

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


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

CAPÍTULO 1

ANÁLISE DE BIOMARCADORES EM ROCHAS CRETÁCEAS DA BACIA DE SÃO LUÍS

Data de aceite: 01/01/2022

Andrenilton Ferreira Silva

Universidade Federal do Piauí – UFPI,
Departamento de Química
Teresina – PI
<http://lattes.cnpq.br/2465958411999260>

Artur Leal Carvalho Barros

Universidade Federal do Piauí – UFPI,
Departamento de Química
Teresina – PI
<http://lattes.cnpq.br/7318055745718661>

Anita Jocelyne Marsaioli

Instituto de Química - Unicamp
<http://lattes.cnpq.br/6882578512943651>

Sidney Gonçalo de Lima

Universidade Federal do Piauí – UFPI,
Departamento de Química
Teresina – PI
<http://lattes.cnpq.br/1655930426274093>

RESUMO: A Formação Codó é considerada uma das mais importantes geradoras de hidrocarbonetos da Bacia de São Luís, constituída principalmente por folhelhos negros carbonáticos. Este trabalho teve como objetivo a caracterização de amostras cretáceas correspondentes à Formação Codó – Bacia de São Luís, através de análises de biomarcadores. A partir da distribuição, valores dos parâmetros moleculares calculados e presença/abundância de biomarcadores, foi possível sugerir a baixa evolução térmica das amostras, com contribuição

de matéria orgânica terrestre em um ambiente marinho anóxico com estratificação na coluna d'água.

PALAVRAS-CHAVE: Formação Codó, Cretáceo, Bacia de São Luís, Biomarcadores, Geoquímica Orgânica.

ANALYSIS OF BIOMARKERS IN CRETACEOUS ROCKS OF THE SÃO LUIS BASIN

ABSTRACT: The Codó Formation is considered one of the most important hydrocarbon generators in the São Luís Basin, consisting mainly of black carbonate shales. This work aimed to characterize Cretaceous samples corresponding to the Codó Formation – São Luís Basin through biomarker analysis. From the distribution, calculated parameter values, and presence/abundance of biomarkers, it was possible to suggest the low thermal evolution of samples with a contribution of terrestrial organic matter in an anoxic marine environment with stratification in the water column.

KEYWORDS: Codó Formation, Cretaceous, São Luís Basin, Biomarkers, Organic Matter.

1 | INTRODUÇÃO

A Bacia de São Luís está localizada no estado do Maranhão e compreende uma área de 20.000 km² (Figura 1) (Góes, 1995; Góes e Rossetti, 2001; ANP, 2017). É considerada uma bacia pós-riftamento originada da atividade tectônica durante a formação do Oceano Atlântico Equatorial, após início

da separação dos continentes Africano e Sul-Americano durante os estágios Aptiano-Albiano (CERQUEIRA e MARQUES, 1985; CARVALHO e GONÇALVES, 1994; GOÉS e ROSSETTI, 2001; CARVALHO, 2007; ANP, 2017). Seu perfil estratigráfico é composto principalmente por xistos betuminosos escuros, anidrita e margas, com intercalações de arenitos esverdeados (REIS e CAPUTO, 2007).

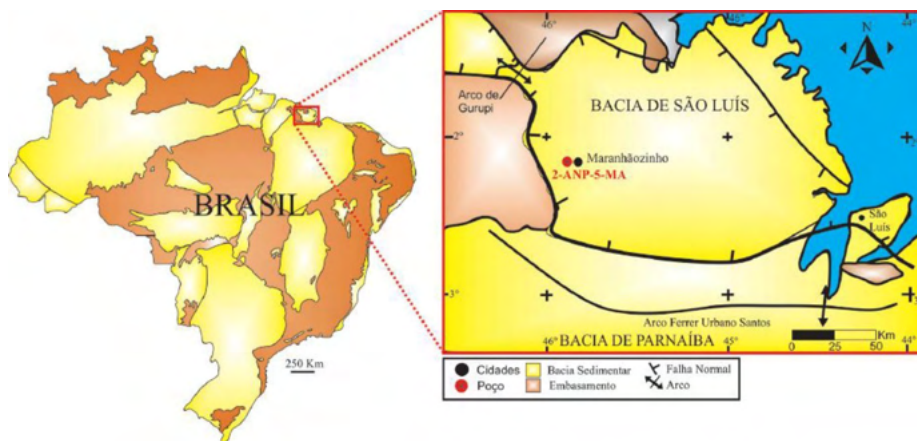


Figura 1. Localização da Bacia de São Luís e indicação da posição do poço 2-ANP-5MA. Fonte: GOZALEZ et al., 2019.

A Formação Codó foi bastante estudada entre os anos de 1979 a 1982 pela PETROMISA, uma subsidiária da PETROBRAS. Esta formação inclui folhelhos negros e betuminosos, com intercalações carbonáticas e anidritas; arenitos brancos e esverdeados. São depósitos altamente fossilíferos e considerados como depositados durante o Aptiano-Albiano (REIS e CAPUTO, 2007).

