

SIDNEY GONÇALO  
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA

Atena  
Editora  
Ano 2021

SIDNEY GONÇALO  
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA

Atena  
Editora  
Ano 2021

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2021 Os autores

Copyright da edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

**Conselho Editorial****Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



## Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica

**Diagramação:** Daphynny Pamplona  
**Correção:** Mariane Aparecida Freitas  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** Os autores  
**Organizador:** Sidney Gonçalves de Lima

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F752 Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica /  
Organizador Sidney Gonçalves de Lima. – Ponta Grossa -  
PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-815-8

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.158220601>

1. Fósseis moleculares. 2. Geoquímica orgânica. I.  
Lima, Sidney Gonçalves de (Organizador). II. Título.

CDD 561

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

**Atena Editora**

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

contato@atenaeditora.com.br



**Atena**  
Editora  
Ano 2021



## DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



## DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



## APRESENTAÇÃO

Fósseis Moleculares ou biomarcadores em amostras geológicas, são produtos derivados de precursores bioquímicos (biopolímeros) por processos diagenéticos (processos redox), os quais tem sido aplicado a estudos ambientais, análise forense e, em especial, na avaliação de sistemas petrolíferos. Tais compostos são alvos da Geoquímica Orgânica, tornando-se uma das ferramentas indispensável na exploração do petróleo, graças ao avanço, também, de técnicas cromatográficas de separação e análise.

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica dos sedimentos e petróleo experimentou um grande incremento nas últimas décadas. O desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais de CG-EM e CG/EM/EM compõem o fator determinante. São instrumentos que propiciam a caracterização molecular em microquantidades de misturas orgânicas altamente complexas, possibilitando contornar problemas de co-eluição e obter informações mais confiáveis sobre a identidade e quantidade dos biomarcadores.

Na presente edição denominada “**Fósseis Moleculares e Aplicações em Geoquímica Orgânica**”, apresenta-se alguns estudos teóricos e práticos, desenvolvidos em diferentes instituições de ensino e pesquisa, com óleos e rochas de Bacias Sedimentares Brasileiras.

Apresenta-se uma série de 14 artigos, referentes à análise de óleos e matéria orgânica de sedimentos, com diferentes abordagens, metodologias. Há, por exemplo, trabalhos de revisão sobre biomarcadores e suas aplicações, cálculos teórico-computacionais para prever a estrutura de asfaltenos, análise de hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos recentes e, ainda, alguns estudos, correlacionando biomarcadores ao paleo-ambiente deposicional, a origem da matéria orgânica (marinha, lacustre), a fonte, a biodegradação e/ou a maturidade de amostras geológicas.

Sidney Gonçalo de Lima




## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1..... 1**

#### **ANÁLISE DE BIOMARCADORES EM ROCHAS CRETÁCEAS DA BACIA DE SÃO LUIS**


Andrenilton Ferreira Silva  
Artur Leal Carvalho Barros  
Anita Jocelyne Marsaioli  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206011>

### **CAPÍTULO 2..... 14**

#### **ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS EM SEDIMENTO DA FORMAÇÃO SERRA ALTA - PERMIANO (BACIA DO PARANÁ)**


Lorena Tuane Gomes de Almeida  
Ailton da Silva Brito  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206012>

### **CAPÍTULO 3..... 27**

#### **ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS SATURADOS E CAROTENOIDES AROMÁTICOS EM AMOSTRA DE FOLHELHO DAS CAMADAS BATATEIRA, BACIA DO ARARIPE**


Artur Leal de Carvalho Barros  
Andrenilton Ferreira Silva  
Gustavo Rodrigues de Sousa Junior  
André Luiz Durante Spigolon  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206013>

### **CAPÍTULO 4..... 42**

#### **APLICAÇÃO DOS CROMANS NA AVALIAÇÃO DA SALINIDADE E INFLUXO DE ÁGUA DOCE EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ**

Laercio Lopes Martins  
Caroline Adolphsson do Nascimento  
Georgiana Feitosa da Cruz  
Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro  
Eliane Soares de Souza  
Hans-Martin Schulz

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206014>

### **CAPÍTULO 5..... 59**

#### **AVALIAÇÃO DA ORIGEM E EVOLUÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA REGISTRADA EM FÁCIES DA FORMAÇÃO IRATI AFETADAS POR INTRUSÕES ÍGNEAS (REGISTRO PERMIANO DA PORÇÃO NORTE DA BACIA DO PARANÁ), UTILIZANDO-SE BIOMARCADORES**

Lucas Pinto Heckert Bastos  
Danielle da Costa Cavalcante  
Celma Jorge de Menezes


Carmen Lucia Ferreira Alferes  
Debora Bonfim Neves da Silva  
Andressa Oishi  
René Rodrigues  
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206015>

**CAPÍTULO 6..... 77**

BIOMARCADORES PRESERVADOS EM CARBONATOS NEOPROTEROZOICOS REGISTRADOS NA FAZENDA ARRECIFE (FORMAÇÃO SALITRE) – BAHIA

Érika Gaspar Martins  
Danielle da Costa Cavalcante  
Debora Bonfim Neves da Silva  
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206016>

**CAPÍTULO 7..... 94**

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES ÁCIDOS EM PETRÓLEOS BIODEGRADADOS: COMPARATIVO ENTRE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE EXTRAÇÃO CONTÍNUA


Georgiana Feitosa da Cruz  
Lívia Carvalho Santos  
Laercio Lopes Martins  
Luana Pontes Gouveia  
Alexsandro Araujo da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206017>

**CAPÍTULO 8..... 111**

COMPOSTOS POLARES EM PETRÓLEO APLICADOS A PROCESSOS GEOCROMATOGRÁFICOS

Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda  
Christian Rocque Souto Maior  
Sidney Gonçalo de Lima  
Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206018>

**CAPÍTULO 9..... 123**

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS INTERVALOS *OIL SHALE* PERMIANOS DA BACIA DO PARANÁ

Ailton da Silva Brito  
Lorena Tuane Gomes de Almeida  
Sidney Gonçalo de Lima


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206019>

**CAPÍTULO 10..... 133**

ESTUDO *IN SILICO* DE ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS UTILIZANDO DINÂMICA

**MOLECULAR E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**


Moisés Pereira de Araujo  
Alexandre Araujo de Souza  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060110>

**CAPÍTULO 11 ..... 146**

**OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO CODÓ – CRETÁCEO (BACIA DO PARNAÍBA)**


Edymilaís da Silva Sousa  
Chribstian Dário Silva de Melo  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060111>

**CAPÍTULO 12..... 161**

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SEPARAÇÃO DE COMPONENTES DE PETRÓLEOS BRASILEIROS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL**

Georgiana Feitosa da Cruz  
Jhonny Costa Carvalho  
Lívia Carvalho Santos  
Laercio Lopes Martins

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060112>

**CAPÍTULO 13..... 180**

**CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SEDIMENTOS DO RIO PARNAÍBA, TERESINA – BRASIL**


Analine Daiany Costa Andrade  
Artur Leal de Carvalho Barros  
Michel Ricardo de Barros Chaves  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060113>

**CAPÍTULO 14..... 194**

**PRESERVAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS NO REGISTRO ESTRATIGRÁFICO E SUAS IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS**

Ailton da Silva Brito

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060114>

**SOBRE O ORGANIZADOR..... 210**

**ÍNDICE REMISSIVO..... 211**

## PRESERVAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS NO REGISTRO ESTRATIGRÁFICO E SUAS IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS

*Data de aceite:* 01/01/2022

*Data de submissão:* 13/07/2021

**Ailton da Silva Brito**

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG-UFPA), Belém-Pá  
<http://lattes.cnpq.br/9873489431846769>

