

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

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

Erika Gomes Martins
Danielle da Costa Cavalcante
Debora Bon im 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
Christian 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

CAPÍTULO 11

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

Data de aceite: 01/01/2022

Data de submissão: 10/10/2021

Edymilaís da Silva Sousa

Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ, Centro de Ciências da Natureza–CCN,
Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina
– Piauí
<http://lattes.cnpq.br/6064977920675093>

Christian Dário Silva de Melo

Universidade Federal do Piauí - UFPI,
Departamento de Química, Teresina – PI
<http://lattes.cnpq.br/7446457185839760>

Sidney Gonçalo de Lima

Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ, Centro de Ciências da Natureza–CCN,
Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina
– Piauí
<http://lattes.cnpq.br/1655930426274093>

RESUMO: Depósitos Aptianos, correspondentes à Formação Codó (FC), têm despertado interesse, não apenas pelo aspecto econômico, mas também por constituírem o principal registro das etapas iniciais de abertura do Oceano Atlântico Equatorial. Trabalhos geológicos anteriores mostraram que a FC sofreu a influência de vários ciclos marinhos transgressivos-regressivos, sugerindo várias possibilidades de ambientes deposicionais, de deltaico salino à marinho raso. O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química de hidrocarbonetos aromáticos (HCA) na matéria orgânica de

rochas de afloramento da Formação Codó, e sua relação com o paleoambiente deposicional, origem e maturação. As amostras de rocha foram coletadas em afloramentos nas cidades de Codó e Grajaú no Estado do Maranhão, seguindo metodologias clássicas. A distribuição de HCA e o cálculo de alguns parâmetros moleculares sugeriram que as amostras apresentaram baixa evolução térmica e contribuição de MO lacustre, corroborando com estudos anteriores com fração saturada e dados geoquímicos. A identificação de carotenoides aromáticos e derivados, são indicativos de um paleoambiente deposicional anóxico sob condições euxínicas.

PALAVRAS-CHAVES: Alquilfenantrenos;
Dibenzotiofenos; alquildibenzotiofenos;
Carotenoides Aromáticos; Formação Codó.

OCCURRENCE AND DISTRIBUTION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN SEDIMENTARY ROCKS OF THE CODÓ - CRETACEO FORMATION (PARNAÍBA BASIN)

ABSTRACT: Aptian deposits, corresponding to the Codó Formation (FC), have aroused interest, not only for the economic aspect but also for constituting the main record of the initial stages of the opening of the Equatorial Atlantic Ocean. Previous geological work showed that CF was influenced by several transgressive-regressive marine cycles, suggesting different depositional environments, from saline deltaic to shallow marine. The objective of this work was to evaluate the chemical composition of aromatic hydrocarbons (HCA) in the organic

matter of outcrop rocks of the Codó Formation and its relationship with the depositional paleoenvironment, origin, and maturation. The rock samples were collected from outcrops in the cities of Codó and Grajaú in the State of Maranhão, following classical methodologies. The distribution of HCA and the calculation of some molecular parameters suggested that the samples showed low thermal evolution and lacustrine MO contribution, consistent with previous studies with saturated fraction and geochemical data. The identification of aromatic carotenoids and derivatives is indicative of an anoxic depositional paleoenvironment under euxinic conditions.

KEYWORDS: Alkylphenanthrenes; Dibenzothiophenes; alkyldibenzothiophenes; Aromatic Carotenoids; Codó Formation.

1 | INTRODUÇÃO

Depósitos Aptianos da Bacia do Parnaíba, correspondentes à Formação Codó (FC), têm despertado interesse, não só pelo seu aspecto econômico (extração de calcário, gesso e geração potencial de hidrocarbonetos), mas também pelo fato de constituírem o principal registro dos estágios iniciais de abertura do Oceano Atlântico Equatorial (ARAI, 2009; GONÇALVES et al., 2006){"id": "ITEM-2", "itemData": {"ISSN": "18514979", "abstract": "A Formação Codó, exposta na região de Codó (MA). Esta formação inclui folhelhos pretos e betuminosos, com intercalações de carbonato e anidritos, e arenitos brancos e esverdeados. São depósitos considerados altamente fossilíferos, depositados durante o período Aptiano–Albiano (ca. 100–125 Ma) (REIS; CAPUTO, 2007). A matéria orgânica (MO) é composta principalmente de um resíduo orgânico particulado insolúvel em solventes orgânicos chamado de querogênio. Existem também compostos orgânicos solúveis em solventes orgânicos como hidrocarbonetos saturados e compostos polares (denominado de resinas e asfaltenos), KILLOPS; KILLOPS, 2005).

A Formação Codó foi alvo de estudos anteriores, em relação a suas características sedimentológicas, estratigráficas e geoquímicas, a fim de reconstruir as condições deposicionais (PAZ, 2000; PAZ; ROSSETTI, 2005; ROSSETTI; PAZ; GÓES, 2004). Esses estudos sugeriram condições ambientais lacustre hipersalino anóxico fechado, com base em observações litológicas ao longo da bacia. Estudos recentes sugerem que a evolução da Formação Codó ocorreu em um paleoambiente lacustre fechado com alternância de episódios de encolhimento e expansão dos níveis dos lagos (BAHNIUK et al., 2015).