Ainda há uma incerteza quanto ao ambiente deposicional da Formação Codó, e muitos trabalhos divergem se matéria orgânica foi depositada em um ambiente marinho ou um ambiente lacustre com salinidade variável (RODRIGUES, 1995; PAZ e ROSSETTI, 2001; GOES e ROSSETTI 2001; ANTONIOLI e ARAI, 2002; ROSSETTI et al., 2004; PAZ e ROSSETTI, 2006; BAHNIUK et al., 2014; SOUSA et al., 2019).

Há uma melhor documentação a cerca da Formação Codó a partir de dados de estudos da Bacia do Parnaíba, que tem localização adjacente à Bacia do São Luís pelo sul. Rodrigues (1995), a partir de dados de biomarcadores, sugeriu a divisão desta Formação em 5 unidades quimioestratigráficas, com características deposicionais diferentes: **unidades 1 e 5** – intervalos siliciclásticos com baixo Carbono Orgânico Total (COT), condições óxicas, ambiente marinho (normal marinho a oligohalino); **unidade 2** – intercalações de calcário, marga e folhelhos com maior COT, em um ambiente aeróbio restrito, dióxico a anóxico hipersalino; **unidade 3** – com altos valores de TOC e índice de hidrogênio, na dicação

de um ambiente deposicional anóxico; e **unidade 4** – sedimentação evaporítica (anidrita, calcário e margas), baixo COT e com predomínio de matéria orgânica tipo III, sugerindo condições óxicas/dissóxicas.

Gonzalez et al. (2020) após estudo e associação de fácies, sugeriu 6 tipos de subdivisões durante a sedimentação da Formação Codó. Dois estágios similares, **1** e **3** (2630 – 2617 m e 2595,8 – 2608,45 m), possuem matéria orgânica amorfa, com ausência de indicativos marinhos e de estratificação na coluna d’água com alta % de COT; **estágio 2** (2617 – 2608,45 m), com alta % de COT, condições redutoras e detecção de gamacerano; **estágio 4** (2595,8 – 2567m) de ambiente lacustre (palinofáceis), com contribuição marinha (estratificação na coluna d’água); **estágio 5** (2558 – 2540m) ambiente de água doce, pouco restrito, possivelmente costeira (contribuição marinha), com condições áridas e o **estágio 6** (2494 – 2472m) que corresponde a parte superior da Formação, com crescente deposição marinha.

Estes biomarcadores ou fósseis químicos, são estruturas orgânicas identificadas em amostras geológicas (óleo e/ou rochas), que tem a capacidade de preservação da cadeia hidrocarbônica, podendo assim serem associados a um precursor biológico, após inúmeras transformações sofridas pela matéria orgânica ao longo da história geológica dessas amostras (óleo e/ou rochas) (TISSOT e WELTE, 1984, KILLOPS e KILLOPS, 2005, PETERS et al., 2005).

A Figura 2 apresenta exemplo de biomarcadores que são associados ao seu precursor biológico e matéria orgânica depositada. São exemplos de transformações a quebra de ligações, formação de centros quirais (epimerização), como demonstrado na Figura 3, aromatização de compostos.

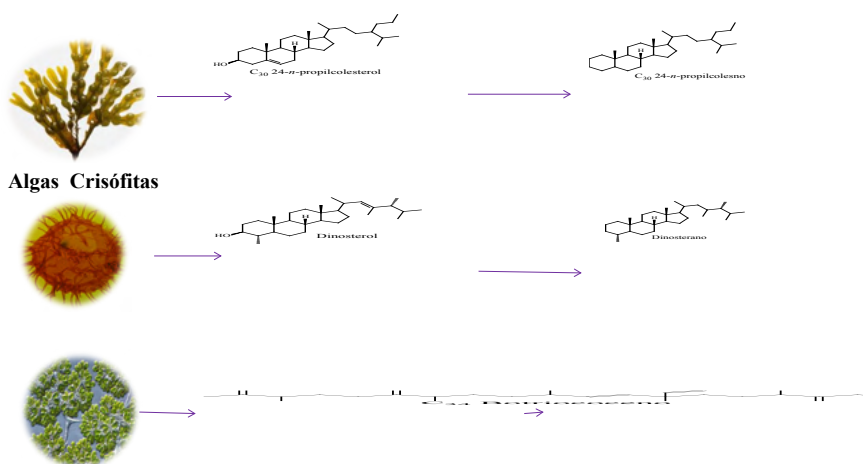


Figura 2. Biomarcadores e seus precursores biológicos. (Fonte SILVA, A. F. et al., 2018).