**RESUMO:** Geopolímeros são produtos das transformações de biopolímeros sintetizadas por plantas terrestres, planctônicas e bentônicas. Aqueles presentes nos sedimentos e rochas que passaram por pequenas alterações ao longo do tempo geológico, onde houve a preservação do esqueleto carbônico, são conhecidos como fósseis moleculares. Com o advento da cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CGEM), equipamentos analíticos que permitem a identificação dos fósseis moleculares, houve uma revolução no estudo das sucessões estratigráficas. A fração solúvel extraída das rochas sedimentares ricas em matéria orgânica permite a identificação e caracterização do ambiente deposicional. Assim como, das condições ambientais reinantes durante a formação de cada estrado sedimentar que preservou carbonato orgânico suficientemente analisável ao longo da coluna geológica. As interpretações paleoambientais são possíveis devido as transformações das cadeias carbônicas serem dependentes das condições do meio ambiente, tais como salinidade, disponibilidade

de oxigênio livre, temperatura, profundidade e fauna característica de cada ambiente (marinho, lago, continente). Da mesma forma, é possível fazer inferências sobre a idade da rocha a partir de marcadores característicos sintetizados por flora com biozona de baixa amplitude. Tornando-se úteis na identificação do período de formação das rochas geradoras de hidrocarbonatos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Folhelho rico em carbono orgânico, Matéria orgânica sedimentar, Biomarcadores, Interpretações paleoambientais.

### GEOPOLYMERS PRESERVATION IN THE STRATIGRAPHIC RECORD AND ITS PALEOENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

**ABSTRACT:** Geopolymers are formed from biopolymers synthesized by terrestrial, planktonic and benthic plants. When it is present within sediment or rock that usually underwent to small changes across the geological time, with the carbon skeleton preservation are called molecular fossils. Since the arrival of gas chromatography and mass spectrometry (GCMS), an analytical equipment that allow identification of molecular fossils, there was a revolution in the study of stratigraphic record. The soluble fraction extracted from sedimentary rocks rich in organic matter allows the identification and characterization of the depositional environment. Furthermore, the environmental conditions prevailing during the formation of each sedimentary bed that preserved enough organic carbon throughout the geological section. The paleoenvironmental interpretations are possible due to the transformations of carbon chains depends on the environmental conditions, such as salinity, free oxygen, temperature, depth

and characteristic fauna of each environment (marine, lacustrine, terrestrial). Likewise, characteristics biomarkers synthesized by flora with low amplitude biozone, limited to a given geological time interval, it is possible to make inferences about the rock age. A useful tool in identifying the period of formation of the source rock.

**KEYWORDS:** Organic-rich shales, Sedimentary Organic Matter, Biomarkers, Paleoenvironment Interpretation.

## 1 | INTRODUÇÃO

As rochas sedimentares representam cerca de 75% das rochas que capeiam a crosta terrestre. Dentre estas, aproximadamente 60 % são rochas siliciclásticas finas (folhelhos, argilitos, siltitos). A decantação de partículas finas com predominância de granulometria inferior a 4  $\mu\text{m}$  tende a formar finas laminações. Estas são compostas por argilominerais, separadas por lentes de grãos siliciclásticos tamanho silte (quartzo, feldspatos) ou marcadas apenas por diferenças texturais, formando os folhelhos. A granulometria fina nos folhelhos consequentemente baixa permeabilidade é o fator primário que os permitem preservar matéria orgânica no registro estratigráfico ao longo da colunar geológica. A formação das rochas siliciclásticas finas está condicionada a predominância de baixa energia no ambiente deposicional subquoso suficiente para que haja decantação das partículas em suspensão. Em ambientes onde além da baixa energia predominam condições anóxicas < 0.1ml/l de O<sub>2</sub> conforme Rhodes e Morse (1971), os folhelhos se tornam excelentes meios de preservação, gerando os folhelhos ricos em carbono orgânico, conhecidos simplesmente pelo termo folhelho negro (*black shales*).

*Black shales* são os principais geradores de hidrocarbonatos em um sistema petrolífero convencional e não-convencional. São alvos de pesquisas tanto acadêmicas quanto do setor privado relacionado as empresas petrolíferas. A grande parte das informações obtidas são a partir dos fósseis moleculares nelas presente. Fósseis moleculares são moléculas sintetizadas por plantas terrestres, planctônicos e bentônicos (algas, bactérias) encontrados em sedimentos, rochas sedimentares e petróleo que não sofreram alteração ou passaram por pequenas alterações ao longo do tempo geológico, onde houve a preservação do esqueleto carbônico (TISSOT; WELTE 1984; PETERS *et al.*, 2005a). O estudo da matéria orgânica sedimentar permite investigar o potencial para geração de hidrocarboneto de uma rocha geradora, tornando-se crucial para caracterização do sistema petrolífero.

Nesse contexto, os fósseis químicos tornam-se excelentes marcadores moleculares que permitem compreender o caminho da migração do óleo da rocha geradora a reservatório (correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora) e avaliar a evolução e o grau de maturação térmica. Por outro lado, o estudo acadêmico dessas rochas também permite investigar i) a flora precursora a matéria orgânica sedimentar; ii) o ambiente deposicional (Lago, Estuário, Marinho); iii) as condições ambientais (hipersalino, anóxico ou oxidante); iv) os processos

diagenéticos, e; v) até mesmo inferir a idade da rocha geradora ou petróleo. Por exemplo, o oleanano é um biomarcador característico das flores das angiospermas encontrado apenas em óleos e rochas do Neógeno e Cretáceo Superior (PETERS *et al.*, 2005a)

## 2 I ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

Matéria orgânica sedimentar (MOS) refere-se a todo material presente nos sedimentos e rochas derivados de organismos. As principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos são fitoplâncton, plantas superiores, bactérias e zooplâncton (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Fitoplâncton e bactérias são responsáveis por cerca de 50 a 60 % da produção da matéria orgânica mundial (TISSOT; WELTE, 1984). Esses autores afirmam que fitoplâncton, principalmente diatomáceas, dinoflagelados, cyanophyceae e nanoplâncton são as principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos marinhos, contudo, em alguns ambientes de águas rasas com luz suficiente para a fotossíntese os fitobentos podem se tornar a fonte principal. Fungos aparentemente não tem contribuição significativa para a matéria orgânica sedimentar (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Os organismos supracitados são constituídos essencialmente por carboidratos, proteínas e lipídios. (TISSOT; WELTE, 1984), sendo os lipídios os principais compostos químicos fontes de fósseis moleculares.

A produção, acumulação e preservação da matéria orgânica incorporada nos sedimentos são importantes parâmetros para a ocorrência de rocha sedimentar rica em matéria orgânica, porventura, geradora de hidrocarboneto. Rochas geradoras são rochas sedimentares de granulação fina ricas em matéria orgânica que apresenta quantidade, qualidade e maturação térmica adequada (PETTERS; CASSA, 1994; PETERS *et al.*, 2005b). Normalmente uma rocha sedimentar apresenta teores de carbono orgânico total (COT) inferior a 1,0%. Para ser considerada rocha geradora, os folhelhos devem conter no mínimo 1,0% de carbono orgânico total, enquanto calcários apresentam em torno de 0,6% (TISSOT; WELTE, 1984). Conforme Libes (2009), o teor de carbono orgânico de rocha geradora que origina uma grande quantidade de petróleo é de 0,5 a 5%. Todavia, o valor mínimo de COT para uma rocha sedimentar ser considerada geradora está em função do tipo de matéria orgânica presente na rocha (TISSOT; WELTE, 1984).

