



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



**IARA SAMARA DE ALCANTARA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS DA  
FORMAÇÃO TIANGUÁ (BACIA DO PARNAÍBA)**

**Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima  
Orientador**

**Teresina-PI  
2018**



**IARA SAMARA DE ALCANTARA SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS DA  
FORMAÇÃO TIANGUÁ (BACIA DO PARNAÍBA)**

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

**Teresina-PI**

**2018**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Divisão de Processos Técnicos

S586c Silva, Iara Samara de Alcantara.  
Caracterização geoquímica orgânica de rochas geradoras da  
Formação Tianguá (Bacia do Parnaíba) / Iara Samara de Alcantara  
Silva. -- 2018.  
85 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro  
de Ciências da Natureza, Programa de Pós-Graduação em  
Química, Teresina, 2018.

“Orientação: Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima.”

1. Rochas Sedimentares. 2. Biomarcadores. 3. Bacia do Parnaíba.  
4. Formação Tianguá I. Título.

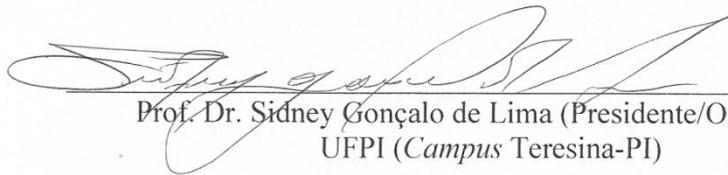
CDD 552.5

IARA SAMARA DE ALCANTARA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA DE ROCHAS GERADORAS DA  
FORMAÇÃO TIANGUÁ (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:



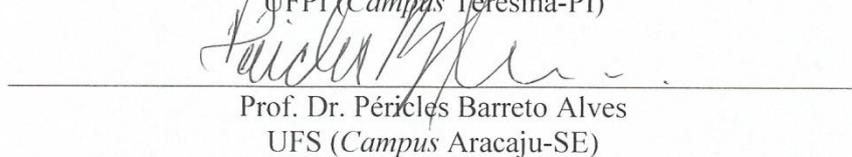
---

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima (Presidente/Orientador)  
UFPI (*Campus* Teresina-PI)



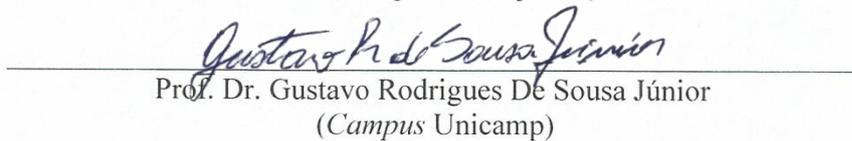
---

Profa. Dra. Mariana Helena Chaves  
UFPI (*Campus* Teresina-PI)



---

Prof. Dr. Péricles Barreto Alves  
UFS (*Campus* Aracaju-SE)



---

Prof. Dr. Gustavo Rodrigues De Sousa Júnior  
(*Campus* Unicamp)

16 de março de 2018

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse ao longo de toda minha vida, e não somente nestes anos como universitária, mas também em todos os momentos. É o maior mestre que alguém pode conhecer.

A Universidade Federal do Piauí, pela oportunidade de fazer o curso e a FAPEPI pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima pela oportunidade e apoio na elaboração deste trabalho.

A todos, que direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação acadêmica, o meu muito obrigado.

**Nada é mais bonito que  
agradecer...**

Perceber que Deus nos presenteia todos os dias

é saber o quão a vida é maravilhosa...

Independente dos não, dos acasos e dos tropeços...

Independente de tudo o que atrapalha o nosso riso...

**Agradecer**

**Monalisa Macêdo**

## RESUMO

A Bacia do Parnaíba (BP) abrange uma área de 665.888 km<sup>2</sup> entre as regiões norte e nordeste do Brasil, e se encontra completamente formada por rochas sedimentares e vulcânicas com idades que variam entre o Siluriano e o Cretáceo. O principal sistema petrolífero desta bacia é o Pimenteira-Cabeças, cuja principal rocha geradora é constituída por folhelhos marinhos radioativos da Formação Pimenteira enquanto o reservatório é constituído por arenitos deltaicos da Formação Cabeças. Dentre as diversas formações presentes nesta bacia, a Formação Tianguá (FT) é considerada geradora potencial secundária de hidrocarbonetos, entretanto, há poucos estudos do ponto de vista geoquímico e/ou geológico e nenhum trabalho até a presente data com relação a parâmetro moleculares (biomarcadores) da matéria orgânica (MO) presente em rochas de afloramento (RA). Dessa forma, o trabalho teve como objetivo geral caracterizar a MO da Formação Tianguá, com relação ao paleoambiente deposicional, o grau de evolução térmica e o potencial gerador de hidrocarbonetos, através de parâmetros moleculares e teor de MO. A MO foi extraída em sistema tipo Soxhlet, cromatografada por métodos clássicos e analisada por CG-EM e CG-EM/EM. Todas as amostras analisadas apresentaram perfis cromatográficos similares, para *n*-alcanos, isoprenóides, esteranos e hopanos, com baixa abundância relativa. As amostras apresentaram baixos valores (COT <1), e os parâmetros moleculares de hidrocarbonetos saturados e aromáticos sugeriram um ambiente deposicional marinho redutor, com contribuição de algas, bactérias e plantas terrestres. Alguns parâmetros moleculares foram calculados e sugeriram que a MO desta localidade se apresenta pouco evoluída termicamente. Foi identificado, através de padrão de síntese, biomarcadores da série C<sub>30</sub> (24-*n*-propilcolestano), cujos precursores são normalmente associados a algas *Chrysophyte*, de ambiente deposicional marinho.

**Palavras Chaves:** Bacia do Parnaíba, Formação Tianguá, Rochas Sedimentares, Biomarcadores.

## ABSTRACT

The Parnaíba Basin (BP) covers an area of 665,888 km<sup>2</sup> between the northern and northeastern regions of Brazil, and is completely made up of sedimentary and volcanic rocks with ages varying between the Silurian and the Cretaceous. The main petroleum system of this basin is Pimenteira-Cabeças, whose main generating rock consists of radioactive marine shales of the Pimenteira Formation while the reservoir consists of delta sandstones of the Cabeças Formation. Among the diverse formations present in this basin, the Tianguá Formation (FT) is considered a secondary potential generator of hydrocarbons, however, there are few geochemically and / or geologically studies and till date there is no research work on the molecular parameters (biomarkers) of organic matter (OM) present in outcropping rocks (OR). Thus, the objective of the present work was to characterize the OM of the Tianguá Formation, in relation to the depositional paleoenvironment, the degree of thermal evolution and the hydrocarbon generating potential, through molecular parameters and OM content. OM was extracted in Soxhlet type system, chromatographed by classical methods and analyzed using GC-MS and GC-MS/MS. All the analyzed samples showed similar chromatographic profiles, for n-alkanes, isoprenoids, steranes and hopanos, with low relative abundance. The samples exhibited low TOC values (TOC <1), and the molecular parameters of saturated and aromatic hydrocarbons suggested a marine depositional environment, involving the contribution of algae, bacteria and terrestrial plants. Some molecular parameters were calculated and suggested that the OM of this locality shows little thermal evolution. Biomarkers of the C<sub>30</sub> series (24-n-propylcholestane), usually associated with the marine depositional environment Chrysophyte algae, were identified using standard synthesis.

**Keywords:** Parnaíba Basin, Tianguá Formation, Sedimentary Rocks, Biomarkers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da clorofila <i>a</i> e <i>b</i> .....	19
Figura 2. Ciclo biogeoquímico do carbono .....	21
Figura 3. Representação esquematizada da composição da matéria orgânica incorporada em rochas sedimentares.....	22
Figura 4. Evolução da matéria orgânica (segundo Tissot e Welte).....	23
Figura 5. Lipídios biológicos tipicamente encontrados em organismos vivos e seus derivados geoquímicos (fósseis moleculares) após diagênese e alteração térmica (EIGENBRODE, 2007).....	25
Figura 6. Árvore filogenética universal para os grupos taxonômicos (BROCKS e PEARSON, 2005).....	26
Figura 7. Compostos orgânicos específicos a certos táxons específicos. ....	27
Figura 8. Estrutura molecular dos <i>n</i> -alcanos C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> e C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> .....	29
Figura 9. Origem dos isoprenoides Pristano (Pr) e Fitano (Fi) a partir da cadeia lateral da clorofila (BROCKS E SUMMONS, 2003). ....	30
Figura 10. Fórmula estrutural dos terpanos tricíclicos, destacando a fragmentação do íon base <i>m/z</i> 191.....	31
Figura 11. Fórmula estrutural dos terpanos tetracíclicos C <sub>24</sub> , C <sub>25</sub> e C <sub>27</sub> .....	32
Figura 12. Fórmulas estruturais do gamacerano e oleanano. ....	33
Figura 13. Origem dos hopanos derivados do bacteriohopanotetrol e as principais fragmentações <i>m/z</i> 191 e <i>m/z</i> 148+R. ....	34
Figura 14. Fórmula estrutural dos hopanos rearranjados Tm (biológico) e Ts (geológico).....	34
Figura 15. Estruturas dos iomarcadores colestano, ergostanos e estigmastanos. ....	35
Figura 16. Diagênese dos esteranos.....	36

Figura 17. Estruturas de alguns PHAs.....	37
Figura 18. Transformação digenética de um esterano monoaromático em triaromático. ....	39
Figura 19. Representação da formação de uma Bacia Sedimentar.....	44
Figura 20. Mapa da localização da Bacia do Parnaíba oeste da região do Nordeste do Brasil (SILVA et al., 2003).....	45
Figura 21. Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba (VAZ et al., 2007).....	49
Figura 22. Principais rochas geradoras da Bacia do Parnaíba (ANP, 2009). ....	50
Figura 23. Cromatograma de íons monitorados $m/z$ 85 ( $n$ -alcanos) da Formação Tianguá, Bacia do Parnaíba, identificados em CG/EM.....	60
Figura 24. Cromatograma de íons monitorados $m/z$ 191 para os terpanos tricíclicos, tetracíclicos, hopanos e estrutura de alguns biomarcadores identificados em CG/EM.....	61
Figura 25. Análise em CG-EM/EM dos terpanos tricíclicos para as transições íon precursor-íon produto (262→191; 276→191; 290→191; 304→191; 318→191; 332→191). ....	63
Figura 26: Espectro de massas do composto $17\alpha,21\beta(H)$ -hopano ( $H_{30}$ ) em maior abundância em todas as amostras da Formação Tianguá. ....	65
Figura 27. Análise em CG-EM/EM das transições íon precursor-íon produto hopanos (370→191; 370→191; 398→191; 412→191; 426→191; 440→191 e 454→191). ....	66
Figura 28. RIC $m/z$ 217 típico mostrando a distribuição dos esteranos do extrato da MO amostra PFT-III (representativas dos demais extratos). ....	69
Figura 29. Espectro de massas dos compostos $C_{27}aaa(S)$ e $C_{27}aaa(R)$ .....	69
Figura 30. Análise em CG-EM/EM das transições íon precursor-íon produto (372→217; 386→217; 400→217 e 414→217). ....	71
Figura 31: Transição $m/z$ 414 → 217 (24- $n$ -propilcolestano, 24-isopropilcolestano-24), transição $m/z$ 414→231 (24-etil) e as transições típicas para a série 24- $n$ -propil (414 → 304),	

série 4-metil ( $m/z$ 414 $\rightarrow$ 290) e o padrão $C_{30-24n}$ -propilcolestano.....	72
Figura 32. Perfis cromatográficos dos íons $m/z$ 231(esteranos triaromáticos) e 245 (esteranos metil-triaromáticos), por CG-EMAR .....	73
Figura 33. Cromatograma de íons monitorados para $m/z$ 178 (Fenantreno) e $m/z$ 192 (metil-fenantreno).....	74
Figura 34. Perfil cromatográfico dos dimetilfenatreno $m/z$ 206.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CG-EM/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial
COT	Carbono Orgânico Total
CPI	Índice de preferência de carbonos
MO	Matéria Orgânica
TIC	Corrente Iônica Total
CPI	Índice de preferência de carbonos
Da	Dalton
EI	Ionização por elétrons
eV	Elétron-volt
$m/z$	Relação massa/carga
M+	Íon molecular
mDa	Milidalton
RIC	Corrente iônica reconstituída
SRM	Selected Reaction Monitoring (Reações Seleccionadas Monitoradas)
FT	Formação Tianguá
BP	Bacia do Parnaíba

## TABELAS

Tabela 1. Principais biomarcadores utilizados como indicadores de contribuição biológica, ambiente deposicional e maturação térmica. ....	40
Tabela 2. Rendimento e percentuais obtidos para hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares após fracionamento das amostras. ....	57
Tabela 3. Parâmetros geoquímicos para os isoprenoides e <i>n</i> -alcanos. ....	58
Tabela 4: Parâmetros geoquímicos calculados para os biomarcadores da Formação Tianguá.	64
Tabela 5. Identificação dos biomarcadores tricíclicos, tetracíclicos e hopanos na MO da Formação Tianguá. ....	67
Tabela 6: Identificação dos esteranos para amostra de MO da Formação Tianguá. ....	70
Tabela 7: Identificação dos compostos aromáticos ( <i>m/z</i> 178 fenantreno; <i>m/z</i> 192 metilfenantreno e <i>m/z</i> 206 dimetilfenantreno) ....	75
Tabela 8: Parâmetros para os compostos aromáticos da Formação Tianguá. ....	75

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>15</b>
<b>1.1 INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.2 OBJETIVOS	17
1.3 GERAL	17
1.4 ESPECÍFICOS	17
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>18</b>
<b>2.1 MATÉRIA ORGÂNICA</b>	<b>19</b>
2.1 MATURAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	22
2.2. IMPORTÂNCIA E ORIGEM DOS BIOMARCADORES	24
2.3 PARÂMETROS GEOQUÍMICOS	28
2.4 <i>N</i> -ALCANOS LINEARES E ISOPRENOIDES	29
2.5 TERPANOS	30
2.6 TERPANOS TRICÍCLICOS	30
2.7 TERPANOS TETRACÍCLICOS	31
2.8 TERPANOS PENTACÍCLICOS	32
2.9 ESTERANOS	35
2.10 COMPOSTOS AROMÁTICOS	36
2.11 ESTERANOS AROMÁTICOS	38
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>42</b>
3.1 BACIAS SEDIMENTARES	43
3.1 BACIA SEDIMENTAR PARNAÍBA	44

3.3. SISTEMA PETROLÍFERO DA BACIA DO PARNAÍBA-----	50
<b>CAPÍTULO IV-----</b>	<b>51</b>
<b>4.0 MATERIAIS E MÉTODOS-----</b>	<b>52</b>
4.1 LAVAGEM E PULVERIZAÇÃO DAS ROCHAS-----	52
4.2 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)-----	52
4.3 EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOXHLET -----	52
4.4 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA EM COLUNA -----	52
4.5 SÍNTESE DO PADRÃO ESTERANO-C <sub>30</sub> -----	53
4.6 MÉTODO DE ANÁLISE PARA CG/EM -----	54
4.7 MÉTODO DE ANÁLISE PARA CG-EM/EM-----	54
4.8 MÉTODO DE ANÁLISE PARA CG-EMAR -----	55
<b>CAPÍTULO V-----</b>	<b>56</b>
<b>5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO-----</b>	<b>57</b>
5.1 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)-----	57
5.2 <i>N</i> -ALCANOS LINEARES E ISOPRENOIDES-----	57
5.3 TERPANOS TRI-, TET- E PENTACÍCLICOS -----	61
5.4 ESTERANOS-----	68
5.5 ESTERANOS TRIAROMÁTICOS -----	72
5.6 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)-----	73
<b>CAPÍTULO VI-----</b>	<b>77</b>
<b>6 CONCLUSÃO-----</b>	<b>78</b>
<b>7 REFERÊNCIAS-----</b>	<b>79</b>

# Capítulo I

## Introdução Geral

## 1.1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Parnaíba é considerada uma fronteira exploratória a partir da descoberta de campos de gás natural e durante a última década vem despertando interesses de companhias de petróleo. O gás da Bacia do Parnaíba tem potencial de colocar o Brasil em um novo patamar no cenário internacional de exploração e produção de gás em bacias sedimentares terrestres brasileiras.

De acordo com a ANP o Brasil possui 29 bacias sedimentares com grande potencial em pesquisas de hidrocarbonetos, possuindo uma área de extensão de 7,175 milhões de km<sup>2</sup>, mas somente um pequeno percentual dessas áreas está sob contratação para as atividades de exploração e produção.

Estudos sobre a Bacia do Parnaíba estão concentrados em sua maior parte em trabalhos sobre estratigrafia e sedimentologia. A motivação do presente estudo consiste na contribuição da geoquímica orgânica para o conhecimento das informações referentes aos perfis de biomarcadores extraídos de amostras de afloramento da Formação Tianguá (Bacia do Parnaíba), pois ainda existe a carência de estudos referente à biomarcadores moleculares para esta formação.

A Formação Tianguá foi inicialmente caracterizada no trabalho de doutorado apresentado por Rodrigues (1995) com amostra de testemunho, estudo pioneiro referente à dados geoquímicos da Bacia do Parnaíba, porém sua caracterização por meio de biomarcadores não foi objeto de estudo.

O referente trabalho relata o estudo da caracterização da matéria orgânica de rochas de afloramentos da Formação Tianguá, incluindo a identificação de biomarcadores por CG-EM e CG-EM/EM, afim de avaliar o paleoambiente deposicional, o grau de maturação e origem da matéria orgânica, distribuído em 6 capítulos:

**Capítulo I:** Introdução Geral e Objetivos

**Capítulo II:** apresenta algumas considerações gerais sobre matéria orgânica sedimentar importância e origem dos biomarcadores e suas aplicações

**Capítulo III:** Contexto geológico da Bacia Sedimentar do Parnaíba

**Capítulo IV:** Parte Experimental descreve técnicas e os procedimentos para a obtenção das frações dos extratos

**Capítulo V:** Resultados e discussões sobre os biomarcadores saturados e insaturados

**Capítulo VI:** Conclusão

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.3 Geral**

Identificar biomarcadores por CG-EM; CG-EMAR e CG-EM/EM e avaliar o processo de evolução da matéria orgânica extraída de amostras de rochas sedimentares da Formação Tianguá (FT), Bacia do Parnaíba (BP).

### **1.4 Específicos**

- ✓ Preparar extratos orgânicos a partir de rochas sedimentares da FT – BP;
- ✓ Identificar os biomarcadores presentes nos extratos orgânicos;
- ✓ Avaliar a qualidade de matéria orgânica presente na amostra de rocha sedimentar;
- ✓ Analisar qualitativamente os principais constituintes químicos por CG-EM, CG-EM/EM e CG-EMAR;
- ✓ Analisar o teor de matéria orgânica e sua maturação;
- ✓ Interpretar o tipo de ambiente deposicional.

# Capítulo II

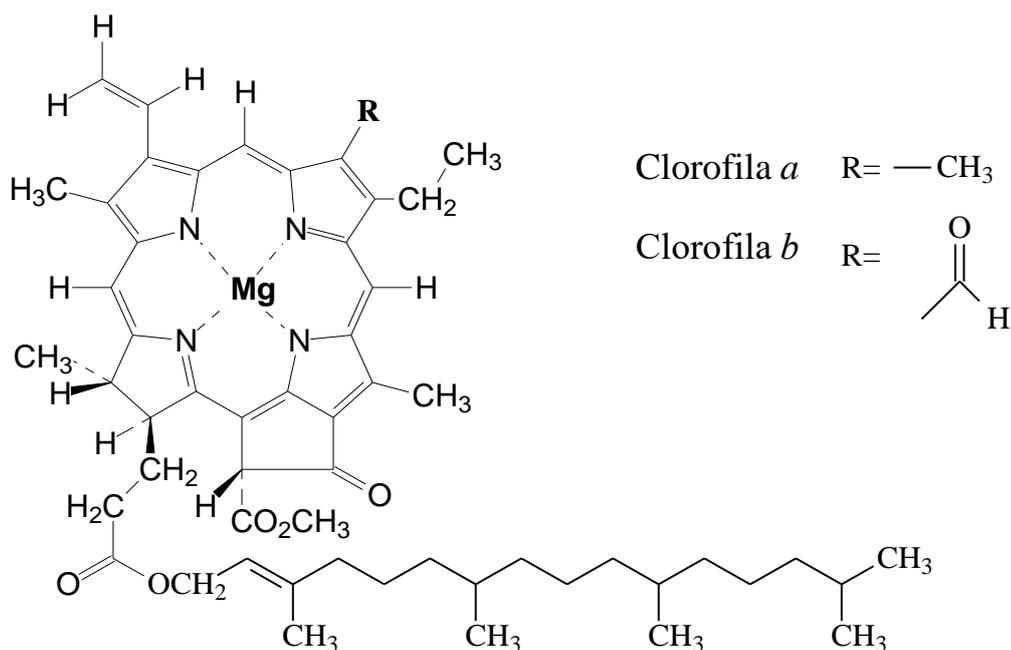
## Matéria Orgânica Sedimentar e a importância dos biomarcadores

## 2.1 Matéria orgânica

Matéria orgânica (MO) é o termo que se refere ao material existente em rochas sedimentares, provenientes de partes orgânicas dos seres vivos, seja de vegetais ou animais. De maneira geral, a MO, é constituída de 40% de carboidratos 35% de proteínas e 16% de lipídios (HARVEY, 2006). A fotossíntese é a principal fonte de produção de MO, onde converte dióxido de carbono e água em compostos orgânicos por meio da energia luminosa (SULZMAN, 2000).

As algas unicelulares (fitoplâncton), algas macroscópicas, cianobactérias, vegetais superiores e aquáticos são exemplos de seres fotossintetizantes (KILLOPS e KILLOPS, 2005) e são os principais contribuintes da MO. Esses organismos possuem na sua composição, pigmentos como carotenoides e clorofilas do tipo *a* e *b* (Figura 1), responsáveis pela captura de energia luminosa (WRIGHT e JEFFREY, 2006).

Figura 1. Estrutura química da clorofila *a* e *b*



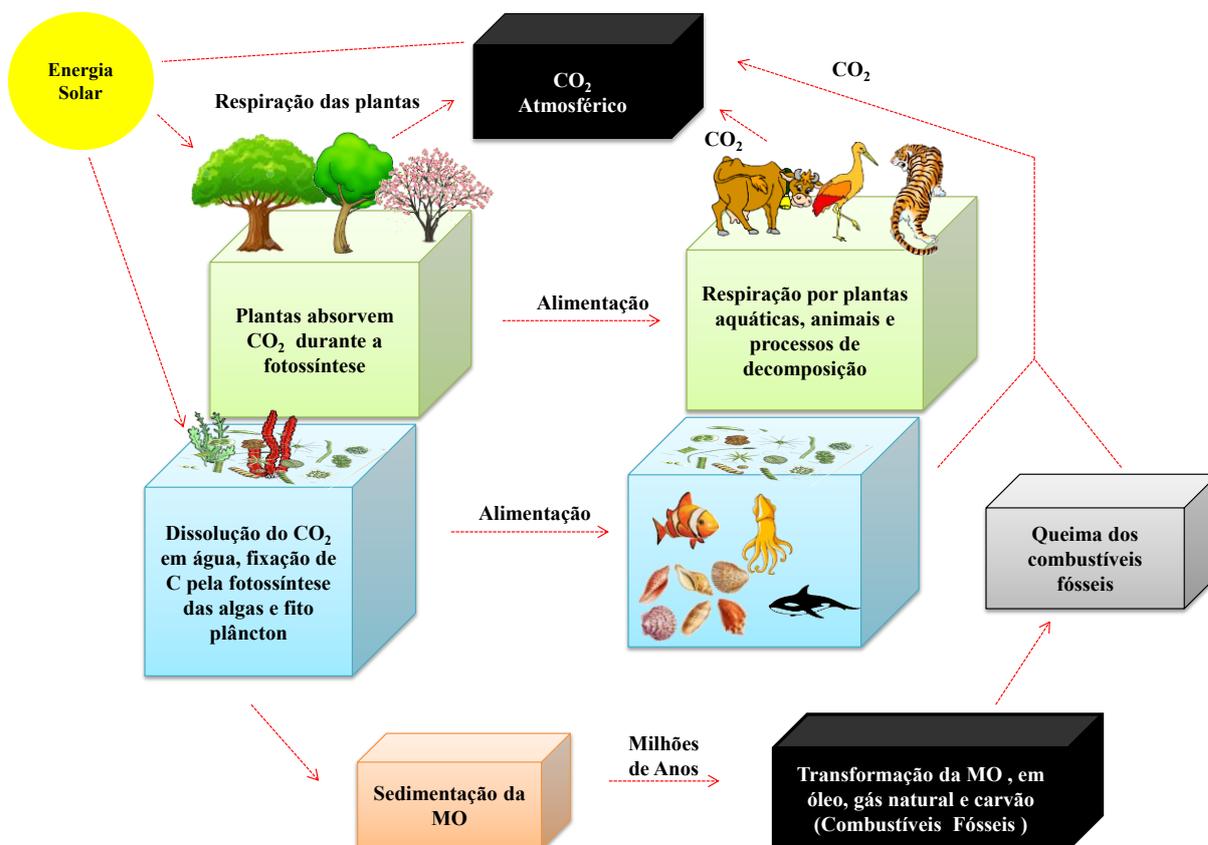
Fonte. STREIT et al., 2005.

Por meio da fotossíntese, os organismos fotossintetizantes são capazes de produzir substâncias e moléculas orgânicas a partir de compostos inorgânicos, todas estas substâncias são incorporadas ao sistema sedimentar na forma de biomassa ou na forma de moléculas orgânicas resultante da decomposição dos organismos (ZERFASS e ZERFASS, 2016).

Todo o processo de fotossíntese e respiração é denominado como ciclo biogeoquímico do carbono (Figura 2). O ciclo do carbono mostra a troca de carbono entre três locais de armazenamento: a terra, os oceanos e a atmosfera, sendo que dentre os três, os oceanos são considerados o maior reservatório de carbono. Este ciclo é de total importância para a manutenção da vida na Terra e é dividido em dois tipos, o ciclo geológico e biológico. O carbono é reciclado a longo tempo (ciclo geológico) e este processo leva milhões de anos, formando depósitos soterrados de matéria orgânica que quando compactados entre as camadas de sedimentos é transformado em combustíveis fósseis contendo carbono na forma de carvão, gás natural e o petróleo (CAMPOS, 2011).

Existem algumas condições gerais que favorecem a formação de sedimentos ricos em matéria orgânica, primeiramente é necessária uma quantidade suficientemente grande de material orgânico, que é predominantemente derivado (direta ou indiretamente), dos principais produtores primários: plantas superiores terrestres e fitoplâncton no ambiente aquático. A alta produtividade primária é, portanto, um fator importante, proporcionando pelo menos a oportunidade de quantidades relativamente grandes de MO a serem incorporadas no sedimento, em vez de ser completamente reciclado dentro da coluna d'água. É importante que esta MO seja depositada em um ambiente deposicional com pouca correnteza para permitir a deposição e acumulação, sendo que os insumos de matéria mineral inorgânica não devem sobrecarregar a matéria orgânica e diluí-la significativamente (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Os ambientes continentais (lagos) e marinhos apresentam a deposição de sedimentos finos, associada à baixa energia que limita o acesso de oxigênio, permitindo assim a acumulação e preservação da matéria orgânica (TISSOT e WELTE, 1984).

