

CORRELAÇÕES GEOQUÍMICAS ENTRE AMOSTRAS DE PETRÓLEO DA BACIA POTIGUAR E DEFINIÇÃO DE SUAS POSSÍVEIS ROCHAS GERADORAS

Jeferson Cavalcante Alves^a, Rennan Geovanny Oliveira Araujo^{a,b,*#}, Eliane Soares de Souza^c, Sarah Adriana Rocha Soares^a, José Roberto Cerqueira^a, Karina Santos Garcia^a, Antonio Fernando de Souza Queiroz^a, Maria Goreti Rodrigues Vale^d e Aline Rocha Borges^e

^aNúcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Rua Barão de Jeremoabo, s/n – Ondina, 40170-110 Salvador – BA, Brasil

^bDepartamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Ondina, Rua Barão de Jeremoabo, 147 – Ondina, 40170-115 Salvador – BA, Brasil

^cLaboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rodovia Amaral Peixoto Km 163, Avenida Brennand s/n – Imboacica, 27925-310 Macaé – RJ, Brasil

^dInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-790 Porto Alegre – RS, Brasil

^eInstituto Federal do Paraná, Campus Palmas, 85555-000, Palmas – PR, Brasil

Recebido em 26/09/2017; aceito em 14/12/2017; publicado na web em 01/02/2018

GEOCHEMICAL CORRELATIONS BETWEEN PETROLEUM SAMPLES FROM THE POTIGUAR BASIN AND DEFINITION OF THEIR POSSIBLE GENERATING ROCKS. Eight petroleum samples from Potiguar Basin were submitted for determination of saturated biomarkers by gas chromatography (fingerprint), liquid chromatography (saturates, aromatics, resins and asphaltenes), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), nickel and vanadium by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS). The geochemical parameters provided information on type of depositional paleoenvironment in which organic matter that gave rise to each oil sample and level of thermal maturation reached by generating rocks that make up the Potiguar Basin were deposited. The relationships between the stable isotopes of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and between Ni and V concentrations of each petroleum sample were also evaluated. The evaluations separated for oil samples into two distinct groups. Group 1 formed by samples P1, P2, P5 and P8, with characteristics of generating rock that was deposited in a marine hypersaline environment. Group 2 composed of samples P3, P4, P6 and P7 with freshwater lacustrine depositional paleoenvironment, which were elucidated through the geochemical parameters studied. The hierarchical cluster analysis was presented as promising chemometric tool for characterization of petroleum samples in the according to their origin of the generating rock by ratio parameters of hopane/sterane, tetracyclic polyiprenoids/diastereomers and diastereois R+S/cholestane R+S.

Keywords: petroleum; biomarkers; nickel; vanadium; carbon isotopes.

INTRODUÇÃO

A Bacia Potiguar foi formada durante o rompimento do supercontinente Gondwana, que culminou com a separação das placas Sul-Americana e Africana. Ela apresenta diferentes tipos de rochas geradoras e, conseqüentemente, petróleos com diferentes características químicas decorrentes das condições físico-químicas dos paleoambientes deposicionais nos quais a matéria orgânica, que deu origem a esses petróleos, foi depositada, como por exemplo: ambientes lacustres, transicional e marinho.¹⁻³

O petróleo é uma mistura complexa de milhares de componentes. Dentre as espécies orgânicas que compõem os vários tipos de petróleos, encontram-se os compostos biomarcadores, isto é, aqueles provenientes dos seres vivos que deram origem ao petróleo. Estes compostos mantiveram seus esqueletos carbônicos praticamente inalterados durante as etapas de transformação da matéria orgânica (seres vivos) depositada na rocha geradora em petróleo, sua migração e acumulação em rochas reservatórios.⁴ Os biomarcadores são usados para orientar a exploração para áreas mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás.⁵

Desse modo, o estudo geoquímico molecular das frações do petróleo, baseado na determinação de biomarcadores e de outros

hidrocarbonetos, auxilia na avaliação do tipo de sua rocha geradora e do seu paleoambiente deposicional, bem como na avaliação do nível de calor recebido pela matéria orgânica para viabilizar sua transformação em petróleo, conhecida como maturidade térmica. A distribuição característica de compostos biomarcadores de um petróleo também é útil para se avaliar possíveis alterações em sua composição química decorrentes de processos secundários que ocorrem após o óleo ter sido acumulado em reservatório, como, por exemplo, a degradação de determinados componentes do petróleo por bactérias presentes em aquíferos associados a reservatórios, processo conhecido como biodegradação.⁶

Para a identificação e quantificação dos principais componentes orgânicos presentes nos diferentes tipos de petróleo, são utilizadas as seguintes técnicas analíticas: cromatografia em fase líquida para separação das principais frações do petróleo (hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), cromatografia em fase gasosa acoplada ao detector de ionização de chama (CG-DIC) para análise da distribuição de *n*-alcanos, caracterizando seu *fingerprint*, cromatografia a gás acoplada espectrometria de massas (CG-EM) para separação e identificação de compostos mais complexos como policíclicos aromáticos e os policíclicos saturados, dos quais os compostos biomarcadores são os principais representantes.⁷

O petróleo contém também espécies químicas inorgânicas, representadas principalmente pelos elementos metálicos. Eles ocorrem naturalmente no petróleo como complexos organometálicos que se

*e-mail: rgoa01@terra.com.br

#e-mail alternativo: rennan@ufba.br

encontram nas frações mais pesadas, os asfaltenos.^{8,9} Os complexos organometálicos são originados a partir da degradação da clorofila, contida na matéria orgânica que foi convertida em petróleo. A clorofila possui o metal magnésio quelado em sua estrutura orgânica porfirínica, entretanto, durante os estágios de transformação da matéria orgânica em petróleo, o magnésio é substituído por metais como níquel e vanádio, dependendo das condições físico-químicas do paleoambiente deposicional.^{10,11} Os elementos químicos níquel e vanádio, associados às estruturas porfirínicas no petróleo, são considerados metais traço, normalmente, micrograma de metal por grama de óleo.^{12,13} Todavia, estes complexos de porfirina são importantes marcadores geoquímicos, visto que a medida da razão entre níquel e vanádio no óleo auxilia na determinação do tipo de paleoambiente deposicional no qual foi depositada a matéria orgânica que deu origem à rocha geradora e ao petróleo, podendo ser usada em correlações óleo-rocha geradora ou óleo-óleo.^{14,15}

As porfirinas de níquel predominam em óleos provenientes de rochas geradoras depositadas em paleoambientes mais oxidados. Entretanto, em condições redutoras, ocorre a proliferação de bactérias redutoras de sulfato, o que leva à formação de sulfeto de hidrogênio e, posteriormente, à precipitação de sulfeto de níquel, favorecendo a complexação do íon vanádil (VO^{2+}) livre com a porfirina. Portanto, óleos provenientes de rochas geradoras depositadas em ambientes sub-óxidos apresentarão valores baixos para a razão $V / (V + Ni)$ quando comparados com aqueles medidos em óleos cuja origem remete à deposição de matéria orgânica em ambiente redutor.¹²

Para determinação desses elementos metálicos no petróleo, existem várias técnicas analíticas disponíveis, entretanto, a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e

atomização eletrotérmica com forno de grafite (HR-CS SS-GFAAS) é amplamente empregada na determinação de metais em amostras de petróleo, devido à introdução de pequenas quantidades da amostra em tubo de grafite e à aplicação de um programa de temperatura que permite eliminar a interferência da matriz orgânica na determinação de diferentes elementos metálicos.^{8,9,14,16}

Diferentes famílias de petróleo foram descobertas na Bacia Potiguar, cujas origens variaram de matéria orgânica lacustre de água doce, lacustre de água salgada e marinha evaporítica, geradas por folhelhos das Formações Pendência, Pescada e Alagamar.^{3,17,18} O grande número de falhas geológicas presentes na bacia favoreceu a migração secundária desses óleos e de suas misturas para diferentes reservatórios situados na porção marinha e terrestre da Bacia Potiguar.³

Neste contexto, o presente estudo objetivou a caracterização geoquímica de oito amostras de óleo coletadas em diferentes poços (sem identificação) da Bacia Potiguar, para correlacioná-los às suas respectivas rochas geradoras, através do levantamento de parâmetros de compostos biomarcadores do petróleo, das concentrações relativas dos metais níquel e vanádio e da análise isotópica de carbono nas amostras de petróleo.

ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Potiguar situa-se na margem equatorial brasileira, ocupando uma área de 48.000 km² (Figura 1). O limite noroeste da bacia se dá no alto de Fortaleza, com a Bacia do Ceará e no lado leste no Alto de Touros, com a Bacia de Pernambuco-Paraíba.^{19,21}

O preenchimento da bacia desenvolveu-se de acordo com as diferentes fases de sua evolução tectônica: fase *rifte*, fase pós-*rifte* e