A produção orgânica no ambiente subquoso é controlada principalmente pela luz, temperatura e composição química presente na coluna d'água (nutrientes como fosfatos e nitratos). A atividade biológica fotossintética concentra-se na zona eufótica, localizada próxima a superfície. A profundidade total da zona eufótica está em função das condições locais dos fatores supracitados (luz, temperatura e composição química), normalmente situa-se em torno de 200 m da superfície. Contudo, a produção orgânica concentra-se majoritariamente nos primeiros 60 a 80 m da coluna d'água (TISSOT; WELTE, 1984). A matéria orgânica presente nos sedimentos é composta por moléculas derivadas de partes orgânicas, que pode ser de restos de plantas terrestres (lignina, celulose carboidratos) e



de organismos planctônicos e bactérias (lipídios e proteínas) (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Quimicamente esses compostos são formados essencialmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, além de nitrogênio e enxofre. Carbono e hidrogênio são os principais constituintes do querogênio. Para cada 1000 átomos de carbono, há entre 500 e 1800 átomos de hidrogênio, dependendo do tipo e evolução da matéria orgânica. O oxigênio é o terceiro mais abundante, variando de 25 a 300 átomos. Nitrogênio e enxofre apresentam as menores proporções, 5 a 30 e 10 a 25 átomos para cada 1000 átomos de C, respectivamente (TISSOT; WELTE, 1984).

O tipo e complexidade da matéria orgânica incorporada aos sedimentos ao longo do tempo geológico este em função da complexidade e evolução da vida em si. As principais fontes de hidrocarbonetos até o Devoniano eram representadas por fitoplâncton marinho e bactérias, e por vezes, algas bentônicas e zooplâncton (TISSO; WELTE, 1984). A partir do Devoniano as plantas vasculares do grupo das pteridófitas conquistaram o continente, e passaram a contribuir para a matéria orgânica sedimentar e geração de petróleo. Alta contribuição de plantas superiores em sedimentos marinhos são identificadas nos folhelhos da Formação Pimenteiras (Mesodevoniano) e Longá (Devoniano Superior-Mississippiano) da Bacia do Parnaíba (BRITO *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2020).

### 3 I EVOLUÇÃO E MATURAÇÃO TÉRMICA DOS BIOPOLÍMEROS

O soterramento dos sedimentos promove transformações da matéria orgânica devido a maturação térmica e consequente geração de petróleo. A maturação está em função de dois fatores importantes: a **temperatura** e o **tempo**. O processo de maturação pode ser dividido em três fases com intervalos de temperaturas distintos, nos quais tem-se a matéria orgânica imatura (diagênese), matura (catagênese) e senil ou supermatura (metagênese).

#### 3.1 Diagênese

Diagênese é a fase inicial de transformações físico-químicas que ocorrem nos primeiros milhares de anos após o soterramento sob temperaturas até 50°C (LIBES, 2009). A atividade microbiana é um dos principais agentes de transformação e decomposição da matéria orgânica atuantes desde a sedimentação até o início da diagênese. Lipídios e lignina são mais resistentes à degradação, sendo os lipídios um dos componentes mais importantes no petróleo. O CO<sub>2</sub>, amônia e a água são geradas como subprodutos dessas reações (TISSOT; WELTE, 1984).

Os processos físico-químicos atuantes durante a diagênese promovem uma reestruturação do material orgânico em busca de equilíbrio frente as novas condições de temperatura e pressão. Contudo, a estabilidade química do material orgânico lhes confere pouca mudança na sua composição, sendo estas graduais conforme o aumento

da temperatura (DOW, 1977). As mudanças químicas que ocorrem na estrutura dos compostos, como perdas de grupos funcionais e polimerização, levam os biopolímeros (proteínas, carboidratos, lipídios) a serem convertidos em novas estruturas policondensadas mais estáveis – os **geopolímeros** – conhecidos como querogênio (DOW, 1977; TISSOT; WELTE, 1984; TYSON, 1995). O **querogênio** representa a fração insolúvel em solvente orgânico, e o **betume** a fração solúvel (figura 01). Durante esse processo ocorrem algumas moléculas livres de lipídios que sofrem pouca ou nenhuma alteração na composição ou estrutura molecular, pois são compostos mais resistentes a degradação microbiana, essas moléculas são os **fósseis geoquímicos**. As modificações estruturais dos biomarcadores são sistemáticas e sequenciais, o que permite correlacioná-lo com seu precursor biológico (PHILP, 1985). A matéria orgânica resultante dessa primeira etapa ainda é imatura e o hidrocarboneto mais importante formado durante essa etapa é o metano. Nos últimos estágios da diagênese são produzidos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e alguns heteroátomos pesados. O fim da diagênese da matéria orgânica sedimentar é marcado por um índice de reflectância da vitrinita de cerca de 0,5 % equivalente ao início da formação da hulha, onde a maioria dos grupos carboxílicos são removidos (TISSOT; WELTE, 1984).

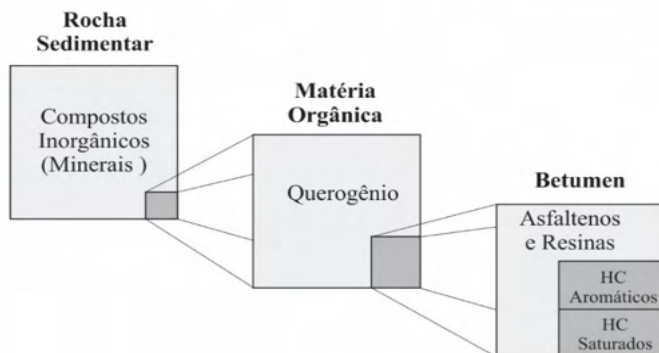


Figura 1. Distribuição da matéria orgânica sedimentar. Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos são compostos apenas de C e H, já os asfaltenos contêm C, H, O, S e N. Fonte: modificado de Tissot e Welte (1984).

### 3.2 Catagênese

A formação de sucessivos novos estratos sedimentares promove o soterramento das camadas sotopostas. A catagênese representa a evolução térmica do querogênio com o aumento do soterramento no intervalo de alguns quilômetros de profundidade e temperaturas na ordem de 50° a 150°C (DOW, 1977). Na catagênese a matéria orgânica é classificada como madura e o craqueamento térmico é responsável pela geração dos primeiros hidrocarbonetos líquidos (oil window), posteriormente gás seco e condensado (TISSOT;

WELTE, 1984). A quantidade e qualidade de hidrocarboneto formado são controladas pela concentração, tipo e maturidade termal do querogênio presente a rocha fonte (DOW, 1977). O fim da catagênese é marcado pelo desaparecimento das cadeias de carbonos alifáticos do querogênio, corresponde ao índice de vitrinite, em torno de 2.0%. Esse índice equivale ao rank do antracito. A partir deste ponto não há mais geração de petróleo (TISSOT; WELTE, 1984). Os processos operantes sobre a matéria orgânica durante a catagênese são similares aos que ocorrem durante a carbonificação do carvão (DOW, 1977).

### 3.3 Metagênese

Na metagênese a matéria orgânica encontra-se no mais alto estágio evolutivo da rocha sedimentar, próximo as condições de metamorfismo, com temperaturas que variam de 150 a 200°C (TISSOT; WELTE, 1984). Esse estágio é alcançado apenas em grandes profundidades e representa a última fase significativa de alteração termal do material orgânico (HUNT, 1995). É o intervalo normalmente denominado por alguns geólogos de anquimetamorfismo. Nessa etapa a matéria orgânica é senil, representada apenas por metano (gás seco) e carbono orgânico residual (TISSOT; WELTE, 1984).

