

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**

# CAPÍTULO 8

## COMPOSTOS POLARES EM PETRÓLEO APLICADOS A PROCESSOS GEOCROMATOGRÁFICOS

*Data de aceite: 01/01/2022*

### **Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda**

Universidade Estadual de Campinas –  
UNICAMP, Instituto de Química  
Campinas – SP.

ORCID: 0000-0002-6418-3614

<http://lattes.cnpq.br/0341581362000203>

### **Christian Rocque Souto Maior**

Universidade Estadual de Campinas –  
UNICAMP, Instituto de Química  
Campinas – SP

<http://lattes.cnpq.br/1405666748293593>

### **Sidney Gonçalo de Lima**

Universidade Federal do Piauí – UFPI,  
Departamento de Química  
Teresina – PI

<http://lattes.cnpq.br/1655930426274093>

### **Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior**

Universidade Federal do Piauí – UFPI,  
Departamento de Química  
Teresina – PI

<http://lattes.cnpq.br/7676488032110533>

**RESUMO:** A migração secundária é um fenômeno que têm grande impacto na distribuição da matéria orgânica ao longo das rochas sedimentares e pode auxiliar em descobertas de novos reservatórios de petróleo. Compostos polares têm sido alvos de estudo, pois têm maior sorção nas rochas sedimentares. Dependendo do leito sedimentar onde o óleo migra diferentes classes de compostos polares podem ser usados para a avaliação e comparação dos fracionamentos

ocorridos. Até compostos pertencentes a uma mesma família podem ter interações distintas em função de pequenas mudanças estruturais como a diastereoisomeria ou o posicionamento de grupos alquila, causando maior bloqueio estereo em determinada parte da molécula. Por estes motivos, carbazóis e ácidos carboxílicos grandes são propensos a sofrer fracionamento pela geocromatografia devido a sua alta polaridade e por serem pouco solúveis em água. Neste trabalho são abordados apenas carbazóis, seus respectivos benzocarbazóis, ácidos hopânicos e esterânicos como geotraçadores e indicadores de migração secundária ou de contaminação.

**PALAVRAS - CHAVE:** Migração secundária, modelagem 3D de bacias sedimentares, geocromatografia, SMFI.

### GEOCHROMATOGRAPHIC APPLICATIONS OF PETROLEUM POLAR COMPOUNDS

**ABSTRACT:** Secondary migration is a phenomenon that has a major impact on the distribution of organic matter along sedimentary rocks and can assist in the discovery of new oil reservoirs. Polar compounds have been targets of study, as they have higher sorption in sedimentary rocks. Depending on the sedimentary bed where the oil migrates, different classes of polar compounds can be used to evaluate and compare the fractionations that occur. Even compounds belonging to the same family can have distinct interactions due to small structural changes such as diastereoisomerism or alkyl group position, causing a higher stereo hindrance

in a specific part of the molecule. For these reasons, carbazoles and large carboxylic acids are prone to fractionation by geochromatography due to their high polarity and low water solubility. In this work, we show the use of carbazoles, their respective benzocarbazoles, and acids containing sterane or hopane scaffolds as geotracers and indicators of secondary migration our contamination.

**KEYWORDS:** Secondary Migration, sedimentary basins 3D modeling, geochromatography, SMFI.

## 1 | INTRODUÇÃO

A distância percorrida, direção, e velocidade da migração secundária do óleo gerado são parâmetros importantes que permitiriam uma modelagem tridimensional mais eficiente da bacia, contribuindo com ferramentas preditivas mais eficientes para a caracterização do período de geração, migração e acúmulo do petróleo. Entre outros resultados de interesse, estes modelos mais robustos permitem um melhor prognóstico sobre a distribuição, a quantidade remanescente e a qualidade do petróleo nos reservatórios (PETERS & FOWLER, 2002).

Neste aspecto, os compostos mais polares existentes no petróleo têm uma importância destacada. Substâncias contendo átomos de nitrogênio, enxofre, ou oxigênio sofrem forte adsorção em minerais, ou partição significativa em interfaces água/óleo (ZHANG *et al.*, 2013). A determinação da presença e da proporção de cada um destes compostos orgânicos fornece dicas valiosas a respeito dos equilíbrios estabelecidos nestas duas fronteiras. Com respeito a inferência da distância percorrida pelo óleo durante a migração secundária, duas classes de compostos atraem a atenção: os carbazóis (e eventualmente benzocarbazóis e dibenzotiofenos) e ácidos carboxílicos de alta massa molecular (principalmente ácidos esterânicos e hopânicos) (NI *et al.*, 2021 & ZHANG *et al.*, 2013). Carbazóis, benzocarbazóis, dibenzotiofenos e ácidos carboxílicos de alta massa molecular como os ácidos esterânicos (**1** na Figura 1 quando  $R \sim (CH_2)_n CO_2H$  e  $X=H$ ) e hopânicos (**2** quando  $X \sim (CH_2)_n CO_2H$ ) não possuem solubilidade apreciável em meio aquoso, ao contrário dos de baixa massa molecular e fenóis, e, portanto, são menos susceptíveis a lixiviação e a efeitos oriundos da saturação da fase aquosa. Desta forma, possíveis variações na razão entre estes biomarcadores geológicos seriam causadas majoritariamente pelo fracionamento durante a migração secundária em função da adsorção diferenciada entre os diferentes compostos polares e o leito onde se processou a eluição. Dimetil- e trimetilcarbazóis (**3**, D/TMC na Figura 1) e benzocarbazóis (**4** e **5**) têm como principal ponto de interação com o sedimento clástico ligações hidrogênio do N-H com os resíduos aluminato e silicato dos minerais. Quanto maior for o bloqueio estereo a esta ligação N-H, menos retido este carbazol será (maior velocidade de migração). Este fenômeno é retratado na literatura como “proteção”, onde os termos carbazóis “protegidos”, “semiprotégidos” e “desprotégidos” se aplicam, respectivamente, ao heterociclo carregando

