

2 FERRAMENTAS DE AVALIAÇÃO AMBIENTAL

Um ambiente natural possui uma diversidade de características físicas, químicas, biológicas e geológicas. No entanto, estas características não são estacionárias, isto é, podem se alterar ao longo do tempo devido a influências tanto naturais como antropogênicas.

Os elementos que compõem este complexo cenário tornam cada ambiente um particular sítio de estudo, com uma imensa quantidade de parâmetros e incertezas a serem avaliadas e interpretadas.

A Avaliação Ambiental tem como finalidade a identificação, análise e interpretação dos efeitos ambientais de produtos e atividades que ocorrem neste meio. Por sua vez, as Ferramentas de Avaliação Ambiental são definidas neste estudo como em agrupamento de conhecimentos científicos. Estas ferramentas são capazes de indicar fontes de contribuição, estado da matéria, características do meio e potencial risco à biota.

Entretanto, a aplicação destas ferramentas não requer somente a comparação dos valores analíticos obtidos com os demais estudos. Wagener et al (através de comunicação pessoal) observaram em estudo na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, que resultados da razão diagnóstica $1,7\text{Dimetilfenantreno}/(1,7+2,6)\text{Dimetilfenantreno}$ fornecem uma informação que ainda precisa ser compreendida nas condições de clima e dos processos de combustão locais/regionais, devido a extensa mistura de fontes presentes no local. Por isso, há uma fundamental necessidade de discernir entre quais trabalhos presentes na literatura se adaptam à condição do presente estudo. A subsequente interpretação dos valores distintos encontrados deve ser avaliada através de um uso integrado e complementar destas ferramentas.

2.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

Neste grupo de compostos orgânicos, destacam-se como instrumentos de avaliação ambiental os alcanos, n-alcanos e isopropenoides para identificação de fontes de óleo e matéria orgânica (Irwin, 1997).

Os isopropenoides pristano e fitano, devido a sua origem natural, auxiliam na interpretação da origem da matéria orgânica no ambiente. Além de compostos específicos, hidrocarbonetos de origem biológica possuem duas grandes características em relação a hidrocarbonetos petrogênicos, que podem ser utilizadas para distinção de suas fontes: (i) Predominância de cadeia com número ímpar de carbonos, e (ii) Diversidade de estruturas moleculares (Meyers, 2003).

2.1.1. Identificação de fonte por faixa de concentração:

Clark & Blumer (1967) analisaram a distribuição de parafinas em diversos organismos marinhos, bem como em sedimentos, na faixa do n-C₁₄H₃₀ ao n-C₃₂H₆₆. Observaram que em seres bentônicos, algas planctônicas e plânctons há predominância de carbonos ímpares. Cadeias curtas são produzidas por todos os vegetais, mas são dominante em algas (Cranwell et al, 1987) com um máximo no n-C₁₅H₃₂ ou n-C₁₇H₃₆ e um mínimo entre n-C₁₈H₃₈ e n-C₂₁H₄₄, seguido de um possível máximo secundário entre n-C₂₇H₅₆ e n-C₃₀H₆₂ (Clark & Blumer, 1967). Ficken et al (2000) observa que em lagos no Quênia, onde a matéria orgânica predominante é de macrofitas e não de microalgas, desloca o máximo para n-C₂₃ e n-C₂₅, enquanto plantas vasculares terrestres, possuem maior abundancia em cadeias ímpares \geq n-C₂₉.

Compostos com cadeias mais curtas que n-C₁₄ exibem menor persistência no ambiente. Nos compostos mais leves, o efeito principal observado foi a evaporação e em compostos intermediários e pesados, a perda ocorre por efeito da biodegradação (UNEP,1992).

Em caráter quantitativo, o predomínio de cadeias carbônicas ímpares em relação a pares pode ser medido pelo IPC (Índice Preferencial de Carbono),

representado na equação seguinte, onde “b” corresponde ao n-alcano de maior valor (n-C₄₀) e “a” o n-alcano de menor valor (n-C₁₂).

$$IPC = 0,5 \times \left(\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^b \text{pares}} \right)$$

Valores entre 4 e 7 indicam predomínio de n-alcenos de origem biogênica, e valores próximos a 1, origem petrogênica e substâncias degradadas (Bray and Evans, 1961). O IPC também pode ser calculado subdividindo-o em faixas, como por exemplo, do n-C₁₂ ao n-C₂₂, indicativa de contribuição fitoplanctônica, e do n-C₂₄ ao n-C₃₄, referente a vegetais superiores.

