



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

GUSTAVO RODRIGUES DE SOUSA JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE BETUMES DAS CAPAS CARBONÁTICAS
DO CRATON AMAZÔNICO, BRASIL**

**CAMPINAS
2017**

GUSTAVO RODRIGUES DE SOUSA JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE BETUMES DAS CAPAS CARBONÁTICAS
DO CRATON AMAZÔNICO, BRASIL**

**Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências.**

**Orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Machado Reis
Coorientador: Prof. Dr. Fabio Augusto**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
GUSTAVO RODRIGUES DE SOUSA JUNIOR E ORIENTADA PELO PROF. DR. FRANCISCO DE
ASSIS MACHADO REIS.**

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 140704/2013-2

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

So81c Sousa Junior, Gustavo Rodrigues de, 1989-
Caracterização Geoquímica de Betumes das Capas Carbonáticas do
Craton Amazônico, Brasil / Gustavo Rodrigues de Sousa Junior. – Campinas,
SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Francisco de Assis Machado Reis.

Coorientador: Fabio Augusto.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química.

1. Capa carbonática neoproterozoica. 2. Betume. 3. Biomarcadores
geoquímicos. 4. Formação Mirassol d'Oeste. 5. Formação guia. I. Reis,
Francisco de Assis Machado. II. Augusto, Fabio. III. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Geochemical characterization of bitumes of cap carbonates from
the Amazonian Craton, Brazil

Palavras-chave em inglês:

Neoproterozoic cap carbonate

Bitumen

Geochemical biomarkers

Mirassol d'Oeste Formation

Guia Formation

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Francisco de Assis Machado Reis [Orientador]

René Rodrigues

Chang Hung Kiang

Jacinta Enzweiler

Anita Jocelyne Marsaioli

Data de defesa: 26-01-2017

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco de Assis Machado Reis (Orientador)

Prof. Dr. René Rodrigues (FG-UERJ)

Prof. Dr. Chang Hung Kiang (IG-UNESP-Rio Claro)

Profa. Dra. JacintaENZWEILER (IG-UNICAMP)

Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **GUSTAVO RODRIGUES DE SOUSA JUNIOR**, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de janeiro de 2017.

*A meus pais Regina e Gustavo, a meus
irmãos, Gildália e Guilherme, à minha esposa
Germana e a todos que em mim acreditaram,
dedico!*

Agradecimentos

Aos meus pais, Regina e Gustavo (eu sou o Junior), pelo esforço em me manterem estudando, permitirem, incentivarem e, acima de tudo, torcerem e acreditarem, que daria tudo certo, mesmo sem saber ao certo o que eu fazia aqui. *Benção Mãe... benção Pai!*

À minha esposa Germana, por estar ao meu lado durante os momentos de felicidade, nas vitórias, nos sucessos, nas frustrações e na correria da vida acadêmica desde a graduação; e por ler tantas vezes o texto. *Terminei Amor!*

Aos amigos Cícero Júnior e Bruno Quirino por me receberem em sua casa quando da minha chega a Campinas.

Aos amigos da REPQUIPI formação original: Gizeuda Paz, Régis Casimiro, Igor José e Iran Luz por dividirem comigo as primeiras impressões da vida em Campinas durante o doutorado. *Eaew pessoal da REPQUIPI 23-24-26-02-2013!*

Aos amigos do Laboratório de Geoquímica Orgânica (*Ei, pode usar o massinha?*) e do Laboratório de Cromatografia Gasosa (*Eaew, como ficou o cromatograma?*) do Instituto de Química da Unicamp (sintam-se aqui incluídos TODOS E CADA UM, sem nomes) pelos bons momentos e convívio durante o doutoramento.

Ao meu ex-orientador Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima, da UFPI, por me permitir conhecer o belíssimo estudo que é a geoquímica orgânica ainda na iniciação científica e depois no mestrado. *Obrigado!*

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco de Assis Machado Reis, pelos conselhos, ensinamentos, paciência, solicitude e formação acadêmica e humanística durante o doutoramento. *Merci!*

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Fabio Augusto, por me permitir realizar parte do trabalho de tese em seu laboratório.

Aos Membros da Banca, pela gentileza e solicitude bem como pelas contribuições ao manuscrito final.

Ao CNPq pela bolsa de doutoramento.

Por último, porém mais importante, a Deus: por me abençoar com tudo isso supracitado e muito mais que há de me abençoar. *Thanks God!*

*Where have all life's molecules gone?
Recycled to carbon dioxide every one!
Ah! But look – a hardy few remain as biomarkers imprisoned in the fossil domain.*

Geoffrey Eglinton

Resumo

O betume encontrado nos carbonatos Neoproterozoicos (1000 – 541 Ma), aflorantes na borda Sudeste do Craton Amazônico, Mato Grosso, foi extraído e sua composição foi examinada. Esses carbonatos formam a porção basal do Grupo Araras, que representa uma capa carbonática Neoproterozoica, e são compostos de dolomitos (Formação Mirassol d'Oeste) sobrepostos por calcários (Formação Guia). Análises geoquímica desses carbonatos, coletados em duas minas a céu aberto (minas Terconi e Tangará) mostraram baixos conteúdos de carbono orgânico total. A partir de dados de Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) da matéria orgânica (MO) presente nesses carbonatos foi possível obter cromatogramas de classes de fósseis químicos (biomarcadores) diagnósticos usados na caracterização geoquímica orgânica molecular dessa MO. Em todas as amostras os cromatogramas apresentam, além de uma pronunciada mistura complexa não-resolvida (UCM, na sigla em inglês), uma distribuição unimodal de *n*-alcanos variando de *n*-C₁₄ a, pelo menos, *n*-C₃₆, com máximo em *n*-C₁₉, sugerindo uma maior contribuição de MO oriunda de algas marinhas. Vários monometil alcanos (MMAs) de C₁₄ a C₂₅ também foram identificados. Estes compostos são relatados em muitos óleos e betumes Proterozoicos e são atribuídos à contribuição de MO derivadas de cianobactérias. Entretanto, a mais significativa diferença está na distribuição de terpanos. As amostras oriundas da mina Terconi apresentam quase que exclusivamente terpanos tricíclicos, com terpanos pentacíclicos abaixo do limite de detecção, mesmo usando MRM-CG-EM/EM. As amostras da mina Tangará, por sua vez, apresentam um perfil usual, i.e., com a presença de terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos. Outro fato que chama a atenção é a distribuição de esteranos. O cromatograma revela exclusivamente a presença de colestanos, enquanto que esteranos alquilados em C-24 (ergostanos, estigmastanos, dinosteranos, *n*-propilcolestanos e isopropilcolestanos) não foram detectados. Até onde se sabe, essa distribuição foi observada apenas em amostras Neoproterozoicas. Embora processos como biodegradação e, em alguma extensão, evolução térmica possam ter atuado, as diferenças observadas na distribuição dos compostos são mais provavelmente devido a processos paleoambientais que afetaram a produção e/ou preservação da MO. A interpretação integrada dos dados geoquímicos e geológicos indicam uma MO de origem autóctone, possivelmente submetido a migração limitada no interior da matriz carbonática (migrabetume), porém dentro da mesma sequência estratigráfica.

Abstract

The bitumen found in Neoproterozoic carbonate outcrops on the southeast edge of the Amazon Craton, Mato Grosso, were extracted and their compositions were examined. These carbonates form the basal portion of the Araras Group, which represents a Neoproterozoic carbonate layer, are composed of dolomites (Mirassol d'Oeste Formation) overlain by limestone (Guia Formation). Geochemical analyzes of these carbonates, collected at two open pit mines (Terconi and Tangará mines), showed low total organic carbon content. From the Gas-phase Chromatography data coupled with Mass Spectrometry (GC-MS) of the organic matter (OM) present in these carbonates, it was possible to obtain chromatograms of chemical fossil classes (biomarkers) used in the molecular organic geochemical characterization of this MO. In all samples, the chromatograms present, in addition to a pronounced Unresolved Complex Mixture (UCM), a unimodal distribution of *n*-alkanes ranging from *n*-C₁₄ to at least *n*-C₃₆, with a maximum of *n*-C₁₉, suggesting a higher contribution of MO from marine algae. Several C₁₄ to C₂₅ monomethyl alkanes (MMAs) have also been identified. These compounds are reported in many Proterozoic oils and bitumens and are attributed to the contribution of MOs derived from cyanobacteria. However, the most significant difference is in the terpane distribution. Samples from Terconi quarry show almost exclusively tricyclic terpanes with pentacyclic terpanes below the limit of detection, even using MRM-GC-MS/MS. Tangará quarry samples, on the other hand, present an usual profile, i.e., with presence of tri-, tetra- and pentacyclic terpanes. Another striking fact is the distribution of sterols. The chromatogram reveals only the presence of cholestanes, whereas C-24 alkyl esters (ergostanes, stigmastanes, dinosteranes, *n*-propylcholestanes and isopropylcholestanes) were not detected. As far as is known, this distribution was observed only in Neoproterozoic samples. Although processes such as biodegradation and, to some extent, thermal evolution may have acted, the observed differences in the distribution of the compounds are more likely due to paleoenvironmental processes that affected the production and / or preservation of MO. The integrated interpretation of the geochemical and geological data indicate an MO of autochthonous origin, possibly subject to limited migration within the carbonaceous matrix (migrabitumen), but within the same stratigraphic sequence.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Exemplo simplificado da relação precursor biológico-biomarcador.	22
Figura 2.1 – Divisão do tempo geológico do Pré-Cambriano mostrando a localização temporal das glaciações Neoproterozoicas. Os valores são dados em milhões de anos (Ma). Fonte: elaboração própria com base nos dados disponíveis em Arnaud et al. (2011) e Cohen et al. (2016).....	25
Figura 2.2 – Mapa mostrando a localização de vários sistemas petrolíferos Pré-Cambrianos provados e potenciais ao redor do mundo. Adaptado de Craig et al. (2009).	27
Figura 2.3 – Imagem de satélite mostrando a localização das pedreiras Terconi (acima) e Tangará em Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra, respectivamente. Imagens a partir de Google Inc. (2015) baseado nas coordenadas dadas em Sansjofre et al. (2014) (Terconi: 15°40'42S, 58°04'32W e Tangará: 14°39'25S, 57°31'22W).	28
Figura 2.4 – Mapa mostrando a localização, principais elementos tectônicos e litoestratigrafia geral da área estudada. Modificado de Nogueira et al. (2007) e Nogueira & Riccomini (2006).....	29
Figura 2.5 – Quadro litoestratigráfico da Faixa Norte Paraguai. A idade de Formação Puga é baseada na correlação com a glaciação Marinoana, de acordo com Nogueira et al. (2007). Idades Pb-Pb do Grupo Araras são baseadas em Babinski et al. (2006) e Romero et al. (2013). A idade Rb-Sr para a Formação Diamantino é baseada em Bandeira et al. (2012). Adaptado de Nogueira et al. (2006; 2007).	30
Figura 2.6 – Litoestratigrafia da capa carbonática exposta na mina Terconi (esquerda), em Mirassol d'Oeste e da mina Tangará em Tangará da Serra, indicando a posição dos intervalos amostrados (B01 a B14 e BT2-6 a BT2-8). Adaptado de Moura et al. (2012).	31
Figura 3.1 – Perfis mostrando a variação dos dados de COT e Rock-Eval das amostras investigadas nesse estudo. A região amarelo-pálida representa as amostras pertencentes à Fm. Mirassol d'Oeste.	34
Figura 3.2 – Rendimentos do fracionamento do betume por Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP) das amostras investigadas.	35
Figura 3.3 – Esquema de numeração do esqueleto esterano, padrões de fragmentação e representação de algumas estereoquímicas das junções dos anéis.....	37
Figura 3.4 – Espectros de massas ilustrativos de alguns isômeros de colestanos. Os designadores (e.g. $\alpha\alpha\alpha S$) refere-se às configurações dos carbonos 5, 14, 17 e 20, respectivamente. Os espectros de massas referem-se aos sinais presentes na distribuição de colestanos de uma amostra do campo de Fazenda Belém, Bacia de Potiguar.....	37
Figura 3.5 – TICs das frações HSA representativas de algumas amostras investigadas neste estudo. Mina Terconi: A , Fm. Mirassol d'Oeste. B e C , Fm. Guia. Mina Tangará: D , E e F , Fm. Guia.....	39

Figura 3.6 – TICs das frações HAR representativas de algumas das amostras investigadas. P indica o fenantreno. Mina Terconi: A , Fm. Mirassol d'Oeste. B e C , Fm. Guia. Mina Tangará: D , E e F , Fm. Guia.	40
Figura 3.7 – Plot log-log da Area vs Concentração (ng/μL) para o padrão de n-C ₄₀ com dados de ajuste linear. A curva foi usada na quantificação de n-alcanos nas amostras de rocha.	44
Figura 3.8 – Concentração dos n-alcanos nas amostras de rochas estudadas.	45
Figura 3.9 – RIC m/z 68 (A), m/z 82 (B) e m/z 85 (C) da amostra B02 mostrando a distribuição dos alquilciclopentanos, alquilcicloexanos e n-alcanos respectivamente.	46
Figura 3.10 – Estruturas de alguns isoprenoides acíclicos identificados nas amostras.	47
Figura 3.11 – RIC m/z 183 representativo para a distribuição do isoprenoides acíclicos identificados nas amostras.	47
Figura 3.12 – Espectros de massas de A n-tetradecano (C ₁₄ H ₃₀) e B n-pentadecano (C ₁₅ H ₃₂). Os espectros de massas dos monometil isômeros de C ₁₄ H ₃₀ , C , 2-metiltridecano; D , 3-metiltridecano; E , 4-metiltridecano; F , 5-metiltridecano; G 6-metiltridecano; H , 7-metiltridecano também são mostrados.	49
Figura 3.13 – RICs parcial representativo mostrando a distribuição do MMAs nas amostras de rocha. Monometil isômeros de (A) C ₁₄ H ₃₀ e (B) C ₁₅ H ₃₂ . A posição do grupo metil em cada monometil isômero é indicada. Os íons usados para o diagnóstico de cada MMA são mostrados na Tabela 3.3.	50
Figura 3.14 – RICs parcial representativo mostrando a distribuição do MMAs nas amostras de rocha. Monometil isômeros de (A) C ₁₈ H ₃₈ e (B) C ₁₉ H ₄₀ . A posição do grupo metil em cada monometil isômero é indicada. Os íons usados para o diagnóstico de cada MMA são mostrados na Tabela 3.3.	50
Figura 3.15 – RICs parcial representativo mostrando a distribuição do MMAs nas amostras de rocha. Monometil isômeros de (A) C ₂₂ H ₄₆ e (B) C ₂₃ H ₄₈ . A posição do grupo metil em cada monometil isômero é indicada. Os íons usados para o diagnóstico de cada MMA são mostrados na Tabela 3.3.	51
Figura 3.16 – Estrutura dos colestanos 12 , ergostanos 13 e estigmastanos 14 , os três principais esteranos encontrados em amostras de origem sedimentar; n-propilcolestanos 15 , isopropilcolestanos 16 , dinosteranos 17 , diasteranos 18-20 , 21-norcolestanos 21 , 27-norcolestanos 22 , 26-metilcolestanos 23	55
Figura 3.17 – RIC m/z 217 típico para as amostras estudadas. βα indicam 13β(H),17α(H)-diacolestanos 18a . ααα e αββ indicam 5α(H),14α(H),17α(H)- e 5α(H),14β(H),17β(H)-colestanos, respectivamente. R e S referem-se a estereoquímica a C-20. Mina Terconi: A , Fm. Mirassol d'Oeste. B e C , Fm. Guia. Mina Tangará: D , E e F , Fm. Guia.	57
Figura 3.18 – Espectros de massas dos quatro isômeros dos colestanos observados na fração de hidrocarbonetos saturados das amostras rocha investigadas aqui. A , 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano 20S (αααS, 12a); B , 5α(H),14β(H),17β(H)-colestano 20R (αββR, 12b); C , 5α(H),14β(H),17β(H)-colestano 20S (αββS, 12c); D , 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano 20R (αααR, 12d). Compare com os espectros de massas dos isômeros de colestanos em diferentes estereoquímicas (Figura 3.4, pág. 37).	58

Figura 3.19 – Cromatograma de MRM representativo das amostras de Terconi mostrando a distribuição de esteranos C ₂₆ a C ₃₀ . Os cromatogramas são mostrados na mesma escala. Os números representam os sinais na Tabela 3.5.	64
Figura 3.20 – Cromatograma de MRM representativo das amostras de Tangará mostrando a distribuição de esteranos C ₂₆ a C ₃₀ . Os cromatogramas são mostrados na mesma escala. Os números representam os sinais na Tabela 3.5.	65
Figura 3.21 – Cromatograma de MRM comparativo mostrando os esteranos de C ₂₆ a C ₂₉ nas amostras investigadas aqui (preto) com uma amostra da Bacia de Campos (vermelho). Todos os cromatogramas são normalizados para o maior sinal em cada cromatograma. Os números representam os compostos listados na Tabela 3.5 (pág. 62).	67
Figura 3.22 – RIC (A) m/z 217 e (B) m/z 203 representativos mostrando a distribuição dos nordiginano 24 , diginano 25 e homodiginano 26 além dos A-noresterano 27 , 5 α (H),14 β (H)-androstando 28 e 18-nor-D-homo-13 β (H),14 α (H)-androstando 29	69
Figura 3.23 – Estruturas de alguns esteranos de cadeia curta: nordiginano 24 , diginano 25 e homodiginano 26 além dos A-noresterano 27 , 5 α (H),14 β (H)-androstando 28 e 18-nor-D-homo-13 β (H),14 α (H)-androstando 29	69
Figura 3.24 – Espectros de massas dos esteranos de cadeia curta (A) nordiginano 24 , (B) diginano 25 e (C) homodiginano 26 e dos “A-noresteranos” (D) A-norandrostando 27 , (E) 5 α (H),14 β (H)-androstando 28 e (F) 18-nor-D-homo-13 β (H),14 α (H) 29 , detectados originalmente por Grosjean et al. (2009).	70
Figura 3.25 – Cromatograma de MRM representativo mostrando a série de 3-alquilcolestanos. Cada cromatograma foi normalizado para o maior sinal. Os números representam os compostos listados na Tabela 3.5 (pág. 62)	72
Figura 3.26 – Estrutura dos 3-alquilesteranos das séries colestanos (30-35), ergostanos (36-41) e estigmastanos (42-47).	73
Figura 3.27 – Proposta de formação de 3-alquilesteranos a partir de metilação com S-Adenosilmetionina. Segundo Summons & Capon (1988) e Summons & Capon (1991).	73
Figura 3.28 – Proposta de formação de 3-alquilesteranos a partir de precursores esteróis via acoplamento com açúcares. Segundo Dahl et al. (1992).	74
Figura 3.29 – Proposta de formação dos 3-alquilesteranos a partir do IPP e SAM. Segundo Schouten et al. (1998).	75
Figura 3.30 – Espectros de massas dos padrões de 3 β (alquil),5 α (H)-colestanos 20R originalmente preparados por Lopes et al. (1997; 1999). A, 5 α (H)-colestanos 20R, B, 3 β (metil)-5 α (H)-colestanos 20R, C, 3 β (etil)-5 α (H)-colestando 20R, D, 3 β (n-propil)-5 α (H)-colestando 20R, E, 3 β (n-butil)-5 α (H)-colestando 20R, F, 3 β (n-pentil)-5 α (H)-colestando 20R. Observe a semelhança entre os espectros de massas do colestando e dos padrões de 3-alquilcolestanos.	76
Figura 3.31 – Cromatograma de MRM mostrando os experimentos de co-eluição com padrões sintéticos da série dos 3-alquilcolestanos.	77
Figura 3.32 – Estruturas genéricas, esquema de numeração e identificação dos anéis dos terpanos tricíclicos (48), tetracíclicos (49) e pentacíclicos (50 e 51).	78

Figura 3.33 – RIC m/z 191, diagnóstico da classe, mostrando uma típica distribuição de terpanos.	78
Figura 3.34 – Espectros de massas mostrando (A) o terpano tricíclico C ₃₀ (48l) e (B) um hopano C ₃₀ (50 , R = i-C ₃ H ₇). Observe o intenso íon m/z 191 (pico base), diagnóstico para ambas as classes.	79
Figura 3.35 – Estruturas dos terpanos tricíclicos de C ₁₉ (48a) a C ₅₄ (48w).	80
Figura 3.36 – Esquema da origem diagenética dos terpanos tricíclicos 48a-l a partir do hexaprenol tricíclico 52 , um possível precursor. Observe que os homólogos C ₂₂ e C ₂₇ são desfavorecidos nesse processo.	80
Figura 3.37 – Octaprenol tricíclico 53 , um possível precursor para os terpanos tricíclicos até C ₄₀ . Adaptado de Azevedo et al. (1990; 1992; 1995; 1998) e Simoneit et al. (1990).	81
Figura 3.38 – Estruturas de terpanos poliprenoides regulares detectados em sedimentos. Alguns compostos confirmados por padrões sintéticos (Schaeffer et al., 1994; Grosjean et al., 2000).	82
Figura 3.39 – Esquema mostrando a formação hipotética de diversos terpanos tricíclicos a partir do undecaprenol 54.	83
Figura 3.40 – Estrutura do bacteriohopanotetrol 55 , diplopteno 56 e diplopterol 57 , os principais precursores biológicos do hopanos.	84
Figura 3.41 – RIC m/z 191 mostrando a distribuição de terpanos nas Formações (A) Mirassol d'Oeste e (B) Guia, na mina Terconi e (C) Formação Guia, na mina Tangará. Os números indicam as estruturas representadas na Figura 3.35 (pág. 80).	85
Figura 3.42 – Cromatograma de MRM M ⁺ → m/z 191 representativo das amostras de Terconi mostrando a ausência de triterpanos pentacíclicos (hopanos).	86
Figura 3.43 – Cromatograma de MRM M ⁺ → m/z 191 representativo das amostras de Tangará mostrando a distribuição de terpanos pentacíclicos. Os números indicam as estruturas representadas na Figura 3.44 (pág. 91).	87
Figura 3.44 – Estruturas dos homólogos de hopanos de C ₂₇ a C ₃₅	91
Figura 3.45 – Formação dos 25-norhopanos a partir dos hopanos regulares com a biodegradação.	94
Figura 3.46 – Estruturas dos homólogos de 25-norhopanos de C ₂₆ a C ₃₄ (68 a 76), do 25,30-bisnorgamacerano e do 25,28-bisnorgamacerano (77).	95
Figura 3.47 – (A) RIC m/z 191 mostrando a distribuição de hopanos e (B) m/z 177 mostrando a distribuição de 25-norhopanos em uma amostra biodegradada da Bacia de Campos. As linhas pontilhadas mostram a relação entre os homo-hopanos e seus equivalentes 25-nor.	95
Figura 3.48 – RIC m/z 177 comparando entre a (A) Formação Mirassol d'Oeste e a (B) Formação Guia em Terconi e a (C) Formação Guia em Tangará com (D) uma amostra biodegradada da Bacia de Campos.	97
Figura 3.49 – Espectros de massas de (A) 25-norhopano 71 e (B) -25,28-bisnorgammacerano 77	97
Figura 3.50 – Estruturas do gamacerano (78) e de seu precursor biológico, o tetraimanol (79).	100

Figura 3.51 – Cromatograma parcial do TIC da fração aromática de amostras representativas dos betumes investigados. Os íons usados na análise estão listados no item 5.7.2, pág. 132. A , Fm. Mirassol d'Oeste (Mina Terconi). B , Fm. Guia (Mina Terconi). C , Fm. Guia (Mina Tangará).....	101
Figura 3.52 – Núcleos aromáticos básicos dos principais compostos aromáticos identificados.	103
Figura 3.53 – RICs m/z 231, m/z 245 e m/z 259 representativos mostrando a distribuição (A) colestanos triaromáticos (B) A-metilcolestanos triaromáticos e (C) A-etilcolestanos triaromáticos. Note a ausência de sinais referentes aos equivalentes triaromáticos dos ergostanos e estigmastanos triaromáticos. Os compostos foram identificados com base nos dados de Brocks et al. (2016). ..	104
Figura 4.1 – Esquema ilustrativo mostrando o princípio da geração e visualização dos dados em CG×CG. Adaptado de Dallüge et al. (2003).	107
Figura 4.2 – Esquema representando o protótipo de CG×CG-EMTQ usado nesse trabalho.	111
Figura 4.3 – Cromatograma bidimensional obtido para a amostra B01 usando PM 6000 ms, JF 4000 ms e JQ 2000 ms.	111
Figura 4.4 – Cromatograma bidimensional mostrando o efeito das diferentes proporções JF:JQ constantes no cromatograma.	112
Figura 4.5 – Cromatograma bidimensional mostrando o efeito do incremento na duração dos jatos. (A) 4000:2000 constante e (B) 4100:1900 com incremento de 3 ms/ciclo (6 s).....	113
Figura 4.6 – Cromatogramas bidimensionais mostrando alguns dos testes com diferentes proporções de jatos frio e quente a diferentes incrementos. Em todos os cromatogramas o período de modulação foi de 6 s.	114
Figura 4.7 – Cromatograma bidimensional obtido usando período de modulação de 5 s, 00min:1500ms:500ms@0ms/ciclo, 20min:1500ms:500ms@1ms/ciclo e 85min:720ms:1280ms.	115
Figura 4.8 – Cromatograma bidimensional obtido nas condições indicadas pelo planejamento experimental (Tabela 4.1).	116
Figura 4.9 – Gráfico mostrando as condições de modulação usadas.	117
Figura 4.10 – Cromatograma da amostra FzB-F1 mostrando (A) a fração de hidrocarbonetos saturados analisando em um sistema CG-EM e (B) CG×CG-EMTQ no modo varredura. (C) Detalhe da distribuição de biomarcadores no plano cromatográfico.	118
Figura 4.11 – Cromatograma bidimensional de uma amostra do Campo Fazenda Belém (Bacia Potiguar) mostrando (A) o TIC dos íons m/z 85, 177, 191, 217 e 231 a com taxa de aquisição de 40 Hz. (B) Detalhe mostrando a distribuição de biomarcadores.	119
Figura 4.12 – Comparação dos modos varredura (A) e SIM (B) para porção final do cromatograma mostrando o ruído devido à decomposição térmica das fases estacionárias das colunas.....	119
Figura 4.13 – Cromatograma bidimensional no modo varredura representativo dos betumes de (A) Terconi e (B) Tangará.....	120

- Figura 4.14 – SIM-CG×CG-EM da fração de hidrocarbonetos saturados de amostras representativas dos betumes de (A) Terconi e (B) Tangará. Os íons m/z 85, 177, 191, 217 e 231 foram monitorando a taxa de aquisição de 40 Hz. 120
- Figura 4.15 – Cromatograma de MRM bidimensional mostrando a distribuição de esteranos da amostra FzB-F1. 122
- Figura 4.16 – Cromatograma de MRM bidimensional da amostra B02 monitorando as transições para os esteranos. (A) TIC bidimensional do MRM. (B) corresponde a transição $M^{+•} 330 \rightarrow m/z 217$ mostrando 1 $\mu\text{g/mL}$ (50 pg na coluna) de $5\beta(\text{H})$ -colano. Observe a ausência de sinais em E e F. 123
- Figura 4.17 – Cromatograma de MRM-CG×CG-EMTQ da transição $M^{+•} 372 \rightarrow m/z 217$ comparativo mostrando a distribuição de colestanos na (A) amostra FzB-F1 e (B) B02. Observa a diferença na abundância dos sinais. 124
- Figura 4.18 – (A) Cromatograma bidimensional do modo IPRO da amostra FzB-F1 com EI de 70 eV e EC de 10 eV. (B) e (C) são os espectros CID dos sinais 1 e 2 no cromatograma. Os espectros (D) e (E) são dos mesmos sinais, adquiridos no modo varredura, são dados para comparação. 125
- Figura 4.19 – (A) Cromatograma bidimensional do modo IPRO da amostra FzB-F1 com EI de 70 eV e EC de 5 eV. (B) e (C) são os espectros CID dos sinais 1 e 2 no cromatograma. Os espectros (D) e (E) são dos mesmos sinais, adquiridos no modo varredura, são dados para comparação. 126
- Figura 4.20 – (A) Cromatograma bidimensional do modo IPRO da amostra FzB-F1 com EI de 50 eV e EC de 5 eV. (B) e (C) são os espectros CID dos sinais 1 e 2 no cromatograma. Os espectros (D) e (E) são os espectros dos mesmos sinais adquiridos no modo varredura são dados para comparação. 127

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Dados de COT e Rock-Eval para as amostras estudadas.	33
Tabela 3.2 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos n-alcanos e isoprenoides acíclicos nas amostras de Terconi e Tangará.	43
Tabela 3.3 – Proporção relativa, índices de retenção (IR) e íon diagnóstico dos monometil alcanos (MMAs) identificados nas frações de HSA das amostras de rocha.	52
Tabela 3.4 – Parâmetros calculados com base na distribuição de esteranos nas amostras de Terconi e Tangará.....	60
Tabela 3.5 – Numeração, nome, fórmula e massas moleculares dos vários esteranos citados no texto. Os números na primeira coluna representam as estruturas nas Figuras 3.16 (pág.55), 3.23 (pág. 69) e 3.26 (pág. 73).	62
Tabela 3.6 – Parâmetros calculados com base na distribuição de terpanos tricíclicos.....	88
Tabela 3.7 – Parâmetros calculados com base na distribuição de terpanos pentacíclicos.....	89
Tabela 3.8 – Numeração, nome, fórmula e massas moleculares dos vários terpanos identificados nas amostras de Terconi e Tangará. Os números na primeira coluna representam as estruturas nas Figuras 3.35 (pág. 80), 3.44 (pág. 91), 3.46 (pág. 95) e 3.50 (pág. 100).	93
Tabela 3.9 – Compostos identificados nas frações de hidrocarbonetos aromáticos das amostras investigadas. Os núcleos aromáticos básicos de cada composto são dados na Figura 3.52.	102
Tabela 4.1 – Condições de modulação indicadas pelo planejamento experimental. O ciclo (período de modulação) foi de 5 segundos.....	116
Tabela 4.2 – Condições de modulação usado nas análises de CG×CG nesse estudo. O ciclo (período de modulação) foi 5 segundos.	116
Tabela 5.1 – Transições MRM para a diversas classes de biomarcadores monitoradas nesse estudo.	134

Lista de Abreviaturas e Siglas

AcOEt	Acetato de etila
CAD	<i>Collisionally Activated Dissociation</i> (Dissociação ativada colisionalmente)
CG×CG	Cromatografia em fase Gasosa bidimensional abrangente
CG×CG-EM	Cromatografia em fase Gasosa bidimensional abrangente acoplada à Espectrometria de Massas sequencial
CG×CG-EM/EM	Cromatografia em fase Gasosa bidimensional abrangente acoplada à Espectrometria de Massas sequencial
CG×CG-EMQ	Cromatografia em fase Gasosa bidimensional abrangente acoplada à Espectrometria de Massas Quadrupolar
CG×CG-EMTDV	Cromatografia em fase Gasosa bidimensional abrangente acoplada à Espectrometria de Massas por Tempo De Voo
CG×CG-EMTQ	Cromatografia em fase Gasosa bidimensional abrangente acoplada à Espectrometria de Massas Triplo-Quadrupolar
CG-EM	Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CG-EM/EM	Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas sequencial
CG-EMQ	Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas Quadrupolar
CG-EMTQ	Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas Triplo-Quadrupolar
CID	<i>Collision-Induced Dissociation</i> (Dissociação induzida por colisão)
COT	Carbônico Orgânico Total
DCM	Diclorometano
DIC	Detector por Ionização em Chama
EI	<i>Electron Ionization</i> (Ionização por elétrons)
EM	Espectro/Espectrometria de Massas
EMQ	Espectrometria de Massas Quadrupolar
EMTDF	Espectrometria de Massas por Tempo De Voo
EMTQ	Espectrometria de Massas Triplo-Quadrupolar
EOM	<i>Extractable Organic Matter</i> (Matéria orgânica extraível)
EtOH	Etanol
Fm.	Formação (unidade geológica)
Gp.	Grupo (unidade geológica)
HAR	Hidrocarbonetos aromáticos
HAP	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
HSA	Hidrocarbonetos saturados
IPRO	Íon PROduto (em espectrometria de massas sequencial)

JF	Jato Frio
JQ	Jato Quente
m/z	Relação massa-carga
Ma	<i>Mega-annum</i> (Milhões de anos)
MeOH	Metanol
MMA(s)	monometil alcano(s)
MO	Matéria orgânica
MPI	<i>Methyl Phenanthrene Index</i> (Índice de Metilfenantreno)
MRM	<i>Multiple Reaction Monitoring</i> (Monitoramento de Reações Múltiplas)
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hexano
PM	Período de Modulação
RIC	<i>Reconstructed Ion Chromatogram</i> (Cromatograma de íons reconstruído)
SCAN	varredura (em espectrometria de massas)
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i> (Monitoramento de Íons Seleccionados)
TAS	<i>Triaromatic Sterane</i> (Esterano Triaromático)
TCM	Triclorometano (clorofórmio)
TIC	<i>Total Ion Chromatogram</i> (Cromatograma de íons totais)
Tol	Tolueno
UCM	<i>Unresolved Complex Mixture</i> (Mistura complexa não-resolvida)

Sumário

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	21
CAPÍTULO 2 CONTEXTO GEOLÓGICO.....	25
CAPÍTULO 3 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA ORGÂNICA.....	32
3.1 Parâmetros geoquímicos gerais	32
3.2 Composição molecular	35
3.2.1 Hidrocarbonetos lineares e monocíclicos alifáticos	41
3.2.2 Isoprenoides acíclicos	46
3.2.3 Monometil alcanos	48
3.2.4 Esteranos	55
3.2.5 Terpanos	78
3.2.5.1 Hipótese 1: Evolução térmica.....	91
3.2.5.2 Hipótese 2: Biodegradação.....	94
3.2.5.3 Hipótese 3: Contribuição de fonte.....	99
3.2.6 Hidrocarbonetos aromáticos.....	101
3.3 Conclusão.....	105
CAPÍTULO 4 CARACTERIZAÇÃO POR CG×CG-EM/EM	107
4.1 Introdução	107
4.2 O sistema CG×CG-EMTQ.....	110
4.3 Otimização das condições de modulação	111
4.4 Resultados e Discussão	117
4.5 Conclusão.....	128
CAPÍTULO 5 PARTE EXPERIMENTAL.....	129
5.1 Sobre as amostras	129
5.2 Análises de COT e <i>Rock-Evaluation</i>.....	129
5.3 Limpeza dos materiais e da vidraria.....	129
5.4 Desmineralização	130
5.5 Extração em Soxhlet	130

5.6 Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP)	131
5.7 Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas	
Quadrupolar (CG-EMQ)	131
5.7.1 Fração de hidrocarbonetos saturados	131
5.7.2 Fração de hidrocarbonetos aromáticos.....	132
5.8 Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas Triplo	
Quadrupolar (CG-EMTQ).....	132
5.9 CG×CG acoplada à Espectrometria de Massas Quadrupolar (CG×CG-EMQ) .	133
5.10 CG×CG acoplada à Espectrometria de Massas Triplo Quadrupolar (CG×CG-EMTQ)	133
5.11 Processamento dos cromatogramas bidimensionais.....	135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
APÊNDICES	152
Apêndice A – Espectros de massas de alguns isoprenoides acíclicos	152
Apêndice B – Espectros de massas de terpanos tricíclicos de C₁₉ a C₃₉.....	153
Apêndice C – Espectros de massas dos terpanos pentacíclicos identificados em Terconi	155
Apêndice D – Espectros de massas de terpanos pentacíclicos identificados em Tangará.....	156
Apêndice E – Espectros de massas de esteranos regulas de C₁₉ a C₂₇.....	157
Apêndice E – Espectros de massas dos 3-alkilcolestanos de metil a butil	158

Capítulo 1 Introdução

A geoquímica orgânica é o estudo da ocorrência, composição, origem e destino da MO em, e a partir de, rochas e sedimentos (Kvenvolden, 2008). Uma das ferramentas usadas no estudo da composição da MO de origem geológica são os fósseis químicos, fósseis moleculares ou, como são mais comumente chamados, biomarcadores. Os biomarcadores são produtos naturais cujos atributos estruturais e/ou isotópicos permitem sua associação a um organismo ou a uma origem biossintética específica (Brocks & Summons, 2003; Summons & Lincoln, 2012).

Os biomarcadores mais efetivos têm um número bem definido de fontes, são resistentes às mudanças geoquímicas e são facilmente analisados em amostras de origem sedimentar. Para estudos ambientais e geológicos, os biomarcadores mais úteis são lipídeos. Alguns biocompostos como carboidratos, proteínas e ácidos nucleicos geralmente não sobrevivem por muito tempo após a morte do organismo, uma vez que tais compostos são uma fonte de alimento acessível a bactérias e fungos. Outros componentes (ácidos graxos, álcoois, pigmentos fotossintéticos – clorofilas e carotenoides – terpenoides policíclicos etc., Figura 1.1), têm alto potencial de preservação. Sob condições apropriadas, esses compostos são transformados em seus equivalentes hidrocarbonetos e podem ser preservados em sedimentos e petróleos por bilhões de anos, sem comprometimento das informações básicas que lhes confere utilidade diagnóstica (Peters et al., 2005; Summons & Lincoln, 2012; Briggs & Summons, 2014). Um exemplo são os terpanoides cíclicos esteroides e hopanoides; seus esqueletos hidrocarbônicos – esteranos e hopanos – são biomarcadores bem estabelecidos para MO de origem eucarionte e bacteriana, respectivamente (Figura 1.1).

Uma vez preservados, os componentes de extrato de um sedimento ou óleo são um “reflexo” dos compostos presentes nos organismos que contribuíram com a MO à época da deposição do sedimento. Nesse sentido, os biomarcadores fornecem um registro, com vários graus de especificidade, da paleobiodiversidade, das condições paleoambientais, da química da água, de condições redox e temperaturas bem como da história térmica dos sedimentos (Summons & Lincoln, 2012). Eles também encontram grande utilidade na exploração por combustíveis fósseis, permitindo a caracterização e distinção de rochas geradoras de petróleo depositadas em diferentes ambientes bem como dos processos que afetam a preservação e, por consequência, a qualidade da MO sedimentar (Mello et al., 1988; Peters et al., 2005).

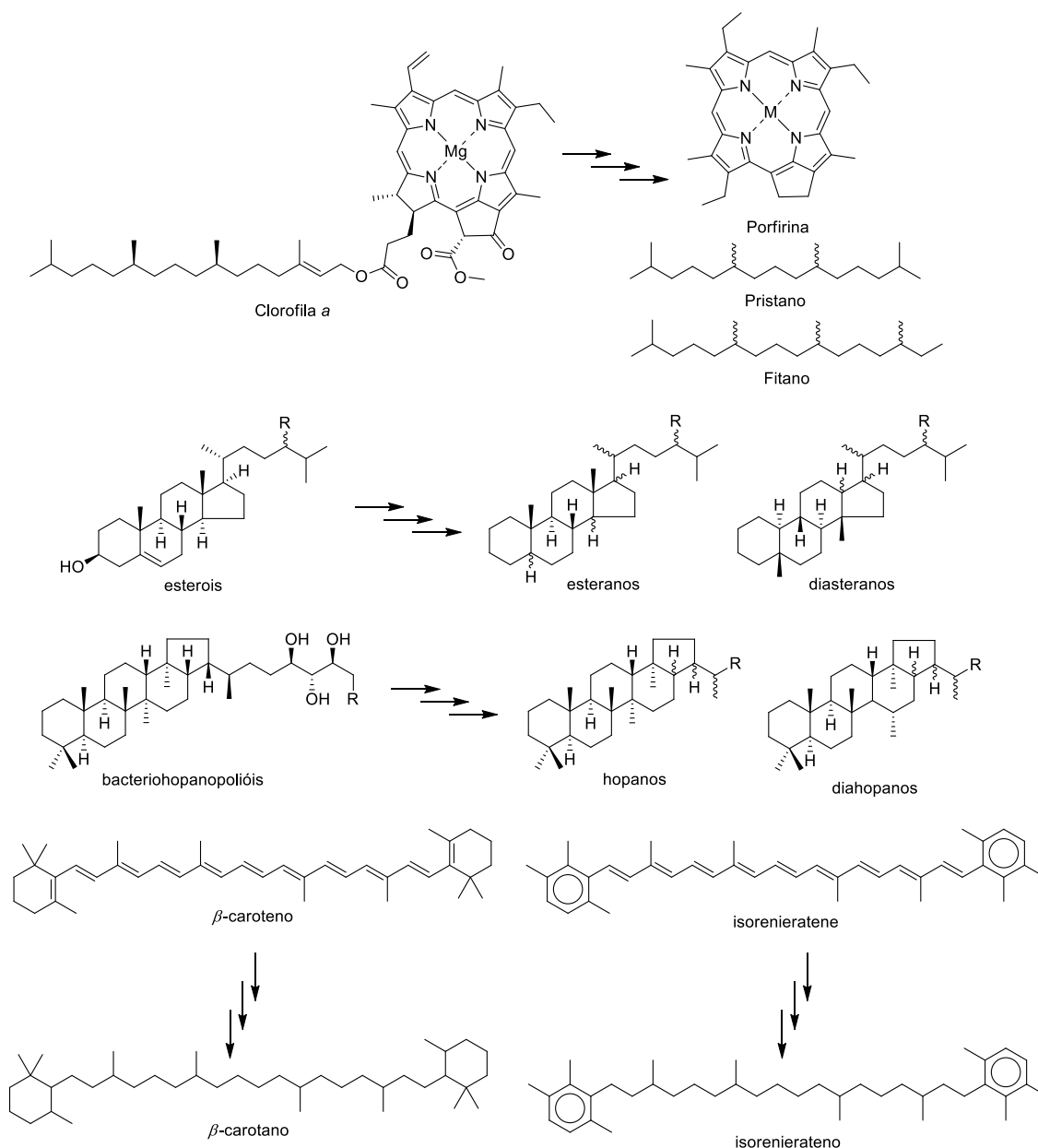


Figura 1.1 – Exemplo simplificado da relação precursor biológico-biomarcador.

A interpretação da distribuição e abundância dos biomarcadores presentes em amostras de rocha ou óleo fornece informações, por exemplo, (1) a respeito do registro antigo de condições anóxicas na coluna d'água (e.g., Summons & Powell, 1986), da (2) hipersalinidade em ambientes evaporíticos (e.g., Grice et al., 1998), do (3) aparecimento de grupos de organismos (e.g., Love et al., 2009), (4) registro de grandes perturbações e reorganização nos ciclos geoquímicos (e.g., Logan et al., 1995), (5) presença de organismos fotossintéticos durante eventos glaciais globais (e.g., Olcott et al., 2005) e (6) documentam perdas catastróficas na biodiversidade (e.g., Grice et al., 2005).

Os biomarcadores têm (na maioria dos casos) origem biológica conhecida e sua resistência à degradação pós-deposicional é tal que, sua presença ou ausência em amostras geológicas, é de grande significado para entendimento do surgimento e evolução da vida da Terra.

A Era do Neoproterozoico foi marcada por glaciações globais que, segundo a teoria, foram tão extremas que congelaram completamente as superfícies dos oceanos. Essa teoria é conhecida como *Snowball Earth*, literalmente, Terra bola de neve (Hoffman et al., 1998). Efeitos do tipo estufa “resgataram” a Terra do gelo após cada glaciação e são parcialmente responsáveis pela precipitação de “capas carbonáticas” pelo mundo datadas entre as glaciações do Proterozoico.

Numerosas sequências sedimentares Pré-Cambrianas (> 541 Ma) pelo mundo contêm MO bem preservadas. A caracterização dessa matéria orgânica, têm sido um dos principais desafios para a geoquímica orgânica molecular, não só pela baixa abundância de biomarcadores, mas também pela possibilidade de contaminação durante o manuseio e processamento das amostras, capazes de produzir artefatos no estudo da composição de hidrocarbonetos, os quais têm consequências negativas para a interpretação das informações (Leider et al., 2016).

A caracterização da MO, particularmente quando hospedadas em rochas antigas, fornece informações a respeito de possíveis acumulações de hidrocarbonetos como aquelas regiões Pré-Cambrianas (> 541 Ma) com grande potencial gerador de óleo e gás, na China, Rússia, Omã, Mauritânia, Índia, Paquistão, Austrália e Estados Unidos (Craig et al., 2009; Bhat et al., 2012; Craig et al., 2013). Os biomarcadores presentes fornecem também informações a respeito da história do planeta e, em última instância, da própria evolução da vida (Brocks & Summons, 2003; Lyons et al., 2015).

No Brasil, a ocorrência de capas carbonáticas depositadas durante o evento glacial do Criogeniano (~635 Ma) foram descritas primeiramente por Nogueira et al. (2001) em afloramentos nos arredores das cidades de Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra (Soares & Nogueira, 2008), ambas no estado do Mato Grosso.

A presença de hidrocarbonetos nessas rochas carbonáticas foi primeiro relatada por Nogueira et al. (2001). O estudo da composição e distribuição de hidrocarbonetos hospedados nessas rochas oferece uma oportunidade única de obter informações que, de outro modo, seriam inacessíveis através de outros tipos de registros paleontológicos e geoquímicos.

Com o objetivo de ampliar o conhecimento da composição da matéria presentes nesses carbonatos, o presente estudo relata os resultados de uma análise geoquímica orgânica detalhada, baseada em biomarcadores, da matéria orgânica presente nessas rochas carbonáticas.

O conjunto de amostras investigado aqui contém amostras da Formação Mirassol d'Oeste, incluindo o mesmo intervalo originalmente estudado por Elie et al. (2007), além de amostras da Formação Guia, imediatamente superior à Formação Mirassol d'Oeste, ambas da mina Terconi. Além disso, o presente estudo também descreve a composição do betume presente nos carbonatos coletados na mina Tangará, em Tangará da Serra, até então não relatada.

A análise comparativa da composição das frações de hidrocarbonetos das duas formações, em localidades distantes uma da outra por 135 km, forneceu uma avaliação mais precisa dessa MO neoproterozoica, melhorando o entendimento da evolução paleoambiental da ocorrência dessa capa carbonática. As análises forneceram também importantes informações respeito de eventos anóxicos pós-glaciação das glaciações de baixa latitude relacionadas à hipótese Terra bola de neve.

No presente texto, o **Capítulo 2** apresenta o contexto geológico das amostras: a origem, a idade e o ambiente deposicional da Capa Carbonática Marinoana, que forma a base do Grupo Araras. No **0** serão descritos os resultados da caracterização geoquímica orgânica do betume extraído das amostras de rochas carbonáticas das Formações Mirassol d'Oeste e Guia usando a Cromatografia em fase Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas Quadrupolar (CG-EMQ) e ao Espectrômetro de Massas Triplo-Quadrupolar (CG-EMTQ). Mais detalhes sobre ao funcionamento dessas técnicas serão abordados nesse capítulo. Na sequência, no **0**, serão mostrados os resultados obtidos na investigação desse mesmo betume usando a Cromatografia em fase Gasosa bidimensional abrangente acoplada a um Espectrômetro de Massas triplo-quadrupolo (CG×CG-EMTQ). O princípio de funcionamento e os detalhes sobre a identificação os compostos usando essa técnica também serão resumidamente abordados nesse capítulo. No **Capítulo 5** são apresentadas as informações relativas ao manuseio e processamento das amostras. Ao final, além da lista de **Referências Bibliográficas**, são dados **Apêndices** contendo os espectros de massas de vários dos compostos identificados.

Capítulo 2 Contexto Geológico

A Era do Neoproterozoico (1000 a 542 Ma) foi um período geológico de dramáticas mudanças climáticas e importantes inovações evolucionárias. Ao final dessa Era, mudanças paleoambientais drásticas ocorreram, causando extinções bióticas e trazendo significantes consequências bioevolucionárias, as quais foram desencadeadas por glaciações extremas a baixas latitudes de acordo com a hipótese Terra bola de neve (Kirschvink, 1992; Hoffman et al., 1998; Hyde et al., 2000; Cowen, 2001; Hoffman & Schrag, 2002).

Muitos autores argumentam a favor de dois eventos glaciais globais, o Sturtiano (ca. 720 até ca. 670 Ma) e o Marinoano (ca. 660 até ca 635 Ma) (Figura 2.1). Em muitos lugares ao redor do mundo, depósitos glaciais aparecem imediatamente sobrepostos por uma plataforma carbonática, comumente chamados de Capas Carbonáticas (Hoffman et al., 1998; Allen & Hoffman, 2005; Arnaud et al., 2011).

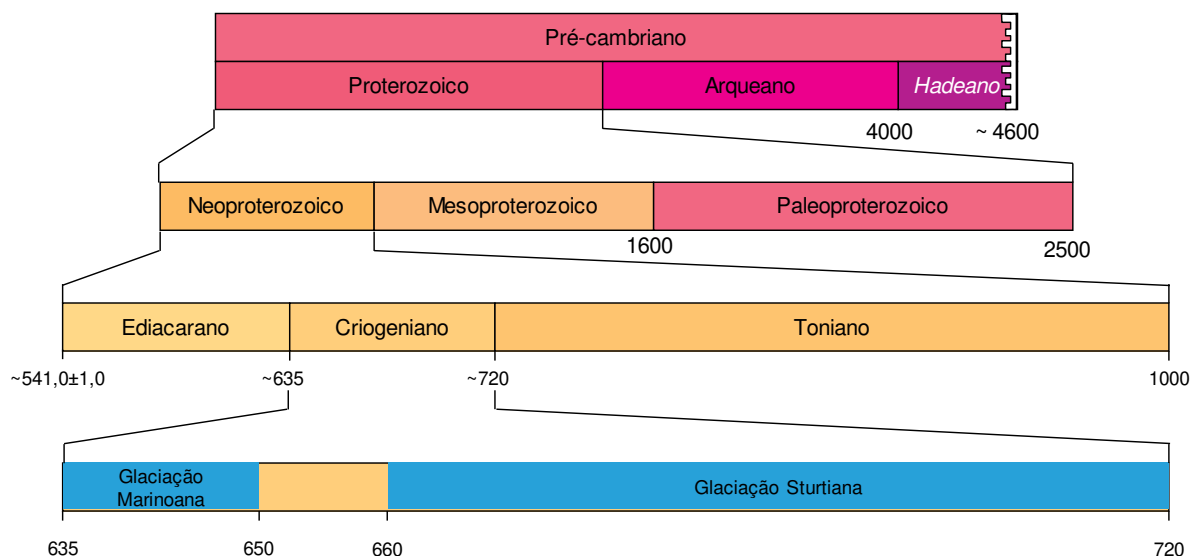


Figura 2.1 – Divisão do tempo geológico do Pré-Cambriano mostrando a localização temporal das glaciações Neoproterozoicas. Os valores são dados em milhões de anos (Ma). Fonte: elaboração própria com base nos dados disponíveis em Arnaud et al. (2011) e Cohen et al. (2016).

Posteriormente, essas condições de glaciação extrema foram substituídas por condições de efeito estufa, que foram parcialmente responsáveis pela precipitação de capas carbonáticas sobre depósitos glaciais encontradas em muitas regiões ao redor do globo (Allen & Hoffman, 2005; Corsetti et al., 2006). Essas capas carbonáticas (i.e., dolomitos e calcários ricos em MO)

exibem excursões isotópicas negativas, cuja origem é pouco entendida (Kennedy, 1996; Kaufman et al., 1997; Hoffman & Schrag, 2002; Nogueira et al., 2003).

As condições anóxicas geradas após esses eventos de glaciação, favoreceram a acumulação e preservação de MO, como resultado de (i) estratificação do oceano relacionado ao forte influxo de água oriunda do derretimento, (ii) quantidades excessivas de nutrientes provenientes dos detritos glaciais erodidos e/ou (iii) rápida transgressão que suprimiu o influxo de material terrígeno na foz do rio. Nesse sentido, o interesse por sistemas petrolíferos do Pré-Cambrianos tem aumentado nas últimas décadas, com o reconhecimento desses sedimentos como um recurso potencialmente grande e relativamente inexplorado. O potencial gerador de hidrocarbonetos desses sistemas já foi demonstrado pelas descobertas de grandes campos de óleo e gás em rochas Pré-Cambrianas na China, Rússia, Omã, Mauritânia, Índia, Paquistão, Austrália e Estados Unidos (Figura 2.2) (Craig et al., 2006; Craig et al., 2009; Ghori et al., 2009; Bhat et al., 2012; Craig et al., 2013).

No Brasil, a ocorrência de uma capa carbonática depositada após o último evento glacial do Criogeniano (635 Ma) foi descrita por Nogueira et al. (2001) nos arredores da cidade de Mirassol d'Oeste, Mato Grosso, Centro-Oeste do Brasil. Posteriormente, uma nova ocorrência da capa foi relatada por Soares & Nogueira (2008) nos arredores da cidade de Tangará da Serra, também no Mato Grosso (Figuras 2.3 e 2.4). Essa capa carbonática, composta de dolomitos e calcários finos, é exposta na borda sudoeste do Craton Amazônico e sobrepõe os diamictitos glaciogênicos da Fm. Puga e constituem a parte mais baixa de uma sucessão carbonática do Grupo Araras e é caracterizada por uma excursão isotópica negativa de carbono (Nogueira et al., 2003; Nogueira et al., 2007; Sansjofre et al., 2011).

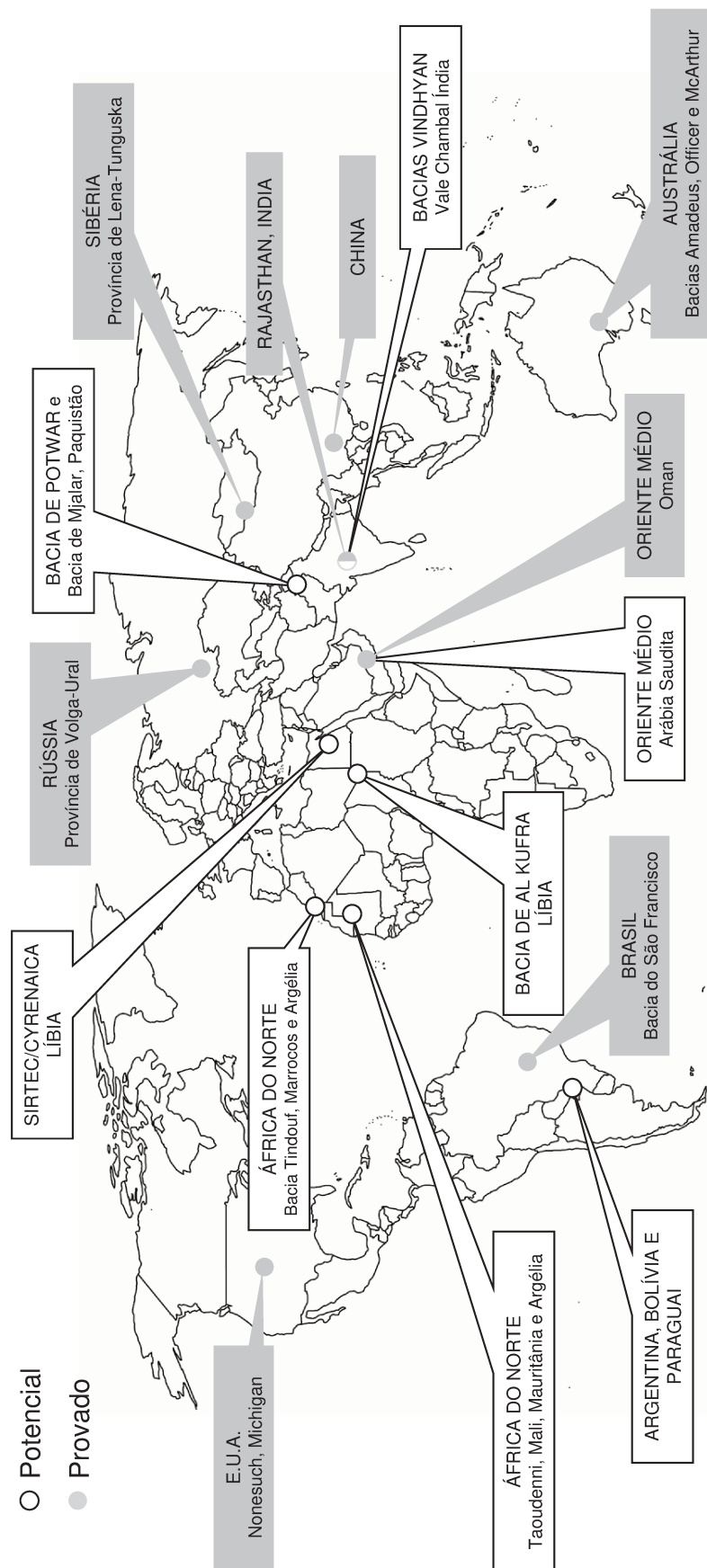


Figura 2.2 – Mapa mostrando a localização de vários sistemas petrolíferos Pré-Cambrianos provados e potenciais ao redor do mundo. Adaptado de Craig et al. (2009).

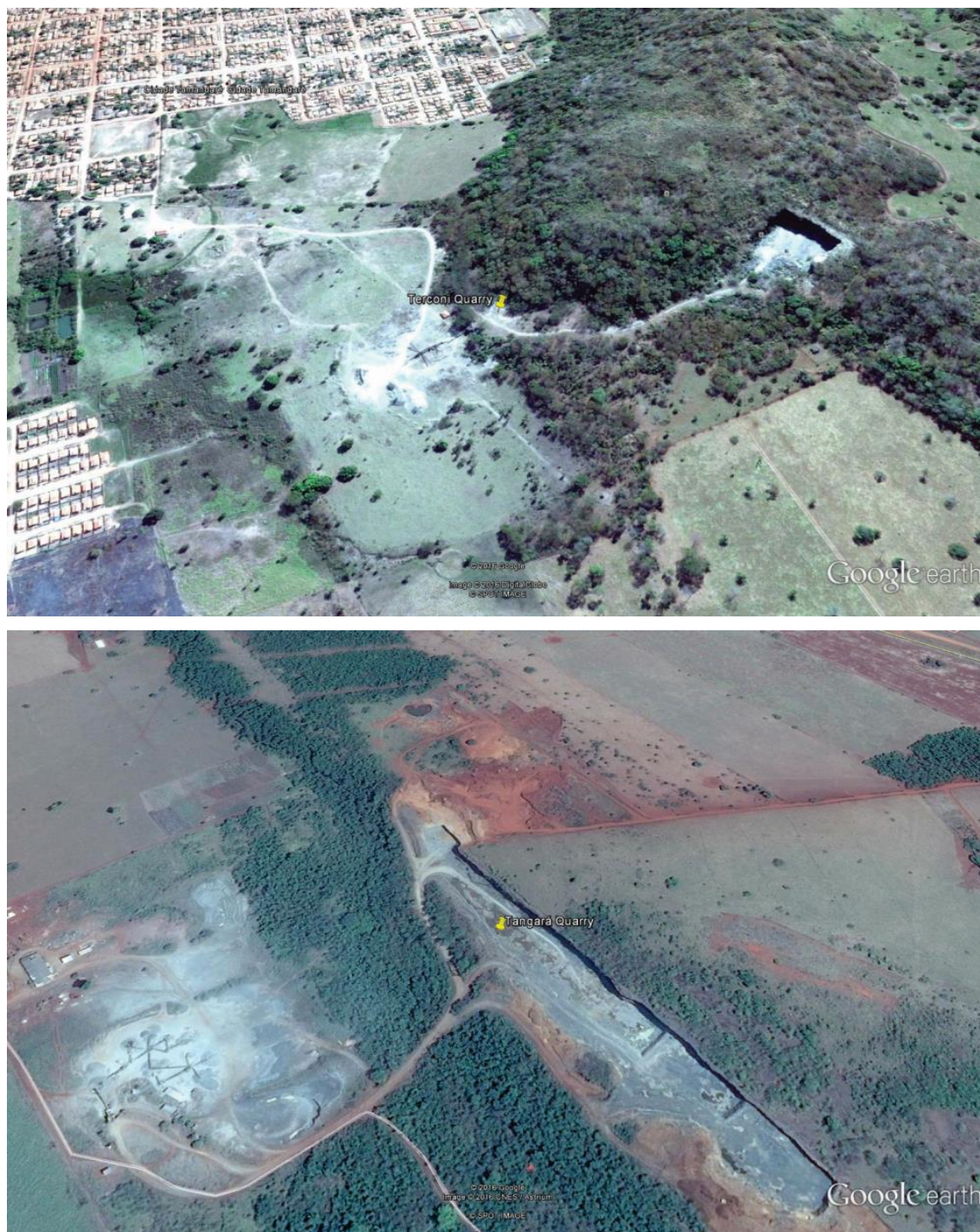


Figura 2.3 – Imagem de satélite mostrando a localização das pedreiras Terconi (acima) e Tangará em Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra, respectivamente. Imagens a partir de Google Inc. (2015) baseado nas coordenadas dadas em Sansjofre et al. (2014) (Terconi: $15^{\circ}40'42S$, $58^{\circ}04'32W$ e Tangará: $14^{\circ}39'25S$, $57^{\circ}31'22W$).

A seção superior do Grupo Araras consiste de quatro formações (Nogueira & Riccomini, 2006): Fm. Mirassol d'Oeste (dolomitos e estromatolitos). Fm. Guia (calcários e folhelhos), Fm. Serra do Quilombo (dolomitos e brecha dolomítica) e Fm. Nobres (dolomitos silicificados, arenitos e calcilutitos). Os dolomitos rosados da Fm. Mirassol d'Oeste e a porção inferior da Fm. Guia, constituem a Capa Carbonática Puga (Figura 2.5) (Nogueira et al., 2003; Nogueira & Riccomini, 2006; Nogueira et al., 2007).

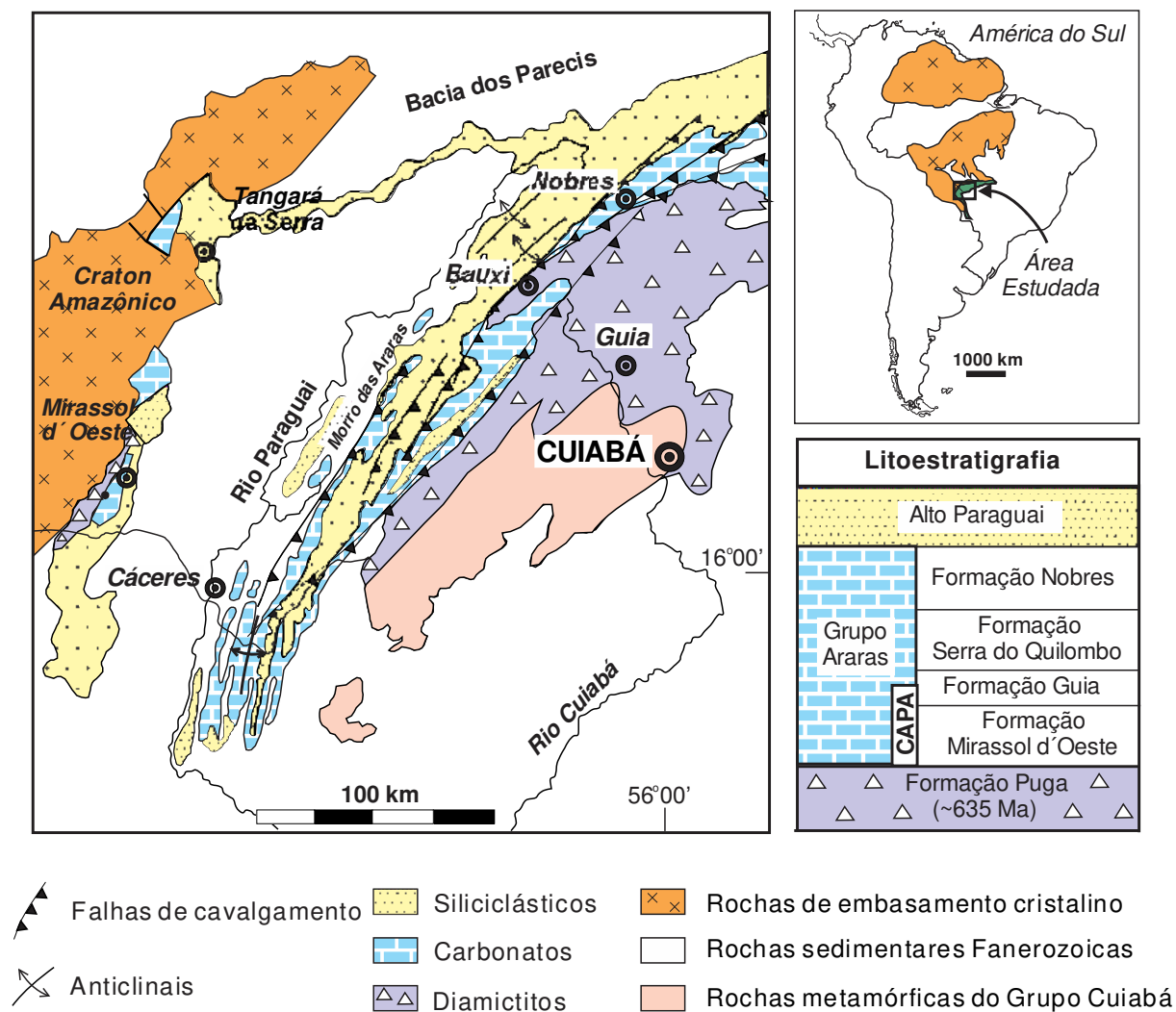


Figura 2.4 – Mapa mostrando a localização, principais elementos tectônicos e litoestratigrafia geral da área estudada. Modificado de Nogueira et al. (2007) e Nogueira & Riccomini (2006).

