



**Petroleômica: Fundamentos e Aplicações na
Caracterização Geoquímica de Petróleos e Rochas Geradoras**
Petroleumics: Fundamentals and Application on the
Geochemical Assessment of Crude oil and Source Rock Samples

Ygor dos Santos Rocha^{1,2}; Rosana Cardoso Lopes Pereira¹ & João Graciano Mendonça Filho¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Geociências, Departamento de Geologia,
Av. Athos da Silveira, 274, Prédio do CCMN, Cidade Universitária, 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

² Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS), Gerência de Geoquímica,
Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, 21.941-915, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
E-mails: ygor.rocha@petrobras.com.br; rlp59@gmail.com; graciano@geologia.ufrj.br

Recebido em: 23/10/2018 Aprovado em: 12/02/2019

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2019_1_196_208

Resumo

Este trabalho apresenta o estado da arte da Petroleômica, com foco nas questões tradicionalmente abordadas na Geoquímica Orgânica, ferramenta indispensável na prospecção de petróleo e avaliação do risco exploratório das bacias sedimentares. Petroleômica é o campo da ciência cujo propósito é realizar uma caracterização global do petróleo, a nível molecular, identificando milhares de compostos hidrocarbonetos e polares. Esta tecnologia encontra-se na vanguarda do conhecimento, sendo responsável pela identificação de novos compostos que agora estão disponíveis para serem aplicados às pesquisas relacionadas a toda a cadeia da indústria do petróleo. Pode ser empregada em estudos desde a geração do óleo até o seu refino, representando um elo entre as atividades de *upstream* e *downstream*. Dentre as principais aplicações, destaca-se a determinação do ambiente deposicional da matéria orgânica, a avaliação da evolução térmica na qual o óleo foi gerado e expulso e, por fim, a identificação de processos de alteração pós-acumulação, que podem alterar significativamente a composição do petróleo, como a biodegradação.

Palavras-chave: Petroleômica; Petróleo; Geoquímica Orgânica; Compostos Polares

Abstract

This work presents the state of the art of Petroleumics, focusing on the issues traditionally addressed in Organic Geochemistry field, an indispensable tool in the petroleum exploration and evaluation of the exploratory risk of the sedimentary basins. Petroleumics is the field of science whose purpose is to perform a global characterization of petroleum at the molecular level, identifying thousands of hydrocarbon and polar compounds. This technology is in the forefront of knowledge, responsible for identifying new compounds that are now available to be applied to research related to the entire oil industry chain. It can be used in studies from oil generation to refining and may represent a link between upstream and downstream activities. Among the main applications, we highlight the geochemical assessment of the depositional environment of the organic matter, the evaluation of the thermal evolution in which the oil was generated and expelled and, finally, the post-accumulation processes that can significantly alter the oil composition, such as biodegradation.

Keywords: Petroleumics; Petroleum; Organic Geochemistry; Polar Compounds

1 Introdução

O petróleo é considerado uma das misturas mais complexas da natureza (Tissot & Welte, 1984), sendo constituído por milhões de componentes orgânicos quimicamente distintos que podem ser agrupados em três classes principais: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas e asfaltenos (compostos polares).

Cada petróleo possui uma composição química única, devido às diferentes associações de matéria orgânica preservadas nas rochas geradoras, que originam o petróleo, e cada história de geração-migração das cozinhas geradoras (Hunt, 1996), e suas respectivas histórias particulares de modificação pós-acumulação.

A definição moderna do petróleo (Dembicki, 2016) o define como um material que ocorre naturalmente na Terra, sendo composto predominantemente por compostos químicos contendo carbono e hidrogênio. Estes compostos também podem ocorrer associados a elementos não metálicos, como enxofre, nitrogênio e oxigênio. É formado pela diagênese da matéria orgânica sedimentar, incorporada aos sedimentos, na forma de querogênio, através da sua transformação térmica. As principais formas de petróleo são: gás natural, que não se condensa em um líquido em condições de superfície; condensado, que é gasoso na temperatura e pressão do reservatório e condensa em um líquido na superfície; e petróleo bruto, a parte líquida do petróleo.