Uma classe amplamente estudada é a dos esteranos, que passam por isomerizações em suas estruturas, principalmente no carbono C-20, transformando os compostos de configuração biológica (20R) em uma configuração geológica (20S), que é a configuração mais estável. Esteranos C_{29} ($5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$; 20R,S) tem variação na razão 20S/(20S+20R) entre 0,0 – 0,55, com seu máximo em torno de 50-55% (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; FARRIMOND et al., 1998).

Os parâmetros baseados na isomerização de esteranos, como o $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$, são usados como parâmetros de maturação. Seu valor de equilíbrio ocorre entre 0,67-0,71 (DUAN et al., 2008; PETERS et al., 2005; VOLKMAN, 1988). Com a evolução térmica ocorre um incremento na proporção dos compostos $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ (20R, 20S), em relação aos de configuração $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ (20R, 20S). A Figura 3 mostra uma proposta de isomerização capaz de explicar os isômeros referente às posições 5, 14 e 17. Os espectros de massas dos principais isômeros dos esteranos C_{27} são apresentados na Figura 4.

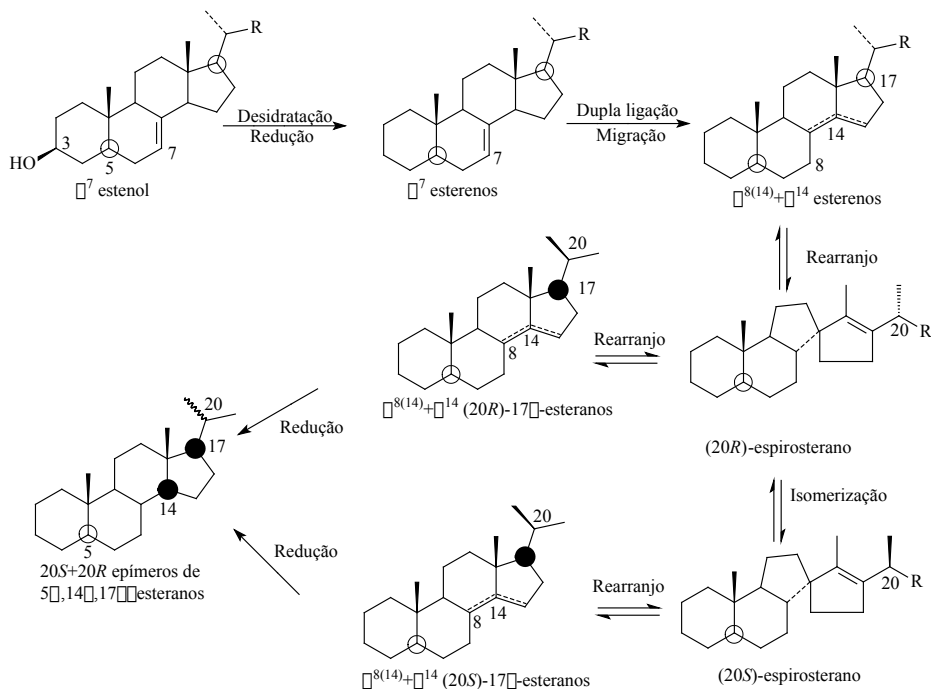


Figura 3. Possibilidades da origem dos epímeros 20S e 20R de $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ de sedimentos imaturos. Fonte: Adaptado de KILLOPS e KILLOPS, 2005.

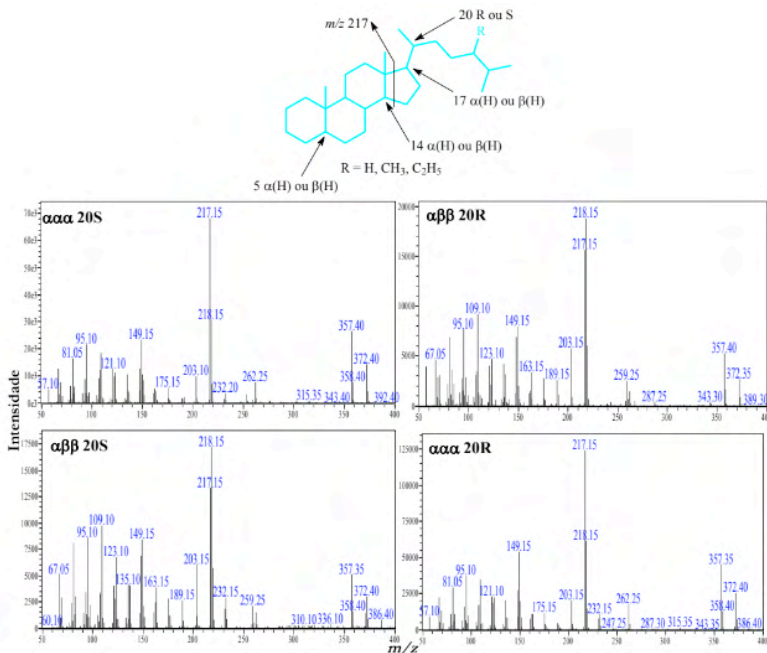


Figura 4. Espectros de massas dos principais isômeros dos esteranos C₂₇.