Para caracterização geoquímica da MO, é indispensável a utilização de biomarcadores (fósseis químicos ou fósseis moleculares), que são compostos orgânicos responsáveis por permitir esta avaliação, pois sua importância baseia-se no fato de que as estruturas moleculares dos organismos vivos (vegetais, plânctons, fungos e bactérias), quando incorporados aos sedimentos sofrem modificações em seus grupos funcionais e ligações, preservando seu esqueleto básico de carbono (KILLOPS; KILLOPS, 2005; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A distribuição e abundância relativa destes biomarcadores permitem identificar e

avaliar as rochas geradoras e correlacionar os óleos entre si e com as respectivas rochas, visando orientar a exploração para áreas e profundidades mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás (KILLOPS; KILLOPS, 2005; MILANI et al., 2000).

Nas amostras petróleo e extratos de rochas os compostos saturados são os principais responsáveis pela caracterização geoquímicas de amostras. Porém é possível utilizar a distribuição de hidrocarbonetos aromáticos e seus parâmetros, para fornecer informações valiosas sobre a correlação óleo-rocha, óleo-óleo, contribuição de MO, estabelecer o grau de evolução térmica, maturação e paleoambiente deposicional (HECKMANN et al., 2008; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). O objetivo desse trabalho foi extrair matéria orgânica de afloramentos da Formação Codó e avaliar a composição química de hidrocarbonetos aromáticos (HCA) e sua relação com o paleoambiente deposicional, origem e maturação da MO.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de rocha foram coletadas no período de julho a agosto de 2014, em afloramentos próximos às cidades de Codó e Grajaú, no estado do Maranhão. Para remover possíveis contaminações ambientais e manuais, as amostras de rocha foram cortadas, limpas e trituradas (DE SOUSA et al., 2020; SOUSA et al., 2019). A rocha triturada foi submetida a extração em sistema do tipo Soxhlet por 24 h, utilizando a mistura azeotrópica diclorometano/metanol 12% r. O extrato foi filtrado, concentrado e fracionados empregando a cromatografia em coluna (CC). As frações foram concentradas e preparadas para análise CG-EM, de acordo com SOUSA, E. da S. *et al.*, (2019).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A grande extensão da Formação Codó, associada à ocorrência de múltiplas incursões e regressões marinhas ocorrendo no Aptiano, criaram diversas variações paleoambientais, favorecendo grande variedade de organismos que vivem nesta área e como resultado afetam a composição do sedimento, o que torna difícil definir o ambiente deposicional predominante. Por conta disso, são muitas discussões existentes entre os vários autores na literatura que estudaram esta unidade, em relação a influência marinha e a existência de lagos hipersalinas durante a sedimentação das rochas dessa formação. O estudo mais recente SOUSA, E. da S. *et al.*, (2019) demonstram presença de *i*-25, *i*-30 e gamacerano como indicativos de ambiente hipersalino, enquanto dinosteranos, 24-*n*-propilcolestano, 4-metil-24-etil-colestanos e a alta prevalência de esterano sobre hopano sugeriram uma contribuição da MO de origem marinha no paleoambiente deposicional.

Essas diferentes contribuições da matéria orgânica, pode estar associada as incursões marinhas e regressões marinhas registradas na Formação Codó, sugerindo em ambiente costeiro, lagunar, ora dominado, predominantemente pela contribuição marinha,

ora pela contribuição lacustre. Apesar dessa formação ser bem discutida na literatura, a grande maioria dos trabalhos registrados com a identificação de fósseis químicos não avaliam a presença hidrocarbonetos aromáticos.

Alquilfenantrenos

Os alquilfenantrenos são uma classe de hidrocarbonetos aromáticos bastante úteis por fornecerem informações a respeito do grau de maturidade dos óleos e rochas na geoquímica orgânica. A distribuição de alquilfenantrenos, depende da origem da matéria orgânica, se marinha ou lacustre. Os alquilfenantrenos são utilizados como parâmetros de maturação devido à alta resistência à transformações que ocorrem sob condições (razoavelmente elevadas) de temperatura e pressão. Esses compostos são monitorados pelo íon m/z 192. Apesar de não ser considerados biomarcadores, devido às alterações sofridas em suas estruturas básicas quando comparada aos seus precursores e por não se apresentarem em altas concentrações em organismos vivos, é possível aplica-los na determinação de diversos parâmetros geoquímicos (SOUZA, 2012). Os isômeros mais abundantes dessa classe são 2-, 3-, 9- e 1-metilfenantrenos. A Figura 1, apresenta o perfil cromatográfico para os compostos da classe alquil-fenantrenos; enquanto a Tabela 1 mostra alguns parâmetros moleculares calculados: IMF 1, IMF 2 e IMF 3 (Índice de Metilfenantrenos).