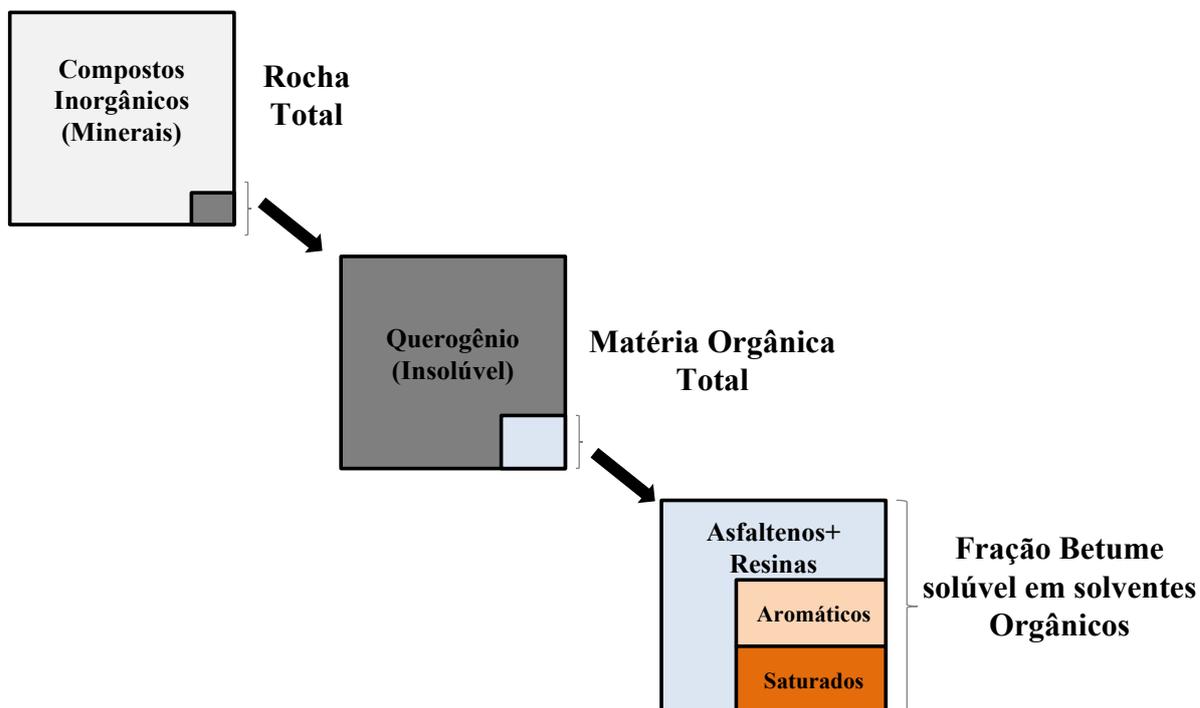
Figura 2. Ciclo biogeoquímico do carbono



Fonte. modificado de Martins et al., 2003.

No final da diagênese, a matéria orgânica incorporada nas rochas sedimentares é composta principalmente de **querogênio** (Figura 3), resíduo orgânico particulado insolúvel em solventes orgânicos, **betume** constituído por hidrocarbonetos solúveis em solventes orgânicos e as **resinas** e **asfaltenos** chamado de material polimérico contendo compostos N, S e O (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Figura 3. Representação esquematizada da composição da matéria orgânica incorporada em rochas sedimentares.



Fonte: Modificado de Tissot e Welte (1984).

## 2.1 Maturação da matéria orgânica

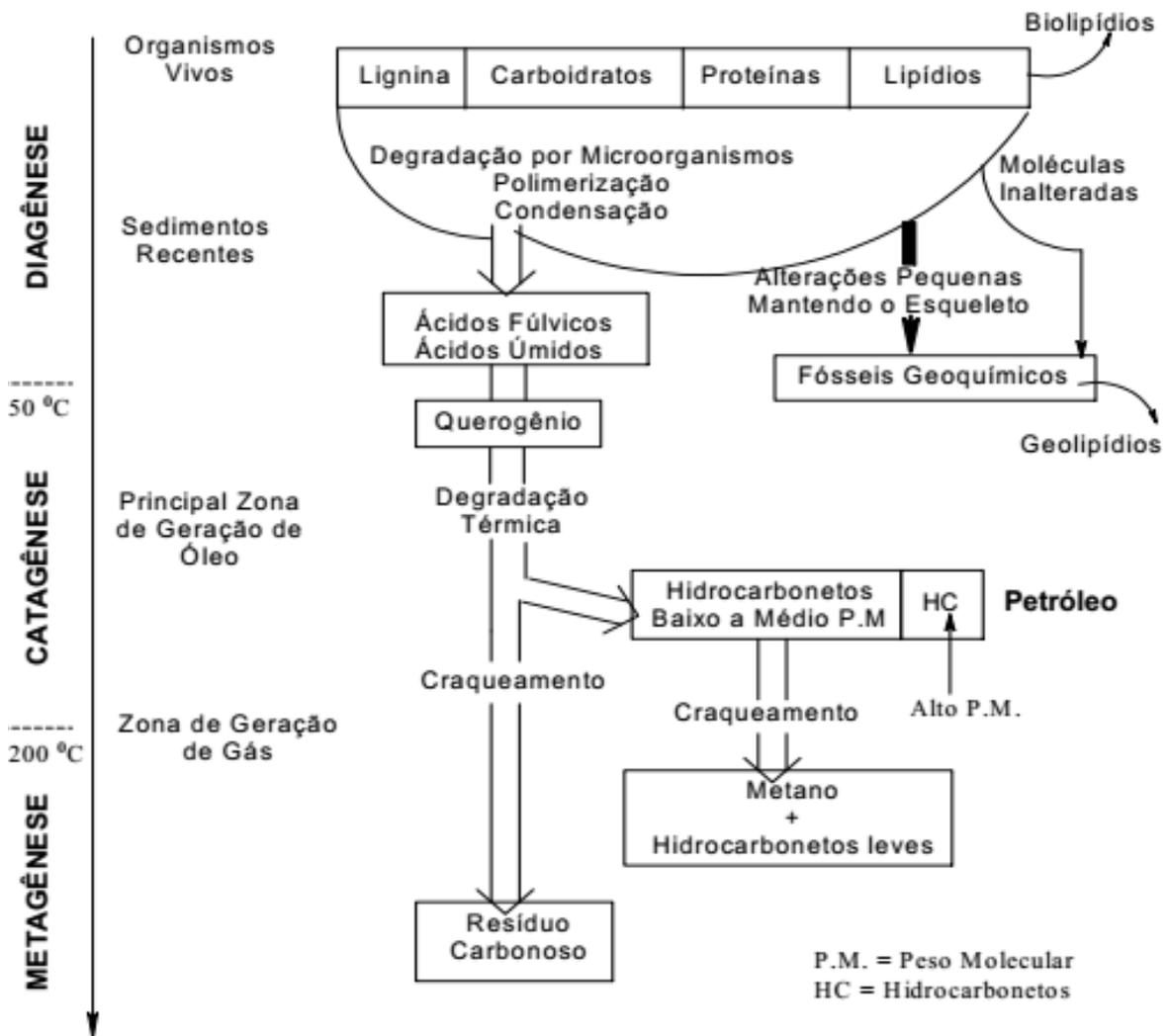
O processo de evolução da matéria orgânica e o soterramento dos sedimentos possibilitam a maturação térmica, que transformam a matéria orgânica em querogênio e permitindo posteriormente a geração de petróleo, gás úmido, gás seco e pirobetume. Estes processos estão relacionados a reações químicas promovidas pelo calor e tempo e é dividido em três etapas: diagênese, catagênese e metagênese (TISSOT e WELTE, 1984).

A **diagênese** (Figura 4) ou estágio imaturo corresponde à primeira etapa de transformação da matéria orgânica a baixas temperaturas (50 °C), onde predomina atividades bacterianas que resultam na reorganização celular para a transformação da matéria orgânica em **querogênio**, gerando o metano bioquímico ou biogênico. Com o aumento do soterramento e da temperatura, ocorrem as primeiras mudanças nas estruturas moleculares dos compostos orgânicos, como a quebra de ligações dos compostos polares e conseqüentemente a diminuição da quantidade de oxigênio. Análises por espectroscopia na região do infravermelho indicam que a diminuição do oxigênio deve-se principalmente à eliminação do grupo funcional C=O de substâncias orgânicas, tais como ácidos, cetonas e ésteres, que

faziam parte dos seres vivos (TISSOT e WELTE, 1984).

Na catagênese, há considerável aumento de pressão e temperatura que chegam a 165°C, nesta temperatura as moléculas contidas no querogênio degradam-se, o que resulta na geração de hidrocarbonetos líquidos (petróleo) e de gás. No estágio de metagênese, a temperatura avança até 210°C, permitindo a quebra das moléculas dos hidrocarbonetos líquidos que se transformam em gás leve e carvão (THOMAS, 2001).

Figura 4. Evolução da matéria orgânica (segundo Tissot e Welte)



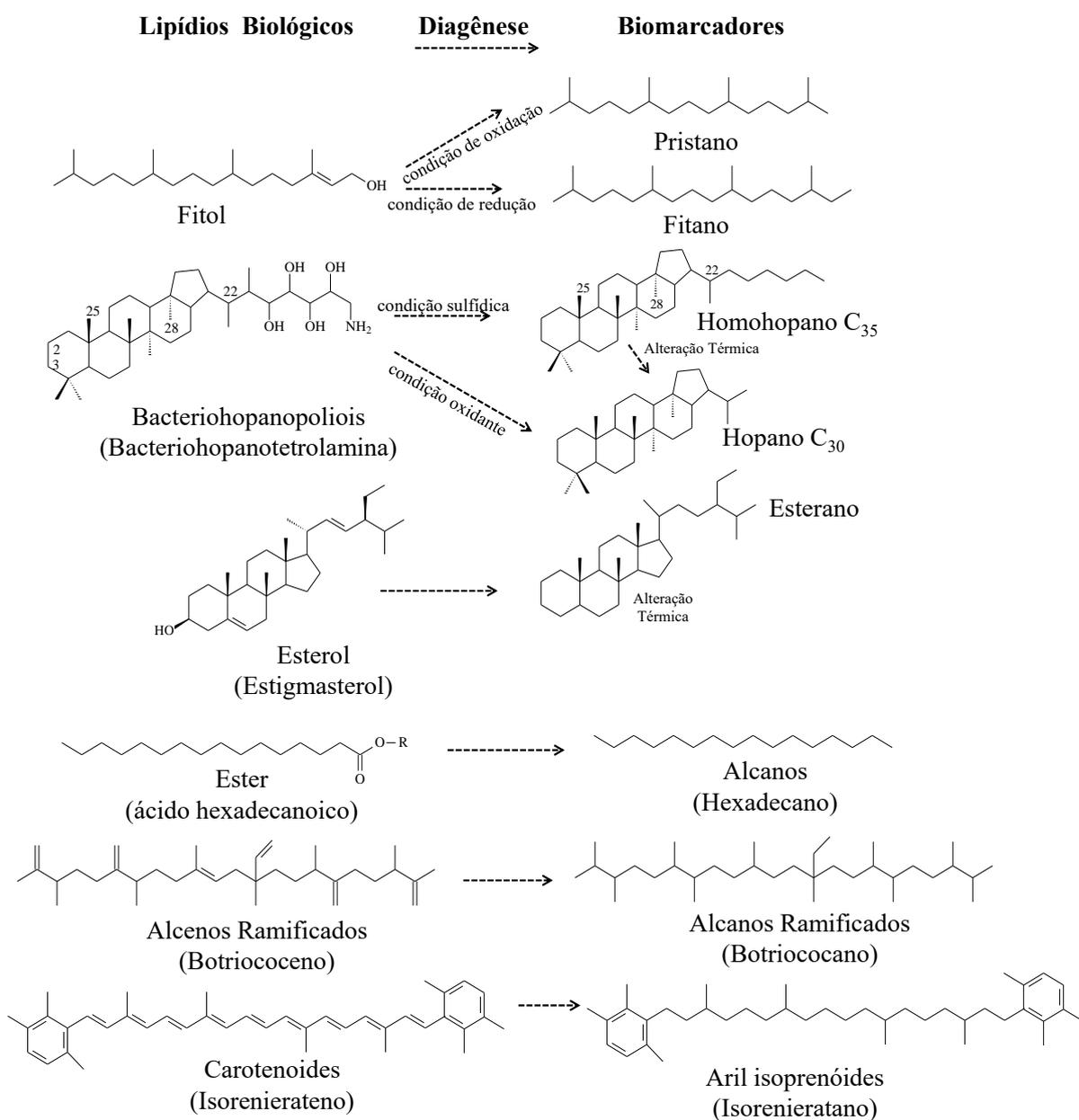
## 2.2. Importância e Origem dos Biomarcadores

Durante o processo de diagênese algumas moléculas sintetizadas por organismos vivos sofrem poucas alterações estruturais preservando seu esqueleto original, esses compostos são denominados **fósseis geoquímicos** ou **biomarcadores fósseis** (TISSOT e WELTE, 1984) e são produtos naturais que podem ser associados a uma origem biossintética específica, ocorrendo como misturas complexas em petróleo, extratos de rochas ou sedimentos (WANG et al., 2010).

Os fósseis geoquímicos são estáveis em condições geológicas e originam-se principalmente de lipídios biológicos (Figura 5) e codificam informações sobre a biodiversidade antiga, associações tróficas e condições ambientais (BROCKS e SUMMONS, 2003). Portanto, os biomarcadores fornecem importantes informações sobre a vida e a sua interação com o meio (BROCKS e SUMMONS, 2003).

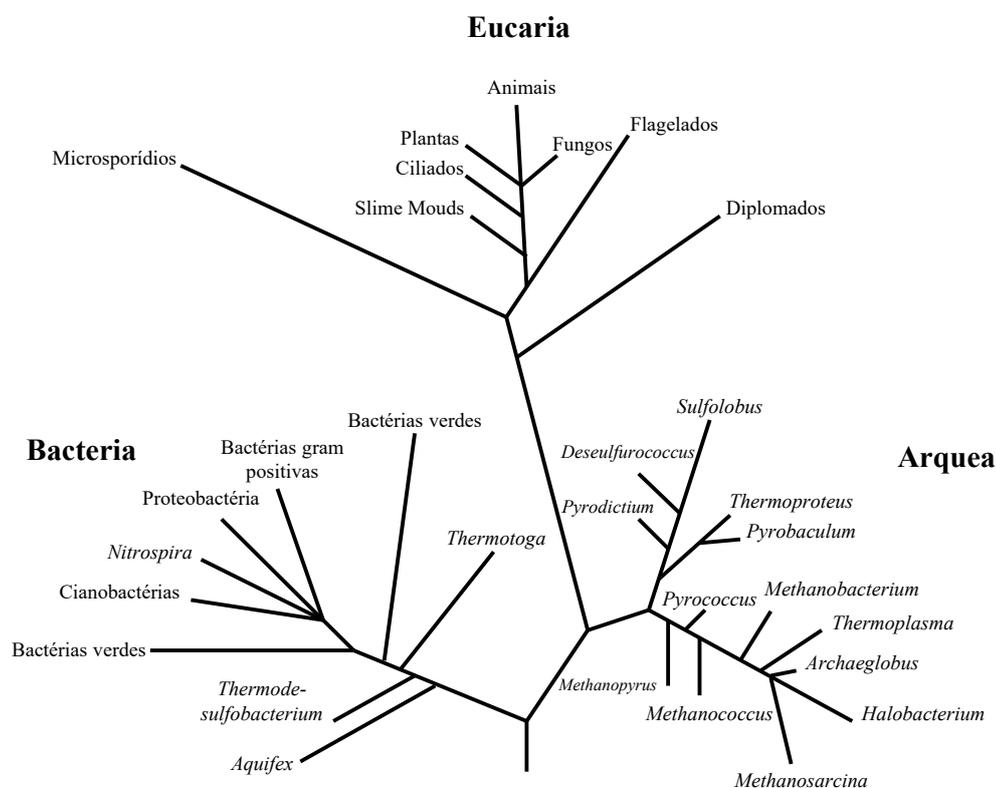
Para que seja considerado um biomarcador, os compostos devem apresentar características fundamentais, a sua estrutura química deve mostrar informações que indicam a sua origem biológica e o seu esqueleto carbônico deve ser quimicamente estável quando submetidos a processos de sedimentação e soterramento da matéria orgânica.

Figura 5. Lipídios biológicos tipicamente encontrados em organismos vivos e seus derivados geoquímicos (fósseis moleculares) após diagênese e alteração térmica (EIGENBRODE, 2007).



Os biomarcadores mais importantes são aqueles de grupos taxonomicamente específicos (Figura 6), por exemplo: terpanos pentacíclicos da série dos hopanos de cadeia estendida C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub> (Figura 7A) são biomarcadores diagnósticos para o domínio das bactérias, esses compostos tem como precursores biológicos os bacteriohopanopoliols (Figura 7B), os quais têm como função fisiológica tornar a membrana rígida, uma função cumprida pelos esteroides no domínio Eukarya (Figura 6), tal como o colestano (Figura 7C) proveniente da diagênese do colesterol (Figura 7D).

Figura 6. Árvore filogenética universal para os grupos taxonômicos (BROCKS e PEARSON, 2005).

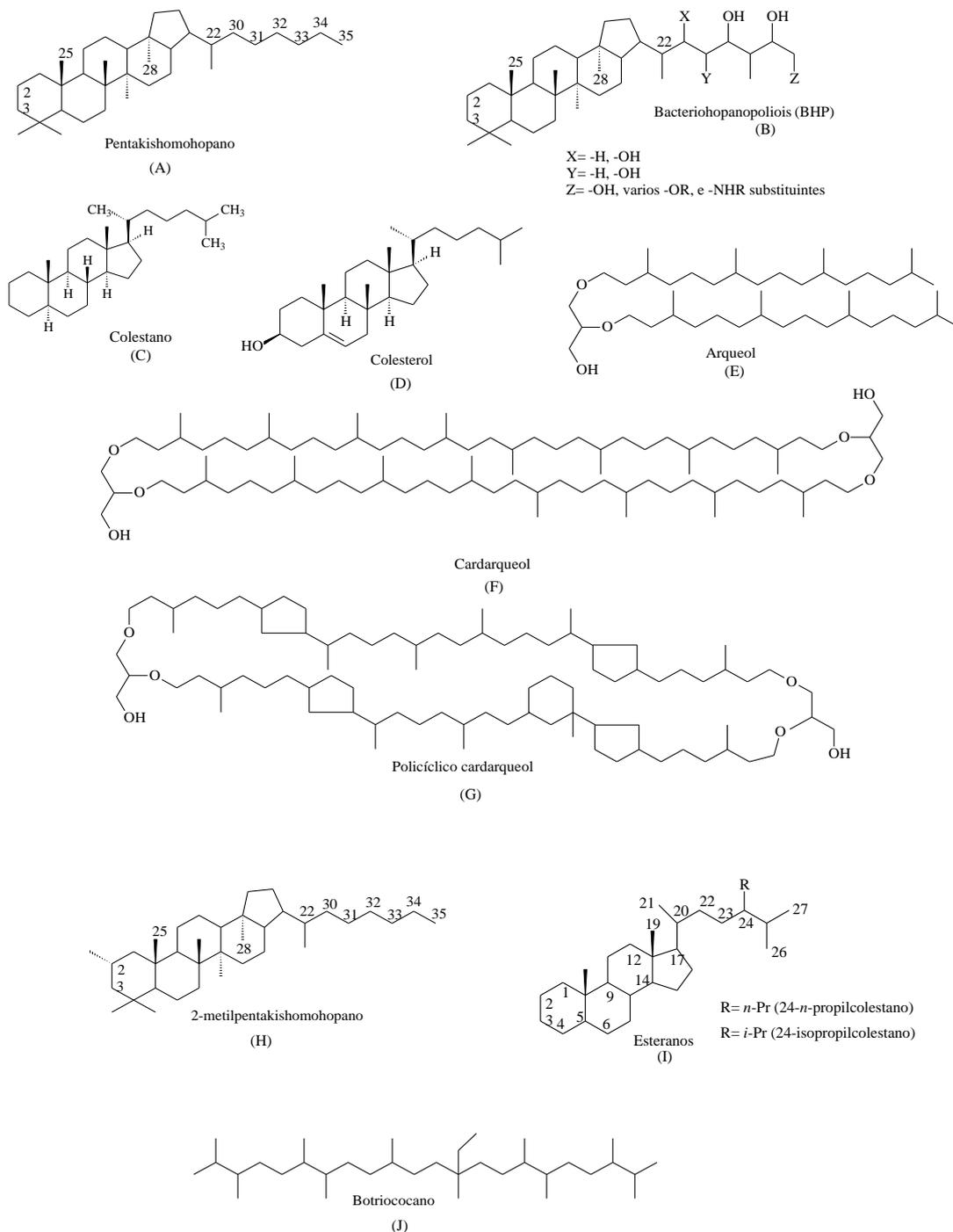


Do mesmo modo, a série de isoprenoides acíclicos e cíclicos, encontrados em rochas pode ser atribuída exclusivamente ao domínio Arquea (Figura 6). Os precursores dos isoprenoides são as cadeias hidrocarbônica ligadas ao glicerol por meio de ligações éter, com cadeias de comprimentos diversos, com padrões de ramificação e modos de ciclização (Figura 7 E a G).

Outros exemplos de biomarcadores característicos para grupos taxonômicos específicos, incluem 2 $\alpha$ -metil-hopano (Figura 7H) estendido para cianobactérias, 24-*n*-propil-colestano (Figura 7I) para algas *pelagophytes*, 24-isopropil-colestano (Figura 7I) para esponjas, Botriococcanes (Figura 7J), os quais são biomarcadores para um único táxon de algas *Botryococcus braunii*. Para obter todas essas informações sobre os biomarcadores utilizam-se equipamentos de cromatografia gasosa acoplada a diferentes detectores, tais como detector de ionização em chama e analisador de massas. Com base nas informações adquiridas por meio desses equipamentos é possível fazer cálculos de parâmetros geoquímicos para a obtenção de informações sobre origem da matéria orgânica, paleoambiente deposicional, maturação, biodegradação, salinidade e condições redox. Todas

essas informações permitem a avaliação do sistema petrolífero na correlação entre óleo-óleo e óleo-rocha geradora (PETERS et al., 2005).

Figura 7. Compostos orgânicos específicos a certos táxons específicos.



### 2.3 Parâmetros Geoquímicos

Os parâmetros de biomarcadores são usados para fornecer informações específicas sobre o paleoambiente deposicional e o grau de maturação térmica da matéria orgânica sedimentar. Estes parâmetros se baseiam nos perfis de várias classes de compostos orgânicos que são analisados em equipamentos de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.

O uso da cromatografia gasosa (CG) é útil nas pesquisas sobre biomarcadores principalmente quando acoplada a espectrometria de massas (EM). A CG-EM é uma técnica acoplada onde o CG é o instrumento de separação dos compostos e o EM analisa os íons dos compostos de acordo com suas relação massa-carga ( $m/z$ ).

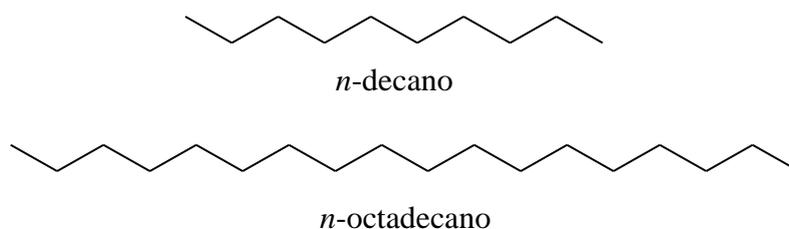
Os biomarcadores de interesse são encontrados na fração saturada e são comumente submetidos a análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) sendo que a detecção é realizada de duas maneiras, através de íons totais (TIC) ou pelo modo de varredura SIM. Com esses dois modo de análise é possível obter informações qualitativas ou quantitativas sobre a caracterização geoquímica de amostras de petróleo, matéria orgânica sedimentar, entre outros. Porém devido a complexidade das amostras e a coeluição de diversos compostos, a CG-EM é pouco recomendada para análise de novos compostos devido ao seu baixo poder de resolução (SILVA., et al., 2011; OLIVEIRA., et al., 2012).

A utilização da EM sequencial ou cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em tandem (CG-EM/EM), as informações estruturais são obtidas por meio do monitoramento e fragmentação de determinados íons, como por exemplo, o monitoramento de reações seletivas (*Selected Reaction Monitoring*, SRM). Esta técnica é bastante utilizada para a caracterização de biomarcadores devido a sua sensibilidade e seletividade (PETERS et al., 2015).

## 2.4 *n*-alcanos lineares e isoprenoides

A identificação dos alcanos lineares (Figura 8) é feita a partir do monitoramento do íon  $m/z$  85, um parâmetro útil para avaliação da interpretação do paleoambiente, ajudando na identificação da origem da matéria orgânica presente na rocha geradora. Amostras com perfil de distribuição de *n*-alcanos na faixa de  $n$ -C<sub>15</sub>- $n$ -C<sub>19</sub>, com a predominância de hidrocarbonetos lineares com número par de carbonos, indica uma matéria orgânica de ambiente marinha, já uma distribuição na região de  $n$ -C<sub>26</sub>- $n$ -C<sub>31</sub>, com o domínio de *n*-alcanos com números ímpares de carbonos sugere uma matéria orgânica de origem continental (BRAY e EVANS, 1961; HEDBERG, 2009; MOLDOWAN et al., 1985; PETERS et al., 2005). Contribuições de matéria orgânica de origem marinha e terrestre geram no perfil cromatográfico distribuição bimodalidade dos *n*-alcanos (PETERS et al., 2005).

