



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Química

ALEK ANDRÉ COSTA DE SOUSA

**BIOMARCADORES SATURADOS E AROMÁTICOS EM FOLHELHOS DA
FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (BACIA DO PARNAÍBA) DO PERÍODO DEVONIANO:
DISTRIBUIÇÃO E SIGNIFICÂNCIA PALEOAMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TERESINA, PIAUÍ

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ

Centro de Ciências da Natureza

Programa de Pós-Graduação em Química

**BIOMARCADORES SATURADOS E AROMÁTICOS EM FOLHELHOS DA
FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (BACIA DO PARNAÍBA) DO PERÍODO DEVONIANO:
DISTRIBUIÇÃO E SIGNIFICÂNCIA PALEOAMBIENTAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Orgânica.

Alek André Costa de Sousa

Aluno

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima

Orientador

TERESINA, PIAUÍ

2019

Alek André Costa De Sousa

**BIOMARCADORES SATURADOS E AROMÁTICOS EM FOLHELHOS DA
FORMAÇÃO PIMENTEIRAS (BACIA DO PARNAÍBA) DO PERÍODO DEVONIANO:
DISTRIBUIÇÃO E SIGNIFICÂNCIA PALEOAMBIENTAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Orgânica.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima (Presidente e Orientador)
Universidade Federal do Piauí – UFPI

Prof. Dr. Benedito Batista Farias Filho (Membro Interno)
Universidade Federal do Piauí – UFPI

Dr. André Luiz Durante Spigolon (Membro Externo)
PETROBRAS

Prof. Dr. Michel Ricardo de Barros Chaves (Membro Externo)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

TERESINA, PIAUÍ

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

S725b Sousa, Alek André Costa de .

Biomarcadores saturados e aromáticos em folhelhos da formação pimenteiras (Bacia do Parnaíba) do Período Devoniano: distribuição e significância paleoambiental / Alek André Costa de Sousa – Teresina, 2019.
145f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima

1. Química Orgânica. 2. Bacia do Parnaíba . 3. Formação Pimenteiras. 4. Período Devoniano. 5. Biomarcadores – Saturados e Aromáticos. I. Título.

CDD 547

Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes / CRB 1461

*“No man is an island, entire of itself;
every man is a piece of the continent.”*

John Mayra Donne

Dedico este trabalho à minha família!

AGRADECIMENTOS

Agradeço às minhas tias, também minhas mães e pais, **Gorete Carvalho e Galdina Costa** e à minha avó, também mãe e pai, **Nelcina Silvestre**. É graças a vocês que eu pude continuar estudando. Obrigado por me acolherem, educarem e ensinarem, não só com palavras, mas com suas atitudes. Acreditarem em mim e na minha capacidade, mesmo sem entender o motivo das várias horas fora de casa. *Todos os dias que saio de casa me sinto abençoado por vocês.*

Ao meu sobrinho, **Gustavo Costa Lima**, pelos momentos de alegria e descontração. Sempre se aproxima como quem não quer nada e pergunta o que faço. *Sim, Gustavo, já coletei a gotinha de petróleo.*

Aos meus pais, **Maria das Dores e Antônio Alves**, aos meus irmãos **Ana Carolina, Ana Karine e Alexandre**, e ao meu padrinho e primo **Adriano Júnior** e à minha prima **Karla Andréia**, também irmãos, por sempre me apoiarem.

Aos meus colegas contemporâneos do Laboratório de Geoquímica Orgânica (**LAGO**), alunos, professores, técnicos e auxiliares por compartilharem além do desejo de aprendizagem, a solidariedade e a união. Muito obrigado a todos!

Agradeço ao meu orientador, **Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima**, por ter me aceito como aluno no mestrado, pela paciência ao longo desses anos e pelos ensinamentos. Muito obrigado Professor Sidney!

Agradeço a minha ex-orientadora, **Profa. Dra. Antônia Maria das Graças Lopes Citó**, por ter me recebido como aluno, pelas incontáveis ajudas e incentivos. Muito obrigado Professora Graça!

Agradeço aos professores da banca examinadora, por terem aceito o convite, pelas contribuições, sugestões e críticas.

Agradeço também aos professores do Departamento de Química da UFPI pelo aprendizado adquirido ao longo desta jornada.

Ao CNPq, a CAPES e a PETROBRAS pelo financiamento.

Não menos importante, agradeço a Deus, por permitir estar aqui diante de vós e pelas bênçãos recebidas e as que ainda ei de receber.

RESUMO

Estudos geoquímicos realizados na Bacia do Parnaíba mostram que os depósitos de gás natural, cuja fonte de rocha geradora é formada pelos folhelhos da Formação Pimenteiras - FP (Devoniano), estimularam novas pesquisas para o entendimento do sistema petrolífero, no que tange a correlação óleo-rocha geradora, buscando informações sobre a origem da matéria orgânica (MO) condições paleoambientais de deposição e grau de evolução térmica. Embora alguns estudos tenham sido realizados na Formação Pimenteiras, a caracterização com ênfase na geoquímica orgânica baseado em compostos ainda é insipiente, principalmente em relação a rochas de superfície. Neste trabalho, extratos orgânicos foram obtidos de amostras afloramento da Formação Pimenteiras (Eifeliano-Frasniano), visando investigar biomarcadores diagnósticos de condições paleoambientais de deposição, origem e evolução térmica da MO. A composição dos biomarcadores saturados e aromáticos sugere baixa evolução térmica e condições paleoambientais marinhas e disóxicas, com possível contribuição considerável de MO terrestre. Os parâmetros moleculares baseados em esteranos e hopanos, bem como o gráfico entre as razões $Pr/n-C_{17} \times Fi/n-C_{18}$ e a presença de *n*-alcanos C_{25} , C_{27} e C_{29} são forte evidências de MO que possui origem marinha com contribuição (*input*) de plantas superiores como indicado pela elevada intensidade de esteranos C_{29} seguido de C_{27} . Além disso, a presença dos isômeros de C_{30} -*n*-propilcolestano são evidências consideráveis de ambiente deposicional marinho. A análise de biomarcadores também revelou a presença de compostos característicos de amostras imaturas, tais como, $\beta\alpha$ hopanos, $\beta\beta$ hopanos, hopenos, diasterenos e esteranos monoaromáticos, além de uma predominância de compostos com configuração biológica R, tanto para os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, como para os esteranos. Desta forma, os dados também sugerem que a MO não foi afetada por intrusões ígneas, indicando condições imaturas (baixa maturação térmica). Carotenoides aromáticos e seus derivados diagenéticos e catagenéticos sugerem condições paleoambientais euxínicas, um ambiente propício à preservação da matéria orgânica.

Palavras-chave: Bacia do Parnaíba; Formação Pimenteiras; Devoniano; Biomarcadores Saturados e Aromáticos; C_{30} -*n*-propilcolestano; Carotenoides Aromáticos.

ABSTRACT

Geochemical studies carried out in the Parnaíba Basin show that natural gas deposits, whose source rock is formed by the shales of the Pimenteiras Formation - PF (Devonian), stimulated new research in order to understand the petroleum system, regarding the oil-source rock correlation, seeking information on the origin of organic matter (OM) paleoenvironmental conditions of deposition and degree of thermal evolution. Although some studies have been performed in the Pimenteiras Formation, the characterization with emphasis on organic geochemistry based on compounds is still insipient, especially in the case of outcropping rocks. In this work, organic extracts were obtained from outcrop samples of the Pimenteiras Formation (Eifeliane-Frasniane), aiming to investigate diagnostic biomarkers of paleoenvironmental conditions of deposition, origin and thermal evolution of OM. The composition of saturated and aromatic biomarkers suggested low thermal evolution, marine and dysoxic paleoenvironmental conditions, with a possible considerable contribution of terrestrial OM. Molecular parameters based on steranes and hopanes, as well the graph between the Pr/n-C₁₇ x Ph/n-C₁₈ ratios and the presence of C₂₅, C₂₇ and C₂₉ n-alkanes are strong evidence of OM having marine origin with contribution (*input*) from higher plants as indicated by the high intensity of C₂₉ steranes followed by C₂₇. In addition, the presence of C₃₀-n-propylcholestane isomers are considerable evidences of marine depositional environment. The biomarker analysis also revealed the presence of characteristic compounds from immature samples, such as βα hopanes, ββ hopanes, hopenos, diasterenes and monoaromatic steranes, as well the predominance of compounds with biological R configuration for tricyclic, tetracyclic, pentacyclic and for the steranes. Thus, the data also suggest that OM was not affected by igneous intrusions, indicating immature conditions (low thermal maturation). Aromatic carotenoids and their diagenetic and catagenetic derivatives suggest euxinic paleoenvironmental conditions, an environment conducive to the preservation of organic matter.

Keywords: Parnaíba Basin; Pimenteiras Formation; Devonian; Saturated and Aromatic Biomarkers; C₃₀-n-propylcholestane; Aromatic Carotenoids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa simplificado da Bacia do Parnaíba, limites e formações.	18
Figura 2 – Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba.	21
Figura 3 – Ilustração das intrusões ígneas na Bacia do Parnaíba.	22
Figura 4 – Esquema simplificado da formação do petróleo e gás mostrando as fases diagênese, catagênese e metagênese.	25
Figura 5 – Estrutura geral dos n-alcenos evidenciando os fragmentos m/z 85, m/z 71 e m/z 57.	27
Figura 6 – Estruturas da Clorofila-a, Fitol, Pristano e Fitano.	28
Figura 7 – Representações da estrutura do C_{30} Hopano.	29
Figura 8 – Esquema mostrando estruturas de hopanos com átomo de carbono removido (ex.: C_{29} norhopano) e com átomo de carbono adicionado (ex.: C_{31} homohopano).	30
Figura 9 – Origem de alguns hopanos de diferentes configurações nos C-17, C-21 e C-22 a partir do bacteriohopanotetrol.	31
Figura 10 – Representações da estrutura do C_{30} esterano.	32
Figura 11 – Esquema geral da conversão de esteróis em esteranos, diasterenos, diasteranos, monoaromáticos e triaromáticos.	33
Figura 12 – Estruturas dos carotenoides aromáticos com diferentes padrões de substituição.	36
Figura 13 - Representação simplificada de ambientes do tipo zona fótica euxínica ilustrando sulfobactérias das famílias Chromatiaceae e Chlorobiaceae, seus respectivos precursores, derivados e clorofilas.	38
Figura 14 – Área de estudo da Bacia do Parnaíba. Mapa geológico da área de Pedro Afonso com a localização das amostras analisadas (superior). Secções estratigráficas de deposição da Bacia do Parnaíba (abaixo). Para a identificação de amostras utilizamos FP-1 a FP-6.	41
Figura 15 – Rendimento da extração dos betumes por Soxhlet das amostras investigadas.	44
Figura 16 - Rendimento do Fracionamento do betume por Cromatografia em Coluna Aberta.	45
Figura 17 – Cromatogramas de Íons Totais (TICs) das frações saturadas das amostras da Formação Pimenteiras (Devoniano). Triângulos vermelhos (♦) são n -alcenos com número ímpar de carbonos e triângulos azuis (◆) são n -alcenos com número par de carbonos.	47
Figura 18 – Cromatogramas de Íons Reconstituídos (RICs) m/z 85 mostrando os n -alcenos identificados nas frações saturadas. Triângulos vermelhos (♦) são n -alcenos com número ímpar de carbonos e triângulos azuis (◆) são n -alcenos com número par de carbonos.	48
Figura 19 – Gráfico entre os parâmetros Pr/C_{17} vs Fi/C_{18}	51
Figura 20 – Estruturas gerais dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.	53
Figura 21 – Cromatograma de Íons Reconstituído (RIC) m/z 191 característico com expansão na faixa dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos identificados nas frações saturadas.	53
Figura 22 – Espectros de massas de alguns dos terpanos tricíclicos.	54
Figura 23 – Espectros de massas dos terpanos tetracíclicos C_{23} e C_{24}	55

Figura 24 – Cromatograma de Íons Reconstituído (RIC) m/z 191 dos hopanos identificados nas frações saturadas.....	56
Figura 25 – Cromatograma característico de MRM dos terpanos pentacíclicos identificados.....	57
Figura 26 – Precursores biológicos mais comuns dos terpanos pentacíclicos: diplopterol, diplopteno e bacteriohopanopolióis.....	59
Figura 27 – Esquemática da conversão do Diplopterol (I) em $17\beta(H),22,29,30$ -trisorhopano (II) passando pelo $17\alpha(H),22,29,30$ -trisorneohopano (III) e chegando ao $18\alpha(H),22,29,30$ -trisorhopano (IV) com o aumento da evolução térmica.	60
Figura 28 – Espectros de massas dos C_{30} Hopano e, C_{30} Moretano evidenciando a coeluição deste composto com C_{29} não identificado.	64
Figura 29 – Gráfico entre os parâmetros $C_{31}22R/C_{30}Hop$ vs $H29/C_{30}Hop$ e gráfico entre $C_{31}HH(R)/C_{30}Hop$ vs $Pristano/fitano$, utilizando CG-EM (♦) e CG-EM/EM (★).	65
Figura 30 – Espectros de massas dos C_{29} e C_{30} hop-13(18)-enos e C_{31} homohop-20(21)-eno identificados.	66
Figura 31 – Possível isomerização dos hopenos em presença de rochas siliciclásticas.	66
Figura 32 – Possível isomerização do diplopteno ao hop-13(18)-eno.	67
Figura 33 – Espectro de massas (A) mostrando uma possível coeluição de Gamacerano (B) e C_{31} hop-13(18)-eno (C). Os asteriscos (*) no EM indicam o cátion radical e os fragmentos correspondentes ao hopeno.....	67
Figura 34 – Cromatograma parcial m/z 217 dos esteranos e diasteranos de C_{27} - C_{30} nas amostras de extratos do Devoniano Superior. Os sinais com ♦ são co-eluições de isômeros de C_{30} esteranos de 24R-n-propilcholestanos e 4(metil)-24-etilcholestanos.	70
Figura 35 – Cromatograma característico de MRM dos esteranos de C_{26} a C_{30} detectados nas amostras. Asteriscos (*) indicam epímeros 24S + 24R. Legendas A, B e C são sinais com co-eluições de C_{30} esteranos.	71
Figura 36 – Gráficos entre $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) vs C_{29} $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, e entre C_{31} e C_{32} homohopanos 22S/(22S+22R) mostrados nos gráficos A, B e C, respectivamente, utilizando CG-EM (♦) e CG-EM/EM (★).	76
Figura 37 – Coinjeção de padrões: cromatogramas de MRM para C_{30} esteranos. Transições típicas e secundárias para 24R-n-propilcholestanos e 4 α (metil)-24-etilcholestanos, respectivamente: $M^{++} 414 \rightarrow m/z 217$, $M^{++} 414 \rightarrow m/z 304$ e $M^{++} 414 \rightarrow m/z 231$, $M^{++} 414 \rightarrow m/z 290$. Os números escritos acima dos respectivos sinais representam a área relativa.	79
Figura 38 – Cromatograma típico m/z 257 evidenciando a presença de diaster-13(17)-enos na fração aromática.	80
Figura 39 – Esquema geral da conversão de esteróis em diasterenos e diasteranos.	81
Figura 40 – Diagrama ternário com base na distribuição dos diaster-13(17)-enos C_{27} , C_{28} e C_{29}	82
Figura 41 – Perfil característico dos EMA (m/z 253) identificados.	83
Figura 42 – Gráfico ternário dos esteranos monoaromáticos C_{27} , C_{28} e C_{29} (m/z 253).	85
Figura 43 – Estrutura do carotenoide C_{40} isorenieratano. O sistema de numeração apresentado foi aplicado para as demais estruturas.	86

Figura 44 – MICs 133+134 mostrando os carotenoides C ₄₀ (paleorenieratano, isorenieratano, renieratano e renierapurpurano) e aril isoprenoides de C ₁₅ a C ₂₅ com padrão de substituição 3,4,5- representados por ◆ e de C ₁₃ a C ₂₇ com padrão de 2,3,6- representados por ♦.	87
Figura 45 – Estrutura do carotenoide C ₄₀ Paleorenieratano.	88
Figura 46 – Estruturas dos carotenoides C ₄₀ Renieratano e Renierapurpurano.	89
Figura 47 – Gráficos de relação entre o PB com o N ^o de carbonos para os aril isoprenoides com padrão de substituição 2,3,6 (gráficos A e B) e 3,4,5 (gráficos C e D).	91
Figura 48 – Gráfico entre Pristano/Fitano e AIR.	93
Figura 49 – Exemplo de atropoisomerismo em sistema bifenílico orto-substituído.	94
Figura 50 – Derivados diagenéticos e catagenéticos dos carotenoides aromáticos. MIC (133, 134, 235, 237 e 287) (Figura A). Derivados com PB <i>m/z</i> 235 (Figura B). Derivados com PB <i>m/z</i> 237 (Figura C), incluindo os bifenila (C ₁₇ -C ₂₂). Derivados com PB <i>m/z</i> 287 (Figura D). Sinais com “•” são não identificados.	96
Figura 51 – Estruturas dos derivados VI(i) e VII(i).	100
Figura 52 – Espectro de massas do derivado VI(?) de estrutura não identificada e do C ₄₀ VI(i).	101
Figura 53 – Estruturas dos derivados VII(p) e XLVI(p).	101
Figura 54 – Estruturas dos derivados XXXIX, XL, XLI e XLIII.	102
Figura 55 – Estruturas dos derivados XLV e XLVI a partir do isorenieratano e XXXIX(r) e XLV(r) a partir do renierateno.	103
Figura 56 – Estruturas dos derivados XLVI(p2) e XLVI(p, C ₃₃) a partir do paleorenierateno.	103
Figura 57 – Sistema de numeração dos Bifenil alquilas indicando o carbono assimétrico em C-8' para 2,3,6/2,3,6 (A). Bifenil alquilas de C ₁₆ -C ₁₉ indicando as clivagens correspondentes que geram o pico base (B).	104
Figura 58 – Esquema com possíveis rotas de formação de alguns derivados diagenéticos e catagenéticos C ₄₀ , C ₃₃ e C ₃₂	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos n-alcenos e isoprenóides acíclicos.	49
Tabela 2 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos terpanos tricíclicos (m/z 191).	54
Tabela 3 – Terpanos pentacíclicos identificados.	58
Tabela 4 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos terpanos pentacíclicos (m/z 191) utilizando CG-EM e CG-EM/EM.	61
Tabela 5 – Esteranos e diasteranos identificados nas amostras de afloramento da Formação Pimenteiras (Devoniano).	72
Tabela 6 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos esteranos (m/z 217), utilizando CG-EM e CG-EM/EM.	74
Tabela 7 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos diaster-13(17)-enos.	82
Tabela 8 – Esteranos monoaromáticos e diamonoaromáticos (m/z 253) identificados nas amostras de afloramento da Formação Pimenteiras (Devoniano).	84
Tabela 9 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos esteranos monoaromáticos.	85
Tabela 10 – Parâmetro calculado com base na distribuição dos aril isoprenoides.	93
Tabela 11 – Detalhes dos espectros de massas dos derivados diagenéticos e catagenéticos. ...	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIR	<i>Aryl Isoprenoids Ratio</i> (Razão Aril Isoprenoides)
CG-EM	Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CG-EM/EM	Cromatografia em fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial
CPI	<i>Carbon Preference Index</i> (Índice de Preferência de Carbonos)
COT	Carbono Orgânico Total
Da	Dalton
EI	<i>Electron ionization</i> (Ionização por Elétrons)
EMA	Esteranos Monoaromáticos
ETA	Esteranos Triaromáticos
eV	Elétron-volt
FP	Formação Pimenteiras
m/z	Razão massa/carga
MM	Massa Molecular
M^{+}	Íon molecular
mDa	MiliDalton
Ma	Milhões de anos
MO	Matéria Orgânica
OEP	<i>Odd-to-Even Predominance</i> (Predominância ímpar-par)
PB	Pico Base
PZE	<i>Photic Zone Euxinic</i> (Zona Fótica Euxínica)
RIC	<i>Reconstructed Ion Chromatogram</i> (Cromatograma de Íons Reconstituídos)
MRM	<i>Multiple Reaction Monitoring</i> (Monitoramento de Reações Múltiplas)
TIC	<i>Total Ion Chromatogram</i> (Cromatograma de íons Totais)
TAR	<i>Terrigenous/Aquatic Ratio</i> (Razão Terrígena/Aquática)
UCM	<i>Unresolved Complex Mixture</i> (Mistura Complexa não-resolvida)
u.m.a	Unidade de Massa Atômica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	17
2.1 Geral.....	17
2.2 Específicos	17
3 CONTEXTO GEOLÓGICO	18
3.1 Bacia do Parnaíba	18
3.2 Formação Pimenteiras.....	22
4 MATÉRIA ORGÂNICA.....	24
4.1 Transformação da MO: diagênese, metagênese e catagênese	24
4.2 Geoquímica Orgânica e biomarcadores	25
4.2.1 Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides	26
4.2.2 Terpanos pentacíclicos	29
4.2.3 Esteranos, diasteranos, diasterenos e Esteranos aromáticos	32
4.1.4 Carotenoides aromáticos e aril isoprenoides	35
5 PARTE EXPERIMENTAL	40
5.1 Coleta das amostras	40
5.2 Limpeza dos materiais e tratamento dos solventes	40
5.3 Extração do betume	42
5.4 Fracionamento	42
5.5 Análises em CG-EM	42
5.6 Análises em CG-EM/EM.....	43
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 Rendimentos das extrações e fracionamentos	44
6.2 Hidrocarbonetos lineares e isoprenoides	46
6.3 Terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.....	53
6.4 Esteranos, diasteranos e diasterenos	69
6.5 Esteranos monoaromáticos	83
6.6 Carotenoides aromáticos e derivados	86
6.6.1 Carotenoides C ₄₀	86
6.6.2 Aril isoprenoides.....	90
6.6.3 Derivados com anéis aromáticos adicionais	94

6.6.3.1 Derivados C ₄₀	100
6.6.3.2 Derivados C ₃₂ e C ₃₃	102
6.6.3.2.1 Derivados bifenila de cadeia curta a partir dos C ₃₂ , C ₃₃ e C ₄₀	104
6 CONCLUSÃO.....	107
7 REFERÊNCIAS	109
APÊNDICES	119
APÊNDICE A. Espectros de massas dos hidrocarbonetos lineares e isoprenoides	119
APÊNDICE B. Espectros de massas dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos.....	127
APÊNDICE C. Espectros de massas dos terpanos pentacíclicos	129
APÊNDICE D. Espectros de massas dos diasteranos, esteranos regulares e diasterenos	134
APÊNDICE E. Coinjeção de padrões de C₃₀-npc e 4α- e 4β-metilcholestano.....	139
APÊNDICE F. Espectros de massas dos carotenoides e aril isoprenóides.....	140

1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Parnaíba abrange em uma área que hoje faz parte dos estados do Pará, Maranhão, Piauí, Tocantins, Ceará e Bahia. É composta de rochas metamórficas, ígneas e sedimentares do Paleozoico e Mesozoico. O início dos estudos exploratórios na Bacia do Parnaíba foi na década de 1950, mas somente mais de meio século depois, foram descobertos campos de gás comercialmente exploráveis (AMARO; VILLAS; KOTSCHOUBEY, 2012; SOUZA et al., 2017; VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007). Os depósitos devonianos da bacia, correspondentes à Formação Pimenteiras – FP (ca. 358-419 Ma), têm despertado interesse não apenas no aspecto econômico, mas também por constituir o principal registro do mais significativo ciclo transgressivo-regressivo da bacia, associada a um evento anóxico global no Frasniano (ZAMBRANO; OLIVEIRA; RIBEIRO, 2017).

Devido às suas pequenas profundidades de soterramento, a maturidade dos folhelhos está intimamente relacionada ao efeito térmico das soleiras que são distribuídas ao longo da bacia (SOUZA et al., 2017). Esses folhelhos são ricos em matéria orgânica com valores de COT entre 1% e 5%. Esses dados fazem da Formação Pimenteiras o intervalo de rocha com maior potencial para recursos não-convencionais como um sistema de gás de folhelho atípico (DE MIRANDA, 2014; RODRIGUES, 1995; SOUZA et al., 2018b; TRINDADE; CARVALHO; BORGHI, 2015). Entretanto, seu real potencial para a geração de óleo e gás de folhelho continua sendo motivo de muitas discussões, promovendo novas pesquisas para aumentar o conhecimento sobre o sistema petrolífero.

Os biomarcadores têm sido amplamente utilizados para correlacionar as diferentes fontes de petróleo, identificando a origem da matéria orgânica e ambiente deposicional para uma dada unidade geológica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a). No cenário geoquímico molecular, a Bacia do Parnaíba é uma das menos estudadas entre as bacias sedimentares brasileiras. Embora alguns estudos tenham sido realizados (AMARO; VILLAS; KOTSCHOUBEY, 2012; SOUZA et al., 2017; TRINDADE; CARVALHO; BORGHI, 2015; ZAMBRANO; OLIVEIRA; RIBEIRO, 2017), sua caracterização ainda é insipiente, principalmente no caso de rochas de afloramento, que podem gerar informações sobre o potencial gerador de *gas shales* (gás de folhelhos) da bacia. Assim, este trabalho pretende investigar a composição química de rochas de afloramento da Formação Pimenteiras (Bacia do Parnaíba) por meio de biomarcadores clássicos saturados e aromáticos, utilizando técnicas modernas de cromatografia.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Caracterizar o paleoambiente deposicional, tipo de fontes de matéria orgânica e grau de evolução térmica de rochas geradoras da Formação Pimenteiras (Mesodevoniano), da Bacia do Parnaíba, utilizando biomarcadores saturados e aromáticos.

2.2 Específicos

- ✚ Avaliar e identificar os biomarcadores (saturados e aromáticos) presentes na matéria orgânica da Formação Pimenteiras;
- ✚ Calcular e interpretar os parâmetros geoquímicos por CG-EM e CG-EM/EM;
- ✚ Fazer correlações entre os parâmetros geoquímicos para caracterização de contribuição da matéria orgânica, evolução térmica e ambiente deposicional;
- ✚ Realizar coinjeção de C₃₀ esteranos através da técnica de CG-EM/EM;
- ✚ Acessar detalhes da zona fótica euxínica através da análise de carotenoides aromáticos e seus derivados.

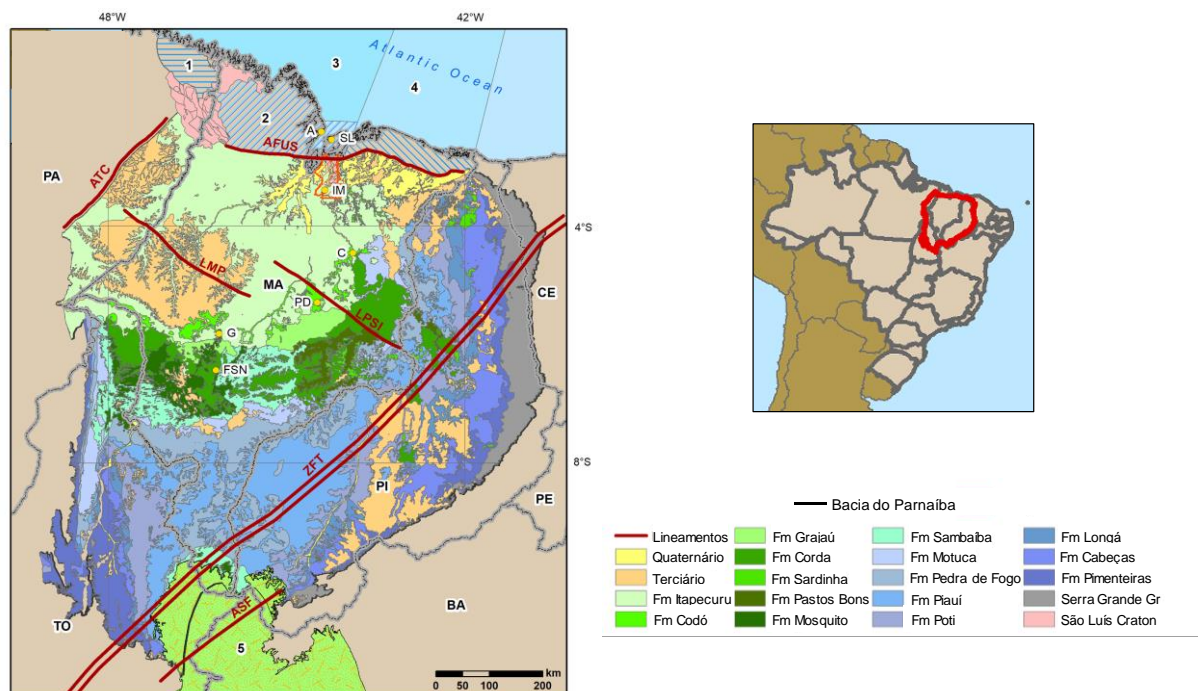
3 CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1 Bacia do Parnaíba

A Bacia do Parnaíba, localizada no nordeste do Brasil, ocupa uma área de cerca de 600 mil km² da porção noroeste do Nordeste brasileiro cobrindo parte dos estados do Pará, Piauí, Maranhão, Tocantins, Ceará e Bahia (**Figura 1**). A espessura total de suas rochas sedimentares no centro deposicional (depocentro) atinge cerca de 3.500 metros. Esta bacia foi objeto de estudos sedimentológicos, estratigráficos, geofísicos e de recursos minerais e energéticos (VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007).

A constituição da Bacia do Parnaíba é de rochas metamórficas, ígneas e sedimentares, e sua sedimentação teve início no período Cambriano inferior (Formação Jaibas, ca. 541-485) (VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007). A sucessão de rochas sedimentares e magmáticas da Bacia do Parnaíba pode ser dividida em cinco seqüências agrupadas em unidades litoestratigráficas: Grupo Serra Grande (Siluriano), Grupo Canindé (Mesodevoniano-Eocarbonífero), Grupo Balsas (Neocarbonífero-Eotriássico), Jurássica e Cretácea, sendo as mesmas delimitadas por discordâncias que se estendem por toda a bacia ou abrangem regiões extensas (**Figura 2**) (FERNANDES; DA FONSECA; PONCIANO, 2012; NOGUEIRA et al., 2017; VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007).

Figura 1 – Mapa simplificado da Bacia do Parnaíba, limites e formações.



Adaptado de Corrêa-Martins (2019).

A sequência Siluriana (Grupo Serra Grande) é composta pelas formações Ipu (FI), Tianguá (FT) e Jaicós (FJ) datadas por Grahn; Melo; Steemans (2005). Esta sequência representa um ciclo transgressivo-regressivo completo, sendo que a Formação Tianguá representa a superfície de inundação máxima, e as camadas Jaicós, o intervalo regressivo. A unidade mais antiga, a Formação Ipu foi depositada em ambientes glacial proximal, glacio-fluvial, deltaico e é composta por arenitos finos a grossos, conglomerados com matriz areno-argilosa, quartzo ou quartzito. A Formação Tianguá foi depositada em um ambiente de plataforma rasa, é composta por folhelhos cinza-escuro, bioturbados, carbonáticos, de arenitos cinza-claro, finos a médios, feldspáticos e de intercalações entre siltitos e folhelhos cinza-escuros e micáceos. Está situada de forma concordante acima e abaixo das formações Ipu e Jaicós, respectivamente. Já a Formação Jaicós foi depositada em sistemas fluviais entrelaçados. É constituída de arenitos mal selecionados, de fácil friabilidade, com estratificação cruzada ou lenticular (GÓES; FEIJÓ, 1994; VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007).

A sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera (Grupo Canindé) é composta pelas formações Itaim, Pimenteiras, Cabeças, Longá e Poti. As supersequências depositadas abaixo (Grupo Serra Grande) e acima (Grupo Balsas) do Grupo Canindé são separadas entre si pelos ciclos transgressivos-regressivos, sendo o ciclo da Formação Pimenteiras o mais importante da Bacia do Parnaíba (SOUZA et al., 2017). Esses eventos que provocam mudanças paleoambientais parecem estar relacionados com eventos não somente regionais, ocorrendo nas Bacias do Paraná (PEREIRA; RODRIGUES; BRAZUTTI, 2003; SOUZA et al., 2018a), Amazonas e Solimões, mas com evento global de anoxia no Frasniano (RODRIGUES, 1995; TRINDADE; CARVALHO; BORGHI, 2015; ZAMBRANO; OLIVEIRA; RIBEIRO, 2017).

A Formação Itaim, semelhante à Formação Tianguá, também é composta de arenitos finos a médios, mas com alta esfericidade e na base desta unidade observa-se um maior número de intercalações de folhelhos bioturbados e possui granocrescência ascendente. Esta formação foi depositada em ambientes deltaicos e plataformais (VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007).

O ciclo transgressivo-regressivo da sequência Mesodevoniana-Eocarbonífera sofre uma mudança de tendência transgressiva da Formação Pimenteiras para regressiva na passagem gradacional para a Formação Cabeças (FC). Na FC, além de fácies flúvio-estuarinas, ocorre um ambiente plataformais. O litotipo da FC consiste principalmente de arenitos cinza-claros a

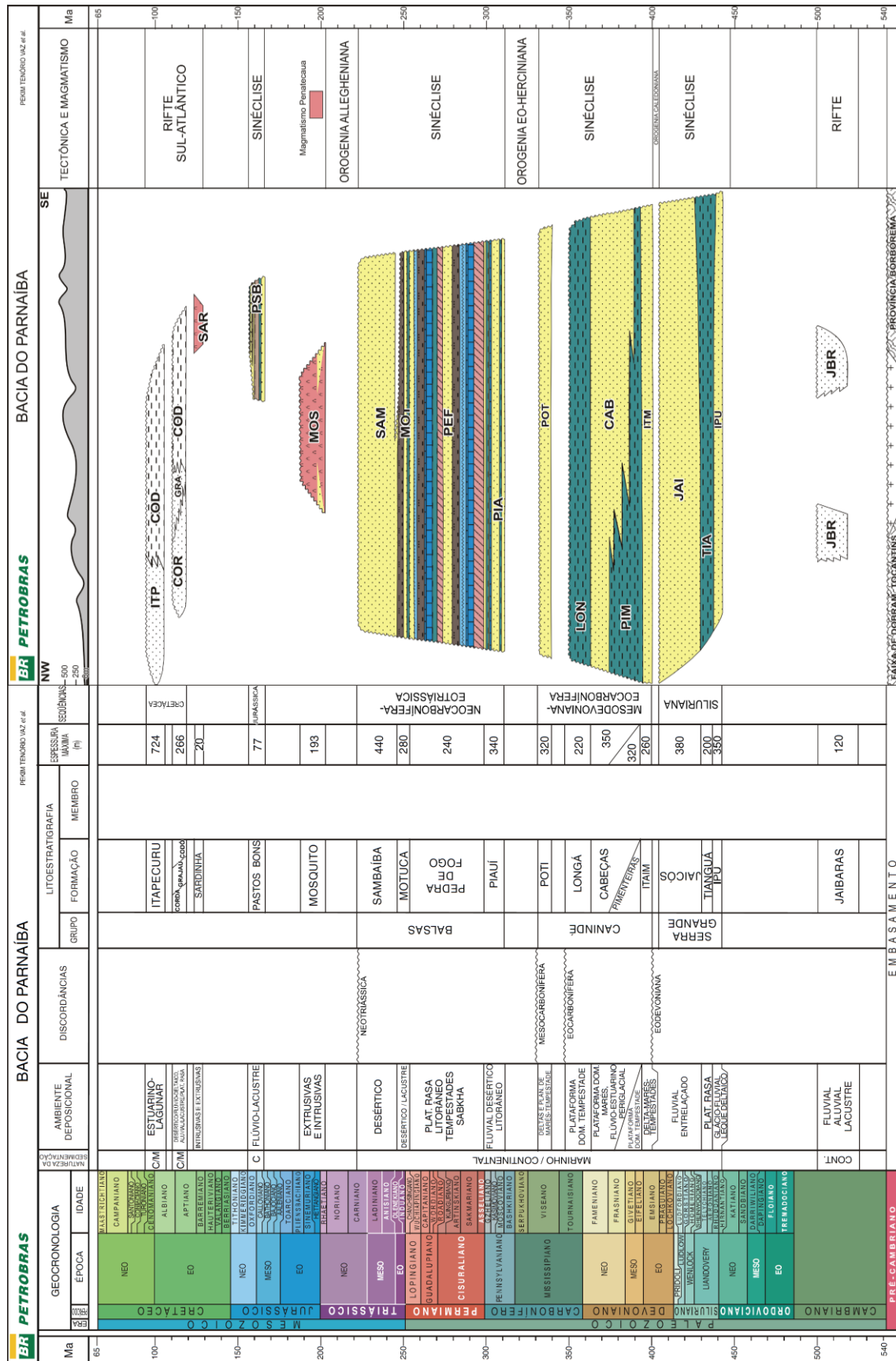
brancos, médios a grossos, com intercalações delgadas de siltitos e folhelhos. Os tempestitos ocorrem na transição para a Formação Pimenteiras, que será detalhada mais adiante.

O litotipo da Formação Longá é semelhante aos das outras formações, com a diferença que os folhelhos podem ser encontrados na coloração arroxeadada. Já com relação ao tipo de ambiente da deposição, as formações Longá e Poti possuem certas semelhanças. Um ambiente plataformal dominado por tempestades predomina na Formação Longá, enquanto que a Formação Poti apresenta deltas e planícies de maré, sob a influência de tempestades de forma menos intensa (GÓES; FEIJÓ, 1994).

A sequência Neocarbonífera-Eotriássica (Grupo Balsas) possui depocentro situado a oeste das duas seqüências subjacentes. É formada por quatro formações: Piauí, Pedra de Fogo, Motuca e Sambaíba. A Formação Piauí apresenta arenito cinza-esbranquiçado, majoritariamente fino a médio, calcários esbranquiçados e folhelhos avermelhados além de finas camadas de sílex (GÓES; FEIJÓ, 1994). Rochas sílex existe de forma considerável na Formação Pedra de Fogo (permiana), que também possui em mesma proporção calcário oolítico formado sobretudo, em águas tépidas pouco profundas (<15 m), ricas em carbonato de cálcio. As camadas dessa unidade evidenciam ciclos deposicionais marinho raso a litorâneo sob ocasional influência de tempestades. Os contatos da Formação Pedra de Fogo com a Formação Motuca são de forma concordantes, depositados em sistema desértico associado a lagos. Já a Formação Sambaíba possui registro de mudanças ambientais e tectônicas, onde antes eram mares abertos com ampla circulação e clima temperado, passam a ser restritos, rasos e de clima quente e árido (VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007).

A parte superior da Bacia do Parnaíba está bem menos estudada do que as citadas formações anteriores. A sequência Jurássica é atualmente composta apenas pela Formação Pastos Bons que se sobrepõe, em parte, à Formação Mosquito como consequência das atividades tectônicas referentes à abertura do Atlântico Equatorial (VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007). Apenas com base em fósseis de peixes, conchostráceos e ostracodes, atribuiu-se a idade Jurássica média a superior para esta formação que foi depositada em depressões continentais e lacustrinas mas com certas contribuições fluviais. Na sequência Cretácea, segundo Rezende (2002), as formações parecem ter sido depositadas de forma contemporânea. As Formações Grajaú e Codó (Neoptiano-Eoalbio) foram depositadas em ambientes lacustre, flúvio-deltaico e marinho raso. A Formação Itapecuru recobre discordantemente as duas formações anteriores.

Figura 2 – Carta estratigráfica da Bacia do Parnaíba.

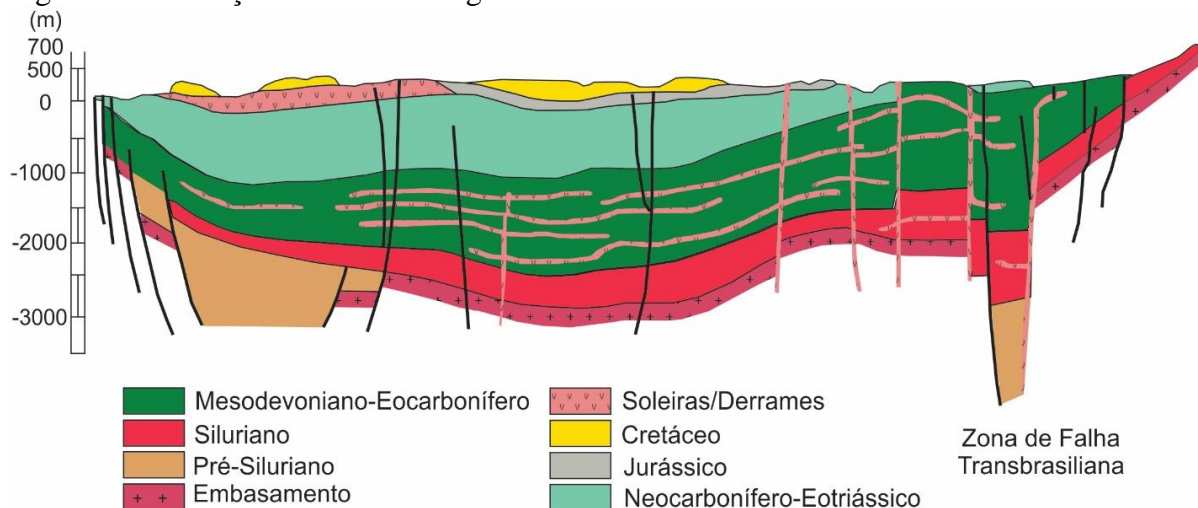


Adaptado de Vaz; Rezende; Wanderley Filho; Travassos (2007).

3.2 Formação Pimenteiras

A Formação Pimenteiras - FP possui registros de folhelhos depositados durante o período Devoniano em ciclos transgressivos-regressivos associados a oscilações do nível do mar (MILANI et al., 2007). Esta formação consiste principalmente de folhelhos cinza-escuro a preto, sendo também encontrados na coloração esverdeada, radioativos e parcialmente bioturbados (RODRIGUES, 1995). Há camadas de arenito intercaladas, evidenciando sedimentação em um ambiente de plataforma rasa com eventos de tempestades, enriquecidas em MO em diferentes níveis de evolução térmica devido a intrusões ígneas de diabásio na forma de diques e soleiras (Figura 3), além de representarem a inundação marinha mais importante da bacia (VAZ; REZENDE; WANDERLEY FILHO; TRAVASSOS, 2007).

Figura 3 – Ilustração das intrusões ígneas na Bacia do Parnaíba.



Retirado de Ciocari; Mizusaki (2019)

O primeiro estudo geoquímico orgânico realizado nesta bacia foi executado por Rodrigues (1995) trabalhando com amostras de calhas e testemunhos de várias formações dos períodos Devoniano e Cretáceo utilizando técnicas cromatográficas (GC-EM e CG-EM/EM), técnicas organofaciológicas (microscopia de luz transmitida, de halogênio e ultravioleta, carbono orgânico total, enxofre total, pirólise de *Rock-Eval*, índice de coloração de esporos e reflectância de vitrinite) e isótopos de carbono e estrôncio. De forma geral, a Bacia do Parnaíba foi classificada como pobre em hidrocarbonetos, tanto em quantidade como em qualidade. Os melhores indícios de gás foram encontrados nas amostras de poços do Grupo Canindé.

No estudo de Rodrigues (1995), os folhelhos pertencentes ao limite Eifeliano/Givetiano (Folhelhos A), a parte média do Givetiano (Folhelhos B) e parte do Frasniano (Folhelhos C) foram classificados como radioativos, em destaque aos folhelhos radioativos C que

corresponderiam à superfície de inundação máxima do Devoniano além de possuírem os maiores teores de COT. A MO encontra-se senil no centro da bacia e gradativamente maduros e imaturos em direção as bordas. Ainda assim, a MO apenas alcançou a fase inicial de geração de hidrocarbonetos nas partes mais profundas da bacia e nem mesmo os valores mais elevados de evolução térmica atingidos pelos folhelhos radioativos A (base da FP) foram suficientes para proporcionar uma geração de hidrocarbonetos de forma substancial.

Parra (2012) realizou um estudo de biomarcadores da fração saturada na borda oeste da bacia do Parnaíba com amostras de afloramento e poços e fez um comparativo com os dados levantados por Rodrigues (1995). Os afloramentos escolhidos foram relatados como ricos em MO com os valores de COT para algumas amostras em torno de 3,5%, mas ainda assim, os Índices de Hidrogênio (HI) foram baixos (<200 mg/gCOT). Enquanto que Rodrigues (1995) encontrou MO predominantemente de ambiente marinho, Parra (2012) classificou a MO como imatura com maior aporte terrestre e com potencial para gerar hidrocarbonetos gasosos.

Zambrano (2015) realizou amostragem a cada metro nas cidades de Bom Jesus do Tocantins e Santa Maria do Tocantins, em afloramentos próximos aos escolhidos por Parra (2012). Os resultados mostram as tendências transgressivas do mar ocorridas no período Devoniano na Bacia do Parnaíba e potencial para gerar óleo e gás. Souza et al. (2018b) classificou o potencial gerador da FP como pobre e analisou os compostos aromáticos, mas não fez referência sobre carotenoides aromáticos ou aril isoprenoides em seu estudo.

4 MATÉRIA ORGÂNICA

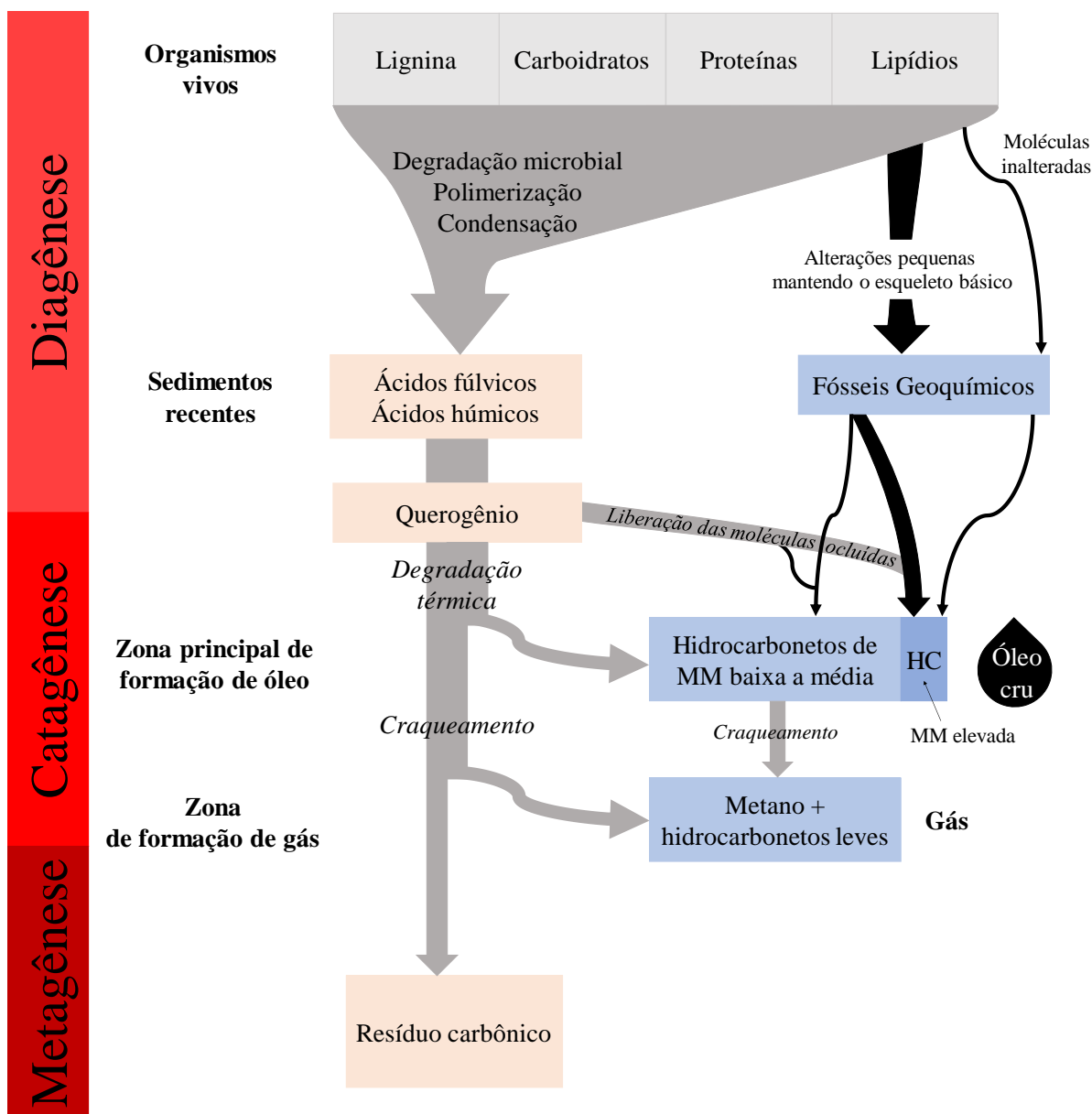
4.1 Transformação da MO: *diagênese, metagênese e catagênese*

Durante a diagênese, a MO soterrada e transformada por uma variedade de processos químicos e biológicos até serem combinadas com macromoléculas resistentes à degradação e então formar o querogênio. Esses processos ocorrem em baixas profundidades de forma que as temperaturas se encontram em torno de 50 °C e as pressões não são elevadas (BROCKS; SUMMONS, 2014) (**Figura 4**). O querogênio é definido como um sedimento sólido na forma de partícula, insolúvel em solventes, mas que está associado a compostos orgânicos na fase líquida possui frações de MO que podem ser extraídas com solventes orgânicos, sendo definido como betume. À medida que a profundidade aumenta, e conseqüentemente a temperatura e a pressão, as primeiras mudanças começam a surgir, como alterações estruturais das moléculas e quebra de ligações nos compostos polares, assim como reações de oxidação, redução, sulfurização, dessulfurização e rearranjos. Essas alterações geram uma mistura de compostos parcialmente ou totalmente desfuncionalizados que podem ter diferentes isômeros e estereoquímicos mas mantendo o esqueleto original dos compostos que lhes deram origem. Esses produtos são conhecidos como fósseis geoquímicos ou biomarcadores geoquímicos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a; TISSOT; WELTE, 1984).

Com o avanço sucessivo do soterramento ao longo do tempo (Ma) o aumento da temperatura provoca o craqueamento do querogênio em compostos mais leves que aumentam consideravelmente o volume do betume, que então começa a ser expelido como petróleo. A temperatura fica entre 50 °C e 150 °C. Esta fase é chamada de catagênese, que é a principal na geração do petróleo, sendo muitas vezes referida como “janela da geração do petróleo” (BROCKS; SUMMONS, 2014; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a; TISSOT; WELTE, 1984).

A metagênese é considerada a etapa final, que alcança temperaturas elevadas (>200 °C), onde a maior parte do betume residual é expelido ou craqueado em gás, sendo então considerado o estágio senil. O querogênio torna-se progressivamente pobre em hidrogênio, formando um policondensado aromático rico em carbono (BROCKS; SUMMONS, 2014; TISSOT; WELTE, 1984).

Figura 4 – Esquema simplificado da formação do petróleo e gás mostrando as fases diagênese, catagênese e metagênese.



Adaptado de Tissot e Welte (1984)

4.2 Geoquímica Orgânica e biomarcadores

Historicamente, alguns dos ramos de pesquisa que estudavam o petróleo tinha como teoria que esta substância era derivada de espécies orgânicas. Naquela época, não somente os conhecimentos a respeito da constituição do petróleo, como também de seu uso, eram bastante limitados, mesmo como fonte energética. Alfred E. Treibs, químico alemão, confirmou em 1930, inquestionavelmente a visão orgânica da composição do petróleo ao relatar que a composição de plantas era semelhante com a composição de alguns petróleos, sendo esta, uma

forte evidência da origem orgânica do petróleo (TREIBS, 1936; SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016).

Com base na iniciativa de Treibs, a geoquímica orgânica foi sendo formulada através da descoberta de uma série de biomarcadores (e/ou resolvendo aspectos específicos das estruturas) e sua ligação com organismos vivos e, conseqüentemente, relação com os aspectos geológicos. Assim, com o acúmulo de informações, pode-se formular uma definição para biomarcadores geoquímicos ou fósseis moleculares: são moléculas orgânicas alteradas por processos geológicos que podem ser relacionados com estruturas presentes em organismos vivos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a; SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016).

Atualmente, existem vários fósseis geoquímicos, que são ordenados em forma de classes, como por exemplo, hopanos, esteranos, dentre outros. Esses biomarcadores são importantes ferramentas por permitirem a avaliação da relação entre os vários organismos que deram origem aos precursores biológicos que constituem a MO em uma rocha geradora, mas também permitem avaliar as condições paleoambientais no qual essa MO foi depositada. É possível determinar a composição dos petróleos e relacioná-los com suas fontes de rochas geradoras. Além do aspecto científico, a análise de biomarcadores é importante para ajudar a solucionar os problemas industriais que carecem de esclarecimentos para seu desenvolvimento (ADEROJU; BEND, 2018; BROCKS; SUMMONS, 2014).

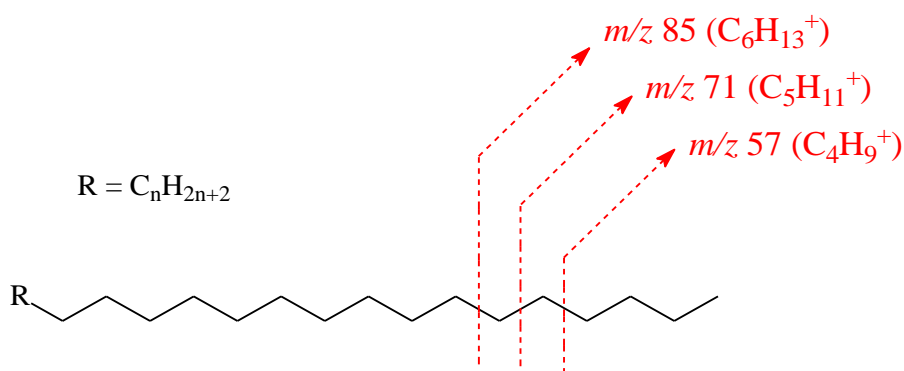
4.2.1 Hidrocarbonetos lineares e isoprenóides

Hidrocarbonetos lineares (*n*-alcanos) presentes em amostras geológicas são derivados de ácidos graxos de cadeias longas através de descarboxilação. São compostos lineares e sem grupos funcionais, o que lhes confere certa estabilidade. Estão presentes em vários organismos, tanto terrestres como em marinhos. Amostras de petróleo e de sedimentos com contribuição de plantas terrestres predominam os *n*-alcanos de cadeia longa entre C₂₇-C₃₃. Entretanto, certas algas lacustres (*Botryococcus braunii*) produzem *n*-alcanos na faixa de C₂₉-C₃₁ (GELPI; SCHNEIDER; MANN; ORÓ, 1970), mas sua contribuição é facilmente identificada pois originam certos biomarcadores como os alcanos macrocíclicos (AUDINO; GRICE; ALEXANDER; KAGI, 2001) e o irregular isoprenoide C₃₄ botriococano (MOLDOWAN; SEIFERT, 1980), sendo que a ausência deste último biomarcador não necessariamente exclui a contribuição dessas algas para o perfil de *n*-alcanos (DERENNE; LARGEAU; CASADEVALL; CONNAN, 1988). Plantas aquáticas geram *n*-alcanos de C₂₁-C₂₅, já os de

cadeia curta são produzidos principalmente por algas e bactérias. Além dessas informações, a distribuição de *n*-alcanos fornece indícios preliminares a respeito do grau de evolução térmica e de processos como a biodegradação (BUSH; MCINERNEY, 2013; LIU; LIU, 2016).

Em CG-EM, esses compostos podem ser monitorados nos RICs m/z 85, m/z 71 ou m/z 57 (**Figura 5**), e seus respectivos espectros de massas apresentam, em alguns casos, o íon molecular (M^{+}) condizente com a fórmula geral C_nH_{2n+2} bem como íons correspondentes a acréscimos de CH_2 (14 unidades). Os *n*-alcanos apresentam, de forma geral, íons moleculares visíveis nos EM, mas com o aumento da massa molecular os íons moleculares tornam-se poucos abundantes (LOPES, 1995).

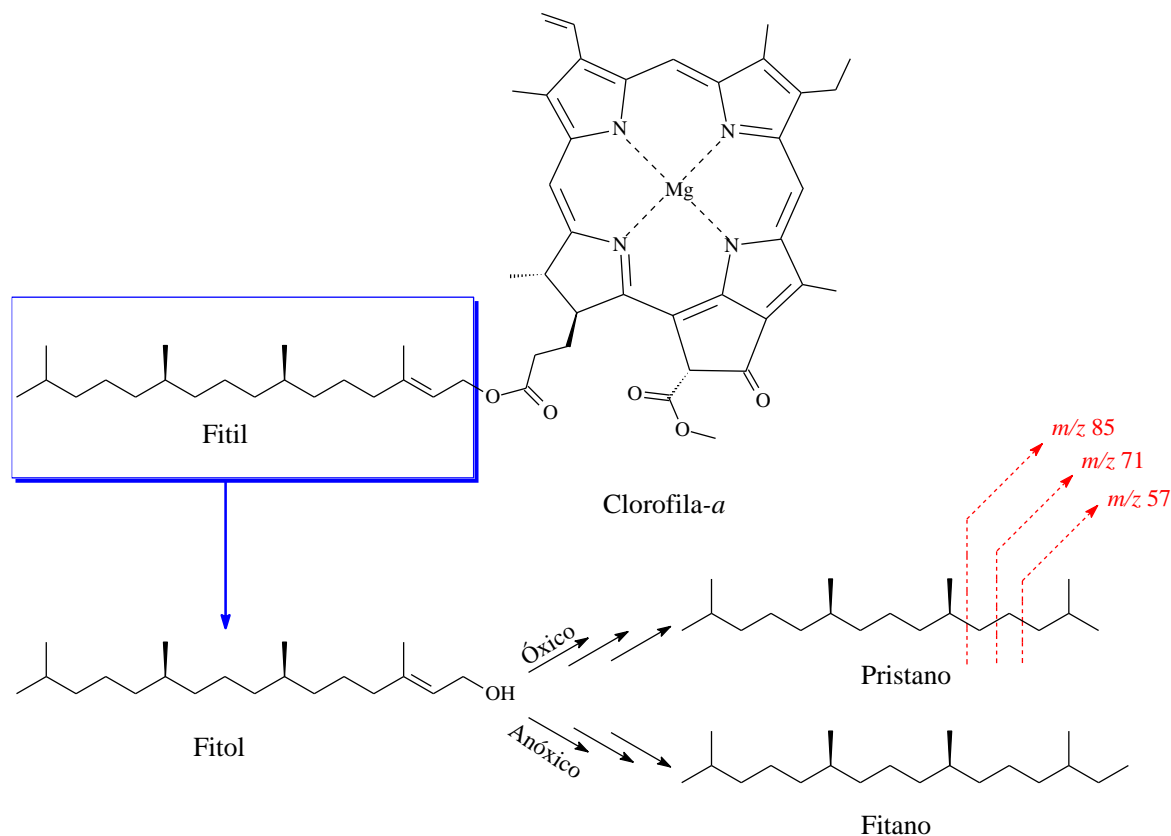
Figura 5 – Estrutura geral dos *n*-alcanos evidenciando os fragmentos m/z 85, m/z 71 e m/z 57.