Majoritariamente, as classificações dos sistemas petrolíferos por Geoquímica Orgânica são baseadas em análises que utilizam as frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos. A cromatografia à gás (CG) acoplada à espectrometria de massas (EM) tem sido a técnica mais importante na identificação dos biomarcadores para a caracterização geoquímica (Peters *et al.*, 2005), com o intuito de descrever a origem dos petróleos (paleambiente de deposição da matéria orgânica), nível de maturação térmica e possíveis alterações pós-acumulação (ex: biodegradação). No entanto, a maioria desses estudos não considera a fração dos compostos polares (resinas e asfaltenos) presentes no óleo. Estes compostos podem fornecer informações valiosas sobre a gênese,

migração e processos de alteração do petróleo. A ausência da análise de resinas e asfaltenos na rotina de caracterização de óleos se deve à complexidade composicional deste grupo, que excede o poder de resolução das técnicas tradicionalmente utilizadas na análise de petróleos.

2 Objetivo

Este trabalho constitui-se de uma revisão da literatura especializada, na qual se realizou uma consulta a livros, periódicos, teses e dissertações.

Foram contemplados trabalhos relevantes na reconstrução da evolução do conhecimento das técnicas de Petroleômica e Espectrometria de Massas, assim como os usos e aplicações destas na caracterização de rochas e petróleos, com especial atenção para a caracterização geoquímica.

3 Resultados e Discussão

Princípios Básicos da Espectrometria de Massas e Fontes de Ionização

A espectrometria de massa (EM) é uma técnica analítica utilizada para identificar compostos desconhecidos, quantificar materiais conhecidos e elucidar as propriedades estruturais e físicas dos íons. A técnica está associada a níveis muito altos de especificidade e sensibilidade. A EM é altamente adequada para a identificação de componentes individuais em misturas extremamente complexas (Watson & Sparkman, 2007).

Em sua forma mais simples, o espectrômetro de massa possui cinco componentes: a unidade de entrada da amostra, a fonte de ionização (onde as moléculas são transformadas em íons e passam para fase gasosa), o analisador de massa, um detector e por fim, um sistema de processamento de dados. O produto gerado é um espectro de massa – um gráfico do número de íons detectados como uma função de sua razão massa carga (m/z) (Hoffmann & Stroobant, 2007).

A espectrometria de massas com foco na Petroleômica necessita de algumas características es-

pecíficas que podem ser caracterizadas pelos seus pilares (Figura 1): fontes de ionização que permitam a análises de moléculas complexas, um analisador com altíssima resolução e exatidão e um sistema de processamento dos dados adquiridos.

As principais fontes de ionização empregadas na análise do petróleo e suas frações são: ionização por impacto eletrônico (EI), ionização química à pressão atmosférica (APCI), fotoionização à pressão atmosférica (APPI) e *eletrospray* (ESI), onde cada uma delas tem a capacidade de ionizar diferentes compostos, respeitando a polaridade e massa molecular de cada espécie (Figura 2). As técnicas de APCI, APPI e ESI são classificadas como técnicas de ionização à pressão atmosférica (API), visto que elas não operam sob vácuo e compartilham a característica de serem técnicas de ionização brandas, ou seja, geram pouca ou nenhuma fragmentação.

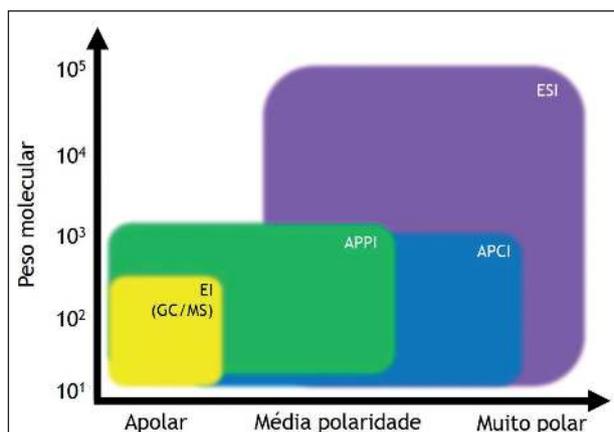


Figura 2 Comparação entre as técnicas de ionização mais empregadas na espectrometria de massas e suas respectivas áreas de aplicação (Modificado de Kind & Fiehn, 2010).