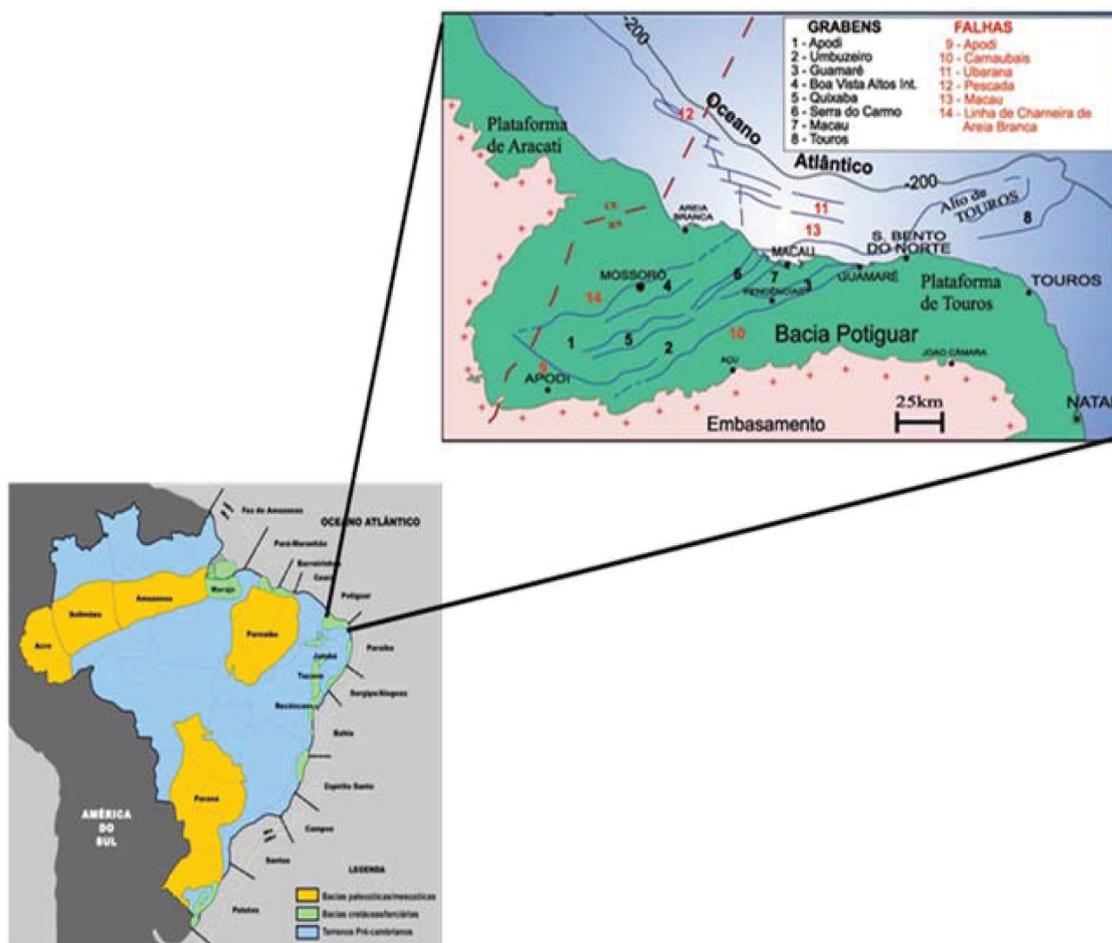


Figura 1. Localização da Bacia Potiguar.¹

drifte, nas quais são reconhecidas características de paleoambiente deposicionais continental, transicional e marinho.² O estágio rifte foi representado pelos depósitos de arenito flúvio-deltaicos, folhelhos lacustres das Formações Pendência e Pescada. O pós-rifte foi caracterizado pela deposição de uma sequência flúvio deltaica, com os primeiros registros de ingressão marinha (Formação Alagamar). Essa fase representa o estágio transicional continental para marinho da evolução da bacia, representada por folhelhos negros, margas e calcilitos.²¹ Já o estágio drifte foi caracterizado por arenitos fluviais e argilitos das formações Açu, Ponta do Mel, Quebradas, Jandaíra e Ubarana, recobertas por uma sequência clástica e carbonática das formações Ubarana, Tibau e Guamaré, conforme carta estratigráfica apresentada na Figura 2.²¹

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, oito amostras de petróleo foram cedidas pelo Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Natal, Natal, RN. Essas amostras foram coletadas em diferentes poços de petróleo localizados na Bacia Potiguar, entretanto a localização dos poços produtores não foi fornecida.

Fracionamento dos óleos em hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares por cromatografia líquida em coluna aberta

Para o fracionamento foram utilizados aproximadamente 20 mg de amostra de petróleo e uma coluna de vidro de (12 cm x 0,8 cm d.i.) empacotada com sílica gel ativada (granulometria de 60 mesh, Merck, Darmstadt, Alemanha). A fração de hidrocarbonetos saturados das amostras de óleo foi eluída com 25 mL de n-hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha), a fração de hidrocarbonetos aromáticos foi eluída com 30 mL de uma mistura de n-hexano/diclorometano (4:1 v v⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha), e, por fim, a fração de

compostos polares contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) foi eluída com 40 mL diclorometano/metanol (4:1, v v⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha). As frações separadas foram levadas ao evaporador rotativo para eliminação do solvente e, depois de secas, foram transferidas quantitativamente para vials, e suas massas medidas. As frações foram armazenadas no freezer para posteriores análises.

Análise de n-alcenos, isoprenóides e de compostos biomarcadores saturados por cromatografia em fase gasosa

A análise do óleo total, não fracionado, por cromatografia em fase líquida foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG-DIC, modelo 7890B, Agilent Technologies, Califórnia, USA), equipado com uma coluna HP-1 (15 m x 0,25 mm x 0,25 µm). As condições de análise foram as seguintes: temperatura do forno de 40 °C, 2 minutos, 10 °C min⁻¹ até 330 °C, durante 12 minutos. A temperatura do injetor foi de 300 °C e do detector de 330 °C. O gás hidrogênio com pureza mínima de 99,999% foi usado como gás de arraste. Foi usada uma injeção com divisão de fluxo de 20 mL min⁻¹. Foi injetado 1,0 µL da amostra a partir de um volume final de 1 mL com diclorometano.

Os biomarcadores saturados, presentes na fração de n-alcenos, foram identificados por um cromatógrafo a gás (modelo 7890, Agilent Technologies, Califórnia, Estados Unidos), com detector de espectrometria de massas (Agilent Technologies, modelo 5977a, Califórnia, Estados Unidos). A coluna cromatográfica DB-5 (60 m x, 0,25 mm x 0,25 µm) foi utilizada para as análises. A programação de temperatura do forno foi de 60 °C até 310 °C, com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 280 °C. O volume da fração de saturados injetado foi 1,0 µL na concentração de 0,1 mg mL⁻¹ em hexano.

Foi realizado o monitoramento dos compostos de interesse através dos íons: m/z 191 para a família dos tri, tetra e pentacíclicos terpanos; m/z 217 para a família dos esteranos e m/z 259 para família dos poli-prenóides tetracíclicos. Estas análises foram conduzidas objetivando

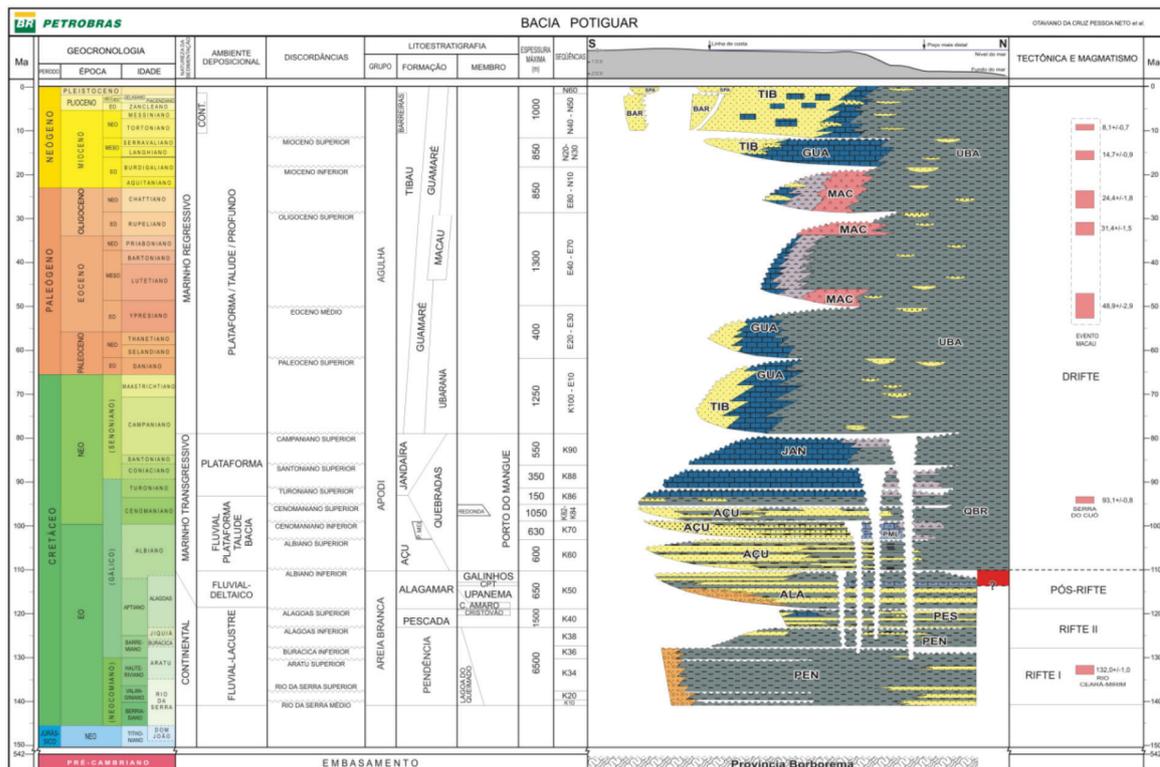


Figura 2. Carta estratigráfica da Bacia Potiguar.²¹

calcular as razões diagnósticas características do tipo de paleoambiente deposicional, maturidade térmica da matéria orgânica e do nível de biodegradação dos petróleos através de compostos biomarcadores. Os resultados qualitativos e quantitativos das análises, gerados por ambas as análises cromatográficas, foram processados pelo sistema operacional *Chemstation* (*Agilent Technologies*, Califórnia, Estados Unidos).

Determinação de níquel e vanádio em petróleo

Alíquotas de petróleo foram retiradas das oito amostras, para que pudessem ser determinadas as concentrações de níquel (Ni) e vanádio (V) por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica com forno de grafite e análise direta da amostra (HR-CS SS-GF AAS, modelo ContrAA 700, *Analytik Jena AG*, Jena, Alemanha). Esta análise teve como objetivo inferir sobre as condições de oxirredução dos paleoambientes deposicionais das diferentes rochas geradoras presentes da Bacia Potiguar.