A idade das rochas sedimentares da margem sul do Craton Amazônico foi estimada como variando entre 630 e 520 Ma, baseado em correlações usando-se dados de isótopos de $\delta^{13}\text{C}$, razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e dados paleomagnéticos (Trindade et al., 2003; De Alvarenga et al., 2004; Tohver et al., 2006).

Datações absolutas estimam a idade deposicional mínima de 541 ± 7 Ma para essas rochas sedimentares no Craton Amazônico e Faixa Paraguai. Essas datações foram baseadas no método U-Pb de zircões detríticos da Formação Diamantino (Bandeira et al., 2012). Babinski et al. (2006) usaram o método Pb-Pb para datar a idade deposicional de 627 ± 32 Ma para os dolomitos da Formação Mirassol d'Oeste na região de Mirassol d'Oeste. Romero et al. (2013) usaram o mesmo método e obtiveram uma idade deposicional de 622 ± 33 Ma para os calcários da base da Formação Guia em Tangará da Serra. Esses autores também sugeriram idades entre 620 e 630 Ma, baseados em razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Idade		Litoestratigrafia		Paleoambiente
Cambriano?	541 Ma	Formação Diamantino		Fluvial entrelaçado, delta e mar restrito/prodelta
		Formação Sepotuba		Plataforma marinha dominada por tempestades
		Formação Raizama		Plataforma rasa dominada por tempestades e maré
		Formação Nobres		Planície de maré/ <i>sabkha</i>
	~622 Ma	Formação Serra do Quilombo		Plataforma moderadamente profunda dominada por tempestades e eventualmente por sismos
		Formação Guia		Plataforma anóxica profunda
		Formação Mirassol d'Oeste		Plataforma profunda supersaturada em CaCO_3
	~627 Ma	Capa Carbonática		Plataforma profunda eufótica
Glaciação Marinoana	~635 Ma	Puga Formation?		Glacial marinho

Figura 2.5 – Quadro litoestratigráfico da Faixa Norte Paraguai. A idade de Formação Puga é baseada na correlação com a glaciação Marinoana, de acordo com Nogueira et al. (2007). Idades Pb-Pb do Grupo Araras são baseadas em Babinski et al. (2006) e Romero et al. (2013). A idade Rb-Sr para a Formação Diamantino é baseada em Bandeira et al. (2012). Adaptado de Nogueira et al. (2006; 2007).

Nogueira et al. (2001) foram os primeiros a descrever a presença de hidrocarbonetos nas capas carbonática Neoproterozoicas nos arredores das cidades de Mirassol d'Oeste. Posteriormente, a presença de betume também foi relatada nos carbonatos de Tangará da Serra (Soares & Nogueira, 2008). Elie et al. (2007) foram os primeiros a investigar o betume presente

nesses carbonatos. Eles analisaram sete amostras de um intervalo limitado da porção superior da formação Mirassol d'Oeste (Figura 2.6) e sugeriram que o betume teria sido gerado a partir de MO oriunda de algas vermelhas. Essa evidência provavelmente representa o início da diminuição da importância dos tapetes microbianos como produtores de carbono orgânico no fim do Neoproterozoico e início do Cambriano (541 ± 1 Ma), possivelmente devido ao florescimento de grandes área repletas de metazoários associada às mudanças na química da água do oceano e/ou suprimento de nutrientes (Craig et al., 2013).

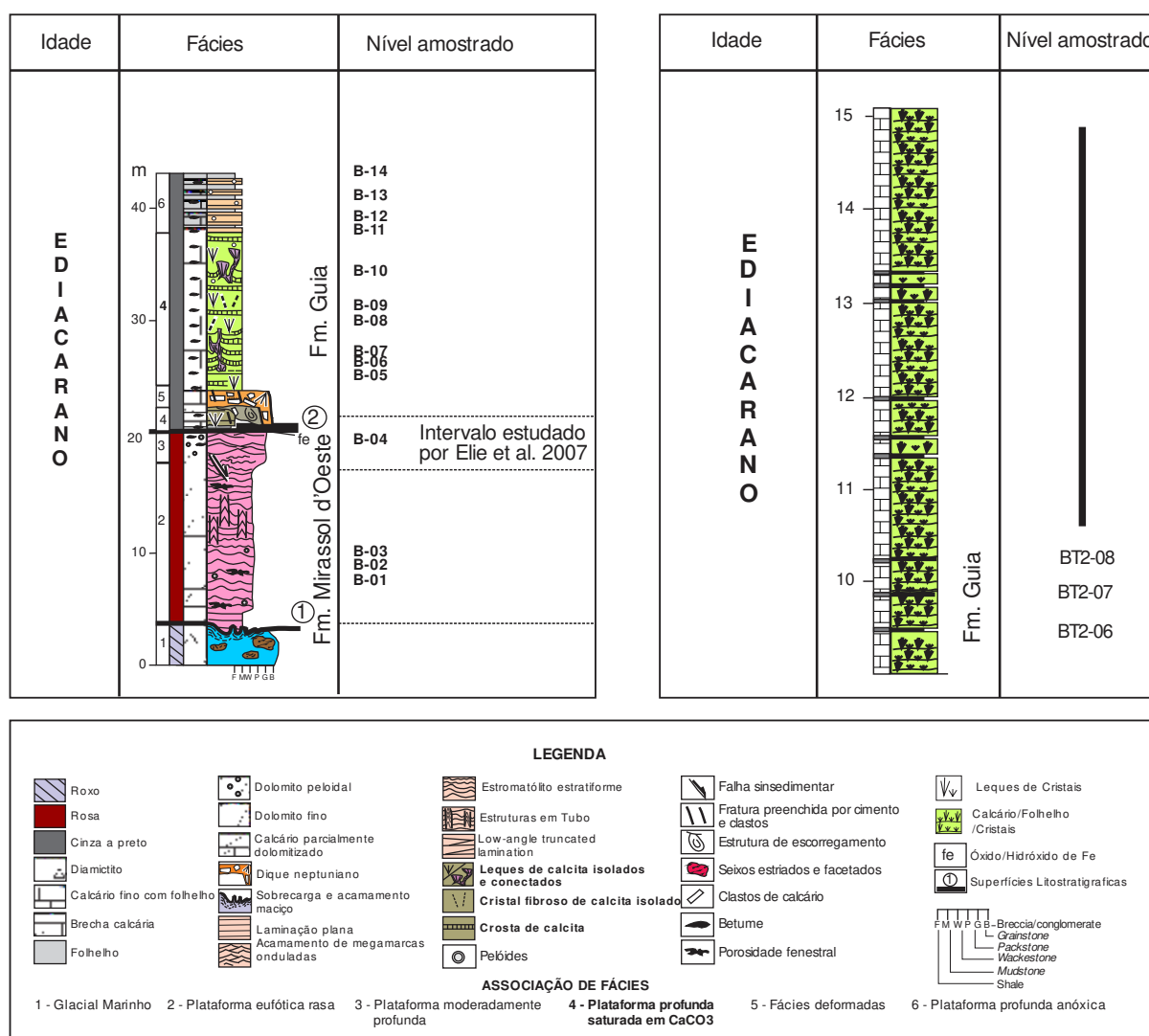


Figura 2.6 – Litoestratigrafia da capa carbonática exposta na mina Terconi (esquerda), em Mirassol d'Oeste e da mina Tangará em Tangará da Serra, indicando a posição dos intervalos amostrados (B01 a B14 e BT2-6 a BT2-8). Adaptado de Moura et al. (2012).

Capítulo 3 Caracterização Geoquímica Orgânica

São apresentados a seguir os resultados das análises das frações de hidrocarbonetos de extratos orgânicos de amostras de rochas carbonáticas, de afloramentos da região do sudoeste do Craton Amazônico, no interior do estado do Mato Grosso, Brasil. Como dito no Capítulo 2, todas as amostras estudadas são procedentes da Pedreira Terconi, como representantes das Formações Mirassol d'Oeste e Guia, e da Pedreira Tangará, com amostras exclusivamente da Formação Guia, todas do Neoproterozoico (1000-541 Ma).

3.1 Parâmetros geoquímicos gerais

A pirólise *Rock-Eval* é usada para identificar o tipo e a maturidade da matéria orgânica (MO), bem como detectar sedimentos com potencial gerador de petróleo. Análises de carbono orgânico total (COT) e pirólises *Rock-Eval* foram feitas para todas as amostras a fim de avaliar o potencial de geração de hidrocarbonetos. Os dados são apresentados nas Tabela 3.1 e Figura 3.1.

Todas as amostras apresentaram baixos valores de COT (Tabela 3.1). As medidas de *Rock-Eval* não são úteis devido ao baixo conteúdo de COT. Nesses casos, o T_{max} também não pode ser usado como indicador do estágio de maturação da MO, devido aos baixos valores de S_2 . Os valores de $S_1 \neq 0$ podem indicar uma possível migração de fluidos ou geração *in situ* (Figura 3.1).

Tabela 3.1 – Dados de COT e Rock-Eval para as amostras estudadas.

Amostra	COT ^a	S1 ^b	S2 ^b	S3 ^c	T _{max} ^d	HI ^e	OI ^f	PI ^g
Formação Mirassol d'Oeste (Mina Terconi)								
B01	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
B02 ^h	0,67	0,61	1,44	0,16	457	215	24	0,30
B03 ^h	0,01	0,00	0,00	0,21	414	0	0	0
B04 ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
Formação Guia (Mina Terconi)								
B05 ⁱ	0,13	0,01	0,04	0,26	394	31	200	0,20
B06 ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
B07A-C ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
B07A-E ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
B07B-L ⁱ	1,47	1,02	2,01	0,13	443	137	9	0,34
B08 ⁱ	0,44	0,23	0,41	0,24	444	93	55	0,36
B09 ⁱ	0,60	0,17	0,36	0,24	453	60	40	0,32
B10 ^j	0,32	0,31	0,55	0,25	447	170	77	0,36
B11 ^j	0,17	0,12	0,16	0,06	452	95	36	0,43
B12 ^j	0,26	0,12	0,26	0,07	448	100	27	0,31
B13 ^h	0,27	0,13	0,32	0,15	450	119	56	0,29
B14 ^j	0,20	0,11	0,20	0,09	446	99	44	0,36
Formação Guia (Mina Tangará)								
BT1 ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
BT2-1 ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
BT2-2 ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
BT2-3 ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
BT2-4 ^h	nd	-	-	-	-	-	-	-
BT2-6 ^h	0,03	0	0,05	0,12	431	167	400	0
BT2-7 ^h	0,14	0,02	0,38	0,14	435	217	100	0,05
BT2-8	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm

nm, não medido;

nd, não detectado;

^a Carbono orgânico total, expresso %-peso;^b Expresso em mg HC/g rocha;^c Expresso em mg CO₂/g rocha;^d T_{max} expresso em °C;^e *Hydrogen Index* (índice de hidrogênio, 100×S2/COT), expresso em mg HC/g COT;^f *Oxygen Index* (índice de oxigênio, 100×S3/COT), expresso em mg CO₂/g COT;^g *Production Index* (índice de produção, S1/(S1+S2));^h Análises feitas no Laboratório de Geoquímica Orgânica, Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro;ⁱ Dados recuperados de Moura et al. (2012).^j Análises feitas no Activation Laboratories Ltd., Ancaster, Ontario, Canadá.

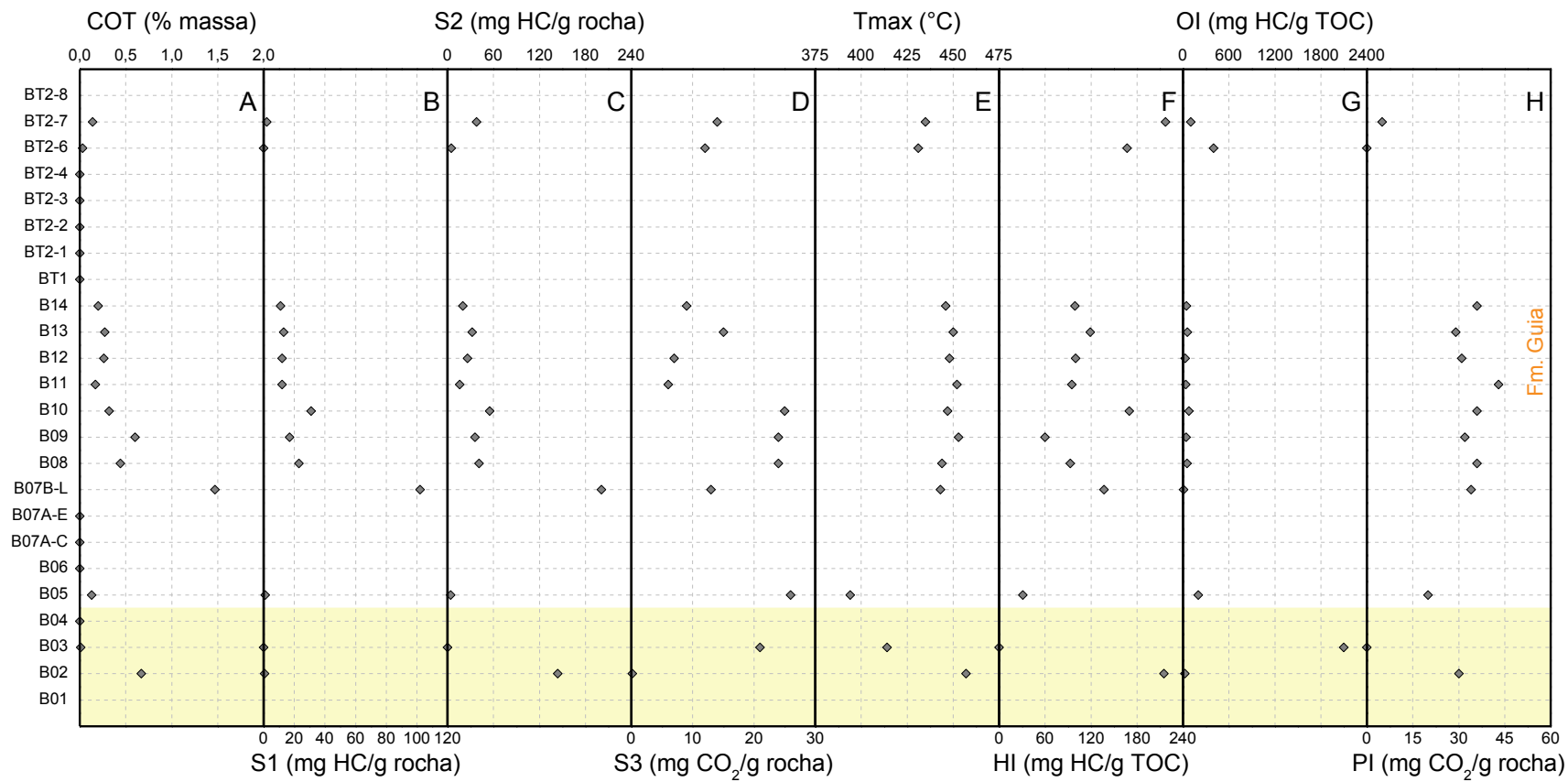


Figura 3.1 – Perfis mostrando a variação dos dados de COT e Rock-Eval das amostras investigadas nesse estudo. A região amarelo-pálida representa as amostras pertencentes à Fm. Mirassol d'Oeste.

A Figura 3.2 mostra os resultados do fracionamento do betume por Cromatografia em Camada Delgada Preparativa das amostras investigadas (item 5.6, pág.131). Os dados foram calculados com base nas massas do betume aplicado e de cada fração. A fração 1 (F1) é composta de hidrocarbonetos saturados, a fração 2 (F2) de compostos insaturados, aromáticos e enxofre elementar e a fração 3 (F3) de compostos polares não especificados. Deste modo os dados são de natureza semiquantitativa.

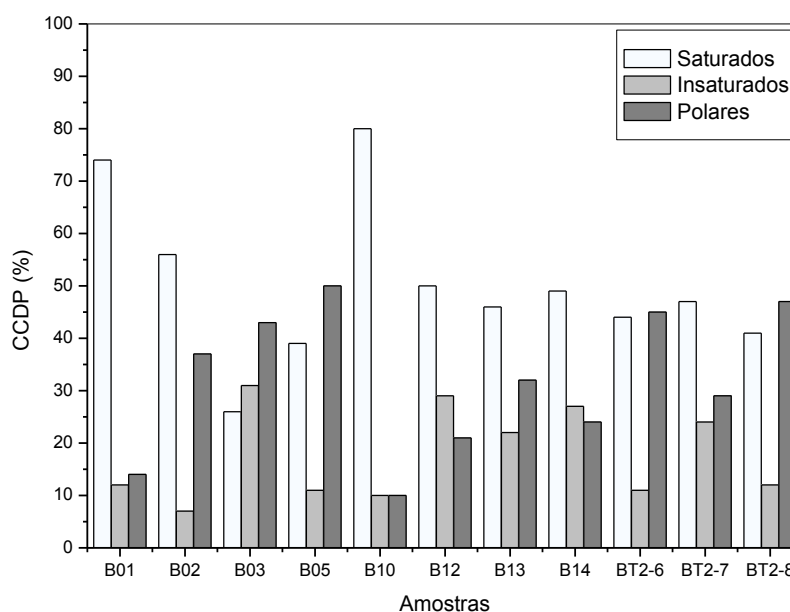


Figura 3.2 – Rendimentos do fracionamento do betume por Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP) das amostras investigadas.

3.2 Composição molecular

Como mencionando no Capítulo 1, os componentes de óleos brutos e sedimentos são derivados a partir da matéria orgânica de organismos vivos presentes no ambiente deposicional. Nesse contexto, o uso combinado do poder de separação da Cromatografia em fase Gasosa, com as pistas da identidade estrutural fornecida pela Espectrometria de Massas, fez com que a CG-EM se tornasse a técnica mais amplamente empregada para detectar e identificar as estruturas complexas de biomarcadores tais como os isoprenoides acíclicos estendidos ($> C_{20}$), esteranos e os terpanos tri-, tetra- e pentacíclicos.

Muito do progresso nesse sentido foi conseguido graças aos avanços feitos durante os anos de 1960-1980 no desenvolvimento da CG-EM. Desde a observação, basicamente pela primeira vez, de que as rochas ricas em compostos orgânicos da Formação Green River e Messel continham baixa concentração de esteranos e terpanos (Anders & Robinson, 1971; Gallegos, 1971; Kimble et al., 1974a; Kimble et al., 1974b) até a identificação de biomarcadores

que revelam a presença das primeiras formas de vida na Terra (Brocks et al., 1999; Brocks et al., 2003; Brocks et al., 2005; Love et al., 2009).

A caracterização de uma amostra de origem sedimentar é uma tarefa complexa. Essa complexidade é dada não só pela quantidade de compostos presentes, mas também pela presença de vários estereoisômeros dos diferentes componentes. A complexidade é ainda aumentada pela evolução térmica, devido à isomerização de vários centros assimétricos presentes, bem como processos de rearranjo e aromatização dos esqueletos carbônicos.

Essencialmente, a detecção e identificação desses biomarcadores é feita em três modos: varredura, monitoramento de íons selecionados (SIM) em equipamentos CG-EM e monitoramento de reações múltiplas (MRM) em equipamentos CG-EM/EM. Operando no modo varredura, o espectrômetro maximiza a quantidade de informação que pode ser gerada a partir de uma amostra desconhecida, monitorando todos os íon-fragmentos gerados dentro de uma determinada faixa de massas escolhida previamente. Os espectros de massas gerados podem então ser comparados com materiais de referência. Por exemplo, nos espectros de massas dos esteranos a intensidade de alguns íons fragmentos varia de acordo com a estereoquímica das junções dos anéis (Tokes & Djerassi, 1969). Os esteranos com configuração $5\beta(H)$ mostram maior abundância do íon m/z 151 se comparados com aqueles de configuração $5\alpha(H)$, os quais apresentam maior intensidade do íon m/z 149 (Figuras 3.3 e 3.4). A estereoquímica da junção dos anéis C/D, por sua vez, pode ser diferenciada com base na intensidade dos íons m/z 217 e m/z 218. A configuração $14\alpha(H)$ tem o íon m/z 217 mais intenso (pico base) enquanto que na configuração $14\beta(H)$ o íon m/z 218 é o pico base. Os íons fragmentos m/z 262, m/z 276 e m/z 290 permitem a diferenciação do grau de alquilação em C-24, se H (coletanos), CH_3 (ergostanos) ou C_2H_5 (estigmastanos), respectivamente. O modo varredura, contudo, apresentam problemas de co-eluição de compostos e ruído de fundo mais acentuados.

Não raro, em muitos óleos e extratos de sedimentos, os biomarcadores estão presentes em baixos níveis, necessitando de técnicas mais sensíveis para detectá-los. No modo SIM, somente os biomarcadores contendo os íons-fragmentos mais abundantes/diagnósticos, previamente selecionados, são detectados, melhorando a relação sinal-ruído, aumentando a sensibilidade e aumentando o poder de detecção, muito importantes em análises quantitativas. Todavia, mesmo no modo SIM, alguns problemas de co-eluição ainda são observados e, nos casos onde os biomarcadores estão em baixas concentrações, a linha de base apresenta significativo ruído comprometendo o resultado em análises quantitativas.

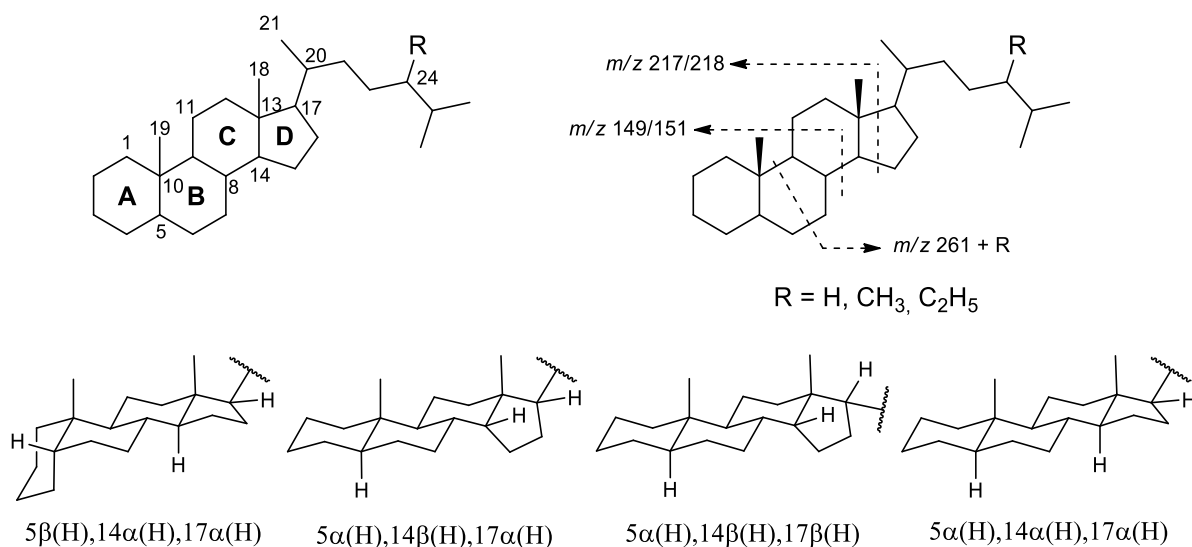


Figura 3.3 – Esquema de numeração do esqueleto esterano, padrões de fragmentação e representação de algumas estereoquímicas das junções dos anéis.

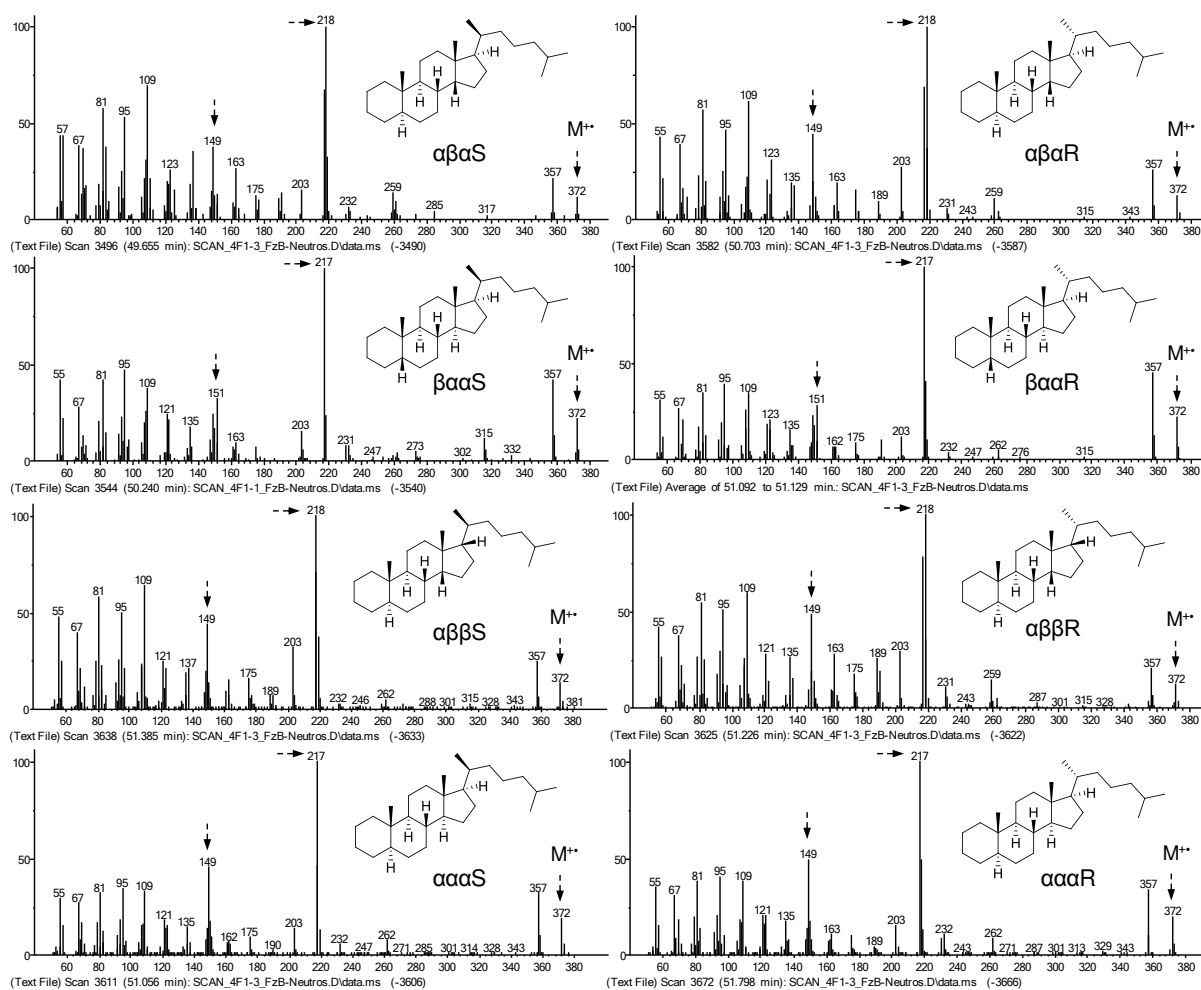


Figura 3.4 – Espectros de massas ilustrativos de alguns isômeros de colestano. Os designadores (e.g. αααS) refere-se às configurações dos carbonos 5, 14, 17 e 20, respectivamente. Os espectros de massas referem-se aos sinais presentes na distribuição de colestano de uma amostra do campo de Fazenda Belém, Bacia de Potiguar.

Diferente dos anteriores, os dados no modo MRM são adquiridos usando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas sequencial, isto é, um CG-EM/EM. O espectrômetro de massas triplo-quadrupolo (EMTQ) é comumente usado na caracterização geoquímica de amostras de origem sedimentar. O equipamento consiste de dois analisadores quadrupolo em série unidos por um quadrupolo (ou hexapolo) que atua como célula para a dissociação induzida por colisão (CID). Os analitos oriundos do cromatógrafo são ionizados, passam através do primeiro analisador que seleciona um íon precursor específico, este passa através da célula de colisão, onde um gás inerte (argônio ou nitrogênio) promove a fragmentação. Os íons gerados são direcionados para o segundo analisador que seleciona o íon produto característico. A combinação do significativo aumento de seletividade com o melhoramento na relação sinal-ruído resulta em análises extremamente sensíveis e limites de detecção da ordem de ppb, pelo fato de que apenas compostos alvos são detectados. Esse modo é especialmente útil em amostras onde a baixa concentração de biomarcadores e a co-eluição de muitos compostos forneceria cromatogramas complexos, os quais seriam de difícil interpretação.

Como dito no Capítulo 2, a presença de hidrocarbonetos nas rochas carbonáticas do Craton Amazônico foi primeiro relatada por Nogueira et al. (2001). O estudo da composição molecular das frações de hidrocarbonetos saturados (HSA) e hidrocarbonetos aromáticos (HAR) hospedados nessas rochas foi investigada usando a CG-EM e a CG-EM/EM. Os Cromatograma de Íons Totais (TIC) das frações HSA de seis amostras representativas são apresentados na Figura 3.5. Para as frações HAR, os cromatogramas são mostrados na Figura 3.6.

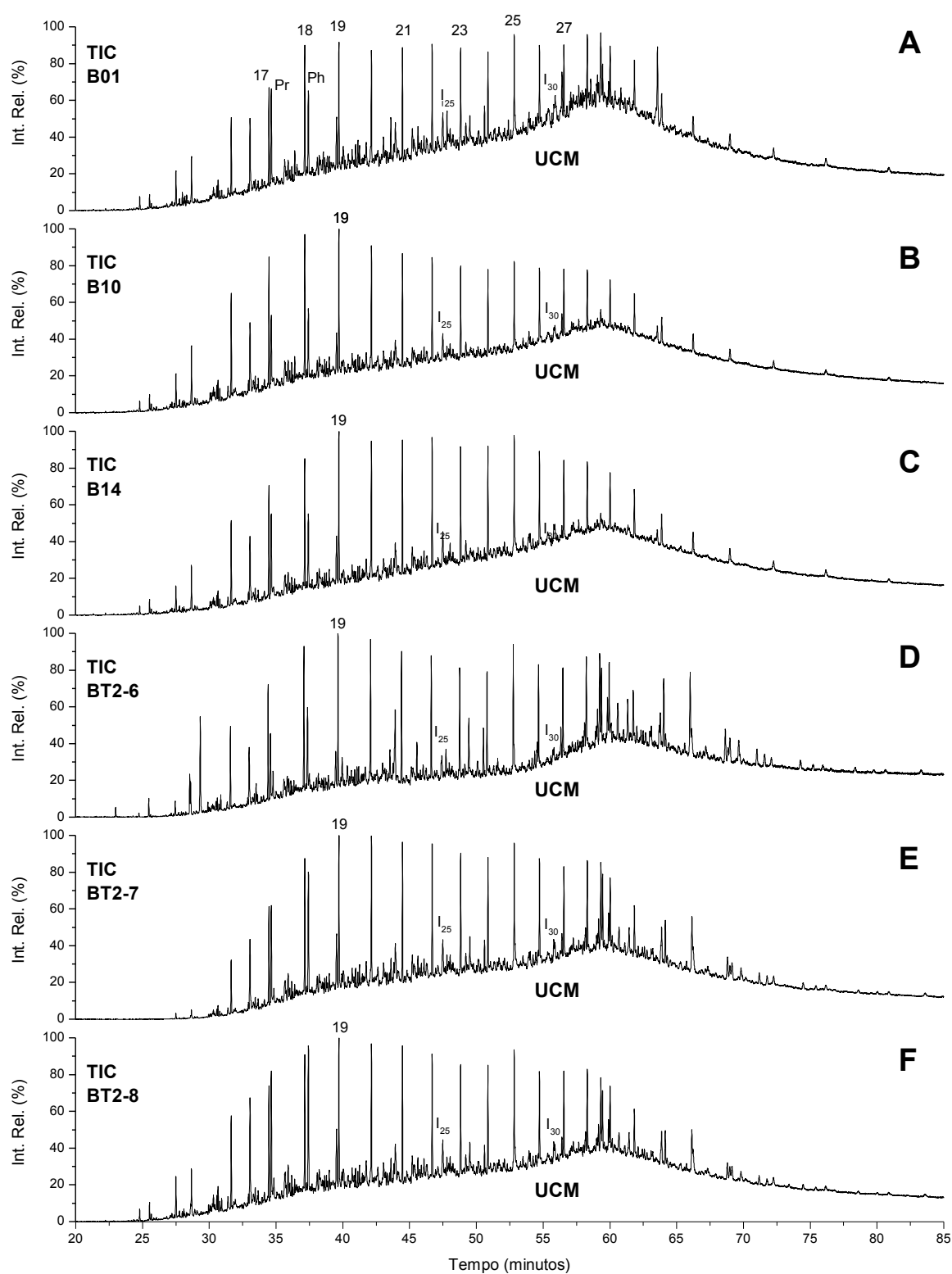


Figura 3.5 – TICs das frações HSA representativas de algumas amostras investigadas neste estudo. Mina Terconi: **A**, Fm. Mirassol d'Oeste. **B** e **C**, Fm. Guia. Mina Tangará: **D**, **E** e **F**, Fm. Guia.

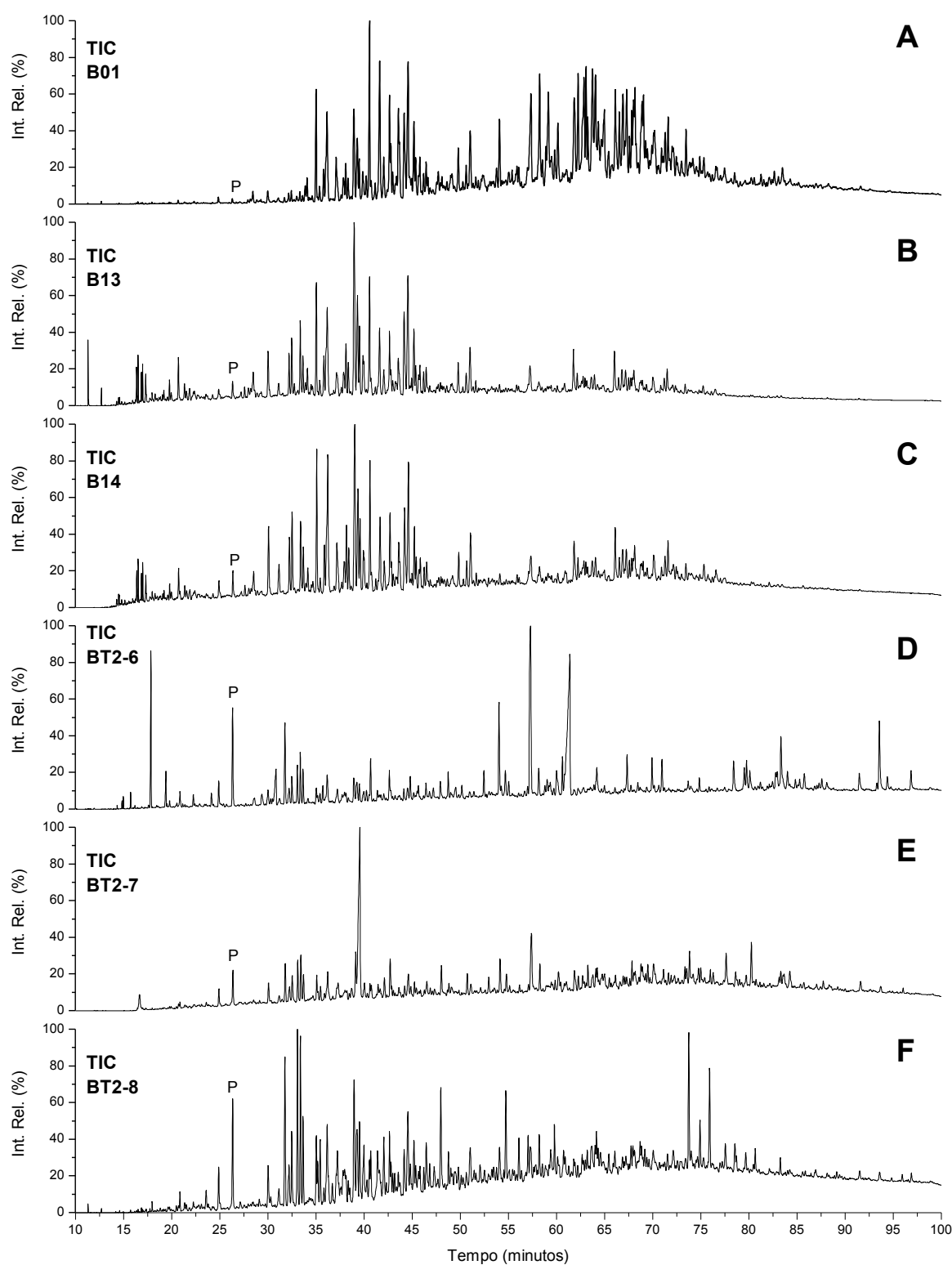


Figura 3.6 – TICs das frações HAR representativas de algumas das amostras investigadas. P indica o fenantreno. Mina Terconi: **A**, Fm. Mirassol d'Oeste. **B e C**, Fm. Guia. Mina Tangará: **D, E e F**, Fm. Guia.

3.2.1 Hidrocarbonetos lineares e monocíclicos alifáticos

Os *n*-alcanos geralmente são os principais componentes da fração HSA e seus padrões de distribuição são caracterizados pela predominância de uma faixa de número de carbonos, dependendo da natureza da MO original e suas posteriores alterações microbianas e/ou geoquímicas (Peters et al., 2005). Nas amostras investigadas aqui, a composição de HSA mostrou-se essencialmente similar (Figura 3.5), quando a comparação é feita entre as amostras de uma mesma localidade (Pedreira Terconi, cidade de Mirassol d'Oeste ou Mina Tangará, cidade de Tangará da Serra). Quando a comparação é feita entre as localidades, a distribuição de algumas classes de biomarcadores varia significativamente.

Os *n*-alcanos presentes em amostras geológicas derivam principalmente de (i) componentes da membrana celular, tais como fosfolipídios e esfingolipídios, produzidos por bactérias e algas; (ii) biopolímeros polimetilênicos, tais como algaenanos, biossintetizados por microalgas e (iii) ceras, oriundas de detritos de plantas vasculares. Apesar de amplamente encontrados na biosfera, o padrão de distribuição de *n*-alcanos pode ser usado para definir a contribuição de MO de diferentes produtores. Por exemplo, *n*-C₁₇ a *n*-C₂₃, com máximo em *n*-C₁₇, são associados a matéria orgânica de algas marinhas bentônicas (Clark Jr & Blumer, 1967). *n*-Alcanos de C₁₇ a C₁₉ indicam contribuição de cianobactérias para o sedimento, enquanto que bactérias fotossintéticas produzem principalmente *n*-C₁₄ - *n*-C₂₀ e bactérias não fotossintéticas produzem *n*-C₂₀ - *n*-C₂₇ (Parker & Leo, 1965; Oró et al., 1967; Winters et al., 1969). Já uma distribuição de *n*-alcanos com predominância de homólogos de cadeia longa (*n*-C₂₇ a *n*-C₃₁) são característicos para MO de plantas terrestres (Eglinton et al., 1962).

As frações HSA de todas as amostras estudadas apresentam uma distribuição unimodal de *n*-alcanos variando de *n*-C₁₄ a, pelo menos, *n*-C₃₆ com predominância de compostos de baixa massa molecular e máximo em *n*-C₁₉ (Figura 3.5). Essa distribuição é comumente observada em amostras depositadas em ambientes carbonáticos hipersalinos e evaporíticos e indica uma contribuição de MO de origem algal e/ou alto grau de evolução térmica (Peters et al., 2005).

Outros indicadores baseados na distribuição de *n*-alcanos são os valores de índice de preferência de carbono (CPI), predominância par-ímpar (OEP) e razão terrígeno/aquático (TAR). Os valores de CPI calculados segundo as metodologias de Peters et al. (2005) e Marzi et al. (1993) apresentam valores em torno de 1 (Tabela 3.2) os quais não evidenciam nenhuma preferência par/ímpar ou ímpar/par na distribuição de *n*-alcanos, o que sugere uma MO termicamente evoluída (Peters et al., 2005). Adicionalmente, um conjunto completo de *n*-

alcanos, como o observado nas amostras estudadas, indica que MO não sofreu processos intensos de biodegradação.

Tabela 3.2 – Parâmetros calculados com base na distribuição dos n-alcenos e isoprenoides acíclicos nas amostras de Terconi e Tangará.

Parâmetros	Mina Terconi								Mina Tangará		
	Fm. Mirassol d'Oeste			Fm. Guia					Fm. Guia		
	B01	B02	B03	B05	B10	B12	B13	B14	BT2-6	BT2-7	BT2-8
CPI ^a	1,02	1,09	1,05	1,02	1,03	1,03	1,05	1,06	1,02	1,03	1,04
CPI(1) ^b	0,99	1,06	1,01	0,99	1,00	1,00	1,02	1,02	1,00	1,00	1,00
OEP[15] ^c	1,02	1,02	0,55	0,73	0,99	0,74	0,93	1,00	0,65	0,63	0,78
OEP[19] ^d	1,10	1,17	1,19	1,18	1,11	1,10	1,09	1,13	1,09	1,07	1,11
OEP[23] ^e	1,00	1,05	0,98	0,98	1,00	0,99	1,01	0,98	1,01	0,99	0,98
OEP[27] ^f	0,96	1,04	1,02	1,02	0,99	0,99	1,02	1,00	0,96	0,99	1,01
CPI(2)[11,13] ^g	0,99	1,07	1,01	0,99	1,01	0,99	1,02	1,01	0,99	0,99	1,00
CPI(2)[7,17] ^h	1,01	1,06	0,97	1,03	1,01	1,01	1,02	1,02	1,00	1,00	1,00
TAR ⁱ	0,58	0,47	0,58	0,83	0,42	0,76	0,47	0,55	0,69	0,71	0,57
Pr/Ph ^j	0,98	0,94	1,15	0,88	1,04	0,87	1,18	1,01	0,56	0,96	0,61
Pr/(Pr + Ph) ^k	0,50	0,48	0,53	0,47	0,51	0,46	0,54	0,50	0,36	0,49	0,38
Pr/ <i>n</i> -C ₁₇ ^l	1,27	1,14	0,67	1,21	0,65	0,69	1,01	0,92	0,78	1,30	1,49
Ph/ <i>n</i> -C ₁₈ ^m	0,88	0,85	0,71	1,02	0,69	0,68	0,88	0,88	0,81	1,28	1,50

^a CPI = $0,5 \times (\sum_{\text{ímpares}} C_{24}-C_{33} / \sum_{\text{pares}} C_{24}-C_{33} + \sum_{\text{ímpares}} C_{25}-C_{34} / \sum_{\text{pares}} C_{25}-C_{34})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 (Bray & Evans, 1961);

^b CPI(1) = $(2 \times \sum_{\text{ímpares}} C_{22}-C_{30}) / (C_{22} + 2 \times \sum_{\text{pares}} C_{24}-C_{28} + C_{30})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 (Peters et al., 2005);

^c OEP[15] = $(C_{13} + 6 \times C_{15} + C_{17}) / (4 \times C_{14} + 4 \times C_{16})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 (Scalan & Smith, 1970);

^d OEP[19] = $(C_{17} + 6 \times C_{19} + C_{21}) / (4 \times C_{18} + 4 \times C_{20})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 (Scalan & Smith, 1970);

^e OEP[23] = $(C_{21} + 6 \times C_{23} + C_{25}) / (4 \times C_{22} + 4 \times C_{24})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 (Scalan & Smith, 1970);

^f OEP[27] = $(C_{25} + 6 \times C_{27} + C_{29}) / (4 \times C_{26} + 4 \times C_{28})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 (Scalan & Smith, 1970);

^g CPI(2)[11,13] = $(\sum_{\text{ímpares}} C_{23}-C_{27} + \sum_{\text{ímpares}} C_{25}-C_{29}) / (2 \times \sum_{\text{pares}} C_{24}-C_{28})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 com $n = 11$ e $m = 13$ (Marzi et al., 1993);

^h CPI(2)[7,17] = $(\sum_{\text{ímpares}} C_{15}-C_{35} + \sum_{\text{ímpares}} C_{17}-C_{37}) / (2 \times \sum_{\text{pares}} C_{16}-C_{36})$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85, com $n = 7$ e $m = 17$ (Marzi et al., 1993);

ⁱ TAR = $\sum_{\text{ímpares}} C_{27}-C_{31} / \sum_{\text{ímpares}} C_{15}-C_{19}$ usando a altura dos sinais no RIC m/z 85 (Bourbonniere & Meyers, 1996);

^j Pr/Ph = Pristano/Fitano usando a altura dos sinais no TIC (q.v. Peters et al., 2005);

^k Pr/(Pr + Ph) = Pristano/(Pristano + Fitano) usando a altura dos sinais no TIC (q.v. Peters et al., 2005);

^l Pr/n-C₁₇ = Pristano/n-C₁₇ usando a altura dos sinais no TIC (q.v. Peters et al., 2005);

^m Ph/n-C₁₈ = Fitano/n-C₁₈ usando a altura dos sinais no TIC (q.v. Peters et al., 2005);

O padrão de *n*-tetracontano (*n*-C₄₀) foi usado para a quantificação dos *n*-alcanos. A curva analítica construída usando as áreas do sinal referente ao *n*-C₄₀ no RIC *m/z* 85 a diferentes concentrações (10 -100 ng/μL) é apresentada na Figura 3.7. Os dados apresentam boa correlação e a equação da reta foi então usada na quantificação, pelo método da padronização externa, dos *n*-alcanos nas frações de HSA das amostras de rochas estudadas. Os resultados das concentrações dos *n*-alcanos de *n*-C₁₄ a *n*-C₃₆, expressos em mg/g de matéria orgânica extraída (MOE), para as amostras analisadas são apresentados na Figura 3.8.

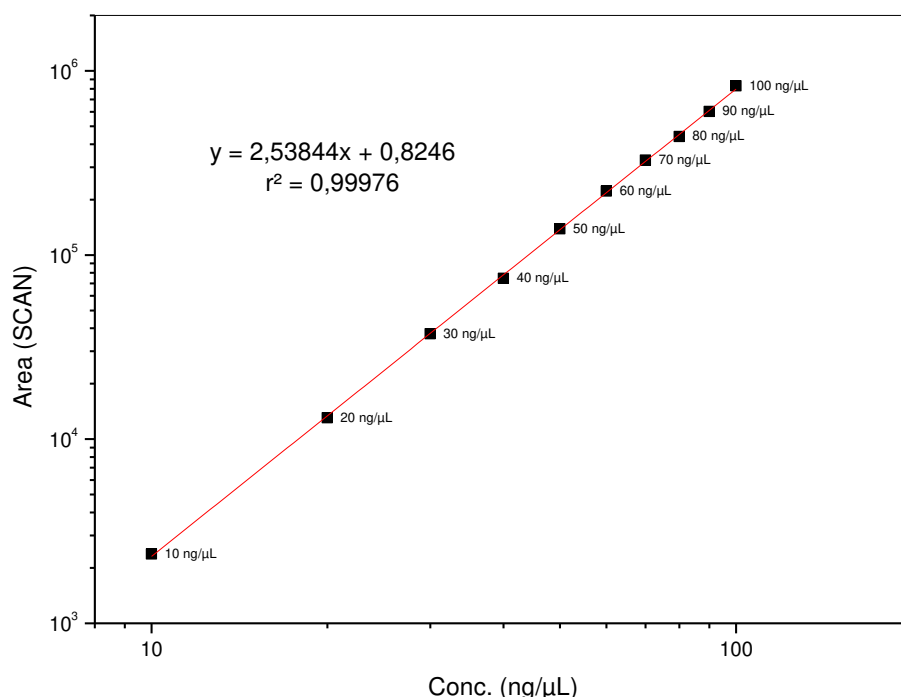


Figura 3.7 – Plot log-log da Área vs Concentração (ng/μL) para o padrão de *n*-C₄₀ com dados de ajuste linear. A curva foi usada na quantificação de *n*-alcanos nas amostras de rocha.

As concentrações variam muito entre as amostras. Todas apresentaram *n*-C₁₉ como o *n*-alcano mais abundante, cuja concentração varia de 0,27 mg/kg rocha na BT2-6 a 12,45 mg/kg rocha na amostra B01.

A porção mais basal do perfil de rocha amostrado (B01 e B02) apresenta a maior concentração de hidrocarbonetos saturados, que reflete também na maior concentração individual de *n*-alcanos (2,41 a 12,45 mg/kg rocha). Isso pode ser atribuído a influxo de matéria orgânica imediatamente após o evento de glaciação Criogeniana Superior (Marinoana).

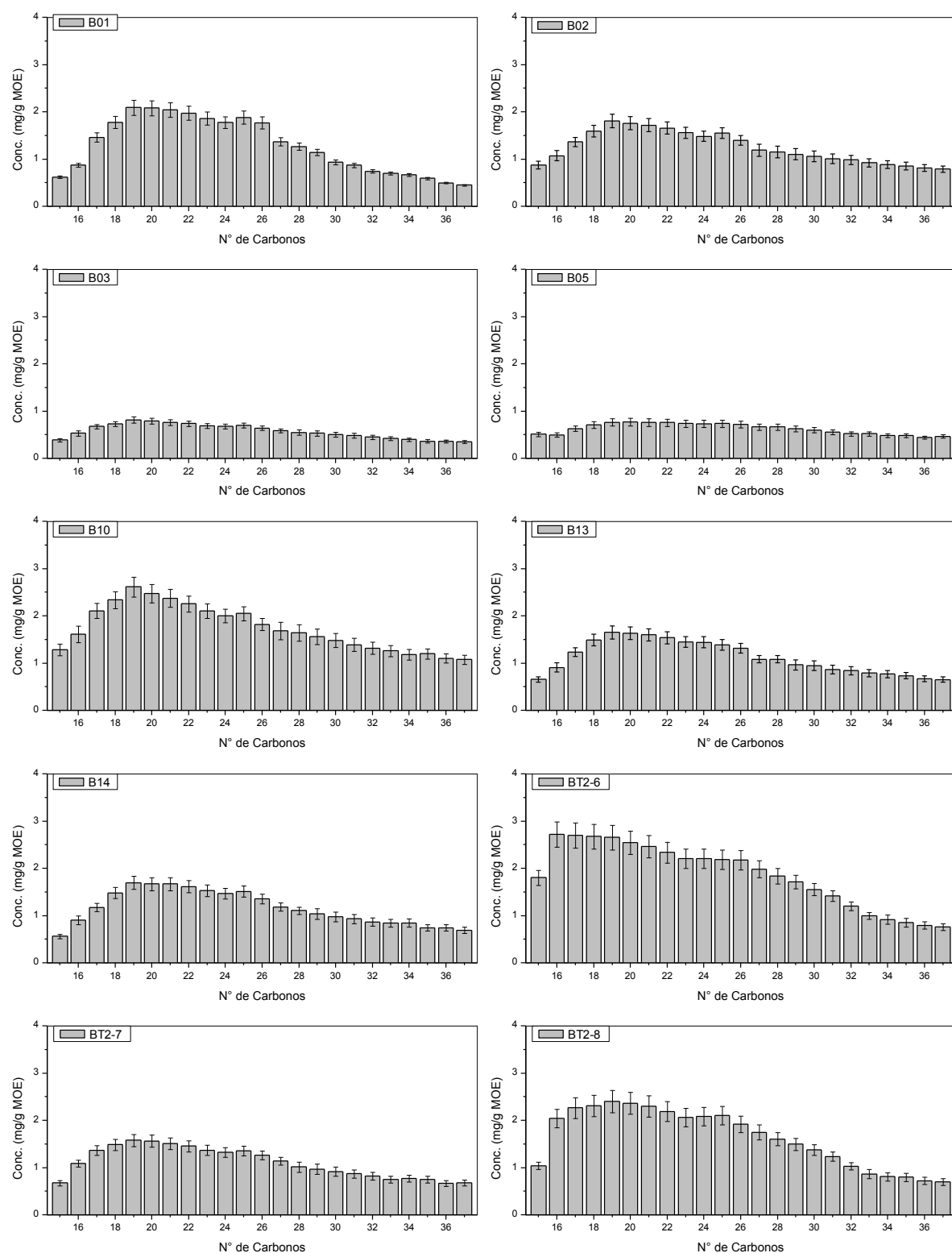


Figura 3.8 – Concentração dos n-alcenos nas amostras de rochas estudadas.

Alguns alcanos monocíclicos também foram detectados nas amostras. Séries completas de *n*-alquilciclopentanos (C_{15} - C_{32}) e *n*-alquilcicloexanos (C_{15} - C_{34}), com distribuição similar àquela para os *n*-alcanos, sugerem uma origem comum (Figura 3.9).

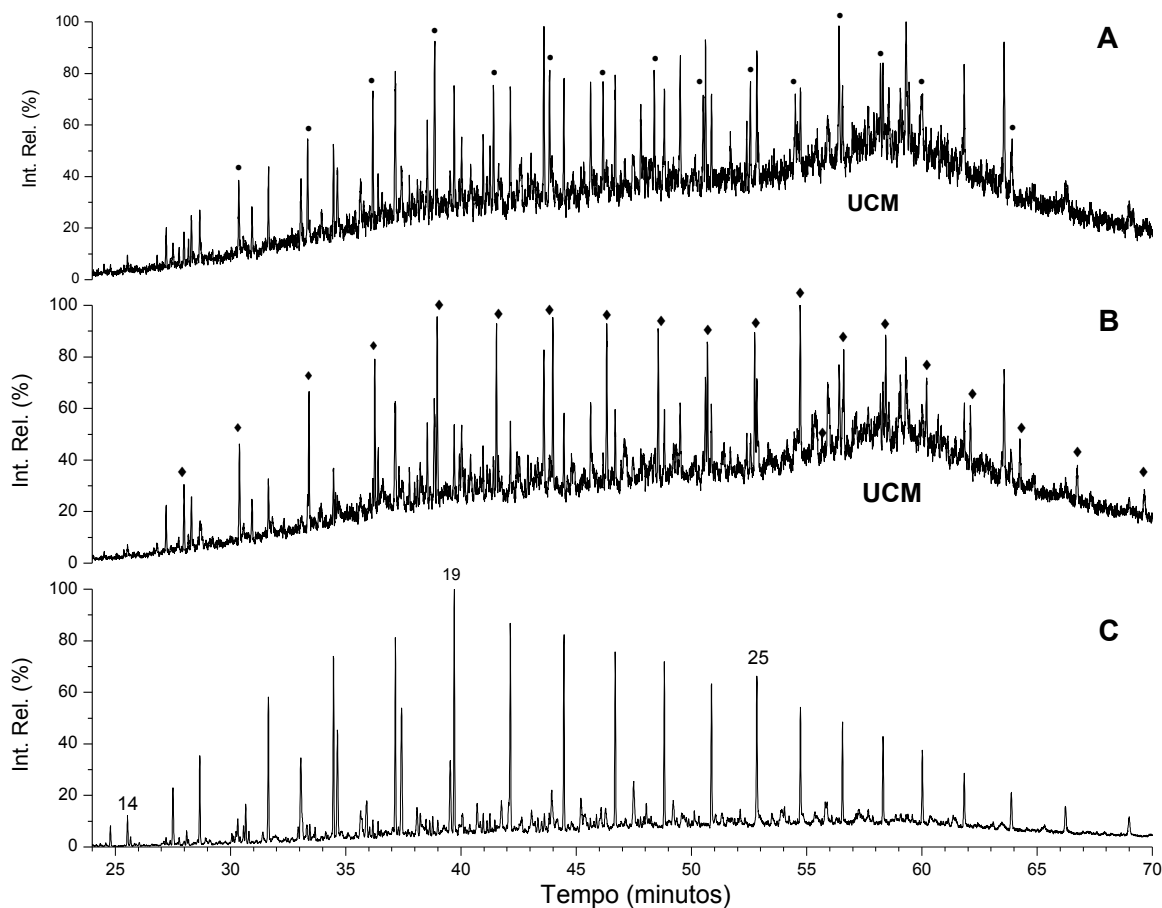


Figura 3.9 – RIC m/z 68 (A), m/z 82 (B) e m/z 85 (C) da amostra B02 mostrando a distribuição dos alquilciclopentanos, alquilcicloexanos e *n*-alcanos respectivamente.

3.2.2 Isoprenoides acíclicos

Entre os isoprenoides acíclicos (Figura 3.10), uma variedade de pseudo-homólogos foi detectada (Figura 3.11). Os principais foram farnesano (I_{15} , **1**), 2,6,10-trimetiltridecano (homofarnesano, I_{16} , **2**), norpristano (I_{18} , **3**), pristano (Pr, **4**), fitano (Ph, **5**), 2,6,10,14-tetrametilheptadecano (homofitano, I_{21} , **6**), 2,6,10,14-tetrametiloctadecano (I_{22} , **7**), 2,6,10,14-tetrametilnonadecano (I_{23} , **8**), 2,6,10,14,18-pentametilnonadecano (I_{24} , **9**), 2,6,10,14,18-pentameteicosano (**10a**, e provavelmente seu homólogo irregular 2,6,10,15,19-pentameteicosano, I_{25} , **10b**) e o esqualano (I_{30} , **11**) foram detectados em todas as amostras.

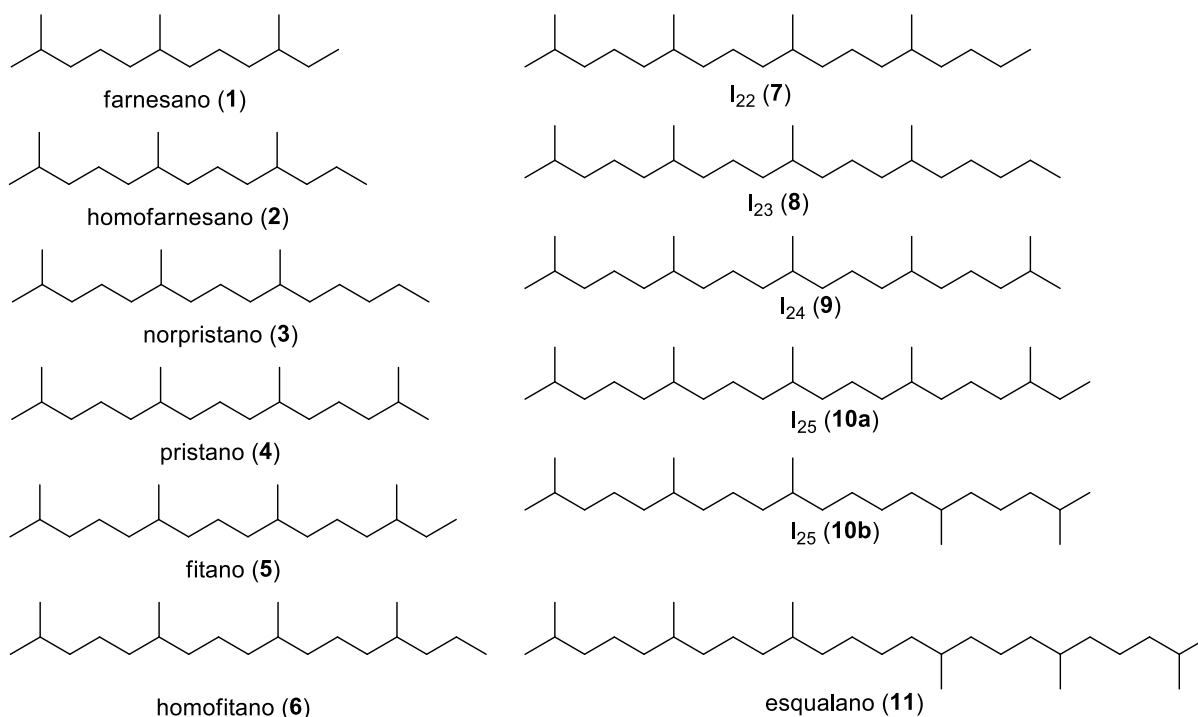


Figura 3.10 – Estruturas de alguns isoprenoides acíclicos identificados nas amostras.

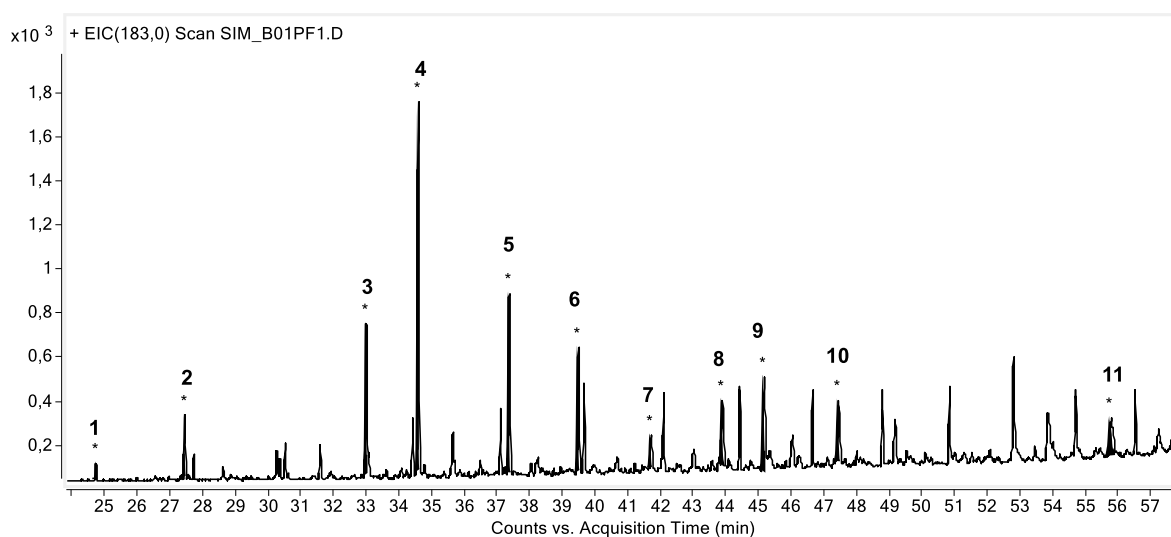


Figura 3.11 – RIC m/z 183 representativo para a distribuição dos isoprenoides acíclicos identificados nas amostras.