A técnica de APCI, é utilizada na ionização de espécies com polaridade intermediária e com massa até 1500Da. Esta técnica gera íons através de rea-

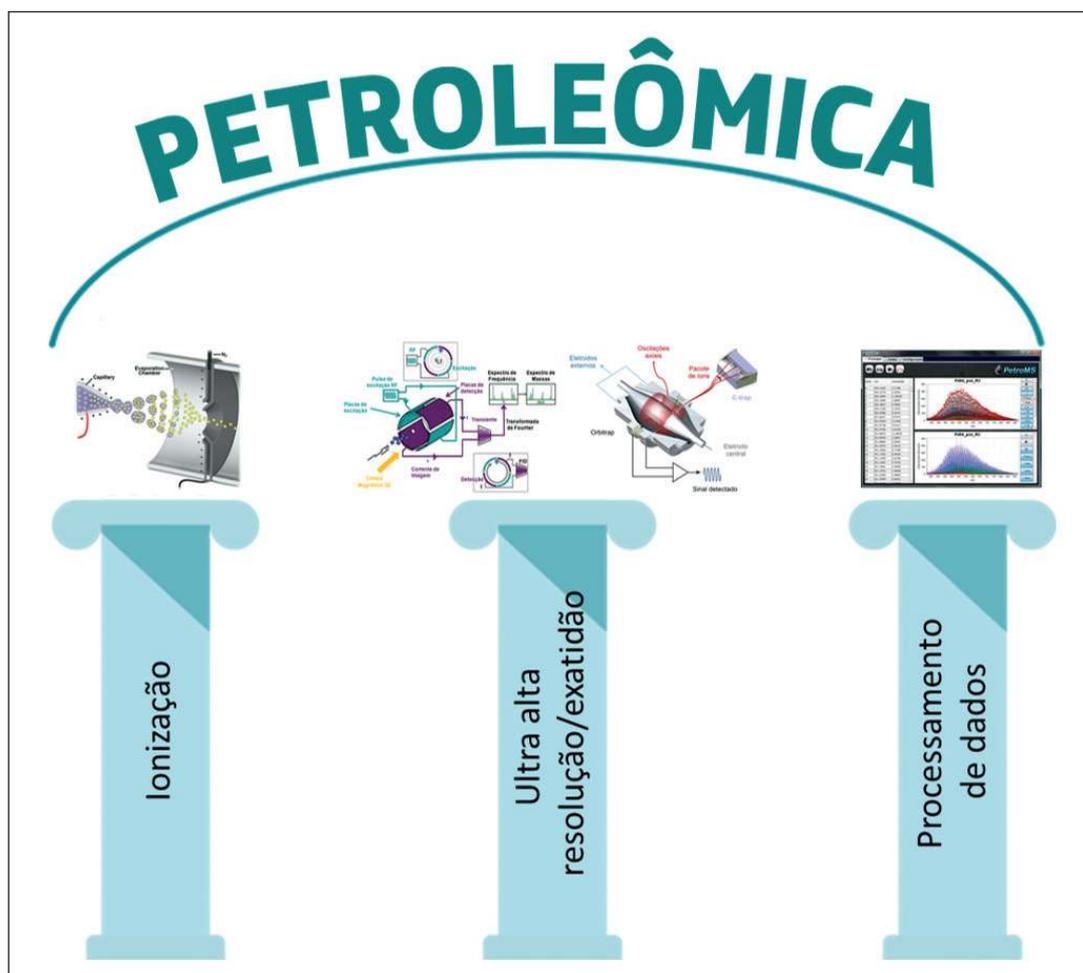


Figura 1 Pilares da Espectrometria de Massas, com foco na Petroleômica.

ções íons-moléculas na fase gasosa sob pressão atmosférica. Os íons primários que iniciam as reações são oriundos das moléculas de solvente da amostra e são gerados a partir de uma descarga corona produzida na câmara de ionização (Andrade *et al.*, 2008).

A técnica de APPI utiliza fótons gerados por uma lâmpada de descarga ultravioleta para ionizar o analito. Depois da vaporização da amostra, o analito interage com os fótons induzindo a uma série de reações na fase gasosa gerando, então, os íons. O APPI é uma modificação do APCI, no qual a principal diferença consiste em usar uma lâmpada emissora de fótons ao invés da agulha geradora da descarga corona. Esta fonte de ionização é adequada para espécies apolares, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) e classes de compostos contendo enxofre (Purcell *et al.*, 2006)

A técnica de *electrospray* é mais eficiente na ionização de moléculas polares com massas elevadas. Neste caso, ao contrário do que acontece com APCI e APPI, as espécies são ionizadas ainda em solução. Os compostos de caráter básico são protonados através da adição de um ácido fraco que leva à formação dos íons $[M+H]^+$ (analisados no modo positivo), enquanto que os de caráter ácido são desprotonados por meio da adição de uma base fraca com a finalidade de gerar os íons $[M-H]^-$ (analisados no modo negativo) - Figura 3 (Kearle & Verkek, 2009).

