



## Geochemical comparison of crude oil from Sergipe-Alagoas basin in Brazil.

Daniel I. Lima<sup>1</sup>, Sandovânio F. Lima<sup>1</sup>, Valeria V. Silva<sup>1</sup>, Frans C. Griepink<sup>2</sup>, Antônio E. G. Sant'Ana<sup>1</sup>, Lúcia M. C. Rebouças<sup>\*1</sup>. [Lmcr@qui.Ufal.br](mailto:Lmcr@qui.Ufal.br) <sup>1</sup>Universidade Federal de Alagoas-Departamento de Química-CCEN -Maceió-AL-57072-970, Brazil. <sup>2</sup>Research International - Wageningen - P.O. Box 16-6700 AA-The Netherlands.

Copyright 2003, SBGF - Sociedade Brasileira de Geofísica

This paper was prepared for presentation at the 8<sup>th</sup> International Congress of The Brazilian Geophysical Society held in Rio de Janeiro, Brazil, 14-18 September 2003.

Contents of this paper was reviewed by The Technical Committee of The 8<sup>th</sup> International Congress of The Brazilian Geophysical Society and does not necessarily represents any position of the SBGF, its officers or members. Electronic reproduction, or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of The Brazilian Geophysical Society is prohibited.

### Abstract

On the basis of the distribution and abundance of normal and isoprenoid alkanes, the examined oils were classified in four groups. The first group of samples (group *i*) includes the oils A and B, with relatively large amounts of *n*-alkanes ( $n\text{-C}_{18} > \text{Phy}$ , and  $n\text{-C}_{17} > \text{Pr}$ ). The oils C and D represent group *ii*, with the contents of *n*-alkanes ( $n\text{-C}_{18} < \text{Phy}$ , and  $n\text{-C}_{17} > \text{Pr}$ ) in two maxim at  $n\text{-C}_{17}$  and  $n\text{-C}_{25}$ . In the oils E and F, group *iii*, lower molecular *n*-alkanes are the most abundant in the samples,  $n\text{-C}_{15}$  as the major compound and phytane  $>$  pristane. The last group *iv*, oils G and H, show the *n*-alkanes detectable at trace and the isoprenoids pristane and phytane as the major compounds in the oils. This *n*-alkanes distribution indicates that biodegradation has not occurred to samples from A to F, contrary to the samples G and H that are biodegraded. The tricyclic and triterpenoids are depicted in the key ion plots  $m/z$  191, and show mainly the  $17\alpha$  (H),  $21\beta$  (H)-hopane series ranging from  $\text{C}_{27}$  to  $\text{C}_{35}$ . The crude oil samples A and G have relatively high tricyclic terpane indices, suggesting marine source. Gammacerane was present in all the studied samples, but in measurable amounts only in the G oil. The distribution of tetracyclic steranes studied on GC/MS by monitoring the ion  $m/z=217$ , showed that the most abundant tetracyclic components in A oil are the  $\text{C}_{27}$  steranes. A and G crude oils exhibit abundance of diasteranes. The distribution of aromatic compounds were studied on GC/MS by monitoring the characteristic ions to methylbenzene (DMB, TMB, TeMB and PMB); methylnaphthalenes (DMN, TMN e TeMN); methyl phenanthrene (MP, DMP and TMP) and tricyclic aromatic steranes. Aromatic hydrocarbons, especially, phenanthrene and naphthalenes derivatives are resistant to biodegradation. The percentage of phenanthrene in the tricyclic aromatic fraction is proportional to oil maturity. By this parameter the crude oils A, C, D and G show the same maturation. By monitoring the ion  $m/z$  231 and 245 the G, C and E oils show distributions of  $\text{C}_{26}$  to  $\text{C}_{28}$  and  $\text{C}_{28}$  to  $\text{C}_{30}$  respectively to tricyclic aromatic sterane, confirming the oil maturation.

### Introduction

A Bacia Sergipe-Alagoas foi formada pela separação dos continentes africano e sul-americano, através da rotação anti-horária do continente africano em relação ao sul-americano, em torno de um pólo de rotação situado sobre o Lineamento de Pernambuco, próximo à cidade de Arcoverde. A exploração petrolífera na Bacia Sergipe-Alagoas teve início em 1890 e, no final de 1988, a bacia contava com 810 poços exploratórios perfurados, 2470 poços exploratórios, 93.000Km de linhas sísmicas de reflexão, 6 campos marítimos e 26 terrestres produzindo cerca de 65.000 barris de petróleo por dia, equivalentes a 10 % da produção nacional (Lana, 1990; Mello e col., 2000; Mohriak. e col. 2000).