O pristano **4** e o fitano **5** são derivados principalmente da cadeia lateral fitil da clorofila (Brooks et al., 1969; Powell & Mckirdy, 1973; Didyk et al., 1978). A presença de significantes quantidades de pristano **4** e fitano **5** confirmam a contribuição de matéria orgânica de organismos fototróficos. A relação Pr/Ph é comumente usada como um indicador inicial para as condições redox na rocha-fonte. Tipicamente, valores < 1 sugerem matéria orgânica depositadas sob condições redutoras, enquanto valores > 1 sugerem deposição oxidante. Rochas e óleos

depositados sob condições carbonáticas comumente apresentam valores em torno de 1, porém com muitas exceções. Altas razões ($> 3,0$) indicam contribuição de matéria orgânica terrestre sob condições óxicas, enquanto que baixos valores ($< 0,8$) tipificam anoxia, comuns a ambientes hipersalinos ou carbonáticos. (Peters et al., 2005).

No entanto, para a maioria das amostras estudadas os valores (Tabela 3.2) encontram-se na faixa de 0,88-1,15 para as amostras de Terconi e de 0,56-0,96 para as amostras de Tangará, indicando a influência de mais de um fator.

O farnesil é a cadeia lateral de bacterioclorofilas de organismos da família Chlorobiaceae e a detecção de farnesano **1**, seu análogo saturado, sugere a contribuição de matéria orgânica desses organismos ao sedimento (Grice et al., 1996a; Grice et al., 1996b). Esses organismos sobrevivem apenas em zona fótica anóxica (isto é, necessitam de luz e H_2S para a fotossíntese), sugerindo essa condição no paleoambiente de sedimentação.

Os isoprenoides **5** a **10** e **11**, são comumente associados a arqueias halófilas e são abundantes em óleos e rochas depositados em ambientes hipersalinos (Grice et al., 1998). Isso está de acordo com os valores de Pr/Ph e Pr/(Pr + Ph) (Tabela 3.2).

3.2.3 Monometil alcanos

No presente estudo, a análise por CG-EM (SCAN e SIM) da fração de HSA revelou uma variedade de monometil alcanos (MMAs), variando de C_{14} a C_{25} . A identificação desses compostos foi baseada (1) na presença do íon molecular (M^{+}) consistente com a fórmula geral C_nH_{2n+2} (alcanos alifáticos saturados acíclicos), (2) dos íons de m/z ímpar, presentes também na fragmentação dos n -alcanos e (3) na presença dos fragmentos de m/z par, devido à quebra das ligações adjacentes à posição da ramificação (Klomp, 1986; Kenig et al., 1995b). A Figura 3.12 mostra os espectros de massas dos n -tetradecano ($C_{14}H_{30}$, **A** na Figura 3.12) e n -pentadecano ($C_{15}H_{32}$, **B** na Figura 3.12) além dos espectros de massas dos monometil isômeros de $C_{14}H_{30}$ (**C-H** na Figura 3.12). As Figuras 3.13, 3.14 e 3.15 apresentam cromatogramas mostrando a distribuição dos monometil isômeros de algumas séries identificadas.

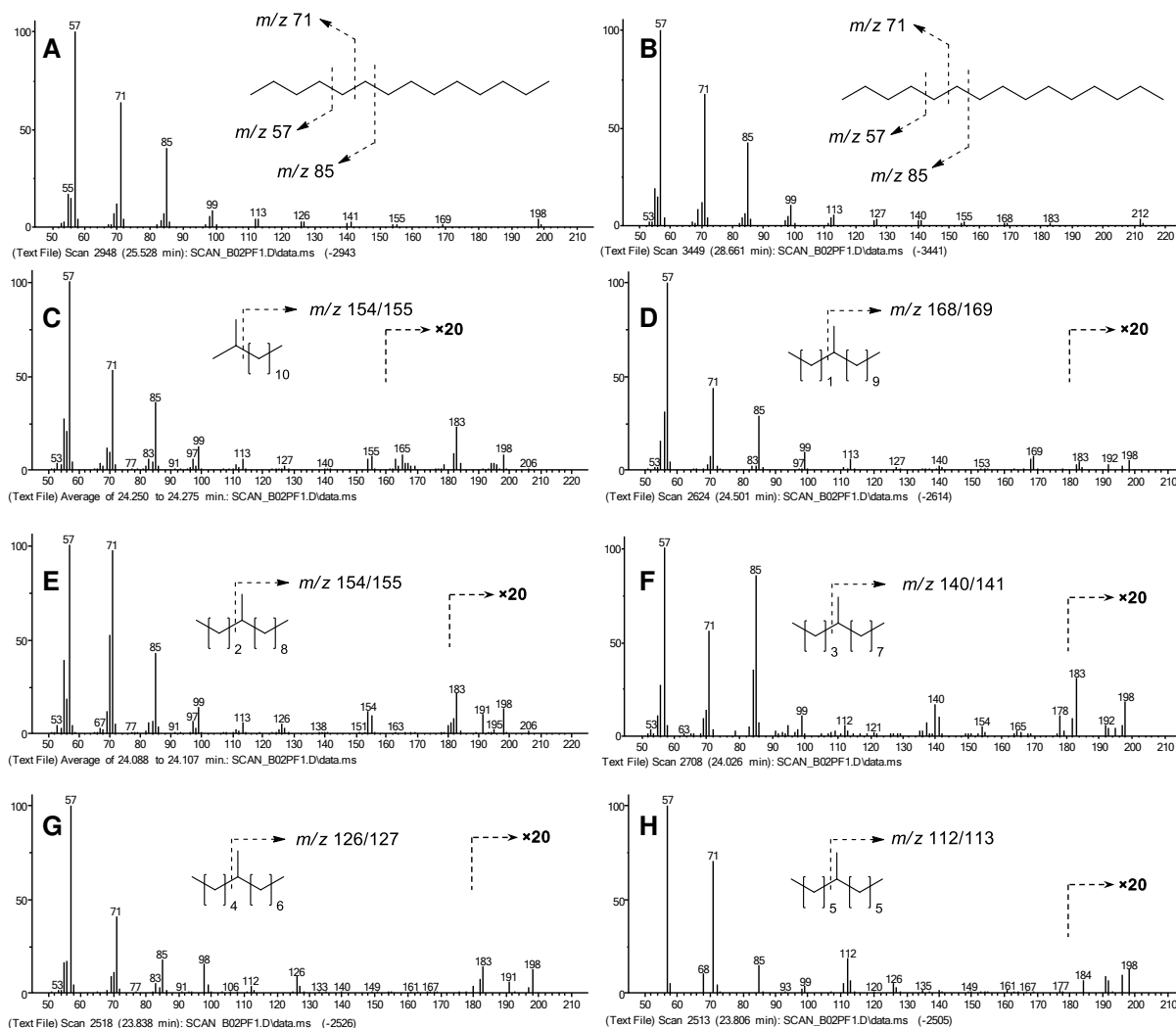


Figura 3.12 – Espectros de massas de **A** *n*-tetradecano ($C_{14}H_{30}$) e **B** *n*-pentadecano ($C_{15}H_{32}$). Os espectros de massas dos monometil isômeros de $C_{14}H_{30}$, **C**, 2-metiltridecano; **D**, 3-metiltridecano; **E**, 4-metiltridecano; **F**, 5-metiltridecano; **G** 6-metiltridecano; **H**, 7-metiltridecano também são mostrados.

Na distribuição do MMAS, entre os homólogos inferiores (C_{14} - C_{17}), isômeros *iso*- e *anteiso*- (2- e 3-metil) são predominantes. Entre os demais homólogos (C_{18} - C_{25}), isômeros com metil no meio da cadeia têm maior abundância relativa (Tabela 3.3).

Amostras de óleos e betumes de Omã (final do Pré-Cambriano/início do Cambriano) também apresentam um padrão similar de MMAS (originalmente chamados de picos X; Grantham et al., 1988). Distribuições similares também foram observadas por Fowler & Douglas (1987) em amostras de óleos da região de Lena-Tunguska (Pré-Cambriano/Cambriano), na Rússia, bem como por Summons et al. (1988b) em betumes da Bacia de McArthur (1690-1400 Ma), no norte da Austrália. Esses compostos, particularmente os de baixo peso molecular (C_{14} - C_{19}), são notavelmente abundantes em betumes datando do Arqueano e Proterozoico (Brocks & Summons, 2003), apesar de também serem encontrados em amostras Fanerozoicas (Shiea et al., 1990).

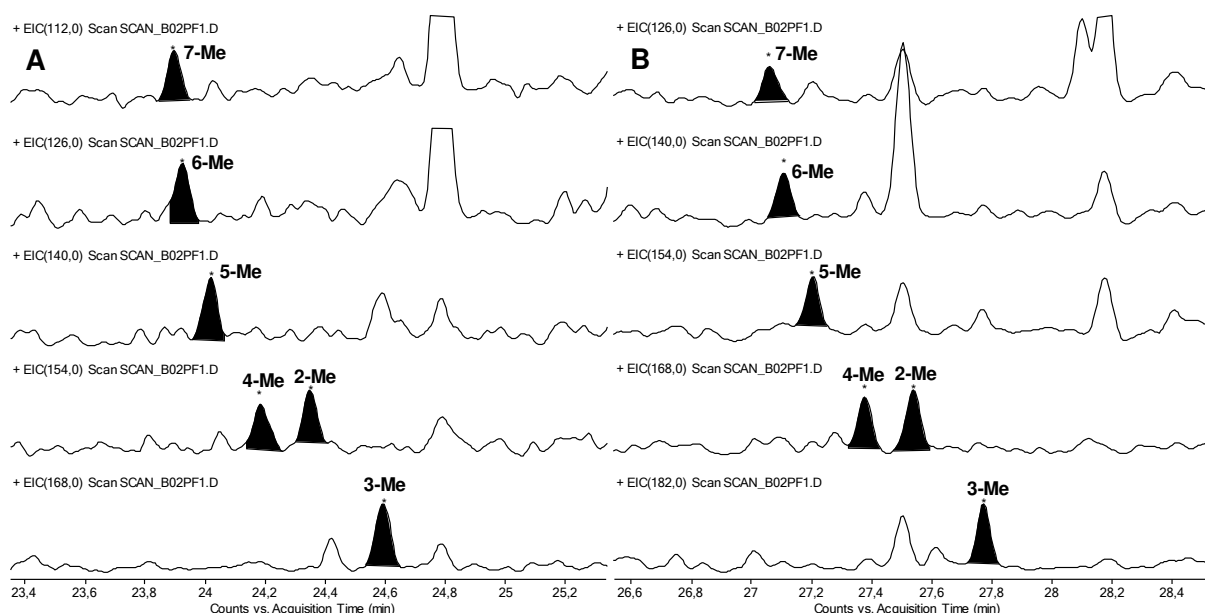


Figura 3.13 – RICs parcial representativo mostrando a distribuição do MMAs nas amostras de rocha. Monometil isômeros de (A) C₁₄H₃₀ e (B) C₁₅H₃₂. A posição do grupo metil em cada monometil isômero é indicada. Os íons usados para o diagnóstico de cada MMA são mostrados na Tabela 3.3.

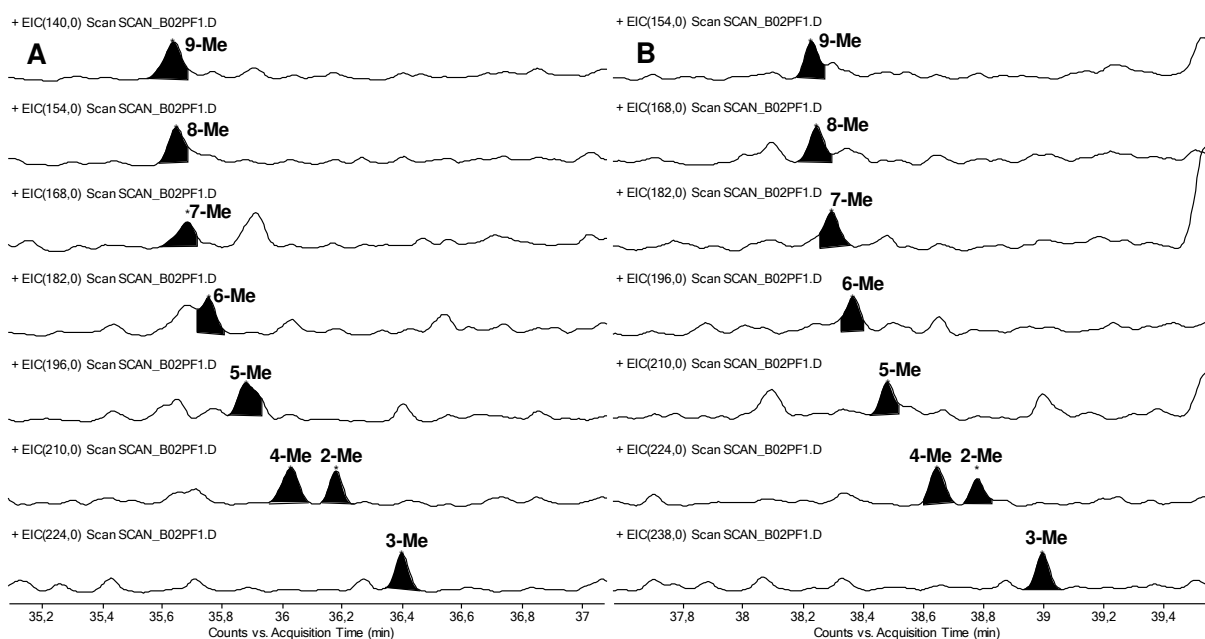


Figura 3.14 – RICs parcial representativo mostrando a distribuição do MMAs nas amostras de rocha. Monometil isômeros de (A) C₁₈H₃₈ e (B) C₁₉H₄₀. A posição do grupo metil em cada monometil isômero é indicada. Os íons usados para o diagnóstico de cada MMA são mostrados na Tabela 3.3.

As comunidades de tapetes microbianos atuais, particularmente aquelas onde cianobactérias são os organismos predominantes, são conhecidas por apresentar altas abundâncias e diferentes padrões de MMAs de cadeia curta (C_{15} - C_{20}) (Kenig, 2000). Os principais isômeros são os 7- e 8-metil-heptadecanos e, em menor proporção, os 4- e 6-metil-heptadecanos, têm sido relatados em tapetes microbianos de sedimentos marinhos rasos recentes e em fontes termais (Shiea et al., 1990), bem como sedimentos antigos e modernos com evidências da presença de cianobactérias (Robinson & Eglinton, 1990; Shiea et al., 1990; Shiea et al., 1991; Kenig et al., 1995a; Köster et al., 1999). Esses compostos são encontrados apenas em tapetes microbianos onde cianobactérias estão presentes e não são encontrados em sedimentos marinhos abertos. Assim, as cianobactérias parecem ser os únicos micro-organismos capazes de produzir esses alcanos ramificados (Shiea et al., 1990) e, por causa disso, têm sido sugeridos como a fonte desses compostos em amostras geológicas. De fato, evidências morfológicas, isotópicas e sedimentares em diversas amostras ao redor do mundo sugerem que as cianobactérias já estavam bem estabelecidas desde o início do Proterozoico e foram importantes fonte de MO primária na época do Pré-Cambriano (Summons & Walter, 1990).

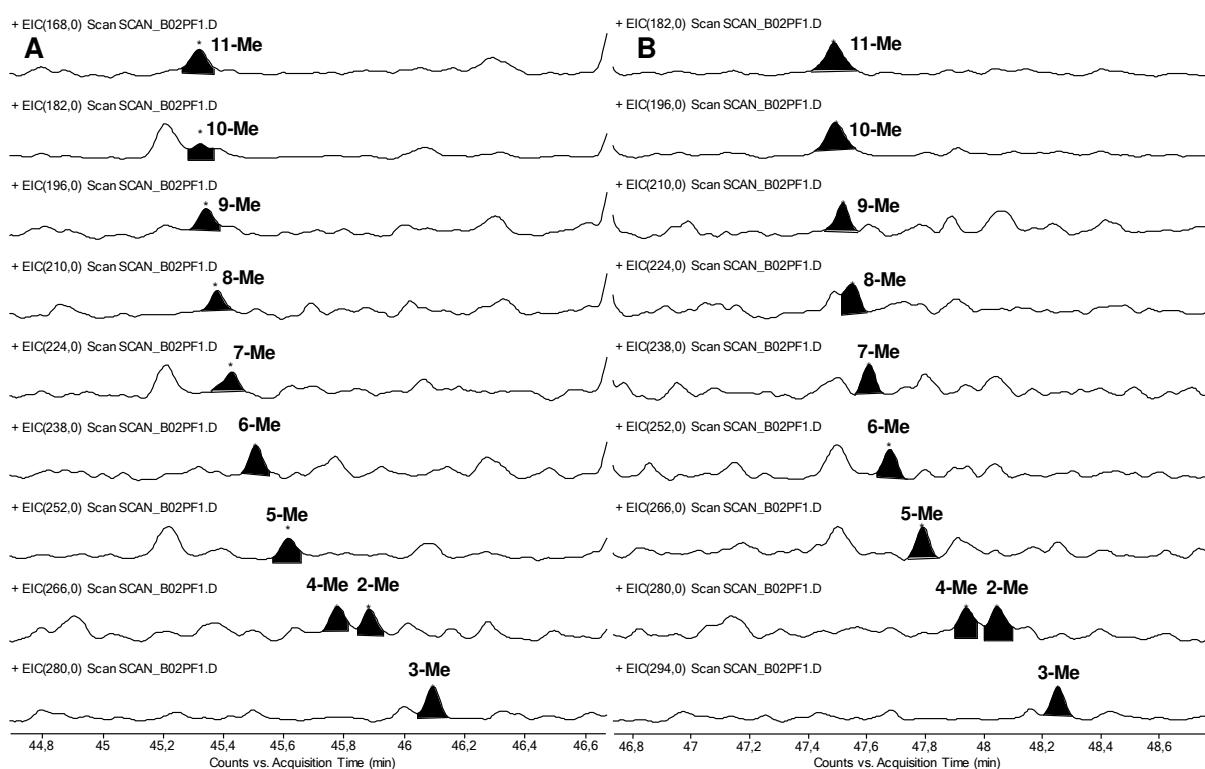


Figura 3.15 – RICS parcial representativo mostrando a distribuição do MMAs nas amostras de rocha. Monometil isômeros de (A) $C_{22}H_{46}$ e (B) $C_{23}H_{48}$. A posição do grupo metil em cada monometil isômero é indicada. Os íons usados para o diagnóstico de cada MMA são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Proporção relativa, índices de retenção (IR) e íon diagnóstico dos monometil alcanos (MMAs) identificados nas frações de HSA das amostras de rocha.

Composto (MM)	% ^a	IR _{exp} ^b	IR _{lit} ^c	Íons ^d	Ref. ^e	Composto (MM)	% ^a	IR _{exp} ^b	IR _{lit} ^c	Íons ^d	Ref. ^e
C ₁₄ H ₃₀ (198)						C ₂₀ H ₄₂ (282)					
2-Metiltridecano	26	1364	1365	154/155	[1,2]	2-Metilnonadecano	8	1962	1964	238/239	[3]
3-Metiltridecano	20	1372	1369	168/169	[4]	3-Metilnonadecano	13	1971	1972	252/253	[4]
4-Metiltridecano	24	1359	1360	154/155	[1]	4-Metilnonadecano	10	1958	1960	238/239	[3]
5-Metiltridecano	4	1354	1355	140/141	[1]	5-Metilnonadecano	9	1950	1953	224/225	[3]
6-Metiltridecano	11	1352	1352	126/127	[2]	6-Metilnonadecano	10	1946	1948	210/211	[3]
7-Metiltridecano	15	1351	1352	112/113	[2]	7-Metilnonadecano	6	1942	1944	196/197	[3]
C ₁₅ H ₃₂ (212)						8-Metilnonadecano	7	1942	1944	182/183	[2]
2-Metiltetradecano	29	1464	1465	168/169	[2,3]	9-Metilnonadecano	10	1940	1943	168/169	[2]
3-Metiltetradecano	31	1471	1472	182/183	[3]	10-Metilnonadecano	26	1939	1943	154/155	[2]
4-Metiltetradecano	10	1459	1460	168/169	[3]	C ₂₁ H ₄₄ (296)					
5-Metiltetradecano	12	1453	1454	154/155	[3]	2-Metileicosano	10	2062	2063	252/253	[7]
6-Metiltetradecano	8	1450	1452	140/141	[2]	3-Metileicosano	17	2071	2072	266/267	[1]
7-Metiltetradecano	9	1449	1450	126/127	[2]	4-Metileicosano	11	2057	2057	252/253	[1]
C ₁₆ H ₃₄ (226)						5-Metileicosano	9	2050	2052	238/239	[1]
2-Metilpentadecano	13	1564	1564	182/183	[1,3]	6-Metileicosano ^f	9	2045	2048	224/225	[3]
3-Metilpentadecano	23	1571	1570	196/197	[1]	7-Metileicosano ^g	7	2038	2038	210/211	[1]
4-Metilpentadecano	10	1558	1557	182/183	[1]	8-Metileicosano ^g	8	2038	2038	196/197	[1]
5-Metilpentadecano	20	1553	1554	168/169	[2,3]	9-Metileicosano ^g	15	2038	2038	182/183	[1]
6-Metilpentadecano	16	1549	1550	154/155	[2]	10-Metileicosano ^g	13	2038	2038	168/169	[1]
7-Metilpentadecano	10	1547	1549	140/141	[2]	C ₂₂ H ₄₆ (310)					
8-Metilpentadecano	9	1546	1548	126/127	[2]	2-Metil-henicosano	7	2162	2164	266/267	[3]
C ₁₇ H ₃₆ (240)						3-Metil-henicosano	15	2172	2172	280/281	[4]
2-Metil-hexadecano	11	1664	1664	196/197	[3]	4-Metil-henicosano	10	2157	2156	266/267	[1]
3-Metil-hexadecano	17	1672	1673	210/211	[2]	5-Metil-henicosano	10	2150	2151	252/253	[1]
4-Metil-hexadecano	8	1658	1659	196/197	[1]	6-Metil-henicosano ^f	9	2145	2148	238/239	[2]
5-Metil-hexadecano	5	1653	1654	182/183	[2,3]	7-Metil-henicosano ^g	9	2137	2136	224/225	[1]
6-Metil-hexadecano	42	1649	1650	168/169	[2,3]	8-Metil-henicosano ^g	10	2137	2136	210/211	[1]
7-Metil-hexadecano	8	1646	1648	154/155	[2]	9-Metil-henicosano ^g	9	2137	2136	196/197	[1]
8-Metil-hexadecano	9	1645	1647	140/141	[2]	10-Metil-henicosano ^g	5	2137	2136	182/183	[1]

Tabela 3.3 - Continuação

Composto (MM)	% ^a	IR _{exp} ^b	IR _{lit} ^c	Íons ^d	Ref. ^e	Composto (MM)	% ^a	IR _{exp} ^b	IR _{lit} ^c	Íons ^d	Ref. ^e
C ₁₈ H ₃₈ (254)						11-Metil-henicosano ^g	15	2137	2136	168/169	[1]
2-Metil-heptadecano	11	1764	1764	210/211	[3]	C ₂₃ H ₄₈ (324)					
3-Metil-heptadecano	14	1772	1771	224/225	[2]	2-Metildocosano	4	2262	2263	280/281	[3]
4-Metil-heptadecano	15	1759	1760	210/211	[2,3]	3-Metildocosano	12	2272	2274	294/195	[2,3]
5-Metil-heptadecano	16	1752	1552	196/197	[1]	4-Metildocosano ^f	6	2257	2258	280/281	[1]
6-Metil-heptadecano	5	1747	1747	182/183	[5]	5-Metildocosano ^f	7	2250	2252	266/267	[1]
7-Metil-heptadecano	9	1745	1744	168/169	[6]	6-Metildocosano ^f	5	2245	2248	252/253	[2]
8-Metil-heptadecano	12	1744	1745	154/155	[2]	7-Metildocosano ^g	5	2236	2237	238/239	[1]
9-Metil-heptadecano	19	1744	1745	140/141	[2]	8-Metildocosano ^g	3	2236	2237	224/225	[1]
C ₁₉ H ₄₀ (268)						9-Metildocosano ^g	7	2236	2237	210/211	[1]
2-Metiloctadecano	11	1863	1864	224/225	[3]	10-Metildocosano ^g	21	2236	2237	196/197	[1]
3-Metiloctadecano	19	1872	1873	238/239	[2]	11-Metildocosano ^g	28	2236	2237	182/183	[1]
4-Metiloctadecano	19	1858	1859	224/225	[1]	C ₂₄ H ₅₀ (338)					
5-Metiloctadecano	9	1851	1853	210/211	[2,3]	2-Metiltricosano	8	2362	2365	294/295	[1]
6-Metiloctadecano	9	1847	1848	196/197	[3]	3-Metiltricosano	13	2372	2372	308/309	[4,8]
7-Metiloctadecano	10	1844	1846	182/183	[2]	4-Metiltricosano	9	2358	2360	294/295	[2]
8-Metiloctadecano	11	1844	1845	168/169	[2]	5-Metiltricosano ^f	7	2349	2349	280/281	[8]
9-Metiloctadecano	12	1843	1844	154/155	[2]	C ₂₅ H ₅₂ (352)					
						2-Metiltetracosano	7	2462	2465	308/309	[1]
						3-Metiltetracosano	14	2472	2473	322/323	[1]

^a Calculado a partir da área dos sinal dos isômeros monometílicos no RIC do íons diagnósticos em cada série pseudo-homóloga;

^b Índice de retenção experimental;

^c Índice de retenção da literatura;

^d Íons formados a partir da clivagem da ligação C–C adjacente ao ponto de ramificação com/sem rearranjo de H;

^e [1] Zaikin & Borisov (2002), [2] Krkošová *et al.* (2007), [3] Khorasheh *et al.* (1989), [4] Kenig *et al.* (2005), [5] Köster *et al.* (1999), [6] Kenig *et al.* (1995a), [7] Zhao *et al.* (2005), [8] Steinmetz *et al.* (2003);

^f Baixa relação sinal-ruído;

^g A resolução cromatográfica é insuficiente para uma separação razoável.

Entretanto, existem controvérsias a respeito da origem desses MMAs em sedimentos antigos. Fowler & Douglas (1987), por exemplo, sugeriram uma origem procariótica não específica; outros argumentam a favor de uma origem diagenética: (1) a transformação de precursores lipídicos funcionalizados (Summons et al., 1988b); (2) equilíbrio a longo prazo de alguns poucos isômeros (Hoering, 1980; Klomp, 1986); ou (3) formados a partir de reações catalisadas por sítios ácidos de argilominerais de alcenos formados por craqueamento térmico (Kissin, 1987). Essa última hipótese merece um pouco mais de atenção.

Em defesa da origem catagenética para os MMAs, Kissin (1987) conduziu vários experimentos de termólise usando *n*-tetracosano (*n*-C₂₄) na presença de vários minerais e rochas tipicamente encontrados nos ambientes geológicos de formação do petróleo: calcita, bentonita, caulinita e folhelhos. Ele notou que, quando os experimentos são feitos na presença da calcita (CaCO₃) ou com *n*-C₂₄ sem catalizador, nenhum MMA foi detectado e nenhuma mudança apreciável no tipo de produto do craqueamento foi observada. De modo contrário, quando os experimentos são conduzidos na presença de argilominerais, uma mistura complexa de mono- e dimetilalcanos foi produzida.

A análise do betume encontrado nas sequências carbonáticas do Craton Amazônico, relatada aqui, mostrou uma série de monometil alcanos de C₁₄ a C₂₅, com presença de isômeros *iso*- e *anteiso*- (2- e 3-metil), mas com predominância de isômeros com metil no meio da cadeia (Tabela 3.3). Uma vez que (1) a distribuição de biomarcadores, como será abordado nas seções seguintes, indica estágios iniciais de evolução térmica; (2) os betumes analisados são de origem carbonática; (3) evidências indicam a presença de cianobactérias à época do Pré-Cambriano; (4) cianobactérias foram importantes fontes de MO primária àquela época e (5) cianobactérias atuais produzem uma variedade de MMAs, é possível concluir que (1) reações catagenéticas são menos prováveis como responsáveis pelos MMAs relatados aqui e (2) a origem dos monometil alcanos observados nos betumes da Capa Carbonática Araras é biogênica, provavelmente a partir de cianobactérias.

Além das cianobactérias, MMA de C₁₇-C₅₀ já foram relatados também em ceras de vários insetos (Nelson & Sukkestad, (1975), citado por Lu et al. (2003) e Jackson & Blomquist, 1976; Lockley, 1980, citados por Fowler & Douglas (1987)). Contudo, esses organismos não contribuíram de forma significativa para a matéria orgânica sedimentar, além do fato de que ainda não haviam evoluído durante o Pré-Cambriano.

Em suma, o fato das cianobactérias terem existido desde o Pré-Cambriano, e serem capazes de gerar MMAs (ou precursores lógicos: ácidos graxos ou álcoois de cadeia longa) em

distribuição de isômeros comparáveis àquelas observadas em amostras geológicas corrobora a hipótese desses organismos terem gerado MMAs nas amostras analisadas.

Algumas hipóteses a respeito de suas funções biológicas podem ser levantadas. Uma deles é que a metilação no meio da cadeia de *n*-alcanos tenha sido uma estratégia para controlar a fluidez da membrana de organismos antes do desenvolvimento de uma biosfera óxica e da evolução das vias dependentes de oxigênio na biossíntese de lipídios (Summons, 1987) e/ou estejam associados com as mudanças evolucionários que ocorrem durante o Pré-Cambriano. Isso poderia explicar o porquê desses compostos ocorrerem predominantemente em rochas e óleos no Proterozoico e início do Paleozoico (Höld et al., 1999).

3.2.4 Esteranos

Os principais biomarcadores para organismos eucariontes são os esteranos e esteranos aromáticos, os fósseis químicos dos esteróis. Esses últimos estão presentes nas membranas de todos os eucariontes, funcionando como reguladores da fluidez, rigidez, permeabilidade e curvatura. Os três esteranos mais comumente encontrados em amostras de origem sedimentar são o colestano (**12**, Figura 3.16) com 27 átomos de carbonos (C_{27}), o ergostano (**13**) (C_{28}) e o estigmastano (**14**) (C_{29}), embora esteranos C_{21} , C_{22} , C_{26} , C_{30} e C_{31} sejam conhecidos (Wingert & Pomerantz, 1986; Thomas et al., 1993).

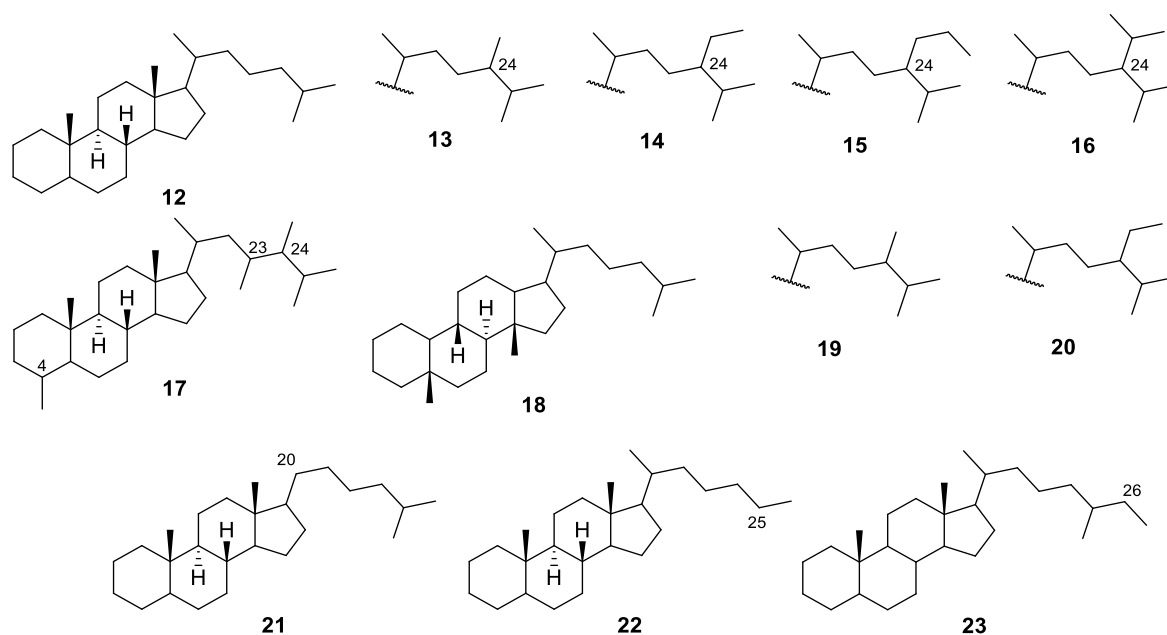


Figura 3.16 – Estrutura dos colestanos **12**, ergostanos **13** e estigmastanos **14**, os três principais esteranos encontrados em amostras de origem sedimentar; *n*-propilcolestanos **15**, isopropilcolestanos **16**, dinosteranos **17**, diasteranos **18-20**, 21-norcolestanos **21**, 27-norcolestanos **22**, 26-metilcolestanos **23**.

Apesar de estarem presentes em todos os eucariontes, a ocorrência em diferentes abundâncias relativas e em diferentes grupos de organismos permite que os esteroides forneçam informações a respeito dos produtores primários mais abundantes no paleoambiente (Volkman, 2003). Por exemplo, sedimentos marinhos do Fanerozoico registram um aumento gradual na abundância de ergostano do Cambriano ao Terciário e isso pode ser relacionado ao surgimento sucessivo de vários grupos de organismos que compõem o fitoplâncton marinho – dinoflagelados, diatomáceas e cocolitoforídeos – como os principais produtores primários (Grantham & Wakefield, 1988; Schwark & Empt, 2006).

Após o surgimento da vegetação terrestre, ambientes deltaicos e lacustres tiveram um aumento acentuado na abundância relativa de estigmastano, pois os esteroides vegetais mais comuns têm um esqueleto C₂₉. Sedimentos do Fanerozoico também contêm vários outros esteranos mais específicos tais como o *n*-propilcolestano (**15**) (C₃₀) geralmente atribuído a algas marinhas (Moldowan et al., 1990) mas também conhecidos a partir de foraminíferos (Grabenstatter et al., 2013). O isopropilcolestano (**16**) (C₃₀) atualmente é encontrado apenas em esponjas (McCaffrey et al., 1994; Love et al., 2009). O dinosterano (**17**) (C₃₀) é predominantemente produzido por dinoflagelados (Summons et al., 1987).

Em se tratando de amostras Pré-Cambrianas (> 541 Ma), a abundância desses três principais esteranos é comumente dominada por esteranos C₂₉. Essa distribuição tem sido atribuída a clorófitas (algas verdes) como os mais importantes produtores primários em oceanos antigos (Grantham, 1986; Summons & Powell, 1992; Knoll et al., 2007).

Nas amostras investigadas aqui, a distribuição relativa de esteranos apresenta vários aspectos pouco comuns. A Tabela 3.5 lista todos os compostos do tipo esteranos identificados. A Figura 3.17 mostra o RIC *m/z* 217 representativo típico para as amostras em estudo. Além da presença de esteranos de cadeia curta (C₂₀, C₂₁ e C₂₂), observa-se uma predominância de colestanos, sem nenhuma evidência de ergostanos nem estigmastanos. Os espectros de massas dos quatro principais isômeros do colestano – **12a**, **12b**, **12c** e **12d** (Tabela 3.5) – são mostrados na Figura 3.18. É possível observar claramente a diferença dos picos base (*m/z* 217 ou *m/z* 218) em função da estereoquímica da junção dos anéis C/D.

Cromatogramas de MRM, gerados a partir das transições para os esteranos de C₂₆ a C₃₀, representativos para as amostras de Terconi e Tangará, são mostrados nas Figuras 3.19 e 3.20. Os cromatogramas de MRM M⁺ → 217 e M⁺ → 231 confirmam a extrema dominância de colestanos, enquanto que esteranos alquilados em C-24 (ergostanos, estigmastanos, *n*-propilcolestanos, isopropilcolestanos e dinosteranos) estão abaixo do limite de detecção. Colestanos rearranjados (diacolestanos, **18**) estão em baixa abundância. Esses últimos são

formados a partir de esteróis na presença de argilominerais e são abundantes em amostras com altas proporções de argila/MO (Rubinstein et al., 1975; Van Kaam-Peters et al., 1998). A baixa abundância de diasteranos está de acordo com o esperado para a litologia predominantemente carbonática das amostras estudadas.

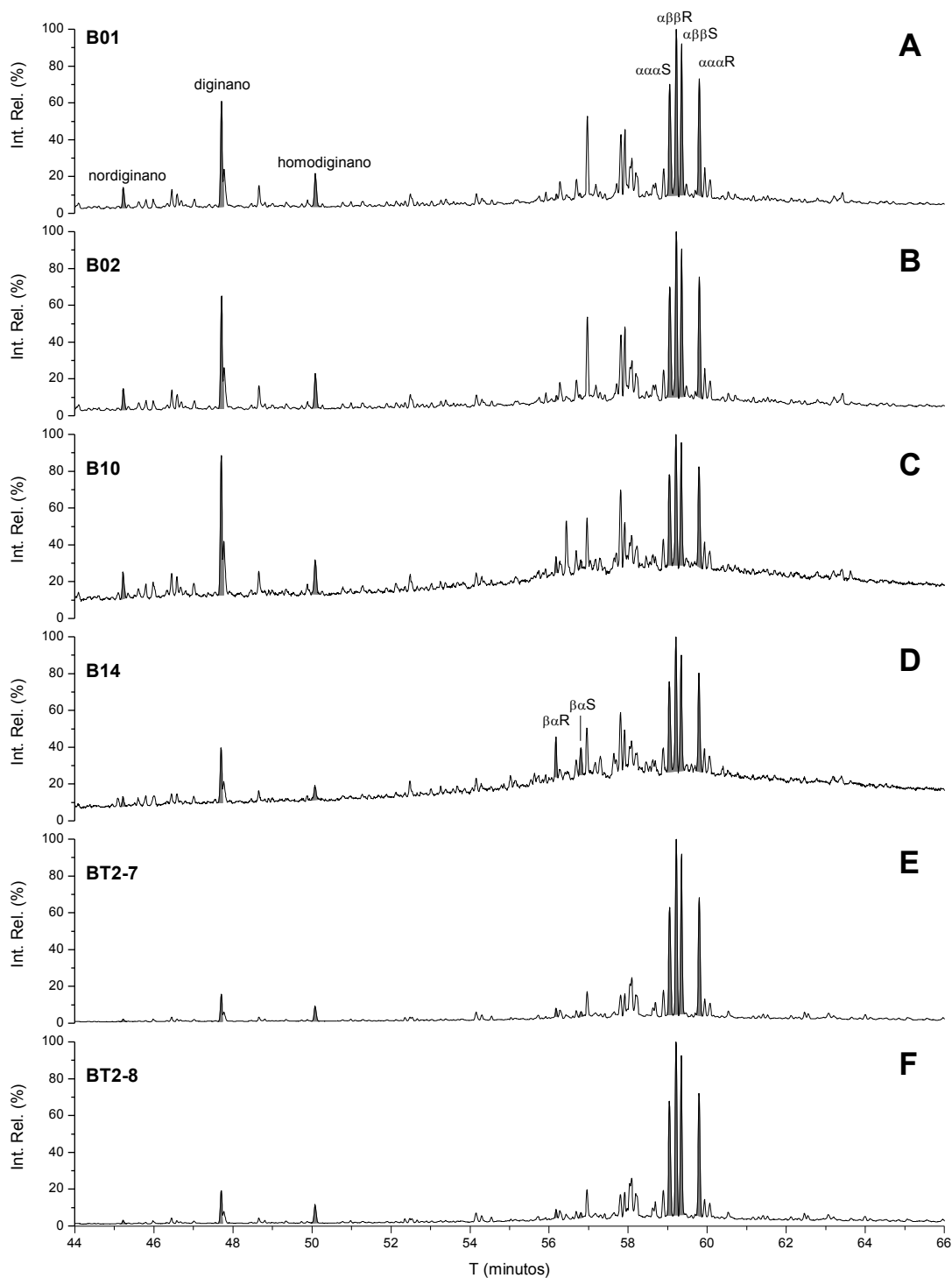


Figura 3.17 – RIC m/z 217 típico para as amostras estudadas. $\beta\alpha$ indicam $13\beta(H), 17\alpha(H)$ -diacolestanos **18a**. $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta$ indicam $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)$ - e $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ -colestanos, respectivamente. R e S referem-se a estereoquímica a C-20. Mina Terconi: **A**, Fm. Mirassol d'Oeste. **B** e **C**, Fm. Guia. Mina Tangará: **D**, **E** e **F**, Fm. Guia.

Durante a diagênese e a catagênese os precursores esteróis são desfuncionalizados e a configuração biológica dos centros assimétricos, particularmente em C-5, C-14, C-17 e C-20, é normalmente perdida (ver Figura 3.3, pág. 37, para numeração) gerando uma mistura de isômeros. Os isômeros termodinamicamente mais estáveis são progressivamente enriquecidos em detrimento dos menos estáveis. A relação entre os diferentes isômeros pode então ser usada para inferir informações a respeito do grau de evolução térmica, ambiente deposicional e fonte da matéria orgânica bem como estudo de migração e correlações rocha-óleo ou rocha-rocha, muito importantes na geoquímica do petróleo (Seifert & Moldowan, 1978; Peters et al., 2005).

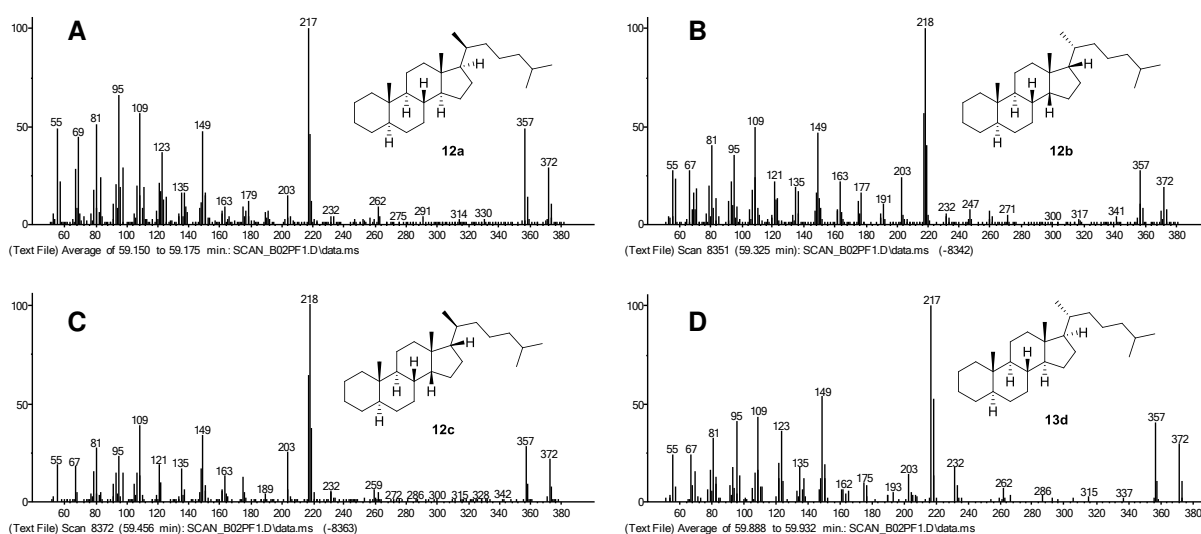


Figura 3.18 – Espectros de massas dos quatro isômeros dos colestanos observados na fração de hidrocarbonetos saturados das amostras rocha investigadas aqui. **A**, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S ($\alpha\alpha\alpha$ S, **12a**); **B**, 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20R ($\alpha\beta\beta$ R, **12b**); **C**, 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20S ($\alpha\beta\beta$ S, **12c**); **D**, 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20R ($\alpha\alpha\alpha$ R, **12d**). Compare com os espectros de massas dos isômeros de colestanos em diferentes estereoquímicas (Figura 3.4, pág. 37).

Alguns dos parâmetros de evolução térmica são baseados na distribuição, abundância e estabilidade relativa dos diferentes isômeros dos esteranos C₂₉, dada a facilidade de análise, principalmente se apenas dados de CG-EM (SCAN e SIM) são usados. Isso minimiza interferências por co-eluição, se comparados aos esteranos C₂₇ e C₂₈. Quando disponíveis, dados de CG-EM/EM permitem medidas com boa precisão para os esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉, os quais têm potencial equivalente como parâmetros de evolução térmica (Peters et al., 2005).

Nas amostras de Terconi (Figura 3.19) e Tangará (Figura 3.20), a não detecção de ergostanos e estigmastanos, impede que os parâmetros baseados na abundância dos esteranos C₂₈ e C₂₉ sejam calculados. Mas, como mencionado, os dados de CG-EM/EM permitem que os parâmetros sejam calculados usando os esteranos C₂₇. Por analogia aos valores para esteranos C₂₉, os parâmetros C₂₇ $\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S + 20R) e C₂₇ $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$) apresentam valores que

variam de 0,47 a 0,50 (exceto BT2-7, 0,54) e 0,59 a 0,64, respectivamente (Tabela 3.4), os quais indicam uma MO pouco evoluída termicamente (Peters et al., 2005).

Tabela 3.4 – Parâmetros calculados com base na distribuição de esteranos nas amostras de Terconi e Tangará.

Parâmetros	Mina Terconi								Mina Tangará		
	Fm. Mirassol d'Oeste			Fm. Guia					Fm. Guia		
	B01	B02	B03	B05	B10	B12	B13	B14	BT2-6	BT2-7	BT2-8
21/(21+ 27) ^a	0,60	0,60	0,56	0,56	0,65	0,67	0,65	0,63	0,36	0,34	0,34
24/(24 + 27) ^b	0,23	0,23	0,23	0,24	0,27	0,42	0,27	0,32	0,17	0,18	0,16
C ₂₇ Dia/St ^c	0,03	0,02	0,04	0,04	0,13	0,37	0,32	0,36	0,07	0,07	0,07
C ₂₇ Dia/(Dia + St) ^d	0,02	0,02	0,04	0,03	0,11	0,27	0,24	0,27	0,07	0,06	0,06
C ₂₇ 20S/(20S + 20R) ^e	0,49	0,49	0,48	0,50	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,54	0,47
C ₂₇ $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ^f	0,64	0,62	0,60	0,59	0,60	0,60	0,61	0,60	0,59	0,63	0,62
C ₂₈ 3 β Me 20S/(20S + 20R) ^g	0,25	0,26	0,31	0,26	0,27	0,22	0,24	0,22	0,30	0,30	0,29
C ₂₈ 3 β Me $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ^h	0,71	0,70	0,67	0,67	0,68	0,68	0,69	0,69	0,67	0,70	0,70
C ₂₉ 3 β Et 20S/(20S + 20R) ⁱ	0,41	0,44	0,48	0,46	0,40	0,46	0,45	0,45	0,50	0,47	0,49
C ₂₉ 3 β Et $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ^j	0,65	0,63	0,60	0,61	0,60	0,58	0,60	0,62	0,60	0,61	0,61
C ₃₀ 3 β Pr 20S/(20S + 20R) ^k	0,57	0,54	0,55	0,60	0,63	0,61	0,55	0,53	0,57	0,60	0,56
C ₃₀ 3 β Pr $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ^l	0,66	0,70	0,67	0,63	0,66	0,63	0,67	0,70	0,68	0,69	0,67
C ₃₁ 3 β Bu 20S/(20S + 20R) ^m	0,60	0,62	0,67	0,62	0,54	nd	0,60	0,56	0,56	0,50	0,58
C ₃₁ 3 β Bu $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ⁿ	0,52	0,50	0,51	0,41	0,48	nd	0,45	0,45	0,49	0,54	0,53
C ₃₂ 3 β Pe 20S/(20S + 20R) ^o	0,79	0,79	0,71	0,73	0,68	nd	0,58	0,63	0,69	0,76	0,73
C ₃₂ 3 β Pe $\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ ^p	0,49	0,45	0,37	0,50	0,46	nd	0,33	0,50	0,47	0,47	0,45
C ₂₆ (%) ^q	17	18	19	22	27	26	21	26	14	12	13
C ₂₇ (%) ^r	83	82	81	78	73	74	79	74	86	86	87
C ₂₈ (%) ^s	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₂₉ (%) ^t	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

^a 21/(21 + 27) = 21-nor-/(21-nor- + 27-norcolestanos) usando a área dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 358 → m/z 217;^b 24/(24 + 27) = 24-nor-/(24-nor- + 27-norcolestanos) usando a área dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 358 → m/z 217;

Tabela 3.4 - Continuação

- ^c C₂₇ Dia/St = 13β(H),17α(H)-diacolestanos 20S e 20R sobre 5α(H),14β(H),17β(H)- + 5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20S e 20R no cromatograma de MRM M⁺⁺ 372 → m/z 217;
- ^d Dia/(Dia + St) = 13β(H),17α(H)-diacolestanos 20S e 20R/(13β(H),17α(H)-diacolestanos 20S e 20R + 5α(H),14β(H),17β(H)- + 5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20S e 20R) no cromatograma de MRM M⁺⁺ 372 → m/z 217;
- ^e C₂₇ 20S/(20S + 20R) = 5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a área dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 372 → m/z 217;
- ^f C₂₇ ββ/(ββ + αα) = 5α(H),14β(H),17β(H)- e 5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 372 → m/z 217;
- ^g C₂₈ 3βMe 20S/(20S + 20R) = 3β(Metil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 386 → m/z 231;
- ^h C₂₈ 3βMe ββ/(ββ + αα) = 3β(Metil),5α(H),14β(H),17β(H)- e 3β(metil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 386 → m/z 231;
- ⁱ C₂₉ 3β Et 20S/(20S + 20R) = 3β(Etil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 400 → m/z 245;
- ^j C₂₉ 3β Et ββ/(ββ + αα) = 3β(Etil),5α(H),14β(H),17β(H)- e 3β(etil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 400 → m/z 245;
- ^k C₃₀ 3β Pr 20S/(20S + 20R) = 3β(n-Propil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 414 → m/z 259;
- ^l C₃₀ 3β Pr ββ/(ββ + αα) = 3β(n-Propil),5α(H),14β(H),17β(H)- e 3β(propil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 414 → m/z 259;
- ^m C₃₁ 3β Bu 20S/(20S + 20R) = 3β(n-Butil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 428 → m/z 273;
- ⁿ C₃₁ 3β Bu ββ/(ββ + αα) = 3β(n-Butil),5α(H),14β(H),17β(H)- e 3β(butil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 428 → m/z 273;
- ^o C₃₂ 3β Pe 20S/(20S + 20R) = 3β(n-Pentil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 442 → m/z 287;
- ^p C₃₂ 3β Pe ββ/(ββ + αα) = 3β(n-Pentil),5α(H),14β(H),17β(H)- e 3β(propil),5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos 20R e 20S usando a altura dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ 442 → m/z 287;
- ^q C₂₆ (%) = 100×(21-nor + 24-nor- + 27-norcolestanos)/ΣC₂₆-C₂₉ esteranos 5α(H),14α(H),17α(H)- + 5α(H),14β(H),17β(H) usando a área dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ → m/z 217;
- ^r C₂₇ (%) = 100×colestanos/ΣC₂₆-C₂₉ esteranos 5α(H),14α(H),17α(H)- + 5α(H),14β(H),17β(H) usando a área dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ → m/z 217;
- ^s C₂₈ (%) = 100×24-metilcolestanos/ΣC₂₆-C₂₉ esteranos 5α(H),14α(H),17α(H)- + 5α(H),14β(H),17β(H) usando a área dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ → m/z 217;
- ^t C₂₉ (%) = 100×24-etilcolestanos/ΣC₂₆-C₂₉ esteranos 5α(H),14α(H),17α(H)- + 5α(H),14β(H),17β(H) usando a área dos sinais no cromatograma de MRM M⁺⁺ → m/z 217;

Tabela 3.5 – Numeração, nome, fórmula e massas moleculares dos vários esteranos citados no texto. Os números na primeira coluna representam as estruturas nas Figuras 3.16 (pág.55), 3.23 (pág. 69) e 3.26 (pág. 73).

Nº	Composto	Fórmula	MM
12a	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
12b	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
12c	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
12d	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
13a	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-metilcolestano 20S	C ₂₈ H ₅₀	386
13b	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-metilcolestano 20R	C ₂₈ H ₅₀	386
13c	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-metilcolestano 20S	C ₂₈ H ₅₀	386
13d	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-metilcolestano 20R	C ₂₈ H ₅₀	386
14a	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
14b	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-etilcolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
14c	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-24-etilcolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
14d	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-24-etilcolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
18a	13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20S	C ₂₇ H ₄₈	372
18b	13 β (H),17 α (H)-diacolestano 20R	C ₂₇ H ₄₈	372
19a	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20S (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
19b	13 β (H),17 α (H)-24-metildiacolestano 20R (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
19c	13 α (H),17 β (H)-24-metildiacolestano 20S (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
19d	13 α (H),17 β (H)-24-metildiacolestano 20R (24S + 24R)	C ₂₈ H ₅₀	386
20a	13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
20b	13 β (H),17 α (H)-24-etildiacolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
20c	13 α (H),17 β (H)-24-etildiacolestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
20d	13 α (H),17 β (H)-24-etildiacolestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
21	5 α (H),14 α (H),17 α (H)- + 5 α (H),14 β (H),17 β (H)-21-norcolestano	C ₂₆ H ₄₆	358
22a	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-27-norcolestano 20S	C ₂₆ H ₄₆	358
22b	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-27-norcolestano 20R	C ₂₆ H ₄₆	358
22c	5 α (H),14 β (H),17 β (H)-27-norcolestano 20S	C ₂₆ H ₄₆	358
22d	5 α (H),14 α (H),17 α (H)-27-norcolestano 20R	C ₂₆ H ₄₆	358
24	21-nordiginano [5 α (H),14 β (H),17 β (H)-21-norpregnano]	C ₂₀ H ₃₄	274
25	diginano [5 α (H),14 β (H),17 β (H)-pregnano]	C ₂₁ H ₃₆	288
26	22-homodiginano [5 α (H),14 β (H),17 β (H)-22-homopregnano]	C ₂₂ H ₃₈	302
27	“A-noresterano”	C ₁₉ H ₃₂	260
28	5 α (H),14 β (H)-androstano	C ₁₉ H ₃₂	260
29	18-nor-D-homo-13 β (H),14 α (H)-androstano	C ₁₉ H ₃₂	260
30a	3 β (metil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S	C ₂₈ H ₅₀	386
30b	3 β (metil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20R	C ₂₈ H ₅₀	386
30c	3 β (metil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20S	C ₂₈ H ₅₀	386
30d	3 β (metil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20R	C ₂₈ H ₅₀	386
31a	3 β (etil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400
31b	3 β (etil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20R	C ₂₉ H ₅₂	400
31c	3 β (etil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20S	C ₂₉ H ₅₂	400

Tabela 3.5 – Continuação.

N°	Composto	Fórmula	MM
31d	3 β (etil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20 <i>R</i>	C ₂₉ H ₅₂	400
32a	3 β (<i>n</i> -propil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20 <i>S</i>	C ₃₀ H ₅₄	414
32b	3 β (<i>n</i> -propil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20 <i>R</i>	C ₃₀ H ₅₄	414
32c	3 β (<i>n</i> -propil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20 <i>S</i>	C ₃₀ H ₅₄	414
32d	3 β (<i>n</i> -propil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20 <i>R</i>	C ₃₀ H ₅₄	414
33a	3 β (<i>n</i> -butil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20 <i>S</i>	C ₃₁ H ₅₆	428
33b	3 β (<i>n</i> -butil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20 <i>R</i>	C ₃₁ H ₅₆	428
33c	3 β (<i>n</i> -butil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20 <i>S</i>	C ₃₁ H ₅₆	428
33d	3 β (<i>n</i> -butil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20 <i>R</i>	C ₃₁ H ₅₆	428
34a	3 β (<i>n</i> -pentil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20 <i>S</i>	C ₃₂ H ₅₈	442
34b	3 β (<i>n</i> -pentil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20 <i>R</i>	C ₃₂ H ₅₈	442
34c	3 β (<i>n</i> -pentil),5 α (H),14 β (H),17 β (H)-colestano 20 <i>S</i>	C ₃₂ H ₅₈	442
34d	3 β (<i>n</i> -pentil),5 α (H),14 α (H),17 α (H)-colestano 20 <i>R</i>	C ₃₂ H ₅₈	442

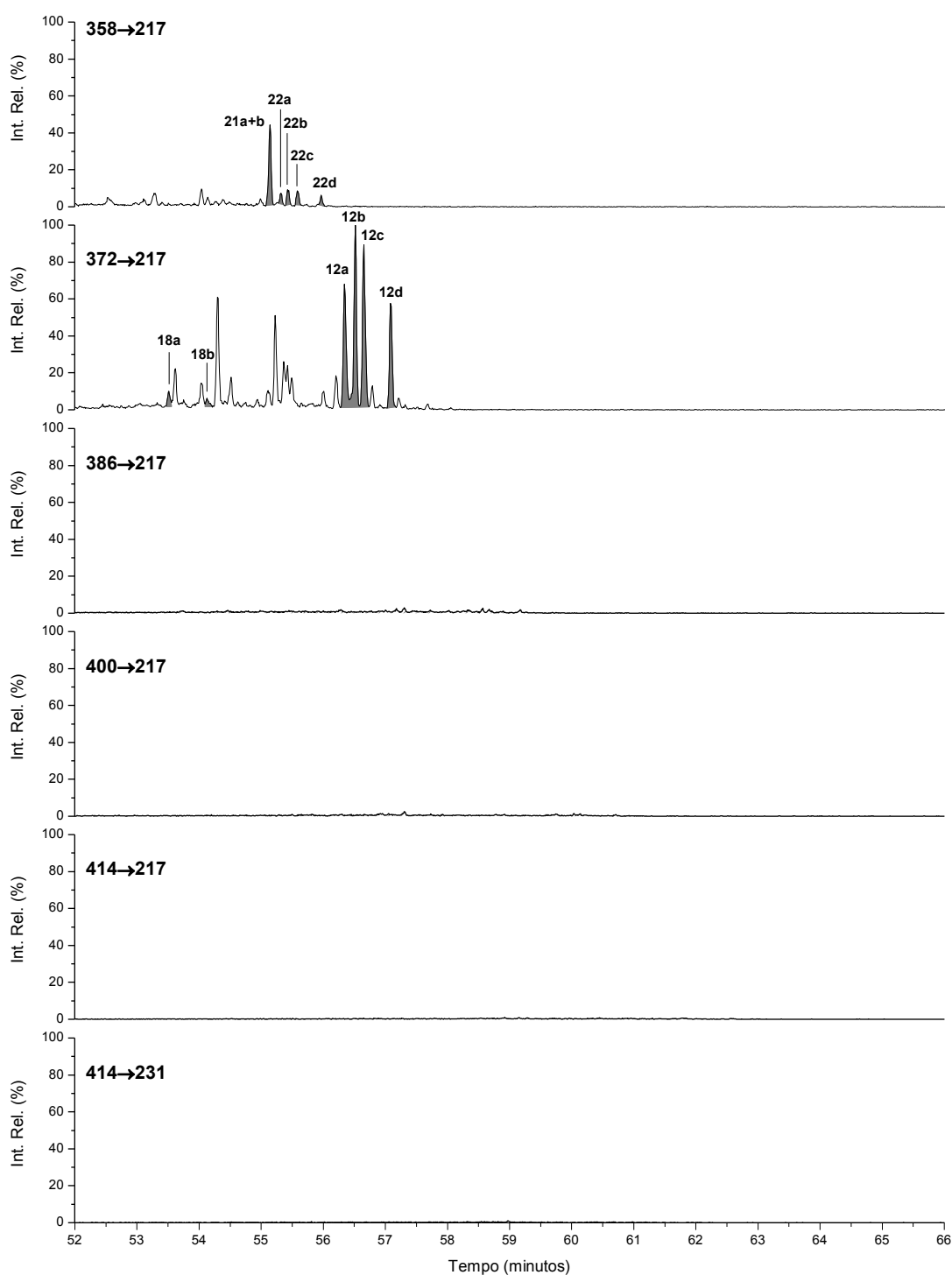


Figura 3.19 – Cromatograma de MRM representativo das amostras de Terconi mostrando a distribuição de esteranos C_{26} a C_{30} . Os cromatogramas são mostrados na mesma escala. Os números representam os sinais na Tabela 3.5.

O cromatograma de MRM m/z 358 $\rightarrow$ 217 (Figuras 3.19 e 3.20) mostra ainda alguns isômeros de esteranos C_{26} . Eles ocorrem tanto como 21-nor- (**21**) quanto como 27-norcolestanos (**22**) (Figura 3.16, pág. 55) Em geral esses compostos se apresentam em baixa abundância relativa, mas nestas amostras, são a segunda série mais abundante. A distribuição de esteranos,

incluindo os regulares e os diasteranos, resulta numa proporção $C_{26}:C_{27}:C_{28}:C_{29} = 20\%:80\%:0\%:0\%$, na média (Tabela 3.4).

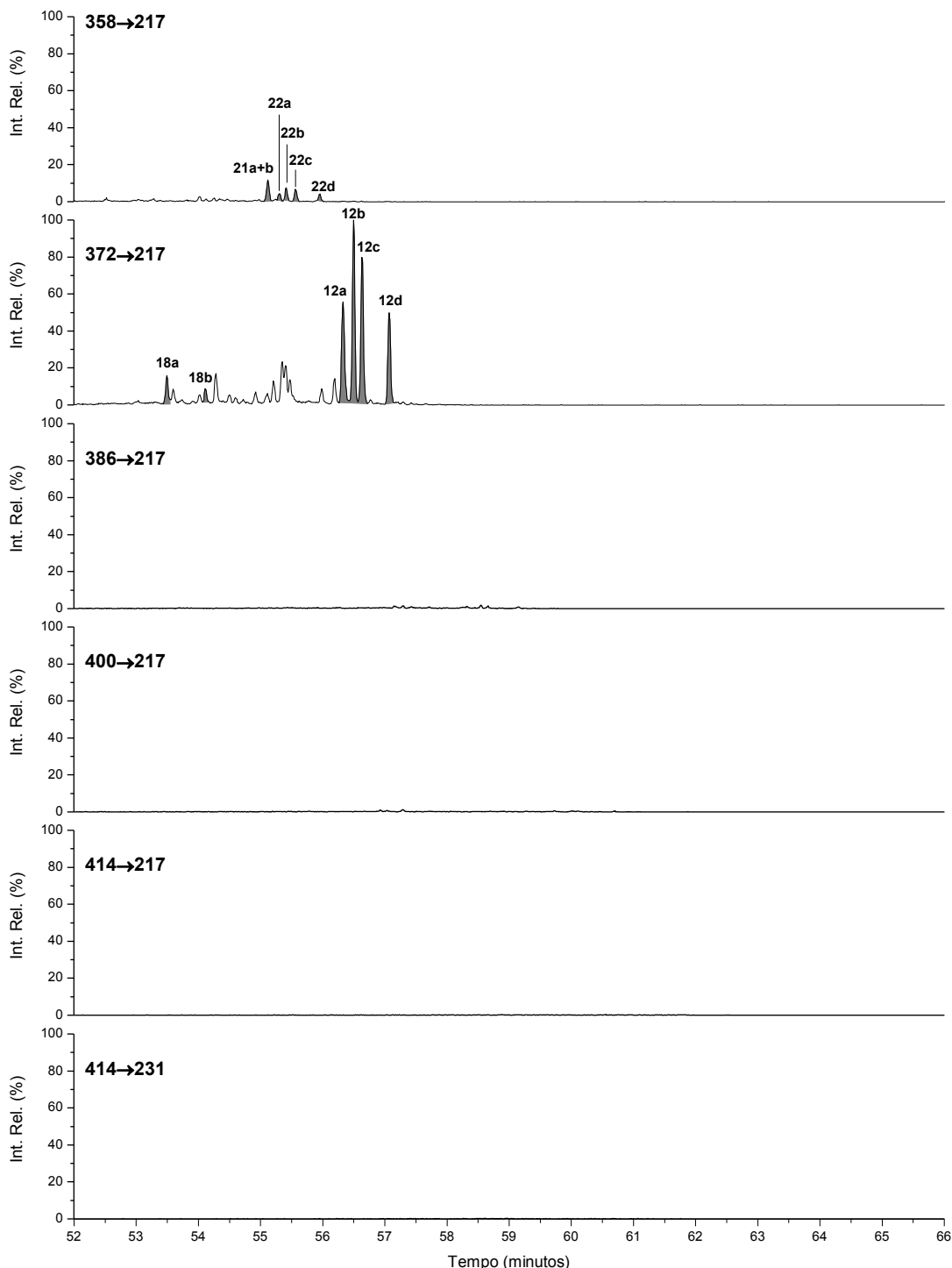


Figura 3.20 – Cromatograma de MRM representativo das amostras de Tangará mostrando a distribuição de esteranos C_{26} a C_{30} . Os cromatogramas são mostrados na mesma escala. Os números representam os sinais na Tabela 3.5.