As linhas de absorção em 341,4770 nm (sensibilidade relativa: 21%) e 318,3982 nm (sensibilidade relativa: 100%) foram utilizadas para as determinações de níquel e vanádio, respectivamente. As absorvâncias de Ni e V foram medidas utilizando o pixel central ± 1 (CP ± 1), devido à melhor sensibilidade e à razão sinal-ruído obtidas sob estas condições.

Todas as análises foram realizadas usando tubos de grafite revestidos piroliticamente (*Analytik Jena Part No. 407- A81.025*). Uma massa de aproximadamente 10 mg de petróleo foi utilizada nas análises. Foram utilizados 20 μ L da solução de nitrato de paládio (0,1% v v⁻¹ Pd) como modificador químico. O gás utilizado para purga foi o argônio com grau de pureza mínima de 99,996% (*White Martins*, São Paulo, Brasil). Absorvância integrada (área do pico) foi utilizada exclusivamente para a avaliação e a quantificação do sinal. O programa de temperatura de forno de grafite está descrito na Tabela 1.²²

Tabela 1. Condições utilizadas no programa de temperaturas do forno grafite para determinação de Ni e V em petróleo por HR CS SS-GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo (s) Retenção	Taxa de fluxo de gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	90	5	50	2
Secagem 2	270	5	20	2
Pirólise	1200 ^a 1450 ^b	100	20	2
Atomização	2400 ^a 2600 ^b	1500	5 ^a 6 ^b	0
Limpeza	2600	100	4	2

^a Determinação de Ni. ^b Determinação de V.

Para verificar a exatidão do método, foi realizada a análise do material certificado de referência (CRM NIST 1634c) de metais traço em óleo combustível residual (*Trace metals in residual fuel oil*), adquirido no Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (*National Institute of Standards and Technology*, NIST).

Determinação da razão entre os isótopos estáveis de carbono das amostras de petróleo

As amostras de petróleo foram analisadas para $\delta^{13}\text{C}$, para posterior comparação com os resultados já publicados na literatura para as rochas geradoras da Bacia Potiguar. As análises foram realizadas

usando cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (PDZ-Europa, modelo SLG 20-20). A temperatura utilizada no forno de redução foi de 1000 °C e no forno do cromatógrafo foi de 150 °C. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (USP), na cidade de Piracicaba, São Paulo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da composição dos petróleos em relação aos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares

Na Tabela 2, encontram-se os valores das porcentagens das frações de compostos saturados (Sat), aromáticos (Ar) e dos compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO), separadas através da cromatografia líquida em coluna aberta por fluxo de gravidade e, ainda, o percentual de recuperação da amostra ao final da separação (% REC) que variou de 66,4 a 86,4%. Para a fração de saturados, os valores variaram entre 49,8 e 74,4%, para a fração de aromáticos, variaram entre 14,3 e 28,9% e, para os compostos NOS, os valores obtidos se encontraram entre 10,0 e 21,3%. Nas amostras, também foi determinado o grau °API (*American Petroleum Institute*). Os valores ficaram entre 18,7 e 35,5°, evidenciando que as amostras podem ser classificadas como óleo pesado/biodegradado (18,9) e óleo leve (35,5).

Tabela 2. Resultados das porcentagens das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NSO das amostras de petróleo provenientes da Bacia Potiguar

Amostras	Sat _{rec}	Ar _{rec}	NSO _{rec}	%REC	°API
P1	49,8 \pm 1,0	28,9 \pm 0,7	21,3 \pm 0,3	83,1	18,7
P2	60,1 \pm 3,6	19,9 \pm 2,8	20,0 \pm 0,8	86,4	21,0
P3	63,1 \pm 2,7	21,6 \pm 2,5	15,2 \pm 0,3	79,5	23,7
P4	68,0 \pm 3,2	18,2 \pm 2,1	13,8 \pm 1,2	84,4	30,1
P5	68,7 \pm 1,2	15,7 \pm 1,5	15,6 \pm 2,7	73,9	33,4
P6	62,4 \pm 0,2	19,8 \pm 0,6	17,8 \pm 0,8	78,5	25,1
P7	74,4 \pm 0,4	15,5 \pm 0,4	10,0 \pm 0,8	66,4	35,5
P8	68,8 \pm 0,7	14,3 \pm 0,6	16,8 \pm 1,3	74,6	31,1

Sat_{rec}: saturados recuperados // Ar_{rec}: aromáticos recuperados // NOS_{rec}: resinas e asfaltenos recuperados. Resultados expressos como média \pm desvio padrão (n=2).

Em função das porcentagens de compostos saturados observadas nas amostras P2, P3, P6 e dos respectivos valores °API (menores que 30 °API), pode-se inferir que essas amostras possuem características de petróleos parafínicos/naftênicos. O grupo composto pelas amostras P4, P5, P7 e P8 apresentou características de petróleos parafínicos. Os resultados obtidos para a amostra P1 sinalizam para hipótese de que esse petróleo sofreu um processo de biodegradação no reservatório.²³

Caracterização dos petróleos por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de ionização de chama

Na análise por cromatografia em fase gasosa das amostras, também chamada de análise de *fingerprint*, foram gerados cromatogramas, nos quais as parafinas normais são caracterizadas, geralmente, pelos picos predominantes. As isoparafinas ocorrem entre as parafinas normais nos cromatogramas, sendo o pristano e o fitano os mais importantes sob o ponto de vista geoquímico. A relação entre

a concentração dos n-alcenos e a concentração dos isoprenóides, pristano e fitano fornece informações sobre o nível de maturidade térmica sofrida pela matéria orgânica na rocha geradora de petróleo, pois, durante o craqueamento térmico do querogênio, ocorre, preferencialmente, um aumento da liberação dos alcanos lineares, quando comparado aos isoprenóides.²⁴

Na Figura 3, estão apresentados os cromatogramas obtidos para as oito amostras de petróleo, nomeadas como P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P8. Examinando os cromatogramas das amostras P1, P2, P3 e P6, observou-se uma menor abundância de n-alcenos lineares de baixa massa molecular. Os cromatogramas das quatro amostras apresentaram elevação da linha de base, conhecida por representar uma mistura complexa não resolvida pela coluna cromatográfica, indicando que o óleo pode ter passado por processos de biodegradação ou que seja oriundo de uma rocha geradora classificada como termicamente imatura.¹²

Os perfis cromatográficos das amostras P4, P5, P7 e P8 revelaram uma abundância de n-alcenos de baixa massa molecular quando comparados aos isoalcanos, característico de petróleos termicamente evoluídos.¹²

As razões entre os isoprenóides pristano e fitano (P/F) dos petróleos analisados foram calculadas através da relação entre as áreas dos picos correspondentes a esses compostos nos cromatogramas (Tabela 3). Os resultados destas razões forneceram os primeiros dados sobre as condições físico-químicas observadas nos paleoambientes deposicionais das rochas geradoras, as quais podem variar de subóxicas a anóxicas. Razões maiores que a unidade indicam um paleoambiente subóxico, em função da oxidação leve do fitano, já que, em ambientes anóxicos, o fitano foi preservado.^{25,10}

Tabela 3. Valores da razão P/F e avaliação do paleoambiente deposicional da rocha geradora

Amostras	P/F	Tipo de Paleoambiente deposicional
P1	0,97	Anóxico
P2	1,23	Subóxico
P3	1,95	Subóxico
P4	2,10	Subóxico
P5	1,36	Subóxico
P6	1,87	Subóxico
P7	2,30	Subóxico
P8	1,20	Subóxico

Para as amostras P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P8, foram obtidos valores da razão entre pristano e fitano (P/F) > 1, sugerindo que estes petróleos foram gerados por rocha geradora depositada em um ambiente sob condição subóxia.^{26,27} Com relação à amostra P1, cujo valor obtido foi P/F < 1, não se pode chegar a uma conclusão definitiva, pois apresenta-se parcialmente biodegradada. Portanto, como resultado dessas análises, verificou-se que os óleos analisados são, provavelmente, provenientes de rochas geradoras depositadas em paleoambiente com características subóxicas.

A razão entre pristano e fitano e os n-alcenos contendo 17 e 18 átomos de carbono (n-C₁₇ e n-C₁₈) fornece informações sobre o nível de biodegradação pelo qual um petróleo pode ter passado após sua acumulação em reservatório, pois os n-alcenos são mais suscetíveis

