

TERPANOS PENTACÍCLICOS COMO INDICADORES DE HETEROGENEIDADES COMPOSICIONAIS EM RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO BIODEGRADADO

Laercio Lopes Martins, Gabriel Clemente Franklin, Eliane Soares de Souza e Georgiana Feitosa da Cruz*

Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rodovia Amaral Peixoto, km 163, 27925-535 Macaé – RJ, Brasil

Recebido em 06/11/2013; aceito em 19/06/2014; publicado na web em 01/08/2014

PENTACYCLIC TERPANES AS INDICATORS OF COMPOSITIONAL HETEROGENEITIES IN BIODEGRADED OIL RESERVOIR. Reservoir geochemistry has been effectively used to evaluate compositional heterogeneity in petroleum reservoirs by employing oil fingerprinting technique to assess reservoir continuity, primarily in paraffin oil accumulations. In-reservoir biodegradation has resulted in vast deposits of heavy oils globally; therefore, the application of reservoir geochemistry to such accumulations becomes necessary. We recommend the use of pentacyclic terpanes instead of lower molecular compounds, which are less resistant to biodegradation. Using oil fingerprinting technique in this novel way enabled the differentiation of oil composition among sedimentary facies of tar sands (Pirambóia Formation, Paraná Basin).

Keywords: reservoir geochemistry; tar sands; pentacyclic terpane.

INTRODUÇÃO

A composição química do petróleo depende, principalmente, do tipo de matéria orgânica do qual foi originado, da evolução térmica e de processos de alterações primárias e/ou secundárias ocorridos antes e após sua acumulação em reservatório.^{1,2} De maneira geral, óleos não alterados possuem em média 57% de hidrocarbonetos saturados (compreendendo parafinas e naftênicos), 29% de hidrocarbonetos aromáticos (incluindo as moléculas aromáticas puras e naftenoaromáticos) e 14% de resinas e asfaltenos (fração de alto peso molecular contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio), além de quantidades traço de organometálicos.^{1,3}

O petróleo contém, ainda, classes de compostos denominados de biomarcadores (saturados, aromáticos e ácidos), os quais são originados de organismos vivos contendo estruturas básicas quimicamente estáveis durante os processos de sedimentação e soterramento mantendo preservado o seu esqueleto carbônico básico.¹ Dentre os biomarcadores saturados, os terpanos pentacíclicos tem sido extensivamente usados em correlações óleo/óleo e óleo/rocha geradora, na avaliação do paleoambiente deposicional, na análise do grau de maturação térmica e como indicadores do nível de biodegradação devido à maior resistência quando comparado a outras classes de compostos do petróleo.²

Os terpanos pentacíclicos englobam compostos com esqueleto tipo hopano e não-hopanóides. Os hopanos comumente apresentam de C27-C35 átomos de carbonos em uma estrutura de hidrocarbonetos cíclicos composta de 4 anéis de 6 carbonos e 1 anel de 5 carbonos, sendo que a principal configuração estrutural dos hopanos encontrada em petróleo é a 17 α (H),21 β (H), 22S (chamada de configuração geológica por ser preferencialmente adotada após a matéria orgânica passar por processos térmicos) e 22R (chamada de biológica por manter a configuração naturalmente presente nos seres vivos que formaram a matéria orgânica). Dentre os não-hopanóides destacam-se o gamacerano e o oleanano, cuja estrutura apresenta 5 anéis de 6 carbonos.^{1,3} A Figura 1 mostra as estruturas representativas de hopanos e não-hopanóides com o principal íon-fragmento.

Os processos de alterações primárias, as quais o petróleo fica

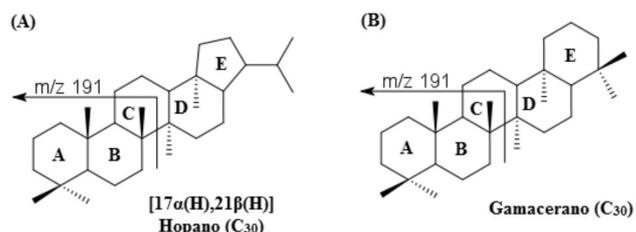


Figura 1. Estruturas representativas dos terpanos pentacíclicos com esqueleto hopano (A) e não-hopanóide (B)