Os hidrocarbonetos saturados foram os compostos mais estudados do ponto de vista de biomarcadores (Peters and Moldowan, 1993; Philp, 1985). Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos conhecidos como PAH podem ser formados por bactérias, plantas ou fungos. Os petróleos têm distribuições de PAH muito diferentes e muitos deles são mais resistentes a biodegradação que os hidrocarbonetos saturados. Isto faz com que estes compostos sejam umas das mais importantes ferramentas na identificação de óleos e tenham recebido atenção nos últimos anos, principalmente, como biomarcadores de maturação térmica e biodegradação (Seifert & Moldowan 1979; Mackenzie 1984; Alexander e col., 1984, 1985; Grantham e col. 1990; Yanker, 2002).

A fração hidrocarboneto aromático dos petróleos brasileiros, até o momento foi pouco estudada. A possibilidade de termos novos parâmetros para os indicadores de maturação, biodegradação e proximidade é um ponto relevante a ser estudado. O presente trabalho discute a composição química das frações hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos aromáticos de petróleos da Bacia Sergipe-Alagoas.

### Method

**Amostras:** Foram estudadas 8 óleos brutos fornecidas pela PETROBRAS setor Sergipe-Alagoas, UN-SE-AL.

**Separação:** O óleo bruto, sem umidade, foi transferido com hexano para uma coluna cromatográfica (88 cm de comprimento x 1,4 cm de diâmetro interno) com 20 g de sílica tratada. Foi aplicado solvente à coluna, com gradiente de polaridade crescente: 100 ml de hexano para a fração denominada hidrocarbonetos saturados F1), 100 ml de hexano/diclorometano (90:10) para a fração denominada hidrocarbonetos aromáticos (F2). As frações F1 e F2 foram concentradas a vácuo em rotavapor, pesadas e guardados em geladeira para posterior análise por CG-EM.

**Análise por CG/EM:** As análises por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (CG/EM) foram realizadas em aparelhos HP6890, com CG equipado com injetor split/splitless, coluna capilar Supelco SPB-1 (30 m x 0,32 mm x 2,0 µm) e hélio como gás de arraste. A temperatura foi programada: 40 °C, 1 min, 4 °C/min, 300 °C, 1 °C /min, 320 °C, 15 min. O espectrômetro de massas operando com energia de ionização de 70 eV. As análises foram feitas no modo SCAN, com massas variando de 50u a 550u, e no modo SIM com os íons característicos das classes de biomarcadores mais estudados em petróleos.

**Identificação:** Os hidrocarbonetos saturados do tipo terpanos tricíclico, tetracíclicos e esteranos foram estudados pelos fragmentos de massas m/z: 191, 217, 231 e 259. Os hidrocarbonetos aromáticos foram estudados pelos fragmentos de massas característicos para as classes: metilbenzenos (m/z 92-MB; m/z 106-DMB; m/z 120-TMB; m/z 134-TeMB e m/z 148-PMB); metilnaftalenos (m/z 156-DMN; m/z 170-TMN e m/z 184-TeMN); metilfenantrenos (m/z 178-F, m/z 192-MF, m/z 206-DMF e m/z 220-TMF) e esteranos triaromáticos (m/z 231 e 245). A identificação dos compostos e das séries homólogas foi efetuada por comparação dos espectros de massas e tempo de retenção da amostra com os dados da literatura.

## Results

Os cromatogramas da corrente iônica total (CIT), dos óleos da bacia Sergipe-Alagoas apresentam uma diferença significativa na distribuição e proporção relativa dos *n*-alcanos e dos isoprenoides, pristanos (P) e fitanos (F) (Fig. 1). Pela semelhança na distribuição dos *n*-alcanos os óleos foram agrupados em pares, resultando em quatro (4) grupos diferentes de óleos: **A-B** (grupo *i*); **C-D** (grupo *ii*); **E-F** (grupo *iii*) e **G-H** (grupo *iv*). O grupo *i* apresenta distribuição de hidrocarbonetos saturados de *n*-C<sub>11</sub> a *n*-C<sub>32</sub>, com uma abundância significativa de *n*-alcanos de cadeia longa (*n*-C<sub>22</sub>-*n*-C<sub>27</sub>) e predominância dos *n*-alcanos com carbonos ímpares em relação aos pares (Fig.1). Esta distribuição é uma característica comum aos óleos que têm como precursores as plantas superiores de origem terrestres e as algas de água doce. O grupo *ii* mostra uma distribuição de *n*-alcanos de *n*-C<sub>11</sub> a *n*-C<sub>32</sub> com dois máximos, um em *n*-C<sub>17</sub> e outro em *n*-C<sub>25</sub>, (Fig.1) essas características classificam o óleo como misturado ou de transição, que teve contribuição de lagos e mares. O grupo *iii* apresenta uma abundância significativa de *n*-alcanos de baixo peso molecular na faixa de *n*-C<sub>13</sub> a *n*-C<sub>19</sub> com os compostos *n*-C<sub>15</sub> e *n*-C<sub>17</sub> como os compostos principais, predominância de *n*-alcanos ímpares sobre *n*-alcanos pares. Situações como estas são associadas a óleos tipicamente marinhos, que têm como precursores os fitoplânctons e algas marinhas (Philp, 1985; Mello e col., 1988). O grupo *iv* apresenta ausência de *n*-alcanos, esse dado sugere a classificação deste óleo como biodegradado (Bost e col. 2001; Peter e Fowler, 2002).