A partir da presença e/ou abundância relativa destes compostos, pode-se inferir as condições paleoambientais de deposição da matéria orgânica (como estratificação da coluna d'água, salinidade, anoxia na zona eufótica e ambiente deposicional).

Compostos denominados terpanos pentacíclicos (hopanos) apresentam de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica, composta por quatro anéis de seis carbonos e um anel de cinco carbonos. São derivados de reações de redução e desidratação do bacterio-hopanotetrol, presente nas membranas celulares de organismos procarióticos, que ocorrem durante a diagênese, originado da ciclização de precursores do squaleno. Espectros de massas típicos de terpanos pentacíclicos identificados em diversas amostras geológicas são apresentados na Figura 5.

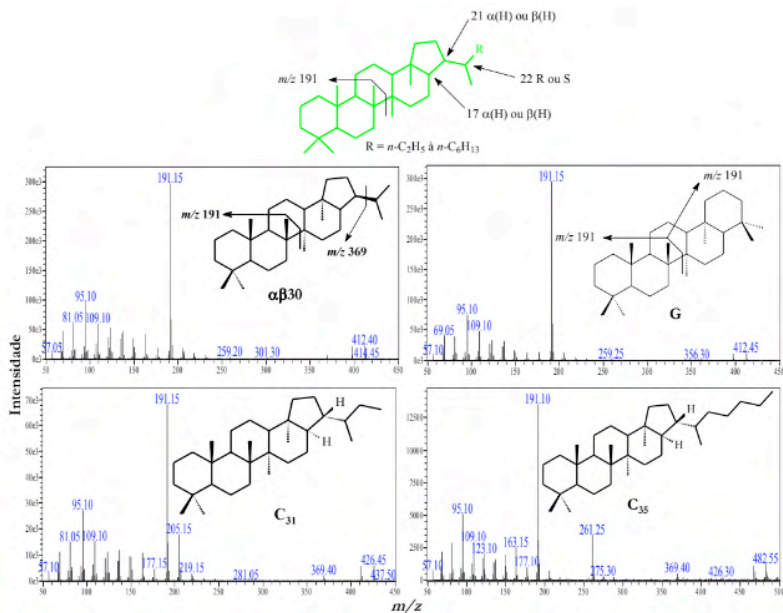


Figura 5. Espectros de massas de terpanos pentacíclicos identificados em diversas amostras de diferentes eras geológicas.

Nesse sentido, a proposta deste trabalho foi o uso de técnicas cromatográficas clássicas a fim de estudar marcadores biológicos que auxiliem no entendimento acerca do ambiente de sedimentação, as condições redox do ambiente, tipos de organismos que contribuíram para matéria orgânica depositada, de amostras da Formação Codó (Cretáceo – Bacia de São Luís).

2 | METODOLOGIA

Quatro amostras de rochas sedimentares correspondentes ao Cretáceo da Bacia de São Luís, Formação Codó, foram lavadas e pulverizadas. Em seguida, a matéria orgânica foi extraída em sistema tipo Soxhlet por 24h, com mistura de solventes (DCM: MeOH 12%). Após concentrado, o extrato foi fracionado em coluna, usando sílica como fase estacionária e eluída com hexano (100%) para fração saturada; hexano:diclorometano (8:2) para fração aromática e diclorometano:metanol (7:3) para fração polar. As frações saturadas foram analisadas via CG-EM.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Cromatograma de Íons Reconstituídos m/z 85 da fração saturada das amostras são apresentados na Figura 6. A distribuição de n -alcanos nas amostras variou entre $n\text{-C}_{12}$ e $n\text{-C}_{38}$. Em geral, os n -alcanos constituem a principal classe de compostos da fração

saturada e sua distribuição está associada ao tipo matéria orgânica depositada (TISSOT e WELTE, 1984).

A partir da Figura 6, RIC m/z 85, percebe-se uma distribuição bimodal de hidrocarbonetos (2561,8; 2563,6 e 2598,55) de baixa a alta massa molecular. A relação Pr/Fi é indicadora de ambiente redox da rocha geradora. Em condições anóxicas, o fitano, que deriva principalmente da cadeia lateral da clorofila é produzido e em ambiente óxido, é gerado o pristano (Figura 6). Para as amostras estudadas, esta relação sugere ambiente anóxico (Figura 6).

Os valores de Pr/ n -C₁₇ e Ph/ n -C₁₈ tendem a decrescer com o aumento da maturidade, podendo ser usados como indicadores de biodegradação, posto que os alcanos lineares são degradados mais rapidamente que os ramificados com igual número de carbonos (PETERS, K. E. et al., 2005; WANG et al., 1998). Os valores destes parâmetros para as amostras sugerem matéria orgânica imatura (Figura 6).