duas metilas nas posições 1 e 8, ou ao carbazol contendo o grupo metila apenas na posição 1; ou ainda quando heterociclo não contém metilas nas posições 1 ou 8 (Figura 1). Tal fato implica em um aumento na velocidade de migração secundária dos D/TMC (di-/trimetilcarbazol) no sentido  $m,n,o\text{-D/TMC} < 1,n,o\text{-D/TMC} < 1,8,o\text{-D/TMC}$ , onde  $\underline{m}$ ,  $\underline{n}$ , e  $\underline{o}$  podem ser quaisquer posições entre 2 e 7.

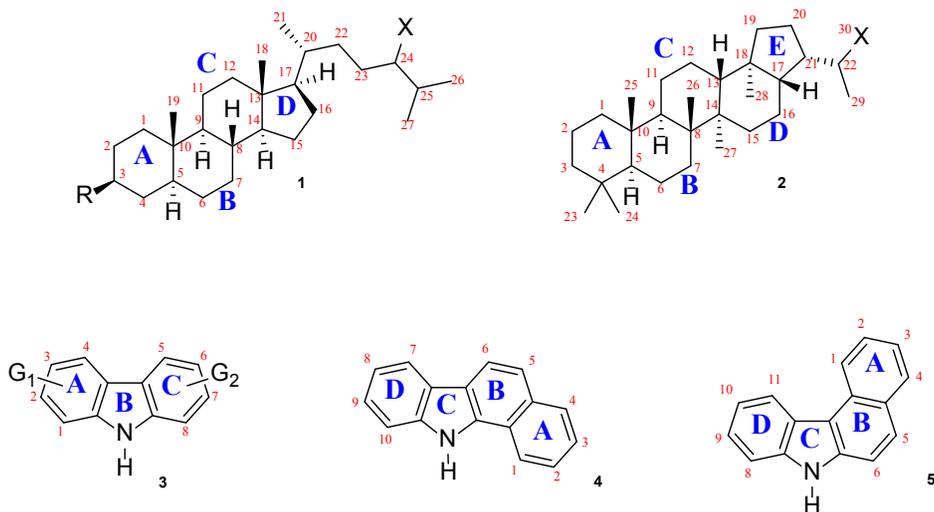


Figura 1. Estruturas genéricas de esteranos (1), hopanos (2), carbazóis (3) e benzocarbazóis (4 e 5), com suas respectivas numerações dos átomos de carbono e especificação dos anéis. O colestano (1, quando  $R=X=H$ ), o ergostano (1, quando  $R=H$  e  $X=CH_3$ ), e o sitosterano (1, quando  $R=H$  e  $X=CH_2CH_3$ ) são exemplos típicos de esteranos encontrados como fosséis moleculares. O hopano (2, quando  $X=CH_3$ ) pode apresentar homólogos superiores derivados do bacterioplanotetrol (2, quando  $X=CH_2CH_2CHOHCHOHCHOHCH_2OH$ ) com  $X$  variando de 2 a 6 átomos de carbono, ou seja, de  $\sim CH_2CH_3$  até  $\sim CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ . Carbazóis (3) polialquilados são indicativos de ambientes deposicionais marinhos e podem ser classificados em “protegidos” (quando  $G_1=G_2=CH_3$  e estão nas posições 1 e 8), “semiprotégidos” (quando  $G_1=G_2=CH_3$  e apenas uma das metilas se encontra na posição 1), e “desprotegidos” (quando  $G_1=G_2=CH_3$  e nenhuma das metilas se encontram na posição 1 ou 8). O 11*H*-benzo[*a*]carbazol (4) e o 11*H*-benzo[*c*]carbazol (5) são frequentemente descritos de forma simplificada como [a] e [c], respectivamente.