Essa distribuição de esteranos com predominância de C_{26} e C_{27} , apesar de raramente relatada na literatura, já foi observada anteriormente, exclusivamente em amostras Pré-

Cambrianas. Grantham (1986) observou uma predominância de colestanos em amostras de óleos de Omã, porém acompanhados de baixa abundância de ergostanos e estigmastanos. No entanto, o primeiro relato da predominância exclusiva de colestanos foi feito por Summons e colaboradores em duas amostras de rocha do Grupo Chuar (Grand Canyon ca. 740 Ma) (Summons et al., 1988a; Summons & Walter, 1990). Eles sugeriram que a fonte biológica de tais esteróis teriam sido algas vermelhas, as quais sintetizam principalmente esteróis C_{27} e raramente contêm esteróis alquilados em $C-24$ (Volkman, 1986; Kodner et al., 2008). De fato, o registro fóssil do Pré-Cambriano fornece evidência da presença de um grupo de algas vermelhas a 1200 Ma (Butterfield et al., 1990). Posteriormente Elie et al. (2007), analisando sete amostras dos carbonatos da porção superior da formação Mirassol d'Oeste (a mesma formação examinada aqui), atribuíram a presença exclusiva de esteranos C_{27} a uma eflorescência de algas vermelhas no tempo da deposição. Mais recentemente, Brocks et al. (2016), relatou a predominância extrema de colestanos em extratos de rochas de outras duas ocorrências: a Formação Kanpa (Bacia de Officer, Austrália, ca. 780 Ma) e do Grupo Visingsö (Suécia, ca. 800-740 Ma).

Apesar de raramente relatada na literatura, a predominância exclusiva de colestanos parece não ter sido apenas um sinal local e transiente, antes, parece ter sido de ocorrência mais ampla e em mais de uma região através do paleocontinente e sugere que um grupo (ou vários grupos próximos relacionados) de algas vermelhas tenham dominado a contribuição de esteróis no paleoambiente (Summons et al., 1988a; Elie et al., 2007).

Essas mesmas algas vermelhas foram evocadas por Summons et al. (1988a) para explicar também a alta abundância relativa de esteranos C_{26} nas amostras do Grupo Chuar. Apesar de não possuírem um precursor esterol direto, os esteranos C_{26} podem ser originados através de oxidação térmica ou bacteriana a partir de esteróis maiores. Trifilieff (1987) relatou a presença dos ácidos 21- e 27-norcolestanoicos entre os produtos de degradação química das frações polares de petróleos da França. Moldowan et al. (1991), baseado nesse último relato, observou um aumento na concentração relativa 21-norcolestanos com o aumento do grau de evolução térmica. Mais recentemente, Lima et al. (2010), analisando amostras de óleos do Campo de Pampo (Bacia de Campos) de mesma rocha geradora e diferentes níveis de biodegradação, relataram a presença de uma série pseudo-homóloga de ácidos esteranoicos com diferentes cadeias laterais em $C-17$ atribuídos à degradação microbiana à origem desses noresteranos.

Uma inspeção mais detalhada do cromatograma de MRM m/z 386 $\rightarrow$ 217 (Figura 3.21), revela uma série de sinais que nitidamente se assemelham ao padrão de eluição dos esteranos.

Devido à baixa abundância desses compostos (cerca de 50 vezes menor que os colestanos), não é possível obter um espectro de massas.

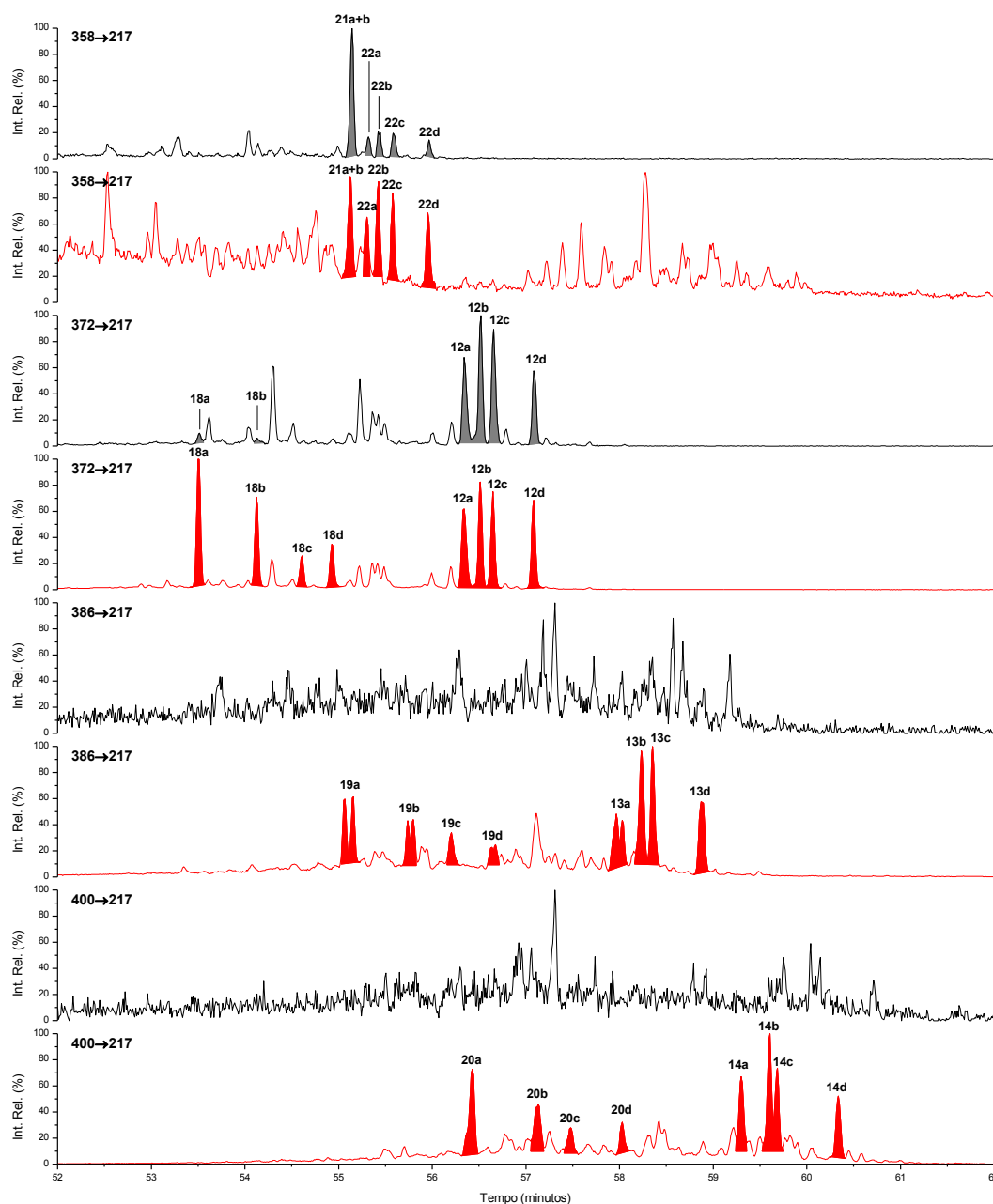


Figura 3.21 – Cromatograma de MRM comparativo mostrando os esteranos de C_{26} a C_{29} nas amostras investigadas aqui (preto) com uma amostra da Bacia de Campos (vermelho). Todos os cromatogramas são normalizados para o maior sinal em cada cromatograma. Os números representam os compostos listados na Tabela 3.5 (pág. 62).

A fim de auxiliar na identificação desses sinais, a distribuição de ergostanos (**13** na Figura 3.16, pág. 55) de amostras bem caracterizadas da Bacia Potiguar (Lopes et al., 1999), da Bacia de Campos (Lima et al., 2010) ou da Bacia de Sergipe-Alagoas (Sousa Júnior et al., 2013) foram usadas como padrões de referência nesse trabalho. Observa-se que os sinais presentes no

cromatograma de MRM m/z 386 $\rightarrow$ 217 das amostras de rocha, quando comparados com a distribuição de isômeros do ergostano desses padrões de referência, estão deslocados para tempos de retenção maiores (Figura 3.21), indicando que esses sinais no cromatograma não são ergostanos regulares (**13**), mas isômeros de C_{28} com outra estrutura.

Até agora, esteranos C_{28} com essas características foram relatados em apenas três ocorrências ao redor do mundo: (1) Membro Walcott, do Grupo Chuar, na (2) Formação Kanpa, Bacia de Officer, Austrália e (3) Grupo Visingsö, na Suécia; todas datando do Criogeniano (720 a 635 Ma). Nesse sentido, tais esteranos foram chamados de criostanos (Brocks et al., 2016).

Baseado na extrapolação de dados cromatográficos de precursores esteróis e intermediários sintéticos disponíveis na literatura, Brocks et al. (2016) propôs que, dentre os possíveis isômeros com carbono adicional na cadeia lateral, o criostano seria o 26-metilcolestano **23** (Figura 3.16, pág. 55).

A extensão da cadeia lateral do esqueleto esterol via metilação em C-26 é característica de esteróis encontrados em esponjas (Demospongiae) e, em alguns gêneros, os 26-metilesteróis são os principais ou mesmo os únicos esteróis (Djerassi et al., 1979; Giner, 1993). Evidências indiretas da presença de desmosponjas são atribuídas à detecção de 24-isopropilcolestanos **16** em extratos de rochas datando do final do Criogeniano (Love et al., 2009).

Esteranos de cadeia curta com C_{20} , C_{21} e C_{22} também foram detectados (**A** na Figura 3.22). Esses esteranos foram identificados como sendo C_{20} nordiginano **24**, C_{21} diginano **25** e C_{22} homodiginano **26** (Figura 3.23) devido à presença dominante do íon m/z 218 em seus espectros de massas (**A**, **B** e **C** na Figura 3.24), ao invés do m/z 217 como esperado para o $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -pregnanos e $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -homopregnanos (Requejo et al., 1997).

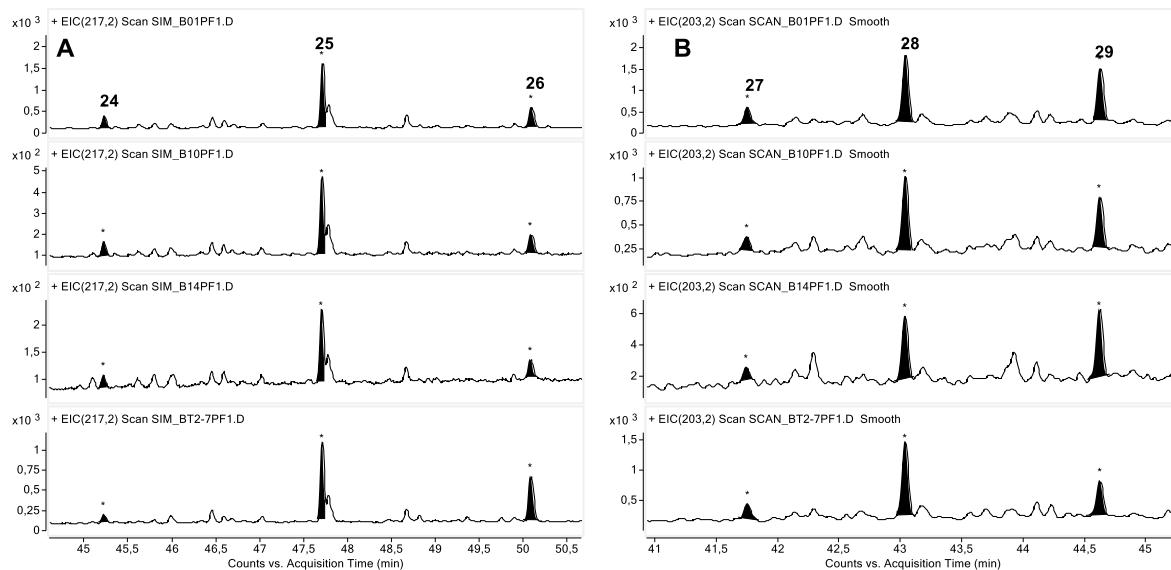


Figura 3.22 – RIC (A) m/z 217 e (B) m/z 203 representativos mostrando a distribuição dos nordiginano **24**, diginano **25** e homodiginano **26** além dos A-noresterano **27**, $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$ -androstano **28** e 18-nor-D-homo- $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ -androstano **29**.

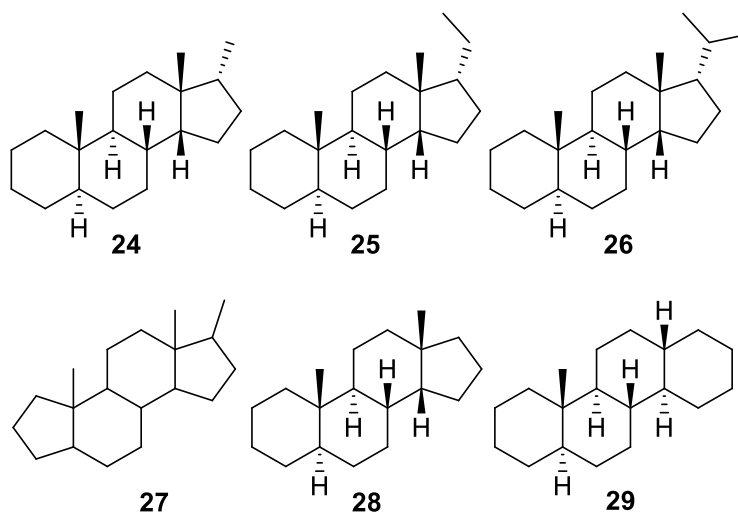


Figura 3.23 – Estruturas de alguns esteranos de cadeia curta: nordiginano **24**, diginano **25** e homodiginano **26** além dos A-noresterano **27**, $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$ -androstano **28** e 18-nor-D-homo- $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$ -androstano **29**.

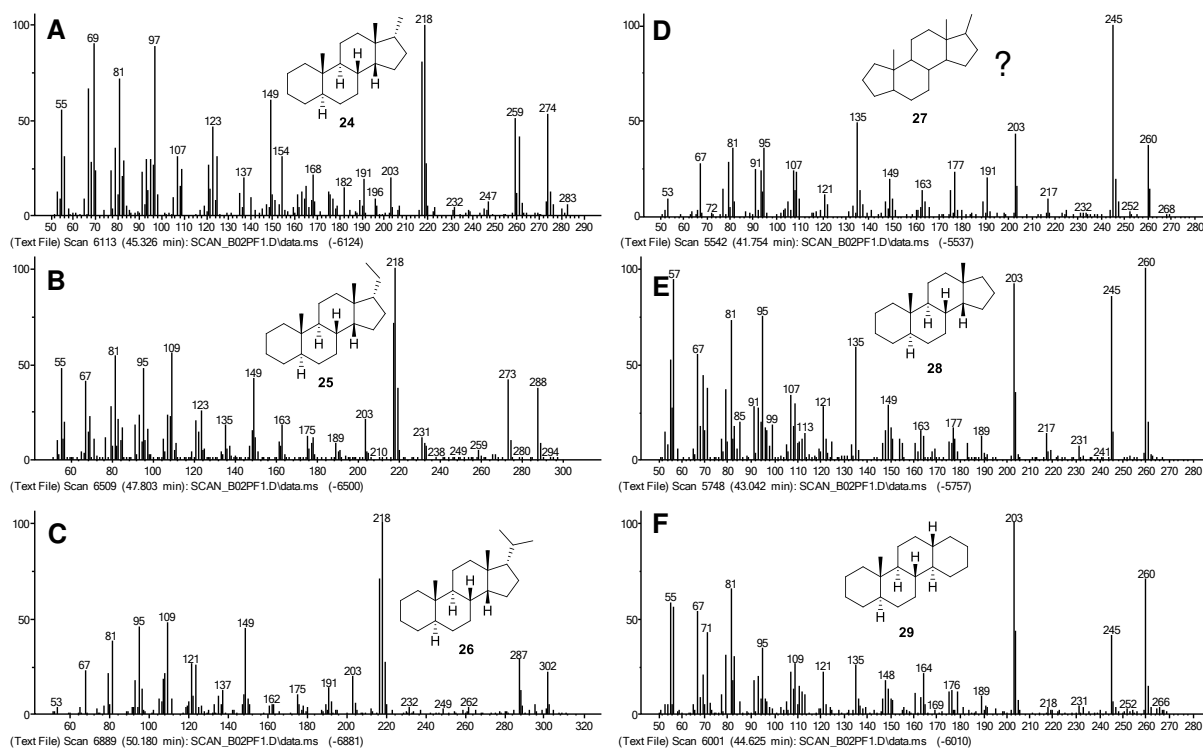


Figura 3.24 – Espectros de massas dos esteranos de cadeia curta (A) nordiginano **24**, (B) diginano **25** e (C) homodiginano **26** e dos “A-noresteranos” (D) A-norandrostano **27**, (E) 5 α (H),14 β (H)-androstano **28** e (F) 18-nor-D-homo-13 β (H),14 α (H) **29**, detectados originalmente por Grosjean et al. (2009).

Wang et al. (2015), analisando várias amostras de diferentes localizações e eras, observou que abundantes diginanos e homodiginanos são associados às condições deposicionais salinas ou marinha restrita não-clástica, comuns em ambientes deposicionais com coluna d’água estratificada, baixo teor de oxigênio dissolvido e baixo influxo de matéria orgânica terrestre. Dutta et al. (2013) também identificou diginano e homodiginano em óleos do Neoproterozoico-Cambriano, no oeste da Índia.

A detecção desses esteranos (**24**, **25** e **26**) nas amostras investigadas aqui está de acordo com o indicado pela distribuição de *n*-alcanos (matéria orgânica de origem algal marinha), pelas relações Pr/Ph (baixos níveis de oxigênio), pela presença dos isoprenoides **6-11** (indicadores de condições salinas) e pela baixa abundância relativa de diasteranos **18-20** (típico para sedimentos carbonáticos).

Uma série de compostos tetracíclicos caracterizados pelo íon m/z 203 em seus espectros de massas também estão presentes na fração de hidrocarbonetos saturados. A série consiste de 3 compostos C₁₉ (**27**, **28** e **29**, B na Figura 3.22) cujos espectros de massas mostram os íons m/z 203/204 ao invés do m/z 217/218 e m/z 135 ao invés do m/z 149 (B na Figura 3.24). Esses compostos foram primeiramente observados por Grosjean et al. (2009) em amostras de óleo e

rocha do intervalo Neoproterozoico-Cambriano em Omã. Baseados nos dados de espectrometria de massas, eles sugeriram estruturas do tipo A-noresteranos.

Recentemente, Bender *et al.* (2013; 2015) sintetizaram vários esteranos com esqueleto androstano modificado e, usando experimentos de co-eluição cromatográfica em três colunas de seletividades diferentes, identificaram os compostos **28** e **29** como sendo 5 α (H),14 β (H)-androstano e 18-*nor-D-homo*-13 β (H),14 α (H)-androstano, respectivamente. Apesar de origem desconhecida, esses compostos foram observados em amostras Pré-Cambrianas do Grupo Huqf (840-645 Ma) (Grosjean *et al.*, 2009; Grosjean *et al.*, 2012), do leste da Sibéria e do Membro Walcott, Grupo Chuar (850 Ma) (Kelly, 2009) e em óleos Neoproterozoico-Cambrianos do oeste da Índia (780-680 Ma) (Dutta *et al.*, 2013).

Além dos esteranos regulares e esteranos de cadeia curta, uma série homóloga de A-alquilcolestanos, com alquil variando de C₁ a C₅, foram identificados por CG-EM/EM (Figura 3.25). Suas distribuições são similares àquelas para os isômeros do colestano.

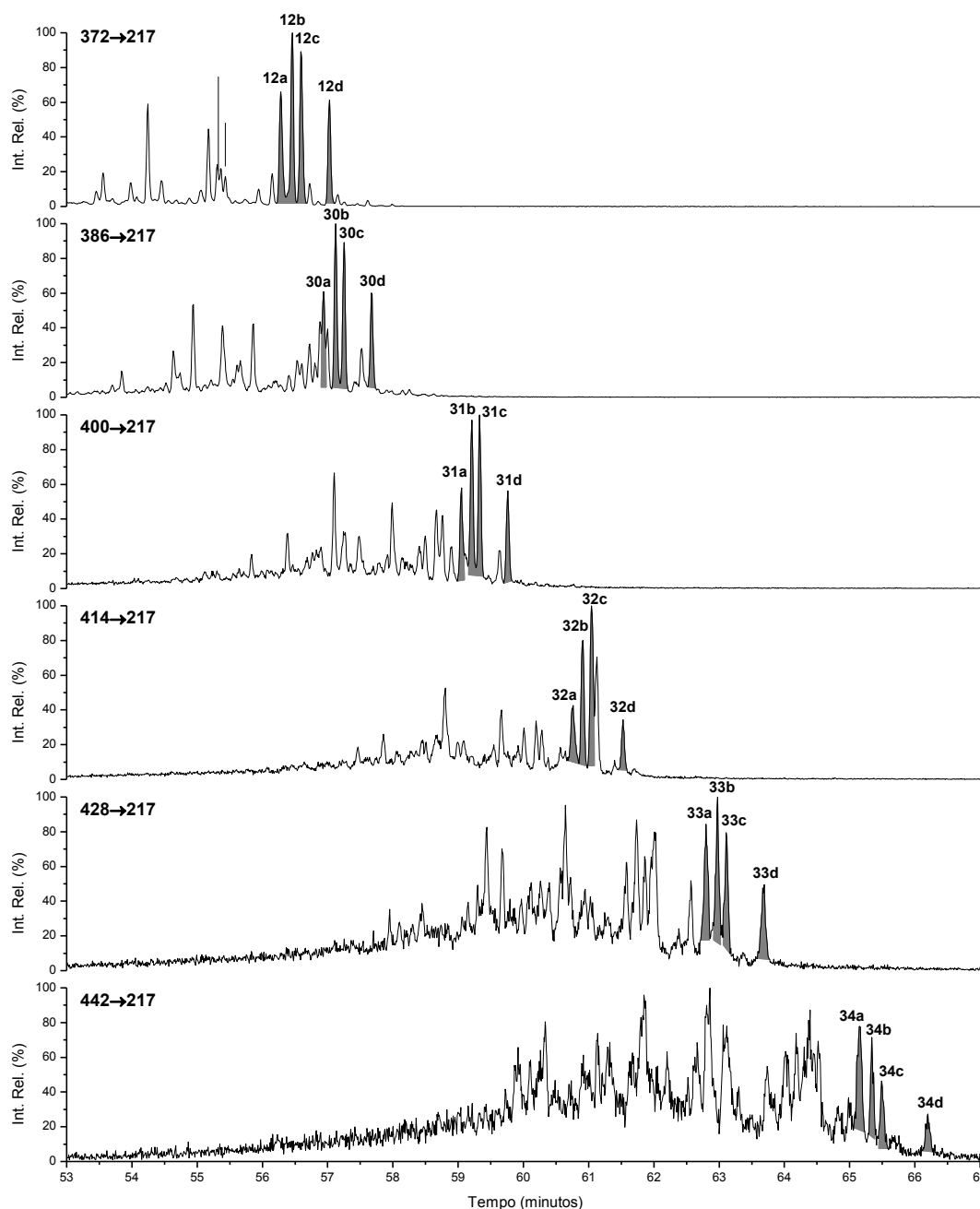


Figura 3.25 – Cromatograma de MRM representativo mostrando a série de 3-alkilcolestanos. Cada cromatograma foi normalizado para o maior sinal. Os números representam os compostos listados na Tabela 3.5 (pág. 62)

Summons e Capon (1988, 1991) foram os primeiros a observar os homólogos inferiores dessa série, com metil e etil como cadeia lateral. Usando padrões sintéticos, eles mostraram que as séries eram formadas por uma mistura dos 3β isômeros dos pares 20R e 20S dos $5\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ - e $5\alpha(\text{H}),14\beta(\text{H}),17\beta(\text{H})$ -colestanos (**30-31**, Figura 3.26). Baseados na detecção adicional de 2α -metilesteranos, eles sugeriram que esses compostos seriam formados a partir de uma ou duas etapas de metilação bacteriana a partir dos diagenéticos Δ^2 -esterenos (Figura 3.27) (Summons & Capon, 1988, 1991).

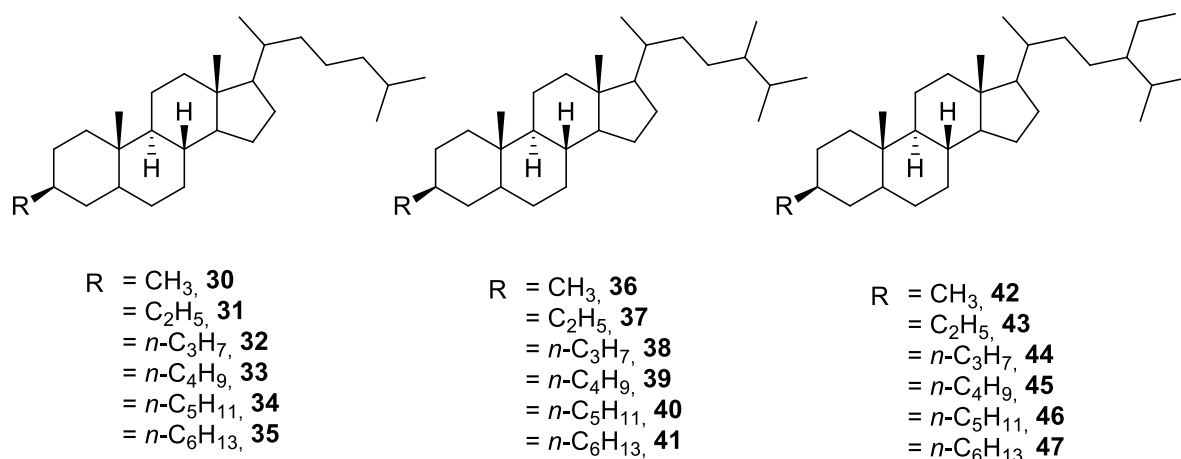


Figura 3.26 – Estrutura dos 3-alkilesteranos das séries colestanos (**30-35**), ergostanos (**36-41**) e estigmastanos (**42-47**).

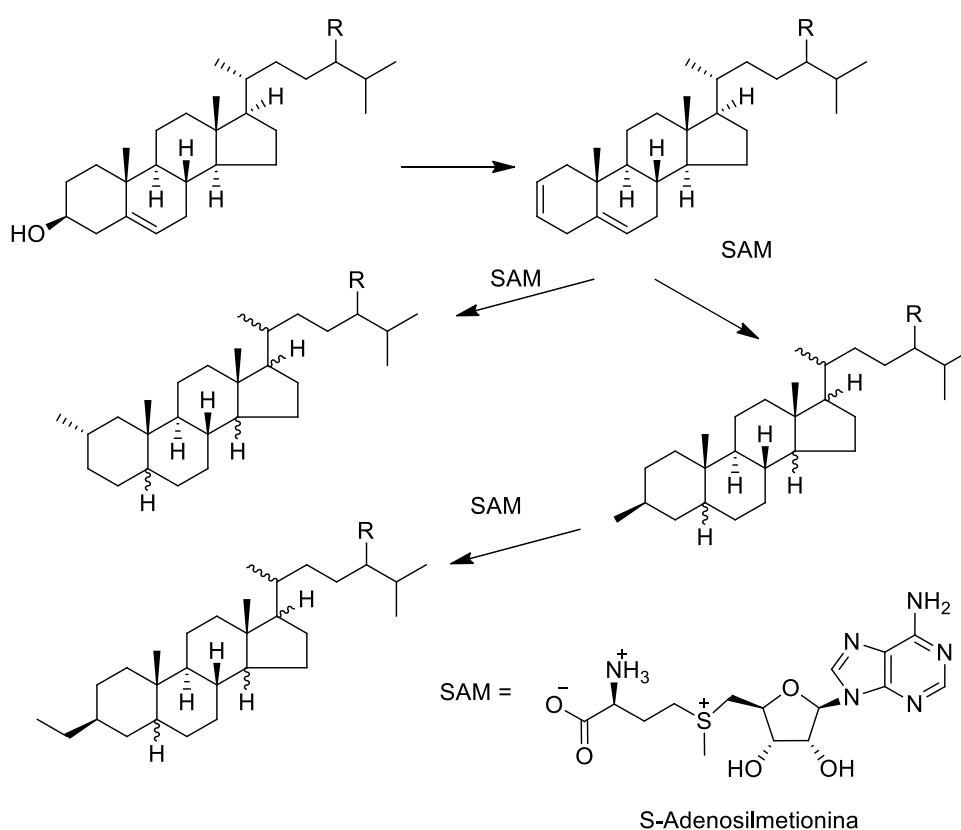


Figura 3.27 – Proposta de formação de 3-alkilesteranos a partir de metilação com S-Adenosilmetionina. Segundo Summons & Capon (1988) e Summons & Capon (1991).

Dahl et al. (1992), analisando as frações polares de óleos, estenderam a série 3-alkilesteranos até hexil. Os 3-alkilesteranos foram liberados da fração polar por dessulfurização usando Níquel de Raney deuterado. A partir da inspeção dos espectros de massas ele observaram que os 3-alkilcolestanos gerados continham de um a cinco átomos de deutério incorporados no íon fragmento contendo o anel A, sugerindo múltiplas ligações C—S na cadeia lateral em C-3. Com base nessa evidência eles sugeriram que os precursores desses

compostos teriam vários grupos funcionais e que seriam formados por bactérias a partir do acoplamento de açúcares a um precursor do tipo Δ^2 -estereno (Figura 3.28), de maneira análoga à formação do bacteriohopanotetrol (Rohmer, 1993), possivelmente servindo como substituto aos esteróis não-alkilados.

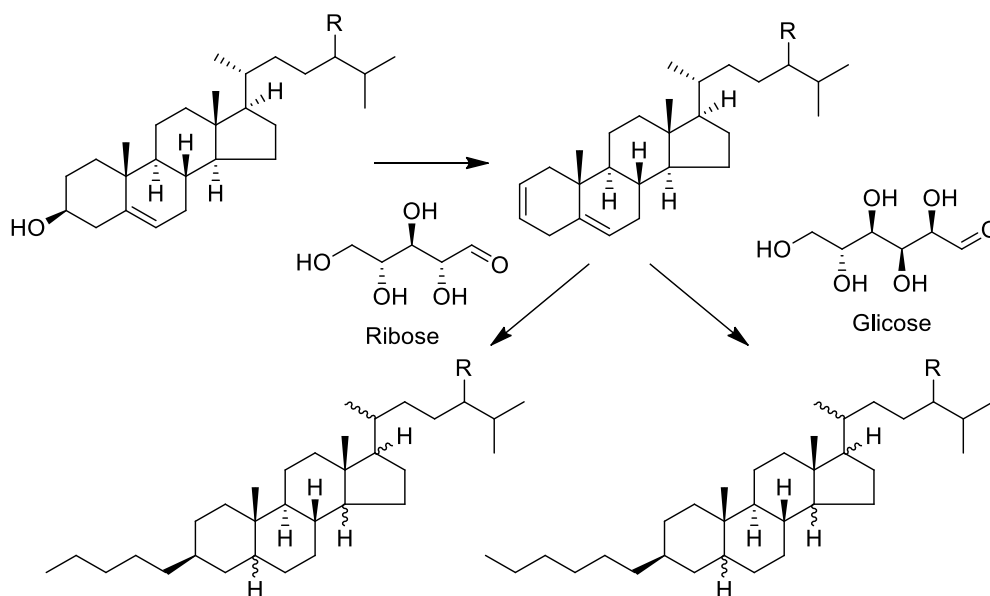


Figura 3.28 – Proposta de formação de 3-alkilesteranos a partir de precursores esteróis via acoplamento com açúcares. Segundo Dahl et al. (1992).

Uma hipótese alternativa foi proposta por Schouten et al. (1998) para explicar a detecção de homólogos inferiores dos 3-alkilesteranos ramificados nas frações polares de óleos. Eles sugeriram, baseados em dados de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), que o pirofosfato de isopentenila (IPP) seria adicionado ao esterol e posteriormente alkilado, gerando 3-alkilesteranos ramificados (Figura 3.29).

Dahl et al. (1995) confirmaram homólogos 3-alkil até heptil usando padrões sintéticos e detectaram compostos com alkil até, pelo menos, undecil (C_{11}). Vários esteranos triarômicos com pentil (*n*- e *iso*-) em C-3 também foram identificados. Lopes et al. (1997; 1999), analisando óleos do campo Fazenda Belém da Bacia Potiguar, observaram uma variedade de derivados de colestano, ergostano e estigmastano nas séries 3-alkil- e 3-carboxialquilesteranos (30-47), variando de metil a hexil. Além daqueles com configuração $3\beta(\text{alkil}), 5\alpha(\text{H})$ -, esteranos com configuração $3\alpha(\text{alkil}), 5\beta(\text{H})$ - foram identificados pela primeira vez. Os homólogos 3-alkil- e 3-carboxialquilcolestanos foram confirmados usando padrões sintéticos (Lopes et al., 1997). Lima (2005), analisando óleos da Bacia Potiguar, também detectou as séries $3\beta(\text{alkil}), 5\alpha(\text{H})$ - e $3\alpha(\text{alkil}), 5\beta(\text{H})$ - e confirmou, por coinjeção com padrões autênticos, as identificações da série dos 3-alkilestigmastanos propostas por Lopes et

al. (1997; 1999). Steffen (2017), reanalizando as amostras de óleo da Bacia Potiguar, confirmou as identificações feitas por Lopes et al. (1997; 1999) das séries 3-alkuil- e 3-carboxialquilergostanos com configurações $3\alpha(\text{alquil}),5\beta(\text{H})$ - quanto $3\beta(\text{alquil}),5\alpha(\text{H})$ - até hexil, através da co-injeção com padrões sintéticos.

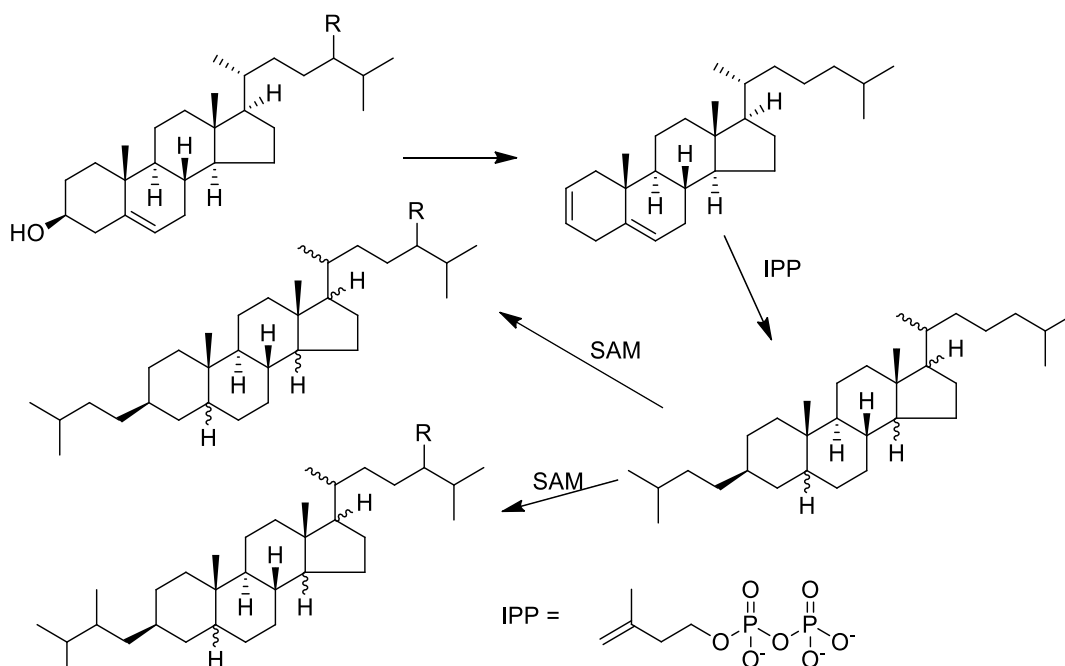


Figura 3.29 – Proposta de formação dos 3-alkilesteranos a partir do IPP e SAM. Segundo Schouten et al. (1998).

No caso das amostras sob investigação, a distribuição dos $3\beta(\text{alquil})$ colestanos (Figura 3.25, pág. 72) com alquilação até $3\beta(\text{propil})$ - é relativamente simples, com os quatro isômeros predominantes: $5\alpha(\text{H}),14\alpha(\text{H}),17\alpha(\text{H})$ 20S e 20R e $5\alpha(\text{H}),14\beta(\text{H}),17\beta(\text{H})$ 20R e 20S. Contudo a distribuição de isômeros $3\beta(\text{butil})$ - e $3\beta(\text{pentil})$ colestanos se torna mais complexa. Isso provavelmente é causado pela co-ocorrência de $3\beta(\text{isobutil})$ - e $3\beta(\text{isopentil})$ colestanos (Dahl et al., 1995).

A detecção de somente derivados de C₂₇ entre os esteranos regulares e a similaridade entre a distribuição dos isômeros de colestano e os 3-alkilcolestanos, sugerem um precursor comum para ambas as séries. Quando as relações usadas como parâmetros de evolução térmica ($\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S + 20R) e $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$) são aplicadas à distribuição dos 3-alkilcolestanos, valores similares são observados (Tabela 3.4, pág. 60), reforçando ainda mais a hipótese de um mesmo precursor comum para as séries dos colestanos regulares (12) e 3-alkilcolestanos (30-34). Essa hipótese é ainda reforçada pela detecção exclusiva das séries de colestanos triaromáticos, A-metilcolestanos triaromáticos e A-etilcolestanos aromáticos (Figura 3.53, pág. 104).

A fim de confirmar a identidade dos 3-alquilesteranos nas amostras investigadas, foram feitos experimentos de co-eluição cromatográfica usando os padrões sintéticos originalmente preparados por Lopes et al. (1997; 1999) [3β (metil)- (**30**), 3β (etil)- (**31**), 3β (*n*-propil)- (**32**), 3β (*n*-butil)- (**33**)] e Steffen (2017) [3β (*n*-pentil)- 5α (H), 14α (H), 17α (H)colestanos 20R (**34**)] (Figura 3.30). Os resultados são apresentados na Figura 3.31. Todos os cinco 3β (alquil), 5α (H), 14α (H), 17α (H) colestanos 20R (**30-34**) foram confirmados e, por analogias, os demais isômeros ($\alpha\alpha\alpha$ S, $\alpha\beta\beta$ R e $\alpha\beta\beta$ S) também indicados.

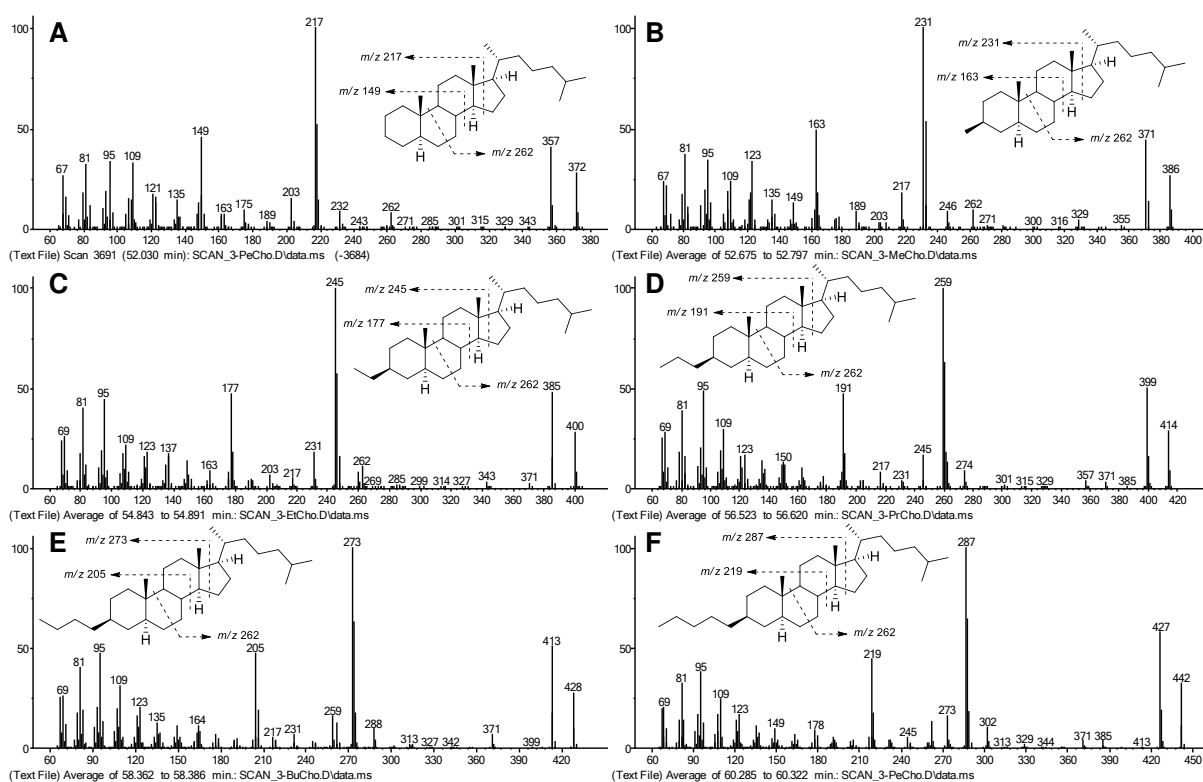


Figura 3.30 – Espectros de massas dos padrões de 3β (alquil), 5α (H)-colestanos 20R originalmente preparados por Lopes et al. (1997; 1999). **A**, 5α (H)-colestanos 20R, **B**, 3β (metil)- 5α (H)-colestanos 20R, **C**, 3β (etil)- 5α (H)-colestano 20R, **D**, 3β (*n*-propil)- 5α (H)-colestano 20R, **E**, 3β (*n*-butil)- 5α (H)-colestano 20R, **F**, 3β (*n*-pentil)- 5α (H)-colestano 20R. Observe a semelhança entre os espectros de massas do colestano e dos padrões de 3-alquilesteranos.

Apesar de detectados em sedimentos e óleos de diferentes eras geológicas, os 3-alquilesteranos são mais frequentemente relatados em amostras de idades Paleozoica e Proterozoica (Summons & Capon, 1988). Apesar das diversas hipóteses a respeito da origem desses compostos, eles ainda são considerados órfãos, pois ainda nenhum organismo conhecido é capaz de sintetizá-los ou um precursor lógico.

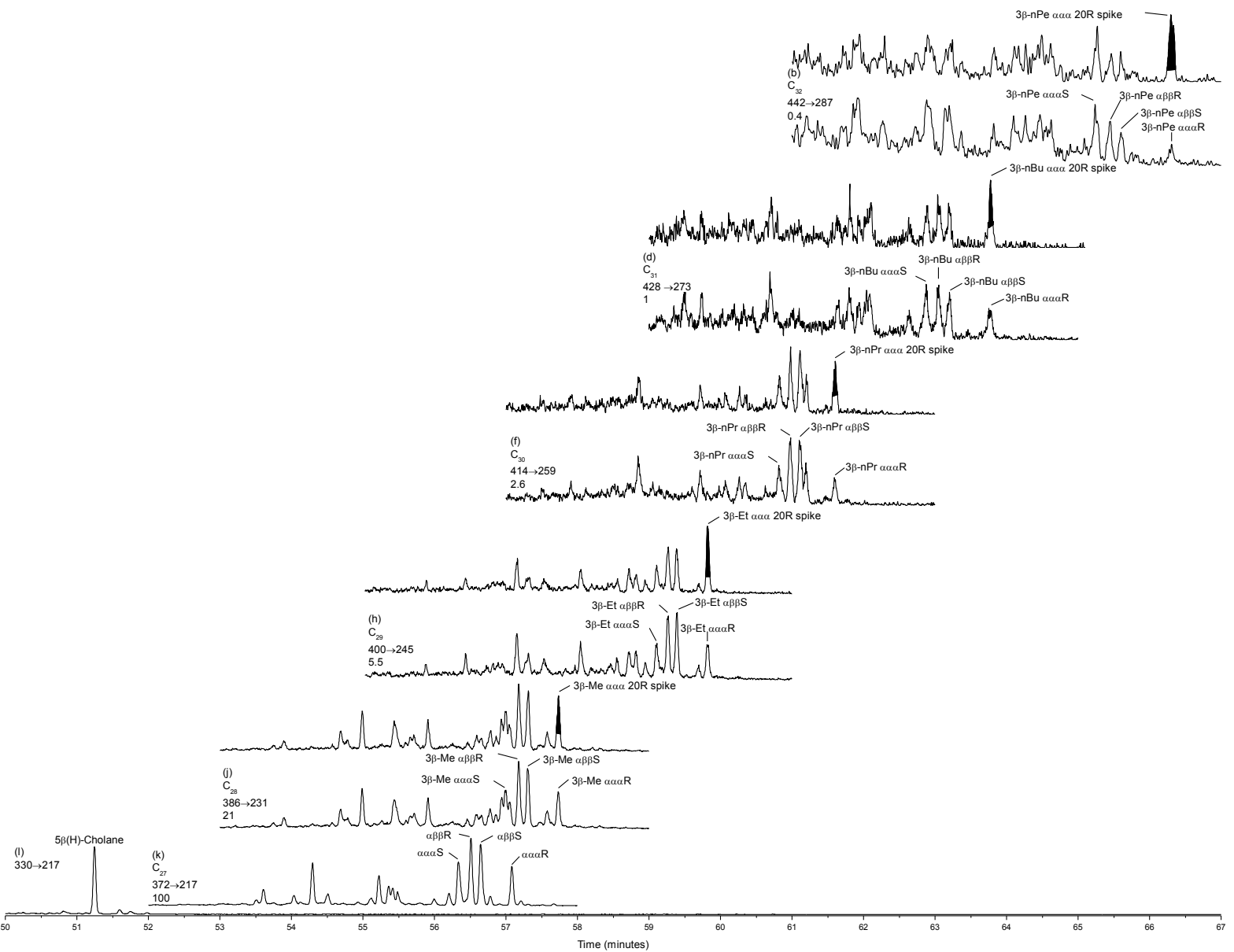


Figura 3.31 – Cromatograma de MRM mostrando os experimentos de co-eluição com padrões sintéticos da série dos 3-alkylcolestanos.

3.2.5 Terpanos

Sendo os esteranos biomarcadores para organismos eucariontes, os terpanos podem ser considerados os biomarcadores para procariontes (Ourisson et al., 1979; Ourisson et al., 1982). O termo terpano, apesar de rigorosamente falando, poder ser aplicado também aos esteranos, no contexto desse trabalho, será aplicado genericamente fazendo referência aos terpanos tricíclicos (**48**), tetracíclicos (**49**) e pentacíclicos (**50** e **51**, Figura 3.32), os quais serão apresentados e discutidos em mais detalhes a seguir.

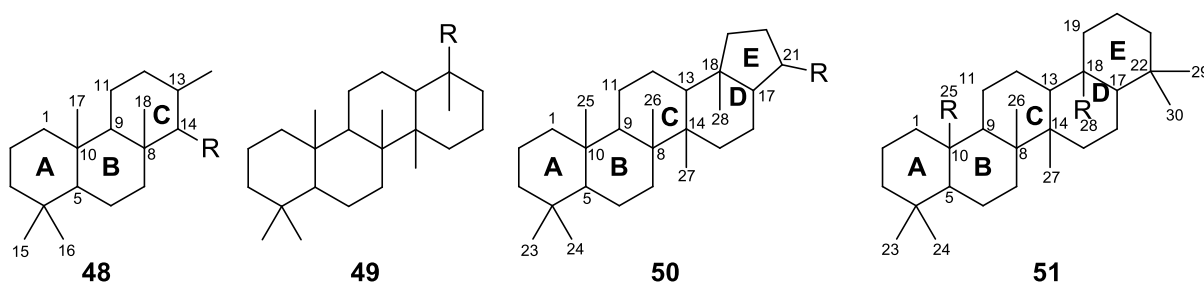


Figura 3.32 – Estruturas genéricas, esquema de numeração e identificação dos anéis dos terpanos tricíclicos (**48**), tetracíclicos (**49**) e pentacíclicos (**50** e **51**).

Como é possível observar na Figura 3.32, há uma similaridade estrutural entre as subclasses de terpanos. A porção formada pelos anéis A, B e C é idêntica em todos eles. De fato, eles são observados no mesmo cromatograma (Figura 3.33).

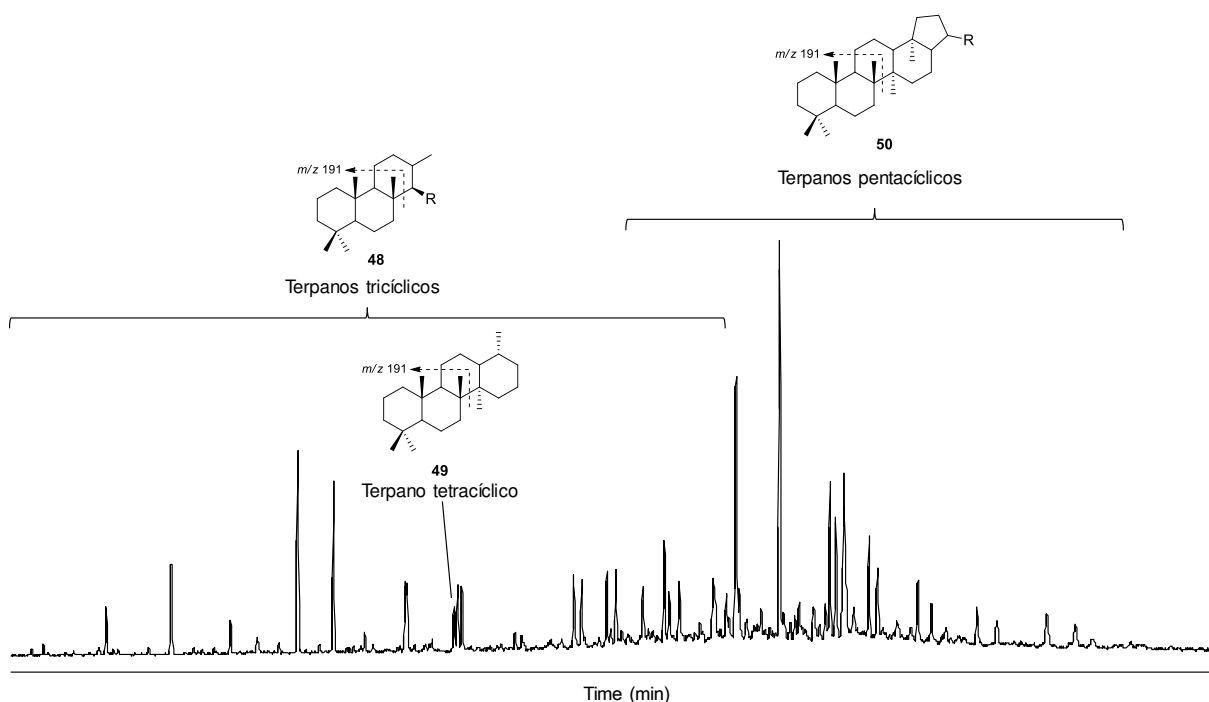


Figura 3.33 – RIC m/z 191, diagnóstico da classe, mostrando uma típica distribuição de terpanos.

A identificação é feita inspecionando-se o espectro de massas. O íon molecular obedece a fórmula C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} ou C_nH_{2n-8} , para os terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos, respectivamente. A Figura 3.34 apresenta os espectros de massas de dois terpanos. O primeiro apresenta M^{++} 416, o segundo M^{++} 412. Suas fórmulas são consistentes com $C_{30}H_{56}$ (C_nH_{2n-4} , $n = 30$) e $C_{30}H_{52}$ (C_nH_{2n-8} , $n = 30$), caracterizando um terpano tricíclico e um terpano pentacíclico, respectivamente. Outros fragmentos diagnósticos também são usados (Figura 3.34).

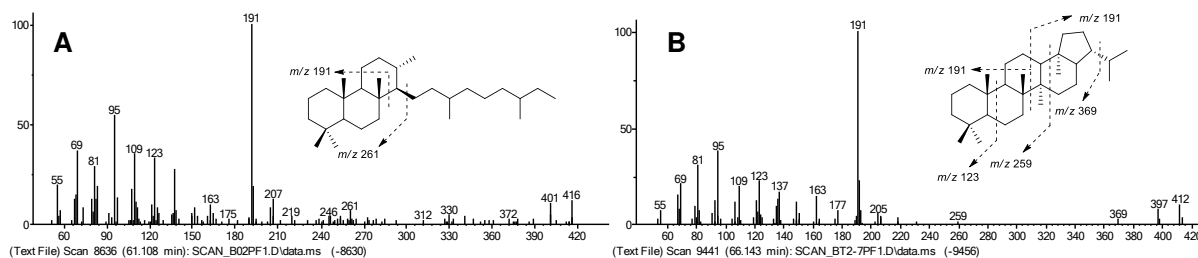


Figura 3.34 – Espectros de massas mostrando (A) o terpano tricíclico C_{30} (48I) e (B) um hopano C_{30} (50, $R = i-C_3H_7$). Observe o intenso íon m/z 191 (pico base), diagnóstico para ambas as classes.

Além do espectro de massas, muitos dos terpanos foram originalmente identificados por comparação direta com produtos naturais, compostos semissintéticos ou totalmente sintéticos e, em alguns poucos casos, por inferência a partir dos demais homólogos.

Os terpanos são amplamente encontrados em amostras sedimentares e, juntamente com os esteranos, são os biomarcadores saturados mais importantes. Esses compostos são comumente usados para correlacionar óleos brutos e extratos de rochas com o objetivo de prever características da rocha-fonte, avaliar a extensão da evolução térmica, estágios de biodegradação, permitir correlações óleo-óleo e óleo-rocha fonte além de informações relativas ao ambiente deposicional (Peters et al., 2005).

Os terpanos tricíclicos, também chamados de queilantanos (48), são amplamente distribuídos em extratos de rocha e óleos. O primeiro relato da ocorrência de terpanos tricíclicos em amostras geológicas foram feitos simultaneamente por Anders & Robinson (1971) e Gallegos (1971) em extratos da Formação Green River. Alguns dos homólogos inferiores (C_{19} , 48a e C_{20} , 48b, Figura 3.35) tiveram suas estruturas provadas por comparação com padrões sintéticos (Aquino Neto et al., 1982; 1983). Moldowan et al. (1983) mostraram que a série desses compostos se estende até C_{45} (48v). Posteriormente, De Grande et al. (1993) analisando sedimentos e óleos brasileiros, mostraram que a série de terpanos tricíclicos alcança homólogos até C_{54} (48w). No entanto, os queilantanos são comumente observados até C_{29} (48k), pois os membros superiores são mascarados pelos terpanos pentacíclicos (50 e 51), os quais também possuem o m/z 191 em seus espectros de massas (Figura 3.34).

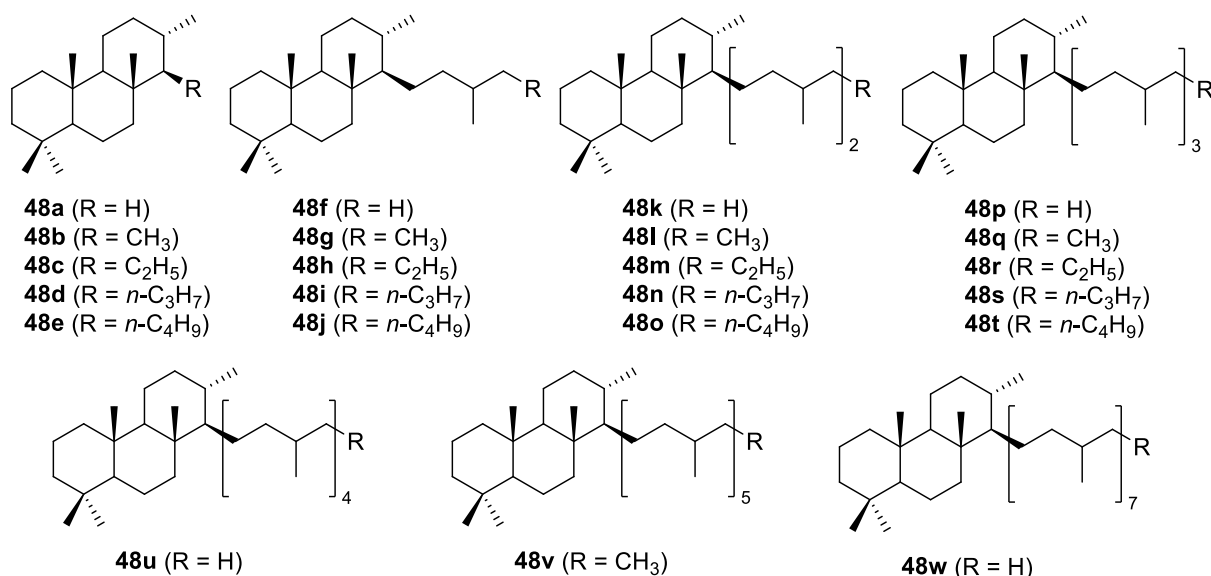


Figura 3.35 – Estruturas dos terpanos tricíclicos de C₁₉ (**48a**) a C₅₄ (**48w**).

Apesar de amplamente encontrados em amostras sedimentares, esses compostos não têm um precursor biológico direto conhecido. Porém, vários precursores têm sido propostos para os queilantanos. Aquino Neto et al. (1982), baseados na ampla ocorrência – uma característica comum dos biomarcadores de origem bacteriana – dos homólogos de C₁₉ (**48a**) a C₃₀ (**48l**) em amostras sedimentares, além dos padrões de fragmentação em espectrometria de massas (Figura 3.34) e na confirmação das estruturas dos homólogos inferiores a partir de padrões sintéticos, sugeriram o hexaprenol tricíclico (**52**, Figura 3.36) como precursor biológico desses compostos. Nessa hipótese, a série de tricíclicos de C₁₉ a C₃₀ (**48a-l**) seria então formada, durante a diagênese, a partir do hexaprenol tricíclico **52** por sucessivas quebras de ligações C–C, o que explicaria também a baixa abundância dos membros C₂₂ (**48d**) e C₂₇ (**48i**) em amostras de origem sedimentar, os quais exige a clivagem de duas ligações simples para sua formação a partir de homólogos superiores.

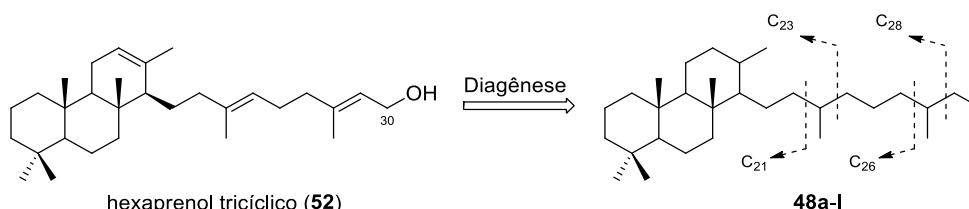


Figura 3.36 – Esquema da origem diagenética dos terpanos tricíclicos **48a-l** a partir do hexaprenol tricíclico **52**, um possível precursor. Observe que os homólogos C₂₂ e C₂₇ são desfavorecidos nesse processo.

Posteriormente, o octaprenol tricíclico (**53**, Figura 3.37) foi proposto como o precursor biológico dos terpanos tricíclicos para explicar a ocorrência de derivados com anel C

aromatizado (Azevedo et al., 1990; Simoneit et al., 1990; 1992), monoinsaturados no anel C (Azevedo et al., 1995) e cetonas na cadeia lateral do esqueleto queilantano (Azevedo et al., 1998) em betumes oriundos de Tasmanitas, um grupo de algas marinhas (Aquino Neto et al., 1982; Revill et al., 1994; Greenwood et al., 2000).

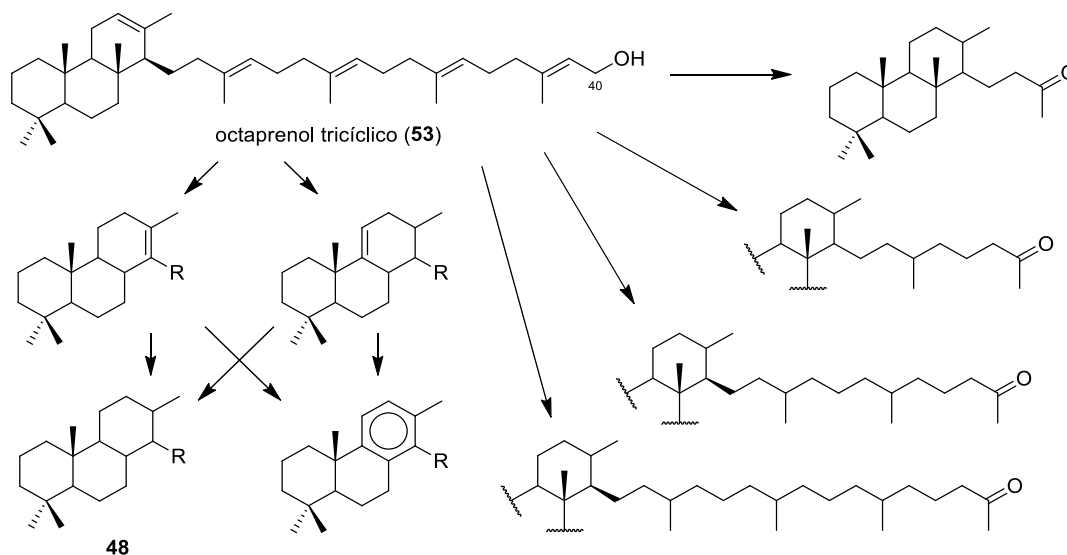


Figura 3.37 – Octaprenol tricíclico **53**, um possível precursor para os terpanos tricíclicos até C₄₀. Adaptado de Azevedo et al. (1990; 1992; 1995; 1998) e Simoneit et al. (1990).

Em todos esses casos, a detecção de homólogos de terpanos tricíclicos sugere uma origem a partir de poli-isoprenoides regulares. Estruturas baseadas no mesmo esqueleto carbônico, porém com maior grau de ciclização ocorrem em sedimentos e já foram positivamente identificadas por comparação com padrões sintéticos (Figura 3.38) (Schaeffer et al., 1994; Grosjean et al., 2000; Grosjean et al., 2001).