Outra classe de compostos monitorados juntos com os *n*-alcanos são os isoprenoides, que são hidrocarbonetos ramificados derivados do isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno), um dos principais blocos de construção de cadeias carbônicas da natureza. Dentre os isoprenoides, dois são particularmente importantes na geoquímica orgânica: 2,6,10,14-tetrametilpentadecano e o 2,6,10,14-tetrametilhexadecano, normalmente chamados de pristano e fitano, respectivamente. Ambos são principalmente produzidos a partir do fitol ($C_{20}H_{40}O$), derivado da cadeia lateral da clorofila-*a*, mas em diferentes condições redox de paleoambiente. Se o ambiente é anóxico, o fitol é reduzido dando origem ao diidrofitol e então fitano, por outro lado, se o ambiente é oxígeno, o fitol é oxidado à ácido fitênico que sofre descarboxilação e gera o pristeno que é reduzido à pristano (**Figura 6**). Assim, a relação pristano/fitano pode indicar flutuações no processo de oxidação durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila, com altos valores das razões pristano/fitano indicando um ambiente terrestre oxidante e baixos valores podendo ser indicativo de matéria orgânica marinha de ambiente redutor. Porém, as razões pristano/fitano não estão restritas simplesmente as condições anóxica/oxígena de sedimentação, refletindo mais a química dos ambientes (salinidade e alcalinidade da água) como sugerido por

Mello et al. (1988). Assim, o ambiente mais salino contribui para a maior concentração dos precursores do fitano e, ambiente com baixa salinidade está relacionado com maior concentração de pristano.

Figura 6 – Estruturas da Clorofila-a, Fitol, Pristano e Fitano.



Dessa forma, a relação Pristano/Fitano (Pr/Fi) é um indicador inicial sobre as condições redox do ambiente deposicional, tipo de rocha e pelo *input* de MO. Assim, valores de Pr/Fi >3,0 indicam contribuição de MO terrestre depositadas sob condições óxicas e valores de Pr/Fi <0,8 representam condições anóxicas bastante comuns em ambientes carbonáticos ou hipersalinos. Valores entre 0,8 e 3,0 devem ser interpretados com cautela. Outra informação de grande importância é dada pelas razões entre as abundâncias do pristano e do fitano em relação aos *n*-alcanos C₁₇ e C₁₈, respectivamente. Razões Pr/*n*-C₁₇ e Fi/*n*-C₁₈ acima de 1,0 (>1), indicam óleo ou extrato imaturo, ao passo que valores menores que 1,0 (<1), indicam óleo ou extrato maturo (ASIF; FAZEELAT; GRICE, 2011; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). A análise dos isoprenoides pode ser feita através do TIC ou pelos RICs m/z 183, m/z 113 ou m/z 111.

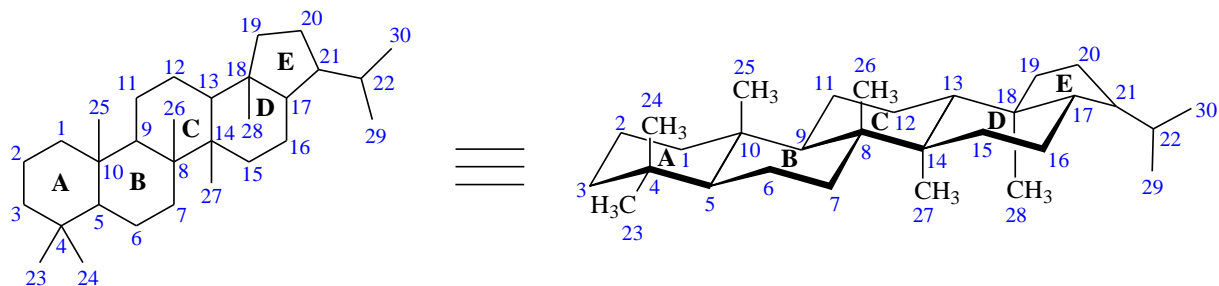
4.2.2 Terpanos pentacíclicos

No que diz respeito à associação dos compostos encontrados em óleos e rochas sedimentares com os compostos presentes nos organismos vivos, os terpanos pentacíclicos (também conhecidos como “hopanos”) se destacam na história da geoquímica orgânica. Geralmente, biomoléculas são conhecidas quimicamente antes de se correlacionar com algum fóssil geoquímico encontrado em petróleos, mas no caso dos hopanos o inverso prevalece, os terpanos pentacíclicos identificados nos óleos não tiveram seus precursores correspondentes identificados por algum tempo (THIEL et al., 2003).

As formas funcionalizadas dos hopanoides mais comuns, que são encontrados em alguns tipos de bactérias aeróbicas, são os anfipáticos bacteriohopanopolióis (BHP), no qual a cadeia lateral é uma parte derivada de um açúcar. Esta cadeia lateral pode ainda ter além de hidroxilas, grupos amino (NH₂), açúcar adicional, entre outros. Estudos sugerem que esses compostos executam funções nas membranas plasmáticas de células procariontes (BROCKS; SUMMONS, 2014). Apesar de serem derivados de bactérias aeróbicas, não parece haver necessidade da presença de oxigênio na sua biossíntese, que consiste na ciclização do esqualeno.

Os bacteriohopanopolióis sofrem três principais transformações até chegarem aos seus correspondentes fósseis geoquímicos: desfuncionalização, redução da cadeia lateral e epimerização em centros quirais específicos (SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016). A desfuncionalização e a redução da cadeia lateral estão relacionadas quando a primeira ocorre via oxidação dos grupos carboxílicos seguido de descarboxilação. A desfuncionalização também pode ocorrer via simples redução dos grupos hidroxila. Qualquer uma das rotas pode levar à produção das séries homólogas.

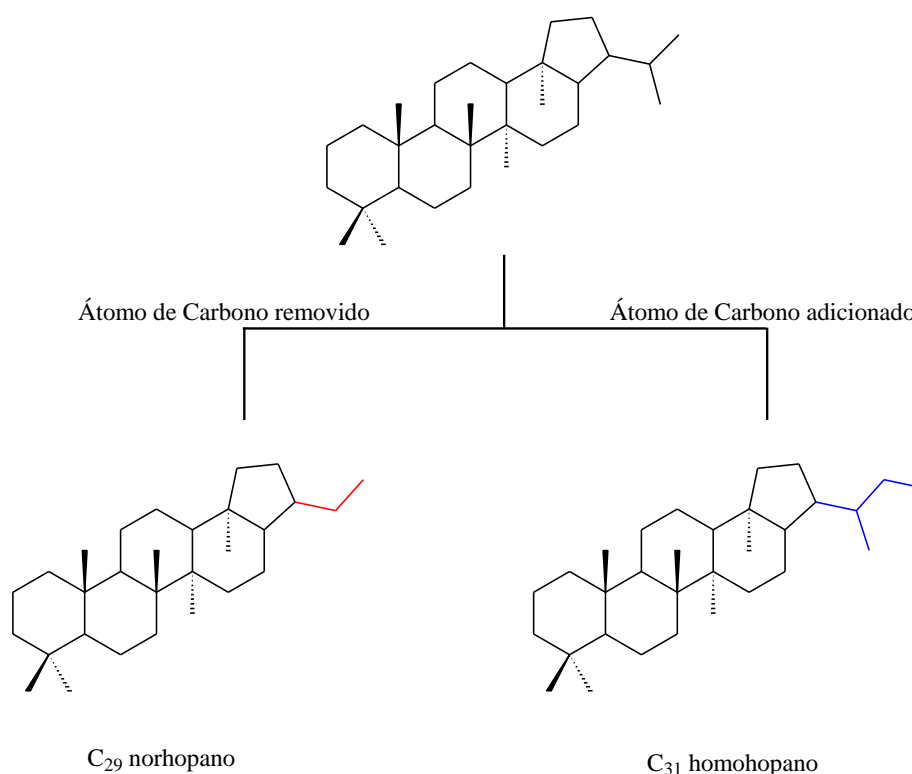
Figura 7 – Representações da estrutura do C₃₀ Hopano.



Com uma estrutura naftênica composta por quatro anéis de seis membros e um anel de cinco membros como esqueleto base, os terpanos pentacíclicos com até trinta átomos de

carbono (C_{30}) são chamados de “hopanos” (**Figura 7**), enquanto que aqueles terpanos pentacíclicos com menos de trinta átomos de carbono são então chamados de “norhopanos” (neste caso, nor = perda de CH_3). O menor já encontrado é o tetraquisnorhopano (perda de 4 metilas) (SUBROTO; ALEXANDER; KAGI, 1991). Já os terpanos pentacíclicos com número de carbonos acrescidos, são chamados de “homohopanos” (**Figura 8**), estes homólogos podem apresentar até C_{40} átomos de carbono (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b; RULLKÖTTER; PHILIP, 1981).

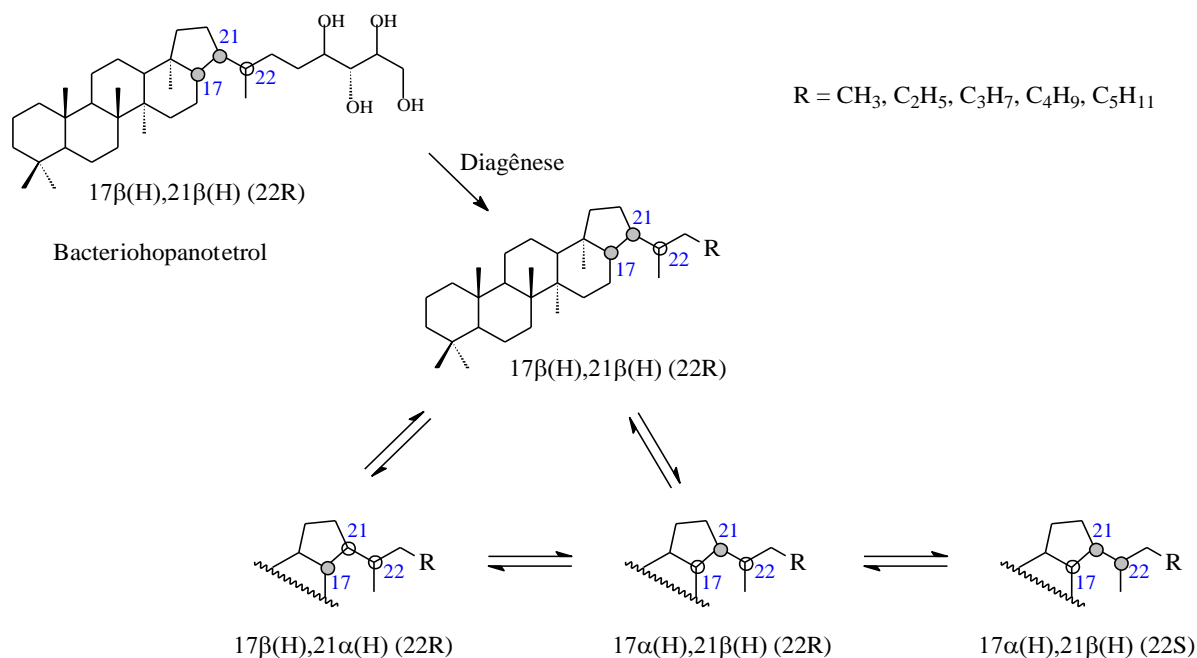
Figura 8 – Esquema mostrando estruturas de hopanos com átomo de carbono removido (ex.: C_{29} norhopano) e com átomo de carbono adicionado (ex.: C_{31} homohopano).



Hopanos substituídos em C-21 (anel E) possuem centros assimétricos nesta posição e em todas as junções em C-5, C-8, C-9, C-10, C-13, C-14, C-17 e C-18. Já os homohopanos, possuem um centro assimétrico adicional em C-22. Sob as condições cromatográficas normalmente empregadas, os homohopanos apresentam dois sinais no cromatograma, um correspondente à configuração “S” e outro sinal à configuração “R”, eluindo nesta ordem. A relação entre esses homólogos é bastante utilizada para a avaliação da evolução térmica através da razão $S/(S+R)$ para a qual, valores 0,6 sugerem equilíbrio de 60 % em relação à configuração S, a mais estável (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a; SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016).

Outra importante isomerização que acontece com a diagênese e catagênese são as das posições C-17 e C-21. Nos precursores biológicos, essas posições possuem configuração $\beta\beta$, isto é, $17\beta(H)$ e $21\beta(H)$, onde β significa acima do plano da molécula. Devido à instabilidade dessa configuração, com o aumento da temperatura e da pressão, mudanças para as configurações $\beta\alpha$ (chamados de moretanos) e, em seguida, à $\alpha\beta$ ocorrem (**Figura 9**), permitindo o uso da relação entre esses isômeros como parâmetro de evolução térmica da MO. Isômeros com a configuração $\beta\beta$ foram relatados em óleos com sobreposição de MO recente (WENGER; ISAKSEN, 2002) e em rochas sedimentares, sua presença representa a imaturidade da MO.

Figura 9 – Origem de alguns hopanos de diferentes configurações nos C-17, C-21 e C-22 a partir do bacteriohopanotetrol.



Adaptado de Peters, Walters e Moldowan (2005a).

Os hopanos rearranjados (neohopanos) compreendem outra subclasse que possui o esqueleto de cinco membros idêntico aos hopanos, mas com a diferença na posição da metila da posição C-18, que é rearranjada para a posição C-17. Esses compostos incluem também norhopanos e hopenos com variações na posição da dupla ligação e também são usadas para a avaliação da evolução térmica (SINNINGHE DAMSTÉ; SCHOUTEN; VOLKMAN, 2014).

Os hopanos (e os neohopanos) apresentam nos espectros de massas o íon molecular (M^+), o íon correspondente à perda de metila ($M-15$), o íon correspondente à perda da cadeia lateral em C-21, o íon do fragmento constituído pelos anéis A e B com suas respectivas metilas e o íon m/z 369 da cadeia lateral em C-21 além do íon contendo os anéis DE, resultados da

quebra do anel C em C-8 – C-14 e C-12 – C-13. São monitorados pelo RIC m/z 191, sendo este também o pico-base, assim como nos terpanos tricíclicos (LOPES, 1995). Os homohopanos possuem o mesmo fragmento m/z 191 como pico base (PB), no entanto, a quebra do anel C gera um fragmento que contém os anéis DE + cadeia lateral, os quais resultam nos íons de acordo com m/z 191 + 14n (m/z 205, m/z 219, m/z 233, m/z 247, m/z 261, etc).

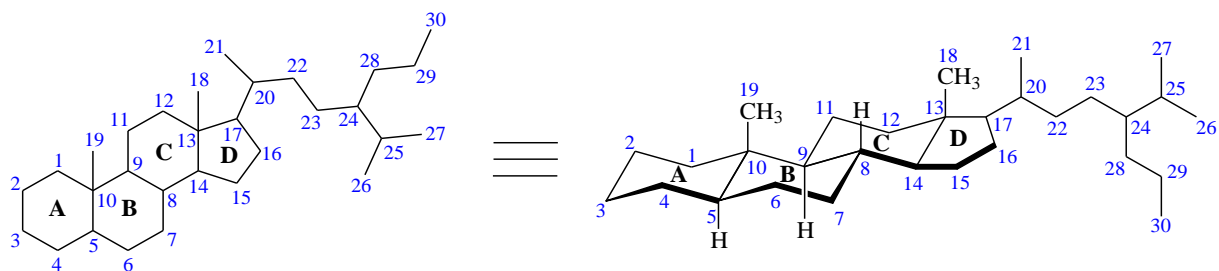
4.2.3 Esteranos, diasteranos, diasterenos e Esteranos aromáticos

Os esteranos são derivados de compostos bioquímicos conhecidos como esteróis, de importância em geoquímica orgânica devido ao fato de esses compostos estarem presentes em tipos específicos de organismos, que são uma das prováveis fontes da MO que dão origem ao petróleo (MACKENZIE; BRASSELL; EGLINTON; MAXWELL, 1968).

O núcleo hidrocarbônico desses compostos é bastante característico: três anéis de seis e um anel de cinco membros. Esses anéis, geralmente em posição *trans* uns aos outros, são condensados de tal forma que se alternam em direções lineares e angulares, formando moléculas mais ou menos planares e estáveis (**Figura 10**). Variações no número total de carbonos ocorrem quando o núcleo principal está acrescido de cadeia lateral com C₈, C₉ e C₁₀. Desta forma, predominam em MO de rochas sedimentares e óleos, os esteranos (fósseis moleculares) de 27, 28 e 29 átomos de carbono, que são os colestanos, ergostanos e estigmastanos, respectivamente (SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016).

Para os esteróis, são as diferentes estereoquímicas, rearranjos de metilas, insaturações e aromatisações presentes nos derivados (fósseis geoquímicos) que fornecem informação a respeito da origem da MO de uma determinada rocha sedimentar. As diferentes subclasses dos esteranos podem estar presentes ou não de acordo com o tipo de organismos que contribuiu, evolução térmica e litologia da rocha (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

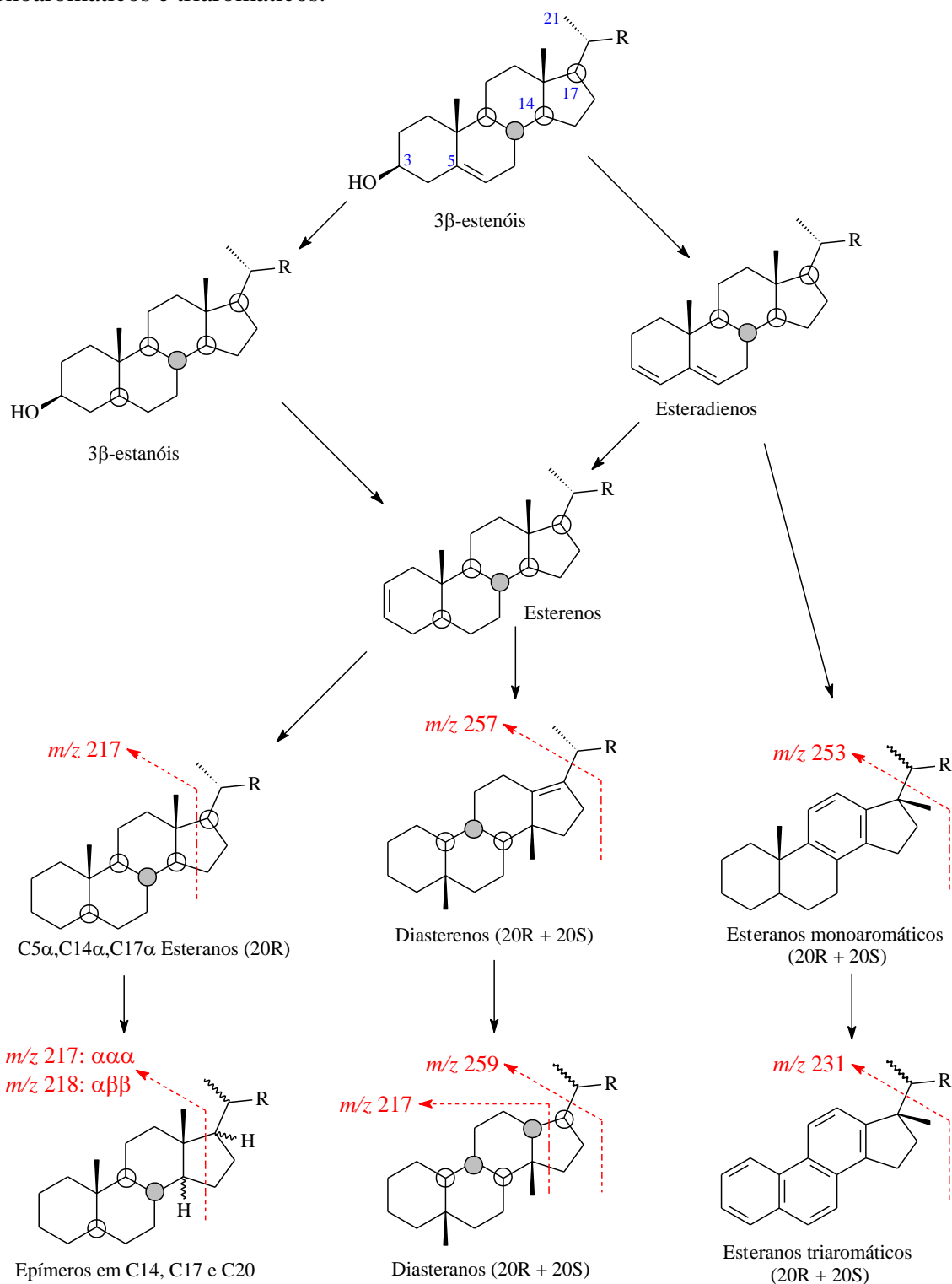
Figura 10 – Representações da estrutura do C₃₀ esterano.



Os chamados esteranos regulares são geralmente os compostos majoritários presentes em rochas sedimentares, gerados inicialmente a partir da desfuncionalização (perda de grupos

funcionais) dos esteróis e ainda pelo deslocamento, perda de ligações duplas e epimerizações em centros quirais específicos (**Figura 11**).

Figura 11 – Esquema geral da conversão de esteróis em esteranos, diasterenos, diasteranos, monoaromáticos e triaromáticos.



Adaptado de Schwarzbauer e Jovančević (2016).

Como já mencionado, a litologia pode influenciar na transformação dos compostos, como é o caso dos chamados diasterenos (esteranos rearranjados), que são produtos do efeito catalítico ácido de minerais argilosos. A concentração dos diasterenos depende da quantidade de minerais argilosos presente na rocha em relação à quantidade de MO (COT) (VAN KAAM-PETERS et al., 1998). Com a evolução térmica, a ligação dupla é reduzida levando a produtos saturados, como os diasteranos, que também sofrem o processo de epimerização. De forma alternativa, durante a diagênese, os esteróis podem gerar produtos estáveis através da aromatização dos anéis, gerando primeiramente os esteranos mono- (m/z 253) e a partir desses os triaromáticos (m/z 231).

Para os esteranos, avalia-se as mudanças nas estereoquímicas dos centros C-5, C-14, C-17 (α ou β) e no C-20 (R ou S). Essas configurações são comumente abreviadas como $\alpha\alpha\alpha R$, $\alpha\alpha\alpha S$, $\alpha\beta\beta R$, $\alpha\beta\beta S$, etc. A isomerização nos carbonos C-14, C-17 e C-20, que ocorrem tanto na desfuncionalização como na aromatização, são transformações tidas como o início da etapa catagênese. Logo, tanto as concentrações como os parâmetros que relacionam os diferentes isômeros são usados na geoquímica orgânica para medir a evolução térmica da MO e o tipo de rocha sedimentar.

Os esteranos são monitorados pelo RIC m/z 217 (PB), pelo fragmento correspondente à perda de metila (M-15) e também pelo pico do íon molecular (M^{+}), além de alguns íons (ex.: 149 ou 151) que podem indicar a estereoquímica em posições específicas na cadeia hidrocarbônica (**Figura 11**). A mudança na configuração do C-17 de α para β leva à uma mudança no PB para m/z 218. Além disso, o fragmento m/z 259 é mais intenso. Os diasterenos são identificados através do PB m/z 257, devido à dupla entre os C-17 e C-21, além do íon molecular (M^{+}) e a perda de metila (M-15). Os diasteranos possuem o mesmo PB dos esteranos regulares (m/z 217), a diferença situa-se na intensidade do fragmento m/z 259, que é mais intenso. Além disso, observa-se também o fragmento m/z 189.

Nos esteranos mono- e triaromáticos, a quebra da cadeia lateral favorece a formação de fragmentos compostos pelos anéis devido à grande estabilidade. Assim, esteranos monoaromáticos são monitorados pelo m/z 253 e os triaromáticos pelo fragmento m/z 231. As configurações no C-20 (R e S) são diferenciadas apenas pela ordem de eluição no cromatograma, o isômero S elui primeiro do que o isômero R.

A aplicação dos esteranos como biomarcadores do tipo de fonte, baseia-se nas concentrações encontradas nos organismos. Aplica-se os esteróis de C_{27} como indicadores de

alguns animais, zooplânctons marinhos e alguns tipos de plantas, C₂₈ de algas e fungos e C₂₉ em vegetais superiores e fitoplânctons (MACKENZIE; BRASSELL; EGLINTON; MAXWELL, 1968).

4.1.4 Carotenoides aromáticos e aril isoprenoides

Biomarcadores são importantes ferramentas por permitirem uma relação entre os precursores biológicos e, por consequência, os organismos que contribuíram para a MO presente em uma rocha geradora, e o ambiente deposicional no qual essa MO foi depositada e/ou as alterações sofridas por essa MO (ADEROJU; BEND, 2018). Outras três classes de compostos de grande relevância na geoquímica orgânica, embora não possam ser classificados como biomarcadores por estarem presentes em mais de um tipo de organismo, são os pigmentos chamados carotenoides aromáticos, seus derivados saturados (perhidro) e os aril isoprenoides que podem ser relacionados com tipos específicos de bactérias. Esses compostos podem variar quanto ao padrão de substituição nos anéis aromáticos (**Figura 12**).

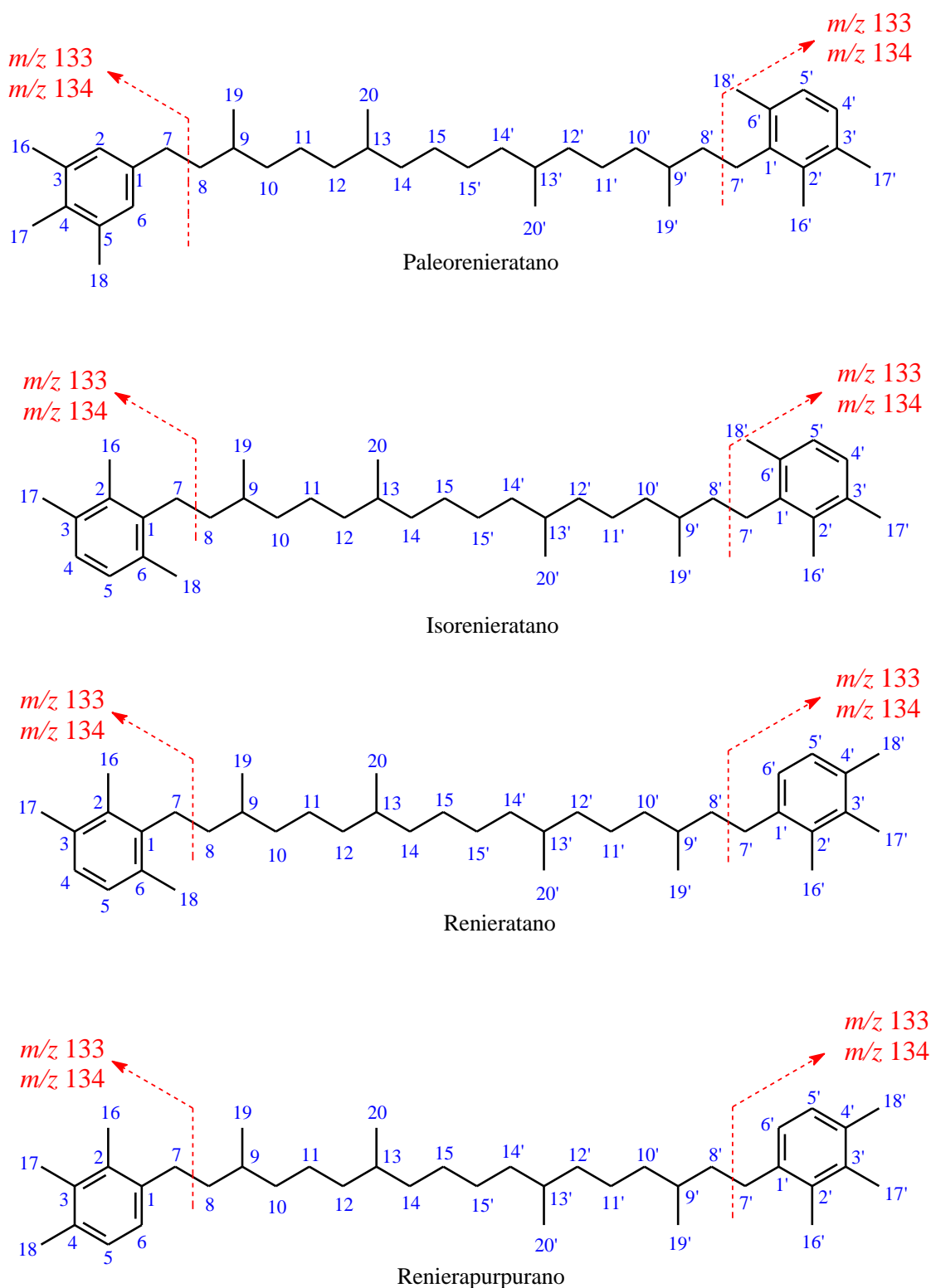
Schaeffle; Ludwig; Albrecht; Ourisson (1977) foram os primeiros a relatar em amostras de rochas os carotenoides aromáticos e seus perhidro derivados de diferentes padrões de substituição nos anéis aromáticos: isorenieratano, renieratano e renierapurpurano (**Figura 12**). Estudando a Bacia de Paris (Jurássico) com o auxílio de padrões sintéticos e através do monitoramento do pico base m/z 133, propuseram, via rotas sintéticas, que estes compostos são originados a partir da saturação das ligações duplas presentes na cadeia isoprenoide. Ainda foram capazes de indicar uma provável origem marinha ou de bactérias.

Isorenieratano (**Figura 12**) possui dois anéis aromáticos ligados via cadeia isoprenoides cauda-cauda. Esses anéis possuem três metilas nas posições C-2, C-3 e C-6 relativas à cadeia isoprenoide. No espectro de massas, de pouca fragmentação, é possível ver a presença do íon molecular m/z 546 e o pico base é o m/z 133 com o m/z 134 em quase mesma intensidade, provenientes de fragmentação do tipo β e de Rearranjo de McLafferty, respectivamente (HARTGERS et al., 1994; HUANG et al., 2007; KOOPMANS; DE LEEUW; SINNINGHE DAMSTÉ, 1997; REQUEJO et al., 1992; SCHRÖDER-ADAMS et al., 2001).

No entanto, interpretações paleoambientais e a ligação com possíveis organismos de forma mais específica somente foram realizadas mais tarde por Summons and Powell (1987) trabalhando com óleos do Siluriano da Bacia de Michigan (Canadá). Os autores identificaram aril isoprenoides de C₁₃ a C₃₁ de diferentes substituições e com o auxílio de padrões sintéticos

e dados de razão isotópica de ^{13}C de estudo anterior (SUMMONS; POWELL, 1986) propuseram que os isoprenoides com substituições 2,3,6 são derivados do isorenierateno, embora não tenham identificado este composto e nem seu perhidro derivado, o isorenieratano, em suas amostras.

Figura 12 – Estruturas dos carotenoides aromáticos com diferentes padrões de substituição.



Com esses estudos, Summons e Powell (1986 e 1987), confirmaram as propostas estruturais dos aril isoprenoides encontrados por Ostroukhov et al. (1982), mas refutaram a origem única a partir do β -carotano, indicando de forma mais robusta, a origem a partir de bactérias pertencente à família *Chlorobiaceae* como maiores contribuintes. Entretanto, o estudo não exclui a possibilidade de fontes diferentes para esses compostos, o que realça a necessidade de dados isotópicos, que também são defendidos como necessários por Koopmans; Schouten; Kohlen; Sinninghe Damsté (1996).

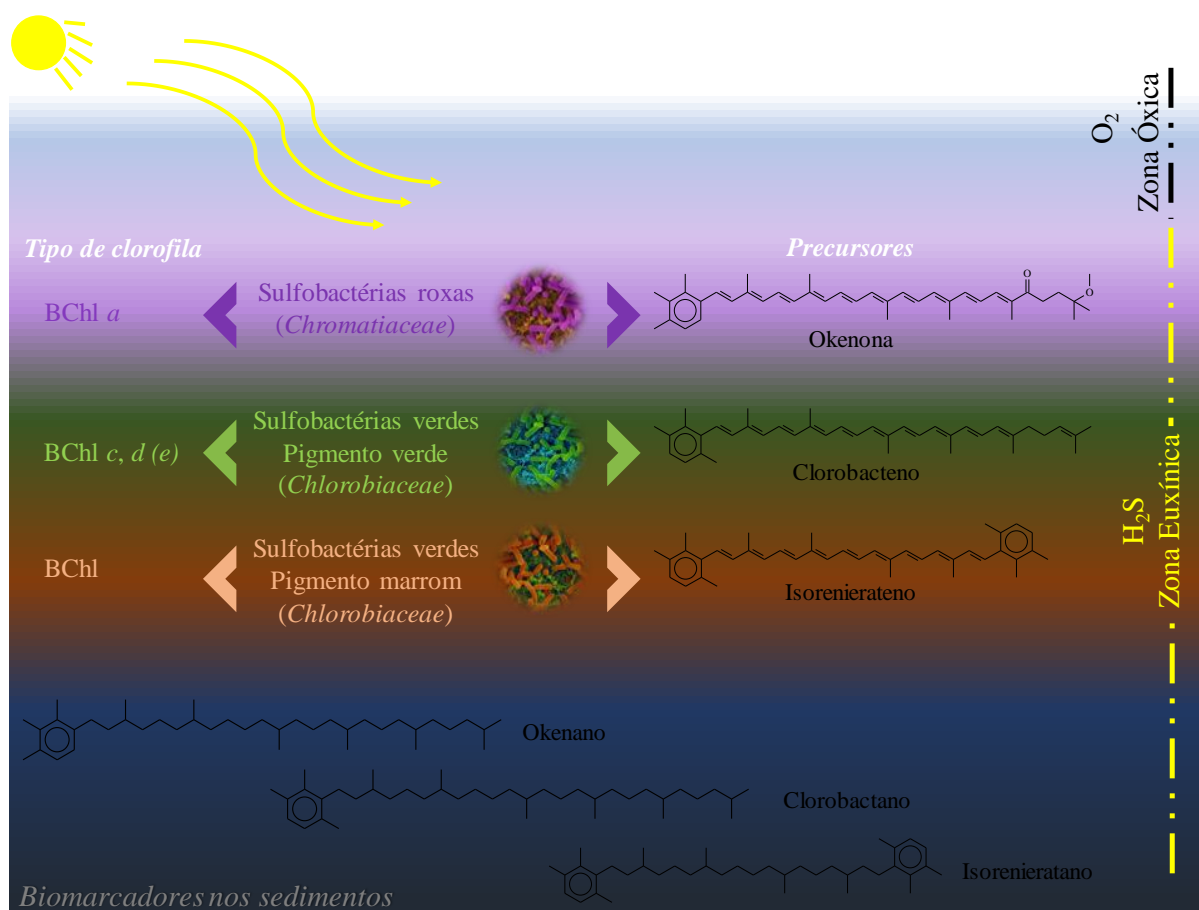
Bactérias da família *Chlorobiaceae* são do tipo anaeróbicas, e utilizam os carotenoides aromáticos como pigmentos secundários para a realização da fotossíntese com sulfeto de hidrogênio (H_2S) no lugar da água como doador de elétrons e em presença de luz e em baixas concentrações de oxigênio, criando assim, condições ambientais especiais chamadas zonas fóticas euxínicas (PZE) (do inglês *Photic Zone Euxinic*) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). A **Figura 13** ilustra de forma geral os ambientes euxínicos com a presença de sulfobactérias. Outras maiores ocorrências dos carotenoides são em espécies de esponjas, mas uma vez que esses organismos não são capazes de biossintetizar tais compostos, sua presença é devido a relação simbiótica (LU et al., 2015).

Essas condições ambientais de zonas fóticas euxínicas não se desenvolvem facilmente, podendo estar ligadas ainda à estratificação da coluna d'água, que pode ser resultado de dois fatores distintos: hipersalinidade ou gradientes de temperatura. O primeiro, geralmente é relacionado à um biomarcador específico, o não-hopanoide Gamacerano, derivado de espécies de protozoários e possivelmente de alguns outros tipos de organismos. Na ausência ou baixa intensidade do gamacerano, estratificação da coluna d'água pode ser justificada por gradiente de temperatura, como consequência da mistura de águas frias e mornas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995a; SINNINGHE DAMSTÉ; FREWIN; KENIG; DE LEEUW, 1995).

O primeiro indício na literatura do paleorenieratano parece ter sido feito por Requejo et al. (1992) ao relatar o espectro de massas de um composto denominado de "Carotenoide A" com pico base m/z 134 mas eluindo antes do isorenieratano. A elucidação estrutural somente foi realizada por (HARTGERS; DAMSTÉ; KOOPMANS; DE LEEUW, 1993) com dados de 1H RMN o qual atribuiu os padrões de substituição 2,3,6 e 3,4,5 para o paleorenieratano. Aparentemente, os relatos na literatura nos quais há a identificação desse composto, obrigatoriamente, o isorenieratano também está presente, seja em óleos ou rochas sedimentares.

Em um estudo com razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ realizado por Hartgers et al. (1994), no qual paleorenieratano e o isorenieratano possuem faixas de discriminação de $\delta^{13}\text{C}$ bastante semelhantes, o que sugere fontes biológicas de famílias próximas comuns à esses dois compostos, talvez espécies extintas da família *Chlorobiaceae* (ARMSTRONG et al., 2009; BROCKS; SCHAEFFER, 2008; HARTGERS et al., 1994; HUANG et al., 2007; LU et al., 2015; SCHRÖDER-ADAMS et al., 2001; SINNINGHE DAMSTÉ; FREWIN; KENIG; DE LEEUW, 1995; SOUSA JÚNIOR et al., 2013). Assim, o paleorenieratano é outro composto associado à zona fótica euxínica.

Figura 13 - Representação simplificada de ambientes do tipo zona fótica euxínica ilustrando sulfobactérias das famílias *Chromatiaceae* e *Chlorobiaceae*, seus respectivos precursores, derivados e clorofilas.



Adaptado de Sousa Júnior et al. (2013)

Embora Xu; Georgee e Hou (2018) tenham relatado sua presença no cenozoico, a presença majoritária na era do Paleozoico leva à interpretação de que esse composto é específico desta era (ADEROJU; BEND, 2018; CONNOCK; NGUYEN; PHILIP, 2018; HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017; MARYNOWSKI; FILIPIAK, 2007; MELENDEZ et al., 2013; SPAAK et al., 2018; TULIPANI et al., 2015).

Renieratano (padrões de substituição 2,3,6 e 2,3,4) e Renierapurpurano (padrão de substituição 2,3,4) (**Figura 12**) possuem como provável fonte outro tipo de bactéria, a *Purle Sulphur Bacteria* (PSB) (da família *Chromatiaceae*), que também necessita das mesmas condições euxínicas para crescimento, ainda que cianobactérias não são descartadas como fonte, segundo Brocks e Schaeffer (2008). Esses autores ainda propõem o carotenoide okenano (monoaromático C₄₀ com padrão 2,3,4) como biomarcador para a PSB.

No Brasil, isorenieratano e seus derivados foram relatados pioneiramente por Heimhofer et al. (2008) em folhelhos negros da Formação Santana, Bacia do Araripe (HEIMHOFER et al., 2008). Mais tarde, Sousa Júnior et al. (2013) realizaram a identificação de carotenoides C₄₀ e derivados em amostras de óleo da Bacia Sergipe-Alagoas.

Os aril isoprenoides, tem sido relatados como derivados diagenéticos e catagenéticos dos carotenoides, por meio da maturação da MO (HARTGERS et al., 1994; REQUEJO et al., 1992). No entanto, aril isoprenoides de cadeia curta (< C₁₇) podem ter origem via degradação aeróbica (SCHWARK; FRIMMEL, 2004; SINNINGHE DAMSTÉ; KOOPMANS, 1997; SPAAK et al., 2018).

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Coleta das amostras

Um total de 6 (seis) amostras de afloramento da Formação Pimenteiras (**Figura 14**) são objetos do presente estudo. Desse total, 3 (três) amostras (FP-1, FP-2 e FP-3) foram coletadas na borda oeste da Bacia do Parnaíba, no município de Pedro Afonso, estado de Tocantins, em agosto de 2014. Outras 3 (três) amostras (FP-4, FP-5 e FP-6) foram cedidas pelo Prof. Dr. Afonso Nogueira, do Grupo de Análise de Bacias sedimentares da Amazônia (GSED), da Faculdade de Geologia, no Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

5.2 Limpeza dos materiais e tratamento dos solventes

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com água e detergente neutro e, quando necessário, deixadas imersas por alguns minutos em alcoolato alcalino 10% (NaOH/CH₃CH₂OH), em seguida lavados com água corrente e por fim com água destilada e etanol comercial, e colocadas em estufa para secagem a 100 °C.

O solvente diclorometano (DCM) não foi submetido a nenhum processo de tratamento, inclusive de destilação. Aproximadamente 100 mL desse solvente foi concentrado em evaporador rotativo e analisado por CG-EM para constatar sua pureza.

O solvente metanol foi bidestilado.

Os seguintes solventes foram submetidos a tratamentos e bidestilados:

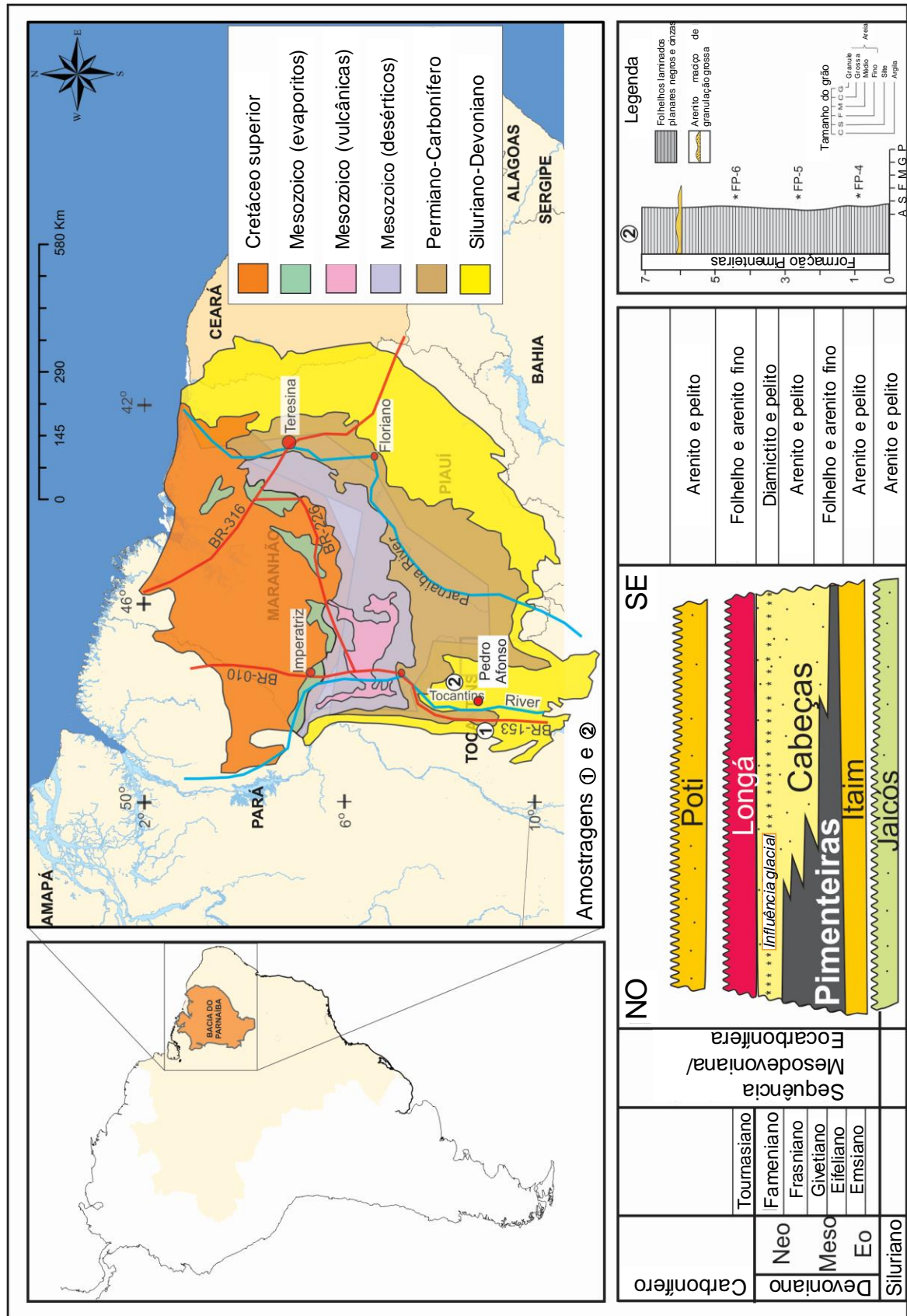
❖ Tratamento do Hexano

1 L de hexano foi colocado sob agitação com 300 mL de H₂SO₄ (concentrado) por 3h. O excesso de H₂SO₄ foi removido e o solvente foi lavado com água destilada (3x 250 mL), seguido de solução de Na₂CO₃ 5% (3x 250 mL) e novamente com água destilada (3x 250 mL). Após a verificação do pH com fita universal, o solvente foi seco com CaCl₂ por 48h. Por último, o solvente foi filtrado e bidestilado.

❖ Tratamento do AcOEt

1 L de acetato de etila foi levado a um funil de separação e lavado com solução de Na₂CO₃ a 5% (3x com 160 mL), e em seguida, com uma solução saturada de CaCl₂ (3x 100 mL). O solvente foi seco com K₂CO₃ anidro por 72h em seguida filtrado e bidestilado.

Figura 14 – Área de estudo da Bacia do Parnaíba. Mapa geológico da área de Pedro Afonso com a localização das amostras analisadas (superior). Secções estratigráficas de deposição da Bacia do Parnaíba (abaixo). Para a identificação de amostras utilizamos FP-1 a FP-6.



Fonte: autor

5.3 Extração do betume

Como as amostras são de afloramentos, as partes oxidadas foram removidas e em seguida as amostras foram lavadas com água ultrapura, seguida de etanol comercial para a retirada de impurezas. Efetuou-se a pulverização com gral e pistilo. Aproximadamente 100 g de rocha pulverizada foram submetidas ao processo de extração em sistema do tipo Soxhlet por 24h, com mistura azeotrópica de DCM/MeOH 12% e cobre metálico para a remoção de enxofre elementar. Após a extração, o extrato foi filtrado e concentrado em evaporado rotativo. Os extratos secos foram pesados para cálculo de rendimento e armazenados em dessecador.

5.4 Fracionamento

O extrato obtido foi fracionado através de cromatografia em coluna (CC) de fase estacionária com sílica (gel de sílica: 0,0063-0,2nm/70-230 mesh, Aldrich) impregnada com 10% de AgNO₃ (SIGMA). A razão amostra:fase estacionária foi de 1:80. Os eluentes foram hexano (100%) (fração saturada), hexano/acetato de etila 8% (fração aromática) e acetato de etila/metanol 5% (fração polar) (MOURA; SANTOS; CITÓ, 2015).

5.5 Análises em CG-EM

Análises de CG-EM foram realizadas em cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GCMS-QP2010SE, AOC-500. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna capilar SLB-5MS, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,1 µm com fase estacionária de 5% difenil e 95% de difenildimetilpolissiloxano, seguindo as seguintes condições de análise: temperatura inicial do forno de 60 °C min⁻¹ por 1 min, seguido de uma taxa aquecimento de 4 °C/min até 315 °C permanecendo por 15 min para fração saturada (F1) e 25 min para fração aromática (F2). O injetor foi utilizado no modo split com razão de 1:10 para as amostras com massa de 5 mg e razão de 1:1 para as amostras com massa inferior a 5 mg. A temperatura do injetor foi de 290 °C. Hélio (99,9999%) foi utilizado como gás de arraste com fluxo constante de 1,0 mL/min. Temperatura da interface 310 °C. O quadrupolo foi operado no modo Full Scan com faixa de massa 47-650 Da. A fonte de íons foi operada à temperatura de 230 °C no modo ionização por elétrons (IE) com energia de ionização de 70 eV.

5.6 Análises em CG-EM/EM

Análises de CG-EM/EM foram realizadas em cromatógrafo gás da marca ThermoScientific, modelo TRACE GC Ultra, acoplado a um espectrômetro de massas TSQ Quantum XLS, Triplo Quadrupolo. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna capilar de 30 m x 0,25 mm com espessura do filme interno de 0,10 μm revestida 100% de dimetilpolissiloxano (EquityTM-1, PerkinElmer) seguindo as seguintes condições de análise: temperatura inicial do forno de 80 °C por 4 minutos, apresentando uma rampa de aquecimento de 6 °C min^{-1} até temperatura final de 300 °C permanecendo por 5 minutos. O injetor do tipo PVT split/splitless foi utilizado no modo split com razão de 1:10 à temperatura de 290 °C (injetor de fase em mesma temperatura). Hélio (99,9999%) foi utilizado como gás de arraste com fluxo constante de 1,0 mL/min. Temperatura da interface 300 °C. O quadrupolo foi operado no modo Full Scan com faixa de massa 50-650 Da. A fonte de íons foi operada à temperatura de 230 °C no modo ionização por elétrons (IE) com energia de ionização de 70 eV. As transições selecionadas para cada classe de biomarcador tiveram como base o íon molecular (M^{+}) para o precursor e o Pico Base (P.B) para o produto ($M^{+} \rightarrow \text{P.B}$). Em alguns casos, houve a necessidade de adicionar outro íon produto para uma melhor identificação do composto.

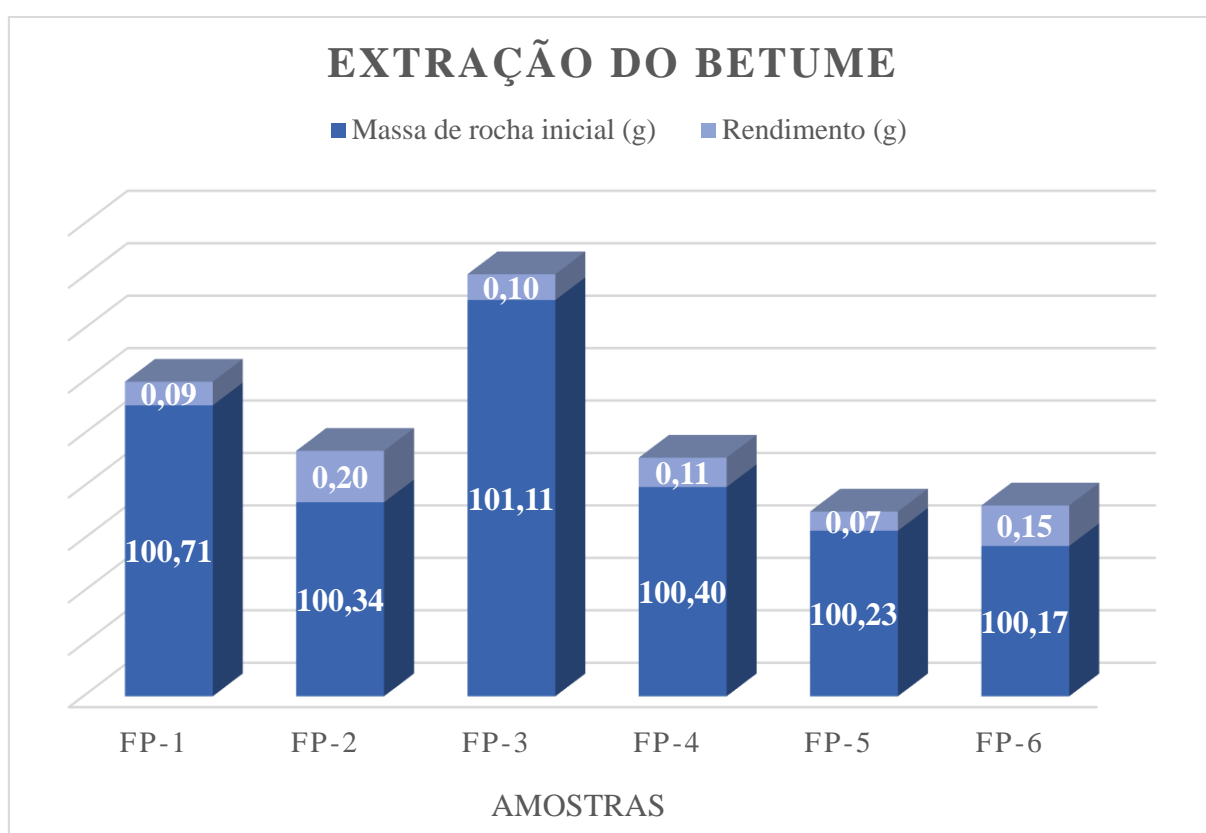
Na fração saturada, o *Scan Width* de m/z 1,0. O *Scan Time* de 0,050 (s) e o *Micro Scans* de 1,0. Emissão de corrente de 50 (A). Para os hopanos, foram utilizadas um total de 10 transições ($M^{+} \rightarrow \text{P.B}$), todas em um único evento. Para os esteranos, foram utilizadas 14 transições divididas em dois segmentos. No primeiro, as transições de m/z 260 a m/z 330. No segundo segmento, de m/z 358 a m/z 414, no qual houve a necessidade de acrescentar íons produtos para o íon molecular m/z 414: m/z 217, m/z 98, m/z 231 e m/z 259.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Rendimentos das extrações e fracionamentos

São apresentados a seguir os resultados das extrações e fracionamentos e, mais adiante, a interpretação das análises das frações de hidrocarbonetos. A **Figura 15** mostra os resultados da extração do betume através do sistema Soxhlet das amostras investigadas (item 5.3, pág.42). O rendimento do betume variou entre 0,09-0,20g (0,09-0,20%). Os rendimentos foram calculados com base nas massas de rochas utilizadas e de cada extrato rendido.

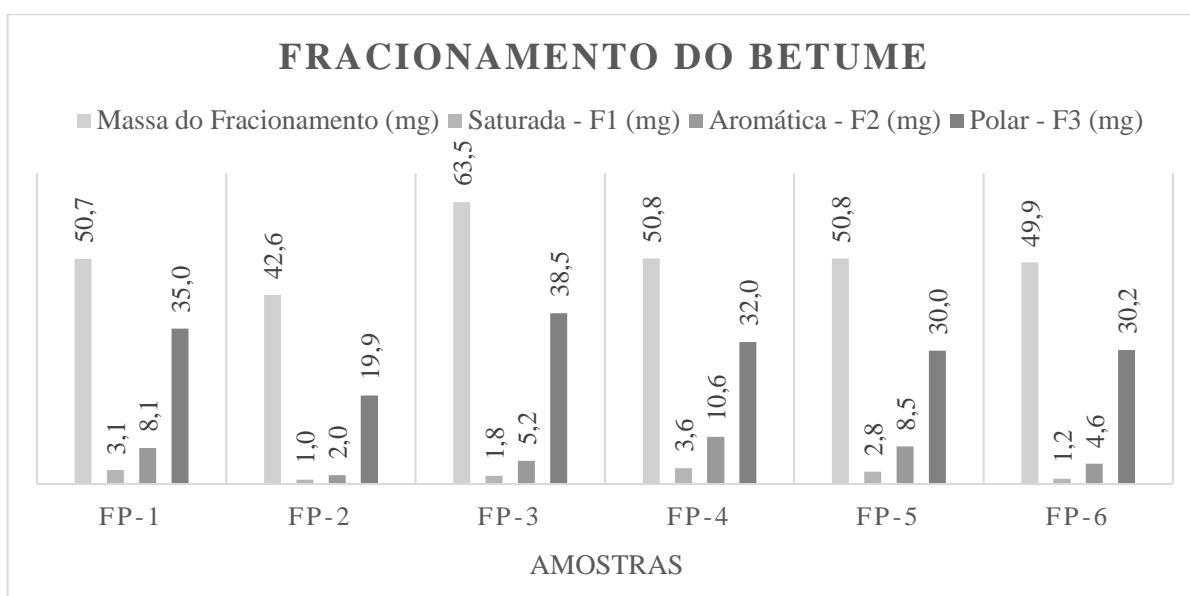
Figura 15 – Rendimento da extração dos betumes por Soxhlet das amostras investigadas.



A **Figura 16** mostra os resultados do fracionamento do betume por Cromatografia em Coluna Aberta das amostras investigadas (item 5.4, pág.42). Os rendimentos foram calculados com base nas massas do betume aplicado e de cada fração rendida. Utilizando uma massa de aproximadamente 50 mg para cada amostra, a fração saturada teve rendimento entre 1,0-3,6 mg (2,3-7,1%), a fração aromática entre 2,0-10,6 mg (4,7-20,9%) e para fração polar o rendimento variou entre 19,9-38,5 mg (46,7-69,0%).

A fração 1 (F1) é composta de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos, isoprenóides, terpanos e esterano), a fração 2 (F2) de compostos insaturados e aromáticos (diasterenos, esteranos aromáticos e carotenoides) e a fração 3 (F3) de compostos polares não especificados. Assim, esses dados podem ser classificados como de natureza semiquantitativa.

Figura 16 - Rendimento do Fracionamento do betume por Cromatografia em Coluna Aberta.



A análise de biomarcadores da fração de hidrocarbonetos saturados e aromáticos das amostras de extrato de rocha foi realizada por meio das técnicas de CG-EM e CG-EM/EM. Foram monitoradas diversas classes de biomarcadores, usando seus respectivos íons característicos. A base para a interpretação e discussão são as distribuições dos compostos identificados apresentados em forma de figuras, bem como os parâmetros calculados a partir dessas distribuições que foram expostos como tabelas e gráficos.

6.2 Hidrocarbonetos lineares e isoprenoides

A análise por CG-EM da fração saturada das amostras forneceu o Cromatograma de Íons Totais (TIC) bastante idênticos entre si (**Figura 17**). Os *n*-alcanos geralmente constituem os componentes de maior intensidade na fração saturada, quase sempre observados no TIC, sendo sua identificação geralmente feita pelo Cromatograma de Íons Reconstituídos (RIC) (*m/z* 85 ou *m/z* 71) (**Figura 18**). Ambos, TIC e RIC *m/z* 85, evidenciam a presença de *n*-alcanos pelo padrão de distribuição, além de espectros de massas característicos (ver **APÊNDICE A**). A presença desses compostos pode indicar os tipos de MO, bem como informações para inferir, ainda que haja algumas limitações na interpretação de seus respectivos parâmetros geoquímicos, sobre a evolução térmica (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a).

Os perfis cromatográficos da **Figura 18** mostram que a distribuição de *n*-alcanos varia entre *n*-C₁₄ a *n*-C₄₁. O *n*-C₁₃ em menor intensidade relativa foi encontrado em duas das amostras (FP-4 e FP-5) e o *n*-C₁₂ identificado somente em uma das amostras (FP-2). Em todas as amostras, o padrão bimodal prevalece. Máximos em *n*-C₂₅, *n*-C₂₇ e *n*-C₂₉ são mais evidentes na amostra FP-1 (**Figura 17** e **Figura 18**). Os perfis cromatográficos idênticos entre as amostras estudadas refletem a origem similar da MO. Segundo alguns estudos já realizados com base nas distribuições de ácidos graxos em organismos, observa-se normalmente três grupos de *n*-alcanos provenientes de diferentes fontes biológicas. A faixa de C₁₃-C₁₈ é classificada como de cadeia curta e derivada de MO de aporte marinho (fitoplâncton e zooplâncton), enquanto que a faixa de C₁₉-C₂₄ é classificada como de cadeia média e é normalmente atribuída a MO derivada de bactérias, já os *n*-alcanos de cadeia longa na faixa de C₂₅-C₃₅, são provenientes de vegetais terrestres (LIU; LIU, 2016; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

O padrão bimodal sugere que a MO foi depositada em um ambiente marinho, embora haja contribuição de MO terrestre, evidenciado pela presença eminente da faixa de C₂₇-C₃₁ que são originados, principalmente, de ceras epicuticulares de plantas superiores (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a). No entanto, assim como os *n*-alcanos de C₂₁ a C₂₅ podem ser derivados de coníferas, *n*-C₂₇ e *n*-C₂₉ podem também ser originados de plantas submersas presentes em lagos de águas rasas, sugerindo que, em adição à fonte terrígena, a MO pode também ser originada de fontes lacustres (LIU et al., 2015), ou ainda, sugere que houve elevação do nível da água de tal forma que as plantas terrestres submersas contribuíram com MO, podendo-se assim, relacionar com as inundações marinhas que ocorreram na Formação Pimenteiras durante o período Devoniano.

Figura 17 – Cromatogramas de Íons Totais (TICs) das frações saturadas das amostras da Formação Pimenteiras (Devoniano). Triângulos vermelhos (♦) são *n*-alcanos com número ímpar de carbonos e triângulos azuis (◆) são *n*-alcanos com número par de carbonos.