3.2 Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução

Avanços na espectrometria de massas nas últimas décadas possibilitaram o desenvolvimento de ferramentas, como a ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (sigla em inglês: FT-ICR MS), para a identificação e caracterização de espécies polares a nível molecular. Segundo Marshall *et al.* (2007), o diferencial da técnica FT-ICR MS se deve a altíssima resolução e exatidão, sendo estas características indispensáveis para a análise de misturas complexas, permitindo a atribuição inequívoca de fórmulas moleculares aos íons detectados.

A geração de íons por ionização química, *electrospray* (ESI), desorção à laser (LD) e MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*), permitiu a caracterização detalhada de compostos não-voláteis, antes não acessíveis. Zhan & Fenn (2000), foram os primeiros a assinalar que ESI poderia ionizar a maioria das espécies polares do petróleo e conseqüentemente, proporcionar sua detecção por espectrometria de massas. Nesta técnica de ionização os compostos polares podem ser analisados em dois modos, dependendo da sua natureza ácida (modo negativo) ou básica (modo positivo).

As análises do petróleo e seus derivados por ESI FT-MS têm possibilitado a identificação de mi-

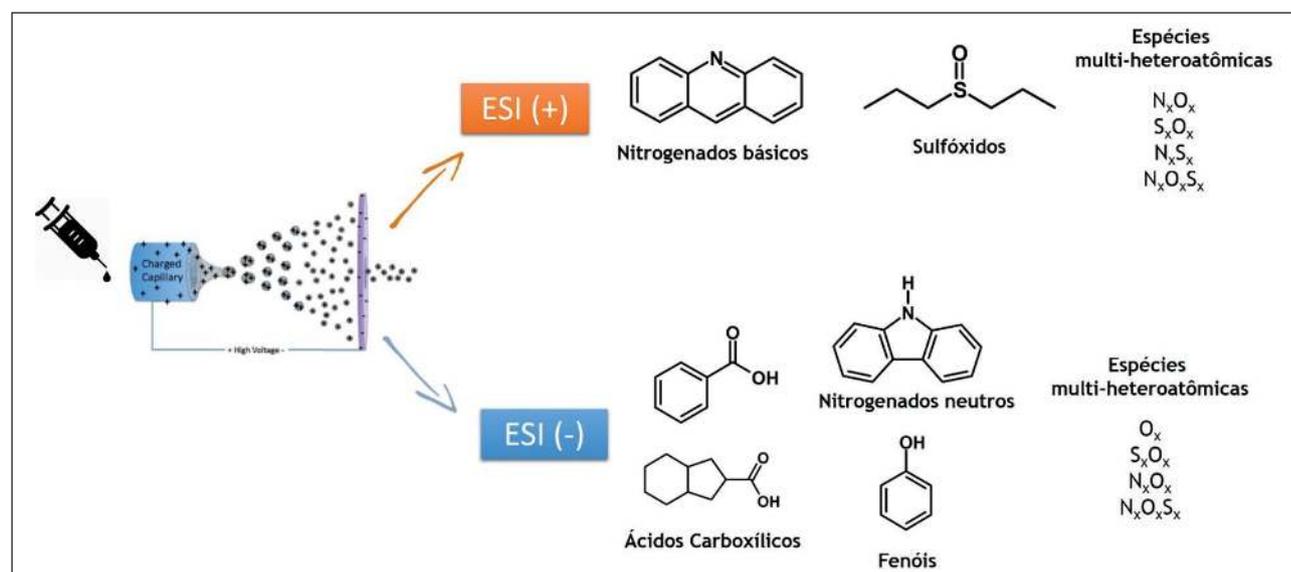


Figura 3 Espécies polares ionizadas seletivamente por ESI e detectadas por FT-ICR MS. As estruturas são representativas e todas as espécies contêm cadeias alifáticas que se estendem a partir do núcleo da molécula.