Os óleos **A-B** (grupo *i*) e **G-H** (grupo *iv*) apresentam a razão P/F maior do que 1 (P/F>1) sugerindo condições ligeiramente oxidadas para o ambiente de deposição. Nos óleos **C-D** (grupo *ii*) e **E-F** (grupo *iii*) a relação

pristano/fitano é menor do que 1 (P/F< 1), sugerindo ambiente de deposição anóxico (El-Gayar e col. 2002). Nos óleos C-D a relação  $P/n-C_{17} < 1$  e  $F/n-C_{18} \pm 1$ . Já nos óleos E-F a relação  $P/n-C_{17} < 1$  e  $F/n-C_{18} > 1$ . As razões P/F,  $P/n-C_{17}$  e  $F/n-C_{18}$  refletem que a bacia Sergipe-Alagoas apresenta ambientes oxidados e anóxicos (Mello e col. 1988).

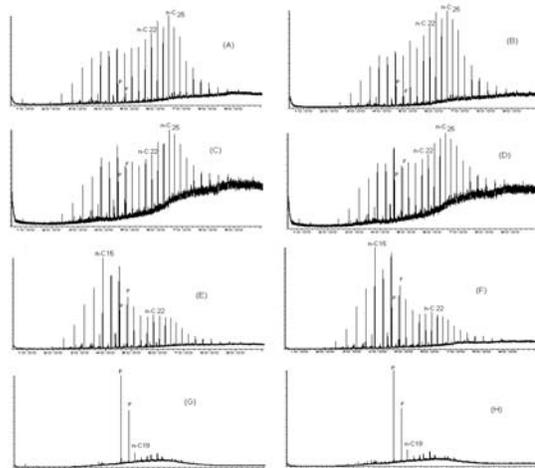


Figura 1- Dados de CG/EM para a fração hidrocarbonetos saturados dos 8 petróleos da bacia Sergipe-Alagoas. Grupo *i* (óleos **A** e **B**); grupo *ii* (óleos **C** e **D**); grupo *iii* (óleos **E** e **F**) e grupo *iv* (óleos **G** e **H**):

O SIM m/z 191 foi monitorado para o estudo das classes dos terpanos: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. As frações dos hidrocarbonetos saturados (F1) dos óleos **A** e **G** mostram na Figura 2 uma distribuição típica de terpanos tricíclicos de C<sub>20</sub> a C<sub>29</sub>. Os óleos **A** e **G** apresentam diferenças significativas na proporção relativa dos compostos C<sub>23</sub> e C<sub>24</sub>. No óleo **A** (não biodegradado) o terpano tricíclico C<sub>24</sub> aparece, nas condições analisadas, como o principal constituinte. Já no óleo **G** (biodegradado) o terpano tricíclico C<sub>23</sub> é o composto predominante (Fig. 2). Os óleos **A** e **G**, apresentam uma série homóloga de terpanos do tipo: 18α(H)-trisorneohopano C<sub>27</sub> (Ts); 17α(H)-trisorhopano C<sub>27</sub>, (Tm); 17α(H), 21β(H)-norhopano C<sub>29</sub>; 17α(H), 21β(H)-hopano C<sub>30</sub>; 17α(H), 21β(H)-homohopano C<sub>31</sub>; bishomohopano C<sub>32</sub>, e trishomohopano C<sub>34</sub>. Os compostos C<sub>29</sub>-17α(H) e 21β(H)-hopano são os compostos predominantes da classe dos hopanos nos óleos estudados (Fig. 2). A razão Ts/Tm nos dois óleos é menor do que 1 (Philp, 1985; Lorenson e col., 2002). Os óleos **A** e **G** apresentam um composto identificado como o Gamacerano (G) (Fig. 2) e ausência de 18α(H)-oleanano. A ausência de 18α(H)-oleanano revela que os óleos não tiveram contribuição de matéria orgânica das angiospermas. Esses óleos podem ser de época anterior ao surgimento destes vegetais, período terciário. Os óleos **A** e **G** apresentam uma distribuição de tricíclicos, de C<sub>20</sub> a C<sub>24</sub> maior do que a distribuição dos hopanos.