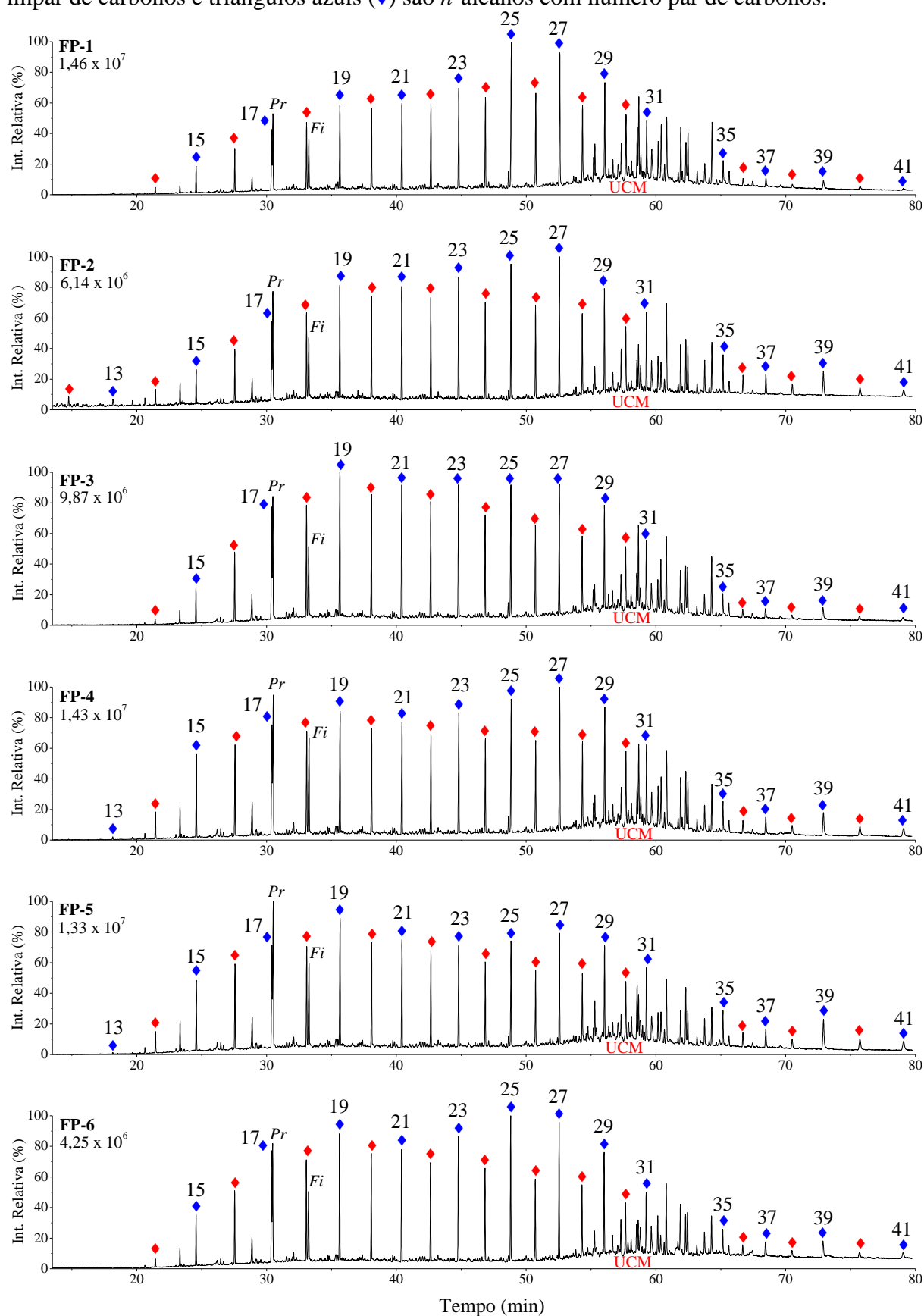


Figura 18 – Cromatogramas de Íons Reconstituídos (RICs) m/z 85 mostrando os n -alcanos identificados nas frações saturadas. Triângulos vermelhos (\blacklozenge) são n -alcanos com número ímpar de carbonos e triângulos azuis (\blacklozenge) são n -alcanos com número par de carbonos.

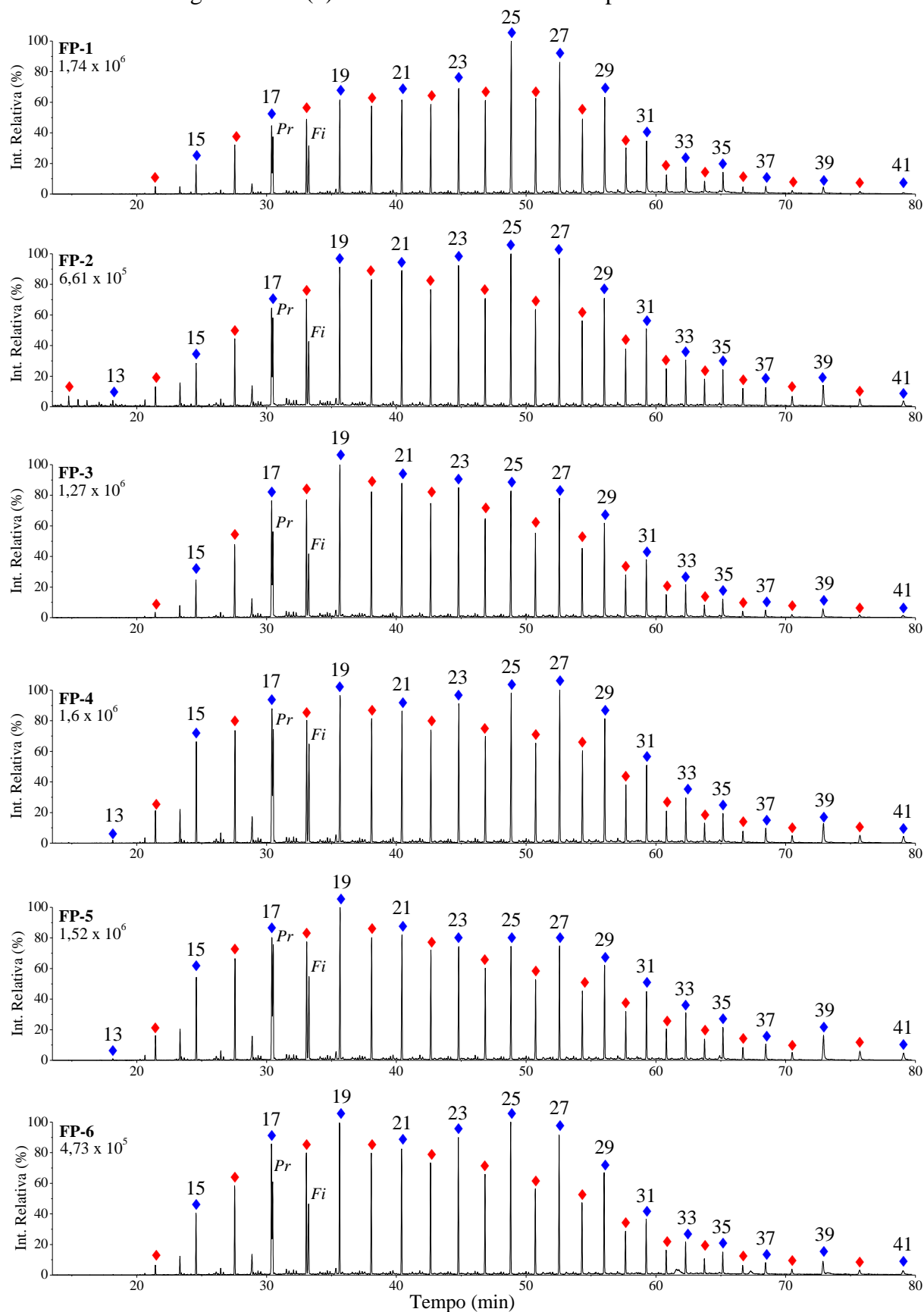


Tabela 1 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos *n*-alcanos e isoprenóides acíclicos.

Parâmetros	Amostras					
	FP-1	FP-2	FP-3	FP-4	FP-5	FP-6
CPI ^a	1,64	1,57	1,62	1,63	1,57	1,75
CPI ^b	1,46	1,47	1,42	1,46	1,38	1,60
CPI ^c	1,47	1,46	1,43	1,48	1,37	1,59
OEP[19] ^d	1,12	1,14	1,20	1,16	1,21	1,20
OEP[23] ^e	1,20	1,27	1,23	1,28	1,14	1,30
OEP[27] ^f	1,53	1,58	1,53	1,55	1,50	1,74
TAR ^g	1,46	1,19	0,88	0,92	0,77	0,86
Pr/Fi ^h	1,54	1,79	1,76	1,47	1,78	1,73
Pr/(Pr+Fi) ⁱ	0,61	0,64	0,64	0,60	0,64	0,63
Pr/ <i>n</i> -C ₁₇ ^j	1,26	1,38	1,09	1,26	1,42	1,06
Fi/ <i>n</i> -C ₁₈ ^k	0,74	0,70	0,61	0,92	0,82	0,67

^a CPI = $0,5 \times (\sum_{\text{ímpares}} C_{24}-C_{33} / \sum_{\text{pares}} C_{24}-C_{33} + \sum_{\text{ímpares}} C_{25}-C_{34} / \sum_{\text{pares}} C_{25}-C_{34})$ altura no RIC *m/z* 85 (BRAY; EVANS, 1961).

^b CPI[11,13] = $(\sum_{\text{ímpares}} C_{23}-C_{27} + \sum_{\text{ímpares}} C_{25}-C_{29}) / (2 \times \sum_{\text{pares}} C_{24}-C_{28})$ altura no RIC *m/z* 85 (MARZI; TORKELOSON; OLSON, 1993).

^c CPI = $2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / [C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}]$ altura no RIC *m/z* 85 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

^d OEP[19] = $(C_{17} + 6 \times C_{19} + C_{21}) / (4 \times C_{18} + 4 \times C_{20})$ usando a altura no RIC *m/z* 85 (SCALAN; SMITH, 1970).

^e OEP[23] = $(C_{21} + 6 \times C_{23} + C_{25}) / (4 \times C_{22} + 4 \times C_{24})$ altura no RIC *m/z* 85 (SCALAN; SMITH, 1970).

^f OEP[27] = $(C_{25} + 6 \times C_{27} + C_{29}) / (4 \times C_{26} + 4 \times C_{28})$ altura no RIC *m/z* 85 (SCALAN; SMITH, 1970).

^g TAR = $\sum_{\text{ímpares}} C_{27}-C_{31} / \sum_{\text{ímpares}} C_{15}-C_{19}$ altura no RIC *m/z* 85 (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996).

^h Pr/Fi = Pristano/Fitano altura no TIC (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

ⁱ Pr/(Pr + Fi) = Pristano/(Pristano + Fitano) altura no TIC (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

^j Pr/*n*-C₁₇ = Pristano/*n*-C₁₇ altura no TIC (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

^k Fi/*n*-C₁₈ = Fitano/*n*-C₁₈ altura no TIC (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

As razões de índice de preferência de carbono (CPI) e a predominância ímpar sobre par (OEP) utilizam a abundância relativa de *n*-alcanos com número de carbono ímpares sobre pares e vem sendo bastante utilizada para estimar a evolução térmica do petróleo e de rochas sedimentares. Essas razões partem do princípio de que com o aumento contínuo da maturação, a predominância de *n*-alcanos ímpares ou pares que caracteriza a assinatura biogênica é perdida e uma distribuição sem predominância é formada. Em um nível de maturação mais elevado, o padrão biogênico não é mais praticamente visível devido à enorme quantidade de hidrocarbonetos formados pelos processos petrogênicos (SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016). Pode-se utilizar variações destas fórmulas para abranger diferentes faixas de *n*-alcanos e desta forma evitar possíveis interferências (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b)

Valores de CPI (1,37 - 1,75) e OEP (1,12 - 1,74) (**Tabela 1**), baseados na distribuição de *n*-alcanos das amostras estudadas no presente estudo, mostram que há uma forte predominância de *n*-alcanos com número ímpar de carbonos, sugerindo MO terrestre e, sempre

que há uma predominância de *n*-alcanos pares ou de *n*-alcanos ímpares, interpreta-se como baixa evolução térmica (PARRA, 2012; RODRIGUES, 1995; SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016; SOUZA, 2017; SOUZA et al., 2018b; ZAMBRANO, 2015).

Alguns *n*-alcanos específicos podem ser usados para avaliar as mudanças nas concentrações relativas de hidrocarbonetos terrígenos em relação aos aquáticos através da relação TAR (terrígeno/aquático). Este parâmetro, porém, é sensível a processos secundários como por exemplo intemperismo e maturação, o que provoca alterações em seus valores (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Para o parâmetro de TAR, valores elevados (>1) indicam maior contribuição de organismos terrestres, enquanto que os valores mais baixos (<1) indicam contribuição aquática (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

Elevados valores para o parâmetro de TAR foram encontrados para as amostras FP-1 e FP-2 (1,46 e 1,19, respectivamente), mas para as demais amostras esta razão apresentou valores abaixo de 1,0 (0,77-0,92) (**Tabela 1**), sugerindo desta forma, MO predominantemente marinha com significativa contribuição de MO terrígena (plantas superiores). Entretanto, MO de plantas terrestres geralmente possuem maiores proporções de *n*-alcanos do que os provindos de MO aquática, resultando em uma maior contribuição aparente das plantas terrestres (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

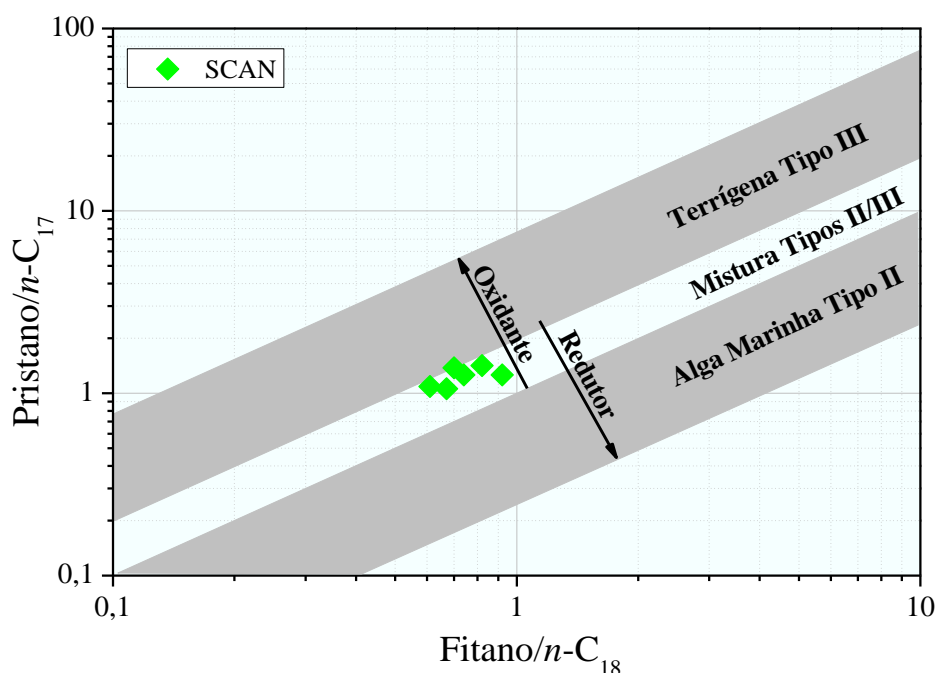
A proporção relativa dos isoprenoides Pristano (Pr) e Fitano (Fi), muito utilizada como razão Pristano/Fitano (Pr/Fi), são frequentemente usadas em geoquímica orgânica para avaliar as mudanças de oxigênio disponível durante a deposição da MO. Os valores de Pr/Fi < 0,8 são comumente observados para amostras depositadas sob condições anóxicas, associadas a ambientes hipersalinos ou carbonáticos, enquanto que valores > 3,0 são associados a MO de origem terrígena, depositadas sob condições óxicas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Para as amostras investigadas aqui as razões Pr/Fi e Pr/Pr+Fi ficaram na faixa de 1,47-1,79 e 0,60-0,64 (**Tabela 1**), respectivamente, sugerindo que a MO foi sedimentada em ambiente deposicional sob condições disóxicas, comuns em ambiente hipersalino ou carbonático. No entanto, são necessários mais dados que suportem essas informações.

Razões do tipo isoprenoide/*n*-alcano são muito utilizadas em geoquímica orgânica para se avaliar tanto a maturação de rochas e óleos como também a natureza do querogênio (tipo de fonte), sendo as razões Pr/*n*-C₁₇ e Fi/*n*-C₁₈ as mais utilizadas (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). No aspecto da evolução térmica, esses indicadores decrescem com o aumento da evolução térmica à medida que mais *n*-alcanos são gerados pelo craqueamento do

querogênio, sendo entretanto, afetadas por processos secundários (input de MO, biodegradação, geocromatografia, etc) (ALEXANDER; KAGI; WOODHOUSE, 1981). Já com relação do tipo de fonte da MO, valores elevados para Pr/n-C₁₇ interpreta-se como MO provinda de organismos terrestre e, valores elevados para Fi/n-C₁₈ interpreta-se como MO provinda de organismos marinhos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

Os valores para as relações Pr/n-C₁₇ (1,06 - 1,42) e Fi/n-C₁₈ (0,61 - 0,92) (**Tabela 1**) sugerem a imaturidade da MO. Os valores para esses parâmetros também suportam a interpretação de predominância de MO terrestre sobre MO marinha uma vez que além dos elevados valores para a razão Pr/n-C₁₇, a razão Fi/n-C₁₈ apresentou valores baixos relativamente mais baixos. A **Figura 19** mostra a distribuição entre os parâmetros Pr/n-C₁₇ e Fi/n-C₁₈ que também sugere ambiente de deposição disóxicas e classifica o querogênio como do Tipo II/III (marinho/terrestre) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

Figura 19 – Gráfico entre os parâmetros Pr/C₁₇ vs Fi/C₁₈.



Adaptado de Shanmugam (1985).

A avaliação da evolução térmica através dos *n*-alcanos e isoprenoides pode sofrer interferência caso haja evolução térmica da MO (ou seja, MO na janela de geração de óleo), ou por biodegradação (alterações causadas por microrganismos). A evolução térmica será avaliada por outros parâmetros nas próximas seções deste estudo para corroborar as interpretações de imaturidade. A biodegradação normalmente é avaliada em amostras de petróleo pela elevação acentuada da linha de base, provocada pela Mistura Complexa não-Resolvida, abreviada como

UCM (do inglês *Unresolved Complex Mixture*) que consiste em compostos que não são resolvíveis pela técnica de cromatografia em fase gasosa. A intensidade desses compostos mais resistentes aumenta com a biodegradação e elevam a linha de base. Uma vez que no TIC essa UCM é quase ausente e no RIC m/z 85 está ausente, pode-se dizer que não há efeito da biodegradação sobre os parâmetros ou é desprezível (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Além disso, a UCM também pode ser gerada a partir de alterações hidrotérmicas, provocadas pela exposição da MO à fluídos que estão em elevadas temperaturas (acima de 350 °C), o que normalmente gera petróleo com abundantes *n*-alcanos tanto de massa molecular baixa como os de massa mais elevadas (VENTURA et al., 2008). A UCM já foi relatada nos estudos anteriores da FP (PARRA, 2012; SOUZA et al., 2018b; ZAMBRANO, 2015).

6.3 Terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos

Terpanos tricíclicos (TT) e Tetracíclicos (TTe) embora possuam o mesmo pico base que os pentacíclicos (hopanos), essas três classes possuem diferentes Índices de Deficiência de Hidrogênio (IDH), cada uma obedecendo às fórmulas gerais C_nH_{2n-4} (tricíclicos), C_nH_{2n-6} (tetracíclicos) e C_nH_{2n-8} (pentacíclicos) o que possibilita a identificação com base nesses íons (**Figura 20**). Foram identificados por meio do íon m/z 191 (**Figura 21**) terpanos tricíclicos da faixa de C_{19} ao C_{23} e dois terpanos tetracíclicos, C_{23} e C_{24} , com os EM apresentados na **Figura 22** e na **Figura 23**, respectivamente. Os espectros de massas de todos os terpanos tricíclicos e tetracíclicos estão apresentados no **APÊNDICE B** e os espectros de massas dos terpanos pentacíclicos estão apresentados no **APÊNDICE C**.

Figura 20 – Estruturas gerais dos terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

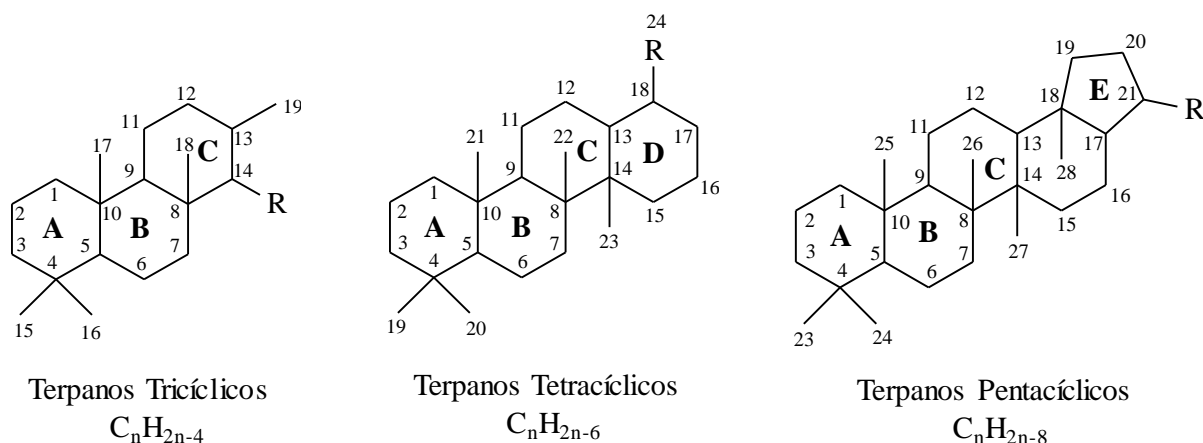
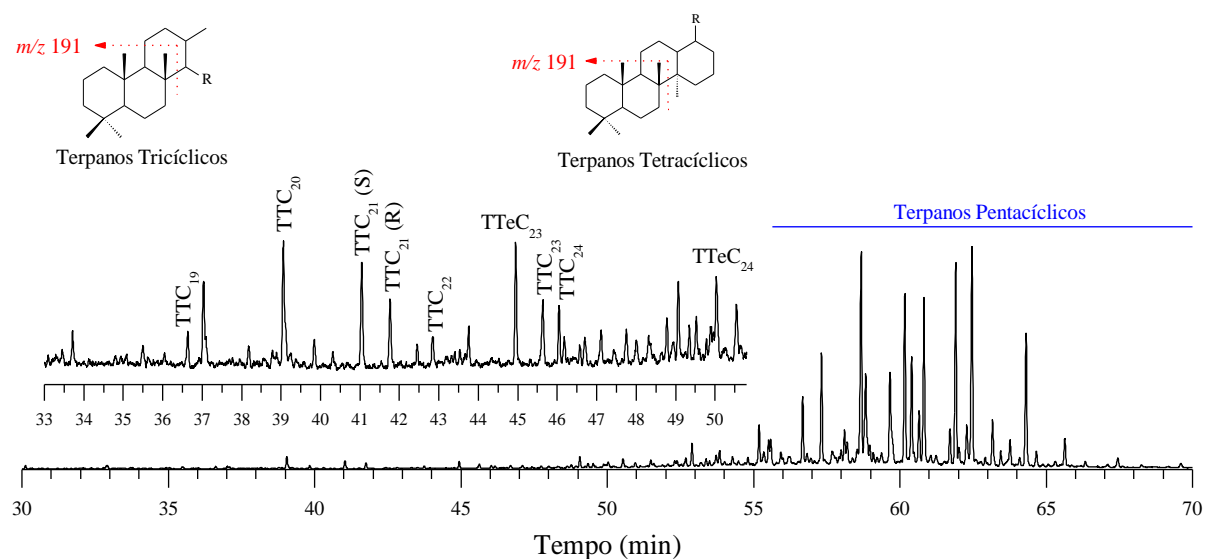


Figura 21 – Cromatograma de Íons Reconstituído (RIC) m/z 191 característico com expansão na faixa dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos identificados nas frações saturadas.



A relação entre os TT e pentacíclicos (razão tricíclico/pentacíclico) pode ser um indicativo de evolução térmica uma vez que os tricíclicos são liberados mais facilmente do querogênio do que os terpanos pentacíclicos com a evolução térmica. Geralmente é utilizado o C₃₀ Hopano para o cálculo destes parâmetros (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Os valores encontrados para o parâmetro C₂₃ Tric/C₃₀ Hop são considerados baixos, indicando baixa evolução térmica da MO (**Tabela 2**).

Tabela 2 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos terpanos tricíclicos (*m/z* 191).

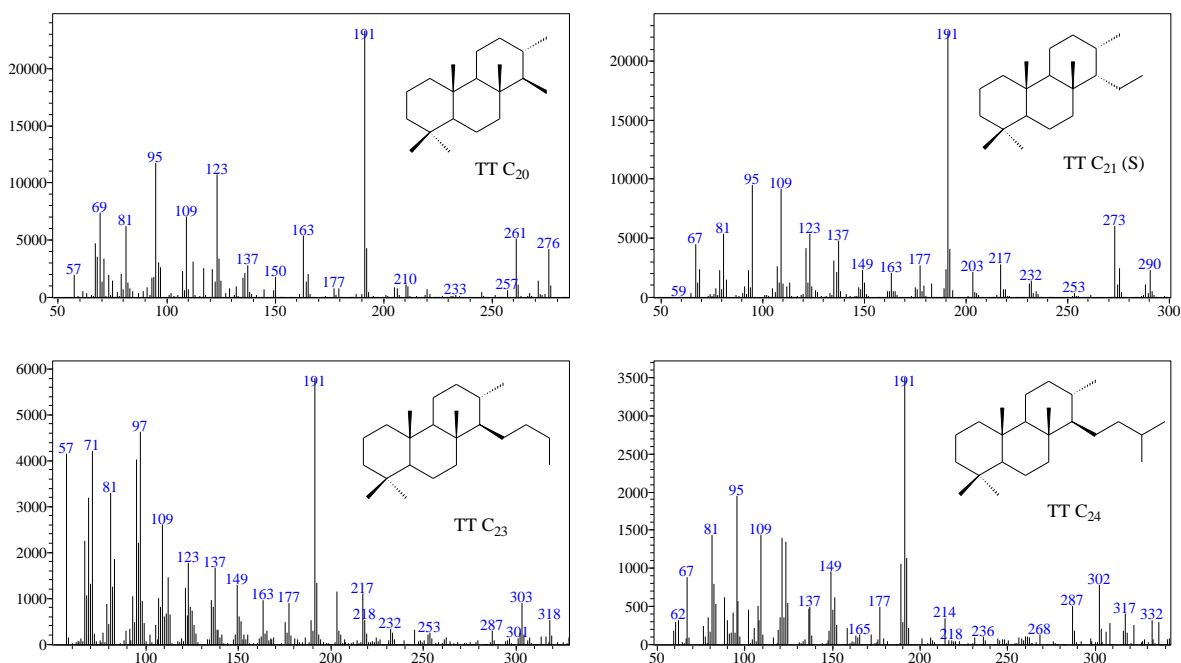
Parâmetros	Amostras					
	FP-1	FP-2	FP-3	FP-4	FP-5	FP-6
C ₁₉ /C ₂₃ Tri ^a	0,63	0,68	0,71	0,58	0,65	0,47
C ₂₀ /C ₂₃ Tri ^a	3,35	2,70	2,44	3,13	1,95	2,24
C ₂₃ Tric/C ₃₀ Hop ^c	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02

^a C₁₉/C₂₃ Tri = C₂₀/C₂₃ terpanos tricíclicos, utilizando as áreas no RIC *m/z* 191 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

^b C₂₀/C₂₃ Tri = C₂₁/C₂₃ terpanos tricíclicos, utilizando as áreas no RIC *m/z* 191 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

^c C₂₃ Tric/ C₃₀ Hop = C₂₃/C₃₀ 17 α (H)/21 β (H)-hopano, utilizando as áreas no RIC *m/z* 191 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

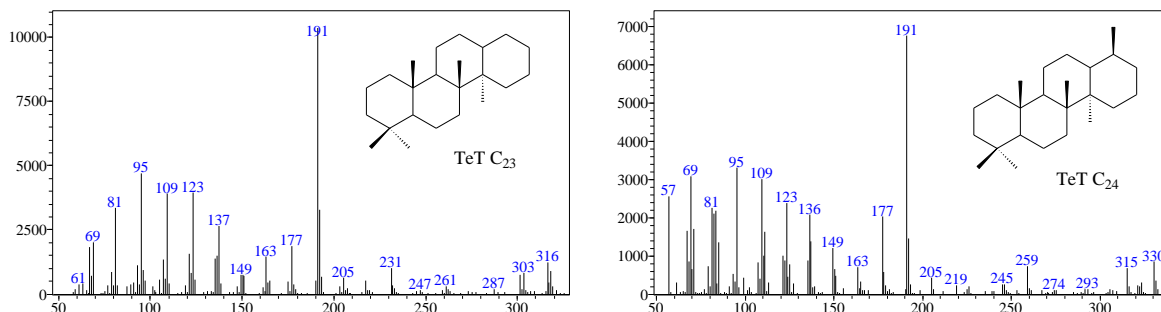
Figura 22 – Espectros de massas de alguns dos terpanos tricíclicos.



Os TT têm sido relatados em amostras de óleos de diferentes composições e graus de evolução térmica e podem ter origens diferentes quando comparados aos pentacíclicos. Tricíclicos C₁₉ e C₂₀ (**Figura 22**) são abundantes em óleos de origem terrestre, enquanto o C₂₃ é dominante em óleos provenientes de fontes marinhas. Os parâmetros C₁₉/C₂₃ e C₂₀/C₂₃ apresentaram valores abaixo e acima de 1,0 (**Tabela 2**), respectivamente, nas amostras do

presente estudo, indicando mistura de MO mas com maior contribuição de organismos terrestres durante o período deposicional da Formação Pimenteiras (TAO et al., 2015).

Figura 23 – Espectros de massas dos terpanos tetracíclicos C₂₃ e C₂₄.



Depois dos *n*-alcanos, os terpanos pentacíclicos geralmente constituem a classe mais abundante na fração saturada e estão presentes em MO de sedimentos e óleos de todas as eras geológicas. Sem dúvidas, uma das classes que mais gera informações na geoquímica orgânica (BROCKS; SUMMONS, 2014). Em sedimentos recentes, hopanos saturados e exclusivamente com configuração estável 17 α (H),21 β (H) ($\alpha\beta$) são raros e, na maioria dos casos, são atribuíveis à MO antiga ou à contaminação por petróleo, em vez de fontes biológicas. A análise de amostras de rochas e óleos através dos terpanos pentacíclicos é útil pois a partir de alguns desses clássicos biomarcadores é possível inferir a respeito do tipo de fonte, mas principalmente, a respeito da evolução térmica da MO e do paleoambiente deposicional já que são compostos que possuem menos interferências (e.g. co-eluições) o que atribui maior confiabilidade às interpretações.

A **Figura 24** mostra a distribuição dos terpanos pentacíclicos na faixa de C₂₇-C₃₅ de forma bastante similar nas seis amostras utilizadas no presente estudo. Foram identificados hopanos com diferentes configurações nos carbonos C-17 e C-21 ($\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e $\beta\beta$), além da presença de hopenos. Foram identificados também os hopanos estendidos (homohopanos) de C₃₁ a C₃₅ ($\alpha\beta$, $\beta\alpha$ e $\beta\beta$) com a configuração “R” no C-22 mas somente através das análises de MRM (**Figura 25**) pode-se constatar a presença de todos os homohopanos $\alpha\beta$ com a configuração “S”. Dentre os homohopanos $\beta\alpha$ somente o C₃₃ “S” foi identificado. Os homohopanos com a configuração $\beta\beta$ (com a exceção do C₃₁) somente foram identificados com a configuração “R”. Além de algumas identificações exclusivas, a técnica de MRM proporcionou o cálculo de parâmetros que não seriam possíveis através da técnica de CG-EM devido a não identificação de alguns biomarcadores por meio desta técnica. Todos os terpanos pentacíclicos identificados estão listados na **Tabela 3**.

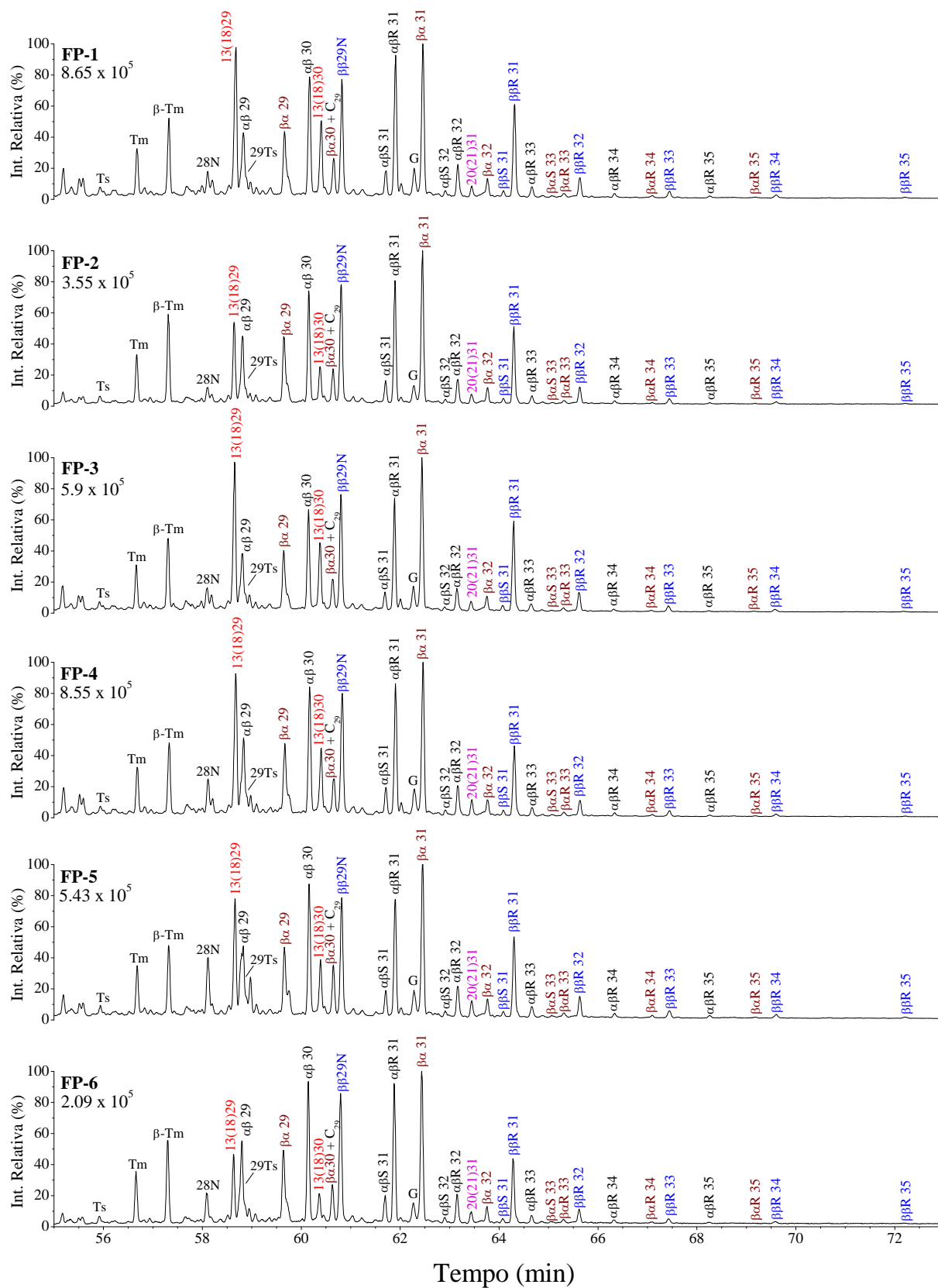
Figura 24 – Cromatograma de Íons Reconstituído (RIC) m/z 191 dos hopanos identificados nas frações saturadas.

Figura 25 – Cromatograma característico de MRM dos terpanos pentacíclicos identificados.

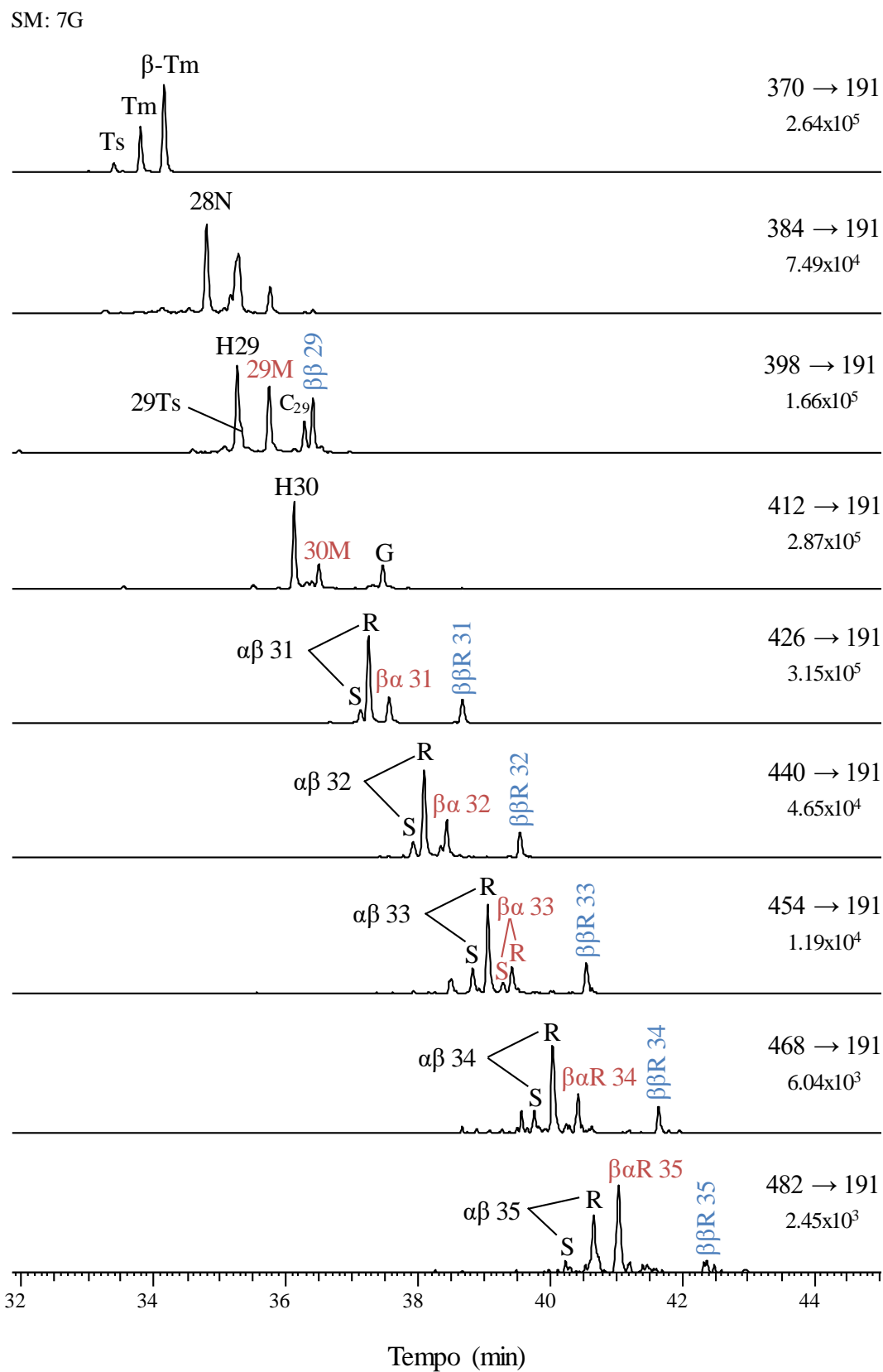
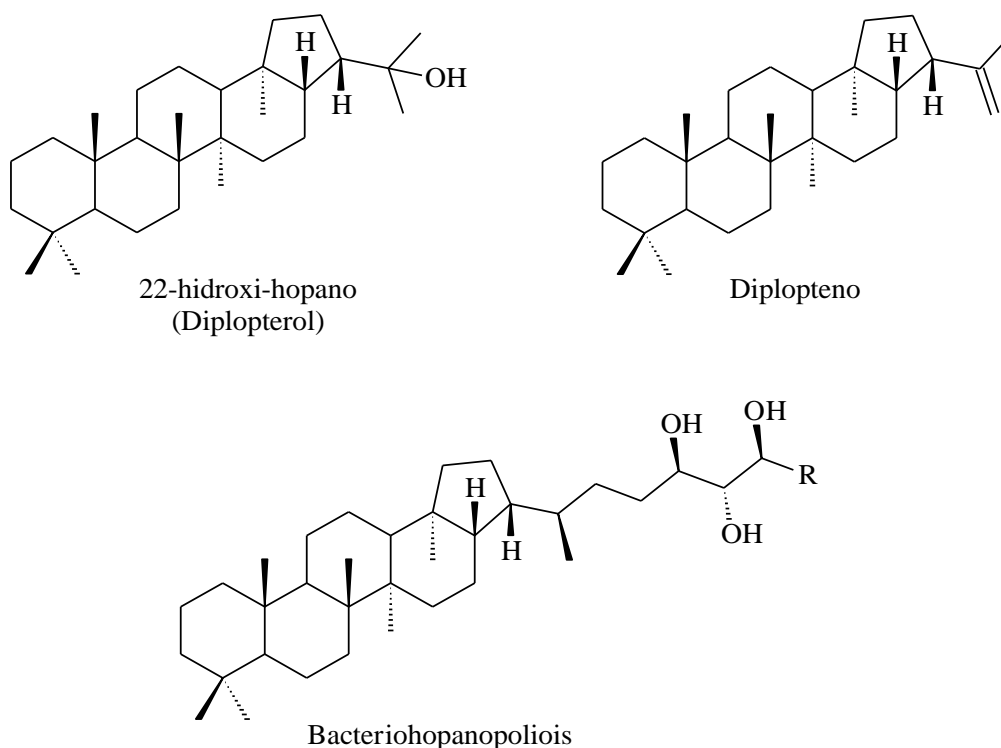


Tabela 3 – Terpanos pentacíclicos identificados.

Sinal	Composto	PB	MM
Ts	C ₂₇ 18 α (H),22, 29,30-trisnorneohopano	191	370
Tm	C ₂₇ 17 α (H),22, 29,30-trisnorhopano	191	370
β -Tm	C ₂₇ 17 β (H),22, 29,30-trisnorhopano	191	370
28N	C ₂₈ 17 α (H),18 α (H), 21 β (H)-28,30-bisnorhopano	191	384
13(18)29	C ₂₉ 21 β (H)-30-norneohop-13(18)-eno	191	396
H29	C ₂₉ 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano	191	398
29Ts	C ₂₉ 18 α (H)-30-norneohopane	191	398
29M	C ₂₉ 17 β (H),21 α (H)-30-norhopano	191	398
30H	C ₃₀ 17 α (H),21 β (H)-Hopano	191	412
13(18)30	C ₃₀ 21 β (H)-neohop-13(18)-eno	191	410
$\beta\alpha$ 30+C ₂₉ ?	C ₃₀ 17 β (H),21 α (H)-Hopano (Moretano) + C ₂₉	191	398+412
$\beta\beta$ 29N	C ₂₉ 17 β (H),21 β (H)-30-norhopano	177	398
$\alpha\beta$ S 31	C ₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22S)	191	426
$\alpha\beta$ R 31	C ₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22R)	191	426
G	Gamacerano + C ₃₁ hopeno	191	424+412
$\beta\alpha$ 31	C ₃₁ 17 β (H),21 α (H)-homohopano	191	426
$\alpha\beta$ S 32	C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (22S)	191	440
$\alpha\beta$ R 32	C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-bishomohopano (22R)	191	440
20(21)31	C ₃₁ homohop-20(21)-eno	191	424
$\beta\alpha$ 32	C ₃₂ 17 β (H),21 α (H)-bishomohopano	191	440
$\beta\beta$ S 31	C ₃₁ 17 β (H),21 β (H)-homohopano (S)	205	426
$\beta\beta$ R 31	C ₃₁ 17 β (H),21 β (H)-homohopano (R)	191	426
$\alpha\beta$ R 33	C ₃₃ 17 α (H),21 β (H)-trishomohopano (22R)	191	454
$\beta\alpha$ S 33	C ₃₃ 17 β (H),21 α (H)-trishomohopano (22S)	191	454
$\beta\alpha$ R 33	C ₃₃ 17 β (H),21 α (H)-trishomohopano (22R)	191	454
$\beta\beta$ R 32	C ₃₂ 17 β (H),21 β (H)-bishomohopano (22R)	219	440
$\alpha\beta$ S 34	C ₃₄ 17 α (H),21 β (H)-tetrakishomohopano (22S)	191	468
$\alpha\beta$ R 34	C ₃₄ 17 α (H),21 β (H)-tetrakishomohopano (22R)	191	468
$\beta\alpha$ R 34	C ₃₄ 17 β (H),21 α (H)-tetrakishomohopano (22R)	191	468
$\beta\beta$ R 33	C ₃₃ 17 β (H),21 β (H)-trishomohopano (22R)	233	454
$\alpha\beta$ R 35	C ₃₅ 17 α (H),21 β (H)-pentakishomohopano (22R)	191	482
$\beta\alpha$ R 35	C ₃₅ 17 β (H),21 α (H)-pentakishomohopano (22R)	191	482
$\beta\beta$ R 34	C ₃₄ 17 β (H),21 β (H)-tetrakishomohopano (22R)	247	468
$\beta\beta$ R 35	C ₃₅ 17 β (H),21 β (H)-pentakishomohopano (22R)	261	482

Os terpanos pentacíclicos estão presentes principalmente em organismos procariontes, mas também em plantas superiores. Algas eucariontes, por outro lado, parecem não ser capazes de produzir tais compostos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Os hopanos, normalmente de C₂₇ a C₃₀ átomos de carbono que são encontrados em rochas sedimentares e óleos são relatados como provenientes principalmente de bactérias (OURISSON; ALBRECHT; ROHMER, 1979), pois produzem como precursores como o diplopteno ou o diplopterol (**Figura 26**). Os homohopanos (a partir de C₃₁) também são provenientes de bactérias, mas que produzem especificamente bacteriohopanopolióis (**Figura 26**) (ROHMER; BOUVIER-NAVE; OURISSON, 1984).

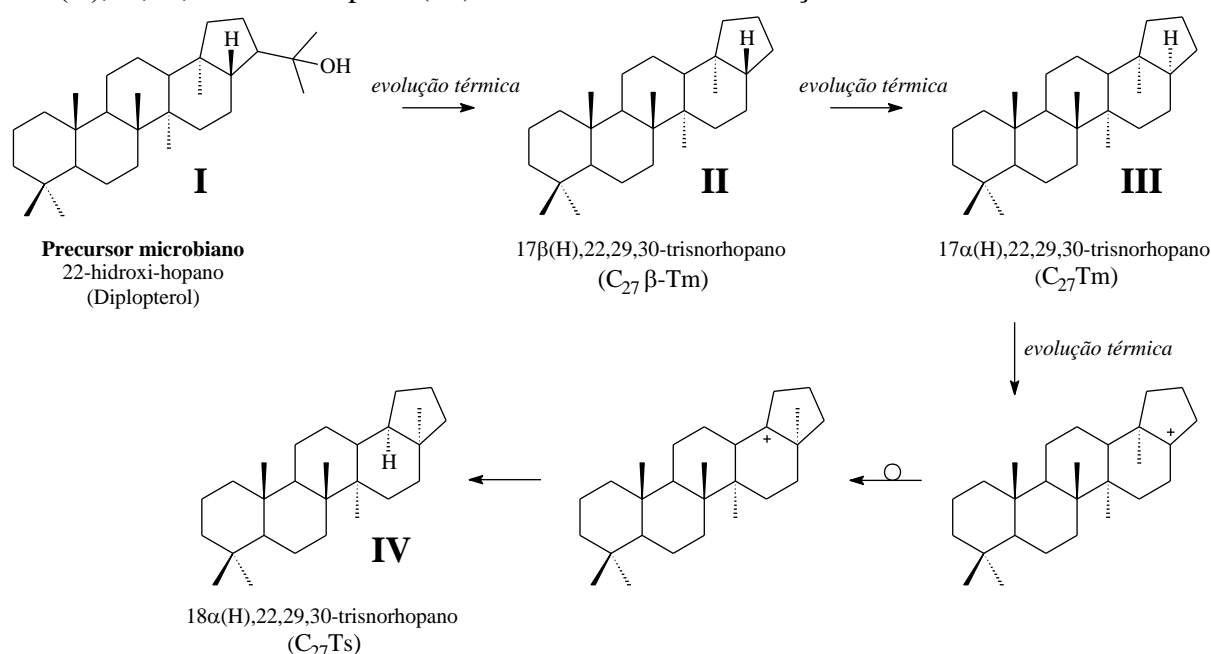
Figura 26 – Precursores biológicos mais comuns dos terpanos pentacíclicos: diplopterol, diplopteno e bacteriohopanopolióis.



Dentre os biomarcadores detectados nas amostras de afloramento da Formação Pimenteiras do presente estudo estão C₂₇ 17 β (H),22,29,30-trisnorhopano (abreviado como β -Tm) C₂₇ 18 α (H),22,29,30-trisnorneohopano (abreviado como Ts) e C₂₇ 17 α (H),22,29,30-trisnorhopano (abreviado como Tm). A metila no C-18 e a configuração β do hidrogênio no C-17 presente no composto C₂₇ β -Tm mostra que este composto é precursor do C₂₇ Tm, pois o β -Tm mantém tanto a metila como a configuração no C-17 do precursor presente no organismo que lhe der a origem (**Figura 27**). Já o biomarcador C₂₇ Tm (derivado do C₂₇ β -Tm) possui a metila no C-18 mas a configuração do hidrogênio no C-17 é alterada para “ α ” com a evolução

térmica. Com um maior incremento da evolução térmica da MO, o C_{27} Tm é convertido para uma forma mais estável, neste caso o C_{27} Ts, através do rearranjo da metila no C-18 para o C-17 (SEIFERT; MOLDWAN, 1978) (ver **APÊNDICE C** para espectros de massas). Uma relação entre a evolução térmica e a conversão do β -Tm passando pelo Tm e chegando ao Ts pode então ser esquematizada como mostrado na **Figura 27**, partindo do diplopterol como precursor microbiano (SEIFERT; MOLDWAN, 1978). Desta forma, a seguinte relação das intensidades de β -Tm > Tm > Ts presente em todos os perfis da **Figura 24** é um indício da baixa evolução térmica da MO das amostras analisadas no presente estudo.

Figura 27 – Esquematização da conversão do Diplopterol (I) em 17 β (H),22,29,30-trisnorhopano (II) passando pelo 17 α (H),22,29,30-trisnorneohopano (III) e chegando ao 18 α (H),22,29,30-trisnorhopano (IV) com o aumento da evolução térmica.



Adaptado de Seifert e Moldwan (1978).

Os parâmetros geoquímicos auxiliam na interpretação dos dados pois com base em estudos anteriores tanto de óleos como de rochas sedimentares, tais parâmetros apresentam faixas de valores para cada tipo de matéria orgânica, ambiente deposicional e grau de maturação. Entretanto, coeluições nessas amostras de natureza complexa são comuns, fazendo-se necessário a utilização da técnica de MRM (monitoramento de reações múltiplas) para se remover possíveis interferências em um determinado sinal. Desta forma, no presente estudo foram realizados cálculos de parâmetros geoquímicos através das técnicas de CG-EM e CG-EM/EM (MRM). A Tabela 4 apresenta os parâmetros calculados com base na distribuição dos terpanos pentacíclicos.

Tabela 4 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos terpanos pentacíclicos (m/z 191) utilizando CG-EM e CG-EM/EM.

Parâmetros	Amostras											
	FP-1		FP-2		FP-3		FP-4		FP-5		FP-6	
	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM
Ts/Tm ^a	0,20	0,21	0,15	0,17	0,14	0,20	0,23	0,18	0,22	0,22	0,13	0,21
Ts/(Ts + Tm) ^b	0,16	0,17	0,13	0,15	0,12	0,17	0,19	0,15	0,18	0,18	0,11	0,17
Ts/C ₃₀ Hop ^c	0,38	0,48	0,43	0,50	0,45	0,54	0,37	0,48	0,38	0,43	0,42	0,45
C ₂₈ N/C ₃₀ Hop ^d	0,20	0,28	0,15	0,16	0,24	0,31	0,28	0,35	0,49	0,65	0,24	0,29
(C ₂₈ /C ₃₀ Hop) x 100 ^e	19,91	27,60	15,00	16,27	24,36	30,78	28,37	35,31	49,01	64,65	23,81	29,25
H29/C ₃₀ Hop ^f	0,51	0,56	0,65	0,64	0,56	0,57	0,59	0,59	0,65	0,48	0,63	0,60
H29/(H29 + C ₃₀ Hop) ^g	0,34	0,36	0,39	0,39	0,36	0,36	0,37	0,37	0,39	0,32	0,39	0,37
29Ts/C ₃₀ Hop ^h	0,07	0,15	0,08	0,20	0,08	0,20	0,07	0,16	0,04	0,21	0,07	0,19
C ₃₁ 22S/(22S + 22R) ⁱ	0,14	0,14	0,14	0,12	0,14	0,13	0,17	0,16	0,15	0,17	0,17	0,15
C ₃₂ 22S/(22S + 22R) ^j	0,12	0,16	0,10	0,07	0,14	0,15	0,13	0,14	0,14	0,13	0,15	0,14
C ₃₃ 22S/(22S + 22R) ^k	nd	0,21	nd	0,05	nd	0,10	nd	0,19	nd	0,19	nd	0,18
C ₃₄ 22S/(22S + 22R) ^l	nd	0,18	nd	0,04	nd	0,11	nd	0,19	nd	0,08	nd	0,06
C ₃₅ 22S/(22S + 22R) ^m	nd	0,34	nd	0,43	nd	0,47	nd	0,39	nd	0,38	nd	0,28
C ₃₁ 22R/C ₃₀ Hop ⁿ	1,13	1,07	1,10	0,85	1,08	0,90	1,03	0,91	0,87	0,77	1,02	0,86
C ₂₉ Mor/H29 ^o	1,03	0,81	1,05	0,85	1,10	0,92	1,08	0,89	0,90	0,99	0,78	0,83
C ₃₀ Mor/C ₃₀ Hop ^p	0,32	0,29	0,31	0,34	0,36	0,31	0,32	0,31	0,41	0,27	0,28	0,35
C ₃₀ Mor/(C ₃₀ Mor + C ₃₀ Hop) ^q	0,25	0,23	0,24	0,26	0,26	0,24	0,24	0,24	0,29	0,21	0,22	0,26
C ₃₀ Hop/Est C ₂₇ (S+R) ^r	1,55	0,98	1,91	0,48	1,75	0,39	1,92	0,56	1,05	0,30	2,12	0,91
iG ^s	26,2	31,61	19,0	35,15	27,8	42,33	27,0	31,85	24,8	33,57	20,0	31,07

nd = não detectado

^a Ts/Tm = 18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorheohopano/17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopano, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM M⁺ 370 \rightarrow m/z 191 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b).^b Ts/(Ts + Tm) = 18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorheohopano/(18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorheohopano + 17 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorhopano), utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM M⁺ 370 \rightarrow m/z 191 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b).^c Ts/C₃₀ Hop = 18 α (H),21 β (H)-22,29,30-trisnorheohopano/C₃₀ 17 α (H)/21 β (H)-hopano, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM M⁺ 370 \rightarrow m/z 191 e MRM M⁺ 412 \rightarrow m/z 191 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b).^d C₂₈/C₃₀ Hop = 28,30-bisnorhopano/C₃₀ 17 α (H)/21 β (H)-hopano, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM M⁺ 398 \rightarrow m/z 191 e MRM M⁺ 412 \rightarrow m/z 191 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b).

^e $(C_{28}/C_{30} \text{ Hop}) \times 100 = (28,30\text{-bisnorhopano}/C_{30} 17\alpha(H)/21\beta(H)\text{-hopano}) \times 100$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM $M^{++} 398 \rightarrow m/z$ 191 e MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^f $H29/C_{30} \text{ Hop} = C_{29} 17\alpha(H)/21\beta(H)\text{-30-norhopano}/C_{30} 17\alpha(H)/21\beta(H)\text{-hopano}$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM $M^{++} 398 \rightarrow m/z$ 191 e MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^g $H29/(H29 + C_{30} \text{ Hop}) = C_{29} 17\alpha(H)/21\beta(H)\text{-30-norhopano}/(30\text{-norhopano} + C_{30} 17\alpha(H)/21\beta(H)\text{-hopano})$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM $M^{++} 398 \rightarrow m/z$ 191 e MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (WANG; STOUT; FINGAS, 2006).

^h $29Ts/C_{30} \text{ Hop} = C_{29} 18\alpha(H)\text{-30-norneohopano}/C_{30} 17\alpha(H)/21\beta(H)\text{-hopano}$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM $M^{++} 398 \rightarrow m/z$ 191 e MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

ⁱ $C_{31} (22S/22S + 22R) = C_{31} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S/(C_{31} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S + C_{31} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22R)$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 426 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^j $C_{32} (22S/22S + 22R) = C_{32} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S/(C_{32} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S + C_{32} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22R)$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 440 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^k $C_{33} (22S/22S + 22R) = C_{33} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S/(C_{33} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S + C_{33} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22R)$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 454 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^l $C_{34} (22S/22S + 22R) = C_{34} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S/(C_{34} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S + C_{34} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22R)$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 468 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^m $C_{35} (22S/22S + 22R) = C_{35} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S/(C_{35} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22S + C_{35} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22R)$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 482 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

ⁿ $C_{31} 22R/C_{30} \text{ Hop} = C_{31} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopano } 22R/C_{30} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-hopano}$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM $M^{++} 426 \rightarrow m/z$ 191 e MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^o $C_{29} \text{Mor}/H29 = C_{29} 17\beta(H),21\alpha(H)\text{-norhopano}/C_{29} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-norhopano}$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e nos cromatogramas de MRM $M^{++} 398 \rightarrow m/z$ 191 e MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^p $C_{30} \text{Mor}/C_{30} \text{ Hop} = C_{30} 17\beta(H),21\alpha(H)\text{-hopano}/C_{30} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-hopano}$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^q $C_{30} \text{Mor}/(C_{30} \text{Mor} + C_{30} \text{ Hop}) = C_{30} 17\beta(H),21\alpha(H)\text{-hopano}/(C_{30} 17\beta(H),21\alpha(H)\text{-hopano} + C_{30} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-hopano})$, utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^r $C_{30} \text{Hop}/\text{Est } C_{27} (S+R) = C_{30} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-hopano}/C_{27} 5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)\text{-colestano } (20R+20S)$, utilizando a área no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 e, utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM $M^{++} 372 \rightarrow m/z$ 217. Baixo, < 4; Médio, 4–7; Alto, > 7 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b).

^s $\text{Índice de Gamacerano} = 100 \times [\text{Gamacerano}/C_{30} 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-hopano}]$ utilizando as áreas no RIC m/z 191 e no cromatograma de MRM $M^{++} 412 \rightarrow m/z$ 191 (PETERS; WALTERS; MOLLDOWAN, 2005b)

Considerando a conversão entre os biomarcadores Ts e Tm, é possível utilizar essa relação como parâmetro indicativo de evolução térmica da MO. Na literatura, a relação é utilizada como razão Ts/Tm ou Ts/(Ts + Tm) e é influenciada, além da temperatura, pelo tipo de contribuição (fontes) da MO. Os valores para este parâmetro apresentaram-se coerentes, variando entre as faixas de 0,13-0,23 e 0,17-0,22 para CG-EM e MRM, respectivamente (**Tabela 4**). Os baixos valores sugerem amostras imaturas, além de não haver interferências de tipo de fonte, de condições redox ou de ambiente deposicional como relatado por alguns autores (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b) já que outros parâmetros moleculares e das características dos terpanos pentacíclicos identificados (configurações menos estáveis) também sugerem MO imatura. O parâmetro C₂₈N/C₃₀Hop geralmente apresenta valores de próximos a zero em amostras maduras (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Os valores encontrados nas faixas de 0,15-0,049 para CG-EM e 0,16-0,65 para MRM para as amostras do presente estudo também sugerem MO pouco evoluída termicamente (**Tabela 4**).