## 4 | FOLHELHOS RICOS EM CARBONO ORGÂNICO

*Black shale* é o termo comumente usado para as rochas finas ricas em matéria orgânica, que contêm mais de 1,0% de carbono orgânico. Rochas com significativos altos teores de carbono orgânico, como é o caso dos Folhelhos Irati da Bacia do Paraná, cujos teores chegam a 27%, são denominados de folhelhos betuminosos ou *oil shale*. A matéria orgânica é o principal componente responsável pela coloração escura, dando nome a rocha. *Black shale* são finamente laminados formados a partir da decantação de partículas siliciclásticas finas e matéria orgânica em suspensão no ambiente redutor, o que favorece a formação de cristais de pirita disseminados seguindo as laminações. Contudo, nem todo folhelho negro é necessariamente rico em carbono orgânico (WIGNALL; HALLAM, 1992). Assim, como já foi colocado por Spears (1980), é possível folhelho cinza escuro apresentar maior teor de COT que um folhelho negro. Os *black shale* da Formação Pimenteiras na Bacia do Parnaíba registram valores de 0,19 a 0,85%, de carbono orgânico (GONZÁLEZA *et al.*, 2020). Já os folhelhos cinza-escuros denominados Laje Azul da Formação Irati no estado de Santa Catarina chegam a 5%. Dessa maneira, atualmente na literatura estrangeira especializada ao invés do uso simplificado do termo folhelho negro usa-se *organic-rich shale* que englobam ambos os conceitos supracitados.

As condições para a preservação de *organic-rich shale* depende de vários fatores como *input* orgânico, condições oxi-redox do ambiente, circulação da água, produtividade da matéria orgânica, ação microbiana e taxa de sedimentação (DEMAISON; MOORE, 1980; NICHOLS, 2009). Os principais fatores controladores da preservação da matéria orgânica

sedimentar são: i) a produção primária; ii) prevalência de condições anóxicas no meio; iii) elevadas taxas de sedimentação (LEE, 1992; SAGEMAN *et al.*, 2003). A alta produtividade orgânica tem a tendência de criar ambiente com baixa concentração de oxigênio, devido à destruição do material orgânico e conversão para CO<sub>2</sub>, seguido pela produção de H<sub>2</sub>S por bactérias redutoras de sulfato. A baixa concentração ou ausência de oxigênio livre reduz a taxa de consumo da matéria orgânica (TISSOT; WELTE, 1984). Em ambientes oxidantes altas taxas de sedimentação são cruciais para a preservação da matéria orgânica (RABOUILLE; GAILLARD, 1991; HAY, 1995). Altas taxas de *input* sedimentar eleva a taxa de soterramento do material orgânico.

Outro fator que tem se mostrado relevante é a distância percorrida durante a decantação. Profundidades rasas do ambiente deposicional reduz o *timing* de degradação da matéria orgânica. Mares epíricos são um bom exemplo. As condições transgressivas que predominaram durante o Devoniano Superior favoreceram incursões marinhas sob as regiões cratônicas costeiras do Gondwana, formando mares epicontinentais (ALMEIDA; CARNEIRO, 2004). Esses mares rasos deixaram depósitos de *black shales* nas bacias intracratônicas brasileiras do Amazonas (Formação Barreirinha), Solimões (Formação Jandiatuba), Parnaíba (Formação Pimenteiras) e Paraná (Formação Ponta Grossa). Os depósitos supracitados compreendem as principais rochas geradoras de hidrocarbonetos das suas respectivas bacias. Na Bacia do Paraná os *organic-rich shale* permianos da Formação Irati compreendem depósitos ditos *oil shales*. Também foram formados em ambiente marinho epicontinental.

## 5 | FÓSSEIS MOLECULARES

Fósseis moleculares, também conhecidos como biomarcadores e marcadores biológicos, podem fornecer importantes informações sobre as condições ambientais reinantes durante a deposição e diagênese. Ambientes deposicionais são caracterizados por diferentes assembleias de organismos e consequentemente biomarcadores. *n*-Alcanos ímpares de cadeias curtas (C<sub>15</sub> a C<sub>21</sub>) são característicos de organismos marinhos e os de cadeias longas (C<sub>25</sub> a C<sub>37</sub>) características de plantas terrestres (LIBES, 2009). *Botryococcane* é um biomarcador formado a partir de *Botryococcus braunii*, uma alga típica de ambiente lacustrino. O 24-*n*-Propilcolestano é um marcador biológico típico de algas marinhas do Devoniano ao Recente (Ver tabela 1). Na ausência de amostras de rocha, biomarcadores presentes no petróleo podem fornecer informações da litologia da rocha fonte. Por exemplo, a ausência de diasteranos indica que o petróleo é de rocha pobre em argila, normalmente formada por carbonatos (PETERS *et al.*, 2005a).

A maturação térmica dificulta as interpretações paleoambientais. Rochas fontes imaturas são ideais para o estudo das condições deposicionais, devido a reduzida taxa de transformações das cadeias carbônicas. Dessa forma, conhecer o grau de maturação

térmica seja em estudo de caracterização do potencial gerador da rocha ou reconstrução paleoambiental é essencial. No estudo de rochas maduras, esse efeito precisa ser levando em consideração durante as interpretações paleoambientais. A determinação da maturidade térmica pode ser realizada com o auxílio de diagramas ternários das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (PETERS *et al.*, 2005a). Rochas termicamente imaturas são ricas em compostos polares. O aumento da maturação promove o craqueamento térmico dos compostos e conseqüente formação de hidrocarbonetos saturados. Assim, o percentual desses compostos aumenta gradativamente com a evolução térmica em relação aos demais compostos.

Ambiente lacustrino apresentam normalmente uma grande variação espacial e temporal de salinidade, condições redox, profundidade, temperatura e *input* de matéria orgânica o que torna o estudo das rochas geradoras de lago, da ótica da geoquímica orgânica, um grande desafio. Nesse ambiente, estudos mostram que petróleo de rocha geradora depositada em águas salobras apresenta alta porcentagem de terpanos tricíclicos em comparação com hopanos, com predominância de 24-metil- e 24-etilcolestano ( $C_{28}$  e  $C_{29}$ ) e algum colestano ( $C_{27}$ ). Petróleo de rocha geradora depositada sob águas salinas apresentam alta porcentagem de gamacerano, já aquelas depositadas em água doce apresentam baixa concentração de esteranos em relação aos hopanos (PETERS *et al.*, 2005b).

Fósseis moleculares são os principais objetos de estudo da geoquímica orgânica, tornando-se uma ferramenta relativamente recente no estudo da origem, acumulação, migração, exploração de petróleo e no entendimento das condições paleoambientais. Os grupos de biomarcadores e não-marcadores mais utilizados na caracterização de rochas geradoras são os *n*-Alcanos, Isoprenóides acíclicos, terpanos (tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos), esteranos e hopanos, descrito a seguir.