Valores de CPI são medidas numéricas que representam a predominância de hidrocarbonetos com número ímpar ou par de carbonos em uma faixa específica e para o último, a contribuição de matéria orgânica de vegetais superiores (PETERS et al., 2005). Estes valores são geralmente usados como parâmetros de maturidade especialmente quando derivados de vegetais superiores. Seus valores se aproximam de 1,0 com o aumento da maturidade térmica (TISSOT e WELTE, 1984; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005).

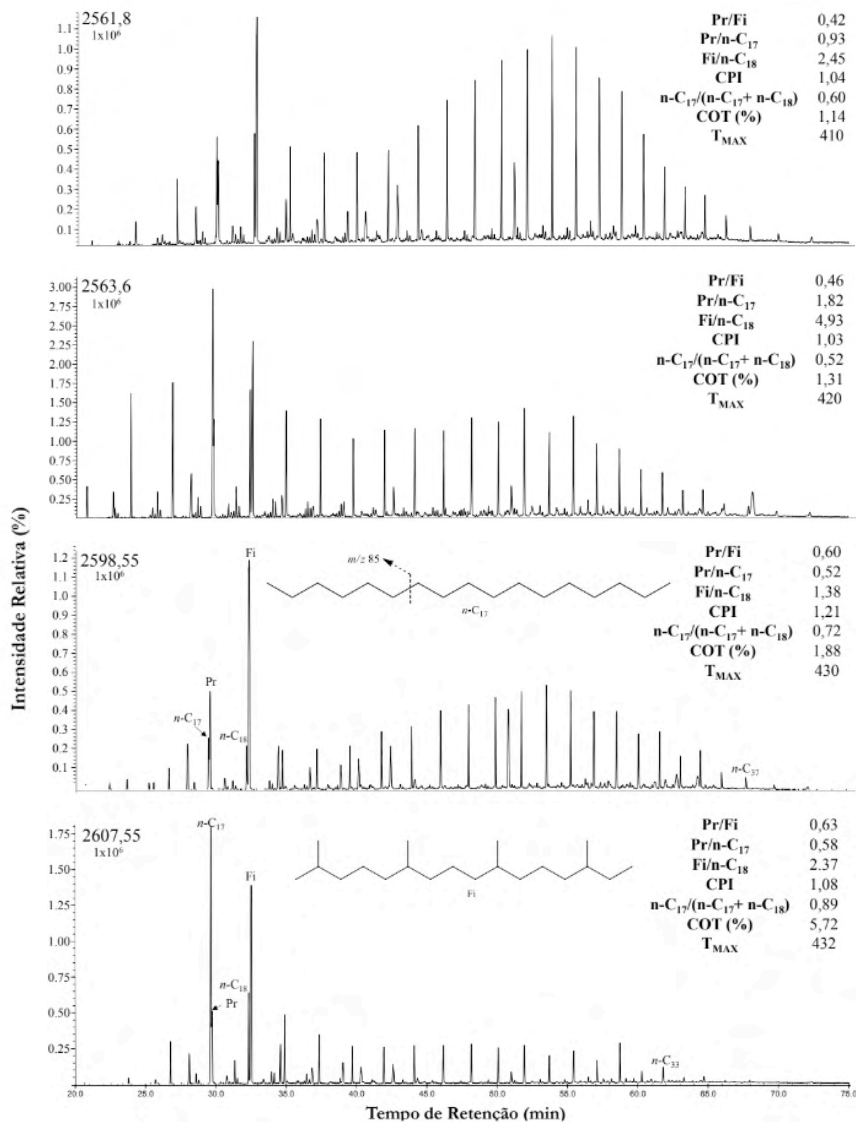


Figura 6. Cromatograma de Íons Reconstituídos m/z 85 das amostras estudadas.

A presença dos hopanos em amostras geológicas tem sido atribuída a bactérias anaeróbias (metanotróficas, heterotróficas e cianobactérias). Com o monitoramento do RIC m/z 191 (Figura 7) foi possível observar maior abundância de pentacíclicos (C₂₇-C₃₅) em relação a tetracíclicos. Esta relação (Tabela 1), indica ambiente deposicional marinho evaporítico. A presença de gamacerano (Figura 7) sugere ambiente marinho com extratificação na coluna d'água. O valores das razões Ts/(Ts/Tm) (Tabela 1) podem fornecer informações como a maturação da amostra, pois o Ts é termicamente mais

estável (após processo catagênico), enquanto que o Tm, de origem biológica, é menos estável termicamente e rearranja-se para Ts. As amostras exibiram uma relação Ts/Tm > 1, sugerindo a imaturidade das amostras.