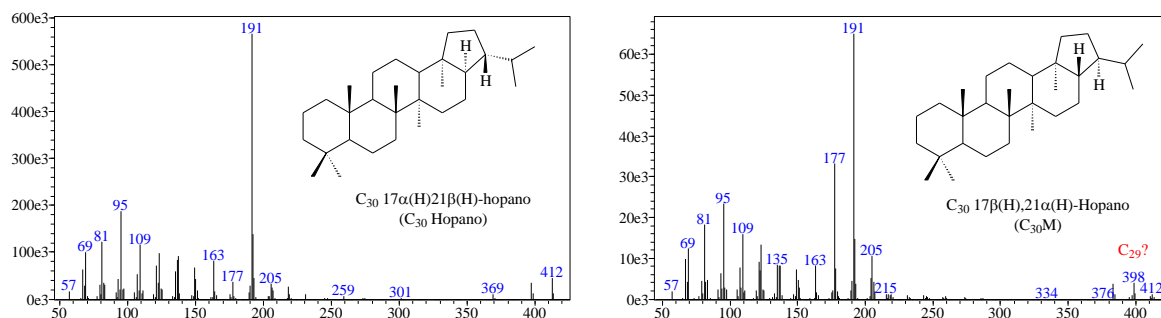
Os biomarcadores 17 α -30-norhopano (H29 ou C₂₉Tm) e 18 α (H)-30-norneohopano (C₂₉Ts) também foram detectados e possuem o mesmo íon molecular (M⁺ 398). O composto C₂₉Tm sofre rearranjo da metila no C-18 para o C-17 com o aumento da evolução térmica, gerando o C₂₉Ts da mesma forma que o C₂₇Tm gera o C₂₇Ts mas com diferença na estabilidade alcançada entre essas duas conversões (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Entretanto, nenhuma relação confiável pode ser calculada com base na relação entre C₂₉Ts e H29 presentes nas análises do presente estudo pois esses dois compostos apresentam baixa resolução cromatográfica em ambas as técnicas utilizadas (CG-EM e MRM).

Os parâmetros calculados com base nas relações de moretano/hopano são indicativos de evolução térmica pois as abundâncias dos moretanos diminuem com relação aos respectivos hopanos com a evolução térmica. Em rochas imaturas, os valores ficam em torno de 0,8, diminuem para aproximadamente 0,15, podendo chegar até 0,05 tanto em rochas como em óleos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). O parâmetro C₂₉Mor/H29 para essas amostras exhibe valores que indicam a imaturidade da MO (0,78-1,05) (**Tabela 4**).

As diferenças encontradas entre as técnicas de CG-EM (0,28-0,41) e CG-EM/EM (0,27-0,35) para o indicador C₃₀Mor/C₃₀Hop podem ser justificadas pela coeluição do C₃₀Mor com outro composto, evidenciado tanto pelo espectro de massas (**Figura 28**), como pelo cromatograma de MRM nas transições M⁺ 412 \rightarrow m/z 191 e M⁺ 398 \rightarrow m/z 191 (**Figura 25**).

Rochas sedimentares mais antigas do que o Terciário podem apresentar valores das relações moretanos/hopanos abaixo de 0,1 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

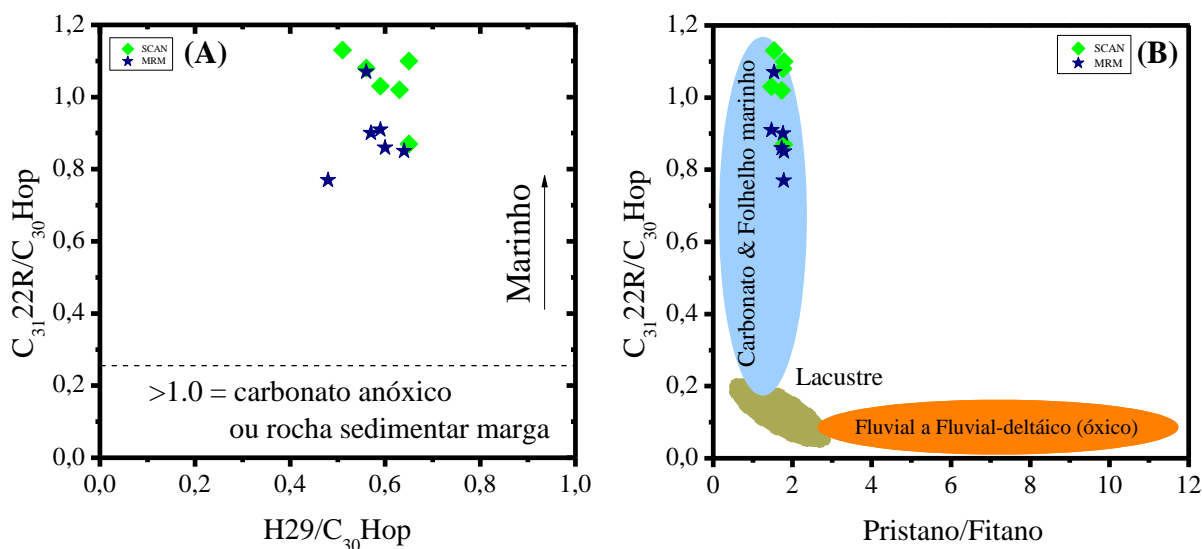
Figura 28 – Espectros de massas dos C₃₀ Hopano e, C₃₀ Moretano evidenciando a coeluição deste composto com C₂₉ não identificado.



Alguns parâmetros baseados em hidrocarbonetos cíclicos são geralmente sugeridos como indicadores de litologia de rochas sedimentares. Por exemplo, valores maiores que 0,25 para o parâmetro C₃₁22R/C₃₀Hop podem ser indicativos de geração de hidrocarbonetos a partir de MO depositados em rochas do tipo folhelho de origem marinha, carbonato ou margá. O parâmetro H29/C₃₀Hop frequentemente apresenta valores >1 para MO depositadas em rochas do tipo carbonato ou margá e valores <1 para outros tipos de rochas tais como folhelhos marinhos, evaporitos e lacustres (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

Quando o parâmetro C₃₁22R/C₃₀Hop é combinado com o parâmetro H29/C₃₀Hop (**Figura 29 A**), o resultado corrobora a origem marinha para os folhelhos estudados. Os gráficos entre parâmetros C₃₁HH(R)/C₃₀Hop vs Pr/Fi, (**Figura 29 B**) também suportam essa interpretação. Baixos teores de carbonato foram relatados em estudo anterior com folhelhos da Formação Pimenteiras (SOUZA et al., 2017). Além disso, não há citações na literatura da presença de β-caroteno na Formação Pimenteiras, sendo este composto típico de ambientes lacustres, sua ausência é outro indicativo de ambiente marinho (MOHIALDEEN; HAKIMI; AL-BEYATI, 2015; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

Figura 29 – Gráfico entre os parâmetros $C_{31}22R/C_{30}Hop$ vs $H29/C_{30}Hop$ e gráfico entre $C_{31}HH(R)/C_{30}Hop$ vs $Pristano/Fitano$, utilizando CG-EM (◆) e CG-EM/EM (★).

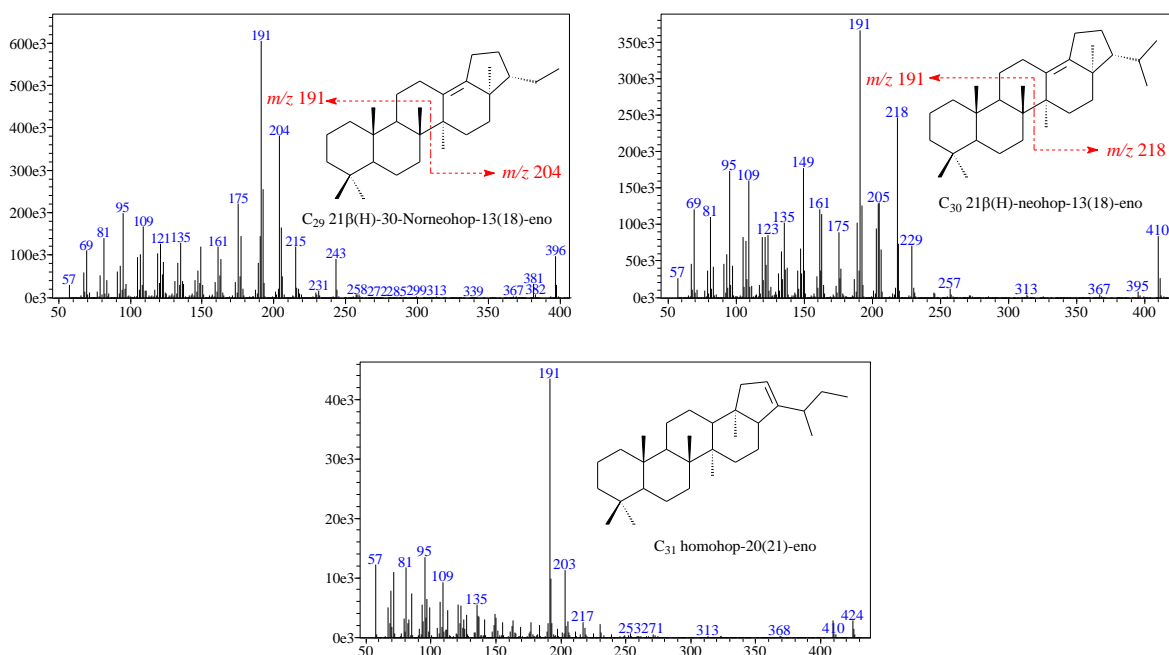


Fonte: gráfico A: (LERCH; KARLSEN; SELAND; BACKER-OWE, 2017); gráfico B: (MOHIALDEEN; HAKIMI; AL-BEYATI, 2015)

Nas rochas da Formação Pimenteiras, há a presença de intrusões de diabásio que disponibilizam taxas de calor extras e, conseqüentemente, provocam elevação nos índices de evolução térmica (parâmetros geoquímicos) da MO nas proximidade (PARRA, 2012; RODRIGUES, 1995). As amostras analisadas no presente estudo são do tipo afloramento e parece não haver efeito das intrusões de diabásio, havendo vários indícios nos parâmetros geoquímicos, além da presença de hopanos com a configuração $\beta\beta$ e hopenos, que são derivados diagenéticos de polihidroxi-hopanoídeos presentes em bactérias (VOLKMAN, 2006).

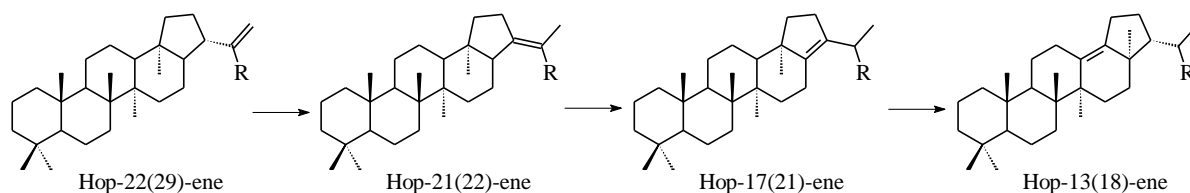
Em estudo realizado com rochas da formação Pimenteiras, Zambrano (2015) mostra um sinal não identificado no cromatograma m/z 191, eluindo imediatamente antes do H29. Nas amostras aqui estudadas, um perfil bastante semelhante é apresentado. Este sinal, aparentemente, é o C_{29} hop-13(18)-eno que apresenta no espectro de massas, além do PB m/z 191, o fragmento m/z 204 e íon molecular m/z 396 e a perda de metila, m/z 381 (Figura 30). O C_{30} hop-13(18)-eno também foi identificado, possuindo o fragmento m/z 218, que é proporcional à mesma quebra das ligações que o C_{29} . O C_{31} homohop-20(21)-eno possui um fragmento m/z 203 (MEREDITH et al., 2008).

Figura 30 – Espectros de massas dos C₂₉ e C₃₀ hop-13(18)-enos e C₃₁ homohop-20(21)-eno identificados.



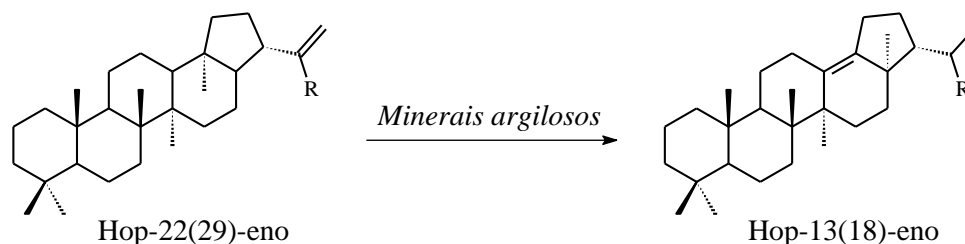
Os hopenos do tipo neohop-13(18)-enos de C₂₇ a C₃₀ já foram relatados na literatura, sendo que em alguns casos, a série completa (SINNINGHE DAMSTÉ; SCHOUTEN; VOLKMAN, 2014). Nas amostras aqui estudadas, somente C₂₉ e C₃₀ foram detectados com variações nas intensidades (ver cromatograma dos terpanos pentacíclicos na **Figura 24**). O C₃₀ neohop-13(18)-eno pode ser produzido por alguns tipos de bactérias, o que sugere fontes secundárias, além da isomerização durante a diagênese (**Figura 31**).

Figura 31 – Possível isomerização dos hopenos em presença de rochas siliciclásticas.

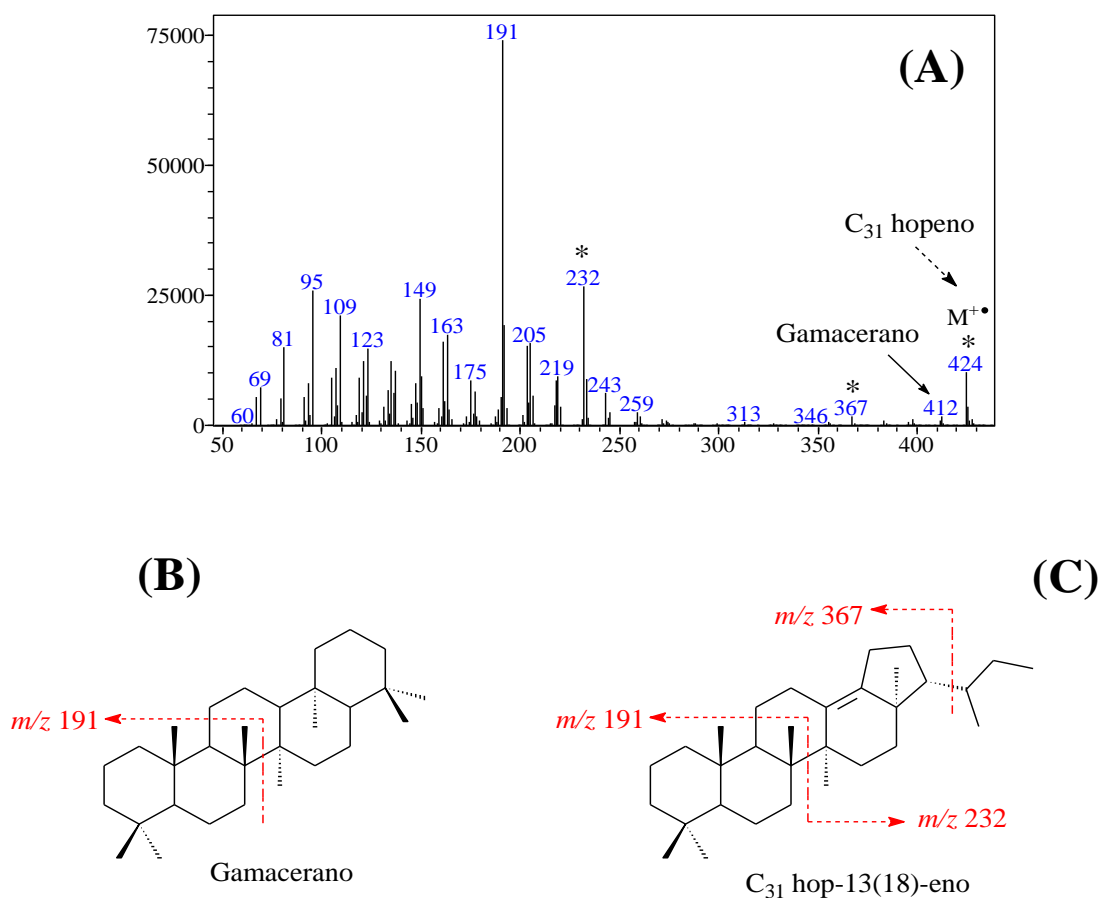


Alternativamente, devido ao efeito catalítico dos minerais argilosos tais como ilita, caulinita, esmectita, haloisita, nontronita e nacrita (SOUZA et al., 2017), o hop-22(29)-eno pode ser diretamente convertido em neohop-13(18)-eno (**Figura 32**), o que pode justificar a alta intensidade do neohop-13(18)-enos C₂₉ e C₃₀ e também a ausência de hop-22(29)-eno nos perfis cromatográficos da Formação Pimenteiras (SINNINGHE DAMSTÉ; SCHOUTEN; VOLKMAN, 2014).

Figura 32 – Possível isomerização do diplopteno ao hop-13(18)-eno.



Aparentemente, há outro hopeno que está coeluinto com o gamacerano (**Figura 33**). Nos hopanos, a quebra da cadeia lateral no C-21 gera um íon de m/z 369. O gamacerano, por possuir um anel de seis membros no lugar dessa cadeia lateral, não apresenta esse fragmento em seu EM. No EM apresentado, somente estão presentes os fragmentos de m/z 367 e m/z 232 o que sugere, em adição à um segundo íon molecular de m/z 424, um hopeno com uma insaturação entre C-13 e C-18.

Figura 33 – Espectro de massas (A) mostrando uma possível coeluição de Gamacerano (B) e C₃₁ hop-13(18)-eno (C). Os asteriscos (*) no EM indicam o cátion radical e os fragmentos correspondentes ao hopeno.

O Gamacerano é frequentemente usado como um biomarcador para estratificação da coluna d'água, normalmente devido a hipersalinidade que pode ocorrer em alguns ambientes durante a deposição da rocha sedimentar (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995a). Essa interpretação deve-se à correlação estrutural do gamacerano com o tetraimanol, que é largamente utilizado como precursor do gamacerano. O tetraimanol está presente em membranas de espécies de ciliados (protozoários) que vivem sob ambientes com estratificação da coluna d'água, normalmente causada por diferenças de salinidade (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

O índice de gamacerano (iG) geralmente possui valores menores que 50 quando o ambiente deposicional apresenta baixa salinidade, valores entre 50 e 60 para média salinidade e, valores maiores que 60, para alta salinidade (hipersalinidade) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Na Formação Pimenteiras, apesar da presença do gamacerano, os valores do parâmetro iG (<50) nas amostras aqui apresentadas sugerem ambiente com baixa salinidade (**Tabela 4**), o que também é confirmado pela ausência dos isoprenoides i-25 e i-30.

Os homohopanos C₃₁HH (S+R) e C₃₂HH (S+R) foram encontrados em todas as amostras aqui analisadas, podendo ser visualizados no RIC *m/z* 191 (**Figura 24**). No entanto, somente via CG-EM/EM os parâmetros para os homohopanos de C₃₃HH a C₃₅HH puderam ser calculados por estarem em menor abundância, sendo o isômero de configuração R (biológica) o mais intenso. As razões 22S/(22S+22R) para os homohopanos encontram-se bem abaixo da faixa de equilíbrio (0,57-0,62) (**Tabela 4**) que representa a janela de geração de óleo.

Embora alguns hopanos ocorram em plantas, os homohopanos (C₃₁ a C₃₅) são frequentemente usados como diagnóstico para linhagens de bactérias não estritamente anaeróbicas (e.g. *archaea* e bactérias redutoras de sulfatos – SRB) (BROCKS; SUMMONS, 2014). Contudo, Thiel et al. (2003) relataram a possibilidade desses compostos serem provindos desse tipo de bactéria. Parâmetros baseados na relação entre os hopanos rearranjados (Ts) são considerados relevantes para amostras na faixa de maturo a pós maturo, pois os C₂₇ podem ter como origem hopanos C₂₉ ou de cadeia maior a partir da quebra da cadeia lateral desses compostos, seguido de rearranjo. Uma vez que vários parâmetros já avaliados até aqui indicam baixa evolução térmica, os valores encontrados para 29Ts/C₃₀Hop podem ser considerados coerentes (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). As interpretações obtidas com base na distribuição dos terpanos, especialmente os hopanos, excluem a interpretação de rochas carbonáticas ou hipersalinas apontadas pela razão de Pr/Fi.

6.4 Esteranos, diasteranos e diasterenos

Assim como os hopanos, os esteranos sofrem uma complexa transformação diagenética. O perfil cromatográfico varia de acordo com a contribuição (fonte), com a evolução térmica da MO, além do tipo de rocha na qual foram depositados, podendo gerar diferentes tipos estruturais, dentre elas os esteranos regulares e diasteranos (esteranos rearranjados). Estes biomarcadores são comumente monitorados através no RIC m/z 217 (**Figura 34**). Todos os esteranos e diasteranos identificados estão listados na Tabela 5.

Nas amostras estudadas estão presentes esteranos regulares de C_{20} a C_{25} somente com a configuração $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H),22R$ ($\alpha\alpha\alpha R$) de forma geral em menor intensidade relativa do que os de maior massa (FIGURA). Por terem sido detectados somente através das análises de MRM, nenhum espectro de massas está disponível para os esteranos dessa faixa. Por outro lado, colestano (C_{27}), ergostano (C_{28}) e estigmastano (C_{29}) também estão presentes com a configuração $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H),22R$ ($\alpha\alpha\alpha R$) mas de forma majoritária nas amostras, sendo que, nestes perfis cromatográficos bastante similares, a proporção das intensidades relativas segue a seguinte ordem: $C_{29} \alpha\alpha\alpha R > C_{27} \alpha\alpha\alpha R > C_{28} \alpha\alpha\alpha R$. O esterano C_{29} com configuração $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H),22R$ ($\alpha\beta\beta R$) é o mais proeminente dentre os minoritários e está coelindo com $C_{29} \beta\alpha\alpha$ (ver APÊNDICE D para estruturas e espectros) e esta configuração é menos estável que a configuração $5\alpha(H)$, o que serve como justificativa para a baixa intensidade deste composto. Ainda estão presentes esteranos C_{29} com a configuração $\alpha\beta\beta S$ e, para esteranos C_{27} e C_{28} tanto $\alpha\beta\beta R$ como $\alpha\beta\beta S$. Essas duas configurações ($\alpha\beta\beta R$ e $\alpha\beta\beta S$) são consideradas intermediárias na conversão da configuração $\alpha\alpha\alpha R$ para $\alpha\alpha\alpha S$. Esteranos com trinta átomos de carbonos (C_{30}) também foram detectados nessas amostras (**Figura 34**). A identificação e relevâncias a respeito do ambiente deposicional também são discutidas nessa seção.

Ainda no RIC m/z 217 foi possível detectar a presença de esteranos rearranjados (diasteranos) de C_{27} a C_{29} com as configurações nos carbonos C-13, C-17 e C-20 como $\beta\alpha R$, $\beta\alpha S$, $\alpha\beta R$ e $\alpha\beta S$, respectivamente. Somente um esterano regular C_{26} pôde ser detectado através das análises de CG-EM coelindo com diasterano $C_{28} \beta\alpha R$. Todos os demais esteranos C_{26} , tanto os regulares como os diasteranos, bem como os diasteranos C_{30} , foram detectados somente através das análises de CG-EM/EM (**Figura 35 e Tabela 5**).

Figura 34 – Cromatograma parcial m/z 217 dos esteranos e diasteranos de C_{27} - C_{30} nas amostras de extratos do Devoniano Superior. Os sinais com \blacklozenge são co-eluições de isômeros de C_{30} esteranos de 24R-*n*-propilcholestanos e 4(metil)-24-etilcholestanos.

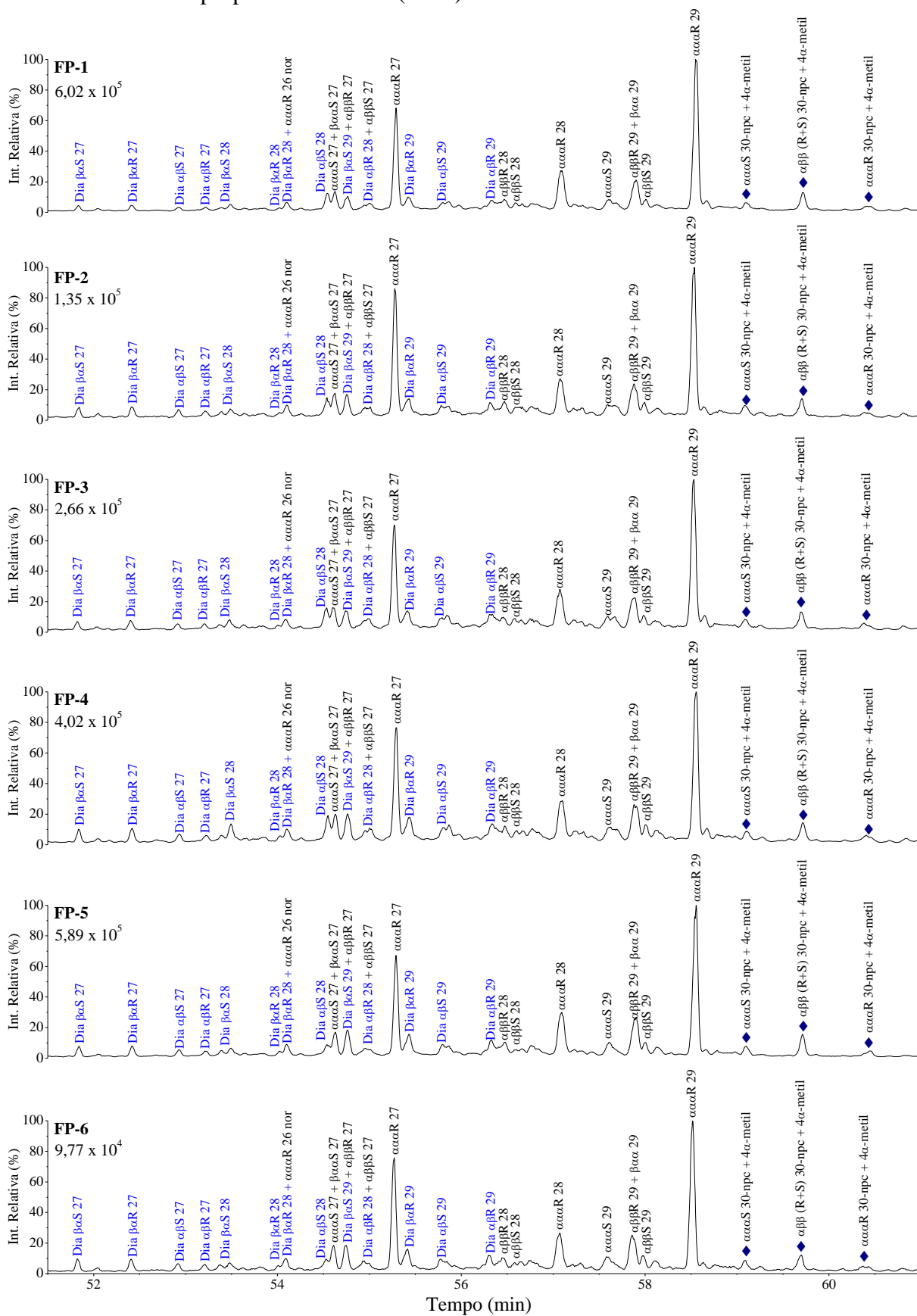


Figura 35 – Cromatograma característico de MRM dos esteranos de C₂₆ a C₃₀ detectados nas amostras. Asteriscos (*) indicam epímeros 24S + 24R. Legendas A, B e C são sinais com co-eluições de C₃₀ esteranos.

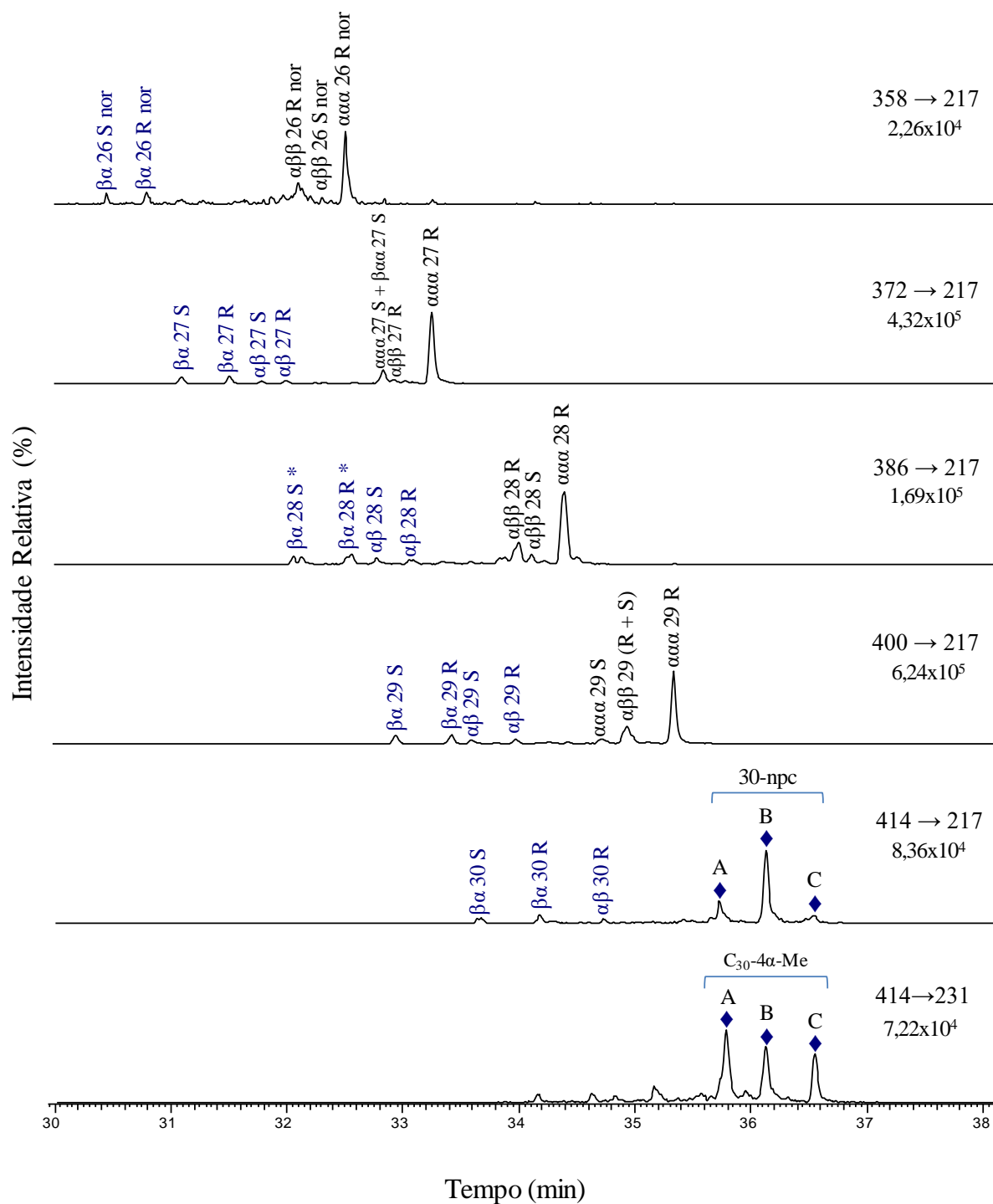


Tabela 5 – Esteranos e diasteranos identificados nas amostras de afloramento da Formação Pimenteiras (Devoniano).

Abreviação	Composto	Fórmula	MM
$\beta\alpha S$ 26	13 β (H),17 α (H)-nordiacolestano 20S*	C ₂₆ H ₄₆	358
$\beta\alpha R$ 26	13 β (H),17 α (H)-nordiacolestano 20R*	C ₂₆ H ₄₆	358
$\beta\alpha S$ 27	13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
$\beta\alpha R$ 27	13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
$\alpha\beta S$ 27	13 α (H)(H),17 β (H)-diacolestano 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
$\alpha\beta R$ 27	13 α (H)(H),17 β (H)-diacolestano 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
$\beta\alpha S$ 28	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20S (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
$\alpha\beta\beta R$ 26	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-norcolestano 20R*	C ₂₆ H ₄₆	358
$\alpha\beta\beta S$ 26	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-norcolestano 20S*	C ₂₆ H ₄₆	358
$\beta\alpha R$ 28	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20S (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
$\beta\alpha R$ 28	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20R (24S)	C ₂₈ H ₅₀	386
$\beta\alpha R$ 28 + $\alpha\alpha\alpha R$ 26nor	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20R (24R) + 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-norcolestano 20R	C ₂₈ H ₅₀ + C ₂₆ H ₄₆	386 + 358
$\alpha\beta S$ 28	13 α (H)(H),17 β (H)-24-metildiacolestano 20S (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
$\alpha\alpha\alpha S$ 27 + $\beta\alpha\alpha S$ 27	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S + 5 β (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
$\alpha\beta\beta R$ 27 + $\beta\alpha S$ 29	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20R + 13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestano 20S	C ₂₇ H ₄₈ + C ₂₉ H ₅₂	372 + 400
$\alpha\beta\beta S$ 27	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
$\alpha\beta R$ 28	13 α (H),17 β (H)-24-metildiacolestano 20R (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
$\alpha\alpha\alpha R$ 27	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
$\beta\alpha R$ 29	13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
$\alpha\beta S$ 29	13 α (H)(H),17 β (H)-24-etildiacolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400

$\beta\alpha S$ 30	13 $\beta(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-propildiacolestano 20S*	C ₃₀ H ₅₄	414
$\alpha\beta R$ 29	13 $\alpha(H)(H)$,17 $\beta(H)$ -24-etildiacolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
$\alpha\beta\beta R$ 28	5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24-metilcolestano 20R	C ₂₈ H ₅₀	386
$\alpha\beta\beta S$ 28	5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24-metilcolestano 20S	C ₂₈ H ₅₀	386
$\beta\alpha R$ 30	13 $\beta(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-propildiacolestano 20R*	C ₃₀ H ₅₄	414
$\alpha\alpha\alpha R$ 28	5 $\alpha(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-metilcolestano 20R	C ₂₈ H ₅₀	386
$\alpha\beta R$ 30	13 $\alpha(H)$,17 $\beta(H)$ -24-propildiacolestano 20R*	C ₃₀ H ₅₄	414
$\alpha\alpha\alpha S$ 29	5 $\alpha(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-etilcolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
$\alpha\beta\beta R$ 29 + $\beta\alpha\alpha$ 29	5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24-etilcolestano 20R + 5 $\beta(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-etilcolestano	C ₂₉ H ₅₂	400
$\alpha\beta\beta S$ 29	5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24-etilcolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
$\alpha\alpha\alpha R$ 29	5 $\alpha(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-etilcolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
C ₃₀ -npc + C ₃₀ -4-metil	5 $\alpha(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24R- <i>n</i> -propilcolestano (20S) + 4 α (metil)-5 $\alpha(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-etilcolestano (20S)	C ₃₀ H ₅₄	414
C ₃₀ -npc + C ₃₀ -4-metil	5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24R- <i>n</i> -propilcolestano (20R) + 5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24R- <i>n</i> -propilcolestano (20S) + 4 α (metil)-5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24-etilcolestano (20R) + 4 α (metil)-5 $\alpha(H)$,14 $\beta(H)$,17 $\beta(H)$ -24-etilcolestano (20S)	C ₃₀ H ₅₄	414
C ₃₀ -npc + C ₃₀ -4-metil	5 $\alpha(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24R- <i>n</i> -propilcolestano (20R) + 4 α (metil)-5 $\alpha(H)$,14 $\alpha(H)$,17 $\alpha(H)$ -24-etilcolestano (20R)	C ₃₀ H ₅₄	414

* identificado somente através de CG-EM/EM.

Tabela 6 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos esteranos (m/z 217), utilizando CG-EM e CG-EM/EM.

Parâmetros	Amostras											
	FP-1		FP-2		FP-3		FP-4		FP-5		FP-6	
	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM	CG-EM	CG-EM/EM
Índice de Diasterano ^a	4,32	8,64	6,70	13,27	6,77	13,00	9,68	17,07	8,59	16,96	8,97	16,18
C ₂₇ Dia/St ^b	0,07	0,16	0,10	0,22	0,10	0,23	0,14	0,30	0,13	0,30	0,14	0,29
C ₂₇ Dia/(Dia + St) ^c	0,07	0,13	0,09	0,18	0,09	0,19	0,12	0,23	0,11	0,23	0,12	0,23
C ₂₇ R/C ₂₉ R esteranos ^d	0,60	0,60	0,76	0,76	0,64	0,63	0,71	0,69	0,58	0,55	0,71	0,90
C ₂₈ R/C ₂₉ R esteranos ^e	0,34	0,33	0,33	0,31	0,30	0,31	0,33	0,34	0,35	0,33	0,35	0,39
C ₂₇ ααα 20S/(20S+20R) ^f	0,15	0,18	0,15	0,21	0,16	0,23	0,18	0,24	0,18	0,25	0,17	0,22
C ₂₉ ααα 20S/(20S+20R) ^g	0,07	0,10	0,07	0,12	0,07	0,12	0,11	0,14	0,09	0,12	0,11	0,18
C ₂₇ (S+R) αββ/(αββ + ααα) ^h	0,13	0,07	0,17	0,10	0,18	0,11	0,22	0,11	0,22	0,12	0,21	0,10
C ₂₉ (S+R) αββ/(αββ + ααα) ⁱ	0,23	0,24	0,26	0,26	0,25	0,28	0,27	0,29	0,27	0,28	0,27	0,32
C ₃₀ -npc/(C ₂₇ -C ₃₀) ^j	5,66	-	5,98	-	5,89	-	5,79	-	6,01	-	5,28	-

^a Índice de Diasterano = 13β(H),17α(H)-diacolestano 20R/5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ 372 → m/z 217. Baixo, < 30; Médio, 30–100; Alto, >100 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

^b C₂₇ Dia/St = 13β(H),17α(H)-diacolestanos 20S e 20R/5α(H),14β(H),17β(H)-colestanos 20S e 20R + 5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20S e 20R utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ 372 → m/z 217;

^c C₂₇ Dia/(Dia + St) = 13β(H),17α(H)-diacolestanos 20S e 20R/(13β(H),17α(H)-diacolestanos 20S e 20R + 5α(H),14β(H),17β(H)-diacolestanos 20S e 20R + 5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20S e 20R) utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ 372 → m/z 217 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

^d C₂₇R/C₂₉R esteranos = 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano 20R/5α(H),14α(H),17α(H)-etilcolestano 20R utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ → m/z 217 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

^e C₂₈R/C₂₉R esteranos = 5α(H),14α(H),17α(H)-etilcolestano 20R/5α(H),14α(H),17α(H)-etilcolestano 20R utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ → m/z 217 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

^f C₂₇ααα 20S/(20S+20R) = 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano 20S/(5α(H),14α(H),17α(H)-colestano 20S + 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano 20R) utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ 372 → m/z 217 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

^g C₂₉ααα 20S/(20S+20R) = 5α(H),14α(H),17α(H)-etilcolestano 20S/(5α(H),14α(H),17α(H)-etilcolestano 20S + 5α(H),14α(H),17α(H)-etilcolestano 20R) utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ 400 → m/z 217. Equilíbrio entre 0,52-0,55 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

^h C₂₇ (S+R) αββ/(αββ + ααα) = 5α(H),14β(H),17β(H)-colestanos 20S e 20R/(5α(H),14β(H),17β(H)-colestanos 20S e 20R + 5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20S e 20R) utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ 372 → m/z 217 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

ⁱ C₂₉ (S+R) αββ/(αββ + ααα) = 5α(H),14β(H),17β(H)-etilcolestanos 20S e 20R/(5α(H),14β(H),17β(H)-etilcolestanos 20S e 20R + 5α(H),14α(H),17α(H)-etilcolestanos 20S e 20R) utilizando as áreas no RIC m/z 217 e no cromatograma de MRM M⁺ 400 → m/z 217. Equilíbrio entre 0,67-0,71 (PETERS; WALTERS; MOLDOVAN, 2005b);

^j C₃₀-npc/(C₂₇-C₃₀) = 100 x C₃₀-24R-*n*-propilcolestanos/(C₂₇ a C₃₀) esteranos regulares e diasteranos utilizando as áreas no RIC m/z 217 (WANG; STOUT; FINGAS, 2006)

A presença de esteranos com as configurações $\alpha\alpha\alpha R$, $\alpha\alpha\alpha S$, $\alpha\beta\beta R$ e $\alpha\beta\beta S$ permitiu a avaliação a evolução térmica da MO presente nas amostras estudadas através de parâmetro geoquímicos calculados através das técnicas de CG-EM e CG-EM/EM, como será discutido mais adiante. A utilização da técnica de CG-EM/EM é primordial em geoquímica orgânica uma vez que alguns compostos C_{27} e C_{28} podem apresentar co-eluições, e desta forma, interferir na interpretação dos dados (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Todos os parâmetros calculados já foram relatados na literatura.

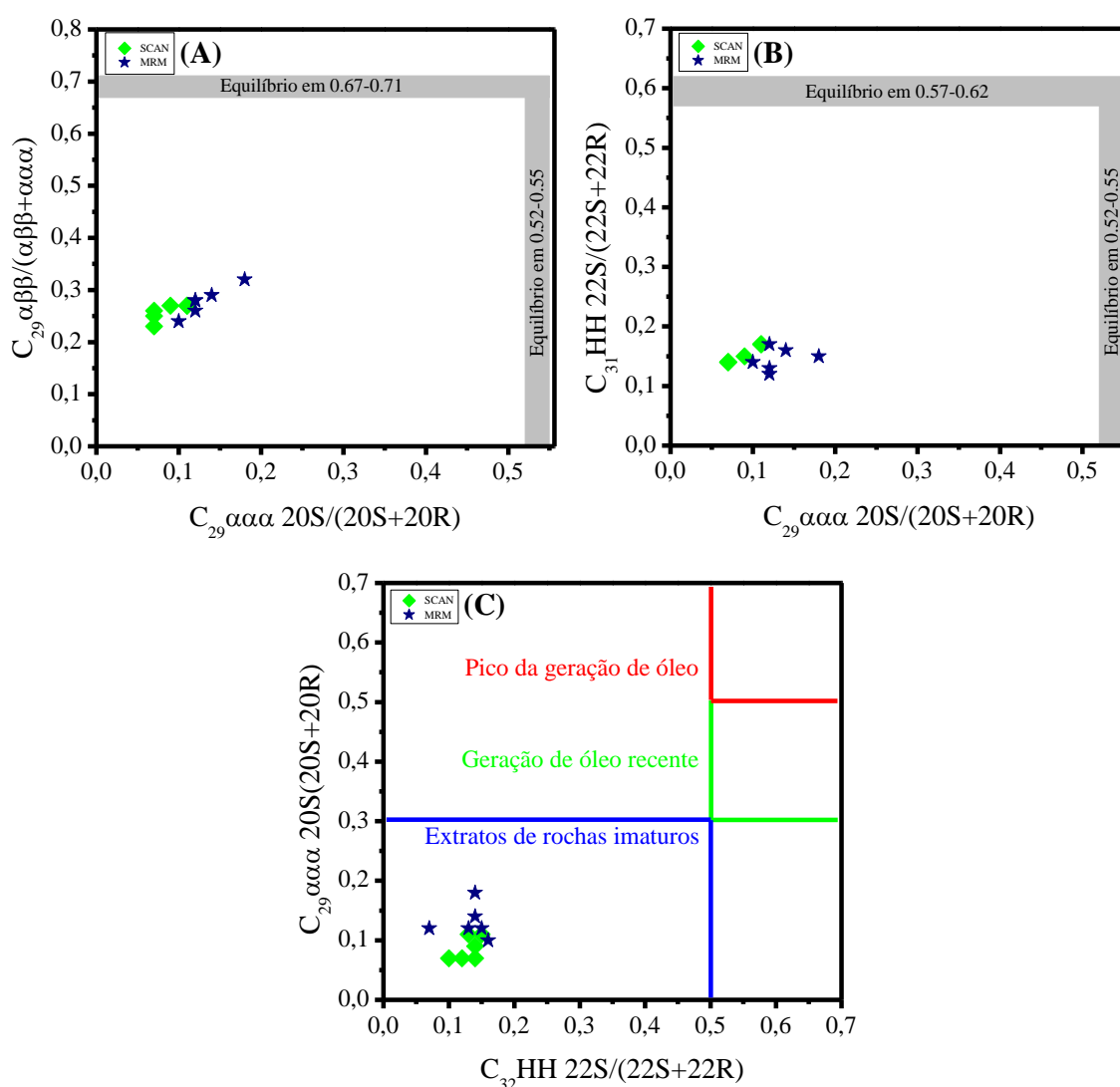
Um dos parâmetros calculados com base na distribuição de esteranos detectados foi o $20S/(20S+20R)$ que é bastante utilizado para a avaliação da maturidade da MO de amostra de rochas e óleos. Este parâmetro avalia a isomerização somente nos carbonos C-20, passando da configuração biológica R (presente em esteroides de organismos vivos) para a configuração geológica S à medida que a evolução térmica aumenta. O equilíbrio entre essas duas configurações é atingido em aproximadamente 0,52-0,55 (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Como já foi dito anteriormente, normalmente se utiliza do esterano C_{29} para o cálculo pois é menos afetado por interferências de co-eluição, mas a utilização da técnica de CG-EM/EM no presente estudo permitiu o cálculo do parâmetro a partir do esterano C_{27} , mas para os esteranos C_{28} não foi possível pois o isômero $\alpha\alpha\alpha S$ não foi detectado nem mesmo por essa técnica. As amostras apresentaram baixos valores em ambas as técnicas utilizadas (**Tabela 6**), refletindo matéria orgânica imatura.

Outro parâmetro baseado na distribuição dos esteranos é o $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ que avalia a isomerização nos carbonos C-14, C-17 e C-20, com o pressuposto de que a configuração $\alpha\beta\beta$ é gerada a partir da configuração biológica $\alpha\alpha\alpha$ com o incremento da evolução térmica, atingindo o equilíbrio entre 0,67-0,71. Uma das diferenças entre os parâmetros $20S/(20S+20R)$ e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ reside no fato de que a razão $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ é menos afetada pelo input de MO (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). As amostras da Formação Pimenteiras estudadas no presente estudo apresentaram valores abaixo da janela de equilíbrio (**Tabela 6**), refletindo MO imatura.

Os parâmetros $20S/(20S+20R)$ e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ são susceptíveis a interferências como, por exemplo, biodegradação e hipersalinidade (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Como já mostrado na seção de hidrocarbonetos lineares (seção 6.2) estas amostras não foram submetidas a processos de biodegradação e, como já avaliado através do Índice de Gamacerano (seção 6.3), o ambiente pode ser considerado como baixa salinidade. Logo, não há indícios de interferências nesses parâmetros calculados.

O parâmetro de $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) foi correlacionado com os parâmetros C_{29} $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ e com os parâmetros de 22S/(22S+22R) para os homohopanos C_{31} e C_{32} (**Figura 36**) obtidos a partir de CG-EM e CG-EM/EM. Os limites nos gráficos da **Figura 36** são definidos utilizando as faixas de equilíbrio (janela de geração) de cada parâmetro. Todas essas correlações corroboram com as interpretações a partir dos dados dos terpanos pentacíclicos (seção 6.3), evidenciando a imaturidade da MO presente nas amostras estudadas da Formação Pimenteiras.

Figura 36 – Gráficos entre $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) vs C_{29} $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$, e entre C_{31} e C_{32} homohopanos 22S/(22S+22R) mostrados nos gráficos A, B e C, respectivamente, utilizando CG-EM (◆) e CG-EM/EM (★).



Fonte: gráficos A e B adaptado de Peters; Walters e Moldowan (2005b); gráfico C adaptado de Mohialdeen; Hakimi e Al-Beyati (2015).

A presença de esteranos C_{27} , C_{28} e C_{29} geralmente reflete o tipo de MO (HUANG; MEINSCHEW, 1979). A predominância de esteranos C_{27} está relacionada a material orgânico derivado de plâncton e zooplâncton e C_{28} a algas lacustres e fitoplânctons específicos que possuem clorofila-*c*. Já a predominância de esteranos C_{29} indica a contribuição principalmente de plantas superiores. Há também relatos de esteranos C_{29} presentes em algas marrons e verdes com variações nas concentrações entre essas espécies (MOLDOWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1985; VOLKMAN; GLLAN; JOHNS; EGLINTON, 1981). Há relatos ainda de esteranos C_{29} presentes em seres procariontes, mas ainda que pontuais, podem ser justificados através da alimentação desses organismos. Portanto, é possível que os esteranos presentes nas amostras do presente estudo possuam mais de um tipo de fonte para um mesmo biomarcador. Entretanto, esteranos C_{29} derivados de algas marrons, por exemplo, parecem estar mais associados com ambientes carbonáticos que favorecem o crescimento de organismos com esteróis C_{29} (MOLDOWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1985). Além disso, em sedimentos depositados após o surgimento das plantas terrestres é comum atribuir a presença de esteranos C_{29} a este tipo de organismos pois apresentam grande quantidade de esteroides com esqueleto C_{29} , não excluindo totalmente, entretanto, a possibilidade de outros organismos (e.g. algas e bactérias) como fontes de esteranos C_{29} na MO.

A razão C_{27}/C_{29} (LERCH; KARLSEN; SELAND; BACKER-OWE, 2017; PEI; GANG; WANG; XIONG, 2016; VOLKMAN, 1986) indica a predominância de contribuição de plantas superiores, já a razão hopano/esteroano C_{27} (S+R) (**Tabela 4**) pode ser interpretada como indicativo de MO marinha com *input* de MO terrestres (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

Outra forte evidência de MO de origem marinha é a presença do 24-*n*-propilcolestano (C_{30} -npc). O C_{30} -npc é um biomarcador que tem como precursor o 24-*n*-propilcolesterol, presente em algas marinhas da ordem *Sarcinochrysidales* e alguns invertebrados, que provavelmente tem estas algas como alimentos. Logo, a presença de C_{30} -npc é uma forte evidência de *input* de MO marinha em rochas sedimentares (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

A identificação do C_{30} -npc (via CG-EM) pode ser dificultada pela presença de C_{30} -metilesterano. No entanto, uma identificação mais precisa pode ser realizada usando experimentos MRM (GC-EM/EM). Neste caso, a intensidade do sinal referente à transição $M^{++} 414 \rightarrow m/z 217$ para C_{30} -metilesterano é aproximadamente 10% em relação a intensidade

relativa da transição $M^{+} 414 \rightarrow m/z 231$ para este mesmo composto. Desta forma, o “excesso” de intensidade acima de 10% da transição $M^{+} 414 \rightarrow m/z 217$ pode ser atribuído à presença de 24-*n*-propilcolestano como demonstrado por outros autores (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005a; XU; GEORGE; HOU, 2019). Valor no limite de 10% torna a presença de C₃₀-npc questionável e não é adequado para indicar ambiente marinho.

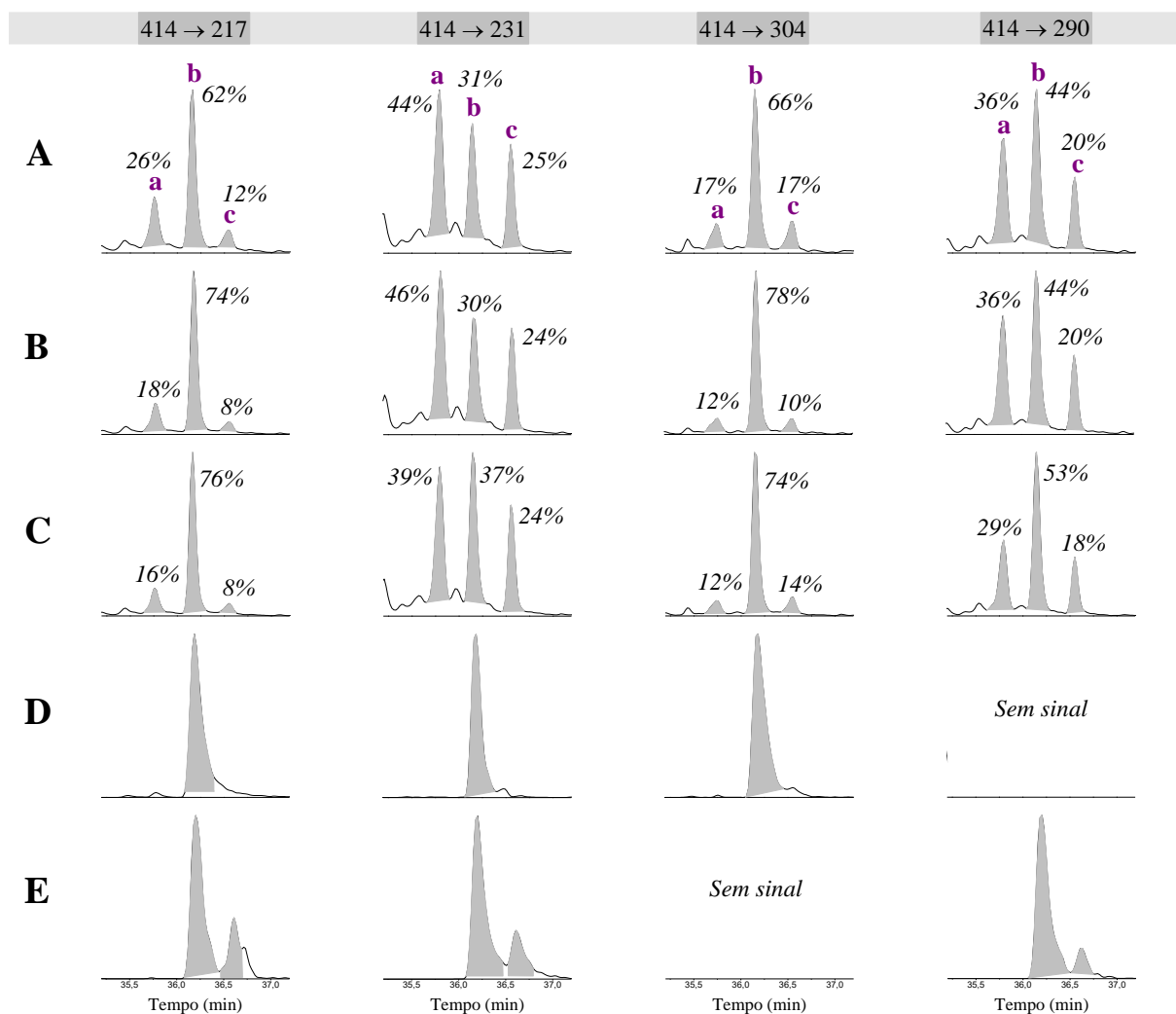
Além disso, diferenças nos espectros de massas, podem também auxiliar na confirmação da presença do C₃₀-npc. No EM do padrão do C₃₀-metilesterano, é possível constatar a presença de um fragmento $m/z 290$, devido à quebra no anel B. Já no C₃₀-npc, esta mesma quebra gera o fragmento de $m/z 304$ (**APÊNDICE E**) (MCCAFFREY et al., 1994; MOLDOWAN et al., 1990; RODRIGUES, 1995). Nestas amostras, foram identificados três sinais com coeluição de C₃₀ esteranos com metil-esteranos. Para confirmar a presença de C₃₀-npc, análises de MRM de coinjeção com padrões de C₃₀-npc e mistura de 4 α - e 4 β -metilcolestano foram realizadas. A amostra FP-1 foi selecionada por apresentar o perfil mais representativo dentre as seis amostras utilizadas no presente estudo. Além das transições $M^{+} 414 \rightarrow PB$, foram incluídas as transições $M^{+} 414 \rightarrow m/z 290$ (para Metil-colestano) e $M^{+} 414 \rightarrow m/z 304$ (para C₃₀-npc).

Como pode ser visto a partir da coinjeção na **Figura 37 B** que a intensidade da transição $M^{+} 414 \rightarrow m/z 217$ para o sinal “b” é aumentada devido ao padrão C₃₀-npc. Isso também é observado para o íon $m/z 304$ que é gerado pelo C₃₀-npc em intensidade mais alta (**Figura 37 D e E**). Nas transições $M^{+} 414 \rightarrow m/z 231$ e $M^{+} 414 \rightarrow m/z 290$ para esta coinjeção não há mudança significativa, pois o C₃₀-npc não gera os fragmentos $m/z 231$ e $m/z 290$. Na coinjeção com os isômeros da série C₃₀-npc, 4 α e 4 β -metil-colestano (**Figura 37 C**), foi possível notar o aumento do sinal “b” em todas as transições monitoradas. Para os sinais “a” e “c”, observa-se que não houve mudanças significativas em qualquer transição. No sinal “c”, a contribuição do padrão 4 β -metil-colestano é mínima devido à sua menor intensidade na mistura. No sinal “a”, não há contribuição de nenhum dos padrões sintéticos utilizados. Provavelmente algum isômero não identificado neste estudo.

Em resumo, os resultados de coinjeção confirmam que o fragmento $m/z 290$ é gerado em maior quantidade somente pelo metil-colestano e o fragmento $m/z 304$ é gerado somente por C₃₀-npc. Em um dos três sinais, o $m/z 217$ é o pico base e nos outros dois sinais a intensidade da transição $M^{+} 414 \rightarrow m/z 217$ está em torno de 34%. Os dados estão apresentados no **APÊNDICE E**. Estes dados confirmam a presença dos isômeros do 24-*n*-propilcolestano nestas

amostras, sugerindo a contribuição de algas marinhas da ordem *Sarcinochrysidales* (Xu et al., 2018) no ambiente deposicional.

Figura 37 – Coinjeção de padrões: cromatogramas de MRM para C₃₀ esteranos. Transições típicas e secundárias para 24R-*n*-propilcolestano e 4α(metil)-24-etilcolestano, respectivamente: M⁺ 414 → *m/z* 217, M⁺ 414 → *m/z* 304 e M⁺ 414 → *m/z* 231, M⁺ 414 → *m/z* 290. Os números escritos acima dos respectivos sinais representam a área relativa.