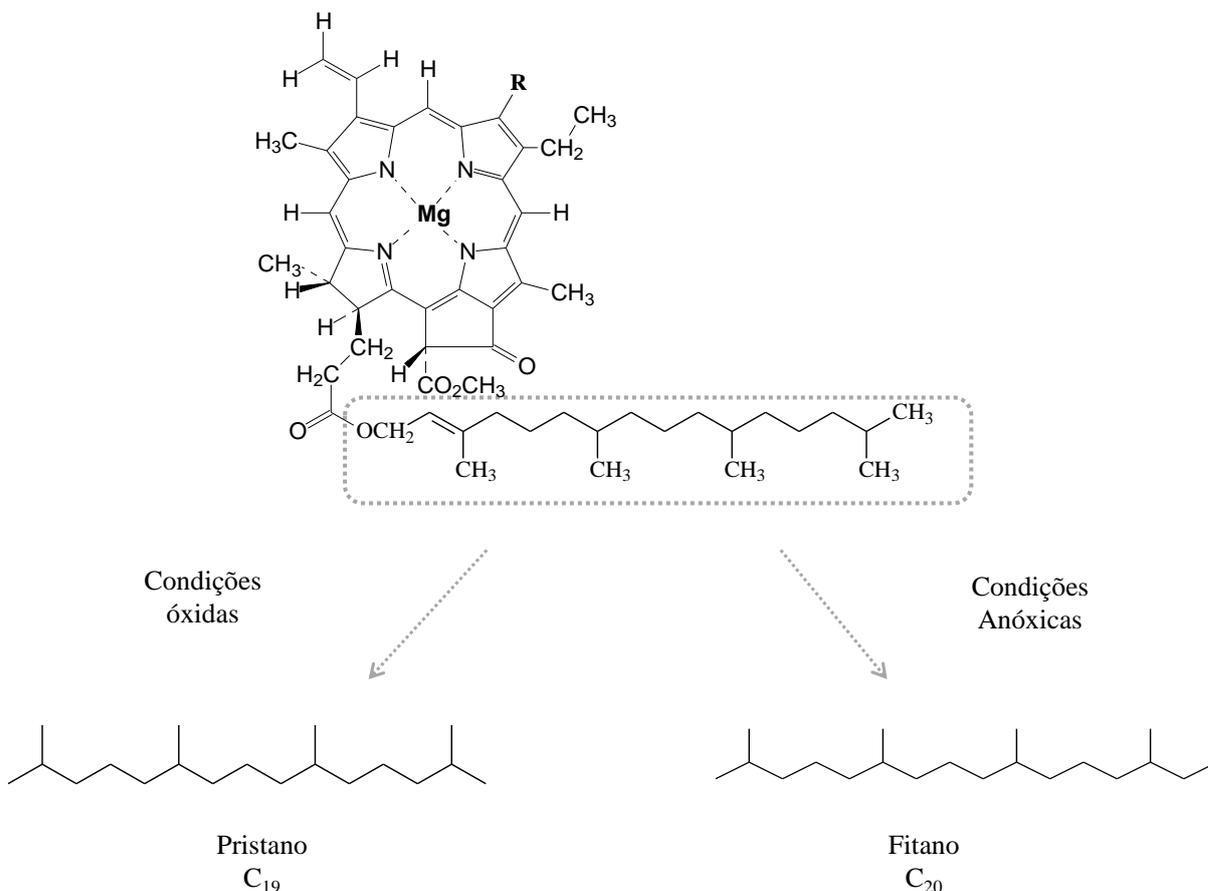
Figura 8. Estrutura molecular dos *n*-alcanos C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> e C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>.



A predominância de *n*-alcanos com números de carbonos ímpares de alta massa molecular, é proveniente da descarboxilação de ácidos graxos de números pares de carbonos presentes em plantas superiores e é comumente encontrada em matéria orgânica de origem terrestre, já a preferência de *n*-alcanos normais com números de carbonos pares é associado a redução direta de ácidos graxos em um ambiente anóxico, altamente redutor e hipersalino (PETERS et al., 2005).

Pristano (C<sub>19</sub>) e o Fitano (C<sub>20</sub>) (isoprenoides) são derivados do fitol da cadeia lateral da clorofila, presentes em organismos fototróficos (Figura 9). A razão entre esses dois compostos permitem avaliar as condições do paleoambiente de deposição, diferenciando os ambientes em anóxicos ou óxicos. Valores dessa razão ( $Pr/Fi > 1$ ) indicam ambientes óxicos e origem da matéria orgânica terrestre, enquanto para valores da razão ( $Pr/Fi < 1$ ) o ambiente é redutor (anóxico) com matéria orgânica derivada de fonte marinha (PETERS et al., 2005).

Figura 9. Origem dos isoprenoides Pristano (Pr) e Fitano (Fi) a partir da cadeia lateral da clorofila (BROCKS E SUMMONS, 2003).



## 2.5 Terpanos

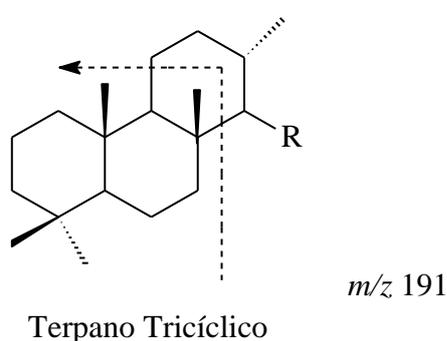
Os terpanos são uma classe de biomarcadores bastante utilizados na geoquímica orgânica para cálculos de parâmetros de maturação, biodegradação, idade geológica e origem da matéria orgânica. Os terpanos bicíclicos (sesquiterpanos), tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos são os comumente encontrados em óleos e sedimentos.

## 2.6 Terpanos tricíclicos

Terpanos tricíclicos (Tri), Figura 10, são encontrados em óleos e em extratos de rochas sedimentares marinhas e lacustres sendo bastante úteis na correlação de óleos e extratos de rochas, na avaliação do grau de maturidade térmica e biodegradação (CHICARELLI et al., 1988; GRANDE et al., 1993; KRUGE et al., 1990; AQUINO NETO et al., 1982; PETERS, 2000). Ocorrem como uma série pseudo-homóloga que se estendem de C<sub>19</sub> até C<sub>54</sub>, sendo que normalmente são identificados compostos até C<sub>29</sub>, devido os compostos de maior massa

molecular frequentemente co-eluem juntamente com os hopanos ( $m/z$  191). A literatura sugerem que os terpanos tricíclicos sejam provenientes de membranas celulares de organismos procariontes (OURISSON et al., 1982). Entretanto, outros trabalhos relatam terem encontrado altas concentrações de terpanos tricíclicos em extratos de folhelhos de tasmanitas, sugerindo que algas do gênero *Tasmanite*, sejam uma possível fonte de terpanos tricíclicos (MARYNOWSKI et al., 2000; AQUINO NETO et al., 1982; RAVILL et al., 1994; SIMONEIT et al., 1993).

Figura 10. Fórmula estrutural dos terpanos tricíclicos, destacando a fragmentação do íon base  $m/z$  191.

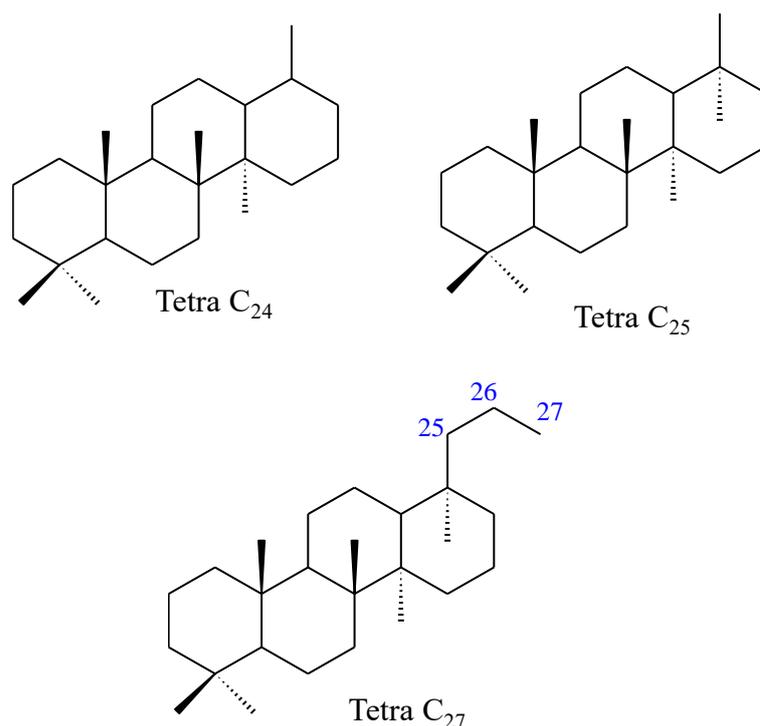


## 2.7 Terpanos tetracíclicos

Os terpanos tetracíclicos (Tet) são amplamente distribuídos em óleos e extratos de rochas (PETERS et al., 2005). Diferente dos terpanos tricíclicos, os terpanos tetracíclicos, Figura 11, possuem uma série homóloga curta entre o  $C_{24}$  e  $C_{27}$ . Assim como os terpanos tricíclicos, são monitorados pelos íons  $m/z$  123, 163 e 259.

Estudos indicam que a presença do terpano tetracíclico- $C_{24}$  em alta abundância pode ser resultado de contribuição de matéria orgânica terrestre (PHILP e GILBERT, 1982; ZHANG e HUANG, 2005). Entretanto, sua origem ainda é incerta, já que alguns trabalhos também os consideram como sendo originados da degradação térmica ou microbiana dos hopanos com a abertura no anel E (MA et al., 2014; PETERS et al., 2005; TRENDEL et al., 1982; TRITZ et al., 1999). Alguns estudos relataram elevadas concentrações de terpano tetracíclico  $C_{24}$  em óleo de ambientes deposicionais carbonáticos ou evaporíticos (CONNAN et al., 1985).

Figura 11. Fórmula estrutural dos terpanos tetracíclicos C<sub>24</sub>, C<sub>25</sub> e C<sub>27</sub>.



## 2.8 Terpanos pentacíclicos

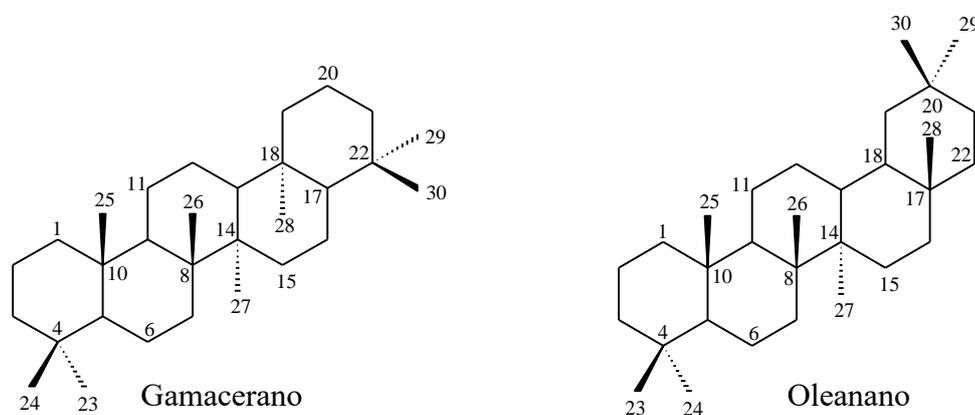
Os terpanos pentacíclicos mais comuns são os hopanoides (hopanos) e os não-hopanoides, que são tipicamente representados pelo gamacerano e o oleanano (Figura 12) contendo em sua estrutura 5 anéis de 6 carbonos (THIEL et al., 2003).

O gamacerano (Figura 12) derivado do tetrahi-manol um lipídio que substitui os esteróis na membrana de certos protozoários presentes em ambientes salinos, pode ser um forte indicador de desenvolvimento da matéria orgânica nestes ambientes deposicionais (DAMSTÉ et al., 1995; PETERS et al., 2005). Este biomarcador é usado como diagnóstico para eventos de hipersalinidade e forte anoxia no ambiente de sedimentação (CHEN e SUMMONS, 2001). O oleanano (Figura 12) é um biomarcador indicativo de origem e de período geológico. Ele é proveniente de plantas angiospermas (vegetais superiores), grupo de plantas que evoluíram no período Cretáceo, a presença dele é um indicativo de matéria orgânica produzida neste período (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Os hopanos se apresentam com 27 a 35 átomos de carbono e sua estrutura é composta de 4 anéis de 6 carbonos e 1 anel de 5 carbonos, Figura 14. Costuma-se dizer que os hopanoides são “os produtos naturais mais abundantes na Terra” e muitos trabalhos relatam suas distribuições em sedimentos, organismos procariontes e plantas. Geralmente os

hopanoides são encontrados em grupos específicos de bactérias. De fato, os hopanos foram reconhecidos como fósseis químicos antes de suas origens bacterianas serem estabelecidas (BROCKS e SUMMONS, 2014).

Figura 12. Fórmulas estruturais do gamacerano e oleanano.

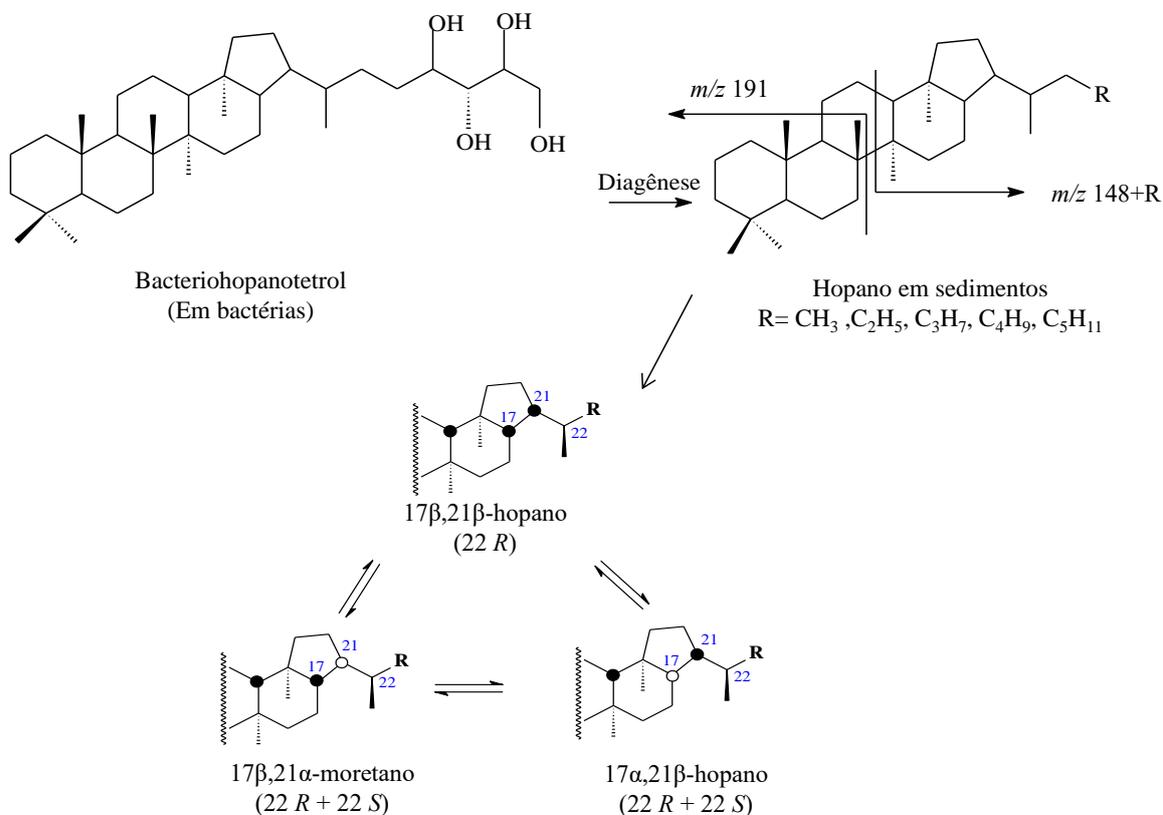


Anteriormente, acreditava-se que a origem dos hopanos era somente restrita às bactérias aeróbicas (metanotróficas, heterotróficas e cianobactérias), entretanto, estudos recentes têm mostrado que bactérias *Planctomycetes* (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2004), geobactérias (*Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens*) (FISCHER et al., 2005) e bactérias sulfato-redutoras do gênero *Desulfovibrio* podem produzir hopanoides em condições anóxicas (BLUMENBERG et al., 2006). Estes compostos são identificados pelos íons  $m/z$  191 (formado pela clivagem do anel C) e o íon  $m/z$  148 + R (inclui os anéis D e E, R representando a massa da cadeia lateral) (Figura 13).

Os hidrogênios dos carbonos 17 e 21 nos precursores dos hopanos encontram-se na configuração  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ , uma configuração termodinamicamente instável devido ao impedimento estérico do anel e às posições dos hidrogênios. Durante o processo de maturação ocorre a modificação desta estrutura para outras mais estáveis,  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ , bem como surgem os epímeros *R* e *S*.

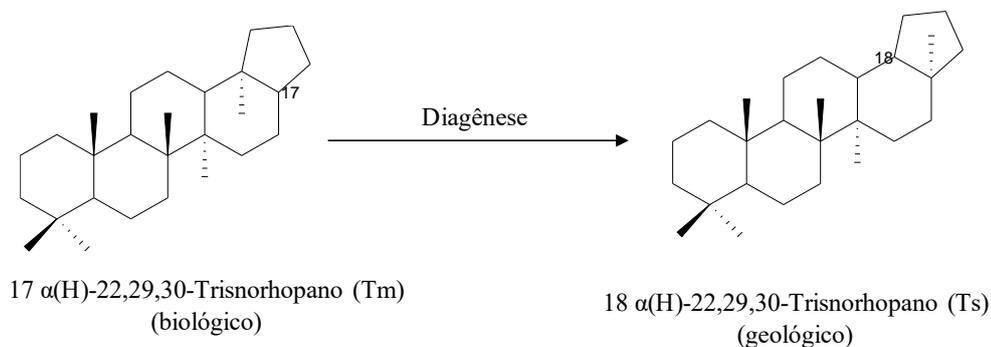
O carbono  $C_{22}$  dos hopanos é um centro quiral que admite os epímeros 22R e 22S, com o aumento das alterações térmicas os isômeros 22R se transformam para o arranjo 22S termodinamicamente mais estável. A partir das proporções relativas desses dois isômeros R e S podem ser calculadas para as razões de homohopano  $HH_{31}$  ou  $HH_{32}$  ( $22S/(22S+22R)$ ) que aumenta de 0 a até cerca de 0,6 durante o processo de maturação (PETERS et al., 2005).

Figura 13. Origem dos hopanos derivados do bacteriohopanotetrol e as principais fragmentações  $m/z$  191 e  $m/z$  148+R.



Os hopanos rearranjados C<sub>27</sub> 18α(H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts, isômero geológico) e C<sub>27</sub>17α(H)-22,29,30-trisnorneopano (Tm, isômero biológico), Figura 14, são bastante utilizados para avaliar grau de maturidade, pois o Ts é mais estável termicamente, e o Tm é mais sensível ao processo de maturação (PETERS et al., 2005). Os hopanos H<sub>29</sub> e H<sub>30</sub> podem ser utilizados na determinação de paleoambiente, a relação H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> é associada a processos de sedimentação de rochas carbonáticas ou evaporíticas e a presença de matéria orgânica terrestre (BROOKS, 1986).

Figura 14. Fórmula estrutural dos hopanos rearranjados Tm (biológico) e Ts (geológico).

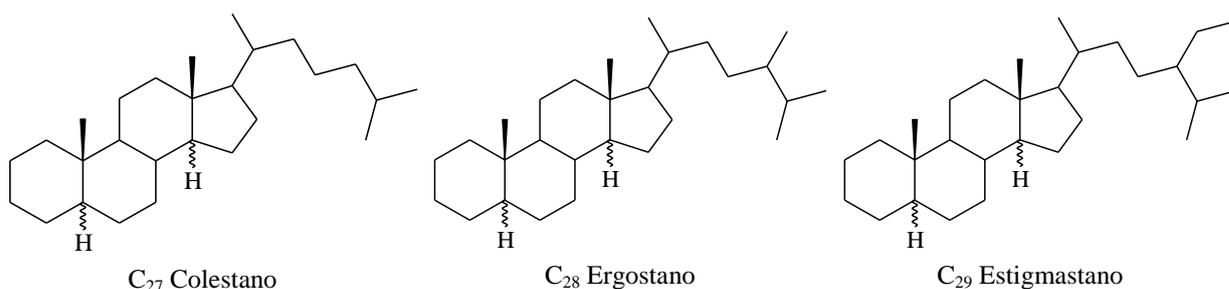


## 2.9 Esteranos

Os esteranos são biomarcadores policíclicos provenientes dos esteróis presentes nas membranas plasmáticas de organismos eucarióticos. Dentre os esteroides, os mais conhecidos incluem o colesterol, ergosterol e estigmasterol, que são encontrados em plantas superiores, algas, fungos e leveduras. Após o processo diagenético, eles dão origem a três diferentes esteranos regulares: colestano ( $C_{27}$ ), ergostanos ( $C_{28}$ ) e estigmastanos ( $C_{29}$ ) (Figura 15) (PETERS et al., 2005).

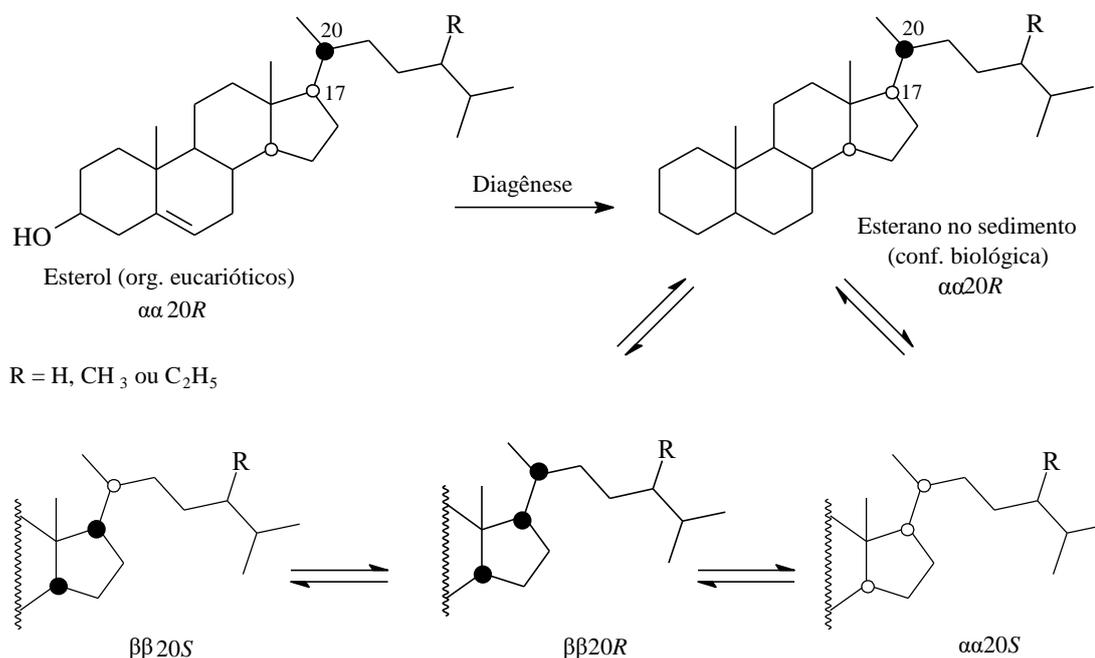
Estes biomarcadores geológicos são amplamente usados em estudos de correlação de óleos, indicadores de fonte e evolução térmica em estudos de rochas e sedimentos (VOLKMAN, 1986). A abundância de  $C_{27}$  pode indicar matéria orgânica proveniente de plâncton marinho,  $C_{28}$  indica contribuição de algas e o  $C_{29}$  contribuição de matéria orgânica de origem terrestre (WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Figura 15. Estruturas dos iomarcadores colestano, ergostanos e estigmastanos.



A isomerização do carbono C-20 dos esteranos é similar a que ocorre nos hopanos no carbono C-22, passando da configuração biológica  $20R$  para  $20S$  geológica, permitindo o cálculo da razão  $20S/(20S+20R)$  que atinge valores de equilíbrio na faixa de 0,5 a 0,6; permitindo a avaliação do estágio de maturação (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Figura 16. Diagênese dos esteranos.



Durante o processo diagenético os carbonos C-14 e C-17 (Figura 16), passam por alterações na sua estereoquímica com o aumento da maturidade térmica, alterando a configuração “ $\alpha$ ” de ambos os carbonos. Assim, a configuração inicial  $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$  ou  $14\alpha(H),17\alpha(H)$  sofrem alterações para  $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$  ou  $14\beta(H),17\beta(H)$  (WAPLES e MACHIHARA, 1991). Com isso, é possível calcular parâmetros para avaliação da maturidade desses compostos, a razão  $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  pode ser calculada para o esterano  $C_{29}$  (24-etilcolestanos ou estigmastanos) usando o cromatograma do íon  $m/z$  217, cuja concentração aumenta com a maturidade térmica e atinge o valor de equilíbrio de cerca de  $\sim 0,70$  (PETERS et al., 2005).

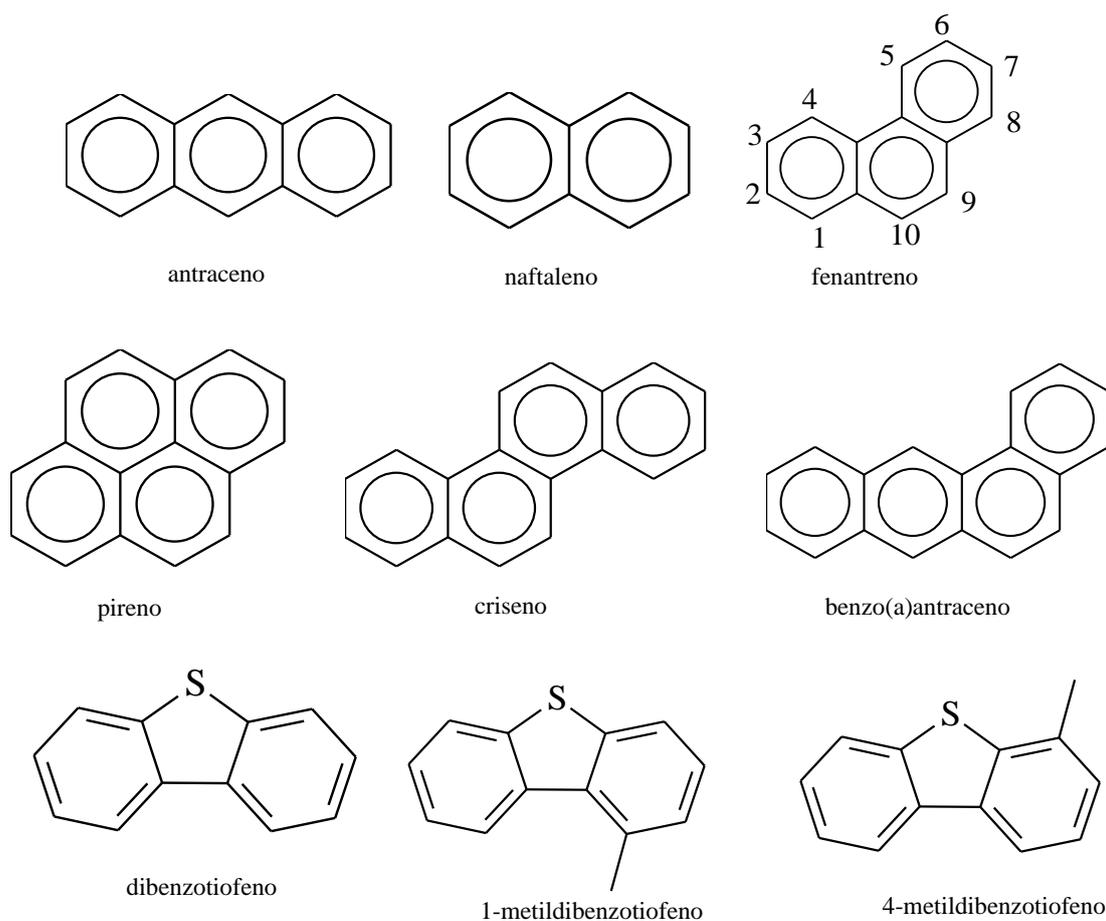
## 2.10 Compostos Aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos (HPAs) presentes na matéria orgânica sedimentar também podem fornecer informações importantes com relação a fonte da matéria orgânica, maturação térmica e podem ainda ser aplicados em estudos de correlações óleo-rocha geradora. Entretanto, os hidrocarbonetos aromáticos da classe dos alquilbenzenos, alquilnaftalenos, alquilfenantrenos e compostos aromáticos sulfurados não são classificados como biomarcadores pelo fato de terem passado por alterações relevantes na estrutura básica original em relação as suas moléculas precursoras (HECKMANN et al., 2011).

