



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**  
**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANTÔNIA LAÍRES DA SILVA SANTOS**

**IDENTIFICAÇÃO DE ARIL ISOPRENOIDES E CAROTENOIDES AROMÁTICOS  
EM ROCHAS GERADORA E RESERVATÓRIO DO SISTEMA PETROLÍFERO  
MESODEVONIANO-EOCARBONÍFERO DA PORÇÃO OESTE DA BACIA DO  
PARNAÍBA**

**Teresina – PI**  
**2016**



**ANTÔNIA LAÍRES DA SILVA SANTOS**

**IDENTIFICAÇÃO DE ARIL ISOPRENOIDES E CAROTENOIDES AROMÁTICOS  
EM ROCHAS GERADORA E RESERVATÓRIO DO SISTEMA PETROLÍFERO  
MESODEVONIANO-EOCARBONÍFERO DA PORÇÃO OESTE DA BACIA DO  
PARNAÍBA**

Dissertação de Mestrado apresentada à  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal do Piauí  
como requisito parcial para obtenção do grau  
de Mestre em Química.

**Teresina – PI  
2016**

Ficha catalográfica

ANTÔNIA LAÍRES DA SILVA SANTOS

**IDENTIFICAÇÃO DE ARIL ISOPRENOIDES E CAROTENOIDES AROMÁTICOS  
EM ROCHAS GERADORA E RESERVATÓRIO DO SISTEMA PETROLÍFERO  
MESODEVONIANO-EOCARBONÍFERO DA PORÇÃO OESTE DA BACIA DO  
PARNAÍBA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado por:

---

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima  
(Presidente/Orientador-UFPI)

---

Prof. Dra. Luzia Koike  
(Membro-Unicamp)

---

Prof. Dr. Gerardo Magela Vieira Júnior  
(Membro-UFPI)

---

Profa. Dra. Antônia Maria das Graças Lopes Citó  
(Suplente-UFPI)

02 de Março de 2016

*Não existe uma fórmula para o sucesso.*

*Mas para o fracasso há uma infalível:*

*tentar agradar todo mundo.*

Herbert Bayard Swope

## RESUMO

A Bacia do Parnaíba localiza-se na região nordeste ocidental e norte do Brasil e se caracteriza como unidade deposicional após o ciclo termotectônico Brasileiro-Panafricano, no fim do ordoviciano, juntamente com as demais bacias intracratônicas brasileiras, depositada sobre um embasamento metamórfico proterozóico. A geração de hidrocarbonetos é atribuída aos folhelhos negros da Formação Pimenteiras (FP), enquanto a rocha reservatório são os arenitos de origem deltaica da Formação Cabeças (FC), e as rochas selantes os folhelhos da Formação Longá (FL). No presente trabalho, estudou-se pela primeira vez a distribuição de carotenoides aromáticos e subsequentes produtos diagenéticos e catagenéticos de sulfobactérias verdes (*Chlorobiaceae*), a fim de avaliar as condições redox e paleoambiente deposicional da matéria orgânica presente em amostras das Formações Pimenteiras e Cabeças, aflorantes na região de Pedro Afonso, Estado do Tocantins, Borda oeste da Bacia do Parnaíba. A matéria orgânica foi submetida a fracionamento por Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP) impregnada com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e analisadas por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas sequencial (CG-EM-EM), Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas de Alta Resolução (CG-EMAR), Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise *Rock-Eval*. Uma ampla série de produtos diagenéticos e catagenéticos de carotenóides aromáticos, análogos de isorenierateno, de substituições 2,3,6-, 3,4,5-, 2,3,4-, 2,4,5-, 2,3,5-, 2,4,6- foram identificados. Em geral, há maior abundância relativa e complexidade de hidrocarbonetos aromáticos, hopanos, esteranos e carotenóides aromáticos na amostra PA-P1, embora o  $T_{\text{máx}}$  tenha sugerido um valor ligeiramente inferior à amostra PAC-1. Valores de CPI, OEP,  $P/C_{17}$  e  $F/C_{18}$  sugeriram amostras termicamente imaturas. Porém valores de  $T_s/T_m$ , esterano  $C_{27}S/S+R$ ,  $C_{29}S/S+R$ , Hopano/Esterano,  $C_{27}/C_{29}$ ,  $C_{31}$  ( $22S/22S+22S$ ) e  $C_{34}$  ( $22S/22S+22S$ ) demonstraram que amostra PAC-1 apresenta-se ligeiramente mais madura que a amostra PA-P1, fato este associado às condições que amostras de afloramento são submetidas. Com base na distribuição e abundância relativa de *n*-alcanos ( $C_{17}$  -  $C_{40}$ ), poliaril isoprenóides e carotenoides aromáticos como: isorenieratano, renieratano e renierapurpurano foi possível sugerir que ambas amostras apresentam paleoambiente deposicional anóxico e euxínico na zona fótica da coluna d'água.

**Palavras-Chave:** Bacia do Parnaíba, Devoniano, Carotenóides Aromáticos, Zona Euxínica, Maturação.

## ABSTRACT

The Parnaíba basin is located in the northeast and western regions of Brazil and is characterized as a depositional unit after the Brazilian Pan-African thermo-tectonic cycle at the end of the Ordovician, along with other Brazilian intracratonic basins, deposited on a proterozoic metamorphic foundation. The hydrocarbon generation is attributed to the black shales of Pimenteiras Formation (PF), while a reservoir rock is the deltaic origin sandstone of Cabeças Formation (FC), and as sealing rocks, the Longa Formation (FL) shales. In the present work, the aromatic carotenoids distribution and subsequent diagenetic products and green sulfobacteria catagenetics (Chlorobiaceae) was studied for the first time to evaluate the redox conditions and depositional paleoenvironment of organic matter present in Pimenteiras and Cabeças Formations samples, outcrops in the Pedro Afonso region, Tocantins State, Parnaíba basin western border. The organic matter was subjected to fractionation by Preparative Thin Layer Chromatography ( Prep TLC) impregnated with silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) and analyzed by Gas Chromatography coupled to sequential Mass Spectrometry (GC-MS-MS), Gas Chromatography coupled to High Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS), Total Organic Carbon (TOC) and Rock-Eval Pyrolysis. A wide range of diagenetic and catagenetic aromatic carotenoids products, analogs of isorenieratene, 2,3,6-, 3,4,5-, 2,3,4-, 2,4,5-, 2,3, 5-, 2,4,6- substitutions were identified. In general, there is greater relative abundance and complexity of aromatic hydrocarbons, hopans, sterans and aromatic carotenoids in the PA-P1 sample, although  $T_{\text{max}}$  suggested a slightly lower value than the PAC-1 sample. CPI, OEP,  $P / C_{17}$  and  $F / C_{18}$  values suggested thermally immature samples. However, values of  $T_s / T_m$ ,  $C_{27}S / S + R$ ,  $C_{29}S / S + R$ , Hopano / Esterane,  $C_{27} / C_{29}$ ,  $C_{31} (22S / 22S + 22S)$  and  $C_{34} (22S / 22S + 22S)$  showed that PAC-1 sample is slightly more mature than PA-P1 sample, which is associated with the subjected samples outcrop conditions. Based on the distribution and relative abundance of n-alkanes ( $C_{17} - C_{40}$ ), polyaryl isoprenoids and aromatic carotenoids such as isorenieratane, renieratane and renierapurpurane, it was possible to suggest that both samples present anoxic and euxynic depositional paleoenvironment in the photic zone of the water column.

**Keywords:** Parnaíba Basin, Devonian, Aromatics Carotenoids, Euxinic Zone, Maturation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estágio de formação dos biomarcadores do tipo triterpanos .....	17
Figura 1.2 Condições do ambiente deposicional para a formação dos biomarcadores Pristano (C <sub>19</sub> ) e Fitano (C <sub>20</sub> ) .....	18
Figura 1.3 Terpanos pentacíclicos hopanoides e não hopanoides .....	19
Figura 1.4 Esteranos regulares (Colestano, ergostano e estigmastano) .....	20
Figura 1.5 Zona fótica euxínica, ilustrando a distribuição de sulfobactérias verdes e roxas (Modificado de Sousa Júnior et al., 2013) .....	21
Figura 1.6. Visão esquemática do destino diagenético de carotenoides diaromáticos, modificado de Hartgers et al., 1994 .....	22
Figura 1.7. Localização e geologia da região de Pedro Afonso, Estado do Tocantins, Borda Oeste da Bacia do Parnaíba .....	28
Figura 3.1 Placa preparativa antes da aplicação e eluição (A), placa após aplicação e eluição em Hex/AcOEt 99:1 (B) e revelação da placa em UV (C) .....	34
Figura 4.1 Cromatograma de íons totais (TIC) das frações saturadas das amostras PA-P1e PAC-1 .....	38
Figura 4.2 Distribuição de hopanos (A) e esteranos (B) nas amostras PAC-1 e PA-P1 .....	41
Figura 4.3 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes a terpanos pentacíclicos .....	42
Figura 4.4 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes aos esteranos regulares .....	44
Figura 4.5 Distribuição de aril isoprenóides a partir do monitoramento do íon <i>m/z</i> 134 na fração Ar1 para amostra PA-P1 e PAC-1 .....	46
Figura 4.6 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes aos aril isoprenóides, fração Ar1 de PA-P1(A, B e C) e PAC-1 (D e E) .....	47



Figura 4.7 TIC ( <i>Total Ion Current</i> ) e $m/z$ 134, 235, 237 e 287 cromatograma da fração aromática, mostrando a distribuição dos derivados carotenóides aromáticos, com estruturas típicas e seus fragmentos característico .....	49
Figura 4.8 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes aos aril e poliaril isoprenóides na fração Ar2 para amostra PA-P1, Formação Pimenteira .....	51
Figura 4.9 Espectros de massas adquiridos no sistema CG-EMAR: Paleorenieratano (A), Isorenieratano (B), Renieratano (C) e Renierapurpurano (D) .....	54
Figura 4.10 (A) Perfis cromatográficos obtido pelo monitoramento do íon $m/z$ 134 mostrando os principais sinais. (B) Gráfico da deconvolução de em curvas do tipo gaussiana para os dois sinais majoritários sobrepostos no cromatograma $m/z$ 134 .....	55
Figura 4.11 Cromatogramas obtidos por CG-EM-EM para transição 546 $\rightarrow$ 134 (Paleorenieratano, Isorenieratano, Renieratano e Reniepurpurano) correspondente a distribuição de carotenóides aromáticos ( $C_{40}H_{66}$ ) .....	55
Figura 4.12 Cromatogramas de íons reconstituídos de esteranos aromáticos (RIC $m/z$ 253, 231 e 245) detectados nos extratos de rochas da Formação Pimenteiras (PA-P1) e Cabeça (PAC-1), Bacia do Parnaíba, Devoniano .....	57

## LISTA DE ESPECTROS DE MASSAS

Espectro 7.1 Aril Isoprenóide C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> (Composto V) .....	72
Espectro 7.2 Aril Isoprenóide C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> (Composto VII) .....	72
Espectro 7.3 Aril Isoprenóide C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> (Composto IX) .....	72
Espectro 7.4 Aril Isoprenóide C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> (Composto XI) .....	73
Espectro 7.5 Aril Isoprenóide C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> (Composto XIII) .....	73
Espectro 7.6 Aril Isoprenóide C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> (Composto XV) .....	73
Espectro 7.7 Aril Isoprenóide C <sub>25</sub> H <sub>44</sub> (Composto XVII) .....	74
Espectro 7.8 Aril Isoprenóide C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> (Composto XXI) .....	74
Espectro 7.9 Aril Isoprenóide C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> (Composto XL) .....	74
Espectro 7.10 Poliaril Isoprenóide C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> (Composto LIV) .....	75
Espectro 7.11 Poliaril Isoprenóide C <sub>33</sub> H <sub>42</sub> (Composto LV) .....	75
Espectro 7.12 Poliaril Isoprenóide C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> (Composto LVI) .....	75
Espectro 7.13 Poliaril Isoprenóide C <sub>32</sub> H <sub>42</sub> (Composto LVII) .....	76
Espectro 7.14 Poliaril Isoprenóide C <sub>33</sub> H <sub>44</sub> (Composto LVIII) .....	76
Espectro 7.15 Poliaril Isoprenóide C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> (Composto LIX) .....	76
Espectro 7.16 Poliaril Isoprenóide C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> (Composto LXII) .....	77
Espectro 7.17 Poliaril Isoprenóide C <sub>40</sub> H <sub>44</sub> (Composto LXIV) .....	77
Espectro 7.18 Poliaril Isoprenóide C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> (Composto LXV) .....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Transições específicas realizadas para cada grupo de biomarcadores aromáticos.....	35
Tabela 4.1 Resultados de carbono orgânico total e pirólise para as amostras de afloramentos das Formações Pimenteiras (PA-P1) e Cabeças (PAC-1).....	37
Tabela 4.2 Parâmetros geoquímicos calculados com base nas áreas dos sinais cromatográficos.....	39
Tabela 4.3 Terpanos pentacíclicos e esteranos regulares identificados na Fm. Pimenteira....	43
Tabela 4.4 Espectro de massas obtidos para os principais carotenóides aromáticos presentes na Formação Pimenteira.....	52

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1.1 Trabalhos que relataram a presença de carotenóides saturados, aromáticos e seus derivados diagenéticos em diferentes idades geológicas.....	24
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

P1	Formação Cabeças
P2	Formação Pimenteiras
PAC-1	Formação Cabeças
PA-P1	Formação Pimenteiras
COT	Carbono Orgânico Total
P	Pristano
F	Fitano
MO	Matéria Orgânica
CG-EM-EM	Cromatógrafo á Gás acoplado á Espectrômetro de Massas Seqüencial
CG-EMAR	Cromatógrafo á Gás acoplado á Espectrômetro de Massas de Alta Resolução
HC	Hidrocarboneto
CCDP	Cromatografia em Camada Delgada Preparativa
CPI	Índice de preferência de carbonos
OEP	Preferência par-ímpar
TIC	Total Ion Chromatogram
RIC	Ion Chromatogram Reconstructed
Ts	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopano
Tm	17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano
H	Hopano

## LISTA DE SÍMBOLOS

Da	Dalton
mDa	Milidalton
EI	Ionização por elétrons
eV	Elétron-volt
$m/z$	Relação massa/carga
$M^+$	Íon molecular
v/v	Relação volume/volume
m/m	Relação massa/massa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1 Biomarcadores</b> .....	<b>17</b>
1.1.1. <i>Isoprenóides acíclicos</i> .....	18
1.1.2. <i>Terpanos Pentacíclicos</i> .....	19
1.1.3 <i>Esteranos regulares</i> .....	20
1.1.4 <i>Carotenóides aromáticos</i> .....	20
<b>1.2 Características Geológicas da Bacia</b> .....	<b>28</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Tratamento de reagentes, solventes e vidrarias</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2 Coleta</b> .....	<b>32</b>
<b>3.3 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)</b> .....	<b>32</b>
<b>3.4 Pirólise “<i>Rock-Eval</i>”</b> .....	<b>33</b>
<b>3.5 Extração da matéria orgânica</b> .....	<b>33</b>
<b>3.6 Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP)</b> .....	<b>33</b>
3.6.1 <i>Confeção das Placas Preparativas</i> .....	33
3.6.2 <i>Aplicação da amostra na placa preparativa</i> .....	33
<b>3.7 Método de análise para CG-EM-EM</b> .....	<b>34</b>
<b>3.8 Método deanálise para CG-EMAR</b> .....	<b>36</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise <i>Rock-Eval</i></b> .....	<b>37</b>

<b>4.2 Avaliação da Fração Saturada .....</b>	<b>38</b>
<b>4.3 Avaliação da Fração Aromática: Distribuição de mono e poliaril isoprenóides .....</b>	<b>44</b>
<i>4.3.1 Distribuição de monoaril isoprenóides: Fração Ar1 .....</i>	<i>45</i>
<i>4.3.2 Distribuição dos Carotenóides Aromaticos: Fração Ar2 .....</i>	<i>48</i>
<i>4.3.3 Esteranos Aromáticos .....</i>	<i>56</i>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>72</b>
<b>APENDICE .....</b>	<b>78</b>



# 1 INTRODUÇÃO

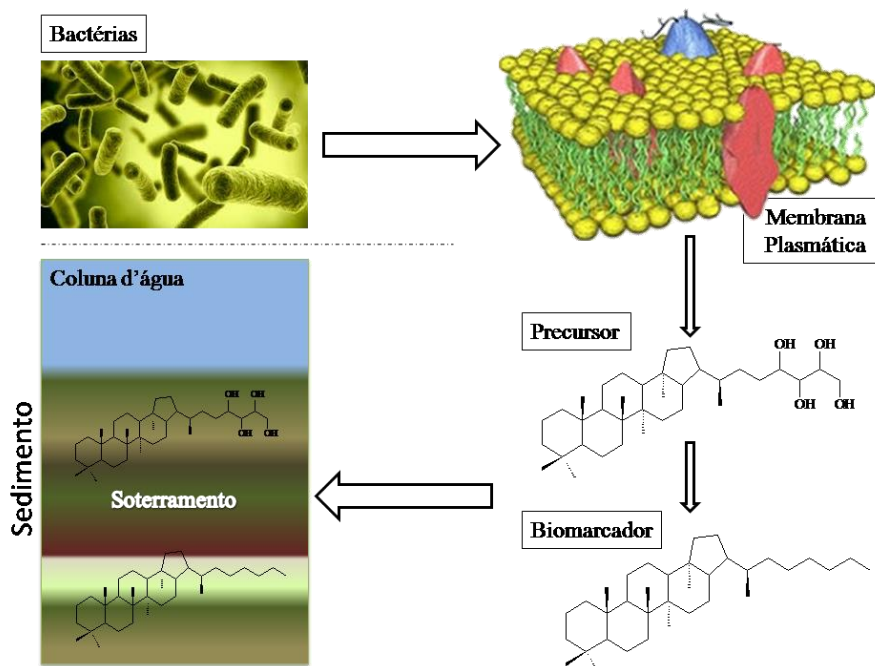
## 1.1 Biomarcadores

Marcadores biológicos moleculares, ou fósseis químicos são produtos naturais que podem ser rastreados a uma origem biológica particular e têm sido estudados por muitos anos com o objetivo de compreender um conjunto de seres vivos de um determinado ambiente ou de um determinado período a fim de avaliar as distribuições paleogeográficas e as razões existentes por trás desses fenômenos (BRIGGS et al., 2003).

Assumindo a conservação de vias bioquímicas ao longo do tempo em sedimentos antigos, os biomarcadores podem ser usados para reconstruir a composição das últimas comunidades microbianas. Por possuírem uma ampla variedade de compostos que variam de pequenas (ácidos graxos, aminoácidos, alcoóis e esteróis) a macromoléculas (triglicerídeos, fosfo- e glicolipídios, proteínas e ácidos nucleicos), organismos eucariontes e procariontes possuem características particulares e estão relacionados a um determinado ambiente e período geológico (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Triterpenoides e esteróides, presentes em organismos eucariontes, que contêm grupos funcionais, passam por reações químicas durante a diagênese e podem ser reduzidos a moléculas mais estáveis que são preservadas em amostras geológicas (Figura 1.1).

Figura 1.1 Estágio de formação dos biomarcadores do tipo triterpanos.



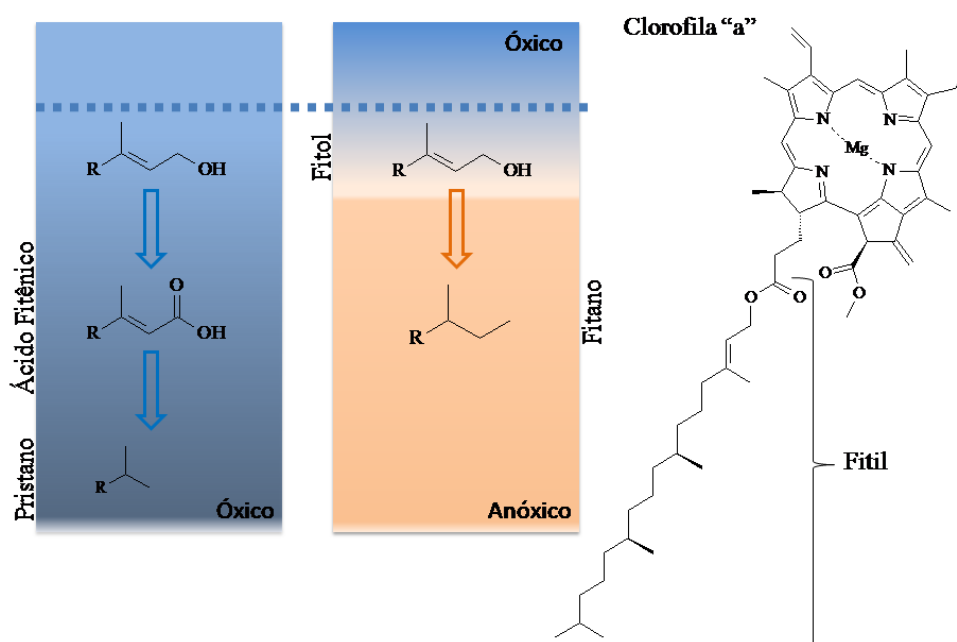
Estes compostos são de grande importância na caracterização da Matéria Orgânica (MO), pois permitem a avaliação do grau de evolução térmica, de biodegradação e correlação entre o óleo e a rocha geradora (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

### 1.1.1. Isoprenóides acíclicos

Avanços significativos incluem o uso de isoprenoides acíclicos (Pristano e Fitano) como marcadores biológicos para condições deposicionais óxicas e anóxicas (Figura 1.2). A este respeito, a razão Pristano/Fitano representa um passo importante para a formulação de parâmetros geoquímicos orgânicos geralmente aplicáveis, contudo há limitações conhecidas em seu uso, pois os valores de isoprenóides acíclicos, pristano (P) e fitano (F) são diferentes em rochas sedimentares, óleos brutos e carvões (VOLKMAN e MAXWELL, 1986).

Peters e Moldowan, (1993), adverte que a relação P/F não pode ser usada para descrever a oxidade do ambiente deposicional quando atinge valores entre 0,8 e 2,5, pois há três problemas relativos à utilização dessa razão: a clorofila não é a única fonte de pristano e fitano; fitano ligado ao enxofre é abundante em frações polares, asfaltenos e querogênios de rochas sedimentares imaturas e óleos brutos de “baixo estresse térmico” e a relação P/F pode ser alterada significativamente com o aumento do “estresse térmico”, tanto em experiências laboratoriais como em sequencias de maturidade natural (KOOPMANS et al, 1999).

Figura 1.2 Condições do ambiente deposicional para a formação dos biomarcadores Pristano (C<sub>19</sub>) e Fitano (C<sub>20</sub>).

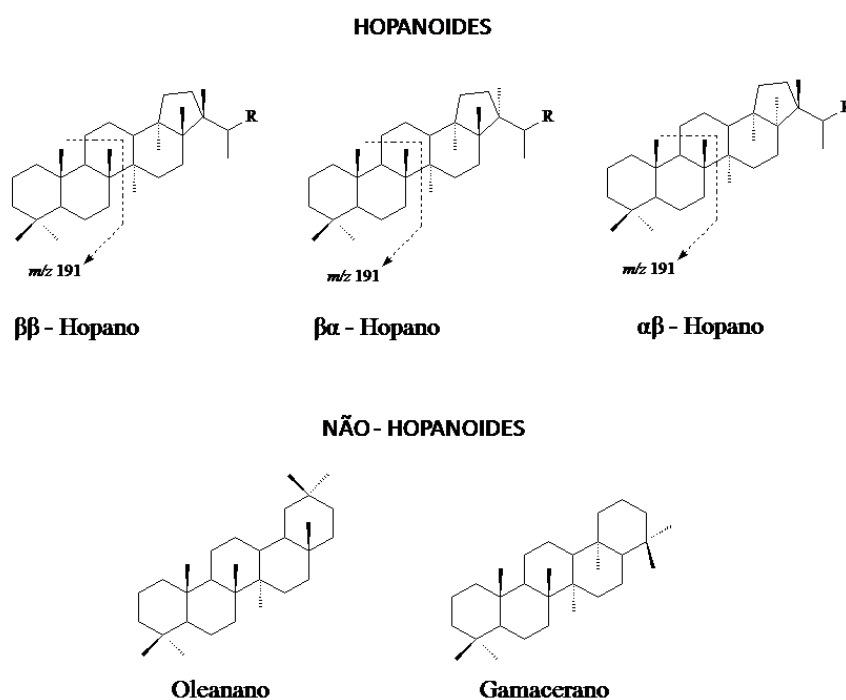


### 1.1.2. Terpanos Pentacíclicos

Os terpanos pentacíclicos englobam compostos com esqueleto tipo hopanoides e não-hopanoides (Figura 1.3). Os hopanoides são triterpenoides pentacíclicos produzidos por muitos procariontes como componentes da membrana celular (Figura 1.1) e são encontrados em rochas sedimentares e petróleo, podendo ser relacionados a uma fonte biológica. Por isso tem sido extensivamente usados em correlações óleo/óleo e óleo/rocha geradora, na avaliação do paleoambiente deposicional e na análise do grau de maturação térmica (SEIFERT e MOLDOWAN, 1981; TISSOT e WELTE, 1984; PETERS e MOLDOWAN, 2005).

Tais biomarcadores são encontrados em três séries estereoisoméricas:  $17\alpha$  (H),  $21\beta$  (H);  $17\beta$  (H),  $21\beta$  (H) e  $17\beta$  (H),  $21\alpha$  (H). Os compostos contendo a configuração  $\alpha\beta$  de  $C_{27}$  a  $C_{35}$  são encontrados em petróleo devido à sua maior estabilidade termodinâmica comparada às configurações  $\beta\beta$  e  $\beta\alpha$  (moretanos). Os hopanos de configuração  $\beta\beta$  são encontrados apenas em organismos vivos e em sedimentos imaturos devido à sua baixa estabilidade (PANDEY, 2012). Hopanos de configuração  $\alpha\beta$  são resultados de processos diagenéticos a longo prazo e dominam grande parte da distribuição de triterpenoides pentacíclicos, tais compostos não são geralmente constituintes de sedimentos do quaternários tardio (SEIFERT e MOLDOWAN, 1981).

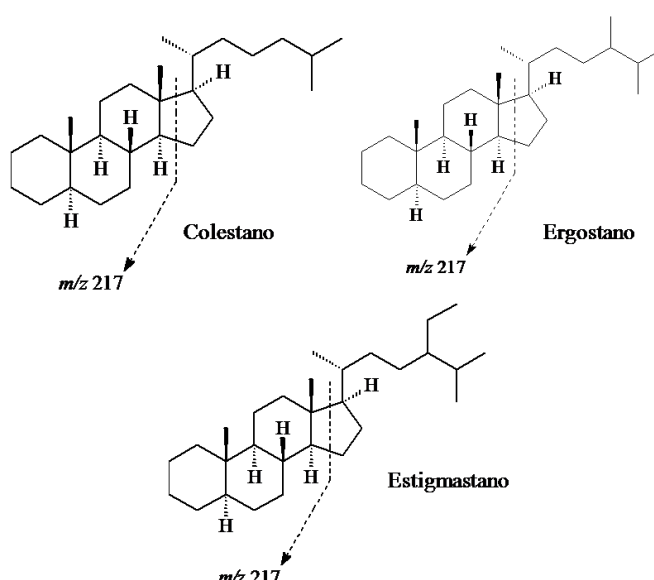
Figura 1.3 Terpanos pentacíclicos hopanoides e não hopanoides.