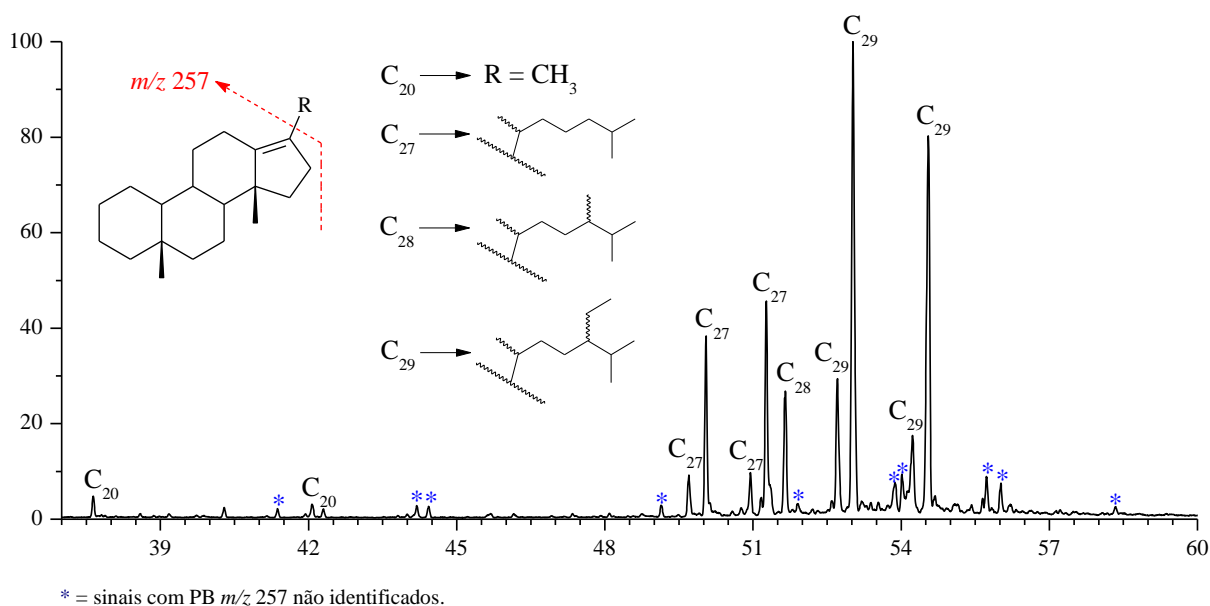
Legenda: **A** = Amostra FP-1; **B** = FP-1 + C₃₀-npc; **C** = FP-1 + C₃₀-npc + C₃₀-4-metil; **D** = C₃₀-npc; **E** = C₃₀-4-metil

O Índice de C₃₀ esteranos também é utilizado para identificar rochas sedimentares com elevada contribuição de matéria orgânica marinha. Este índice avalia a intensidade dos esteranos C₃₀ sobre a quantidade total de esteranos de C₂₇-C₃₀ (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Segundo Hays et al. (2007), para que a presença de C₃₀-npc seja sugerida, o Índice de C₃₀ esterano deve ser maior do que 4% (HAYS et al., 2007). Nas amostras aqui estudadas o índice possui média de 5,8% (**Tabela 6**). Este valor é uma evidência biológica

das transgressões marinhas, pois o C₃₀-npc nem sempre está em concentrações acima do limite de detecção mesmo em rochas e óleos marinhos em certos intervalos do Paleozoico inferior. Em amostras do período Devoniano, por outro lado, o C₃₀-npc é normalmente relatado em concentrações maiores (ROHRSEN; GILL; LOVE, 2015).

A presença de esteranos rearranjados (diasteranos) (Figura 34 e Figura 35) e esterenos rearranjados (diasterenos) nas amostras aqui apresentadas reflete a presença de argilominerais no ambiente deposicional, o que está em acordo com a litologia da rocha. Dentre os diasterenos detectados, foram identificados dois sinais diaster-13(17)-enos com número de carbonos C₂₀, além da faixa do C₂₇ ao C₂₉ (**Figura 38**). Assim como no perfil dos esteranos regulares, observa-se a proporção C₂₉ > C₂₇ > C₂₈ mas com a intensidade dos C₂₉ mais acentuada em relação aos demais diasterenos.

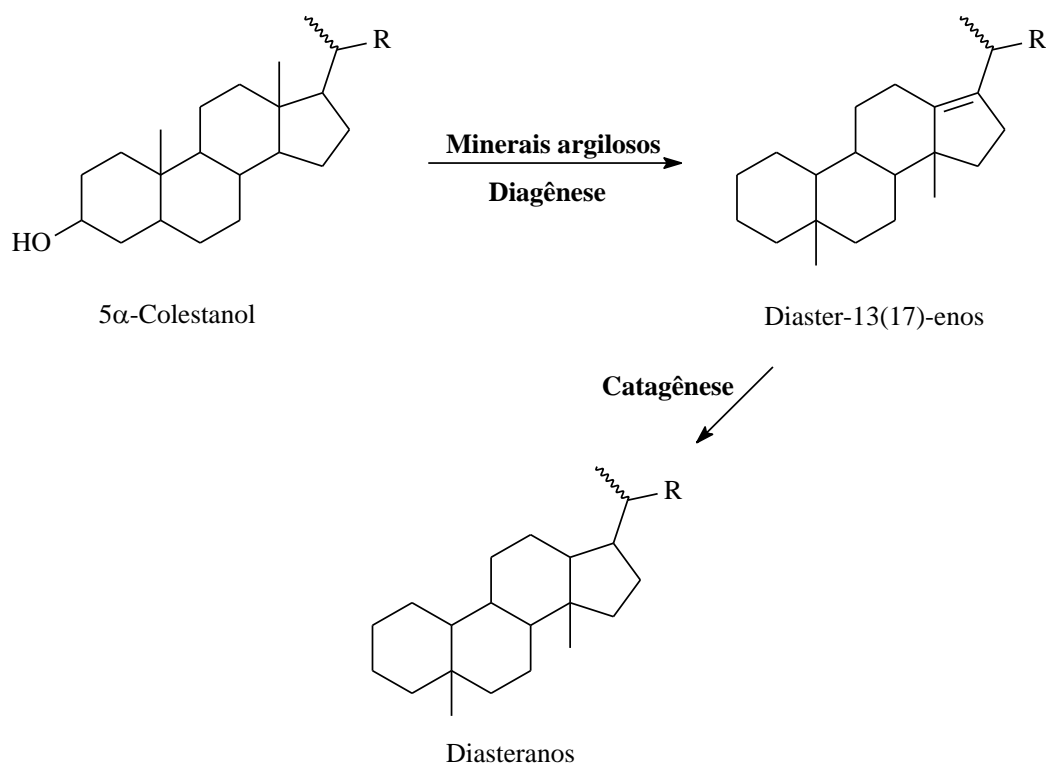
Figura 38 – Cromatograma típico m/z 257 evidenciando a presença de diaster-13(17)-enos na fração aromática.



Os diaster-13(17)-enos são provenientes da conversão de esteróis ou esterenos devido ao efeito catalítico de argilominerais durante a diagênese e, com a evolução térmica da MO, são convertidos em diasteranos (**Figura 39**) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b). Assim, apesar de os baixos valores das razões diasteranos/esteranos e índice de diasteranos (**Tabela 6**) sugerirem que a MO pode ter sido depositada em ambiente marinho rico em carbonatos (MOHIALDEEN; HAKIMI; AL-BEYATI, 2015; NABBefeld et al., 2010), esses valores podem ser justificados pelas baixas intensidades dos diasteranos que por sua vez podem

ser justificados pela imaturidade da MO pois os diaster-13(17)-enos (**Figura 38**) estão em maior intensidade relativa do que seus derivados, os diasteranos.

Figura 39 – Esquema geral da conversão de esteróis em diasterenos e diasteranos.



Adaptado de Peters; Walters; Moldowan (2005b).

Ainda que exista a possibilidade da conversão de esteranos em diasteranos sem a presença de argilominerais, o rearranjo somente ocorre quando há elevados níveis de evolução térmica como demonstrado por Rullkötter; Aizenshtat; Spiro, (1984), mas claramente este não é o caso das amostras aqui apresentadas. Alguns estudos como o realizado por Souza et al. (2017) já constataram a presença de uma grande variedade de argilominerais em elevadas concentrações na FP.

Uma vez que esses compostos são provenientes principalmente de algas (C₂₇ e C₂₈) e plantas terrestres (C₂₉), sendo esses últimos os predominantes nas amostras aqui apresentadas (**Figura 40**) e, sabendo-se que os hopanos e hopenos, por outro lado, são derivados principalmente de bactérias, a razão Diasterenos/(Hopenos + Hopanos) pode refletir a relação entre esses diferentes tipos de fontes. Os valores estão na faixa de 0,31-0,69 (**Tabela 7**) indicando maior contribuição de bactérias durante a deposição da MO da FP (MARYNOWSKI et al., 2007; TULIPANI et al., 2015).

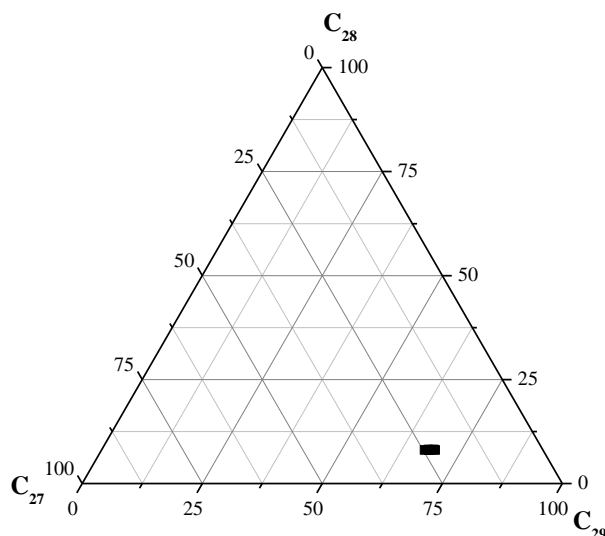
Figura 40 – Diagrama ternário com base na distribuição dos diaster-13(17)-enos C_{27} , C_{28} e C_{29} .

Tabela 7 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos diaster-13(17)-enos.

Parâmetros	Amostras					
	FP-1	FP-2	FP-3	FP-4	FP-5	FP-6
D/H ^a	0,36	0,31	0,69	0,35	0,36	0,33
%C ₂₇ ^b	23,82	22,45	23,82	24,63	22,64	23,19
%C ₂₈ ^c	7,97	8,05	8,15	8,05	8,20	8,10
%C ₂₉ ^d	68,21	69,50	68,03	67,32	69,16	68,71

^a $D/H = \Sigma \text{diaster-13(17)-enos} / \Sigma (\text{Hopanos} + \text{Hopenos})$, utilizando as áreas dos sinais no RIC m/z 257 e no RIC m/z 191. Sinais com (*) não foram incluídos. (MARYNOWSKI et al., 2007).

^b $\%C_{27} = 100 \times C_{27}\text{-diaster-13(17)-enos (S+R)} / \Sigma C_{27}\text{-}C_{29} \text{ diaster-13(17)-enos (S+R)}$, utilizando as áreas dos sinais no RIC m/z 257.

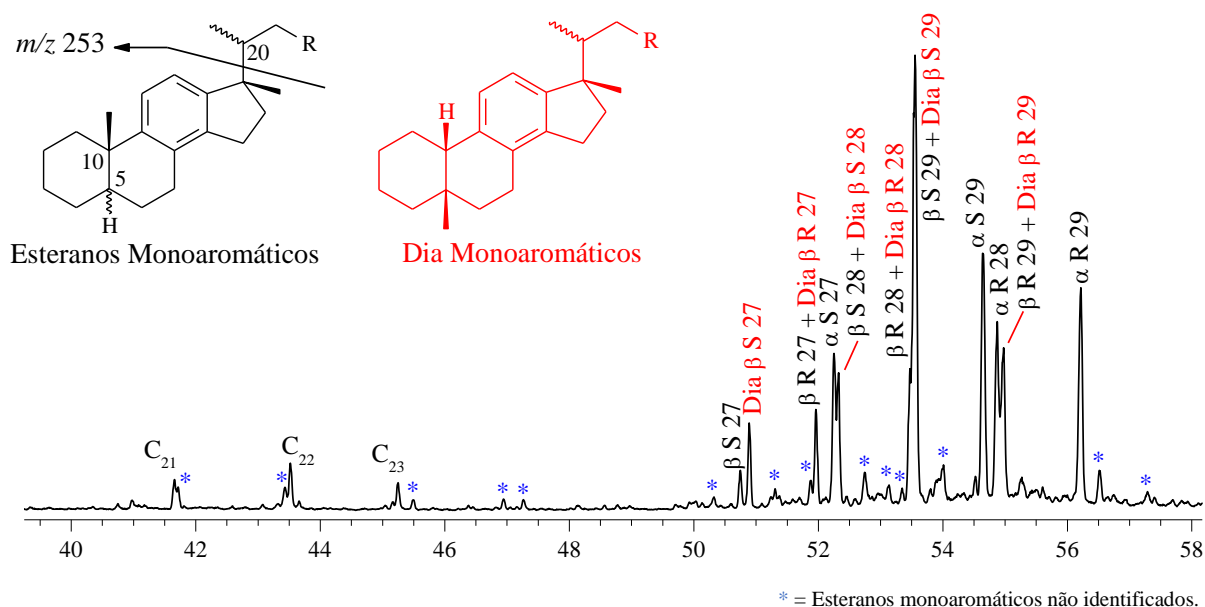
^c $\%C_{28} = 100 \times C_{28}\text{-diaster-13(17)-enos (S+R)} / \Sigma C_{27}\text{-}C_{29} \text{ diaster-13(17)-enos (S+R)}$, utilizando as áreas dos sinais no RIC m/z 257.

^d $\%C_{29} = 100 \times C_{29}\text{-diaster-13(17)-enos (S+R)} / \Sigma C_{27}\text{-}C_{29} \text{ diaster-13(17)-enos (S+R)}$, utilizando as áreas dos sinais no RIC m/z 257.

6.5 Esteranos monoaromáticos

Esteranos monoaromáticos (EMA) encontrados nas amostras (**Figura 41**) são bastante similares aos encontrados na literatura (HOŞ-ÇEBİ, 2017; OSORIO; SILVA DOS REIS; RODRIGUES, 2017; WANG et al., 2014; WARDROPER et al., 1984), podendo validar a atribuição dos compostos aqui apresentados, uma vez que no espectro de massas não é possível visualizar outros íons diagnósticos como íon molecular e perda de metila. Dentre os esteranos monoaromáticos monitorados através do RIC m/z 253, foram identificados compostos de cadeia lateral curta C_{21} e C_{22} e, de cadeia longa de C_{27} ao C_{29} e entre esses últimos, compostos rearranjados no C-10, os diasteranos monoaromáticos. Todos os esteranos monoaromáticos e diamonoaromáticos identificados estão listados na **Tabela 8**.

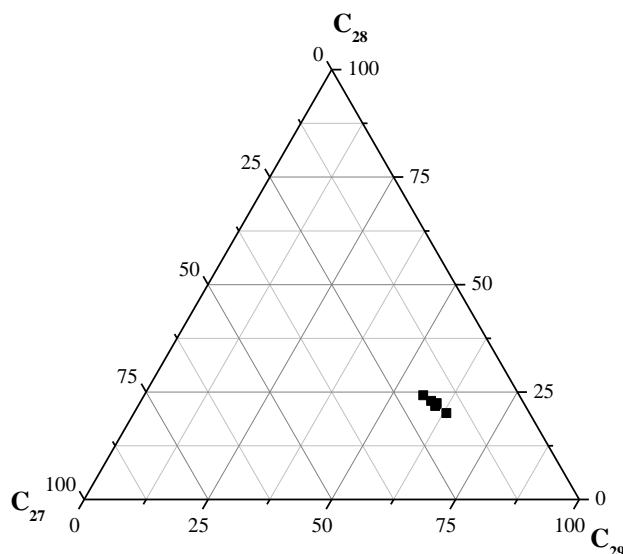
Figura 41 – Perfil característico dos EMA (m/z 253) identificados.



Esteranos monoaromáticos também podem expressar o tipo de contribuição de MO. Em analogia aos esteranos saturados, C_{27} e C_{28} geralmente expressam MO marinha e C_{29} , expressa MO terrestre (HUANG; MEINSCHW, 1979). Desta forma, pode-se usar relações entre os EMA para inferir o tipo de MO. Para sugerir contribuição terrestre, qualquer uma das razões $C_{29}/(C_{28}+C_{29})$ -MA e $C_{28}/(C_{28}+C_{29})$ -MA podem ser usadas, e precisam ser, respectivamente, maiores e menores do que 0,5. Para contribuição marinha, o inverso é necessário (MOLDOWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1985). Os valores encontrados para as amostras do presente estudo indicam MO terrestre (**Tabela 9**), corroborando com dados de *n*-alcanos (seção 6.2), terpanos pentacíclicos (seção 6.3) e esteranos (seção 6.4). A quantidade significativa de esteranos C_{29} também é refletida pelo diagrama ternário na **Figura 42**.

Tabela 8 – Esteranos monoaromáticos e diamonoaromáticos (m/z 253) identificados nas amostras de afloramento da Formação Pimenteiras (Devoniano).

Abreviação	Composto	Fórmula	MM
C ₂₁	17-metil-18-norpregna-8,11,13-trieno	C ₂₁ H ₃₀	282
C ₂₂	17,20-dimetil-18-norpregna-8,11,13-trieno	C ₂₂ H ₃₂	296
C ₂₃	17,20,21-trimetil-18-norpregna-8,11,13-trieno	C ₂₃ H ₃₄	310
β S 27	5 β (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trieno (20S)	C ₂₇ H ₄₂	366
Dia β S 27	5 β (CH ₃),10 β (H)-diacolest-8,11,13-trieno (20S)	C ₂₇ H ₄₂	366
β R 27 + Dia β R 27	5 β (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trieno (20S) + 5 β (CH ₃),10 β (H)-diacolest-8,11,13-trieno (20S)	C ₂₇ H ₄₂	366
α S 27	5 α (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20S)	C ₂₇ H ₄₂	366
β S 28 + Dia β S 28	24-metil-5 β (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20S) + 24-metil-5 β (CH ₃),10 β (H)-diacolest-8,11,13-trienos (20S)	C ₂₈ H ₄₄	380
β R 28 + Dia β R 28	24-metil-5 β (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20R) + 24-metil-5 β (CH ₃),10 β (H)-diacolest-8,11,13-trienos (20R)	C ₂₈ H ₄₄	380
β S 29 + Dia β S 29	24-etil-5 β (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20S) + 24-etil-5 β (CH ₃),10 β (H)-diacolest-8,11,13-trienos (20S)	C ₂₉ H ₄₆	398
α S 29	24-etil-5 α (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20S)	C ₂₉ H ₄₆	398
α R 28	24-metil-5 α (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20R)	C ₂₈ H ₄₄	380
β R 29 + Dia β R 29	24-etil-5 β (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20R) + 24-etil-5 β (CH ₃),10 β (H)-diacolest-8,11,13-trienos (20R)	C ₂₉ H ₄₆	398
α R 29	24-etil-5 α (H),10 β (CH ₃)-colest-8,11,13-trienos (20R)	C ₂₉ H ₄₆	398

Figura 42 – Gráfico ternário dos esteranos monoaromáticos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ (*m/z* 253).

Com relação à evolução térmica, os EMA de cadeia longa são degradados com o aumento da evolução térmica, gerando EMA de cadeia curta C₂₁ e C₂₂. Ou ainda, EMA podem sofrer aromatização e gerar esteranos triaromáticos (ETA). Assim, a ausência e/ou baixa intensidade de esteranos triaromáticos (ETA) também reflete a imaturidade da MO, assim como o parâmetro MA(I)/MA(I+II) (SEIFERT; MOLDWAN, 1978) com média de valores 0,028, estando extremamente abaixo do valor de equilíbrio de 1,0.

Tabela 9 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos esteranos monoaromáticos.

Parâmetros	Amostras					
	FP-1	FP-2	FP-3	FP-4	FP-5	FP-6
MA(I)/MA(I+II) ^a	0,032	0,027	0,026	0,031	0,028	0,024
C ₂₉ /(C ₂₈ +C ₂₉)MA ^b	0,72	0,70	0,73	0,73	0,73	0,72
C ₂₈ /(C ₂₈ +C ₂₉)MA ^c	0,28	0,30	0,27	0,27	0,27	0,28
% C ₂₇ ^d	16,80	19,37	17,56	18,20	17,85	18,41
% C ₂₈ ^e	20,08	24,24	22,37	21,75	22,15	22,94
% C ₂₉ ^f	63,12	56,39	60,07	60,05	60,00	58,65

^a MA(I)/MA(I+II) = (C₂₁-Esterano monoaromático + C₂₂-Esterano monoaromático)/(C₂₁-Esterano monoaromático + C₂₂-Esterano monoaromático + C₂₇-Esterano monoaromático + C₂₈-Esterano monoaromático + C₂₉-Esterano monoaromático) utilizando as áreas dos sinais no RIC *m/z* 253 (SEIFERT; MOLDWAN, 1978).

^b C₂₉/(C₂₈+C₂₉)MA = C₂₉-Esterano monoaromático/(C₂₈-Esterano monoaromático + C₂₉-Esterano monoaromático) utilizando as áreas dos sinais no RIC *m/z* 253 (HOŞ-ÇEBİ, 2017).

^c C₂₈/(C₂₈+C₂₉)MA = C₂₈-Esterano monoaromático/(C₂₈-Esterano monoaromático + C₂₉-Esterano monoaromático) utilizando as áreas dos sinais no RIC *m/z* 253 (MOLDWAN; SEIFERT; GALLEGOS, 1985)

^d %C₂₇ = 100×C₂₇-Esterano monoaromático/ΣC₂₇-C₂₉ esteranos monoaromáticos utilizando as áreas dos sinais no RIC *m/z* 253.

^e %C₂₈ = 100×C₂₈-Esterano monoaromático/ΣC₂₇-C₂₉ esteranos monoaromáticos utilizando as áreas dos sinais no RIC *m/z* 253.

^f %C₂₉ = 100×C₂₉-Esterano monoaromático/ΣC₂₇-C₂₉ esteranos monoaromáticos utilizando as áreas dos sinais no RIC *m/z* 253.

6.6 Carotenoides aromáticos e derivados

O monitoramento dos íons m/z 133 + m/z 134 revelou a presença de carotenoides aromáticos na fração aromática da FP de mais alta massa molar, em destaque na **Figura 44**, tais como: paleorenieratano, isorenieratano, renieratano e renierapurpurano. Esses compostos possuem íon molecular de m/z 546 e fragmentos característicos de m/z 133 e m/z 134, provenientes de clivagem β e rearranjo de McLafferty, respectivamente (KOOPMANS et al., 1996). A identificação foi realizada de acordo com espectros de massas previamente publicados e ordem de eluição. Foram identificados também derivados policíclicos aromáticos que variam na quantidade de número de carbonos, padrão de substituição das metilas e na quantidade de anéis aromáticos em suas cadeias. Esses derivados serão discutidos mais adiante de forma separada, logo após a discussão acerca dos carotenoides C_{40} e dos aril isoprenoides. Os espectros de massas dos carotenoides C_{40} e aril isoprenoides (C_{13} - C_{27}) estão apresentados no **APÊNDICE F**.

6.6.1 Carotenoides C_{40}

Dentre os carotenoides aromáticos C_{40} detectados nas amostras do presente estudo (**Figura 44**) tem-se o isorenieratano (**Figura 43**) que tem sido identificado em amostras de rochas e óleos de diferentes períodos geológicos (ARMSTRONG et al., 2009; BROCKS; SCHAEFFER, 2008; FRENCH; ROCHER; ZUMBERGE; SUMMONS, 2015; HUANG et al., 2007; LU et al., 2015; SCHRÖDER-ADAMS et al., 2001; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995b; SOUSA JÚNIOR et al., 2013), sendo considerado perhidro derivado do isorenierateno, um carotenoide aromático presente em bactérias pertencentes a família *Chlorobiaceae*, as *Green Sulphur Bactéria* (GSB) (SUMMONS; POWELL, 1986, 1987). Outra possível fonte de precursor do isorenieratano são as actinobactérias, presentes em ambos ambientes marinhos e terrestres (CONNOCK; NGUYEN; PHILIP, 2018).

Figura 43 – Estrutura do carotenoide C_{40} isorenieratano. O sistema de numeração apresentado foi aplicado para as demais estruturas.

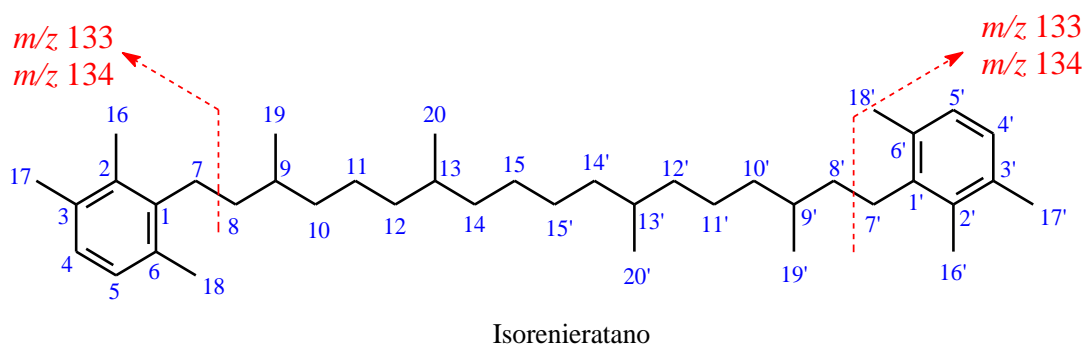
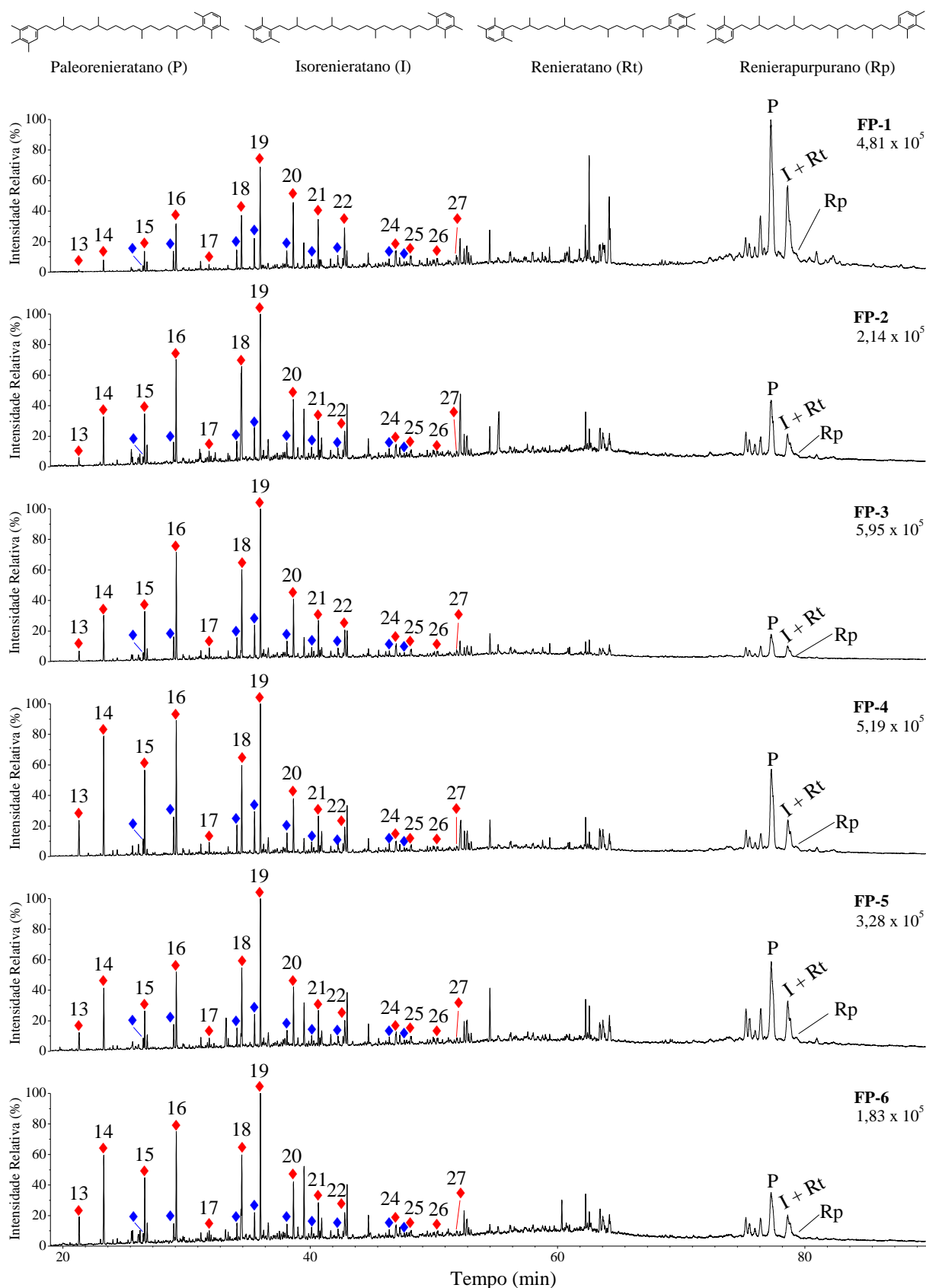
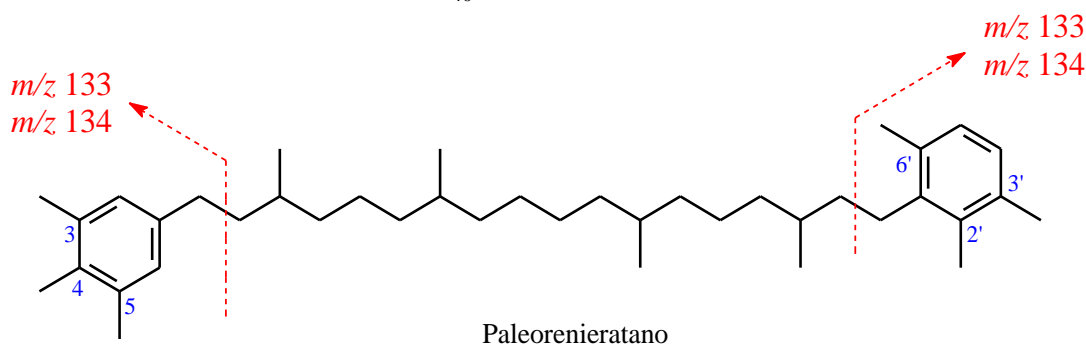


Figura 44 – MICs 133+134 mostrando os carotenoides C₄₀ (paleorenieratano, isorenieratano, renieratano e renierapurpurano) e aril isoprenoides de C₁₅ a C₂₅ com padrão de substituição 3,4,5- representados por \blacklozenge e de C₁₃ a C₂₇ com padrão de substituição 2,3,6- representados por \blacklozenge .



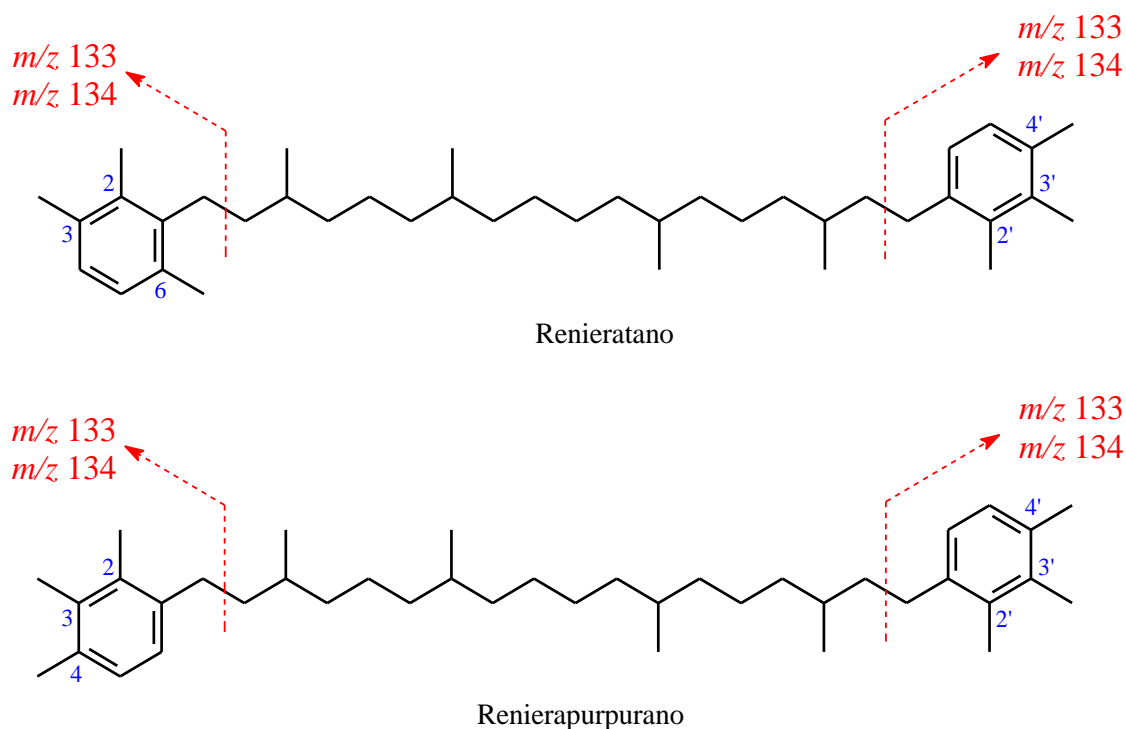
O paleorenieratano (**Figura 45**) também está presente nessas amostras, sendo o constituinte majoritário (**Figura 44**). Uma vez que a presença do paleorenieratano está sempre ligada à presença do isorenieratano, além das semelhanças estruturais e isotópicas relatadas na literatura, esse composto também é relacionado à presença de bactérias *Chlorobiaceae*, ainda que seu precursor seja desconhecido (ADEROJU; BEND, 2018; CONNOCK; NGUYEN; PHILIP, 2018; FRENCH; ROCHER; ZUMBERGE; SUMMONS, 2015; MARYNOWSKI; FILIPIAK, 2007; MELENDEZ et al., 2013; SPAAK et al., 2018; TULIPANI et al., 2015).

Figura 45 – Estrutura do carotenoide C₄₀ Paleorenieratano.



Renieratano e Renierapurpurano (**Figura 46**) vem sendo associado com outro tipo de bactéria que também necessita das mesmas condições euxínicas para crescimento, a *Purple Sulphur Bacteria* – PSB (*Chromatiaceae*). A relação com as PSBs é devido à semelhança estrutural com a okenona, um pigmento C₄₀ monoaril com padrão de substituição 2,3,4-, e seu derivado, o okenano, cuja presença é uma forte evidência da contribuição deste tipo de bactéria na MO (BROCKS; SCHAEFFER, 2008). Logo, pode-se levantar a hipótese de que a presença do okenano é necessária para confirmar que os carotenoides renieratano e renierapurpurano, presentes na Formação Pimenteiras, são devido à contribuição de PSB. Entretanto, em análises de MRM realizadas por French; Rocher; Zumberge; Summons (2015) em rochas de variadas litologias entre os períodos Permiano e Siluriano, o okenano não foi detectado. Desta forma, a ausência do okenano não exclui as PSB como fontes de renieratano e renierapurpurano.

Outra possível fonte dos carotenoides com padrão 2,3,4- são as cianobactérias pois sintetizam um carotenoide com o esqueleto do renierapurpurano, o sincoxantina (c; BRYANT, 2008). Entretanto, esponjas marinhas eram consideradas como fontes dos carotenoides (2,3,4-) através de relação simbiótica ou dietética, pois estas esponjas não são capazes de sintetizar este tipo de composto (LIAAEN-JENSEN et al., 1982).

Figura 46 – Estruturas dos carotenoides C₄₀ Renieratano e Renierapurpurano.

A importância da ligação destes quatro carotenoides (isorenieratano, paleorenieratano, renieratano e renierapurpurano) com suas respectivas bactérias das espécies *Chlorobiaceae* (GSB) e *Chromatiaceae* (PSB), reside no fato de que estas bactérias são do tipo anaeróbica, que realizam o fotossíntese na presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S), luz e baixas concentrações de oxigênio. Estas condições ambientais são chamadas de Zona Fótica Euxínica (do inglês *Photic Zone Euxinic* - PZE) (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b).

Essas condições ambientais de PZE podem estar associadas à estratificação da coluna de água, que pode ser o resultado de dois fatores distintos: hipersalinidade ou gradientes de temperatura. A hipersalinidade tem sido geralmente associada a um composto específico, o gamacerano não-hopanóide, derivado de espécies de protozoários. Apesar da baixa intensidade do gamacerano, a estratificação da coluna d'água pode ter sido provocada por gradientes de temperatura (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005b; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995a; SINNINGHE DAMSTÉ; FREWIN; KENIG; DE LEEUW, 1995).

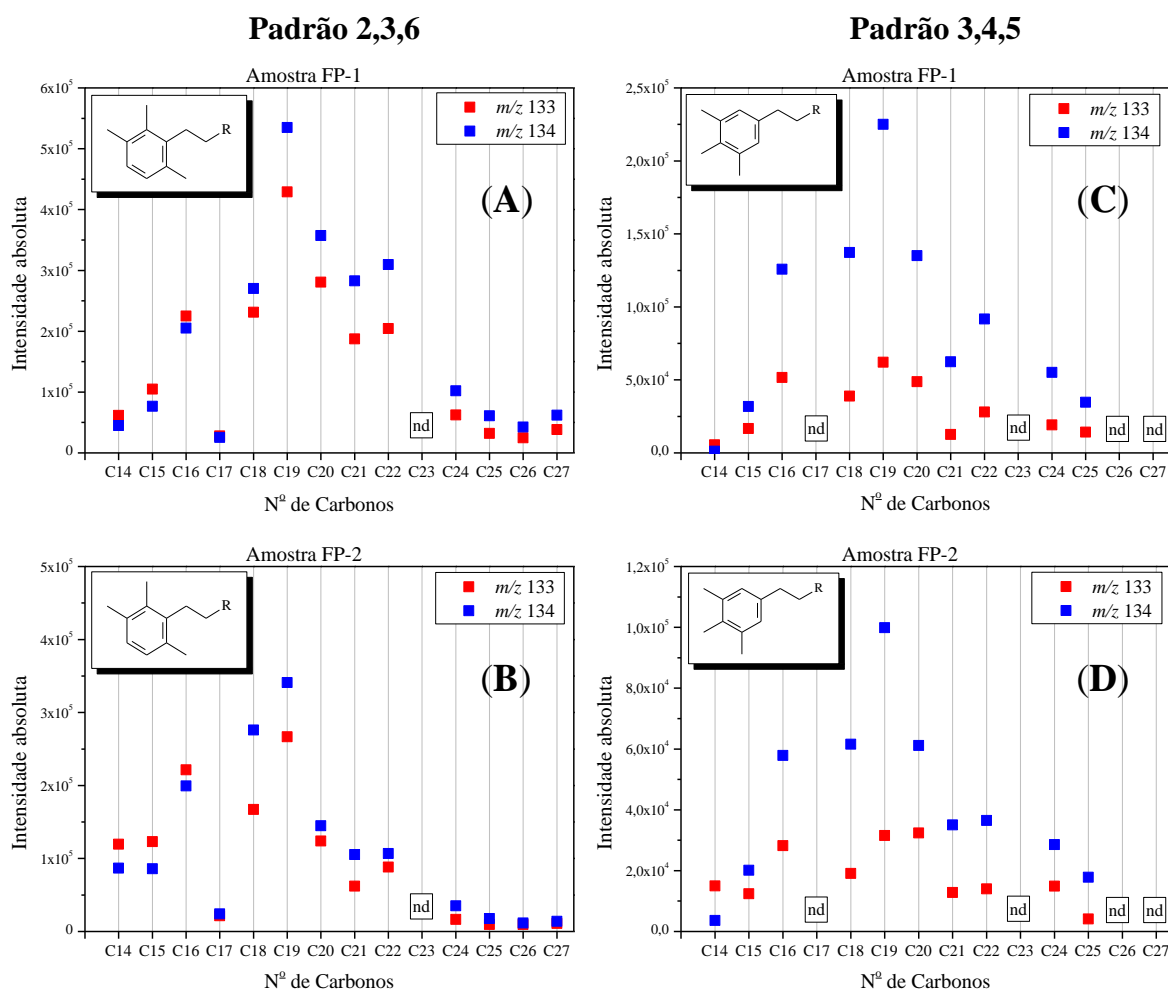
6.6.2 Aril isoprenoides

Os aril isoprenoides foram identificados com base no íon molecular (M^{+}) condizente com a fórmula geral C_nH_{2n-6} e pico base de m/z 133 ou m/z 134. A ordem de eluição, de acordo com a literatura (BEHRENS et al., 1998; LU et al., 2015) para os padrões de substituição é: 3,4,5 seguido por 2,3,6 e 2,3,4. É importante notar que o padrão de substituição não pode ser determinado com base no pico base, podendo variar entre m/z 133 e m/z 134, assim como para os derivados desses compostos, que serão discutidos mais adiante. Nota-se uma série na faixa do C_{13} ao C_{27} (C_{23} ausente ou em baixa intensidade) no perfil do MIC m/z 133 + m/z 134 em elevada intensidade com padrão de substituição 2,3,6 (**Figura 44**). Esses compostos são relatados na literatura como derivados do isorenieratano, paleorenieratano e do renieratano.

Uma segunda série menos intensa, e que elui pouco antes dos correspondes 2,3,6, é a dos compostos com padrão de substituição 3,4,5 e que também são derivados diagenéticos e catagenéticos do paleorenieratano (BEHRENS et al., 1998). A faixa identificada desses compostos vai do C_{14} ao C_{25} (C_{17} e C_{23} ausentes ou em baixas intensidades). Já os derivados do renieratano e renierapurpurano com padrão de distribuição 2,3,4 que eluem após o padrão 2,3,6 (LU et al., 2015), não puderam ser identificados devido à ausência ou baixa intensidade, estando em acordo com as baixas intensidades do renieratano e do renierapurpurano nas amostras. A baixa intensidade dos aril isoprenoides C_{17} e C_{23} e a ausência de C_{12} e C_{28} , está em acordo com o padrão da estrutura dos isoprenoides irregulares, onde a quebra na cadeia é menos favorável (XINKE; PU; PHILP, 1990).

Embora exista um padrão na distribuição do perfil cromatográfico, os gráficos com as intensidades dos fragmentos pelo número de Carbonos (**Figura 47**), sugerem que não há um único pico base (PB) para todos os compostos da série aril isoprenoides com o mesmo padrão de substituição (3,4,5 ou 2,3,6). Por exemplo, o padrão de substituição 3,4,5 gera fragmento m/z 134 como PB a partir do aril isoprenoide C_{15} . Para os aril isoprenoides com o padrão 2,3,6, até o composto C_{16} , o PB é o m/z 133. A partir do C_{17} , a intensidade do fragmento m/z 134 passa a ser o PB. Algum outro fator governa a fragmentação desses compostos, como por exemplo, o tamanho da cadeia em combinação com a posição *para* desocupada (SUMMONS; POWELL, 1987).

Figura 47 – Gráficos de relação entre o PB com o N^o de carbonos para os aril isoprenoides com padrão de substituição 2,3,6 (gráficos A e B) e 3,4,5 (gráficos C e D).



nd = não detectado

Este comportamento da relação entre N^o de Carbonos vs PB já foi observado por outros autores (BEHRENS et al., 1998; SUMMONS; POWELL, 1987) ao utilizarem padrões sintéticos de aril isoprenoides com substituição 2,3,6 e cujas estruturas foram associadas com precursores de origem bacteriana da família *Chlorobiaceae*.

Uma vez que os carotenoides aromáticos estão presentes (paleorenieratano, isorenieratano e renieratano), a presença dos aril isoprenoides pode ser utilizada para a reconstrução paleoambiental, pois tanto os precursores dos carotenoides como os derivados (aril isoprenoides) podem ter fontes adicionais como o β -caroteno (OSTROUKHOV et al., 1982) e γ -caroteno, que também podem ser encontrados em sedimentos (KOOPMANS; DE LEEUW; SINNINGHE DAMSTÉ, 1997; SCHWARK; FRIMMEL, 2004). No entanto, não há

relatos na literatura da presença de β -carotano e/ou de seu precursor (β -caroteno) na FP (PARRA, 2012; RODRIGUES, 1995; SOUZA, 2017; ZAMBRANO, 2015). Ainda que, para uma real afirmação de que os carotenoides, e conseqüentemente, seus derivados são de fato provenientes de GSB, dados de razão isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ são necessários (KOOPMANS; SCHOUTEN; KOHNEN; SINNINGHE DAMSTÉ, 1996).

Além disso, os carotenoides C_{40} não são completamente degradados em seus derivados até atingirem a janela de geração de petróleo. Então, é possível assumir que devido à imaturidade da MO, como já avaliado nas sessões anteriores, alterações na distribuição dos aril isoprenoides como consequência da evolução térmica são mínimas (SCHWARK; FRIMMEL, 2004; SPAAK et al., 2018).

Essa relação entre os carotenoides com os aril isoprenoides está evidente nos cromatogramas m/z 133 + m/z 134 (**Figura 44**). A quebra entre os C-14 e C-15 nos carotenoides gera os isoprenoides C_{19} com os padrões de substituição dos seus respectivos carotenoides precursores, uma vez que é possível notar a alta intensidade dos C_{19} (de ambos os padrões de substituição identificados) em todas as amostras. A partir destes derivados C_{19} , os de menor cadeia são gerados devido, no caso da MO da Formação Pimenteiras, à degradação aeróbica. Assim, à medida que as intensidades dos carotenoides aromáticos são reduzidas, a intensidade dos aril isoprenoides de cadeia curta, de forma geral, aumenta. Os derivados de cadeia longa, também evidenciam essa degradação, mas em menor escala já que preferencialmente é gerado o C_{19} .

Com esses dados a respeito dos aril isoprenoide e com as características da matéria orgânica da Formação Pimenteiras, informações mais detalhadas sobre a zona fótica desta formação podem ser alcançadas. O parâmetro AIR é definido como a proporção dos aril isoprenóides de baixa massa molecular vs massa intermediária ($\text{C}_{13}\text{--}\text{C}_{17}/\text{C}_{18}\text{--}\text{C}_{22}$). A intensidade dos isoprenóides de baixa massa molecular pode estar relacionada com a degradação aeróbica (SCHWARK; FRIMMEL, 2004). Valores elevados de AIR refletem períodos curtos e pontuais de anoxia na zona fótica. Ao contrário, valores baixos de AIR devem refletir períodos persistentes e intensos de zona fótica euxínica (HADDAD et al., 2016; SCHWARK; FRIMMEL, 2004). Desta forma, os valores da razão AIR encontrados para as amostras do presente estudo sugere zona fótica euxínica persistente (**Tabela 10**).

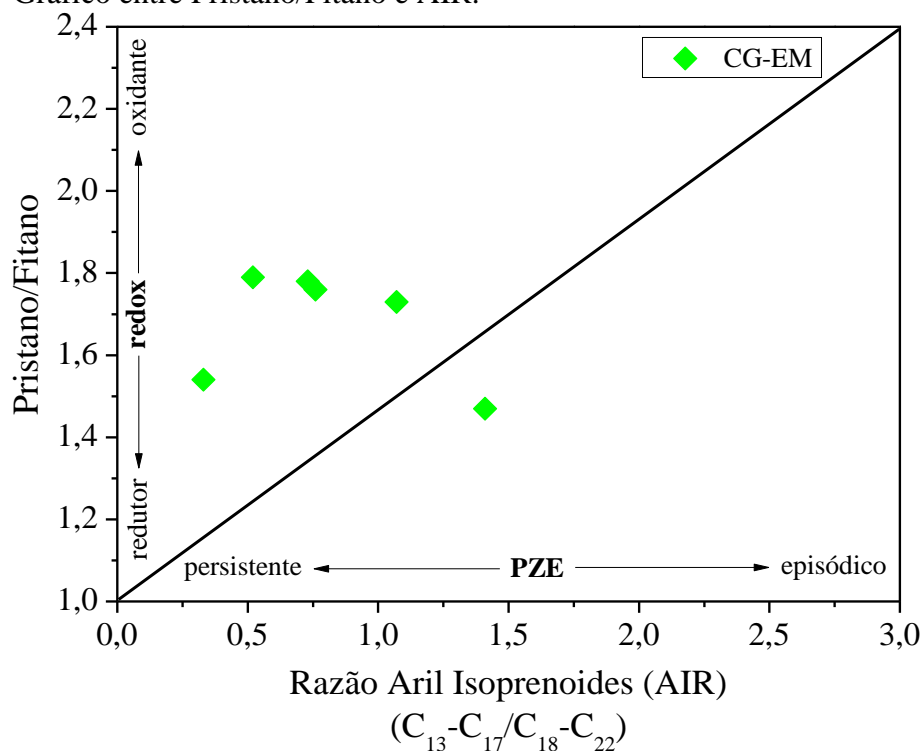
Tabela 10 – Parâmetro calculado com base na distribuição dos aril isoprenoides.

Parâmetro	Amostras					
	FP-1	FP-2	FP-3	FP-4	FP-5	FP-6
AIR ^a	0,33	0,52	0,76	1,41	0,73	1,07

^a AIR = $\Sigma(\text{aril isoprenóides do } C_{13} \text{ ao } C_{17}) / \Sigma(\text{aril isoprenóides do } C_{18} \text{ ao } C_{22})$ com padrão de substituição 2,3,6, utilizando a área dos sinais no RIC m/z 133 (SCHWARK; FRIMMEL, 2004).

Quando se correlaciona o parâmetro de AIR *versus* a razão Pr/Fi (**Figura 48**) a distribuição encontrada entre sugere que o parâmetro AIR é de fato controlados pelas condições redox e o gráfico também demonstra evidências para a interpretação de zona fótica persistente na Formação Pimenteiras. Um ambiente não altamente redutor mas o suficiente para gerar zona fótica euxínica persistente pode favorecer a preservação da MO, em especial, dos carotenoides nesses sedimentos, apesar das variações nas intensidades como mostrado na **Figura 44** (ADEROJU; BEND, 2018).

Figura 48 – Gráfico entre Pristano/Fitano e AIR.



Adaptado de Schwark; Frimmel (2004)

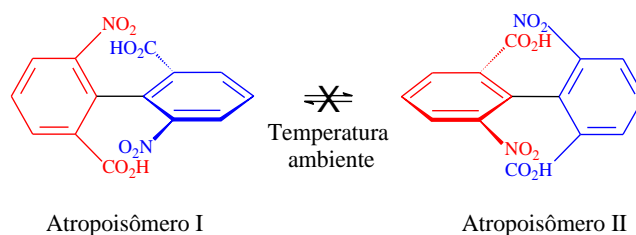
6.6.3 Derivados com anéis aromáticos adicionais

Derivados com mais de dois anéis aromáticos também foram identificados nas amostras estudadas. A geração dos derivados com anéis aromáticos adicionais ocorre durante a fase inicial da diagênese, como mostrado por Koopmans et al. (1996), em temperaturas inferiores a 300 °C, os compostos com padrões 2,3,6 já são formados a partir do isorenierateno. As rotas para a geração desses derivados podem variar entre reações de ciclização, expulsão de *m*-xileno ou tolueno e sulfurização de forma separada ou em conjunto. As duas primeiras reações (ciclização e expulsão) parecem ser as mais prováveis uma vez que não foram identificados compostos átomos de enxofre.

Foram identificados, compostos C₃₃ e C₄₀ poliaromáticos (com padrões 2,3,6, 2,3,4 e 3,4,5) derivados dos carotenoides aromáticos insaturados. Compostos C₃₂ aparentemente somente com padrão 2,3,6. Todos esses compostos são monitorados através dos íons *m/z* 235, *m/z* 237 e *m/z* 287 (**Figura 50**). A **Tabela 11** apresenta os fragmentos característicos desses compostos.

Em meio a esses derivados, pode-se gerar compostos que possuem um eixo de quiralidade que gera enantiômeros sem a necessidade da presença de centro estereogênico, sendo chamados neste caso de atropoisômeros. O eixo de quiralidade surge de um impedimento da livre rotação em torno de uma ligação covalente simples entre carbonos sp² em sistemas bifenila (**Figura 49**), ou entre carbonos sp³-sp² em sistemas cicloexil-fenila. O impedimento, por sua vez, surge devido a presença de ligantes *orto* (para bifenila) ou ligantes vicinais (cicloexil-fenila). A elevada barreira de rotação gerada devido ao impedimento estérico, ocasiona no aparecimento de isômeros com certas conformações impedidas de haver rotação em torno da ligação covalente. Estas diferentes conformações são chamadas de atropoisômeros. Estes tipos de isômeros podem ter diferentes graus de bloqueio estérico dependendo dos grupos substituintes (DOS SANTOS et al., 2007).

Figura 49 – Exemplo de atropoisomerismo em sistema bifenílico *orto*-substituído.



Adaptado de Dos Santos et al. (2007).

Nos derivados dos carotenoides aromáticos C₄₀, uma série de 2,3,5',6-tetrametil-2'-alquilbifenilas apresenta este tipo de isomeria e foi monitorada através do fragmento *m/z* 237 pioneiramente por Koopmans et al. (1996). Os derivados podem ter ainda um ou mais centros assimétricos, gerando assim mais de dois atropoisômeros em alguns casos, que são diastereoisômeros.

Esses compostos podem ser identificados separadamente por CG devido a presença de tanto da quiralidade axial como dos centros assimétricos, uma vez que nem sempre diastereoisômeros são separados pela coluna cromatográfica. A existência da quiralidade axial permite a separação dos atropoisômeros se a temperatura de eluição for insuficiente para alcançar a barreira de rotação em torno da ligação covalente.

A partir daqui, foi abordada a numeração com algarismo romanos para os compostos derivados, de acordo com Koopmans et al. (1996). Quando apresentarem atropoisômeros, será acrescida na numeração algarismos arábicos. Havendo derivados dos carotenoides C₄₀, serão utilizadas as primeiras letras de cada precursor: “p” (paleorenieratano), “i” (isorenieratano) e assim sucessivamente.

Figura 50 – Derivados diagenéticos e catagenéticos dos carotenoides aromáticos. MIC (133, 134, 235, 237 e 287) (Figura A). Derivados com PB m/z 235 (Figura B). Derivados com PB m/z 237 (Figura C), incluindo os bifenila (C_{17} - C_{22}). Derivados com PB m/z 287 (Figura D). Sinais com “•” são não identificados.

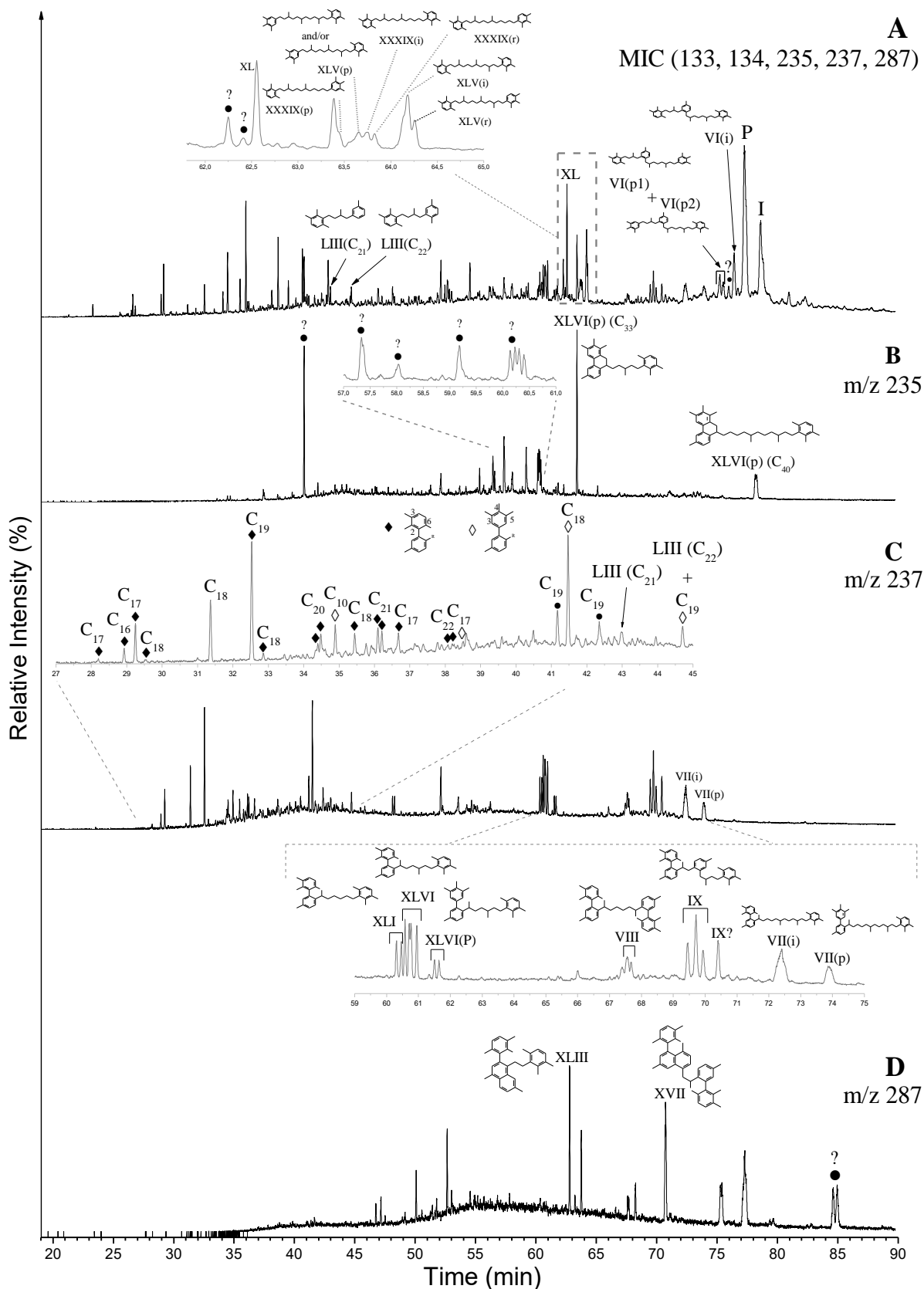


Tabela 11 – Detalhes dos espectros de massas dos derivados diagenéticos e catagenéticos.

PB	Estrutura	Fórmula molecular	Íon molecular	Atropoisômeros	Íons diagnósticos (%)	Referência para identificação
237	XLI(1)	C ₃₂ H ₄₂	426(23)	1:1	133(13), 207(13), 209(19), 222(8), 237(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	XLI(2)		426(22)		133(16), 207(9), 209(15), 222(8), 237(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	XLVI(1)	C ₃₃ H ₄₄	440	1:1:1:1	237(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	XLVI(2)	-	440 + 454		237(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	XLVI(3)	-	440 + 454		237(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	XLVI(4)	-	440		237(PB)	
237	XLVI(p1)	C ₃₃ H ₄₄	440	atropoisômeros?	237(PB)	(RACKA et al., 2010)
237	XLVI(p2)	C ₃₃ H ₄₄	440		237(PB)	(RACKA et al., 2010)
133+134	XL	C ₃₂ H ₄₂	426	Não	133(PB)	(KOOPMANS et al., 1996) (MELENDEZ et al., 2013)
287	XLIII	C ₃₂ H ₃₆	420(32)	Não	133(15), 257(11), 272(10), 287(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
235	XLVI(p, C ₃₃)	C ₃₃ H ₄₂	438(18)	Não	133(20), 143(25), 220(13), 235(PB)	(CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998) (RACKA et al., 2010)
133+134	XXXIX(p)	-	434(18)	Não	119(18), 133(78), 134(PB)	

133+134	XLV(p)	-	448(10)	Não	119(14), 133(35), 134(PB)	(RACKA et al., 2010) (HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017)
133+134	XXXIX(i)	-	434(11) + 448(5)	Não	119(12), 133(58), 134(PB) , 287(18), 419(4)	
133+134	XXXIX(r)	-	434(17)	Não	119(8), 133(91), 134(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
133+134	XLV(i)	C ₃₃ H ₅₂	448(15)	Não	119(9), 133(59), 134(PB)	(SOUSA JÚNIOR et al., 2013) (KOOPMANS et al., 1996) (HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017)
133+134	XLV(r)	-	448(15)	Não	119(9), 133(55), 134(PB) , 211(6)	(SOUSA JÚNIOR et al., 2013) (KOOPMANS et al., 1996) (HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017)
237	VIII(i)	C ₄₀ H ₅₀	530(18)	1:1	133(3), 207(11), 209(16), 222(8), 237(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	VIII(i)		530(21)		133(10), 207(13), 209(17), 222(9), 237(PB)	
237	IX(1)	C ₄₀ H ₅₀	530	1:2:1	133(8), 207(9), 209(15), 222(6), 237(PB) , 294(4)	
237	IX(2)				133(8), 207(10), 209(15), 222(6), 237(PB) , 294(4)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	IX(3)				133(12), 207(10), 209(15), 222(7), 237(PB) , 294(4)	
237	IX(4)	C ₄₀ H ₅₀	530	-	133(5), 207(10), 209(13), 222(5), 237(PB)	Novo?