2.1.2. Mistura Complexa Não-Resolvida:

Na técnica de cromatografia gasosa há uma grande diversidade de estruturas moleculares que não são discriminadas pelo método e são denominadas como Mistura Complexa Não-Resolvida (MCNR), enquanto os compostos separados pelo método denominam-se Picos Resolvidos (PR).

A MCNR tende a formar uma curva no cromatograma acima da linha de base. Esta curva pode apresentar feição unimodal ou bimodal sob uma determinada faixa de hidrocarbonetos, que pode ser indicativa da origem dos compostos degradados.

Após a entrada de material petrogênico no sedimento, os compostos resolvidos são mais rapidamente biodegradados que a MCNR, resultando num aumento relativo da concentração da MCNR em relação aos n-alcenos. Neste contexto, adota-se a razão MCNR/n-Alcanos, que indica a presença de material petrogênico quando assume valores superiores a 4.

2.1.3. Pristano e Fitano

Pristano e fitano são isoprenóides formados a partir da ramificação fitol presente em clorofilas (Figura 2.1), por uma seqüência de redução, oxidação, desidratação e descarbonatação (Bayliss, 1968) ou em erosão de rochas sedimentares com presença do composto.

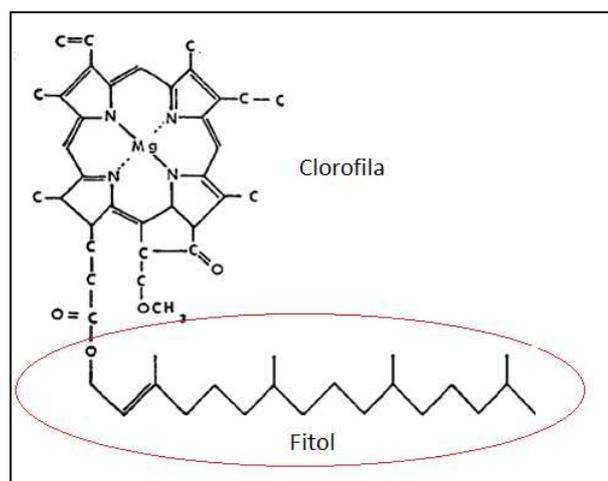


Figura 2.1 – Molécula de clorofila, destacando estrutura do fitol. Fonte: Bayliss et al 1968

Segundo Meyers et al (2003), o fitano está associado à presença de bactérias metanogênicas em ambiente redutor, onde a matéria orgânica é produzida em condições escassas de oxigênio, enquanto o pristano é produzido em condições oxidantes. Ambos os processos estão exemplificados de forma simplificada na Figura 2.2.

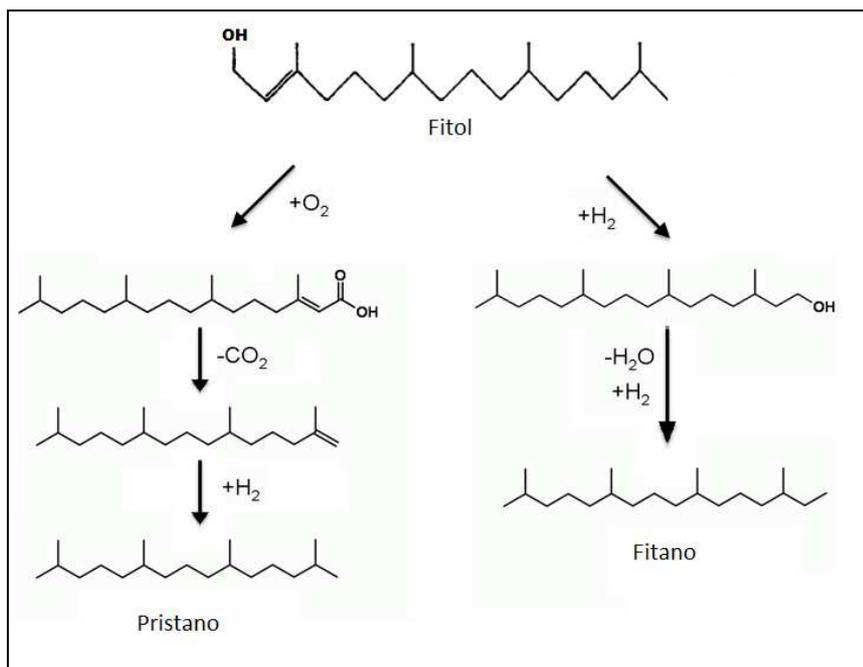


Figura 2.2 – Esquema demonstrando rota de formação de pristano e fitano a partir do fitol. Fonte: Didky (1978)