Os HPAs podem ser usados em diversos parâmetros geoquímicos tal como, origem da

matéria orgânica, ambiente de sedimentação e a evolução térmica (NABBefeld et al., 2010). Eles estão presentes em amostras de petróleo e betumes, são divididos de acordo com sua origem: quando é relacionada aos HPAs presentes no petróleo e seus derivados possuem origem **petrogênica**, quando são resultantes da combustão da matéria orgânica e são denominados **pirogênicos**. Os HPAs do tipo naftaleno, fenantreno, antraceno e seus derivados alquilados, estão representados na Figura 17, (NEFF, 1979).

Figura 17. Estruturas de alguns PHAs



Alguns parâmetros geoquímicos podem ser calculados a partir dos HPAs, tal como o Índice de Metilfenantrenos (MPI-1, Equação 1) que correlaciona a transformação dos compostos 1-metilfenantreno (1-MF), 9-metilfenantreno (9-MF) e Fenantreno (F), normalmente encontrados em sedimentos imaturos, em 2-metil-fenantreno (2-MF) e 3-metil-fenantreno (3-MF), estes termodinamicamente mais estáveis.

As Equações 2 e 3 mostram outros índices calculados a partir das concentrações dos metil-fenantrenos.

Equação 1. Índice de Metilfenantrenos-1

$$\text{MPI} - 1 = 1,5 \left( \frac{2\text{-MF} + 3\text{-MF}}{\text{F} + 1\text{-MF} + 9\text{-MF}} \right)$$

Equação 2. Índice de Metil-Fenantrenos-2

$$\text{MPI} - 2 = \left( \frac{3 \times [2\text{MF}]}{[\text{F}] + [1\text{MF}] + [9\text{MF}]} \right)$$

Equação 3. Razão de Metil-Fenantrenos.

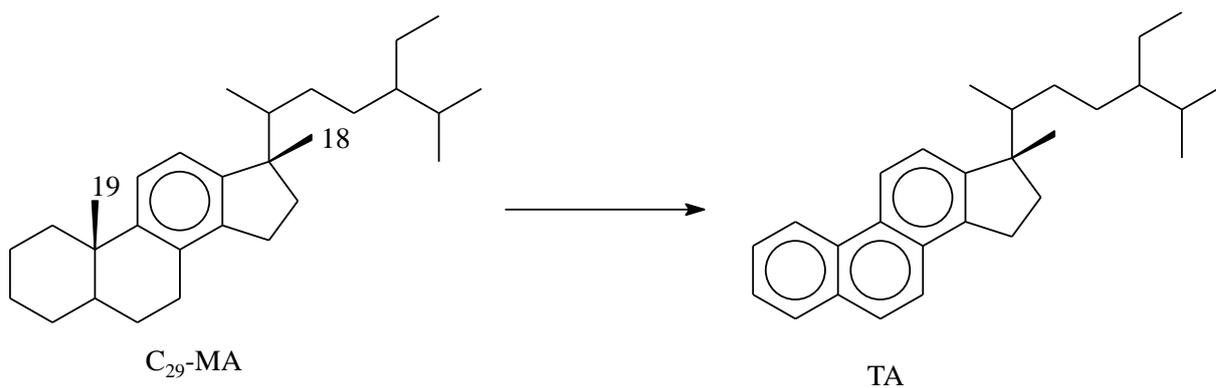
$$\text{MPR} = \left( \frac{[2\text{MF}]}{[1\text{MF}]} \right)$$

## 2.11 Esteranos Aromáticos

Os esteranos aromáticos são uma importante classe de biomarcadores formada a partir da diagênese dos esteróis, tais biomarcadores são uma valiosa ferramenta para avaliar a origem da matéria orgânica, maturidade, correlação de óleo brutos e a biodegradação em reservatórios, particularmente, quando os biomarcadores saturados já foram removidos.

Esses esteranos ou esteroides aromáticos são classificados como monoaromáticos e triaromáticos e sua formação está diretamente ligada com o aumento gradativo do soterramento e incremento da evolução térmica. Esse processo provoca a aromatização do anel C, no qual resulta primeiramente na formação dos esteranos monoaromáticos (MA) que, com o avanço dos estágios da evolução térmica, são transformados em esteranos triaromáticos (TA) com consequente perda de um grupamento metila C<sub>19</sub>, atribuída a aromatização dos anéis A e B (PETERS et al., 2005, BENNET et al., 2006), Figura 18.

Figura 18. Transformação digenética de um esterano monoaromático em triaromático.



Fonte: CAÑIPA et al., 2009.

Na Tabela 1, apresenta-se uma sumarização sobre alguns exemplos de biomarcadores utilizados como indicadores de contribuição biológica e/ou ambiente deposicional e quais informações podem ser obtidas a partir destes biomarcadores.

Tabela 1. Principais parâmetros geoquímicos utilizados para caracterizar óleos e extratos de rochas.

Parâmetro	Íon Monitorado	Informação	Interpretação
IPC-Índice Preferencial de carbono	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Grau de maturação	<b>IPC</b> > 1 apresentam elevadas concentrações de <i>n</i> -alcanos com número ímpar de átomos de carbono, assim razões inferiores a um <b>IPC</b> < 1 indicam matéria orgânica madura.
% C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub>	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Indicativo de MO proveniente do fitoplâncton e zooplâncton
% C <sub>19</sub> -C <sub>24</sub>	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Indicativo de MO proveniente de bactérias
% C <sub>25</sub> -C <sub>33</sub>	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Indicativo de MO proveniente de plantas vasculares superiores
<i>n</i> -alcanos (C <sub>15</sub> , C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub> )	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Predomínio de <i>n</i> -alcanos C <sub>15</sub> , C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub> é indicativo de MO proveniente de ambientes lacustres e/ou marinhos.
<i>n</i> -alcanos (C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub> )	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Origem	Predomínio de <i>n</i> -alcanos C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub> é indicativo de MO proveniente de ambientes terrestre proveniente de plantas superiores
Pristano/Fitano	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Paleoambiente deposicional	P/F > 3 indicam ambiente deposicional óxico P/F > 1 indicam condições subóxicas P/F < 1 para ambientes anóxicos.
P/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> e F/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	TIC; <i>m/z</i> 71, 85 ou 99	Grau de maturação e origem	P/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> e F/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> > 1 indicam MO imatura P/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> e F/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> < 1 indicam MO madura Valores altos para P/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> indicam MO de origem terrestre. Predomínio de F/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> indicam MO de origem marinha
Ts/Tm	<i>m/z</i> 191	Grau de maturação	A relação aumenta com o aumento da maturidade.

Ts/(Tm+Ts)	<i>m/z 191</i>	Grau de maturação	Baixos valores indicam ambiente subóxico, provavelmente oriundo de rochas carbonáticas, enquanto que valores mais altos estão relacionados a ambientes anóxicos onde a deposição ocorreu em condições hipersalinas. ( <i>m/z 191</i> )
22S/(22S+22R)	<i>m/z 191</i>	Grau de maturação	O hopano produzido biologicamente possui a configuração 22R, é convertido gradualmente para a configuração 22S. Valores de equilíbrio entre 0,57-0,62
Moretanos/Hopanos	<i>m/z 191</i>	Grau de maturação	Valores de 0,15 até um mínimo de 0,05 em extratos maduros. Em betumes imaturos seu valor é de aproximadamente 0,8.
Hopano/Esteranos	<i>m/z 191 e 217</i>	Origem	Altas concentrações de esteranos e baixos valores da razão Hopano/Esterano (menor ou igual a 4) indicam deposição de MO marinha com maior contribuição de organismos planctônicos e/ou algas. Baixas concentrações de esteranos e altos valores para a razão Hopano/Esterano (maior que 7) indicam deposição de MO terrestre.
C <sub>29</sub> ββ/(ββ +αα)	<i>m/z 217</i>	Grau de maturação	A razão aumenta com o progressivo aumento da maturação. Valores de equilíbrio entre 0,67 e 0,71.
C <sub>29</sub> αα 20S/(20S+20R)	<i>m/z 217</i>	Grau de maturação	O esterano de configuração 20R, com o aumento da maturação é convertido na mistura 20S e 20R. Valores de equilíbrio entre 0,52-0,55.
Relação esteranos regulares C <sub>29</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>27</sub>	<i>m/z 217</i>	Origem	Esteranos C <sub>27</sub> indica contribuição de plâncton marinho; Esterano C <sub>28</sub> quando em maior proporção indicam maior contribuição de algas lacustres Esteranos C <sub>29</sub> indica contribuição terrestre
Distribuição dos metil-fenantrenos (MF)	<i>m/z 192</i>	Origem	Amostras de origem marinha apresentam maior abundância do 9-MF (isômero α) e baixa concentração de 3- e 2-MF (isômero β), enquanto que a abundância de 1-MF (isômero α) e 2-MF (isômero β) pode estar associada ao aporte de matéria orgânica de origem terrestre.

# Capítulo III

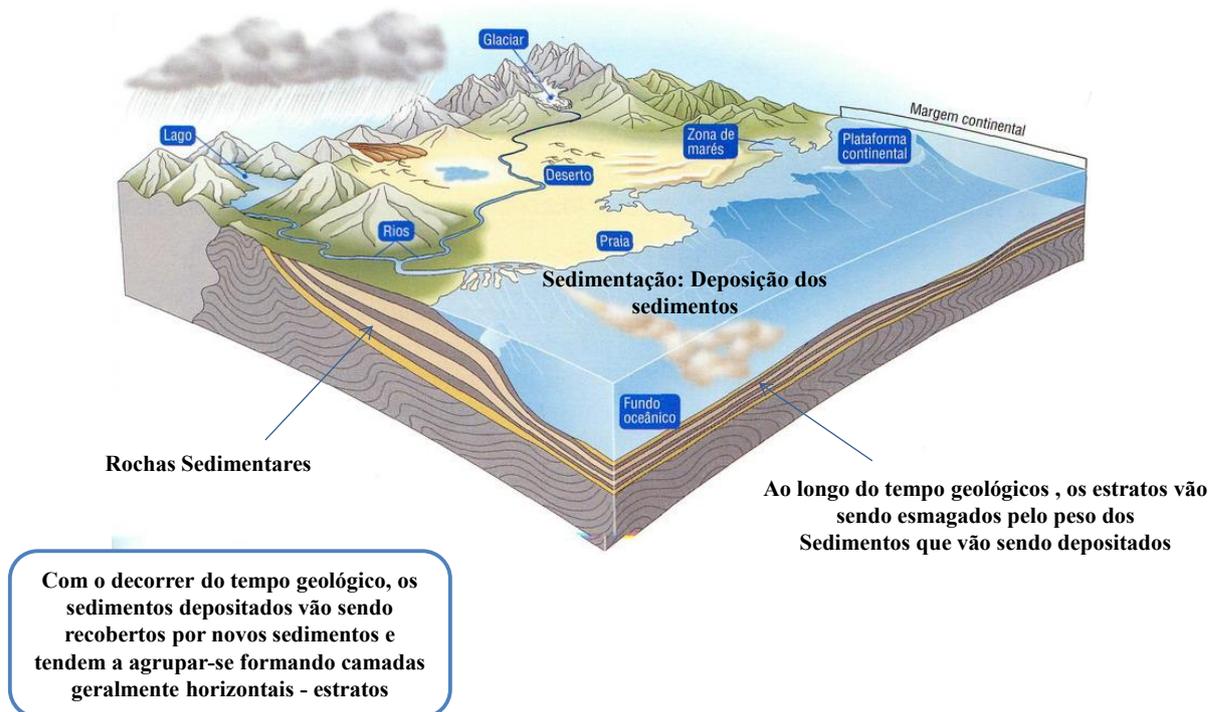
## Contexto Geológico

### **3.0 Bacias Sedimentares**

A maior parte da superfície terrestre é coberta de sedimentos, isto também inclui o assoalho oceânico, estes sedimentos estão dispostos em camadas de partículas soltas, possuindo diversas origens, eles estão reunidos em três grupos: primeiro grande grupo é originado pelo intemperismo dos continentes, o segundo é resultado dos organismos que secretaram conchas minerais, e o terceiro é por meio de cristais inorgânicos que se precipitaram quando elementos químicos dos oceanos e lagos se juntaram e formaram novos minerais. Os sedimentos formam as rochas sedimentares e, que por sua vez, é o registro das condições das superfícies terrestres do lugar e da época que foram depositados (PRESS et al., 2006).

Com o decorrer do tempo (milhares de anos), os sedimentos vão se acumulando e ocorrendo a sobreposição de novos conjuntos de sedimentos, com o peso cada vez maior exercido por esses sedimentos as camadas inferiores vão sendo comprimidas resultando no aumento da pressão, fazendo com que as partículas de rochas unam-se, formando as rochas sedimentares (Figura 19). Com a repetição desse processo ao longo das eras geológicas, mais e mais camadas de rochas sedimentares se formam, a partir da ocupação dessas rochas sedimentares em grandes áreas e com significativa profundidade, tem se a formação das bacias sedimentares (PENA, 2017).

Figura 19. Representação da formação de uma Bacia Sedimentar.

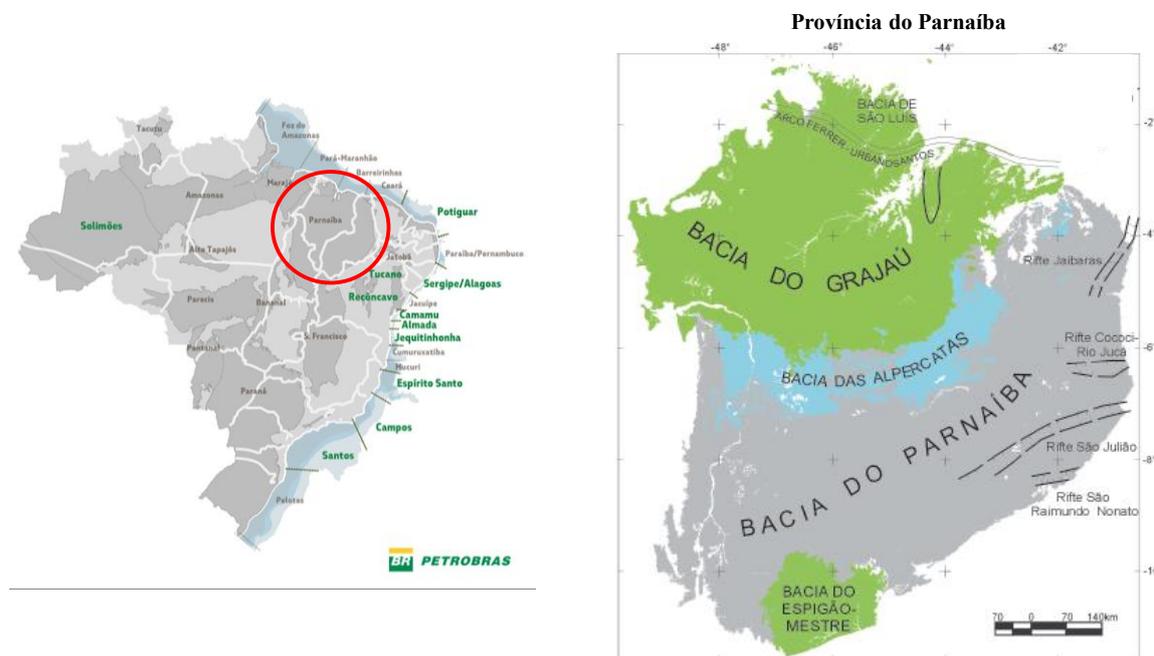


As bacias sedimentares brasileiras são ricas em informações geológicas. Estudos nestas bacias indicam grande potencial para a produção de gás natural. As principais produtoras de gás são as bacias sedimentares do Potiguar, Recôncavo, Amazonas, Camamu, São Francisco, Paraná e Parnaíba (ARAÚJO, 2015; CHAMBRIARD, 2016), sendo que na última já existem dezesseis blocos em concessão com cerca de 32.365 km<sup>2</sup> de gás natural. A ANP atua na investigação da exploração de hidrocarbonetos desde o início da década de 1950, tem como resultado destas atividades a descoberta de quatro campos de gás natural em 2010, 2011 e 2012 com reservas provadas de 6,9 bilhões de m<sup>3</sup> de gás (ARAÚJO, 2015).

### 3.1 Bacia Sedimentar Parnaíba

A Bacia sedimentar do Parnaíba, nomeada pelos primeiros estudos geológicos como Bacia do Maranhão ou Piauí-Maranhão, é uma bacia sedimentar intracratônica abrangendo uma área de 665.888 km<sup>2</sup> das regiões norte e nordeste do Brasil, cobrindo os estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia (Figura 20). Esta bacia simboliza a porção remanescente de uma extensa área de sedimentação que cobria originalmente o nordeste brasileiro e provavelmente parte da África Ocidental (FERRAZ et al., 2017).

Figura 20. Mapa da localização da Bacia do Parnaíba oeste da região do Nordeste do Brasil (SILVA et al., 2003).



A Bacia Parnaíba está localizada na plataforma Sul-americana, situada sobre o embasamento cristalino constituído basicamente por rochas metamórficas derivadas de processos tectonomagmáticos que se consolidou com o fim do Ciclo Brasileiro. Esta bacia é composta por rochas sedimentares depositadas pelo período Siluriano ao Cretáceo (Figura 21), rochas intrusivas e extrusivas ligadas a eventos magmáticos de idades juro-triássica e eocretácia (GOÉS e FEIJÓ, 1994).

A Bacia Parnaíba foi subdividida em quatro sub-bacias com gêneses e idades diferentes: Parnaíba (Siluriano-Triássico), Alpercatas (Jurássico-Eocretáceo), Grajaú (Cretáceo) e Espigão-Mestre (Cretáceo), passando a integrar a Província Sedimentar do Meio-Norte do Brasil (GÓES e COIMBRA, 1996). A Bacia é ainda dividida em três grandes grupos de unidades litoestratigráficas: Serra Grande, Canindé e Balsas (GOÉS e FEIJÓ, 1994).

O Grupo Canindé participa da sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera, que de acordo com Caputo (1984) se subdivide em quatro formações: Itaim, Pimenteira, Cabeças e Longá. A Formação Itaim é composta por arenitos finos a médios, com grão subarredondados e alta esfericidade, depositados em sistemas deltaicos e plataformais. A Formação Pimenteira consiste em folhelhos cinza-escuros a preto, ricos em matéria orgânica. Foi depositada em plataforma rasa dominada por tempestades (VAZ et al., 2007).

Na Formação Cabeças domina os arenitos brancos e cinzas, contém depósitos de ambiente nerítico, com ação de correntes e influência periglacial. A formação Longá é constituída por folhelhos cinza-escuros a pretos, depositada em ambiente dominado por tempestades (GOÉS e FEIJÓ, 1994).

O Grupo Balsas representa a sequência Carbonífero-Triássica da Bacia do Parnaíba, é composto pelas formações Piauí, Pedra-de-Fogo e Motuca. A Formação Piauí, possui depósitos de dunas eólicas, em um clima semi-árido desértico, é dividida em duas sucessões: a inferior constituída por arenitos médios com estratificação cruzada, intercaladas por folhelhos vermelhos; a superior é composta por arenitos finos a médios, de coloração vermelha a amarelada, intercalada por folhelhos vermelhos, calcário e fina camada de sílex.

A Formação Pedra de Fogo caracteriza-se por rochas sílex, calcário, biostromas com estromatólitos, intercalados com arenito fino a médio, folhelhos e siltitos, anidrita ou dolomito, depositados em ambientes marinho raso a litorâneo, com influência de tempestades (VAZ et al., 2007). A Formação Motuca, é composta por folhelhos vermelhos, siltitos, arenitos e raros calcários, a sua deposição foi em ambiente desértico associado a lagos (GOÉS e FEIJÓ, 1994).

O Grupo Serra Grande compreende a sequência do período siluriano, que representa um ciclo transgressivo-regressivo completo (SANTOS e CARVALHO, 2009), depositado em cima de rochas proterozóicas. Este grupo é dividido nas formações Ipu, Tianguá e Jaicós (CAPUTO e LIMA, 1984).

A Formação Ipu é constituída por arenitos e conglomerados com matriz argilosa e diamictitos, depositada em ambiente do glacial a fluvial e leques deltaicos. A Formação Jaicós é composta com arenitos grossos com constituição de seixos de coloração cinza, com tonalidades claras, creme a amarronzado, depositados em sistemas fluviais entrelaçados, esta formação é caracterizada por ambiente de regressão marinha (CAPUTO e LIMA, 1984).

### 3.2 Formação Tianguá

Rodrigues (1967) designou o membro Tianguá da antiga Formação Serra Grande, como sendo composta de folhelhos, siltito e arenitos finos, encontrados em afloramentos e em subsuperfície na região do município de Tianguá, nordeste da Bacia. Carozzi et al. (1975) definiram o membro Tianguá á categoria de formação. A Formação Tianguá é constituída por três membros: (1) folhelho preto a cinza escuro, siderítico, bioturbado ou laminado, síltico; (2) arenito fino a médio, com intercalações de folhelho, feldspático, cinza esbranquiçado e (3) folhelho e siltito intercalados, cinza escuros a verdes, micáceos, sideríticos, sendo depositados em ambiente de plataforma rasa (GOÉS et al., 1990).

A Formação Tianguá está situada sobre a Formação Ipu e sob a Formação Jaicós. A formação possui localização a cerca de 100 m acima da base do Grupo Serra Grande. Os microfósseis encontrados nessa unidade resumem-se em graptólitos do gênero *Monograptus* encontrados por Caputo e Lima (1984).

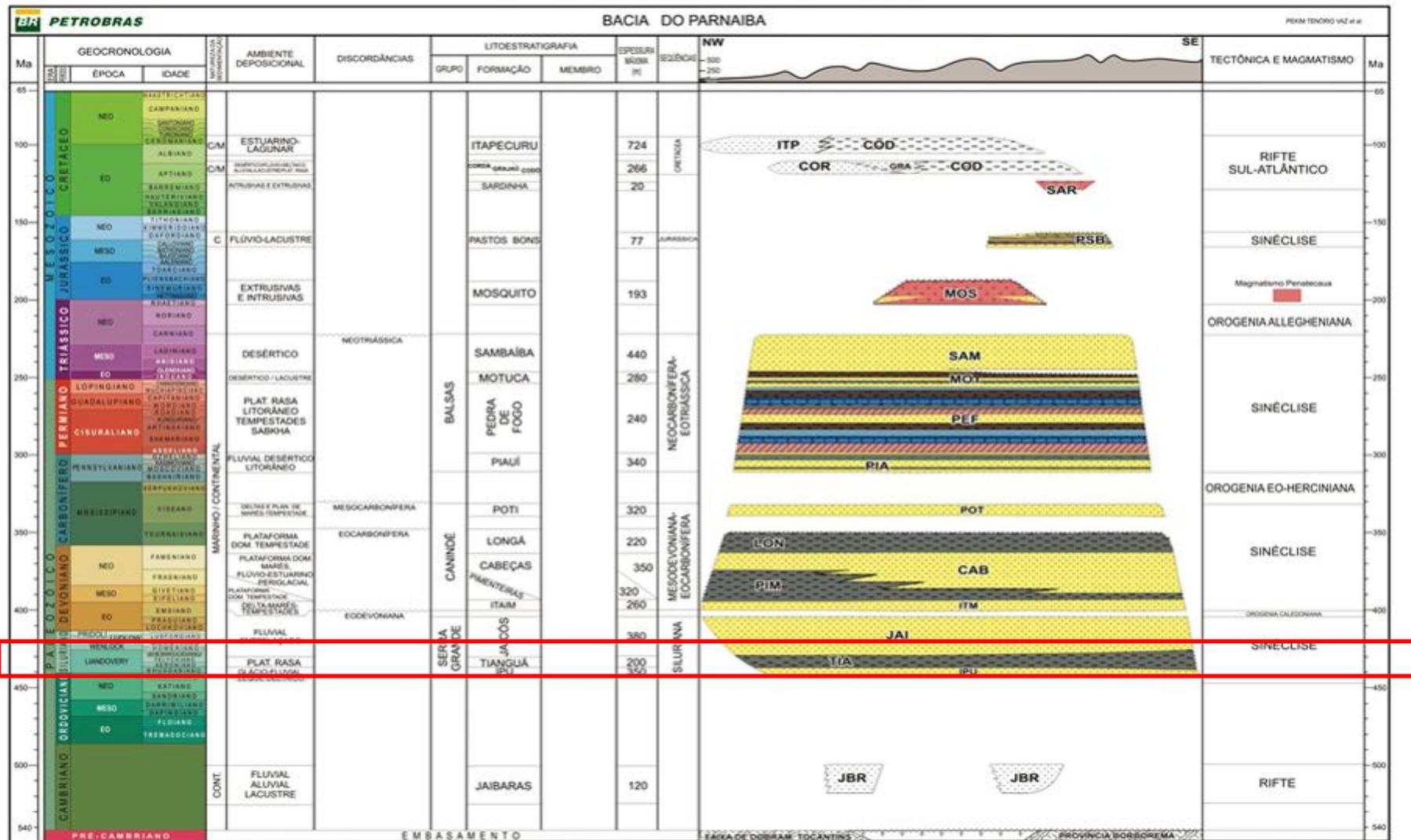
Carozzi et al. (1975) designaram que a deposição da formação prosseguiu-se desde Eosiluriano até o fim do Eodevoniano (Andares Landoveriano até Emsiano), sem qualquer interrupção na sedimentação. Quadros (1982) atribuiu à Formação Tianguá de idade eodevoniana, baseado em acritarcos. Estudos de palinologia, feitos em sedimentos dessa formação constataram a ocorrência de quitinozoas, acritarcos e miósporos que sugerem idade eosiluriana (Caputo e Lima, 1984). A presença de rochas do período Siluriano foi confirmada, por meio do reconhecimento dos quitinozoários dos acritarcos, iguais os encontrados em bacias silurianas da África e em algumas outras da Europa e América do Norte (Caputo e Lima, 1984).

A formação Tianguá representa a primeira transgressão marinha na Bacia do Parnaíba, com entrada pelo oeste. Esta característica possui correlações no Brasil com a Formação Pitanga da Bacia do Amazonas e Formação Vila Maria da Bacia do Paraná. Na África do Norte a correlação é com a Formação Imirhou, que são os folhelhos graptolíticos do Saara argelino, e ao arenito Elmina da Bacia Accra e na África do Sul é correlacionada com a Formação Pakhuis e os folhelhos Cedarberg, grupo Table Mountain (Caputo e Lima, 1984; Santos e Carvalho, 2009). Os fósseis marinhos identificados são de ambiente nerítico, predominando acritarcos e quitinozoários, a também o registro de algas marinhas, esporos e hemicordados (Santos e Carvalho, 2009). Esses micro-fósseis são uns dos seres eucariotas

mais antigos registrados em sedimentos marinhos rasos, sendo considerados como prováveis algas plactônicas que se espalharam nos mares paleozoicos (Santos e Carvalho, 2009).