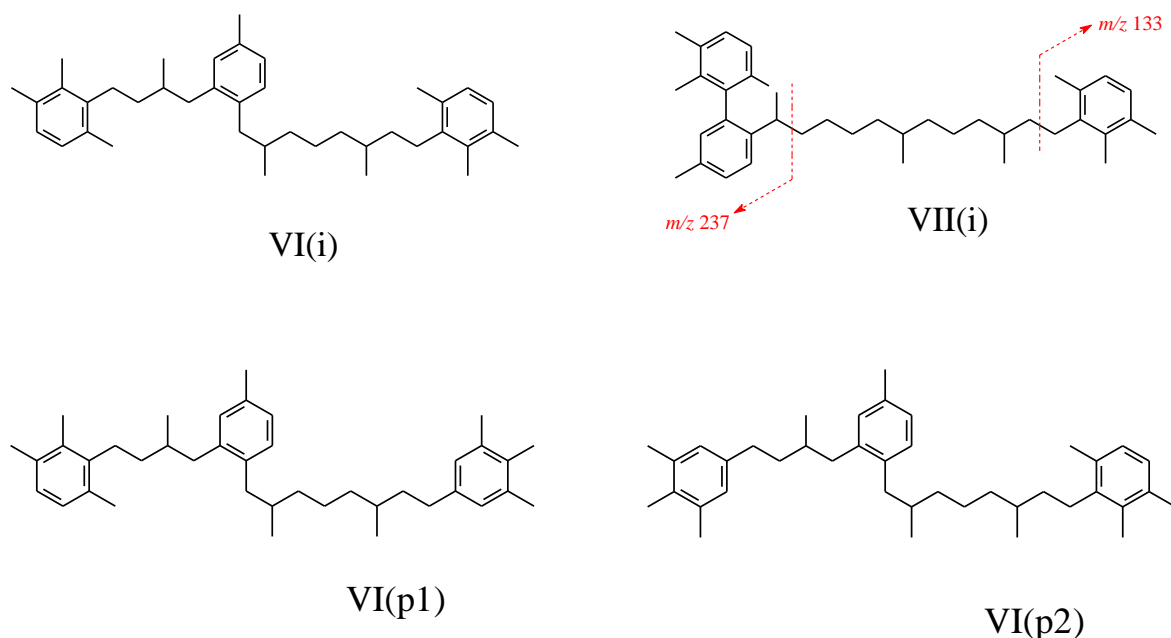
287	XVII	C ₄₀ H ₄₄	524(24)	não	133(17), 207(13), 209(8), 222(6), 237(24), 257(10), 272(6), 287(PB)	(KOOPMANS et al., 1996)
237	VII(i)	C ₄₀ H ₅₈	538(20)	Somente 1 de 2	133(27), 134(21), 207(14), 209(14), 222(6), 237(PB)	(RACKA et al., 2010)
237	VII(P)	C ₄₀ H ₅₈	538(22)	Não	133(56), 134(35), 207(11), 209(13), 222(6), 237(PB)	(RACKA et al., 2010) (KOOPMANS et al., 1996)
133+134	VI(P1)	C ₄₀ H ₅₈	538(17)	Não	119(21), 133(83), 134(PB) , 173(12), 287(6)	(HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017)
133+134	VI(P2)	C ₄₀ H ₅₈	538(14)	Não	119(22), 133(71), 134(PB) , 173(24)	(HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017)
133+134	VI(1)	-	538(14)	-	119(10), 133(PB) , 134(94), 173(4)	
133+134	VI(2)	C ₄₀ H ₅₈	538(16)	Não	119(21), 133(PB) , 134(64), 173(16)	(KOOPMANS et al., 1996)
235	XLVI(p, C ₄₀)	C ₄₀ H ₅₆	536(25)	Não	119(12), 133(71), 134(43), 213(15), 220(11), 235(PB)	(CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998) (RACKA et al., 2010)

6.6.3.1 Derivados C₄₀

Através de reações de ciclização de polienos conjugados, pode-se formar sistemas cíclicos, sendo estes tipos de reações chamadas de pericíclicas. Foram identificados derivados diagenéticos e catagenéticos C₄₀ com um anel adicional (VI^{i·p}, VII^{i·p}) (**Figura 50 A e C**, respectivamente), dois anéis (VIII^{i*}, IX^{i*}) (**Figura 50 C**) e até com três anéis adicionais (XVII^{i*}) (**Figura 50 D**) gerados a partir do paleorenierateno e isorenierateno, via reações eletrocíclicas seguidas de aromatização (SOUSA JÚNIOR, 2013). As posições dos anéis adicionais foram sugeridas de acordo com relatos da literatura (CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998; HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017; KOOPMANS et al., 1996; SINNINGHE DAMSTE et al., 1995; SOUSA JÚNIOR, 2013).

Os compostos VI(i) e VII(i) (**Figura 50 A e C**, respectivamente e **Figura 51**) derivados do isorenieratano foram relatados por Sinninghe Damste et al. (1995), com os fragmentos característicos listados na **Tabela 11**. Apesar de possuir ligantes na posição *orto* e três centros assimétricos, somente há um sinal para VII(i).

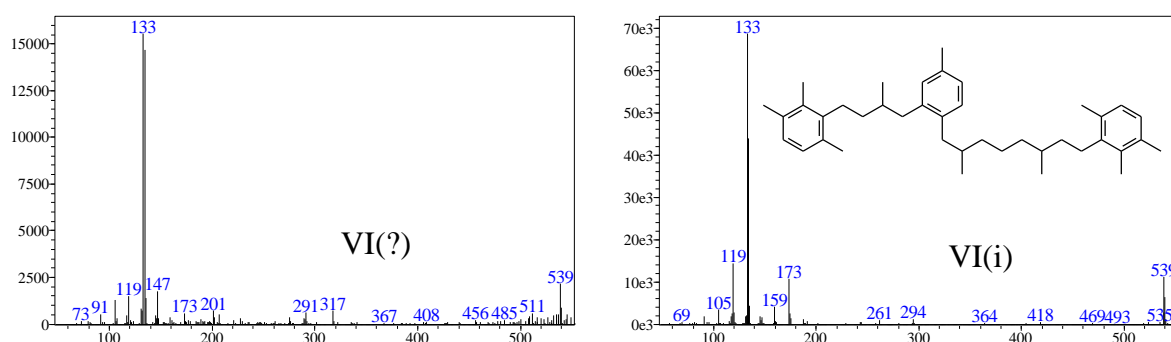
Figura 51 – Estruturas dos derivados VI(i) e VII(i).



Também foram identificados dois derivados com estrutura do tipo VI com fragmento *m/z* 134 como pico base, o que sugere padrão de substituição 3,4,5 em um dos anéis, sendo desta forma derivado do paleorenieratano. Esses isômeros diferenciam-se na posição do anel adicional, numerados como VI(p1) e VI(p2) (**Figura 50 A e Figura 51**) que foram relatados por Koopmans et al. (1996).

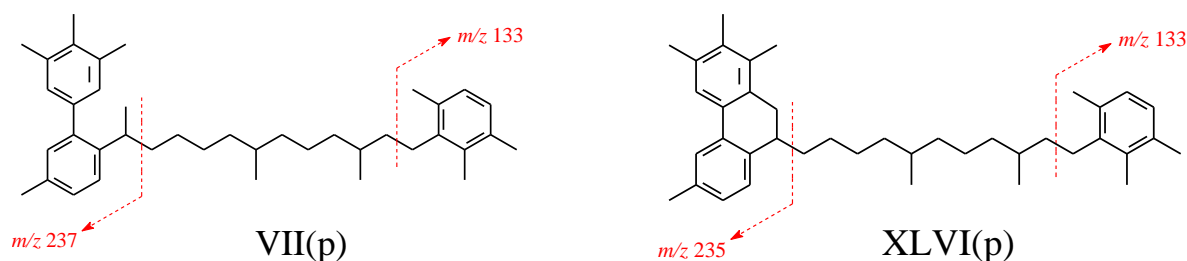
Outro sinal C_{40} com fragmentos m/z 119 e m/z 173 menos intensos, além de m/z 134 consideravelmente mais intenso (**Figura 52**), este sinal está numerado como sinal VI(?) no cromatograma da **Figura 50 A**. O composto VI(?) elui imediatamente antes de VI(i) e logo após VI (p1 e p2), no entanto, VI(?) não está presente dentre os derivados já relatados (HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017; KOOPMANS et al., 1996; RACKA et al., 2010). O EM está apresentado na **Figura 52**.

Figura 52 – Espectro de massas do derivado VI(?) de estrutura não identificada e do C_{40} VI(i).



O derivado VII(p) com padrão de substituição 2,3,6/3,4,5 (**Figura 50 C e Figura 53**), foi relatado por (CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998) e sua subsequente ciclização ou hidrogenação da cadeia poliênica, gera XLVI(P) (m/z 235, **Figura 50 B**). Ambos, VII(p) e XLVI(p) relatados por esses autores mostraram valores de razão isotópica de $\delta^{13}C$ característicos de GSB, além de não estarem presentes em amostras que não possuíssem o paleorenieratano. Esses derivados C_{40} estão também presentes nas amostras aqui analisadas.

Figura 53 – Estruturas dos derivados VII(p) e XLVI(p).

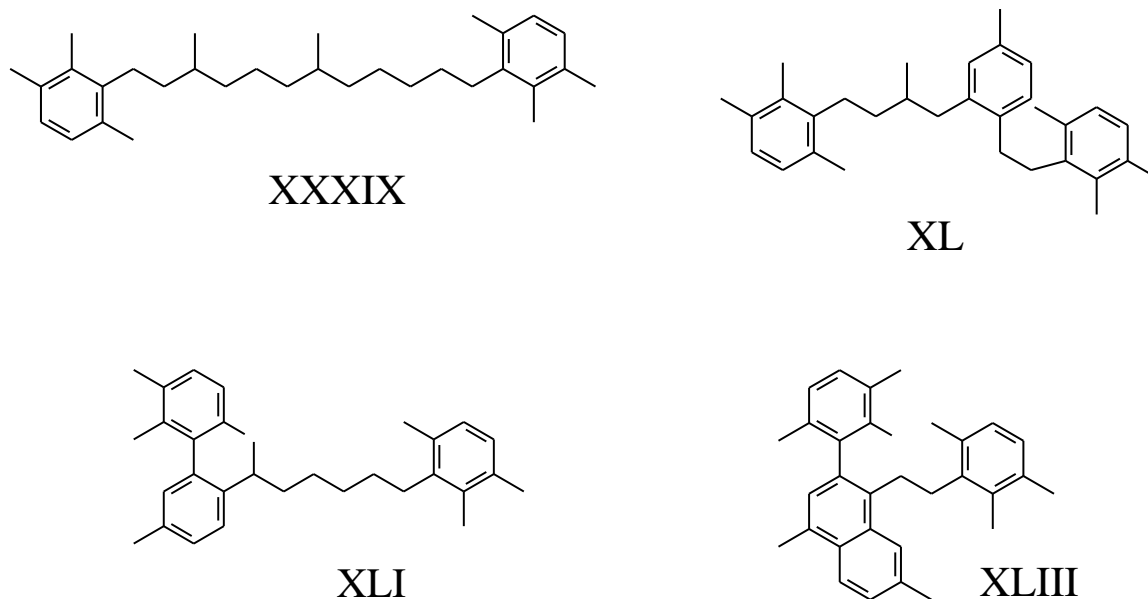


6.6.3.2 Derivados C_{32} e C_{33}

Através de reações de ciclização e expulsão a partir da cadeia poliênica dos carotenoides C_{40} podem ser gerados compostos C_{32} e C_{33} com ou sem acréscimo de anéis. Foram identificados derivados do paleorenierateno, isorenierateno e renieratano. Não foram identificados derivados do renierapurpurano, provavelmente devido à sua baixa intensidade.

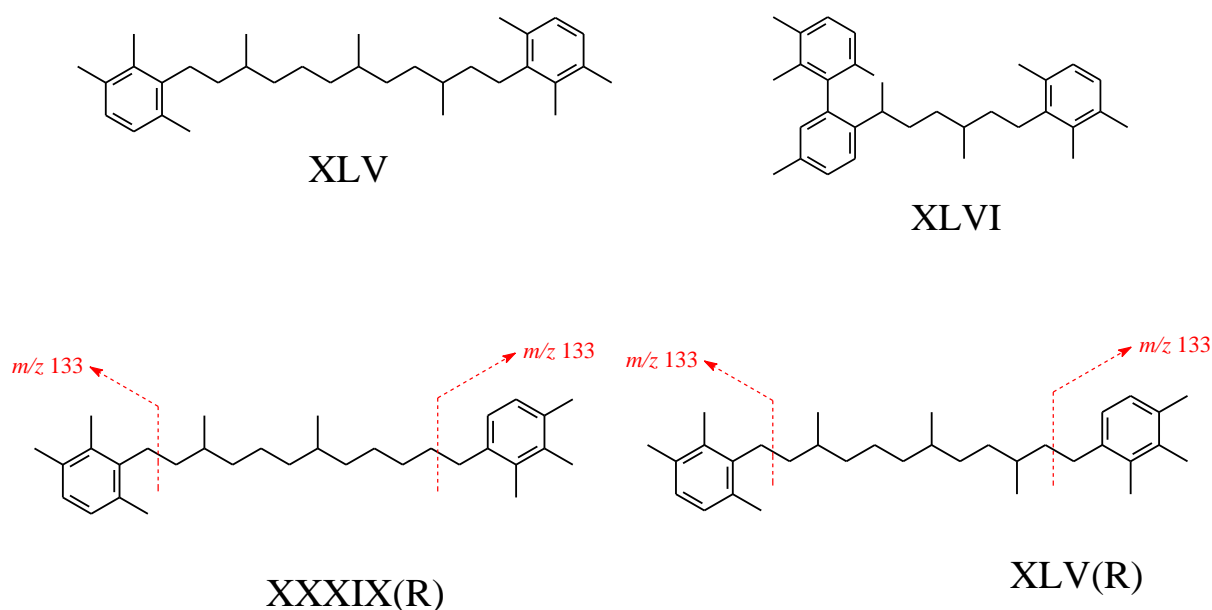
A partir da expulsão de *m*-xileno do isorenierateno, pode-se formar carotenoide diaromático como XXXVII, seguido de ciclização. A redução das insaturações na cadeia isoprenoide de XXXVII gera XXXIX (P.B. m/z 133 ou m/z 134 **Figura 50 A** e **Figura 54**). Alternativamente, XXXVII pode gerar via ciclização XL ou XLI (PB m/z 133 na **Figura 50 A** e m/z 237 **Figura 50 C**) que possuem um anel adicional, ou XLIII, que possui uma parte naftalênica em sua estrutura.

Figura 54 – Estruturas dos derivados XXXIX, XL, XLI e XLIII.



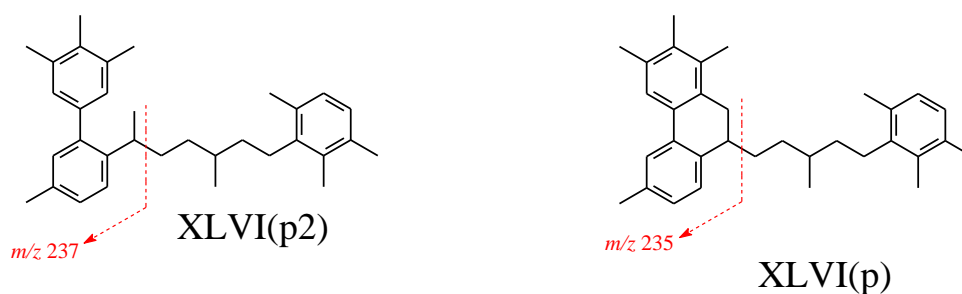
O mesmo processo pode ocorrer com a expulsão de tolueno para então formar XXXVIII, a partir de sua redução XLV é gerado (**Figura 50 A** e **Figura 55**) ou, XLVI (**Figura 50 C** e **Figura 55**), via ciclização. Derivados a partir do renieratano somente foram identificados como diaril C_{32} (XXXIR(r)) e C_{33} (XLV(r)) (**Figura 50 A** e **Figura 55**). Derivados com acréscimo de anéis não foram identificados.

Figura 55 – Estruturas dos derivados XLV e XLVI a partir do isorenieratano e XXXIX(r) e XLV(r) a partir do renierateno.



Assim como os C_{40} derivados do paleorenierateno, os XLVI(p2) C_{33} (m/z 237, Figura 50 C e **Figura 56**) podem sofrer ciclização para gerar compostos com cadeia XLVI(p) (m/z 235, **Figura 50 B** e **Figura 56**). Ambos, XLVI e XLVI(p) estão presentes nas amostras.

Figura 56 – Estruturas dos derivados XLVI(p2) e XLVI(p, C_{33}) a partir do paleorenierateno.

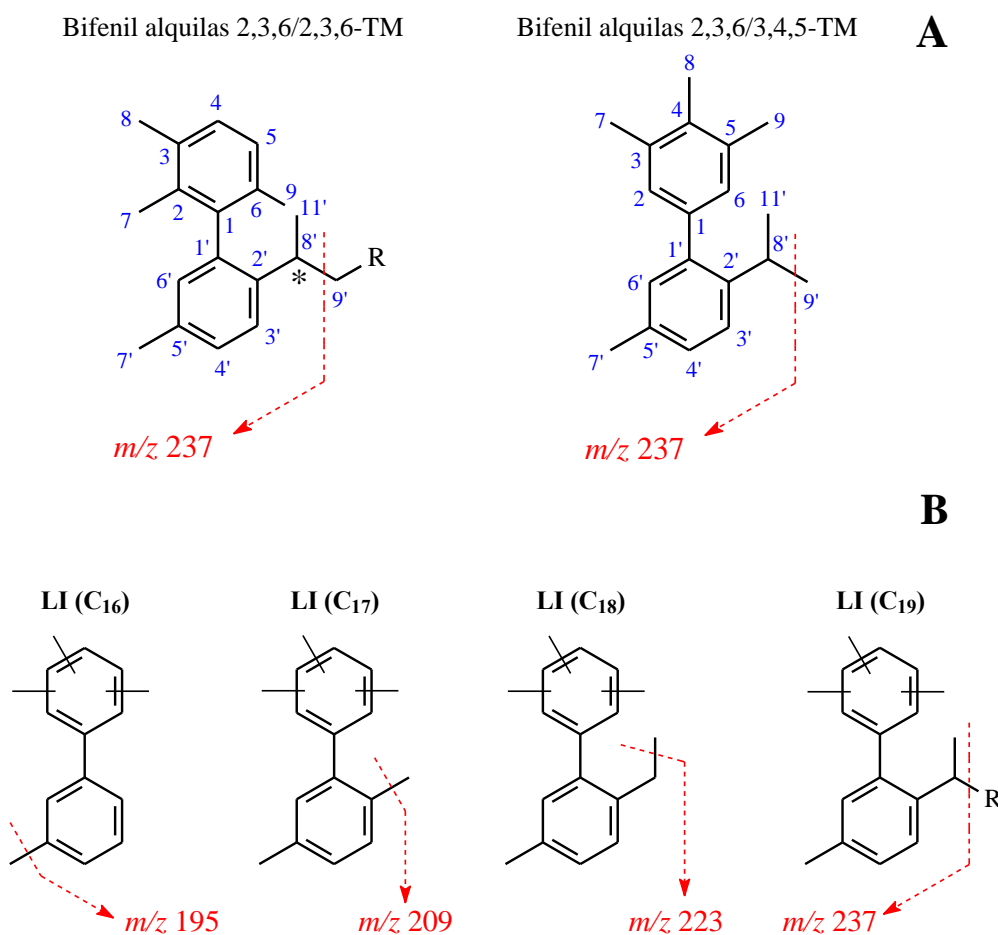


6.6.3.2.1 Derivados bifênica de cadeia curta a partir dos C₃₂, C₃₃ e C₄₀

Foram identificados derivados bifênica alquilados de cadeia curta através do somatório dos íons m/z 210, m/z 224, m/z 238, m/z 252, m/z 266, m/z 280 e m/z 294 e m/z 237. Esses compostos são derivados diagenéticos e catagenéticos dos C₃₂, C₃₃ e C₄₀ via clivagem de ligação C–C. Derivados bifênica alquilados com padrão 2,3,6/2,3,6-TM foram identificados de C₁₆ a C₂₂. Já os derivados bifênica alquilados com padrão 2,3,6/3,4,5-TM, somente de C₁₆ a C₁₉. Do C₁₉ ao C₂₂ o pico base é m/z 237, abaixo do C₁₉, o pico base corresponde à perda de metila. Os dois sinais majoritários são C₁₉ (2,3,6/2,3,6) e C₁₈ (2,3,6/3,4,5) (**Figura 50 C**).

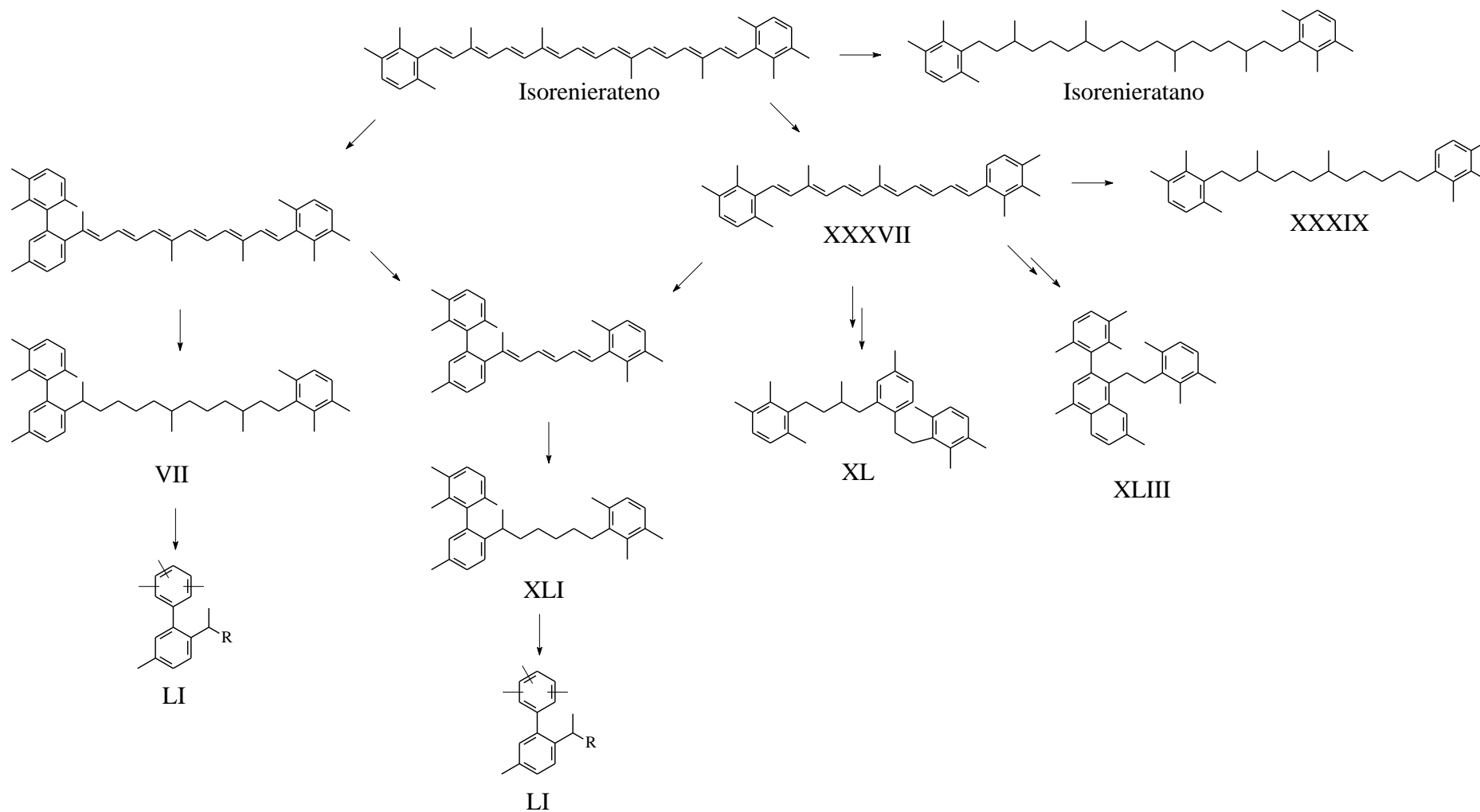
Os sistemas bifênicos 2,3,6/2,3,6-TM, apresentam atropisômeros a partir do C₁₇ onde há ligastes *orto* em ambos os anéis (**Figura 57**). Somente a partir do C₂₀ há a separação pela coluna devido à existência de centro assimétrico em C-8'. Para os derivados 2,3,6/3,4,5-TM não foram identificados atropisômeros, o que está em acordo com a ausência de ligantes *orto* em um dos anéis.

Figura 57 – Sistema de numeração dos Bifenil alquilas indicando o carbono assimétrico em C-8' para 2,3,6/2,3,6 (A). Bifenil alquilas de C₁₆-C₁₉ indicando as clivagens correspondentes que geram o pico base (B).



A presença dos derivados diagenéticos e catagenéticos dos carotenoides aromáticos a partir de reações de ciclização e expulsão, com anéis aromáticos adicionais e bifênilas de cadeia curta, também podem refletir a origem dos carotenoides presentes em bactérias sulfúreas verdes e roxas uma vez que a conversão em tais derivados ocorre em condições iniciais da transformação da MO. A presença desses derivados tanto em rochas sedimentares como em óleos, também refletem a importância da anoxia para a preservação da MO.

A **Figura 58** mostra as possíveis rotas de formação de alguns derivados diagenéticos e catagenéticos C₄₀, C₃₃ e C₃₂ e bifênilas segundo Koopmans et al. (1996). Todos esses derivados foram identificados nas amostras de afloramento da Formação Pimenteiras, borda oeste da Bacia do Parnaíba.

Figura 58 – Esquema com possíveis rotas de formação de alguns derivados diagenéticos e catagenéticos C₄₀, C₃₃ e C₃₂.

Adaptado de Koopmans et al. (1996).

6 CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a composição da matéria orgânica solúvel presente na Formação Pimenteiras, Bacia do Parnaíba, depositada durante o período Devoniano. Os biomarcadores clássicos, esteranos e hopanos, além de hidrocarbonetos lineares, carotenoides e seus derivados foram analisados com o objetivo de avaliar ambiente deposicional, tipo de fonte, bem como a maturação térmica da MO.

A análise de biomarcadores geoquímicos revelou que a matéria orgânica apresenta características imaturas, devido por exemplo, a presença de $\beta\alpha$ hopanos, $\beta\beta$ hopanos, hopenos, diasterenos e esteranos monoaromáticos, além da predominância de compostos com configuração biológica R, tanto para os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, como para os esteranos. Isso sugere, em acordo com os parâmetros calculados, que as amostras analisadas se encontram em baixo grau de evolução térmica, equivalente com a diagênese.

A fração saturada revelou uma distribuição bimodal de *n*-alcanos, de forma geral, de C₁₄-C₄₁ com máximos em C₁₉ e C₂₅, sugerindo a contribuição de matéria orgânica marinha (fitoplâncton e zooplâncton), mas também contribuição de matéria orgânica de vegetais superiores, evidenciado pela presença eminente da faixa de C₂₇-C₃₁. Embora outros tipos fontes não possam ser totalmente excluídas como contribuintes para a matéria orgânica das amostras aqui estudadas, a distribuição dos esteranos também sugere a mistura de matéria orgânica mas com maior contribuição de vegetais superiores devido à grande intensidade de esteranos C₂₉, seguido de C₂₇, bem como as relações de terpanos tricíclicos de C₂₀ e C₂₁ sobre C₂₃. Essa relação de esteranos C₂₉ > C₂₇ é mantida em todas as classes de esteranos identificadas, ou seja, esteranos regulares, diasteranos, diasterenos e esteranos monoaromáticos. Além disso, a presença dos isômeros de 24-*n*-propilcolestano coelundo com 4 α (metil)- e 4 β (metil)-24-etilcolestano, confirmados através de coinjeções com padrões sintéticos utilizando a técnica de CG-EM/EM e transições específicas, são fortes indicativos de contribuição de algas marinhas no ambiente deposicional. Com isso, pode-se concluir que a Formação Pimenteiras possui MO de origem marinha com possível *input* de MO derivada de vegetais superiores.

Esses dados corroboram os relatos da literatura que sugerem querogênio Tipo II e III, sendo o tipo III comum em rochas devonianas. Além disso, como indicado pelos baixos valores da razão de diasterenos/hopanos, a maior contribuição provém de seres procariontes

(bactérias), sendo os homohopanos de C₃₁ a C₃₅ são relacionados principalmente a espécies de bactérias aeróbicas com algumas exceções.

Os parâmetros calculados com base na distribuição dos hopanos confirmam a procedência marinha dos folhelhos estudados e a presença de diasterenos e diasteranos, além da elevada intensidade relativa de neohop-13(18)-enos pode ser diretamente relacionada com a presença dos argilominerais no ambiente deposicional. A presença do gamacerano normalmente é associada com estratificação da coluna d'água provocada por hipersalinidade. No entanto, o baixo valor do índice de gamacerano não suporta essa associação.

A presença do isorenieratano, juntamente com outros carotenoides aromáticos como o paleorenieratano, o renieratano e o renierapurpurano sugerem que as condições euxínicas alcançaram a zona fótica na FP. Os derivados aril isoprenoides identificados parecem ser produzidos a partir dos carotenoides aromáticos paleorenieratano e isorenieratano via degradação aeróbica, uma vez que os parâmetros geoquímicos e indicam que a MO é imatura, sugerindo zona fótica euxínica persistente, que é suportada pela relação entre AIR vs Pr/Fi e um ambiente disóxico.

A presença dos derivados diagenéticos e catagenéticos com anéis aromáticos adicionais e bifenilas de cadeia curta também podem refletir a origem dos carotenoides presentes em bactérias sulfurosas verdes e roxas, uma vez que a conversão em tais derivados ocorre em condições iniciais da transformação da MO, também refletindo a importância da anoxia para a preservação da MO.

7 REFERÊNCIAS

- ADEROJU, T.; BEND, S. Reconstructing the palaeoecosystem and palaeodepositional environment within the Upper Devonian–Lower Mississippian Bakken Formation: A biomarker approach. **Organic Geochemistry**, v. 119, p. 91–100, 2018.
- ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.; WOODHOUSE, G. W. Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow subbasin, Western Australia. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 65, n. 2, p. 235–250, 1981.
- AMARO, G. DE J. L.; VILLAS, R. N.; KOTSCHOUBEY, B. Estudo petrográfico e geoquímico dos ironstones da base da Formação Pimenteiras, Borda Oeste da Bacia do Parnaíba, Tocantins. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42, n. 2, p. 373–396, 2012.
- ARMSTRONG, H. A.; ABBOTT, G. D.; TURNER, B. R.; MAKHLOUF, I. M.; MUHAMMAD, A. B.; PEDENTCHOUK, N.; PETERS, H. Black shale deposition in an Upper Ordovician-Silurian permanently stratified, peri-glacial basin, southern Jordan. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 273, n. 3–4, p. 368–377, 2009.
- ASIF, M.; FAZEELAT, T.; GRICE, K. Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: 1. Oil-oil correlation using biomarkers, $\delta^{13}\text{C}$ and δD . **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 10, p. 1226–1240, 2011.
- AUDINO, M.; GRICE, K.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. Macrocyclic-alkanes: A new class of biomarker. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 5, p. 759–763, 2001.
- BEHRENS, A.; WILKES, H.; SCHAEFFER, P.; CLEGG, H.; ALBRECHT, P. Molecular characterization of organic matter in sediments from the Keg River formation (Elk Point group), western Canada sedimentary basin. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 8, p. 1905–1920, 1998.
- BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 2, p. 352–359, 1996.
- BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, n. 1, p. 2–15, 1961.
- BROCKS, J. J.; SCHAEFFER, P. Okenane: a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 5, p. 1396–1414, 2008.
- BROCKS, J. J.; SUMMONS, R. E. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life. **Treatise on Geochemistry**, v. 10, p. 63–115, 2014.
- BUSH, R. T.; MCINERNEY, F. A. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 117, p. 161–179, 2013.
- CIOCCARI, G. M.; MIZUSAKI, A. M. P. Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias

Paleozoicas brasileiras - Uma revisão. **Revista Geociências**, p. 367–390, 2019.

CLIFFORD, D. J.; CLAYTON, J. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleums of the Belarussian Pripyat River Basin. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7-7 pt 2, p. 1253–1267, 1998.

CONNOCK, G. T.; NGUYEN, T. X.; PHILIP, R. P. The development and extent of photic zone euxinia concomitant with Woodford Shale deposition. **AAPG Bulletin**, v. 102, n. 6, p. 959–986, 2018.

CORRÊA-MARTINS, F. J. The Neostatotype of Itapecuru Formation (Lower-Middle Albian) and Its Impact for Mesozoic Stratigraphy of Parnaíba Basin. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 91Suppl. 2, p. e20180730, 2019.

DE MIRANDA, F. S. Pimenteiras Shale: Characterization of an Atypical Unconventional Petroleum System, Parnaíba Basin, Brazil. **Search and Discovery Article: AAPG International Conference & Exhibition**, v. 10639, p. 14–17, 2014.

DERENNE, S.; LARGEAU, C.; CASADEVALL, E.; CONNAN, J. Comparison of torbanites of various origins and evolutionary stages. Bacterial contribution to their formation. Causes of the lack of botryococcane in bitumens. **Organic Geochemistry**, v. 12, n. 1, p. 43–59, 1988.

DOS SANTOS, A. R.; PINHEIRO, A. C.; SODERO, A. C. R.; DA CUNHA, A. S.; PADILHA, M. C.; DE SOUSA, P. M.; FONTES, S. P.; VELOSO, M. P.; FRAGA, C. A. M. Atropoisomerismo: O efeito da quiralidade axial em substâncias bioativas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 125–135, 2007.

FERNANDES, A. C. S.; DA FONSECA, V. M. M.; PONCIANO, L. C. M. DE O. Icnofósseis da bacia do parnaíba: As contribuições de Wilhelm Kegel. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 15, n. 2, p. 153–163, 2012.

FRENCH, K. L.; ROCHER, D.; ZUMBERGE, J. E.; SUMMONS, R. E. Assessing the distribution of sedimentary C40 carotenoids through time. **Geobiology**, v. 13, n. 2, p. 139–151, 2015.

GELPI, E.; SCHNEIDER, H.; MANN, J.; ORÓ, J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. **Phytochemistry**, v. 9, n. 3, p. 613–617, 1970.

GÓES, A. M. O.; FEIJÓ, F. J. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8, n. 1, p. 57–67, 1994.

GRAHAM, J. E.; BRYANT, D. A. The biosynthetic pathway for synechoxanthin, an aromatic carotenoid synthesized by the euryhaline, unicellular cyanobacterium *Synechococcus* sp. strain PCC 7002. **Journal of Bacteriology**, v. 190, n. 24, p. 7966–7974, 2008.

GRAHN, Y.; MELO, J.; STEEMANS, P. Integrated chitinozoan and miospore zonation of the Serra Grande Group (Silurian-Lower Devonian), Parnaíba Basin, Northeast Brazil. **Revista Española de Micropaleontología**, v. 37, n. 2, p. 183–204, 2005.

HADDAD, E. E.; TUIITE, M. L.; MARTINEZ, A. M.; WILLIFORD, K.; BOYER, D. L.; DROSER, M. L.; LOVE, G. D. Lipid biomarker stratigraphic records through the Late

- Devonian Frasnian/Famennian boundary: Comparison of high- and low-latitude epicontinental marine settings. **Organic Geochemistry**, v. 98, p. 38–53, 2016.
- HARTGERS, W. A.; DAMSTÉ, J. S. S.; KOOPMANS, M. P.; DE LEEUW, J. W. Sedimentary evidence for a diaromatic carotenoid with an unprecedented aromatic substitution pattern. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 23, p. 1715–1716, 1993.
- HARTGERS, W. A.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; HAYES, J. M.; LING, Y.; XIE, T. M.; PRIMACK, J.; DE LEEUW, J. W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. **Organic Geochemistry**, v. 22, n. 3–5, p. 703–725, 1994.
- HAYS, L. E.; BEATTY, T.; HENDERSON, C. M.; LOVE, G. D.; SUMMONS, R. E. Evidence for photic zone euxinia through the end-Permian mass extinction in the Panthalassic Ocean (Peace River Basin, Western Canada). **Palaeoworld**, v. 16, n. 1–3, p. 39–50, 2007.
- HEFTER, J.; NAAFS, B. D. A.; ZHANG, S. Tracing the source of ancient reworked organic matter delivered to the North Atlantic Ocean during Heinrich Events. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 205, p. 211–225, 2017.
- HEIMHOFER, U.; HESSELBO, S. P.; PANCOST, R. D.; MARTILL, D. M.; HOCHULI, P. A.; GUZZO, J. V. P. Evidence for photic-zone euxinia in the Early Albian Santana Formation (Araripe Basin, NE Brazil). **Terra Nova**, v. 20, n. 5, p. 347–354, 2008.
- HOŞ-ÇEBİ, F. Organic geochemical characteristics and paleoclimate conditions of the Miocene coals at the Çan-Durali (Çanakkale). **Journal of African Earth Sciences**, v. 129, p. 117–135, 1 maio 2017.
- HUANG, W.; MEINSCHW, W. G. Sterols as ecological indicators. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 5, p. 739–745, 1979.
- HUANG, X. Y.; JIAO, D.; LU, L. Q.; XIE, S. C.; HUANG, J. H.; WANG, Y. B.; YIN, H. F.; WANG, H. M.; ZHANG, K. X.; LAI, X. L. The fluctuating environment associated with the episodic biotic crisis during the Permo/Triassic transition: Evidence from microbial biomarkers in Changxing, Zhejiang Province. **Science in China, Series D: Earth Sciences**, v. 50, n. 7, p. 1052–1059, 2007.
- KOOPMANS, M. P.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Novel cyclised and aromatised diagenetic products of β -carotene in the Green River Shale. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 7–8, p. 451–466, 1997.
- KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; KENIG, F.; SCHOUTEN, S.; HARTGERS, W. A.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 22, p. 4467–4496, 1996.
- KOOPMANS, M. P.; SCHOUTEN, S.; KOHNEN, M. E. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 23, p. 4873–4876, 1996.

LERCH, B.; KARLSEN, D. A.; SELAND, R.; BACKER-OWE, K. Depositional environment and age determination of oils and condensates from the Barents Sea. **Petroleum Geoscience**, v. 23, p. 190–209, 2017.

LIAAEN-JENSEN, S.; RENSTRØM, B.; RAMDAHL, T.; HALLENSTVET, M.; BERGQUIST, P. Carotenoids of Marine Sponges. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 10, n. 2, p. 167–174, 1982.

LIU, H.; LIU, W. n-Alkane distributions and concentrations in algae, submerged plants and terrestrial plants from the Qinghai-Tibetan Plateau. **Organic Geochemistry**, v. 99, p. 10–22, 2016.

LIU, W.; YANG, H.; WANG, H.; AN, Z.; WANG, Z.; LENG, Q. Carbon isotope composition of long chain leaf wax n-alkanes in lake sediments: A dual indicator of paleoenvironment in the Qinghai-Tibet Plateau. **Organic Geochemistry**, v. 83–84, p. 190–201, 2015.

LOPES, J. A. D. **Estudo de Biomarcadores em Óleos do campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: Identificação de 3-alkil- e 3-carboxialquil Esteranos, constituinte de uma cova classe de Biomarcadores**. 1995. 223 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1995.

LU, H.; SHEN, C.; ZHANG, Z.; LIU, M.; SHENG, G.; PENG, P.; HSU, C. S. 2,3,6-/2,3,4-Aryl Isoprenoids in Paleocene Crude Oils from Chinese Jiangnan Basin: Constrained by Water Column Stratification. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 8, p. 4690–4700, 2015.

MACKENZIE, A. S.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. **Science**, v. 161, n. 3837, p. 115–122, 1968.

MARYNOWSKI, L.; FILIPIAK, P. Water column euxinia and wildfire evidence during deposition of the Upper Famennian Hangenberg event horizon from the Holy Cross Mountains (central Poland). **Geological Magazine**, v. 144, n. 3, p. 569–595, 2007.

MARYNOWSKI, L.; ZATOŃ, M.; SIMONEIT, B. R. T.; OTTO, A.; JEDRYSEK, M. O.; GRELOWSKI, C.; KURKIEWICZ, S. Compositions, sources and depositional environments of organic matter from the Middle Jurassic clays of Poland. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 11, p. 2456–2485, 1 nov. 2007.

MARZI, R.; TORKELSON, B. E.; OLSON, R. K. A revised carbon preference index. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 8, p. 1303–1306, 1993.

MCCAFFREY, M. A.; MICHAEL MOLDOWAN, J.; LIPTON, P. A.; SUMMONS, R. E.; PETERS, K. E.; JEGANATHAN, A.; WATT, D. S. Paleoenvironmental implications of novel C30 steranes in Precambrian to Cenozoic Age petroleum and bitumen. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 1, p. 529–532, 1994.

MELENDEZ, I.; GRICE, K.; TRINAJSTIC, K.; LADJAVARDI, M.; GREENWOOD, P.; THOMPSON, K. Biomarkers reveal the role of photic zone euxinia in exceptional fossil preservation: An organic geochemical perspective. **Geology**, v. 41, n. 2, p. 123–126, 2013.

MELLO, M. R.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P. C.; CHICARELLI, M. I.; BRASSELL,

- S. C.; MAXWELL, J. R. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 1–3, p. 31–45, 1 jan. 1988.
- MEREDITH, W.; SNAPE, C. E.; CARR, A. D.; NYTOFT, H. P.; LOVE, G. D. The occurrence of unusual hopenes in hydropyrolysates generated from severely biodegraded oil seep asphaltenes. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1243–1248, 1 ago. 2008.
- MILANI, E. J.; RANGEL, H. D.; BUENO, G. V.; STICA, J. M.; WINTER, W. R.; CAIXETA, J. M.; NETO, O. DA C. Brazilian Sedimentary Basins - Stratigraphic Charts. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 1, p. 183–205, 2007.
- MOHIALDEEN, I. M. J.; HAKIMI, M. H.; AL-BEYATI, F. M. Biomarker characteristics of certain crude oils and the oil-source rock correlation for the Kurdistan oilfields, Northern Iraq. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 8, n. 1, p. 507–523, 2015.
- MOLDOWAN, J. M.; FAGO, F. J.; LEE, C. Y.; JACOBSON, S. R.; WATT, D. S.; SLOUGUI, N. E.; JEGANATHAN, A.; YOUNG, D. C. Sedimentary 24-n-Propylcholestanes, Molecular Fossils Diagnostic of Marine Algae. **Science**, v. 247, n. 4940, p. 309–312, 1990.
- MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K. First discovery of Botryococcane in Petroleum. **Journal of Chemical Society, Chemical Communications**, n. 19, p. 912–914, 1980.
- MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 69, n. 8, p. 1255–1268, 1985.
- MOURA, A. K. S.; SANTOS, A. L. DA S.; CITÓ, A. M. DAS G. L. **Otimização de Metodologia para Fracionamento Cromatográfico da Matéria Orgânica de Óleo Cru e Extratos de Rochas**. XIII Congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa, 2015
- NABBefeld, B.; GRICE, K.; SCHIMMELMANN, A.; SUMMONS, R. E.; TROITZSCH, U.; TWITCHETT, R. J. Organic Geochemistry 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.
- NOGUEIRA, B. K. C.; DE SOUSA GORAYEB, P. S.; DANTAS, E. L.; LEAL, R. E.; GALARZA, M. A. Rhyacian evolution of the eastern São Luís Craton: petrography, geochemistry and geochronology of the Rosário Suite. **Brazilian Journal of Geology**, v. 47, n. 2, p. 275–299, 2017.
- OSORIO, L. L.; SILVA DOS REIS, D. E.; RODRIGUES, R. Aromatic steroids biomarkers applied to high resolution stratigraphy: Irati Formation, southern of Paraná Basin, Brazil. **Journal of Sedimentary Environments**, v. 2, n. 4, p. 174–182, 2017.
- OSTROUKHOV, S. B.; AREF'YEV, O. A.; MAKUSHINA, V. M.; ZABRODINA, M. N.; PETROV, A. A. Monocyclic aromatic hydrocarbons with isoprenoid chains. **Petroleum Chemistry (Neftekhimiya)**, v. 22, p. 723–788, 1982.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. The Hopanoids: palaeochemistry and

biochemistry of a group of natural products. **Pure and Applied Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 709–729, 1979.

PARRA, C. J. O. **Caracterização Geoquímica através de biomarcadores de amostras de afloramentos da Formação Pimenteiras (Devoniano) da borda oeste da Bacia do Parnaíba**. 2012. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e Exploração de Petróleo) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Macaé, Rio de Janeiro, 2012.

PEI, L.; GANG, W.; WANG, D.; XIONG, M. Application of biomarkers to petroleum migration in the Linyi fault area, Huimin Depression, Bohai Bay Basin, China. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 54, n. 3, p. 311–321, 2016.

PEREIRA, E.; RODRIGUES, R.; BRAZUTTI, D. Caracterização geoquímica da superfície de inundação máxima Ilandoveriana na parte paraguaia da bacia do Paraná. **Geochimica Brasiliensis**, v. 17, n. 1, p. 1–12, 2003.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and human History**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005a.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005b.

RACKA, M.; MARYNOWSKI, L.; FILIPIAK, P.; SOBSTEL, M.; PISARZOWSKA, A.; BOND, D. P. G. Anoxic Annulata Events in the Late Famennian of the Holy Cross Mountains (Southern Poland): Geochemical and palaeontological record. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 297, n. 3–4, p. 549–575, 2010.

REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; CREANEY, S.; GRAY, N. R.; COLE, K. S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins. **Advances in Organic Geochemistry**, v. 19, n. 1–3, p. 245–264, 1992.

REZENDE, N. G. A. M. **A zona zeolítica da formação corda, Bacia do Parnaíba**. Universidade Federal do Pará, 2002.

RODRIGUES, R. **A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba**. 1995. 249 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 1995.

ROHMER, M.; BOUVIER-NAVE, P.; OURISSON, G. Distribution of Hopanoid Triterpenes in Prokaryotes. **Microbiology**, v. 130, n. 5, p. 1137–1150, 1984.

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.

RULLKÖTTER, J.; AIZENSHTAT, Z.; SPIRO, B. Biological markers in bitumens and pyrolyzates of Upper Cretaceous bituminous chalks from the Ghareb Formation (Israel). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 1, p. 151–157, 1984.

RULLKÖTTER, J.; PHILIP, P. Extended hopanes up to C40 in Thornton bitumen. **Nature**, v. 292, n. 5824, p. 616–618, 1981.

SCALAN, E. S.; SMITH, J. E. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 34, n. 5, p. 611–620, 1970.

SCHAEFLE, J.; LUDWIG, B.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Hydrocarbures aromatiques d'origine géologique II. Nouveaux Carotanoïdes Aromatiques Fossiles. **Tetrahedron Letters**, v. 18, n. 41, p. 3673–3676, 1977.

SCHRÖDER-ADAMS, C. J.; CUMBAA, S. L.; BLOCH, J.; LECKIE, D. A.; CRAIG, J.; SEIF EL-DEIN, S. A.; SIMONS, D. J. H. A. E.; KENIG, F. Late Cretaceous (Cenomanian to Campanian) paleoenvironmental history of the Eastern Canadian margin of the Western Interior Seaway: Bonebeds and anoxic events. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 170, n. 3–4, p. 261–289, 2001.

SCHWARK, L.; FRIMMEL, A. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW-Germany II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. **Chemical Geology**, v. 206, n. 3–4, p. 231–248, 2004.

SCHWARZBAUER, A.; JOVANČIĆEVIĆ, B. **From Biomolecules to Chemofossils**. 1. ed. Suíça: Springer, 2016.

SEIFERT, W. K.; MOLDWAN, J. M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, n. 1, p. 77–95, 1978.

SHANMUGAM, G. Significance of Coniferous Rain Forests and Related Organic Matter in Generating Commercial Quantities of Oil, Gippsland Basin, Australia. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 69, n. 8, p. 1241–1254, 1985.

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

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 9, p. 1895–1900, 1995a.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOOPMANS, M. P. The fate of carotenoids in sediments: An overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 10, p. 2067–2074, 1997.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOSTER, J.; BAAS, M.; KOOPMANS, M. P.; KAAM-PETERS, H. M. E. VAN; GEENEVASEN, J. A. J.; KRUK, C. Cyclisation and aromatisation of carotenoids during sediment diagenesis. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, p. 187–188, 1995.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; SCHOUTEN, S.; VOLKMAN, J. K. C27-C30 neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: Indicators for diagenesis and

water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 133, p. 402–421, 15 maio 2014.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; VAN DUIN, A. C. T.; HOLLANDER, D.; KOHNEN, M. E. L.; DE LEEUW, J. W. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 24, p. 5141–5157, 1995b.

SOUSA JÚNIOR, G. R. DE. **Indicadores de Zona Fótica Anóxica em Petróleos da Bacia de Sergipe-Alagoas: Distribuição de Aril Isoprenoides e Aril Carotenoides**. 2013. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, 2013.

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

SOUZA, A. C. B. DE; ESTEVES, M. C. B.; JUNIOR, D. R. DO N.; LIMA, N. O. DE; SILVA, A. R. C. Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não-convencional. **Geologia USP - Série Científica**, v. 17, n. 4, p. 45–60, 2017.

SOUZA, M. S. P. DE; MAULLER, P. M.; CARDOSO, T. R.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E. Caracterização Geoquímica e Bioestratigráfica das Superfícies de Inundação Marinha da Seção Meso-Neodevoniana, na Região de Dom Aquino (MT), Noroeste da Bacia do Paraná, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 36, n. 1, p. 15–25, 2018a.

SOUZA, I. M. S. **Potencial Gerador da Formação Pimenteiras (Devoniano da Bacia do Parnaíba) e avaliação dos biomarcadores aromáticos de extratos orgânicos como indicadores do Paleoambiente de sedimentação e evolução térmica**. 2017. 113 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2017.

SOUZA, I. M. S.; OLIVEIRA, O. M. C. DE; RIBEIRO, H. J. P. S.; SOUZA, E. S. DE; CERQUEIRA, J. R.; ABREU, I. M.; SANTOS, R. R. Contribuição à Avaliação do Potencial Gerador de Hidrocarbonetos da Formação Pimenteiras (Devoniano), no Estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. In: GOMES, I. A. (Ed.). **Fins da Geologia**. 1. ed. Belo Horizonte - MG: Atena Editora, 2018b. p. 117.

SPAACK, G.; EDWARDS, D. S.; ALLEN, H. J.; GROTHEER, H.; SUMMONS, R. E.; COOLEN, M. J. L.; GRICE, K. Extent and persistence of photic zone euxinia in Middle–Late Devonian seas – Insights from the Canning Basin and implications for petroleum source rock formation. **Marine and Petroleum Geology**, v. 93, n. October 2017, p. 33–56, 2018.

SUBROTO, E. A.; ALEXANDER, R.; KAGI, R. I. 30-Norhopanes: their occurrence in sediments and crude oils. **Chemical Geology**, v. 93, n. 1–2, p. 179–192, 1991.

SUMMONS, R. E.; POWELL, T. G. Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. **Nature**, v. 319, p. 763–765, 1986.

SUMMONS, R. E.; POWELL, T. G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and

- crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 3, p. 557–566, 1987.
- TAO, S.; WANG, C.; DU, J.; LIU, L.; CHEN, Z. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. **Marine and Petroleum Geology**, v. 67, p. 460–467, 2015.
- THIEL, V.; BLUMENBERG, M.; PAPE, T.; SEIFERT, R.; MICHAELIS, W. Unexpected occurrence of hopanoids at gas seeps in the Black Sea. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 1, p. 81–87, 2003.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2. ed. [s.l.] Springer-Verl, 1984.
- TREIBS, A. Chlorophyll- und Haminderivate in organischen Mineralstoffen. **Angewandte Chemie**, v. 49, n. 38, p. 682–686, 1936.
- TRINDADE, V. S. F.; CARVALHO, M. DE A.; BORGHI, L. Palynofacies patterns of the Devonian of the Parnaíba Basin, Brazil: Paleoenvironmental implications. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 62, p. 164–175, 1 out. 2015.
- TULIPANI, S.; GRICE, K.; GREENWOOD, P. F.; HAINES, P. W.; SAUER, P. E.; SCHIMMELMANN, A.; SUMMONS, R. E.; FOSTER, C. B.; BÖTTCHER, M. E.; PLAYTON, T.; SCHWARK, L. Changes of palaeoenvironmental conditions recorded in Late Devonian reef systems from the Canning Basin, Western Australia: A biomarker and stable isotope approach. **Gondwana Research**, v. 28, n. 4, p. 1500–1515, 2015.
- VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; KÖSTER, J.; VAN DER GAAST, S. J.; DEKKER, M.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 17, p. 2923–2929, 1 set. 1998.
- VAZ, P. T.; REZENDE, N. G. A. M.; WANDERLEY FILHO, J. R.; TRAVASSOS, W. A. S. Bacia do parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 253–263, 2007.
- VENTURA, G. T.; KENIG, F.; REDDY, C. M.; FRYSSINGER, G. S.; NELSON, R. K.; MOOY, B. VAN; GAINES, R. B. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 7, p. 846–867, 2008.
- VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, n. 2, p. 83–99, 1986.
- VOLKMAN, J. K. **Marine Organic Matter: The handbook of environmental chemistry**. 2. ed. Berlin: Springer, 2006. v. 2
- VOLKMAN, J. K.; GLLAN, F. T.; JOHNS, R. B.; EGLINTON, G. Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, n. 10, p. 1817–1828, 1981.
- WANG, C.; CHEN, B.; ZHANG, B.; GUO, P.; ZHAO, M. Study of weathering effects on the

distribution of aromatic steroid hydrocarbons in crude oils and oil residues. **Environ. Sci.: Processes Impacts**, v. 16, n. 10, p. 2408–2414, 2014.

WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. **Environmental Forensics**, v. 7, n. 2, p. 105–146, 2006.

WARDROPER, A. M. K.; HOFFMANN, C. F.; MAXWELL, J. R.; BARWISE, A. J. G.; GOODWIN, N. S.; PARK, P. J. D. Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions-II. Aromatic steroid hydrocarbons. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 605–617, 1984.

WENGER, L. M.; ISAKSEN, G. H. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 12, p. 1277–1292, 2002.

XINKE, Y.; PU, F.; PHILP, R. P. Novel biomarkers found in South Florida Basin. **Organic Geochemistry**, v. 15, n. 4, p. 433–438, 1990.

XU, H.; GEORGE, S. C.; HOU, D. The occurrence of isorenieratane and 24-n-propylcholestanes in Paleogene lacustrine source rocks from the Dongying Depression, Bohai Bay Basin: Implications for bacterial sulfate reduction, photic zone euxinia and seawater incursions. **Organic Geochemistry**, v. 127, p. 59–80, 2019.

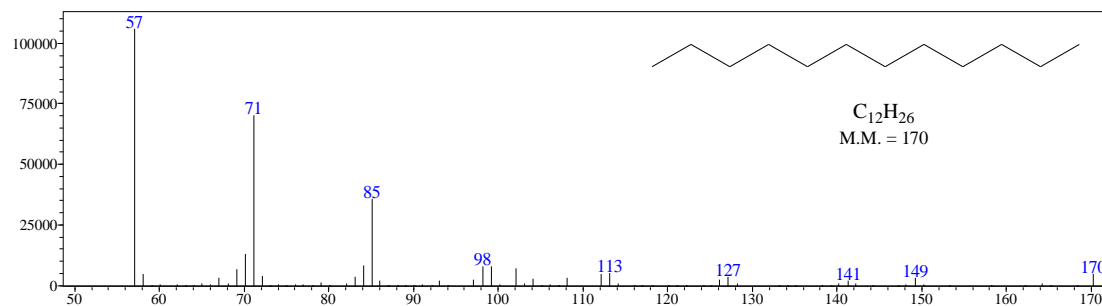
ZAMBRANO, E. R. N. **Potencial gerador da Formação Pimenteiras (Devoniano), Bacia do Parnaíba, Estado do Tocantins, e aplicação de biomarcadores saturados como indicadores de eventos de inundação marinha**. 2015. 109 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2015.

ZAMBRANO, E. R. N.; OLIVEIRA, O. M. C. DE; RIBEIRO, H. J. P. S. Caracterização geoquímica com indícios paleoambientais de folhelhos da Formação Pimenteiras, estado do Tocantins, Bacia do Parnaíba, Brasil. **Geologia USP - Série Científica**, v. 17, p. 67–78, 2017.

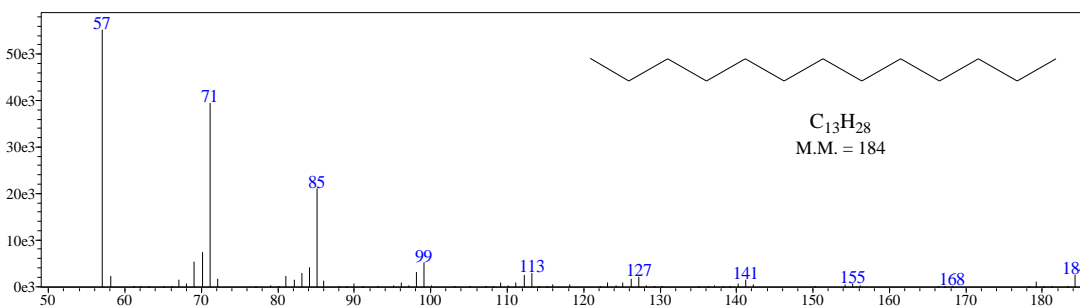
APÊNDICES

APÊNDICE A. Espectros de massas dos hidrocarbonetos lineares e isoprenoides

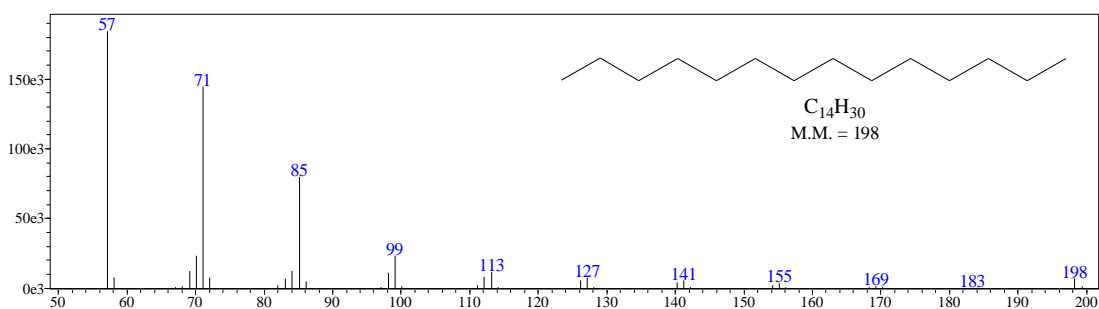
Espectro de massas do *n*-C₁₂.



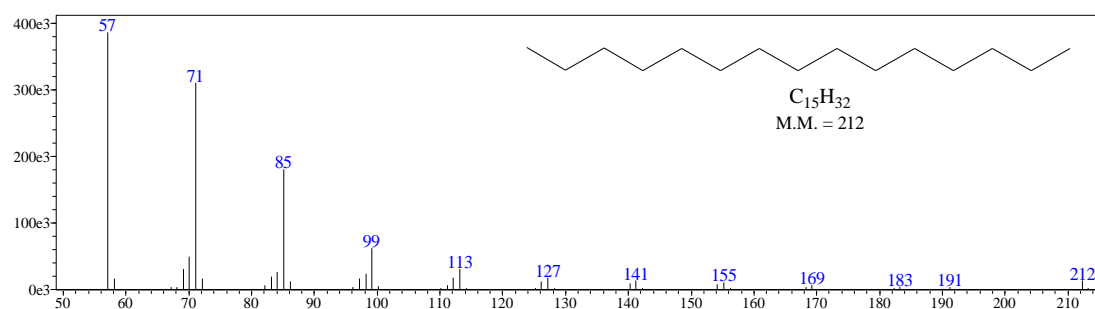
Espectro de massas do *n*-C₁₃.