suscetível, ocorrem antes da sua acumulação na rocha reservatório e dizem respeito ao tipo de matéria orgânica, ambiente deposicional, grau de maturação da rocha geradora e migração primária e secundária, tais como a geocromatografia.⁴ Por outro lado, os processos de alterações secundárias, tais como solubilização dos componentes mais leves na fase da acumulação de petróleo (*water washing*), biodegradação, evaporação, oxidação, segregação gravitacional (arranjo dos fluidos dentro do reservatório de acordo com suas respectivas densidades) e desasfaltação (precipitação de asfaltenos de óleo pesados a médios), ocorrem após a acumulação e são influenciados pelas condições de reservatório.⁵⁻⁸

Como consequência desses processos, tem-se variabilidade das características físicas e químicas do petróleo, levando a uma diminuição de sua qualidade. Por exemplo, a ocorrência de biodegradação e a circulação de águas meteóricas no reservatório pode levar a transformação de óleos leves (maior conteúdo de hidrocarbonetos saturados) em pesados (maior conteúdo de resinas e asfaltenos).⁵ A alteração térmica os leva a condensados e gás, acompanhados do desasfaltamento natural e da formação de pirobetume. Todos estes processos influenciam na definição da viabilidade econômica de uma descoberta de petróleo, sendo então de grande importância entendê-los para poder estimar o valor do petróleo em um campo.⁹

O entendimento adequado dessas alterações na composição do petróleo ajuda na sua produção eficaz através da definição da melhor localização de um poço produtor, e é auxiliado pela análise das diversas classes de compostos utilizados na Geoquímica Orgânica, com recursos da Geoquímica de Reservatório.¹⁰⁻¹⁴

A aplicabilidade da Geoquímica de Reservatório no estudo

*e-mail: geofec@gmail.com

de alterações composicionais de petróleo, ganhou importância a partir da publicação do método de Kaufman *et al.*,¹⁵ cujo objetivo é comparar cromatogramas gasosos obtidos de amostras de óleo de diferentes partes do reservatório, visando encontrar diferenças entre compostos como cicloalcanos, aromáticos e parafinas ramificadas,¹³ com o intuito de verificar se uma região do reservatório de petróleo está ou não conectada verticalmente (indicando compartimentação do reservatório), e horizontalmente (indicando direção do fluxo de água em óleos biodegradados, barreiras de fluxo e/ou direção de preenchimento de um reservatório).¹⁶ Portanto, esta técnica foi proposta para ser aplicada em óleos crus com perfil de hidrocarbonetos preservados.

No entanto, com o aumento do volume de óleo pesado que tem sido produzido ao redor do mundo, tem-se a necessidade de avaliar a presença de heterogeneidades composicionais também nesses reservatórios na tentativa de indicar melhor localização de possíveis poços futuros.¹⁶

Arenitos asfálticos da Formação Pirambóia

Afloramentos de rochas reservatório ao longo da borda leste da Bacia do Paraná, no estado de São Paulo, referentes às acumulações petrolíferas de arenitos asfálticos (arenitos com óleo pesado, de alto teor de asfaltenos) eólicos da Formação Pirambóia, oferecem uma excelente oportunidade de se estudar heterogeneidades em reservatórios com óleo severamente biodegradado, visto que esta formação é composta por diferentes tipos de fácies sedimentares. Fácies sedimentares são basicamente unidades de rocha definida com base em suas distintas características litológicas, incluindo composição química, tamanho dos grãos, e estruturas sedimentares.¹⁷ A classificação das fácies sedimentares eólicas da Formação Pirambóia (*foreset* de duna, cauda de *foreset* de duna, interduna seca e interduna úmida) deste trabalho foi baseada na classificação estabelecida por Caetano-Chang.¹⁸

O volume total do óleo presente na Formação Pirambóia, já caracterizado como pesado e de alta viscosidade, foi estimado em 5,7 milhões de barris de petróleo¹⁹ e a rocha geradora deste óleo biodegradado devido a processos pós-acumulação foi definida como sendo os folhelhos negros da Formação Irati.²⁰