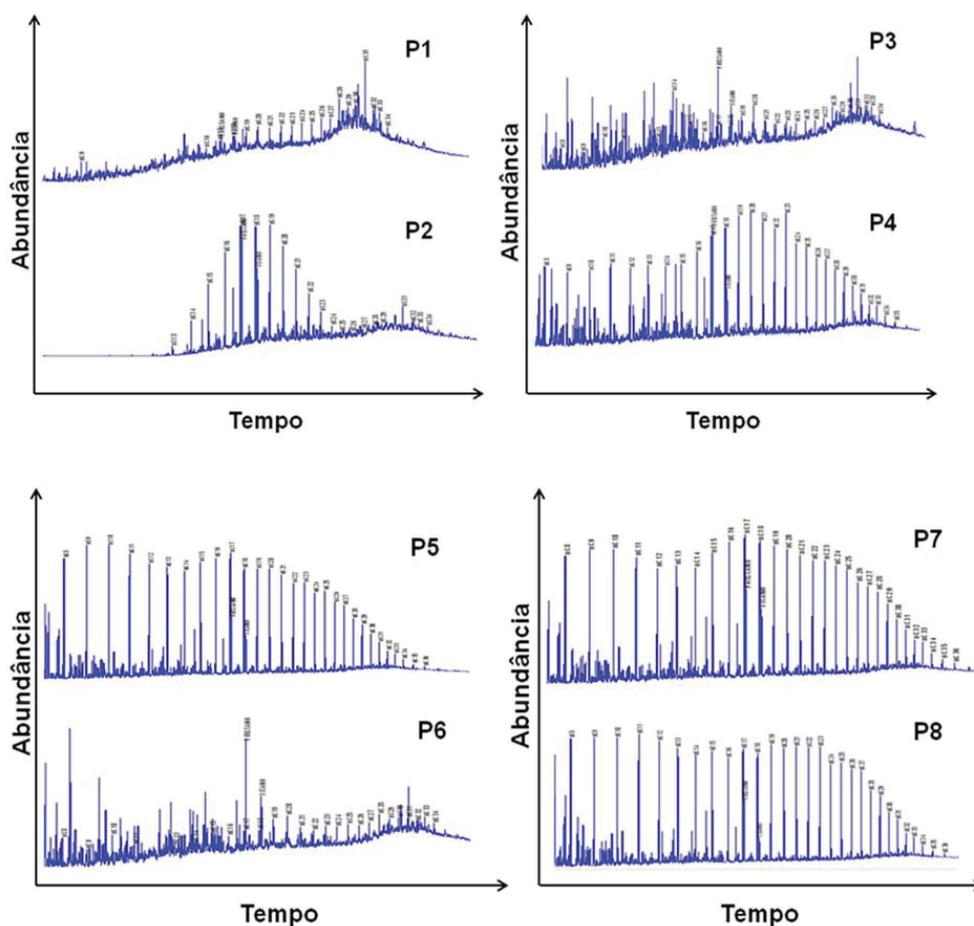


Figura 3. Cromatogramas fingerprints das amostras P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 P8

ao ataque microbiano do que os isoprenóides.¹² Na Tabela 4, são mostrados os valores das razões P/n-C17 e F/n-C18 calculadas para óleos analisados neste trabalho.

Tabela 4. Valores das razões P/n-C17 e F/n-C18 para as amostras selecionadas

Amostras	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈	Intensidade de Biodegradação
P1	1,23	1,06	Biodegradado
P2	1,04	0,85	Não biodegradado
P3	2,28	1,37	Biodegradado
P4	1,21	0,54	Não biodegradado
P5	0,58	0,47	Não biodegradado
P6	2,94	2,01	Biodegradado
P7	0,66	0,29	Não biodegradado
P8	0,74	0,68	Não biodegradado

As amostras P1, P3 e P6 apresentaram características de petróleo biodegradado em relação às demais amostras analisadas. A biodegradação de petróleos em reservatório já foi detectada na Bacia Potiguar em função da existência de um grande número de falhas geológicas, o qual favorece a entrada de micro-organismos degradadores de petróleo em regiões específicas dos reservatórios.²⁸

Correlação entre as amostras de petróleo através do uso de razões diagnósticas do tipo de paleoambiente deposicional

As concentrações dos compostos orgânicos conhecidos como biomarcadores do petróleo podem ser medidas partindo-se do conhecimento do íon característico do fragmento já estabelecido na literatura para cada classe de compostos orgânicos.²⁹⁻³¹ Foi realizada a determinação dos biomarcadores da fração dos hidrocarbonetos saturados extraídos dos petróleos com o intuito de avaliar o tipo do paleoambiente deposicional da rocha geradora e o grau de maturação termal das oito amostras de petróleo da Bacia de Potiguar.

As Figuras 4 e 5 representam os cromatogramas das amostras P1 e P4, nos quais se pode observar a presença dos compostos terpanos tricíclicos e terpanos pentacíclicos (hopanos, homohopano, nor-hopano e moretano). O hopano foi o composto mais abundante nas amostras analisadas, exceto nas amostras P4 e P7. Os petróleos investigados puderam então ser distribuídos em dois grupos em função das características apresentadas na avaliação dos cromatogramas de massa do íon m/z 191.

O grupo formado pelas amostras P1, P2, P5 e P8, representados pelo cromatograma da amostra P1, mostrou na Figura 3, apresentou uma menor abundância dos compostos terpanos tricíclicos, quando comparado com o segundo grupo de amostras. A maior abundância dos terpanos tricíclicos foi observada nas amostras P3, P4, P6 e P8, conforme cromatograma da amostra representativa P4 (Figura 4). Outra característica observada em todas as amostras analisadas foi a presença do composto gamacerano em proporções variadas.

Na avaliação dos cromatogramas de massas para o íon m/z 217 (esteranos), foi possível identificar os compostos diasteranos e esteranos regulares: colestanos (C₂₇), ergostanos (C₂₈) e estigmastanos (C₂₉). Para o conjunto das amostras P1, P2, P5 e P8, representadas pelo cromatograma da amostra P2 (Figura 6), foi verificada uma maior abundância dos compostos da família dos colestanos (C₂₇), em relação aos demais esteranos regulares. Já para o conjunto das amostras P3, P4, P6 e P7, representadas pelo cromatograma da amostra P4 (Figura 7), observou-se uma maior abundância para os estigmastanos (C₂₉). Em todas as amostras, os esteranos regulares são predominantes em relação ao diasteranos.

Foi possível identificar os diasteranos (DIA) e os poliprenóides tetracíclicos (TPP) utilizando os cromatogramas de massa característico m/z 259. As amostras P1, P2, P5 e P7 apresentaram menor abundância dos compostos poliprenóides tetracíclicos, representadas pelo cromatograma da amostra P2 (Figura 8). Nas amostras P3, P4, P6 e P7, a abundância dos compostos poliprenóides tetracíclicos foi maior, como verificada na amostra P6 (Figura 9).

Com base na análise e interpretação dos cromatogramas de massas, foram determinadas as razões diagnósticas entre compostos