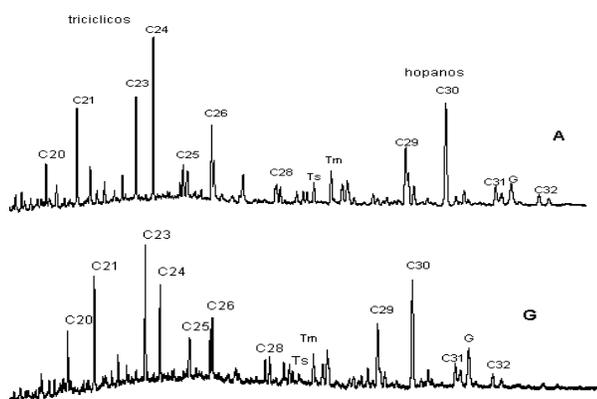


Figura 2. SIM  $m/z$  191 para o estudo das classes dos terpanos: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos da fração hidrocarbonetos saturados dos óleos **A** e **G**.

A distribuição dos tetracíclicos esteranos foi estudada pelo monitoramento do íon  $m/z$  217 o qual é característico da série dos esteranos. Pelo tempo de retenção dos compostos no SIM  $m/z$  217 (Figura 3), em comparação com dados da literatura foi possível identificar compostos do tipo: pregnanos, diasteranos, e colestanos (Moldowan e col., 1991; Mello e col., 1988; Rebouças, 1992 e 1999). Os componentes mais abundantes do óleo **G** são os esteranos  $C_{27}$ . Estes compostos são predominantes em matéria orgânica marinha ou lacustre. Os diasteranos estão presentes nos dois óleos, **A** e **G**, (Figura 3) sugerindo deposição em solo argiloso.

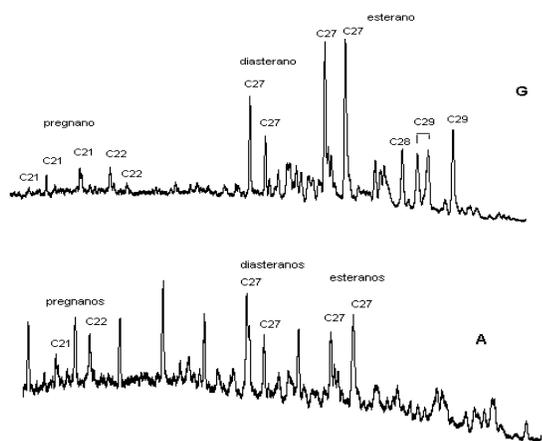


Figura 3. SIM  $m/z$  217 para estudo dos pregnanos, diasteranos e esteranos da fração hidrocarbonetos saturados dos óleos **A** e **G**.

O estudo por CG/EM da fração hidrocarbonetos aromáticos, permitiu identificar séries homólogas de: metilbenzenos (DMB, TMB, TeMB e PMB); metilnaftalenos (DMN, TMN e TeMN); metilfenantrenos (MF, DMF e TMF) e esteranos triaromáticos (Tabela 1). A série homóloga dos metilbenzenos: dimetilbenzeno (DMB); trimetilbenzeno (TMB); tetrametilbenzeno (TeMB) e pentametilbenzeno (PMB) foi detectada pela adição de  $14u$  ao íon molecular da classe anterior (Philp, 1985; Alexander et al. 1985; Radke, 1987). Pelos fragmentogramas característicos:  $m/z$

92 para MB;  $m/z$  106 para DMB;  $m/z$  120 para TMB;  $m/z$  134 para TeMB e  $m/z$  148 para PMB foi possível identificar vários isômeros estruturais em cada classe (Tabela 1). Os compostos TMB (Fig. 4) nos óleos estudados estão em pequenas quantidades comparados aos compostos DMB, TeMB e PMB. No óleo **G** o isômero de posição principal da classe é o composto correspondente ao pico 9. Nos outros óleos o isômero principal da classe TeMB é o pico 11.

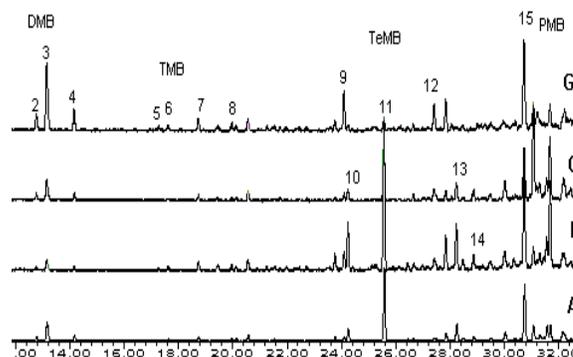


Figura 4. Metilbenzenos derivados (DMB, TMB, TeMB e PMB) presentes na fração hidrocarbonetos aromáticos dos óleos **A**, **E**, **C** e **G**.