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi utilizar o método de Kaufman *et al.*¹⁵ na identificação de heterogeneidades composicionais em amostras de arenitos asfálticos da Formação Pirambóia, Bacia do Paraná, de acordo com a localização geográfica da amostra dentro do reservatório e com as fácies sedimentares a que ela pertence. A originalidade do trabalho está associada ao fato de que o óleo extraído dos arenitos asfálticos é caracterizado como pesado (aproximadamente 5° API), de alta viscosidade e com médio a alto teor de enxofre (2 a 3% em peso)²⁰⁻²² e, portanto o método de Kaufman *et al.*¹⁵ não seria apropriado. Para isso, adaptou-se o método utilizando os compostos terpanos pentacíclicos, mais resistentes ao processo de biodegradação, para o cálculo das razões diagnósticas usadas na investigação da variabilidade composicional.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras

Os óleos avaliados neste estudo foram extraídos de rochas reservatório provenientes da Formação Pirambóia, coletadas na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. Foi selecionado um grupo de 20 amostras de rocha reservatório retiradas de afloramentos (Guareí e Fazendas da Mina, Betumita e Bofete), sendo cinco amostras de cada uma das seguintes fácies sedimentares: *foreset* de duna, cauda de *foreset* de duna, interduna úmida e interduna seca, conforme mostra a Figura 2.

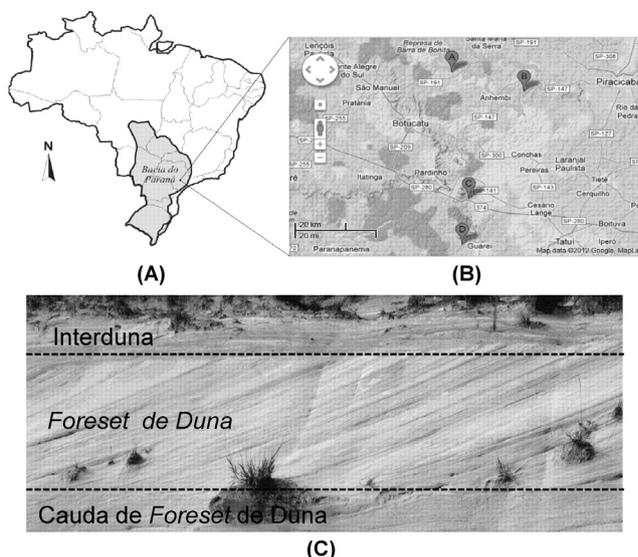


Figura 2. (A) Mapa da Bacia do Paraná; (B) localização geográfica das localidades (afloramentos) onde as amostras foram coletadas; (C) arenito eólico da Formação Pirambóia com as fácies sedimentares avaliadas

Extração do óleo

As amostras de rocha foram pulverizadas e cerca de 60 g foram colocadas em um extrator Soxhlet com 400 mL de diclorometano por 72 horas. O extrato oleoso obtido foi concentrado por evaporação do solvente, pesado (obtendo-se cerca de 8 g) e submetido à precipitação dos asfaltenos.

Precipitação dos asfaltenos

A metodologia para precipitar os asfaltenos foi modificada de Azevedo *et al.*²³ Foram retirados cerca de 500 mg do extrato oleoso, e estes foram misturados a 20 mL de *n*-pentano. O sistema foi agitado por 30 segundos, sendo então deixado em repouso por 24 h. As frações de asfaltenos e maltenos foram separadas por filtração. O asfaleno precipitado foi lavado 8 vezes, nas mesmas condições descritas anteriormente, para obter uma extração máxima da fração maltênica.

Cromatografia líquida dos maltenos

A fração maltênica obtida (cerca de 40 mg) foi fracionada em coluna de sílica gel 60 (20 g de sílica; 230-400 mesh; Merck), previamente ativada em estufa a 120 °C durante 12 h, obtendo-se as frações de hidrocarbonetos saturados (S), eluída com 30 mL de *n*-hexano, hidrocarbonetos aromáticos (A), eluída com 30 mL de *n*-hexano/diclorometano (8:2 v/v) e resinas (R), eluída com 30 mL de diclorometano/metanol (9:1 v/v).²³ As frações obtidas foram transferidas para frascos de cor âmbar, pesadas e armazenadas para posterior análise por cromatografia gasosa.