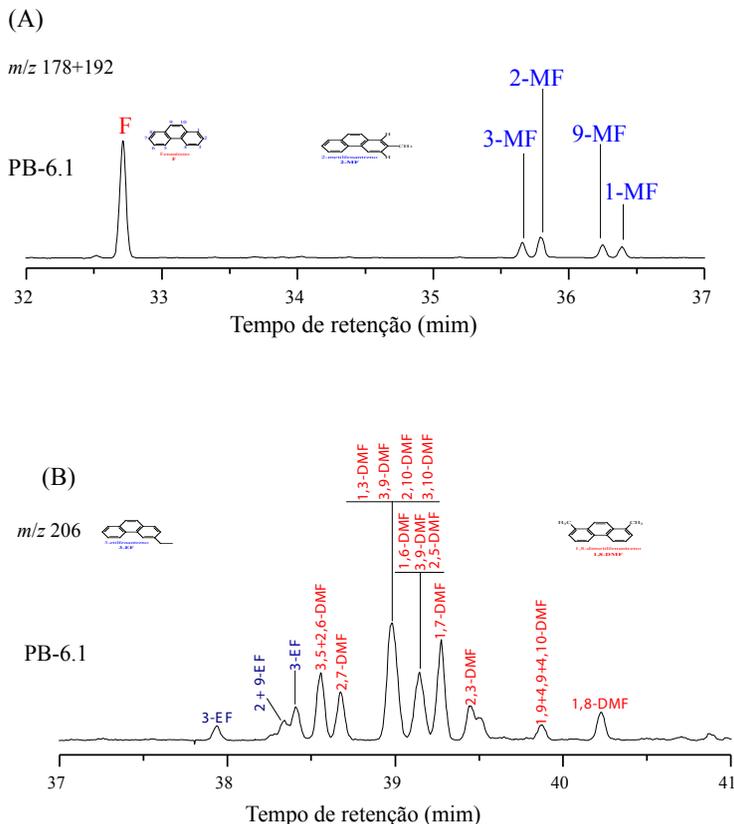


Figura 1. Perfis cromatográficos (A) mostrando o somatório dos RICs m/z 178 (F) e m/z 192 para fenantreno e os metilfenantrenos (MF) e (B) mostrando os etilfenantrenos (EF) e osdimetilfenantrenos (DMF), presentes no RIC m/z 206 das amostras da Formação Codó-Bacia do Parnaíba.

Parâmetros	PB-6.1	PB-7.1	PB-7.3	PB-8.0	PB-9.1
IAF	0,51	0,35	0,37	0,51	0,41
IMF 1	0,38	0,28	0,28	0,35	0,33
IMF 2	0,45	0,32	0,33	0,42	0,39
IMF 3	1,50	1,47	1,37	1,26	1,66
RMD	0,04	0,05	0,06	0,10	0,03
DBT/F	0,02	0,05	0,04	0,07	0,05
Pr/Ph	0,15	0,17	0,14	0,21	0,20

IAF: $2\text{-MF}+3\text{-MF}+9\text{-MF}+1\text{-MF}$ no RIC m/z 192 /F no RIC m/z 178; IMF 1: $1,5^*(2\text{-MF}+3\text{-MF})/(F+9\text{-MF}+1\text{-MF})$; no RIC m/z 192 e no RIC m/z 178 (KILLOPS; KILLOPS, 2005); IMF 2: $3^*2\text{-MF}/(F+9\text{-MF}+1\text{-MF})$; no RIC m/z 192 e no RIC m/z 178 (KILLOPS; KILLOPS, 2005); IMF 3: $(2\text{-MF}+3\text{-MF})/(9\text{-MF}+1\text{-MF})$; no RIC m/z 192 (KILLOPS; KILLOPS, 2005); RMD: razão 4-MDBT/F; no RIC m/z 198 e no RIC m/z 178; Pr/Ph = Pristano/Fitano usando a área dos sinais no TIC (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Tabela 1. Parâmetros calculados com base na distribuição dos alquilfenantrenos nas amostras da Formação Codó.

Os parâmetros IMF 1 e IMF 2, por apresentarem valores <1 em todas as amostras, sugerindo matéria orgânica não evoluída termicamente, baixa concentração do 2-metilfenantreno e 3-metilfenantreno (alquilfenantrenos de maior estabilidade) em relação ao fenantreno, 9-metilfenantreno e 1-metilfenantreno (Tabela 1, Figura 1).

Já o IMF-3, apresenta valores >1, sugerindo matéria orgânica evoluída termicamente. Esta divergência pode estar associada a presença de matéria orgânica de origem terrestre, a qual apresenta concentrações mais elevadas do 1-metilfenantreno e 2-metilfenantreno (ARMSTROFF et al., 2007; NABBEFELD et al., 2010; RADKE; WELTE; WILLSCH, 1986).