### 1.1.3 Esteranos regulares

Os esteranos são derivados diageneticamente dos esteróis provenientes de organismos eucariontes, principalmente plâncton e em vegetais superiores (PETERS e MOLDOWAN, 2005). Os compostos em C<sub>27</sub> e C<sub>28</sub> são esteróis majoritários do plâncton marinho, ao passo que os esteróis C<sub>27</sub> e C<sub>29</sub> predominam em vegetais superiores e animais (Figura 1.4). Os mais comuns em extrato de rochas sedimentares e petróleos são os componentes que variam de C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub>; porém podem ocorrer compostos na faixa de C<sub>18</sub> a C<sub>31</sub> (DE LIMA, 2005; LIMA et al., 2006; PETERS e MOLDOWAN, 2005).

Figura 1.4 Esteranos regulares (colestano, ergostano e estigmastano).

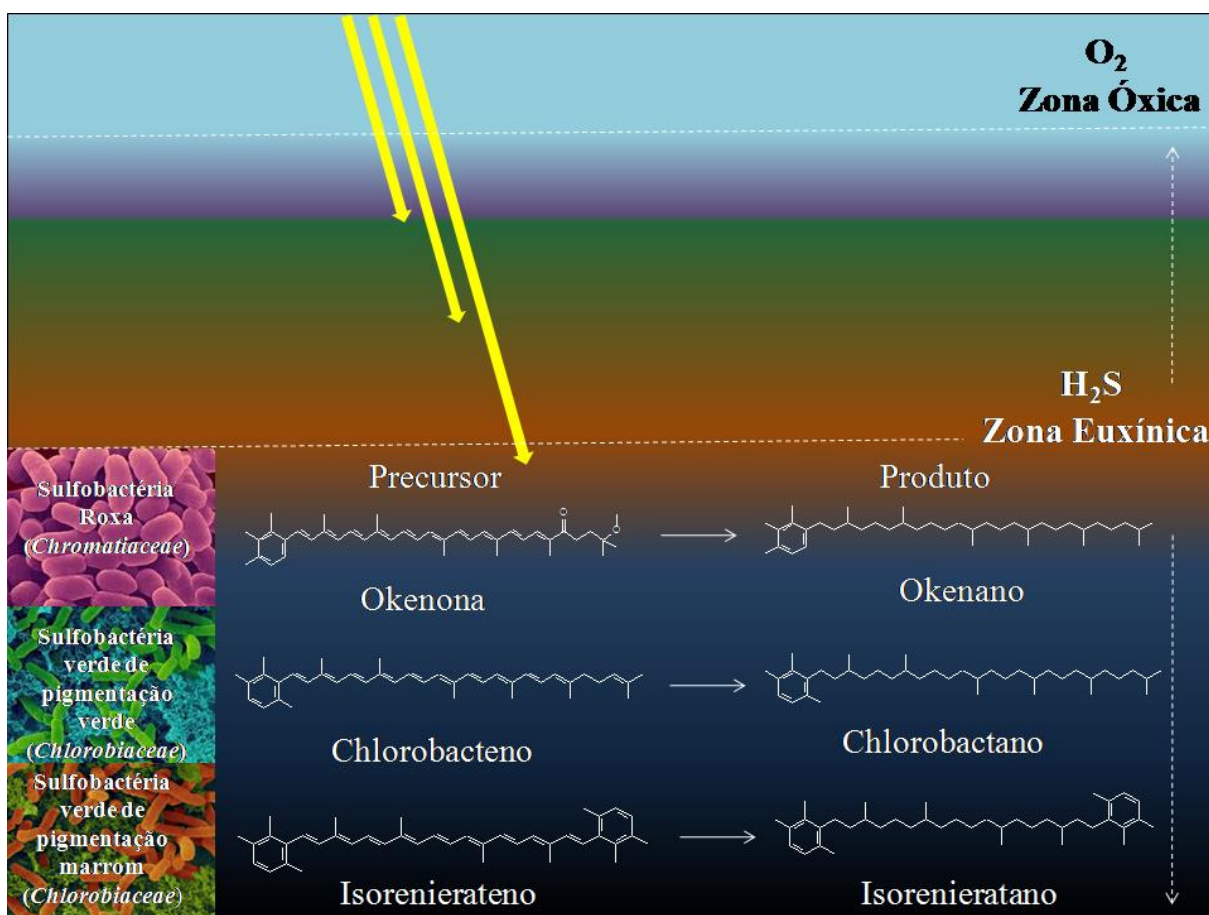


### 1.1.4 Carotenóides aromáticos

Outro exemplo de biomarcador a ser citado é o isorenieratano, um carotenoide aromático derivado do isorenierateno que por sua vez são derivados de espécies de sulfobactérias verdes (Chlorobiaceae) e roxas (Chromatiaceae) e são utilizados como pigmentos auxiliares à captação de luz para realização da fotossíntese (SUMMONS e POWELL, 1987; MANSKE et al., 2005; SOUSA JÚNIOR et al., 2013). A identificação de fósseis moleculares tais como: isorenieratano, renieratano, clorobactano, okenano e seus derivados em sedimentos ou petróleo tornou-se de grande interesse, pois têm sido comumente interpretados como biomarcadores indicadores de condições anóxicas e euxínicas na zona fótica da coluna d'água (Figura 1.5). Acredita-se que estas condições têm sido responsáveis por extinções em massa de organismos marinhos nos períodos paleozóico e mesozóico

(GRICE et al., 1996; SCHAEFFER et al., 1997; BROCKS e SCHAEFFER, 2008; MEYER et al., 2008; SOUSA JÚNIOR et al., 2013).

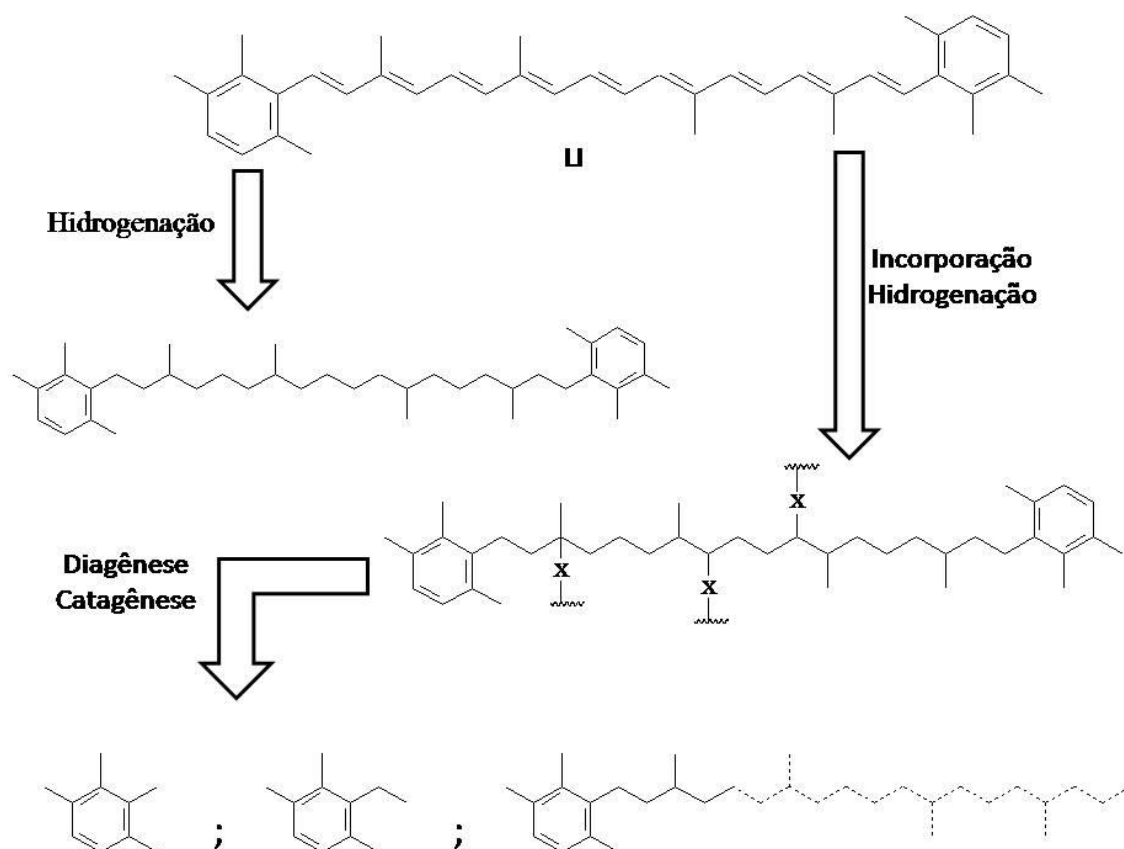
Figura 1.5 Zona fótica euxínica, ilustrando a distribuição de sulfobactérias verdes e roxas (Modificado de Sousa Júnior et al., 2013). Okenona, precursor de okenano de espécies planctônicas Chromatiaceae (sulfobactérias roxas); Clorobacteno, precursor do fóssil Clorobactano ( $C_{40}H_{74}$ ), biomarcador para organismos bentônicos e planctônicos, de espécies de Chlorobiaceae (sulfobactérias verdes). Isorenierateno  $C_{40}$  de espécies de Chlorobiaceae, precursor do isorenieratano ( $C_{40}H_{74}$ ).



Além de serem indicadores de anoxia (KOOPMANS et al., 1996; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001), muitos trabalhos relataram a distribuição de aril isoprenóides e carotenóides aromáticos na avaliação do grau de maturação da matéria orgânica (XINKE et al., 1990; REQUEJO et al., 1992; KOOPMANS et al., 1996; CLIFFORD et al., 1998). Hartgers et al. (1994) propuseram um esquema diagenético de carotenóides diaromáticos, usando o isorenierateno (LII) como modelo representativo para a obtenção de monoaril

isoprenóides de C<sub>15</sub> a C<sub>24</sub> (Figura 1.6), sugerindo que a concentração desses compostos aumenta significativamente com o aumento da maturidade (HARTER GERS et al., 1994; PEDENTCHOUK et al., 2004; ZHANG et al., 2014).

Figura 1.6. Visão esquemática do destino diagenético de carotenoides diaromáticos, modificado de Hartgers et al., 1994.



Em extrato de rochas da Bacia Paris (Toarciano de Jouy-aux-Arches - Jurássico) Schaeffle et al. (1977) identificou isorenieratano (XLVI), renieratano (XLVII) e renierapurpurano (XLVIII). Esta foi a primeira menção a carotenóides aromáticos detectados em amostras geológicas.

Outros carotenóides como okenano (XLIX) e clorobactano (L), também foram reportados em rochas e sedimentos de diferentes idades geológicas (KOOPMANS et al., 1996; SCHAEFFER et al., 1997; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001; BROCKS et al., 2005; BROCKS e SCHAEFFER, 2008; SOUSA JÚNIOR et al., 2013). No Quadro 1.1 é apresentado a distribuição de carotenóides aromáticos e seus produtos diagenéticos em diferentes idades geológicas e em diferentes tipos de amostras. A presença de isorenieratano foi relatada em vários estudos e em diversas regiões sendo comum em xistos negros que

datam do Cretáceo, especialmente aqueles de idade *Cenomaniano-Turoniana*, sendo sua presença sempre associada às condições euxínicas na zona fótica (SEPÚLVEDA et al., 2009). No entanto, derivados diagenéticos e catagenéticos do isorenierateno foram encontrados em rochas sedimentares ricas em carbono orgânico de diferentes configurações paleoambientais, abrangendo desde a era Pré-Cambriana à Cenozóica (TZORTZAKI et al., 2013), assim informações a respeito da maturidade térmica da matéria orgânica fornecidas pela abundância ou ausência desses derivados devem ser suportadas por outros parâmetros de maturidade (CLIFFORD et al., 1998).

Quadro 1.1 Trabalhos que relataram a presença de carotenóides saturados, aromáticos e seus derivados diagenéticos em diferentes idades geológicas.

AMOSTRA	ORIGEM	PERÍODO	CAROTENOIDES PRESENTES	REFERÊNCIA
Sedimentos	Bacia do Canadá (O), Formação Duvernay	DEVONIANO (S)	Isorenieratano, $\beta$ -isorenieratano, Renieratano, Renierapurpurano, Paleorenieratano e ArilIsoprenóides de cadeia curta	HARTGERS et al., 1994
Sedimentos	Bacia do Canadá (O), Formação Blackstone	CRETÁCEO (S)	Isorenieratano, ArilIsoprenoide (C <sub>19</sub> )	SIMONS; KENIG; SCHRÖDER-ADAMS, 2003
Sedimentos; óleo	Bacia do Canadá (O), Formação Duvernay	DEVONIANO (S)	Isorenieratano, Paleorenieratano	MASLEN et al., 2009
Sedimentos	Bacia da Angola, Atlântico Sul	CRETÁCEO (I)	Isorenieratano	NAAFS; PANCOST, 2014
Rochas	Bacia de Jianghan, China (L)	PALEOGENO- NEOGENO	Isorenieratano, Clorobactano, $\beta$ - carotanosulfurado	GRICE et al., 1998c
Sedimentos	Bacia de Paris, França	JURÁSSICO (I)	Isorenieratano	VAN BREUGEL et al. 2006
Rochas	Bacia de Kwanza, Formação Maculungo	CRETÁCEO (I)	Isorenieratano, Renieratano, ArilIsoprenoides de cadeia curta	PEDENTCHOUK et al., 2004
Óleo	Bacia do Rio Pripyat, Belarus	DEVONIANO	Isorenieratano, Renieratano, Paleorenieratano	CLIFFORD; CLAYTON; DAMSTÉ, 1998
Rochas	Bacia de Qaidam, China	PALEOGENO- NEOGENO	Isorenieratano, $\beta$ -isorenieratano, $\beta$ - Renierapurpurano, Clorobactano, Okenano	ZHANG, C.; ZHANG, Y.; CAI, 2011
Rochas; óleo	Bacia do Canadá (O), Formação	DEVONIANO (S)	Isorenieratano, Isorenieratano (análogo não definido), ArilIsoprenoides (C <sub>13</sub> – C <sub>31</sub> )	REQUEJO et al., 1991



	Duvernay			
Rochas	Formação Maikop, Angeharan	PALEOGENO-NEOGENO	Isorenieratano, $\beta$ -carotano, ArilIsoprenoides de cadeia curta	BECHTEL et al., 2013
Sedimentos	Formação do Rio Keg, Bacia do Canadá (O)	DEVONIANO (M)	Isorenieratano, Paleorenieratano, ArilIsoprenoides de cadeia curta ( $C_{14} - C_{26}$ )	BEHRENS et al., 1998
Rochas	Seção sedimentar de KapStosch, Goelândia	PERMIANO-TRIÁSSICO	Isorenieratano, ArilIsoprenoides de cadeia curta	HAYS et al., 2012
Sedimentos	Bacia do Mar Jônico, Grécia	CRETÁCEO (I)	Isorenieratano, ArilIsoprenoides de cadeia curta	TZORTZAKI; KARAKITSIOS; TSIKOS, 2013
Rochas	Bacia de Foreland, Formação Menilite	PALEOGENO	Isorenieratano	KOSTER et al., 1998
Rochas	Formação do Rio Keg, Bacia do Canadá (O)	DEVONIANO (M)	Isorenieratano, ArilIsoprenoides de cadeia curta	CLEGG et al., 1997
Sedimentos	Demerara Rise, Atlântico Tropical Ocidental	CRETÁCEO (S)	Isorenieratano, Licopano	BECKMANN et al., 2008
Rochas	Bacia de Venadel Gesso, Formação Gessoso-solfifera	NEOGENO	Isorenieratano	DAMSTÉ et al., 1995
Rochas	Bacia do Cabo Verde, Oceano Atântico	CRETÁCEO (S)	Isorenieratano, Licopano	DAMSTÉ et al., 2008
Óleo	Bacia Sergipe-Alagoas, Brasil	CRETÁCEO (I)	Isorenieratano, $\beta$ -isorenieratano, $\beta$ -Renierapurpurano, $\beta$ -carotano	SOUSA JÚNIOR et al., 2013
Rochas	Bacia do Baixo Reno, noroeste da Alemanha	PERMIANO	Isorenieratano, ArilIsoprenoides ( $C_{13} - C_{16}$ )	GRICE et al., 1996
Sedimentos	Mar Morto, Formação	NEOGENO	Isorenieratano, $\beta$ -carotano	GRICE et al., 1998b

	Sdom, Israel			
Sedimentos	Lagoas Salinas Solares La Trinitat e Lago Cisó, Espanha	-- --	Isorenieratano, $\beta$ -isorenieratano, $\beta$ -carotano, Clorobactano, Okenona reduzida, Icohidro- Okenona	HARTGERS et al., 1996
Sedimentos	Lago Cisó, Espanha	-- --	Isorenieratano, Okenano	HARTGERS et al., 2000
Sedimentos	Margens Sul do Mar Negro	QUATERNÁRIO	Isorenieratano, Isorenierateno p.h., $\beta$ - carotano	HUANG et al., 2000
Rochas	Bacia de Venadel Gesso, Formação Gessoso- solfifera	NEOGENO	Isorenieratano, Isorenieratanona, Licopano, Arlisoprenoides de cadeia curta	KOOPMANS et al., 1996c
Rochas	Formação de Kimmeridge Clay, Dorset, UK	JURÁSSICO (S)	Isorenieratano, Arlisoprenoides de cadeia curta	VAN KAAM-PETERS et al., 1997
Rochas	Lagoa Kimmeridgian, França	JURÁSSICO (S)	Isorenieratano, $\beta$ -isorenieratano, Clorobactano, Arlisoprenoides de cadeia curta	VAN KAAM-PETERS et al., 1998
Rochas	Bacia de Venadel Gesso, Formação Gessoso- solfifera	NEOGENO	Isorenieratano, Renieratano ou Renierapurpurano	KEELY et al., 1995
Rochas	Bacia de Venadel Gesso, Formação Gessoso- solfifera	NEOGENO	Isorenieratano, Licopano	KENIG et al., 1995
Rochas	Parachute Creek Member (Zona Mahogany), Green River Shale	----	Isorenieratano, $\beta$ -carotano, $\gamma$ -carotano, Renieratano, Renierapurpurano	KOOPMANS; LEEUW ; DAMSTÉ, 1997

Rochas; óleo; gás	Formação Menilite, entre os rios San e Stryi	OLIGOCENO	Isorenieratano	KOTARBA et al., 2007
Rochas; óleo	Mar do Norte da Noruega (Central Graben); Formação de Kimmeridge Clay, Dorset, UK	JURÁSSICO	Isorenieratano, Licopano	PANCOST; TELNAES; DAMSTÉ, 2001
Sedimentos; óleo	Formação Monterey, Apeninos do Norte	NEOGENO	Isorenieratano, $\beta$ -carotano	SCHOUTEN et al., 1995
Sedimentos	Gibellina (oeste da Sicília, Itália)	NEOGENO	Isorenieratano, Licopano, Clorobactano	SCHAEFFER; REISS; ALBRECHT, 1995
Sedimentos	Margens Norte de Tethys	JURÁSSICO (I)	Isorenieratano, Arilisprenoides ( $C_{10} - C_{23}$ )	SCHWAB; SPANGENBERG, 2007
Rochas	Bacia do Baixo Reno, Kupferschiefer, Alemanha	PERMIANO	Isorenieratano ou renieratano ou renierapurpurano, Arilisprenoides de cadeia curta	SCHWARK; PUTTMANN, 1990
Rochas	Posidonia, Dotternhausen, Alemanha	JURÁSSICO (I)	Isorenieratano, Arilisprenoides ( $C_{13} - C_{22}$ )	SCHWARK; FRIMMEL, 2004

*S: superior*

*I: inferior*

*M: médio*

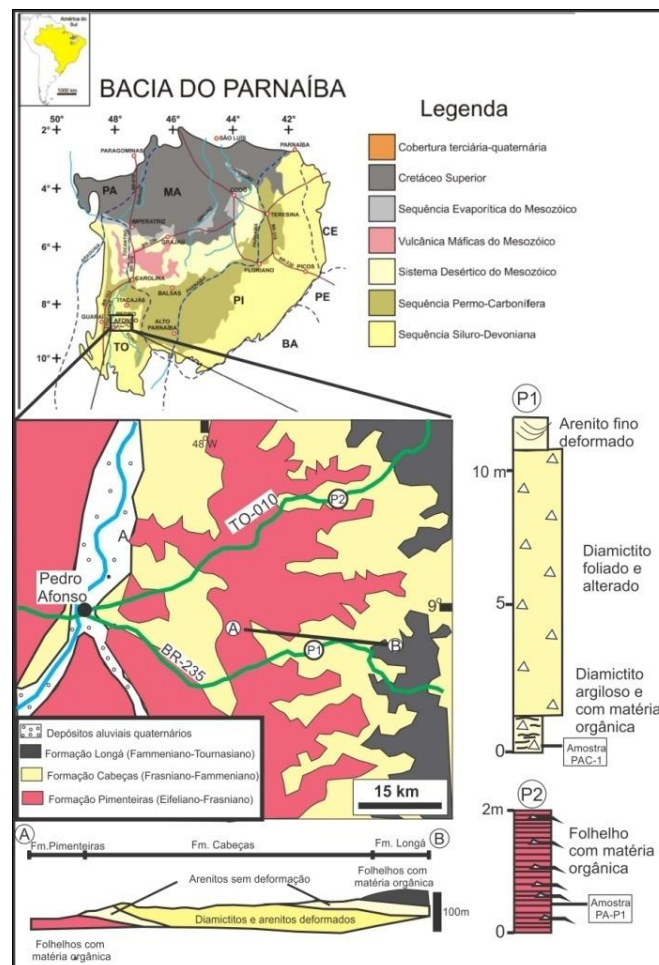
*O: oeste*

*L: leste*

## 1.2 Características Geológicas da Bacia

A Bacia do Parnaíba (Figura 1.7) localiza-se na região nordeste ocidental e norte do Brasil, abrangendo uma área de aproximadamente 600.000 km<sup>2</sup> (cobrindo parte dos estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia.). Como unidade deposicional a bacia foi iniciada após o ciclo tectônico Brasileiro-Panafricano, no fim do ordoviciano, juntamente com as demais bacias intracratônicas brasileiras, depositada sobre um embasamento metamórfico proterozóico (GÓES e FEIJÓ, 1994; DA SILVA et al., 2003; DE SOUZA et al., 2010; AGOSTINHO et al., 2012).

Figura 1.7. Localização e geologia da região de Pedro Afonso, Estado do Tocantins, Borda Oeste da Bacia do Parnaíba. Perfis estratigráficos das Formações Cabeças (P1) e Pimenteiras (P2) com a localização das amostras estudadas e respectivas informações sedimentológicas. A seção geológica A-B mostra a distribuição das unidades do sistema petrolífero mesodevoniano-eocarbonífero.



Existe um consenso de que a sequência mesodevoniana-eocarbonífera que inclui o Grupo Canindé, compostos pelas formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti, é a mais propícia para a geração/acumulação de hidrocarbonetos. A geração de hidrocarbonetos é atribuída aos folhelhos negros da Formação Pimenteiras, enquanto a rocha reservatório são os arenitos de origem deltaica da Formação Cabeças, e as rochas selantes os folhelhos da Formação Longá. (GÓES et al. 1990; ARCE et al. 2006).

O Grupo Canindé, corresponde à sequência devoniana de Góes e Feijó (1994) e à sequência mesodevoniana-eocarbonífera de Vaz et al., (2007) da Bacia do Parnaíba, e suas unidades representam alternâncias de ciclos transgressivos e regressivos (CUNHA, 1986). Recobre discordantemente o Grupo Serra Grande, de idade siluriana, sendo recoberto também em discordância pelos depósitos do Grupo Balsas, que corresponde a sequência neocarbonífera-eotriássica da Bacia do Parnaíba. A sedimentação deste grupo foi controlada pelos lineamentos Transbrasiliano e Picos-Santa Inês com depocentros localizados na região da atual borda leste da bacia (CUNHA, 1986; GÓES e FEIJÓ, 1994; SANTOS e CARVALHO, 2009). Representa um ciclo transgressivo-regressivo, formado pelas formações: Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti, exposta nas porções leste e oeste da bacia, incluindo uma sedimentação siliciclástica depositada em ambientes litorâneos e marinhos pouco profundos (CUNHA, 1986; VAZ et al., 2007; SANTOS e CARVALHO, 2009). Para melhor contextualizar as amostras estudadas, será detalhado as principais unidades do sistema petrolífero mesodevoniano-eocarbonífero.

O termo Itaim definido por Kegel (1953) refere-se às exposições próximos à cidade Itainópolis, Piauí (SANTOS e CARVALHO, 2009), inserido inicialmente como membro da Formação Pimenteiras, foi redefinido como Formação Itaim, formada predominantemente por arenitos finos a médios com grãos subarredondados, bem selecionados e com grande esfericidade.

A Formação Pimenteiras foi descrita pela primeira vez por Small (1914) para designar camadas de folhelhos aflorantes na então, vila de Pimenteira, Piauí. Plumer et al., (1948) mantiveram a mesma denominação de Small, porém considerando que a unidade seria mais antiga que o Grupo Serra Grande. Esta idade foi revisada mais tarde para o Eifeliano-Frasniano (SANTOS e CARVALHO, 2009). A Formação Pimenteiras consiste principalmente de folhelhos cinza-escuros a pretos, esverdeados e arroxeados, em parte bioturbados (AGUIAR, 1971; LIMA e LEITE, 1978; VAZ et al., 2007). São em parte radioativos, ricos em matéria orgânica e representam a ingressão marinha mais importante da bacia (VAZ et al., 2007). Siltitos e arenitos muito finos ocorrem intercalados e a

sedimentação aconteceu em ambiente de plataforma rasa dominada por tempestades (SILVA et al., 2003; VAZ et al., 2007). Para Santos e Carvalho(2009), seus depósitos perfazem plataformas terrígenas com barras costa-afora dominadas por tempestades. As feições grafoelétricas indicam tendência transgressiva para regressiva principalmente na transição com os estratos sobrepostos da Formação Cabeças (DELLA FÁVERA, 1990; VAZ et al., 2007).

O termo “Formação Cabeças” (PLUMER et al., 1948) foi usado para caracterizar arenitos expostos próximo à vila Cabeças, região de Picos, Piauí, considerada de idade givetiana-frasniana (GÓES e FEIJÓ, 1994). Consiste predominantemente por arenitos médios a grossos, intercalados com siltitos e folhelhos. Diamictitos ocorrem com maior frequência no membro superior da unidade (VAZ et al., 2007) e apresentam clastos exóticos estriados, polidos e facetados em virtude da abrasão, que evidenciam ambiente glacial (CAPUTO, 1984; CAPUTO et al. 2005; CUNHA, 1986). Arenitos maciços e deformados sindeposicionalmente ocorrem amplamente e são uma característica da unidade. Outros paleoambientes interpretados para a unidade referem-se a plataforma marinha com influência de correntes de maré e oceânica, fluvial e frente deltaica proximal (GÓES e FEIJÓ, 1994, SANTOS, 2005).