Cromatografia gasosa por detecção por ionização em chama (CG-DIC)

Após fracionamento cromatográfico a fração de hidrocarbonetos saturados (S) foi analisada por CG-DIC em um cromatógrafo em fase gasosa Agilent 6890N, com o detector do tipo ionização em chama com uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). A programação de temperatura do forno foi de 40 °C a 320 °C, 2,5 °C/min e mantido em isoterma a 320 °C por 18 min. A temperatura do injetor foi de 280 °C e do detector de 300 °C. O gás

de arraste utilizado foi o hélio, com injeção sem divisão de fluxo. Foi injetado 1 μ L da amostra diluída em *n*-hexano na concentração de 0,02 mg/ μ L.

Aplicação do método de Kaufman

Para realizar a comparação entre cromatogramas de amostras representativas do reservatório, como sugerido por Kaufman *et al.*,¹⁵ foram realizadas as seguintes etapas: i) numeração dos picos referentes aos compostos nos cromatogramas gasosos (os compostos escolhidos estavam presentes em todas as amostras e tinham boa resolução cromatográfica); ii) calculou-se a razão entre as alturas de terpanos pentacíclicos adjacentes (estereoisômeros dos homopanos, C31R/C31S, C32R/C32S, C33R/C33S, C34R/C34S, C35R/C35S e a razão hopano C30/gamacerano) e iii) plotou-se os valores obtidos em um diagrama estrela, utilizando o *Microsoft Office Excel*, para melhor visualização e comparação dos perfis de cada amostra.

A Figura 3 apresenta as etapas do procedimento realizado na aplicação do método de Kaufman para amostras severamente biodegradadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise SARA

A análise SARA pode ser utilizada como uma avaliação preliminar dos componentes predominantes no petróleo para diferenciar grupos de amostras em relação ao nível de biodegradação, considerando-se amostras menos biodegradadas aquelas que possuem alto conteúdo de compostos saturados e baixo conteúdo de resinas e asfaltenos.^{3,5} Esta análise foi, então, utilizada neste trabalho com o intuito de visualizar diferenças composicionais entre as amostras. Assim, determinou-se o teor dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e das resinas e asfaltenos para as vinte amostras estudadas e os resultados estão apresentados na Tabela 1 e no gráfico ternário da Figura 4.

Tabela 1. Análise SARA (%) para as 20 amostras de óleo avaliadas

Fácies	Localidade	Amostra	ÓLEO TOTAL (%)*				
			SAT	ARO	RES	ASF	NSO (RES+ASF)
Interduna seca	Fazenda da Mina	11	6	2	16	76	92
		12	6	2	16	76	92
		13	6	3	16	76	91
		14	9	3	19	69	88
	Guareí	22	6	1	24	69	93
Foreset de Duna	Fazenda Betumita	23	5	5	20	72	92
		26	17	18	35	30	65
		28	20	13	39	28	67
		34	15	19	36	30	66
		35	13	19	35	32	67
Interduna Úmida	Fazenda Bofete	3	11	15	38	37	75
		4	12	14	38	36	75
	Fazenda da Mina	9	6	3	9	83	92
		Guareí I	18	9	18	40	38
Cauda de <i>Foreset</i> de Duna	Fazenda Betumita	24	3	5	17	75	92
		V4	13	7	59	21	80
		25	12	16	10	62	72
		27	22	27	18	34	52
		30	26	31	13	30	43
33	13	24	30	33	63		

*SAT = Saturados; ARO = Aromáticos; RES = Resinas; ASF = Asfaltenos; NSO = compostos polares contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (denominação usual para a fração de resinas e asfaltenos).

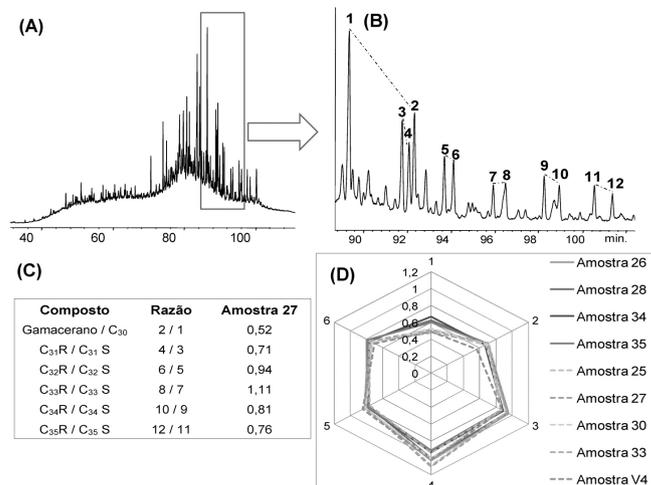


Figura 3. Etapas do procedimento adotado na aplicação do método de Kaufman para as amostras selecionadas. A) obtenção dos cromatogramas por CG-DIC; B) escolha dos terpanos pentacíclicos (picos adjacentes); C) cálculo das razões diagnósticas; D) diagrama estrela plotado com as razões calculadas