BIOMARCADOR	ORIGEM BIOLÓGICA	AMBIENTE SEDIMENTAR
$nC_{15}$ , $nC_{17}$ , $nC_{19}$	Algas	Lacustre, Marinho
$nC_{15}$ , $nC_{17}$ , $nC_{19}$	G. prisca, ~Ordoviciano	Marinho tropical
$nC_{27}$ , $nC_{29}$ , $nC_{31}$	Plantas superiores	Terrígenos
$nC_{23}$ - $nC_{31}$ (ímpares)	Algas não marinhas	Lacustre
$C_{12}$ - $C_{24}$	Bactérias	Lacustre, Marinho
2,6,10,15,19-pentametilicosano	<i>Archaea</i>	Anóxico, hipersalino
<i>Botryococcane</i>	Algas verdes, <i>Botryococcus</i>	Lacustre, Salobo

$C_{25}$ – $C_{34}$ alcanos macrocíclicos	Algas verdes, <i>Botryococcus</i>	Lacustre salobo
$C_{15}$ – $C_{23}$ alcanos ciclohexil (ímpares)	G. prisca, ~Ordoviciano	Marinho
$\beta$ -Caroteno	Cianobactérias, algas	Árido, hipersalino
Filocladanos	Coníferas	Terrígeno
4 $\beta$ -Eudesmano	Plantas superiores	Terrígeno
$C_{19}$ – $C_{30}$ terpanos tricíclicos	<i>Tasmanites?</i>	Marinho, alta latitude
23,24-Dimetilcolestano	Dinoflagelados?, haptophyta	Marinho
$C_{30}$ 24- <i>n</i> -propilcolestano	Algas chrysophyta	Marinho
4-Metilesterano	Algumas bactérias, dinoflagelados	Lacustre, marinho hipersalino
Diasterano	Algas, plantas superiores	Rochas marinhas ricas em argilominerais
25,28,30-trisnorhopano	Bactérias	Marinho anóxico
$C_{35}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-hopano	Bactérias	Redutor a anóxico
18 $\alpha$ -Oleanano	Plantas superiores ( $\geq$ Cretáceo)	—
Gamacerano	Tetraimanol	Hipersalino

Tabela 1. Biomarcadores que em quantidade adequada tornam-se indicadores de ambientes deposicionais. Fonte: Peters *et al.* (2005b) e LIBES (2009).

## 5.1 Alcanos lineares

Alcanos lineares ou *n*-Alcanos são hidrocarbonetos saturados acíclicos (figura 2) de fórmula  $C_nH_{2n+2}$  também conhecido como *n*-parafinas. A série dos componentes homólogos das parafinas é obtida pelo aumento do número de carbonos na fórmula (PETERS *et al.*, 2005a). Apesar de ser aqui a classe dita não-biomarcador, por não está atrelada a um precursor específico, sua distribuição é um importante parâmetro utilizado para diferenciar paleoambientais. A análise dessa classe via CGMS é efetuada através do íon *m/z* 85. A matéria orgânica marinha algálica é comumente indicada pela abundância de *n*-alcanos de cadeias curtas, principalmente *n*-alcanos ímpares ( $C_{15}$  a  $C_{17}$ ), particularmente  $C_{17}$  (PETERS *et al.*, 2005a). A matéria orgânica derivada de plantas superiores como folhas e ceras vegetais é caracterizada pela predominância de *n*-alcanos de cadeias longas (>22) e por uma forte predominância de *n*-alcanos ímpares, principalmente de *n*- $C_{23}$  a *n*- $C_{35}$ , especialmente *n*- $C_{27}$ , *n*- $C_{29}$  e *n*- $C_{31}$  (TISSOT; WELTE, 1984; GRICE; EISERBECK, 2014). A predominância de *n*-alcanos de números pares entre *n*- $C_{14}$  a *n*- $C_{22}$  é outro indicador de contribuição de



matéria orgânica originada de plantas terrestres (KUHN *et al.*, 2010). A contribuição de matéria orgânica de origem marinha e continental pode gerar uma distribuição bimodal dos *n*-alcanos (PETERS *et al.*, 2005a). Rochas geradoras de ambientes transicionais também podem apresentar uma bimodalidade com ocorrência de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos) de baixa ( $C_{15}$  a  $C_{17}$ ) e alta ( $C_{25}$  a  $C_{33}$ ) massa molecular (EGLINTON; MURPHY, 2013).

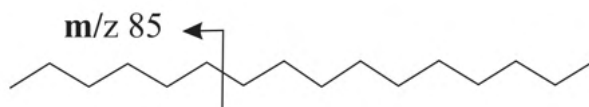


Figura 2. Estrutura do *n*-alcano  $C_{16}H_{32}$  com o íon característico da classe.

Deve-se atentar para a maturação térmica que leva a redução dos compostos insaturados de alta massa molecular para formação de hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular, como esteranos e hopanos, ou compostos aromáticos (PETERS *et al.*, 2005a), o que ocasiona o aumento relativo dos *n*-alcanos de baixo peso molecular ( $C_{15}$  a  $C_{17}$ ), comprometendo a interpretação da origem da matéria orgânica (TISSOT; WELTE, 1984).

## 5.2 Isoprenóides

Isoprenóides são alcanos saturados ramificados formados a partir da união de unidades de isopreno ( $C_5$ ) e com grupos de metila a cada quatro átomos de carbono da cadeia principal. A unidade isopreno  $C_5$  (figura X) é formada por cinco carbonos, sendo que a terminação próxima ao grupo metil é chamado de cabeça (*Head*) e a outra de calda (*Tail*). A união desses elementos forma isoprenóides regulares (*head-to-tail*), irregulares (*head-to-head* ou *tail-to-tail*). O pristano ( $C_{19}$ ) e o fitano ( $C_{20}$ ) são os isoprenóides mais abundantes em rochas sedimentares fontes de hidrocarbonetos e comumente usados para interpretações das condições paleoambientais.

Pristano e fitano são derivados principalmente do fitol formado a partir da cadeia lateral fitil da clorofila presente em organismos fototróficos. Sob condições redutoras ocorre a clivagem da cadeia lateral fitil, produzindo o fitol, o qual é reduzido para dihidrofitol e, posteriormente para fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico e descarboxilado e reduzido a pristano (PETERS *et al.*, 2005b; LIBES, 2009). A relação entre pristano (Pr) e fitano (Ph) é um excelente indicador do paleoambientes deposicional. Variações nas condições de isoprenóides estão relacionadas às flutuações do potencial redox (Eh) no ambiente, dessa forma essa razão pode ser usada para diferenciar ambientes óxidos e anóxicos. Assim, razões Pr/Ph > 1 indicam ambientes oxidantes, altas razões Pr/Ph (>3) indica matéria orgânica oriunda de fontes terrestres depositadas sob condições

óxidas a subóxidas, já razões Pr/Ph <1 indica ambiente anóxico, quando são razões muito baixas (<0,8) pode indicar ambiente anóxico, comumente salino a hipersalino ou ambiente carbonático (KILLOPS; KILLOPS, 2005).

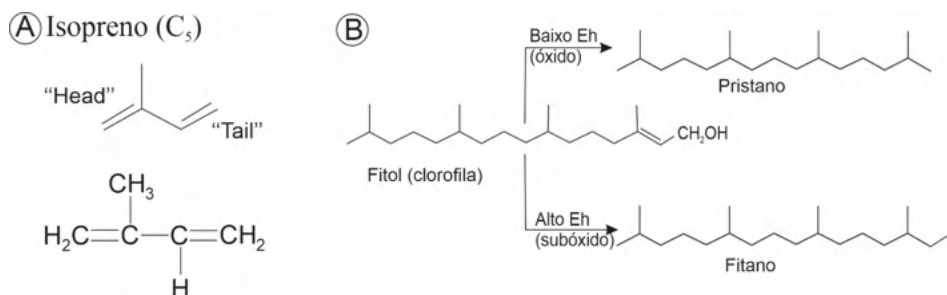


Figura 3. A) Unidade Isopreno. B) Processo de formação do pristano e fitano a partir do fitol derivado da cadeia lateral da clorofila. Fonte: Peters *et al.* (2005b).