A Formação Longá proposta por Albuquerque e Dequech(1946) consiste em folhelhos cinza-escuros, aflorantes no vale do rio Longá, próximo a Campo Maior, Piauí. Esta unidade de idade fameniana é bem marcada em superfície e também em perfis elétricos e é composta principalmente por folhelhos cinza-escuros a pretos até arroxeados e siltitos laminados e bioturbados (AGUIAR, 1971; LIMA e LEITE; 1978, GÓES e FEIJÓ, 1994) sobrepostos concordantemente aos arenitos da Formação Cabeças (SANTOS e CARVALHO, 2009). Foi interpretada como depósitos de plataforma dominada por tempestades instalada durante a elevação do nível do mar epicontinental no fim da glaciação (SANTOS e CARVALHO, 2009). Esta unidade é recoberta pelos arenitos e pelitos costeiros da Formação Poti (LISBOA, 1914; LIMA e LEITE, 1978) que representa o término da sedimentação do Grupo Canindé (sequência mesodevoniana-eocarbonífera) na Bacia do Parnaíba provavelmente está relacionado com o soerguimento provocado pela Orogenia Eo-Herciniana (GÓES et al., 1990; GÓES e FEIJÓ, 1994; VAZ et al., 2007). Este amplo soerguimento causou o desenvolvimento de uma discordância erosiva de escala regional que marca o contato entre a Formação Poti e a Formação Piauí sobreposta (LIMA e LEITE, 1978).

## **2 OBJETIVOS**

Identificar e avaliar a distribuição de aril isoprenoides e carotenoides aromáticos por CG-EM-EM e CG-EMAR, em amostras de afloramento de rochas geradoras de sequência mesodevoniana-eocarbonífera da Bacia do Parnaíba, a fim de caracterizar ambiente deposicional e grau de maturação térmica

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Tratamento de reagentes, solventes e vidrarias

Todos os solventes e reagentes utilizados são de grau analítico e foram bidestilados e/ou tratados conforme metodologia de PERRIN, D. D.; ARMAREGO; PERRIN, D. R., 1980.

- ✓ Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 99,5% (SYNTH);
- ✓ Hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ); 99% (IMPEX);
- ✓ Éter etílico ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ); 98% (SYNTH);
- ✓ Acetato de etila ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ); 99,5% (VETEC);
- ✓ Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 99,8% (IMPEX);
- ✓ Cobre metálico em pó ( $< 425 \mu\text{m}$ ); 99,5% (ALDRICH);
- ✓ Nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ); 99% (SIGMA-ALDRICH);
- ✓ Sílica Gel 60 para Cromatografia em Coluna 0,063 - 0,2 mm/70 - 230 mesh (MACHEREY-NAGEL);

Para uma melhor confiabilidade dos resultados de ensaios analíticos as vidrarias foram lavadas com água potável e detergente neutro, em seguida foram deixadas imersas em alcoolato alcalino 2% (v/v) ( $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) por 4h. Após a limpeza com o alcoolato as vidrarias foram enxaguadas com água corrente, com água destilada e etanol absoluto. E por fim as vidrarias foram secas em estufa a  $100^\circ\text{C}$ .

#### 3.2 Coleta

As rochas de estudo foram coletadas na borda oeste da Bacia do Parnaíba no Estado de Tocantins (Figura 1.6). Para as análises foram selecionadas duas amostras de afloramentos identificadas como PA-P1 e PAC-1. Realizou-se a lavagem das rochas com água ultrapura (Sistema Milli-Q) e etanol (ISO FAR), após a secagem completa, as mesmas foram pulverizadas. O pó obtido foi submetido á análise de COT, Pirólise *Rock Eval* e extração da matéria orgânica (MO).

#### 3.3 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

Aproximadamente 0,5 g da amostra pulverizada é tratada com HCl a quente durante 1h a fim de liberar todo o carbono inorgânico (na forma de carbonato). A massa do resíduo insolúvel é determinada e levada para combustão em analisador de Teor de Carbono Orgânico



Total (COT) LECO CS 632. A quantidade liberada de CO<sub>2</sub> é medida através de um detector de condutividade térmica e o valor do COT da amostra é expresso em porcentagem demassa relativa à amostra original.

### 3.4 Pirólise “*Rock-Eval*”

No equipamento *Rock Eval 6* VINCI Technologies foram utilizados cerca de 80 mg de amostra pulverizada são aquecidas em um micro-forno com atmosfera inerte para que não ocorra combustão. A temperatura inicial do forno foi de 300 °C mantida por 3 min seguida por uma rampa de 25 °C/min até 500 °C. Os hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub> liberados são medidos respectivamente, por detectores de ionização de chama e de condutividade térmica, e os resultados são expressos em miligramas de HC (hidrocarbonetos)/g de rocha e miligramas de CO<sub>2</sub>/g de rocha (DAYAL et al., 2014).

### 3.5 Extração da matéria orgânica

Para a obtenção da matéria orgânica (MO) a rocha pulverizada (cerca de 100 g) é submetida a extração em sistema tipo *Soxhlet*. As condições de extração foram otimizadas, através da realização da extração com diferentes misturas de solventes, sendo o melhor rendimento aquele obtido a partir de mistura azeotrópica diclorometano(SYNTH)/metanol (IMPEX)12% (v/v) por 24 h.

### 3.6 Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP)

#### 3.6.1 Confeção das Placas Preparativas

As placas preparativas foram confeccionadas usando sílica para placas sob um suporte de vidro 20 cm × 20 cm (Figura 3.1A). A pasta de sílica (Sílica Gel 60 para Cromatografia em Coluna 0,063-0,2mm/70-230 mesh - MACHEREY-NAGEL)e nitrato é preparada usando 95 g de sílica para placas e 5 g AgNO<sub>3</sub> (99% SIGMA-ALDRICH). A solução de nitrato foi preparada com água destilada e reservada da luz solar direta. A massa de sílica foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e em seguida foi adicionada a solução de AgNO<sub>3</sub>. O erlenmeyer deve ser recoberto com papel alumínio e tapado com rolha. A quantidade máxima de água destilada a ser usada para se obter uma pasta com consistência ideal é cerca de 180 mL. A mistura é submetida à agitação manual até a homogeneização.

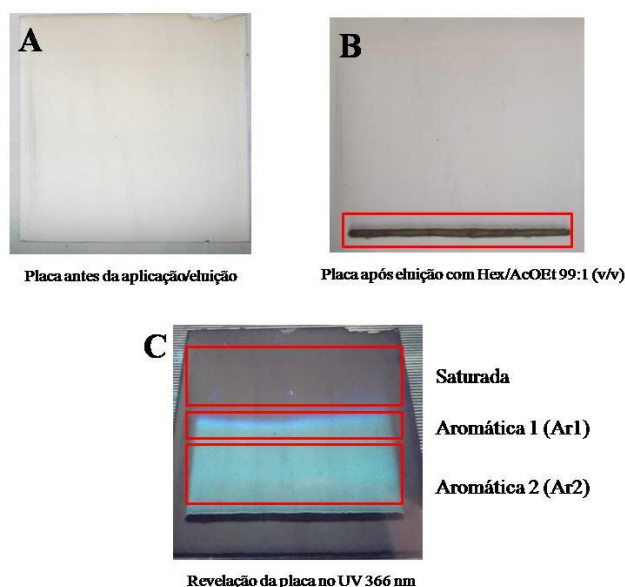
#### 3.6.2 Aplicação da amostra na placa preparativa

Após a ativação da placa em estufa a 110 °C por 2 h, as amostras são aplicadas na sob a forma de uma linha estreita (Figura 3.1B), feita com o auxílio de um pincel de algodão tratado preso à ponta de uma pipeta de Pasteur. A aplicação deve ser feita a cerca de 2 cm da borda

inferior da placa para evitar que a amostra entre em contato com o eluente. O eluente usado foi uma mistura de *n*-hexano (99% IMPEX)/ acetato de etila (99,5% VETEC) 99:1 (v/v) e revelada em ultravioleta (UV) com comprimento de onda 366 nm para a obtenção das frações saturada, aromática (Ar 1 e Ar 2) e fração polar (Figura 3.1C).

Feita a raspagem da placa preparativa as frações (Saturada, Ar1 e Ar2) foram submetidas à coluna filtrante para separação da sílica residual. O solvente usado para a filtração é uma mistura de diclorometano/metanol 95:5 (v/v). Em seguida as frações são evaporadas em evaporador rotativo e submetidas às análises em CG-EM, CG-EM-EM e CG-EMAR

Figura 3.1 Placa preparativa antes da aplicação e eluição (A), placa após aplicação e eluição em Hex/AcOEt 99:1 (B) e revelação da placa em UV (C).



### 3.7 Método de análise para CG-EM-EM

Após fracionamento cromatográfico em placa preparativa as frações foram analisadas em um sistema CG-EM (ThermoScientific, TSQ Quantum XLS Ultra, Triplo Quadrupolo) primeiramente no modo de varredura ( $m/z$  50-650), no modo EI positivo, utilizando uma coluna capilar de sílica fundida (Equity<sup>TM</sup>-1; 30 m x 0,25 mm d.i; d.f. = 0,10 $\mu$ m). Temperatura inicial do forno foi de 50 °C mantida por 2 minutos, seguido de uma rampa de 4 °C min<sup>-1</sup> até uma temperatura final de 300 °C, onde permaneceu por 10 minutos. O gás de arraste foi hélio, mantido sob fluxo constante de 1mL min<sup>-1</sup>. Temperatura da linha de transferência foi de 310 °C. Após a otimização das condições de análises, os íons precursores e produtos foram selecionados (Tabela 3.1). A amostra foi novamente analisada, a fim de determinar a energia de colisão (EC) mais apropriada para o conjunto de fragmentações

propostas, sendo as condições otimizadas descritas: EC de 10 eV, pressão do gás de colisão (Argônio) foi mantida em 1 mTorr. A identificação de biomarcadores foi realizada por comparação da ordem de eluição, os tempos de retenção e espectros de massa no modo de varredura, com os dados da literatura (SUMMONS e POWELL, 1987; SCHWARK e PÜTTMANN, 1990; HARTGERS et al.1993; HARTGERS et al., 1994; CLIFORD et al., 1998; SINNINGHE DAMSTÉ e SCHOUTEN, 2006; GRBA et al., 2014; SAITO et al., 2014).

Tabela 3.1 Transições específicas realizadas para cada grupo de biomarcadores aromáticos.

Fórmula Molecular	Íon precursor ( $M^+$ )	Íon Produto ( $m/z$ )
$C_{15}H_{24}$	204	
$C_{16}H_{26}$	218	
$C_{18}H_{30}$	246	
$C_{19}H_{32}$	260	
$C_{20}H_{34}$	274	
$C_{21}H_{36}$	288	
$C_{22}H_{38}$	302	
$C_{23}H_{40}$	316	
$C_{24}H_{42}$	330	
$C_{25}H_{44}$	344	134
$C_{25}H_{36}$	336	
$C_{26}H_{46}$	358	
$C_{27}H_{48}$	372	
$C_{32}H_{42}$	426	
$C_{33}H_{44}$	440	
$C_{32}H_{50}$	434	
$C_{33}H_{52}$	448	
$C_{40}H_{58}$	538	
$C_{40}H_{66}$	546	
$C_{19}H_{22}$	250	
$C_{33}H_{42}$	438	235
$C_{40}H_{56}$	536	
$C_{40}H_{58}$	538	
$C_{32}H_{42}$	426	
$C_{33}H_{44}$	440	237
$C_{40}H_{50}$	530	
$C_{32}H_{36}$	420	
$C_{40}H_{44}$	524	287
$C_{40}H_{52}$	532	

### 3.8 Método de análise para CG-EMAR

As frações foram também analisadas por CG-EMAR, num cromatógrafo a gás Agilent 6890 acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução modelo GCT Premier da Waters, equipado com uma coluna DB-5MS (30 m x 0,25 mm ID, espessura de filme 0,25  $\mu\text{m}$ ). O volume de injeção foi de 1  $\mu\text{L}$ , na razão split de 10: 1, temperatura do forno programada de 60  $^{\circ}\text{C}$  permanecendo por 4 minutos, seguida de uma razão de aquecimento de 6  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até 280  $^{\circ}\text{C}$  permanecendo por 5 min, seguido por uma outra rampa de aquecimento de 1  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até 310  $^{\circ}\text{C}$  permanecendo 10 min. Hélio foi utilizado como gás de arraste num fluxo de 1  $\text{mL min}^{-1}$ . As temperaturas da interface e do injetor foram programadas para 290  $^{\circ}\text{C}$ . O espectrômetro de massas foi operado no modo positivo, utilizando a fonte de ionização por impacto de elétrons (EI), com energia de ionização de 70 eV. Tensão de 2,500 V e intervalo em 40  $\mu\text{s}$ . Aquisição foi realizada no modo de varredura na faixa de massa de  $m/z$  45-650. Heptacosano foi utilizado como calibrante. A resolução de massa foi ajustada para cerca de 7000 FMWH para a massa  $m/z$  218,9856 (*lock mass*). Os dados foram adquiridos utilizando software Waters MassLynx<sup>TM</sup> versão 4.1 e processados usando o software gerenciador ChromaLynx<sup>TM</sup>. Os parâmetros foram ajustados experimentalmente para as seguintes condições: *matching factor (forward fit)* foi ajustado para 800, o parâmetro *scan width* = 3 e o número de íons significantes ajustado para 10.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O extrato orgânico bruto foi aplicado diretamente em placa preparativa de gel de sílica modificada com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), e separado em quatro frações: saturada, aromática 1 (Ar 1), aromática 2 (Ar 2) e fração polar. Foi feita apenas uma avaliação geral da fração saturada, entretanto, as respectivas frações aromáticas foram submetidas a um estudo mais detalhado, com foco em aril isoprenóides e carotenóides aromáticos. Algumas contribuições relevantes são mostradas para a formação em estudo, idade Devoniana, tanto do ponto de vista de identificação de novos biomarcadores, quanto da caracterização geoquímica. Os teores de carbono orgânico total e pirólise de *Rock-Eval* foram também avaliados para melhor caracterização da MO.

### 4.1 Carbono Orgânico Total (COT) e Pirólise *Rock-Eval*

A amostra PA-P1 apresentou COT de 2,5%, índice de hidrogênio (IH) de 163 mg HC/g TOC e  $S_2$  de 4,5 mg HC /g rocha, evidenciando que mesmo possuindo quantidade mínima de querogênio para geração de hidrocarbonetos, este apresenta baixo potencial gerador (Tabela 4.1). Os resultados sugerem que o paleoambiente deposicional de plataforma marinha rasa dominada por onda com contribuição fluvio-deltaica, e registros de tempestades, indicam forte tendência de que a matéria orgânica não tenha sido preservada, possivelmente intemperizada por oxidação.

Os baixos valores de IH e altos valores de IO (Tabela 4.1) caracteriza as amostras como querogênio do tipo III, de origem terrestre. Estes valores referem apenas a rochas imaturas ( $T_{\text{máx}} < 435$  °C, Tabela 4.1) uma vez que com o avanço do processo de maturação, os valores de IH e IO, tendem a diminuir.

Tabela 4.1 Resultados de carbono orgânico total e pirólise para as amostras de afloramentos das Formações Pimenteiras (PA-P1) e Cabeças (PAC-1).

Amostras	COT (%)	S <sup>a</sup> (%)	S <sub>1</sub> (mg HC/g rocha)	S <sub>2</sub> (mg HC/g rocha)	S <sub>3</sub> (mg HC/g rocha)	T <sub>máx</sub> (°C)	IH <sup>b</sup> (mg HC/g COT)	IO <sup>c</sup> (mg de CO <sub>2</sub> / g de COT)
PA-P1	2,52	0,22	0,02	4,1	0,7	426	163	31
PAC-1	0,40	0,11	0	0,11	0,57	435	28	143

a Enxofre.

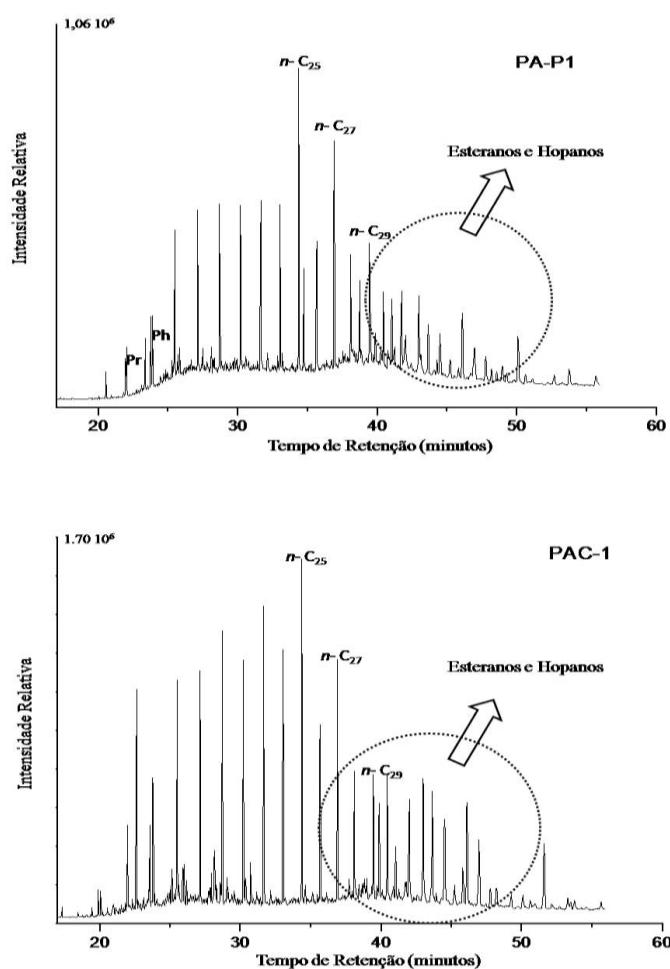
b Índice de Hidrogênio.

c Índice de Oxigênio.

## 4.2 Avaliação da Fração Saturada

Paleoambiente deposicional e grau de evolução térmica podem ser avaliados com base na distribuição de *n*-alcanos e isoprenóides presentes na fração saturada da matéria orgânica extraída de rochas sedimentares. Na Figura 4.1 é apresentada a distribuição (*full scan*) de *n*-alcanos (C<sub>10</sub> a C<sub>43</sub>), com alta abundância relativa dos picos referentes aos hidrocarbonetos *n*-C<sub>25</sub>, *n*-C<sub>27</sub> e *n*-C<sub>29</sub>, sugerindo contribuição de matéria orgânica continental. A expansão das plantas terrestres com sistemas radiculares durante o Período Devoniano pode ter resultado com o aumento do intemperismo químico e a saída de nutrientes terrestre em direção a estuários marinhos (TISSOT e WELTE, 1984; KILLOPS e KILLOPS, 2005; CHENG, B., 2015).

Figura 4.1 Cromatograma de íons totais (TIC) das frações saturadas das amostras PA-P1e PAC-1.



Outro fator observado é a elevação da linha base entre 40 e 50 minutos, como resultado da presença de uma mistura complexa, coeluição de esteranos e terpanos pentacíclicos (Figura

4.1). A abundância relativa de P e F são frequentemente avaliadas por meio dos seguintes parâmetros:  $P/(P + F)$  e  $P/F$ . Como esses parâmetros podem ser influenciados por vários fatores, Peter e Moldowan (2005) não recomendam que as razões  $P/F$  na faixa de 0,8-3,0 sejam interpretadas para indicar condições paleoambientais específicas. A razão  $P/F > 3,0$  é indicativo de contribuição de plantas terrestres depositado sob condições subóxicas, enquanto  $P/F < 0,8$  é indicativo de condições salinas a hipersalinas associada à deposição de carbonato.

Alexander et al. (1981) sugere ainda o uso das razões  $(P+n-C_{17})/(F + n-C_{18})$ , pois é menos afetada por variações de maturidade térmica do que as razões  $P/n-C_{17}$  ou  $F/n-C_{18}$ . Os valores mostrados na Tabela 4.2 caracterizam o ambiente como oxidante. Porém altos teores de oxigênio nas amostras podem ter sido influenciados pelas características gerais das rochas (reservatório e geradora), e também por evaporação por serem amostras de afloramento (KILLOPS e KILLOPS, 2005;. PETERS et al, 2005).

Tabela 4.2 Parâmetros geoquímicos calculados com base nas áreas dos sinais cromatográficos.

Parâmetros	PA-P1	PAC-1
CPI <sup>a</sup>	1,39	1,67
OEP <sup>b</sup>	0,84	1,29
$P/(P+F)$ <sup>c</sup>	0,59	0,66
$P/F$ <sup>d</sup>	1,39	2,00
$P/n-C_{17}$ <sup>e</sup>	1,48	1,20
$F/n-C_{18}$ <sup>f</sup>	0,88	1,04
iG <sup>g</sup>	-	-
$\beta$ -Carotano <sup>h</sup>	Ausente	Ausente
$Ts/(Ts+Tm)$ <sup>i</sup>	0,38	1,00
$Ts/Tm$ <sup>j</sup>	0,63	1,50
$C_{31} (22S/22S+22S)$ <sup>k</sup>	0,09	0,28
$C_{34} (22S/22S+22S)$ <sup>l</sup>	0,62	-
$C_{27}/C_{29}$ <sup>m</sup>	0,70	0,70
Hopano/Esterano <sup>n</sup>	1,33	25, 96
28,30-bisnorhopano <sup>o</sup>	7,98	-
$C_{27} 20S/(20S + 20R)$ <sup>p</sup>	0,13	0,18
$C_{29} 20S/(20S + 20R)$ <sup>q</sup>	0,23	0,13

a CPI:  $\frac{1}{2} \times [(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]$  no TIC;

b OEP:  $(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})/(4C_{22} + 4C_{24})$  no TIC;

c  $P/(Pr+Ph)$  no TIC;

d  $P/F$  no TIC;

e  $P/n-C_{17}$  no TIC;

f F/n-C<sub>18</sub> no TIC;

g Índice de Gamacerano:  $100 \times [\text{Gamacerano}/\text{C}_{30} \text{17}\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})\text{-hopano}]$  no RIC m/z 191; baixo < 50, médio 50-60 e alto > 60;

h Índice de  $\beta$ -carotano:  $100 \times [(\beta\text{-carotano no RIC m/z 125})/(\text{C}_{30} \text{17}\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})\text{-hopano no RIC m/z 191})]$ ;

i  $\text{C}_{27} \text{18}\alpha(\text{H})\text{-22,29,30-trisnorhopano}/[(\text{C}_{27} \text{18}\alpha(\text{H})\text{-22,29,30-trisnorhopano} + \text{C}_{27} \text{17}\alpha(\text{H})\text{-22,29,30-trisnorhopano})]$  no RIC m/z 191;

j  $\text{C}_{27} \text{18}\alpha(\text{H})\text{-22,29,30-trisnorhopano}/\text{C}_{27} \text{17}\alpha(\text{H})\text{-22,29,30-trisnorhopano}$  no RIC m/z 191;

k 17  $\alpha(\text{H})$ , 21  $\beta(\text{H})$ , 22S/17  $\alpha(\text{H})$ , 21  $\beta(\text{H})$ , 22S + 17  $\alpha(\text{H})$ , 21  $\beta(\text{H})$ , 22R, no RIC m/z 191.

l. Pico do 20R 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha(\text{H})$ -colestano/20R 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha(\text{H})$ -etilcolestano no RIC m/z 217;

m.  $(\text{C}_{30} \text{17}\alpha, 21\beta\text{-hopano no RIC m/z 191})/(\text{C}_{27} \text{20R e 20S 5}\alpha, 14\alpha, 17\alpha(\text{H})\text{-colestano no RIC m/z 217})$ ; baixo < 4, médio 4-7, alto > 7;

o  $100 \times (28,30\text{-bisnorhopano})/(\text{C}_{30} \text{17}\alpha,21\beta\text{-hopano})$  no RIC m/z 191; baixo < 10, médio 10-50, alto > 50;

p  $\text{C}_{27} \text{20S}/(\text{20S} + \text{20R})$ :  $\text{C}_{27} \text{5}\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H}) \text{20S}/\text{C}_{27} \text{5}\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H}) \text{20(S} + \text{R)}$  no RIC m/z 217;

q  $\text{C}_{29} \text{20S}/(\text{20S} + \text{20R})$ :  $\text{C}_{29} \text{5}\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H}) \text{20S}/\text{C}_{29} \text{5}\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H}) \text{20(S} + \text{R)}$  no RIC m/z 217;

Com os valores de CPI, OEP, P/C<sub>17</sub> e F/C<sub>18</sub> apresentados na Tabela 4.2, observou-se predominância de hidrocarbonetos com número de carbonos ímpar sobre par, resultado da baixa evolução térmica da MO.

Alguns parâmetros geoquímicos foram calculados com base nos principais constituintes comumente usados em parâmetros de maturação: Ts/Tm, esterano C<sub>27</sub>S/S+R, C<sub>29</sub>S/S+R, Hopano/Esterano, C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub> (22S/22S+22S) e C<sub>34</sub> (22S/22S+22S), e sugeriram que a amostra PAC-1 apresenta-se ligeiramente mais madura do que a amostra PA-P1. Para todas as amostras, não foi possível a detecção do  $\beta$ -carotano e do gamacerano que são indicadores de salinidade e/ estratificação da coluna d'água. A presença dos hopanos em amostras geológicas tem sido atribuída a bactérias aeróbias (metanotróficas, heterotróficas e cianobactérias) sendo o bacteriohopanotetrol seu principal precursor (SIMONS, D. J. H., 2003; SIMONEIT, B. R. T.; LEIN, A. Y., 2004).

A identificação de 28,30-bisnorhopano é indicativo de ambiente deposicional anóxico, cuja presença está relacionada a bactérias anaeróbias (Figura 4.2) (SEIFERT et al., 1981; SCHOELL et al, 1994). 17 $\beta(\text{H})$ , 21 $\beta(\text{H})$ -homohopano, que é comum em amostra de baixa maturidade também foi identificado nas amostras da Formação Pimenteira, pois a configuração  $\beta\beta$  é termodinamicamente mais instável do que o isômero  $\alpha\beta$ . A presença e distribuição terpanos pentacíclicos foi confirmada por CG-EM-EM e são apresentadas na Figura 4.3 e Tabela 4.3.



Figura 4.2 Distribuição de hopanos (A) e esteranos (B) nas amostras PAC-1 e PA-P1.