Ácidos carboxílicos esterânicos e hopânicos além de possuírem baixa solubilidade em água como os D/TMC têm como característica velocidades de migração secundária diferenciadas entre os seus isômeros, o que pode ser usado como referência interna para a determinação do local onde ocorreu a biodegradação. Ácidos carboxílicos no petróleo podem ter três origens possíveis: (i) oriundos da matéria orgânica depositada originalmente na rocha geradora, (ii) compostos recém-formados na diagênese da matéria orgânica, ou ainda (iii) compostos produzidos por microrganismos no reservatório (NI *et al.*, 2021).

No caso dos ácidos carboxílicos esterânicos ou hopânicos, sob este aspecto, seria possível identificar se a biodegradação ocorreu no reservatório, ou durante a diagênese da matéria orgânica, ou ainda por contaminação durante a migração secundária pela comparação

entre as razões de cada um dos isômeros presentes nas amostras. A biodegradação no reservatório deveria fornecer uma razão idêntica entre os isômeros quando comparados os 3-alkilesteranos (Figura 1, quando  $R \sim (\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  e  $X = \text{H}$ ) e os 3-carboxialquilesteranos (Figura 1, quando  $R \sim (\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$  e  $X = \text{H}$ ). Qualquer razão diferente desta seria um indício de contaminação durante a migração secundária, ou de formação durante a diagênese da matéria orgânica depositada inicialmente.

O índice de fracionamento durante migração secundária (do inglês SMFI, ZHANG *et al.*, 2013) permite estimar as velocidades relativas durante a migração secundária de forma acurada considerando-se três parâmetros geoquímicos distintos:  $a_1$ ,  $a_2$ , e  $a_3$ , Figura 2). O parâmetro  $a_1$  reflete os processos geoquímicos de geração e fracionamento do analito na migração primária (ou mesmo secundária ao se referir a um ponto anterior ao de referência). Esta constante tem dimensão de concentração e pode ser removida da equação quando se compara a razão entre dois pontos distintos na mesma rota de migração secundária. O parâmetro  $a_2$  está relacionado com a variação da concentração inicial em função do estresse térmico (fator de escalonamento). Valores menores que zero têm aumento da concentração com o aumento da maturação. E finalmente o parâmetro  $a_3$  descreve a taxa de adsorção do analito e, portanto, relaciona-se com a sua velocidade de migração (fator de retardamento). Quanto menor for o seu valor absoluto (maior módulo) maior será a sua retenção.

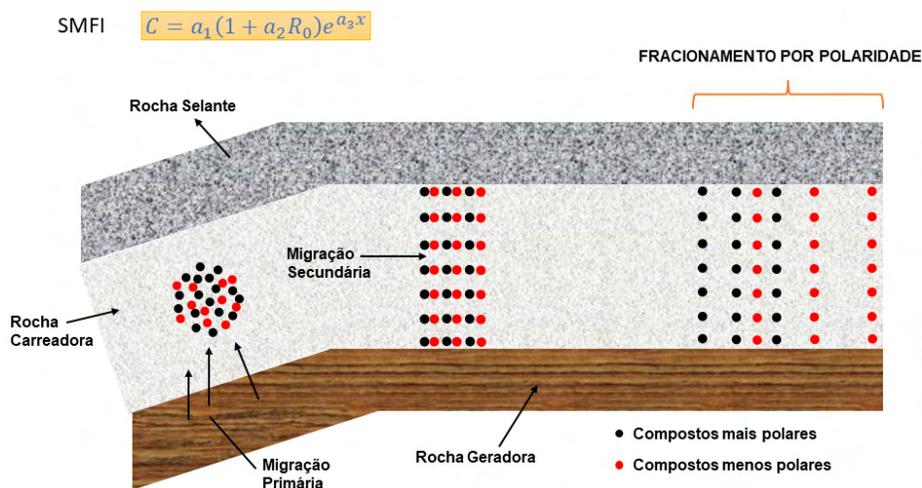


Figura 2. Representação do fracionamento dos compostos polares durante a migração secundária em função de sua adsorção pelo sedimento clástico seguindo os valores definidos pelo SMFI, onde:  $C$  é a concentração de um determinado biomarcador;  $R_0$  é a reflectância de vitrinita aparente;  $x$  é a distância percorrida pelo biomarcador;  $a_1$  é referente aos geoquímicos de geração e fracionamento do analito na migração primária;  $a_2$  é o fator de escalonamento; e  $a_3$  é o fator de retardamento do biomarcador (ZHANG *et al.*, 2013).

Aplicando o SMFI para o fracionamento ocorrido durante a migração secundária as espécies com os maiores valores de  $a_3$  (fator de retardamento) sofreriam uma migração mais lenta que as espécies com os menores valores de  $a_3$ . Uma distribuição homogênea de compostos durante a rota com um ordenamento decrescente nos valores de  $a_3$  ao longo do caminho percorrido durante a migração secundária seria o esperado para os compostos polares oriundos da matéria orgânica depositada originalmente na rocha geradora ou recém-formados na diagênese da matéria orgânica. Entretanto, uma distribuição irregular destes compostos ao longo do caminho percorrido durante a migração secundária com desordenamento nos valores de  $a_3$  seria o esperado no caso de contaminação durante o processo (ZHANG *et al.*, 2013).