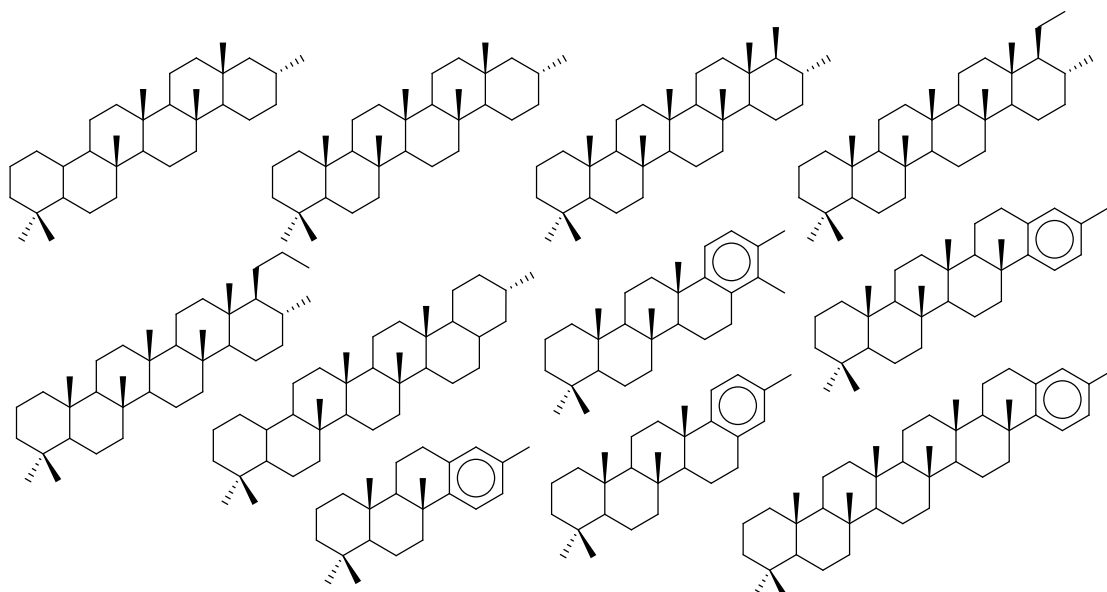


Figura 3.38 – Estruturas de terpanos poliprenoides regulares detectados em sedimentos. Alguns compostos confirmados por padrões sintéticos (Schaeffer et al., 1994; Grosjean et al., 2000).

Baseados nesses resultados, um possível precursor capaz de racionalizar todos os derivados de terpanos tricíclicos até C₅₄ poderia ser o undecaprenol tricíclico (**54**, Figura 3.39). Ele é, teoricamente, formado a partir do undecaprenol (ou do fosfato de undecaprenila), um lipídios carreador de glicosil na construção da parede celular de organismos procariontes (Ogura & Koyama, 1998).

Apesar de não terem um precursor biológico conhecido, a distribuição desses compostos é comumente usada para correlacionar óleos brutos e extratos de rochas com o objetivo de inferir características da rocha-fonte e avaliar a extensão da maturidade térmica bem como estágios de biodegradação (Peters et al., 2005).

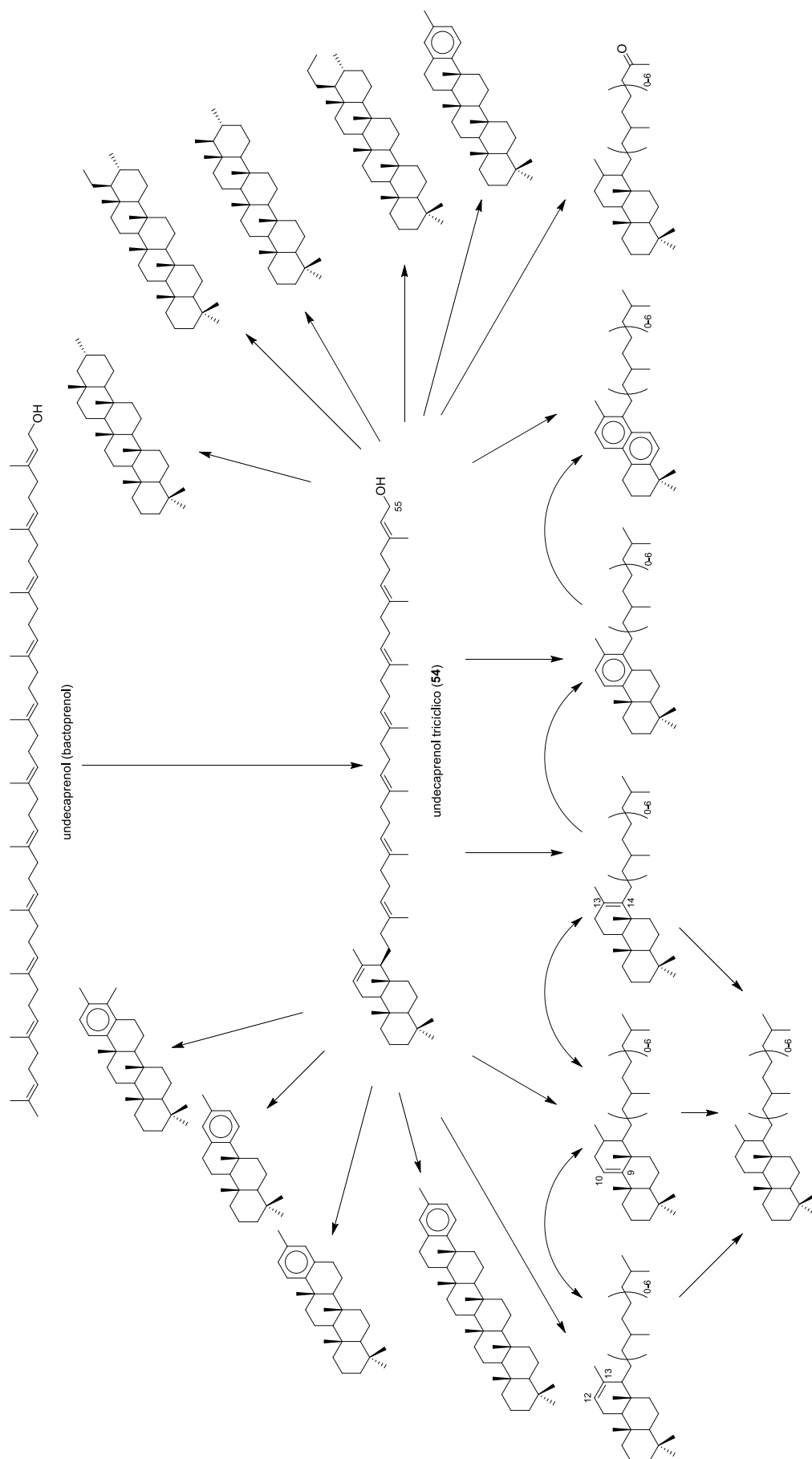


Figura 3.39 – Esquema mostrando a formação hipotética de diversos terpanos tricíclicos a partir do undecaprenol 54.

Os hopanos, assim como os terpanos triciclos são amplamente distribuídos em extratos de rocha e óleos. Eles são principalmente derivados de precursores funcionalizados presentes na membrana lipídica de organismos procariontes (bactérias) (Ourisson et al., 1982). Esses terpanos bacterianos tipicamente ocorrem como uma série de vários homólogos de C₂₇ a, pelo menos, C₃₅. Os homólogos superiores (C₃₁ ou mais) são relacionados bacteriohopanopoliois (e.g. bacteriohopanotetrol **55**, Figura 3.40) presentes em bactérias, enquanto que os homólogos inferiores são relacionados a precursores C₃₀ tais como do diplopteno (**56**) ou diplopterol (**57**).

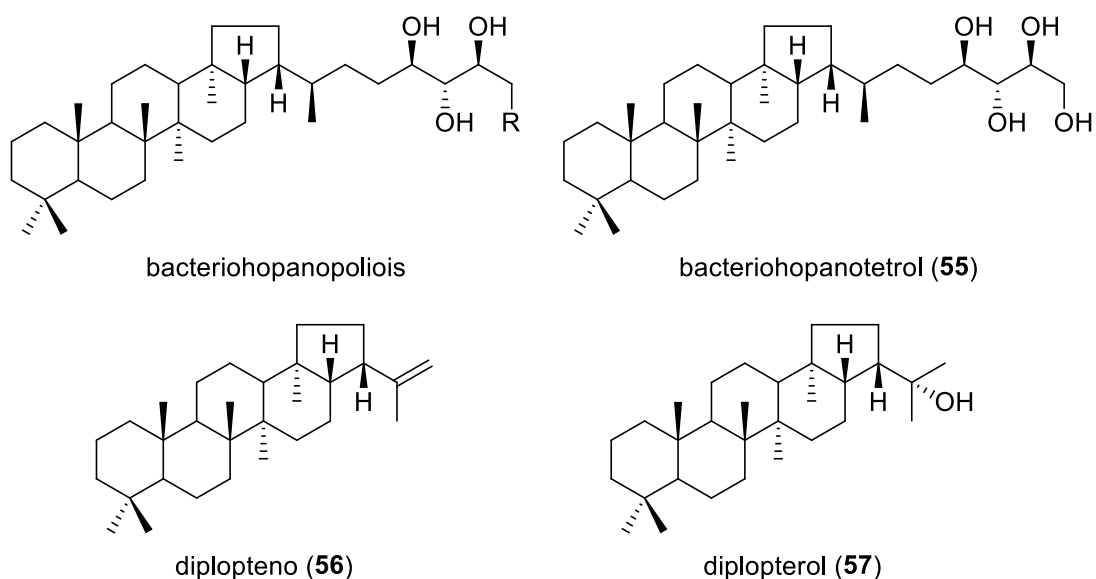


Figura 3.40 – Estrutura do bacteriohopanotetrol **55**, diplopteno **56** e diplopterol **57**, os principais precursores biológicos do hopanos.

A função biológica desses compostos está relacionada à adaptação da membrana celular, regulando a fluidez e a permeabilidade (Welander et al., 2009). Uma vez que seus precursores biológicos estão presentes em organismos procariontes, os hopanos são importantes indicadores da atividade bacteriana no ambiente de sedimentação.

Nas amostras de Terconi, tanto para aquelas da Formação Mirassol d'Oeste quanto aquelas da Formação Guia, o RIC m/z 191 (Figura 3.41) nos modos varredura e SIM, bem como análises de MRM usando as transições $M^{++} \rightarrow m/z$ 191 (para uma lista completa das transições monitoradas, q.v. a Tabela 5.1 na pág. 134) revelam uma série pseudo-homóloga de terpanos tricíclicos que se estende de C₁₉ (**48a**) até, pelo menos, C₃₉ (**48s**). No RIC m/z 191 das amostras de Tangará observa-se a distribuição de terpanos tricíclicos variando de C₁₉ a C₂₉ com homólogos C₃₀ e C₃₁ aparecendo como picos menores entre os terpanos pentacíclicos. Os homólogos até C₃₉ foram detectados entre os pentacíclicos usando as transições $M^{++} \rightarrow m/z$ 191. Em ambos os casos, uma baixa abundância de homólogos C₂₂, C₂₇, C₃₂ e C₃₇ foi observada.

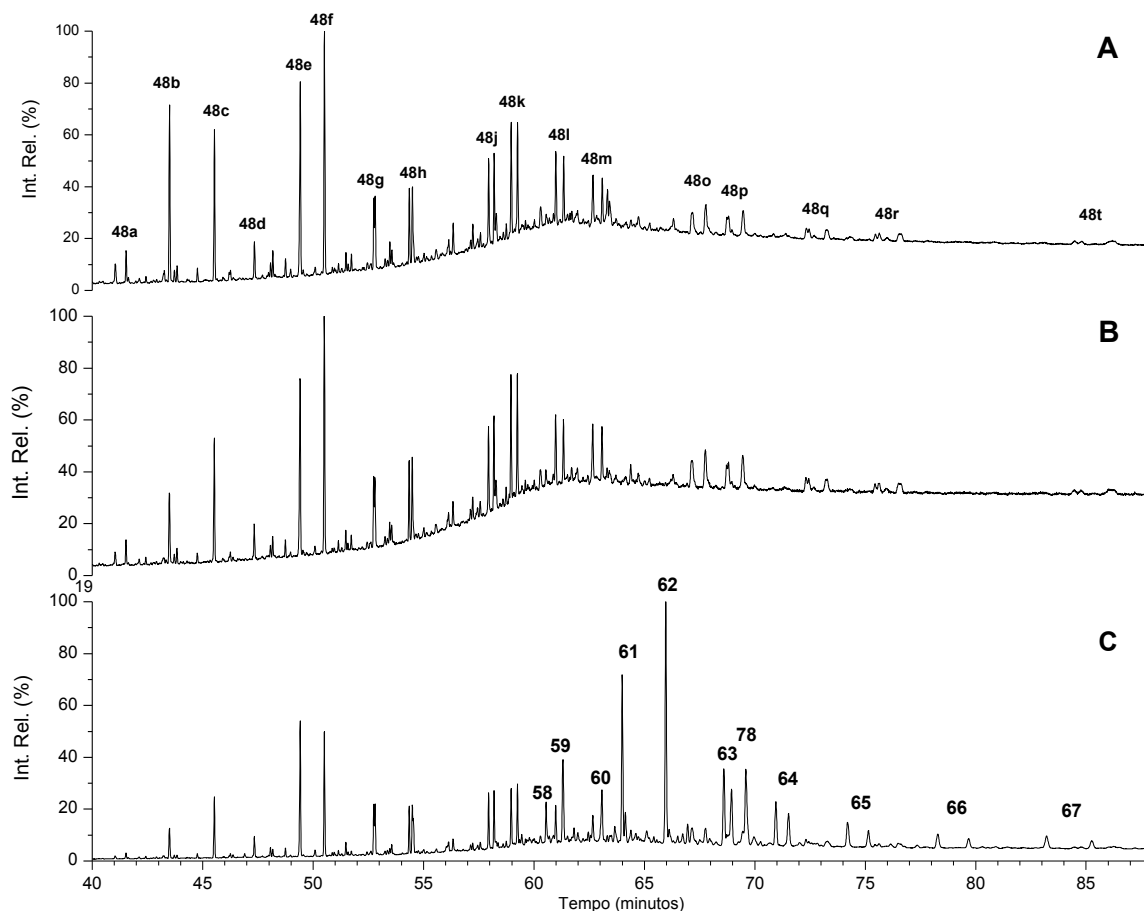


Figura 3.41 – RIC m/z 191 mostrando a distribuição de terpanos nas Formações (A) Mirassol d'Oeste e (B) Guia, na mina Terconi e (C) Formação Guia, na mina Tangará. Os números indicam as estruturas representadas na Figura 3.35 (pág. 80).

Quanto à distribuição de terpanos pentacíclicos, as amostras apresentam a primeira grande diferença. Nas amostras de Terconi nenhum hopano regular foi detectado, tanto nas amostras da Formação Mirassol d'Oeste, quanto nas amostras da Formação Guia (Figura 3.41), mesmo quando analisadas no modo MRM-CG-EM/EM (Figura 3.42). As amostras de Tangará, com amostras apenas da Formação Guia, apresentam uma distribuição de terpanos mais usual, com terpanos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Um cromatograma de MRM de uma amostra de Tangará mostrando a distribuição de terpanos pentacíclicos de C_{27} a C_{35} é apresentada na Figura 3.43. As Tabelas 3.6 e 3.7 apresentam vários parâmetros calculados com base na distribuição dos compostos.

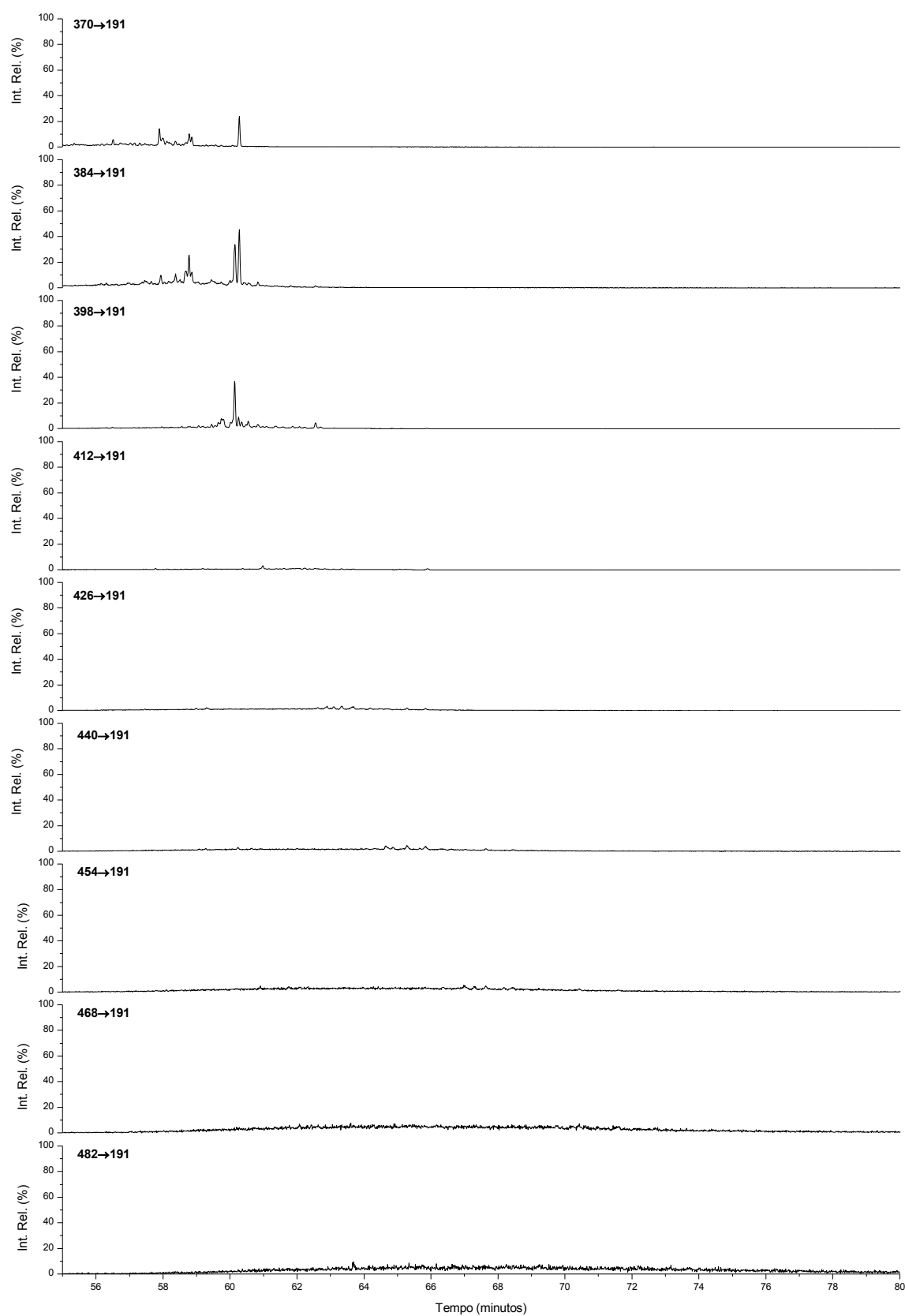


Figura 3.42 – Cromatograma de MRM $M^{+*} \rightarrow m/z$ 191 representativo das amostras de Terconi mostrando a ausência de triterpanos pentacíclicos (hopanos).

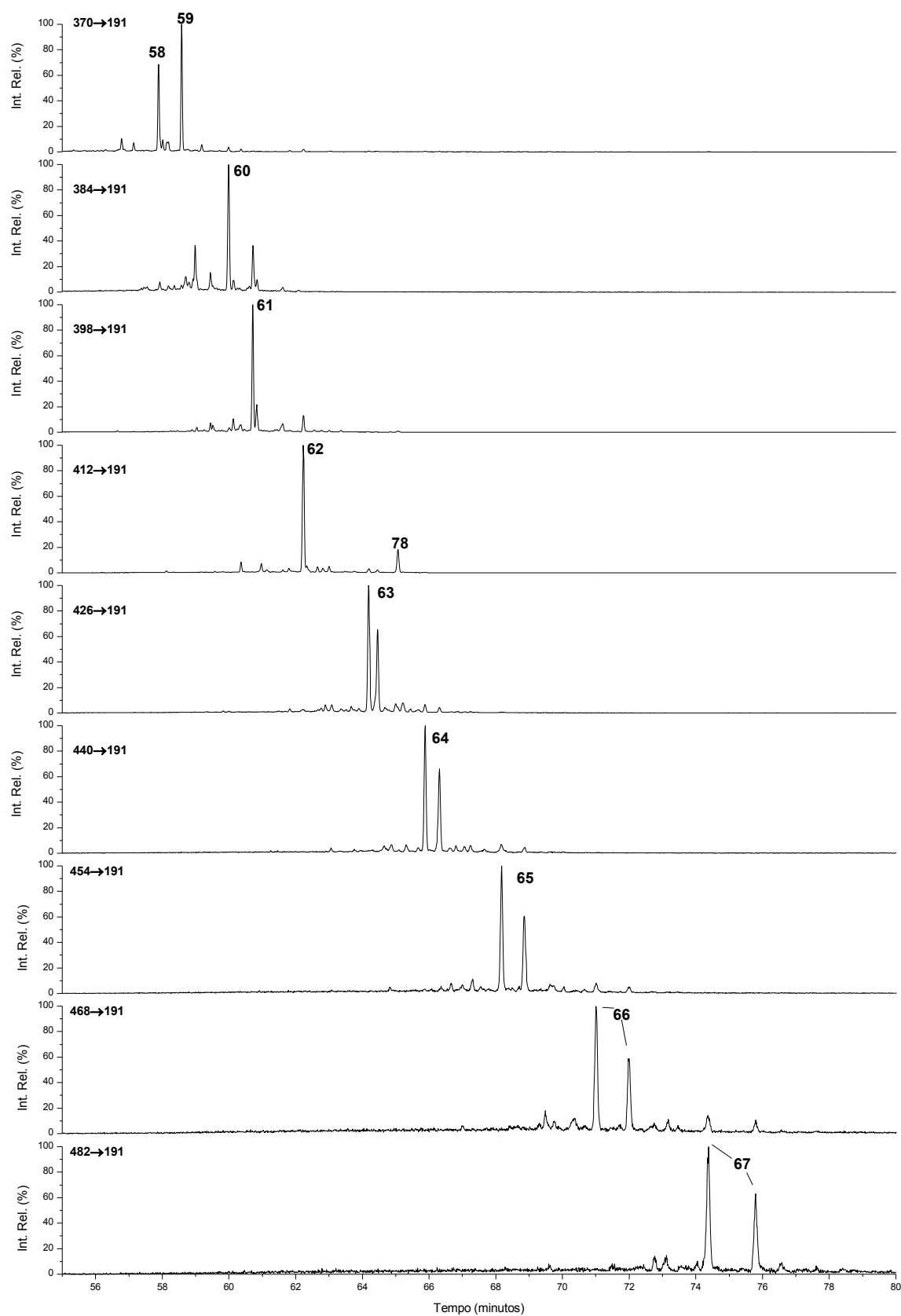


Figura 3.43 – Cromatograma de MRM $M^{+*} \rightarrow m/z$ 191 representativo das amostras de Tangará mostrando a distribuição de terpanos pentacíclicos. Os números indicam as estruturas representadas na Figura 3.44 (pág. 91).

Tabela 3.6 – Parâmetros calculados com base na distribuição de terpanos tricíclicos

Parâmetros	Mina Terconi								Mina Tangará		
	Fm. Mirassol d'Oeste			Fm. Guia					Fm. Guia		
	B01	B02	B03	B05	B10	B12	B13	B14	BT2-6	BT2-7	BT2-8
C ₁₉ /C ₂₃ Tri ^a	0,14	0,14	0,13	0,08	0,15	0,08	0,11	0,11	0,07	0,04	0,05
C ₂₂ /C ₂₁ Tri ^b	0,23	0,24	0,23	0,31	0,30	0,21	0,24	0,24	0,28	0,36	0,33
C ₂₄ /C ₂₁ Tri ^c	1,56	1,53	1,36	1,73	1,63	2,41	1,92	1,85	1,51	1,91	1,73
C ₂₄ /C ₂₃ Tri ^d	1,08	1,08	0,92	0,95	1,01	1,04	1,14	1,11	0,82	0,85	0,82
C ₂₆ /C ₂₅ Tri ^e	1,05	1,10	1,06	1,05	1,25	1,28	1,12	1,11	nm	0,96	0,98
C ₂₄ Tet/C ₂₃ Tri ^f	0,06	0,09	0,07	0,09	0,09	0,07	0,04	0,03	nm	0,18	0,18
C ₂₄ Tet/C ₂₆ Tri ^g	0,09	0,13	0,13	0,16	0,12	0,09	0,05	0,03	nm	0,29	0,30
C ₂₃ Tri/C ₃₀ Hop ^h	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,52	0,52	0,60
Tet index ⁱ	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	9,35	10,63
C ₂₅ Tri/C ₃₀ Hop ^j	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,31	0,33	0,37
ETR ^k	0,97	0,97	0,96	0,95	0,95	0,97	0,96	0,97	0,79	0,84	0,84
Tri index ^l	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	245,62	268,32	301,69

^a C₁₉/C₂₃ Tri = C₁₉/C₂₃ terpanos tricíclicos, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191 (Peters et al., 2013);

^b C₂₂/C₂₁ Tri = C₂₂/C₂₁ terpanos tricíclicos, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191 (Peters et al., 2005);

^c C₂₄/C₂₁ Tri = C₂₄/C₂₁ terpanos tricíclicos, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191;

^d C₂₄/C₂₃ Tri = C₂₄/C₂₃ terpanos tricíclicos, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191 (Peters et al., 2005);

^e C₂₆/C₂₅ Tri = C₂₆/C₂₅ terpanos tricíclicos, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191 (Peters et al., 2005);

^f C₂₄ Tet/C₂₃ Tri = C₂₄ terpano tetracíclico/C₂₃ terpano tricíclico, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191 (Peters et al., 2013);

^g C₂₄ Tet/C₂₆ Tri = C₂₄ terpano tetracíclico/C₂₆ terpano tricíclico, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191;

^h C₂₃ Tri/C₃₀ Hop = C₂₃ terpano tricíclico/C₃₀ 17 α (H)/21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191 (Soares et al., 2013);

ⁱ Tet index = 100×C₂₄ terpano tetracíclico/C₃₀ 17 α (H)/21 β (H)-hopano, usando a área dos sinais no SIM m/z 191 (Mello et al., 1988);

^j C₂₅ Tri/C₃₀ Hop = C₂₅ terpano tricíclico/C₃₀ 17 α (H)/21 β (H)-hopano, usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191;

^k ETR = (C₂₈ Tri + C₂₉ Tri)/C₂₈ Tri + C₂₉ Tri + Ts e usando as áreas dos sinais no SIM m/z 191 (Peters et al., 2005);

^l Tri index = 100×ΣC₁₉-C₂₉ (exceto C₂₂ e C₂₇) terpanos tricíclicos/C₃₀ 17 α (H)/21 β (H)-hopano, usando a área dos sinais no SIM m/z 191 (Mello et al., 1988).

Tabela 3.7 – Parâmetros calculados com base na distribuição de terpanos pentacíclicos.

Parâmetros	Mina Terconi								Mina Tangará		
	Fm. Mirassol d'Oeste			Fm. Guia					Fm. Guia		
	B01	B02	B03	B05	B10	B12	B13	B14	BT2-6	BT2-7	BT2-8
Ts/Tm ^a	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,81	0,75	0,76
Ts/(Ts + Tm) ^b	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,45	0,43	0,43
Ts/Hop ^c	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,15	0,13	0,13
C ₂₈ /C ₃₀ Hop ^d	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,26	0,29	0,31
C ₂₉ /C ₃₀ Hop ^e	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,61	0,62	0,64
C ₂₉ Ts/(C ₂₉ Hop + C ₂₉ Ts) ^f	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,13	0,12	0,12
C ₂₉ Mor/C ₂₉ Hop ^g	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,07	0,07	0,06
C ₃₀ Mor/C ₃₀ Hop ^h	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,08	0,08	0,08
Índice de Gamacerano ⁱ	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	47,74	38,72	36,73
C ₃₁ 22S/(22S + 22R) ^j	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,59	0,56	0,56
C ₃₂ 22S/(22S + 22R) ^k	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,60	0,55	0,58
C ₃₃ 22S/(22S + 22R) ^l	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,64	0,61	0,60
C ₃₄ 22S/(22S + 22R) ^m	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,64	0,65	0,62
C ₃₅ 22S/(22S + 22R) ⁿ	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,60	0,57	0,59
C ₃₅ αβHop/C ₃₄ αβHop ^o	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,96	0,97	0,94
C ₃₁ R/C ₃₀ Hop ^p	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0,23	0,25	0,26

^a Ts/Tm = C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano/C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 370 → m/z 191;

^b Ts/(Ts + Tm) = C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano/(C₂₇ 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano + C₂₇ 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano), usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 370 → m/z 191;

^c Ts/Hop = 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano/C₃₀ 17α(H)/21β(H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 370 → m/z 191 e M⁺ 412 → m/z 191;

^d C₂₈/C₃₀ Hop = 28,30-bisnorhopano/C₃₀ 17α(H)/21β(H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 384 → m/z 191 e M⁺ 412 → m/z 191;

^e C₂₉/C₃₀ Hop = 30-norhopano/C₃₀ 17α(H)/21β(H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 398 → m/z 191 e M⁺ 412 → m/z 191;

^f C₂₉Ts/(C₂₉ Hop + C₂₉Ts) = C₂₉ 18α(H)-30-norneohopano/(C₂₉ 18α(H)-30-norneohopano + C₂₉ 17α(H)-30-norhopano), usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 398 → m/z 191;

^g C₂₉ Mor/C₂₉ Hop = C₂₉ 17β(H)/21α(H)-hopano/C₂₉ 17α(H),21β(H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 398 → m/z 191;

^h C₃₀ Mor/C₃₀ Hop = C₃₀ 17β(H)/21α(H)-hopano/C₃₀ 17α(H),21β(H)-hopano, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM M⁺ 412 → m/z 191;

Tabela 3.7 - Continuação

ⁱ Índice de Gamacerano = $100 \times \text{gamacerano} / (\text{gamacerano} + C_{30} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopano})$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 412 \rightarrow m/z 191$;

^j $C_{31} \text{ } 22S / (22S + 22R) = 22S / (22S + 22R)$ $C_{31} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-homohopanos}$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 426 \rightarrow m/z 191$;

^k $C_{32} \text{ } 22S / (22S + 22R) = 22S / (22S + 22R)$ $C_{32} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-bishomohopanos}$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 440 \rightarrow m/z 191$;

^l $C_{33} \text{ } 22S / (22S + 22R) = 22S / (22S + 22R)$ $C_{33} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-trishomohopanos}$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 454 \rightarrow m/z 191$;

^m $C_{34} \text{ } 22S / (22S + 22R) = 22S / (22S + 22R)$ $C_{34} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-tetraquishomohopanos}$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 468 \rightarrow m/z 191$;

ⁿ $C_{35} \text{ } 22S / (22S + 22R) = 22S / (22S + 22R)$ $C_{35} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-pentaquishomohopanos}$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 482 \rightarrow m/z 191$;

^o $C_{35} \alpha\beta\text{Hop} / C_{34} \alpha\beta\text{Hop} = C_{35} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-pentaquishomohopano} / C_{34} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-tetraquishomohopano}$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 482 \rightarrow m/z 191$ e $M^{+} 468 \rightarrow m/z 191$;

^p $C_{31} \text{ } R / C_{30} \text{ Hop} = C_{31} \text{ } 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-homohopano} / 22R / 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopano}$, usando as áreas dos sinais no cromatograma de MRM $M^{+} 426 \rightarrow m/z 191$ e $M^{+} 412 \rightarrow m/z 191$;

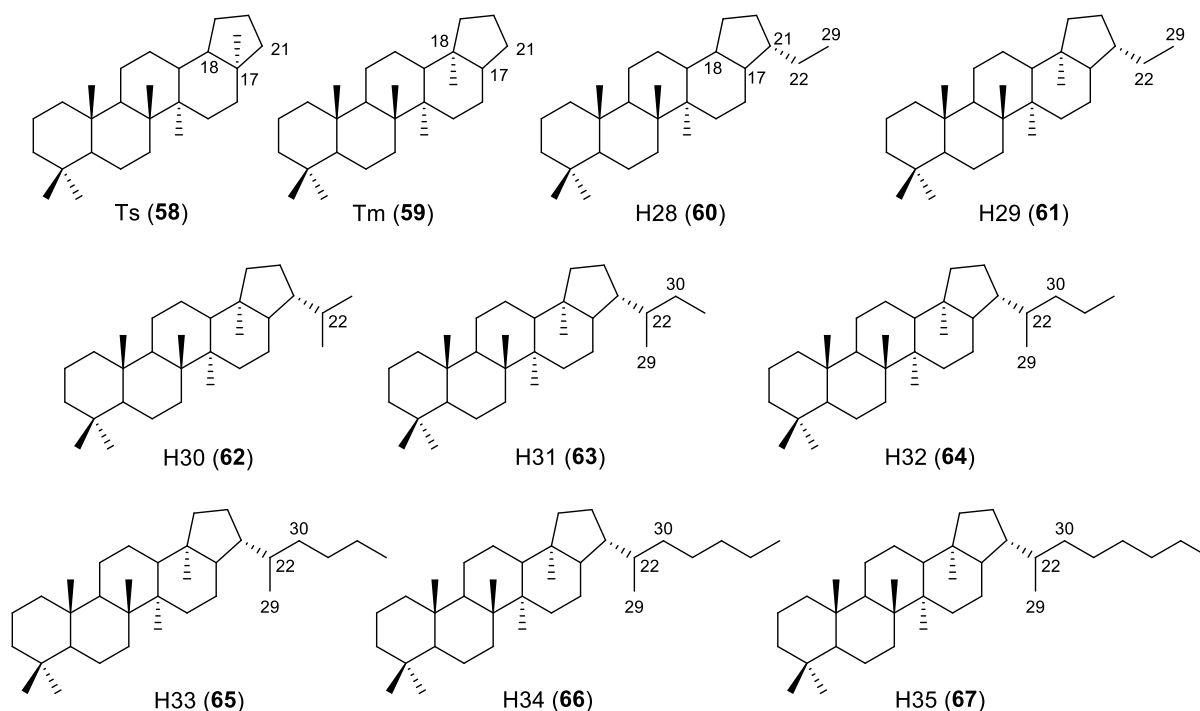


Figura 3.44 – Estruturas dos homólogos de hopanos de C_{27} a C_{35} .

Três hipóteses podem ser levantadas para explicar a distribuição incomum de terpanos observada nas amostras de Terconi: evolução térmica, biodegradação e fonte.

3.2.5.1 Hipótese 1: Evolução térmica

A predominância de terpanos tricíclicos sobre pentacíclicos é comumente observada em amostras de alto grau de evolução térmica (Seifert & Michael Moldowan, 1979; Aquino Neto et al., 1983). Uma inspeção do cromatograma de MRM $M^{+} \rightarrow m/z$ 191 das amostras de Tangará (Figura 3.43) revela que a distribuição de hopanos regulares é dominada pelos homólogos com configuração $17\alpha(H), 21\beta(H)$, com os isômeros C_{29} e C_{30} sendo os mais abundantes, os isômeros com configuração termodinamicamente menos estável $17\beta(H), 21\alpha(H)$ – chamados moretanos – também foram detectados em baixa abundância relativa. A relação moretano/hopano pode então ser usada na avaliação da evolução térmica. Os valores dessa relação diminuem de aproximadamente 0,8 em amostras imaturas até valores menores que 0,15. Contudo, rochas mais antigas que o Terciário, apresentam valores menores que 0,1 (Peters et al., 2005). Nas amostras de Tangará, os valores são $\leq 0,08$ (Tabela 3.7).

A relação Ts/Tm e $Ts/(Ts + Tm)$ são frequentemente usadas como parâmetros na avaliação térmica de óleos e betumes de mesma origem. Elas se baseiam na conversão térmica

do 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm, **59**, Figura 3.44) no termodinamicamente mais estável 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts, **58**). Nas amostras de Terconi, devido à não detecção de Tm, as relações não podem ser corretamente avaliadas. Nas amostras de Tangará, os valores variam de 0,43 a 0,45 (Tabela 3.7), indicando uma matéria orgânica pouco evoluída termicamente, como também sugerido pelas razões baseadas na distribuição de esteranos.

A distribuição de homo-hopanos (**63-67**) também pode ser usada para inferir informações a respeito das condições deposicionais e do grau de evolução térmica da matéria orgânica. Amostras originados em rochas marinho-carbonáticas apresentam alta C₃₅/C₃₄ Hopanos (**67/66**) (> 0,8) e C₂₉/C₃₀ Hopanos (**61/62**) > 0,6 (Peters et al., 2005). Os valores C₃₅/C₃₄ Hopanos > 0,94 e C₂₉/C₃₀ Hopanos > 0,61 (Tabela 3.7) sugerem que as amostras de Tangará foram depositadas em condições marinho-carbonáticas, o que está de acordo com a litologia das rochas. A relação C₃₁ 22R/C₃₀ Hopanos (**63/62**) em torno de 0,25 também é típica para amostras de litologia carbonática (Tabela 3.7).

As relações 22S/(22S + 22R) podem ser calculadas a partir de toda a série dos homo-hopanos. Os valores passam de 0 a cerca de 0,6 (equilíbrio entre 0,57 - 0,62) com o aumento da evolução térmica. Os valores na Tabela 3.7 sugerem que as amostras já alcançaram o máximo de evolução térmica detectável pelo método. Contudo, fatores como a litologia podem afetar os valores para essas relações, principalmente quando aplicadas a extratos e óleos gerados a partir de rochas carbonáticas (Peters et al., 2005). Ten Haven et al. (1986) observaram que betumes de rochas pouco evoluídas termicamente depositadas sob condições hipersalinas apresentam padrões de hopanos de amostras termicamente evoluídas. Após alcançarem o equilíbrio, nos primeiros estágios de evolução térmica, os valores da relação permanecem constantes.

A relação C₂₈/C₃₀ Hopanos (**60/62**) também pode ser usada como indicador de evolução térmica (Peters et al., 2005). Os valores da relação tendem a ser próximos de 0 em amostras termicamente evoluídas. Os valores de 0,26-0,31 (Tabela 3.7) suportam a interpretação de amostras pouco evoluídas termicamente.

Como evidenciado acima, todos os parâmetros baseados na distribuição de hopanos, úteis na avaliação do grau de evolução térmica, indicam que as amostras de Tangará são relativamente pouco evoluídas termicamente. Essa mesma informação foi obtida a partir dos parâmetros baseados na distribuição de esteranos, tanto em Terconi, quanto em Tangará. Desse modo a diferença observada na distribuição de terpanos entre Terconi e Tangará não podem ser atribuídas como sendo resultado de processos de evolução térmica. Logo a hipótese de evolução térmica é menos provável e pode ser descartada.

Tabela 3.8 – Numeração, nome, fórmula e massas moleculares dos vários terpanos identificados nas amostras de Terconi e Tangará. Os números na primeira coluna representam as estruturas nas Figuras 3.35 (pág. 80), 3.44 (pág. 91), 3.46 (pág. 95) e 3.50 (pág. 100).

Nº	Composto	Fórmula	MM
48a	Terpano tricíclico C ₁₉	C ₁₉ H ₃₄	262
48b	Terpano tricíclico C ₂₀	C ₂₀ H ₃₆	276
48c	Terpano tricíclico C ₂₁	C ₂₁ H ₃₈	290
48e	Terpano tricíclico C ₂₃	C ₂₃ H ₄₂	318
48f	Terpano tricíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₄	332
48g	Terpano tricíclico C ₂₅	C ₂₅ H ₄₆	346
48h	Terpano tricíclico C ₂₆ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₂₆ H ₄₈	360
48j	Terpano tricíclico C ₂₈ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₂₈ H ₅₂	388
48k	Terpano tricíclico C ₂₉ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₂₉ H ₅₄	402
48l	Terpano tricíclico C ₃₀ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₀ H ₅₆	416
48m	Terpano tricíclico C ₃₁ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₁ H ₅₈	430
48o	Terpano tricíclico C ₃₃ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₃ H ₆₂	458
48p	Terpano tricíclico C ₃₄ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₄ H ₆₄	472
48q	Terpano tricíclico C ₃₅ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₅ H ₆₆	486
48r	Terpano tricíclico C ₃₆ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₆ H ₆₈	500
48t	Terpano tricíclico C ₃₈ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₈ H ₇₂	528
48u	Terpano tricíclico C ₃₉ (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₉ H ₇₄	542
58	18α(H),22,29,30-Trisnorneohopano (Ts)	C ₂₇ H ₄₆	370
59	17α(H),22,29,30-Trisnorhopano (Tm)	C ₂₇ H ₄₆	370
60	28,30-Bisnorhopano	C ₂₈ H ₄₈	384
61	17α(H),21β(H)-30-Norhopano	C ₂₉ H ₅₀	398
62	17α(H),21β(H)-Hopano	C ₃₀ H ₅₂	412
63	17α(H),21β(H)-Homohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₁ H ₅₄	426
64	17α(H),21β(H)-Bishomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₂ H ₅₆	440
65	17α(H),21β(H)-Trishomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₃ H ₅₈	454
66	17α(H),21β(H)-Tetraquishomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₄ H ₆₀	468
67	17α(H),21β(H)-Pentaquishomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₅ H ₆₂	482
71	25-Norhopano	C ₂₉ H ₅₀	398
72	17α(H),21β(H)-25-Norhomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₀ H ₅₂	412
73	17α(H),21β(H)-25-Norbishomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₁ H ₅₄	426
74	17α(H),21β(H)-25-Nortrishomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₂ H ₅₆	440
75	17α(H),21β(H)-25-Nortetraquishomohopano (22 <i>S</i> + 22 <i>R</i>)	C ₃₃ H ₅₈	454
77	25,28-Bisnorgamacerano	C ₂₈ H ₄₈	384
78	Gamacerano	C ₃₀ H ₅₂	412

3.2.5.2 Hipótese 2: Biodegradação

Altas abundâncias de terpanos tricíclicos com ausência ou baixa abundância de hopanos são comumente observadas em amostras que sofreram processos de biodegradação.

A biodegradação é um processo progressivo de consumo preferencial dos componentes de uma amostra por ação de micro-organismos. Diferentes compostos apresentam diferentes resistências à degradação. Devido a essa resistência diferencial, a comparação das quantidades relativas das diferentes classes de compostos pode ser usada para avaliar a extensão da biodegradação. Nesse sentido, várias escalas foram propostas, as quais se baseiam no aparecimento/desaparecimento de várias classes de biomarcadores (Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005). A mais usada, proposta por Peters e Moldowan (PM), varia de 1 a 10 onde os números indicam, de maneira qualitativa, a remoção gradual dos compostos.

Em amostras severamente biodegradadas o cromatograma m/z 191 é dominado por terpanos tricíclicos com nenhum ou somente quantidades traço de hopanos. Tal distribuição é atribuída à alta resistência dos terpanos tricíclicos a biodegradação, sobrevivendo mesmo quando os hopanos são removidos (Peters et al., 2005).

Na escala PM, a remoção de hopanos ocorre apenas em estágios avançados de biodegradação (> 5) quando os n -alcanos, alcanos ramificados simples e isoprenoides acíclicos já foram consumidos. Nesse estágio, a abundância de terpanos pentacíclicos diminui progressivamente e uma série pseudo-homóloga de 25-norhopanos (Figura 3.45 **68-76**, Figura 3.46) torna-se evidente no cromatograma de massas m/z 177, como ilustrado na Figura 3.47 para uma amostra biodegradada da Bacia de Campos.

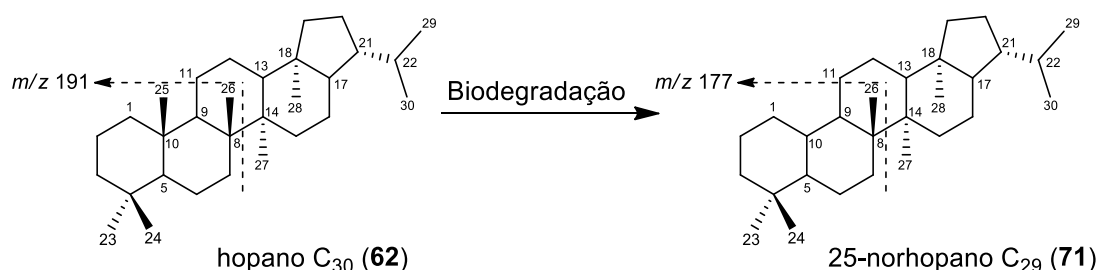


Figura 3.45 – Formação dos 25-norhopanos a partir dos hopanos regulares com a biodegradação.

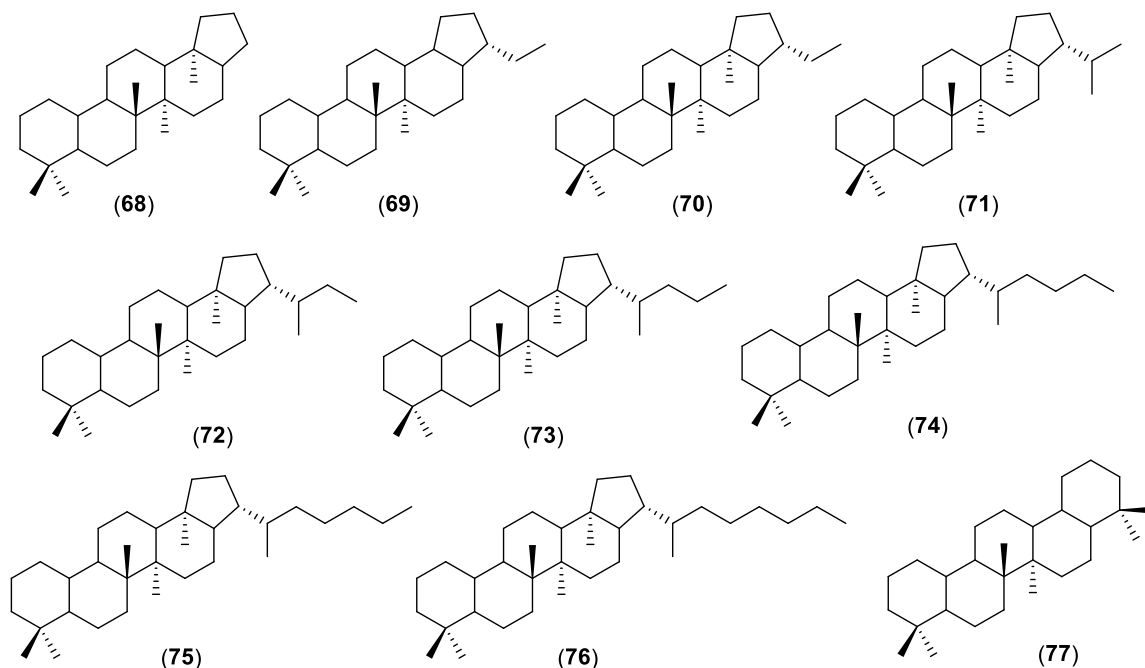


Figura 3.46 – Estruturas dos homólogos de 25-norhopanos de C_{26} a C_{34} (68 a 76), do 25,30-bisnorgamacerano e do 25,28-bisnorgamacerano (77).

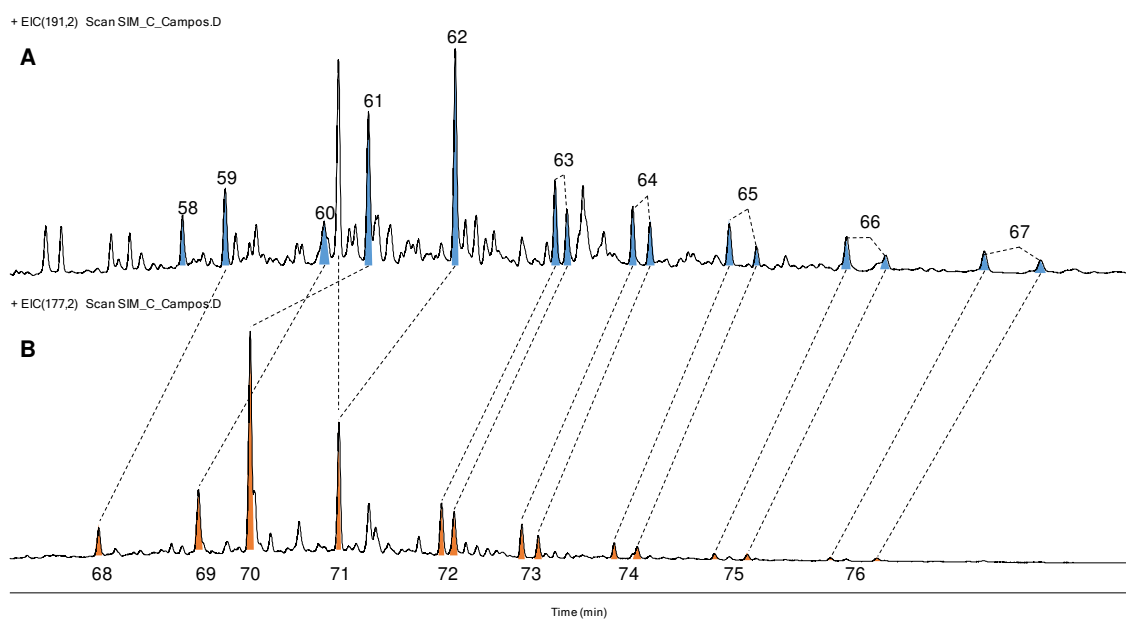


Figura 3.47 – (A) RIC m/z 191 mostrando a distribuição de hopanos e (B) m/z 177 mostrando a distribuição de 25-norhopanos em uma amostra biodegradada da Bacia de Campos. A linhas pontilhadas mostras a relação entre os homo-hopanos e seus equivalentes 25-nor.

Em alguns casos, a degradação de hopanos ocorre sem formação de equivalentes 25-nor. Em tais casos observa-se a biodegradação da distribuição de esteranos com preferência pelos isômeros com configuração biológica ($\alpha\alpha\alpha$ 20R) e entre os números de carbonos ($C_{27} > C_{28} > C_{29}$) com consequente enriquecimento de diasteranos (Peters et al., 2005).

Outra característica normalmente associada a processos de biodegradação é a elevação da linha de base do cromatograma, conhecida como UCM (do inglês, *Unresolved Complex*

Mixture). A UCM consiste de milhares de hidrocarbonetos cíclicos e ramificados, muitos deles ainda não identificados. Uma UCM pronunciada é comumente encontrada em cromatogramas de amostras em níveis avançados de biodegradação. Contudo, Pawlowska et al. (2013), analisando diversas amostras pré-Ediacaranas (> 635 Ma), observou que betumes Proterozoicos quase sempre exibem uma UCM proeminente, quando comparadas a amostras Fanerozoicas (< 541 Ma). A UCM está presente mesmo em amostras preservadas na sua rocha original e que não apresentam nenhuma evidência de alteração secundária. Deste modo, apesar de também ser vista em cromatogramas de amostras Fanerozoicas, a UCM parece ser uma característica de betumes Proterozoicos e provavelmente é um reflexo das diferenças fundamentais nas fonte biológica e deposição de MO Pré-Cambriana (Pawlowska et al., 2013).

Como observados no TIC da fração de hidrocarbonetos saturados (q.v. Figura 3.5 pág. 39) nos betumes da Capa Carbonática Araras uma UCM pronunciada está presente em todos os cromatogramas. No entanto, a sua presença, como explicado acima, não pode ser explicada exclusivamente a processos de biodegradação. Além disso, no presente estudo, observa-se em todas as amostras um conjunto completo de *n*-alcanos de, pelo menos C₁₅ a C₃₅, além dos isoprenoides norpristano, Pr e Ph em abundâncias comparáveis aos *n*-alcanos, monometil alcanos, alquilciclopentanos e alquilcicloexanos, os quais seriam consumidos preferencialmente nos primeiros níveis de biodegradação. A distribuição de esteranos também não revela nenhuma alteração que evidencie biodegradação: tanto as amostras de Terconi, quanto as de Tangará têm distribuição de esteranos semelhantes.

Adicionalmente, quando se examina o cromatograma de massas *m/z* 177, nenhum sinal relativo à séries pseudo-homóloga dos 25-norhopanos é inicialmente evidente em nenhuma das amostras de Terconi. Ao contrário, o cromatograma *m/z* 177 é dominado por um único sinal (Figura 3.48). Nas amostras de Tangará, o RIC *m/z* 177 mostra o 30-norhopano (**61**, maior pico) e picos menores referentes aos homo-hopanos, os quais também apresentam o íon *m/z* 177 em seus espectros de massas e respondem no RIC *m/z* 177.

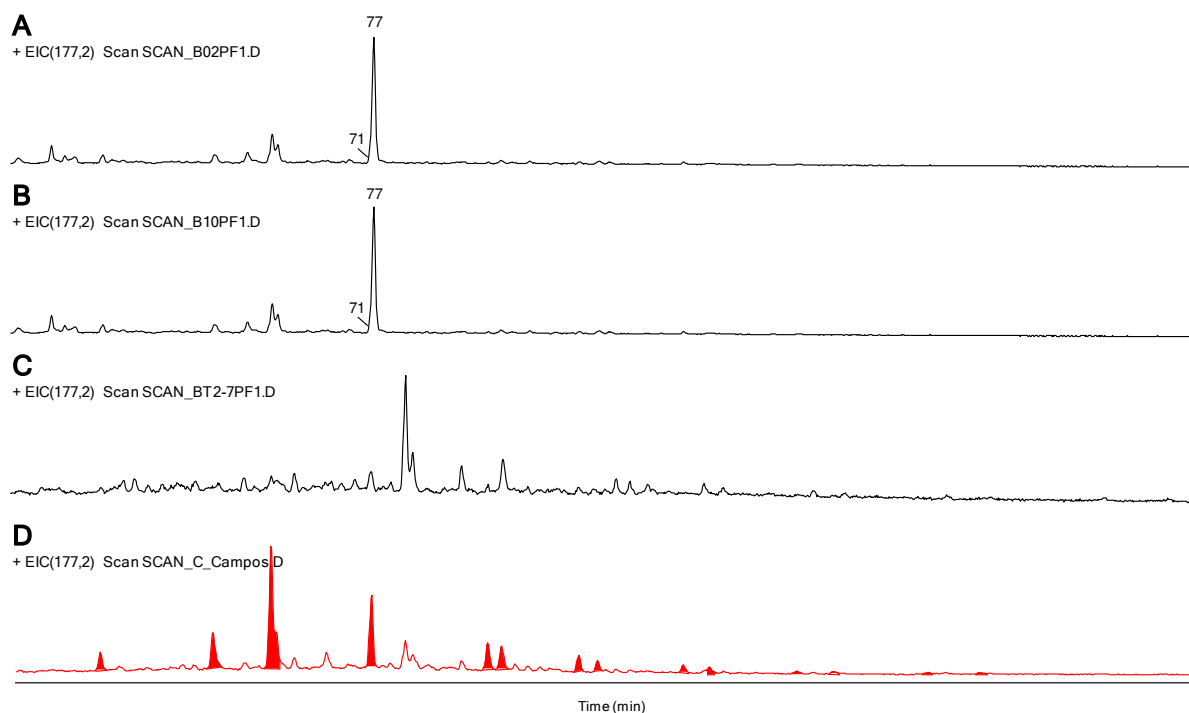


Figura 3.48 – RIC m/z 177 comparando entre a (A) Formação Mirassol d'Oeste e a (B) Formação Guia em Terconi e a (C) Formação Guia em Tangará com (D) uma amostra biodegradada da Bacia de Campos.

A inspeção do espectro de massas do principal sinal no RIC m/z 177 das amostras de Terconi revela uma mistura de dois componentes, consistentes com as fórmulas $C_{28}H_{48}$ e $C_{29}H_{50}$, os quais coeluem em coluna de 30 m. Uma posterior análise em coluna cromatográfica de 60 m, promove alguma separação cromatográfica e revela que o menor componente ($C_{29}H_{50}$) se trata do 25-norhopano (71) (Figura 3.49). Experimentos de MRM monitorando as transições $M^{+*} \rightarrow m/z$ 191 e $M^{+*} \rightarrow m/z$ 177 também confirmaram essa observação. O maior componente ($C_{28}H_{48}$) possui um padrão de fragmentação consistente com uma estrutura de um triterpano pentacíclico (Figura 3.49).

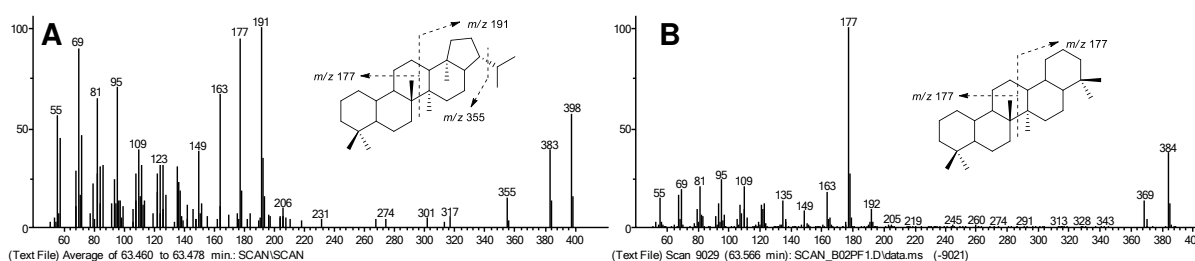


Figura 3.49 – Espectros de massas de (A) 25-norhopano 71 e (B) -25,28-bisnorgammacerano 77.

Um composto com as mesmas características espectrais eluindo próximo do 25-norhopano foi relatado por Bao (1997) em amostras de rocha e óleo não-biodegradados da Bacia de Santanhu, Xinjiang, China, o qual foi atribuído como sendo um 25,30-bisnorgammacerano.

Usando CG×CG-EMTDV, Aguiar et al. (2011) relataram uma separação cromatográfica entre o 25-norhopano e um composto com espectro de massas idêntico àquele das amostras chinesas. Eles sugeriram se tratar do 25,28-bisnorgamacerano **77**. Baseados na semelhança entre o espectro observado nas amostras de Terconi e aqueles relatados na literatura (Bao, 1997; Aguiar et al., 2011), aliado à ocorrência de gamacerano nas amostras de Tangará, o composto foi atribuído com sendo o 25,28-bisnorgamacerano **77**.

Na tentativa de detectar a série pseudo-homóloga de 25-norhopanos, alíquotas mais concentradas de todas as amostras foram reanalisadas por SCAN, SIM e MRM. Uma inspeção mais detalhada do cromatograma de massas m/z 177 revela uma distribuição de sinais cujos espectros de massas sugerem traços de uma série de C_{30} a C_{32} pseudo-homólogos de 25-norhopanos (**72-74**), porém em apenas duas das amostras de Terconi. Análises por MRM das transições $M^{+} \rightarrow m/z$ 177, diagnósticas para os 25-norhopanos, revelam que a série se estende até C_{33} (**75**) porém, novamente, em apenas duas amostras.

Dentre os biomarcadores, os terpanos tricíclicos são os mais resistentes à biodegradação (Peters et al., 2005). No entanto, Howell et al. (1984) relatou terpanos tricíclicos demetilados na junção dos anéis A e B (17-norqueilantanos, por analogia aos 25-norhopanos) no cromatograma m/z 177 de amostras de óleos severamente degradadas da Colômbia. Nas amostras estudadas aqui, embora alguns hopanos desmetilados estejam presentes, nenhum terpano tricíclico desmetilado foi detectado.

Várias linhas de evidência sugerem que a presença de 25-norhopanos em amostras não tem relação direta com a biodegradação. Alguns argumentam que os 25-norhopanos já se encontram presentes no sedimento e são progressivamente enriquecidos durante a biodegradação. Outros sugerem que os 25-norhopanos sejam formados por bactérias no início da diagênese. Existem evidências que suportam essas hipóteses, mas os resultados não são conclusivos (Chosson et al., 1992; Bennett et al., 2006; Bennett et al., 2007; Lamorde et al., 2015).

A detecção de quantidades traço de alguns isômeros da série pseudo-homóloga de 25-norhopanos e em apenas duas amostras, aliado à presença de uma série completa de n -alcanos, de monometilalcanos, de alquilcicloexanos, de alquilciclopentanos, de isoprenoides acíclicos e ausência de evidências para a degradação de hopanos, esteranos e terpanos tricíclicos são claros indicativos de que as diferenças observadas entre as amostras de Terconi e Tangará não podem ser atribuídas ao processo de biodegradação como fator determinante.

3.2.5.3 Hipótese 3: Contribuição de fonte

Uma contribuição de fonte poderia também explicar a distribuição pouco comum de terpanos vista nessas amostras de Terconi. Kruge *et al.* (Krugue et al., 1990a; Krugue et al., 1990b) observaram uma predominância de terpanos tricíclicos de C₁₉-C₄₁ associada à baixa abundância de hopanos em folhelhos betuminosos de uma sequência lacustre. Eles sugeriram que tais compostos seriam produzidos por organismos procarióticos como parte de seu metabolismo ou como resposta a algum tipo de *stress* (químico) ambiental, possivelmente relacionado as condições anóxicas, moderadamente salinas e alcalinas durante a deposição. Nabbefeld et al. (2010) também observou uma alta abundância de terpanos tricíclicos sobre hopanos em amostras da transição Permiano/Triássico de Lusitaniadalen, Spitsbergen, Noruega, associada a mudanças relacionada ao evento de extinção. (Grosjean et al., 2012), analisando amostras da família de óleos Q de Omã, associados Cambriano, também observou uma abundância de terpanos tricíclicos no cromatograma *m/z* 191.

Os terpanos tricíclicos são amplamente encontrados em amostras geológicas, particularmente em amostras com MO associada a *Tasmanitas* (Aquino Neto et al., 1982; Revill et al., 1994; Greenwood et al., 2000). No entanto Dutta et al. (2006), analisando algas prasinófitas (*Tasmanitas* e *Leiosphaeridias*) de uma sequência do Siluriano-Denoviano no sudeste da Turquia, não conseguiu detectar no produto de pirólise de *Tasmanitas*. Porém no pirolisado de *Leiosphaeridias* foram detectados abundantes terpanos tricíclicos, sugerindo (1) outros organismos além das *Tasmanitas* como fonte para tais compostos e/ou que (2) nem sempre as *Tasmanitas* estiveram associadas aos terpanos tricíclicos.

Hidalgo (2007), realizando análises microfossilíferas de amostras das formações Mirassol d'Oeste e Guia, identificou a presença de uma variedade de acritarcos *Leiosphaeridios*. Baseados nesses resultados e naqueles relatos de Dutta et al. (2006) é possível que a predominância de terpanos tricíclicos no cromatograma de massas *m/z* 191 das amostras de Terconi esteja associada à presença dessas algas no ambiente deposicional e, por consequência, como fonte de MO durante a deposição dessas amostras.

Outro fato importante é a presença do gamacerano (78) exclusivamente nas amostras de Tangará. O gamacerano, um triterpano pentacíclico não-hopanoide, foi observado no cromatograma de massas *m/z* 191 das amostras de Tangará. Seu precursor biológico é o tetraimanol (79, Figura 3.50), um álcool triterpênico presente em ciliados que se alimentam de bactérias. Esses organismos proliferam em ambientes com coluna d'água estratificada,

geralmente devido a diferenças de salinidade. Deste modo que a abundância de gamacerano é um indicador dessa condição no paleoambiente deposicional (Sinninghe Damsté et al., 1995; Peters et al., 2005).