Blumer & Sass (1972) observam a persistência destes compostos dois anos após um derramamento na baía de Buzzards, EUA, avaliando a degradação do material através de razões diagnósticas como (i) C17/pristano e C18/fitano, onde valores menores que 1 sugerem presença de material petrogênico degradado (ii) Fitano/Pristano (Fit/Pri) onde valores inferiores à 1 sugerem fonte petrogênica. Entretanto, pelas vias de formação, a razão entre os compostos, nem sempre fornece informações adequadas da presença de óleo recente ou degradado (Le Dréau et al., 1997) e a diversidade de fontes dificulta sua aplicação (Powell, 1988). A razão C17/C29 também pode ser aplicada, indicando para valores acima de 1, fonte predominante de biomassa algal em comparação com biomassa terrestre

2.2. HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Benzeno é a forma mais simples de uma extensa classe de compostos aromáticos, que possuem uma estrutura em anel mantida por ligações estáveis π

(pi). Essa estrutura confere a estes compostos uma série de características como baixa razão de H/C, deslocamento de elétrons π sob diversos átomos de carbono, ligações fortes entre carbonos e maior tendência de reação de substituição ao invés de uma adição.

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) constituem uma família de moléculas formada de dois ou mais anéis condensados. Uma estrutura parental de HPA pode possuir ramificações alifáticas, constituindo um composto alquilado.

HPAs parentais e alquilados possuem fontes naturais (difusão de óleo, betume, carvão, detritos vegetais e incêndios) bem como antropogênicas (combustão, combustíveis fósseis e outros derivados de petróleo) (Yunker, 2002). Estes compostos estão presentes em ambientes aquáticos e terrestres como (i) produtos da alteração da matéria orgânica por transformação microbiana em sedimentos, (ii) diagênese realizada em uma escala de tempo geológica e (iii) rearranjo molecular em altas temperaturas (Meyers, 2003).

Devido à baixa solubilidade e natureza hidrofóbica dos HPAs, estes tendem a se associar com a matéria orgânica presente (Sponza, 2011). Sendo assim, num ambiente aquático, a análise destes compostos dissolvidos na água resulta em concentrações menores do que as encontradas no particulado em suspensão e do que as depositadas nos sedimentos.

A agência estadunidense de proteção ambiental (EPA) destaca uma lista de 16 HPAs prioritários. São estes: naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno. A Figura 2.3 exibe as estruturas moleculares dos hidrocarbonetos listados, separando-os em dois grupos de acordo com o número de anéis presentes.