Como descrito anteriormente, o fator de retardamento ( $a_3$ ) no caso dos D/TMC é regido pela proteção estérea das metilas nas posições 1 e 8. Quanto menos acessível estiver a ligação N-H dos D/TMC, menos retido serão estes compostos (menor valor de  $a_3$ ). No caso dos ácidos esterânicos (e hopânicos) a regência no valor de  $a_3$  se dará em função do tamanho da cadeia alquílica na posição 3 dos esteranos (ou na posição 30 dos hopanos, ver Figura 1): quanto maior a cadeia menor será a retenção (menor valor de  $a_3$ ). O padrão de fusão entre os anéis também influenciará no valor da constante  $a_3$ : policiclos com padrão de fusão *trans* entre os anéis (normalmente os produtos termodinâmicos) apresentarão maior valor de  $a_3$  e policiclos com alguma fusão *cis* entre anéis apresentarão menor valor de  $a_3$  em função da maior interação estérea sobre a carboxila impedindo sua interação com a rocha carreadora (Figura 3).

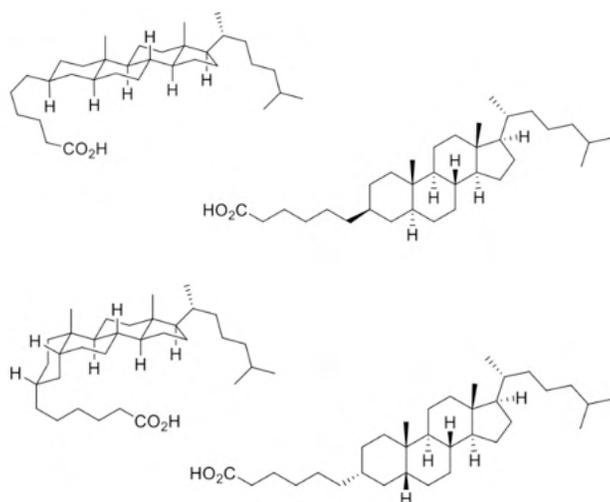


Figura 3. Representações em perspectiva (à esquerda) e da vista superior (à direita) do colestano,  $3\beta(R),5\alpha(H)$ , (acima) e do coprostanano,  $3\alpha(R),5\beta(H)$ , (abaixo) contendo o substituinte 5-carboxipentil na posição 3 do sistema esterânico (ver também a Figura 1). O padrão de fusão entre os anéis A e B (*cis* para o coprostanano ou *trans* para o colestano) dos esteranos modifica a vizinhança do grupo carboxila podendo alterar a sua mobilidade ( $a_3$ ) durante a migração secundária.

## 2 | APLICAÇÕES

### 2.1 Carbazóis e benzocarbazóis como marcadores de migração secundária

Em 2020, Han e colaboradores investigaram a origem e a migração secundária do óleo no arqueamento de Bonan, na bacia sedimentar da baía de Bohai, no norte da China. Foi feita uma modelagem da bacia por meio da reconstrução do soterramento, maturação térmica e do histórico de geração do óleo. Como parâmetros de migração secundária foram utilizados alguns carbazóis e benzocarbazóis citados anteriormente na Figura 1. Em óleos provenientes da mesma fonte, observou-se que com o aumento das razões 1,8-/1,7-DMC (dois isômeros do dimetilcarbazol) e 1,8-/2,6-DMC (também isômeros do dimetilcarbazol) e a diminuição na relação  $\left(\frac{[a]}{[a]+[c]}\right)$  entre os benzocarbazóis com padrão de fusão de anéis distintos (4 e 5 na Figura 1) havia um aumento da distância percorrida na migração secundária. Por meio dessas variáveis foi possível traçar três caminhos da migração secundária podendo-se calibrar a modelagem do caminho de migração do óleo. Com isto, algumas regiões favoráveis para o acúmulo de óleo foram previstas corretamente (HAN *et al.*, 2020).

Em 2016 Yang e Arouri reportaram métodos para localização de caminhos de carga e migração, utilizando correlação de carbazóis entre 5 campos de óleos localizados na área de exploração em Summan, na parte nordeste da Arábia Saudita. Utilizou-se como parâmetros a correlação da composição dos diversos alquil- e benzocarbazóis presentes em cada um dos cinco campos analisados. Foi possível traçar três caminhos distintos de migração dos óleos, aparentemente proveniente de diferentes partes da mesma rocha geradora (Bacia de Gotnia), que correspondeu ao modelamento da bacia sedimentar (YANG & AROURI, 2016).