A série homóloga dos metilnaftalenos: metilnaftaleno (MN); dimetilnaftalenos (DMN); trimetilnaftalenos (TMN) e tetrametilnaftalenos (TeMN) foi detectada por CG/EM pela adição de  $14u$  ao íon molecular da classe anterior. Pelos fragmentogramas característicos das classes:  $m/z$  156 para DMN;  $m/z$  170 para TMN e  $m/z$  184 para TeMN e análise dos espectros de massas, foi possível identificar com precisão, em média, 6 isômeros em cada classe (Fig. 5, Tabela 1)..

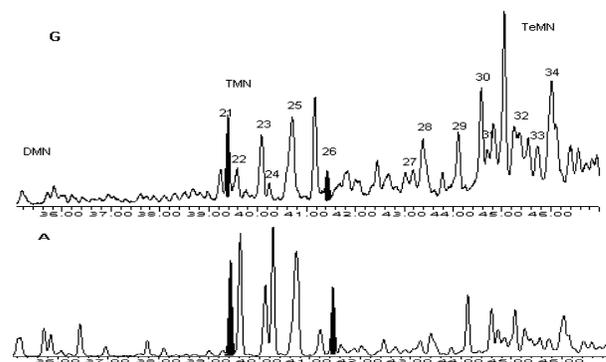


Figura 5- Fragmentograma  $m/z$  170 para o estudo dos metilnaftalenos (DMN, TMN e TeMN) presentes na fração hidrocarbonetos aromáticos dos óleos **G** e **A**.

Os óleos **A**, **C** e **E** são semelhantes nas distribuições relativas dos isômeros MN, DMN, TMN e TeMN, com um máximo para os isômeros TMN. No óleo **G** a proporção relativa dos DMN e TMN é menor do que os TeMN (Fig. 5). Os DMN e TMN são mais susceptíveis a biodegradação do que os TeMN (van Aarssen e col., 1999; Yanker, 2002). Este dado em conjunto com a

ausência dos *n*-alcanos no óleo **G** (Fig. 1) reforça a sugestão do mesmo ser um óleo biodegradado. A proporção relativa entre os compostos, correspondentes aos picos 21 e 26, é usada como parâmetro de maturação do óleo (van Aarssen et al 1999). Comparando os resultados dos óleos **A**, **C**, **E** e **G** com os citados por van Aarssen et al. (1999) podemos dizer que os óleos estudados apresentam maturidade entre média e alta.

A classe metilfenantrenos foi estudada pelos fragmentogramas característicos: *m/z* 178 para fenantreno (F), *m/z* 192 para metilfenantreno (MF) e *m/z* 206 para trimetilfenantreno (TMF) (Fig. 6). Os óleos **A**, **G**, **C** e **E** apresentam uma série homóloga de derivados metilfenantrenos, aqui representados pelos óleos **A** e **E** (Fig. 6, Tabela 1), iniciando com F e terminando com TMF. A distribuição e quantidade relativa dos metilfenantrenos (MF), picos 36 a 39, nos óleos estudados são iguais. Os isômeros TMF, picos 47 e 48, no óleo **E** estão presentes em traços, comparados as proporções relativas dos outros compostos, nos outros óleos. Os isômeros TMF, pico 42, no óleo **A** apresenta uma concentração relativa alta comparada aos outros óleos.

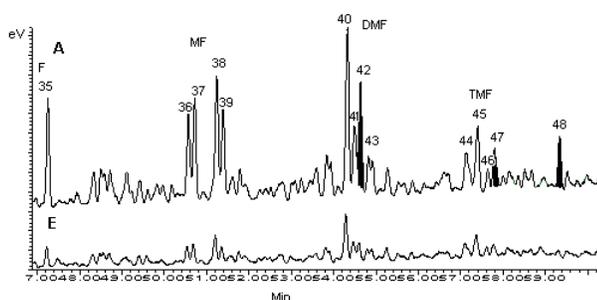


Figura 6. Fragmentograma *m/z* 206 para estudo dos metilfenantrenos (F, MF, DMF e TMN) presentes na fração hidrocarbonetos aromáticos dos óleos **A** e **E**.

Os óleos **G** e **A** apresentam diferenças significativas quando se compara o conjunto dos metilnaftalenos (DMN; TMN e TeMN) e metilfenantrenos (F; MF; DMF e TMF). Observa-se no óleo **G** que os compostos DMN; TMN e TeMN estão em pequena quantidade quando comparados aos derivados fenantrenos (F; MF; DMF e TMF). Os dados mais uma vez reforçam a sugestão de o óleo **G** ser um óleo biodegradado.