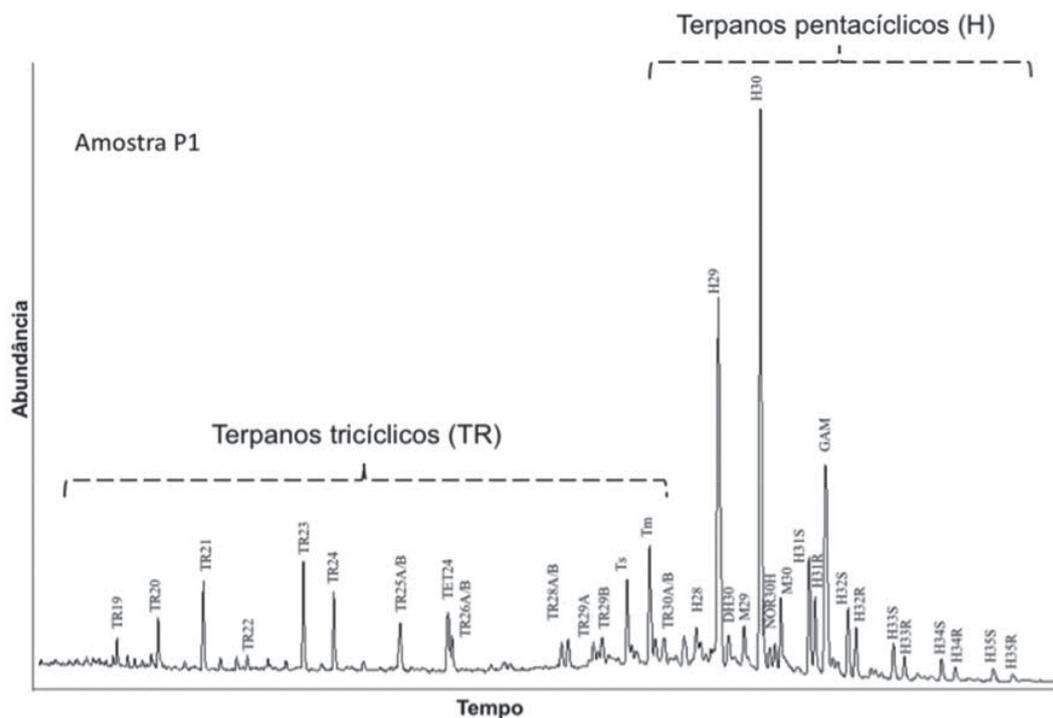


Figura 4. Cromatograma de massas do íon m/z 191 da amostra de óleo P1

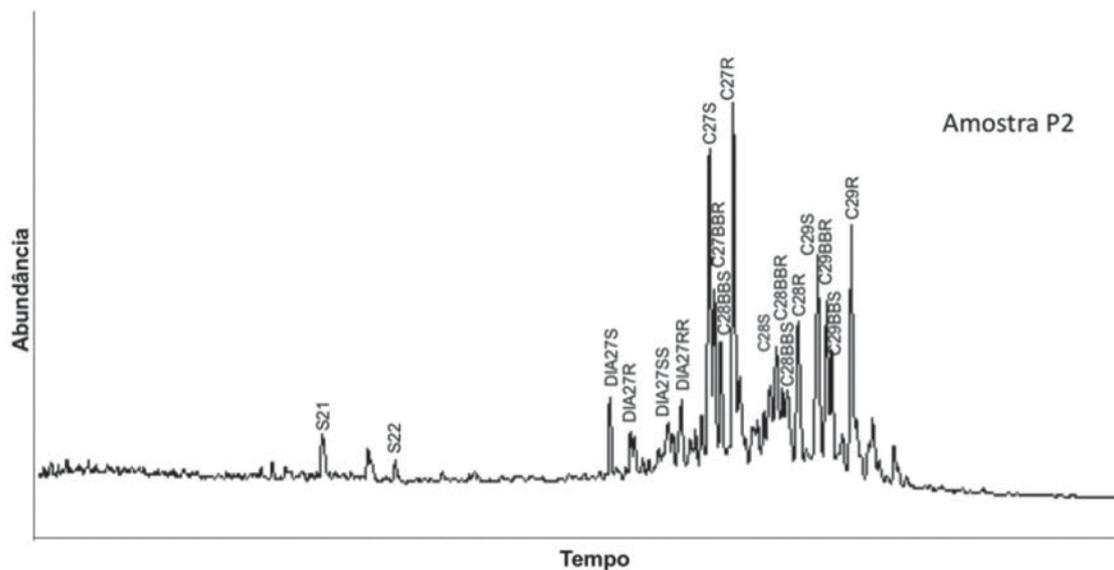


Figura 5. Cromatograma de massas do íon m/z 191 da amostra de óleo P4

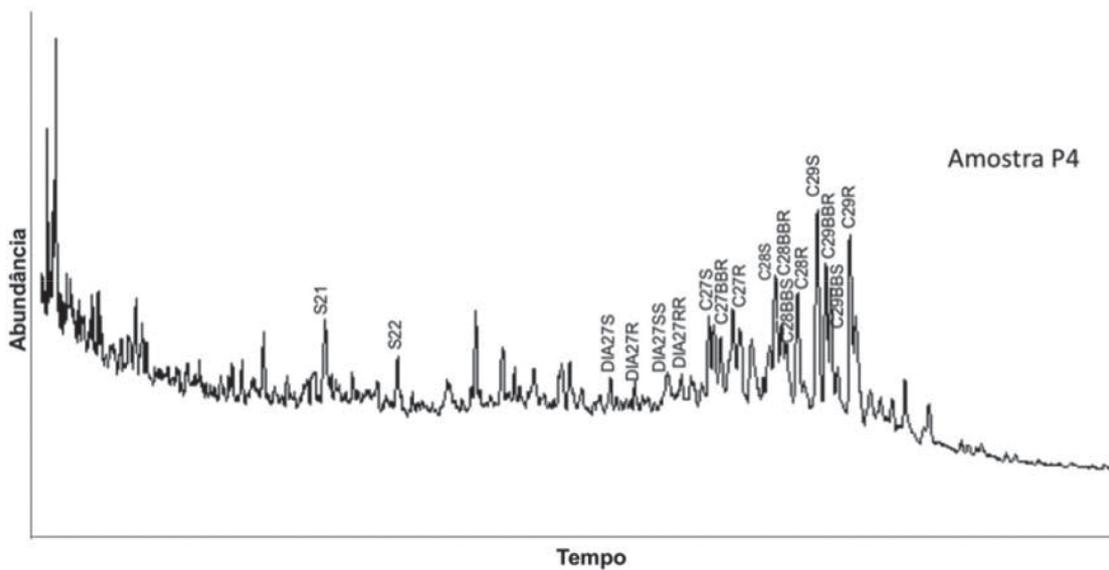


Figura 6. Cromatograma de massas íon m/z 217 da amostra de óleo P2

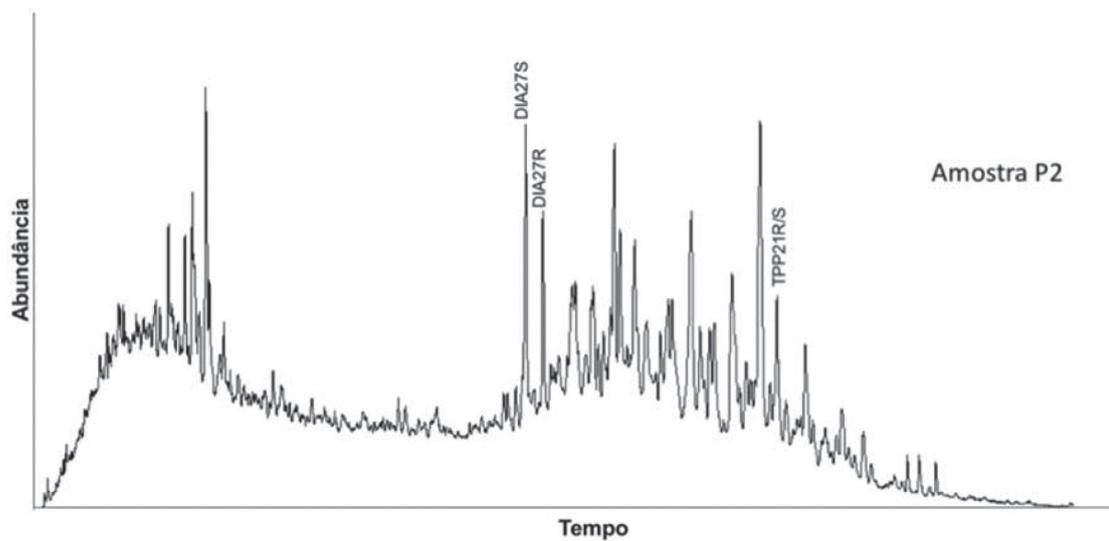


Figura 7. Cromatograma de massas íon m/z 217 da amostra de óleo P4

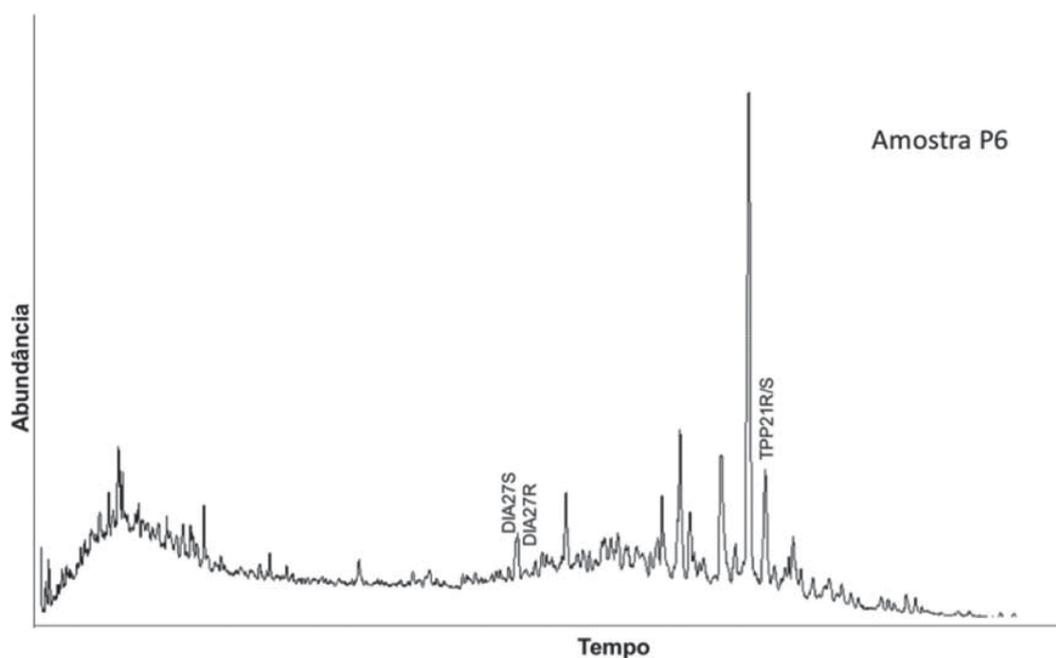


Figura 8. Cromatograma obtido para a amostra de petróleo P2 para o íon m/z 259

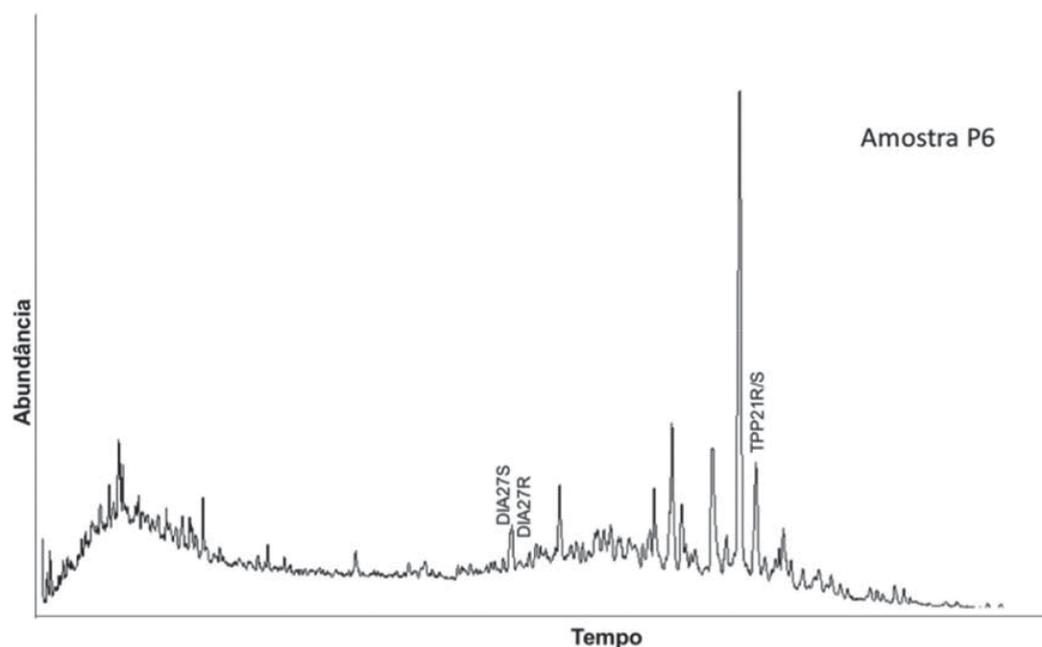


Figura 9. Cromatograma obtido para a amostra de petróleo P6 para o íon m/z 259

biomarcadores saturados com o objetivo de correlacionar os resultados analíticos das oito amostras de petróleo com o que se tem publicado sobre a geoquímica das rochas geradoras da Bacia Potiguar.⁴ Na Tabela 5, estão apresentadas as principais razões diagnósticas dos biomarcadores.

Para facilitar a avaliação das características das amostras de petróleo, foram plotados os resultados em gráficos de correlações. Na Figura 10, verifica-se a correlação entre as razões hopano/esterano (HOP/EST) e gamacerano/hopano (GAM/HOP), observando-se a presença de dois grupos distintos de petróleos.