Em outro estudo, HUANG e colaboradores (2003) analisaram amostras com níveis de biodegradação variando de muito leves até moderados. Os autores mostraram que as diferenças entre estes níveis de biodegradação não causavam variações significativas de fracionamento da matéria orgânica e poderiam ser empregadas para o estudo do fracionamento durante a migração secundária. Duas bacias sedimentares foram estudadas para validação do índice de fracionamento: a de Ordos, na China, e da parte ocidental do Canadá. A primeira, na China, é arenosa e rica em argila (clástica) e mostrou eficiência na validação do índice pelo estudo das razões entre os isômeros de vários alquilcarbazóis. Já na bacia do Canadá, os reservatórios de óleos são carbonáceos e os carbazóis estudados têm baixa adsorção nesta fase estacionária, não sendo fracionados significativamente durante a migração secundária. Os autores contornaram este problema utilizando as razões entre os benzocarbazóis, [a] e [c] que têm adsorção mais acentuada que os alquilcarbazóis (ver a Figura 1). As distâncias relativas puderam ser calculadas de forma eficiente em ambos os campos usando os diferentes biomarcadores e o modelo do SMFI foi validado.

## 2.2 Ácidos hopânicos como marcadores de migração secundária

A concentração de ácidos nâftênicos também pode servir como indicador de migração secundária como mostrou Jaffé e colaboradores em 1988 (a & b). Em um estudo de amostras de carvão e de óleos crus do delta do Mahakam, Indonésia, provenientes de profundidades distintas foram avaliadas a migração secundária do óleo e a sua contaminação durante o percurso. Observou-se a presença de ambos os isômeros C-22 do ácido hopânico 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H) (C<sub>30</sub>) e apenas a configuração 22(R) dos isômeros C31 e C32 de 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) e 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) (ver a Figura 1) estava presente. A abundância relativa do ácido hopânico 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H) relativa era maior em óleos de profundidades rasas e diminuía com aumento da profundidade, enquanto a razão entre as configurações 22(S) e 22(R) aumentava juntamente com a isomerização das posições 17 e 21. Este resultado foi associado à maturação térmica do material, considerando que os compostos detectados que aumentam a sua concentração são os mais estáveis termodinamicamente. Uma análise criteriosa da variação de concentração dos ácidos carboxílicos em diferentes profundidades e distâncias percorridas pelo óleo determinou que dois fenômenos estavam ocorrendo simultaneamente. Primeiro, um processo geocromatográfico controlado pela diferença de polaridade e/ou solubilidade entre os diferentes ácidos carboxílicos presentes no óleo levando a velocidades de migração horizontal distintas. Simultaneamente, um processo de arraste de material orgânico de outras fontes imaturas dispostas mais próximas à superfície ao longo do percurso (percolação vertical) acabaram por incorporar no óleo alguns isômeros dos ácidos carboxílicos com baixa maturação térmica durante a sua migração (JAFFÉ *et al.*, 1988a & 1988b). Neste trabalho os autores mostraram simultaneamente a aplicação dos ácidos carboxílicos existentes no óleo como indicadores de migração secundária e de contaminação.

## 2.3 Ácidos esterânicos como marcadores de migração secundária

Historicamente, Dahl e colaboradores sugeriram que os esteranos alquilados na posição 3 podem ser oriundos de uma classe ainda desconhecida de esteróis (DAHL *et al.*, 1992). Uma possibilidade ainda mais intrigante proposta por Moldowan e colaboradores (1995) sugere que os 3-alkilesteróis poderiam ser os substitutos para os bacterioplanotetróis em membranas de eucariotos primordiais e preservados durante a deposição da matéria orgânica na bacia sedimentar. Em um estudo da matéria orgânica rica em constituintes polares provenientes da bacia de Mulhouse (Oligoceno Inferior, França) foi sugerido que a presença de 3-carboxialquil esteranos derivam de precursores de cadeia lateral polifuncionalizada na posição 3, embora até o momento não haja evidências destes compostos em seres vivos modernos. Alguns resultados desta pesquisa indicaram que a fonte mais provável destes compostos seriam algas marinhas (SCHAEFFER *et al.*, 1993). Todavia, estudos mais recentes sugerem que os esteranos *n*-alquilados na posição 3 são

produzidos por bactérias pela inserção de uma unidade de aldose (açúcar redutor) a um  $\Delta^2$ -estereno previamente biossintetizado por um eucarioto (LOPES *et al.*, 1999 & DAHL *et al.*, 1992).

Lopes e colaboradores (1997 & 1999) investigaram óleos retirados do campo Fazenda de Belém na região noroeste da Bacia de Potiguar. Estes óleos foram caracterizados como de origem marinho-evaporítica e datam do Período Cretáceo (Figura 4, baseada em ARARIPE & FEIJÓ, 1994).