### 5.3 Terpanos

Terpanos ( $m/z$  191) é uma classe abrangente de biomarcadores cíclicos (figura 4) presente em rochas geradoras e no petróleo. Sua ampla ocorrência os tornou de grande importância na geoquímica orgânica, aplicados no estudo de maturação, idade geológica e origem da matéria orgânica. Muitos terpanos presentes em petróleo são originados da membrana lipídica de bactérias procariontes que formam várias séries homólogas com componentes acíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (PETERS *et al.*, 2005a). Os tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos são os terpanos mais comuns em óleo e sedimento, especialmente os pentacíclicos.

Os **terpanos tricíclicos** (C<sub>19</sub> a C<sub>30</sub>) tem sua origem principal atribuída ao isoprenóide C<sub>30</sub> presente na membrana de organismos procariontes, estando presentes tanto em ambiente lacustre como marinho (NETO *et al.*, 1982; PETERS *et al.*, 2005b). A distinção do petróleo formado em ambiente marinho e lacustre geralmente pode ser feita usando a razão C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> de terpanos tricíclicos (PETERS *et al.*, 2005b). Os terpanos tricíclicos C<sub>28</sub> e C<sub>29</sub> são usados na correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. Os quatro isômeros em C-13 e C-14 ( $\beta\alpha$ ,  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$  e  $\beta\beta$ ) ocorrem em rocha imatura com predominância de  $\beta\alpha$  e  $\alpha\alpha$ , com o aumento da maturidade o isômero  $\beta\alpha$  torna-se predominante (PETERS *et al.*, 2005b). **Terpanos tetracíclicos** (C<sub>24</sub> a C<sub>27</sub>) são provavelmente hopanos degradados como é proposto por Peters *et al.* (2005b) e Philp (1985). Este último autor sugeriu que a origem dos tetracíclicos está relacionada à degradação microbiana e termal dos hopanos, onde ocorre a abertura do anel E. Conforme Brassell *et al.* (1993) há uma predominância de terpanos tetracíclicos em ambiente continental como o lacustre e deltas, sugerindo precursores terrestres. A abundância de terpanos tetracíclicos C<sub>24</sub> em petróleo podem indicar rochas geradora de ambiente deposicional carbonático ou evaporítico (PETERS *et al.*, 2005b).

Os **terpanos pentacíclicos** são os biomarcadores cíclicos mais estudados usados como indicadores da origem da matéria orgânica, ambiente deposicional, evolução térmica e nível de biodegradação (WAPLES; MACHIHARA, 1991; PETERS; MOLDOWAN, 1993). Eles estão presentes em organismos procariontes e plantas superiores e aparentemente ausentes em algas eucariontes (Peters *et al.* 2005b). Os pentacíclicos mais comuns são os hopanóides (hopanos) e os não hopanóides (gamacerano e oleanano). O gamacerano é provavelmente produto da diagênese do tetrahimanol (um álcool triterpanóide) presente em sedimentos marinhos desde o Proterozóico (KILLOPS; KILLOPS, 2005) e sua alta concentração é considerado um indicador de ambiente deposicional hipersalino com estratificação da coluna d'água (PETERS *et al.*, 2005a).

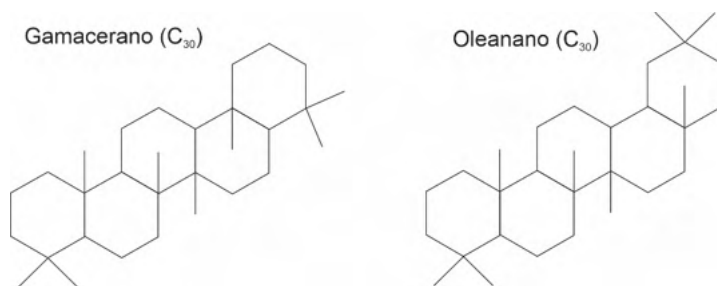


Figura 4. Estrutura do Gamacerano e Oleanano.

## 5.4 Hopanos

Hopanos são triterpanos pentacíclicos comuns em petróleo e rochas geradoras, formados a partir do bacteriopanotetrol (figura 5A), um composto presente na membrana celular de organismos procarióticos como bactérias e cianobactérias (GRICE; EISERBECK, 2014). Os hopanóides mais frequentemente analisados são C<sub>27</sub> a C<sub>35</sub> que formam uma série homóloga com as configurações 17 $\alpha$ (H),21 $\alpha$ (H)-, 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-, 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)- e 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopanos (Waples; Machihara 1991). A configuração biológica 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-22R é mais instável termicamente (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Assim, durante a diagênese os 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-hopanos são convertidos em hopanos  $\alpha\beta$  e  $\beta\alpha$  (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Os isômeros C<sub>27</sub> 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm) e o 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorneohopano (Ts) são amplamente utilizados para caracterização da maturação térmica (figura 5B). Tm é menos estável o que promove sua redução em relação ao Ts durante a evolução térmica. Dessa forma a razão Ts/(Tm+Ts) pode ser usada para inferir o grau de maturação. Já a razão hopano C<sub>31</sub>/C<sub>30</sub> é um parâmetro muito útil para distinguir ambiente deposicional marinho e lacustre, principalmente associado a outros parâmetros como a razão C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> de terpanos tricíclicos (PETERS *et al.*, 2005).

## Hopano em Rocha Sedimentar e Petróleo

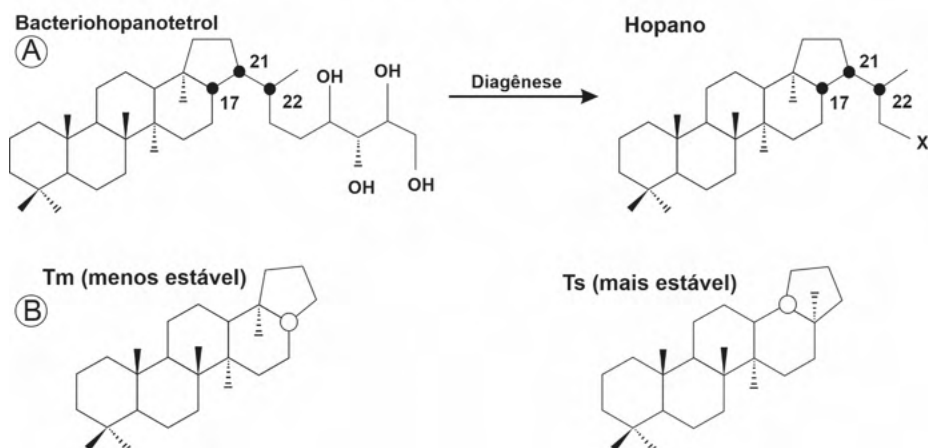


Figura 5. A) Hopano formado a partir do bacteriohopanotriol presente na membrana lipídica de organismos procariontes. B) estrutura do 17 $\alpha$ (H)-22, 29,30-Trisnorhopano (Tm) e o 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano (Ts). (Fonte: Peters *et al.* (2005b).