A partir dos resultados obtidos com a análise SARA (Tabela 1 e Figura 4) pode-se inferir que todas as amostras avaliadas apresentam elevados níveis de biodegradação, visto que possuem alto conteúdo de compostos polares (representando os compostos gerados durante o processo de biodegradação), variando de 43 a 93%, e baixo conteúdo de saturados (representando os compostos consumidos durante o processo de biodegradação), variando de 3 a 22%, podendo considerá-las como severamente biodegradadas.² Dentre as amostras avaliadas, as pertencentes à fácies de interduna seca apresentaram as maiores porcentagens de compostos NSO (variando de 69 a 73%) e, portanto, o óleo presente nesta fácies é o mais biodegradado, em contraste com as amostras de óleo da fácies de cauda de *foreset* de duna, o qual possui

Kaufman, o qual identifica heterogeneidades composicionais em óleos crus com hidrocarbonetos preservados, não pode ser aplicado para estas amostras sem que haja uma modificação prévia.

Assim, o método de Kaufman foi aplicado neste trabalho utilizando os compostos terpanos pentacíclicos (mais resistentes à biodegradação) para o cálculo das razões diagnósticas usadas na investigação da variabilidade composicional. As amostras pertencentes à fácies de interduna seca foram classificadas como sendo as mais severamente biodegradadas quando comparadas com as das outras fácies e, por isso, não foi possível a aplicação do método para avaliar a presença de heterogeneidades composicionais nem utilizando os terpanos pentacíclicos para estas amostras, visto que até estes compostos mais resistentes foram consumidos durante o processo de biodegradação.

Para análise da variabilidade composicional das demais amostras, inicialmente, comparou-se as pertencentes à mesma fácies sedimentar (*foreset de duna*, *interduna úmida* e *cauda de forset de duna*), e depois fez-se uma comparação daquelas de mesma localidade (ver Tabela 1) e diferentes fácies sedimentar. Os resultados obtidos foram plotados em diagramas estrela e ao lado de cada diagrama plotou-se o gráfico ternário da análise SARA para as amostras correspondentes a cada fácies analisada. A Figura 6 mostra os diagramas estrela plotado a partir das razões de hopano C30/gamacerano e homopanos de C31-C35 R/S para todas as amostras avaliadas.

De posse dos resultados analíticos da Figura 6 verificou-se uma boa correlação dos perfis no diagrama estrela e, conseqüentemente, a existência de similaridades na composição química dos óleos das amostras 26, 28, 34 e 35, pertencentes à fácies de *foreset de duna* (Figura 6A), e em todas as amostras da fácies de *cauda de forset de duna* mostrada por meio dos perfis no diagrama estrela da Figura 6C. Este resultado sugere que todas essas amostras apresentam características semelhantes, indicando pertencerem a um reservatório contínuo, sem barreira ao fluxo de fluidos entre os pontos amostrados. Por outro lado, a amostra 23 mostra um perfil diferente no diagrama estrela da Figura 6A indicando uma possível barreira ao fluxo de fluidos neste ponto ou, essa diferença pode ser atribuída à maior exposição desta amostra aos processos de alteração secundária no reservatório, levando também à biodegradação dos terpanos pentacíclicos usado no cálculo das razões diagnósticas. A análise SARA e o perfil cromatográfico obtido por CG-DIC, mostraram que essa amostra é a que apresentou maior nível de biodegradação, corroborando com a diferença observada no diagrama estrela.

A diferença composicional das amostras pertencentes à fácies de *cauda de forset de duna* mostrada no diagrama ternário da Figura 6C também é atribuída aos processos de alteração secundária, assim como ocorreu com a amostra 23 (Figura 6A), no entanto essas alterações foram menos severas, não afetando os terpanos pentacíclicos e, por isso, a diferença não foi observada no diagrama estrela.