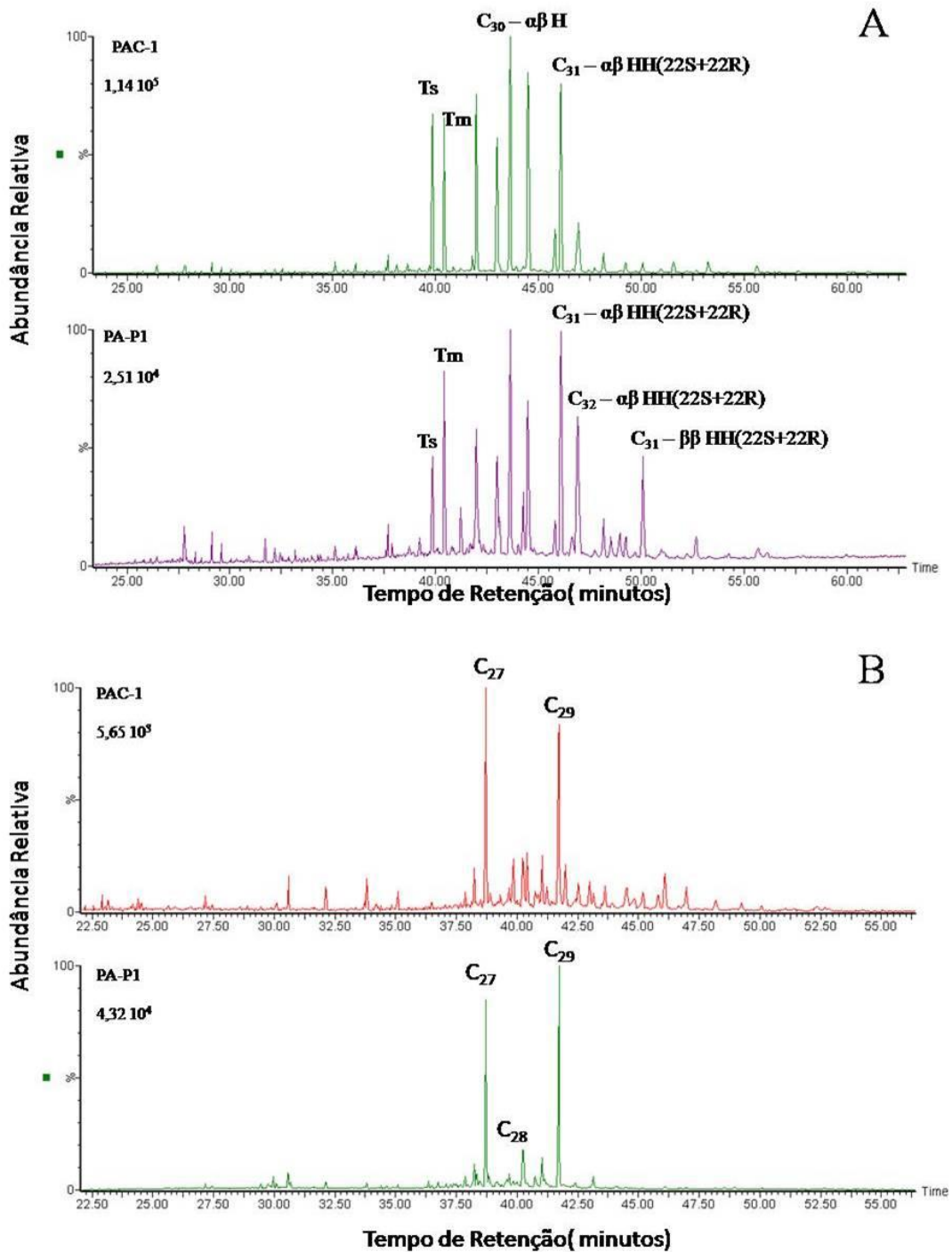


Figura 4.3 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes a terpanos pentacíclicos.

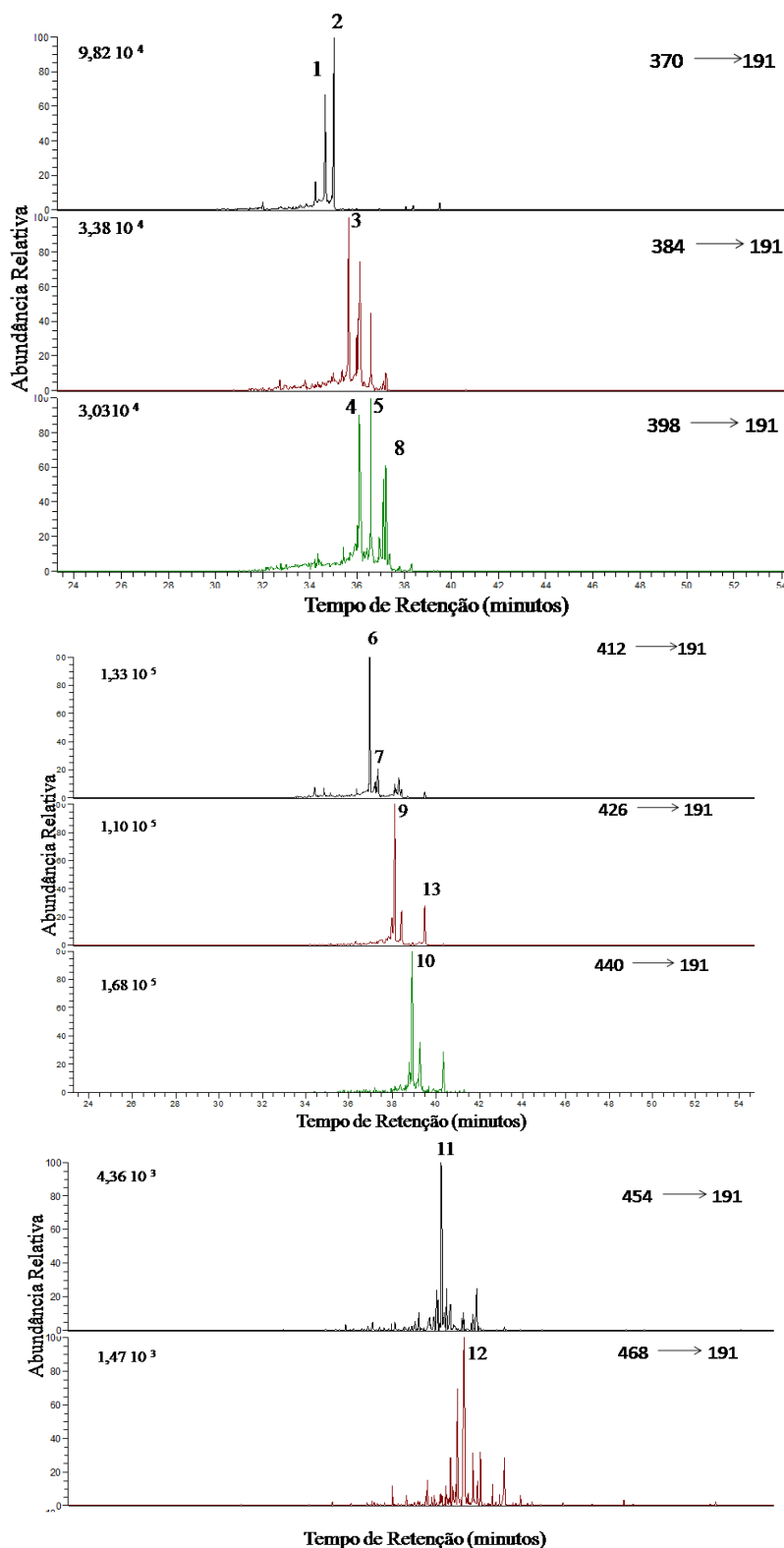
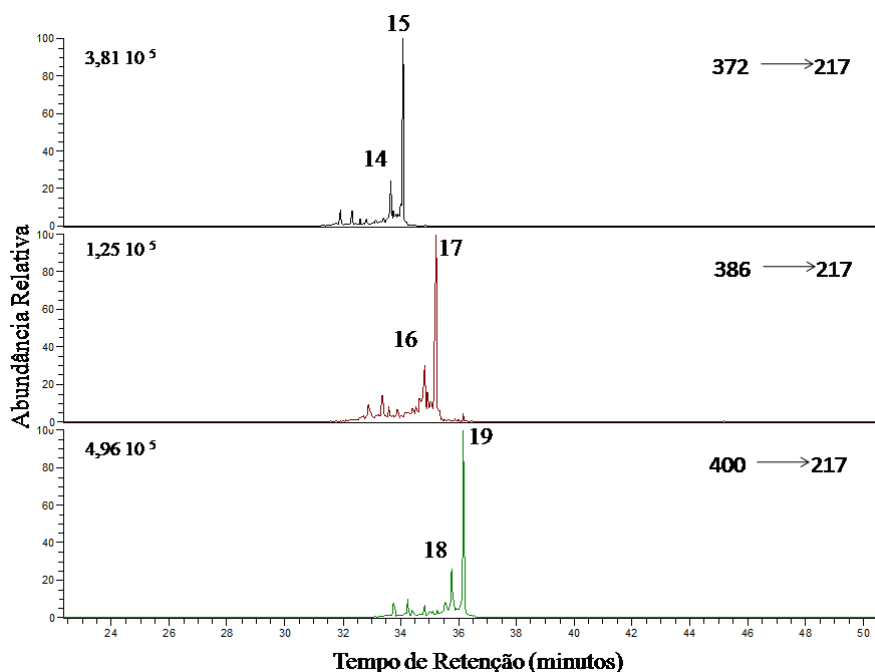


Tabela 4.3 Terpanos pentacíclicos e esteranos regulares identificados na Fm. Pimenteira.

Sinal	Nomenclatura	Massa Molecular	Formula Estrutural
1	18 $\alpha$ (H) – 22, 29,30 – trisnorneohopano (Ts)	370	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
2	17 $\alpha$ (H) – 22, 29, 30 – trisnorhopano (Tm)	370	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
3	17 $\alpha$ , 18 $\alpha$ , 21 $\beta$ – 28, 30- bisnorhopano	384	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub>
4	17 $\alpha$ , 21 $\beta$ – 30 – norhopano	398	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
5	18 $\alpha$ 30-norneohopano (29 Ts)	398	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
6	C <sub>30</sub> - $\alpha\beta$ -hopano	412	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
7	C <sub>30</sub> - $\beta\alpha$ -moretano	412	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
8	17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-C <sub>30</sub> -normoretano	398	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
9	C <sub>31</sub> - $\alpha\beta$ -homohopano22S + 22R	426	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
10	C <sub>32</sub> - $\alpha\beta$ -bishomohopano22S + 22R	440	C <sub>32</sub> H <sub>56</sub>
11	C <sub>33</sub> - $\alpha\beta$ -trishomohopano22S + 22R	454	C <sub>33</sub> H <sub>58</sub>
12	C <sub>34</sub> - $\alpha\beta$ -tetrakishomohopano22S + 22R	468	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub>
13	C <sub>31</sub> - 17 $\beta$ -21 $\beta$ -homohopano	426	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
14	C <sub>27</sub> - $\beta\beta\beta$ -Colestano (20R)	372	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
15	C <sub>27</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -Colestano (20S)	372	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
16	C <sub>28</sub> - $\beta\beta\beta$ -Ergostano (20R)	386	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
17	C <sub>28</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -Ergostano (20S)	386	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
18	C <sub>29</sub> - $\beta\beta\beta$ -Estigmastano (20R)	400	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
19	C <sub>29</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -Estigmastano (20S)	400	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>

Na Figura 4.2 é apresentada a distribuição de esteranos regulares em maior abundância relativa de C<sub>29</sub> seguido de C<sub>27</sub>, sugerindo contribuição de vegetais superiores, ou algumas linhagens de algas. Para os esteranos identificados na Tabela 4.3 predominam a estereoquímica  $\alpha\alpha\alpha$  20R em relação a  $\beta\beta\beta$  20S, que é característica de amostras pouco evoluídas termicamente. Para melhor avaliação destes compostos foi realizado análises em CG-EM-EM (Figura 4.4 e Tabela 4.3), sendo possível observar a distribuição dos esteranos regulares presentes em amostras da Formação Pimenteira para possível avaliação do grau de maturação e origem (PETERS et al.,1993).

Figura 4.4 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes aos esteranos regulares.



### 4.3 Avaliação da Fração Aromática: Distribuição de mono e poliaril isoprenóides

Como mencionado anteriormente, vários produtos diagenéticos do isorenierateno (LII) encontrados em sedimentos e em óleos têm sido aplicados como marcadores moleculares para zona fótica anóxica (KOOPMANS et al., 1996; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2001). A distribuição e identificação destes compostos são frequentemente avaliados pelo monitoramento dos íons  $m/z$  119, 120, 133, 134, 235, 237 e 287. Recentemente, foram identificados uma variedade desses produtos em amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas, Nordeste do Brasil, por CG-EM (SOUSA JÚNIOR et al., 2013).

No presente trabalho, identificamos pela primeira vez uma ampla variedade de estruturas incluindo  $C_{40}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{32}$  diaril isoprenóides e aril isoprenóides em amostras de afloramento das Formações Pimenteiras (Devoniano Superior), usando CG-EM, CG-EM-EM e CG-EMAR. A proposição estrutural foi sugerida com base na interpretação dos respectivos espectros de massas, ordem de eluição e comparação com dados da literatura (REQUEJO et al., 1992; HARTGERS et al. 1994; KOOPMANS et al., 1996; BROCKS, et al., 2005; BROCKS e SCHAEFFER, 2008; SOUSA JÚNIOR, 2013).

#### 4.3.1 Distribuição de monoaril isoprenóides: Fração Ar1

A Figura 4.5 apresenta o perfil cromatográfico (CG-EMAR) para série monoaril isoprenóides identificado nas amostras PA-P1 e PAC-1 (Ar1). Seus espectros de massas são caracterizados por um pico de base a  $m/z$  133 ou 134 e pico do íon molecular ( $M^+$ ), consistente com a fórmula geral  $C_nH_{2n-6}$ . Na amostra PAC-1 foi detectado apenas compostos de menor massa molar entre  $C_{18}$  a  $C_{22}$  com substituição 2,3,6,- enquanto que na amostra PA-P1 a série se estende até  $C_{25}$ , apresentando dois padrões de substituição 3,4,5- e 2,3,6-) (Figura 4.6).

Quando analisado no modo CG-EM-EM foi possível observar que amostra PAC-1 apresenta a série aril isoprenóides entre  $C_{18}$  e  $C_{21}$ , com substituições 2,3,6 e 3,4,5- enquanto que a amostra PA-P1 a série se estende até  $C_{27}$ , apresentando todas as substituições possíveis no anel aromático (2,4,6-; 2,3,5-; 2,4,5-; 3,4,5-; 2,3,6- e 2,3,4-), Figura 4.6. Essa proposição também foi suportada pela comparação com dados da literatura sugeridos por Hartgers et al. (1994), através de injeção de padrões da série 1-etil, 2,4,6-; 2,3,5-; 2,4,5-; 3,4,5-; 2,3,6-; 2,3,4-trimetilbenzeno. Somente duas séries pseudohomólogas de aril isoprenóides tem sido identificadas em amostras de sedimentos do Devoniano (HARTGERS et al.1993; CLIFORD et al., 1998), com padrão de substituição 2,3,6 (pico base  $m/z$  133) e 3,4,5 (pico base  $m/z$  134). Esta série é mais comumente encontrada em extratos de rochas devido a presença de precursores que apresentam esse padrão de substituição, isorenierateno e paleorenierateno (CLIFORD et al., 1998; HARTGERS et al., 1994). De maneira geral, estes compostos têm sido sugeridos por diversos autores, como produtos de alterações térmicas de carotenóides produzidos por Chlorobiaceae e Chromatiaceae (SUMMONS e POWELL, 1987; GRBA et al., 2014; SAITO et al., 2014).

Figura 4.5 Distribuição de aril isoprenóides a partir do monitoramento do íon  $m/z$  134 na fração Ar1 para amostra PA-P1 e PAC-1.

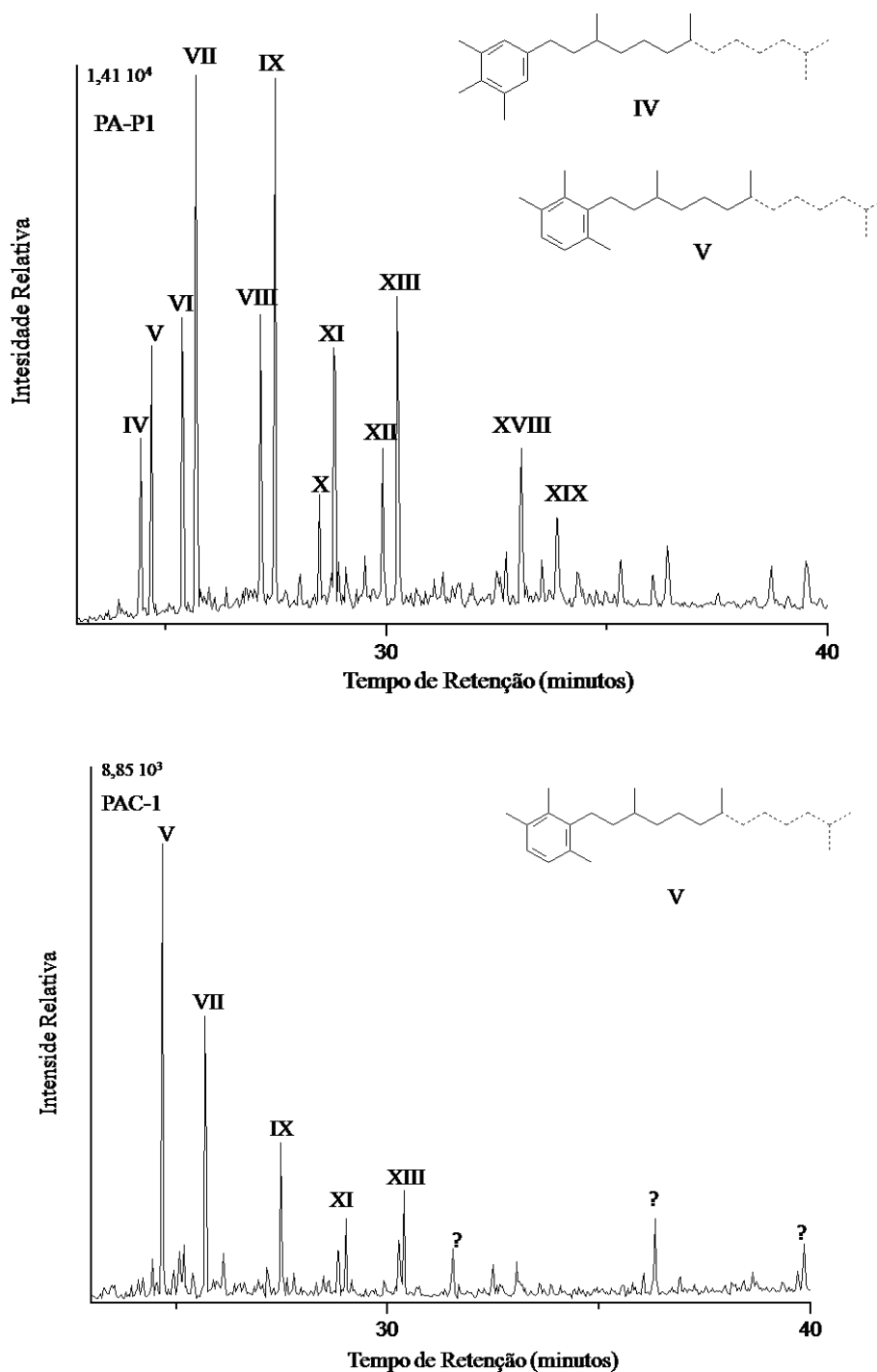
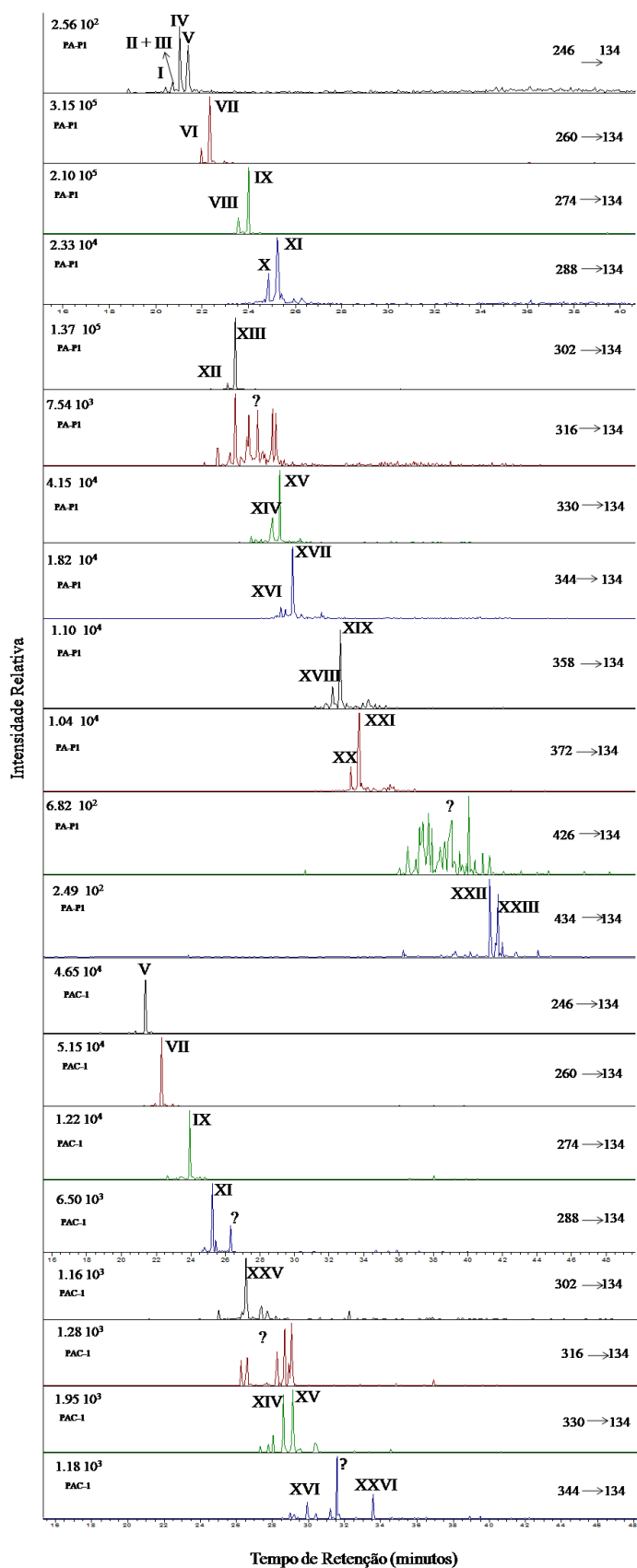


Figura 4.6 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes aos aril isoprenóides, fração Ar1 de PA-P1(A, B e C) e PAC-1 (D e E).



#### 4.3.2 Distribuição dos Carotenóides Aromáticos: Fração Ar2

Na Figura 4.7 é apresentado o Cromatograma de Íons Totais (TIC) para a fração Ar2 da amostra PA-P1. Os dois principais componentes detectados são caracterizados por íon molecular  $m/z$  546 e fragmentos típicos como  $m/z$  133 (clivagem  $\beta$ ) e  $m/z$  134 (rearranjo de *McLafferty*), indicativo de carotenóide aromático com dois anéis benzênicos terminais trissubstituídos, consistente com a fórmula  $C_{40}H_{66}$  (PUTSCHEW, et al. 1998; HARTEGERS et al., 1994; BROCKS et al., 2008; JÚNIOR et al., 2013).

Schwark e Püttmann (1990) analisando amostras de Kupferschiefer da Bacia de Lower Rhine (Permiano) relataram um alargamento (coeluição) do sinal referente aos isômeros posicionais do  $C_{40}H_{66}$  não resolvidos totalmente por CG-EM. Clifford et al. (1998) bem como Hartgers et al. (1994), usando uma coluna cromatográfica CP-Sil 5 (25 m) e temperatura final de 310 °C também não conseguiram resolver essa mistura de isômeros de massa molar 546 Dalton, mas foi sugerido como um novo aril isoprenóide (XLIX), isorenieratano (XLVI) e renieratano (XLVII). Brocks e Schaeffer (2008), usando uma coluna cromatográfica capilar DB-5 (60 m, 315 °C), também, não conseguiram uma separação completa dos três sinais em  $m/z$  546, atribuídos ao isorenieratano (XLVI), renieratano (XLVII) e reniepurpurano (XLVIII), entretanto, sua identificação se deu com uso de padrões de síntese.

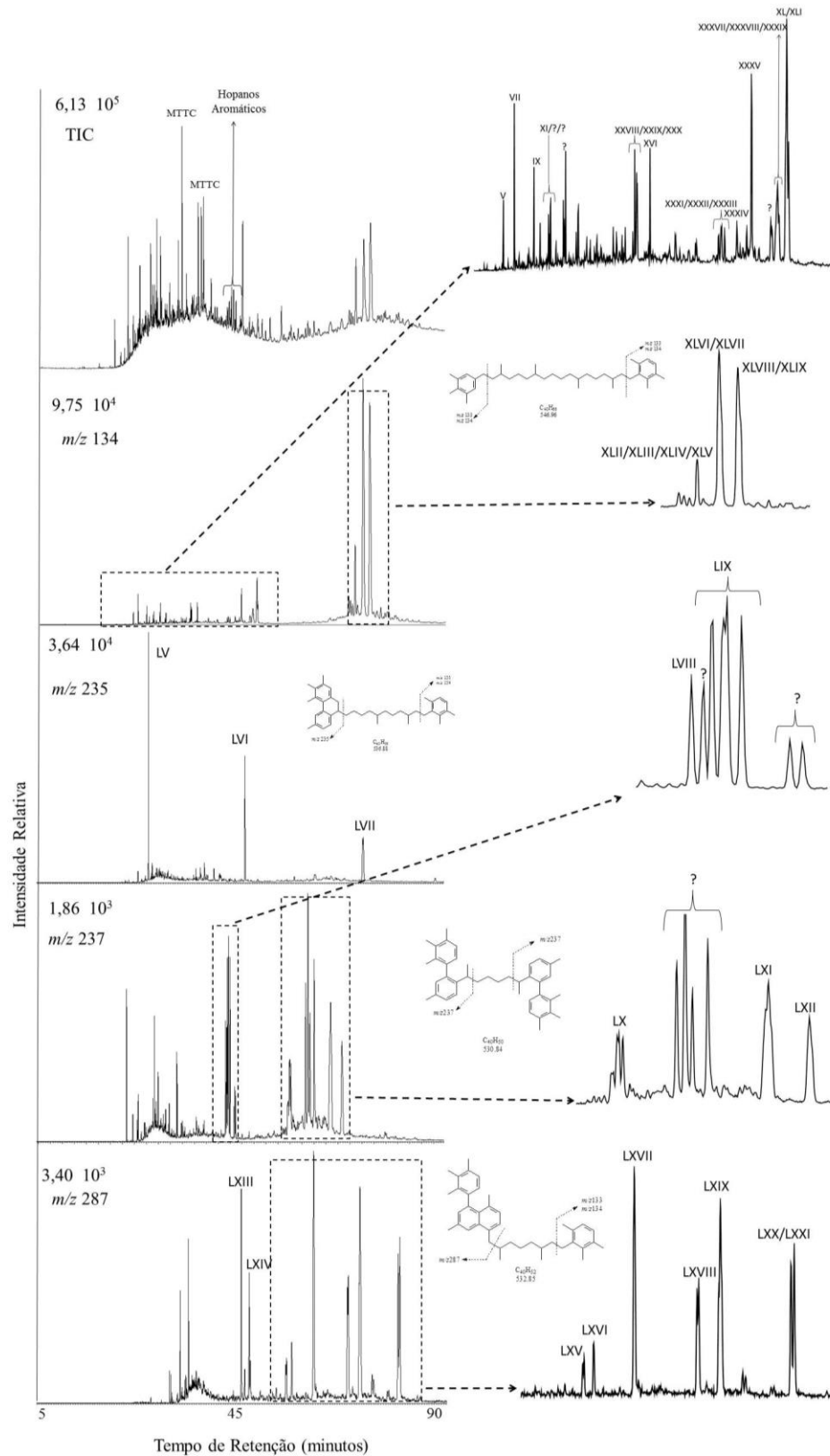
Outros resultados são apresentados mais recentemente por Hong Lu et al. (2015) na análise de óleos do Paleoceno da Bacia Chinesa Jiangnan, cujo perfil cromatográfico para a fração aromática mostra que há coeluição dos sinais referentes ao íon molecular  $m/z$  546, atribuídos ao isorenieratano e reniepurpurano e, surpreendentemente, inversão total no tempo de retenção destes compostos em relação aos sinais referentes a clorobactano e okenano (ambos de massa molar 554 Dalton), modificando apenas fluxo de gás e taxa de aquecimento (HONG LU et al. 2015).