Além dos metilfenantrenos, foi possível identificar etilfenantrenos e dimetilfenantrenos, por meio do fragmento m/z 206 (Figura 1). Segundo STOJANOVIĆ et al., (2007), esses compostos fornecem importantes informações quanto a maturação da matéria orgânica por meio de parâmetros como índice de dimetilfenantrenos, calculado a partir de dois grupos de isômeros de dimetilfenantreno e fenantreno.

Dibenzotiofenos e alquildibenzotiofenos

Os metildibenzotiofenos (MDBTs), dimetildibenzotiofenos (DMDBTs) e os trimetildibenzotiofenos (TMDBTs) foram identificados, monitorando os íons m/z 198, m/z 212 e m/z 226, respectivamente, conforme ilustrado nos cromatogramas apresentados na Figura 2. Os dibenzotiofenos e alquildibenzotiofenos são correlacionados com a evolução térmica, paleoambiente deposicional e biodegradação. Suas relações, utilizando os isômeros metil-, etil- e dimetil-dibenzotiofenos, servem como parâmetro de evolução térmica em rochas geradoras, indicando resultados comparáveis aos dados de reflectância de vitrinitas (ARMSTROFF et al., 2007; BUDZINSKI et al., 1995; HECKMANN et al., 2008).

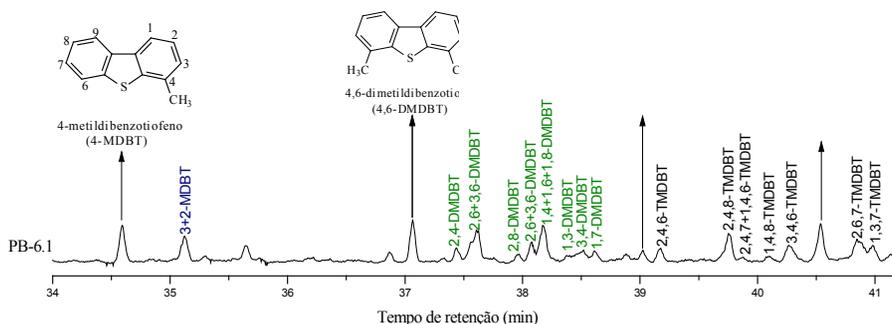


Figura 2. Perfis cromatográficos mostrando os metildibenzotiofenos, dimetildibenzotiofenos e os trimetildibenzotiofenos.

Os DBTs possuem estabilidades semelhantes aos do alquilfenantrenos, sofrem também co-eluição em análises de CG-EM, que pode ser uma agravante ao se calcular

parâmetros geoquímicos. Um dos parâmetros geoquímicos calculados para esta classe foi a razão metilidibenzotiofeno (RMD, Tabela 1), que quando correlacionado com a razão Pristano/Fitano (Pr/Ph, Tabela 1) fornecem informações em relação ao paleoambiente deposicional. Os valores dos parâmetros $RMD < 1$ e $Pr/Ph < 1$ sugerem ambiente deposicional lacustre, enquanto as razões $RMD < 1$ e Pr/Ph entre 1 a 3 caracterizam ambiente deposicional marinho (HUANG et al., 2004; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A razão dibenzotiofenos/fenantrenos (DBT/F, Tabela 1) é outra relação muito importante utilizando os dibenzotiofenos, apesar de não ser muito utilizada. Alguns trabalhos na literatura (DAHL; SPEERS, 1986; PALMER, 1984; WILLIAMS et al., 1986).

O cruzamento desse parâmetro com a razão Pr/Ph (Tabela 1) resulta no gráfico de correlação DBT/F *versus* Pr/Ph (Figura 3). Essa correlação foi proposta por HUGHES et al., (1995), para caracterizar amostras de rochas e óleo em relação ao seu paleoambiente deposicional e litologia de rochas de origem de petróleo, sendo que óleos brutos de rochas geradoras marinhas ricas em carbonato e lacustres ricas em calcário e sulfato possuem razões $DBT/F > 1$ e razão $Pr/Ph < 1$, enquanto que rochas em óleos de folhelhos marinhos e rochas de fonte fluvial/deltaica possuem valores de $DBT/F < 1$ e $Pr/Ph > 1$ (ZHANG et al., 2015) NW China were quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry to elucidate the influence of thermal maturation, multiple charges and mixing, and thermochemical sulfate reduction (TSR. Os valores $DBT < 1$ e $Pr/Ph < 1$ sugeriram que as amostras são lacustres e pobre em sulfato.