### 5.5 Esteranos

Os esteranos (íon  $m/z$  217) são hidrocarbonetos tetracíclicos saturados formados por seis unidades de isopreno. São o produto diagenético dos esteróis, encontrado nas membranas de organismos eucariontes, como algas e plantas superiores (WAPLES; MACHIHARA, 1991; GRICE; EISERBECK, 2014). A principal classe de esteranos presentes no petróleo são os Esteranos regulares (figura 6) –  $C_{27}$  (colestano),  $C_{28}$  (ergostano) e  $C_{29}$  (sitostano) presentes em variados organismos fotossintéticos (PETERS *et al.*, 2005b). A predominância de  $C_{27}$  está relacionada a material orgânico derivado de plâncton e zooplâncton,  $C_{28}$  a algas lacustres e  $C_{29}$  indica a contribuição de plantas superiores (Huang; Meinschein, 1979). A configuração 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H) ou simplesmente  $\alpha\beta\beta$ , resultado de mudanças na estereoquímica em C-14 e C-17 dos esteróis, é um produto diagenético característico de ambiente hipersalino (WAPLES; MACHIHARA, 1991). A distribuição dos esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  em diagramas ternários pode ser usada para diferenciar ambientes deposicionais (marinho, lacustre, estuário, terrestre). Contudo, o principal uso da distribuição dos esteranos em diagramas ternários é para diferenciar tipos de petróleos das diferentes rochas fontes ou diferenciar as fácies orgânicas de uma mesma rocha geradora (HUANG; MEINSCHIN, 1979; WAPLES; MACHIHARA, 1991).

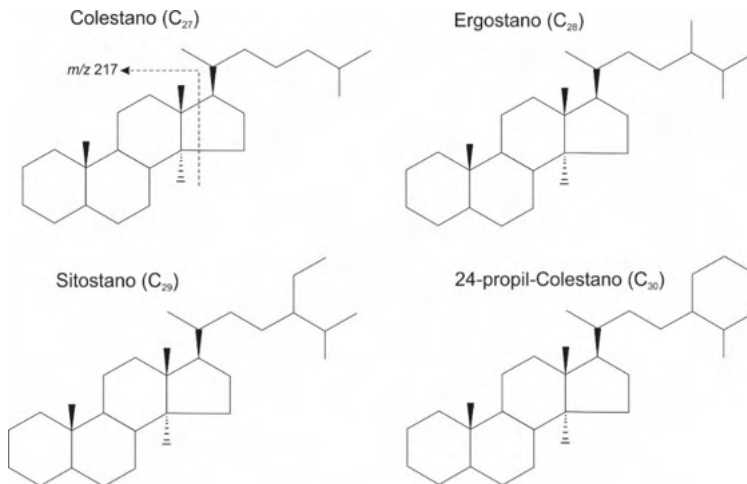


Figura 6. Estruturas dos esteranos de  $C_{27}$  a  $C_{30}$  com seus principais íons de fragmentação. Fonte: Waples e Machihara (1991).

## 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ambientes deposicionais são marcados por particular assembleia de organismos, assim como condições físico-químicas. Por conseguinte, os depósitos sedimentares resultantes apresentarão biomarcadores e parâmetros moleculares característicos, devido a relativa resistência a oxidação, biodegradação e a outros processos atuantes durante a sedimentação. As principais classes de organismos produtores de matéria orgânica sedimentar são bactérias, algas e plantas superiores. Os marcadores moleculares por elas geradas, principalmente lipídicos, permitem identificar por exemplo ambiente marinho (predominância de  $C_{15}$  e  $C_{17}$ , esterano  $C_{27}$ , diasterano); sob condições hipersalinas ( $\beta$ -Caroteno, gamacerano); ambiente lacustre (*botryococcane*, esterano  $C_{28}$ ); predominantemente anóxico ( $Pr/Ph < 1$ ,  $C_{35}$   $17\alpha,21\beta(H)$ -hopano); ou óxido ( $Pr/Ph > 1$ ), e; input sedimentar rico em matéria orgânica continental (predominância de  $n-C_{27}$ ,  $n-C_{29}$  e  $n-C_{31}$ , esterano  $C_{29}$ , Filocladanos).

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará – PPGG-UFPa.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.F.M; CARNEIRO, C. Del Ré. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito Neves B.B (org.). **Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. Beca, p. 43-58.

BRASSELL, Simon C. Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: **Organic Geochemistry**. Springer, Boston, MA, 1993. p. 699-738.

BRITO, Ailton S. et al. **Postglacial transgressive shales of Upper Devonian–Lower Carboniferous boundary of the Parnaíba Basin**. Journal of South American Earth Sciences, v. 101, p. 102621, 2020.

DEMAISON, G. J; MOORE, G. Tn. **Anoxic environments and oil source bed genesis**. AAPG Bulletin, v. 64, n. 8, p. 1179-1209, 1980.

DOW, W. G. **Kerogen studies and geological interpretations**. Journal of geochemical exploration, v. 7, p. 79-99, 1977.

DE SOUSA, Alek A.C. et al. **Aliphatic and aromatic biomarkers of the Devonian source rocks from the Western Parnaíba Basin Brazil: Pimenteiras Formation**. Journal of South American Earth Sciences, v. 99, p. 102493, 2020.

EGLINTON, Geoffrey; MURPHY, Mary Teresa Joseph (Ed.). **Organic geochemistry: methods and results**. Springer Science; Business Media, 2013.

GONZÁLEZ, Luis D. Caro; MENDONÇA FILHO, João Graciano; MASTALERZ, Maria. **Depositional environment and maturity of Devonian Pimenteira Formation in the São Luís Basin, Brazil**. International Journal of Coal Geology, v. 221, p. 103429, 2020.

GRICE, Kliti; EISERBECK, Christiane. The analysis and application of biomarkers. In: Falkowski P. and Freeman K. (2ª Ed.). **Treatise on geochemistry**. Elsevier Science, 2013. p. 47-78.

HAY, William W. Paleooceanography of marine organic-carbon-rich sediments. In: Huc A.Y. (eds.). **Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks**, AAPG Studies in Geology, Oklahoma, U.S.A., The American Association of Petroleum Geologists, 1995. p. 21-62.

HUNT, John Meacham. (2ª ed.) **Petroleum geochemistry and geology**. Ed. Freeman, 743 p.1995.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**, 2nd edn (paperback). Blackwell Publishing company, 2005. 393 p.

Kuhn T.K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. 2010. **The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils**. *Organic Geochemistry* 41: 88-95

LEE, Cindy. **Controls on organic carbon preservation**: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. *Geochimica e Cosmochimica Acta*, v. 56, n. 8, p. 3323-3335, 1992.

LIBES, Susan. (2ª ed.) **Introduction to marine biogeochemistry**. Academic Press, 2009. Academic Press, Elsevier, 893 p.

NETO, F.R. Aquino; RESTLE A.; CONNAN, J.; ALBRECHT P.; Ourisson G. **Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleum**s. *Tetrahedron Letters*, v. 23, n. 19, p. 2027-2030, 1982.

NICHOLS, Gary. **Sedimentology and stratigraphy**. John Wiley; Sons, 2009.



PETERS, Kenneth E.; CASSA, Mary Rose. Applied source rock geochemistry. In: Magoon L. B., and Dow W.G. (eds.) **The Petroleum System – From Source to Trap**. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 1994. p. 93–117.

PETERS, Kenneth E.; WALTERS, Clifford C.; MOLDOVAN, J. Michael. (2<sup>nd</sup> ed.). **The biomarker guide: Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history**. Cambridge university press, 2005a.

\_\_\_\_\_. Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Cambridge university press, 2005b.

Peters Kenneth E.; Moldovan J. Michael. (eds.). **The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1993.

PHILP, R. P. **Fossil fuel biomarkers**. Applications and spectra. Elsevier Science publisher B. 1985.

RABOUILLE, Christophe; GAILLARD, Jean-François. **Towards the EDGE: Early diagenetic global explanation. A model depicting the early diagenesis of organic matter, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Mn, and PO<sub>4</sub>**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, n. 9, p. 2511-2525, 1991.