PARÂMETROS	2561,8	2563,6	2598,55	2607,55
Est/Hop	1,03	1,35	0,47	2,01
Ts/(Ts+Tm)	0,43	0,35	0,38	0,32
$\alpha\beta 28/\alpha\beta 30$	0,03	0,04	0,03	0,04
$\alpha\beta 29/\alpha\beta 30$	0,41	0,30	0,39	0,45
G/ $\alpha\beta 30$	0,49	0,76	0,50	0,41
$\alpha\beta 35/\alpha\beta 30$	2,75	2,32	0,62	0,81
Tet24/Tri26	1,03	8,43	0,74	0,55
Tet24/ab30	0,03	0,01	0,02	0,02
Dia/Reg Col	0,55	0,85	0,15	0,07
20S/(20S + 20R)	0,37	0,39	0,24	0,32
$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$	0,41	0,45	0,25	0,30
%C ₂₇ ; %C ₂₈ ; %C ₂₉ Est	24; 28; 48	26; 25; 49	48; 11; 41	21; 23; 53
b-Carotano	+	+	++++	++
TPP	NI	NI	+	+

Tabela 1. Parâmetros calculados a partir das áreas dos principais sinais identificados nas amostras estudadas.

Est/Hop = $(20R + 20S) \alpha\alpha C_{27} / \alpha\beta 30$; **TET24/26Tri** = $TET24/(TT26a+TT26b)$; **TET24/ ab30** = Razão entre o terpano tetracíclico 24 e o hopano $\alpha\beta 30$; **Dia/Reg Col** = $(\beta\alpha SC_{27} + \beta\alpha RC_{27}) / (\alpha\alpha SC_{27} + \alpha\beta RC_{27} + \alpha\beta SC_{27} + \alpha\alpha RC_{27})$; **20S/(20S+20R)** = $\alpha\alpha SC_{29} / (\alpha\alpha SC_{29} + \alpha\alpha RC_{29})$; **$\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$** = $(\alpha\beta RC_{29} + \alpha\beta SC_{29}) / (\alpha\alpha SC_{29} + \alpha\beta RC_{29} + \alpha\beta SC_{29} + \alpha\alpha RC_{29})$; **%C₂₇** = $(\alpha\alpha SC_{27} + \alpha\beta RC_{27} + \alpha\beta SC_{27} + \alpha\alpha RC_{27}) / (\alpha\alpha SC_{27} + \alpha\beta RC_{27} + \alpha\beta SC_{27} + \alpha\alpha RC_{27} + \alpha\alpha SC_{28} + \alpha\beta RC_{28} + \alpha\alpha RC_{28} + \alpha\alpha SC_{29} + \alpha\beta RC_{29} + \alpha\beta SC_{29} + \alpha\alpha RC_{29})$; **%C₂₈** = $(\alpha\alpha SC_{28} + \alpha\beta RC_{28} + \alpha\alpha RC_{28}) / (\alpha\alpha SC_{27} + \alpha\beta RC_{27} + \alpha\beta SC_{27} + \alpha\alpha RC_{27} + \alpha\beta RC_{28} + \alpha\alpha SC_{28} + \alpha\beta RC_{28} + \alpha\alpha SC_{29} + \alpha\beta RC_{29} + \alpha\beta SC_{29} + \alpha\alpha RC_{29})$; **%C₂₉** = $(\alpha\alpha SC_{29} + \alpha\beta RC_{29} + \alpha\beta SC_{29} + \alpha\alpha RC_{29}) / (\alpha\alpha SC_{27} + \alpha\beta RC_{27} + \alpha\beta SC_{27} + \alpha\alpha RC_{27} + \alpha\alpha SC_{28} + \alpha\beta RC_{28} + \alpha\alpha RC_{28} + \alpha\alpha SC_{29} + \alpha\beta RC_{29} + \alpha\beta SC_{29} + \alpha\alpha RC_{29})$; **NI** = Não identificado.

