química das amostras de óleo extraídas dos arenitos asfálticos o que pode ser justificado pelo fato de as amostras terem sido coletadas de afloramentos sujeitos à atuação dos processos intempéricos e de biodegradação. A comparação entre os perfis de distribuição de n -alcanos obtidos para as amostras de maltenos livres e ocluídos nas respectivas estruturas asfálticas revelaram diferenças significativas, evidenciando os severos níveis de biodegradação dos $MALT_{livre}$ e a capacidade protetiva das estruturas asfálticas, que preservaram em seu interior compostos capazes de revelar características relativas ao nível de maturidade termal da rocha geradora do petróleo acumulado nos arenitos asfálticos.

A técnica de oxidação química branda dos asfaltenos se mostrou eficiente para a liberação de compostos biomarcadores saturados e aromáticos, importantes para o levantamento das características geoquímicas de um óleo, mesmo estando num nível de biodegradação severo. Considerando que, na literatura, não existem relatos sobre o monitoramento e identificação de compostos biomarcadores aromáticos, liberados das estruturas asfálticas através da oxidação química, os resultados encontrados trazem um novo enfoque para a utilização dos esteranos mono e triaromáticos como indicativos de maturidade termal de amostras de petróleo severamente biodegradadas.

Os resultados encontrados para os parâmetros de maturidade termal, calculados a partir dos biomarcadores saturados e aromáticos obtidos dos maltenos livres, não se mostraram confiáveis para uma avaliação geoquímica de amostras de óleos com severos níveis de biodegradação.

5. REFERÊNCIAS

ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. *Fuel*. Vol. 83, p. 2169-2175, 2004.

ARAÚJO C.C. DE, YAMAMOTO J.K., ROSTIROLLA S.P., MADRUCCI V., TANKARD A. Tar Sandstones in the Parana Basin of Brazil: Structural and Magmatic Controls of Hydrocarbon Charge. *Marine and Petroleum Geology*, 22:671- 685, 2005.

ARMSTROFF A.; WILKES H.; SCHWARZBAUER J.; LITKE R.; HORSFIELD B. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Vol. 240, p. 253-274, 2006.

AZEVEDO, D. A.; SILVA, T. F.; SILVA, D. B. Avaliação geoquímica de biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. *Química Nova*, Vol. 32, n. 7, p. 1770-1776, 2009.

BADRE, S.; GONÇALVES, C. C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O. C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel* Vol. 85, n. 1, p. 1-11, 2006.

BENNET, B.; FUSTIC, M.; FARRIMOND, P.; HUANG, H.; LARTER, S. R. 25-Norhopanes: formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry*. Vol. 37, p. 787-797, 2006.

CABRAL, C.V. Análise de biomarcadores nos arenitos asfálticos da borda leste da Bacia do Paraná. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 198p, 2006.

CALEMMA, V.; RAUSA, R.; D'ANTONA, P.; MONTANARI, L. Characterization of asphaltenes molecular structure. *Energy & Fuels*. Vol. 12, p. 422-428, 1998.

CAÑIPA, N.K.; ALDANA, C.R.; ZÚÑIGA, C.A.; GALÀN, C.A. Evaluación de esteroides aromáticos como indicadores de madurez térmica en extractos de roca. *Información Tecnológica*, 20, 61-70; 2009.

COSTA, F. L.; MARTINS, L. L.; CRUZ, G. F.; SANTOS, L. C.; SILVA, A. A. Caracterização geoquímica molecular de arenitos asfálticos a partir da desagregação branda de asfaltenos. *Geochimica Brasiliensis*. Vol. 27, p. 161-172, 2013.

CRUZ, G.F. Biodegradação aeróbia e anaeróbia de petróleo do Campo Pampo Sul, Bacia de Campos, RJ. Tese de Doutorado apresentado à Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2009.

GARCIA, M. A. Controle faciológico na saturação e composição do óleo nos tar sands da Formação Pirambóia, triássico da Bacia do Paraná, no estado de São Paulo. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 119p, 2010.

GAUTHIER T.; FORTAIN, D.P.; MERDRIGNAC, I.; GUIBARD, I.; QUOINEAUD, A.A. Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues. *Catalysis Today*. Vol. 130, p. 429-438, 2008.

HUANG, H.; LARTER, S. R.; BOWLER, B. F. J.; OLDENBURG, T. B. P. A dynamics biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry*. Vol. 35, p. 299–316, 2004.

LEHNE, E.; DIECKMANN, V. Improved understanding of mixed oil in Nigeria based on pyrolysis of asphaltenes. *Org. Geochem.* 41, 661, 2010.

LIAO Z., GENG A., GRACIAA A., CREUX P., CHROSTOWSKA A., ZHANG Y. Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. *Organic Geochemistry*, 37:291-303, 2006^a.

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

REYES, C. Y. Análise de biomarcadores nos arenitos asfálticos da borda Leste da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2012.