O grupo 1 composto pelas amostras P1, P2, P5 e P8 possui os menores valores para a razão hopanos/esteranos (HOP/EST), caracterizando um petróleo gerado por rocha geradora contendo matéria

orgânica de origem marinha.⁴ Os elevados valores obtidos para a razão gamacerano/hopano (GAM/HOP) também sugerem que os óleos do grupo 1 são oriundos de paleoambiente deposicional marinho hipersalino.⁴ O grupo 2 formado pelas amostras P3, P4, P6 e P7 apresentou os maiores valores para as razões HOP/EST, característico de rocha geradora depositada em paleoambiente lacustre, com aporte significativo de matéria orgânica derivada de algas e bactérias.^{3,4,30}

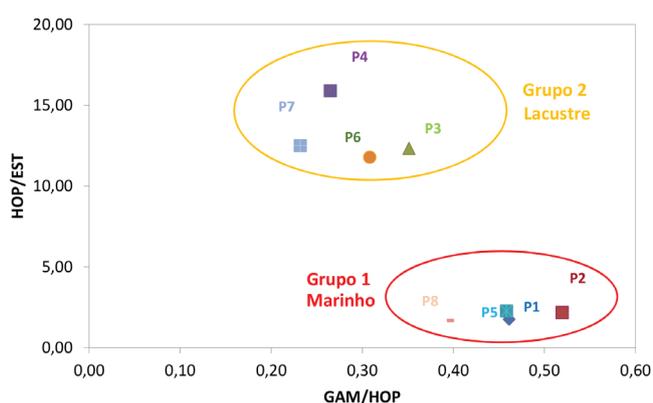
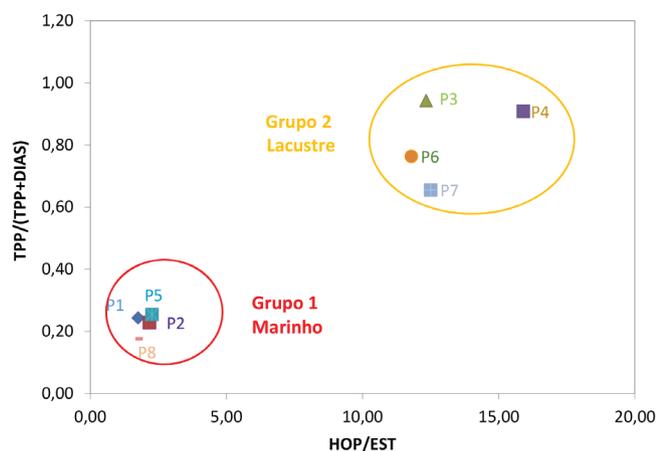
A razão entre os compostos tetracíclicos poliprenoides (TPP) e os diasteranos (DIAS) foi utilizada para diferenciar petróleos gerados em ambientes lacustres de óleos gerados em ambiente marinho, tendo em vista que os TPP são originados de algas lacustres.^{32,12}

Na Figura 11, pode-se observar que os maiores valores da razão hopano/esterano correspondem aos maiores valores da razão TPP/

Tabela 5. Parâmetros de razões diagnósticas indicativas do tipo do paleoambiente deposicional das rochas geradoras dos petróleos avaliados¹²

Amostras	HOP/EST	TPP/(TPP+DIAS)	GAM/HOP	DIA27S+DIA27R/ C27RS	TET24/TR26
P1	1,76	0,24	0,46	0,17	0,13
P2	2,17	0,23	0,52	0,15	0,18
P3	12,34	0,94	0,35	0,12	0,08
P4	15,90	0,91	0,26	0,39	0,13
P5	2,26	0,25	0,46	0,22	0,14
P6	11,79	0,76	0,31	0,16	0,16
P7	12,50	0,65	0,23	0,45	0,11
P8	1,68	0,18	0,39	0,22	0,08

HOP/EST: Razão hopano(H30)/esterano(S21,22), TPP/(TPP+DIAS): tetracíclicos poliprenóides/(tetracíclicos poliprenóides + diasteranos), GAM/HOP: Razão gamacerano/hopano, DIA27S+R/C27RS: diasteranos R+S/colestano R+S, TET24/TR26: terpano tetracíclico C₂₄/ terpano tricíclico C₂₆(A/B)

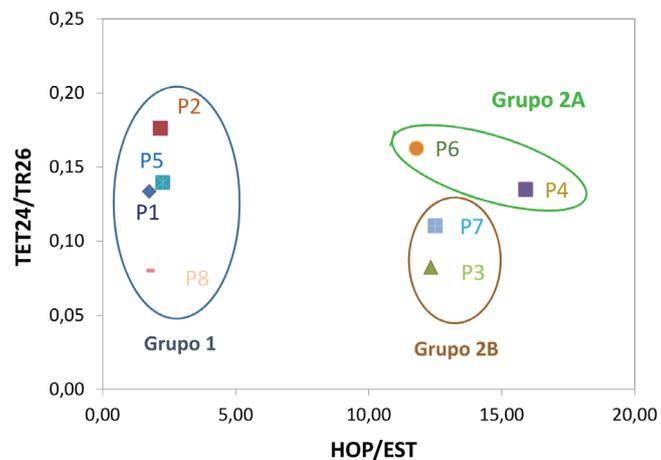
**Figura 10.** Correlação entre as razões diagnósticas de paleoambiente deposicional GAM/HOP X HOP/EST das amostras de petróleo da Bacia Potiguar**Figura 11.** Gráfico da correlação entre as razões diagnósticas de paleoambiente deposicional TPP/(TPP+DIAS) X HOP/EST das amostras de petróleo da Bacia Potiguar

(TPP+DIAS) para as amostras de petróleo classificadas como originadas de rocha geradora depositada em ambiente deposicional lacustre (P3, P4, P6 e P7). Segundo Holba *et al.*, os óleos derivados de rochas geradoras que tiveram sua origem em um ambiente lacustre tendem a ter também uma alta razão HOP/EST. Observa-se uma separação nítida entre os dois grupos de amostras, indicando que os petróleos são provenientes de dois tipos diferentes de rochas geradoras, situação já comprovada para a Bacia Potiguar.⁴

Na Figura 12, apresenta-se a correlação entre a razão terpano

tetracíclico C₂₄/ terpano tricíclico C₂₆ (TET₂₄/TR₂₆) e a razão HOP/EST. Neste gráfico, também pode ser verificada a separação dos grupos de petróleos entre marinho e lacustre.

De acordo com Peters *et al.*, a origem do terpano tetracíclico C₂₄ (TET₂₄) está relacionada à matéria orgânica de origem continental, portanto, pode-se observar que, entre os óleos lacustres, as amostras P4 e P6 são as mais enriquecidas nesse componente, representadas pelo grupo 2A, provavelmente geradas nos folhelhos da Formação Pendência.⁴ Verificou-se que os demais petróleos provavelmente foram gerados por uma fácies orgânica da Formação Pendência mais distal, ou nos folhelhos da Formação Pescada que se depositaram sob os últimos episódios de ambiente flúvio-lacustre da Bacia Potiguar (grupo 2B).

**Figura 12.** Correlação entre as razões diagnósticas de TET24/TR26 X HOP/EST das amostras de petróleo da Bacia Potiguar

Os maiores valores para a razão de diasteranos/esteranos regulares (DIAS27+DIAS27R/C27RS) observados na Figura 13 sugerem uma maior contribuição de argila para o ambiente sedimentar.¹² Desta forma, confirma-se o que foi sugerido pela correlação apresentada no gráfico da Figura 12 sobre os petróleos do grupo 2A, isto é, serem provenientes de fácies orgânicas da Formação Pendência depositadas em regiões mais próximas do continente.

Observa-se que os petróleos do grupo 1 também apresentaram uma variação desses parâmetros (Figura 12 e 13), o que pode representar uma modificação ambiental, demonstrando a passagem de um ambiente lacustre para transicional, através das primeiras ingressões marinhas na bacia. Isso pode ser observado pelo aumento da razão (GAM/HOP) apresentada na Figura 14. De acordo com Mello *et al.*,

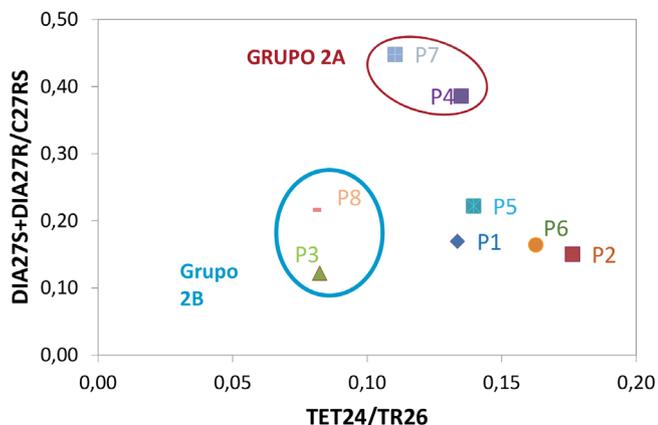


Figura 13. Correlação entre as razões diagnósticas DIA27S+DIA27R/C27RS X TET24/TR26 das amostras de petróleo da Bacia Potiguar

esses petróleos apresentam características geoquímicas de origem marinha hipersalina, principalmente as indicadas pelas altas razões GAM/HOP, e eles teriam sido gerados pela Formação Alagamar (Membro Camada Ponta do Tubarão).⁴