Espectro de massas do *n*-C₁₄.

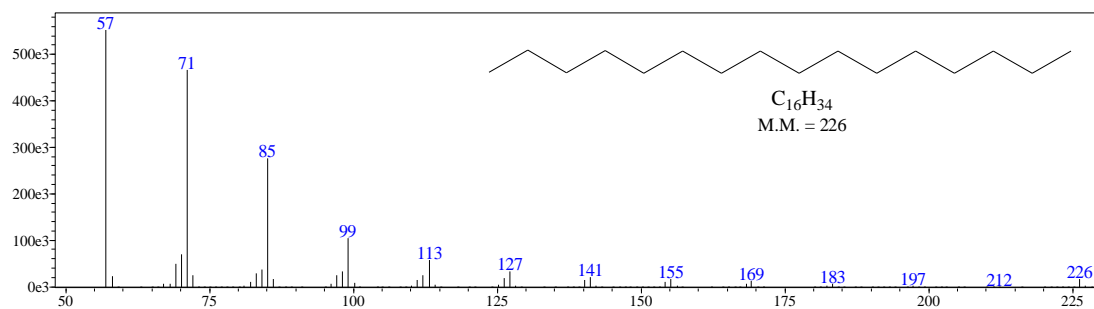


Espectro de massas do *n*-C₁₅.

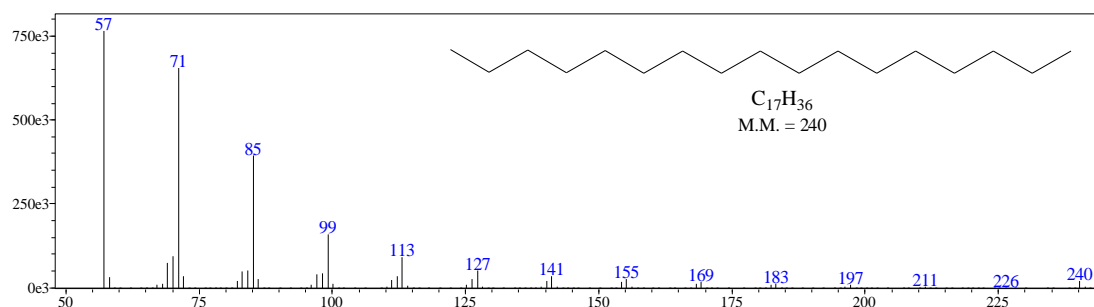


APÊNDICE A

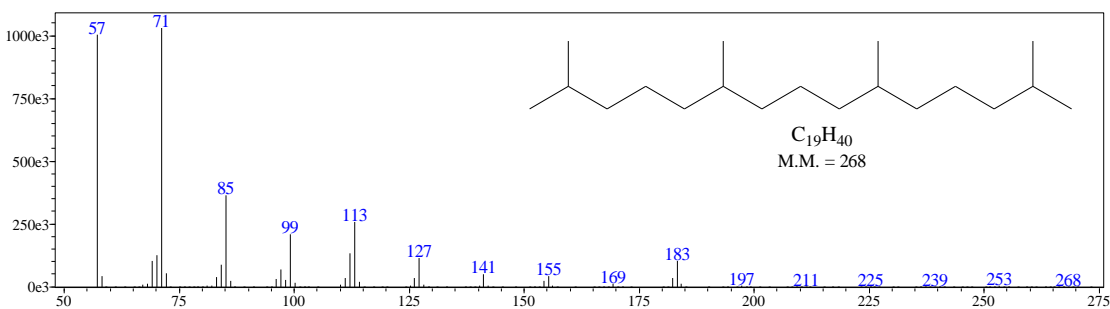
Espectro de massas do *n*-C₁₆.



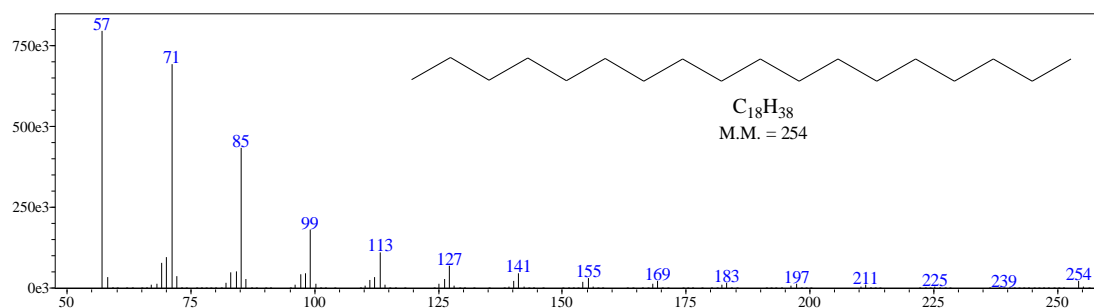
Espectro de massas do *n*-C₁₇.



Espectro de massas do Pristano (Pr).

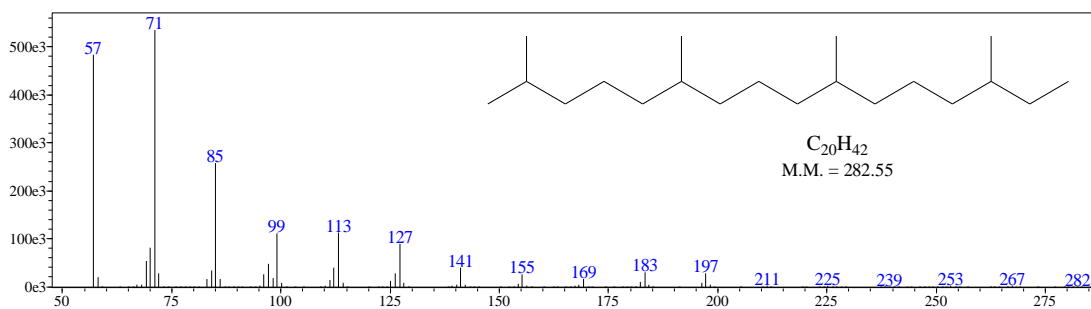


Espectro de massas do *n*-C₁₈.

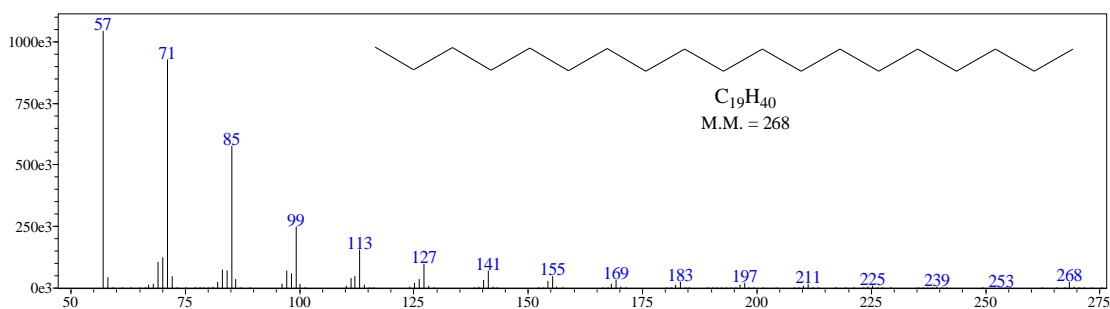


APÊNDICE A

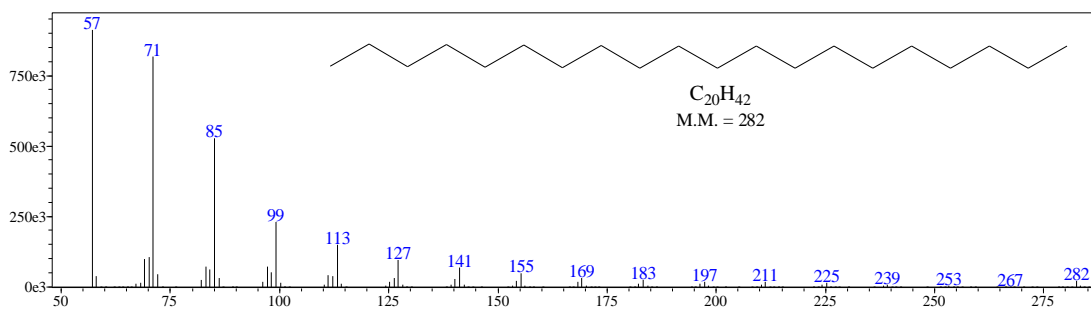
Espectro de massas do Fitano (F).



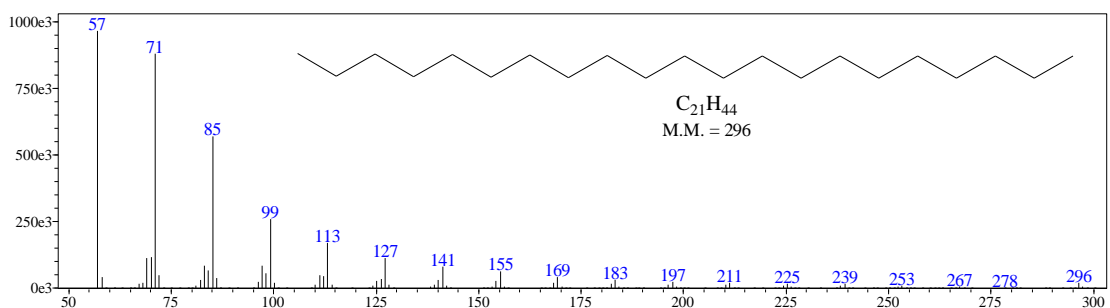
Espectro de massas do n -C₁₉.



Espectro de massas do n -C₂₀.

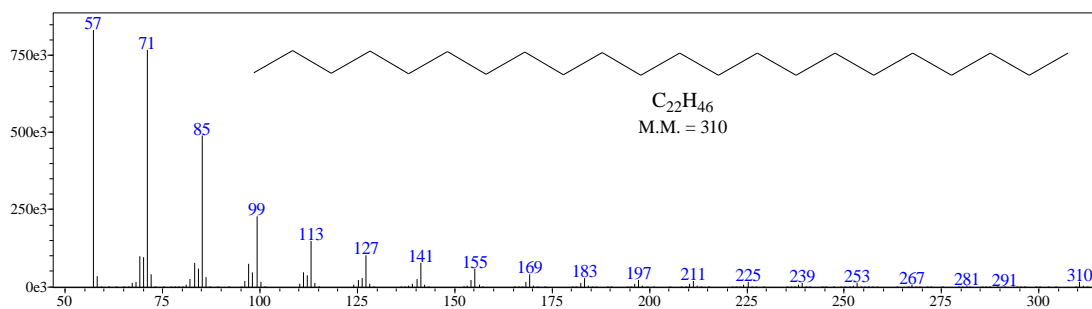


Espectro de massas do n -C₂₁.

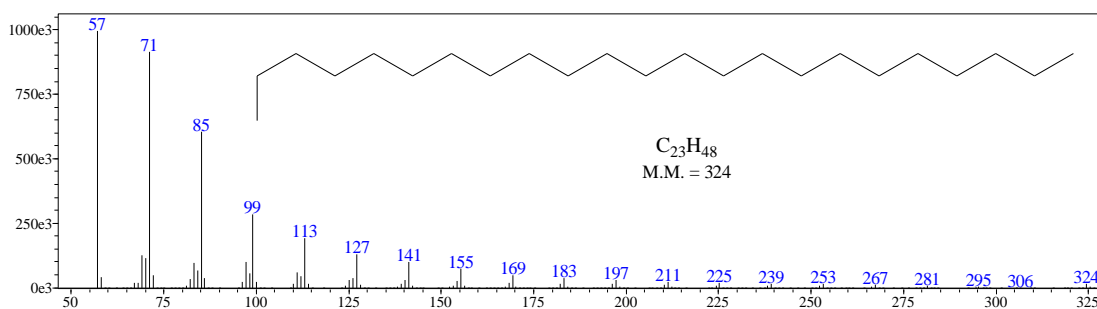


APÊNDICE A

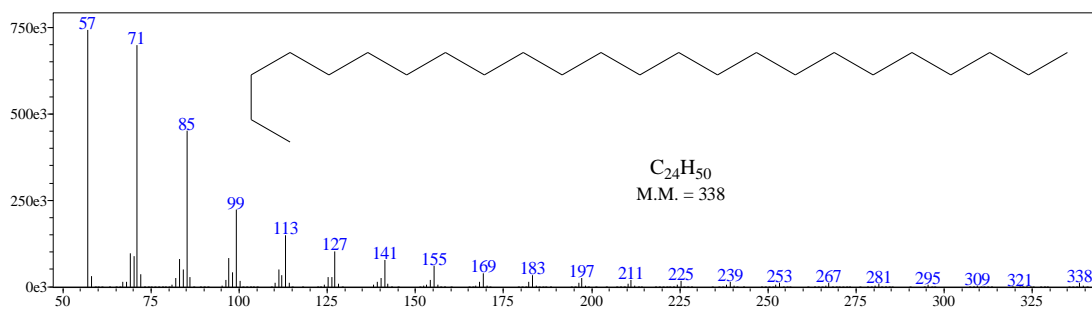
Espectro de massas do *n*-C₂₂.



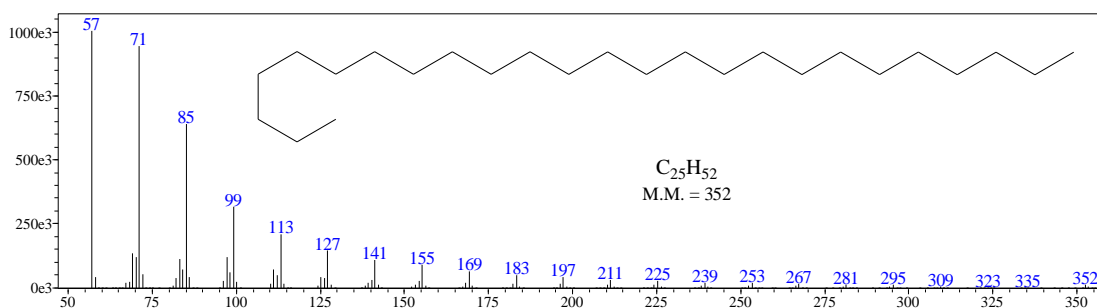
Espectro de massas do *n*-C₂₃.



Espectro de massas do *n*-C₂₄.

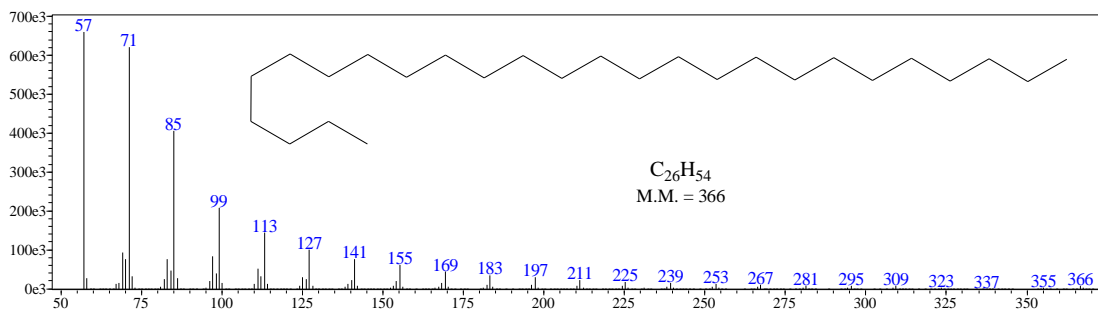


Espectro de massas do *n*-C₂₅.

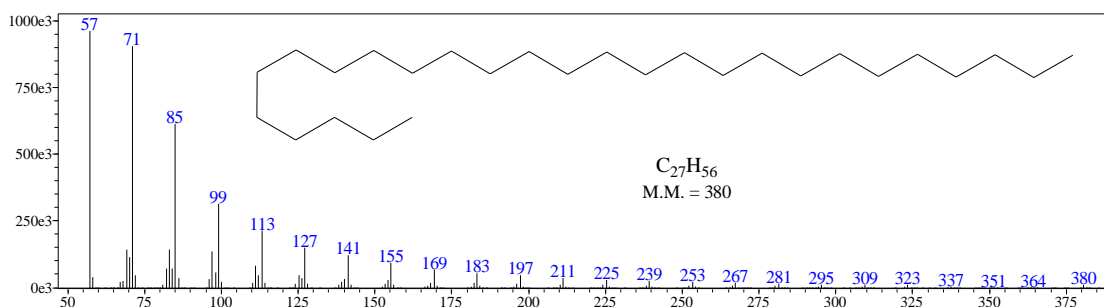


APÊNDICE A

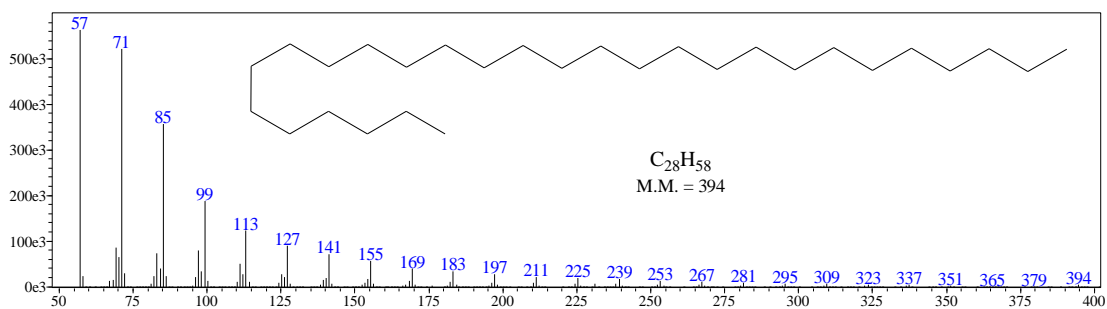
Espectro de massas do *n*-C₂₆.



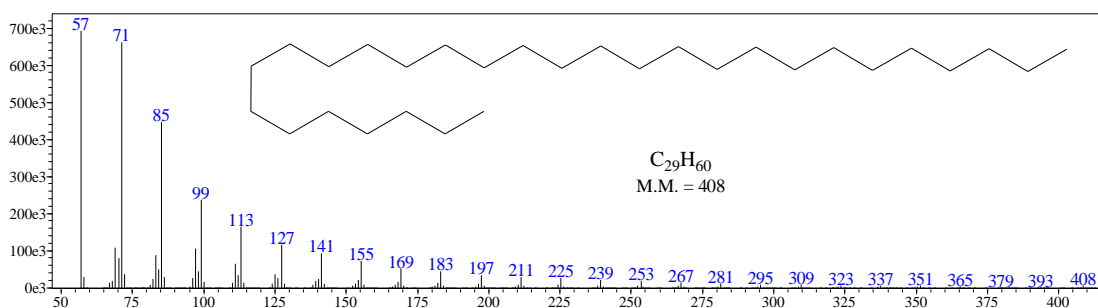
Espectro de massas do *n*-C₂₇.



Espectro de massas do *n*-C₂₈.

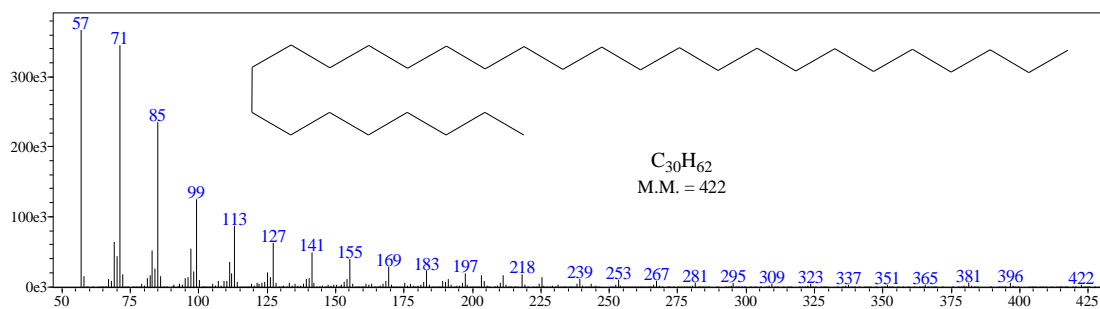


Espectro de massas do *n*-C₂₉.

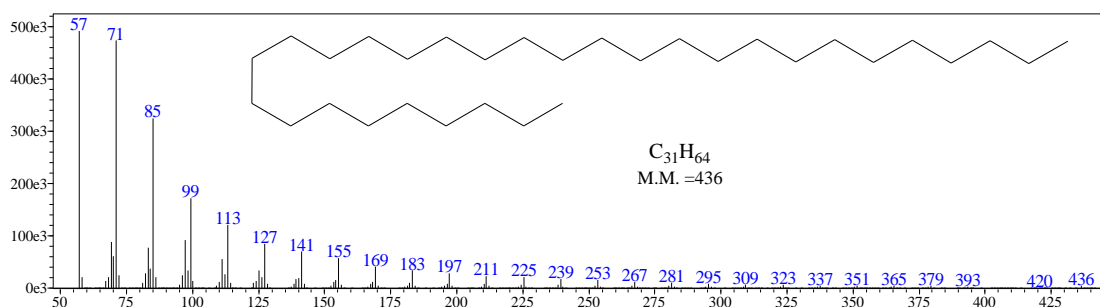


APÊNDICE A

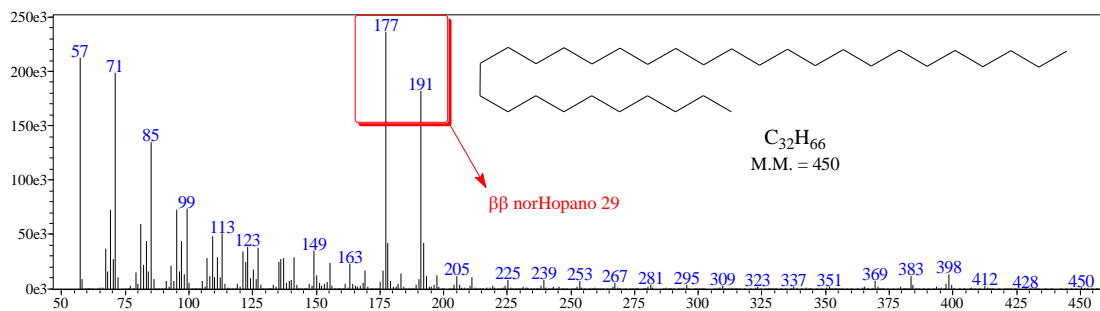
Espectro de massas do *n*-C₃₀.



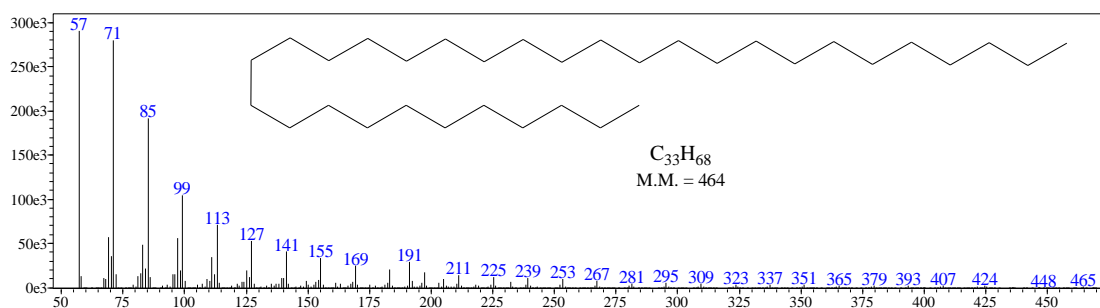
Espectro de massas do *n*-C₃₁.



Espectro de massas do *n*-C₃₂.

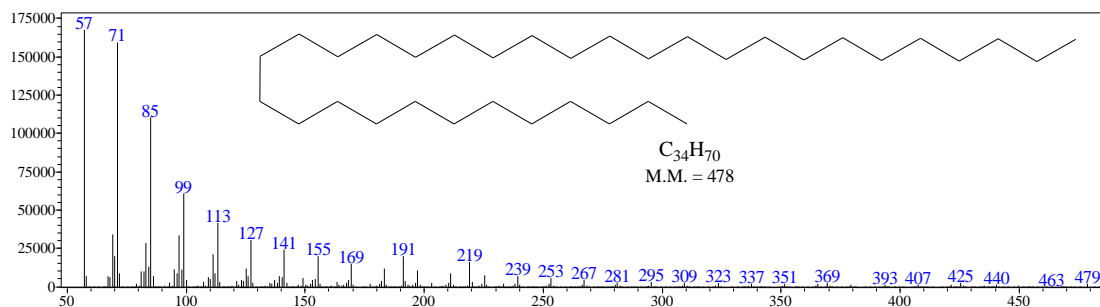


Espectro de massas do *n*-C₃₃.

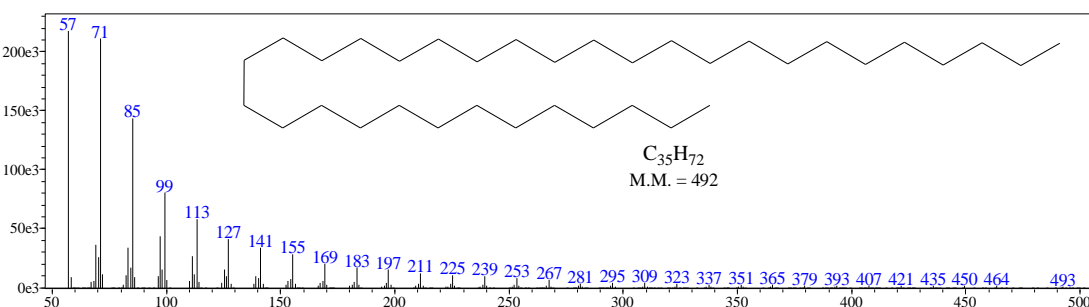


APÊNDICE A

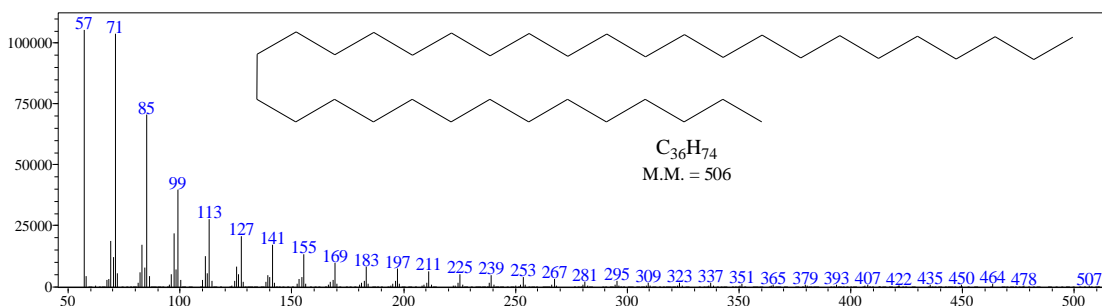
Espectro de massas do *n*-C₃₄.



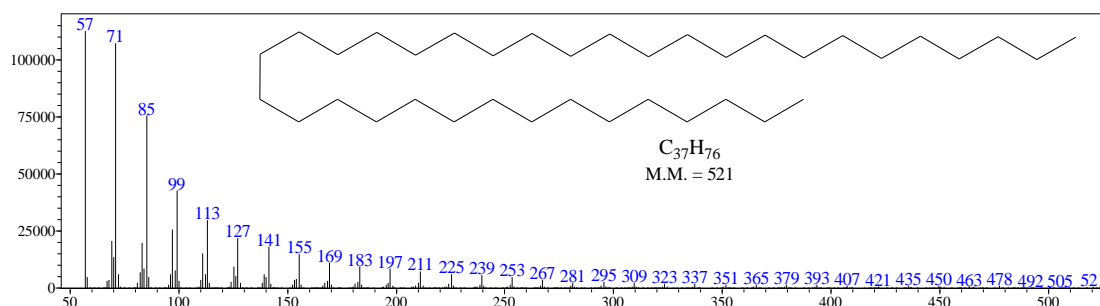
Espectro de massas do *n*-C₃₅.



Espectro de massas do *n*-C₃₆.

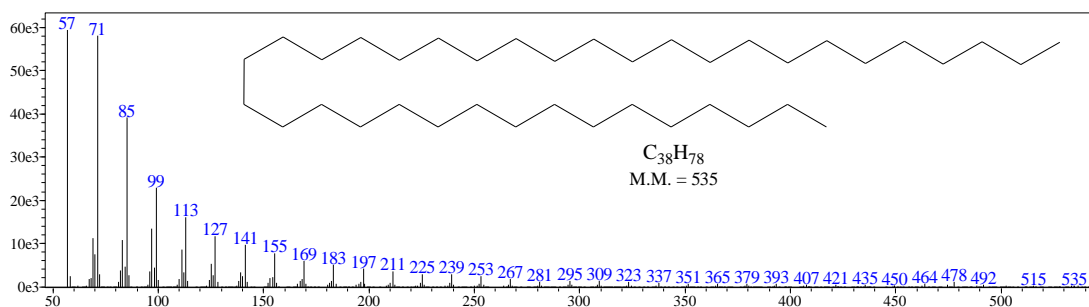


Espectro de massas do *n*-C₃₇.

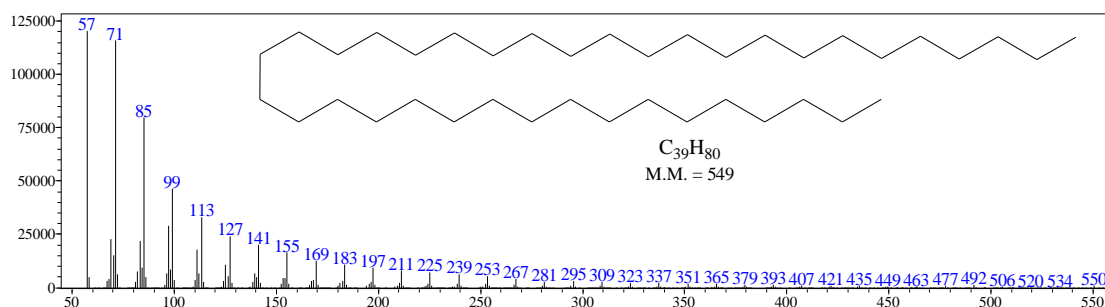


APÊNDICE A

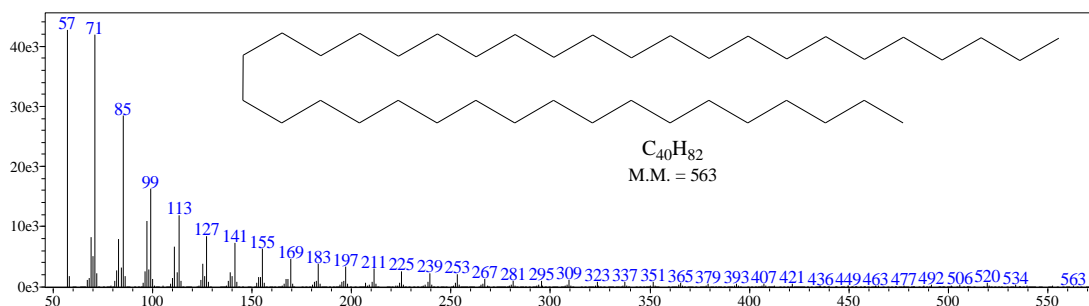
Espectro de massas do *n*-C₃₈.



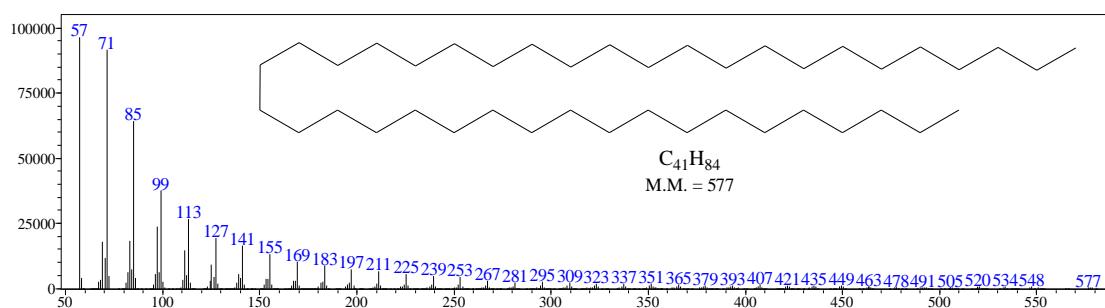
Espectro de massas do *n*-C₃₉.



Espectro de massas do *n*-C₄₀.



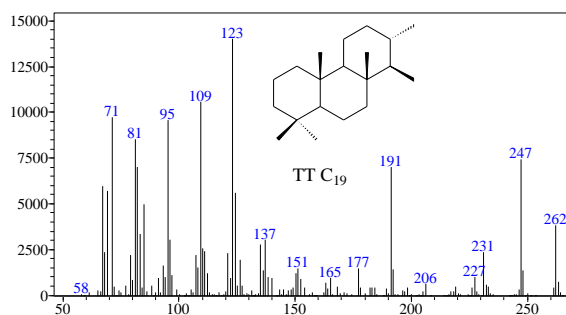
Espectro de massas do *n*-C₄₁.



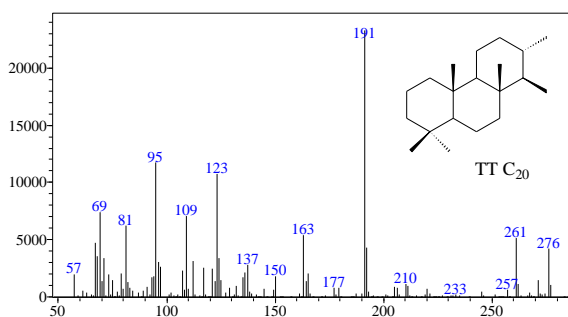
APÊNDICE B

APÊNDICE B. Espectros de massas dos terpanos tricíclicos e tetracíclicos

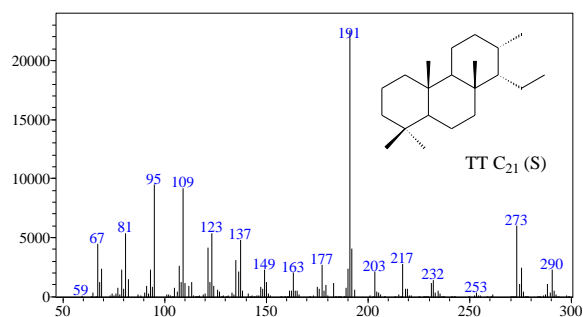
Terpano Tricíclico C₁₉



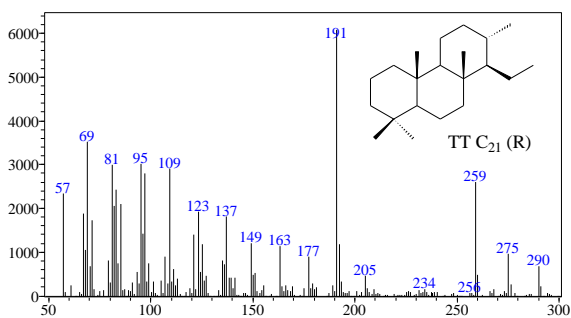
Terpano Tricíclico C₂₀



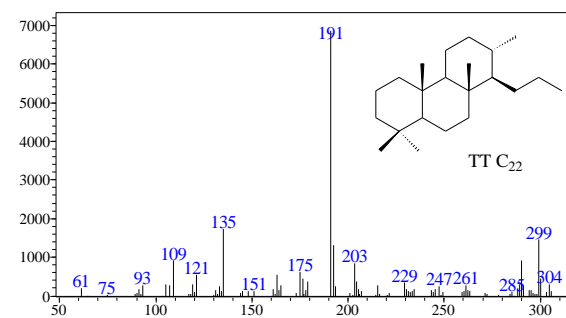
Terpano Tricíclico C₂₁ (S)



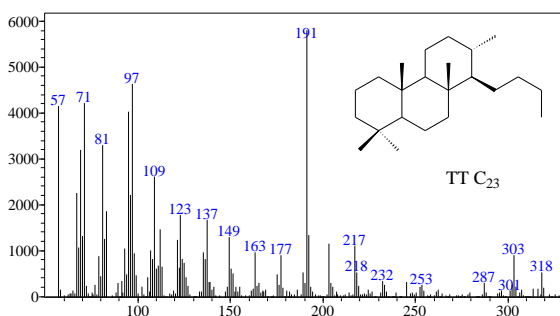
Terpano Tricíclico C₂₁ (R)



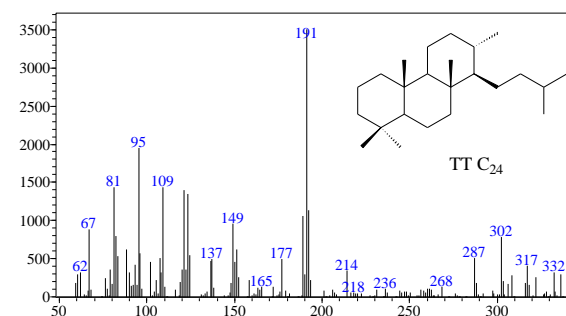
Terpano Tricíclico C₂₂



Terpano Tricíclico C₂₃

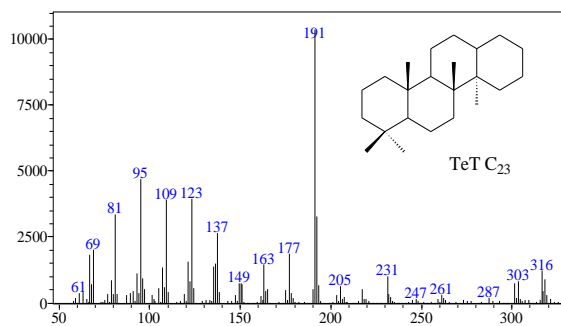


Terpano Tricíclico C₂₄

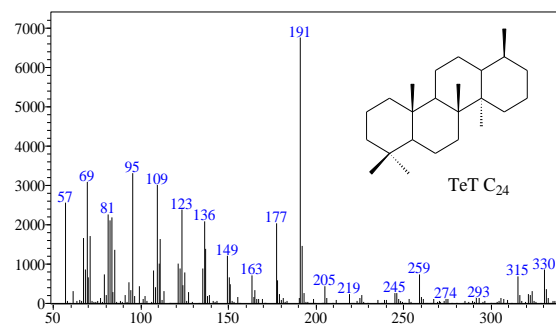


APÊNDICE B

Terpano Tetracíclico C₂₃



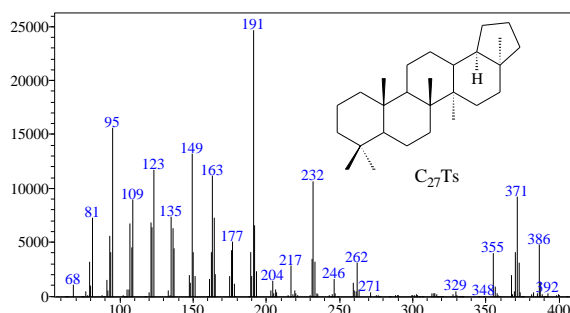
Terpano Tetracíclico C₂₄



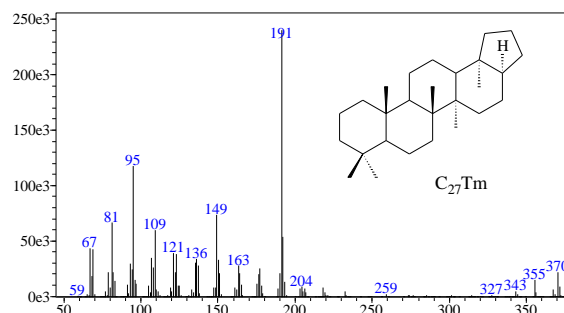
APÊNDICE C

APÊNDICE C. Espectros de massas dos terpanos pentacíclicos

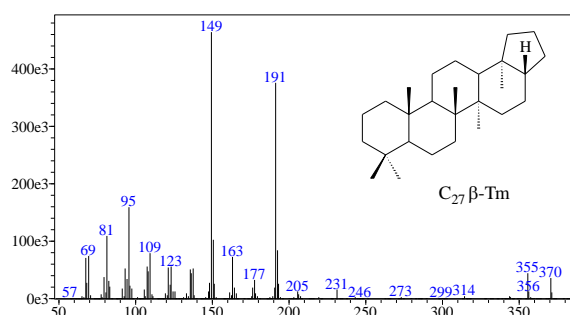
C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano



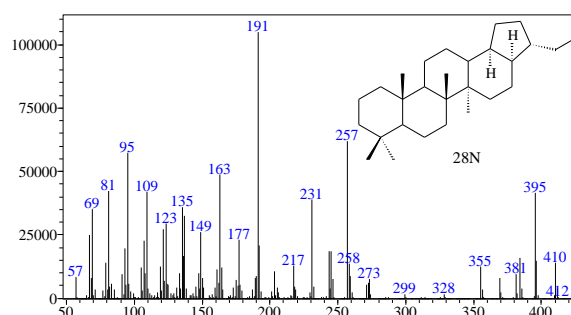
C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano



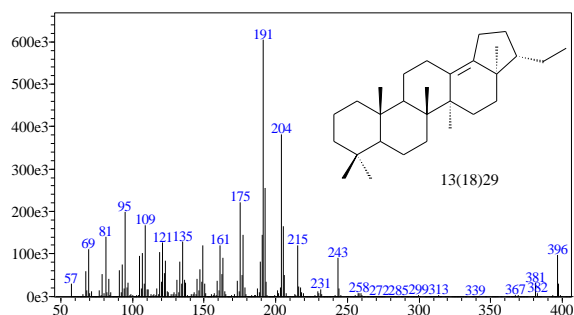
C_{27} 17 β (H)-22,29,30-norhopano



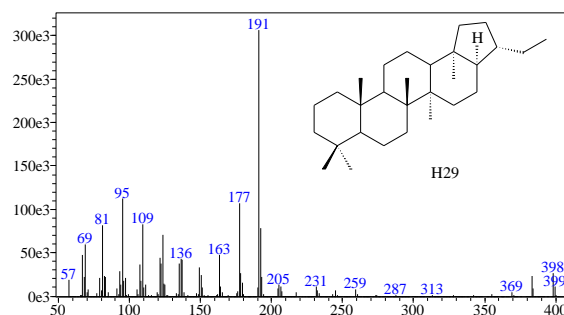
C_{28} 17 α (H),18 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopano



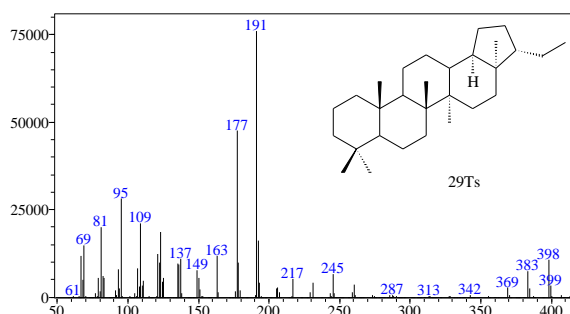
C_{29} 21 β (H)-30-norneohop-13(18)-eno



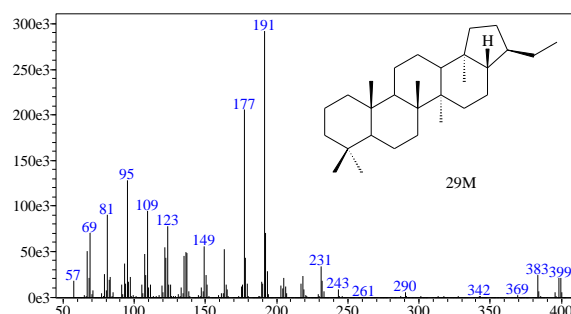
C_{29} 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano



C_{29} 18 α (H),21 β (H)-30-norneohopano

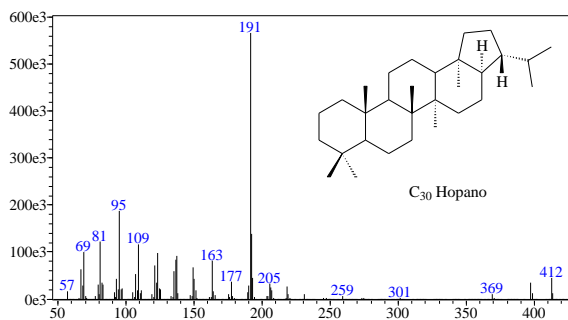


C_{29} 17 β (H),21 α (H)-30-norhopano

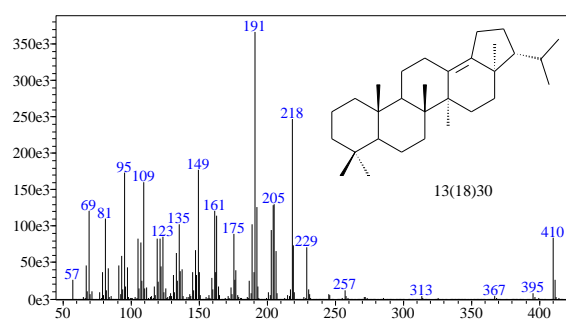


APÊNDICE C

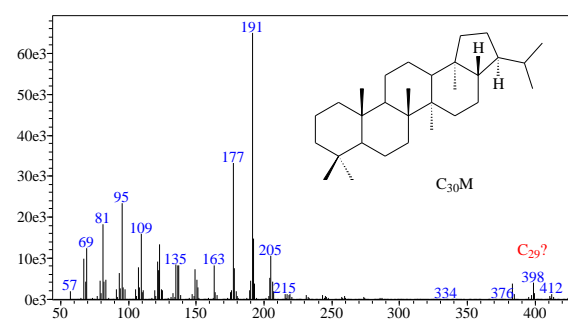
C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopano



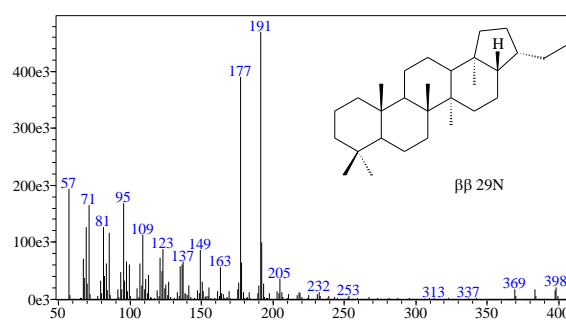
C₃₀ 21 β (H)-neohop-13(18)-eno



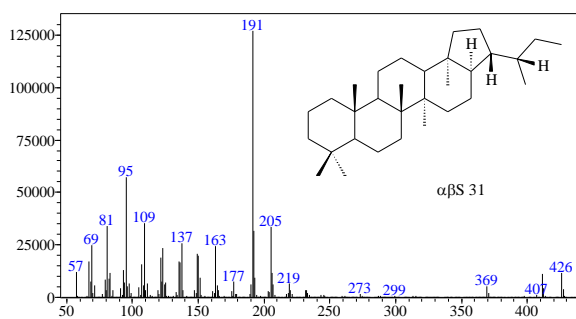
C₃₀ 17 β (H),21 α (H)-hopano



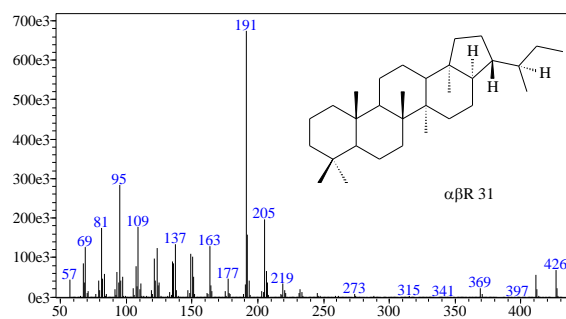
C₂₉ 17 β (H),21 β (H)-30-norhopano



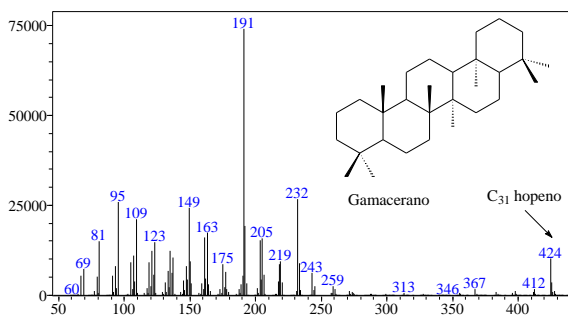
C₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22S)



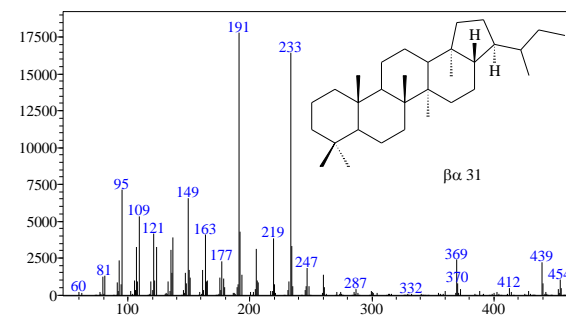
C₃₁ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22R)



Gamacerano

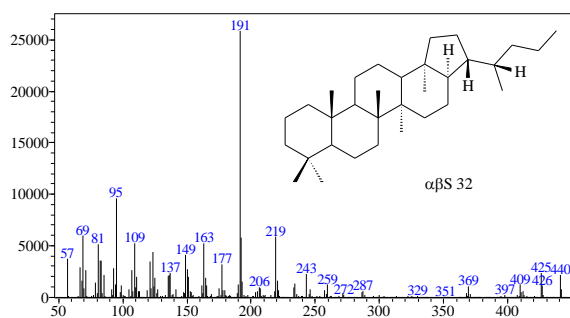


C₃₁ 17 β (H),21 α (H)-homohopano

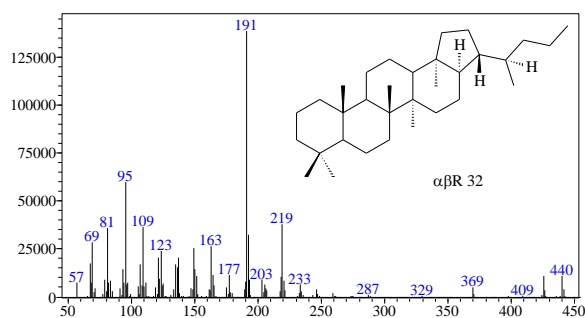


APÊNDICE C

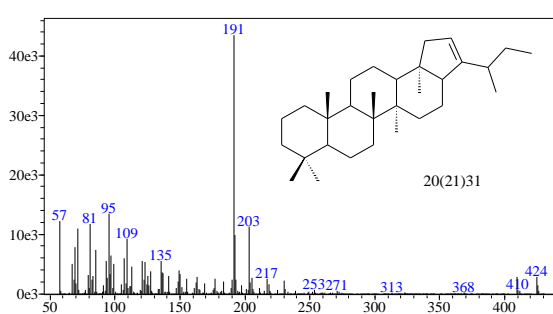
C₃₂ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22S)



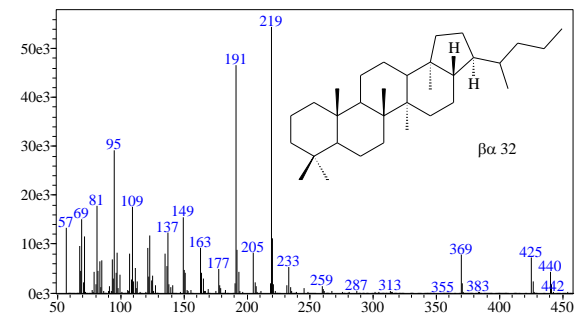
C₃₂ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22R)



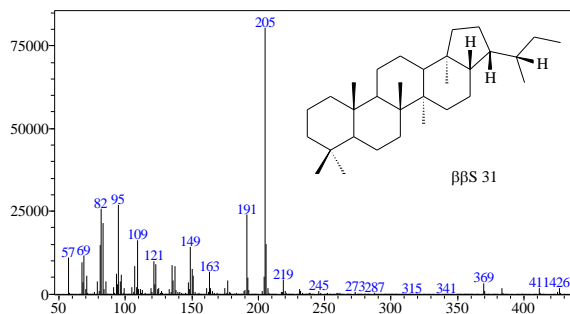
C₃₁ homohop-20(21)-eno



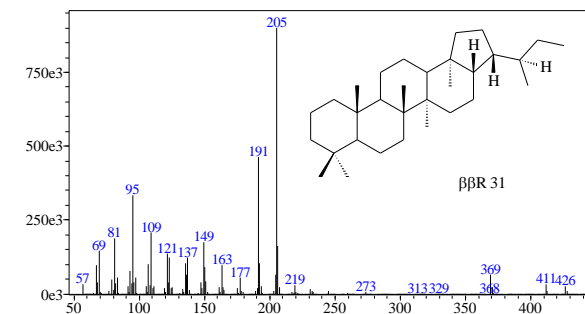
C₃₂ 17 β (H),21 α (H)-homohopano



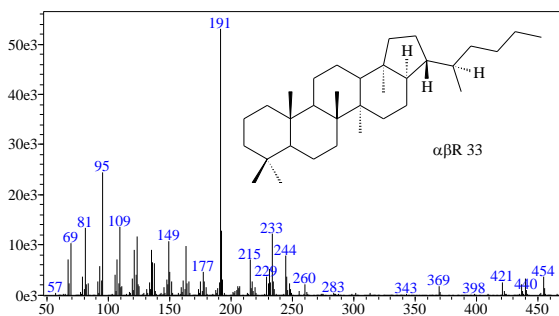
C₃₁ 17 β (H),21 β (H)-homohopano (22S)



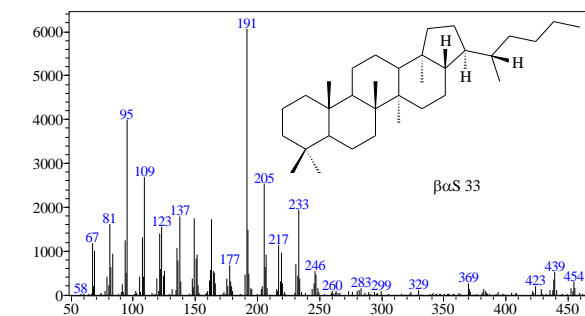
C₃₁ 17 β (H),21 β (H)-homohopano (22R)



C₃₃ 17 α (H),21 β (H)-homohopano (22R)

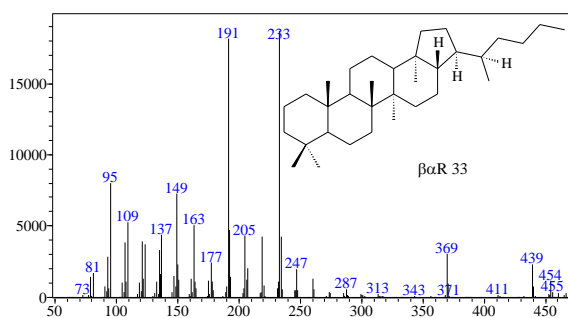


C₃₃ 17 β (H),21 α (H)-homohopano (22S)

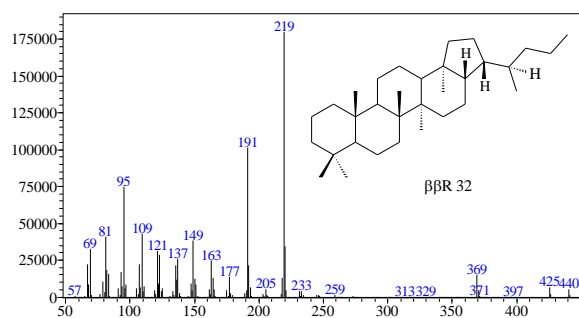


APÊNDICE C

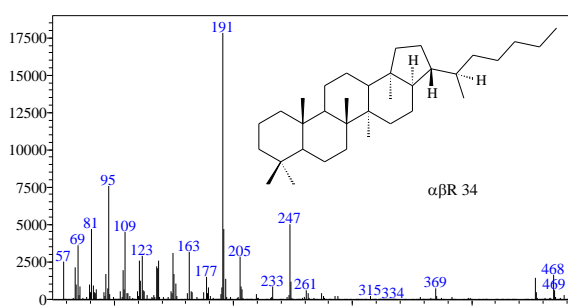
C₃₃ 17β(H),21α(H)-homohopano (22R)



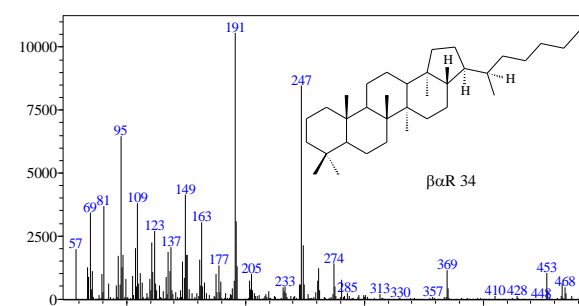
C₃₂ 17β(H),21β(H)-homohopano (22R)



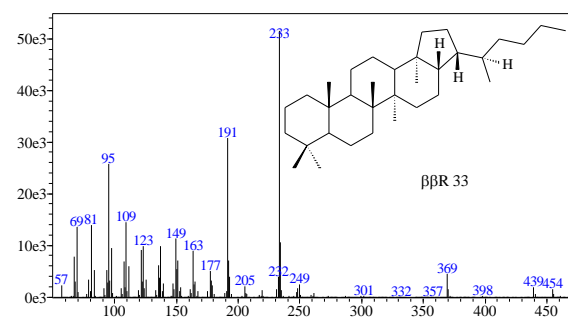
C₃₄ 17α(H),21β(H)-homohopano (22R)



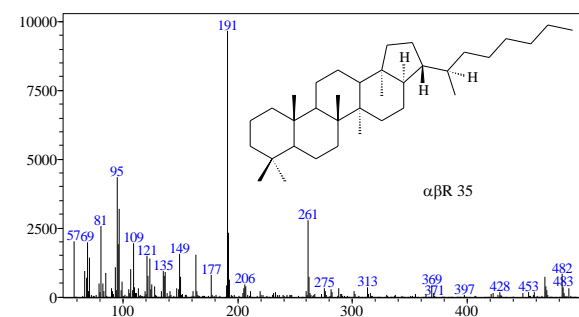
C₃₄ 17β(H),21α(H)-homohopano (22R)



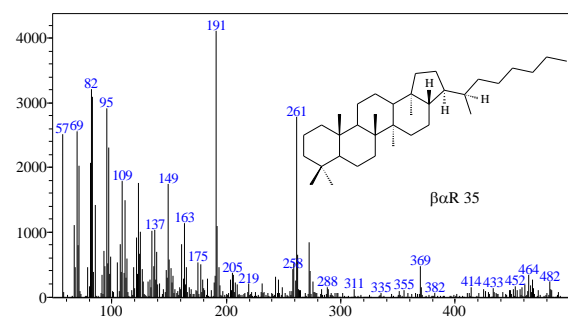
C₃₃ 17β(H),21β(H)-homohopano (22R)



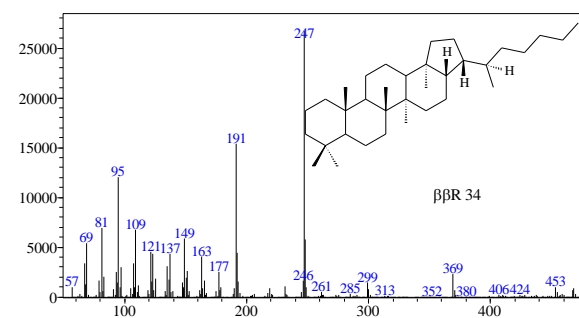
C₃₅ 17α(H),21β(H)-homohopano (22R)