RHOADS, Donald C.; MORSE, John W. **Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins**. *Lethaia*, v. 4, n. 4, p. 413-428, 1971.

SAGEMAN, Bradley B.; MURPHY, Adam E.; Werne, Josef P.; VER STRAETE, Charles A.; HOLLANDER, David J.; LYONS, Timothy W. **A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian basin**. *Chemical Geology*, v. 195, n. 1-4, p. 229-273, 2003.

SEIFERT, Wolfgang K.; MOLDOVAN, J. Michael. **The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, n. 1, p. 111-126, 1979.

SPEARS, D. A. Towards a classification of shales. **Journal of the Geological Society**, v. 137, n. 2, p. 125-129, 1980.

TISSOT, Bernard P.; WELTE, Dietrich H. (2<sup>o</sup>Ed.). **Petroleum formation and occurrence**. Berlin, Springer-Verlag, p. 699, 1984.

TUCKER, Maurice E. (3<sup>o</sup>Ed.). **Sedimentary petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks**. London: Blackwell Scientific Publications. 252 p. 2001.

TYSON, R. V. **Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies**. London, Chapman; Hall, 615 p. 1995.

WAPLES, Douglas Wendle; Machiara Tsutomu. **Biomarkers for geologists- A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology**. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Methods in Exploration*, n.9, Oklahoma, Tulsa, 1991.

WIGNALL, Paul B.; HALLAM, A. **Anoxia as a cause of the Permian/Triassic mass extinction: facies evidence from northern Italy and the western United States**. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 93, n. 1-2, p. 21-46, 1992.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

**SIDNEY GONÇALO DE LIMA** - Possui graduação em Química pela Universidade Federal do Piauí (UFPI, 1997), Mestrado em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC, 2000) e Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP, 2005). Atualmente é Professor Associado IV da UFPI, ministrando disciplinas relacionadas a Química Orgânica para graduação e Pós-Graduação em Química. Tem experiência na área de Química Orgânica (produtos naturais - extração, isolamento e identificação de constituintes fixos e voláteis de plantas) e em Geoquímica Orgânica. Nesta última, tem-se dedicado a síntese e Identificação de biomarcadores em petróleos de Bacias Sedimentares brasileiras (Onshore e Offshore), a análise de petróleo de diferentes reservatórios situados a profundidades e características geológicas distintas com o objetivo de identificar a composição química de biomarcadores neutros e ácidos bem como analisar sua variabilidade em função da biodegradação e outros fatores geológicos. Atualmente coordena o Laboratório de Geoquímica Orgânica da UFPI e desenvolve um Projeto P&D em parceria com a Petrobras, com objetivo de estudar os biomarcadores neutros e ácidos obtidos a partir de extratos de rochas geradoras, óleos por meio de técnicas cromatográficas e espectroscópicas, a fim de se estabelecer correlações geoquímicas, caracterizar o paleoambiente deposicional e grau de evolução térmica. Tem publicado livros, capítulos de livros e vários artigos em revistas nacionais e internacionais.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Acidez total 93, 95, 96, 97, 100

Ácidos naftênicos 93, 94, 95, 96, 107, 116

Alquildibenzotiofenos 145, 150

Alquilfenantrenos 145, 148, 149, 150

Análise SARA 161, 166

Asfalteno 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 140, 141, 163, 166, 168

### B

Bacia de São Luís 1, 2, 6, 11, 12

Bacia do Paraná 4, 5, 14, 15, 16, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 42, 46, 47, 48, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 72, 73, 74, 75, 122, 123, 125, 130, 198, 199

Biodegradação 3, 7, 15, 93, 94, 96, 97, 99, 101, 103, 104, 107, 108, 112, 113, 115, 119, 133, 142, 150, 152, 162, 164, 167, 168, 169, 177, 183, 204, 206, 209

Biomarcadores 2, 3, 4, 5, 1, 2, 3, 14, 15, 16, 19, 21, 23, 28, 38, 49, 59, 60, 61, 66, 73, 76, 77, 79, 80, 87, 88, 89, 95, 108, 111, 115, 118, 122, 126, 127, 132, 133, 134, 135, 137, 139, 141, 142, 143, 144, 146, 148, 152, 159, 160, 162, 193, 197, 199, 200, 201, 203, 204, 206, 209

Biomarcadores aromáticos 159

Biomarcadores saturados 28, 49, 59, 61, 76

### C

Camadas batateiras 27, 28, 29, 30, 38

Carotenoides aromáticos 4, 27, 28, 38, 39, 145, 153, 155

Contaminação ambiental 179

Cretáceo 6, 1, 6, 12, 40, 64, 117, 120, 122, 145, 195

Cromatografia líquida 6, 48, 66, 80, 160, 161, 162, 163, 166, 171

### D

DFT 132, 135, 136, 142

Dibenzotiofenos 111, 145, 150, 151

### E

Extração em fase sólida 5, 93, 96, 98

### F

Folhelho rico em carbono orgânico 193

Folhelhos betuminosos 17, 36, 40, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 123, 198  
Formação codó 6, 1, 2, 3, 6, 11, 12, 40, 145, 146, 147, 149, 152, 153, 154, 155, 156  
Formação Irati 4, 14, 15, 17, 18, 24, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 59, 60, 62, 63, 64, 73, 74, 75, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 129, 130, 131, 198, 199  
Formação serra alta 4, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 22, 26, 124

## **G**

Geocromatografia 110  
Geoquímica orgânica 3, 1, 14, 20, 27, 39, 42, 55, 59, 60, 66, 74, 76, 79, 122, 126, 130, 148, 160, 179, 189, 200, 203, 209

## **H**

Hidrocarbonetos alifáticos 81, 132, 134, 179, 180, 181, 182, 186, 188  
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 179, 180, 181, 187  
Hopenos 27, 38

## **I**

Interpretações paleoambientais 193, 199, 200

## **M**

Matéria orgânica 3, 4, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 46, 47, 48, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 77, 79, 80, 81, 84, 85, 87, 88, 104, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 122, 124, 126, 128, 129, 130, 133, 134, 145, 146, 147, 148, 150, 162, 164, 180, 182, 183, 184, 185, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 206  
Migração secundária 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 119  
MTTC 42, 43, 44, 45, 49, 50, 51, 53

## **P**

Paleoambiente deposicional 14, 23, 27, 28, 36, 42, 43, 45, 46, 52, 53, 55, 104, 145, 147, 150, 151, 155, 209  
Paleosalinidade 42, 43, 45, 46, 50, 51, 52, 55  
Permiano inferior 17, 24, 47, 62, 122  
Petróleo 3, 5, 12, 15, 16, 18, 23, 26, 41, 42, 43, 55, 56, 59, 75, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 104, 107, 109, 110, 111, 112, 120, 125, 130, 132, 133, 142, 143, 144, 147, 151, 154, 157, 160, 161, 162, 163, 165, 168, 176, 177, 184, 188, 194, 195, 196, 198, 199, 200, 203, 204, 205, 209  
Planejamento fatorial 6, 160, 161, 163, 166, 167, 169, 170, 171, 172, 173, 175, 178

## **Q**

Química computacional 132

## **R**

Rio Parnaíba 6, 179, 180, 181, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192

Rochas geradoras 13, 22, 28, 46, 57, 59, 61, 122, 147, 150, 151, 193, 195, 199, 200, 202, 203, 204, 209


## **S**


SMFI 110, 111, 113, 114, 115


Fósseis Moleculares e Aplicações em

# GEOQUÍMICA ORGÂNICA

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 


[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 


 **Atena**  
Editora


Ano 2021

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
**GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA**

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 

 **Atena**  
Editora

Ano 2021