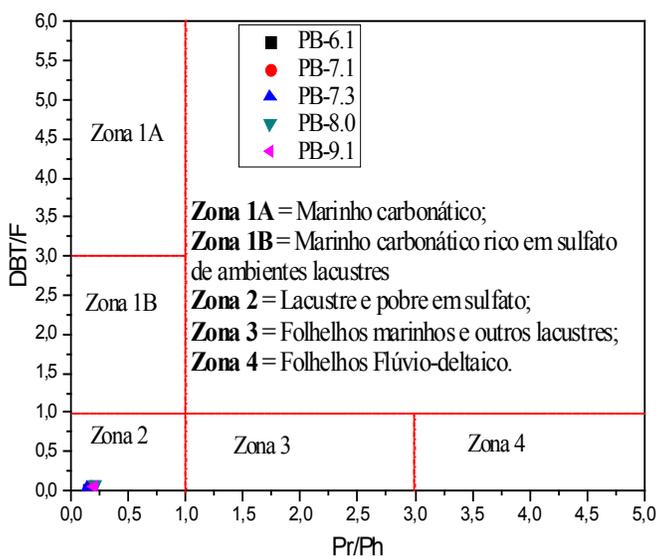


Figura 3. Gráfico das razões DBT/F vs Pr/Ph, indicativo de ambientes deposicionais e litologia (HUGHES; HOLBA; DZOU, 1995).

3.1 Benzo-hopanos

Benzo-hopanos (BzH) foram também detectados nas amostras. Esses compostos, não são associados a um precursor presente em microrganismos como alguns biomarcadores. Sua formação ocorre a partir das reações de desidratação e ciclização das cadeias laterais do bacterio-hopanotetrol, seguido de aromatização (HUSSLER et al., 1984; HUSSLER; CONNAN; ALBRECHT, 1984).

A série pode variar de C_{32} - C_{35} e são bastantes resistentes a biodegradação (OLIVEIRA et al., 2012). Ocorre geralmente em grandes concentrações em óleos e extratos de rochas de origem evaporítica e carbonáticas, porém traços desses compostos são encontrados na maioria das rochas e óleos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Pode haver dois tipos de estruturas para BzH, um em que a ciclização ocorre em C-16 e outro no C-20 na estrutura do bacterio-hopanotetrol (SCHAEFFER et al., 1995).

A Figura 4 mostra a série completa de BzH na FC, identificada utilizando o fragmento m/z 191 na fração aromática (TIAN et al., 2013). A presença desse íon na fração aromática confirma a detecção de composto com esqueleto do tipo benzo-hopano, entretanto, outros íons também são utilizados para confirmação dessas estruturas, tais como m/z 225 e 239, característicos de estruturas contendo um anel de benzeno formado da cadeia lateral em C_{20} (LIAO et al., 2015). A alta abundância de benzo-hopanos indica paleoambiente, contendo evaporitos ou carbonatos (HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017; LIAO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2012; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; TIAN et al., 2013).

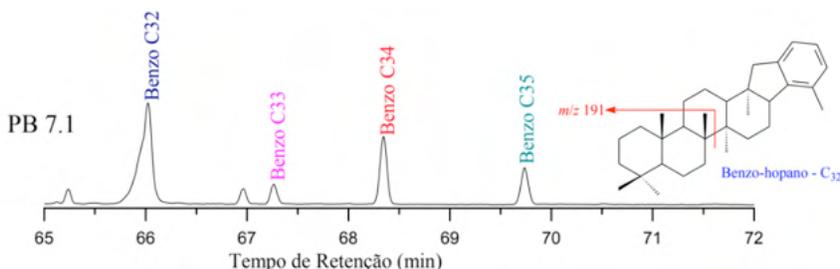


Figura 4. RIC m/z 191 da fração aromática de hidrocarbonetos insaturados das amostras da Formação Codó-Bacia do Parnaíba.

3.2 Esteranos Monoaromáticos

As análises das amostras da FC permitiram a detecção de esteranos monoaromáticos (Figura 5) identificados por meio da presença de um pico base m/z 253 no espectro de massas e comparações relativas ao tempo de retenção (DE LIMA et al., 2010; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Os esteranos monoaromáticos são considerados produtos diagenéticos dos esteranos regulares e sua detecção pode ser considerada conflitante com uma MO imatura. No entanto, a presença de muitos esteranos $\Delta^{8(14)}$ nas amostras da

Formação Codó (SOUSA et al., 2019) oferece a alternativa de uma aromatização química que leva aos esteranos monoaromáticos no anel C detectados.

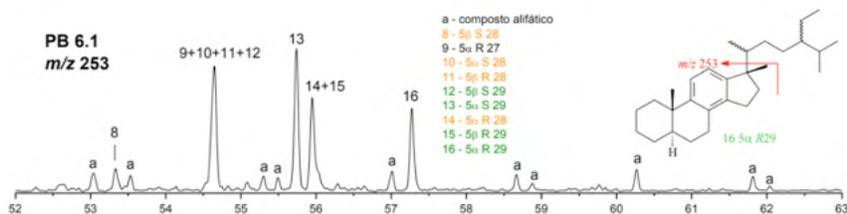


Figura 5. RIC do m/z 253 da amostra PB 6.1, mostrando os esteranos monoaromáticos, respectivamente.

3.3 Carotenoides aromáticos

O cromatograma RIC m/z 133 e 134 são frequentemente usados para determinar a distribuição de carotenoides aromáticos e seus derivados diagenéticos. O isorenieratano (I) foi identificado nas amostras da Formação Codó, sendo encontrado em maior abundância na amostra PB-7.3 (Figuras 5). O clorobactano (C) e okenano (O) também foram identificados nas amostras, a presença desses derivados carotenoides pode evidenciar, ao menos em um dado período, que condições euxínicas alcançaram a zona fótica do ambiente deposicional (LUO et al., 2019; SEPÚLVEDA et al., 2009).