SEIDL, P.R.; CHRISMAN, E.C.A.N.; CARVALHO, C.C.V.; LEAL, K.Z.; MENEZES, S.M.C.D. NMR Analysis of asphaltenes separated from vacuum residues by selected solvents. *Journal of Dispersion Science and Technology*. Vol. 25, 349-353, 2004.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G. D.; BAVOR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science Total Environment*. Vol. 112(2-3), 203-19, 1992.

WANG, T; GENG, A.; LI, A. Pyrolysis of one crude oil and its asphaltenes: evolution of gaseous hydrocarbons and carbon isotope, *J. Pet. Sci. Eng.* Vol. 71, p.8–12, 2010.

YANG, C.; LIAO, Z.; ZHANG, L.; CREUX, P. Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy & Fuels*. Vol. 23, p. 820–827; 2003.

MATERIAL SUPLEMENTAR

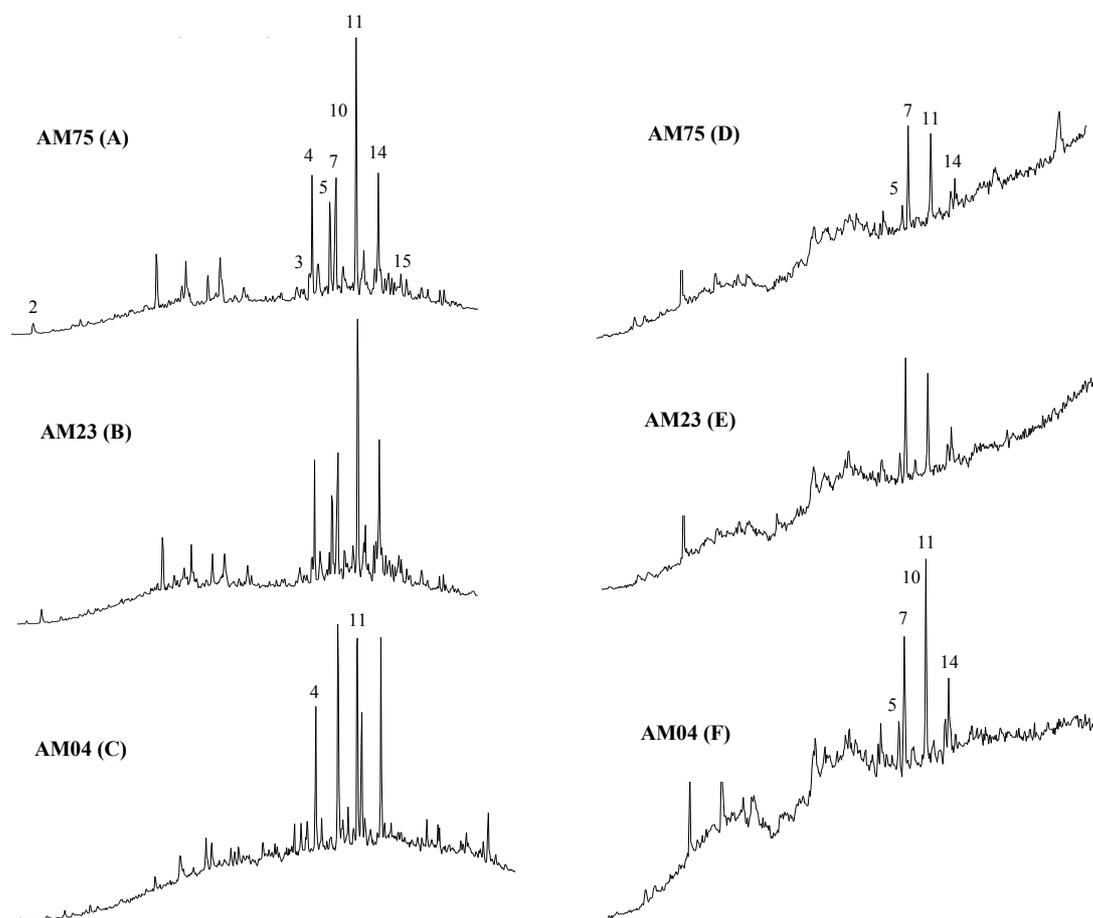


Figura 1S: Cromatograma de massas do íon m/z 253, característico dos esteranos monoaromáticos, dos maltenos livres (A, B e C) obtidos das amostras AM75, AM23 e AM04 e dos maltenos ocluídos (D, E e F) obtidos da oxidação química branda das respectivas amostras de asfaltenos (Para siglas consultar Tabela 1S)