A detecção de derivados de carotenóides aromáticos com padrão de substituição 3,4,5- e seus produtos diagenéticos somente tem sido relatada em sedimentos e óleos do Ordoviciano ao Devoniano, não sendo relatado em nenhuma amostra mais jovem (SINNINGHE DAMSTÉ E SCHOUTEN, 2006; HARTGERS et al., 1994; CLIFFORD et al., 1998).

Carotenóides de cadeia longa (por exemplo, isorenieratano) e alguns derivados não foram detectados, mesmo após a aplicação de um íon específico na amostra PAC-1. No entanto, trimetilbenzenos alquilados de menor massa molar com substituição 2,3,6- foram encontrados após a realização de transições  $M^+ \rightarrow 134$  (Figura 4.8).



Figura 4.7 TIC (*Total Ion Current*) e  $m/z$  134, 235, 237 e 287 cromatograma da fração aromática, mostrando a distribuição dos derivados carotenóides aromáticos, com estruturas típicas e seus fragmentos característico.



Um mecanismo envolvendo uma série de reações eletrocíclicas induzidas termicamente com eliminação de xileno e tolueno, respectivamente, foi proposta por Byers e Erdman (1981). Em 1996, Koopmans e colaboradores propõe um mecanismo semelhante induzido termicamente que possibilitou explicar a presença de uma variedade de aril isoprenóides formados a partir do isorenierateno em diferentes sedimentos de diferentes maturidades. Também foi possível propor que as reações de eletrocirculação são reações radicais ocorridas no momento da deposição induzidas pela luz ocorrendo na zona fótica. Além disso, sua ocorrência indica que a anoxia existia dentro da zona de penetração da luz para permitir que esses anaeróbios rígidos prosperassem (GRICE et al., 1995)

A identificação estrutural de alguns produtos diagenéticos e catagenéticos do isorenierateno, renierateno e reniepurpurina deve-se a uma rotação restrita em torno de uma ligação simples C-C que são estáveis á temperatura ambiente. Tais rotações são severamente dificultadas devido a presença de grupos orto, meta e para, que causam interações excessivas resultando em configurações estáveis, nas quais os dois sistemas de anel aromático são quase perpendiculares. Assim os configurações são atropoisômeros e a molécula é axialmente quiral (KOOPMANS et al.,1996). Uma maturação artificial sugerido por Hartgers et al (1994) e realizado por Koopmans et al. (1996) indicou que a clivagem da ligação C-C pode ocorrer em uma maturidade relativamente baixa, propondo que os hidrocarbonetos aromáticos são liberados da fração polar, resultado da clivagem das ligações fracas com o enxofre residual.

Estrutura de diaril isoprenóides com um anel aromático adicional foi estabelecida por Sinninghe Damsté et al. (1995b) e identificadas por Koopmans et al. (1996). Os compostos LVII, LVIII, LIX, LX, LXI, LXII, LXIII, LXIV e LXV identificados no presente trabalho na Figura 4.7 e 4.8 são resultados de dessulfuração de uma fração polar e são caracterizados pela presença do íon mais estável  $m/z$  237 que é explicada pela presença de um carbono terciário (C<sub>13</sub>) (GRICE et al., 1995). Os espectros de massas dos referidos compostos são apresentados na sessão ANEXO deste trabalho.

Outros compostos com três e quatro anéis aromáticos são identificados por Sinninghe Damste et al. (1995) e Kenig et al. (1995) com íon característico  $m/z$  235 e  $m/z$  287. Os compostos são também produto da dessulfuração da fração polar ( XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII, XXXVIII, XXXVIII, XXXIX, XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV). As estruturas foram tentativamente identificadas com base nos espectros de massas adquiridos por CG-EMAR (Tabela 4.4), GC-EM-EM (Figura 4.8) e comparação com dados da literatura (SINNINGHE DAMSTÉ et al. 1995b; KOOPMANS et al., 1996; BROCKS et al., 2008; SOUSA JÚNIOR, 2013).

Figura 4.8 Cromatogramas obtidos via CG-EM-EM com as transições correspondentes aos aril e poliaryl isoprenóides na fração Ar2 para amostra PA-P1, Formação Pimenteira.

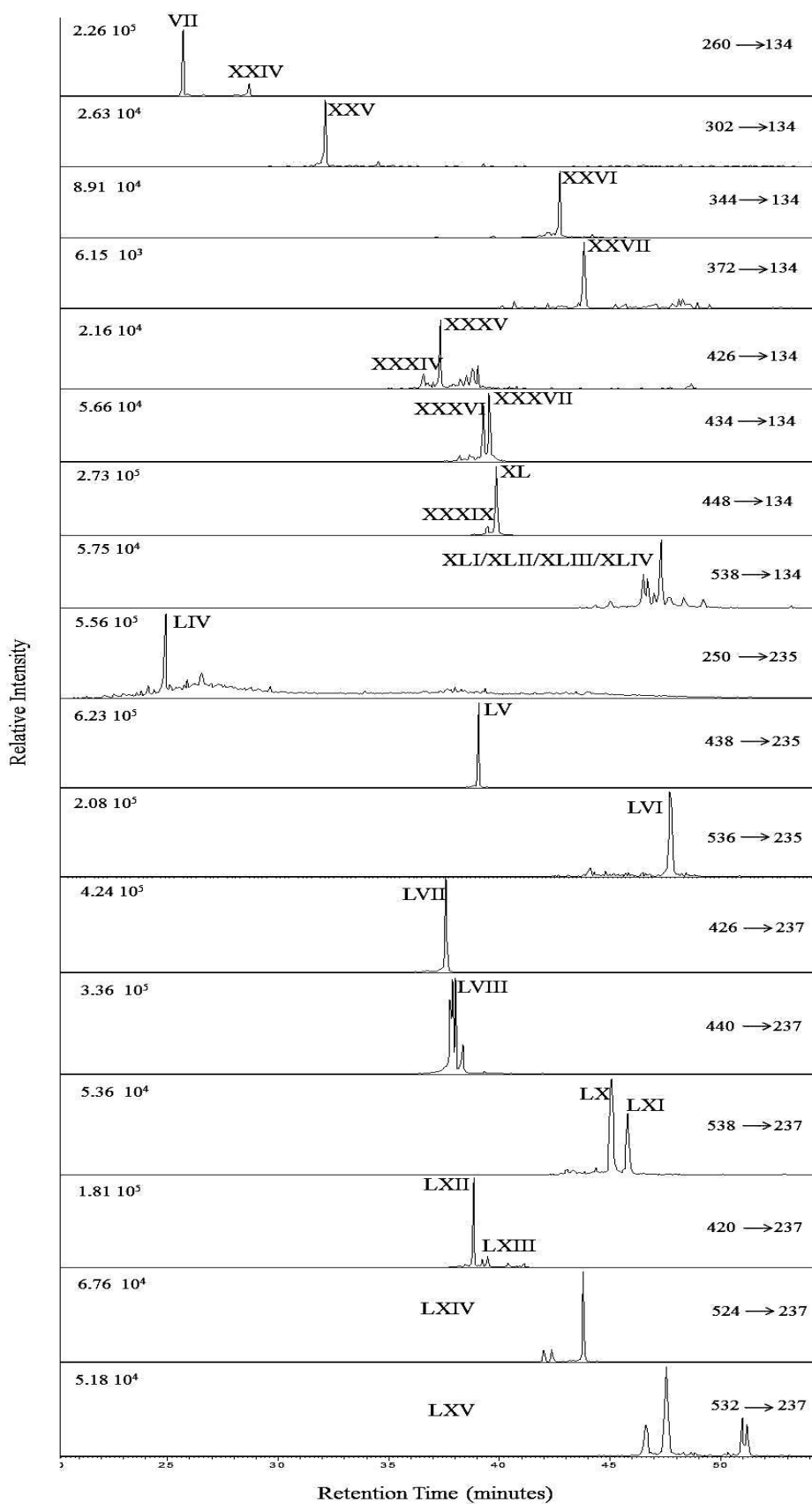


Tabela 4.4 Espectro de massas obtidos para os principais carotenóides aromáticos presentes na Formação Pimenteiras.

Estrutura	Fórmula	Íon Molecular (Abundância / Erro em massa)	Fragmentos Diagnósticos (Abundância/ Erro em massa)
	Molecular		
XLV	C <sub>40</sub> H <sub>66</sub>	546,5288 (7/12,3)	134,1097 (100/0,1)
XLVI	C <sub>40</sub> H <sub>66</sub>	546,5305 (6/14,1)	134,1101 (100/ 2,4)
XLVII	C <sub>40</sub> H <sub>66</sub>	546,5266 (13/ 10,4)	134,1108 (100/ 3,2)
XLVIII	C <sub>40</sub> H <sub>66</sub>	546,5278 (10/12,6)	134,1071 (100/ -0,2) 235,1497 (100/ 1,0)
LIV	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub>	250,1745 (23/ 2,3)	219,0042 (36/ -19,3) 205,1023 (11/ 0,6) 235,1492 (100/ 0,5)
LV	C <sub>33</sub> H <sub>42</sub>	438,3350 (20/ 6,3)	220,1063 (16/ 4,4) 205,1136 (7/ 11,9) 235,1492 (100/ 0,5)
LVI	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub>	536,4490 (18/ 10,8)	220,1345 (15/ 9,3) 133,0704 (34/ -31,3) 237,1653 (100/ 0,7)
LVII	C <sub>32</sub> H <sub>42</sub>	426,3338 (28/ 5,1)	245,1337 (11/ 1,0) 237,1654 (100/ 1,1)
LVIII	C <sub>33</sub> H <sub>44</sub>	440,3511 (28/ 6,8)	209,1253 (17/ -7,7) 133,0939 (24/ -7,8) 237,1661 (100/ 1,8)
LIX	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub>	530,3999 (18/ 8,6)	254,2044 (18/ 0,9) 191,1122 (36/ 26,1) 287,1832 (100/ 3,2)
LXIII	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub>	420,3008 (10/ 19,1)	272,1582 (7/ 2,4) 258,1431 (4/ 6,6) 287,1822 (100/ 3,3)
LXIV	C <sub>40</sub> H <sub>44</sub>	524,3553 (21/ 11,0)	272,1589 (13/ -0,1) 257,1396 (8/ 5,9) 287,1833 (100/ 2,7)
LXV	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub>	532,4196 (50/ 10,2)	272,1564 (10/ 1,1)

O sistema CG-EMAR foi aplicado para avaliarmos a distribuição dos diversos isômeros detectados, especialmente, na amostra PA-P1, corroborando e/ou auxiliando na interpretação dos dados obtidos por GC-EM-EM. Foi aplicada uma estreita faixa de massas de 50 mDa, tanto para íon molecular quanto para o pico base pois a alta precisão do cálculo de massa molecular permite a determinação exata da fórmula do fragmento. A deconvolução dos sinais foi obtida automaticamente através da utilização do software ChromaLynx<sup>TM</sup>, ajustando sua ferramenta de rejeição, a fim de descartar componentes adjacentes com espectros similares, evitando que o mesmo composto seja reportado diversas vezes. Como pode ser visto na Figura 4.8B. Na Figura 4.9 são apresentados os espectros de massas referentes aos isômeros que apresentam íon molecular  $m/z$  546, onde é possível obter o erro da massa experimental de cada composto e de sua fragmentação característica.

Esta hipótese foi corroborada pela deconvolução em curvas do tipo gaussiana, utilizando o programa estatístico *Origin 8.0*. Em que no processo de deconvolução, uma pequena seção de um cromatograma, geralmente um conjunto de vários picos sobrepostos, é investigada, e os perfis de um único componente são estimados com um algoritmo. Com isso é possível identificar os quatro sinais compatíveis aos isômeros apresentados (Figura 4.10).

Estes resultados foram confirmados através de análise dos perfis cromatográficos obtidos por GC-EM-EM (Figura 4.11), que mostra claramente a separação dos quatro componentes (XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX). Dessa forma, conseguimos obter uma excelente separação dos compostos já relatados (Paleorenieratano - XLVI e Renieratano - XLVIII) e, ainda, observar a presença de assimetria nos respectivos sinais, sugerindo a presença de outros isômeros, que nós temos identificado como sendo Isorenieratano (XLVII) e Renierapurpurano (XLIX), identificados por Grice et al. (2012) e Brooks e Scheffer (2008). Na Tabela 4.4 há ainda os dados espectrais de forma resumida para os principais carotenóides aromáticos presentes na Formação Pimenteiras, Devoniano.

Figura 4.9 Espectros de massas adquiridos no sistema CG-EMAR: Paleorenieratano (A), Isorenieratano (B), Renieratano (C) e Renierapurpurano (D).

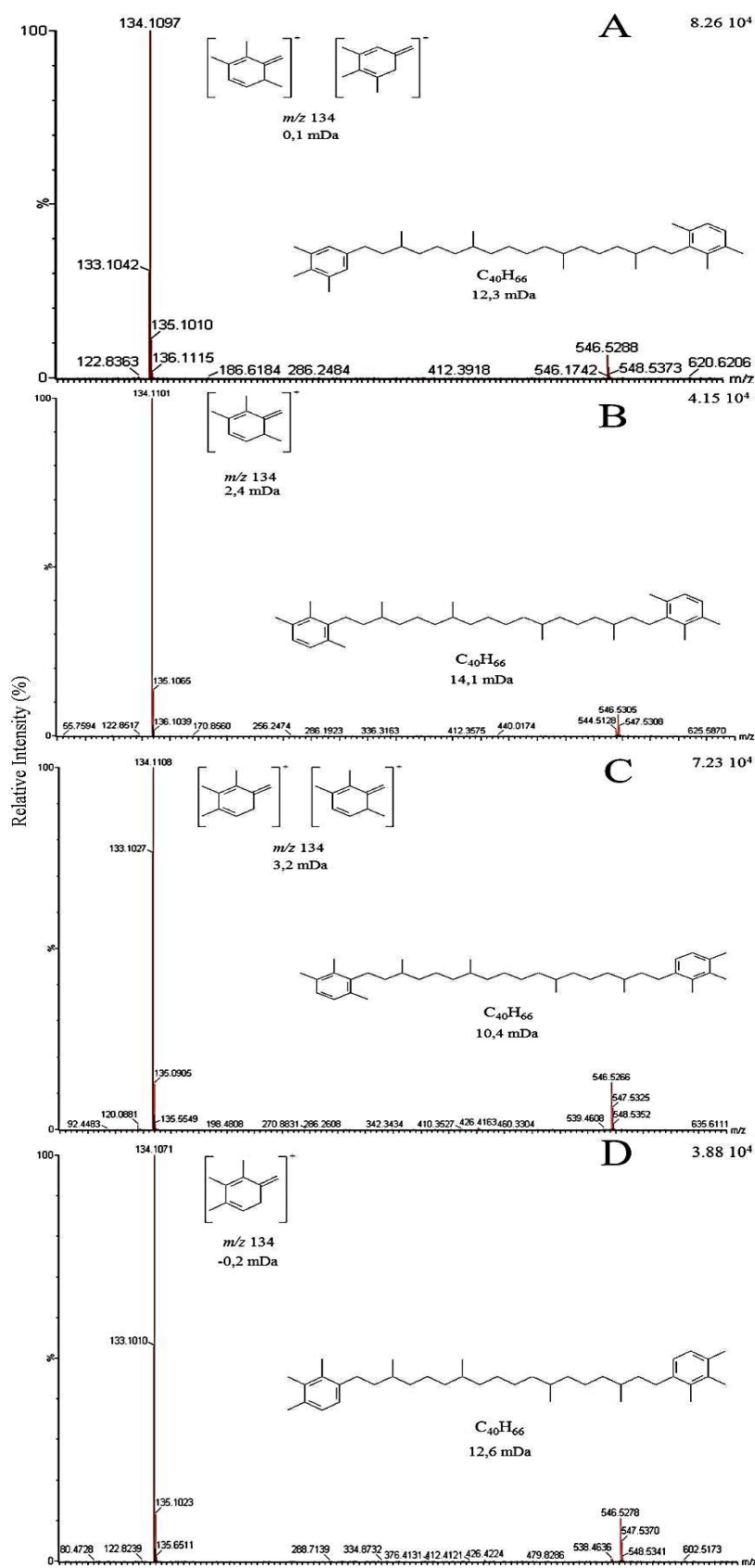


Figura 4.10 (A) Perfis cromatográficos obtido pelo monitoramento do íon  $m/z$  134 mostrando os principais sinais. (B) Gráfico da deconvolução de em curvas do tipo gaussiana para os dois sinais majoritários sobrepostos no cromatograma  $m/z$  134.

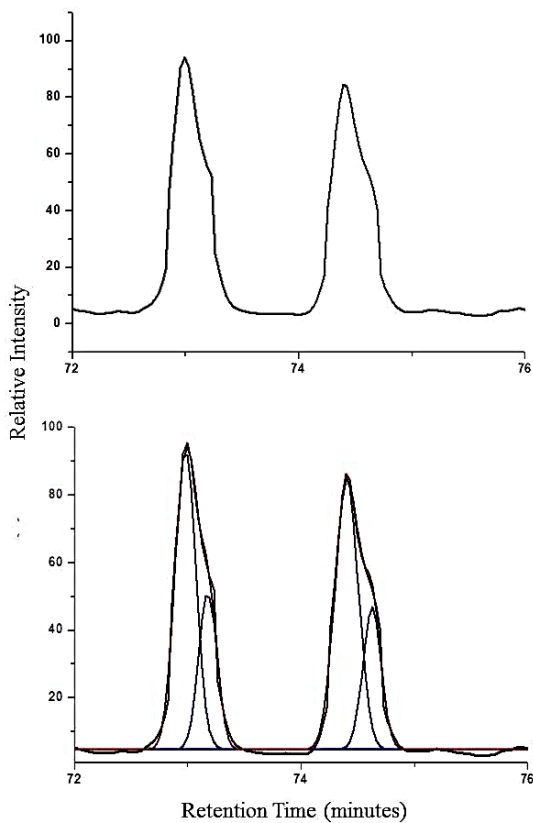
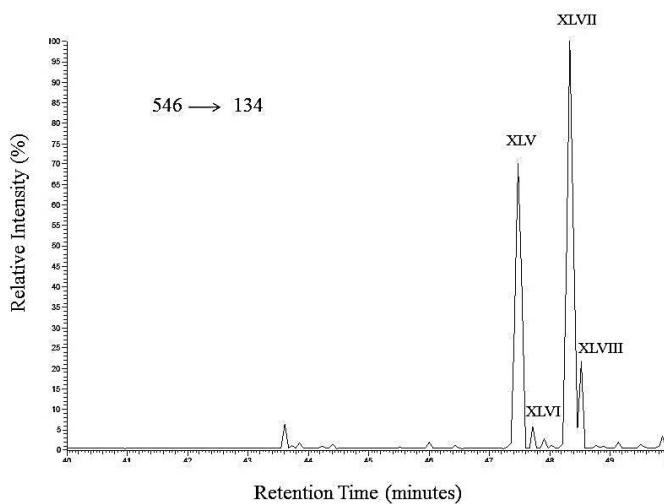


Figura 4.11 Cromatogramas obtidos por CG-EM-EM para transição  $546 \rightarrow 134$  (Paleorenieratano, Isorenieratano, Renieratano e Reniepurpurano) correspondente a distribuição de carotenóides aromáticos ( $C_{40}H_{66}$ ).



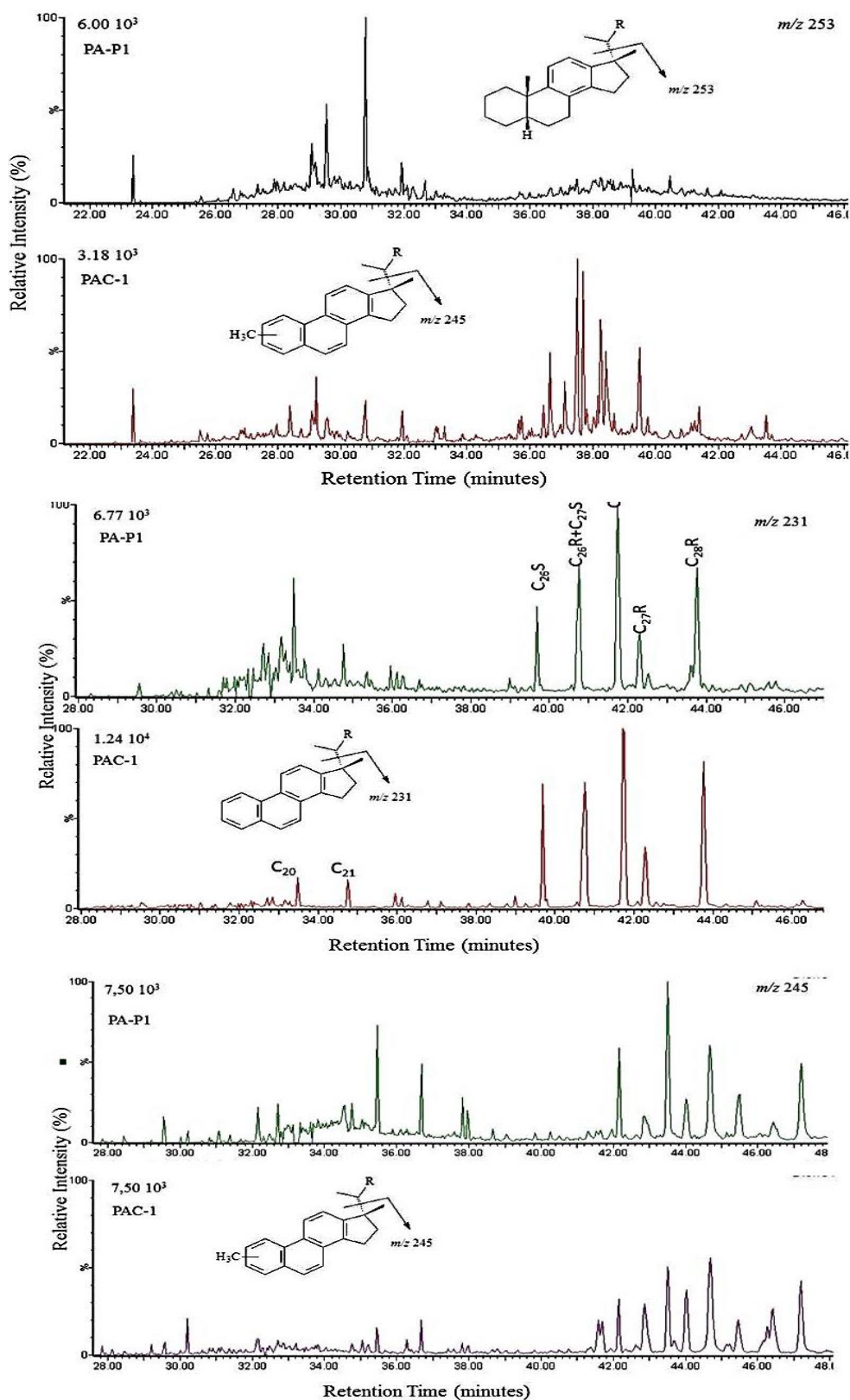
Por causa da complexidade da amostra, apresentando multicomponentes isoméricos de propriedade similares, levando a problemas de coeluição, alguns parâmetros geoquímicos obtidos a partir desses hidrocarbonetos, deve ser feito com cautela, quando utilizadas as técnicas convencionais CG-EM. Embora a técnica CG-EM-EM forneça um aumento considerável na relação sinal/ruído eliminando a maioria dos interferentes causados por coeluições, permitindo ainda a elucidação estrutural de analitos alvos, a técnica CG-EMAR pode auxiliar significativamente a proposição estrutural por causa da sensibilidade e resolução de massa, mesmo para hidrocarbonetos aromáticos de propriedade similares, pois alguns fragmentos iônicos, incluindo íon molecular apresentam-se bem mais definidos.

#### 4.3.3 Esteranos Aromáticos

As principais características de todos os dados aromáticos para rochas geradoras é que a maior parte das variações pode ser considerado como sendo devido à maturidade, em vez de fonte. Dois dos mais interessantes grupos de compostos presentes em diferentes rochas geradoras são os esteranos aromáticos e aril-isoprenóides. Análise por CG-EMAR da fração aromática mostrou que ambas as amostras apresentam esteranos mono- ( $m/z$  253), e triaromáticos ( $m/z$  231 e 245), sendo os compostos  $C_{28}$  dominantes (Figura 4.12). Ambas as amostras apresentam distribuição similar de esteranos triaromáticos, entretanto, a amostra PA-P1 apresenta maior abundância relativa da série  $m/z$  231 ( $C_{26} - C_{28}$ ) e ausência ou baixíssima abundância relativa dos esteranos monoaromáticos da série  $m/z$  253 ( $C_{26} - C_{28}$ ). A alta abundância relativa desses compostos em ambas as amostras parece estar mais relacionada a uma fonte microbiana específica, visto que muitos trabalhos têm mostrado que a abundância relativa dos esteranos de menor massa mola ( $C_{20}$  a  $C_{23}$ ) é mais alta para amostras mais matura. A abundância total de  $C_{26} - C_{28}$  TA ( $m/z$  253 e 231) foi consideravelmente menor para a amostra PA-P1.



Figura 4.12 Cromatogramas de íons reconstituídos de esteranos aromáticos (RIC  $m/z$  253, 231 e 245) detectados nos extratos de rochas da Formação Pimenteiras (PA-P1) e Cabeça (PAC-1), Bacia do Parnaíba, Devoniano.



## 5 CONCLUSÃO

A distribuição de *n*-alcanos, aril isoprenóides e carotenoides aromáticos foram estudados em extratos de rochas de afloramento das formações Pimenteira e Cabeças, de idade mesodevoniana-eocarbonífera. Ambas as amostras apresentam distribuição similar de *n*-alcanos (*n*-C<sub>15</sub> a *n*-C<sub>40</sub>), com predominância impar/par e maior abundância relativa *n*-C<sub>25</sub>, *n*-C<sub>27</sub> e *n*-C<sub>29</sub>, sugerindo contribuição de MO continental. Os valores de CPI, OEP e Pr/*n*-C<sub>17</sub> e F/*n*-C<sub>18</sub> sugeriram amostras termicamente imaturas.

Uma ampla série de produtos diagenéticos e catagenéticos de carotenóides aromáticos, análogos de isorenieratano de substituições 2,3,6- / 3,4,5- / 2,3,4/ 2,4,5-/ 2,3,5-/ 2,4,6- foram identificados por meio de CG-EM-EM e CG-EMAR. Com base na distribuição e abundância relativa de *n*-alcanos (C<sub>17</sub> - C<sub>40</sub>), poliaril isoprenóides e carotenoides aromáticos foi possível sugerir que ambas amostras apresentam baixa evolução térmica e paleoambiente deposicional anóxico, dados estes que são concordantes com dados de *Rock-Eval*. Resultados de erro em massa exata foram utilizados para sugerir possíveis coeluições, além de confirmar a fórmula molecular dos compostos identificados por GC-MS-MS.

Com base no índice de hidrogênio (H/C), a amostra PA-P1 foi caracterizada como tipo 3. Os valores de T<sub>máx</sub> indicam que ambas amostras apresentam baixa maturidade, o que corrobora com a distribuição de *n*-alcanos, isoprenoides, carotenóides e seus derivados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINHO, S.; BATISTA, Z. V.; BARROS, C. L.; GOMES, C. R.; DOS SANTOS, C. A., 2012. Icnofósseis Devonianos da Formação Pimenteira, Estado do Piauí, e suas aplicações Paleoambientais e Paleogeográficas. **Estudos Geológicos**, v. 22, p. 117-130, 2012.