Diferentemente das fácies de *foreset de duna* e *cauda de forset de duna*, as amostras da fácies de *interduna úmida* são de afloramentos distintos (ver Tabela 1). A análise da Figura 6B revelou que as amostras 03 e 04 do Morro do Bofete possuem semelhantes composições químicas e, portanto, boa correlação no perfil do diagrama estrela com diferença composicional quando comparadas à amostra 24 da Fazenda Betumita, a qual apresentou uma maior concentração de compostos polares, o que acompanha um perfil estrela distinto. Por outro lado, a amostra 09 da Fazenda da Mina representa um afloramento que constantemente sofre com o processo de *water washing* devido à proximidade com a represa de Barra Bonita, favorecendo, com isso, a alta concentração de compostos polares e um perfil estrela distinto das demais amostras desta fácies. Neste caso, sugere-se que a presença de heterogeneidades composicionais seja ocasionada pelas diferentes características dos afloramentos de onde as amostras foram retiradas.

Após a análise individual de cada amostra pertencente às

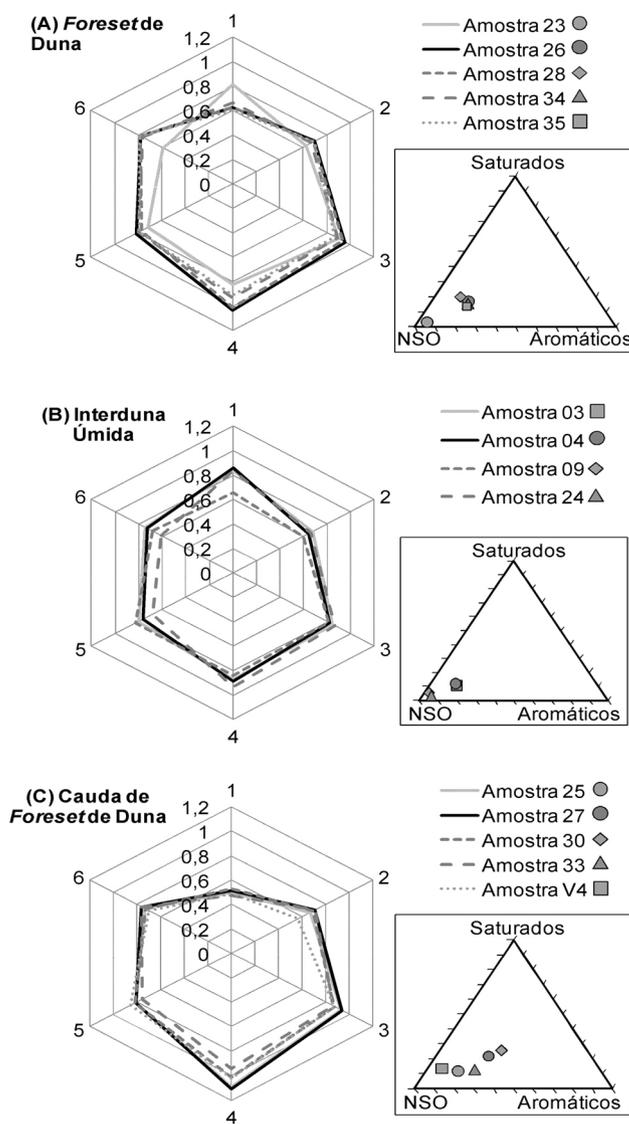


Figura 6. Diagrama estrela para avaliação de heterogeneidades composicionais: (A) fácies de *foreset de duna*; (B) fácies de *interduna úmida*; (C) fácies de *cauda de forset de duna*. Razões diagnósticas utilizadas: 1- hopano C30/gamacerano, 2- C31R/C31S, 3- C32R/C32S, 4- C33R/C33S, 5- C34R/C34S, 6- C35R/C35S

diferentes fácies, resolveu-se verificar a existência ou não de similaridades fazendo uma comparação entre as fácies plotando-se um diagrama estrela com uma amostra da Fazenda Betumita de cada fácies: *foreset de duna*, *cauda de forset de duna* e *interduna úmida*. Escolheu-se a amostra mais preservada de cada fácies para minimizar a interferência dos processos de alteração secundária na avaliação das diferenças composicionais (Figura 7).