Segundo Le Hérissé et al. (2001) em estudos paleontológicos na formação Tianguá feitos com acritarcos, chitinozoa, trilete fósseis de esporos e criptosporas, informaram que a formação Tianguá é tão antiga quanto o início do Siluriano e depositado em um ambiente marinho aberto Grahn et al. (2005) investigaram chitinozoa e miospores de 15 poços da Petrobras, os quitinoceros indicaram uma idade precoce do siluriano (Late Aeronian-Telychian) para a transição de Ipu-Tianguá, Tianguá e as formações Jaicós mais baixas.

Figura 21. Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba (VAZ et al., 2007).

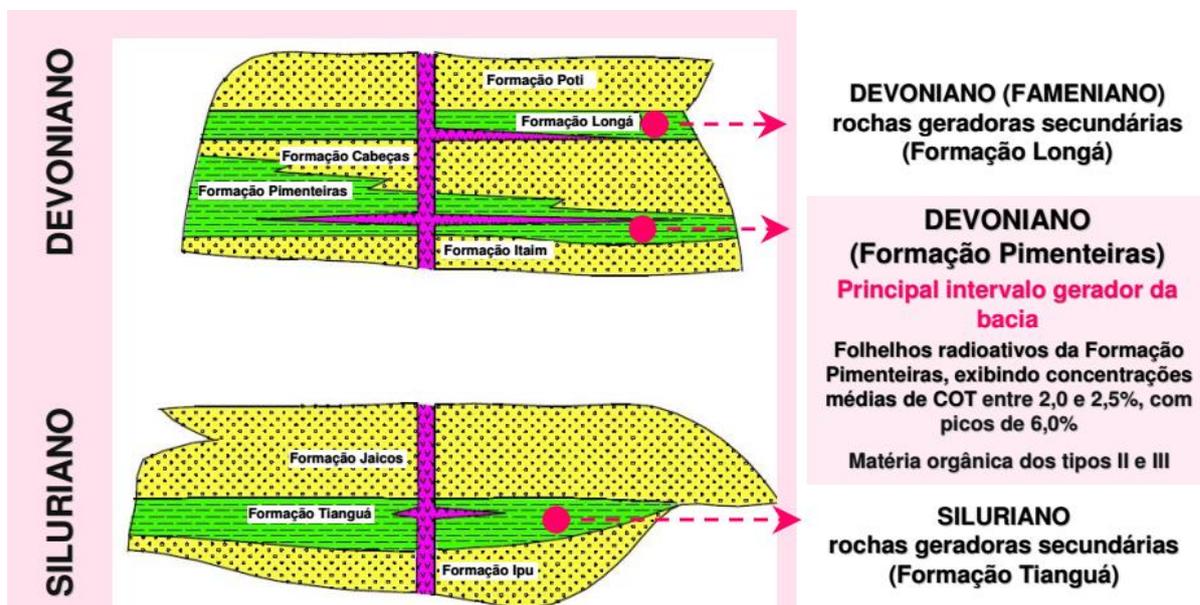


### 3.3. Sistema Petrolífero da Bacia do Parnaíba

O sistema petrolífero da Bacia do Parnaíba (Figura 22) é constituído pelo sistema Pimenteira-Cabeças, no qual a rocha geradora é constituída por folhelhos marinhos radioativo da Formação Pimenteira e o reservatório por arenitos deltaicos da Formação Cabeças, há também o sistema Pimenteiras-Poti, com reservatórios formados por arenitos paralálicos mesocarboníferos, ou secundariamente, o sistema Pimenteira-Piauí, cujo reservatório compreende sedimentos neocarboníferos continentais a costeiros.

As formações Tianguá (Siluriano) e Longá (Devoniano-Fameniano) são apontadas como geradoras potenciais secundárias. A Formação Tianguá exhibe teores de carbono orgânico total inferiores a 1,0%, com raros níveis demonstrando teores iguais a 1,2% (ARAÚJO, 2015). Estudos microscópicos revelam alta proporção de matéria orgânica oxidada, liptinita e matéria orgânica amorfa. Os dados de reflectância de vitrinita indicam que esta unidade encontra-se termicamente matura em grande parte da bacia, onde os maiores valores de reflectância de vitrinita estão associados à ocorrência das maiores espessuras das rochas intrusivas (RODRIGUES, 1995).

Figura 22. Principais rochas geradoras da Bacia do Parnaíba (ANP, 2009).



# Capítulo IV

## Parte Experimental

## **4.0 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Lavagem e pulverização das rochas**

Foram coletadas três amostras de rochas da Formação Tianguá no município de Tianguá-CE. Para retirada das impurezas lavou-se as rochas em três etapas seguidas consecutivas, primeiro com água corrente, depois com água destilada e por fim com álcool comercial 92%, logo após foram colocadas ao sol para secagem e guardadas em um dessecador. Para a extração da matéria orgânica foi realizada a pulverização na CPRM (Serviço Geológico do Brasil), localizada na Cidade de Teresina-PI.

### **4.2 Análise de carbono orgânico total (COT)**

Aproximadamente 0,5 g de amostra foi tratada com HCl a quente durante 1 hora. A massa do resíduo insolúvel é determinada e levada para combustão em analisador de Teor de Carbono Orgânico Total (COT) LECO CS 632 realizada na Universidade Federal do Rio de Janeiro em parceria com o Prof. Dr. René Rodrigues. 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 de massa relativa à amostra original.

### **4.3 Extração da matéria orgânica em Soxhlet**

Cerca 150 g de amostra pulverizada foi submetida à extração em sistema tipo Soxhlet, a amostra foi transferida para o papel-filtro dobrado em forma de cone, sendo colocado na câmara de extração do Soxhlet, e o cobre metálico transferido para o balão. O sistema de solvente utilizado foi uma solução de 220 mL de diclorometano/metanol 12%, sendo o sistema desligado após 24 horas de extração, em seguida a solução foi filtrada para a retirada do cobre. Após realizada a extração a MO foi concentrada no rota-evaporador, sendo então transferida para um frasco pesado e devidamente etiquetado.

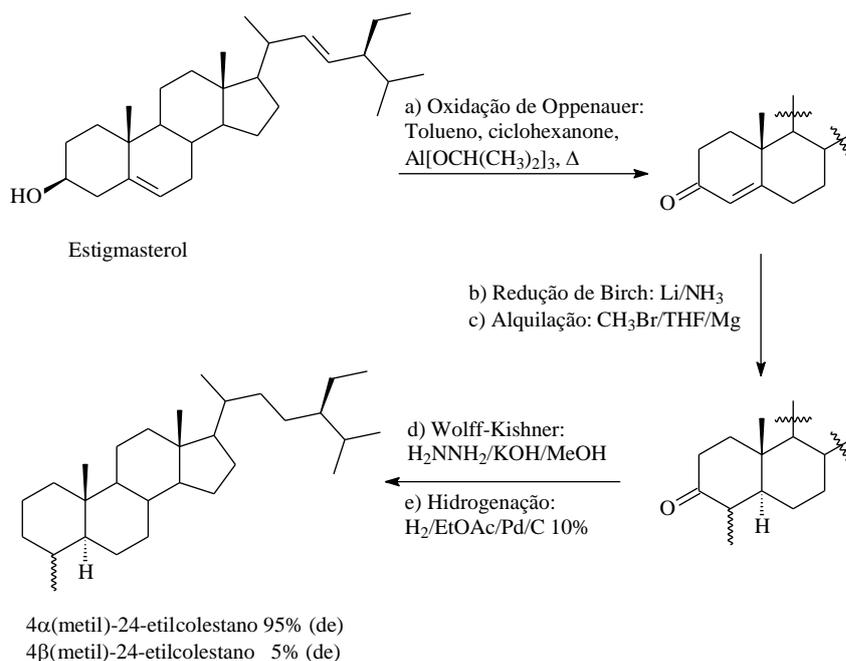
### **4.4 Cromatografia líquida em coluna**

A MO obtida foi fracionada através de cromatografia em coluna (CC) utilizando como fase estacionária gel de sílica impregnada com AgNO<sub>3</sub> a 10%, em uma proporção 1:55 (amostra: fase estacionária). O sistema de eluentes utilizados foi hexano (10 mL); hexano: acetato de etila 20%(10 mL); acetato de etila: metanol 5%(10 mL), resultando em três frações: fração P1 (Saturada), P2 (Aromática) e P3 (Polar), (MOURA et al., 2016).

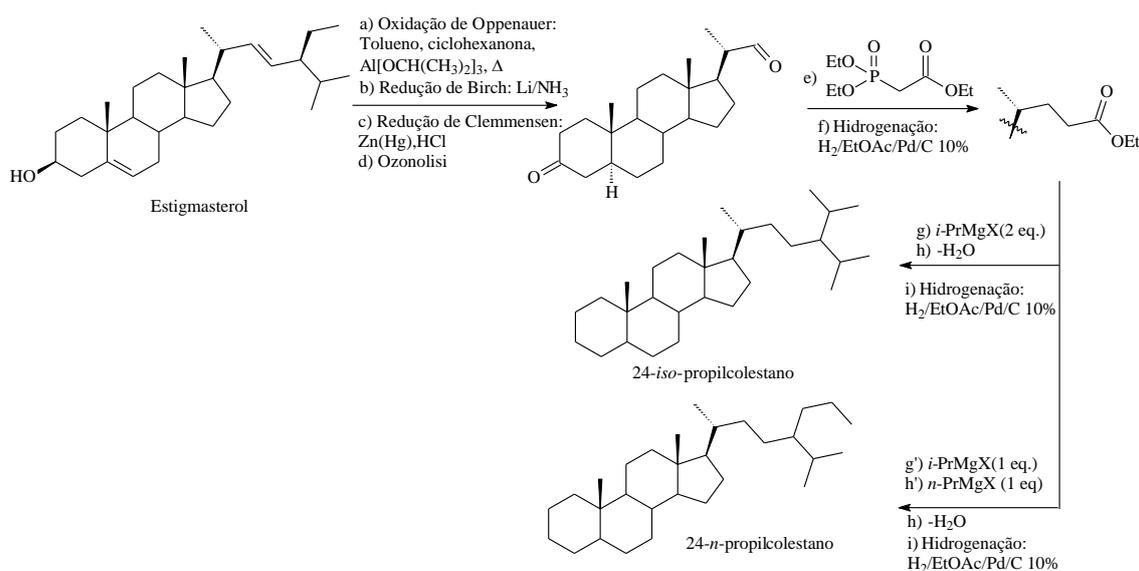
## 4.5 Síntese do Padrão esterano-C<sub>30</sub>

O padrão sintético 4 $\alpha$  (metil)- e 4 $\beta$ (metil)-24-etilcolestano, 24-isopropilcolestano e 24-*n*-propilcolestano foram preparados seguindo as reações clássicas, como demonstrado no Esquema 1 e Esquema 2. Esses biomarcadores foram sintetizados pelo grupo de pesquisa da UNICAMP como parte de um projeto em parceria com a Petrobras.

### Esquema 1



### Esquema 2



#### 4.6 Método de análise para CG/EM

As análises por CG-EM das frações saturadas foram realizadas em um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 SE, equipado com auto injetor AOC-5000, seguindo as seguintes condições de análise: injetor 290 °C, razão *split* de 1:10, temperatura inicial do forno de 60 °C (1 min), apresentando duas rampas de aquecimento, a primeira de 6 °C/min até 280 °C permanecendo por 5 minutos, a segunda 1 °C/min até 315 °C permanecendo por 15 minutos. Para separação dos componentes foi empregada uma coluna Rtx-5MS, 30 m × 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,10 µm com fase estacionária de 5% difenil e 95% de difenildimetilpolissiloxano, usou-se He como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min. A temperatura de interface e da fonte de íons foram 300°C e 260°C, respectivamente. O analisador de massas utilizado foi do tipo quadrupolo e ionização por elétrons (70 eV) e os fragmentos foram detectados na faixa de 47 a 650 Da. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição e espectros de massas com dados da literatura.

#### 4.7 Método de análise para CG-EM/EM

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™-1; 30 m x 0,25 mm d.i; d.f. = 0,10 µm). Temperatura inicial do forno foi de 60 °C mantida por 4 minutos, seguido de uma rampa de 6°C/min até uma temperatura de 280 °C, onde permaneceu por 5 minutos e, em seguida, 1°C/min até 310°C permanecendo por 10 minutos. O gás de arraste foi hélio, mantido sob fluxo constante de 1 mL/min. A temperatura da linha de transferência foi de 300°C e a temperatura da fonte foi de 230°C. Após a otimização das condições de análises, os íons precursores e produtos foram selecionados. 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 70 eV, pressão do gás de colisão (Argônio) foi mantida em 1 mTorr. Digitalização Tempo de Ciclo 1s. A identificação de biomarcadores foi realizada por comparação da ordem de eluição e espectros de massa no modo de varredura, com dados da literatura.

#### 4.8 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 foi programada para 60°C permanecendo por 4 min, seguida de uma razão de aquecimento de 6 °C/min até 280°C permanecendo por 5min, seguido por uma outra rampa de aquecimento de 1 °C/min até 310 °C permanecendo 10min. Hélio foi utilizado como gás de arraste num fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>.

As temperaturas da interface e do injetor foram programadas para 290 °C. O espectrômetro de massas foi operado no modo positivo, utilizando a fonte de ionização 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™ versão 4.1 e processados usando o software gerenciador ChromaLynx™. Os parâmetros foram ajustados experimentalmente para as seguintes condições: *matching factor (forward fit)* foi 800, o parâmetro *scan width* 3 e o número de íons significantes 10.

# Capítulo V

## Resultados e Discussão

### (Biomarcadores saturados e insaturados)

## 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Carbono Orgânico Total (COT)

Carbono orgânico total (COT) é usado na geociência do petróleo para medir a massa de carbono orgânico ligado em uma amostra geológica em relação a massa da amostra. COT é expresso em valor percentual, por exemplo, a quantidade em porcentagem (%) de carbono orgânico dentro de uma rocha. A medida do teor de carbono orgânico é de fundamental importância para geoquímica e essencial para análise de interpretação de rochas geradoras (CURIALE et al., 2017).

Os valores de COT para as amostras de afloramento da Formação Tianguá foram inferiores 1,0% que impossibilitou a análise por Rock-Eval. Este valor de COT inferior a 1% coincide com os resultados obtidos para amostras de testemunhos relatados por Rodrigues (1995), um trabalho pioneiro em estudo geoquímico orgânico para a Bacia do Parnaíba.

A MO obtidas por meio da cromatografia líquida em coluna apresentaram rendimentos variando de 11,9% a 25% para a fração saturada, 42 a 57,4% para fração aromática e de 32 a 37,62% para os compostos polares (NSO) (Tabela 2). De modo geral, os resultados mostraram a predominância de compostos aromáticos e polares (NOS) em relação à fração saturada.

Tabela 2. Rendimento e percentuais obtidos para hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos e compostos polares após fracionamento das amostras.

Amostras	Rendimento	%Saturados	%Aromáticos	% NSO
		P1	P2	P3
FT-I	0,1	25,00	42,00	32,00
FT-II	0,0081	14,90	49,68	35,00
FT-III	0,0067	11,88	57,42	37,62

### 5.2 *n*-Alcanos lineares e isoprenoides

A distribuição de *n*-parafinas pode ser utilizada para se obter informações sobre a origem de óleos e matéria orgânica de extratos de rocha (TISSOT e WELTE, 1984). Geralmente é observado que MO de origem marinha apresenta uma maior concentração de *n*-alcanos de *n*-C<sub>15</sub> até *n*-C<sub>19</sub>, principalmente na faixa entre C<sub>15</sub> a C<sub>17</sub>, sendo estes derivados de lipídios sintetizados por fitoplâncton, algas verdes (Chlorophyta), algas castanhas (Phaeophyta) e algas vermelhas (Rhodophyta) (BIGGS, 1996). Para MO derivada de plantas

terrestres (vasculares superiores) há uma maior abundância relativa de compostos na faixa de  $n\text{-C}_{25}$  até  $n\text{-C}_{35}$  (EL NADY et al., 2016; TISSOT e WELTE, 1984).

Todas as amostras de frações saturadas mostraram características bem semelhantes, apresentando a série de  $n$ -alcanos variando de  $n\text{-C}_{15}$  a  $n\text{-C}_{37}$  (Figura 23) e distribuição unimodal com a maior abundância entre  $n\text{-C}_{16}$  e  $n\text{-C}_{18}$ , sendo que esta característica (predomínio de compostos de cadeia curta e maior abundância relativa de  $n\text{-C}_{18}$ ) tem sido relatada em sedimentos provenientes de ambientes marinhos anóxicos (WANG et al., 2010). A Tabela 3 apresenta os parâmetros geoquímicos calculados para os hidrocarbonetos alifáticos da Formação Tianguá.

Tabela 3. Parâmetros geoquímicos para os isoprenoides e  $n$ -alcanos.

Parâmetros	Amostras		
	FT-I	FT-II	FT-III
<b><math>n</math>-alcanos (<math>m/z</math> 85)</b>			
<b>IPC<sup>a</sup></b>	1,29	0,70	1,47
<b>Pr/Fi<sup>b</sup></b>	0,60	0,82	0,37
<b>Pr/C<sub>17</sub><sup>c</sup></b>	0,82	0,66	0,64
<b>Fi/C<sub>18</sub><sup>d</sup></b>	0,75	0,44	0,58
<b>TAR<sup>e</sup></b>	0,34	0,39	0,45
<b>% C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub><sup>f</sup></b>	34,03	44,20	19,87
<b>% C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub><sup>g</sup></b>	35,05	43,15	21,78
<b>% C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub><sup>h</sup></b>	34,29	38,85	26,85

a IPC:  $2x(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29})/[C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30}]$ ;  $m/z$  85

b P/F: Pristano/fitano;  $m/z$  85

c P/ $n\text{-C}_{17}$ : Pristano/ $n$ -heptadecano ( $C_{17}$ );  $m/z$  85

d F/ $n\text{-C}_{18}$ : Fitano/ $n$ -octadecano ( $C_{18}$ );  $m/z$  85

e TAR:  $(C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$ ;  $m/z$  85

f Porcentagem relativa de  $n$ -alcanos na faixa de  $n\text{-C}_{13}$ - $n\text{-C}_{18}$ ;  $m/z$  85

g Porcentagem relativa de  $n$ -alcanos na faixa de  $n\text{-C}_{19}$ - $n\text{-C}_{24}$ ;  $m/z$  85

h Porcentagem relativa de  $n$ -alcanos na faixa de  $n\text{-C}_{25}$ - $n\text{-C}_{35}$ ;  $m/z$  85

Perfis similares aos apresentados nas amostras da Formação Tianguá também foram observadas por Sarmiento et al., (2011) em amostras de sedimentos da Bacia de Ghadamis, localizada na plataforma Norte-Africana e que cobre uma larga área no noroeste da Líbia, sul da Tunísia e porção oriental da Argélia e que compreende sedimentos depositados entre o intervalo Ordoviciano-Devoniano. Estas amostras apresentaram perfis similares que puderam ser divididos em dois grupos, o primeiro apresentando perfis cromatográficos com maior

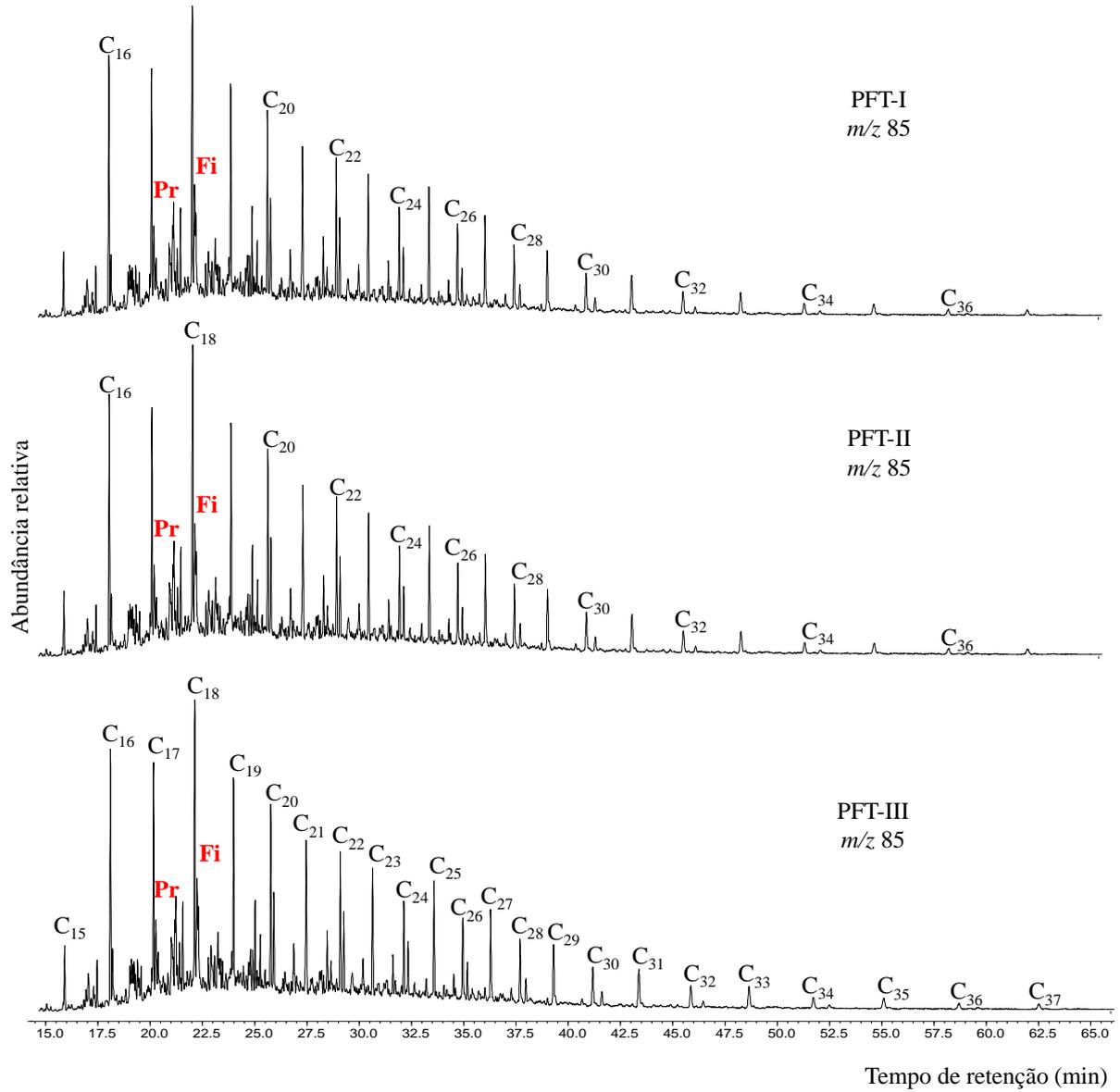
abundância relativa de *n*-alcanos de cadeia curta (maior abundância relativa em C<sub>16</sub> ou C<sub>17</sub>) e o segundo com maior abundância relativa de C<sub>17</sub>-C<sub>18</sub>.

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) (Tabela 3) é a relação utilizada para a estimativa de maturidade termal de extratos orgânicos. É uma medida da quantidade de *n*-alcanos de números ímpares comparado com os de números pares. Quando a MO é imatura, contém elevada concentração de *n*-alcanos com números ímpares de carbono (IPC>1), podendo indicar um *input* orgânico do tipo terrestre. Valores de IPC<1 sugerem maturação térmica e *input* orgânico marinho (PETERS et al., 2005). Os valores de IPC para as amostras analisadas variaram de 0,70 a 1,47. Este parâmetro deve ser utilizado com cautela e deve ser usado em conjunto com outros parâmetros de biomarcadores específicos para avaliação da maturidade térmica (PETERS et al., 2005).

As relações de *n*-alcanos e isoprenoides (Pr/C<sub>17</sub> e Fi/C<sub>18</sub>) apresentaram valores característicos de extrato maturo. A relação Pr/Fi, é utilizada como indicador de condições redox do ambiente deposicional da rocha geradora, valores dessa relação < 1 indicam ambiente redutor (sub-óxico ou anóxico) e > 1, ambiente de deposição oxidante (óxico) (PETERS et al., 2005). O cálculo da relação Pr/Fi (Tabela 3) apresentou valores variando de (0,37-0,82), sugerindo ambiente deposicional redutor.

As percentagens relativas dos grupos de *n*-alcano que variam de *n*-C<sub>13</sub>-*n*-C<sub>18</sub>, *n*-C<sub>19</sub>-*n*-C<sub>24</sub> e *n*-C<sub>25</sub> a *n*-C<sub>35</sub> foram calculados (FABIAŃSKA e KURKIEWICZ, 2013; TISSOT e WELTE, 1984). Os grupos correspondem a três fontes biológicas de produtores de ácidos graxos, o primeiro grupo (*n*-C<sub>13</sub> a *n*-C<sub>18</sub>) é originário de fitoplâncton e zooplâncton, segundo grupo (*n*-C<sub>19</sub> e *n*-C<sub>24</sub>) de bactérias e o terceiro grupo (*n*-C<sub>25</sub> para *n*-C<sub>35</sub>) a partir de plantas vasculares superiores. Os parâmetros calculados para os grupos *n*-C<sub>13</sub> a *n*-C<sub>18</sub> e *n*-C<sub>19</sub> a *n*-C<sub>24</sub> (Tabela 3) sugeriram a contribuição de fitoplâncton e zooplâncton e bactérias no paleoambiente deposicional.