AGUIAR, G. A. Revisão geológica da bacia paleozóica do Maranhão. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 25, 1971, São Paulo: SBG, 1971. v.3, p.113-122, 1971.

ALBUQUERQUE, O. R., DEQUECH, V., Contribuição para a geologia do Meio – Norte, especialmente Piauí e Maranhão, Brasil: In: Congresso Panamericano de Engenharia de Minas e Geologia, 2, Petrópolis, 1946, Anais, Petrópolis, v. 3, p. 69-109.

ALESSANDRO CASILLI A.; SILVA, R. C.; LAAKIA, J.; OLIVEIRA, C. J. F.; FERREIRA A. A.; LOUREIROA, M. R. B.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO F. R. High resolution molecular organic geochemistry assessment of Brazilian lacustrine crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 68, p. 61–70, 2014.

ALEXANDER, R.; KAGI, R.; WOODHOUSE, G. W. 1981. Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potencial source rocks, Barrow Subbasin, Western Australian. American Association of Petroleum Geologists Belletin, 65, 235-250.

ALMEIDA, R, P. **Bacias sedimentares: A memória do planeta**. São Paulo, 2002. Disponível em: <<http://www.igc.usp.br/index.php?id=169>> . Acesso em: 13/02/2015 às 17:20.

ALVES, P. B. **Detalhes sobre a história geológica da Bacia Sergipe-Alagoas a partir de biomarcadores ácidos e síntese de biomarcadores**, Campinas, Universidade Estadual de Química, 1997.

ANTONIOLI, L. Estudo Palino-Cronoestratigráfico da Formação Codó – Cretáceo Inferior do Nordeste brasileiro. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

ARCE, A.; RIGOTI, C. A.; MOURA D. H.L; CAMPELO, F. M. A. C.; SCHUAB, F. B. 2006. Bacia do Parnaíba: uma revisão estratigráfica, tectônica, estrutural e sistemas petrolíferos. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ.

ARDREY, R. E.; **Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction**,

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

BECHTEL, A.; MOVSUMOVA, U.; STROBL, S. A.; SACHSENHOFER, R. F.; SOLIMAN, A.; GRATZER, R.; PÜTTMANN, W. Organo fácies and paleoenvironment of the Oligocene Maikop series of Angeharan (eastern Azerbaijan). **Organic Geochemistry**, v. 56, p. 51 – 67, 2013.

- BECKMANN, B.; HOFMANN, P.; MÄRZ, C.; SCHOUTEN, S.; DAMSTÉ, J. S. S.; WAGNER, T. Coniacian–Santonian deep ocean anoxia/euxinia inferred from molecular and inorganic markers: Results from the Demerara Rise (ODP Leg 207). **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1092 – 1096, 2008.
- BEHAR, F., H. L. D. B. PENTEADO, F. LORANT, ET AL. Study of biodegradation processes along the Carnaubais trend, Potiguar Basin (Brazil) – Part 1, **Organic Geochemistry**, v. 37, 1042–1051, 2006.
- BEHRENS, A.; SCHAEFFER, P.; BERNASCONI, S.; ALBRECHT, P. Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur -rich sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 19, p. 3327 - 3336, 2000.
- BEHRENS, A.; WILKES, H.; SCHAEFFER, P.; CLEGG, H.; ALBRECHT, P. Molecular characterization of organic matter in sediments from the Keg River formation (Elk Point group), western Canada sedimentary basin. **Organic geochemistry**, v. 29, n. 8, p. 1905 – 1920, 1998.
- BRIGGS, D. E. G. The role of decay and mineralization in the preservation of softbodied fossils. **Annu Rev Earth Planet Sci**, v. 31, p. 275–301, 2003.
- BROCKS, J. J.; LOVE, G. D.; SUMMONS, R. E.; KNOLL, A. H.; LOGAN, G. A.; BOWDEN, S. A. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. **Nature**, v. 437, p. 866-870, 2005.
- BROCKS, J. J.; SCHAEFFER, P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 1396 – 1414, 2008.
- BYERS J. D.; ERDMAN J. G. (1981) Low temperature degradation of carotenoids as a model for early diagenesis in recent sediments. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Edited by Bjoroy M. (11 al.), pp. 125-732. Wiley, Chichester.
- CAPUTO, M. V.; IANNUZZI, R.; FONSECA, V. M. M. **Bacias sedimentares brasileiras: Bacia do Parnaíba**. [S.l.]: Fundação Paleontológica PROENIX, 2005.
- CAPUTO, M.V. 1984. Stratigraphy, tectonics, paleoclimatology and paleogeography of northern basins of Brazil. Santa Barbara, University of California, 583.
- CHENG, B.; WANG, T.; HUANG, H.; WANG, G.; SIMONEIT, B. R. T. Ratios of low molecular weight alkylbenzenes (C<sub>0</sub>–C<sub>4</sub>) in Chinese crude oils as indicators of maturity and depositional environment. **Organic Geochemistry**, v. 88, p. 78-90, 2015.
- CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008.
- CLEGG, H.; HORSFIELD, B.; STASIUK, L.; FOWLER, M.; VLIEX, M. Geochemical characterisation of organic matter in Keg River Formation (Elk point group, Middle

Devonian), La Crete Basin, Western Canada. **Organic Geochemistry**, v.26, n. 11, p. 627–643, 1997.

CLIFFORD, D. J.; CLAYTON, J. L.; DAMSTÉ, J. S. S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1253-1267, 1998.

COLLINS, C. H. ; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a métodos cromatográficos. Campinas: UNICAMP, 1997.

CUNHA, F. M. B. 1986. Evolução paleozoica da bacia do Parnaíba e seu arcabouço tectônico. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ.

DA SILVA, A. J. P.; LOPES, R. C.; VASCONCELOS, A. M.; BAHIA, R. B. C. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil; In: Bizzi, L. A.; Schobbenhaus, C.; Vidotti, R. M.; Gonçalves, J. H. (Ed), Bacias Sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas. CPRM, pp. 55-85, 2003.

DAMSTÉ, J. S. S., FREWIN, N. L., KENIG, F., & DE LEEUW, J. W. Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Venadell Gesso, Italy). I: Variations in extractable organic matter of ten cyclically deposited marl beds. **Organic Geochemistry**, v.23, n. 6, p. 471 – 483, 1995.

DAMSTÉ, J. S. S.; KUYPERS, M. M.; PANCOST, R. D.; SCHOUTEN, S. The carbon isotopic response of algae, (cyano) bacteria, archaea and higher plants to the late Cenomanian perturbation of the global carbon cycle: Insights from biomarkers in black shales from the Cape Verde Basin (DSDP Site 367). **Organic Geochemistry**, v.39, n. 12, p. 1703 – 1718, 2008.

DAMSTÉ, J. S. S.; SCHOUTEN, S.; VAN DUIN, A. C. Isorenieratene derivatives in sediments: possible controls on their distribution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 10, p. 1557 – 1571, 2001.

DAMSTÉ, J. S.S.; DALEN, A. C. K.; LEEUW, J. W.; SCHENCK, P. A.; GUOYING, S.; BRASSELL, S. C. The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chromans and their occurrence in the geosphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 2393-2400, 1987.

DAYAL, A. M.; MANI, D.; MADHAVI, T.; KAVITHA, S.; KALPANA, M.S, Patil, D.J.; SHARMA, D. Organic geochemistry of the Vindhyan sediments: Implications for hydrocarbons, *Journal of Asian Earth Sciences*; v.91, pp. 329-338, 2014.

DE LIMA, S. G.; STEFFEN, R. A.; DE AM REIS, F.; KOIKE, L.; NETO, E. V. S.; CERQUEIRA, J. R.; LOPES, J. A. Propylergostanoic acids: Possible new indicator for oil biodegradation. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 325 – 339, 2010.

DE LIMA, S. G. **Síntese e identificação de biomarcadores em óleos da Bacia de Campos e Bacia Potiguar: Indetificação de 3- Alquil - esteranos**, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

DE SOUZA, M.A., 2007. Regional Gravity Modelling and Geohistory of the Parnmoa Basin (NE Brazil). University of Newcastle, Newcastle, p. 230.

DE SOUZA, P.A.; MATZEMBACHER, L.T.; ABELHA, M.; BORGHI, L. Palinologia da Formação Piauí, Pensilvaniano da Bacia do Parnaíba: Biocronoestratigrafia de intervalo selecionado do Poço 1-UN-09-PI (Caxias-MA, Brasil). *Revista brasileira de paleontologia* v. 13, p. 57-66, 2010.

DELLA FAVERA, J. C. 1990. Tempestitos da bacia do Parnaíba. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSEL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, v.272, p. 216–222, 1978.

GEHMAN, H. M. Organic matter in limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 26, n. 8, p. 885 – 897, 1962.

GÓES, A.M. O.; FEIJÓ, F.J., 1994. **Bacia do Parnaíba. Boletim de Geociências da Petrobras** v. 8, p. 57-67, 1994.

GÓES, A.M.O.; SOUZA, J.M.P.; Teixeira, L.B. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v.4, p. 55-64, 1990.

GÓES, A.M.O.; SOUZA, J.M.P.; TEIXEIRA, L.B. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras* v. 4, p. 55-64, 1990.

GORCHS, R.; OLIVELLA, M. A.; DE LAS HERAS, F. X. C. New aromatic biomarkers in sulfur-rich coal. *Organic geochemistry*, v. 34, n. 12, p. 1627-1633, 2003.

GRBA, N.; SAJNOVIC, A.; STOJANOVIC, K.; SIMIC, V.; JOVANCCEVIC, B.; ROGLIC, G.; ERIC, V. Preservation of diagenetic products of  $\beta$ -carotene in sedimentary rocks from the Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina). *Chemie der Erde* v. 74, p. 107-123, 2014.

GRICE, K.; SCHAEFFER, P.; SCHWARK, L.; MAXWELL, J. R. Molecular indicators of palaeoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany) from free and S-bound lipids. *Organic Geochemistry*, v. 25, n. 3, p. 131 – 147, 1996.

GRICE, K.; SCHOUTEN, S.; NISSENBAUM, A.; CHARRACH, J.; DAMSTÉ, J. S. S. A remarkable paradox: sulfurised freshwater algal (*Botryococcus braunii*) lipids in an ancient hypersaline euxinic ecosystem. *Organic Geochemistry*, v. 28, n. 3, p. 195 – 216, 1998a.

GRICE, K.; SCHOUTEN, S.; NISSENBAUM, A.; CHARRACH, J.; DAMSTÉ, J. S. S. Isotopically heavy carbon in the C<sub>21</sub> to C<sub>25</sub> regular isoprenoids in halite-rich deposits from the

Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. **Organic Geochemistry**, v.28, n. 6, p. 349 – 359, 1998b.

GRICE, K.; SCHOUTEN, S.; PETERS, K. E.; DAMSTÉ, J. S. S. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene–Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. **Organic Geochemistry**, v.29, n. 5, p. 1745 – 1764, 1998c.

GRICE, K.; TRINAJSTIC, K.; LADJAVARDI, M.; MELENDEZ, I.; GREENWOOD, P.; THOMPSON, K. Biomarkers reveal the role of photic zone euxinia in exceptional fossil preservation: An organic geochemical perspective. **Geology**, v. 41, p. 123-126, 2012.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1423 – 1433, 2012.

HALL, P. B., A. G. DOUGLAS. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits, in M. Bjorøy, and et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*: New York, J. Wiley and Sons, p. 576-587, 1983.

HARTGERS, W. A.; DAMSTE, J. S. KOOPMANS, M. P.; LEEUW, J. W. Sedimentary Evidence for a Diaromatic Carotenoid with an Unprecedented Aromatic Substitution Pattern. **Chem. Soc. P.** 1715-1716, 1993.

HARTGERS, W. A.; DAMSTÉ, J. S. S.; REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; HAYES, J. M.; LING, Y.; XIE T. M.; PRIMACK J.; DE LEEUW, J. W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. **Organic Geochemistry**, v. 22, n. 3, p. 703 – 725, 1994.

HARTGERS, W. A.; LÒPEZ, J. F.; DE LAS HERAS, F. X. C.; GRIMALT, J. O. Sulphur-binding in recent environments. I. Lipid by-products from Ni 2 B desulphurization. **Organic geochemistry**, v. 25, n. 5, p. 353 – 365, 1996.

HARTGERS, W. A.; SCHOUTEN, S.; LOPEZ, J. F.; DAMSTÉ, J. S. S.; GRIMALT, J. O. 13 C-contents of sedimentary bacterial lipids in a shallow sulfidic monomictic lake (Lake Cisó, Spain). **Organic geochemistry**, v. 31, n. 9, p. 777 – 786, 2000.

HAYS, L. E.; GRICE, K.; FOSTER, C. B.; SUMMONS, R. E. Biomarker and isotopic trends in a Permian–Triassic sedimentary section at KapStosch, Greenland. **Organic Geochemistry**, v.43, p. 67 – 82, 2012.

HERNÁNDEZ, F.; PORTOLÉS, T.; PITARCH, H.; LÓPEZ, F. J. Gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry to analyze trace-level organic compounds in the environment, food safety and toxicology. **Trends in Analytical Chemistry** v. 30, p.388-400, 2011.

HOPMANS, E. C.; SCHOUTEN, S.; RIJPSTRA, W. I. C.; DAMSTÉ, J. S. S. Identification of carotenals in sediments. **Organic Geochemistry** 36, 485-495, 2005.

HUANG, Y.; FREEMAN, K. H.; WILKIN, R. T.; ARTHUR, M. A.; JONES, A. D. Black Sea chemocline oscillations during the Holocene: molecular and isotopic studies of marginal sediments. **Organic geochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1525 – 1531, 2000.

KEELY, B. J.; BLAKE, S. R.; SCHAEFFER, P.; MAXWELL, J. R. Distributions of pigments in the organic matter of marls from the Vena del Gesso evaporitic sequence. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 6, p. 527 – 539, 1995.

KEGEL, W. Contribuição para o estudo do Devoniano da Bacia do Parnaíba. Boletim da DGM 141, p. 1-41, 1953.

KENIG, F.; DAMSTÉ, J. S. S.; FREWIN, N. L.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II: High-resolution variations in abundances and <sup>13</sup>C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 6, p. 485 – 526, 1995.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. Introduction to Organic Geochemistry. 2<sup>nd</sup>. Oxford: Blackwell Publishing, 2005.

KOOPMANS, J.R.; SLUTSKE, W.S.; VAN BAAL, G.C.M.; AND BOOMSMA, D.I. The influence of religion on alcohol use initiation: Evidence for genotype x environment interaction. *Behavior Genetics* 29:445–453, 1999.

KOOPMANS, M. P.; DE LEEUW, J. W.; DAMSTÉ, J. S. S. Novel cyclised and aromatized diagenetic products of  $\beta$ -carotene in the Green River Shale. **Organic Geochemistry**, v.26, n. 7, p. 451 – 466, 1997.

KOOPMANS, M. P.; DE LEEUW, J. W.; LEWAN, M. D.; DAMSTE, J. S. S. Impact of diagenesis and catagenesis on sulphur and oxygen sequestration of biomarkers as revealed by artificial maturation of an immature sedimentary rock. **Organic Geochemistry**, v. 25, n. 5, p. 391 – 426, 1996c.

KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; KENIG, F.; SCHOUTEN, S.; HARTGERS, W. A.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochim Acta**, v. 60, p. 4467-4496, 1996.

KOOPMANS, M. P.; SCHOUTEN, S.; KOHNEN, M. E.; DAMSTÉ, J. S. S. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 23, p. 4873 – 4876, 1996b.

KÖSTER, J.; ROSPONDEK, M.; SCHOUTEN, S.; KOTARBA, M.; ZUBRZYCKI, A.; DAMSTÉ, J. S. Biomarker geochemistry of a foreland basin: the Oligocene Menilite Formation in the Flysch Carpathians of Southeast Poland. **Organic Geochemistry**, v.29, n. 1, p. 649–669, 1998.



- KOTARBA, M. J.; WIĘCŁAW, D.; KOLTUN, Y. V.; MARYNOWSKI, L.; KUŚMIEREK, J.; DUDOK, I. V. Organic geochemical study and genetic correlation of natural gas, oil and Menilite source rocks in the area between San and Stryi rivers (Polish and Ukrainian Carpathians). **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 8, p. 1431 – 1456, 2007.
- LIANG, Q.; XIONG, Y.; FANG, C.; LI, Y. Quantitative analysis of diamondoids in crude oils using gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 43, p. 83-91, 2012.
- LIAO, J.; LU, H.; SHENG, G.; PENG, P.; HSU, C. S. Monoaromatic, Diaromatic, Triaromatic, and Tetraaromatic Hopanes in Kukersite Shale and Their Stable Carbon Isotopic Composition **Energy Fuels**, v. 29, p. 3573–3583, 2015.
- LIMA E.A.A.; LEITE J.F. Projeto estudo global dos recursos minerais da bacia sedimentar do Parnaíba. Recife, Integração Geológica-Metalogenética, DNPM/CPRM, Relatório, 437, 1978.
- LIMA, D. I., S. F. LIMA, V. V. SILVA, ET AL. Biomarcadores saturados em óleos da Bacia Sergipe - Alagoas Brasil: Distribuição e concentração, **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, 99-110, 2006.
- LINDOSO, R. M.; CARVALHO, I. S. Paleoambientes e paleoclima durante o aptiano na bacia do parnaíba (formação codó), nordeste do Brasil. In: Paleontologia: cenários de vida paleocima. Rio de Janeiro: Interciencia, p. 165 – 171, 2004.
- LINDOSO, R.M. Paleobiota dos depósitos calcários de Brejo, Maranhão (Formação Codó, Bacia do Parnaíba), Nordeste do Brasil. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- LISBOA M.A.R. 1914. The Permian geology of Northern Brazil. **American Journal of Science**, 4(37):425-443.
- LOPES, J. A. D. Estudo de Biomarcadores em Óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: identificação de 3-alquil e 3-carboxialquilesteranos, uma nova classe de biomarcadores. Tese (Doutorado em Química). Campinas: UNICAMP, 1995.
- LU, H.; SHEN, C.; ZHANG, Z.; LIU, M.; SHENG, G.; PENG, P.; HSU, C. S. 2,3,6-/2,3,4-Aryl Isoprenoids in Paleocene Crude Oils from Chinese Jiangnan Basin: Constrained by Water Column Stratification. **Energy Fuels**, v. 29, p. 4690–4700, 2015.
- MANSKE, A. K.; GLAESER, J.; KUYPERS, M. M. M.; OVERMANN, J. Physiology and Phylogeny of Green Sulfur Bacteria Forming a Monospecific Phototrophic Assemblage at a Depth of 100 Meters in the Black Sea. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, p. 8049-8060, 2005.
- MASLEN, E.; GRICE, K.; GALE, J. D.; HALLMANN, C.; HORSFIELD, B. Crocetane: a potential marker of photic zone euxinia in thermally mature sediments and crude oils of Devonian age. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 1, p. 1 – 11, 2009.

- MELLO, M. R., MAXWELL, J. R. Organic Geochemical and Biological Markers Characterization of Source Rocks and Oils Derived from Lacustrine Environments in the Brazilian Continental Margin, Ed. Catz, B. J., AAPG, Memoir, Lacustrine Base Exploration, 1990.
- MELLO, M. R.; GAGLIANONE, P. C.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, v. 5, p. 205-223, 1988.
- MELLO, M. R.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P. C.; CHICARELLI, M. I.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of soured rocks and oils in Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 13, n.1-3, p. 31-45, 1987.
- MENDES, M. S.; BORGHI, L. Análise faciológica da Formação Codó (Cretáceo, Bacia do Parnaíba) em testemunhos de sondagem. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2 a 5 de outubro de 2005.
- MEYER, K. M.; KUMP, L. R. Oceanic Euxinia in Earth History: Causes and Consequences. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences** v. 36, p.251–288, 2008.
- MEYER, K. M.; MACALADY, J. L., FULTON, M.; KUMP, L. R.; SCHAPERDOTH, I.; FREEMAN, K. H. Carotenoid biomarkers as an imperfect reflection of the anoxygenic phototrophic community in meromictic Fayetteville Green Lake. **Geobiology**, v. 9, p. 321–329, 2011.
- MILLANI, E. J.; BRANDÃO, A. S. L.; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Revista Brasileira de Geofísica, 2000.
- NAAFS, B. D. A.; PANCOST, R. D. Environmental conditions in the South Atlantic (Angola Basin) during the Early Cretaceous. **Organic Geochemistry**, v. 76, p. 184 – 193, 2014.
- PANCOST, R. D.; TELNÆS, N.; DAMSTÉ, J. S. S. Carbon isotopic composition of an isoprenoid-rich oil and its potential source rock. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 1, p. 87 – 103, 2001.
- PANDEY, I.P. Study of the Parameters and Bio-Markers of Crudeoils, **Advances in Pure and Applied Chemistry (APAC)**, v. 1, n. 3, p.p 49-53, 2012.
- PAZ, J.D.S. & ROSSETTI, D.F. Reconstrução paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajaú, MA. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.). O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Coleção Friedrich Katzer Ed., Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 77-100, 2001.
- PEDENTCHOUK, N.; FREEMAN, K. H.; HARRIS, N. B.; CLIFFORD, D. J.; GRICE, K. Sources of alkylbenzenes in Lower Cretaceous lacustrine source rocks, West African rift basins. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 1, p. 33 – 45, 2004.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. R. Purification of laboratory chemicals. 2<sup>nd</sup>ed. New York: Pergamon Press, 1980.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. R. Purification of laboratory chemicals. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Pergamon Press, 1980.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. v 1, 2<sup>nd</sup>. Cambridge: University Press, 2005a. 471 p.

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

PFALTZGRAFF, P. A. S.; TORRES, F. S. M.; BRANDÃO, R. L. (Org.). Geodiversidade do Estado do Piauí. Recife: CPRM, 2010. Programa Geologia do Brasil - PGB. Levantamento da Geodiversidade.

PLUMMER, F. D. 1948. Relatório de 1946. Rio de Janeiro, Conselho Nacional do Petróleo 398.

PUTSCHEW, A.; SCHAEFFER, P.; REISS, C. S.; MAXWELL, J.R., 1998. Carbon isotope characteristics of the diaromatic carotenoid, isorenieratene (intact and sulfide-bound) and a novel isomer in sediments. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1849-1856, 1998.

RAMOS, M.I.F.; ROSSETTI, D.F. & PAZ, J.D.S. Caracterização e significado paleoambiental da fauna de ostracodes da Formação Codó (Neoptiano), leste da Bacia de Grajaú, MA, Brasil. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 9, n. 3, p. 339 – 348, 2006.

REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; CREANEY, S.; GRAY, N. R.; COLE, K. S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins. **Organic Geochemistry**, v. 19, n. 1, p. 245 – 264, 1992.

REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; GREANEY, S.; GRAY, R.; COLE, S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins. **Organic Geochemistry** 19, 245-264, 1991.

REYES, C. Y. Hidropirólise de asfaltenos: estudo e caracterização através de fingerprint e biomarcadores. Aplicação em asfaltos (tars), afloramentos e óleos degradados. 95 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

RODRIGUES, D. C. Biomarcadores Ácidos da Bacia Sergipe-Alagoas e Estudos Sintéticos de Esteranos Monoaromáticos. 391 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

RODRIGUES, R. A. Geoquímica orgânica da bacia do Parnaíba. 225 f. Tese (Doutorado em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

SAITO, R.; OBA, M.; KAIHO, K.; SCHAEFFER, P.; ADAM, P.; TAKAHASHI, S.; NARA, F.W.; CHEN, Z.; TONG, J.; TSUCHIYA, N. Extreme euxinia just prior to the Middle Triassic biotic recovery from the latest Permian mass extinction. **Organic Geochemistry**, v.73, p. 113-122, 2014.

SANTOS, M. E. C. E CARVALHO, M.S.S. Paleontologia Das Bacias Do Parnaíba, Grajaú e São Luís. Ministério De Minas e Energia e Secretaria De Minas e Metalurgia, Capítulo 3, p. 10- 18, CPRM, Rio de Janeiro, 2009.

SANTOS, V. H. Sequências siluro-devoniana e eocarbonífera da bacia do Parnaíba, Brasil, como análogos para a exploração de hidrocarbonetos. 2005. 208f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal de Pernambuco, CTG, Geociências, Recife, 2005.

SANTOS, V. H.; LIMA FILHO, M. F.; NEUMANN, V.H. Quais as possibilidades de um sistema petrolífero na Bacia do Parnaíba?. In: 4º PDPETRO, Campinas, SP, 21a 24 de Outubro de 2007.

SCHAEFFER, P.; ADAM, P.; WEHRUNG, P.; ALBRECHT, P. Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria in sediments. **Tetrahedron Letters**, v. 38, p. 8413 – 8416, 1997.

SCHAEFFER, P.; REISS, C.; ALBRECHT, P. Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 6, p. 567 – 581, 1995.

SCHAEFLE, J., LUDWIG, B., ALBRECHT, P., OURISSON, G. Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique. II: Nouveaux Carotanoïdes Aromatiques Fossiles. **Tetrahedron Letters**, v.18, p. 3673–3676, 1977.

SCHOELL, M.; HWANG, R. J. Carbon isotopic composition of individual biomarkers in gilsonites (UTAH). **Organic Geochemistry**, v. 21, p. 673-683, 1994.

SCHOUTEN, S.; DAMSTÉ, J. S. S.; BAAS, M.; KOCK-VAN DALEN, A. C.; KOHNEN, M. E.; DE LEEUW, J. W. Quantitative assessment of mono- and polysulphide-linked carbon skeletons in sulphur-rich macromolecular aggregates present in bitumens and oils. **Organic geochemistry**, v. 23, n. 8, p. 765 – 775, 1995.

SCHWAB, V. F.; SPANGENBERG, J. E. Molecular and isotopic characterization of biomarkers in the Frick Swiss Jura sediments: A palaeoenvironmental reconstruction on the northern Tethys margin. **Organic geochemistry**, v. 38, n. 3, p. 419 – 439, 2007.

SCHWARK L.; PUTTMANN W. 1990. Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany. **Organic Geochemistry** 16, 749-761.

SCHWARK, L.; FRIMMEL, A. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany: II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. **Chemical Geology**, v. 206, n. 3, p. 231 – 248, 2004.

SCHWARK, L.; PÜTTMANN, W. Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine basin, NW Germany. **Organic Geochemistry**, v.16, n. 4, p. 749 – 761, 1990.

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M. Paleoreconstruction by biological markers. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 783-794, 1981.

SEPÚLVEDA, J.; WENDLER, J.; LEIDER, A.; KUSS, H. J.; SUMMONS, R. E.; HINRICHS, K. U. Molecular isotopic evidence of environmental and ecological changes across the Cenomanian–Turonian boundary in the Levant Platform of central Jordan. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 5, p. 553 – 568, 2009.

SILVA, A. J. P., LOPES, R. C., VASCONCELOS, A. M., BAHIA, R. B. C. **Bacias Sedimentares Paleozoicas e Meso-Cenozoicas Interiores**. In: Bizzi, L. A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R. M., Gonçalves, J. H. G. (eds.), *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, capítulo 2, Brasília, 2003.

SILVA, C.G.A. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná**. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 114p, 2007.

SIMONEIT, B. R. T.; LEIN, A. Y. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 68(10), p. 2275-2294, 2004.