De acordo com os resultados já apresentados, as fácies de *foreset de duna* e *cauda de forset de duna* apresentam perfis estrela semelhantes e, em geral, composição com maior concentração de saturados e aromáticos que as amostras da fácies de *interduna*. Na amostra coletada da Fazenda Betumita, a fácies de *interduna úmida* apresentou um perfil estrela distinto do observado para as outras duas fácies, sugerindo a existência de variabilidade composicional. Este resultado corrobora com as observações feitas por Araújo *et al.*,²⁸ que identificaram a fácies de *interduna* rica em argilominerais como uma barreira de fluxo ao óleo. De forma semelhante, Rangel *et al.*²⁹ estudando os perfis cromatográficos de amostras do campo de Cicuco-Boquete

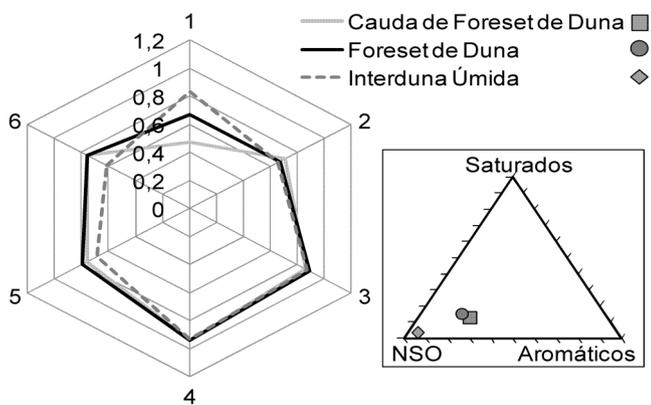


Figura 7. Diagrama estrela para avaliação de heterogeneidades composicionais entre as fácies: foreset de duna; interduna úmida e cauda de foreset de duna utilizando as seguintes razões diagnósticas: 1- hopano C30/gamacerano, 2- C31R/C31S, 3- C32R/C32S, 4- C33R/C33S, 5- C34R/C34S, 6- C35R/C35S

na Colômbia identificaram subgrupos de heterogeneidades composicionais em um reservatório associadas às barreiras sedimentares.

CONCLUSÃO

Os resultados da avaliação da composição das frações de compostos do petróleo por meio do método SARA permitiram diferenciar as amostras avaliadas pelo nível de biodegradação e isso foi importante para auxiliar na aplicação do método de Kaufman.

A análise qualitativa dos cromatogramas obtidos por CG-DIC mostrou que as amostras da fácies de Interduna apresentaram maior nível de biodegradação, comprovada pela ausência de hidrocarbonetos de baixo a alto peso molecular, incluindo os terpanos pentacíclicos, o que dificultou a aplicação do método de Kaufman proposto neste trabalho para as amostras pertencentes a esta fácies.

A aplicação do método de Kaufman modificado mostrou que as amostras das fácies de foreset e cauda de foreset de duna podem ser correlacionadas como pertencentes a um reservatório contínuo, com exceção da amostra 23 que apresentou um perfil anômalo devido à severa biodegradação, enquanto que a fácies de interduna úmida apresentou perfis cromatográficos distintos atribuídos aos diferentes afloramentos de onde as mesmas foram retiradas. Além disto, esta fácies também mostrou não se correlacionar com os perfis das amostras do depósito de duna. Portanto, os resultados obtidos apontam que as fácies de foreset e cauda de foreset de duna compõem um reservatório contínuo com similaridades composicionais, que pode ser diferenciado da fácies de interduna, considerada como uma barreira de fluxo deste sistema petrolífero.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram ainda que o método de Kaufman modificado para análise de amostras com elevado nível de biodegradação foi adequado e pode ser utilizado para ajudar a identificar heterogeneidades composicionais em reservatórios de óleos pesados que mantenham os terpanos pentacíclicos preservados de processos de alteração secundária.

REFERÊNCIAS

- Tissot, B. P.; Welte, D. H.; *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg: New York, 1978, cap. 5.
- Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldovan, J. M.; *The biomarker guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, 2nd ed., Cambridge University Press: United Kingdom, 2005, cap. 6.
- Zilio, E.; Pinto, U.; *Boletins Técnicos Petrobras* **2002**, 45, 21.