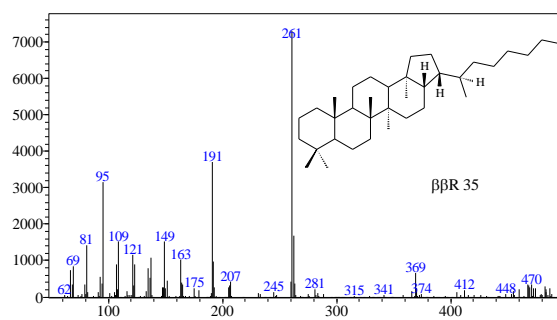
C₃₅ 17β(H),21α(H)-homohopano (22R)



C₃₄ 17β(H),21β(H)-homohopano (22R)



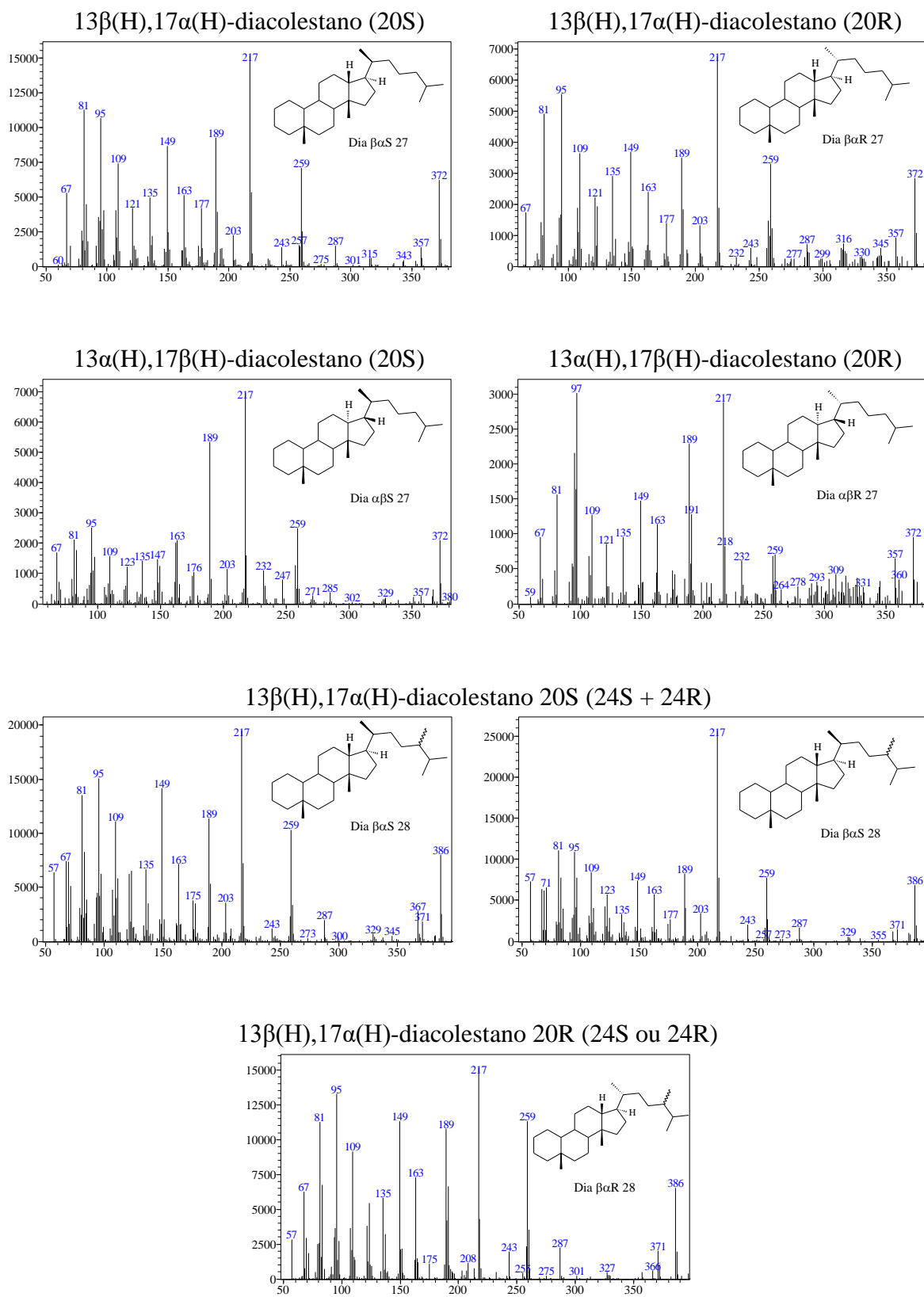
C₃₅ 17 β (H),21 β (H)-homohopano (22R)



APÊNDICE D

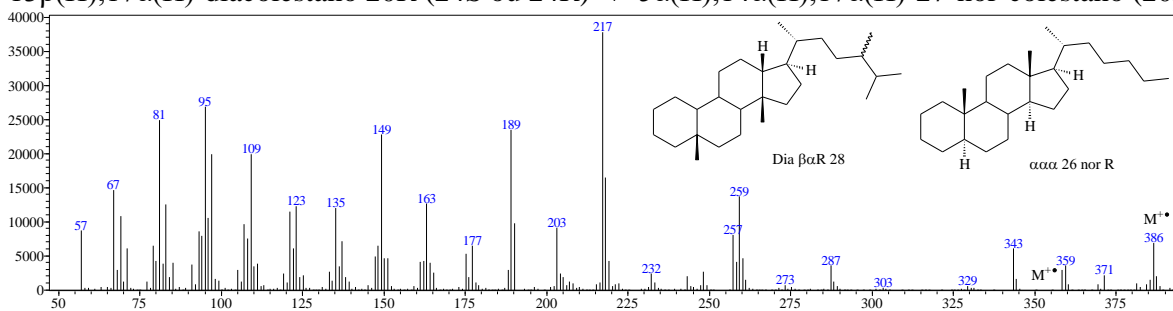
APÊNDICE D. Espectros de massas dos diasteranos, esteranos regulares e diasterenos

Espectros de Massas dos Diasteranos e Esteranos Regulares

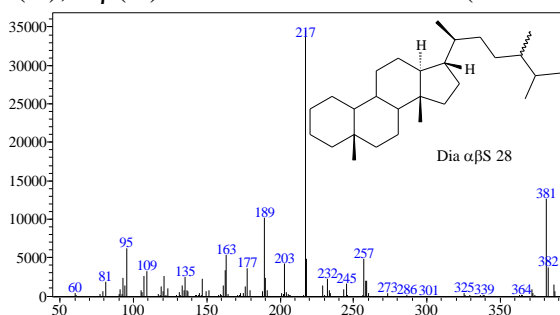


APÊNDICE D

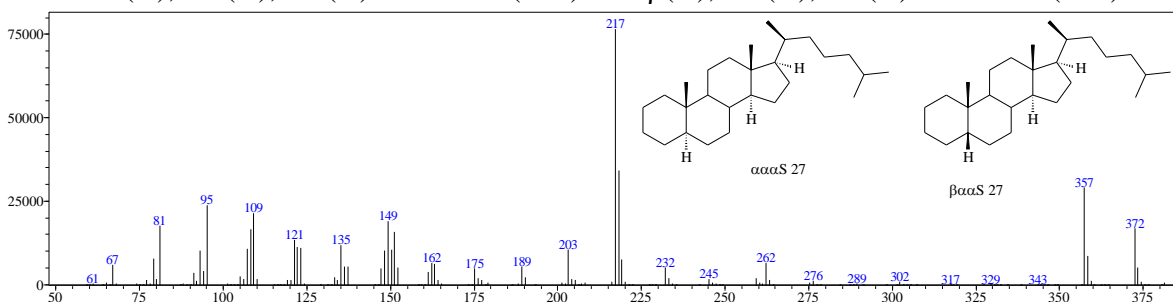
13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20R (24S ou 24R) + 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-27-nor-colestano (20R)



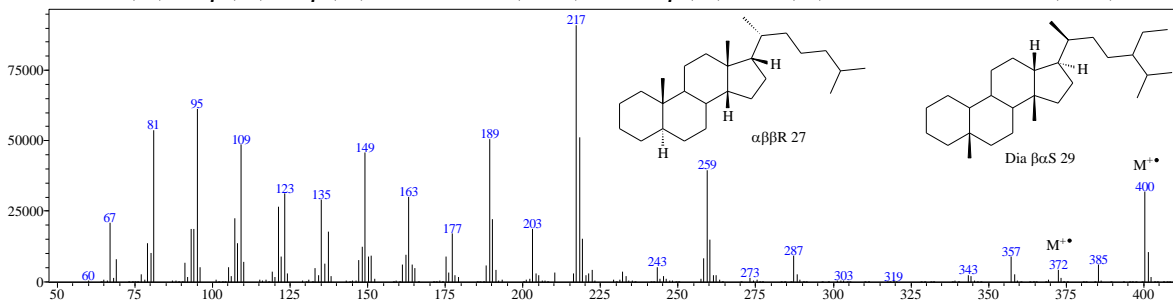
13 α (H),17 β (H)-metildiacoestano 20S (24S ou 24R)



5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20S) + 5 β (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20S)

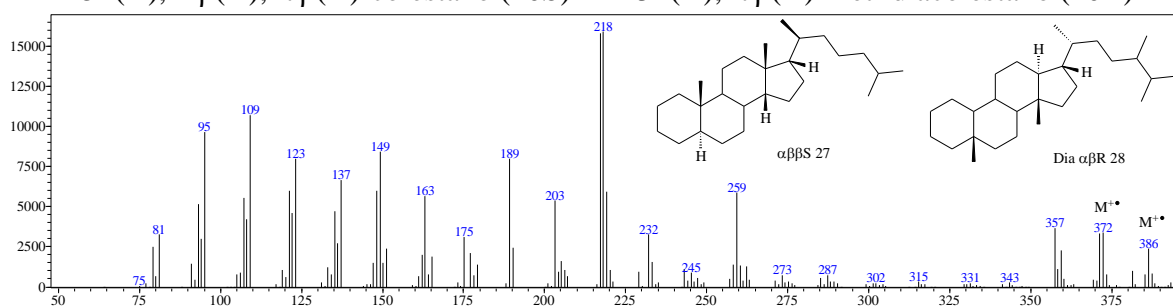


5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano (20R) + 13 β (H),17 α (H)-etildiacoestano (20S)

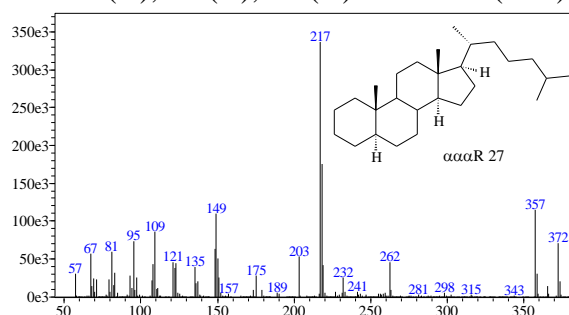


APÊNDICE D

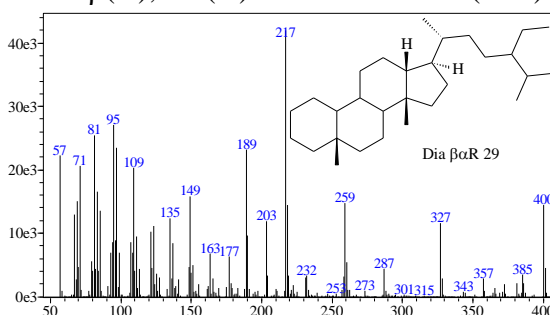
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano (20S) + 13 α (H),17 β (H)-metildiacoletano (20R)



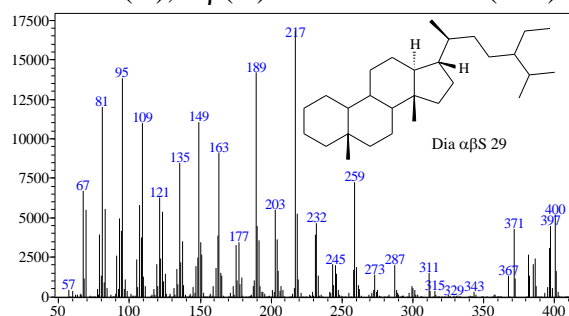
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano (20R)



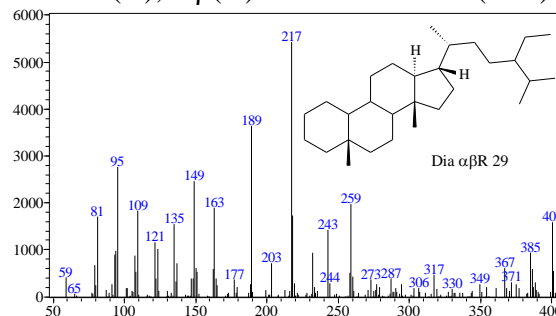
13 β (H),17 α (H)-etildiacoletano (20R)



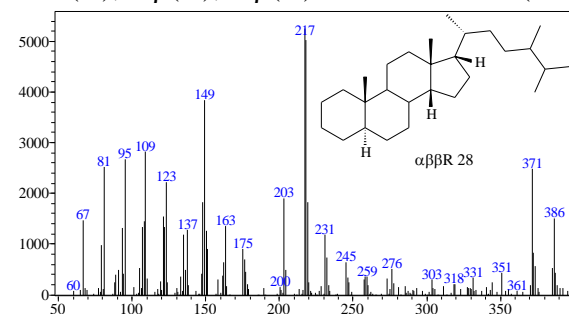
13 α (H),17 β (H)-etildiacoletano (20S)



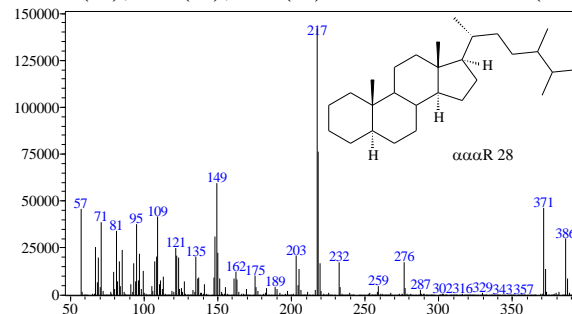
13 α (H),17 β (H)-etildiacoletano (20R)



5 α (H),14 β (H),17 β (H)-metilcolestano (20R)

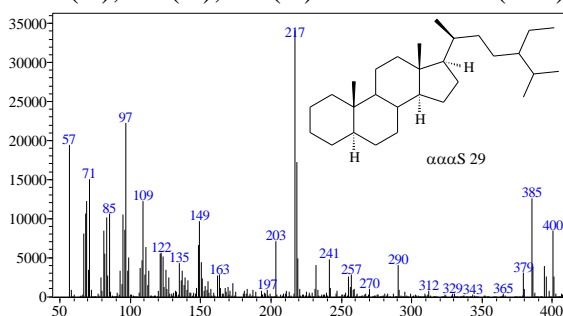


5 α (H),14 α (H),17 α (H)-metilcolestano (20R)

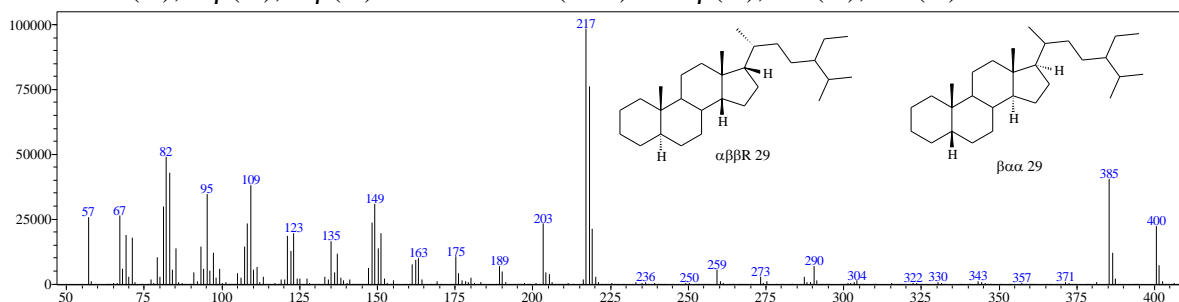


APÊNDICE D

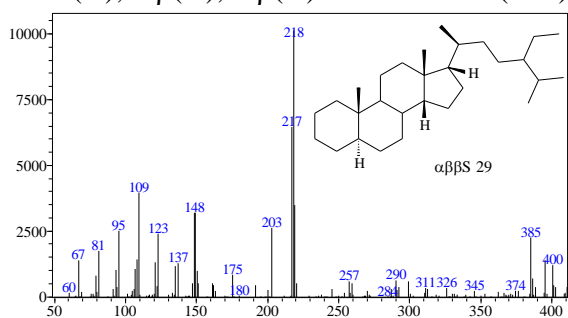
5 α (H),14 α (H),17 α (H)-etilcolestano (20S)



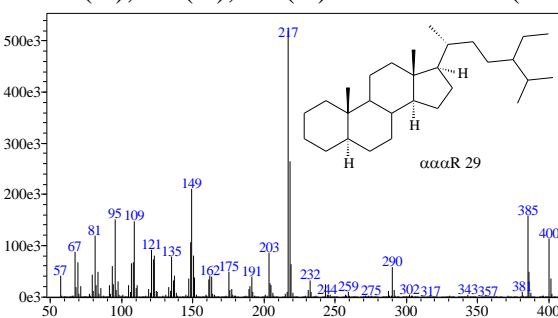
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-etilcolestano (20R) + 5 β (H),14 α (H),17 α (H)-etilcolestano



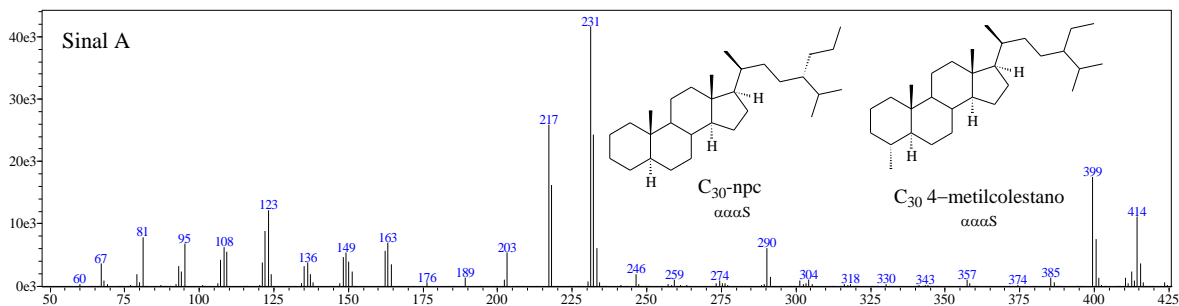
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-etilcolestano (20S)



5 α (H),14 α (H),17 α (H)-etilcolestano (20R)

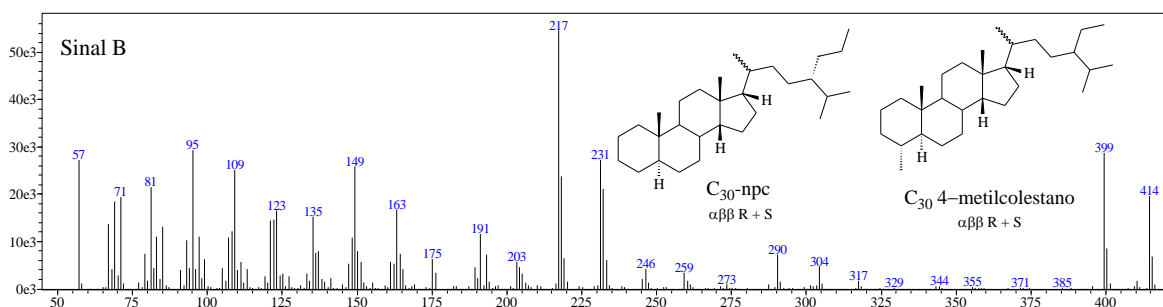


5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24R-*n*-propilcolestano (20S) + 4 α (metil)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestanho (20S)

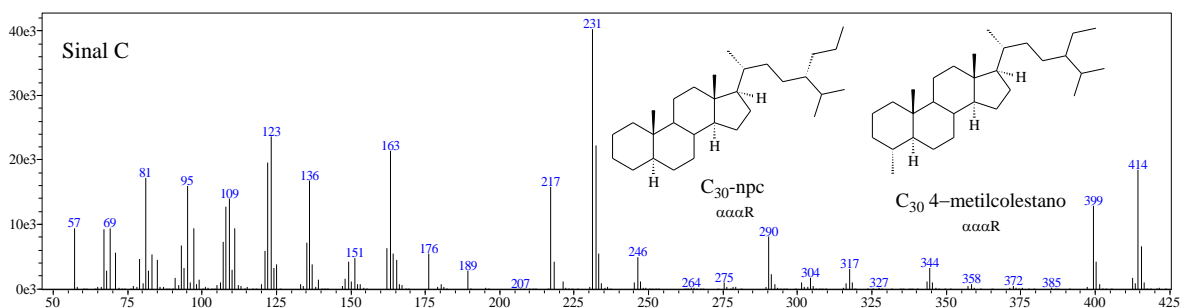


APÊNDICE D

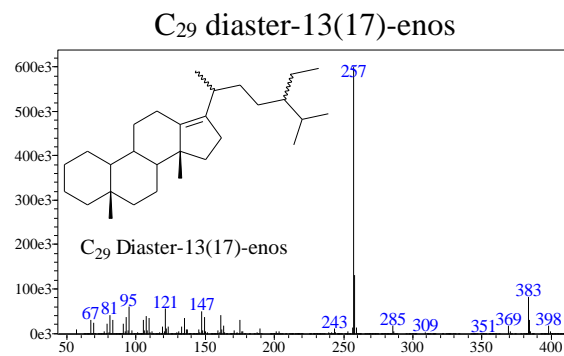
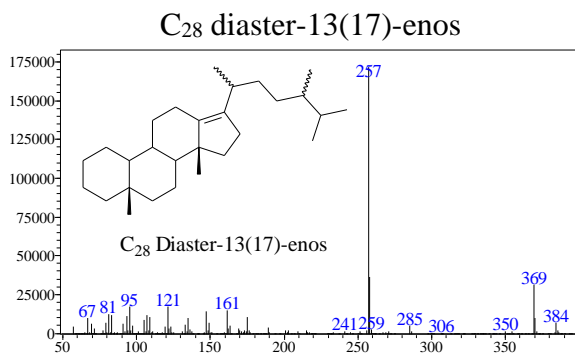
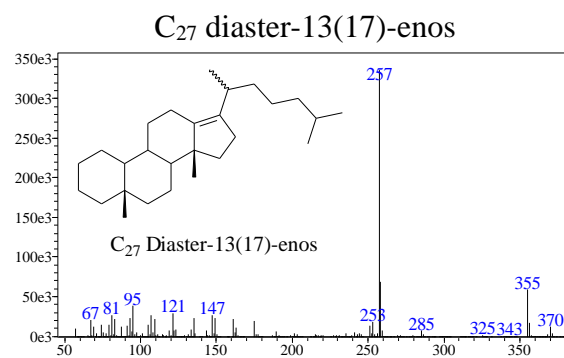
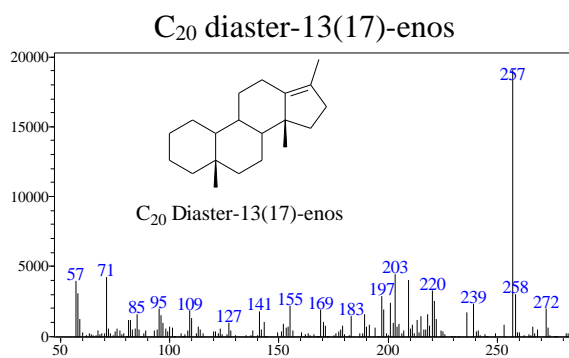
5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24R-*n*-propilcolestano (20R + 20S) +
4 α (metil)-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-etilcolestanho (20R + 20S)



5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24R-*n*-propilcolestano (20R) + 4 α (metil)-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestanho (20R)



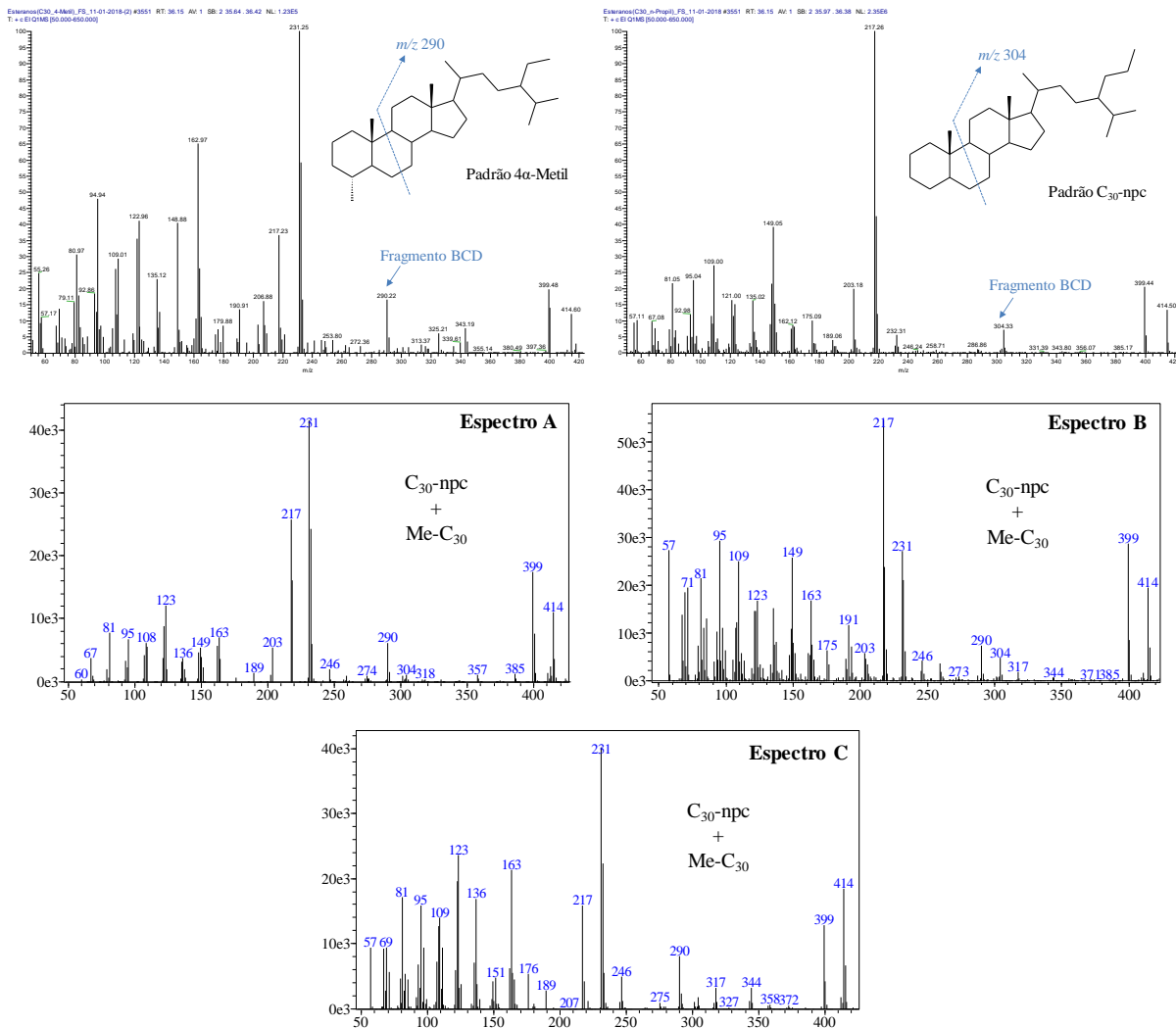
Espectros representativos dos diaster-13(17)-enos



APÊNDICE E

APÊNDICE E. Coinjeção de padrões de C₃₀-npc e 4 α - e 4 β -metilcholestanol

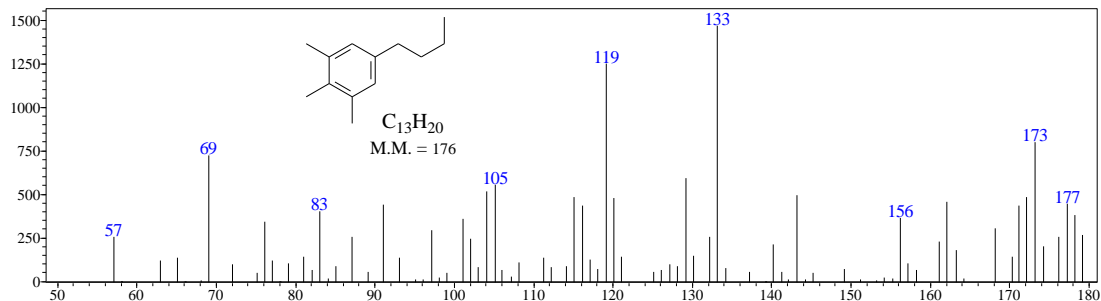
Espectros de massas dos padrões C₃₀ 4 α -metil-etilcholestanol e C₃₀-npc, e dos sinais com coeluição desses dois compostos nas amostras (Espectros A, B e C).



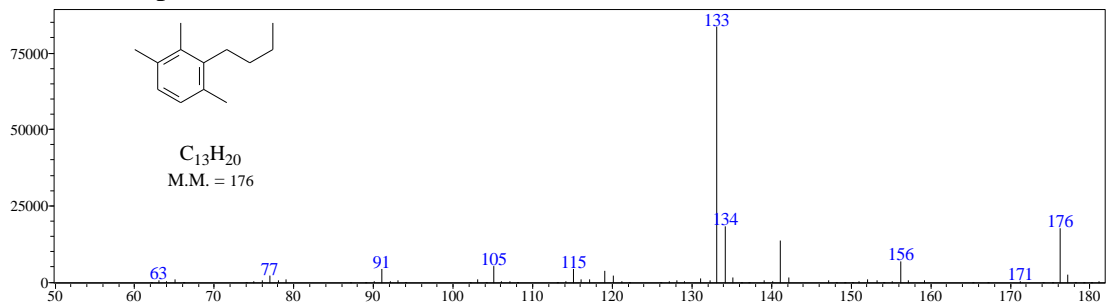
APÊNDICE F. Espectros de massas dos carotenoides e aril isoprenóides

Espectros aril isoprenóides

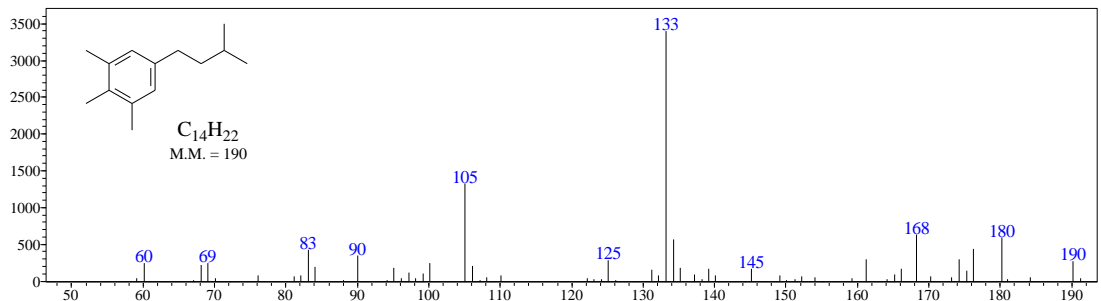
Aril isoprenoide-C₁₃ (3,4,5)



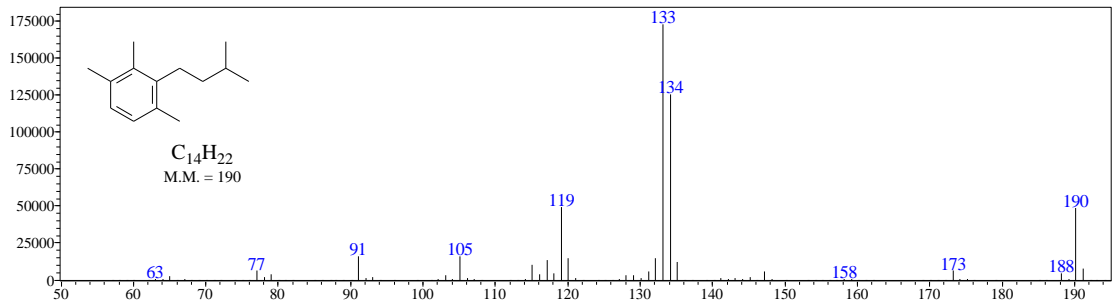
Aril isoprenoide-C₁₃ (2,3,6)



Aril isoprenoide-C₁₄ (3,4,5)

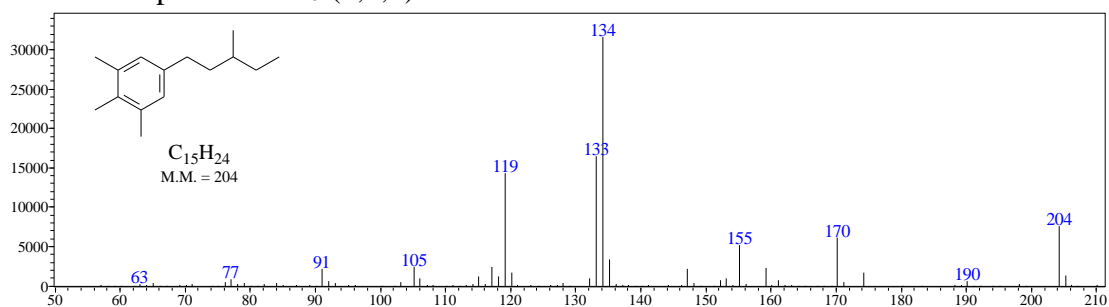


Aril isoprenoide-C₁₄ (2,3,6)

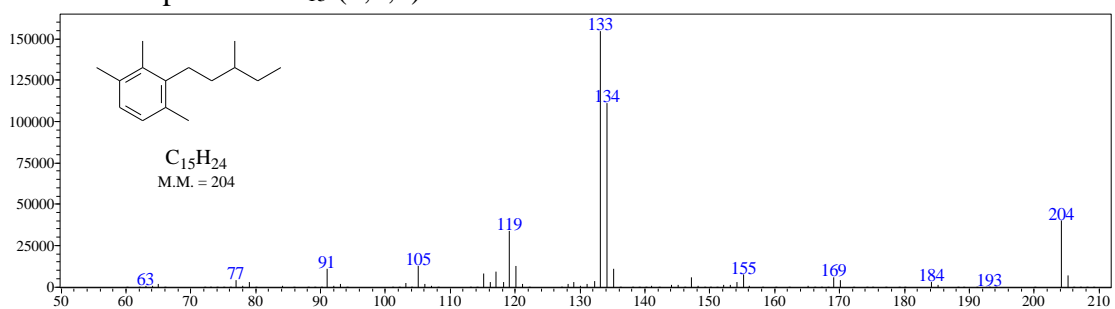


APÊNDICE F

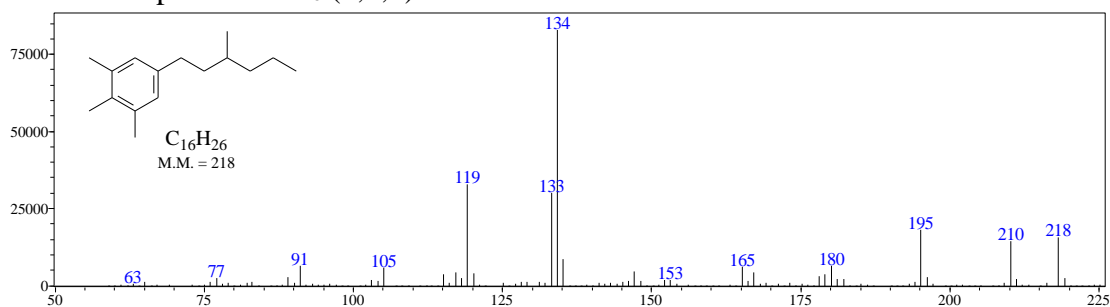
Aril isoprenoide-C₁₅ (3,4,5)



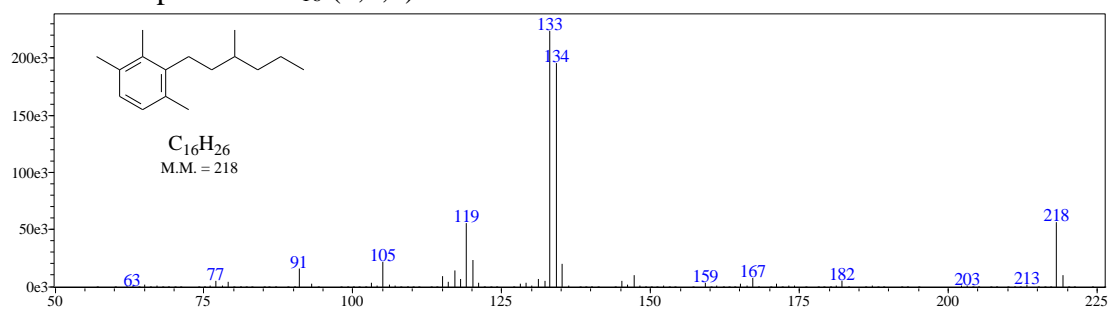
Aril isoprenoide-C₁₅ (2,3,6)



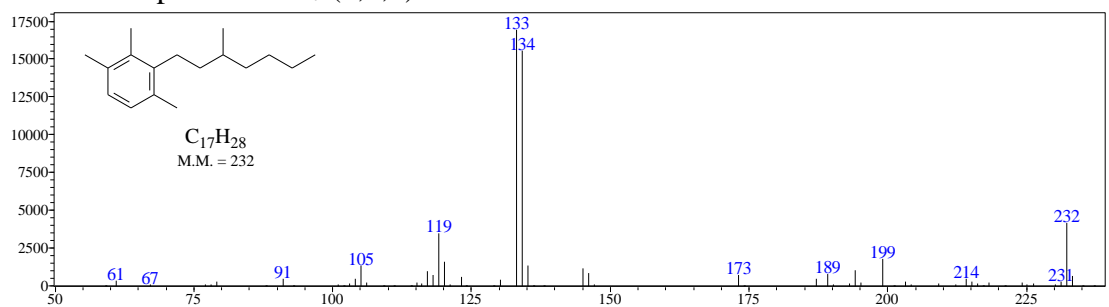
Aril isoprenoide-C₁₆ (3,4,5)



Aril isoprenoide-C₁₆ (2,3,6)

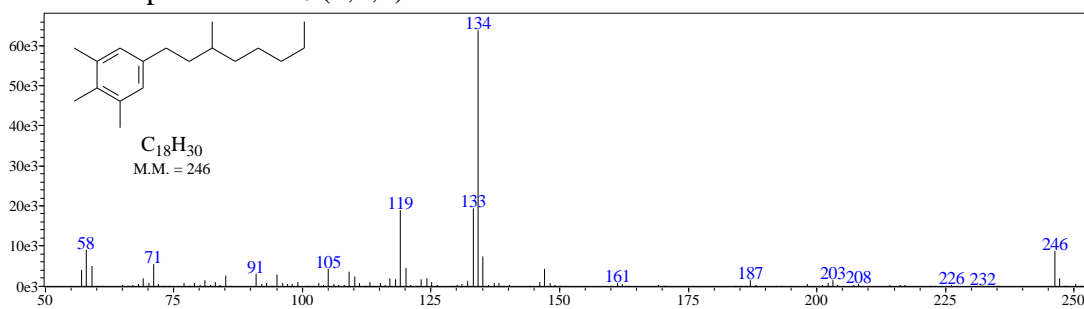


Aril isoprenoide-C₁₇ (2,3,6)

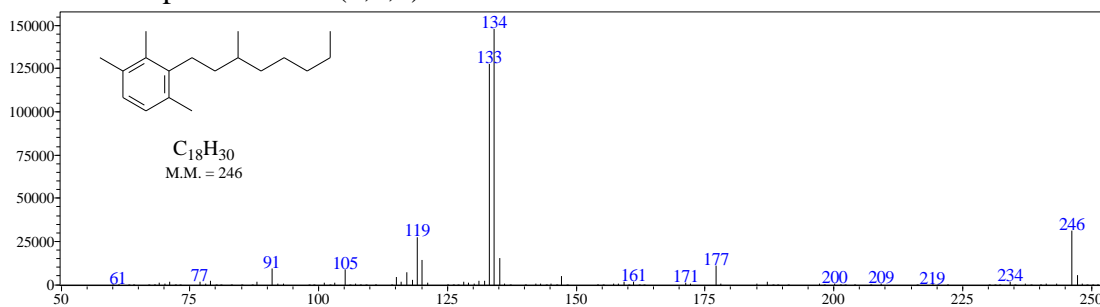


APÊNDICE F

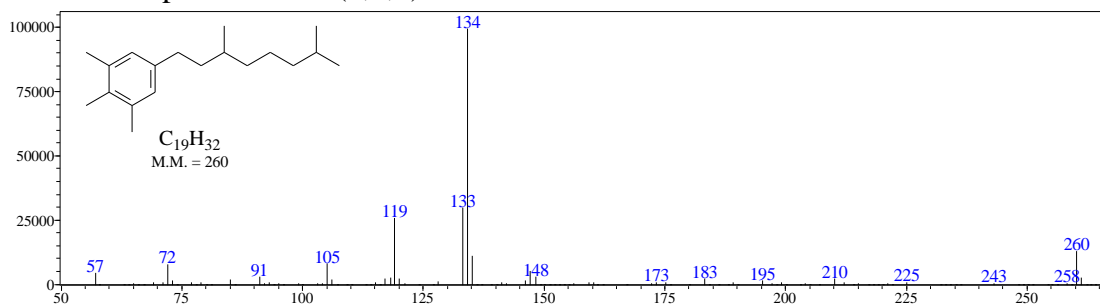
Aril isoprenoide-C₁₈ (3,4,5)



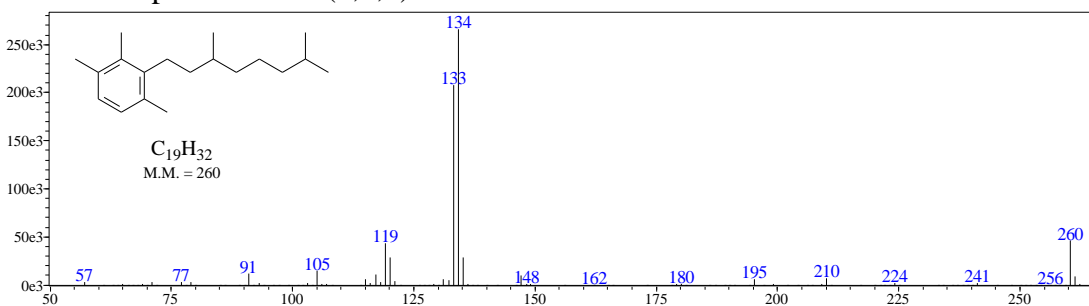
Aril isoprenoide-C₁₈ (2,3,6)



Aril isoprenoide-C₁₉ (3,4,5)

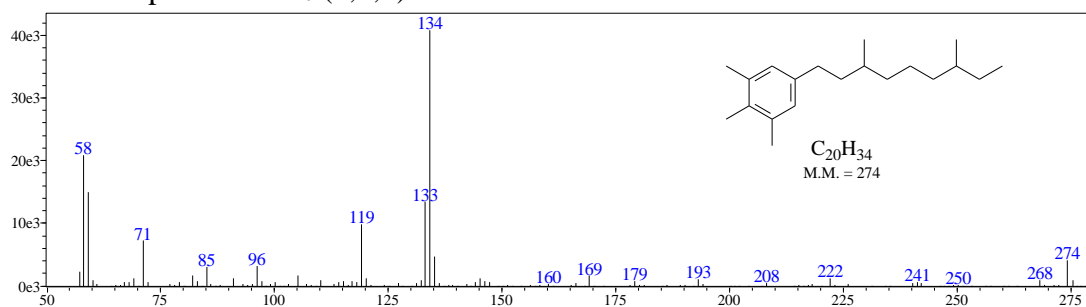


Aril isoprenoide-C₁₉ (2,3,6)

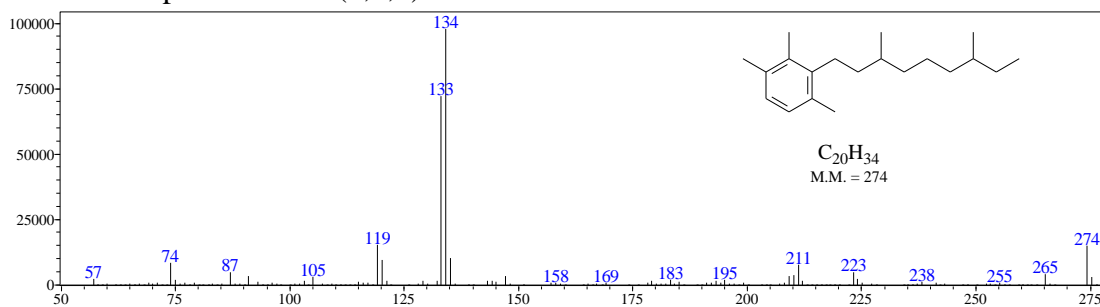


APÊNDICE F

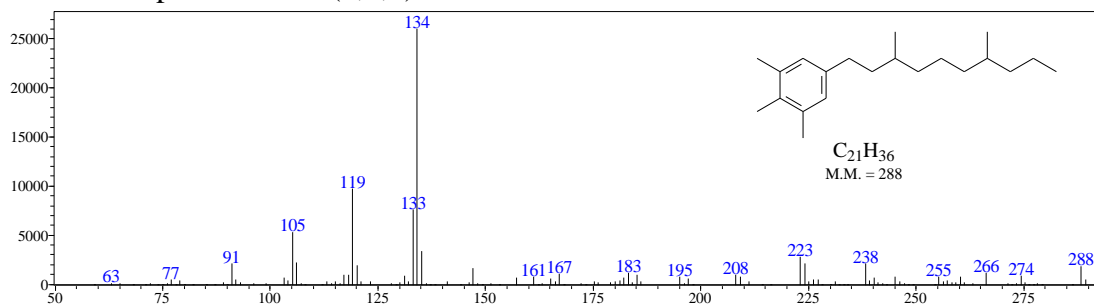
Aril isoprenoide-C₂₀ (3,4,5)



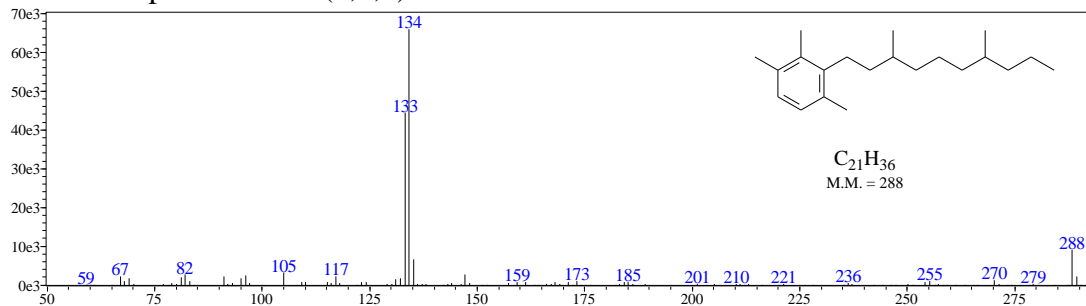
Aril isoprenoide-C₂₀ (2,3,6)



Aril isoprenoide-C₂₁ (3,4,5)

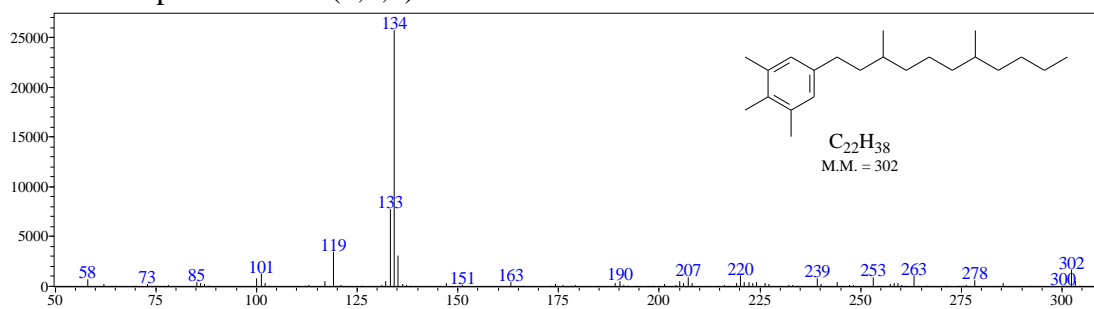


Aril isoprenoide-C₂₁ (2,3,6)

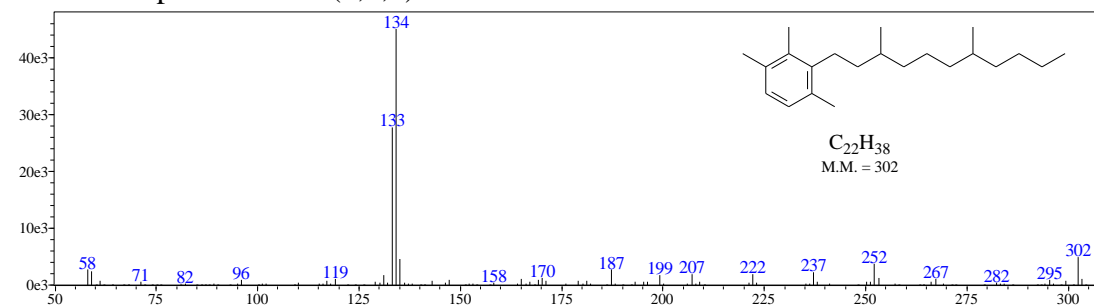


APÊNDICE F

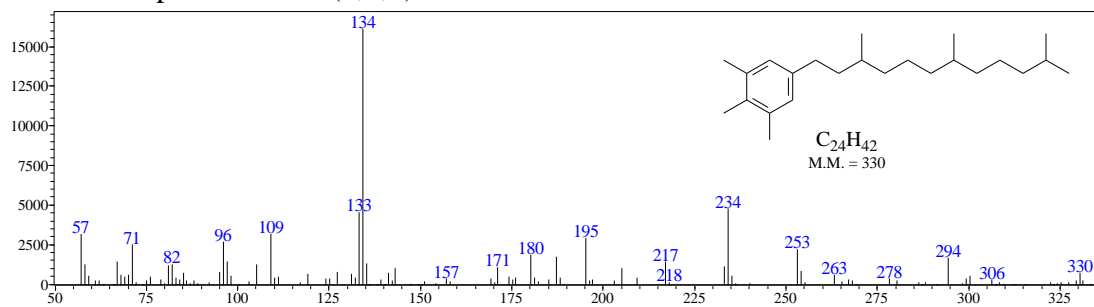
Aril isoprenoide-C₂₂ (3,4,5)



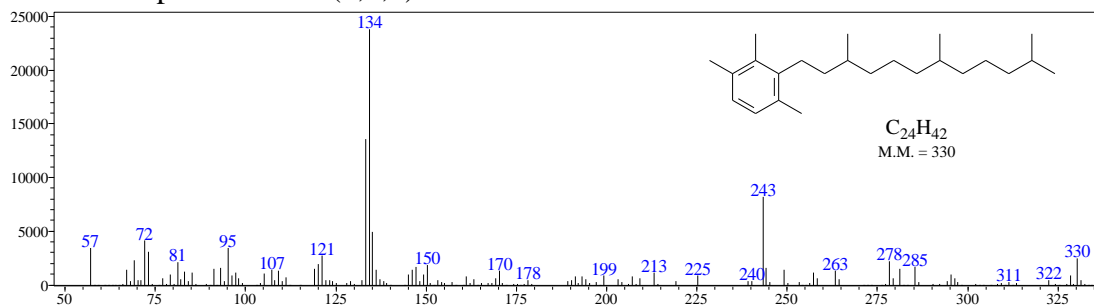
Aril isoprenoide-C₂₂ (2,3,6)



Aril isoprenoide-C₂₄ (3,4,5)

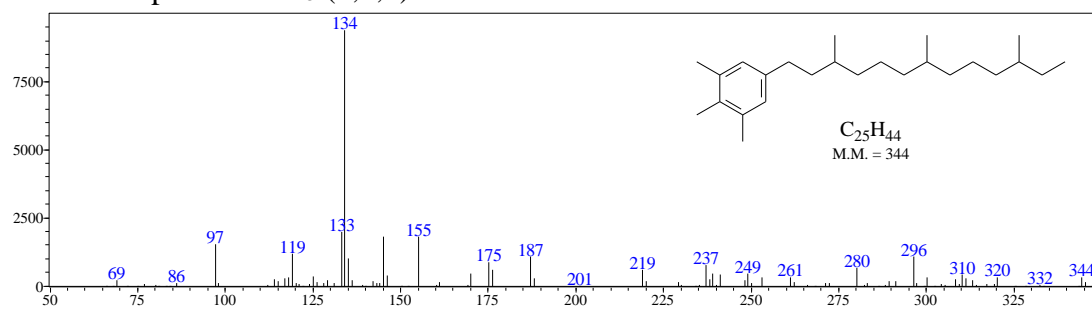


Aril isoprenoide-C₂₄ (2,3,6)

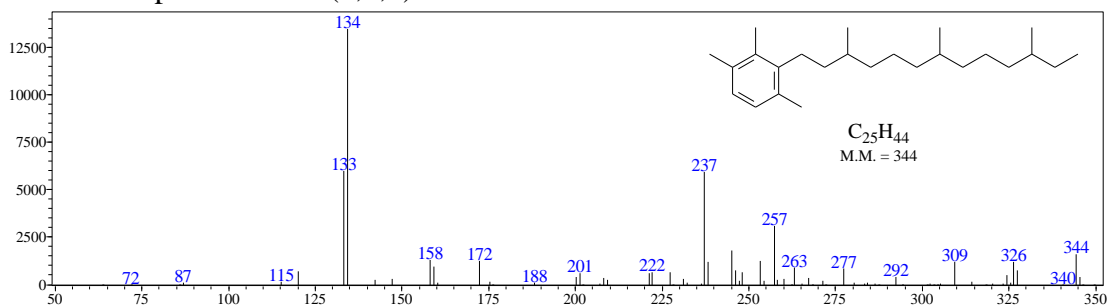


APÊNDICE F

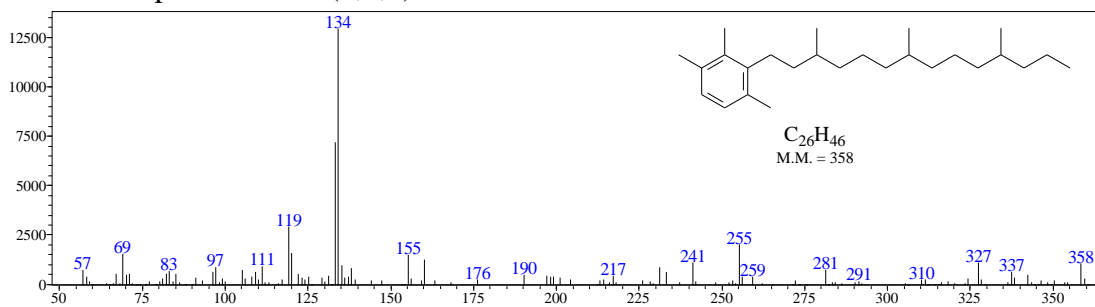
Aril isoprenoide-C₂₅ (3,4,5)



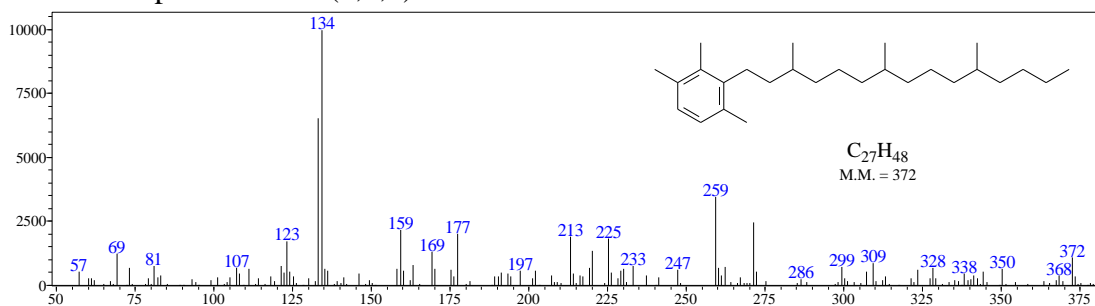
Aril isoprenoide-C₂₅ (2,3,6)



Aril isoprenoide-C₂₆ (2,3,6)



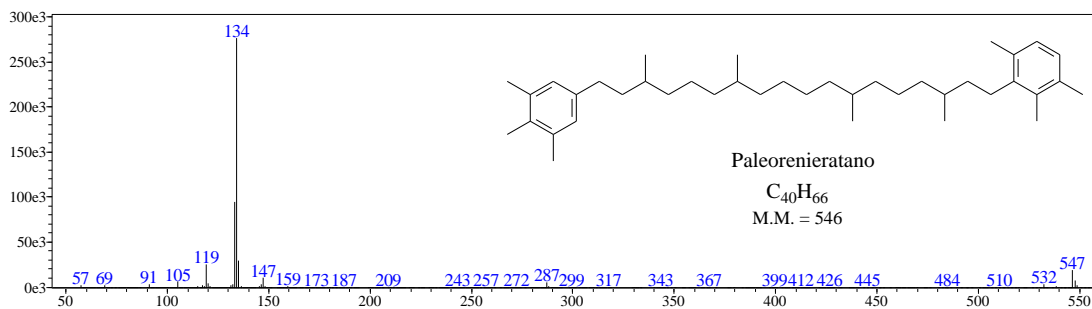
Aril isoprenoide-C₂₇ (2,3,6)



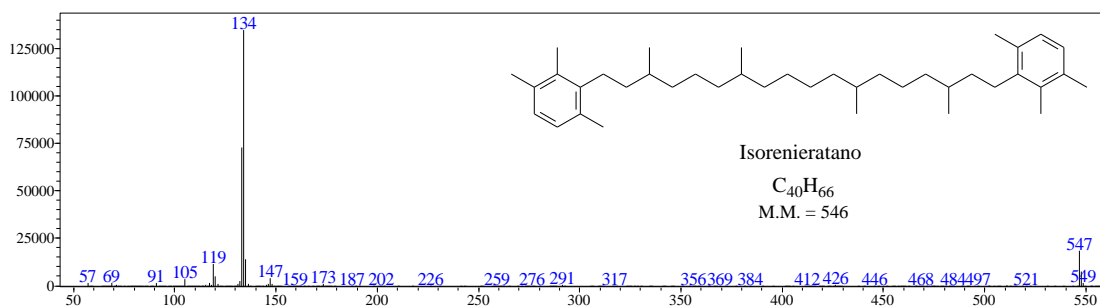
APÊNDICE F

Espectros dos Carotenoides

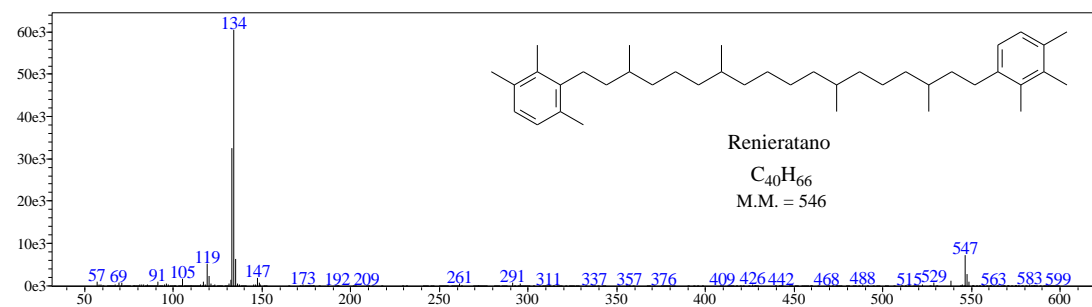
Paleorenieratano



Isorenieratano



Renieratano



Renierapurpurano