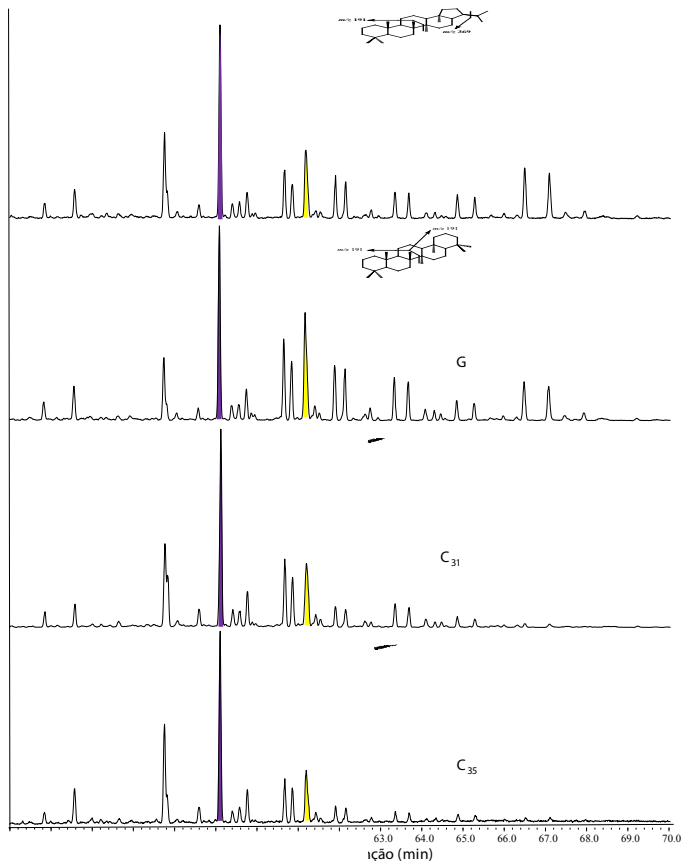


Figura 7. Monitoramento do RIC m/z 191 para análise dos compostos hopanoides.

A Figura 8 mostra o perfil cromatográfico dos esteranos monitorados a partir do fragmento m/z 217. A complexidade da distribuição dos esteranos em uma amostra geológica é afetada por dois fatores principais: diferença de fonte e maturidade. Os esteranos mais comuns em sedimentos e óleos são aqueles correspondentes a C_{27} (Colestanos), C_{28} (Ergostanos) e C_{29} (Estigmastanos). Estes compostos são utilizados em estudos de correlação de óleos e como indicadores de paleoambiente. Os esteróis C_{27} e C_{28} são os mais abundantes em plânctons e invertebrados marinhos, enquanto nos animais e vegetais superiores, principal fonte de matéria orgânica continental, predominam os esteróis em C_{27} e C_{29} (XIAO et al., 2014).

As amostras exibiram uma maior abundância de C_{29} , sugerindo contribuição de plantas superiores durante a formação do sedimento. As razões $20S/(20S+20R)$ e $\alpha\beta/(\alpha\beta + \alpha\alpha)$ são indicadores de matéria orgânica pouco evoluída termicamente, concordante com os valores obtidos para a razão $Ts/(Ts+Tm)$.

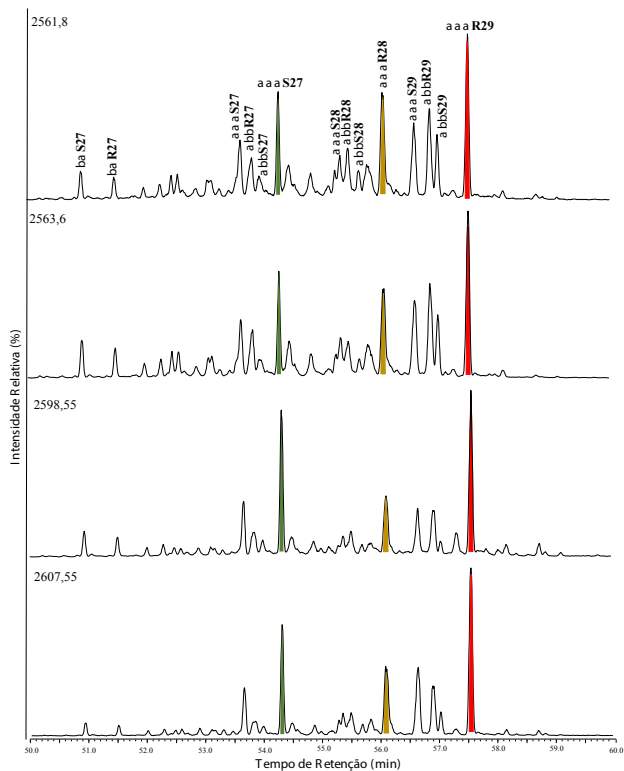


Figura 8. Perfil cromatográfico obtido pelo monitoramento do íon m/z 217 para os esteranos.

4 | CONCLUSÃO

Diversos autores descrevem a Formação Codó como de idade cretácea e é considerada uma seção da Bacia de São Luís. Valores de CPI, razões Pr/Fi, razão dos epímeros R e S para hopanos e esteranos, indicam baixo grau de maturação. A presença de Gamacerano e β - Carotano sugerem e corroboram entre si um ambiente deposicional salino, como já sugerido por outros autores baseados em análises petrográficas e de fácies.