- Krooss, B. M.; Brothers, L.; Engel, M. H. Em *Petroleum Migration*; England, W. A.; Fleet, A. J., eds.; Geological Society Special Publication Classics: London, 1991, p. 149.
- Da Cruz, G. F.; Marsaioli, A. J.; *Quim. Nova* **2012**, 35, 1628.
- Palmer, S. E. Em *Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition*; Engel, M. H.; Macko, S. A., eds.; Plenum Press: New York, 1993, p. 511.
- Blanc, P.; Connan, J. Em *The Petroleum System - From Source to Trap*; Magoon, L. B.; Dow, W. G., eds.; Tulsa: Oklahoma, 1994, p. 237.
- Larter, S.; Bowler, B.; Clarke, E.; Wilson, C.; Moffatt, B.; Bennett, B.; Yardley, G.; Carruthers, D.; *Geochem. Trans.* **2000**, 9.
- Hunt, J.; *Petroleum geochemistry and geology*, 2nd ed., W. H. Freeman: New York, 1996, cap. 7.
- Holba, A. G.; Dzou, L.; *Org. Geochem.* **2004**, 34, 441.
- Brocks, J. J.; Buick, R.; Summons, R. E.; Logan, G. A.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 4321.
- Killops, S. D.; Killops, V. J.; *An Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed., Blackwell Publishing: New York, 2005, cap. 5.
- Lopes, J. P.; Rangel, M. D.; Morais, E. T.; Aguiar, H. G. M.; *Rev. Bras. Geocienc.* **2008**, 38, 03.
- Cubitt, J. M.; England, W. A.; Larter, S. R. Em *Understanding petroleum reservoirs: towards an integrated reservoir engineering and geochemical approach. Introduction*; England, W. A.; Larter, S. R., eds.; Geological Society Special Publication 237: London, 2004, p. 1.
- Kaufman R. L.; Ahmed A. S.; Elsing R. J. Em *Gas Chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico*; Schumaker D.; Perkins B. F., eds.; Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists: New Orleans, 1990, p. 263.
- Larter, S. R.; Aplin, A. C. Em *Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities*; Cubitt, J. M.; England, W. A., eds.; Geological Society Special Publication 86: London, 1995, p.5.
- Miall, E. D.; *Principles of Sedimentary Basin Analysis*, 3rd ed., Springer Verlag: New York, 2000.
- Caetano-Chang, M. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 1997.
- Thomaz Filho, A.; *Resumos do Congresso Brasileiro de Geologia*, Brasil, 1982.
- Cerqueira, J. R.; Santos Neto, E. V.; *Resumos do 3º Congresso Brasileiro de Petróleo*, Brasil, 1986.
- Trigüis, J. A.; *Ph.D - Thesis*, Organic Chemistry Unit, Department of Geology, University of Newcastle, 1986.
- Thomaz Filho, A.; Mizusaki, A. M. P.; Antonioli, L.; *Mar. Pet. Geol.* **2008**, 25, 143.
- Azevedo, D. de A.; da Silva, T. F., da Silva, D. B.; *Quim. Nova*, **2009**, 32, 1770.
- Garcia, M. de A.; Ribeiro, H. J. P. S.; Souza, E. S.; Trigüis, J. A.; *Geociências*, **2011**, 3, 357.
- Martins, L. L. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil, 2012.
- Head, I. M.; Larter, S. R.; Gray, N. D.; Sherry, A.; Adams, J. J.; Aitken, C. M.; Jones, D. M.; Rowan, A. K.; Huang, H.; Roling, W. F. M. Em *Hydrocarbon Degradation in Petroleum Reservoirs*; Timmis, K. N., ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2010, p. 3097.
- Brient, J. A.; Wessner, P. J.; Doyle, M. N. Em *Naphthenic acids*; Kroschwitz, J. I., ed.; Wiley: New York, 1995, p. 1017.
- Araújo, C. de; Yamamoto, J.; Rostirolla, S.; Madrucci, V.; Tankard, A.; *Mar. Pet. Geol.* **2005**, 22, 671.
- Rangel, A.; González, S.; Posada, C.; *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, Instituto Colombiano del Petróleo (ICP)-ECOPETROL SA, **2004**, 2, 69.