SIMONS, D. J. H.; KENIG, F.; SCHRÖDER-ADAMS, C. J. An organic geochemical study of Cenomanian-Turonian sediments from the Western Interior Seaway, Canada. **Organic geochemistry**, v. 34, n. 8, p. 1177 – 1198, 2003.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., SCHOUTEN, S. Biological Markers for Anoxia in the Photic Zone of the Water Column, In: Volkman, J.K. (Ed.), **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA**. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 127-163, 2006.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., SCHOUTEN, S.; VAN DUIN, A.C.T. Isorenieratene derivatives in sediments: possible controls on their distribution. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 1557-1571, 2001.

SINNINGHE-DAMSTE, J.S., KENIG, F., KOOPMANS, M.P., KOSTER, J., SCHOUTEN, S., HAYES, J.M.; DE LEEUW, J.W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1895-1900, 1995.

SMALL, H. L. *Geologia e supprimento de água subterranea no Piauhy e parte do Ceará*. Rio de Janeiro: Inspectoria de Obras Contra as Seccas, 1914.

SOUSA JÚNIOR, G. R.; SANTOS, A. L.; DE LIMA, S. G.; LOPES, J. A.; REIS, F. A.; NETO, E. V. S.; CHANG, H. K. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe–Alagoas Basin, northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 63, p. 94 – 104, 2013.

SOUSA JÚNIOR, G. R. 2013. Indicadores de zona fótica anóxica em petróleos da bacia de Sergipe-Alagoas: Distribuição de aril isoprenoides e aril carotenoides. Universidade Federal do Piauí, Teresina – PI.

SUMMONS, R.E., POWELL, T.G., 1987. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 557–566, 1987.

SUMMONS, R.E.; HALLMANN, C.; KELLY, A. E.; GUPTA, N. S.; Laflamme et al. (eds.), **Quantifying the Evolution of Early Life**, Topics in Geobiology, v.36, p. 355

TISSOT, B., & WELTE, D.H., 1984. “Petroleum Formation and Occurrence”. 2 ed., New York, Springer-Verlag.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, second ed. Springer Verlag, Berlin.

TRIGUIS, J.A.; SOARES, E.S.; OLIVEIRA, O.M.C. de. **Geoquímica do Petróleo utilizada na Exploração, Produção e Meio Ambiente Impactado por Petróleo**. Apostila do Curso. Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO) /GEO/UFBA, 68p, 2009.

TZORTZAKI, E.; KARAKITSIOS, V.; TSIKOS, H. Biomarker evidence for intermittent photic zone euxinia in the Aptian–Albian organic sedimentary record from the Ionian Zone (Epirus, Greece). **Organic Geochemistry**, v. 64, p. 84 – 93, 2013.

VAN BREUGEL, Y.; BAAS, M.; SCHOUTEN, S.; MATTIOLI, E.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Isorenieratane record in black shales from the Paris Basin, France: Constraints on recycling of respired CO<sub>2</sub> as a mechanism for negative carbon isotope shifts during the Toarcian oceanic anoxic event. **Paleoceanography**, v. 21, n. 4, p. 1 – 8, 2006.

VAN KAAM-PETERS, H. M.; RIJPSTRA, W. I. C.; DE LEEUW, J. W.; DAMSTÉ, J. S. S. A high resolution biomarker study of different lithofacies of organic sulfur-rich carbonate rocks of a Kimmeridgian lagoon (French southern Jura). **Organic Geochemistry**, v.28, n. 3, p. 151 – 177, 1998.

VAN KAAM-PETERS, H. M.; SCHOUTEN, S.; DE LEEUW, J. W.; DAMSTÉ, J. S. S. A molecular and carbon isotope biogeochemical study of biomarkers and kerogenpyrolysates of the Kimmeridge Clay Facies: palaeoenvironmental implications. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 7, p. 399 – 422, 1997.

VAZ, P.T.; REZENDE, N.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W.A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, p. 253-263, 2007.

VOLKMANN, J. K., MAXWELL, J.R. Acyclic isoprenoids as biological markers. In Biological Markers in the sedimentary Record ( Edited by Johns R.B.), p.p 1-42 , 1986.

WAPLES, D.W. e MACHIHARA, T., 1991. “Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology”, AAPG methods in exploration series, v. 9, pp.1-76.

WINGE, M. Sítios geológicos e Paleontológicos do Brasil. Brasília. CPRM, Brasil, 2013.

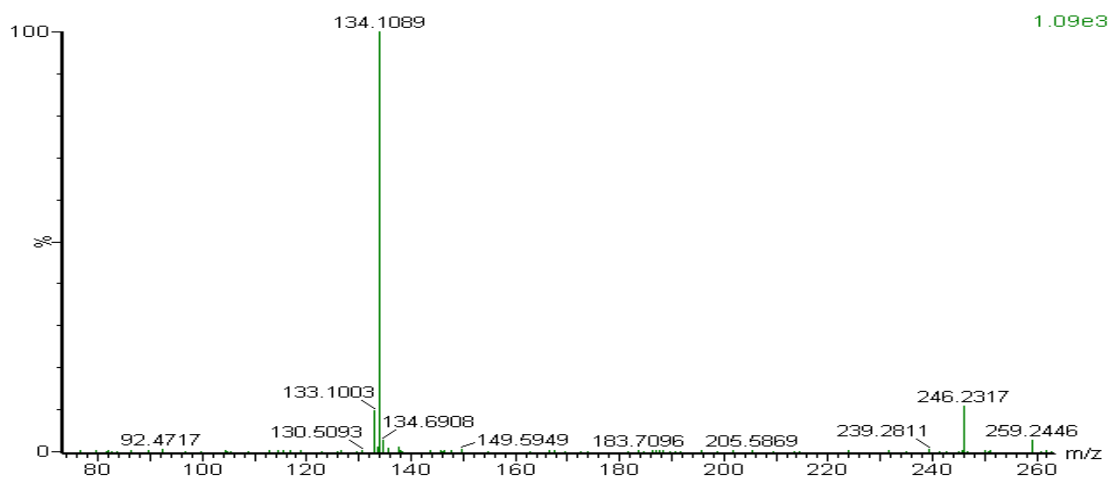
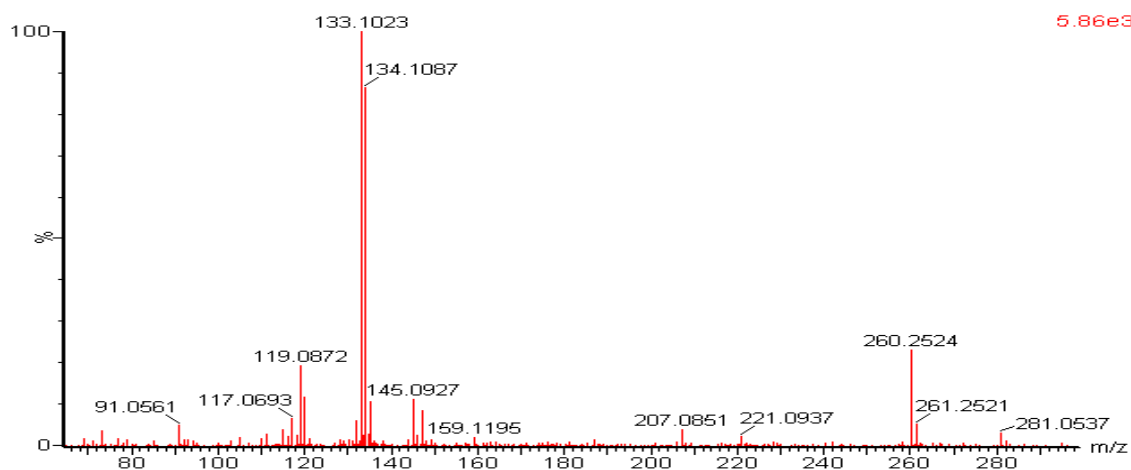
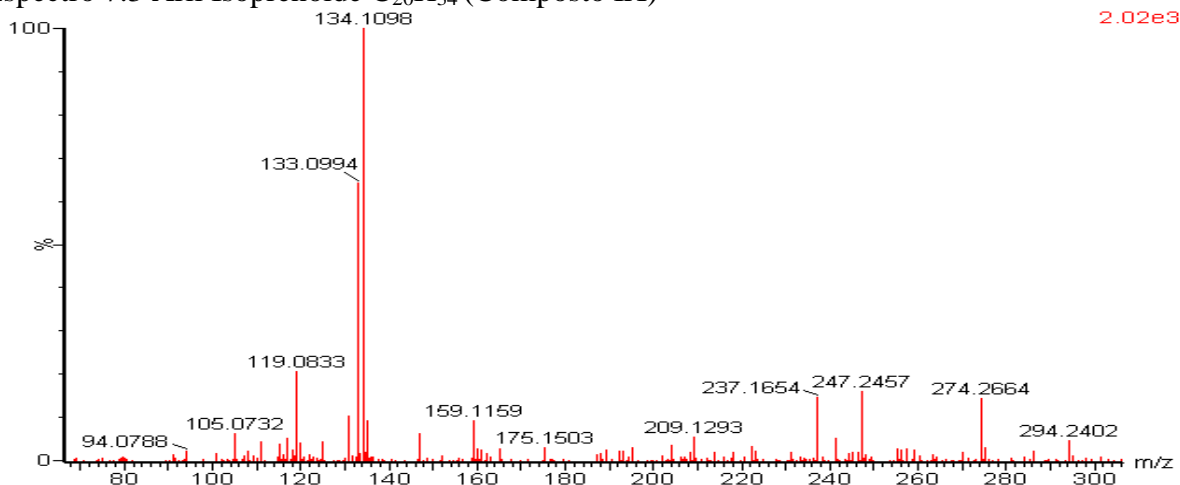
XINKE, Y.; PU, F.; PHIP, R. P. Novel biomarkers found in South Florida Basin. **Organic Geochemistry** 15, 433-438, 1990.

ZHANG, C.; ZHANG, Y.; CAI, C. Aromatic isoprenoids from the 25–65Ma saline lacustrine formations in the western Qaidam Basin, NW China. **Organic Geochemistry**, v.42, n. 7, p. 851 – 855, 2011.

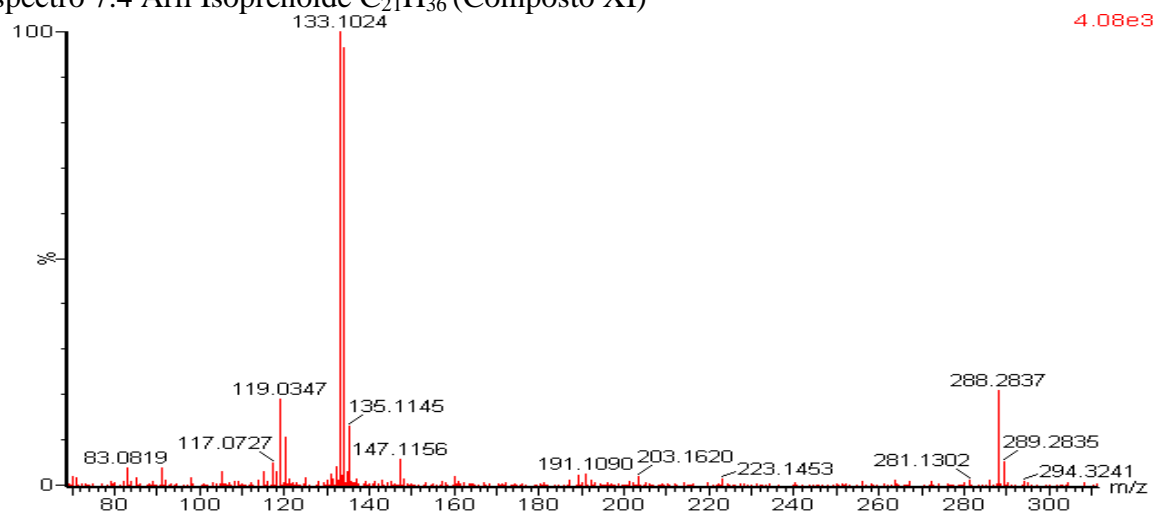
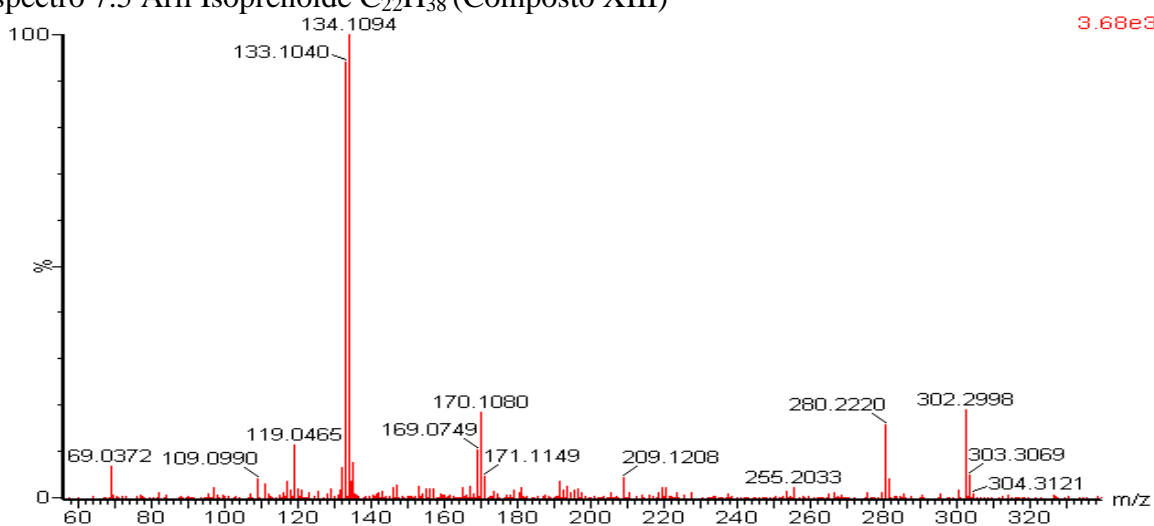
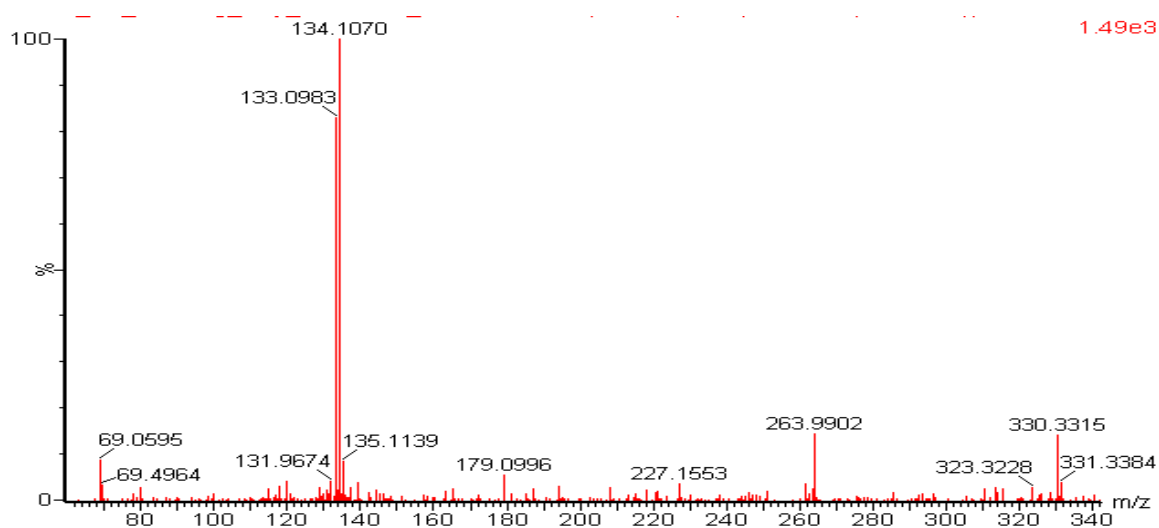
ZHANG, S.; HUANG, H.; SU, J.; LIU, M.; ZHANG, H. Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China. **Organic Geochemistry**, v. 77, p. 126-139, 2014.

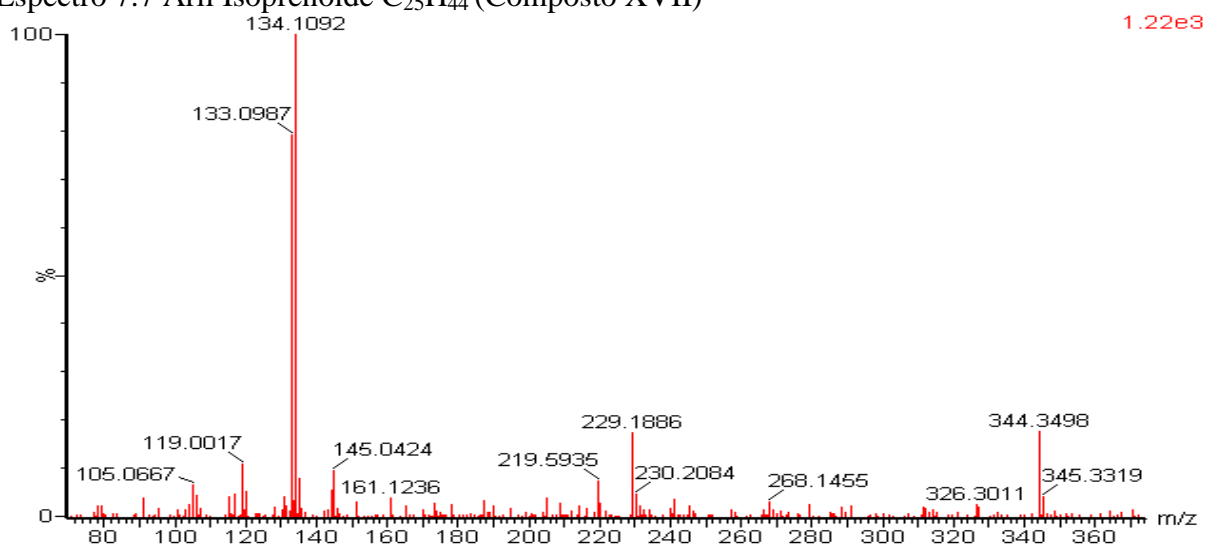
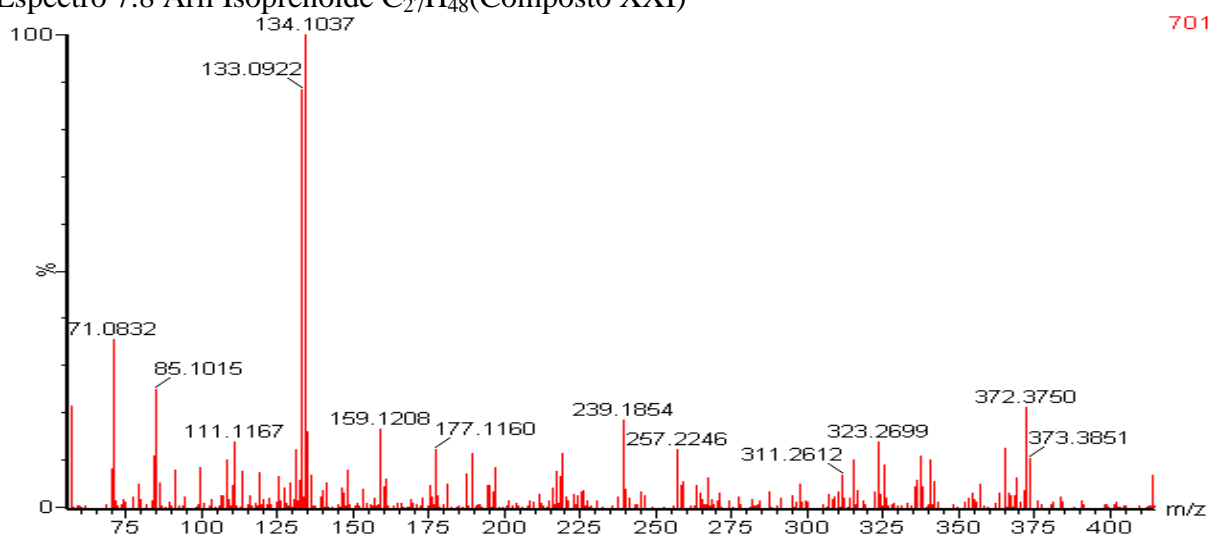
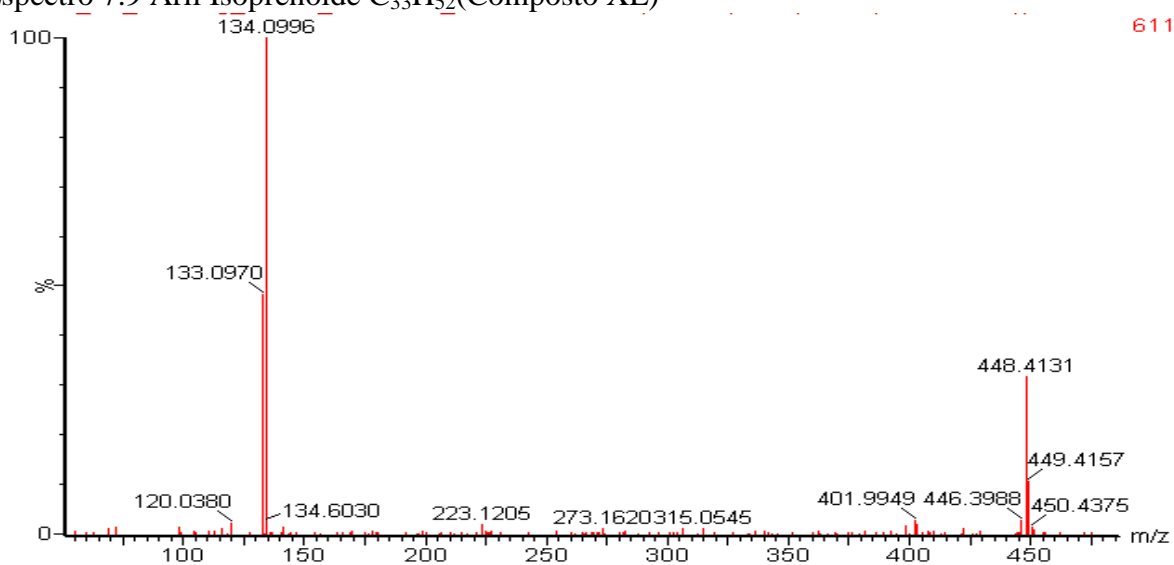
## ANEXOS

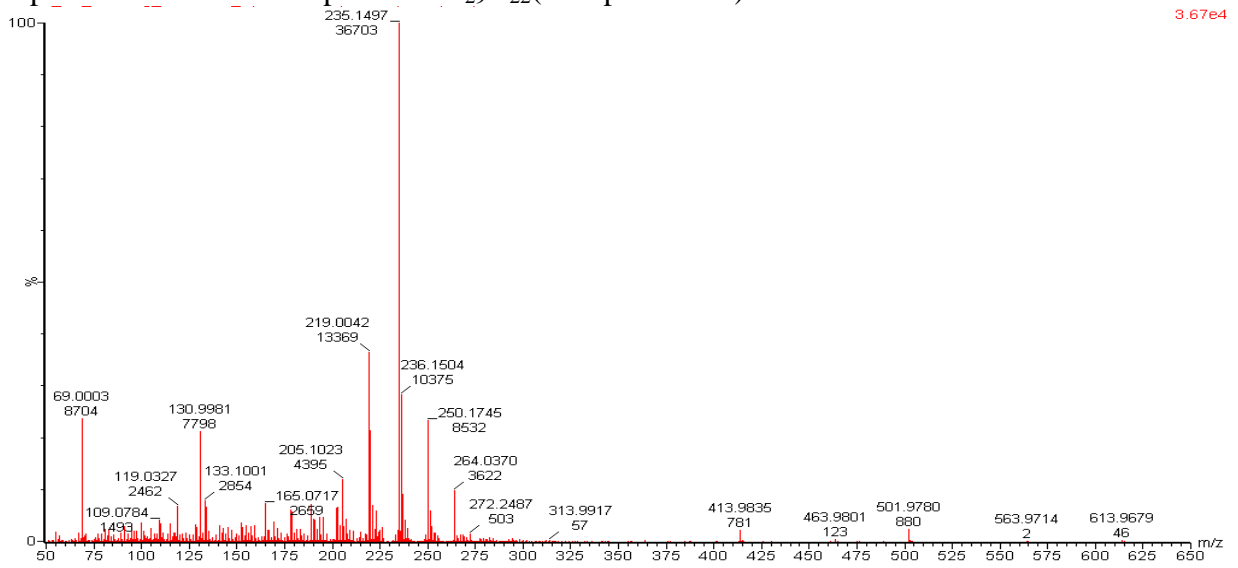
## Espectros de Massas (EM) da série de Aril Isoprenóides

Espectro 7.1 Aril Isoprenóide  $C_{18}H_{30}$  ( Composto V)Espectro 7.2 Aril Isoprenóide  $C_{19}H_{32}$  (Composto VII)Espectro 7.3 Aril Isoprenóide  $C_{20}H_{34}$  (Composto IX)

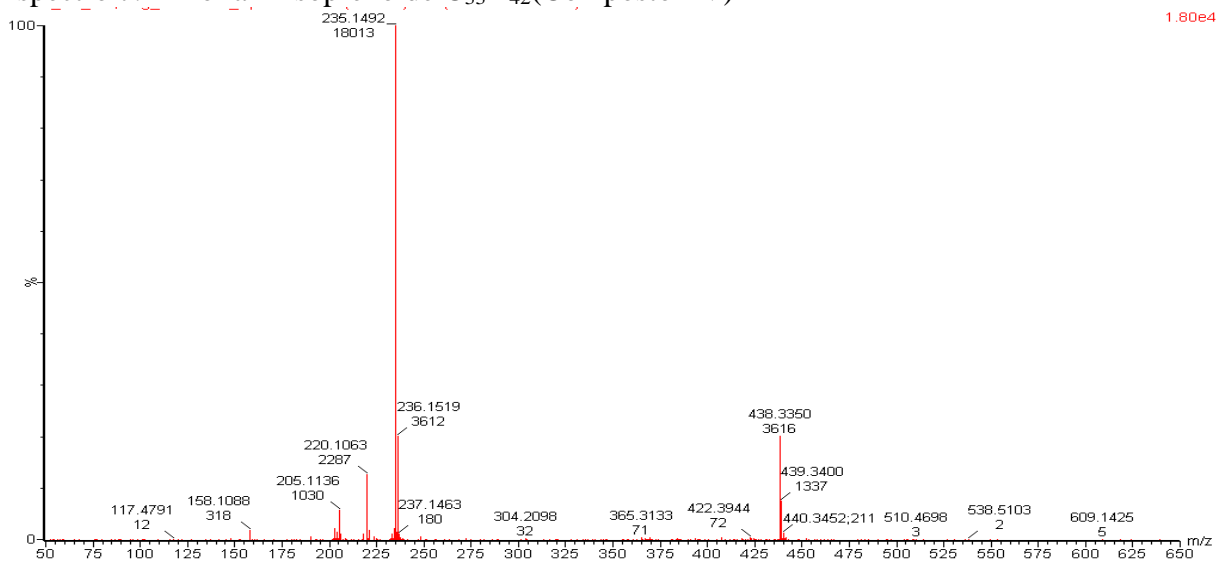


Espectro 7.4 Aril Isoprenóide  $C_{21}H_{36}$  (Composto XI)Espectro 7.5 Aril Isoprenóide  $C_{22}H_{38}$  (Composto XIII)Espectro 7.6 Aril Isoprenóide  $C_{24}H_{42}$  (Composto XV)