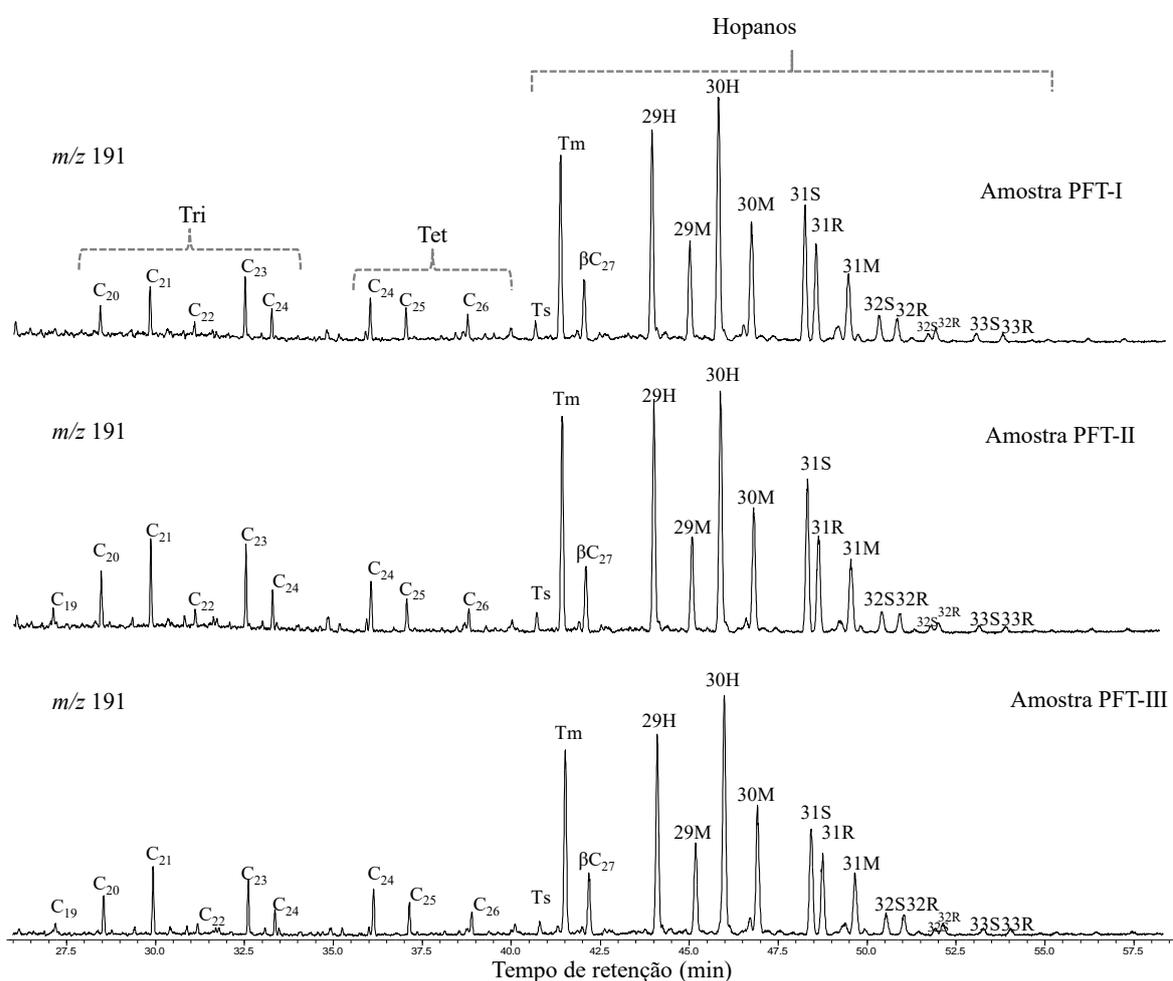
Figura 23. Cromatograma de íons monitorados  $m/z$  85 (*n*-alcanos) da Formação Tianguá, Bacia do Parnaíba, identificados em CG/EM.

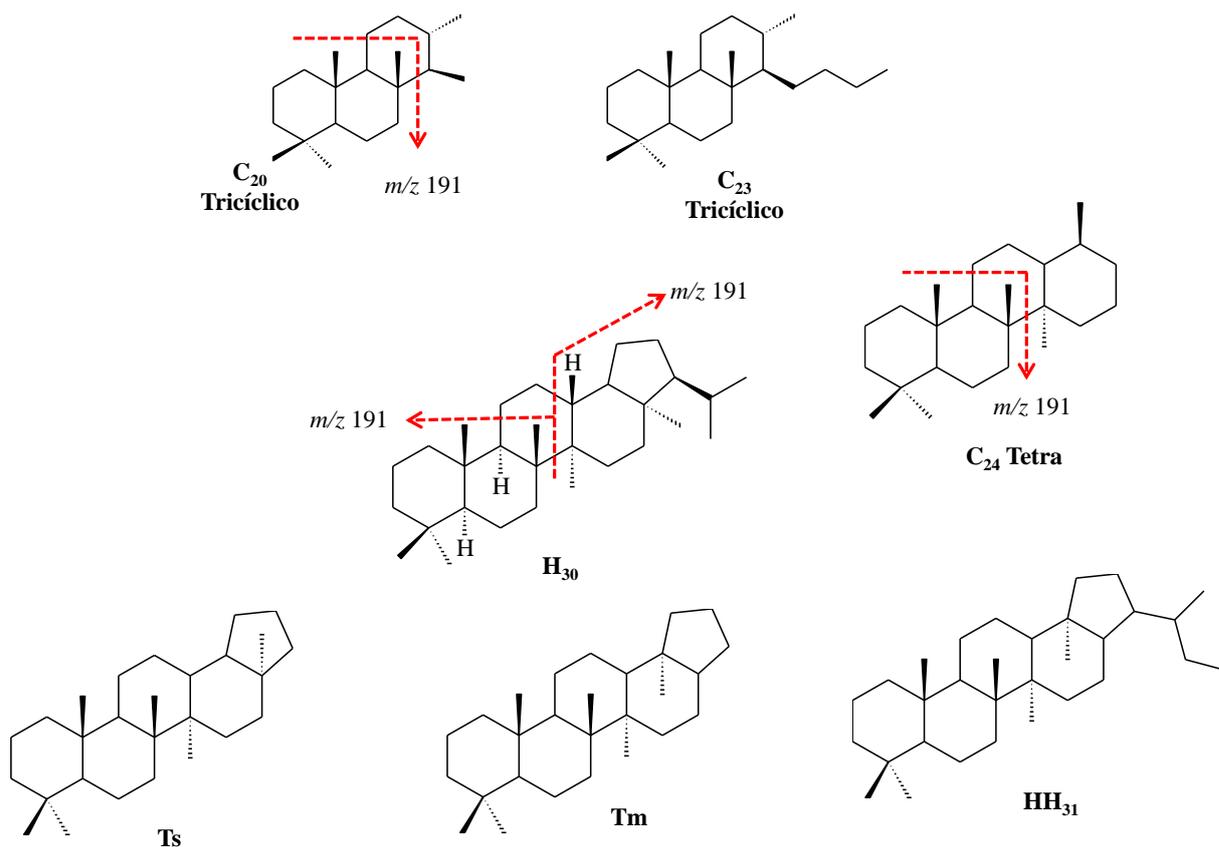


### 5.3 Terpanos Tri-, Tet- e Pentacíclicos

Nas amostras estudadas foram identificados terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos em CG/EM pelo íon base  $m/z$  191 (Figura 24). Todos os compostos identificados estão listados na Tabela 5. Os terpanos tricíclicos (Figura 24), detectados nesse trabalho variaram entre  $C_{20}$  até  $C_{24}$ , enquanto para os tetracíclicos foram identificados os compostos  $C_{24}$ ,  $C_{25}$  e  $C_{26}$ . Todas as amostras mostraram uma distribuição similar para estas classes.

Figura 24. Cromatograma de íons monitorados  $m/z$  191 para os terpanos tricíclicos, tetracíclicos, hopanos e estrutura de alguns biomarcadores identificados em CG/EM.





Os terpanos tricíclicos podem fornecer informações sobre a origem da MO, as razões (Tabela 4)  $C_{22}\text{Tri}/C_{21}\text{Tri}$  (0,14-0,25);  $C_{24}\text{Tri}/C_{23}\text{Tri}$  (0,51-0,53) e  $C_{24}\text{Tri}/C_{24}\text{Tet}$  (0,48-0,63) apresenta valores relativamente baixos a médios e podem indicar matéria orgânica de origem mista, proveniente de algas, bactérias e plantas terrestres, (DING et al., 2016; MARYNOWSKI et al., 2000; HAKIMI e AHMED, 2016).

Valores  $<1$  para a relação  $C_{23}\text{Tri}/C_{30}\text{Hopano}$  (0,06-0,11) é indicativo de contribuição de matéria orgânica de origem bacteriana (ABOHAJAR et al., 2015; PETERS e MOLDOWAN, 1991), A relação  $C_{24}\text{Tet}/C_{30}\text{Hopano}$  (0,10-0,13) com valores baixos sugerem condição marinha e contribuição de matéria orgânica de algas e microrganismos (HATEM et al., 2016). Os terpanos tricíclicos foram confirmados por CG-EM/EM através do monitoramento das transições  $m/z$  262→191; 276→191; 290→191; 304→191; 318→191 e 332→191, que estão apresentados na Figura 25.

Figura 25. Análise em CG-EM/EM dos terpanos tricíclicos para as transições íon precursor-íon produto (262→191; 276→191; 290→191; 304→191; 318→191; 332→191).

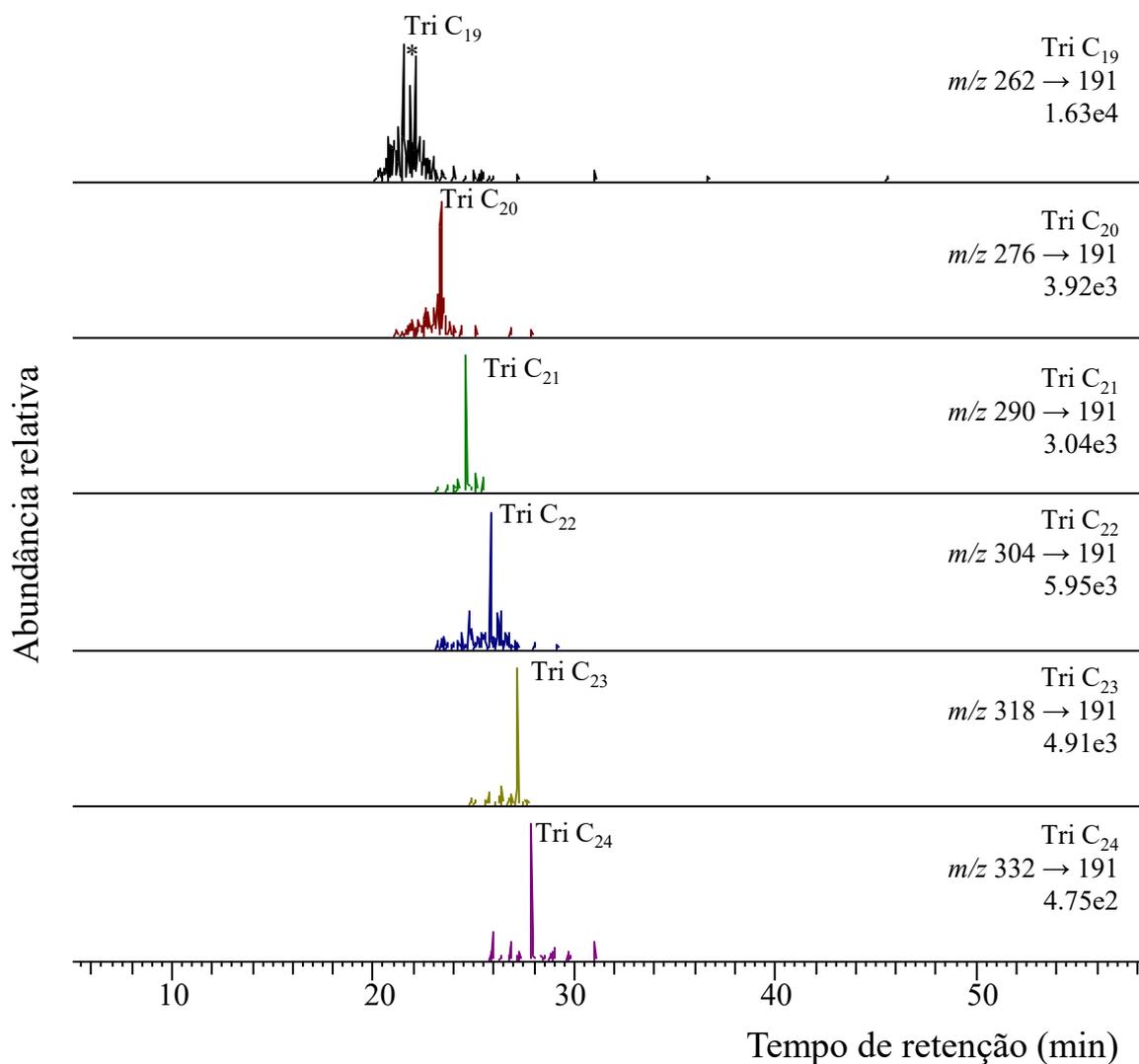


Tabela 4: Parâmetros geoquímicos calculados para os biomarcadores da Formação Tianguá.

PARÂMETROS	AMOSTRAS					
	FT-I	FT-II	FT-III	FT-I	FT-II	FT-III
	CGEM			CG-EM/EM		
$C_{22}Tri/C_{21}Tri^a$	0,25	0,21	0,14	0,14	0,20	0,14
$C_{24}Tri/C_{23}Tri^b$	0,53	0,51	0,52	0,49	0,71	0,34
$C_{24}Tri/C_{24}Tet^c$	0,63	0,62	0,48	0,64	0,63	0,50
$Tr_{23}/H_{30}^d$	0,11	0,08	0,06	0,32	0,17	0,28
$C_{24}Tet/H_{30}^e$	0,10	0,13	0,11	0,23	0,12	0,23
$C_{27}Ts/Tm^f$	0,07	0,07	0,05	0,10	0,09	0,07
$Ts/(Ts+Tm)^g$	0,06	0,06	0,04	0,09	0,08	0,06
$Ts/H_{30}^h$	0,22	0,05	0,03	0,08	0,05	0,08
$C_{29}hop/H_{30}^i$	0,71	0,84	0,74	0,99	0,75	0,72
$C_{31}R/H_{30}^j$	0,38	0,45	0,35	0,40	0,22	0,30
$H_{31}S/(S+R)^k$	0,58	0,59	0,58	0,54	0,57	0,60
$H_{32}S/(S+R)^l$	0,31	0,50	0,52	0,36	0,50	0,45
$H_{33}S/(S+R)^m$	0,49	0,50	0,49	0,46	0,43	0,49
<b>Esteranos</b>						
$C_{27}20S/(20S+20R)^n$	0,33	0,53	0,36	0,40	0,29	0,50
$C_{29}20S/(20S+20R)^o$	0,22	0,54	0,22	0,50	0,16	0,76
$hopano/esterano^p$	9,96	9,80	9,98	8,90	5,34	6,33
$\%C_{27}^q$	39	-	52,20	-	37,14	-
$\%C_{28}^r$	8,11	-	23,44	-	14,50	-
$\%C_{29}^s$	52	-	58,19	-	48,37	-

<sup>a</sup>  $C_{22}$  tricíclico/  $C_{21}$  tricíclico

<sup>b</sup>  $C_{24}$  tricíclico/  $C_{23}$  tricíclico

<sup>c</sup>  $C_{24}$  tricíclico/  $C_{24}$  tetracíclico no RIC  $m/z$  191

<sup>d</sup>  $C_{23}$  tricíclico/  $C_{30}$   $17\alpha,21\beta$ -hopano no RIC  $m/z$  191

<sup>e</sup>  $C_{24}$  tetracíclico/  $C_{30}$   $17\alpha,21\beta$ -hopano no RIC  $m/z$  191

<sup>f</sup>  $C_{27}$   $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopano/ $C_{27}$   $17\alpha(H)-22,29,30$ -trisorhopano no RIC  $m/z$  191

<sup>g</sup>  $C_{27}$   $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopano/[ $C_{27}$   $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopano +  $C_{27}$   $17\alpha(H)-22,29,30$ -trisorhopano] no RIC  $m/z$  191

<sup>h</sup>  $C_{27}$   $18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopano/  $C_{30}$   $17\alpha,21\beta$ -hopano no RIC  $m/z$  191

<sup>i</sup>  $C_{29}$  hop- $17\alpha,21\beta(H)$ -nor-hopano/ $C_{30}$   $17\alpha,21\beta$ -hopano no RIC  $m/z$  191

<sup>j</sup>  $C_{31}$ -  $17\alpha, 21\beta$ - Homohopano 22S/  $C_{30}$   $17\alpha,21\beta$ -hopano no RIC  $m/z$  191

<sup>k</sup>  $C_{31}$ -  $17\alpha, 21\beta$ - Homohopano 22S/( $C_{31}$ -  $17\alpha, 21\beta$ - Homohopano 22S +  $C_{31}$ -  $17\alpha, 21\beta$ - Homohopano 22R) no RIC  $m/z$  191

<sup>l</sup>  $C_{32}$ -  $17\alpha, 21\beta$ - Bishomohopano 22S/( $C_{32}$ -  $17\alpha, 21\beta$ - Bishomohopano 22S +  $C_{32}$ -  $17\alpha, 21\beta$ - Bishomohopano 22R) no RIC  $m/z$  191

<sup>m</sup>  $C_{33}$ - $17\alpha,21\beta(H)$ -trishomohopano 22S/(  $C_{33}$ - $17\alpha,21\beta(H)$ -trishomohopano 22S+  $C_{33}$ - $17\alpha,21\beta(H)$ -trishomohopano22R)  $m/z$  191

<sup>n</sup>  $C_{27}$   $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -colestano 20S/( $C_{27}$   $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -colestano S +  $C_{27}$   $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -colestano R) no RIC  $m/z$  217

<sup>o</sup>  $C_{29}$   $5\alpha(H),17\beta(H),21\beta(H)$ -estigmastano (20S +20R)/ $C_{29}$   $5\alpha(H),17\beta(H), 21\beta(H)$ -estigmastano (20S +20R) +  $C_{29}$   $5\alpha(H),17\alpha(H), 21\alpha(H)$ - estigmastano (20S +20R)

<sup>p</sup> ( $C_{30}$   $17\alpha,21\beta$ -hopano no RIC  $m/z$  191)/( $C_{27}$  20S  $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -colestano 20R+20S) no RIC  $m/z$  217

<sup>q</sup>  $C_{27}/C_{27}+C_{28}+C_{29} * 100$

<sup>r</sup>  $C_{28}/C_{27}+C_{28}+C_{29} * 100$

<sup>s</sup>  $C_{29}/C_{27}+C_{28}+C_{29} * 100$

Para os pentacíclicos foi observada a predominância de 18 $\alpha$ (H)-trisorneohopano (Ts), C<sub>29</sub> norhopano (H<sub>29</sub>), 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano (H<sub>30</sub>) e homohopanos de C<sub>31</sub> a C<sub>33</sub> (22*S* e 22*R*) (Figura 24) . A Figura 26 apresenta o espectro de massas do 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano (H<sub>30</sub>) hopano com maior abundância em todas as amostras.

Todos os hopanos pentacíclicos identificados nas amostras foram confirmados por CG-EM/EM através do monitoramento das transições  $m/z$  370 $\rightarrow$ 191; 398 $\rightarrow$ 191; 412 $\rightarrow$ 191; 426 $\rightarrow$ 191; 440 $\rightarrow$ 191 e 454 $\rightarrow$ 191, que estão apresentados na Figura 27.

Tm e Ts (Figura 24) são conhecidos por serem influenciados pela maturação, tipo de matéria orgânica e pela litologia (HATEM et al., 2016; MOLDOWAN et al., 1985; SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). As razões Ts/(Ts+Tm) e C<sub>27</sub>Ts/Tm (Tabela 4) podem ser utilizadas para avaliação da maturidade, pelo fato que durante a diagênese o Tm que é instável e se converte em Ts (mais estável), diminuindo a sua proporção com o aumento da maturação (SEIFERT e MOLDOWAN, 1978). Valores obtidos para os índices Ts/(Ts+Tm) (0,04-0,06) e Ts/Tm (0,05-0,07) indicam que as amostras com baixa maturidade térmica.

Figura 26: Espectro de massas do composto 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano (H<sub>30</sub>) em maior abundância em todas as amostras da Formação Tianguá.

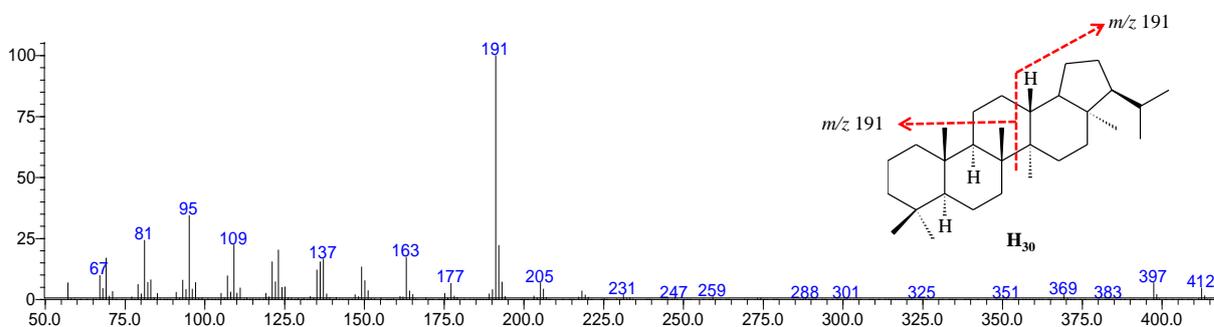
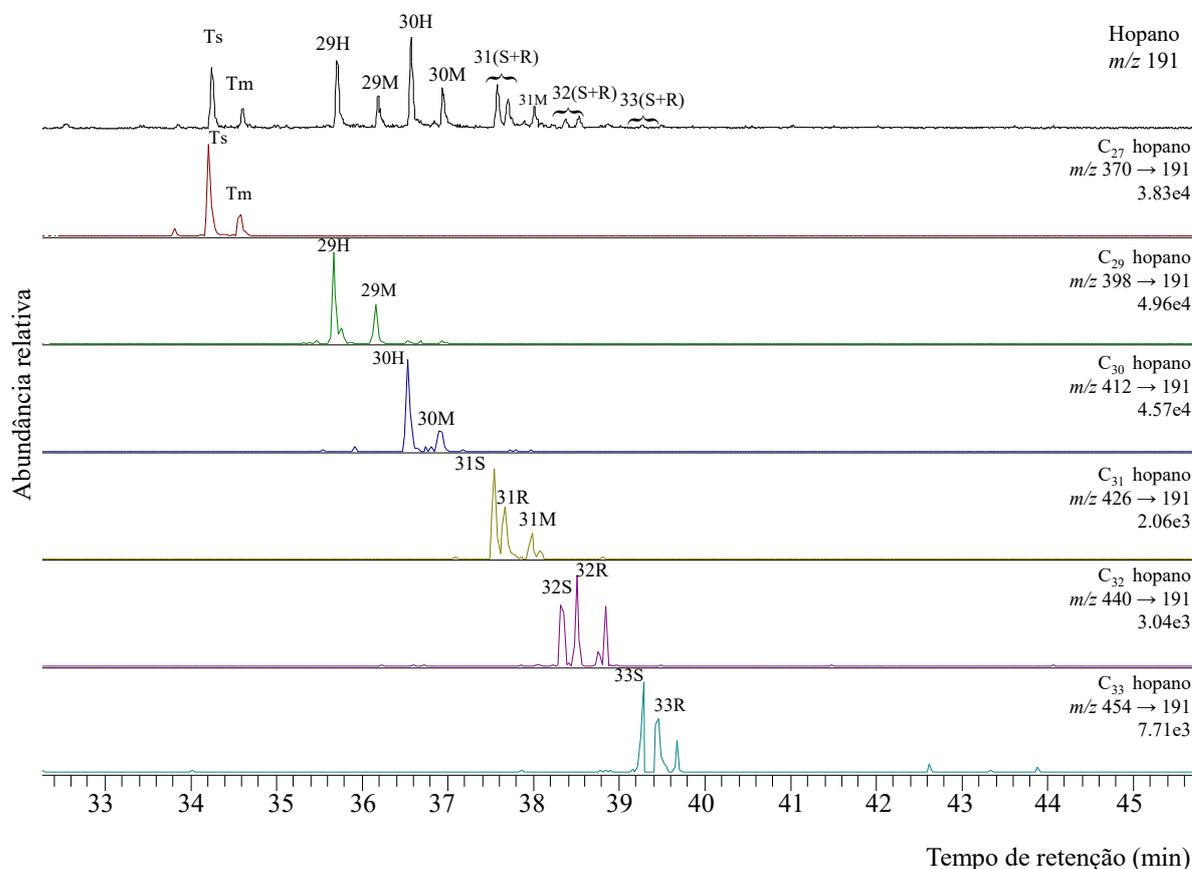


Figura 27. Análise em CG-EM/EM das transições íon precursor-íon produto hopanos (370→191; 370→191; 398→191; 412→191; 426→191; 440→191 e 454→191).



Os biomarcadores  $C_{31}$  22*R*-homohopano e  $C_{30}$ -hopano são utilizados para caracterizar diferentes ambientes deposicionais, a razão  $C_{31}$ -22*R*-homohopano/ $C_{30}$ -hopano (Tabela 4) geralmente apresenta valores superiores 0,25 para amostras provenientes de ambientes marinhos e inferiores a 0,25 para ambientes lacustres (HATEM et al., 2016; PETERS et al., 2005). As amostras apresentaram valores entre 0,35 e 0,45 sugerindo ambiente marinho.

Os homohopano  $C_{31}$  ou  $C_{32}$  (Figura 24) são comumente usados para avaliação da maturidade, a razão  $22S/(22S + 22R)$  (equilíbrio 0,57-0,62) durante o processo de maturação (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). Os valores para todas as amostras apresentaram proporções baixas para os homohopano  $C_{31}$ ,  $C_{32}$  e  $C_{33}$ , sugerindo maturação térmica baixa.

Tabela 5. Identificação dos biomarcadores tricíclicos, tetracíclicos e hopanos na MO da Formação Tianguá.

<b>Sinal</b>	<b>Composto</b>	<b><i>m/z</i></b>	<b><i>M</i><sup>+</sup></b>
<b>C<sub>20</sub></b>	Tri C <sub>20</sub> -C <sub>20</sub> tricíclico	191	276
<b>C<sub>21</sub></b>	Tri C <sub>21</sub> -C <sub>21</sub> tricíclico	191	290
<b>C<sub>22</sub></b>	Tri C <sub>22</sub> -C <sub>22</sub> tricíclico	191	304
<b>C<sub>23</sub></b>	Tri C <sub>23</sub> -C <sub>23</sub> tricíclico	191	318
<b>C<sub>24</sub></b>	Tri C <sub>24</sub> -C <sub>24</sub> tricíclico	191	332
<b>C<sub>24</sub></b>	Tet C <sub>24</sub> -C <sub>24</sub> tetracíclico	191	330
<b>C<sub>25</sub></b>	Tet C <sub>25</sub> -C <sub>25</sub> tetracíclico	191	344
<b>C<sub>26</sub></b>	Tet C <sub>26</sub> -C <sub>26</sub> tetracíclico	191	358
<b>Ts</b>	Ts-18 $\alpha$ (H),22,29,30-trisnorhopano	191	370
<b>Tm</b>	Tm-17 $\alpha$ (H),22,29,30-trisnorhopano	191	370
<b><math>\beta</math>C<sub>27</sub></b>	$\beta$ C <sub>27</sub> -17 $\beta$ (H),22,29,30-trisnorhopano	191	370
<b>29H</b>	C <sub>29</sub> hop-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-nor-hopano	191	398
<b>29M</b>	C <sub>29</sub> Mor-17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-moretano	191	398
<b>30H</b>	C <sub>30</sub> Hop-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano	191	412
<b>30M</b>	C <sub>30</sub> Mor-17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-moretano	191	412
<b>31S</b>	C <sub>31</sub> (22S)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-homohopano (22S)	191	426
<b>31R</b>	C <sub>31</sub> (22R)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-homohopano (22R)	191	426
<b>31M</b>	C <sub>31</sub> Mor-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ –bishomomoretano	205	426
<b>32S</b>	C <sub>32</sub> (22S)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22S)	219	440
<b>32R</b>	C <sub>32</sub> (22R)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-bishomohopano (22R)	219	440
<b>32S</b>	C <sub>32</sub> (22S)-17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-homomoretano (22S)	219	440
<b>32R</b>	C <sub>32</sub> (22R)-17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-homomoretano (22R)	219	440
<b>33S</b>	C <sub>33</sub> (22S)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22S)	191	454
<b>33R</b>	C <sub>33</sub> (22R)-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-trishomohopano (22R)	191	454

## 5.4 Esteranos

Esteranos e diasteranos foram analisados a partir do íon base  $m/z$  217, a distribuição destes biomarcadores é mostrada na Figura 28. Devido à semelhança nos perfis de esteranos entre as amostras, a amostra FT-III foi escolhida como representativa do perfil geral. Estes compostos foram identificados através da comparação de ordem de eluição e confirmados por meio das transições  $372 \rightarrow 217$ ;  $386 \rightarrow 217$ ;  $400 \rightarrow 217$  em CG-EM/EM, conforme mostrado na Figura 30. Os compostos identificados para os esteranos regulares estão listados na Tabela 6.