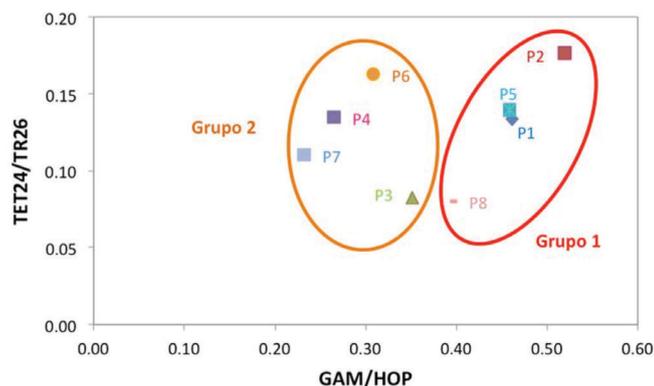


Figura 14. Correlação entre as razões diagnósticas de TET24/TR26 e de GAM/HOP das amostras de petróleo da Bacia Potiguar

Além das razões diagnósticas entre os compostos biomarcadores, as razões envolvendo as concentrações de níquel e de vanádio presentes nas amostras de petróleo e ainda as razões entre os isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) também têm sido usadas como ferramentas para correlacionar petróleos e suas respectivas rochas geradoras. Portanto, elas têm servido para diferenciar óleos de diferentes origens, bem como classificar e correlacionar famílias de petróleo.^{12,31}

Tabela 6. Parâmetros indicativos do tipo de matéria orgânica depositada no paleoambiente deposicional ($\delta^{13}\text{C}$) e das condições de oxi-redução do paleoambiente deposicional ($V/(V+Ni)$) das rochas geradoras dos petróleos

Amostras	Tipo de Paleoambiente deposicional	$\delta^{13}\text{C}$	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$V/(V+Ni)$
P1	Anóxico	-24,85	$8,2 \pm 0,8$	$5,5 \pm 0,7$	0,40
P2	Subóxico	-26,57	$9,4 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,3$	0,29
P3	Subóxico	-30,11	$21,2 \pm 1,2$	$0,6 \pm 0,1$	0,02
P4	Subóxico	-31,23	$10,4 \pm 1,0$	$0,4 \pm 0,02$	0,03
P5	Subóxico	-26,83	$4,9 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,1$	0,20
P6	Subóxico	-30,25	$23,6 \pm 2,4$	$0,7 \pm 0,06$	0,02
P7	Subóxico	-29,94	$7,8 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,03$	0,03
P8	Subóxico	-26,14	$3,5 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	0,25

Na Tabela 6, encontram-se os resultados da razão entre isótopos estáveis de carbono, das concentrações do níquel (variando de $4,9 \pm 0,5$ a $23,6 \pm 2,4 \mu\text{g g}^{-1}$) e de vanádio (variando de $0,3 \pm 0,03$ a $5,5 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$) e ainda a razão diagnóstica da condição de oxirredução do paleoambiente deposicional envolvendo estes dois metais, a qual apresentou uma variação de 0,02 a 0,40.

Na Figura 15, apresenta-se um gráfico com a relação entre as razões $V/(V+Ni)$ e $\delta^{13}\text{C}$ medidas para as oito amostras de petróleo. Neste gráfico, observa-se também que houve a separação em dois grupos, em função das diferentes condições físico-químicas do paleoambiente deposicional das rochas geradoras presentes na Bacia Potiguar.^{4,3}

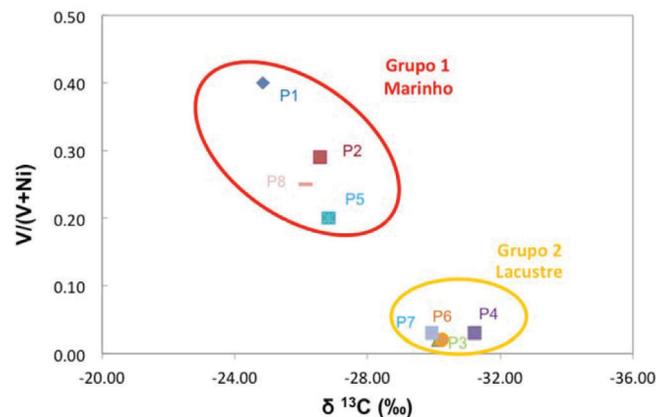


Figura 15. Correlação entre a razão dos metais $V/(V+Ni)$ e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das amostras de óleo da Bacia Potiguar

Os menores valores para a razão do $\delta^{13}\text{C}$ ($< -28\text{‰}$) indicaram que os petróleos foram gerados por rochas depositadas em ambientes lacustres de água doce, representado pelo grupo 2 (amostras P3, P4, P6 e P7). Já os maiores valores ($> -28\text{‰}$) indicaram que os petróleos são provenientes de uma geradora depositada em ambiente marinho, representado pelo grupo 1 (amostras P1, P2, P5 e P8).

A correlação entre as razões dos metais e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para os dois grupos de petróleos se mostrou muito eficiente, inclusive para os petróleos considerados biodegradados. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos nas análises das amostras de petróleo desse estudo confirmaram aqueles obtidos no estudo realizado por Santos Neto em 1999.³ Os menores valores para razão $V/(V+Ni)$, maior concentração de níquel em relação ao vanádio, sugerem que os petróleos do grupo 2 são provenientes de uma geradora lacustre, em condições subóxicas, provavelmente pelos folhelhos das formações Pendência e Pescada, enquanto que os do grupo 1 seriam oriundos de rochas geradoras

depositadas em paleoambiente marinho, mais redutor, representado pela Formação Alagamar.

Determinação da evolução térmica dos petróleos através do uso de razões diagnósticas do nível de maturidade dos biomarcadores

Para a determinação do nível de evolução térmica das amostras de petróleo, foram usadas as razões diagnósticas de maturação dos biomarcadores saturados das famílias dos terpanos pentacíclicos (Ts/Ts+Tm), estereoisômeros R e S do esterano C₂₉ (S/(S+R)), estereoisômeros $\alpha\beta\beta$ e $\alpha\alpha\alpha$ do esterano C₂₉ (C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$) específicas para avaliar o nível de maturidade termal pelo qual passaram as prováveis rochas geradoras e, conseqüentemente, os óleos gerados por elas.^{12,33}

Os valores para a razão Ts/Ts+Tm encontrados para todas as amostras de petróleos indicaram que eles foram gerados a partir de uma maturação correspondente ao início da janela de geração de petróleo. Por outro lado, as razões dos estereoisômeros do esterano C₂₉ S/S+R e $\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ apresentaram valores de pico de janela de geração de petróleo (Tabela 7). Essa discrepância entre os parâmetros indicativos de evolução térmica provavelmente se deve aos efeitos de fonte da matéria orgânica ou da matriz mineral da rocha geradora.¹² Entretanto, estes resultados confirmam que todos os petróleos são oriundos de rochas geradoras que passaram por processos de maturidade térmica semelhantes e eficientes o bastante para gerarem petróleos de boa qualidade em termos de conteúdo de hidrocarbonetos leves, classificados como parafínicos e parafínicos-naftênicos,³⁴ exceção registrada apenas para o petróleo P1, com características de óleo biodegradado após sua acumulação no reservatório.

Tabela 7. Resultados das razões diagnósticas de biomarcadores saturados usados para avaliar a maturidade termal das rochas geradoras que deram origem às amostras de petróleo da Bacia Potiguar estudadas nesta pesquisa

Amostras	Ts/Ts+Tm	S/(S+R) C ₂₉	$\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ C ₂₉
1	0,44	0,54	0,38
P2	0,54	0,51	0,35
P3	0,55	0,54	0,31
P4	0,47	0,58	0,35
P5	0,45	0,53	0,39
P6	0,43	0,51	0,31
P7	0,38	0,58	0,33
P8	0,52	0,53	0,38

Ts: (18 α (H) - 22, 29, 30- trisnorneohopano, Tm: (17 α (H) - 22, 29, 30-trisnorhopano), C₂₉ 20S-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Estigmastano, C₂₉ 20R-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Estigmastano, C₂₉ $\beta\beta$ R 20R-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Estigmastano, C₂₉ $\beta\beta$ S 20S-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Estigmastano.

Análise multivariada de dados

A análise de agrupamento hierárquico foi aplicada aos dados usando 15 razões diagnósticas propostas neste estudo como linhas e as 8 amostras de petróleo como colunas, sendo construída uma matriz de 15x8. Os dados foram preprocessados usando autoescalamento. Na Figura 16, apresenta-se o dendograma obtido usando o cálculo da distância Euclidiana para medir a distância entre os interpontos e o método Ward's para ligação entre eles. Pode-se observar a formação de dois grupos. O primeiro composto das amostras P1, P2, P5 e P8 com características já definidas como proveniente de rocha geradora depositada em paleoambiente deposicional marinho. E o

segundo grupo formado pelas amostras P3, P4, P6 e P7 provenientes de rocha geradora depositada em paleoambiente deposicional lacustre. No entanto, para as amostras do grupo 1 há uma subdivisão apresentada pelas amostras P1 e P2 e entre P5 e P8. Essa subdivisão pode ser explicada pelas razões diagnósticas indicativas do tipo paleoambiente deposicional das rochas geradoras dos petróleos em relação aos parâmetros das razões HOP/EST, TPP/(TPP+DIAS) e DIA27S+DIAS27R/C27RS, principalmente o último, no qual a similaridade provavelmente pode ser indicada pelos valores obtidos entre P1(0,17) e P(0,15) e entre P5(0,22) e P(0,22). A análise multivariada dos dados mostrou sua utilidade na correlação geoquímica entre óleos e suas rochas geradoras.