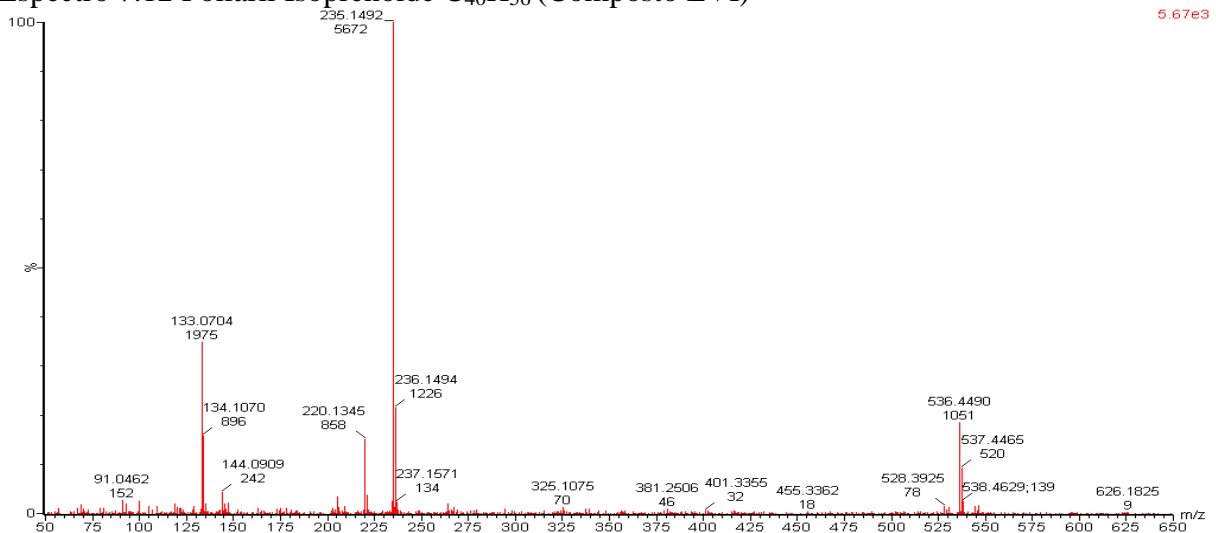
Espectro 7.7 Aril Isoprenóide  $C_{25}H_{44}$  (Composto XVII)Espectro 7.8 Aril Isoprenóide  $C_{27}H_{48}$  (Composto XXI)Espectro 7.9 Aril Isoprenóide  $C_{33}H_{52}$  (Composto XL)

Espectro 7.10 Poliaril Isoprenóide  $C_{29}H_{22}$ (Composto LIV)

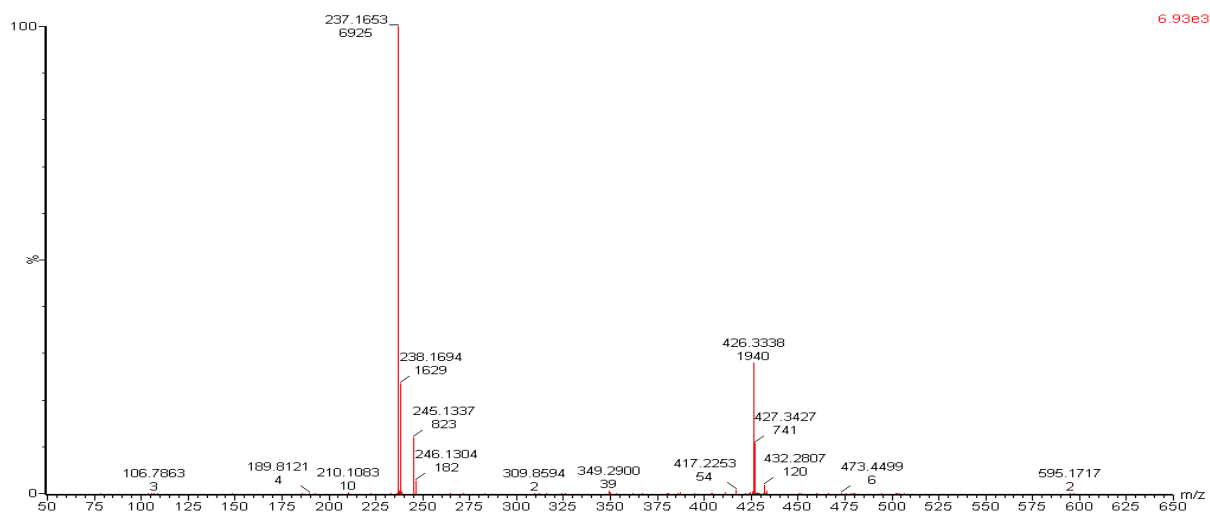
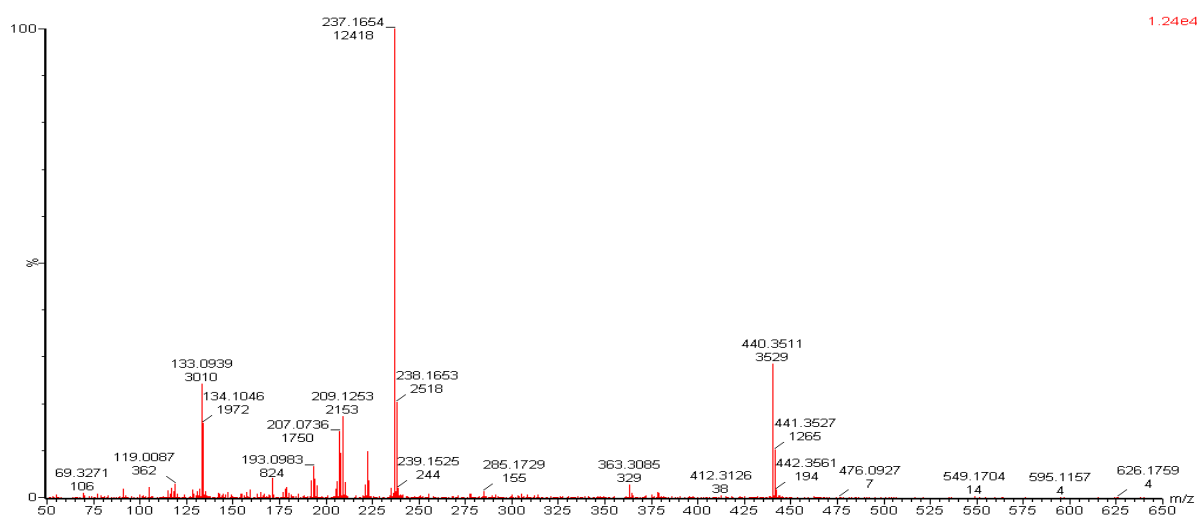
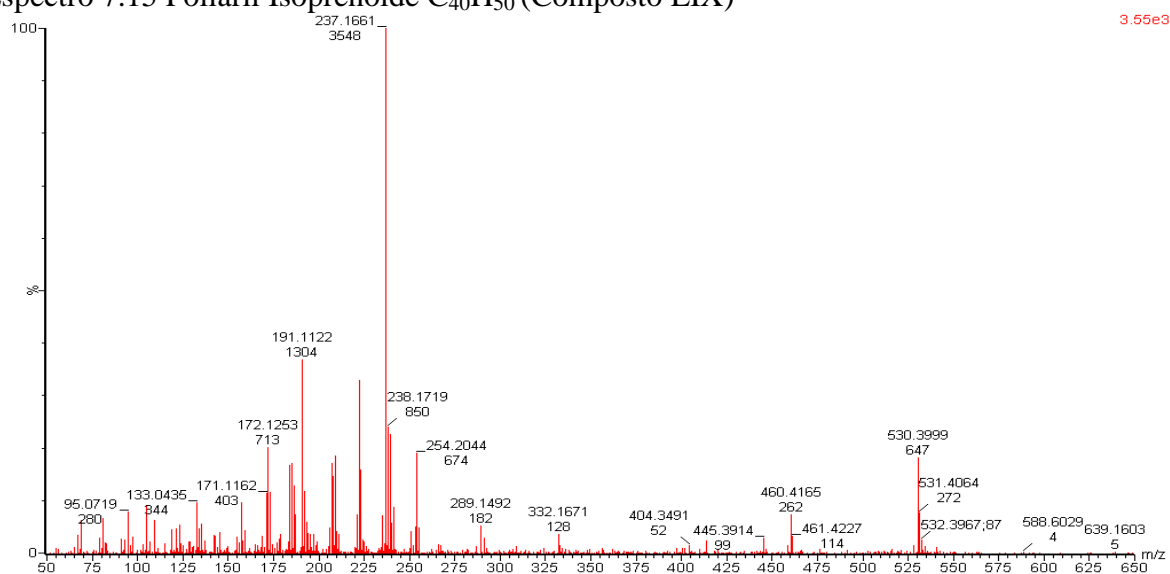
3.67e4

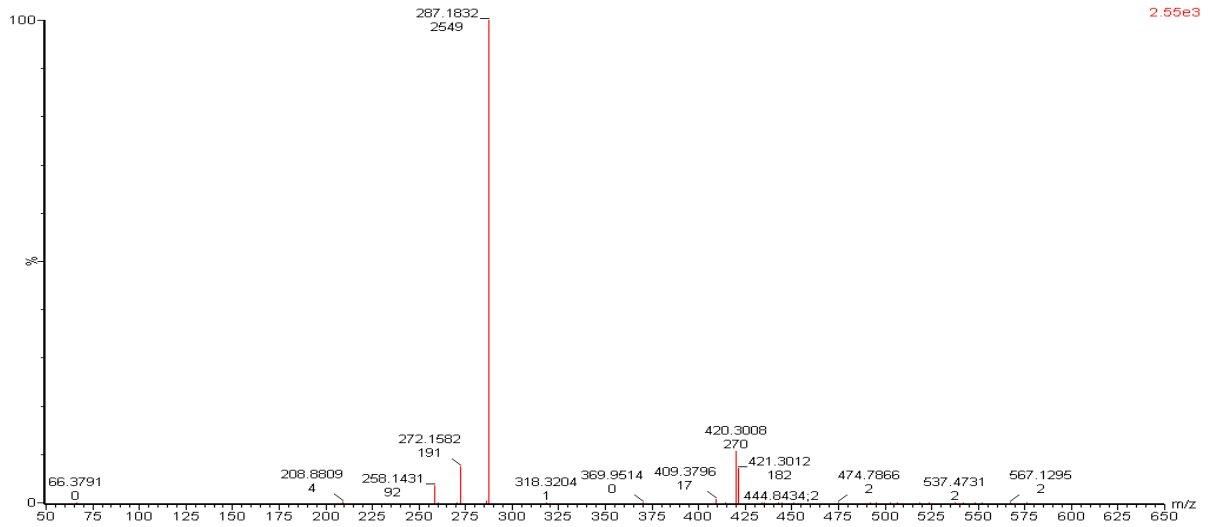
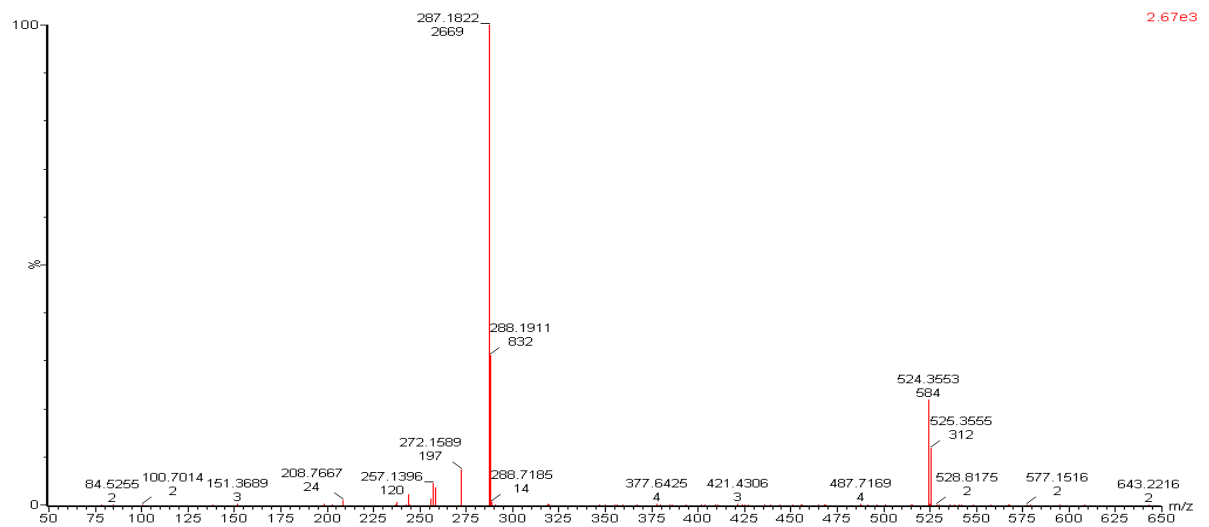
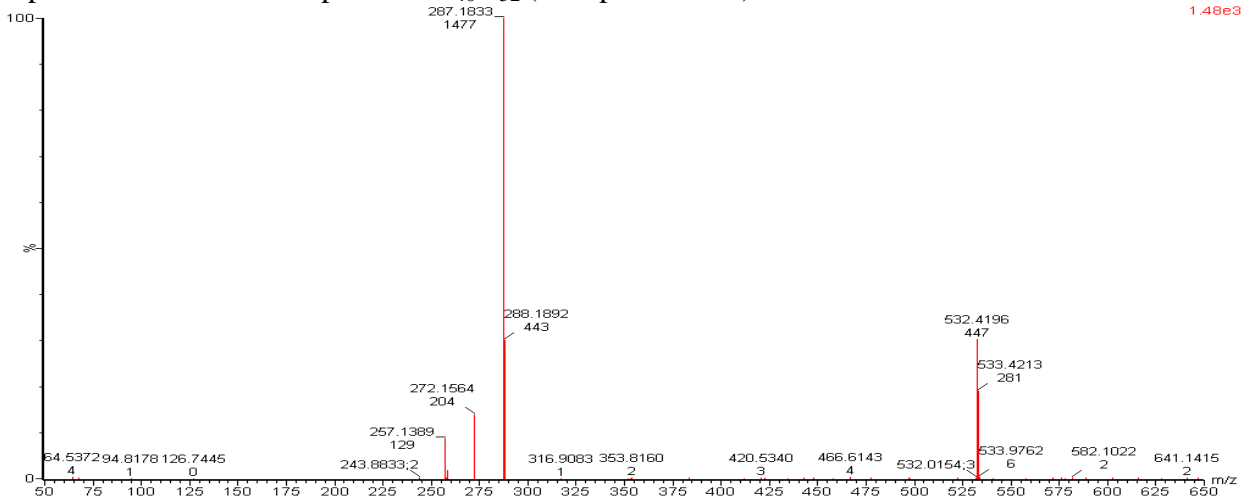
Espectro 7.11 Poliaril Isoprenóide  $C_{33}H_{42}$ (Composto LV)

1.80e4

Espectro 7.12 Poliaril Isoprenóide  $C_{40}H_{56}$  (Composto LVI)

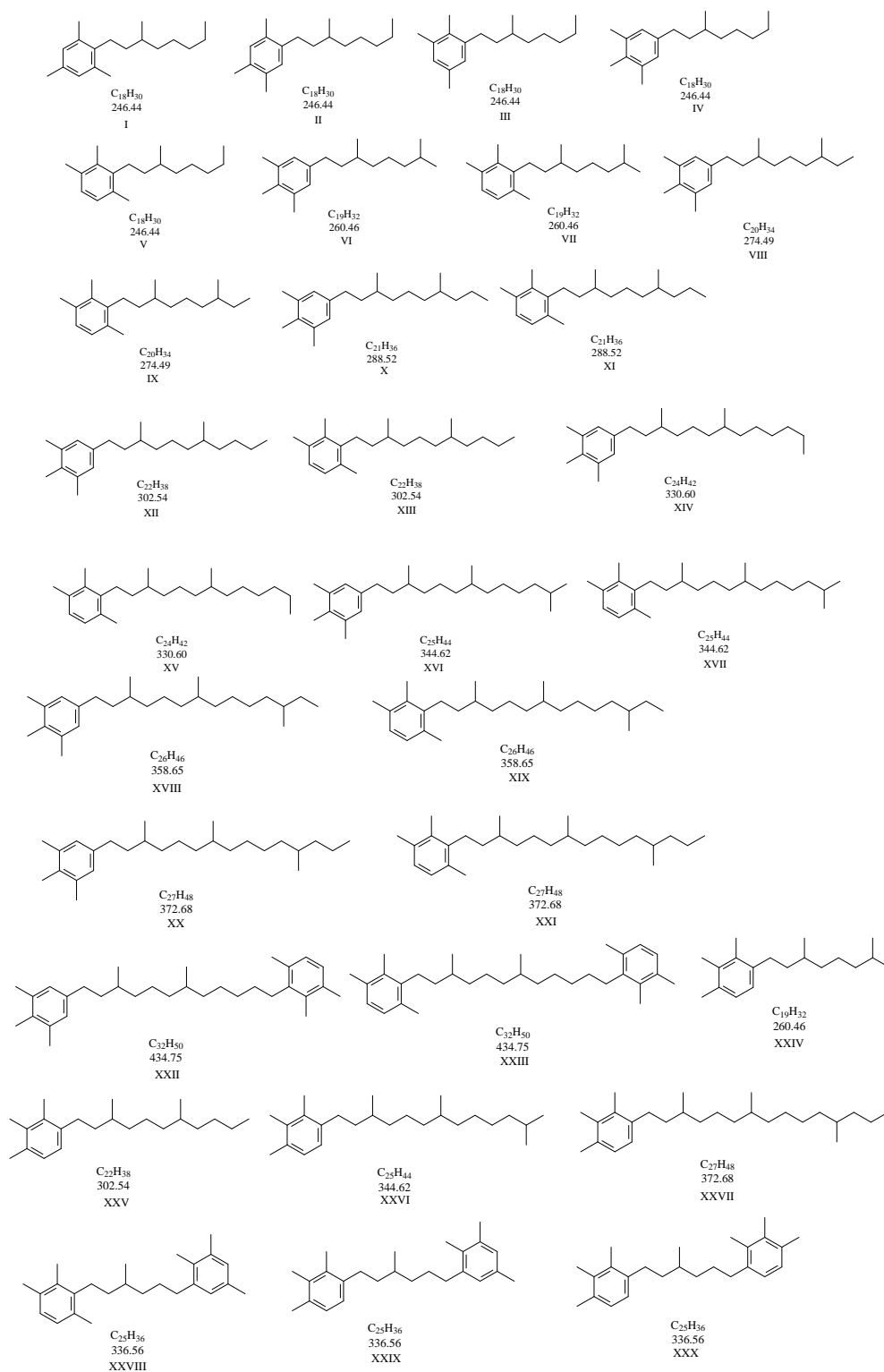
5.67e3

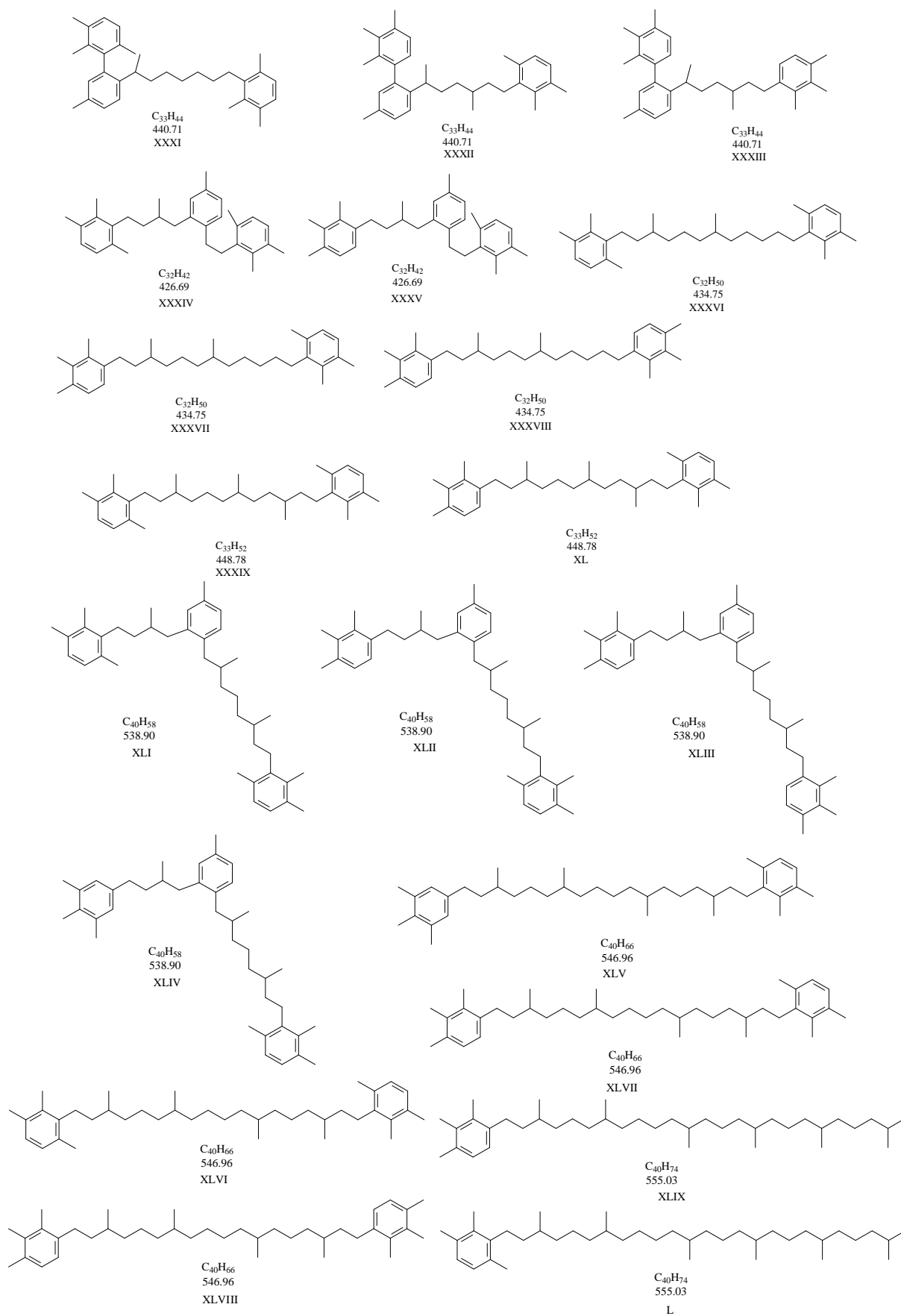
Espectro 7.13 Poliaril Isoprenóide  $C_{32}H_{42}$  (Composto LVII)Espectro 7.14 Poliaril Isoprenóide  $C_{33}H_{44}$  (Composto LVIII)Espectro 7.15 Poliaril Isoprenóide  $C_{40}H_{50}$  (Composto LIX)

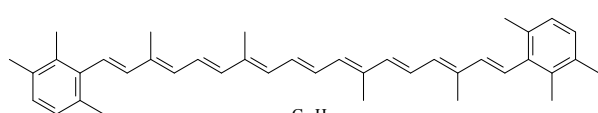
Espectro 7.16 Poliaril Isoprenóide  $C_{32}H_{36}$  (Composto LXII)Espectro 7.17 Poliaril Isoprenóide  $C_{40}H_{44}$  (Composto LXIV)Espectro 7.18 Poliaril Isoprenóide  $C_{40}H_{52}$  (Composto LXV)

## APENDICE

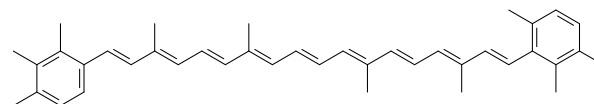
Estrutura de Aril Isoprenóides e Carotenóides Aromáticos identificados nas frações Ar1 e Ar2 com o monitoramento dos íons  $m/z$  134, 235, 237, 287. E alguns precursores (LII, LIII e LIV).



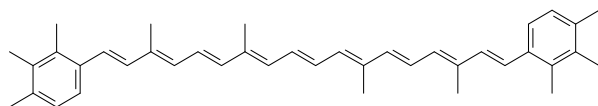




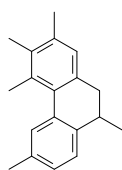
$C_{40}H_{48}$   
528.82  
LI



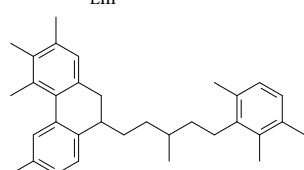
$C_{40}H_{48}$   
528.82  
LII



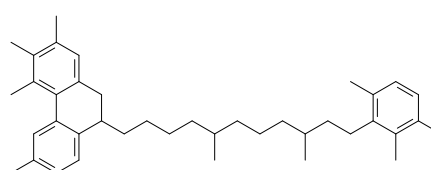
$C_{40}H_{48}$   
528.82  
LIII



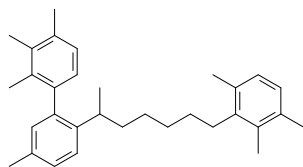
$C_{19}H_{22}$   
250.38  
LIV



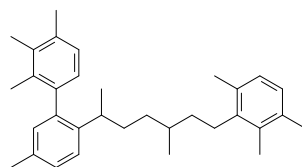
$C_{33}H_{42}$   
438.70  
LV



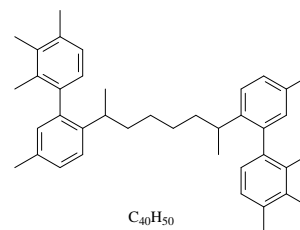
$C_{40}H_{56}$   
536.88  
LVI



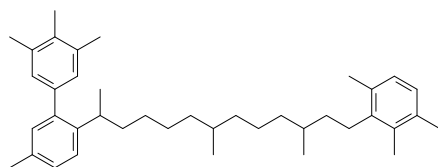
$C_{32}H_{42}$   
426.69  
LVII



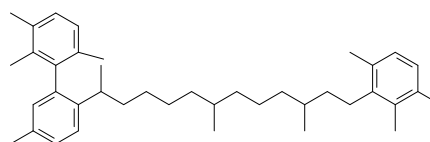
$C_{33}H_{44}$   
440.71  
LVIII



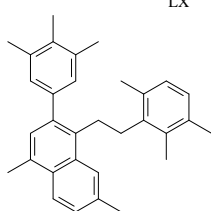
$C_{40}H_{50}$   
530.84  
LIX



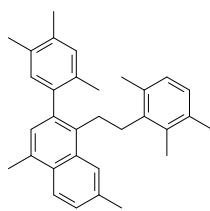
$C_{40}H_{58}$   
538.90  
LX



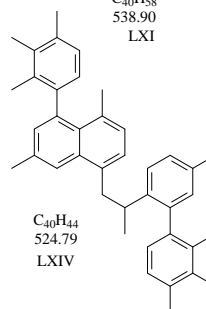
$C_{40}H_{58}$   
538.90  
LXI



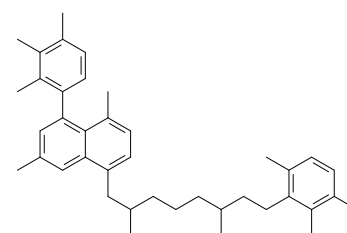
$C_{32}H_{36}$   
420.64  
LXII



$C_{32}H_{36}$   
420.64  
LXIII



$C_{40}H_{44}$   
524.79  
LXIV



$C_{40}H_{52}$   
532.85  
LXV