De acordo com a abundância relativa dos esteranos regulares é possível utilizá-los como indicativo da origem de MO. Os esteranos mais comuns em sedimentos e óleos são aqueles correspondentes a  $C_{27}$  (Colestanos),  $C_{28}$  (Ergostanos) e  $C_{29}$  (Estigmastanos). Os esteróis  $C_{27}$  e  $C_{28}$  são mais abundantes em plânctons e invertebrados aquáticos, sendo o primeiro normalmente associado a ambientes marinhos e o  $C_{28}$  a contribuição de algas lacustres, enquanto que nos animais e vegetais superiores, principal fonte de matéria orgânica continental, predominam os esteróis em  $C_{27}$  e  $C_{29}$  (HUANG e MEINSCHEIN, 1979; VOLKMAN, 1986).

Esteranos foram identificados em todas as amostras analisadas com a predominância dos esteranos  $C_{27}$  e  $C_{29}$  (Figura 28), sendo também observada a presença de esteranos de baixa massa molecular  $C_{21}$ -(pregnano) e  $C_{22}$ -(homopregnano) normalmente encontrados em amostras provenientes de ambientes hipersalino (HAVEN et al., 1986). A Figura 29 apresenta os espectros de massas dos esteranos regulares  $C_{27}\alpha\alpha\alpha$  (*S*) e (*R*).

Figura 28. RIC  $m/z$  217 típico mostrando a distribuição dos esteranos do extrato da MO amostra FT-III (representativas dos demais extratos).

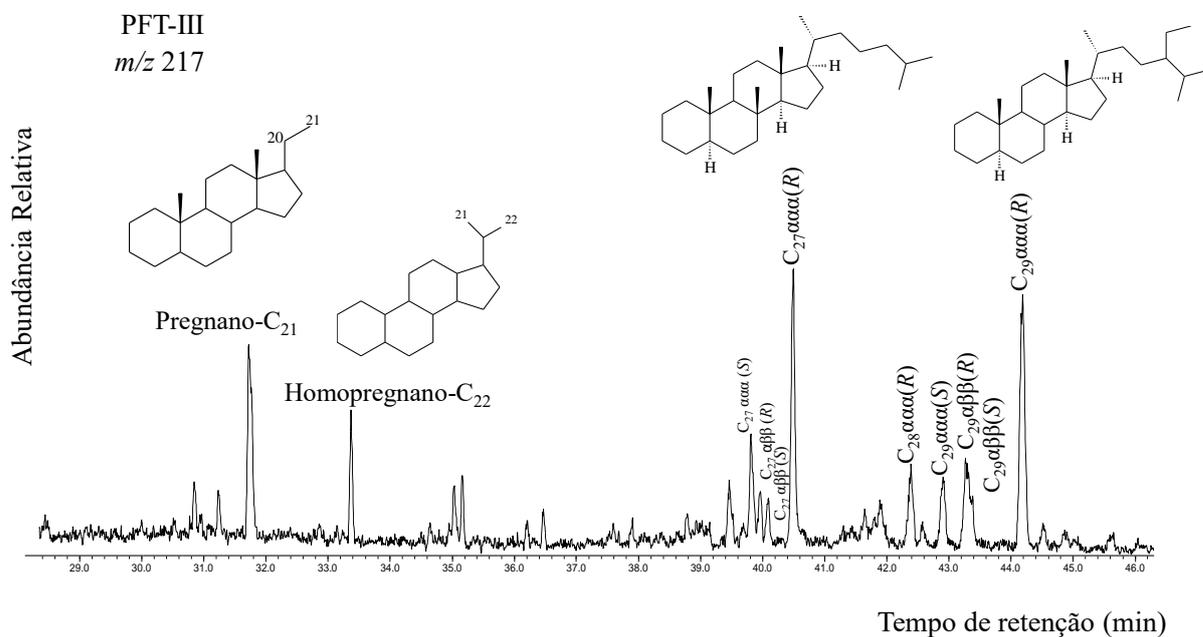


Figura 29. Espectro de massas dos compostos C<sub>27</sub>ααα(S) e C<sub>27</sub>ααα(R)

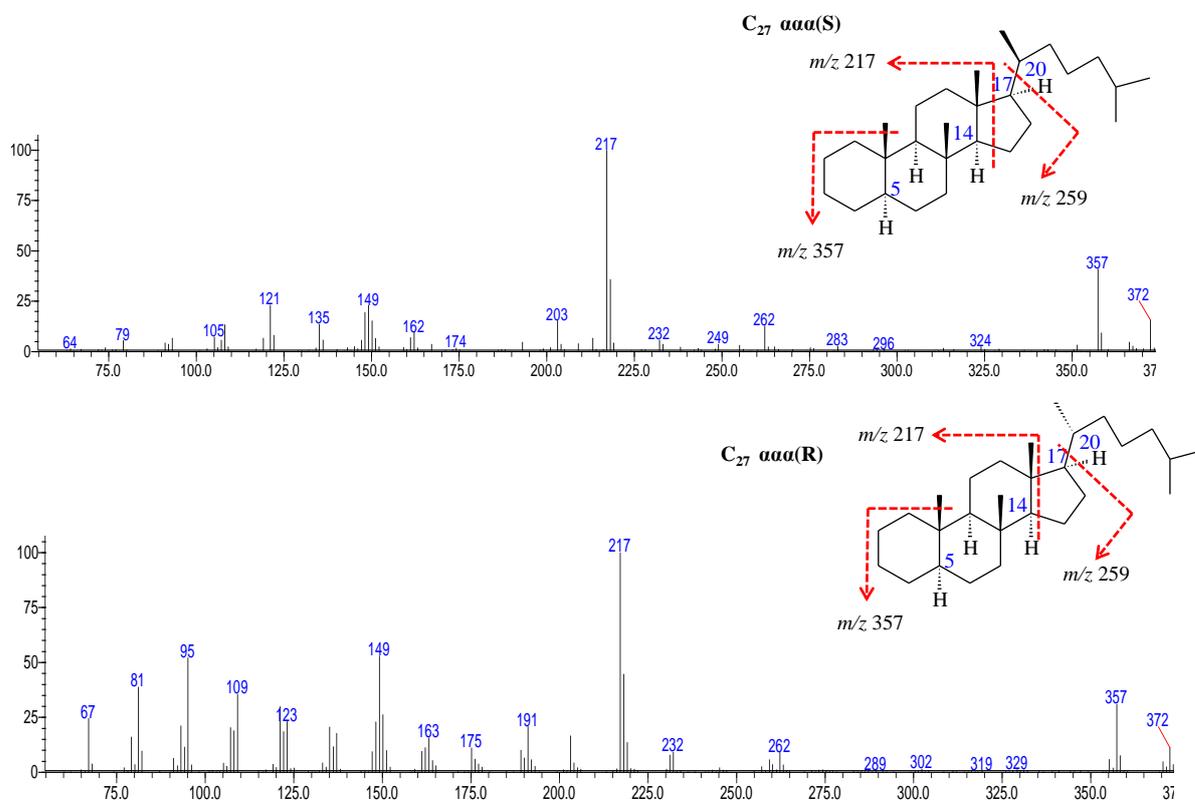


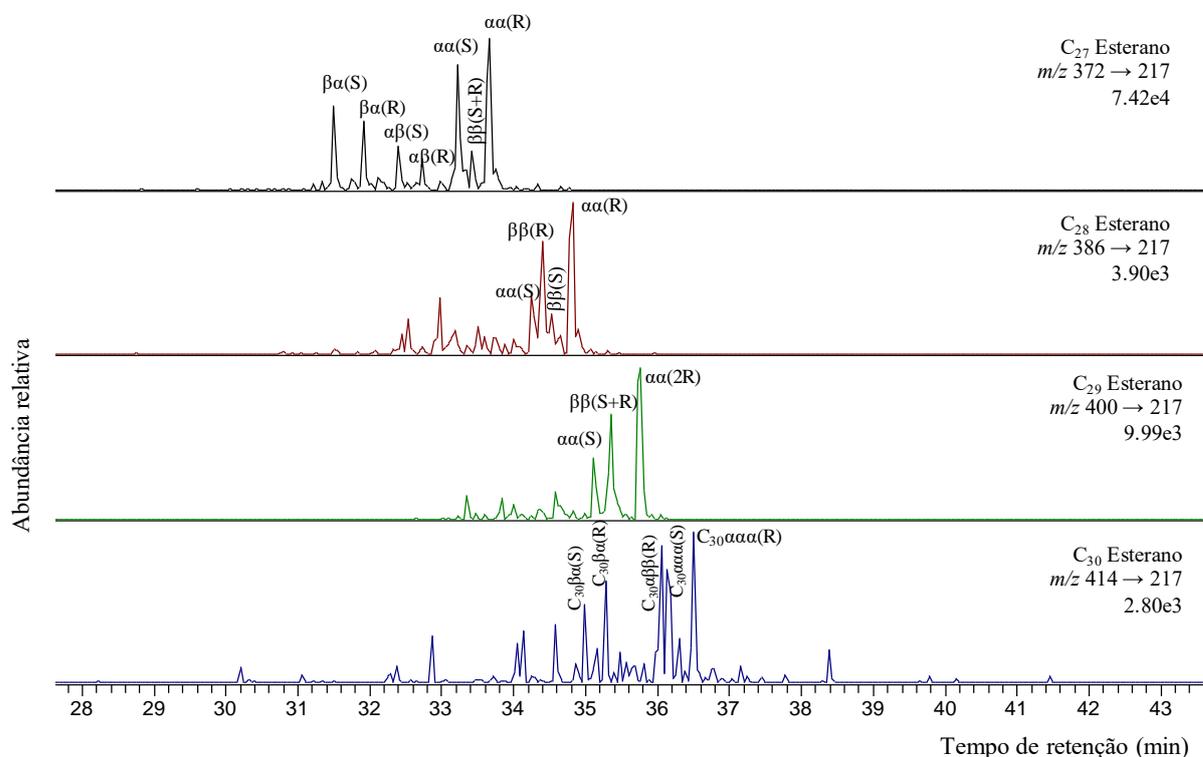
Tabela 6: Identificação dos esteranos para amostra de MO da Formação Tianguá.

<b>Sinal</b>	<b>Composto</b>	<b><i>m/z</i></b>	<b><i>M</i><sup>+</sup></b>
<i>C</i> <sub>27</sub> $\beta\alpha$ ( <i>R</i> )	<i>C</i> <sub>27</sub> -13 $\beta$ (H)17 $\alpha$ (H)-diacolestano (20 <i>S</i> )	217	372
<i>C</i> <sub>27</sub> $\beta\alpha$ ( <i>S</i> )	<i>C</i> <sub>27</sub> -13 $\beta$ (H)17 $\alpha$ (H)-diacolestano (20 <i>R</i> )	217	372
<i>C</i> <sub>27</sub> $\alpha\alpha$ ( <i>R</i> )	<i>C</i> <sub>27</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -colestano (20 <i>S</i> )	217	372
<i>C</i> <sub>27</sub> $\beta\beta$ ( <i>R</i> )	<i>C</i> <sub>27</sub> - $\alpha\beta\beta$ -colestano (20 <i>R</i> )	217	372
<i>C</i> <sub>27</sub> $\beta\beta$ ( <i>S</i> )	<i>C</i> <sub>27</sub> - $\alpha\beta\beta$ -colestano (20 <i>S</i> )	217	372
<i>C</i> <sub>27</sub> $\alpha\alpha$ ( <i>R</i> )	<i>C</i> <sub>27</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -colestano (20 <i>R</i> )	217	372
<i>C</i> <sub>28</sub> $\alpha\alpha$ ( <i>S</i> )	<i>C</i> <sub>28</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -24-metilcolestano (20 <i>S</i> )	217	386
<i>C</i> <sub>28</sub> $\beta\beta$ ( <i>R</i> )	<i>C</i> <sub>28</sub> - $\alpha\beta\beta$ -24-metilcolestano (20 <i>R</i> )	217	386
<i>C</i> <sub>28</sub> $\beta\beta$ ( <i>S</i> )	<i>C</i> <sub>28</sub> - $\alpha\beta\beta$ -24-metilcolestano (20 <i>S</i> )	217	386
<i>C</i> <sub>28</sub> $\alpha\alpha$ ( <i>S</i> )	<i>C</i> <sub>28</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -24-metilcolestano (20 <i>R</i> )	217	386
<i>C</i> <sub>29</sub> $\alpha\alpha$ ( <i>S</i> )	<i>C</i> <sub>29</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -24-etilcolestano (20 <i>S</i> )	217	400
<i>C</i> <sub>29</sub> $\beta\beta$ ( <i>S</i> )	<i>C</i> <sub>29</sub> - $\alpha\beta\beta$ -24-etilcolestano (20 <i>S</i> )	217	400
<i>C</i> <sub>29</sub> $\beta\beta$ ( <i>R</i> )	<i>C</i> <sub>29</sub> - $\alpha\beta\beta$ -24-etilcolestano (20 <i>R</i> )	217	400
<i>C</i> <sub>29</sub> $\alpha\alpha$ ( <i>R</i> )	<i>C</i> <sub>29</sub> - $\alpha\alpha\alpha$ -24-etilcolestano (20 <i>R</i> )	217	400

Todas as amostras estudadas apresentaram valores muito baixo das razões *C*<sub>27</sub> 20*S*/(20*S*+20*R*) (0,29-0,36) e *C*<sub>29</sub> 20*S*/(20*S*+20*R*) (0,16-0,22) (Tabela 4), uma análise em CG-EM/EM foi realizada para uma melhor avaliação deste parâmetro pelo fato de ocorrer co-eluição desses compostos com outras classes de biomarcadores apresentando valores para *C*<sub>27</sub> (0,40-0,50) e *C*<sub>29</sub> (0,16-0,76) (Tabela 4) também baixos, sugerindo maturação térmica baixa.

A razão hopano/esterano apresentou valores altos (5,34-9,98), este índice reflete a entrada de plantas eucarióticas (principalmente algas e plantas superiores) em relação a organismos procarióticos (bactérias) na rocha-geradora. Esta relação é relativamente baixa para MO marinha, em contrapartida, valores que geralmente se aproximam da unidade ou mesmo maiores para esta razão é indicativo de MO terrestres e/ou microbiologicamente retrabalhada (MELLO et al., 1988; PETERS et al., 2005; TISSOT e WELTE, 1984)

Figura 30. Análise em CG-EM/EM das transições íon precursor-íon produto (372→217; 386→217; 400→217 e 414→217).



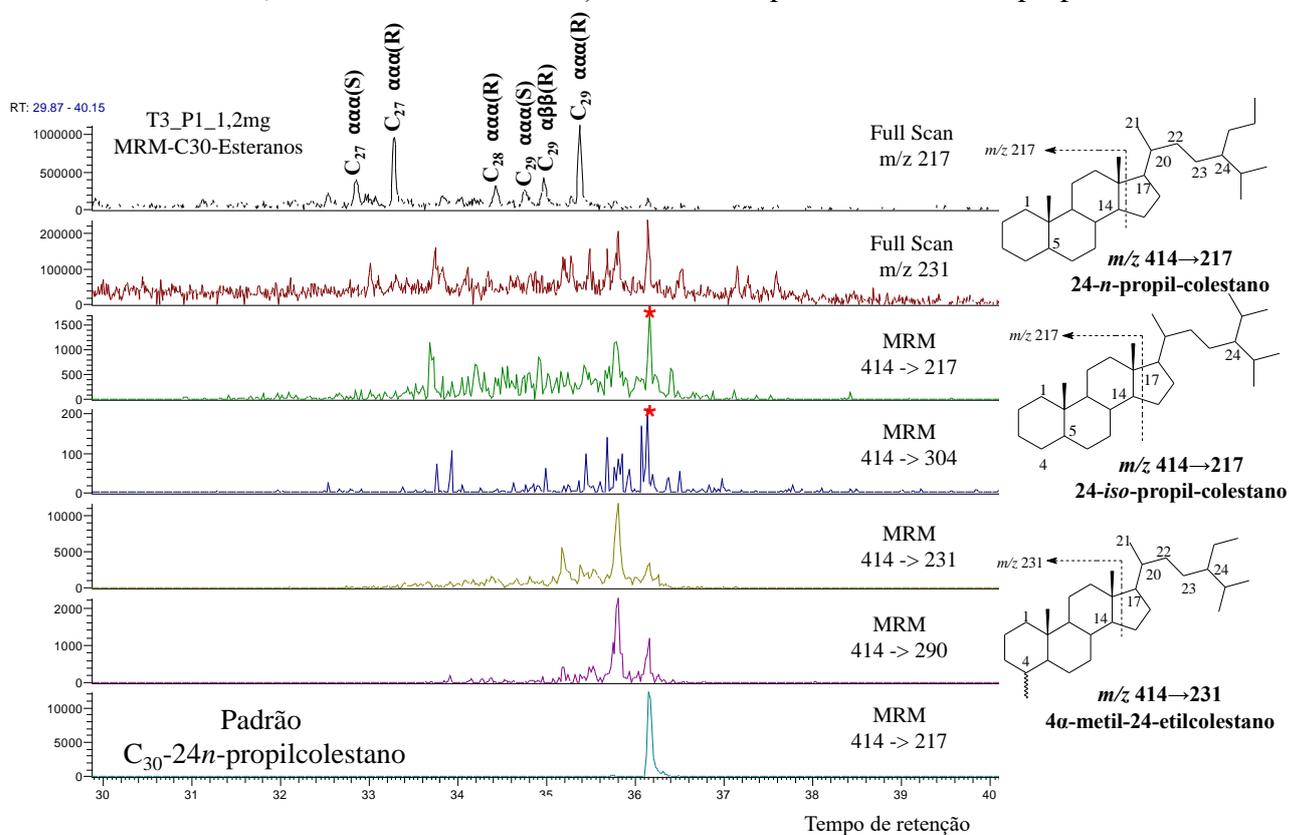
O esterano  $C_{29}$  (48,37% a 58,19%) apresentou a maior abundância relativa nas amostras analisadas (Tabela 4) em relação aos esteranos  $C_{27}$  (37,14% a 52,20%) e  $C_{28}$  (8,11% a 23,44%), sugerindo contribuição de vegetais superiores (MUSTAFA et al., 2015; PETERS et al., 2005). No entanto Volkman (1986) observou que quando a maioria dos parâmetros estudados para a MO indicam origem marinha, o predomínio do esterano  $C_{29}$  é indicativo da contribuição de algas marinhas já que também ocorrem em grande abundância em certas espécies destes organismos, o que pode ser corroborado pelas razões  $C_{31-22R}$ -hopano/ $C_{30}$ -hopano e  $C_{24}$ Tet/ $C_{30}$ Hopano que também sugerem origem marinha.

A presença do esterano  $C_{30}$  também foi detectada nas amostras em estudo (Figura 30, transição  $m/z$  414→217). Estes compostos podem ser identificados em nível de traço ou em baixas concentrações e são utilizados para diferenciar fontes marinhas de fontes terrestres (PETERS et al., 2005), quando ocorre a identificação dos esterano  $C_{30}$  do tipo 24-*n*-propilcolestano é comumente utilizado como um indicador de deposição sedimentar marinha (ROHRSEN;GILL;LOVE.,2015).

A Figura 31 apresenta as respectivas transições típicas de  $C_{30}$  esteranos, mais especificamente para os biomarcadores 24-*n*-propilcolestano e 24-isopropilcolestano. Os 24-

*n*-propilcolestanos são marcadores de diagnóstico para algas marinhas da ordem *Sarcinochrysidales* e algas marrons, enquanto os isômeros de 24-isopropilcolestanos (produto digenético do 24-isopropílico- colesterol) podem ser produzidos por *demosponges* marinhas (PETERS et al., 2005). Estudos recentes (GOLD et al., 2017) fornecem suporte adicional para a afinidade poriférica de 24-isopropilcolestanos em rochas de idade Neoproterozoica (a hipótese de "biomarcador de esponja") e sugerem algumas algas no registro geoquímico que também poderiam ter contribuições de animais.

Figura 31: Transição  $m/z$  414  $\rightarrow$  217 (24-*n*-propilcolestano, 24-isopropilcolestano-24), transição  $m/z$  414 $\rightarrow$ 231 (24-etil) e as transições típicas para a série 24-*n*-propil (414  $\rightarrow$  304), série 4-metil ( $m/z$  414  $\rightarrow$  290) e o padrão  $C_{30}$ -24*n*-propilcolestano.



## 5.5 Esteranos Triaromáticos

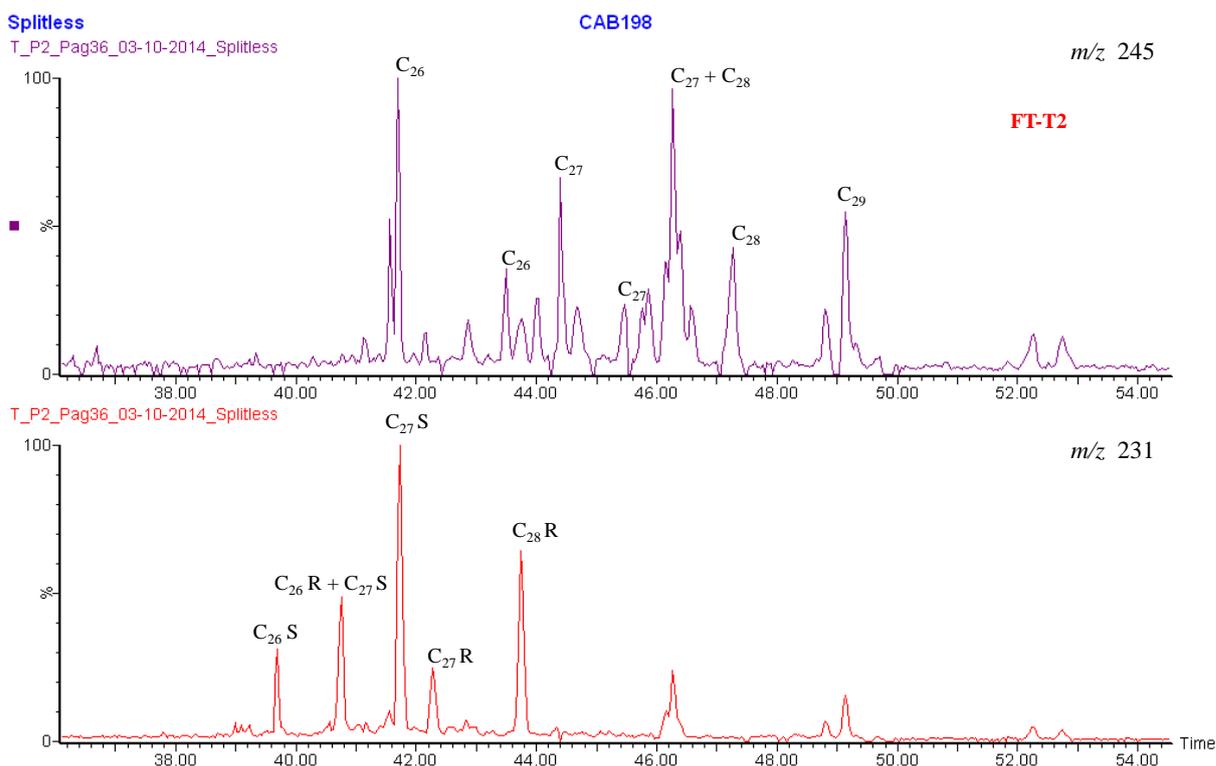
Os esteranos triaromáticos e metil-triaromáticos foram identificados nas amostras em estudo, através do monitoramento dos RIC  $m/z$  231 e 245, respectivamente. O perfil cromatográfico geral para as amostras referente a estes compostos estão descritos na Figura 32. Estes compostos foram identificados por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de alta resolução (CG-EMAR).

Os esteranos monoaromáticos e triaromáticos são úteis como indicadores de fonte

(espécies eucarióticas) e avaliação do estresse térmico (MOLDOWAN, FAGO, 1986). Os esteranos monoaromáticos não foram identificados nas amostras em estudo.

Esteranos triaromáticos possuem maior estabilidade a degradação térmica, isto justifica o enriquecimento desses compostos em relação aos monoaromáticos com o aumento da maturidade térmica (MACKENZIE, MACKENZIE, 1984).

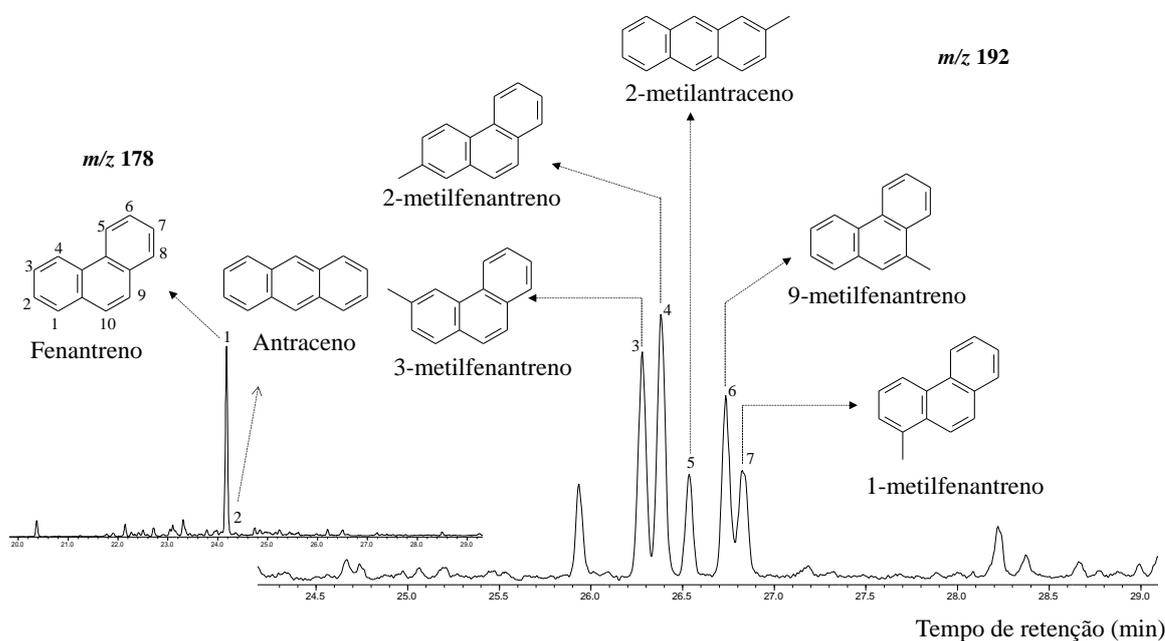
Figura 32. Perfis cromatográficos dos íons  $m/z$  231(esteranos triaromáticos) e 245 (esteranos metil-triaromáticos), por CG-EMAR



## 5.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A distribuição de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nas três amostras de afloramento analisadas permitiu identificar os compostos fenantreno, alquifenantrenos, antraceno e o 2-metil-fenantreno (Figura 33). Todos os compostos identificados estão apresentados na Tabela 7.