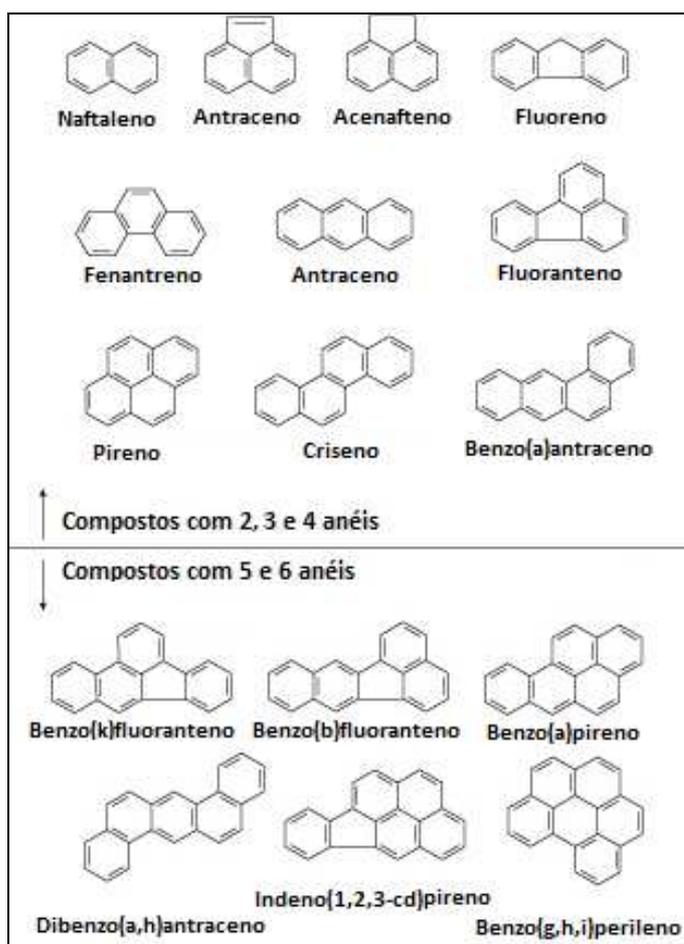


Figura 2.1 – Estrutura molecular dos 16 HPAs prioritários – US.EPA

2.2.1. Razões Diagnósticas de HPAs

A aplicação das razões diagnósticas das concentrações de HPAs na identificação de fontes de contribuição no sedimento se baseia em conhecimentos termodinâmicos, entre a relativa estabilidade dos isômeros e características da fonte.

Na identificação de HPAs de origem pirolítica (originados da queima) Yunker et al (2002) avalia a estabilidade relativa dos compostos parentais. Para minimizar erros nos resultados devido as diferenças de propriedades como volatilidade, solubilidade e adsorção, este autor restringe sua aplicação a uma determinada faixa molecular. A partir do calor de formação, compostos de massa 276 e 202 apresentaram maior faixa de estabilidade, mostrando-se bons

indicadores entre uma alteração termodinâmica (petrolítica) ou cinética (pirolítica).

Razões diagnósticas têm sido utilizadas para avaliar a origem de HPAs em muitos ambientes. Estas razões são calculadas usando-se a concentração de compostos com propriedades físico-químicas definidas ou semelhanças estruturais. Diversos estudos que as aplicam são encontrados na literatura (Wang et al 1999, Yunker et al. 2002, Grimmer et al., 1981, Readman et al., 1987, Schauer et al., 2001, etc), no entanto a faixa de valores de referência encontradas são difusas e devem ser aplicados com cautela para evitar uma falsa interpretação de resultados.

Dentre os diversos estudos realizados na elaboração de razões diagnósticas, Wang et al (1999) executou queimas controladas de diesel para avaliação in situ, e nota que a formação de HPAs durante a combustão incompleta é dependente da temperatura e da característica do material de queima, propondo uma razão de $\sum(\text{HPAs de 3-6anéis}) / \sum(\text{HPAs 5 alquilados})$ para distinção entre fonte petrogênica e pirogênica. Yunker et al (2002) avaliou em uma serie temporal de 6 anos, a presença de HPAs em sítios com distintas ocupações no Canadá, sugerindo outras razões de diagnóstico e interpretação em gráficos cruzados.

Dimetilfenantrenos (DMP) podem ser aplicados na distinção entre fontes de combustão de vegetais e combustão veicular, sendo o composto 1,7-DMP é termicamente instável comparado com 2,6-DMP. Óleos de origem marinha e terrestre são relatados na literatura pela razão (1,7/2,6+1,7)-DMP na faixa de valores equivalente a “Mistura de Fontes” (Budzinski et al., 1995), não interferindo portanto no propósito da razão diagnóstica.

As razões aplicadas no presente estudo da Bacia de Campos encontram-se resumidas na Tabela 2.1 seguinte.

Tabela 2.1 – Valores de referência para razões diagnósticas de HPAs.

Razões Diagnósticas	Petróleo	Combust. petróleo	Combust.	Mistura de Fontes	Combust. biomassa
$C_0/(C_0+C_1)$ Fluoranteno/Pireno	< 0,5		> 0,5		
Antraceno / Antraceno+Fenenantreno	< 0,1		> 0,1		
Benzo(a)Antraceno / Benzo(a)Antraceno+Criseno	< 0,2		> 0,35	0,20 – 0,35	
$\Sigma 3$ -Ganéis/ Σ séries alquilados	< 0,05	> 0,80		0,05 – 0,80	
1,7/ (1,7+2,6) DiMetilFenantreno		< 0,45 *		0,45-0,70	> 0,70
Fluoranteno / Fluoranteno+Pireno	< 0,4	0,4 – 0,5			> 0,5
IndenoPireno / IndenoPireno+Benzo(ghi)Perileno	< 0,2	0,2 – 0,5			> 0,5
$C_0/(C_0+C_1)$ Pireno/Antraceno	< 0,4	0,4 – 0,5			> 0,5
BenzoFluoranteno / BenzoFluoranteno +Benzo(e)Pireno	< 0,5	0,5 - 0,7			> 0,7

* No caso da razão 1,7/ (1,7+2,6) DiMeFen, a faixa de valores “Combustão de Petróleo” está associada a emissão veicular.