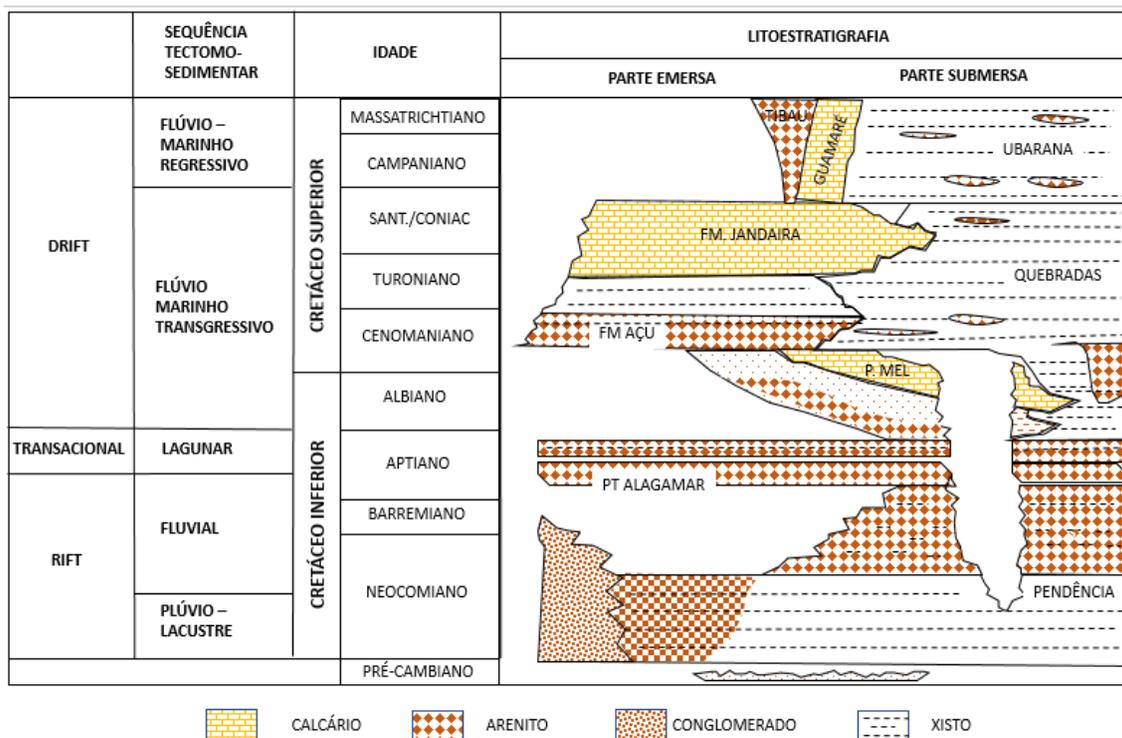


Figura 4. Esquema estratigráfico para a bacia Potiguar mostrando a sequência de eventos geológicos ruptura-transição-deriva que deram origem a esta bacia. Os xistos ricos em matéria orgânica depositados durante esta fase de ruptura são as rochas que deram origem aos óleos lacustres da Bacia Potiguar. Durante a fase de deriva, a evolução da bacia mudou para condições marinhas abertas, como resultado da propagação do fundo do mar e subsidência contínua. Este estágio é representado por duas grandes sequências de deposição: uma que originou as formações de Ponta do Mel e Jandaira e a outra que acarretou as formações de Tibau e Guararé (baseada em ARARIPE & FEIJÓ, 1994).

Uma série de homólogos de 3-álquil e 3-carboxialquil esteranos foi detectada em amostras destes óleos (ver Figuras 1 e 3 onde a estrutura 1 é um 3-álquilcolestanos quando  $R \sim (CH_2)_n CH_3$  e  $X = H$  e 3-carboxialquilcolestanos quando  $R \sim (CH_2)_n CO_2H$  e  $X = H$ ). Entretanto, a quantificação e a determinação inequívoca da identidade de cada isômero somente foram possíveis após a síntese estereosseletiva de todos os isômeros dos ácidos esterânicos

(MAIOR, 2021). O éster metílico correspondente ao ácido carboxílico com dois átomos de carbono foi sintetizado e coinjectado com as frações geológicas neutras e com as frações ácidas esterificadas, confirmando a presença dos biomarcadores (LOPES *et al.*, 1997). Todavia, restava ainda a dúvida sobre a estereoquímica deste grupamento na posição 3 de esteranos 5 $\alpha$ (H), que foi presumido estar na orientação  $\beta$  em função de sua maior estabilidade (LOPES *et al.*, 1997 & 1999 e MAIOR, 2021).