Figura 33. Cromatograma de íons monitorados para  $m/z$  178 (Fenantreno) e  $m/z$  192 (metilfenantreno).



O fenantreno e os metilfenantrenos foram identificados pelos íons  $m/z$  178 e  $m/z$  192 respectivamente. Estes compostos são derivados de esteroides e triterpenoides (MAIR, 1964). A distribuição dos alquilderivados do fenantreno (3-MF, 2-MF, 1-MF e 9-MF) depende da origem da matéria orgânica, se marinha, lacustre ou terrestre. Além desses compostos foram identificado antraceno e 2-metilantraceno (Figura 33), este último é comumente encontrado em amostras de carvão (HUGHES; DZOU, 1995; MARTÍNEZ; ESCOBAR, 1995) e já foi identificado em amostras com querogênio tipo III (RADKE et al., 1982; GARRIGUES et al., 1988).

Segundo Budzinski et al. (1995) a maior abundância de 9-MF (isômero  $\alpha$ ) e baixa concentração de 3- e 2-MF (isômero  $\beta$ ) indica matéria orgânica de origem marinha, enquanto que amostras de origem terrestre têm maior abundância de 1-MF (isômero  $\alpha$ ) e 2-MF. De acordo com a distribuição dos metilfenantrenos das amostras o isômero 2-MF está maior abundância relativa aos demais isômeros, indicando contribuição de MO de origem terrestre. A abundância relativa dos isômeros 2-MF e 3-MF é maior do que os isômeros 9-MF e 1-MF nas amostras da Formação Tianguá.

Tabela 7: Identificação dos compostos aromáticos ( $m/z$  178 fenantreno;  $m/z$  192 metil-fenantreno e  $m/z$  206 dimetilfenantreno)

Sinal	$m/z$ ( $M^{+}$ )	Compostos
1	178	Fenantreno
2	178	Antraceno
3	192	3-MF
4	192	2-MF
5	192	2-metil-antraceno
6	192	1-MF
7	192	9-MF
8	206	9-+1-EF+3,6-DMF
9	206	3,5-+2,6-DMF
10	206	2,7-DMF
11	206	1,3-+2,10-+3,9-+3,10-DMF
12	206	1,6-+2,9-+2,5-DMF
13	206	1,7-DMF
14	206	2,3-+1,9-+4,9-+4,10-DMF
15	206	1,8-DMF
16	206	1,2-DMF

IMF-1, IMF-2 e RMF, são parâmetros geoquímicos calculados com base na isomerização dos metilfenantrenos, os valores para IMF-1 e IMF-2 sugere que as amostras sejam imaturas, mas de acordo com os valores de RMF as amostras em estudo possuem maior maturidade térmica. Esta discordância entre os parâmetros geoquímicos IMF-1, IMF-2 e RMF, pode ser explicado pela ocorrência da contaminação pirolítica considerando que essas amostras são de afloramento. A contaminação pode ocorrer através da combustão incompleta de combustíveis, fuligem de automóveis e queima de resíduos domésticos (BARROS et al., 2017) ou pelo tipo da matéria orgânica que deu origem aos extratos (KRUGE, 2000).

Tabela 8: Parâmetros para os compostos aromáticos da Formação Tianguá.

Amostra	IMF <sup>a</sup>	IMF2 <sup>b</sup>	RMF <sup>c</sup>	FEN/AN <sup>d</sup>	$\Sigma$ MF/F <sup>e</sup>	1,7 DMF <sup>f</sup>
FT1	0,29	0,32	2,24	67,45	0,36	0,39
FT2	0,27	0,31	1,59	39,91	0,23	0,55
FT3	0,25	0,27	1,91	61,47	0,18	0,50

<sup>a</sup>  $1,5(2\text{-MF}+3\text{-MF})/(F+1\text{-MF}+9\text{-MF})$  no RIC  $m/z$  178 e 192; <sup>b</sup>  $3(2\text{-MF})/F+(1\text{-MF})+(9\text{-MF})$  no RIC  $m/z$  192;

<sup>c</sup> 2-metil-fenantreno/1-metil-fenantreno no RIC  $m/z$  192; <sup>d</sup> Fenantreno/Antraceno no RIC  $m/z$  178;

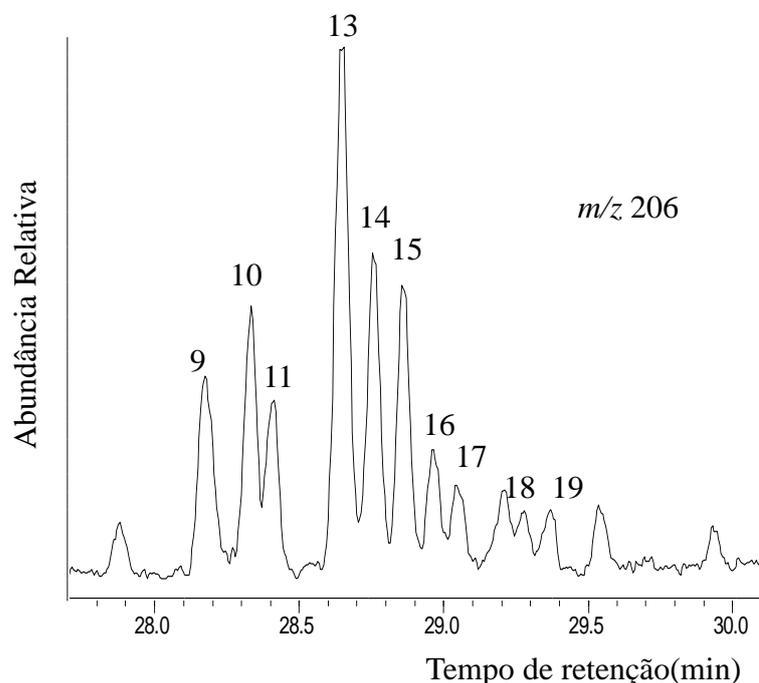
<sup>e</sup>  $\Sigma 1\text{-}9\text{-}2\text{-}3\text{metil-fenantreno}/\text{fenantreno}$  no RIC  $m/z$  192; <sup>f</sup> 1,7-DMP/(1,3+2,10+3,9+3,10-DMF) no RIC  $m/z$  206

Na tentativa de diferenciação de hidrocarbonetos aromáticos (HPA) petrogênico e pirogênico, foram feitos os cálculos das seguintes razões: Fenantreno/Antraceno (Fen/Ant)

>15 origem petrogênica; <10 origem pirolítica e o somatório de 3-metilfenantreno, 2-metilfenantreno, 9-metilfenantreno e 1-metilfenantreno, e fenantreno ( $\sum MF/F$ )>2 origem petrogênica; <2 origem pirolítica (READMAN et al., 2002). De acordo com os resultados (Tabela 8) das razões Fen/Ant (39,91-67,45) e  $\sum MF/F$  (0,18-0,36), sugerem origem mista de HPAs para todas as amostras da Formação Tianguá, no qual os combustíveis fósseis e combustão de hidrocarbonetos combustíveis (gasolina, diesel, óleo, madeira e carvão) podem ser potenciais fontes (READMAN et al., 2002).

A identificação dos dimetilfenantrenos (DMF) se deu pelo íon  $m/z$  206. A Figura 35 exibe o cromatograma da distribuição desses compostos. Segundo, RAZA KHAN et al. (2000), os valores das proporções de 1,7-DMF/1,3-+2,10-+3,9-+3,10-DMF  $\leq 0,35$  podem sugerir contribuição de pteridospermas ou pteridospermas de glossopteris, valores para as proporções de 1,7-DMF/1,3-+2,10-+3,9-+3,10-DMF  $\leq 0,35$  para as amostras em estudo variam entre 0,39-0,55 (Tabela 8), isto pode indicar fontes variáveis de matéria orgânica (HOSSAIN et al., 2014).

Figura 34. Perfil cromatográfico dos dimetilfenantreno  $m/z$  206.



# Capítulo VI

## Conclusão

## 6 CONCLUSÃO

Foram investigadas três amostras de afloramento da Formação Tianguá (Bacia do Parnaíba), quanto ao tipo de matéria orgânica, ambiente deposicional e maturação.

Os *n*-alcanos em todos os extratos variaram entre *n*-C<sub>14</sub> a *n*-C<sub>37</sub> e distribuição unimodal com maior predominância entre *n*-C<sub>16</sub> e *n*-C<sub>18</sub>, característico de ambiente marinho. A análise dos isoprenoides Pristano (Pr) e Fitano (Fi) e suas relações mostraram que os extratos apresentaram um ambiente deposicional redutor, característico para MO depositada em condições marinhas. Os parâmetros calculados para os grupos *n*-C<sub>13</sub> a *n*-C<sub>18</sub> e *n*-C<sub>19</sub> a *n*-C<sub>24</sub> indicaram a contribuição de fitoplâncton e zooplâncton e bactérias no paleoambiente deposicional.

As relações C<sub>22</sub>Tri/C<sub>21</sub>Tri, C<sub>24</sub>Tri/C<sub>23</sub>Tri e C<sub>24</sub>Tri/C<sub>24</sub>Tetra apresentaram características para origem mista para MO sendo possivelmente proveniente de algas, bactérias ou plantas terrestres. A relação C<sub>24</sub>Tri/C<sub>30</sub>Hopano corrobora para sugerir a condição deposicional marinha e contribuição de matéria orgânica de algas. A identificação, através de padrão de síntese, biomarcadores da série C<sub>30</sub> esterano (24-*n*-propilcolestano, associado a algas crisofíceas) sugere um ambiente deposicional marinho.

A relação entre a concentração relativa dos esteranos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> caracterizou a matéria orgânica como marinha com contribuição terrestre. As relações C<sub>27</sub> e C<sub>29</sub> 20S/(20S+20R) para esteranos regulares e para homohopano HH<sub>31</sub>, HH<sub>32</sub> HH<sub>33</sub>, sugeriram maturação térmica baixa.

Os valores para as relações IMF-1 e IMF-2 obtidos das frações de compostos aromáticos apresentou imaturidade térmica para os extratos, porém a relação RMF indicaram maturidade térmica, esta discordância entre as relações pode ser interpretada como sendo derivadas de contaminação pirolítica. A relação Fen/Ant e o somatório  $\sum MF/F$ , caracterizam uma origem mista de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Embora os resultados obtidos indiquem MO de origem mista, mais estudos são necessários para completar a elucidação das informações geoquímicas.

## 7 REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, D.B. Bacia do Parnaíba Sumário Geológico e Setores em oferta. **ANP**, 2015.
- ABOHAJAR, A. et al. Biomarker characteristics of potential source rocks in the jabal nafusah area, nw libya: petroleum systems significance. **Journal of Petroleum Geology**, v. 38, p.119-156,2015.
- ALBERDI, M. et al. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. **Organic Geochemistry**,v.32,p.181-191,2001.
- AQUINO NETO et al. Novel tricyclic terpanes (C<sub>19</sub>,C<sub>20</sub>) in sediments and petroleums. **Tetrahedron Letters**,v.23,p.2027-2030,1982.
- AQUINO NETO et al. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: **Advances in Organic Geochemistry** 181. BJOROY, M.;ALBRECHT, C. e CORNFORD, C. (Eds.). New York: Wiley & Sons, p.659-676,1983.
- BARRAGAN, O. L. V. Caracterização Geoquímica de Óleos da América Latina. 109 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica). **Universidade Federal da Bahia**, Salvador,2012.
- BARROS, A. L. C. et al. Avaliação de hidrocarbonetos poliaromáticos em extratos de rochas geradoras da bacia do amazonas, formação barreirinha. **XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica**. Búzios, Rio de Janeiro,2017.
- BENNET, B.; FUSTIC, M.; FARRIMOND, P.; HUANG, H.; LARTER, S. R. 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. **Organic Geochemistry** v. 37,p.787-797, 2006.
- BIGGS, B. J. F. 2 - Patterns in Benthic Algae of Streams A2 - Stevenson, R. Jan. In: BOTHWELL, M. L. e LOWE, R. L. (Ed.). **Algal Ecology**. San Diego: Academic Press, 1996. p.31-56.
- BLUMENBERG, M. et al. Biosynthesis of hopanoids by sulfate-reducing bacteria (genus *Desulfovibrio*). **Environmental Microbiology**, v. 8, p. 1220-1227, 2006.
- BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, p. 2-15, 1961.
- BROCKS, J. J.; SUMMONS, R. E. **Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life A2 - Holland, Heinrich D.** Treatise on Geochemistry 2ed. K. K. Turekian. Oxford, Elsevier: p. 61-103, 2014.
- BROCKS, J. J.; PEARSON, A. Building the Biomarker Tree of Life. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 59, n.1, p.233-258, 2005.
- BROCKS, J. J.; SUMMONS, R. E. **Sedimentary Hidrocarbons, Biomarkers for Early Life**, v.63-115, 2003.
- BROOKS, P. W. Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada. **Advances in Organic Geochemistry**, v. 10, p.

401-406, 1986.

BUDZINSKI, H. et al. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 10, p. 2043-2056, 1995.

CAMPOS, R. F. Pagada de Carbono: A relação entre mudanças climáticas e hábitos insustentáveis **Revista Geográfica de América Central**, p. 1-16, 2011.

CAÑIPA, N. K. et al. Evaluación de Esteroides Aromáticos como Indicadores de Madurez Térmica en Extractos de Roca. **Información Tecnológica**, v.20, p. 61-70, 2009.

CAROZZI, A.V. et al. Análise ambiental e evolução tectônica sinsedimentar da seção siluroeocarbonífera da Bacia do Maranhão. **Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil, Série Ciência-Técnica-Petróleo. Seção Exploração de Petróleo** n 7, p 48, 1975.

CAPUTO, M.V. Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil. **Tese de Doutorado. Universidade da California, Santa Barbara.** USA. 1984a.

CAPUTO, M.V; LIMA, E. C. Estratigrafia, idade e correlação do Grupo Serra Grande –Bacia do Parnaíba. **Anais do 33º Congresso Brasileiro de Geologia**, v. 2, p. 740-759, 1984.

CHAMBRIARD, M.M.R. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. **ANP**, 2016.

CHEN, J.; SUMMONS, R. E. Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biyang Basin, China. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 1, p. 115-126, 2001.

CHICARELLI, M. I. et al. Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpane series in immature Brazilian shales. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 1955-1959, 1988.

CONNAN, J. et al. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. **Advances in Organic Geochemistry**, v. 10, p. 29-50, 1985.

CURIALE, J.A. Total Organic Carbon (TOC). **Encyclopedia of Petroleum Geoscience**, 2017.

DAMSTÉ, J. S. S. et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1895-1900, 1995.

DING, X. et al. Geochemical characterization and depositional environment of source rocks of small fault basin in Erlan Basin, northern China. **Marine and Petroleum Geology**, v. 69, p. 231-240, 2016.

EIGENBRODE, J. L. Fossil Lipids for Life-Detection: A Case Study from the Early Earth Record. **Space Science Reviews**, v. 135, n. 1-4, p. 161-185, 2007.

EL NADY, M. M. et al. Geochemical and biomarker characteristics of crude oils and source

rock hydrocarbon extracts: An implication to their correlation, depositional environment and maturation in the Northern Western Desert, Egypt. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 2, p. 263-268, 2016.

FABIAŃSKA, M.J., KURKIEWICZ, S., 2013. Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turossów Brown Coal Basins (Poland). **International Journal of Coal Geology**, v 107, pp. 98-111, 2013.

FERRAZ, N. C. et al. Análise estratigráfica da sequência mesodevoniana -eocarbonífera da bacia do parnaíba, nordeste do brasil. **Geociência**, v. 36, p. 154-172, 2017.

FISCHER, W. W. et al. Targeted genomic detection of biosynthetic pathways: Anaerobic production of hopanoid biomarkers by a common sedimentary microbe. **Geobiology**, v. 3, p. 33-40, 2005.

GARRIGUES P., et al. Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. **Geochimica Cosmochimica Acta** 52:375-384, 1988.

GOÉS et al. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 4, p. 55-64, 1990.

GÓES, A. M.; COIMBRA, A. M. Bacias sedimentares da província sedimentar do meio norte do Brasil. **Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém. Resumos. Belém: Sociedade Brasileira de Geologia**, v. 5, p. 186-187, 1996.

GOÉS, A. M. O.; FEIJÓ, F. J. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociência da Petrobras**, v. 9, p. 57-68, 1994.

GOLD, D.A et al. Lipidomics of the sea sponge *Amphimedon queenslandica* and implication for biomarker geochemistry. **Geobiology** ,v.15, p-836-843, 2017.

GRAHN, J.H.G e STEEMANS, P. Integrated chitinozoan **and** miospore zonation of the serra grande group (silurlan-lower devonian), parnaíba basin, northeast brazil, **Revista Espanola de Micropaleontología** , n 2, v 37,pp. 183-204, 2005.

GRANDE, S. M. B. D. et al. Extended Tricyclic terpanes is sediiments and petroleums. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 1039-1047, 1993.

HAKIMI, M. H.; AHMED, A. F. Petroleum source rock characterisation and hydrocarbon generation modeling of the Cretaceous sediments in the Jiza sub-basin, eastern Yemen. **Marine and Petroleum Geology**, v. 75, p. 356-373, 2016.

HARVEY, H. R. Sources and Cycling of Organic Matter in the Marine Water Column. In: (Ed.). **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA**. cap. Chapter 1, p.1-25. (The Handbook of Environmental Chemistry),2006.

HATEM, B. A. et al. Origin of organic matter and paleoenvironment conditions of the Late

Jurassic organic-rich shales from shabwah sub-basin (western Yemen): Constraints from petrology and biological markers. **Marine and Petroleum Geology**, v. 72, p. 83-97, 2016.

HAVEN, H. L. T. et al. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, n. 5, p. 853-855, 1986.

HECKMANN, J. R. et al. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. **Química Nova**, v. 34, p. 1328-1333, 2011.

HEDBERG, H. D. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. **American Association of Petroleum, Geologists**, 2009.

HOSSAIN, H. M. Z. et al. Characterization of alkyl phenanthrene distributions in Permian Gondwana coals and coaly shales from the Barapukuria Basin, NW Bangladesh. **Researches in Organic Geochemistry**, v. 29, p. 17-28, 2014.

HUANG, W.-Y.; MEINSCHEN, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, 1979.

HUGHES W.B. E DZOU L.I. Reservoir overprinting of crude oils. **Organic Geochemistry**, 23(10): 905-914, 1995.

KILLOPS, S. K. A. V. **Introduction to Organic Geochemistry**. Blackwell Publishing 2005.

KRUGE, M. A. Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds. **International Journal of Coal Geology**, v. 43, n.1, p.27-51, 2000.

KRUGE, M. A. et al. Organic geochemistry of a Lower Jurassic synrift lacustrine sequence, Hartford Basin, Connecticut, U.S.A. **Advances in Organic Geochemistry**, v. 16, p. 689-701, 1990.

LE HÉRISSE, A. et al. Palynological characterization and dating of the tianguá formation, serra grande group, northern brazil. **Ciência Técnica Petróleo seção: Exploração de Petróleo**, n.20, 2001.

MA, N. et al. Novel tetracyclic terpanes in crude oils and source rock extracts in pearl river mouth basin and their geological significance. **Journal of Earth Science**, v. 25, n. 4, p.713-718, 2014.

MACKENZIE, A. S.; MACKENZIE, A. S. Applications of Biological Markers in Petroleum Geochemistry A2 - Brooks, Jim. In: WELTE, D. (Ed.). **Advances in Petroleum Geochemistry**. London: Academic Press, 1984. p.115-214.

MAIR, B. J. Terpenoids, fatty acids and alcohols as source materials for petroleum hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, n. 8, p. 1303-1321, 1964.

MARTINS C.R. et al. Ciclos Globais de Carbono Nitrogênio e Enxofre. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 5, Novembro de 2003.

MARYNOWSKI, L. et al. Biomarkers as environmental indicators in a carbonate complex, example from the Middle to Upper Devonian, Holy Cross Mountains, Poland. **Sedimentary Geology**, v. 137, p. 187-212, 2000.

MARTÍNEZ M.;ESCOBAR M. Effect of coal weathering on some geochemical parameters. **Organic Geochemistry**, v.23,n.3,p. 253-261, 1995.

MELLO, M. R. et al. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 1, p. 31-45,1988.

MOURA, AK.S.; SANTOS,A.L.S; CITÓ, A.M.G.L. Otimização de metodologia para fracionamento cromatográfico da matéria orgânica de óleo cru e extratos de rochas. **XIII Congresso de geoquímica dos Países da Língua Portuguesa**. 2016.

MOLDOWAN, J. M.; FAGO, F. J. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 50, n. 3, p. 343-351, 1986.

MOLDOWAN, J. M. et al. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 69, p. 1255-168,1985.

MOLDOWAN, J. M. et al. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 4, p. 915-926, 1986.

MUSTAFA, K. A. et al. Organic geochemical characteristics of black shales across the Ordovician–Silurian boundary in the Holy Cross Mountains, central Poland. **Marine and Petroleum Geology**, v. 66, p. 1042-1055, 2015.

NABBEFELD, B. et al. A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 2, p. 78-87, 2010.

NEFF, J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. **Applied Science Publishers**, 1979.

Nona Rodada de Licitações Bacia do Parnaíba. **ANP**, 2009.

OURISSON, G. et al. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. **Trends in Biochemical Sciences**, v.7, n.7, p.236-239, 1982.

OLIVEIRA,C.R.,et al., Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional

gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. **Organic Geochemistry**, v 46, p. 154-164, 2012.

PENA, R. F. A. **Bacias Sedimentares** 2017.

PETERS; MOLDOWAN. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 1, p. 47-61, 1991.

PETERS, K. E. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 497-507, 2000.

PETERS., et al. **The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. v. 2. Ed 2<sup>nd</sup>. Cambridge University, 2005.

PHILP, R. P.; GILBERT, T. D. Unusual distribution of biological markers in an Australian crude oil. **Nature**, v. 299, 1982.

PRESS, F. et al. **Para Entender a Terra** Bookman 2006.

QUADROS, L.P. Distribuição bioestratigráfica dos Chitinozoa e Acritarchae na Bacia do Parnaíba, Petrobrás, Rio de Janeiro. Série Ciência-Técnica-Petróleo. **Seção Exploração de Petróleo**, n°12, 1982.

RADKE M., WILLSCH H., LEYTHAEUSER D., & TEICHMÜLLER M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.46, p.1831-1848,1982.

RAVILL, A. T. et al. Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania, Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, p. 3803-3822, 1994.

RAZA KHAN, M. S. et al. Generation and hydrocarbon entrapment within Gondwanan sediments of the Mandapeta area, Krishna-Godavari Basin, India. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1495-1507,2000.

READMAN, J. W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

RODRIGUES, R. Estudo sedimentológico e estratigráfico dos depósitos silurianos e devonianos da Bacia do Parnaíba. PETROBRAS. RENOR, Belém, Brasil, Relatório Interno nº273M, **Petrobras. Sistema de informação em Exploração -SIEX** 130-3339, p 49, 1967.

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.

ROHRSEN M., GILL. B.C., LOVE, G.D. Scarcity of the C30 sterane biomarker, 24-n-

propylcholestane, in Lower Paleozoic marine paleoenvironments. **Organic Geochemistry** V.80, p.1–7, 2015.

SANTOS, M. E.C.M.;CARVALHO,M. S. S. Programa de Levantamento Geológicos Básicos do Brasil-PLGB; Paleontologia das bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís. **CPRM-Serviço Geológico do Brasil**, n. 211, 2009.

SARMIENTO, M.F. et al. Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach. **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 6, p. 605-617, 2011.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 77-95, 1978.

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN,J.M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 12, n. Supplement C, p. 229-237, 1980.

SILVA, A. J. P. D. et al. Bacias Sedimentares Paleozóicas e Meso-Cenozóicas Interiores. **CPRM-Serviço Geológico do Brasil**, 2003.

SILVA, R.S.F., et al., Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry applied to biomarker analysis of oils from Colombia. **Fuel**, v.90(8): p.2694-2699,2011.

SIMONEIT, B. R. T. et al. Unusual carbon isotope compositions of biomarker hydrocarbons in a Permian tasmanite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.57, p. 4205-4211,1993.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. The occurrence of hopanoids in planctomycetes: implications for the sedimentary biomarker record. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 5, p. 561-566, 2004.

ŠOLEVIĆ, T. et al. Origin of oils in the Velebit oil–gas field, SE Pannonian Basin, Serbia – Source rocks characterization based on biological marker distributions. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 1, p. 118-134, 2008.

SULZMAN, E. W. **The Carbon Cycle**. 2000.

STREIT, M.N. et al. As Clorofilas. **Ciência Rural, Santa Maria**, v.35, n.3, p.748-755, 2005.

THIEL, V. et al. Unexpected occurrence of hopanoids at gas seeps in the Black Sea. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 81-87, 2003.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Petrobras, 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation Occurrence**. In: (Ed.): Springer-Verlag 1984.

TRENDEL, J.-M. et al. Identification of a Novel Series of Tetracyclic Terpene Hydrocarbons (C<sub>24</sub>-C<sub>27</sub>) in Sediments and Petroleums. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 304-306, 1982.

TRITZ, J. P. et al. Abiotic and biological hopanoid transformation: towards the formation of molecular fossils of the hopane series. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 499-514, 1999.

VAZ, P. T. et al. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociência da Petrobras**, v. 15, p. 253-263, 2007.

VANDENBROUCKE, M., LARGEAU, C. Kerogen origin, evolution and structure. **Organic Geochemistry**, v.38, p.719-833, 2007.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, 1986.

WANG, Y. et al. Predominance of even carbon-numbered n-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. **Applied Geochemistry**, v. 25, n. 10, p. 1478-1486, 2010.

WAPLES, D. W.; MACHIARA, T. Biomarkers for Geologists—A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. **American Association of Petroleum Geologists, AAPG Methods in Exploration** v. 9, 1991.

WRIGHT, S. W.; JEFFREY, S. W. Pigment Markers for Phytoplankton Production. In: (Ed.). **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA.**, The Handbook of Environmental Chemistry, p.71-104, 2006.

ZERFASS, H.; ZERFASS, G. D. S. D. A. A sedimentação em uma abordagem sistêmica. **Terrae Didactica**, 2016.

ZHANG, S.; HUANG, H. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 1. Oil family classification. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 8, p. 1204-1214, 2005.