Informação adicional à indicação de fonte pirogênica pode ser fornecida pela razão Bz(a)Pir/ Bz(e)Pir. Uma vez que o benzo(a)pireno é mais susceptível a fotodegradação em relação ao benzo(e)pireno, esta razão pode indicar proximidade das fontes de emissão pirogênica de HPAs (Cervantes, 2008).

2.2.2. Visualização de Histogramas

Como as razões diagnósticas podem apontar resultados controversos entre si, pode-se aplicar como método auxiliar de interpretação a visualização qualitativa das concentrações de HPAs.

Devido às características particulares de cada composto e os processos físico-químicos envolvendo a formação de cada grupo de compostos é possível

sugerir uma ou mais fontes de contribuição a partir da feição exibida pelo histograma de concentrações.

- Petrogênico recente

Caracteriza-se por uma feição em forma de sino, com a presença da série alquilada de naftaleno, fluoranteno, fenantreno, dibenzotiofeno e criseno onde o composto parental é menos abundante (Wells, 1995). A Figura 2.4 representa uma feição característica na introdução recente de petróleo.

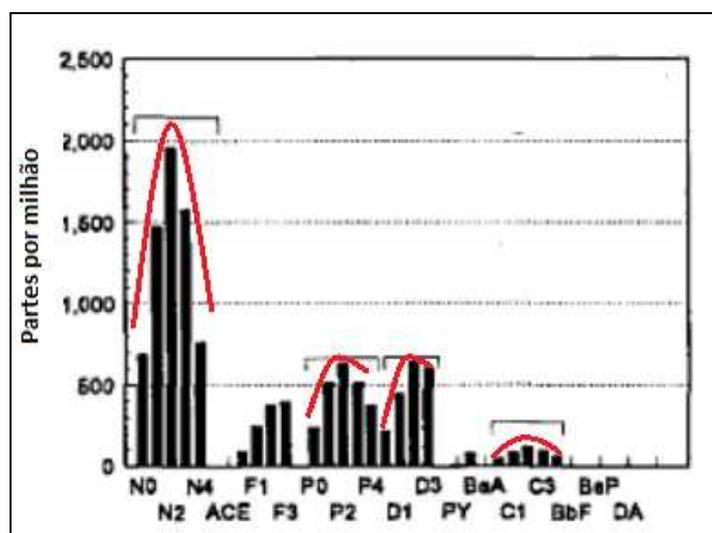


Figura 2.4 – Feição característica de introdução recente de petróleo. Fonte Wells, 1995

- Petrogênico degradado

Com o avanço da decomposição do óleo, os compostos mais leves são preferencialmente consumidos. Há um aumento na concentração de di-, tri- e tetraalquil em relação ao composto parental. Figura 2.5 representa uma feição característica de material em fase de degradação.

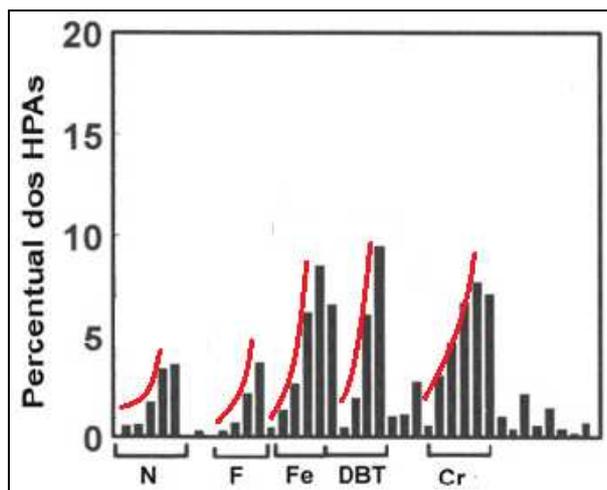


Figura 2.5 – Feição característica de material degradado. Fonte: Page, 1993.

- Pirogênico

Geralmente caracterizado por concentrações mais abundantes de compostos mais pesados que C3-dibenzotiofeno bem como alta concentração do composto parental não-substituído. Espera-se encontrar uma distribuição marcante de compostos com três, quatro e cinco anéis assim como fluoranteno e pireno, como demonstrado na Figura 2.6.