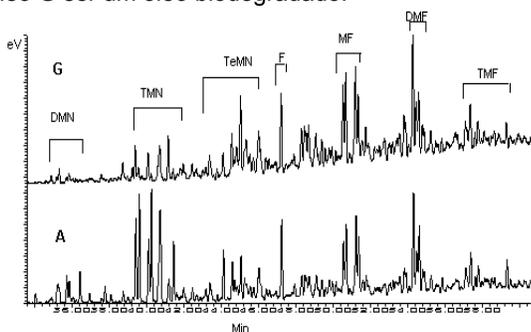
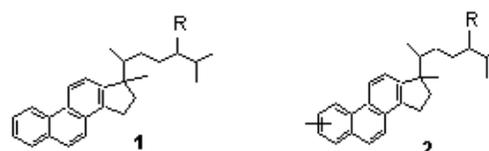


Figura 7. Metilnaftalenos (MN, DMN, TMN e TeMN) e metilfenantrenos (F, MF, DMF e TMF) presentes na fração hidrocarbonetos aromáticos dos óleos **A** e **G**.

As classes dos esteranos triarômicos foram estudadas através dos fragmentogramas característicos *m/z* 231 e *m/z* 245 (Philp, 1985). O espectro de massas com pico base *m/z* 231 corresponde aos esteranos triarômicos sem grupo metila nos anéis aromáticos (**1**). Por outro lado, um grupo metila no anel A, nas posições 1 ou 4, leva ao pico base *m/z* 245 (**2**). Nos fragmentogramas *m/z* 231 (Fig. 6) e *m/z* 245 (Fig. 7) foram identificadas, pela comparação dos espectros de massas com a literatura séries homólogas de esteranos triarômicos (Sajgó, 2000; Schiefelbein e col., 2000).



Os óleos **G**, **C** e **E** apresentam no fragmentograma *m/z* 231 (Fig. 8) uma distribuição de esteranos triarômicos de  $C_{26}$  a  $C_{28}$  (Tabela 1). No óleo **A** esses compostos estão presentes em traços.

Os óleos **G**, **C** e **E** apresentam no fragmentograma *m/z* 245 uma distribuição de esteranos de  $C_{28}$  a  $C_{30}$  (Fig. 9, Tabela 1). É interessante observar que no óleo **A** os esteranos triarômicos estudados tanto pelo *m/z* 231 como *m/z* 245 estão presentes em pequenas quantidades. A abundância relativa dos esteranos triarômicos pode ser usada para correlacionar óleo/óleo e óleo/rocha (Maowen e Jiang, 2001).

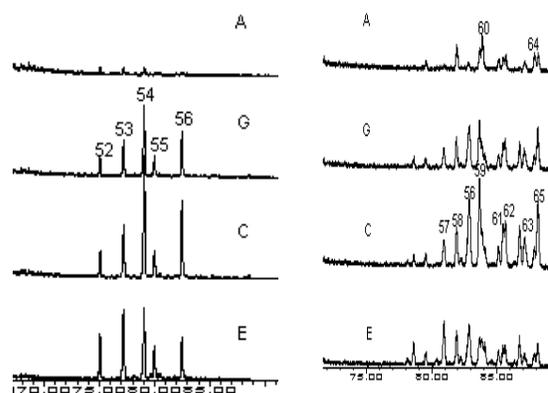


Figura 8. Fragmentogramas *m/z* 231 e *m/z* 245 para estudo dos esteranos triarômicos presentes na fração hidrocarbonetos aromáticos dos óleos **A**, **E**, **C** e **G**.

Um dos parâmetros de maturação, de óleos e sedimentos, pode ser obtido comparando-se a razão dos esteranos triarômicos com os esteranos monoarômicos (Sajgó, 2000). A razão aumenta de zero para 1 com o aumento da maturação térmica. A ausência

dos esteranos monoaromáticos nos óleos estudados sugere maturidade elevada para os mesmos

### Conclusions

n-Alcanos: Os óleos **A, B, C, D, E, F** e **G**, foram agrupados em pares resultando em quatro grupos: **A-B; C-D; E-F** e **G-H**. Nos óleos **A-B; C-D** e **E-F** ocorre predominância dos *n*-alcanos ímpares sobre os pares. Nos óleos **G-H** ausência de *n*-alcanos, sugerindo um óleo biodegradado.