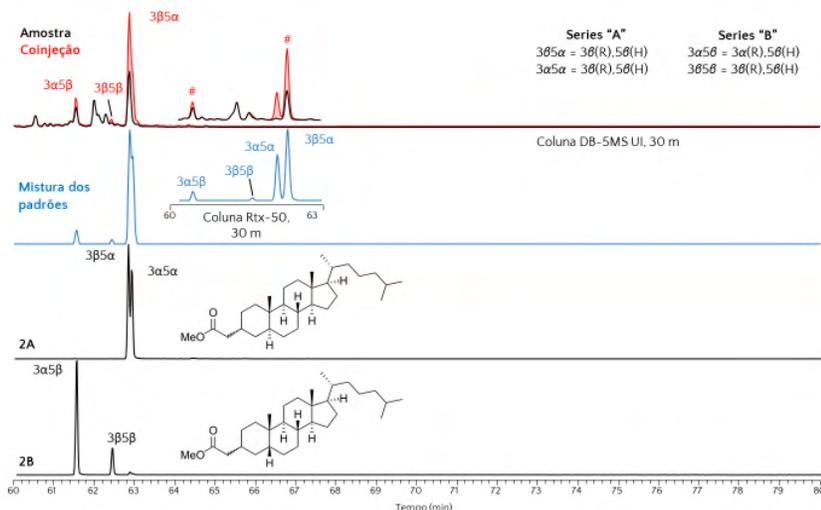


Figura 5. RIC m/z 289 da amostra da fração ácida esterificada dos óleos da Bacia de Potiguar dopados com os padrões sintetizados, comprovando a presença dos 3 $\alpha$ ,5 $\beta$ (H) e 3 $\beta$ ,5 $\alpha$ (H) (C<sub>30</sub>) (MAIOR, 2021).

No estudo de Maior (2021), além do preparo de 16 isômeros/homólogos de ésteres fez-se também a análise nas amostras geológicas para detecção dos íons precursores dos isômeros (C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>34</sub> e C<sub>36</sub>). Entretanto, os homólogos C<sub>36</sub> não foram identificados na amostra geológica, sugerindo sua ausência, ou em abundância relativa muito baixa. Este resultado sugere que os hidrocarbonetos precursores foram originados de açúcares redutores, cujo tamanho de cadeia máximo mais frequente é de seis átomos de carbono. A análise foi realizada pela coinjectão da amostra com os padrões sintéticos autênticos, dopando-se a amostra com a mistura separadamente para cada mistura de isômeros (C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>34</sub> e C<sub>36</sub>), podendo-se confirmar a presença dos isômeros 3 $\alpha$ ,5 $\beta$ (H) e 3 $\beta$ ,5 $\alpha$ (H) para os três primeiros compostos. Todos os isômeros confirmados foram produtos termodinâmicos em que o substituinte na posição 3 se encontra na posição equatorial (produto termodinâmico, ver Figuras 3, 5 e 6).

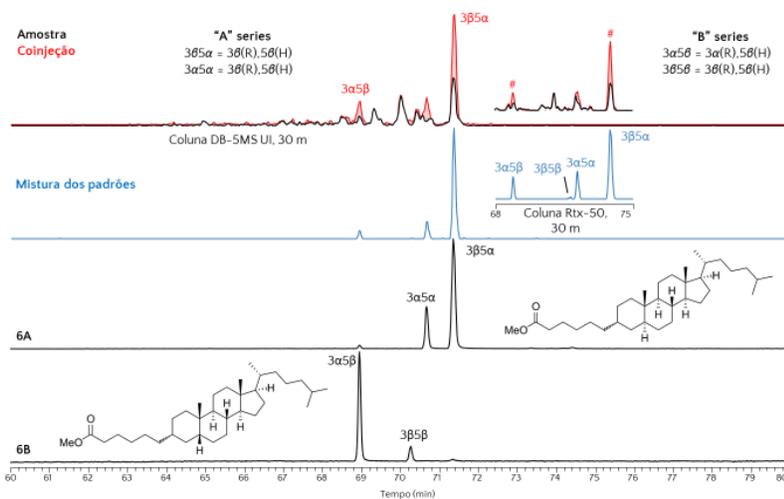


Figura 6. RIC m/z 345 da amostra da fração ácida esterificada dos óleos da Bacia de Potiguar dopados com os padrões sintetizados, comprovando a presença dos 3 $\alpha$ ,5 $\beta$ (H) e 3 $\beta$ ,5 $\alpha$ (H) (C<sub>34</sub>) (MAIOR, 2021).

Alguns dados relevantes que somente puderam ser observados com o emprego dos padrões certificados. O primeiro fato é que os ácidos carboxílicos com o maior tamanho da cadeia na posição 3 estão presentes em menor quantidade do que os de menor tamanho da cadeia  $C_6 < C_4 < C_2$ . Um segundo ponto é que a razão entre os ésteres de mesmo número de átomos de carbono colestano/coprostano ( $\frac{3\beta,5\alpha(H)}{3\alpha,5\beta(H)}$ ) é maior para os ácidos com a maior cadeia na posição 3. Os dois fatos sugerem que houve um fracionamento na migração secundária onde o fator de retardamento da migração ( $a_3$ ) é maior para as estruturas com padrão de fusão de anéis AB *trans* (colestano) do que para o padrão de fusão de anéis AB *cis* (coprostano). Da mesma forma, a constante  $a_3$  é maior para as estruturas com a menor cadeia na posição 3.