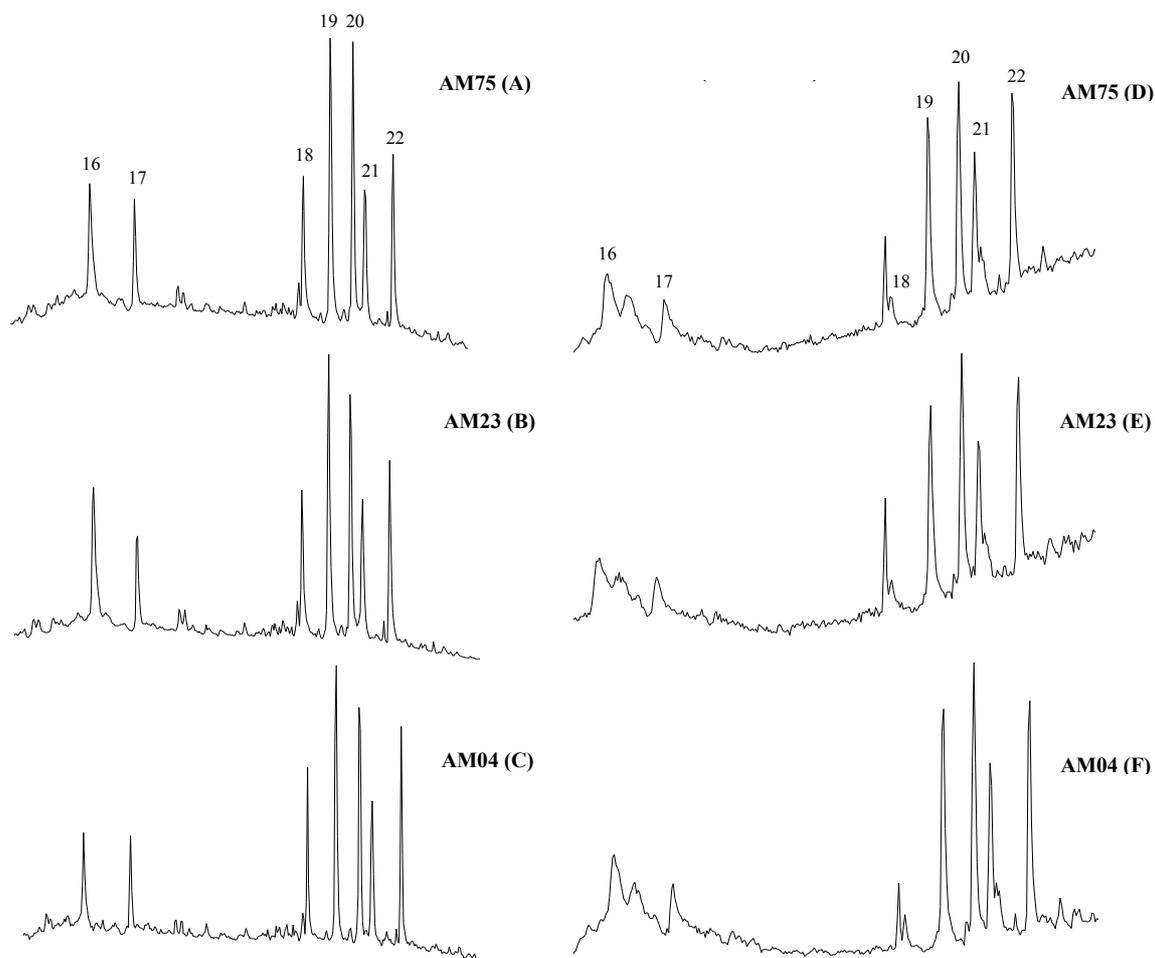


Figura 2S: Cromatograma de massas do íon m/z 231, característico dos esteranos triaromáticos, dos maltenos livres (A, B e C) obtidos das amostras AM75, AM23 e AM04 e dos maltenos ocluídos (D, E e F) obtidos da oxidação química branda das respectivas amostras de asfaltenos (Para siglas consultar Tabela 1S)

Tabela 1S: Identificação dos biomarcadores mono e triaromáticos referentes aos íons m/z 253 e 231

<i>Pico</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Nº de carbonos</i>
Esteranos monoaromáticos m/z 253		
1	pregnano	21
2	20-metil-pregnano	22
3	5 β -colestano 20S	27
4	diacolestano 20S	27
5	5 β -colestano 20R; diacolestano 20R	27
6	5 α -colestano 20S	27
7	5 β -ergostano 20S; diaergostano 20S	28
8	5 α -colestano 20R	27
9	5 α -ergostano 20S	28
10	5 β -ergostano 20R; diaergostano 20R	28
11	5 β -estigmastano 20S; diastigmastano 20S	29
12	5 α -estigmastano 20S	29
13	5 α -ergostano 20R	28
14	5 β -estigmastano 20R; diastigmastano 20R	29
15	5 α -estigmastano 20R	29
Esteranos triaromáticos m/z 231		
16	pregnano	20
17	20-metil-pregnano	21
18	colestano 20S	26
19	colestano 20R; ergostano 20S	26/27
20	estigmastano 20S	28
21	ergostano 20R	27
22	estigmastano 20R	28