Isoprenóides: Nos óleos **C-D** e **E-F** a razão Pristano (P)/Fitano (F) é menor do que um ( $P/F < 1$ ), sugerindo ambiente de deposição sob condições redutoras (anóxico). Nos óleos **A-B** e **G-H** a razão P/F é maior do que 1 ( $P/F > 1$ ) sugerindo ambiente de deposição sob condições oxidantes (óxicas).

Terpanos tricíclicos: Nos óleos **A** e **G** a distribuição de terpanos tricíclicos de  $C_{20}$  a  $C_{24}$  é maior do que a distribuição dos hopanos de  $C_{27}$  to  $C_{35}$ , sugerindo origem marinha.

Gamacerano: O Gamacerano, um indicador de salinidade de água, é mais abundante no óleo **G** do que no óleo **A**.

Oleanano: Os óleos **A** e **G** não apresentam oleanano, o que sugere que não houve a contribuição das angiospermas na formação dos óleos.

Esteranos: Os óleos **A** e **G** apresentam os esteranos- $C_{27}$  como os compostos mais abundantes da classe, sugerindo contribuição de matéria orgânica marinha ou lacustre na geração dos óleos.

Metilbenzeno: Foram identificados isômeros pertencentes às classes DMB, TMB, TeMB e PMB. Os isômeros TeMB são os constituintes principais nos óleos **A, C** e **E**, e os constituintes minoritários no óleo **G**.

Metilnaftaleno: Os óleos apresentam isômeros pertencentes às classes MN, DMN e TMN. No óleo **G** observa-se uma eliminação dos isômeros menos substituídos MN e DM, reforçando a sugestão do óleo **G** ser biodegradado. Nos outros óleos **A, C** e **E** os isômeros TMN são os constituintes principais.

Metilfenantrenos: MF, DMF e TMF forma identificados nos óleos **A, C, E** e **G** com os isômeros DMF como os compostos principais da classe.

Esterano triaromático: Os óleos **G, C** e **E** apresentam os esteranos tricíclicos aromáticos de  $C_{26}$  a  $C_{28}$  ( $m/z$  231) e  $C_{28}$  a  $C_{30}$  ( $m/z$  245). No óleo **A** estes compostos estão presentes em traços.

### References

**ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; SHEPPARD, P.N.** 1,8-Dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity. *Nature*, 308, 442-443. 1984.

**ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; ROLAND, P.N.** The Effects of Thermal Maturity on Distributions of Dimethylnaphthalenes and Trimethyl Naphthalenes in Some Ancient Sediments and Petroleum, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 49, 385-395. 1985.

**van AARSEN, B.G.K.; BASTOW, P.T.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.** Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing, *Organic Geochemistry*, V.30. 1213-1227. 1999.

**BOST, F.D.; FRONTERA-SUAU, R.; McDONALD, T.J.; PETERS, K.E.; MORRIS, P.J.** Aerobic Biodegradation of Hopanes and Norhopanes in Venezuelan Crude Oils, *Organic Geochemistry*, V. 32. 105-114. 2001.

**GRANTHAM, P.J.; LIJMBACH, G.W.M.; POSTHUMA, J.** Geochemistry of Crude Oils in Oman. In: Brooks, J. (Ed), *Classic Petroleum Provinces*. Geological Society London Special Publication. V.50.317-328. 1990.

**GRICE, K.; TROLIO, R.; FISHER, S.J.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.**; Alkylbiphenyl an Alkyldiphenylmethanes as Indicators of Petroleum Biodegradation, *Organic Geochemistry*, V. 30, 1241-1253.1999.

**EI-GAYAR, M.S.H.; MOSTAFABA, A.R.; ABDELFATTAH, A.E., BARAKAT, A.O.** Application of Geochemical Parameters for Classification of Crude Oils from Egypt, in to Source-Related Types, *Fuel Processing Technology*, V. 79. 13-28. 2002.

**LANA, M.C.** Bacia de Sergipe-Alagoas: Uma Hipótese de Evolução Tectono-Sedimentar, in: De RAJA GABAGLIA, G.P.; MILANI, E.J. (Coords.) *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares – PETROBRAS*. 1990.

**LORENSEN, T.D.; KVENVOLDEN, K.A.; HOSTETTLER, F.D.; ROSENBAUER, R.J.; ORANGE, L.D.; MARTIN, J.B.** Hydrocarbon Geochemistry of Cold Seeps in the Monterey Bay National Marine Sanctuary. *Marine Geology*. V. 181. 285-304. 2002.

**MELLO, M.R.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P.C.; CHICARELLI, M.I.; BRASSEL, S.C.; MAXWELL, J.R.** Organic Geochemical Characterisation of Depositional Palaeoenvironments of Source Rocks and Oils in Brazilian Marginal Basins, *Organic Geochemistry*, V. 13. 31-45. 1988.