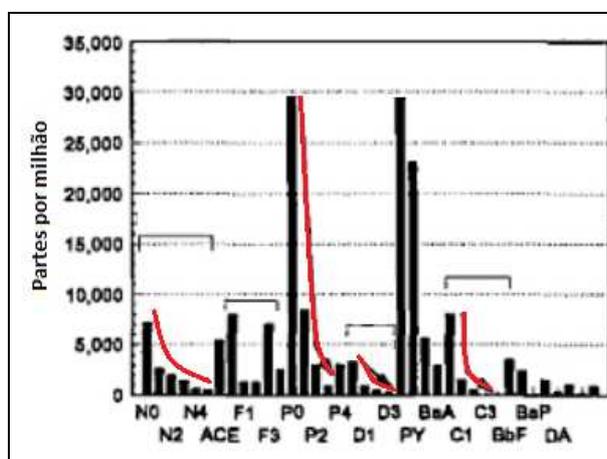


Figura 2.6 – Feição característica de fonte pirogênica. Fonte: Wells, 1995

- Diagênese

Em estudo realizado por Radke et al (1987), observa-se na zona intertidal de marés uma transformação por via bacteriológica da matéria orgânica recente, resultando na elevação da concentração de perileno.

2.2.3. Risco Ecológico

Diversos HPAs têm reconhecido potencial de contaminação ambiental, isto é, são capazes de causar danos a seres vivos dependendo da forma de exposição, tempo e concentração. Experimentos controlados avaliam fatalidades e efeitos adversos em uma extensa variedade de organismos a níveis fisiológicos e genéticos.

Buchman et al (2008) relata doses e efeitos adversos para múltiplos compostos orgânicos e inorgânicos (Apêndice II). Neste estudo, será aplicado o TEL (sigla em inglês para Threshold Effect Level – em tradução livre, Nível Limiar de Efeito) que indica a concentração química que resulta em algum tipo de efeito se em contato com o organismo em doses iguais ou maiores a listada e que em doses inferiores, não se observa nenhuma efeito.

Tabela 2. 2 – Valores de referência para TEL (Buchmann, 2008).

Composto	$\eta\text{g g}^{-1}$
Naftaleno	34,57
2Metil-naftaleno	20,21
Acenafiteno	5,87
Acetileno	6,71
Fluoreno	21,17
Fenantreno	86,68
Antraceno	46,85
Fluoranteno	112,82
Pireno	152,66
Benzo(a)Antraceno	74,83
Criseno	107,77
Benzo(a)Pireno	88,81
DiBenzo(ah)Antraceno	6,22
Total hpa	1.684,06

2.3. Carbono Orgânico, Nitrogênio e Isótopos Estáveis

O carbono orgânico presente no sedimento se relaciona não somente com um balanço de entrada e consumo, mas também com a granulometria e mineralogia do sedimento. A redução do tamanho do grão aumenta a área superficial disponível para interação e subsequente acúmulo de compostos orgânicos. Goñi et. al. (2003) observa na Baía de Winyah Bay, EUA, o teor de carbono orgânico (CO) <0,1% para sítios arenoso, enquanto amostras ricas em argila possuem CO entre 2-6%. Percial et. al. (2002) observa correlações entre o conteúdo de carbono orgânico em solos da Nova Zelândia com minerais de alumínio como Al_{py} e alofanos.

Goñi & Hedges. (1995) realizou uma investigação na Baía Skan, Alasca, caracterizando diversas fontes de contribuição na formação da matéria orgânica marinha. A razão atômica carbono/nitrogênio ([C/N]_a) encontrada foi de 12-24 em algas marrons, 8-12 em algas verdes e vermelhas, 7 em fitoplâncton, 5 em zooplâncton e 4 em bactérias gram-positivas e gram-negativas. Em estudo anterior Hedges et. al. (1986) encontrou razões com baixa concentração de nitrogênio para fontes de vegetais terrestres no Rio Amazonas e afluentes, Brasil, com ([C:N]_a) variando predominantemente de 18,1 a 37,7 para macrófitas, 21,1 a 34-5 para folhas e com menores concentrações de nitrogênio para madeiras com ([C/N]_a) variando de 77 a 327.