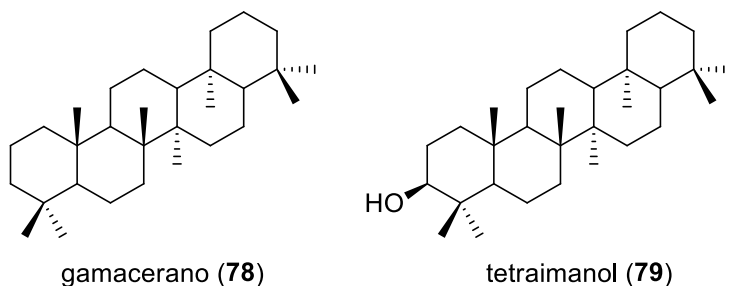


Figura 3.50 – Estruturas do gamacerano (78) e de seu precursor biológico, o tetraimanol (79).

Os valores da relação gamacerano/hopano (78/62) variam de 0,23 a 0,26, sugerindo um ambiente deposicional com coluna d'água estratificada devido a salinidade durante a deposição de sedimentos em Tangará de Serra. Isso reforça a ideia de que a diferenças entre a distribuição de biomarcadores entre as localidades de Mirassol d'Oeste e Tangará da Serra não se deve apenas a diferenças na entrada da matéria orgânica, mas também a diferentes paleoambientes deposicionais durante a sedimentação.

3.2.6 Hidrocarbonetos aromáticos

Os betumes investigados contêm baixas concentrações relativas de hidrocarbonetos aromáticos, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e seus alquil derivados além de alguns compostos heterocíclicos aromáticos. Por conta disso esses compostos foram analisados somente no modo SIM. A Figura 3.51 mostra um cromatograma parcial representativo das amostras analisadas. A Tabela 3.9 apresenta a lista dos compostos identificados por comparação das ordens de retenção relativa com dados da literatura.

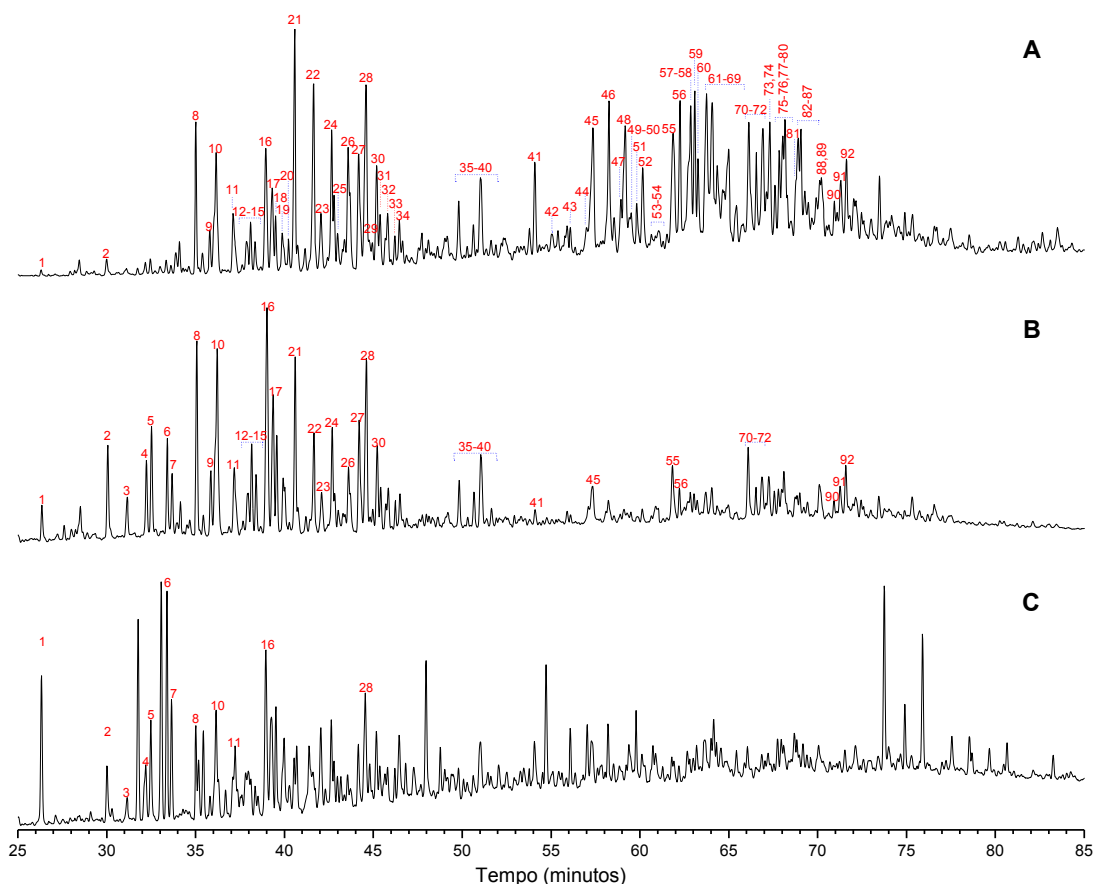


Figura 3.51 – Cromatograma parcial do TIC da fração aromática de amostras representativas dos betumes investigados. Os íons usados na análise estão listados no item 5.7.2, pág. 132. **A**, Fm. Mirassol d'Oeste (Mina Terconi). **B**, Fm. Guia (Mina Terconi). **C**, Fm. Guia (Mina Tangará).

Dentre a variedade de compostos aromáticos identificados, destacam-se os esteranos aromáticos. Seguindo a tendência da fração saturada, a distribuição de esteranos triarômicos nas amostras de betumes investigadas neste trabalho apresenta a predominância de colestanos triarômicos (Figura 3.53A), enquanto que ergostanos e estigmastanos triarômicos estão a baixo do limite de detecção. Essa mesma distribuição de esteranos triarômicos foi recentemente relatada por Brocks et al. (2016) na fração aromática de extratos de rochas do

Grupo Chuar (Membro Walcott, Grand Canyon, Arizona, ca. 740 Ma), da Formação Kanpa (Bacia de Officer, Austrália, ca. 780 Ma) e do Grupo Visingsö (Suécia, ca. 800-740 Ma).

Tabela 3.9 – Compostos identificados nas frações de hidrocarbonetos aromáticos das amostras investigadas. Os núcleos aromáticos básicos de cada composto são dados na Figura 3.52.

Pico	Composto	m/z	Pico	Compostos	m/z
1	P	178	47	2-MDNT	248
2	4-MDBT	198	48	8- + 3- + 9-MBN21T	248
3	3- + 2-MDBT	198	49	8-MBN12T	248
4	3-MP	192	50	6-MBN12T	248
5	2-MP	192	51	5-MBN21T	248
6	9-MP	192	52	6- + 4- + 7-MBN21T	248
7	1-MP	192	53	5-MBN12T	248
8	4,6-DMDBT	212	54	1-MBN21T	248
9	2,4-DMDBT	212	55	3-MC	242
10	2,6- + 3,6-DMDBT	212	56	2-MC	242
11	3,7- + 1,4- + 1,6- + 1,8-DMDBT	212	57	6-MC	242
12	3-EP	206	58	DMBNT	262
13	9-EP + 2-EP + 3,6-DMP + 1,3-DMDBT	206/212	59	DMBNT	262
14	2,6-DMP + 1,2- + 1,9-DMDBT	206/212	60	1-MC	242
15	2,7-DMP	206	61	DMBNT	262
16	3,10- + 1,3- + 3,9- + 2,10-DMP	206	62	DMBNT	262
17	1,6- + 2,9-DMP	206	63	DMBNT	262
18	1,7-DMP	206	64	DMBNT	262
19	2,3- + 1,9- + 4,9-DMP	206	65	DMBNT	262
20	Fa	202	66	DMBNT	262
21	2,4,6-TMDBT	240	67	DMBNT	262
22	2,4,7- + 2,4,8-TMDBT	240	68	DMBNT	262
23	1,4,8- + 3,4,6-TMDBT	240	69	DMBNT	262
24	1,4,7-TMDBT	240	70	DMC	256
25	2,6,7-TMDBT	240	71	DMC	256
26	1,3,7- + 3,4,7-TMDBT	240	72	DMC	256
27	1,3,6- + 1,3,9- + 3,5,9- + 1,3,5-TMP	220	73	TMBNT	276
28	1,5,9-TMP	220	74	TMBNT	276
29	1,6,9-TMP	220	75	DMC	256
30	2,3,6-TMP	220	76	DMC	256
31	2,3,9-TMP	220	77	TMBNT	276
32	2,6,9-TMP	220	78	TMBNT	276
33	2,6,10-TMP	220	79	TMBNT	276
34	1,7,9- + 1,3,8-TMP	220	80	TMBNT	276

Tabela 3.9 – Continuação.

Pico	Composto	m/z	Pico	Compostos	m/z
35	TeMP	234	81	DMC	256
36	TeMP	234	82	TMBNT	276
37	TeMP	234	83	TMBNT	276
38	TeMP	234	84	TMBNT	276
39	TeMP	234	85	TMBNT	276
40	TeMP	234	86	TMBNT	276
41	BN21T	248	87	TMBNT	276
42	BN12T	248	88	TMC	270
43	BN23T	248	89	TMBNT	276
44	BA	228	90	TMC	270
45	C	228	91	TMC	270
46	10-MBN21T	248	92	TMC	270

P, fenantreno; **MP**, metilfenantreno; **DMP**, dimetilfenantreno; **TMP**, trimetilfenantreno; **TeMP**, tetrametilfenantreno; **EP**, etilfenantreno; **DBT**, dibenzotiofeno; **MDBT**, metildibenzotiofeno; **DMDBT**, dimetildibenzotiofeno; **TMDBT**, trimetildibenzotiofeno; **C**, criseno; **MC**, metilcriseno; **DMC**, dimetilcriseno; **TMC**, trimetilcriseno; **Fa**, fluoranteno; **BN21T**, benzo[*b*]nafto[2,1-*d*]tiofeno; **MBN21T**, metilbenzo[*b*]nafto[2,1-*d*]tiofeno; **DMBNT**, dimetilbenzo[*b*]nafto[2,1-*d*]tiofeno; **TMBNT**, trimetilbenzo[*b*]nafto[2,1-*d*]tiofeno; **BN12T**, benzo[*b*]nafto[1,2-*d*]tiofeno; **BN23T**, benzo[*b*]nafto[2,3-*d*]tiofeno; **BA**, benzo[*a*]antraceno.

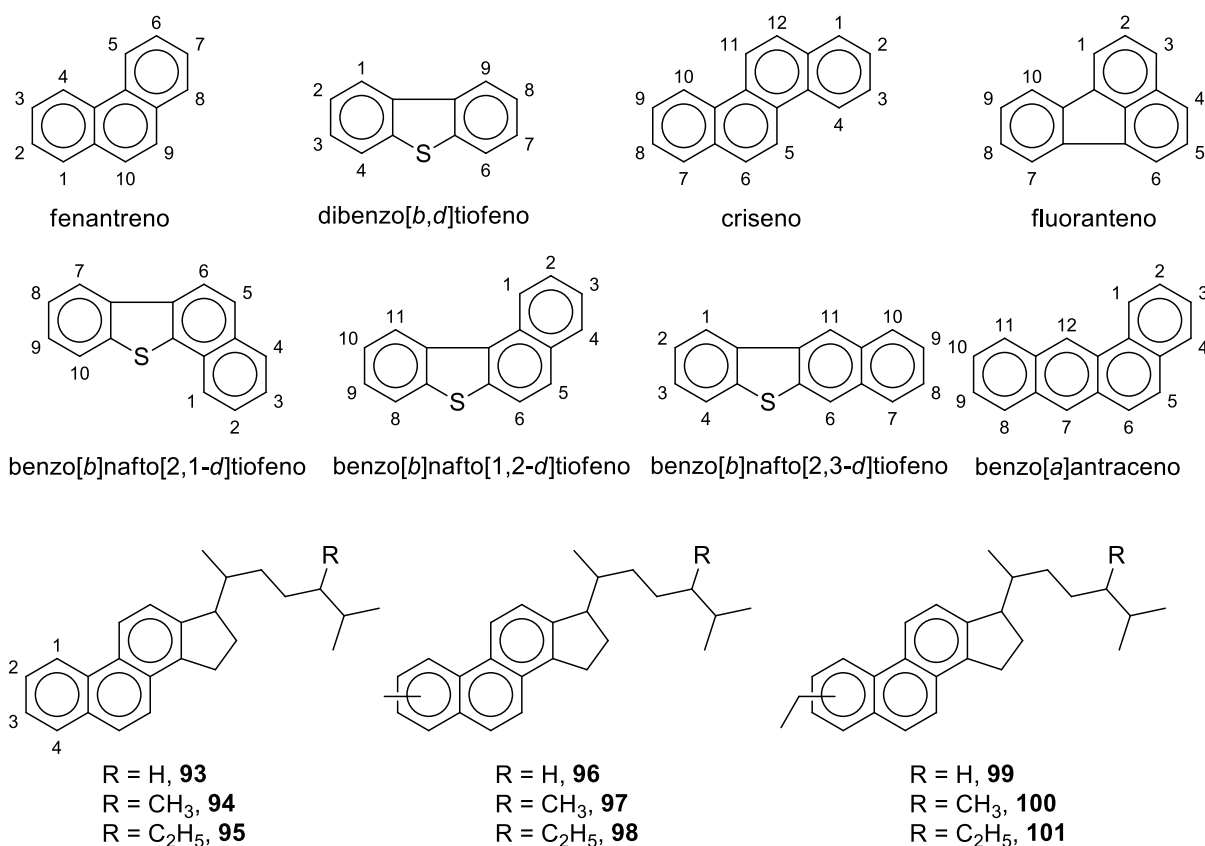


Figura 3.52 – Núcleos aromáticos básicos dos principais compostos aromáticos identificados.

A predominância de colestanos triarômicos **93** também é refletida na distribuição dos A-metilcolestanos triarômicos (Figura 3.53B). Nenhum A-metilergostano **96**, A-metilestigmastano **97** ou dinosterano triarômicos foi detectado. Ao contrário do observado na fração saturada, os 3-metil- e 4-metilcolestanos triarômicos têm igual abundância na fração aromática, seguidos dos 2-metilcolestanos triarômicos. Os 4-metilesteranos têm precursores biológicos diretos, mas nenhum 4-metilesterano foi detectado na fração saturada. Desse modo, é possível sugerir que os 4-metilcolestanos triarômicos provavelmente tenham sido formados a partir da transferência do grupo metil de C-10 para C-4 durante a aromatização (Mackenzie et al., 1982).

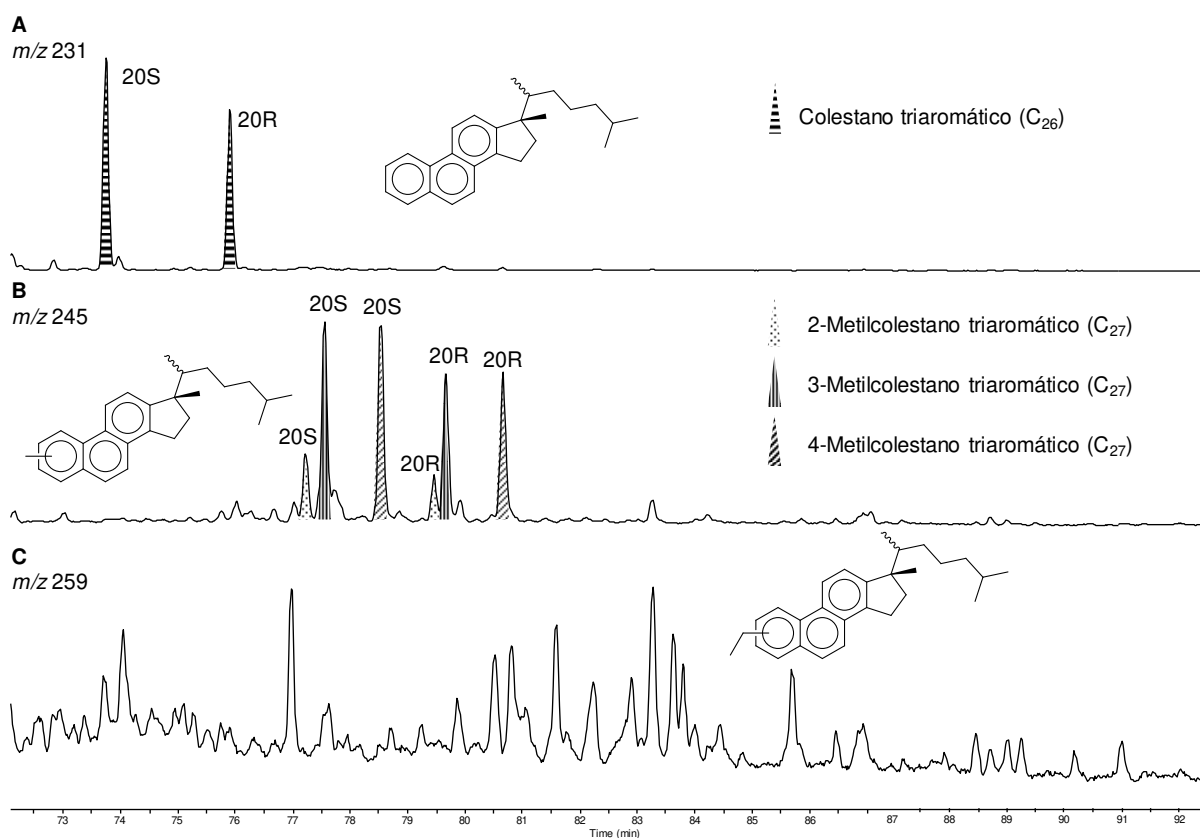


Figura 3.53 – RICs m/z 231, m/z 245 e m/z 259 representativos mostrando a distribuição (A) colestanos triarômicos (B) A-metilcolestanos triarômicos e (C) A-etilcolestanos triarômicos. Note a ausência de sinais referentes aos equivalentes triarômicos dos ergostanos e estigmastanos triarômicos. Os compostos foram identificados com base nos dados de Brocks et al. (2016).

Da mesma forma que os colestanos e os 3-metilcolestanos observados na fração saturada, os colestanos triarômicos e A-metilcolestanos triarômicos aparecem exclusivamente como derivados do colestano, suportando a observação de que os ergostanos e estigmastanos estão, de fato, abaixo do limite de detecção. Baseado na ocorrência de 3-

etilcolestanos na fração saturada, é possível que os picos no RIC m/z 259 da fração aromática (Figura 3.53C) sejam uma mistura de 2-, 3- e 4-etilcolestanos triaromáticos.

3.3 Conclusão

O presente trabalho investigou a composição da matéria orgânica solúvel presente na Capa Carbonática Araras, relacionada ao evento de glaciação Marinoana, durante o Neoproterozoico, representado pelo Grupo Araras (MT).

A investigação geoquímica orgânica do betume presente na Capa Carbonática Araras revelou uma distribuição de compostos que compartilham semelhanças notáveis com outras amostras de capas carbonáticas Pré-Cambrianas de idades similares ao redor do mundo. Além de uma pronunciada mistura complexa não-resolvida, típica de amostras do Proterozoico, a fração saturada dos betumes mostrou uma distribuição unimodal de n -alcanos de n -C₁₄ a n -C₃₆ com máximo em n -C₁₉, sugerindo uma contribuição de matéria orgânica de origem algal. Uma série de monometil alcanos de C₁₄ a C₂₅ foram identificados e atribuídos a matéria orgânica de cianobactérias, por se tratarem de biomarcadores característicos desses organismos fonte, importante de matéria orgânica no Pré-Cambriano e detectados em várias amostras dessa época. As relações Pr/Ph e a detecção de isoprenoides acíclicos de C₂₁-C₃₀ sugerem baixos níveis de oxigênio dissolvido e a presença de bactérias halófilas do paleoambiente.

As razões de esteranos específicos, além de sugerir estágios iniciais de evolução térmica para o betume equivalentes aos estágios iniciais/intermediários da janela de óleo, indicam a presença de eucariontes (algas vermelhas) no ambiente deposicional com uma camada d'água superficial com maior concentração de oxigênio dissolvido. A extrema predominância de colestanos é corroborada pela distribuição de 3-alkilcolestanos na fração de hidrocarbonetos saturados e pelos colestanos triaromáticos e derivados na fração de hidrocarbonetos aromáticos. Adicionalmente a baixa abundância de diasteranos, típica de matéria orgânica depositada em ambiente carbonático, suporta a hipótese da origem autóctone do betume preservado na Capa Carbonática Araras.

A distribuição de terpanos foi notavelmente diferente entre as amostras coletadas nas pedreiras Terconi e Tangará, independente da formação amostrada. As amostras de Terconi, com representantes das Formações Mirassol d'Oeste e Guia, mostraram exclusivamente terpanos tricíclicos, 25,28-bisnorgamacerano e 25-norhopano, com hopanos regulares abaixo do limite de detecção. As amostras de Tangará, com representantes exclusivamente da Formação Guia, apresentaram uma distribuição de terpanos mais comumente encontrada, com terpanos tricíclicos de C₁₉ a C₃₀, hopanos regulares de C₂₇ a C₃₅ além da presença de

gamacerano, um típico indicador de estratificação da coluna d'água ou salinidade no ambiente deposicional.

Embora processos como biodegradação e/ou evolução térmica não possam ser descartados, as diferenças na distribuição de terpanos são mais facilmente explicadas por mudanças faciológicas das fontes da MO, possivelmente devido a fatores locais que influenciaram sua geração e/ou permitiram a preservação seletiva dessa MO.

Capítulo 4 Caracterização por CG×CG-EM/EM

4.1 Introdução

A Cromatografia em fase Gasosa Bidimensional Abrangente (CG×CG) é uma técnica analítica que permite separações cromatográficas dos analitos em uma amostra baseada em dois mecanismos de separação (idealmente) independentes. De uma maneira simples, os principais componentes de um sistema CG×CG são duas colunas cromatográficas com diferentes fases estacionárias conectadas em série através de um modulador. A função do modulador é coletar periodicamente os analitos eluindo da primeira coluna, concentrá-los e reinjetá-los na segunda coluna antes de chegarem ao detector. Os sinais que eventualmente coeluem na primeira coluna podem ser separados na segunda, aumentando a resolução cromatográfica.

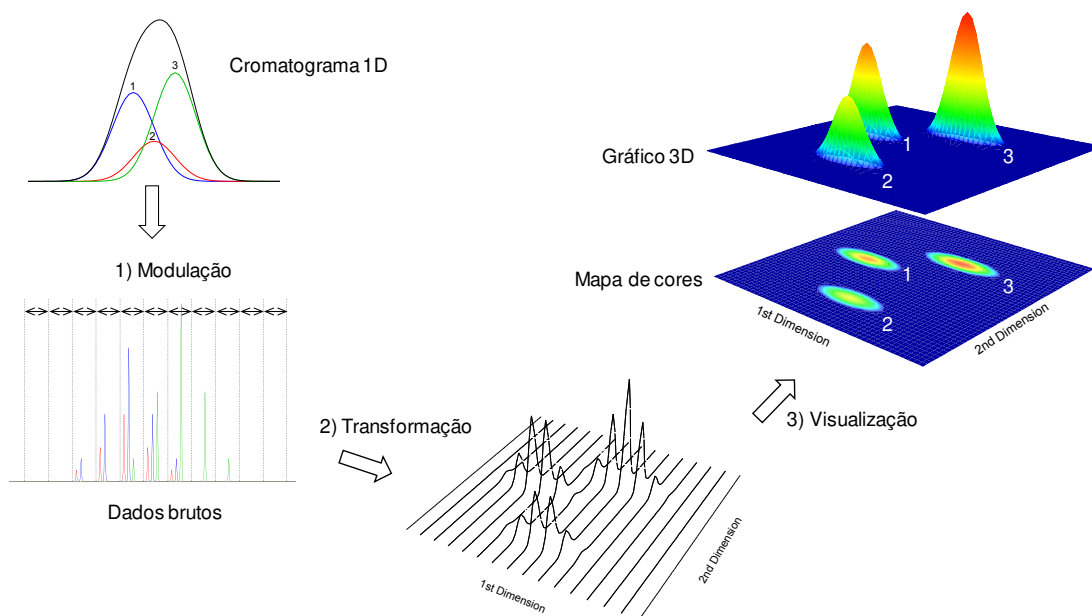


Figura 4.1 – Esquema ilustrativo mostrando o princípio da geração e visualização dos dados em CG×CG. Adaptado de Dallüge et al. (2003).

O processo de modulação (normalmente de 4 a 8 s) gera picos muito estreitos (80-600 ms na base) o que exige um detector rápido o suficiente para permitir a correta reconstrução do sinal. Considerando que seriam necessárias pelo menos 20 medidas de sinal por pico para a sua

digitalização, isso demandaria taxas de aquisição de 50-200 Hz, o campo da CG×CG foi dominado quase que exclusivamente pelo Detector por Ionização em Chama (DIC). Entretanto, a informação estrutural é perdida em tais detectores. A hifenação com o espectrômetro de massas (EM), normalmente usado na CG convencional, adiciona uma terceira dimensão analítica. A configuração de EM mais usada em CG×CG é o espectrômetro de massas por tempo de voo (EMTDV). Esses sistemas podem alcançar taxas de aquisição de até 500 Hz, ideais para a construção de cromatogramas em CG×CG e, talvez mais importante, para a quantificação dos analitos (Eiserbeck et al., 2015).

Quando aplicada na caracterização de amostras de origem geológica, a CG×CG-EMTDV, tem sido aplicada na análise de biomarcadores em óleos (e.g. Silva et al., 2011; Araújo & Azevedo, 2016), para estimar a extensão da biodegradação (e.g. Soares et al., 2013; Li et al., 2014), na avaliação do paleoambiente deposicional (e.g. Oliveira et al., 2012; Kiepper et al., 2014) e na composição de misturas complexas não-resolvidas (UCM na sigla em inglês) (e.g. Ventura et al., 2008; Li et al., 2015). Infelizmente, o alto custo de tais instrumentos têm limitado sua difusão nos laboratórios.

Os espectrômetros de massas quadrupolares (EMQ), ao contrário dos EMTDV, têm custo relativamente baixo e são comumente usados em combinação com a CG. No entanto, o seu uso CG×CG tem sido historicamente limitado pelas baixas taxas de aquisição alcançadas por esses instrumentos no modo varredura (Frysiner & Gaines, 1999).

Devido aos avanços em eletrônica rápida, os EMQ modernos têm conseguido velocidades de varredura de até 20000 unidades de massa atômica por segundo (u/s), capazes de adquirir espectros cobrindo faixas úteis de massas variadas a uma taxa de 50 Hz (Adahchour et al., 2005; Mondello et al., 2005; Purcaro et al., 2010), o que é adequado para CG×CG.

Em amostras de óleo e extratos de rocha, os principais componentes são hidrocarbonetos saturados, de uma variedade de isômeros e séries homólogas e, mesmo usando EMTDV ou EMQ, alguns cromatogramas bidimensionais ainda são muito complexos. Nesse sentido, uma alternativa pode ser o uso de espectrômetros de massas triplo-quadrupolares (EMTQ) como detectores em CG×CG. Um CG×CG-EMTQ foi usado por Poliak et al. (2008) para detectar e quantificar Diazinon (um inseticida) em amostras de coentro. Os experimentos foram feitos em modo varredura com uma faixa de massas de 50-400 Da com taxa de aquisição de 6,25 Hz e velocidade de varredura de 2100 u/s.

O modo varredura de perda neutra é um dos modos de aquisição de um instrumento triplo-quadrupolo. Nesse modo tanto o primeiro (Q_1) quanto o terceiro quadrupolos (Q_3) executam a varredura juntos, mas com uma diferença de massa constante. Esse modo permite

o reconhecimento seletivo de todos os íons que, por fragmentação na câmara de colisão (q_2), levam a perda de um dado fragmento neutro (e.g. H_2 , H_2O , CO , CO_2 , N_2 , NH_3 , HF , HCl , HBr , HI e $H_2C=CH_2$) (De Hoffmann, 1996).

Hashimoto et al. (2011) usaram um CG×CG-EMTQ no modo perda neutra para a análise de compostos organo-halogenados em amostras ambientais. Eles monitoraram perdas de ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br e ^{81}Br a uma taxa de aquisição de 20 Hz. Fushimi et al. (2012) desenvolveram um método para a determinação seletiva de 29 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e derivados (oxo-, nitro- e metil-) presentes no material particulado resultante da queima do diesel em motores de combustão interna. Os dados foram obtidos no modo MRM a uma taxa de aquisição de 24-26 Hz. Tranchida e colaboradores usaram um CG×CG-EMTQ para analisar amostras de óleos essenciais de laranja, tangerina e hortelã nos modos MRM e varredura (40-450 Da para laranja e 40-360 Da para tangerina e hortelã) com taxa de aquisição de 25 Hz e velocidade de varredura de 20000 u/s (Tranchida et al., 2013a; Tranchida et al., 2013b).

Amostras geológicas, tais como extratos orgânicos ou óleos, são misturas de milhares de compostos, desde os *n*-alcanos, hidrocarbonetos policíclicos saturados e aromáticos, metaloporfirinas e outros compostos contendo heteroátomos. Esses compostos variam em concentração, classes químicas e polaridades e representam um desafio para qualquer técnica de separação.

Em CG×CG a principal dificuldade é conseguir uma condição cromatográfica (combinação de colunas, temperaturas, velocidade de gás de arraste, taxa de aquisição, tipo de modulador, condições de modulação etc.) que consiga uma boa separação dos componentes em misturas com o nível de complexidade dos extratos de rochas que são alvo deste trabalho, que contém compostos com ampla faixa de volatilidades e propriedades químicas (moléculas contendo de 10 a 40+ átomos de C).

Recentemente, Zoccali et al. (2015) desenvolveram uma combinação direta de um cromatógrafo em fase líquida (CL) com um CG×CG-EMTQ. O sistema resultante, um CL-CG×CG-EMTQ foi usado para analisar uma amostra de alcatrão de hulha. O EMTQ foi operado no modo varredura, com faixa de massas de 45-360 Da e taxa de aquisição de 33 Hz bem como no modo MRM, com taxa de aquisição de 50 Hz. Segundo os autores, a fração de hidrocarbonetos saturados foi composta principalmente por alcanos lineares, ramificados e cíclicos de C_{11} a C_{28} .

O grupo do prof. Fabio Augusto, do Laboratório de Cromatografia Gasosa do Instituto de Química da Unicamp, foi pioneiro no uso do CG×CG-EMTQ no Brasil. Mogollon et al. (2016) foram os primeiros a usar um CG×CG-EMTQ para avaliar a distribuição de

biomarcadores de amostras de óleo da Bacia do Recôncavo. Eles usaram o instrumento nos modos (1) varredura, com velocidade de 20000 u/s, faixa de massa de 60-600 Da e 33,3 Hz de taxa de aquisição além de (2) MRM. A taxa de aquisição não foi especificada.

Depois do trabalho Mogollon et al. (2016), outros refinamentos foram feitos no equipamento com objetivo de melhorar a separação cromatográfica e usar todo o potencial da elevada velocidade de varredura, com consequente aumento na taxa de aquisição, que o EMTQ é capaz de fornecer.

Nesse capítulo serão mostrados os resultados do uso de CG×CG-EMTQ na caracterização das frações de hidrocarbonetos saturados das amostras do Craton Amazônico, já descritas no Capítulo 3.

4.2 O sistema CG×CG-EMTQ

O sistema CG×CG-EMTQ (Figura 4.1) consistiu de protótipo montado anteriormente no laboratório a partir de um CG-EMTQ (GCMS TQ8030, Shimadzu, Quioto, Japão). Para a modulação foi usado um modulador criogênico de duplo estágio do tipo *loop* desenhado e construído no laboratório. Para a separação cromatográfica, uma coluna apolar SLB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm; Supelco, Sigma-Aldrich) foi usada como primeira dimensão (1D). Para a segunda dimensão (2D) foi usada uma coluna de média polaridade: RTX-17Sil MS (1,5 m × 0,15 mm × 0,15 µm; Restek, Bellefont, USA). As colunas foram conectadas em série usando *Press-Tight*[®] (Restek, Bellefont, USA) e mantidas no mesmo forno. O *loop* foi feito tomando-se de 0,85 m de coluna SLB-5MS (0,25 mm × 0,25 µm; Supelco, Sigma-Aldrich). As dimensões da “coluna equivalente” (Shellie et al., 2004) foram calculadas como sendo 42,4 m × 0,25 mm e inseridas nas configurações do método. Com base nas dimensões equivalentes, as velocidades lineares (*v*) em cada segmento do conjunto de colunas (1D, *loop* e 2D) (Tranchida et al., 2013c) foram calculadas como sendo $v_{1D} = 40,0$ cm/s, $v_{loop} = 59,7$ cm/s e $v_{2D} = 253,1$ cm/s.

A modulação é conseguida por meio de jatos quente e frio alternados usando-se duas válvulas solenoides de duas vias (Ascoval, ASCO do Brasil, Barueri, São Paulo) eletricamente controladas por um microcontrolador Arduino[®] Duemilenove[®] (Ivrea, Itália). Para o jato frio foi usado gás N₂ (5 psi) resfriado com N₂ líquido (−196 °C). Para o jato quente foi usado gás N₂ (110 psi) aquecido resistivamente a 380 °C. Um circuito elétrico externo ligando a placa Arduino[®] e o equipamento permitiu sincronizar a modulação com o início da análise. Um pequeno programa com uma interface gráfica simples, escrita em Visual Basic 6.0, permitiu o envio das condições de modulação ao microcontrolador.

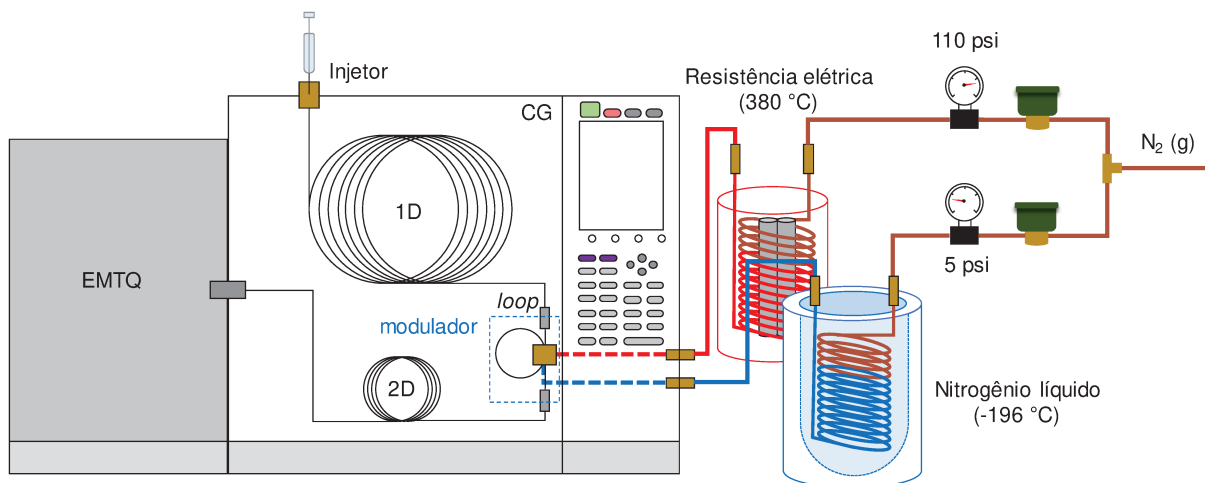


Figura 4.2 – Esquema representando o protótipo de CG×CG-EMTQ usado nesse trabalho.

4.3 Otimização das condições de modulação

Para a otimização das condições de modulação, as frações contendo hidrocarbonetos saturados de amostras das Bacias de Sergipe-Alagoas, Potiguar, Campos e Recôncavo foram injetadas manualmente no instrumento descrito acima. Para todas as análises a programação de temperatura foi de temperatura inicial de 70 °C seguida de rampa de aquecimento de 3 °C/min até 325, com tempo total de análise de 85 minutos. Mais detalhes das condições de análises são dados nos itens 5.9 e 5.10 (pág.133).

No primeiro teste o modulador foi programado com um período de modulação (PM) de 6000 milissegundos, sendo um jato frio (JF) com 4000 milissegundos seguido de um jato quente (JQ) de 2000 milissegundos de duração durante toda a análise. O cromatograma bidimensional resultante dessa condição é mostrado na Figura 4.3.

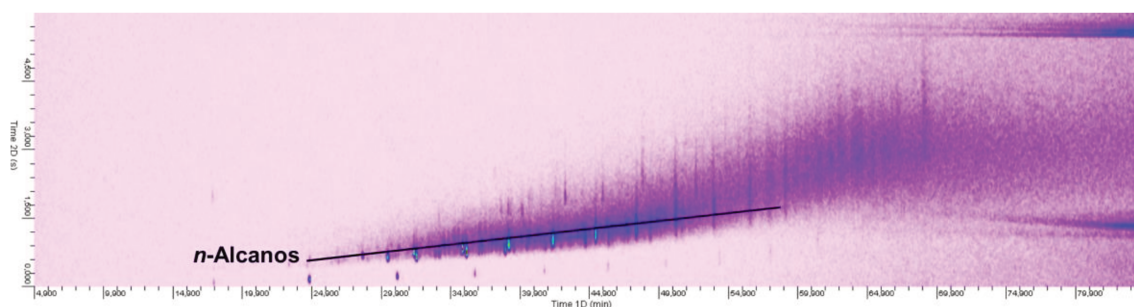


Figura 4.3 – Cromatograma bidimensional obtido para a amostra B01 usando PM 6000 ms, JF 4000 ms e JQ 2000 ms.

Nesse cromatograma é possível observar que os sinais são corretamente modulados até cerca de 45 minutos. À medida que a análise avança, observa-se um progressivo alargamento dos sinais na segunda dimensão, de modo que não é possível reconhecer nenhum sinal. O

alargamento dos sinais na segunda dimensão é resultado do frio excessivo. Os analitos são imobilizados de tal modo que do jato quente não é suficiente para uma correta remobilização, prejudicando a reinjeção na segunda dimensão. O efeito oposto também pode ocorrer. Um jato frio de curta duração pode não ser suficiente para a completa imobilização dos analitos fazendo com que os sinais apareçam com uma longa cauda ou que avancem sem terem sido imobilizados, aparecendo no ciclo de modulação seguinte como um sinal duplicado, efeito chamado de espelhamento. Os cromatogramas da Figura 4.4 ilustram esses efeitos.

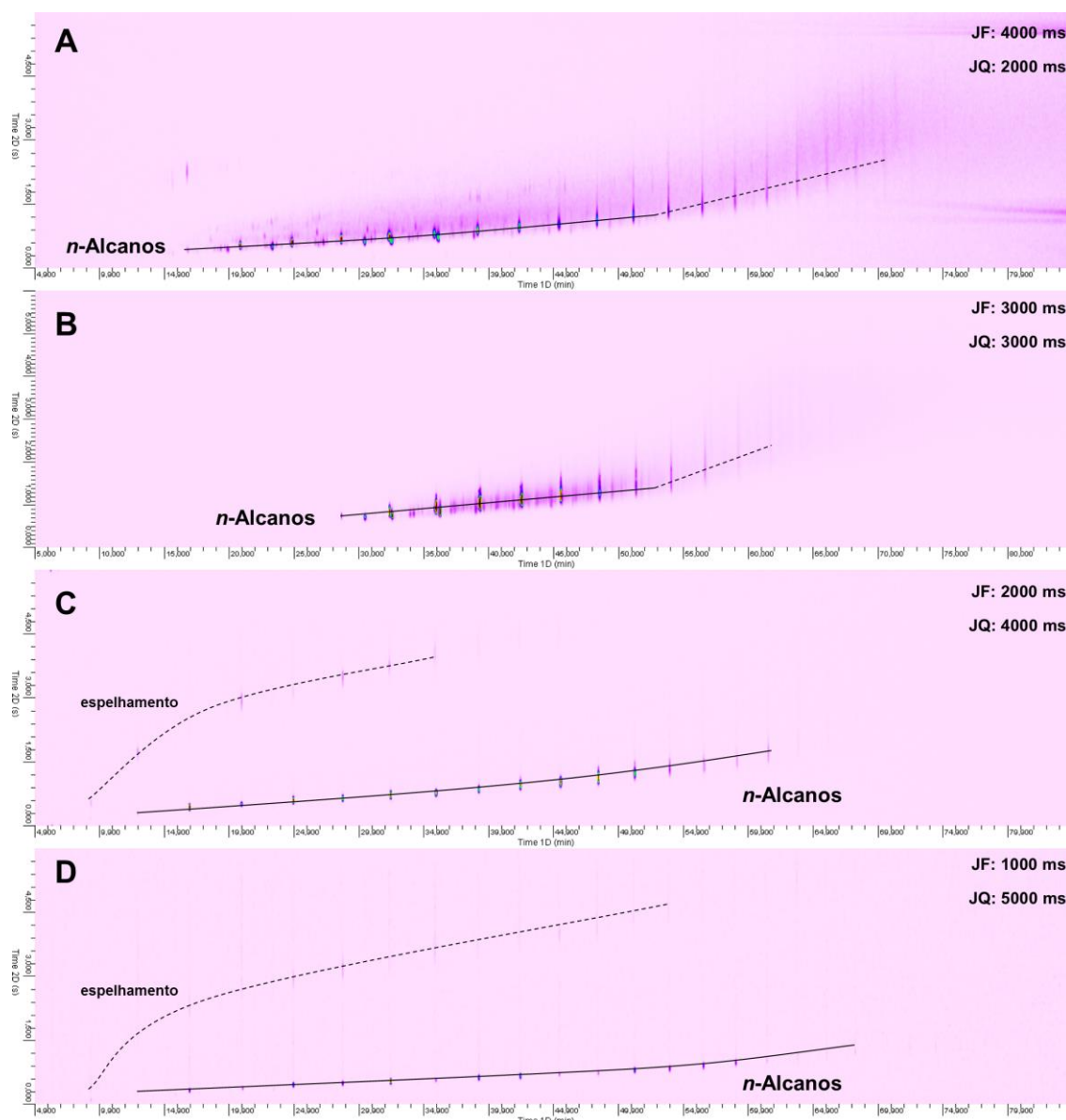


Figura 4.4 – Cromatograma bidimensional mostrando o efeito das diferentes proporções JF:JQ constantes no cromatograma.

Após investigar várias combinações de diferentes durações dos jatos, concluiu-se que nenhuma combinação de jatos quente e frio constantes seria suficiente para resolver todo o

cromatograma. O excesso de frio prejudica a remobilização dos analitos menos voláteis enquanto que o excesso de quente prejudica a imobilização dos analitos mais voláteis.

O modulador foi então reprogramado para permitir a mudança da duração dos jatos durante a análise, além de permitir que a duração total dos jatos fosse menor que o período de modulação ($JF + JQ \leq PM$), adicionando assim uma “parada” nos jatos. A Figura 4.5 mostra o efeito dessa alteração. O cromatograma foi obtido usando 4100 ms e 1900 ms de duração inicial de jatos frio e quente respectivamente. Um fator de 3 ms a cada 6 segundos (ciclo de modulação) foi decrementado do jato frio e incrementado ao jato quente. Ao final da análise (85 min) a duração dos jatos frio e quente foi de 3250 ms e 2750 ms, respectivamente.

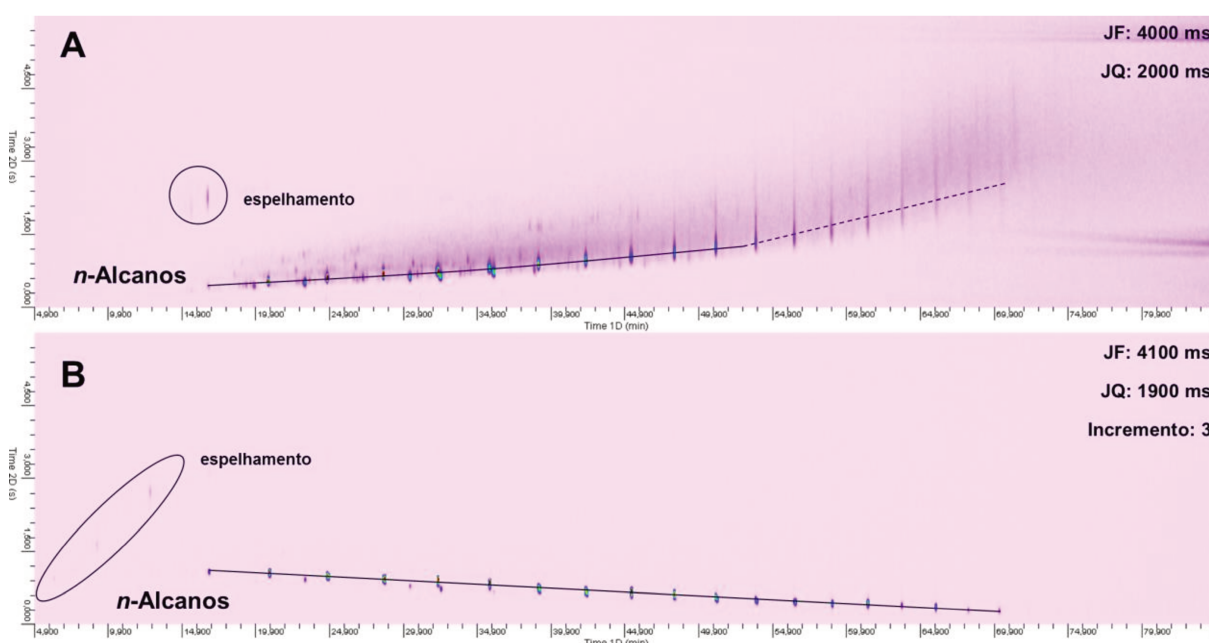


Figura 4.5 – Cromatograma bidimensional mostrando o efeito do incremento na duração dos jatos. (A) 4000:2000 constante e (B) 4100:1900 com incremento de 3 ms/ciclo (6 s).

A comparação da distribuição dos *n*-alcanos no cromatograma bidimensional da Figura 4.5 mostra que os homólogos são agora modulados com um mínimo de encaudamento. Com a progressiva diminuição da duração do jato frio e consequente aumento da duração do jato quente, os analitos menos voláteis são imobilizados e remobilizados de maneira eficiente se comparado cromatograma com modulação sem atualização da duração dos jatos. Outro efeito observado foi a linearização dos sinais no cromatograma, em comparação com a diagonalização observada nos cromatogramas até então obtidos. Nessa condição a estruturação do cromatograma, tipicamente observada em CG×CG, é observada mais facilmente, com as séries homólogas definidas por linhas retas através do cromatograma.

Apesar de modulados em condições de maior frio (4100 ms *versus* 4000 ms), alguns analitos mais voláteis sofreram espelhamento, provavelmente devido à ineficiente

remobilização dada pelo curto JQ fazendo com que os analitos saíssem no ciclo de modulação seguinte. Os homólogos superiores da série dos n -alcanos são vistos no cromatograma até C₃₁ (n -hentriacontano), apesar do progressivo encaudamento observado a partir dos homólogos n -C₂₂ (~50 min) devido à remobilização ineficiente. Adicionalmente os analitos menos voláteis apresentaram menor largura na segunda dimensão, indicando uma reinjeção mais eficiente. Várias combinações de incrementos foram testadas (Figura 4.6).

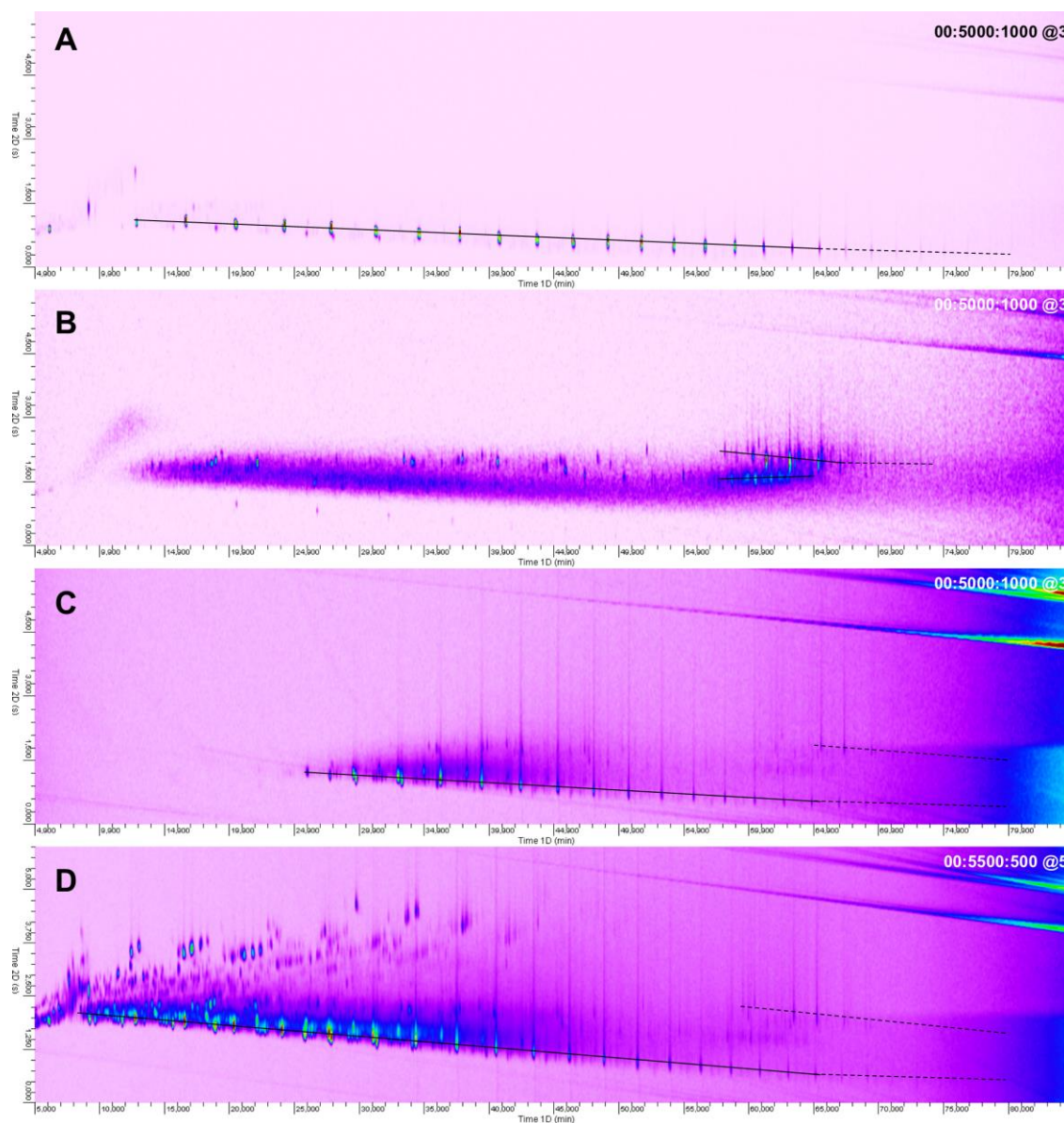


Figura 4.6 – Cromatogramas bidimensionais mostrando alguns dos testes com diferentes proporções de jatos frio e quente a diferentes incrementos. Em todos os cromatogramas o período de modulação foi de 6 s.

A partir dos cromatogramas da Figura 4.6 é possível observar que quando a avaliação é feita considerando-se tanto os n -alcanos quanto as diversas classes de biomarcadores (terpanos tricíclicos, esteranos e terpanos pentacíclicos), nenhuma delas mostrou-se satisfatória para a

imobilização e remobilização eficiente de todas as classes de compostos com o mínimo de encaudamento ao longo do cromatograma.

Com o objetivo de permitir um maior controle nas condições de modulação, o modulador foi novamente reprogramado. Essa atualização permitiu o uso de três diferentes incrementos na duração dos jatos quente e frio, capazes controlar a modulação de maneira independente em três porções do cromatograma. A Figura 4.7 mostra um cromatograma bidimensional resultante dessa atualização.

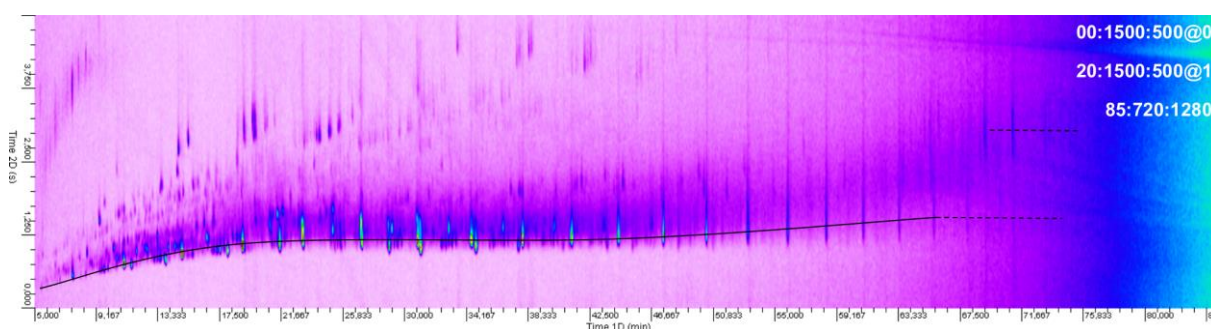


Figura 4.7 – Cromatograma bidimensional obtido usando período de modulação de 5 s, 00min:1500ms:500ms@0ms/ciclo, 20min:1500ms:500ms@1ms/ciclo e 85min:720ms:1280ms.

Dado o número de combinações possíveis, a abordagem de tentativa-erro para encontrar os parâmetros de modulação demandaria muito tempo. Uma abordagem usando planejamento experimental foi usada para otimizar as condições de modulação (Alexandrino et al., 2017, submetido). Resumidamente, foram avaliadas a 1) influência da duração dos jatos frio e quente, 2) suas proporções relativas ao período de modulação e 3) as combinações de incrementos que resultassem em uma condição de modulação capaz de permitir a imobilização e remobilização eficiente de todas as classes de compostos com o mínimo de encaudamento ao longo do cromatograma. Os resultados do planejamento indicaram as condições de modulação apresentadas na Tabela 4.1. O cromatograma obtidos nessas condições é apresentado na Figura 4.8.

Tabela 4.1 – Condições de modulação indicadas pelo planejamento experimental. O ciclo (período de modulação) foi de 5 segundos.

Tempo (min)	Jato Frio (ms)	Jato Quente (ms)	Incremento (ms/ciclo)	Pausa (ms)
0	2250	250	0	2500
20	2250	250	2	2500
61	1266	1234	0	2500
85	1266	1234	-	-

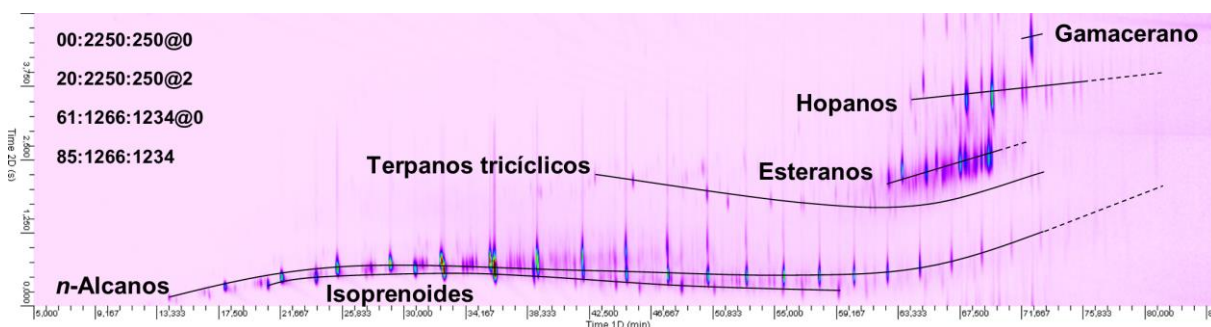


Figura 4.8 – Cromatograma bidimensional obtido nas condições indicadas pelo planejamento experimental (Tabela 4.1).

No cromatograma obtido nas condições otimizadas (Figura 4.8) é possível ver claramente as séries de *n*-alcanos de *n*-C₁₂ a, pelo menos, *n*-C₃₃; a série pseudo-homólogas de isoprenoides acíclicos; os terpanos tricíclicos, esteranos, hopanos e o gamacerano. Porém ainda se observa algum “avanço” dos analitos entre 42 e 55 minutos. As condições de modulação foram então levemente modificadas com o objetivo de minimizar esse o avanço. A Tabela 4.2 e da Figura 4.9 ilustram as condições de modulação usadas.

Tabela 4.2 – Condições de modulação usado nas análises de CG×CG nesse estudo. O ciclo (período de modulação) foi 5 segundos.

Tempo (min)	Jato Frio (ms)	Jato Quente (ms)	Incremento (ms/ciclo)	Pausa (ms)
0	2250	250	0	2500
30	2250	250	2	2500
61	1506	994	0	2500
85	1506	994	-	2500

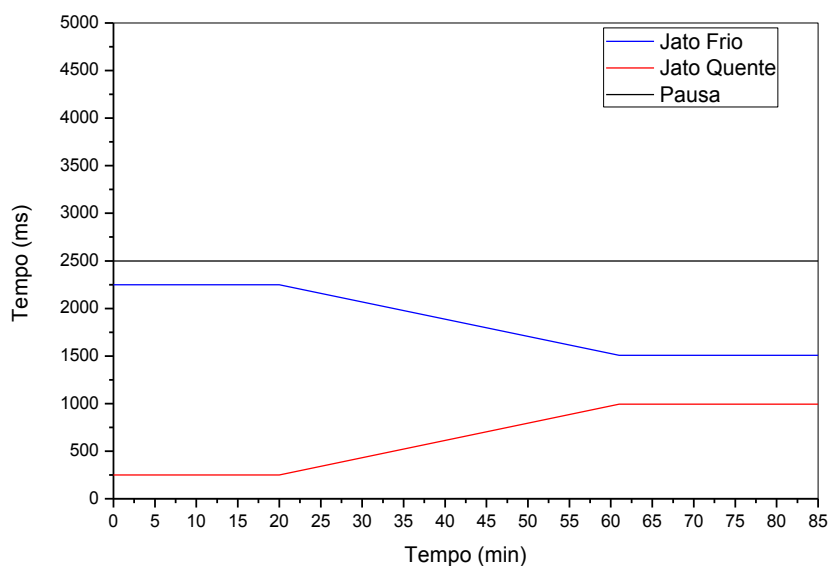


Figura 4.9 – Gráfico mostrando as condições de modulação usadas.

As condições de modulação da Tabela 4.2 e da Figura 4.9 foram usadas na aquisição dos dados a seguir.

4.4 Resultados e Discussão

A fração de hidrocarbonetos saturados de uma amostra de óleo do campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar (chamada a partir de agora de FzB-F1), foi usada durante a otimização das condições cromatográficas. Essa amostra foi escolhida por apresentar quase que exclusivamente biomarcadores. A Figura 4.10 apresenta o cromatograma bidimensional obtido para essa amostra usando um EMTQ em modo varredura, com velocidade de 20000 u/s, na faixa de massas 60-500 Da e uma taxa de aquisição de 40 Hz. O cromatograma unidimensional é mostrado para comparação.

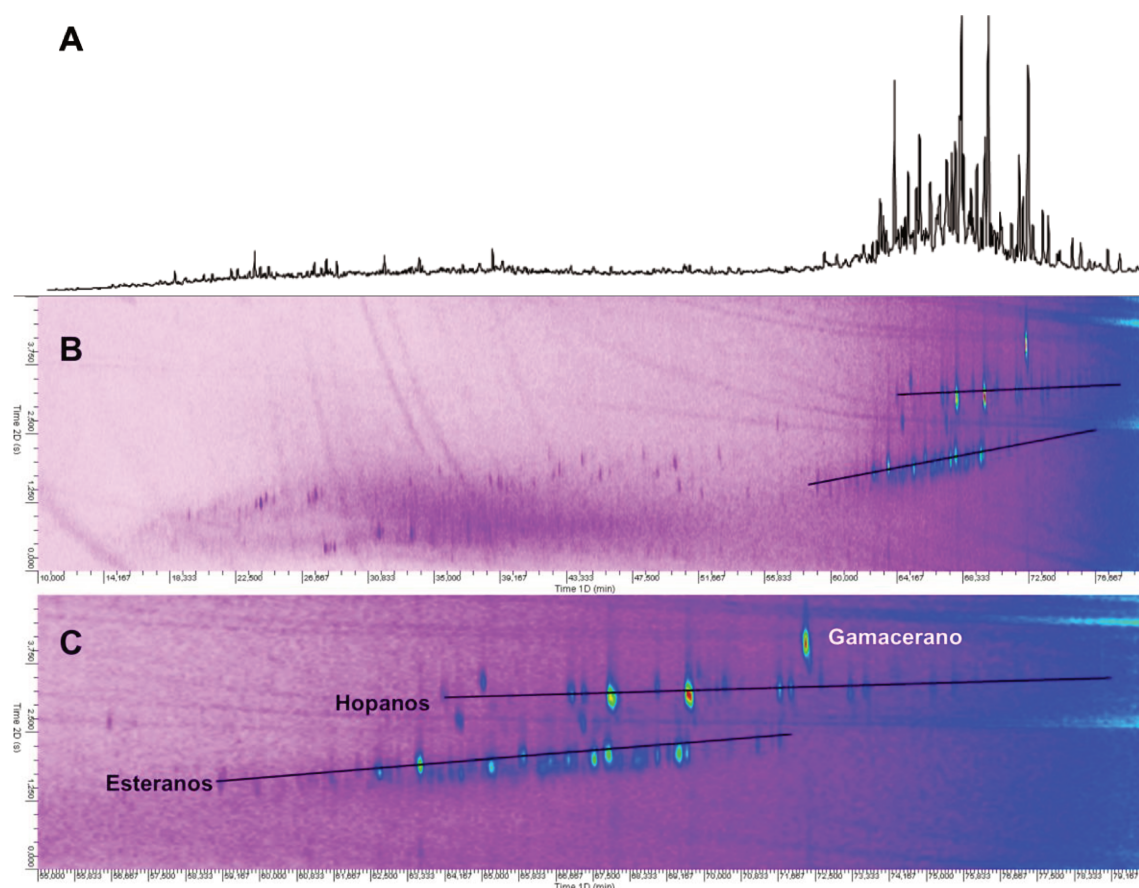


Figura 4.10 – Cromatograma da amostra FzB-F1 mostrando (A) a fração de hidrocarbonetos saturados analisando em um sistema CG-EM e (B) CG×CG-EMTQ no modo varredura. (C) Detalhe da distribuição de biomarcadores no plano cromatográfico.

O final do cromatograma é marcado por uma região de elevação da linha de base, devido à decomposição térmica das fases estacionárias das colunas (sangria). Isso é consequência da elevada temperatura necessária para volatilizar os componentes de maior massa molecular (e.g. $> C_{30}$). A sangria é particularmente problemática quando as amostras têm uma baixa abundância de biomarcadores. Quando as análises são feitas no modo varredura, além do ruído de fundo, inerente à alta taxa de aquisição dos dados, os baixos sinais comprometem a identificação. Quando os dados são adquiridos no modo SIM, monitorando-se 5 íons (m/z 85, m/z 177, m/z 191, m/z 217 e m/z 231) e usando uma taxa de aquisição nominal de 40 Hz, há uma melhoria significativa no aspecto dos perfis cromatográficos, com diminuição perceptível dos sinais de fundo oriundos de fragmentos resultantes da sangria da coluna (Figura 4.11).