A presença de okenano nas amostras da FC também pode implicar um ambiente anóxico pouco profundo com concentração severa de H_2S na zona fótica (BROCKS; SCHAEFFER, 2008; CONNOCK; NGUYEN; PHILP, 2018; GUERRERO et al., 1985). Por sua vez a presença do isorenieratano pode sugerir a mínima incursão de sulfeto de hidrogênio na zona fótica. Pode-se sugerir que nas amostras da formação Codó, a presença do isorenieratano pode estar associado a ambiente deposicional euxínico. O renieratano (R) (Figura 6) também foi identificado nas amostras da Formação Codó. Geralmente, esse composto elui simultaneamente com isorenieratano, isso é muito recorrente devido às condições cromatográficas. Também foi identificado no cromatograma RIC m/z 134 um sinal referente a um carotenoide C_{40} com íon molecular M^+ 552 correspondente a fórmula estrutural $C_{40}H_{72}$ sendo equivalente ao dos compostos β -isorenieratano (β -I) e β -renierapurpurano (β -Rn), derivados dos β -isorenierateno e β -renierapurpurina, respectivamente (Figura 6). BEHRENS *et al.*, (2000) BROCKS e SCHAEFFER, (2008) e SCHAEFFER, *et al.*, (1997) relatam que a β -renierapurpurina (Figura 6) pode estar associada à presença da okenona, já que existem evidências de que seu precursor seja sintetizados por sulfobactérias roxas (*Chromaticeae*), assim acontece com β -isorenierateno (BROCKS et al., 2005). A presença β -I e β -Rn confirmados pela presença do íon molecular e pico base, junto com outras moléculas de mesma origem indicam a contribuição de bactérias *Chromaticeae* e

Chlorobiaceae, confirmando as condições anóxicas.

Foram identificados carotenoides C_{40} com um anel aromático adicional (Figura 6), que são resultado da ciclização e expulsão ou dessulfuração do isorenierateno (ou de outro diaril isoprenoide trissubstituído insaturado) durante a diagênese e a catagênese (CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998; KOOPMANS et al., 1996a; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995).

Nas amostras da Formação Codó, foram identificados aril isoprenoides de C_{16} - C_{29} , com padrão de substituição do Isorenieratano (Figura 6), tornando-se uma outra ferramenta de auxílio para indicar as condições euxínicas na zona fótica. Os AIR encontram-se em abundância muito baixa em relação aos carotenoides C_{40} , o que confirma a baixa maturação das amostras já discutidas em seções anteriores. Isso geralmente acontece porque nos estágios iniciais da geração de petróleo, esses compostos sofrem um aumento na concentração e após esse processo decresce rapidamente (HARTGERS et al., 1994; KOOPMANS et al., 1996b; REQUEJO et al., 1992). Alguns trabalhos como FRENCH *et al.*, (2015) e HADDAD *et al.*, (2018) argumentam que os carotenoides C_{40} são preservados intactos até que MO alcance a janela de geração de petróleo.

A degradação térmica do β -Caroteno e outros carotenoides C_{40} pode resultar na expulsão de tolueno ou xileno a partir da cadeia poliênica. Geralmente, o C_{33} é o mais abundante em extratos de rochas e óleo, por conta do maior número de possibilidades da eliminação de tolueno a partir da cadeia carotenoide e o estado de transição que explica essa facilidade de eliminação do tolueno durante o processo, em comparação com xileno (SOUSA JÚNIOR et al., 2013). Nas amostras da Formação Codó, foi possível observar a presença dos compostos $C_{32}H_{50}$ e $C_{33}H_{52}$ (Figura 6), sendo o C_{33} mais abundante.