O perfil cromatográfico e os parâmetros calculados sugerem um baixo nível de maturidade. A maior distribuição de esteranos C_{29} sobre C_{27} , juntamente com as relações tetracíclicos/pentacíclicos, a isomerização dos hopanos, sugerem matéria orgânica imatura, contribuição de matéria orgânica continental e algas marinhas.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional do Petróleo (ANP), 2017. Bacia de São Luís, Bragança e Viseu. <http://www.anp.gov.br/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/estudos-eologicos-e-geofisicos/plano-plurianual-de-estudos-de-geologia-e-geofisica/ppa-2007-2014/>
- Antonioli, L., Arai, M., 2002. O registro da ecozona Subtilisphaera na Formação Codó (Cretáceo inferior Da bacia do Parnaíba, nordeste do Brasil): Seu significado Paleogeográfico. In: **Boletim do 6º Simpósio sobre o Cretáceo do Bras/2 do Simposio sobre el Cretácico de América del Sur**. 6. pp. 1–6.
- Bahnuk, A.M., Anjos, S., França, A.B., Matsuda, N., Eiler, J., Mckenzie, J.A., Vasconcelos, C., 2014. Development of microbial carbonates in the Lower Cretaceous Codó Formation (north-east Brazil): Implications for interpretation of microbialite facies associations and palaeoenvironmental conditions. **Sedimentology** 62, 155–181.
- Carvalho, I.S., Gonçalves, R.A., 1994. Pegadas de Dinossauros Neocretáceas da Formação Itapecuru, Bacia de São Luís (Maranhão, Brasil). **An. Acad. Bras. Cienc.** 66 (3), 279–292.
- Carvalho, I., 2007. A bacia de São Luís. In: Machado, I.B. (Ed.), *Geologia Histórica*. Editora de **Universidade Federal de Uberlândia**. UDUFU, p. 143–149.
- Cerqueira, J.R., Marques, L.F., 1985. Avaliação geoquímica da Bacia de São Luís. **Boletim Técnico de Petrobrás**. Rio de Janeiro. v. 28, n. 3, p. 151–158.
- Góes, A., Rossetti, D., 2001. Gênese da bacia de são luís-grajau, meio-norte do brasil. **O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**, p. 15–29.
- Gonzalez, L. D. C.; Filho, J. G. M; Sinda Beatriz Cavalhal Gomes, S. B. C; Maria Mastalerz, M. Fácies Orgânica Aplicada na Interpretação Paleoambiental dos Sedimentos da Formação Itapecuru (na Parte Centro-Oeste da Bacia de São Luís-Brasil). **Anuário do Instituto de Geociências**. 2019. v. 42, n.3, p. 609-623.
- Killops, S.; Killops, V.; In **Introductions to Organic Geochemistry**. 2nd. Blackwell Publishing, 2005.
- Paz, J.D.S., Rossetti, D.F., 2001. Reconstrucao paleoambiental da formacao Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajau, MA. In: **Museu Paraense Emilio Goeldi, O Cretaceo Na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belem, p. 77–100.
- Paz, J.D.S., Rossetti, D.F., 2006. Paleohydrology of an upper Aptian lacustrine system from northeastern Brazil: Integration of facies and isotopic geochemistry. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.** 241, 247–266.
- Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; In *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd. **Cambridge:University Press**, 2005, v.2.
- Reis, D.E.S., Caputo, M.V., 2007. Potencial industrial e energético do folhelho pirobetuminoso Formação Codó, Bacia do Parnaíba. In: **4º PDPETRO**, Campinas, SP, p. 1–10.
- Rossetti, D.F., Paz, J.D.S., Góes, A.M., 2004. Facies analysis of the Codó Formation (late Aptian) in the Grajaú Area, southern São Luís-Grajaú Basin. **An. Acad. Bras. Cienc.** v. 76, n. 4, p. 791–806.

Rodrigues, R., 1995. A geoquímica orgânica na bacia do Parnaíba (doctoral theses). **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. UFRGS. Rio Grande do Sul, Brazil (251p).

Rossetti, D.F., Paz, J.D.S., Góes, A.M., 2004. Facies analysis of the Codó Formation (late Aptian) in the Grajaú Area, southern São Luís-Grajaú Basin. **An. Acad. Bras. Cienc.** v. 76, n. 4, p. 791–806.

Silva, A. F.; De LIMA, S. G.; BARROS, A. L. C.; CALDERÓN, S. M.; NOGUEIRA, A. C. R. Geoquímica molecular de Rochas Geradoras da Formação Barreirinha, Município Rurópolis – Pará, Bacia Do Amazonas. **Fins de Geologia**. 2018. p. 85-97.

Sousa, E.S., Junior, G.R.S., Silva, A.F., Reis, F.A.M., Sousa, A.A.C., Cioccarì, G.M., Capillae, R., Souza, I.V.A.F., Imamura, P.M., Rodrigues, R., Lopes, J.A.D., Lima, S.G., 2019. Biomarkers in cretaceous sedimentary rocks from the Codó Formation - Parnaíba Basin: Paleoenvironmental assessment. **J. S. Am. Earth Sci.** v. 92, p. 265–281.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. v 1, 2nd. **Berlin: Springer Verlag**, 1984. 699 p.

Volkman, J. K.; In Lacustrine Petroleum Source Rocks. Fleet, A. J., Kelts, K., Talbot, M. R. (Eds). **Geological Society Special Publication**, 1988, v. 40, p.103-122.

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](https://www.instagram.com/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