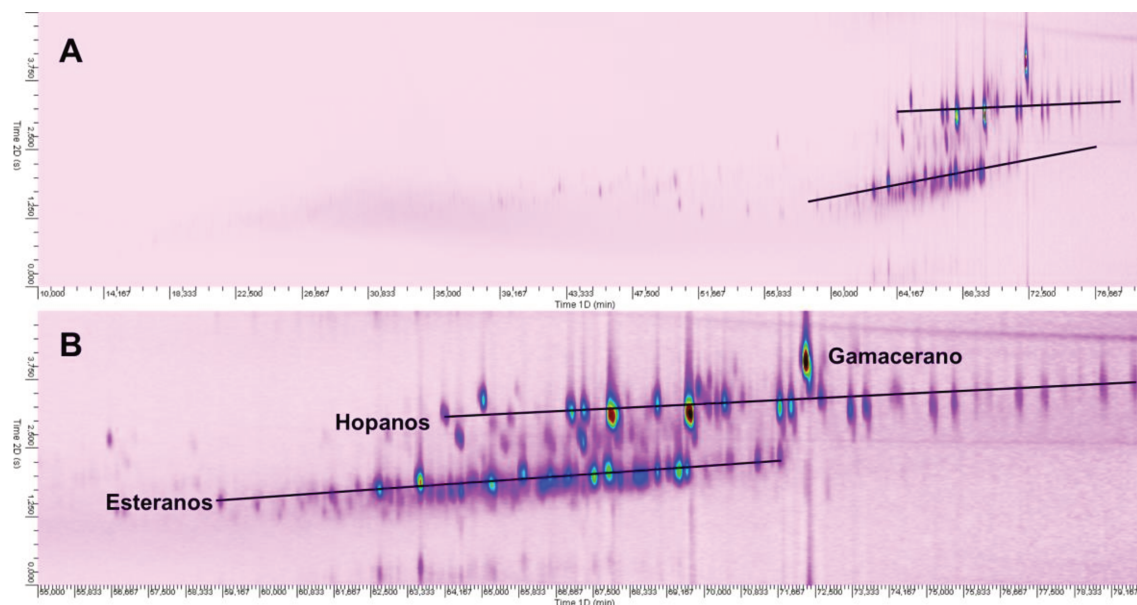


Figura 4.11 – Cromatograma bidimensional de uma amostra do Campo Fazenda Belém (Bacia Potiguar) mostrando (A) o TIC dos íons m/z 85, 177, 191, 217 e 231 a com taxa de aquisição de 40 Hz. (B) Detalhe mostrando a distribuição de biomarcadores.

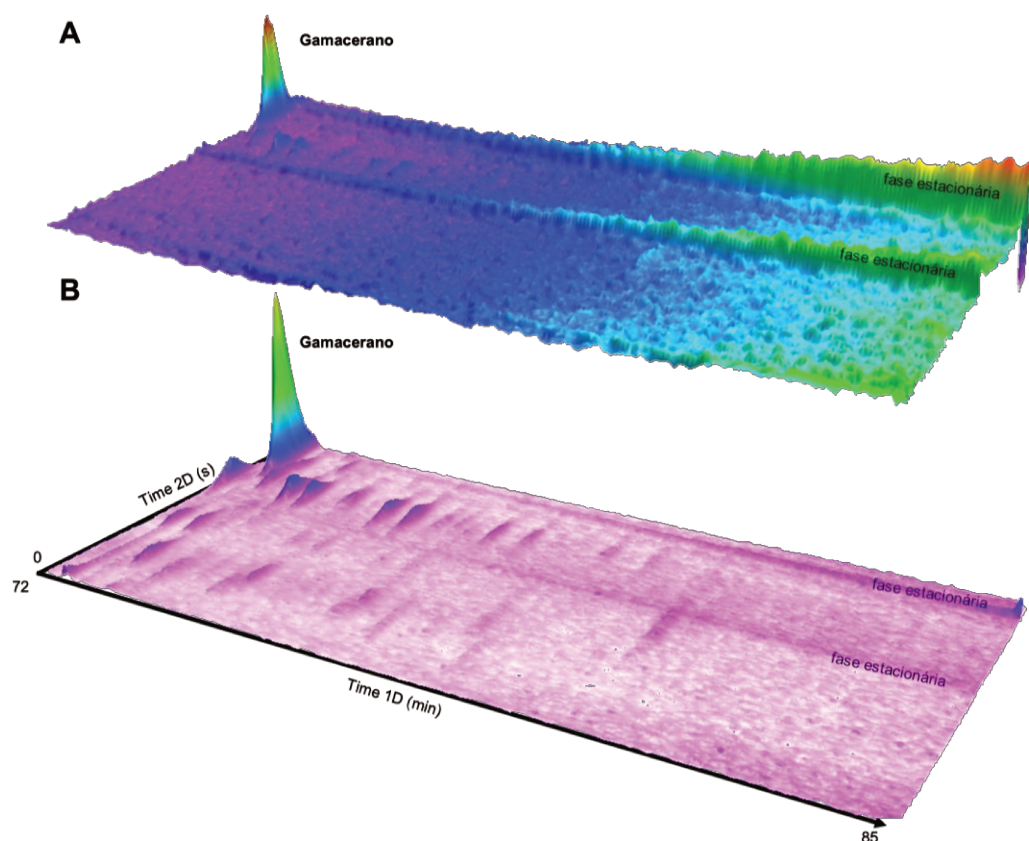


Figura 4.12 – Comparação dos modos varredura (A) e SIM (B) para porção final do cromatograma mostrando o ruído devido à decomposição térmica das fases estacionárias das colunas.

A Figura 4.13 mostra o cromatograma bidimensional no modo varredura de duas amostras representativas dos betumes investigados neste estudo, nas mesmas condições usadas para a amostras FzB-F1.

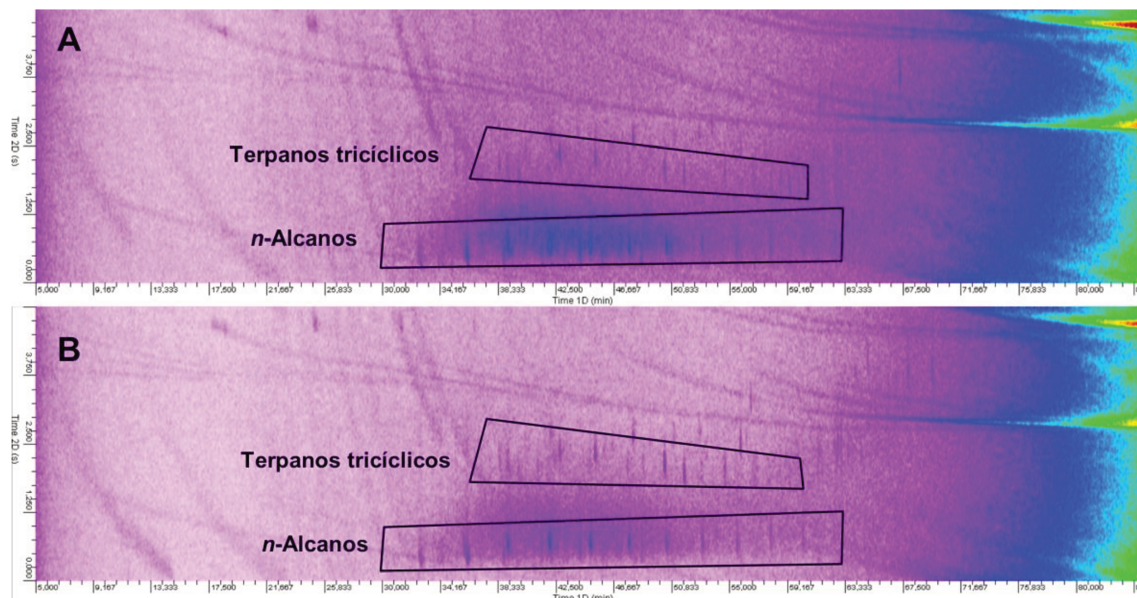


Figura 4.13 – Cromatograma bidimensional no modo varredura representativo dos betumes de (A) Terconí e (B) Tangará.

Observa-se a baixa abundância dos compostos. Apenas alguns *n*-alcanos e homólogos inferiores dos terpanos tricíclicos são vistos no cromatograma. A sangria da coluna é claramente visível na porção final do cromatograma. Contudo, quando os betumes são analisados no modo SIM, as diferentes classes de compostos tornam-se evidentes (Figura 4.14).

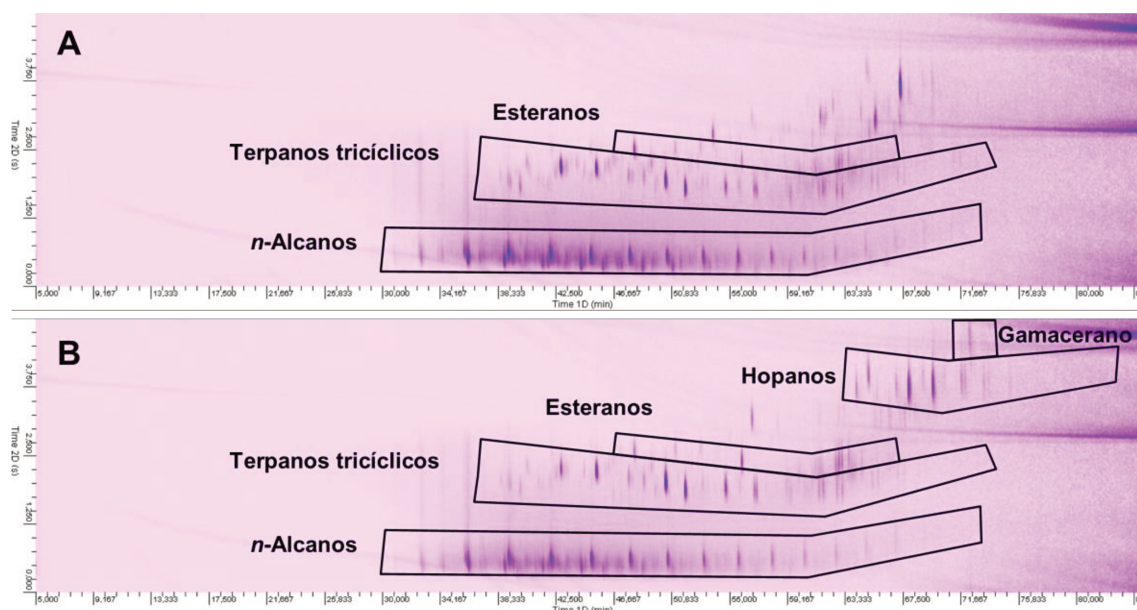


Figura 4.14 – SIM-CG×CG-EM da fração de hidrocarbonetos saturados de amostras representativas dos betumes de (A) Terconí e (B) Tangará. Os íons m/z 85, 177, 191, 217 e 231 foram monitorando a taxa de aquisição de 40 Hz.

A melhoria na qualidade do cromatograma adquirido no modo SIM é conseguida às custas da perda da informação estrutural fornecida pelo espectro de massas, comprometendo a identificação de compostos desconhecidos. As análises em modo SIM só podem ser feitas quando se conhece previamente os analitos a serem identificados. Esse é o caso da caracterização geoquímica orgânica de amostras de óleo ou extrato de rocha que é baseada, essencialmente, em biomarcadores com destaque para os esteranos e hopanos. Contudo, mesmo no modo SIM, alguns cromatogramas bidimensionais ainda são muito complexos e, sem os espectros de massas, os cromatogramas são de difícil interpretação.

Quando o CG×CG-EMTQ é usado no modo MRM, uma nova dimensão analítica é acrescentada. As quatro dimensões (duas cromatográficas e duas espectrométricas) podem ser usadas em uma análise alvo-orientada para simplificar os cromatogramas bidimensionais de amostras complexas. Assim como acontece no modo SIM é necessário o conhecimento dos analitos a serem identificados.

A distribuição de esteranos na amostra FzB-F1 foi investigada usando o CG×CG-EMTQ no modo MRM (MRM-CG×CG-EMTQ). Um método foi elaborado para monitorar seis transições dos íons diagnósticos para a distribuição dos isômeros dos colestanos ($M^{+•} 372 \rightarrow m/z 217$), ergostanos ($M^{+•} 386 \rightarrow m/z 217$), estigmastanos ($M^{+•} 400 \rightarrow m/z 217$), 24-propilcolestanos ($M^{+•} 414 \rightarrow m/z 217$) e dinosteranos (4,23,24-trimetilcolestanos, $M^{+•} 414 \rightarrow m/z 231$ e $M^{+•} 414 \rightarrow m/z 98$) a uma taxa de aquisição de 40 Hz. Os cromatogramas bidimensionais gerados para cada transição são mostrados na Figura 4.15.

Baseado nos cromatogramas de MRM-CG×CG-EMTQ obtidos para a amostra FzB-F1, a distribuição de esteranos nas amostras de betume foram investigadas monitorando-se cinco transições dos íons diagnóstico dos três principais esteranos em amostras geológicas – colestanos, ergostanos e estigmastanos – além dos norcolestanos ($M^{+•} 358 \rightarrow m/z 217$) e o padrão de 5 β (H)-colano ($M^{+•} 330 \rightarrow m/z 217$), também usando uma taxa de aquisição de 40 Hz. Os cromatogramas bidimensionais de MRM-CG×CG-EMTQ gerados, são apresentados na Figura 4.16.

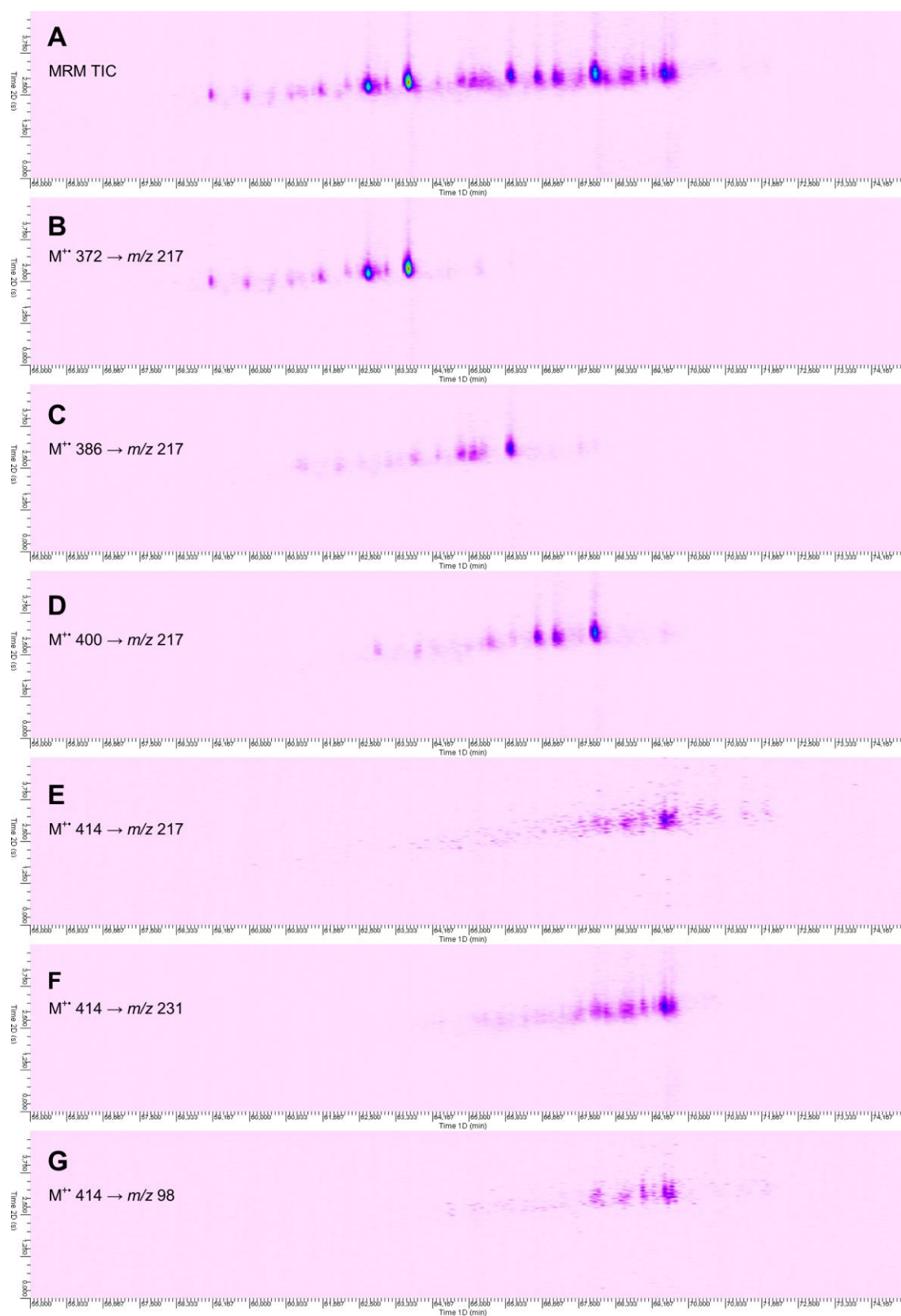


Figura 4.15 – Cromatograma de MRM bidimensional mostrando a distribuição de esteranos da amostra FzB-F1.

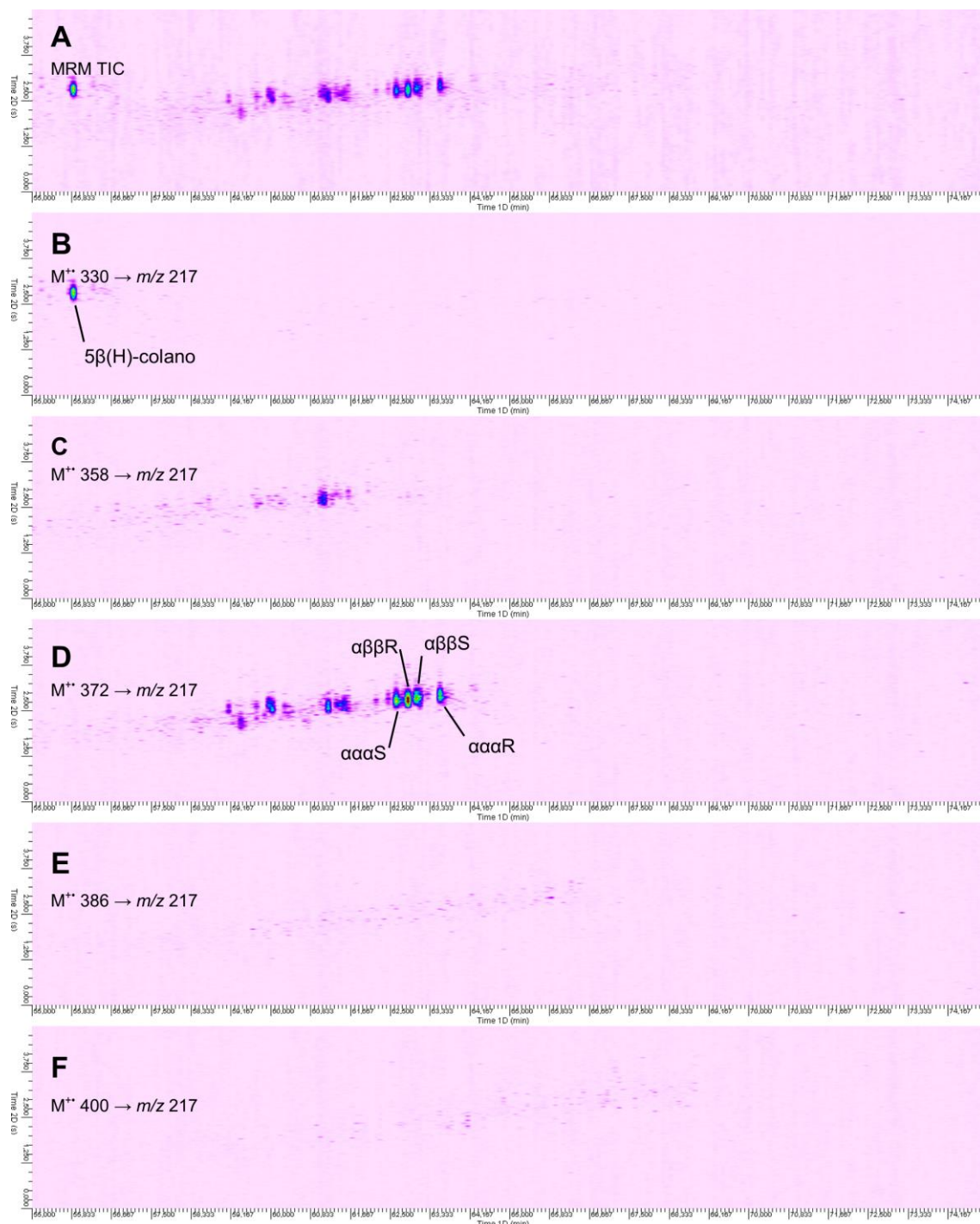


Figura 4.16 – Cromatograma de MRM bidimensional da amostra B02 monitorando as transições para os esteranos. (A) TIC bidimensional do MRM. (B) corresponde a transição $M^{+} 330 \rightarrow m/z 217$ mostrando 1 $\mu\text{g/mL}$ (50 pg na coluna) de $5\beta(\text{H})$ -colano. Observe a ausência de sinais em E e F.

É possível observar que os quatro sinais referentes aos isômeros do colestano ($\alpha\alpha\alpha\text{S}$, $\alpha\beta\beta\text{R}$, $\alpha\beta\beta\text{S}$ e $\alpha\alpha\alpha\text{R}$) são detectados, porém em baixa abundância (Figura 4.16D). Entre os norcolestanos (Figura 4.16C), apenas os 21-norcolestanos são observados. Uma comparação da abundância absoluta dos esteranos C_{27} entre as amostras FzB-F1 e B02 revela a baixa abundância desses compostos (Figura 4.17). De fato, as amostras de rocha da Capa Carbonática

Araras têm, como mostrado no Capítulo 3, baixos teores de matéria orgânica e baixa concentração de biomarcadores.

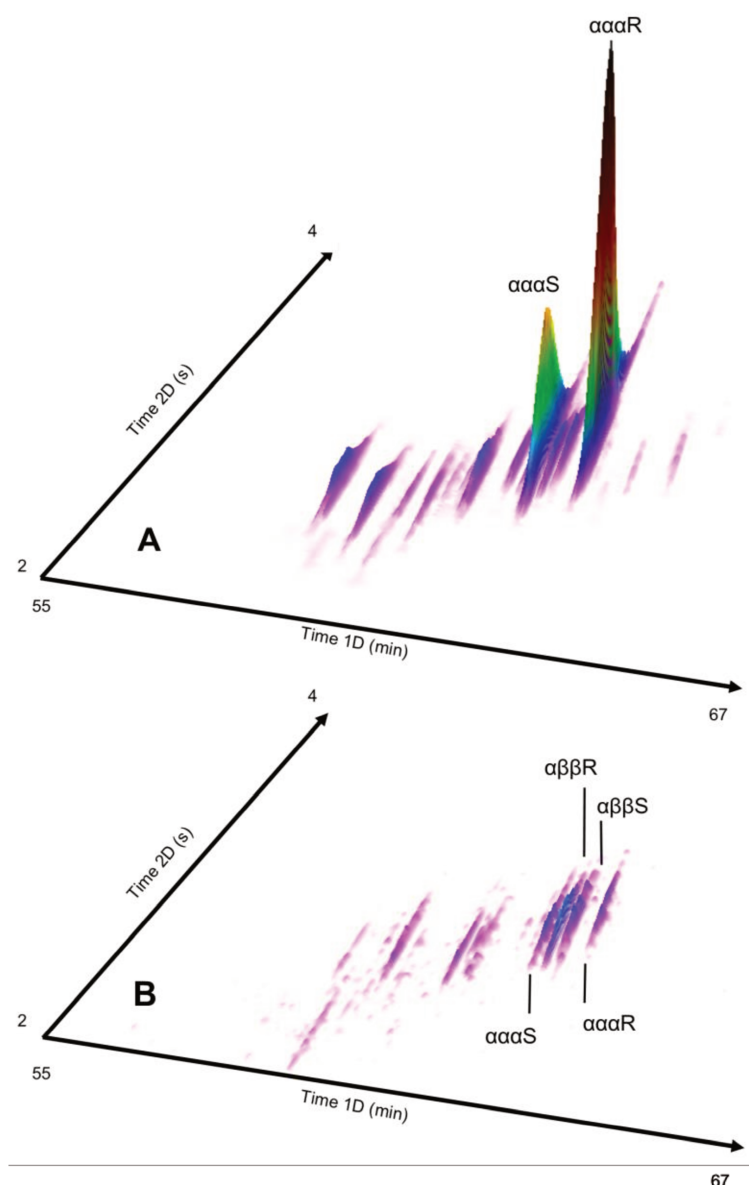


Figura 4.17 – Cromatograma de MRM-CG×CG-EMTQ da transição $M^{+} 372 \rightarrow m/z 217$ comparativo mostrando a distribuição de colestanos na (A) amostra FzB-F1 e (B) B02. Observa a diferença na abundância dos sinais.

Embora nenhuma avaliação sistemática dos limites de detecção tenha sido feita, é possível dizer, com base na Figura 4.16, que a concentração dos esteranos nas amostras é da ordem do limite de detecção do método quando a configuração MRM-CG×CG-EMTQ é usada.

Outro modo de aquisição de dados no EMTQ é a varredura de íons produto (IPRO). Nesse modo o primeiro quadrupolo (Q_1) é configurado para selecionar um íon de massa conhecida. Esse íon é posteriormente fragmentado na câmara de colisão (q_2), num processo análogo ao MRM, já explicado (item 3.2, pág. 38). Os íons gerados são analisados no terceiro

quadrupolo (Q_3), configurado para varrer uma faixa de massas apropriada (ao invés de apenas um íon, como no MRM), fornecendo informação estrutural. O espectro de massas gerado nesse processo é chamado de espectro de íons produto, espectro de íons filhos, espectro CAD () ou ainda espectro CID (De Hoffmann, 1996).

A amostra FzB-F1 foi usada para investigar a possibilidade de usar o EMTQ no modo IPRO como sistema de detecção em CG×CG. Para tanto, um método foi montado usando o íon molecular dos colestanos ($M^{+•}$ 372) como íon precursor no Q_1 e uma varredura sobre a faixa de massas de 120 a 420 Da no Q_3 . Diferentes combinações de energias de ionização (EI) e colisão (EC) foram investigadas. Os cromatogramas bidimensional no modo IPRO (IPRO-CG×CG-EMTQ) são apresentados a seguir.

A Figura 4.18 mostra o cromatograma bidimensional obtido no modo IPRO usando EI de 70 eV, EC de 10 eV e taxa de aquisição de 50 Hz.

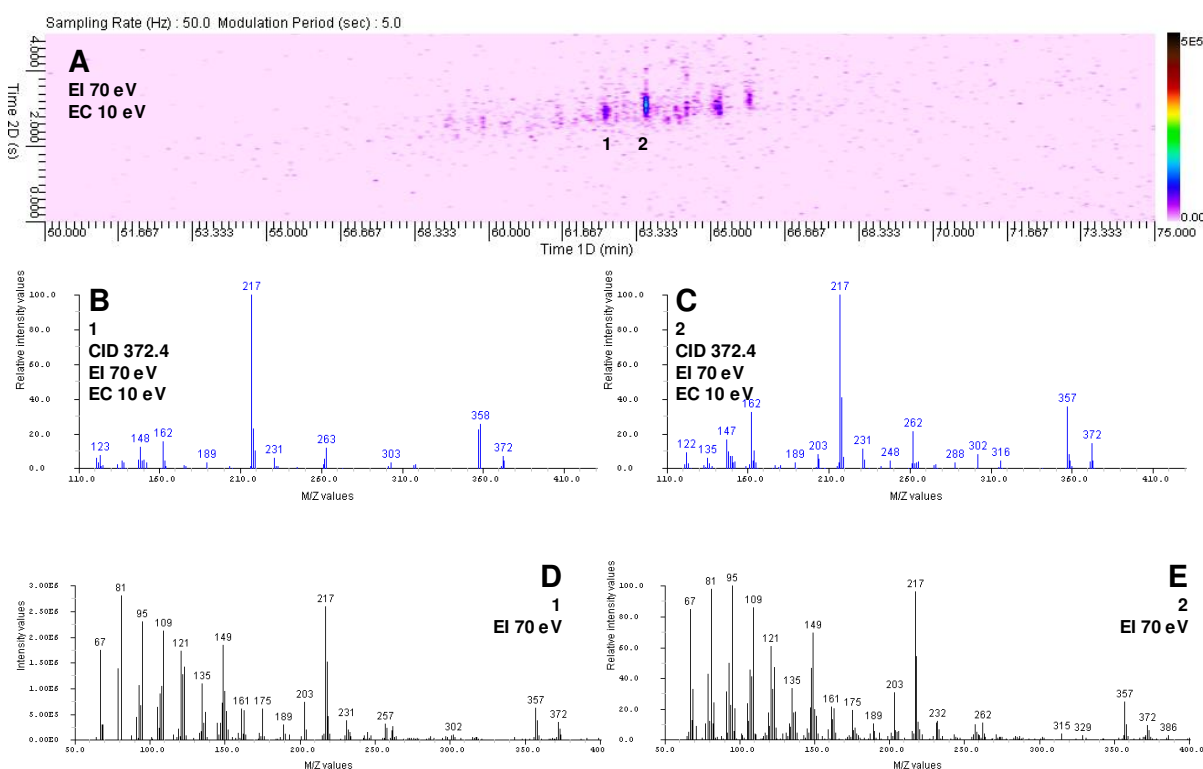


Figura 4.18 – (A) Cromatograma bidimensional do modo IPRO da amostra FzB-F1 com EI de 70 eV e EC de 10 eV. (B) e (C) são os espectros CID dos sinais 1 e 2 no cromatograma. Os espectros (D) e (E) são dos mesmos sinais, adquiridos no modo varredura, são dados para comparação.

É possível observar que o cromatograma apresenta os dois sinais relativos aos colestanos (ver também Figura 4.15B, pág. 122). Seus espectros de massas no modo IPRO (espectros CID) apresentam (1) o íon molecular intacto, (2) o pico base – e também diagnóstico – dos esteranos m/z 217 e (3) o íon m/z 262, diagnóstico do grau de alquilação da cadeia lateral

(ver Figura 3.3, pág. 37). Todos esses íons também estão presentes no espectro de massas “normal” (EI 70 eV, Figura 4.18D e E). A predominância do íon m/z 217 e a baixa abundância de íons fragmentos pesados ($> m/z$ 217) no espectro CID indicam que a EC de 10 eV é suficiente para promover a dissociação do $M^{+•}$ 372 gerando, preferencialmente o íon produto m/z 217, confirmando assim a seletividade da transição $M^{+•}$ 372 $\rightarrow m/z$ 217 para a identificação de colestanos através dos experimentos de MRM.

A Figura 4.19 apresenta o cromatograma bidimensional obtido no modo IPRO usando EI de 70 eV, EC de 5 eV e taxa de aquisição de 50 Hz.

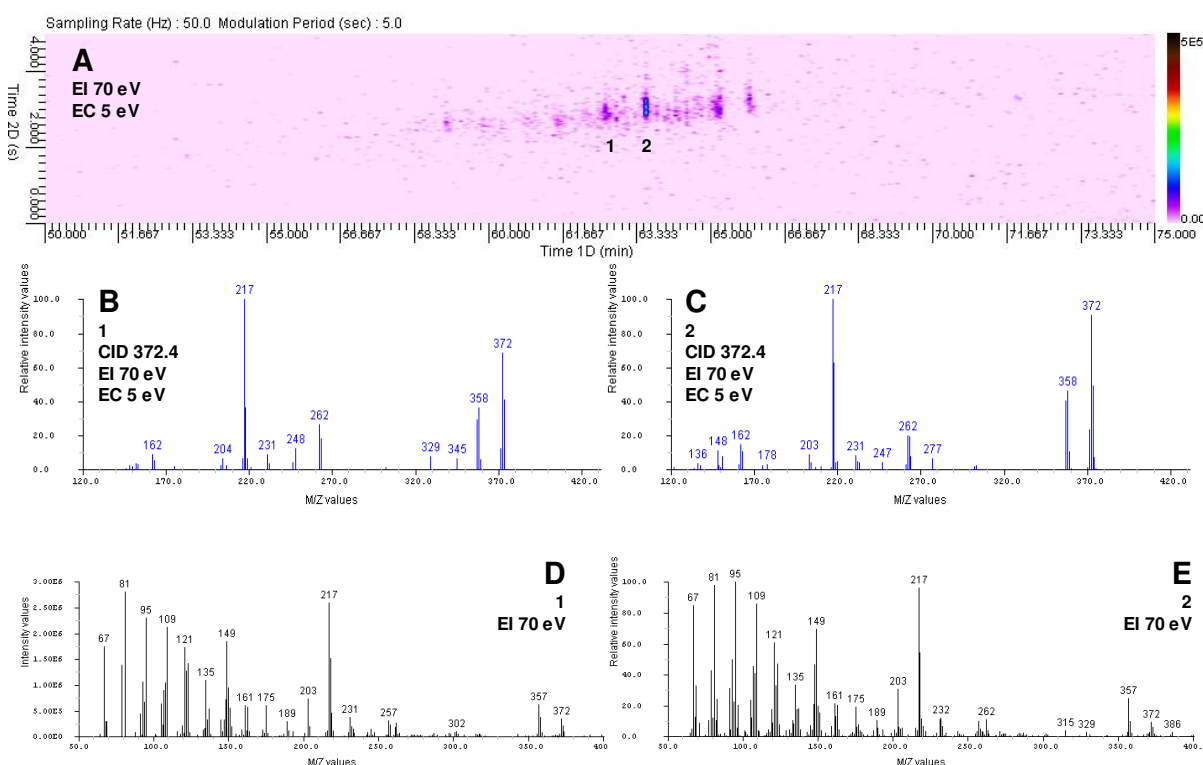


Figura 4.19 – (A) Cromatograma bidimensional do modo IPRO da amostra FzB-F1 com EI de 70 eV e EC de 5 eV. (B) e (C) são os espectros CID dos sinais 1 e 2 no cromatograma. Os espectros (D) e (E) são dos mesmos sinais, adquiridos no modo varredura, são dados para comparação.

A exemplo do cromatograma da Figura 4.18A é possível observar os dois sinais relativos aos colestanos. Seus espectros CID também apresentam o íon molecular intacto, o íon fragmento m/z 217 como pico base e o íon m/z 262, indicativo da cadeia lateral do esqueleto colestano. Entretanto, ao contrário dos espectros CID da Figura 4.18B e C, os espectros CID obtidos usando EC de 5 eV (Figura 4.19B e C) têm maior abundância de íons fragmentos de maiores relação massa-carga (mais pesados), os quais guardam maior informação estrutural (Nytoft, 2011).

Em um segundo experimento a energia de ionização (EI) foi reduzida, com o objetivo de conseguir uma maior abundância dos íons pesados. A Figura 4.20 apresenta o cromatograma IPRO-CG×CG-EMTQ da amostra FzB-F1 obtido usando EI de 50 eV, EC de 5 eV e taxa de aquisição de 50 Hz.

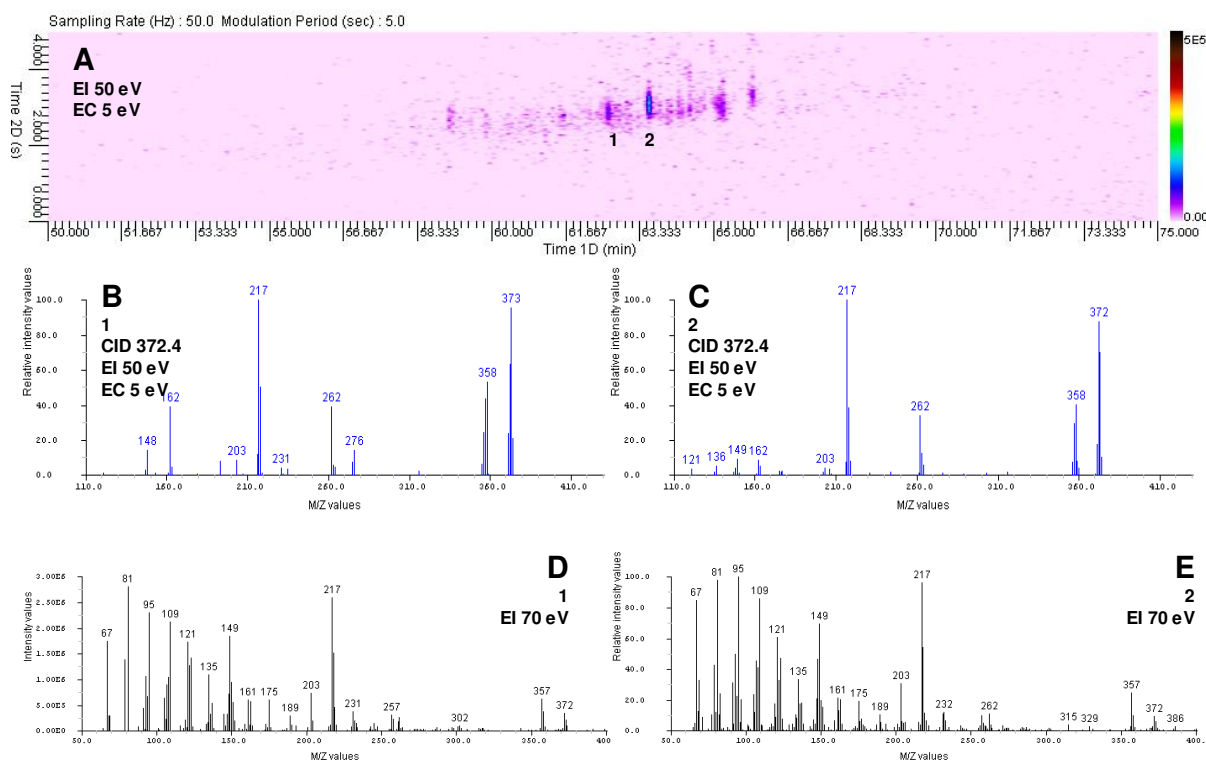


Figura 4.20 – (A) Cromatograma bidimensional do modo IPRO da amostra FzB-F1 com EI de 50 eV e EC de 5 eV. (B) e (C) são os espectros CID dos sinais 1 e 2 no cromatograma. Os espectros (D) e (E) são os espectros dos mesmos sinais adquiridos no modo varredura são dados para comparação.

Os dois isômeros de colestanos são os principais sinais no cromatograma. A comparação entre os espectros CID obtidos a CE de 5 eV e EI de 70 eV (Figura 4.19B e C) e 50 eV (Figura 4.20B e C) revela, como esperado, uma maior abundância dos íons pesados.

Os três cromatogramas (Figuras 4.18A, 4.19A e 4.20A) são bastante semelhantes, no entanto, quando os espectros CID são comparados, a diferença se torna evidente. A diminuição tanto da energia de ionização (EI), quando da energia de colisão (EC), diminuem a extensão da dissociação do M^{+*} , levando a íons fragmentos mais pesados os quais fornecem informação estrutural adicional.

4.5 Conclusão

Esse trabalho também avaliou a aplicação do EMTQ como detector em CG×CG em diferentes modos de aquisição: varredura, SIM, MRM e IPRO. Nesse sentido, uma amostra rica em biomarcadores foi utilizada com sucesso na obtenção de condições de separação cromatográfica e detecção suficientes para análise de amostras de óleo e extrato orgânico nos diferentes modos.

A alta velocidade de varredura de 20000 u/s permitiu alcançar taxas de aquisição de até 40 Hz na faixa de massas de 60 a 500 Da no modo varredura. Faixas de massas amplas são normalmente necessárias para caracterização do variado espectro de componentes presentes em amostras de origem geológica. Em análises alvo-orientadas, o modo SIM mostrou-se bastante eficiente, alcançando taxas de aquisição de 40 Hz, suficiente para a reconstrução correta dos sinais cromatográficos. Nesse modo foi possível visualizar a distribuição de compostos de baixa volatilidade ($> C_{30}$), os quais aparecem na região de sangria da coluna.

O modo IPRO, em combinação com diferentes energias de ionização e colisão, permitiu a obtenção de espectros de massas (espectros CID) dos picos no plano cromatográfico. As baixas energias de ionização e colisão diminuem a extensão da dissociação dos íons precursores e resultando em íons fragmentos de maiores relação massa-carga (mais pesados) os quais fornecem informação estrutural adicional.

Quando usado no modo MRM, o equipamento mostrou-se capaz de detectar a distribuição de esteranos na amostra FzB-F1, mais rica em biomarcadores bem como as baixas quantidades de biomarcadores nos betumes da Capa Carbonática Araras. Apesar de nenhuma avaliação sistemática dos limites de detecção ter sido feita, usado no modo MRM, o sistema foi capaz de detectar biomarcadores em baixas quantidades tão baixas quanto 50 pg nos betumes da Capa Carbonática Araras.

A natureza unificada do sistema permite que ele seja usado em várias configurações, dependendo dos requisitos analíticos específicos. Refinamentos posteriores quanto à modulação, taxas de aquisição, energias de ionização e colisão, cálculos de parâmetros geoquímicos, combinação dos diferentes modos de aquisição numa mesma análise, serão necessários a fim de explorar todo o potencial do EMTQ como detector em CG×CG.

Capítulo 5 Parte Experimental

5.1 Sobre as amostras

As amostras de rocha, objetos do presente estudo, foram cedidas pelo Prof. Dr. Afonso Nogueira do Grupo de Análise de Bacias sedimentares da Amazônia (GSED), da Faculdade de Geologia, no Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Um total de 24 amostras foram coletadas nas frentes de lavra das pedreiras Terconi (cidade de Mirassol d'Oeste, amostras B01 a B14) e Tangará (cidade de Tangará da Serra, amostras BT1 a BT2-8), estado do Mato Grosso, centro-oeste do Brasil. As amostras pertencem a duas formações: Mirassol d'Oeste (dolomito, amostras B01 a B04) e Guia (calcário, amostras B05 a B14 e BT1 a BT2-8), ambas do Grupo Araras, datando do período Ediacarano (635-541 Ma) da Era Neoproterozoica (1000-541 Ma) (Nogueira et al., 2001; Soares & Nogueira, 2008).

As amostras de rocha foram recebidas na forma britada (1-2 cm), enxaguadas três vezes com diclorometano (DCM) (GC, Tedia) para a remoção de contaminantes superficiais, secas e armazenadas em potes de vidro fechado com um pedaço de papel vegetal previamente lavado com *n*-hexano (HPLC/Spectro, Tedia) e tampa plástica e foram armazenados à temperatura ambiente até o uso.

5.2 Análises de COT e *Rock-Evaluation*

As análises de pirólise (*Rock-Evaluation*) foram feitas usando um instrumento Rock-Eval 6 (Vinci Technologies, Nanterre, França) seguindo a metodologia originalmente proposta por (Espitalie et al., 1985). As determinações de conteúdo de carbono orgânico total (COT) foram feitas usando um instrumento LECO SC-632 (LECO Corporation, St. Joseph, Michigan).

5.3 Limpeza dos materiais e da vidraria

Exceto quando dito de outro modo, todas as vidrarias usadas no preparo das amostras foram lavadas com água e sabão e enxaguadas, deixadas durante toda a noite em solução de KOH em etanol (EtOH) (30 % m/v), enxaguados com água sob escovação, água destilada, EtOH e acetona (Me₂CO), secas em estufa a 110 °C e guardadas separadamente das demais vidrarias de uso comum do laboratório. Antes do uso, a vidraria foi enxaguada com DCM e

seca sob fluxo de nitrogênio. O algodão usado foi extraído continuamente em aparato do tipo Soxhlet usando clorofórmio (TCM) (Absolv, Tedia) por 36 h, seco, envolto em papel alumínio e mantida assim até o uso.

5.4 Desmineralização

Em uma capela dedicada, ca. 500 g das amostras foram colocadas em béqueres de vidro e 25 mL de solução de HCl 20% (m/v) foi cuidadosamente adicionada e, após agitação com bastão de vidro, a mistura foi mantida sob aquecimento a ca. 70 °C e deixada reagir por 24-48 h. Periodicamente uma nova porção de 25 mL de HCl foi adicionada até que a suspensão não exibisse mais desprendimento de gás, mesmo após agitação. O resíduo mineral foi então filtrado a vácuo e lavado com solução saturada de NaHCO₃ até que o filtrado tivesse pH próximo da neutralidade (pH 5-7). O sólido foi então deixado em dessecador até massa constante. Nos casos onde a perda de massa foi inferior a 90% da massa inicial o resíduo sólido foi submetido à desmineralização usando HF.

Novamente, em uma capela dedicada, os resíduos da desmineralização com HCl foram colocados em béqueres de Teflon[®] e 25 mL de solução de HF 48% (m/v) foram cuidadosa e lentamente adicionados a fim de evitar quaisquer reações vigorosas. Após cada pequena adição, a suspensão foi suavemente agitada. Mais HF foi adicionado até que todos os fragmentos de rocha fossem dissolvidos. A suspensão foi deixada reagir por 1-2 dias e ocasionalmente misturada com um bastão de Teflon[®]. Adicionou-se, então 5 g de H₃BO₃ para eliminação do F⁻ residual na forma de BF₃. O resíduo foi filtrado a vácuo, neutralizado com solução saturada de NaHCO₃ até que o filtrado tivesse pH próxima da neutralidade. O sólido foi deixado em dessecador até massa constante.

5.5 Extração em Soxhlet

Os resíduos da desmineralização foram exaustivamente extraídos em aparato do tipo Soxhlet. Os cartuchos foram confeccionados usando papel de filtro previamente lavado com TCM. Cada cartucho foi carregado com ca. 30-50 g de resíduo sólido e ajustado nos extratores. Balões de fundo redondo de 500 mL foram carregados com 250 mL de TMC e o sistema foi operado por 72 h, com retiradas de extrato e reposição de solvente fresco a cada 24 h para garantir uma melhor extração. Os extratos assim obtidos foram combinados e o solvente foi evaporado à pressão reduzida.

5.6 Cromatografia em Camada Delgada Preparativa (CCDP)

Os extratos, doravante chamados de betume, foram fracionados em CCDP. As placas preparativas foram confeccionadas em suporte de vidro de 20 × 20 cm.

Cerca de 100 g de sílica gel 60 Å (Merck) ativada em estufa a 300 °C por 2 horas e 180 mL de água destilada foram colocadas em um erlenmeyer de 500 mL e a mistura foi vigorosamente agitada manualmente até completa homogeneização. A suspensão formada foi aplicada em cinco placas de vidro – previamente limpas e desengorduradas com *n*-hexano e montadas lado a lado sob um gabarito – usando um espalhador, ajustado para confecção de placas de 1 mm de espessura. As placas foram deixadas secar por 24 h antes de serem ativadas em estufa a 150 °C durante toda a noite, antes do uso.

Uma alíquota (80-100 mg) do betume foi dissolvido em DCM e aplicada a cerca de 2 cm da borda inferior das placas cromatográficas usando uma pipeta de Pasteur de vidro de ponta curta (150 mm). O solvente foi deixado evaporar e as placas foram eluídas em cuba cromatográfica usando uma mistura de *n*-hexano e acetato de etila (AcOEt) na proporção de 95:5 (v/v) como fase móvel até cerca de 2 cm da borda superior. Em seguida, após a evaporação da fase móvel, as frações foram diferenciadas usando fluorescência sob luz UV (366 nm) fornecendo três frações: F1, contendo compostos alifáticos (sem fluorescência); F2, contendo compostos aromáticos (azul-violeta e amarelo) e F3, contendo compostos polares (marrom) (Fabiańska et al., 2013). As faixas foram demarcadas, raspadas sobre papel vegetal (previamente desengordurado com *n*-hexano) e transferidas para erlenmeyer de 250 mL. Os compostos foram dessorvidos usando 100 mL de mistura de DCM e metanol (MeOH) na proporção 7:3 (v/v) durante toda a noite. Após isso, as amostras foram filtradas a vácuo em funis de placa porosa para separação da sílica. O filtrado foi então transferido para balões de fundo redondo e o solvente foi evaporado à pressão reduzida.

5.7 Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas Quadrupolar (CG-EMQ)

5.7.1 Fração de hidrocarbonetos saturados

As frações F1, contendo os hidrocarbonetos saturados, foram submetidas a análises por CG-EMQ usando um instrumento Agilent GC 7890A-5975C VL MSD. As separações cromatográficas foram feitas em colunas capilares HP5-MS de 60 m (Agilent J&W, 0,25 mm × 0,25 µm). A programação do forno foi 70 °C por 2 minutos, seguido de aquecimento a uma taxa

de 4°C-min até 300 °C mantida por 30 minutos. O tempo total da análise foi de 89,5 minutos. Gás He (99,9999% de pureza) foi usado como gás de arraste a um fluxo de 1,0 mL/min. As amostras foram preparadas tomando-se cinco mg de cada fração (saturados e aromáticos) dissolvido em um mL de *n*-hexano e analisadas nos modos varredura (50-600 Da) e SIM (*m/z* 85, *m/z* 123, *m/z* 149, *m/z* 163, *m/z* 177, *m/z* 183, *m/z* 191, *m/z* 205, *m/z* 217, *m/z* 219, *m/z* 231, *m/z* 233, *m/z* 245, *m/z* 247, *m/z* 259 e *m/z* 261) com a fonte de íons no modo EI (70 eV) e temperatura de 210 °C. O injetor automático do tipo *split-splitless* foi configurado para o modo *split* com razão de 1:1 a uma temperatura de 280 °C. A temperatura da linha de transferência foi configurada para 310 °C.

5.7.2 Fração de hidrocarbonetos aromáticos

A fração aromática foi analisada nos mesmo CG-EMQ descrito acima. A separação cromatográfica foi feita em uma coluna capilar HP5-MS de 30 m (Agilent J&W, 0,25 mm × 0,25 µm). A programação do forno foi de 55 °C por 8 minutos, seguido de aquecimento a uma taxa de 25 °C/min até 150 °C mantida por 12 minutos, então uma nova rampa de aquecimento a uma taxa 2 °C/min até 300 °C mantida por 40 minutos. O tempo total da análise foi de 138,8 minutos. A fração aromática foi analisada no modo SIM. Foram analisados os seguintes íons: *m/z* 128, *m/z* 133, *m/z* 142, *m/z* 156, *m/z* 166, *m/z* 170, *m/z* 178, *m/z* 180, *m/z* 184, *m/z* 191, *m/z* 192, *m/z* 194, *m/z* 198, *m/z* 202, *m/z* 206, *m/z* 208, *m/z* 211, *m/z* 212, *m/z* 216, *m/z* 220, *m/z* 226, *m/z* 228, *m/z* 230, *m/z* 231, *m/z* 234, *m/z* 242, *m/z* 244, *m/z* 245, *m/z* 248, *m/z* 253, *m/z* 256, *m/z* 258, *m/z* 259, *m/z* 262, *m/z* 267, *m/z* 270, *m/z* 272, *m/z* 273, *m/z* 276, *m/z* 284, *m/z* 290, *m/z* 298 e *m/z* 304. A fonte de íons no modo EI (70 eV) e temperatura de 250 °C. O injetor automático do tipo *split-splitless* foi configurado para o modo *split* com razão de 1:1 a uma temperatura de 280 °C. A temperatura da linha de transferência foi configurada para 290 °C.

5.8 Cromatografia em fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas Triplo Quadrupolar (CG-EMTQ)

As análises por CG-EMTQ das frações de hidrocarbonetos saturados foram feitas usando um instrumento Agilent GC 7890A-7000 MS Triple Quad. A separação foi feita usando uma coluna capilar HP5-MS de 60 m (Agilent J&W, 0,25 mm x 0,25 µm). A programação do forno foi a mesma usada nas análises das frações saturadas descrita acima. A fonte de íons 350 µA e temperatura de 230 °C. Nitrogênio foi usado na câmara de colisão, a 10 eV. O injetor automático do tipo MMI a uma temperatura de 310 °C. A temperatura da linha de transferência

foi configurada para 320 °C. As amostras foram analisadas no modo MRM com base em uma variedade de transições para as diversas classes de biomarcadores. Todas as transições estão listadas na Tabela 5.1

5.9 CG×CG acoplada à Espectrometria de Massas Quadrupolar (CG×CG-EMQ)

As frações F1, contendo os hidrocarbonetos saturados, foram submetidas a análises por CG×CG-EMQ usando um instrumento descrito acima. A programação de temperatura foi a seguinte: temperatura inicial de 70 °C seguida de rampa de aquecimento de 3 °C/min até 325, com tempo total de análise de 85 minutos. Hidrogênio foi usado como gás de arraste a uma pressão inicial de 34,4 kPa com o controle de fluxo no modo velocidade linear constante de aproximadamente 1,1 mL/min. As amostras foram injetadas manualmente em um injetor *split-splitless* configurado para o modo *split* com razão de 1:20 e temperatura mantida a 300 °C. A linha de transferência foi mantida a 300 °C.

Para o modo varredura, o espectrômetro de massas foi operado na faixa de massas de m/z 60-500, com velocidade de varredura de 20000 unidades de massa atômica por segundo (u/s) e taxa de aquisição de 40 Hz (tempo de evento de 0,025 s). A fonte de íons foi mantida à temperatura de 230 °C. Os espectros de massas foram registrados a uma energia de ionização de 70 eV e uma voltagem de aceleração de 1,5 kV.

Para o modo monitoramento de íons selecionados (SIM) o espectrômetro de massas foi configurado para monitorar 5 íons (m/z 85, m/z 177, m/z 191, m/z 217 e m/z 231) conseguindo uma taxa de aquisição nominal de 40 Hz (tempo de evento de 0,025 s). A fonte de íons foi mantida à temperatura de 230 °C e os dados registrados a uma energia de ionização de 70 eV e voltagem de aceleração de 1,5 kV.

5.10 CG×CG acoplada à Espectrometria de Massas Triplo Quadrupolar (CG×CG-EMTQ)

A configuração do cromatógrafo foram as mesmas descritas acima para os modos varredura e SIM. Os dados de monitoramento de reações múltiplas (MRM) foram adquiridos com o espectrômetro de massas configurado para monitorar seis transições na amostra FzB-F1 ($M^{+} 372 \rightarrow m/z 217$, $M^{+} 386 \rightarrow m/z 217$, $M^{+} 400 \rightarrow m/z 217$, $M^{+} 414 \rightarrow m/z 217$, $M^{+} 414 \rightarrow m/z 231$, $M^{+} 414 \rightarrow m/z 98$) e cinco transições nas amostras de betume ($M^{+} 358 \rightarrow m/z 217$, $M^{+} 372 \rightarrow m/z 217$, $M^{+} 386 \rightarrow m/z 217$, $M^{+} 400 \rightarrow m/z 217$ e $M^{+} 330 \rightarrow m/z 217$) usando uma taxa

Tabela 5.1 – Transições MRM para a diversas classes de biomarcadores monitoradas nesse estudo.

Transição	Composto	Fórmula	Transição	Composto	Fórmula
M ⁺ 262 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₁₉ H ₃₄	M ⁺ 458 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₃ H ₆₂
M ⁺ 276 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₀ H ₃₆	M ⁺ 472 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₄ H ₆₄
M ⁺ 290 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₁ H ₃₈	M ⁺ 486 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₅ H ₆₆
M ⁺ 304 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₂ H ₄₀	M ⁺ 500 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₆ H ₆₈
M ⁺ 318 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₃ H ₄₂	M ⁺ 514 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₇ H ₇₀
M ⁺ 332 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₄ H ₄₄	M ⁺ 528 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₈ H ₇₂
M ⁺ 346 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₅ H ₄₆	M ⁺ 542 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₉ H ₇₄
M ⁺ 360 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₆ H ₄₈	M ⁺ 556 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₄₀ H ₇₆
M ⁺ 374 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₇ H ₅₀	M ⁺ 570 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₄₁ H ₇₈
M ⁺ 388 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₈ H ₅₂	M ⁺ 584 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₄₂ H ₈₀
M ⁺ 402 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₂₉ H ₅₄	M ⁺ 598 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₄₃ H ₈₂
M ⁺ 416 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₀ H ₅₆	M ⁺ 612 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₄₄ H ₈₄
M ⁺ 430 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₁ H ₅₈	M ⁺ 626 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₄₅ H ₈₆
M ⁺ 444 → m/z 191	Terpano tricíclico	C ₃₂ H ₆₀			
M ⁺ 330 → m/z 217	5β(H)-colano	C ₂₄ H ₄₂	M ⁺ 414 → m/z 98	dinosteranos	C ₃₀ H ₅₄
M ⁺ 358 → m/z 217	21-nor-, 24-nor- e 27 norcolestanos	C ₂₆ H ₄₆	M ⁺ 386 → m/z 231	3-metilcolestanos	C ₂₈ H ₅₀
M ⁺ 372 → m/z 217	colestanos	C ₂₇ H ₄₈	M ⁺ 400 → m/z 245	3-etilcolestanos	C ₂₉ H ₅₂
M ⁺ 386 → m/z 217	ergostanos	C ₂₈ H ₅₀	M ⁺ 414 → m/z 259	3-propilcolestanos	C ₃₀ H ₅₄
M ⁺ 400 → m/z 217	estigmastanos	C ₂₉ H ₅₂	M ⁺ 428 → m/z 273	3-butilcolestanos	C ₃₁ H ₅₆
M ⁺ 414 → m/z 217	4-metilestigmastanos	C ₃₀ H ₅₄	M ⁺ 442 → m/z 287	3-pentilcolestanos	C ₃₂ H ₅₈
M ⁺ 414 → m/z 231	4-metilestigmastanos e dinosteranos	C ₃₀ H ₅₄			
M ⁺ 370 → m/z 191	Ts e Tm	C ₂₇ H ₄₆	M ⁺ 356 → m/z 177	25-norTs e 25-norTm	C ₂₆ H ₄₄
M ⁺ 384 → m/z 191	bisnorhopanos	C ₂₈ H ₄₈	M ⁺ 370 → m/z 177	25-norhopanos	C ₂₇ H ₄₆
M ⁺ 398 → m/z 191	norhopanos	C ₂₉ H ₅₀	M ⁺ 384 → m/z 177	bisnorhopanos	C ₂₈ H ₄₈
M ⁺ 412 → m/z 191	hopanos	C ₃₀ H ₅₂	M ⁺ 398 → m/z 177	25-norhopanos	C ₂₉ H ₅₀
M ⁺ 426 → m/z 191	homohopanos	C ₃₁ H ₅₄	M ⁺ 412 → m/z 177	25-norhopanos	C ₃₀ H ₅₂
M ⁺ 440 → m/z 191	bishomohopanos	C ₃₂ H ₅₆	M ⁺ 426 → m/z 177	25-norhopanos	C ₃₁ H ₅₄
M ⁺ 454 → m/z 191	trishomohopanos	C ₃₃ H ₅₈	M ⁺ 440 → m/z 177	25-norhopanos	C ₃₂ H ₅₆
M ⁺ 468 → m/z 191	tetraquishomohopanos	C ₃₄ H ₆₀	M ⁺ 454 → m/z 177	25-norhopanos	C ₃₃ H ₅₈
M ⁺ 482 → m/z 191	pentaquishomohopanos	C ₃₅ H ₆₂	M ⁺ 468 → m/z 177	25-norhopanos	C ₃₄ H ₆₀

de aquisição 40 Hz (tempo de evento de 0,025 s). A fonte de íons foi mantida a 230 °C e os espectros foram registrados usando 70 eV como energia de ionização e 10 eV como energia de colisão, usando Argônio a uma pressão de 200 kPa. Os íons foram acelerados usando 1,5 kV.

Para os experimentos de varredura de íons produto (IPRO) apenas a amostra FzB-F1 foi usada. O espectrômetro foi configurado para monitorar o íon molecular dos colestanos (M^{+} 372) como íon precursor no primeiro quadrupolo (Q_1) e uma varredura sobre a faixa de massas de 120 a 420 Da no terceiro quadrupolo (Q_3). Diferentes combinações de energias de ionização (EI) e colisão (EC) foram usadas. No primeiro experimento foi usada 70 eV (EI) e 10 eV (EC), no segundo 70 eV (EI) e 5 eV (EC) e no terceiro, 50 eV (EI) e 5 eV (EC).

5.11 Processamento dos cromatogramas bidimensionais

Os dados brutos, adquiridos no modo varredura, SIM e IPRO foram processados usando o *software GC Image*TM (versão 2.1; Zoex, Houston, TX, USA). Os dados adquiridos no modo MRM foram exportados usando o módulo *Postrun Analysis* do programa *GCMS Solution* (versão 4.20, Shimadzu, Quioto, Japão) e processados usando o *GC Image*TM. A identificação dos compostos foi feita baseada nos espectros de massas, na comparação com os dados unidimensionais, nas ordens de retenção relativa, na estruturação dos sinais no cromatograma e em dados da literatura.

Referências Bibliográficas

- ADAHCHOUR, M.; BRANDT, M.; BAIER, H.-U.; VREULS, R. J. J.; BATENBURG, A. M.; BRINKMAN, U. A. T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer: principles and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, p. 245-254, 2005.
- AGUIAR, A.; AGUIAR, H. G. M.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Identification of methylhopane and methylmoretane series in Ceará Basin oils, Brazil, using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 1060-1065, 2011.
- ALEXANDRINO, G. L.; SOUSA JÚNIOR, G. R.; REIS, F. A. M.; AUGUSTO, F. Optimizing loop-type cryogenic modulation in comprehensive two-dimensional gas chromatography using time-variable combination of the dual-stage jets for analysis of crude oil. **Journal of Chromatography A**, 2017, submetido.
- ALLEN, P. A.; HOFFMAN, P. F. Extreme winds and waves in the aftermath of a Neoproterozoic glaciation. **Nature**, v. 433, p. 123-127, 2005.
- ANDERS, D. E.; ROBINSON, W. E. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 35, p. 661-678, 1971.
- AQUINO NETO, F. R.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleum. **Tetrahedron Letters**, v. 23, p. 2027-2030, 1982.
- AQUINO NETO, F. R.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P. A. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: **Advances in Organic Geochemistry 181**. BJOROY, M.; ALBRECHT, C. e CORNFORD, C. (Eds.). New York: Wiley & Sons, 1983. p.659-676.
- ARAÚJO, B. Q.; AZEVEDO, D. A. Uncommon steranes in Brazilian marginal crude oils: Dinoflagellate molecular fossils in the Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 99, p. 38-52, 2016.
- ARNAUD, E.; HALVERSON, G. P.; SHIELDS-ZHOU, G. The geological record of Neoproterozoic ice ages. In: **The Geological Record of Neoproterozoic Glaciations**. ARNAUD, E.; HALVERSON, G. P. e SHIELDS-ZHOU, G. (Eds.). London: The Geological Society of London, v.36, 2011. cap. Chapter 1, p.1-16.
- AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R.; SIMONEIT, B. R. T. Mass spectrometric characteristics of a novel series of ring-c monoaromatic tricyclic terpanes found in Tasmanian tasmanite. **Organic Mass Spectrometry**, v. 25, p. 475-480, 1990.

AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R.; SIMONEIT, B. R. T.; PINTO, A. C. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. **Organic Geochemistry**, v. 18, p. 9-16, 1992.

AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. D.; SIMONEIT, B. R. T. Mass spectrometric characteristics of two novel series of ring-C monounsaturated tricyclic terpenes found in Tasmanian tasmanite. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 30, p. 247-256, 1995.

AZEVEDO, D. A.; NETO, F. R. A.; SIMONEIT, B. R. T. Extended ketones of the tricyclic terpane series in a Tasmanian tasmanite bitumen. **Organic Geochemistry**, v. 28, p. 289-295, 1998.

BABINSKI, M.; TRINDADE, R. I. F.; ALVARENGA, J. C.; BOGGIANI, P. C.; LIU, D.; SANTOS, R. V. **Geochronological constraints on Neoproterozoic glaciations in Brazil. Snowball Earth conference**. Ascona, Swizerland: 19-20 p. 2006.

BANDEIRA, J.; MCGEE, B.; NOGUEIRA, A. C. R.; COLLINS, A. S.; TRINDADE, R. Sedimentological and provenance response to Cambrian closure of the Clymene ocean: The upper Alto Paraguai Group, Paraguay belt, Brazil. **Gondwana Research**, v. 21, p. 323-340, 2012.

BAO, J. 25-Norhopane series in the unbiodegraded oil and the source rocks. **Chinese Science Bulletin**, v. 42, p. 1388-1391, 1997.