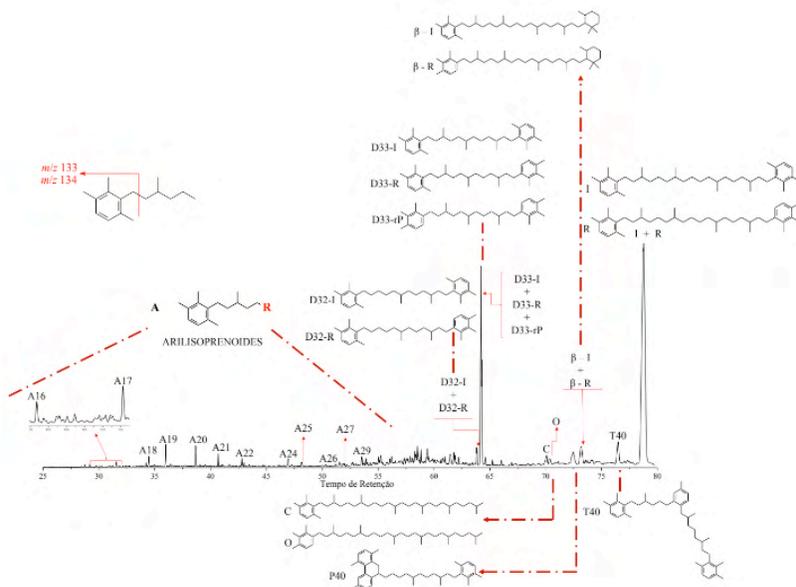


Figura 6. Cromatograma de massas do somatório dos fragmentos m/z 133 + 134 para a amostra PB 7.3.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A grande extensão da Formação Codó, associada à ocorrência de múltiplas incursões e regressões marinhas ocorridas no Aptiano, criam diversas variações paleoambientais, favorecendo grande variedade de organismos que vivem nesta área, o que tem gerado muitas discussões com relação à origem, ao ambiente deposicional predominante. A distribuição de HCA e o cálculo de alguns parâmetros moleculares sugeriram que as amostras apresentaram baixa evolução térmica e contribuição de MO lacustre, corroborando com estudos anteriores com fração saturada e dados geoquímicos. A identificação de carotenoides aromáticos e derivados, são indicativos de um paleoambiente deposicional anóxico sob condições euxínicas.

REFERÊNCIAS

- ARAI, M. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano: um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 17, n. 2, p. 331–351, 2009.
- ARMSTROFF, A.; WILKES, H.; SCHWARZBAUER, J.; LITCKE, R.; HORSFIELD, B. The potential role of redox reactions for the distribution of alkyl naphthalenes and their oxygenated analogues in terrestrial organic matter of Late Palaeozoic age. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1692–1714, 2007.
- BEHRENS, A.; SCHAEFFER, P.; BERNASCONI, S.; ALBRECHT, P. Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur-rich sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 19, p. 3327–3336, 2000.

- BROCKS, J. J.; LOVE, G. D.; SUMMONS, R. E.; KNOLL, A. H.; LOGAN, G. A.; BOWDEN, S. A. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. **Nature**, v. 437, n. 7060, p. 866–870, 2005.
- BROCKS, J. J.; SCHAEFFER, P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 5, p. 1396–1414, 2008.
- BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; CONNAN, J.; DEVILLERS, J.; DOMINE, D.; RADKE, M.; OUDINS, J. L. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 10, p. 2043–2056, 1995.
- CLIFFORD, D. J.; CLAYTON, J. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleum of the Belarussian Pripyat River Basin. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7-7 pt 2, p. 1253–1267, 1998.
- CONNOCK, G. T.; NGUYEN, T. X.; PHILP, 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.
- DAHL, B.; SPEERS, G. C. Geochemical characterization of a tar mat in the Oseberg Field Norwegian Sector, North Sea. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 547–558, 1986.
- DE LIMA, S. G.; STEFFEN, R. A.; REIS, F. de A. M.; KOIKE, L.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; LOPES, J. A. D. Propyl ergostanoic acids: Possible new indicator for oil biodegradation. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 4, p. 325–339, 2010.
- DE SOUSA, A. A. C.; SOUSA, E. S.; ROCHA, M. S.; SOUSA JUNIOR, G. R.; DE SOUZA, I. V. A. F.; BRITO, A. S.; SOUZA, A. A.; LOPES, J. A. D.; NOGUEIRA, A. C. R.; DE LIMA, S. G. 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, n. February, p. 102493, 2020.
- FRENCH, K. L.; HALLMANN, C.; HOPE, J. M.; SCHOON, P. L.; ZUMBERGE, J. A.; HOSHINO, Y.; PETERS, C. A.; GEORGE, S. C.; LOVE, G. D.; BROCKS, J. J.; BUICK, R.; SUMMONS, R. E. Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 19, p. 5915–5920, 2015.
- GONÇALVES, D. F.; ROSSETTI, D. D. F.; TRUCKENBRODT, W.; MENDES, A. C. Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior), Bacia de Grajaú, nordeste do Brasil. **Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis**, v. 13, n. 1, p. 59–75, 2006.
- GUERRERO, A. R.; MONTESINOS, E.; ESTEVE, I.; MAS, J.; GEMERDEN, H. Van; HOFMAN, A. G.; BAKKER, J. F. Phototrophic Sulfur Bacteria in Two Spanish Lakes : Vertical Distribution and Limiting Factors Published by : American Society of Limnology and Oceanography Stable. **Limnology**, v. 30, n. 5, p. 919–931, 1985.
- HADDAD, E. E.; BOYER, D. L.; DROSER, M. L.; LEE, B. K.; LYONS, T. W.; LOVE, G. D. Ichnofabrics and chemostratigraphy argue against persistent anoxia during the Upper Kellwasser Event in New York State. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 490, n. October 2017, p. 178–190, 2018.

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.

HECKMANN, J. R.; LANDAU, L.; GONÇALVES, F. T. T.; PEREIRA, R.; AZEVEDO, D. de A. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2174–2183, 2008.

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.