**MELLO, M.R.; MOLDOWAN, J.D.; DAHL, J.; REQUEJO, A.G.** Petroleum Geochemistry Applied to Petroleum System Investigation, in M.R. Mello and B.J. Katz, eds. *Petroleum System of South Atlantic Margins: AAPG Memoir*, V. 73. 41-52. 2000.

**MACKENZIE, A.S.** Application of Biological Markers in Petroleum Geochemistry, In: J. Brooks and D.H. Welt, Editors, *Advances in Petroleum Geochemistry*, Academic Press, London, V.1. 115-214. 1984.

**MOHRIAK, W.U.; MELLO, M.R.; BASSENETO, M.; VIEIRA, I.S.; KOUTSOUKOS, E.A.M.** Cristal Architecture, Sedimentation, and Petroleum Systems in the Sergipe- Alagoas Basin, Northeastern Brazil, *in* M.R. Mello and B.J. Katz, eds., *Petroleum System of South Atlantic Margins: AAPG Memoir*, V.73, p. 273-300. 2000.

**PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.** The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. 1993.

**PETERS, K.E.; FOWLER, M.,G.** Applications of Petroleum Geochemistry to Exploration an Reservoir Management, *Organic Geochemistry*. V. 32. 5-36. 2002.

**PHILP, R.P.** *Fossil Fuel Biomarker - Applications and Spectra*, Elsevier. 1985.

**RADKE, M.** Organic Geochemistry of Aromatic Hydrocarbons, In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, ed. J. Brooks and D. Welte, V. 2. 141-207, Academic Press, London. 1987.

**RADKE, M.; WILLSCH, H.; RAMAMPISOA, L.** Isolation of Aromatic Compounds From a Coal Extract By Semipreparative HPLC, *Chromatographia*, V.26. 259-266 1998.

**REBOUÇAS, L.M.C.** Ácidos Naftênicos de Petróleos do Campo Albacora, Bacia de Campos e Síntese de Biomarcadores. Campinas, Brasil: UNICAMP Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, 1992. Tese de Doutorado.

**REBOUÇAS, L.M.C; KOIKE, L.; REIS, F.A.M.; MARSOLI, A.J.; RICHNOW, H.H.; MICHAELIS, W.** Naphthenic acids from crude oils of Campos Basin. *Organic Geochemistry*. V. 18. 851-860. 1992.

**REBOUÇAS, L.M.C.; NASCIMENTO, L.R.; KOIKE,L.; REIS, A.M.F.; SOLDAN, A.L.; CERQUEIRA, J.R.; MARSALI, A.J.** Acids Biomarkers From Albacora Oils, Campos Basin, *Organic Geochemistry*, V. 30. 1175-1191. 1999.

**SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M.** Applications of Steranes, Terpane and Monoaromatic to the Maturation, Migration and Source of Crude Oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 42. 77-95. 1978.

**SAJGÓ, C.S.** Assesment of Generation Temperatures of Crude Oils, *Organic Geochemistry*, V.31.1301-1323. 2000.

**YANKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOVETTE, D.; SYLVESTRE, S.;** PAHs in Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH rations as Indicators of PAH Source and

Composition, *Organic Geochemistry*, V. 33. 489-515. 2002.

Tabela 1. Identificação das classes de compostos aromáticos presentes nos óleos A, C, E e G. Fragmentogramas figuras 4, 5, 6, 7, 8, e 9.

Pico	Composto
2-4	Dimetilbenzeno (DMB)
5-7	Trimetilbenzeno (TMB)
8-11	Tetrametilbenzeno(TeMB)
12-15	Pentametilbenzeno(PMB)
16-20	Dimetilnaftaleno DMN
21-26	Trimetilnaftaleno TMN
27-34	Tetrametilnaftaleno TeMN
35	Fenantreno (F)
36-39	Metilfenantrenos (MF)
40-43	Dimetilfenantrenos (DMF)
44-48	Trimetilfenantreno (TMF)
52	C <sub>26</sub> - esterano triaromático
53	C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> - esterano triaromático
54	C <sub>28</sub> - esterano triaromático
55	C <sub>27</sub> - esterano triaromático
56	C <sub>28</sub> - esterano triaromático
57	C <sub>27</sub> - esterano triaromático
58	C <sub>28</sub> - esterano triaromático
59	C <sub>28</sub> - esterano triaromático
60	C <sub>29</sub> - esterano triaromático
61	C <sub>29</sub> - esterano triaromático
62	C <sub>30</sub> - esterano triaromático

#### Acknowledgments

Os autores agradecem a Petrobrás – UN-SEAL, pelas amostras de petróleo; ao CNPq pelo suporte financeiro e a FAPEAL pelas bolsas IC e Ms.