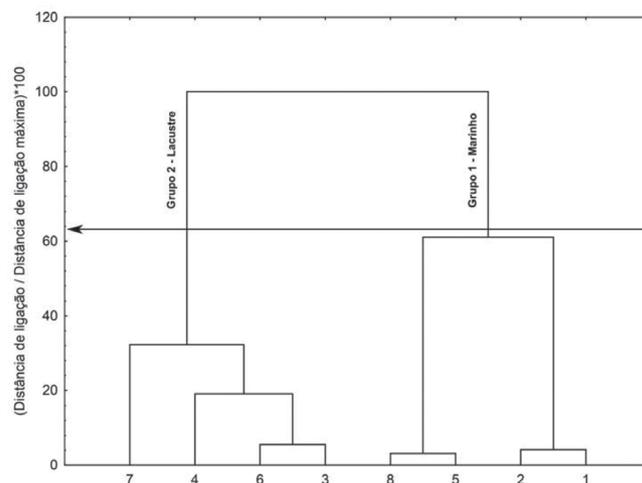


Figura 16. Dendograma: Cálculo da distância Euclidiana entre os valores das 15 razões diagnósticas dos 8 petróleos para medida da distância e aplicação do método de ligação interpontos Ward's

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível estudar a correlação geoquímica entre oito amostras de petróleos da Bacia Potiguar de origem desconhecida, através do uso de razões diagnósticas de paleoambiente deposicional e do tipo de matéria orgânica envolvendo diferentes componentes dos petróleos. A comparação dos resultados analíticos com o que já existe publicado sobre a geoquímica das rochas geradoras da bacia permitiu a definição das rochas geradoras dessas amostras de petróleo.

Avaliando-se a razão diagnóstica P/F, verificou-se que os petróleos foram gerados por rochas cuja matéria orgânica foi depositada em paleoambientes deposicionais subóxicos. O resultado obtido para esta razão na análise do petróleo P1 não pode ser considerado, pois o óleo foi classificado como parcialmente biodegradado, o que leva a uma incerteza nos valores medidos para os conteúdos de pristano e fitano.

Como uma alternativa mais adequada para se estimar as condições de oxirredução dos paleoambientes deposicionais das rochas geradoras do sistema petrolífero da Bacia Potiguar e correlacioná-las com os petróleos de origem desconhecida, foram utilizadas as razões entre as concentrações dos metais níquel e vanádio, razões de isótopos estáveis de carbono (¹³C) e, principalmente, as razões diagnósticas de compostos biomarcadores saturados. Os resultados obtidos das razões de hopano/esteranos (HOP/EST), tetracíclicos poliprenoides (TPP)/(TPP+diasteranos), gamacerano/hopano (GAM/HOP) e tetracíclico C₂₉/triacíclico C₂₆ (TET24/TR26), indicaram que os óleos P1, P2, P5 e P8 seriam oriundos de rochas geradoras depositadas em paleoambiente marinho, mais redutor, representado pela Formação Alagamar, enquanto que os petróleos identificados como P3, P4, P6 e P7 são provenientes de uma geradora lacustre, depositada

em condições subóxicas, provavelmente os folhelhos das Formações Pendência e Pescada.

Como resultado especificamente observado pela correlação entre as razões TET24/TR26 e HOP/EST, foi possível diferenciar um subgrupo de petróleos, dentro do grupo de óleos lacustres, representado pelos óleos P4 e P6, gerados pelos folhelhos da Formação Pendência em sua posição mais continental, hipótese confirmada pela razão diasteranos/esteranos regulares, que sugere maior contribuição de argila, naturalmente proveniente do continente. O outro subgrupo, óleos P3 e P7, foram provavelmente gerados por fácies da Formação Pendência, mais distal, ou pelos folhelhos da Formação Pescada, que se depositaram sob os últimos episódios de ambiente flúvio-lacustre da Bacia Potiguar.

As razões diagnósticas características para a avaliação do grau de maturação termal dos petróleos Ts/Ts+Tm e das razões entre os estereoisômeros de Esteranos $C_{29}S/(S+R)$ e $C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$ apresentaram níveis de maturação térmica semelhantes e dentro da “janela de geração” de petróleo, portanto, não serviram para diferenciar petróleos ou grupos de óleos.

A análise de agrupamento hierárquico apresentou-se como uma ferramenta quimiométrica promissora nas avaliações de correlações geoquímicas entre amostras de petróleos, em função da necessidade de se avaliar um número cada vez mais elevado de variáveis geoquímicas para que se possa chegar a um resultado com o máximo de confiabilidade analítica. E mostrou que as razões parâmetros para HOP/EST, TPP/(TPP+DIAS) e DIA27S+DIAS27R/C27RS foram eficientes na identificação das características geoquímicas das rochas geradoras das oito amostras de óleo coletadas na Bacia Potiguar estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a *BG EPP Brasil Ltda*, adquirida pela *Royal Dutch Shell*, pelo apoio financeiro através do projeto Formação do Centro de Excelência em Geoquímica do Petróleo do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia GEOQPETROL. Ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelas amostras de petróleo cedidas. Ao Dr. Alexandre de Jesus do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas determinações das concentrações de níquel e vanádio. Ao professor Dr. Jefferson Mortatti do CENA/USP pelas determinações das razões de isótopos estáveis de carbono. Ao CNPq pela bolsa de produtividade do Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo e da Prof^ª Dr^ª Maria Goreti Rodrigues Vale. Ao Professor Dr. Jean Marcel Oliveira Araujo pela revisão do texto em português.

REFERÊNCIAS

- Bertani, R. T.; Costa, I. G.; Matos, R. M. D. In *Origem e evolução de bacias sedimentares*; Raja Gabaglia, G. P., Milani, E. J., coords.; Petrobrás: Rio de Janeiro, 1990, pp. 291-310.
- Gomes, N. S.; Fernandes, S. M.; *Boletim de Geociência da Petrobras* **1995**, 9, 223.
- Santos neto, E. V. S.; Hayes, J. M.; Takaki, T.; *Org Geochem* **1999**, 28, 361.
- Mello, M. R.; Gaglianone, P. C.; Brassell, S. C.; Maxell, R. J.; *Mar. Pet. Geol.* **1988**, 5, 205.
- Speight, J. G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4th ed., Taylor & Francis Group: United Kingdom, 2006.

- Costa, F. L.; Martins, L. L.; Da Cruz, G. F.; Santos, L. C.; Silva, A. A.; *Geochim. Bras.* **2013**, 27, 161.
- Wang, Z.; Scott, A. Stout.; Fingas, M.; *Environ. Forensics* **2007**, 7, 105.
- Duyck, C.; Miekeley, N.; Silveira, C. L. P.; Szatmari, P.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, 57, 1979.
- Souza, R. M.; Meliande, A. L. S.; Silveira, C. L. P.; Aucélio, R. Q.; *Microchem. J.* **2006**, 82, 137.
- Killops, S. D.; Killops, V. J.; *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed., Blackwell Publishing: Hoboken, 2005.
- Dittert, I. M.; Silva, J. S. A.; Araujo, R. G. O.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Becker-Ross, H.; *Spectrochimica Acta, Part B* **2009**, 64, 537.
- Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M.; *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd ed., Cambridge University: New York, **2005**, vol. 2.
- Quadros, D. P. C.; Chaves, E. S.; Lepri, F. G.; Borges, D. L. G.; Welz, B.; Becker-Ross, H.; Curtius, A. J.; *Energy Fuels* **2010**, 24, 5907.
- Akinlua, A.; Torto, N. Ajayi, T. R.; Oyekunle, J. A. O.; *Fuel* **2007**, 86, 1358.
- Chirinos, J.; Oropeza, D.; González, J.; Ranaudo, M.; Richard, E. R.; *Energy Fuels* **2013**, 27, 2431.
- Amorim, F. A. C.; Welz, B.; Costa, A. C. S.; Lepri, F. G.; Vale, M. G. R.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2007**, 72, 349.
- Rodrigues, R.; Françolin, J. B.; Lima, P. H.; *Relatórios Técnicos da Petrobras*; Cenpes, Rio de Janeiro, 1983.
- Trindade, L. A. F.; *Boletim de Geociência da Petrobras* **1993**, 7, 173.
- Araripe, P. T.; Feijó, F. J.; *Boletim de Geociência da Petrobras* **1994**, 8, 127.
- Tabosa, W. F.; Amaro, V. E.; Vital, H.; *Revista Brasileira de Geofísica* **2007**, 25, 37.
- Pessoa neto, O. C.; Soares, U. M.; Silva, J. G. F.; Roesner, E. H.; Florencio, C. P.; Souza, C. A. V.; *Boletim de Geociência da Petrobras* **2007**, 15, 357.
- Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Damin, I. C. F.; Sanches, F. P. J.; Welz, B.; *Talanta* **2008**, 74, 1385.
- Tissot, B. P.; Welte, D. H.; *Petroleum formation and occurrence*, 2nd ed., Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- Blanco, G. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.
- Didyk, B. M.; Sionelt, B. R. T.; Brassell, S. C.; Edington, G.; *Nature* **1978**, 272, 216.
- Aquino Neto, F. R.; *Quim. Nova* **1984**, 7, 79.
- Rebouças, L. M. C.; Nogueira, F. A. R.; Sabino, A. R.; Morais, R. J. R.; Sant'Ana, A. E. G.; *Geochim. Bras.* **2008**, 22, 091.
- Behar, F.; Penteado, H. L. B.; Lorant, F.; Budzinski, H. *Org. Geochem.* **2006**, 37, 1042.
- Philp, R. P.; *Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra (Methods in geochemistry and geophysics)*, 1st ed., Elsevier Science Publishers: New York, 1985.
- Peters, K. E.; Moldowan, J. M.; *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall Englewood Cliffs: New Jersey: 1993.
- Hakimi, M. H.; Abdullah, W. H.; *Mar. Pet. Geol.* **2013**, 45, 304.
- Holba, A. G.; Dzou, L. I.; Wood, G. D.; Ellis, L.; Adam, P.; Schaeffer P.; Albrecht, P.; Greene, T.; Hughes, W. B.; *Org. Geochem.* **2003**, 34, 441.
- Mohammed, Y. B.; Hamza, H.; Danbatta, U. A.; *Journal of Environmental Science and Resource Management* **2012**, 4, 31.
- Lopes, J. A. D.; Santos Neto, E. V.; Mello, M. R.; Koibe, L.; Marsaioli, A. J.; Reis, F. A. M.; *Chem. Geol.* **1999**, 158, 1.