HUANG, H.; BOWLER, B. F. J.; OLDENBURG, T. B. P.; LARTER, S. R. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 11–12 SPEC. ISS., p. 1619–1634, 2004.

HUGHES, W. B.; HOLBA, A. G.; DZOU, L. I. P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 17, p. 3581–3598, 1995.

HUSSLER, G.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G.; CESARIO, M.; GUILHEM, J.; PASCARD, C. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleum. **Tetrahedron Letters**, v. 25, n. 11, p. 1179–1182, 1984.

HUSSLER, G.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 6, n. C, p. 39–49, 1984.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2. ed. Australia: Blackwell Publishing, 2005. 405 p.

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, 1996a.

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, 1996b.

LIAO, J.; LU, H.; SHENG, G.; PENG, P.; HSU, C. S. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in kukersite shale and their stable carbon isotopic composition. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 6, p. 3573–3583, 2015.

LUO, G.; YANG, H.; ALGEO, T. J.; HALLMANN, C.; XIE, S. Lipid biomarkers for the reconstruction of deep-time environmental conditions. **Earth-Science Reviews**, v. 189, p. 99–124, 2019.

MILANI, E. J.; BRANDÃO, J. A. S. L.; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na margem continental Brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 18, n. 3, p. 351–396, 2000.

NABBEFELD, B.; GRICE, K.; SCHIMMELMANN, A.; SUMMONS, R. E.; TROITZSCH, U.; TWITCHETT, R. J. 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.

OLIVEIRA, C. R.; OLIVEIRA, C. J. F.; FERREIRA, A. A.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Characterization of aromatic steroids and hopanoids in marine and lacustrine crude oils using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). **Organic Geochemistry**, v. 53, p. 131–136, 2012.

PALMER, S. Effect of Water Washing on C15+ Hydrocarbon Fraction of Crude Oils from Northwest Palawan, Philippines. **AAPG Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 137–149, 1984.

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, 2005.

RADKE, M.; WELTE, D. H.; WILLSCH, H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1–3, p. 51–63, 1986.

REIS, D. E. S.; CAPUTO, M. V. Potencial Industrial E Energético Do Folhelho Pirobetuminoso Formação Codo, Bacia Do Parnaíba. **4º PDPEURO, Campinas, SP**, p. 1–10, 2007.

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

SCHAEFFER, P.; ADAM, P.; TRENDEL, J. M.; ALBRECHT, P.; CONNAN, J. A novel series of benzohopanes widespread in sediments. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 1, p. 87–89, 1995.

SCHAEFFER, P.; ADAM, P.; WEHRUNG, P.; ALBRECHT, P. Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria in sediments. **Tetrahedron Letters**, v. 38, n. 48, p. 8413–8416, 1997.

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

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**, p. 187–188, 1995.

SOUSA, E. da S.; JÚNIOR, G. R. S.; SILVA, A. F.; DE A. M. REIS, F.; DE SOUSA, A. A. C.; CIOCCARI, G. M.; CAPILLA, R.; DE SOUZA, I. V. A. F.; IMAMURA, P. M.; RODRIGUES, R.; LOPES, J. A. D.; DE LIMA, S. G. Biomarkers in Cretaceous sedimentary rocks from the Codó Formation - Parnaíba Basin: Paleoenvironmental assessment. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 92, n. March, p. 265–281, 2019.

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, M. DA G. R. DE. **Contribuição ao estudo de óleos da Bacia Potiguar: estudo de biomarcadores aromáticos**. 2012. [s.l.]. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2012.

STOJANOVIĆ, K.; JOVANČIĆEVIĆ, B.; VITOROVI, D.; PEVNEVA, G. S.; GOLOVKO, J. A.; GOLOVKO, A. K. New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia). **Geochemistry International**, v. 45, n. 8, p. 781–797, 2007.

TIAN, H.; CHENG, P.; ZHOU, Q.; XIAO, X.; WILKINS, R. W. T. Abnormal elevations of C342 α -methylhopane and C342 α -methylbenzohopane in a Lower Triassic mudstone sample, NW Sichuan Basin. **Organic Geochemistry**, v. 63, p. 139–144, 2013.

WILLIAMS, J. A.; BJORØY, M.; DOLCATER, D. L.; WINTERS, J. C. Biodegradation in South Texas Eocene oils - Effects on aromatics and biomarkers. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1–3, p. 451–461, 1986.

ZHANG, S.; HUANG, H.; SU, J.; LIU, M.; WANG, X.; HU, J. Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR and mixing on the occurrence and distribution of alkyldibenzothiophenes. **Organic Geochemistry**, v. 86, p. 5–18, 2015.

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 

contato@atenaeditora.com.br 

@atenaeditora 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

 **Atena**
Editora

Ano 2021

Fósseis Moleculares e Aplicações em
**GEOQUÍMICA
ORGÂNICA**

www.atenaeditora.com.br



contato@atenaeditora.com.br



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



www.facebook.com/atenaeditora.com.br



Atena
Editora

Ano 2021