Existem três isótopos naturais de carbono: ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C e dois isótopos naturais de nitrogênio: ^{14}N e ^{15}N . O isótopo ^{14}C é um isótopo radioativo instável formado em camadas mais elevadas da atmosfera a partir da absorção de nêutrons pelos átomos de nitrogênio. Os isótopos ^{12}C e ^{13}C bem como ^{14}N e ^{15}N são isótopos estáveis, onde o átomo ^{12}C e ^{14}N são significativamente mais abundantes que seus demais isótopos. Por sua estabilidade no meio ambiente, isótopos de carbono e nitrogênio presente na matéria orgânica de sedimentos lacustinos e marinhos podem ser empregados no estudo da fonte de origem e no ciclo de matéria (Lawson et al, 2004)

Apesar da variação entre as fontes de matéria orgânica terrestre, Hedges et al (1986) apresenta no mesmo estudo valores relativamente próximos para razão isotópica de carbono para madeiras, folhas e macrófitas, com $\delta^{13}C$ variando

predominantemente de -26,5‰ a 31,2‰. Em dois estudos, O'Leary et. al. (1980) e (1985) estuda variações da razão isotópica do carbono em vegetais por vias metabólicas. $\delta^{13}\text{C}$ aproximado apresentados por vegetais C3 foi de -27‰ e vegetais C4 de -13‰, não sendo observada significativa variação entre espécies, nem em mesmas espécies com distintas intensidades de luz e temperatura. Vegetais com metabolismo MAC (Metabolismo Ácido das Crassuláceas) apresentam maior variação da razão isotópica entre espécies devido a possibilidade das duas vias metabólicas.

Fry & Sherr (1984) revisam uma grande variação nas razões de carbono para seres aquáticos e plantas terrestres do entorno, atribuindo-as principalmente à composição isotópica do carbono inorgânico dissolvido e discriminação isotópica das enzimas responsáveis pela fixação do carbono. Os valores de maior interesse para este estudo são apresentados na Tabela 2.3 a seguir.

Tabela 2.3 - Faixa usual de valores para razão isotópica de carbono, segundo Fry & Sherr (1984).

Fonte	$\delta^{13}\text{C}$	
	Faixa usual	Valor médio para Modelos Mistos
Plantas terrestres C3	-23 a -30	
Plantas terrestres C4	-10 a -14	
Séston de rios	-25 a -27	-26
Plantas de marisma C3	-23 a -26	
Plantas de marisma C4	-12 a -14	-13
Macroalgas	-8 a -27	
Algas Bentônicas Unicelular	-10 a -20	-17
Fitoplâncton Marinho	-18 a -24	-21
Fitoplâncton Estuarino	-24 a -30	
Sulfobactérias	-20 a -38	
Bactérias Metanogênicas	-62	

No caso de um gradiente comparando a matéria orgânica de origem terrestre e marinha, espera-se observar um crescimento no valor de $\delta^{13}\text{C}$, ou seja, uma redução na negatividade, enquanto a razão C/N tende a decrescer uma vez a participação que a entrada de carbono terrestre decresce no sistema (Hein, 2003). A Figura 2.7 exhibe a relação entre $\delta^{13}\text{C}$ e razão C/N.

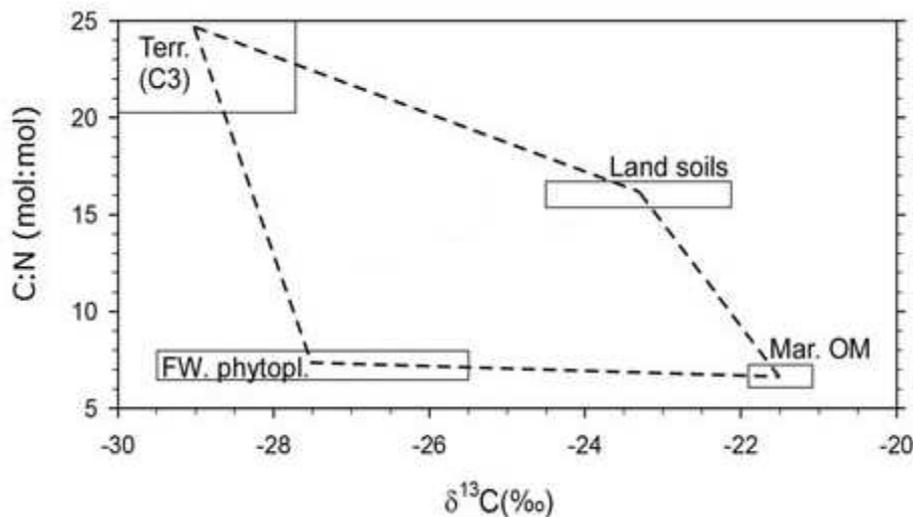


Figura 2.7 – Diagrama $\delta^{13}\text{C}$ versus razão C/N com grupos indicando origem da matéria orgânica. Adaptado de Boonphakdee, 2008.