### 3 | CONCLUSÕES

A compreensão do fracionamento que ocorre nos compostos polares do óleo durante a migração secundária permite a inferência não apenas a sua correlação com a fonte, litologia, ambiente deposicional, maturação térmica e grau de biodegradação, mas também com distância percorrida pelo óleo assim como a direção e a velocidade da migração. Destacaram-se quatro famílias de compostos polares capazes de permitir tais análises: os carbazóis, os benzocarbazóis, os ácidos hopânicos e os ácidos esterânicos. A opção por cada um deles em detrimento dos demais envolve a sua presença na quantidade adequada na matriz complexa, a relação entre a afinidade do composto pelo sedimento onde a migração ocorreu e a distância percorrida e o grau de biodegradação do óleo. Os parâmetros encontrados neste tipo de estudo permitem uma modelagem tridimensional

eficiente da bacia e um melhor prognóstico sobre a distribuição, a quantidade remanescente e a qualidade do petróleo nos reservatórios

## REFERÊNCIAS

- ARARIPE, P. J.; FEIJÓ, F. J. **Bacia Potiguar**. Boletim de Geociências da Petrobrás 8, 127–141, 1994.
- DAHL J.; MOLDOWAN J. M.; MCCAFFREY M. A. & LIPTON, P. A. **A new class of natural products revealed by 3 $\beta$ -alkyl steranes in petroleum**. *Nature*, 355, 154-157, 1992.
- HAN, J.; GUO, X.; DONG, T.; HE, S.; WANG, Y.; WANG, X.; HUA, Y.; ZHAO, W.; CHEN, J. **Oil origin and secondary migration pathway in the Bonan sag, Bohai Bay Basin, China**. *Mar. Petrol. Geol.*, 122, 104702, 2020.
- HUANG, H. P.; BOWLER, B. F. J.; ZHANG, Z. W.; OLDENBURG, T. B. P. & LARTER S. R. **Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohé basin, NE China**. *Org. Geochem.*, 34, 951–969, 2003.
- JAFFE, R.; ALBRECHT, P.; OUDIN, J. L. **Carboxylic acids as indicators of oil migration I. Occurrence and geochemical significance of C-22 diastereoisomers of (17 $\beta$ H,21 $\beta$ H) C30 hopanoic acid in geological samples**. *Org. Geochem.*, 13, 483–488, 1988a.
- JAFFE, R.; ALBRECHT, P.; OUDIN, J. L. **Carboxylic acids as indicators of oil migration: II. The case of the Mahakam Delta**. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 52, 2599–2607, 1988b.
- LOPES, J. A. D.; NETO, E. V. S.; MELLO, M. R.; LOPES, J. A. D.; SANTOS NETO, E. V.; MELLO, M. R.; DE REIS, F. A. M. **Geosteranes: Identification and synthesis of a novel series of 3-substituted steranes**. *Org. Geochem.*, 26, 787–790, 1997.
- LOPES, J. A. D.; NETO, E. V. S.; MELLO, M. R.; KOIKE, L.; MARSAIOLI, A. J. REIS, F. A. M.; **3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil**. *Chem. Geol.*, 158, 1–20, 1999.
- MAIOR, C. R. S. **Metátese cruzada de olefinas e hidrogenações diasterosseletivas na síntese de ésteres netílicos de 3 $\omega$ -carboxialquil esteranos: fósseis moleculares do período cretáceo**. Instituto de Química da UNICAMP, 2021.
- MOLDOWAN, J. M.; SUMMONS R.E.; MCCAFFREY M.A.; LIPTON P.A.; WATT D.S.; HOPE J.M. **Extended 3-alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in oils and rock extracts**. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 59, 3717-3729, 1995.
- NI, W.; ZHU, G.; LIU, F.; LI, Z.; XIE, C.; HAN, Y. **Carboxylic acids in petroleum: separation, analysis, and geochemical significance**. *Energ. Fuel.*, 35, p. 13828–13844, 2021.
- PETERS, K.E.; FOWLER, M.G. **Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management**. *Org. Geochem.*, 33, p. 5–36, 2002.

SCHAEFFER, P.; FACHE-DANY, F.; TRENDEL, J. M.; ALBRECHT, P. **Polar constituents of organic matter rich marls from evaporitic series of the Mulhouse basin.** *Org. Geochem.*, 20, 1227–1236, 1993.

YANG, Y.; AROURI, K. A. **A simple geotracer compositional correlation analysis reveals oil charge and migration pathways.** *Sci. Rep.- UK*, 6, 23066, 2016.

ZHANG, L.; LI, M.; WANG, Y.; YIN, Q. Z.; ZHANG, W. **A novel molecular index for secondary oil migration distance.** *Sci. Rep.- UK*, 3, p. 2487-2492, 2013.

## 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