BENDER, M.; SCHMIDTMANN, M.; RULLKÖTTER, J.; SUMMONS, R. E.; CHRISTOFFERS, J. Identification of a Fossil Sterane Biomarker in Crude Oil - an Androstane with a Modified Carbon Skeleton. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2013, p. 5934-5945, 2013.

BENDER, M.; SCHMIDTMANN, M.; SUMMONS, R. E.; RULLKÖTTER, J.; CHRISTOFFERS, J. A Geomimetic Approach to the Formation and Identification of Fossil Sterane Biomarkers in Crude Oil: 18-nor-D-homo-Androstane and 5 α ,14 β -Androstane. **Chemistry- A European Journal**, v. 21, p. 12501-12508, 2015.

BENNETT, B.; AITKEN, C. M.; JONES, D. M.; FARRIMOND, P.; LARTER, S. R. The occurrence and significance of 25-norhopanoic acids in petroleum reservoirs. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 1977-1985, 2007.

BENNETT, B.; FUSTIC, M.; FARRIMOND, P.; HUANG, H.; LARTER, S. R. 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 787-797, 2006.

BHAT, G. M.; CRAIG, J.; HAFIZ, M.; HAKHOO, N.; THUROW, J. W.; THUSU, B.; COZZI, A. Geology and hydrocarbon potential of Neoproterozoic–Cambrian Basins in Asia: an introduction. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 366, 2012.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, p. 352-359, 1996.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, p. 2-15, 1961.

- BRIGGS, D. E. G.; SUMMONS, R. E. Ancient biomolecules: Their origins, fossilization, and role in revealing the history of life. **BioEssays**, v. 36, p. 482-490, 2014.
- BROCKS, J. J.; BUICK, R.; LOGAN, G. A.; SUMMONS, R. E. Composition and syngeneity of molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, p. 4289-4319, 2003.
- BROCKS, J. J.; JARRETT, A. J.; SIRANTOINE, E.; KENIG, F.; MOCZYDLOWSKA, M.; PORTER, S.; HOPE, J. Early sponges and toxic protists: possible sources of cryostane, an age diagnostic biomarker antedating Sturtian Snowball Earth. **Geobiology**, v. 14, p. 129-149, 2016.
- BROCKS, J. J.; LOGAN, G. A.; BUICK, R.; SUMMONS, R. E. Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. **Science**, v. 285, p. 1033-1036, 1999.
- 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, p. 866-870, 2005.
- BROCKS, J. J.; SUMMONS, R. E. 8.03 - Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: **Treatise on Geochemistry**. HOLLAND, H. D. e TUREKIAN, K. K. (Eds.). Oxford: Pergamon, 2003. p.63-115.
- BROOKS, J. D.; GOULD, K.; SMITH, J. W. Isoprenoid Hydrocarbons in Coal and Petroleum. **Nature**, v. 222, p. 257-259, 1969.
- BUTTERFIELD, N.; KNOLL, A.; SWETT, K. A bangiophyte red alga from the Proterozoic of arctic Canada. **Science**, v. 250, p. 104-107, 1990.
- CHOSSEON, P.; CONNAN, J.; D. DESSERT; LANAY, C. *In vitro* biodegradations of steranes and terpanes: a clue to understanding geological situations. In: **Biological Markers in Sediments and Petroleum**. MOLDOWAN, J. M.; ALBRECHT, P. e PHILP, R. P. (Eds.). New Jersey: Prentice Hall, 1992. p.320-349.
- CLARK JR, R. C.; BLUMER, M. Distribution of *n*-paraffins in marine organisms and sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 12, p. 79-87, 1967.
- COHEN, K. M.; FINNEY, S. C.; GIBBARD, P. L.; FAN, J.-X. The ICS International Chronostratigraphic Chart. **Episodes**, v. 36, p. 199-204, 2016.
- CORSETTI, F. A.; OLCOTT, A. N.; BAKERMANS, C. The biotic response to Neoproterozoic snowball Earth. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 232, p. 114-130, 2006.
- COWEN, R. Planktonic Paradise on Slushball Earth: a scenario for the metazoan radiation. 2001. Disponível em: <http://mygeologypage.ucdavis.edu/cowen/HistoryofLife/slushball.html>. Acesso em: 02/28/2014.
- CRAIG, J.; BIFFI, U.; GALIMBERTI, R. F.; GHORI, K. A. R.; GORTER, J. D.; HAKHOO, N.; LE HERON, D. P.; THUROW, J.; VECOLI, M. The palaeobiology and geochemistry of Precambrian hydrocarbon source rocks. **Marine and Petroleum Geology**, v. 40, p. 1-47, 2013.

CRAIG, J.; THUROW, J.; THUSU, B.; WHITHAM, A.; ABUTARRUMA, Y. Global Neoproterozoic petroleum systems: the emerging potential in North Africa. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 326, p. 1-25, 2009.

CRAIG, J.; THUSU, B.; LUNING, S.; MECIANI, L.; TROMBETTI, A.; ERCHI, G. **Snowball Earth and Global Neoproterozoic Petroleum Systems**. Snowball Earth conference. Ascona, Switzerland: 25 p. 2006.

DAHL, J.; MOLDOWAN, J. M.; MCCAFFREY, M. A.; LIPTON, P. A. A new class of natural products revealed by 3 β -alkyl steranes in petroleum. **Nature**, v. 355, p. 154-157, 1992.

DAHL, J.; MOLDOWAN, J. M.; SUMMONS, R. E.; MCCAFFREY, M. A.; LIPTON, P.; WATT, D. S.; HOPE, J. M. Extended 3 β -alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 3717-3729, 1995.

DALLÜGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, U. A. T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, p. 69-108, 2003.

DE ALVARENGA, C. J. S.; SANTOS, R. V.; DANTAS, E. L. C–O–Sr isotopic stratigraphy of cap carbonates overlying Marinoan-age glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. **Precambrian Research**, v. 131, p. 1-21, 2004.

DE GRANDE, S. M. B.; AQUINO NETO, F. R.; MELLO, M. R. Extended Tricyclic Terpanes in Sediments and Petroleums. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 1039-1047, 1993.

DE HOFFMANN, E. Tandem mass spectrometry: A primer. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 31, p. 129-137, 1996.

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, p. 216-222, 1978.

DJERASSI, C.; THEOBALD, N.; KOKKE, W. C. M. C.; PAK, C. S.; CARLSON, R. M. K. Recent progress in the marine sterol field. **Pure and Applied Chemistry**, v. 51, 1979.

DUTTA, S.; BHATTACHARYA, S.; RAJU, S. V. Biomarker signatures from Neoproterozoic–Early Cambrian oil, western India. **Organic Geochemistry**, v. 56, p. 68-80, 2013.

DUTTA, S.; GREENWOOD, P. F.; BROCKE, R.; SCHAEFER, R. G.; MANN, U. New insights into the relationship between Tasmanites and tricyclic terpenoids. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 117-127, 2006.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J.; MARTIN-SMITH, M. The alkane constituents of some New Zealand plants and their possible taxonomic implications. **Phytochemistry**, v. 1, p. 137-145, 1962.

EISERBECK, C.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M.; GRICE, K. Advances in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC $\times$ GC). In: **Principles and Practice of**

Analytical Techniques in Geosciences. GRICE, K. (Eds.): The Royal Society of Chemistry, 2015. p.324-365.

ELIE, M.; NOGUEIRA, A. C. R.; NÉDÉLEC, A.; TRINDADE, R. I. F.; KENIG, F. A red algal bloom in the aftermath of the Marinoan Snowball Earth. **Terra Nova**, v. 19, p. 303-308, 2007.

ESPITALIE, J.; DEROO, G.; MARQUIS, F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Première partie. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 40, p. 563-579, 1985.

FABIAŃSKA, M. J.; ĆMIEL, S. R.; MISZ-KENNAN, M. Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland). **International Journal of Coal Geology**, v. 107, p. 96-111, 2013.

FOWLER, M. G.; DOUGLAS, A. G. Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from Eastern Siberia. **Organic Geochemistry**, v. 11, p. 201-213, 1987.

FRYSINGER, G. S.; GAINES, R. B. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection (GC × GC/MS) Applied to the Analysis of Petroleum. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 22, p. 251-255, 1999.

FUSHIMI, A.; HASHIMOTO, S.; IEDA, T.; OCHIAI, N.; TAKAZAWA, Y.; FUJITANI, Y.; TANABE, K. Thermal desorption - comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. **J Chromatogr A**, v. 1252, p. 164-170, 2012.

GALLEGOS, E. J. Identification of new steranes, terpanes, and branched paraffins in Green River shale by combined capillary gas chromatography and mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 43, p. 1151-1160, 1971.

GHORI, K. A. R.; CRAIG, J.; THUSU, B.; LUNING, S.; GEIGER, M. Global Infracambrian petroleum systems: a review. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 326, p. 109-136, 2009.

GINER, J. L. Biosynthesis of marine sterol side chains. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 1735-1752, 1993.

Google Earth. Version 7.1.5.1557. GOOGLE INC. 2015. Programa de computador. Disponível em: www.google.com/earth/.

GRABENSTATTER, J.; MÉHAY, S.; MCINTYRE-WRESSNIG, A.; GINER, J.-L.; EDGCOMB, V. P.; BEAUDOIN, D. J.; BERNHARD, J. M.; SUMMONS, R. E. Identification of 24-n-propylidenecholesterol in a member of the Foraminifera. **Organic Geochemistry**, v. 63, p. 145-151, 2013.

GRANTHAM, P. J. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Oman crude oil. **Organic Geochemistry**, v. 9, p. 1-10, 1986.

GRANTHAM, P. J.; LIJMBACH, G. W. M.; POSTHUMA, J.; CLARKE, M. W. H.; WILLINK, R. J. Origin of Crude Oils in Oman. **Journal of Petroleum Geology**, v. 11, p. 61-80, 1988.

GRANTHAM, P. J.; WAKEFIELD, L. L. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. **Organic Geochemistry**, v. 12, p. 61-73, 1988.

GREENWOOD, P. F.; AROURI, K. R.; GEORGE, S. C. Tricyclic terpenoid composition of tasmanites kerogen as determined by pyrolysis GC-MS. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 1249-1263, 2000.

GRICE, K.; GIBBISON, R.; ATKINSON, J. E.; SCHWARK, L.; ECKARDT, C. B.; MAXWELL, J. R. Maleimides (1H-pyrrole-2,5-diones) as molecular indicators of anoxygenic photosynthesis in ancient water columns. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 3913-3924, 1996a.

GRICE, K.; SCHAEFFER, P.; SCHWARK, L.; MAXWELL, J. R. Molecular indicators of palaeoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany) from free and S-bound lipids. **Organic Geochemistry**, v. 25, p. 131-147, 1996b.

GRICE, K.; SCHOUTEN, S.; NISSENBAUM, A.; CHARRACH, J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Isotopically heavy carbon in the C₂₁ to C₂₅ regular isoprenoids in halite-rich deposits from the Sdom Formation, Dead Sea Basin, Israel. **Organic Geochemistry**, v. 28, p. 349-359, 1998.

GRICE, K.; TWITCHETT, R. J.; ALEXANDER, R.; FOSTER, C. B.; LOOY, C. A potential biomarker for the Permian-Triassic ecological crisis. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 236, p. 315-321, 2005.

GROSJEAN, E.; LOVE, G. D.; KELLY, A. E.; TAYLOR, P. N.; SUMMONS, R. E. Geochemical evidence for an Early Cambrian origin of the 'Q' oils and some condensates from north Oman. **Organic Geochemistry**, v. 45, p. 77-90, 2012.

GROSJEAN, E.; LOVE, G. D.; STALVIES, C.; FIKE, D. A.; SUMMONS, R. E. Origin of petroleum in the Neoproterozoic–Cambrian South Oman Salt Basin. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 87-110, 2009.

GROSJEAN, E.; POINSOT, J.; CHARRIÉ-DUHAUT, A.; TABUTEAU, S.; ADAM, P.; TRENDÉL, J.; SCHAEFFER, P.; ALBRECHT, P.; CONNAN, J.; DESSORT, D. A heptacyclic polyprenoid hydrocarbon in sediments: a clue to unprecedented biological lipids. **Chemical Communications**, p. 923-924, 2000.

GROSJEAN, E.; POINSOT, J.; CHARRIÉ-DUHAUT, A.; TABUTEAU, S.; ADAM, P.; TRENDÉL, J.; SCHAEFFER, P.; CONNAN, J.; DESSORT, D.; ALBRECHT, P. Synthesis and NMR characterisation of novel highly cyclised polyprenoid hydrocarbons from sediments. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, p. 711-719, 2001.

HASHIMOTO, S.; TAKAZAWA, Y.; FUSHIMI, A.; TANABE, K.; SHIBATA, Y.; IEDA, T.; OCHIAI, N.; KANDA, H.; OHURA, T.; TAO, Q.; REICHENBACH, S. E. Global and selective detection of organohalogens in environmental samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography-tandem mass spectrometry and high-resolution time-of-flight mass spectrometry. **J Chromatogr A**, v. 1218, p. 3799-3810, 2011.

HIDALGO, R. L. L. **Vida após as glaciações globais Neoproterozóicas: um estudo microfossilífero de capas carbonáticas dos Crátons do São Francisco e Amazônico**. 2007. f. (Tese de doutoramento)—Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo 2007.

HOERING, T. C. Monomethyl, acyclic hydrocarbons in petroleum and source extracts. **Carnegie Institute of Washington Yearbook**, v. 80, p. 389-394, 1980.

HOFFMAN, P. F.; KAUFMAN, A. J.; HALVERSON, G. P.; SCHRAG, D. P. A Neoproterozoic Snowball Earth. **Science**, v. 281, p. 1342-1346, 1998.

HOFFMAN, P. F.; SCHRAG, D. P. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. **Terra Nova**, v. 14, p. 129-155, 2002.

HÖLD, I. M.; SCHOUTEN, S.; JELLEMA, J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Origin of free and bound mid-chain methyl alkanes in oils, bitumens and kerogens of the marine, Infracambrian Huqf Formation (Oman). **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1411-1428, 1999.

HOWELL, V. J.; CONNAN, J.; ALDRIDGE, A. K. Tentative identification of demethylated tricyclic terpanes in nonbiodegraded and slightly biodegraded crude oils from the Los Llanos Basin, Colombia. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 83-92, 1984.

HYDE, W. T.; CROWLEY, T. J.; BAUM, S. K.; PELTIER, W. R. Neoproterozoic 'snowball Earth' simulations with a coupled climate/ice-sheet model. **Nature**, v. 405, p. 425-429, 2000.

KAUFMAN, A. J.; KNOLL, A. H.; NARBONNE, G. M. Isotopes, ice ages, and terminal Proterozoic earth history. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 94, p. 6600-6605, 1997.

KELLY, A. E. **Hydrocarbon Biomarkers for Biotic and Environmental Evolution through the Neoproterozoic-Cambrian Transition**. 2009. 154 f. (Ph.D.)—Department of Earth, Atmospheric and Planetary Sciences, Massachusetts Institute of Technology 2009.

KENIG, F. C₁₆–C₂₉ homologous series of monomethylalkanes in the pyrolysis products of a Holocene microbial mat. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 237-241, 2000.

KENIG, F.; SIMONS, D.-J. H.; CRICH, D.; COWEN, J. P.; VENTURA, G. T.; REHBEIN-KHALILY, T. Structure and distribution of branched aliphatic alkanes with quaternary carbon atoms in Cenomanian and Turonian black shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 117-138, 2005.

KENIG, F.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; FREWIN, N. L.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II: High-resolution variations in abundances and ¹³C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed. **Organic Geochemistry**, v. 23, p. 485-526, 1995a.

KENIG, F.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOCK-VAN DALEN, A. C.; RIJPSMA, W. I. C.; HUC, A. Y.; DE LEEUW, J. W. Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 2999-3015, 1995b.

- KENNEDY, M. J. Stratigraphy, sedimentology, and isotopic geochemistry of Australian Neoproterozoic postglacial cap dolostones; deglaciation, delta 13 C excursions, and carbonate precipitation. **Journal of Sedimentary Research**, v. 66, p. 1050-1064, 1996.
- KHORASHEH, F.; GRAY, M. R.; SELUCKY, M. L. Correlation for Kováts retention index of C₉-C₂₆ mono-alkyl and polymethyl alkanes and alkenes. **Journal of Chromatography A**, v. 481, p. 1-16, 1989.
- KIEPPER, A. P.; CASILLI, A.; AZEVEDO, D. A. Depositional paleoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 70, p. 62-75, 2014.
- KIMBLE, B. J.; MAXWELL, J. R.; PHILP, R. P.; EGLINTON, G. Identification of steranes and tripanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry. **Chemical Geology**, v. 14, p. 173-198, 1974a.
- KIMBLE, B. J.; MAXWELL, J. R.; PHILP, R. P.; EGLINTON, G.; ALBRECHT, P.; ENSMINGER, A.; ARPINO, P.; OURISSON, G. Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 38, p. 1165-1181, 1974b.
- KIRSCHVINK, J. L. Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: the Snowball Earth. In: **The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study**. SCHOPF, J. W. e KLEIN, C. (Eds.). New York: Cambridge University Press, 1992. cap. Chapter 2.3, p.51-52.
- KISSIN, Y. V. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of *n*-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 2445-2457, 1987.
- KLOMP, U. C. The chemical structure of a pronounced series of iso-alkanes in South Oman crudes. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 807-814, 1986.
- KNOLL, A. H.; SUMMONS, R. E.; WALDBAUER, J. R.; ZUMBERGE, J. E. The Geological Succession of Primary Producers in the Oceans. In: **Evolution of Primary Producers in the Sea**. Burlington: Academic Press, 2007. cap. 8, p.133-163.
- KODNER, R. B.; PEARSON, A.; SUMMONS, R. E.; KNOLL, A. H. Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes. **Geobiology**, v. 6, p. 411-420, 2008.
- KÖSTER, J.; VOLKMAN, J. K.; RULLKÖTTER, J.; SCHOLZ-BÖTTCHER, B. M.; RETHMEIER, J.; FISCHER, U. Mono-, di- and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *Calothrix scopulorum*. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1367-1379, 1999.
- KRKOŠOVÁ, Ž.; KUBINEC, R.; ADDOVÁ, G.; JURDÁKOVÁ, H.; BLÁŠKO, J.; OSTROVSKÝ, I.; SOJÁK, L. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of monomethylalkanes from fuel diesel. **Petroleum & Coal**, v. 49 p. 51-62, 2007.
- KRUGE, M. A.; HUBERT, J. F.; BENSLEY, D. F.; CRELLING, J. C.; AKES, R. J.; MERINEY, P. E. Organic geochemistry of a Lower Jurassic synrift lacustrine sequence, Hartford Basin, Connecticut, U.S.A. **Organic Geochemistry**, v. 16, p. 689-701, 1990a.

KRUGE, M. A.; HUBERT, J. F.; JAY AKES, R.; MERINEY, P. E. Biological markers in Lower Jurassic synrift lacustrine black shales, Hartford basin, Connecticut, U.S.A. **Organic Geochemistry**, v. 15, p. 281-289, 1990b.

KVENVOLDEN, K. A. Origins of organic geochemistry. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 905-909, 2008.

LAMORDE, U. A.; PARNELL, J.; BOWDEN, S. A. Constraining the genetic relationships of 25-norhopanes, hopanoic and 25-norhopanoic acids in onshore Niger Delta oils using a temperature-dependent material balance. **Organic Geochemistry**, v. 79, p. 31-43, 2015.

LEIDER, A.; SCHUMACHER, T. C.; HALLMANN, C. Enhanced procedural blank control for organic geochemical studies of critical sample material. **Geobiology**, 2016.

LI, S.; CAO, J.; HU, S.; LUO, G. Characterization of compounds in unresolved complex mixtures (UCM) of a Mesoproterozoic shale by using GC×GC-TOFMS. **Marine and Petroleum Geology**, v. 66, p. 791-800, 2015.

LI, S.; CAO, J.; HU, S.; ZHANG, D.; FAN, R. Analysis of terpanes in biodegraded oils from China using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. **Fuel**, v. 133, p. 153-162, 2014.

LIMA, S. G. **Síntese e Identificação de Biomarcadores em Óleos da Bacia de Campos e Potiguar: Identificação de 3-Alquil-Esteranos**. 2005. 366 f. Tese (Doutorado)–Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LIMA, S. G.; STEFFEN, R. A.; REIS, F. A. M.; KOIKE, L.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; LOPES, J. A. D. Propylergostanoic acids: Possible new indicator for oil biodegradation. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 325-339, 2010.

LOGAN, G. A.; HAYES, J. M.; HIESHIMA, G. B.; SUMMONS, R. E. Terminal proterozoic reorganization of biogeochemical cycles. **Nature**, v. 376, p. 53-54, 1995.

LOPES, J. A. D.; SANTOS NETO, E. V.; MELLO, M. R.; KOIKE, L.; MARSAIOLI, A. J.; REIS, F. D. A. M. 3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil. **Chemical Geology**, v. 158, p. 1-20, 1999.

LOPES, J. A. D.; SANTOS NETO, E. V.; MELLO, M. R.; REIS, F. A. M. Geosteranes: Identification and synthesis of a novel series of 3-substituted steranes. **Organic Geochemistry**, v. 26, p. 787-790, 1997.

LOVE, G. D.; GROSJEAN, E.; STALVIES, C.; FIKE, D. A.; GROTZINGER, J. P.; BRADLEY, A. S.; KELLY, A. E.; BHATIA, M.; MEREDITH, W.; SNAPE, C. E.; BOWRING, S. A.; CONDON, D. J.; SUMMONS, R. E. Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period. **Nature**, v. 457, p. 718-721, 2009.

LU, H.; PENG, P. A.; SUN, Y. Molecular and stable carbon isotopic composition of monomethylalkanes from one oil sand sample: source implications. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 745-754, 2003.

LYONS, T. W.; FIKE, D. A.; ZERKLE, A. Emerging Biogeochemical Views of Earth's Ancient Microbial Worlds. **Elements**, v. 11, p. 415-421, 2015.

MACKENZIE, A. S.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL, J. R. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. **Science**, v. 217, p. 491-504, 1982.

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

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

MELLO, M. R.; GAGLIANONE, P. C.; BRASSELL, S. C.; MAXWELL, J. R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, v. 5, p. 205-223, 1988.

MOGOLLON, N. G.; PRATA, P. S.; DOS REIS, J. Z.; NETO, E. V.; AUGUSTO, F. Characterization of crude oil biomarkers using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 39, p. 3384-3391, 2016.

MOLDOWAN, J. M.; FAGO, F. J.; LEE, C. Y.; JACOBSON, S. R.; WATT, D. S.; SLOUGUI, N.-E.; JEGANATHAN, A.; YOUNG, D. C. Sedimentary 24-n-Propylcholestanes, Molecular Fossils Diagnostic of Marine Algae. **Science**, v. 247, p. 309-312, 1990.

MOLDOWAN, J. M.; LEE, C. Y.; WATT, D. S.; JEGANATHAN, A.; SLOUGUI, N.-E.; GALLEGOS, E. J. Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 1065-1081, 1991.

MOLDOWAN, J. M.; SEIFERT, W. K.; GALLEGOS, E. J. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 1531-1534, 1983.

MONDELLO, L.; CASILLI, A.; TRANCHIDA, P. Q.; DUGO, G.; DUGO, P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in combination with rapid scanning quadrupole mass spectrometry in perfume analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, p. 235-243, 2005.

MOURA, C. A. V.; CORRÊA, J. A. M.; NOGUEIRA, A. C. R.; HIDALGO, R. L. L. **Estudo Geoquímica da Ocorrência de Hidrocarbonetos em Carbonatos do Neoproterozoico do Sudoeste do Craton Amazônico e norte da Faixa Paraguai**. Universidade Federal do Pará. 2012

NABBEFELD, B.; GRICE, K.; TWITCHETT, R. J.; SUMMONS, R. E.; HAYS, L.; BÖTTCHER, M. E.; ASIF, M. An integrated biomarker, isotopic and palaeoenvironmental study through the Late Permian event at Lusitaniadalen, Spitsbergen. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 291, p. 84-96, 2010.

NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C. O Grupo Araras (Neoproterozóico) na parte norte da Faixa Paraguai e sul do Craton Amazônico, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, p. 576-587, 2006.

- NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C.; KERKIS, A.; FAIRCHILD, T. R.; HIDALGO, R. L. Hydrocarbons in carbonate rocks of the Neoproterozoic Alto Paraguai basin, Mato Grosso, Brazil. **An. Acad. Bras. Ciênc.**, v. 73, p. 464-464, 2001.
- NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C.; SIAL, A. N.; MOURA, C. A. V.; FAIRCHILD, T. R. Soft-sediment deformation at the base of the Neoproterozoic Puga cap carbonate (southwestern Amazon Craton, Brazil): Confirmation of rapid icehouse to greenhouse transition in snowball Earth. **Geology**, v. 31, p. 613-616, 2003.
- NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C.; SIAL, A. N.; MOURA, C. A. V.; TRINDADE, R. I. F.; FAIRCHILD, T. R. Carbon and strontium isotope fluctuations and paleoceanographic changes in the late Neoproterozoic Araras carbonate platform, southern Amazon Craton, Brazil. **Chemical Geology**, v. 237, p. 168-190, 2007.
- NYTOFT, H. P. Novel side chain methylated and hexacyclic hopanes: Identification by synthesis, distribution in a worldwide set of coals and crude oils and use as markers for oxic depositional environments. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 520-539, 2011.
- OGURA, K.; KOYAMA, T. Enzymatic Aspects of Isoprenoid Chain Elongation. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 1263-1276, 1998.
- OLCOTT, A. N.; SESSIONS, A. L.; CORSETTI, F. A.; KAUFMAN, A. J.; DE OLIVIERA, T. F. Biomarker Evidence for Photosynthesis During Neoproterozoic Glaciation. **Science**, v. 310, p. 471, 2005.
- OLIVEIRA, C. R.; FERREIRA, A. A.; OLIVEIRA, C. J. F.; AZEVEDO, D. A.; SANTOS NETO, E. V.; AQUINO NETO, F. R. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies. **Organic Geochemistry**, v. 46, p. 154-164, 2012.
- ORÓ, J.; TORNABENE, T. G.; NOONER, D. W.; GELPI, E. Aliphatic Hydrocarbons and Fatty Acids of Some Marine and Freshwater Microorganisms. **Journal of Bacteriology**, v. 93, p. 1811-1818, 1967.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. The hopanoids: paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. **Pure and Applied Chemistry**, v. 51, p. 709-729, 1979.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. Predictive microbial biochemistry — from molecular fossils to procaryotic membranes. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 7, p. 236-239, 1982.
- PARKER, P. L.; LEO, R. F. Fatty Acids in Blue-Green Algal Mat Communities. **Science**, v. 148, p. 373-374, 1965.
- PAWLOWSKA, M. M.; BUTTERFIELD, N. J.; BROCK, J. J. Lipid taphonomy in the Proterozoic and the effect of microbial mats on biomarker preservation. **Geology**, v. 41, p. 103-106, 2013.
- PETERS, K. E.; COUTROT, D.; NOUVELLE, X.; RAMOS, L. S.; ROHRBACK, B. G.; MAGOON, L. B.; ZUMBERGE, J. E. Chemometric differentiation of crude oil families in the San Joaquin Basin, California. **AAPG Bulletin**, v. 97, p. 103-143, 2013.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. v 2, 2nd. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005. 1155 p.

POLIAK, M.; FIALKOV, A. B.; AMIRAV, A. Pulsed flow modulation two-dimensional comprehensive gas chromatography-tandem mass spectrometry with supersonic molecular beams. **J Chromatogr A**, v. 1210, p. 108-114, 2008.

POWELL, T. G.; MCKIRDY, D. M. Relationship between Ratio of Pristane to Phytane, Crude Oil Composition and Geological Environment in Australia. **Nature Physical Science**, v. 243, p. 37-39, 1973.

PURCARO, G.; TRANCHIDA, P. Q.; RAGONESE, C.; CONTE, L.; DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Evaluation of a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer in an apolar x ionic-liquid comprehensive two-dimensional gas chromatography system. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 8583-8590, 2010.

REQUEJO, A. G.; HIESHIMA, G. B.; HSU, C. S.; MCDONALD, T. J.; SASSEN, R. Short-chain (C₂₁ and C₂₂) diasteranes in petroleum and source rocks as indicators of maturity and depositional environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, p. 2653-2667, 1997.

REVILL, A. T.; VOLKMAN, J. K.; O'LEARY, T.; SUMMONS, R. E.; BOREHAM, C. J.; BANKS, M. R.; DENWER, K. Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania, Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, p. 3803-3822, 1994.

ROBINSON, N.; EGLINTON, G. Lipid chemistry of Icelandic hot spring microbial mats. **Organic Geochemistry**, v. 15, p. 291-298, 1990.

ROHMER, M. The biosynthesis of triterpenoids of the hopane series in the Eubacteria: A mine of new enzymatic reactions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, p. 1293-1298, 1993.

ROMERO, J. A. S.; LAFON, J. M.; NOGUEIRA, A. C. R.; SOARES, J. L. Sr isotope geochemistry and Pb-Pb geochronology of the Neoproterozoic cap carbonates, Tangará da Serra, Brazil. **International Geology Review**, v. 55, p. 185-203, 2013.

RUBINSTEIN, I.; SIESKIND, O.; ALBRECHT, P. Rearranged Sterenes in a Shale - Occurrence and Simulated Formation. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1**, p. 1833-1836, 1975.

SANSJOFRE, P.; ADER, M.; TRINDADE, R. I.; ELIE, M.; LYONS, J.; CARTIGNY, P.; NOGUEIRA, A. C. A carbon isotope challenge to the snowball Earth. **Nature**, v. 478, p. 93-96, 2011.

SANSJOFRE, P.; TRINDADE, R. I. F.; ADER, M.; SOARES, J. L.; NOGUEIRA, A. C. R.; TRIBOVILLARD, N. Paleoenvironmental reconstruction of the Ediacaran Araras platform (Western Brazil) from the sedimentary and trace metals record. **Precambrian Research**, v. 241, p. 185-202, 2014.

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

- SCHAEFFER, P.; POINSOT, J.; HAUKE, V.; ADAM, P.; WEHRUNG, P.; TRENDL, J.-M.; ALBRECHT, P.; DESSERT, D.; CONNAN, J. Novel Optically Active Hydrocarbons in Sediments: Evidence for an Extensive Biological Cyclization of Higher Regular Polyprenols. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 33, p. 1166-1169, 1994.
- SCHOUTEN, S.; SEPHTON, S.; BAAS, M.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Steroid Carbon Skeletons with Unusually Branched C-3 Alkyl Side Chains in Sulphur-Rich Sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 1127-1132, 1998.
- SCHWARK, L.; EMPT, P. Sterane biomarkers as indicators of palaeozoic algal evolution and extinction events. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 240, p. 225-236, 2006.
- SEIFERT, W. K.; MICHAEL MOLDOWAN, J. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 111-126, 1979.
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 77-95, 1978.
- SHELLIE, R.; MARRIOTT, P.; MORRISON, P.; MONDELLO, L. Effects of pressure drop on absolute retention matching in comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 27, p. 503-512, 2004.
- SHIEA, J.; BRASSEL, S. C.; WARD, D. M. Comparative analysis of extractable lipids in hot spring microbial mats and their component photosynthetic bacteria. **Organic Geochemistry**, v. 17, p. 309-319, 1991.
- SHIEA, J.; BRASSELL, S. C.; WARD, D. M. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? **Organic Geochemistry**, v. 15, p. 223-231, 1990.
- SILVA, R. S. F.; AGUIAR, H. G. M.; RANGEL, M. D.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry applied to biomarker analysis of oils from Colombia. **Fuel**, v. 90, p. 2694-2699, 2011.
- SIMONEIT, B. R. T.; LEIF, R. N.; RADLER DE AQUINO NETO, F.; ALMEIDA AZEVEDO, D.; PINTO, A. C.; ALBRECHT, P. On the presence of tricyclic terpane hydrocarbons in permian tasmanite algae. **Naturwissenschaften**, v. 77, p. 380-383, 1990.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KENIG, F.; KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; SCHOUTEN, S.; HAYES, J. M.; DE LEEUW, J. W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1895-1900, 1995.
- SOARES, J. L.; NOGUEIRA, A. C. R. Depósitos carbonáticos de Tangará da Serra (MT): uma nova ocorrência de capa carbonática neoproterozóica no sul do Cráton Amazônico. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, p. 715-729, 2008.
- SOARES, R. F.; PEREIRA, R.; SILVA, R. S. F.; MOGOLLON, L.; AZEVEDO, D. A. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time of Flight Mass

Spectrometry: New Biomarker Parameter Proposition for the Characterization of Biodegraded Oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 1570-1581, 2013.

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

STEFFEN, R. A. **Estudos dos esteranos e identificação dos 3-alquil e 3-carboxialquil ergostanos em óleos do campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar e aplicação da técnica FT-EM na avaliação da biodegradação de óleos de Pampo Sul-Bacia de Campos**. 2017. 251 f. Tese (Doutorado)–Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

STEINMETZ, I.; SCHMOLZ, E.; RUTHER, J. Cuticular lipids as trail pheromone in a social wasp. **Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences**, v. 270, p. 385-391, 2003.

SUMMONS, R. E. Branched alkanes from ancient and modern sediments: Isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring. **Organic Geochemistry**, v. 11, p. 281-289, 1987.

SUMMONS, R. E.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G.; EVANS, E.; HORODYSKI, R. J.; ROBINSON, N.; WARD, D. M. Distinctive hydrocarbon biomarkers from fossiliferous sediment of the Late Proterozoic Walcott Member, Chuar Group, Grand Canyon, Arizona. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 2625-2637, 1988a.

SUMMONS, R. E.; CAPON, R. J. Fossil steranes with unprecedented methylation in ring-A. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 2733-2736, 1988.

SUMMONS, R. E.; CAPON, R. J. Identification and significance of 3 β -ethyl steranes in sediments and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, p. 2391-2395, 1991.

SUMMONS, R. E.; LINCOLN, S. A. Biomarkers: Informative Molecules for Studies in Geobiology. In: **Fundamentals of Geobiology**. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. p.269-296.

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

SUMMONS, R. E.; POWELL, T. G. Hydrocarbon Composition of the Late Proterozoic Oils of the Siberian Platform: Implications for the Depositional Environment of Source Rocks. In: **Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources**. SCHIDLOWSKI, M.; GOLUBIC, S.; KIMBERLEY, D. M. M.; MCKIRDY SR., D. M. e TRUDINGER, P. A. (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, 1992. p.296-307.

SUMMONS, R. E.; POWELL, T. G.; BOREHAM, C. J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, p. 1747-1763, 1988b.

SUMMONS, R. E.; VOLKMAN, J. K.; BOREHAM, C. J. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 3075-3082, 1987.

- SUMMONS, R. E.; WALTER, M. R. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from Proterozoic sediments. **American Journal of Science**, v. 290-A, p. 212-244, 1990.
- TEN HAVEN, H. L.; LEEUW, J. W. D.; PEAKMAN, T. M.; MAXWELL, J. R. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 853-855, 1986.
- THOMAS, J. B.; MARSHALL, J.; MANN, A. L.; SUMMONS, R. E.; MAXWELL, J. R. Dinosteranes (4,23,24-trimethylsteranes) and other biological markers in dinoflagellate-rich marine sediments of Rhaetian age. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 91-104, 1993.
- TOHVER, E.; D'AGRELLA-FILHO, M. S.; TRINDADE, R. I. F. Paleomagnetic record of Africa and South America for the 1200–500 Ma interval, and evaluation of Rodinia and Gondwana assemblies. **Precambrian Research**, v. 147, p. 193-222, 2006.
- TOKES, L.; DJERASSI, C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CLXXVI. Course of the electron impact induced fragmentation of androstane. **Journal of the American Chemical Society**, v. 91, p. 5017-5023, 1969.
- TRANCHIDA, P. Q.; FRANCHINA, F. A.; ZOCCALI, M.; BONACCORSI, I.; CACCIOLA, F.; MONDELLO, L. A direct sensitivity comparison between flow-modulated comprehensive 2D and 1D GC in untargeted and targeted MS-based experiments. **Journal of Separation Science**, v. 36, p. 2746-2752, 2013a.
- TRANCHIDA, P. Q.; FRANCHINA, F. A.; ZOCCALI, M.; PANTO, S.; SCIARRONE, D.; DUGO, P.; MONDELLO, L. Untargeted and targeted comprehensive two-dimensional GC analysis using a novel unified high-speed triple quadrupole mass spectrometer. **J Chromatogr A**, v. 1278, p. 153-159, 2013b.
- TRANCHIDA, P. Q.; ZOCCALI, M.; FRANCHINA, F. A.; COTRONEO, A.; DUGO, P.; MONDELLO, L. Gas velocity at the point of re-injection: an additional parameter in comprehensive two-dimensional gas chromatography optimization. **J Chromatogr A**, v. 1314, p. 216-223, 2013c.
- TRIFILIEFF, S. **Etude de la structure des fractions polaires de pétroles (résines et asphaltènes) par dégradations chimiques sélectives**. 1987. f. (Docteur es Sciences Thesis) L'Université Louis Pasteur de Strasbourg. 1987.
- TRINDADE, R. I. F.; FONT, E.; D'AGRELLA-FILHO, M. S.; NOGUEIRA, A. C. R.; RICCOMINI, C. Low-latitude and multiple geomagnetic reversals in the Neoproterozoic Puga cap carbonate, Amazon craton. **Terra Nova**, v. 15, p. 441-446, 2003.
- VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; KÖSTER, J.; VAN DER GAAST, S. J.; DEKKER, M.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 2923-2929, 1998.
- VENTURA, G. T.; KENIG, F.; REDDY, C. M.; FRYSSINGER, G. S.; NELSON, R. K.; VAN MOOY, B.; GAINES, R. B. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 846-867, 2008.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, p. 83-99, 1986.

VOLKMAN, J. K. Sterols in microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 60, p. 495-506, 2003.

WANG, G.; CHANG, X.; WANG, T. G.; SIMONEIT, B. R. T. Pregnanes as molecular indicators for depositional environments of sediments and petroleum source rocks. **Organic Geochemistry**, v. 78, p. 110-120, 2015.

WELANDER, P. V.; HUNTER, R. C.; ZHANG, L.; SESSIONS, A. L.; SUMMONS, R. E.; NEWMAN, D. K. Hopanoids play a role in membrane integrity and pH homeostasis in *Rhodopseudomonas palustris* TIE-1. **Journal of Bacteriology**, v. 191, p. 6145-6156, 2009.

WENGER, L. M.; DAVIS, C. L.; ISAKSEN, G. H. Multiple Controls on Petroleum Biodegradation and Impact on Oil Quality. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 5, p. 375-383, 2002.

WINGERT, W. S.; POMERANTZ, M. Structure and significance of some twenty-one and twenty-two carbon petroleum steranes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 2763-2769, 1986.

WINTERS, K.; PARKER, P. L.; VAN BAALEN, C. Hydrocarbons of blue-green algae: geochemical significance. **Science**, v. 163, p. 467-468, 1969.

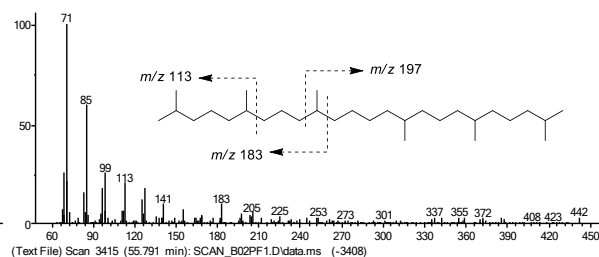
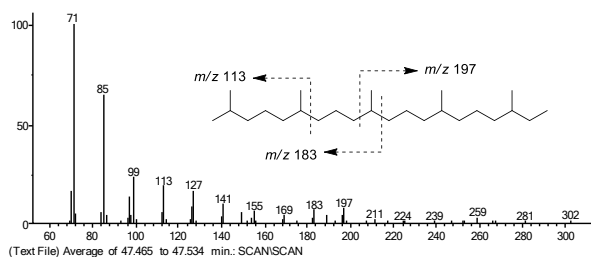
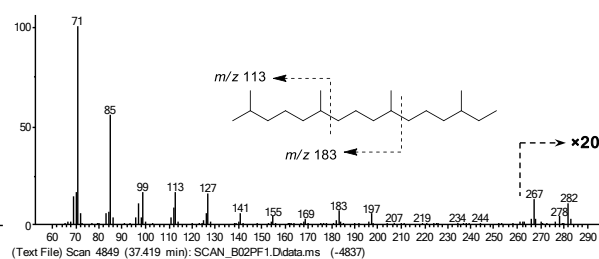
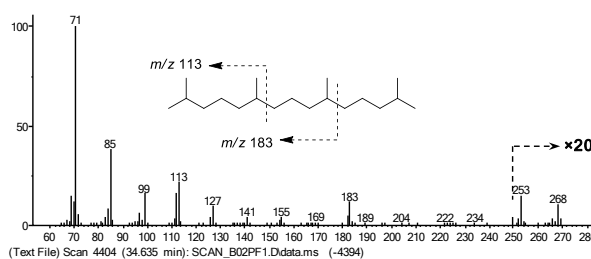
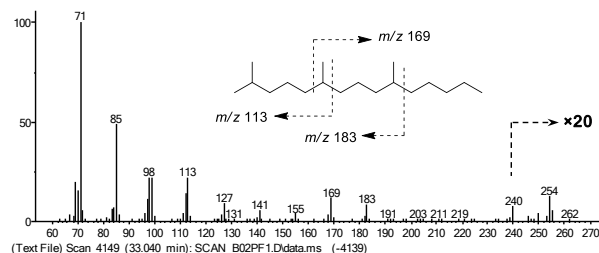
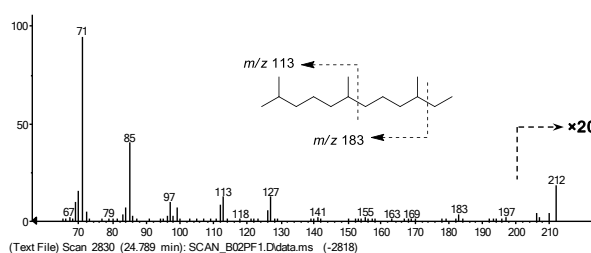
ZAIKIN, V. G.; BORISOV, R. S. Chromatographic–Mass Spectrometric Analysis of Fischer–Tropsch Synthesis Products. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, p. 544-551, 2002.

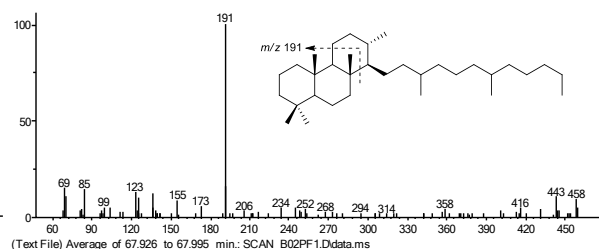
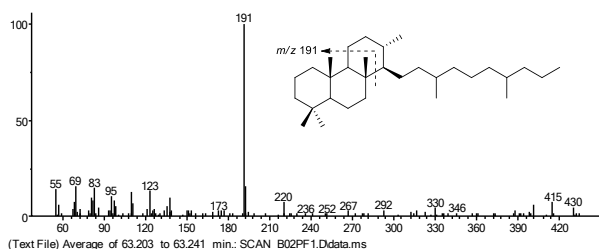
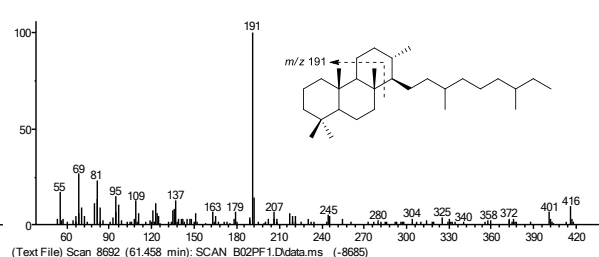
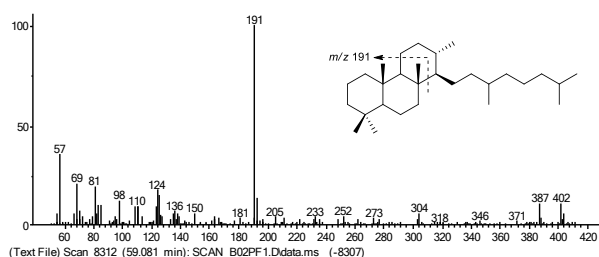
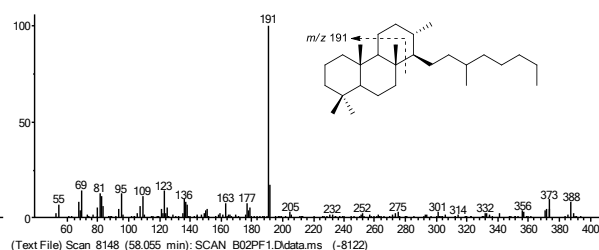
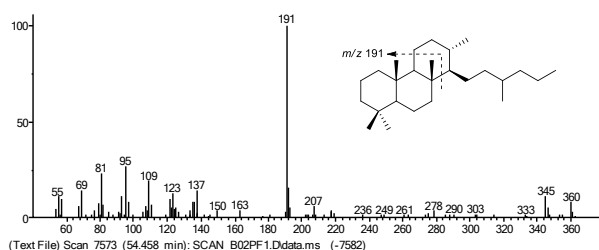
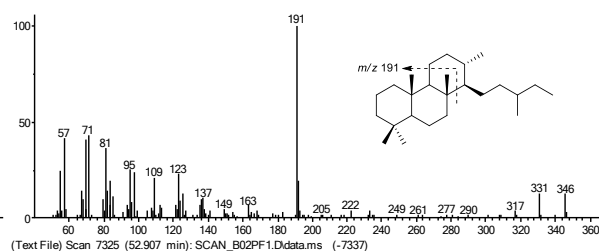
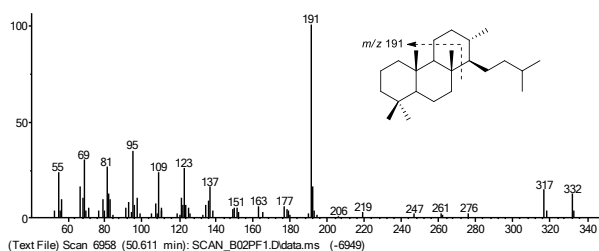
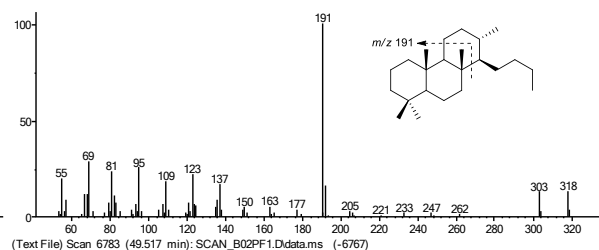
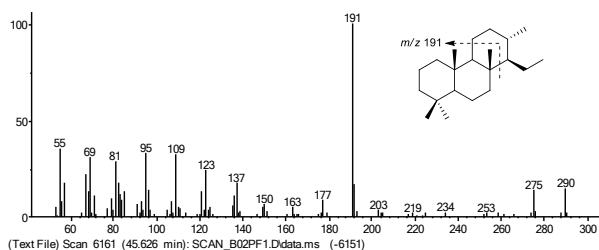
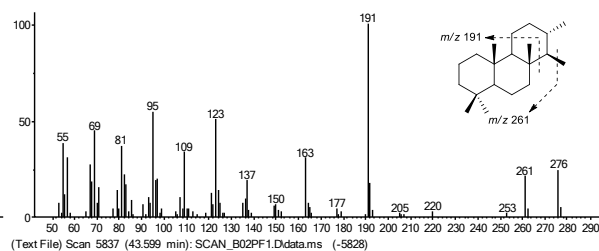
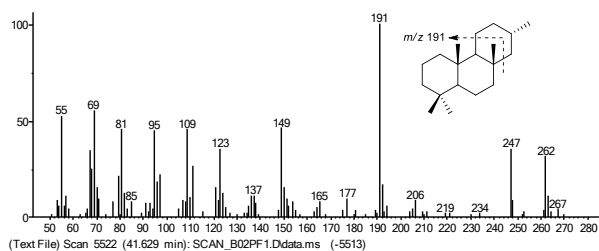
ZHAO, C.-X.; LIANG, Y.-Z.; FANG, H.-Z.; LI, X.-N. Temperature-programmed retention indices for gas chromatography–mass spectroscopy analysis of plant essential oils. **Journal of Chromatography A**, v. 1096, p. 76-85, 2005.

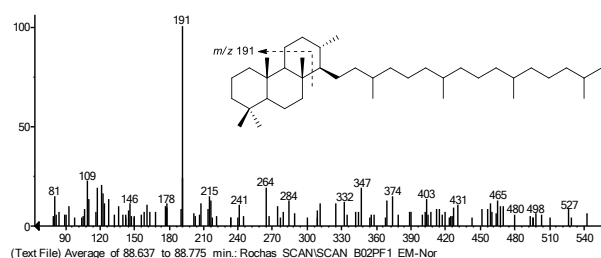
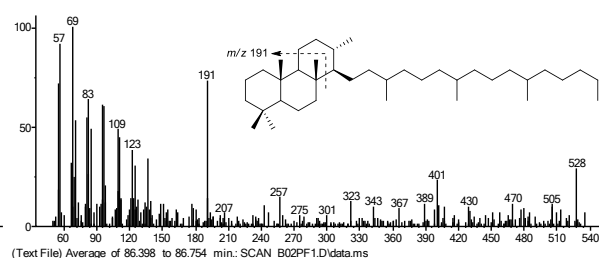
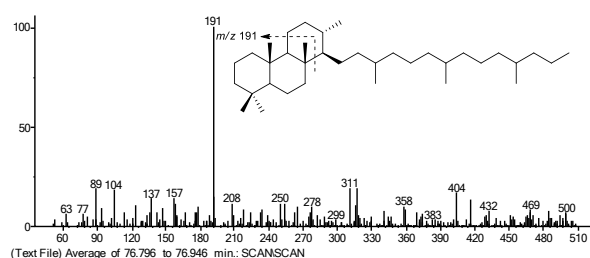
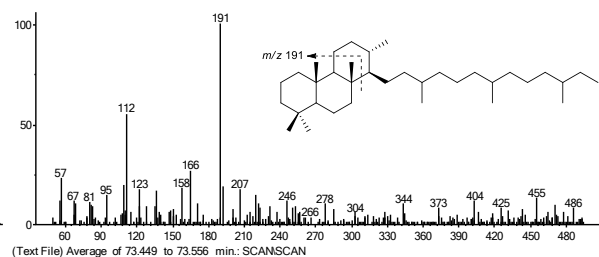
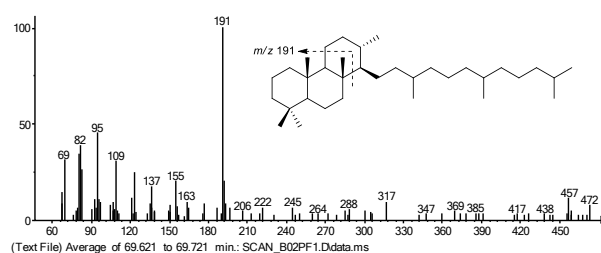
ZOCCALI, M.; TRANCHIDA, P. Q.; MONDELLO, L. On-line combination of high performance liquid chromatography with comprehensive two-dimensional gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry: a proof of principle study. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 1911-1918, 2015.

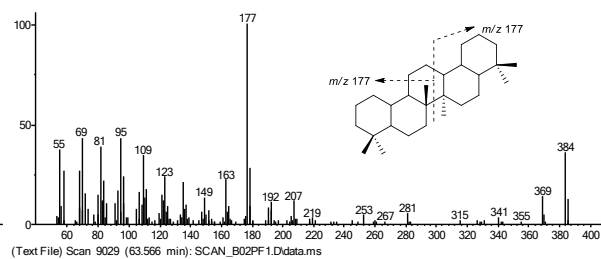
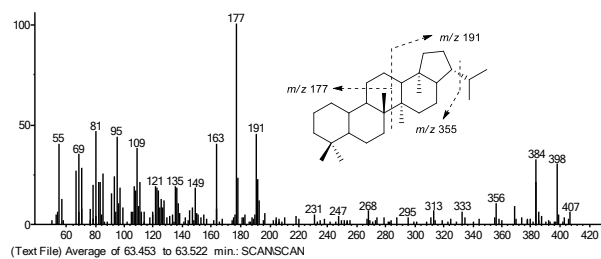
Apêndices

Apêndice A – Espectros de massas de alguns isoprenoides acíclicos

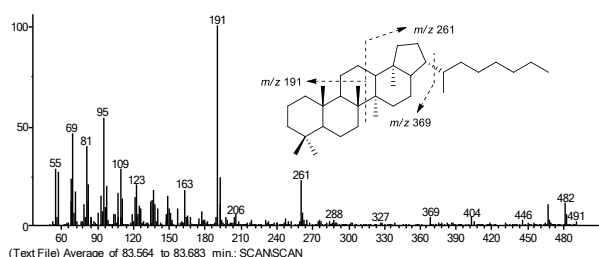
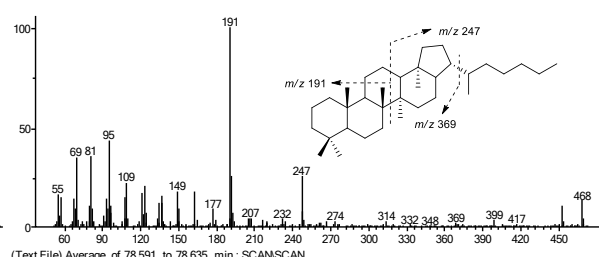
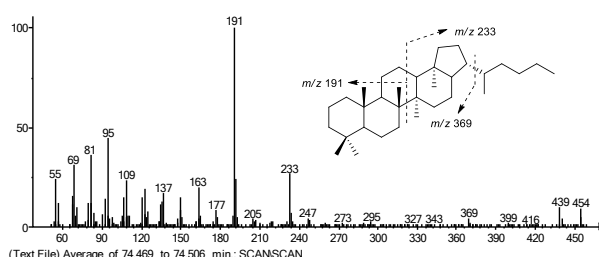
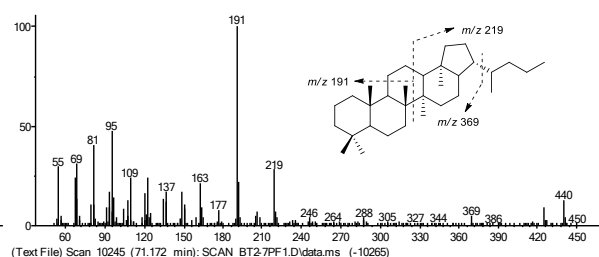
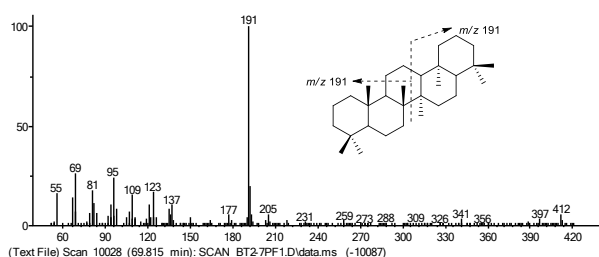
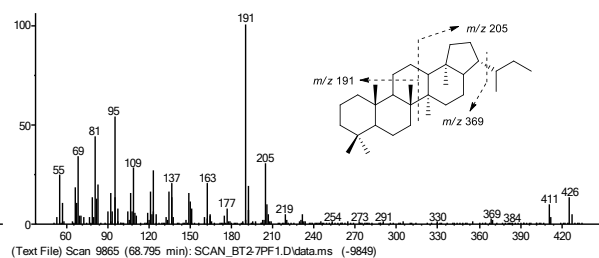
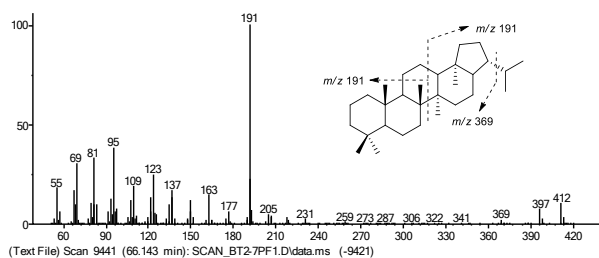
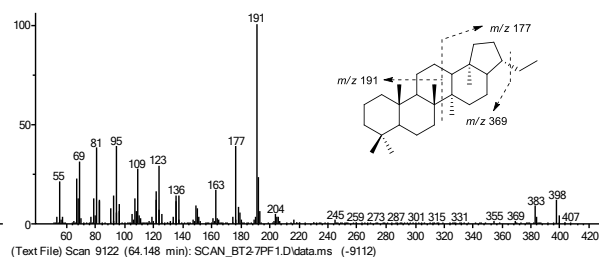
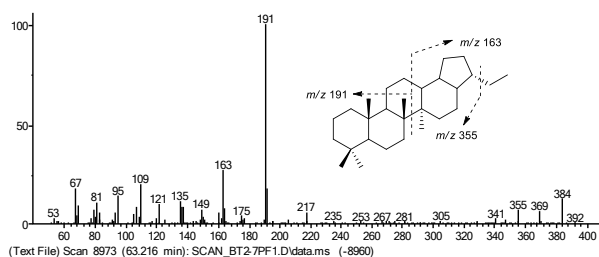
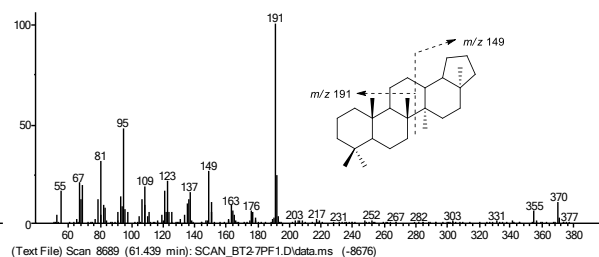
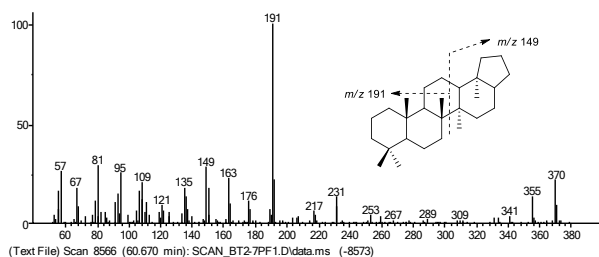


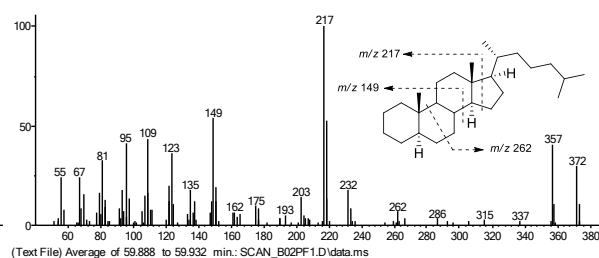
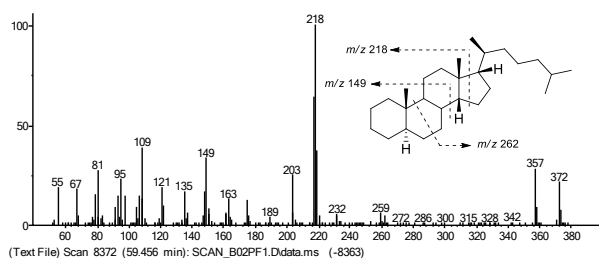
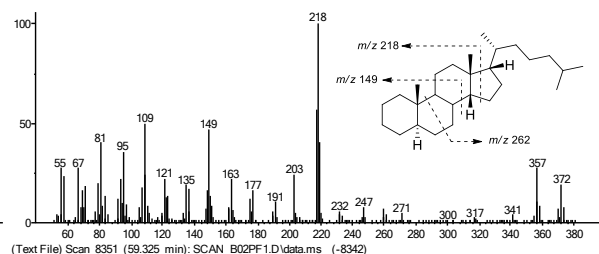
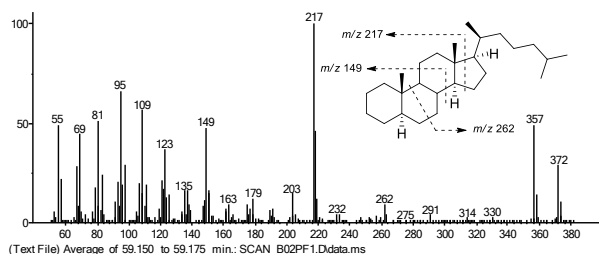
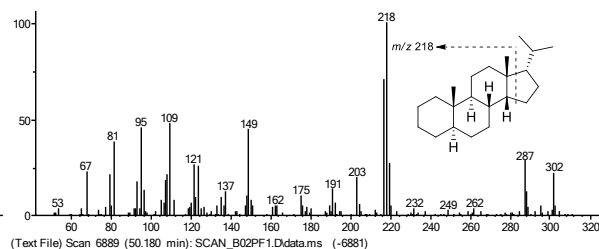
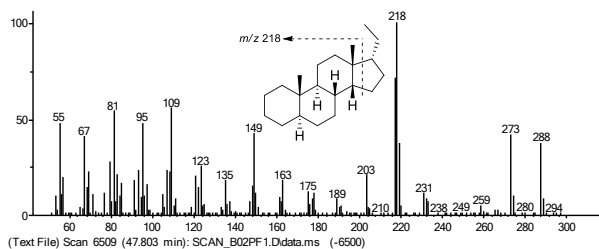
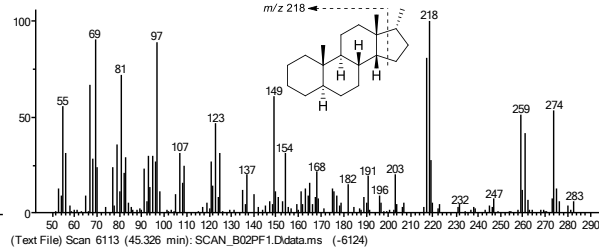
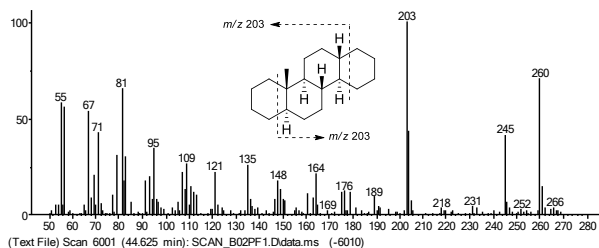
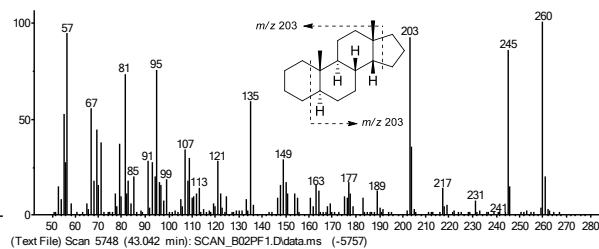
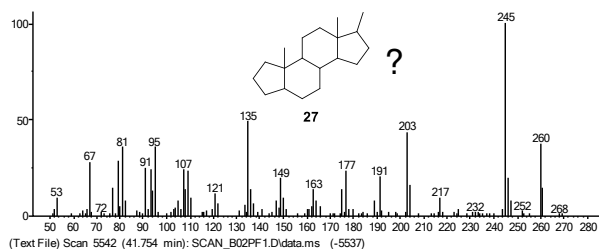
Apêndice B – Espectros de massas de terpanos tricíclicos de C₁₉ a C₃₉



Apêndice C – Espectros de massas dos terpanos pentacíclicos identificados em Terconi

Apêndice D – Espectros de massas de terpanos pentacíclicos identificados em Tangará



Apêndice E – Espectros de massas de esteranos regulas de C₁₉ a C₂₇

Apêndice E – Espectros de massas dos 3-alkilcolestanos de metil a butil