Observa-se na Figura 2.7 uma tendência negativa indo da biomassa de origem terrestre (Terr. C3) à biomassa marinha (Mar. OM). Outros agrupamentos indicando distintas fontes de matéria orgânica também estão presentes na figura. São estes: Fitoplânctons fluviais (FW. Phytopl.) e solos terrestres (Land soils), carregados pelo escoamento de águas superficiais e aporte fluvial.

A razão isotópica de nitrogênio é influenciada pela razão $15\text{N}/14\text{N}$ atmosférica. Wada et. al. (1975) coletou amostras no Japão para medição de ^{15}N . Resultados de $\delta^{15}\text{N}$ em efluentes fluviais exibiram valores com grande dispersão, de $+1,9\text{‰}$ a $+17,1\text{‰}$. Plantas terrestres apresentaram média de $1,2\text{‰}$, tendo valores negativos até $-1,0\text{‰}$. Em ambiente marinho, a média de $\delta^{15}\text{N}$ em fitoplancton foi de $+4,9\text{‰}$ e para zooplâncton de $+7,4\text{‰}$. Em casos onde o ecossistema contava com uma via simbiótica de fixação de nitrogênio, estes valores decaíram respectivamente para $0,4\text{‰}$ e $2,0\text{‰}$. Sedimentos da região apresentaram alta variabilidade com média em $6,8 \pm 4,1\text{‰}$, atribuídos não somente a diferença de fontes de material, mas também a processos bioquímicos *in situ*.

2.4. Hopanos

O Hopano 1 foi descoberto em 1955, no isolamento de uma resina com comercial produzida a partir de plantas do gênero *Hopea*. Desde então, derivados do Hopano 1, como C30 e C29, são relatados na literatura em espécies vegetais e líquens. Somente em 1975 foi relatada a presença de hopanos em óleos cru e em amostras de sedimento (Ourisson & Albrecht, 1992) e que por sua estabilidade, tornou-se um composto de interesse na identificação da fonte do óleo e da matéria orgânica, bem como de sua degradação.

A matéria orgânica que passa por um longo período de maturação, sofre processo de isomerização química, resultando na formação de espécies termodinamicamente mais estáveis (Ourisson et al., 1979). A presença dos compostos C29, C30 e a isomerização R e S das séries seguintes, C31 à C35, indicam a presença de óleo recente. Uma razão de C29/C30 pode indicar tipo de fonte e maturidade termal.

O hopano C30 é o mais abundante na natureza, apresentando quatro isômeros mais comuns. O isômero natural $\beta\beta$ (17 β (H),21 β (H)) pode ser encontrado em sedimentos recentes, enquanto o isômero $\alpha\beta$ está presente predominantemente em sedimentos maduros, com quantidades menores do isômero $\beta\alpha$, este último sendo mais representativo na imatura ou recente formação de óleo. Dos quatro isômeros citados, o de configuração $\alpha\alpha$ é o menos presente.

Ts e Tm são tipos específicos de trisnorhopanos. O trisnorhopano (Ts) é mais estável que o trisnorhopano (Tm), portanto mais resistente à degradação (Seifert 1984, 1978, Moldowan 1986). Com o avanço da maturação, espera-se um aumento da relação Ts/Tm.

O precursor biológico na produção de hopanos, converte a configuração 22R numa mistura de 22R e 22S (Kenneth, 2008). Neste contexto a razão de $\frac{C_n^S}{C_n^S + C_n^R}$, onde “n” pode ser aplicado a qualquer composto da série C₃₁ à C₃₅, para indicar o grau de maturação apesar das devidas ressalvas quanto à influência da fonte. Razões entre 0,50 e 0,54 mostram óleo em recente geração, enquanto a razão superior de 0,57 a 0,62 indicam óleos em fase mais avançada de geração.

No entanto, material petrogênico formado sob baixo estresse termal foram relatados com valores de 0,55 a 0,50 (Philip, 1982).

Gammacerano ($C_{30}H_{52}$) é originado de protozoários que se alimentam de bactérias anaeróbicas, tendo sua presença associada a óleos de formação hipersalina. (Sinninghe Damste, 1995).