lhares de espécies associadas a diferentes classes de compostos devido à seletividade do processo de ionização (Hughey *et al.*, 2002a). A análise por ESI no modo negativo favorece a ionização de espécies de caráter ácido e, portanto, ioniza os compostos nitrogenados não-básicos (como os pirrólicos) e os ácidos naftênicos. O modo positivo favorece a ionização dos compostos nitrogenados de caráter básico (como os homólogos da piridina). É interessante notar que esta técnica de ionização promove uma especificação química, uma vez que os compostos da classe N, nitrogenados, identificados no modo positivo são diferentes dos identificados no modo negativo, embora ambos pertençam à classe N. O mesmo ocorre com as demais funções químicas Ox, SOx, NSx, Nx, NOx e Sx (Hughey *et al.*, 2002b).

A busca por informações quanto à caracterização detalhada dos compostos polares, obtidas de modo expedito e confiável, cruzadas às informações específicas de sistemas petrolíferos bem documentados em termos de caracterização geoquímica e história de preenchimento dos reservatórios, certamente conduzirão a um maior êxito os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de exploração e produção de petróleo.

3.3 Compostos Polares no Petróleo (N, S e O)

Os compostos heteroatômicos, relatados como compostos polares, correspondem a uma proporção de até cerca de 15% do petróleo (Vaz, 2011), variando de acordo com a origem, evolução térmica e alterações secundárias do petróleo. São constituídos por espécies contendo N, S e O com sistemas aromáticos e naftênicos e são tipicamente encontrados em frações de resinas e asfaltenos. Alguns exemplares destes compostos, comumente encontrados em betumes e óleos são mostrados na Figura 4.

Os compostos nitrogenados são classificados em básicos e não-básicos (Tong *et al.*, 2013). Os compostos básicos são representados pelos seguintes grupos de compostos: piridina, alguns pirróis, azo- (bases médias), aminas primárias (bases fortes), *n*-alquil-indóis e alquil-aril-aminas (bases fracas). Já os compostos não-básicos são representados pelos indóis, carbazóis, porfirinas, pirróis e a maior parte das

amidas. Dentre os compostos nitrogenados de caráter não-básico, os carbazóis são os mais abundantes.

Já os compostos oxigenados estão presentes no petróleo, principalmente, como ácidos carboxílicos e fenóis em quantidade de 0,1 a 2%, sendo que o valor médio não excede 1%. São responsáveis pela acidez (ácidos naftênicos), coloração, odor (fenóis) além da formação de emulsões, depósitos e corrosividade das frações do petróleo (Pereira, 2012). Os ácidos naftênicos e naftênicos aromáticos são os tipos mais abundantes, acompanhados por outros tipos, como os poliaromáticos e os heterocíclicos. Compostos fenólicos são abundantes na fração ácida do petróleo. Outros compostos oxigenados têm sido identificados, contudo em menor proporção, como cetonas, alquil- ou ciclofluorenonas e dibenzofuranos. Os compostos oxigenados também podem ocorrer associados a outros heteroátomos, levando a compostos do tipo NO, SO, NO₂, entre outros, estão também presentes (Pereira, 2012)

Cinco tipos diferentes de compostos de enxofre estão presentes: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos (Orr & Sinninghe Damsté, 1990). Os quatro primeiros tipos podem ser divididos em cíclicos e acíclicos (alquil, aril e seus derivados). Os tiofenos apresentam anéis aromáticos como benzo-, dibenzo-, naftobenzotiofenos e outros análogos, e são geralmente, dentro dos compostos de enxofre, os de maior proporção no petróleo. Normalmente apresentam na sua estrutura combinações com outros heteroátomos como N ou O, levando a compostos do tipo SO, NS e NOS, dentre outros.

3.4 Petroleômica por FT-ICR MS

Petroleômica é um termo utilizado para descrever o estudo, com maior abrangência possível, dos componentes presentes no petróleo e como estes componentes afetam as propriedades e a reatividade de um óleo específico (Rodgers *et al.*, 2005). O objetivo principal é prever as propriedades e o comportamento do petróleo a partir da sua composição com finalidade de resolver problemas e fornecer respostas para diversas questões em toda cadeia petrolífera, desde a exploração até o refino, além de assegurar a qualidade dos combustíveis.

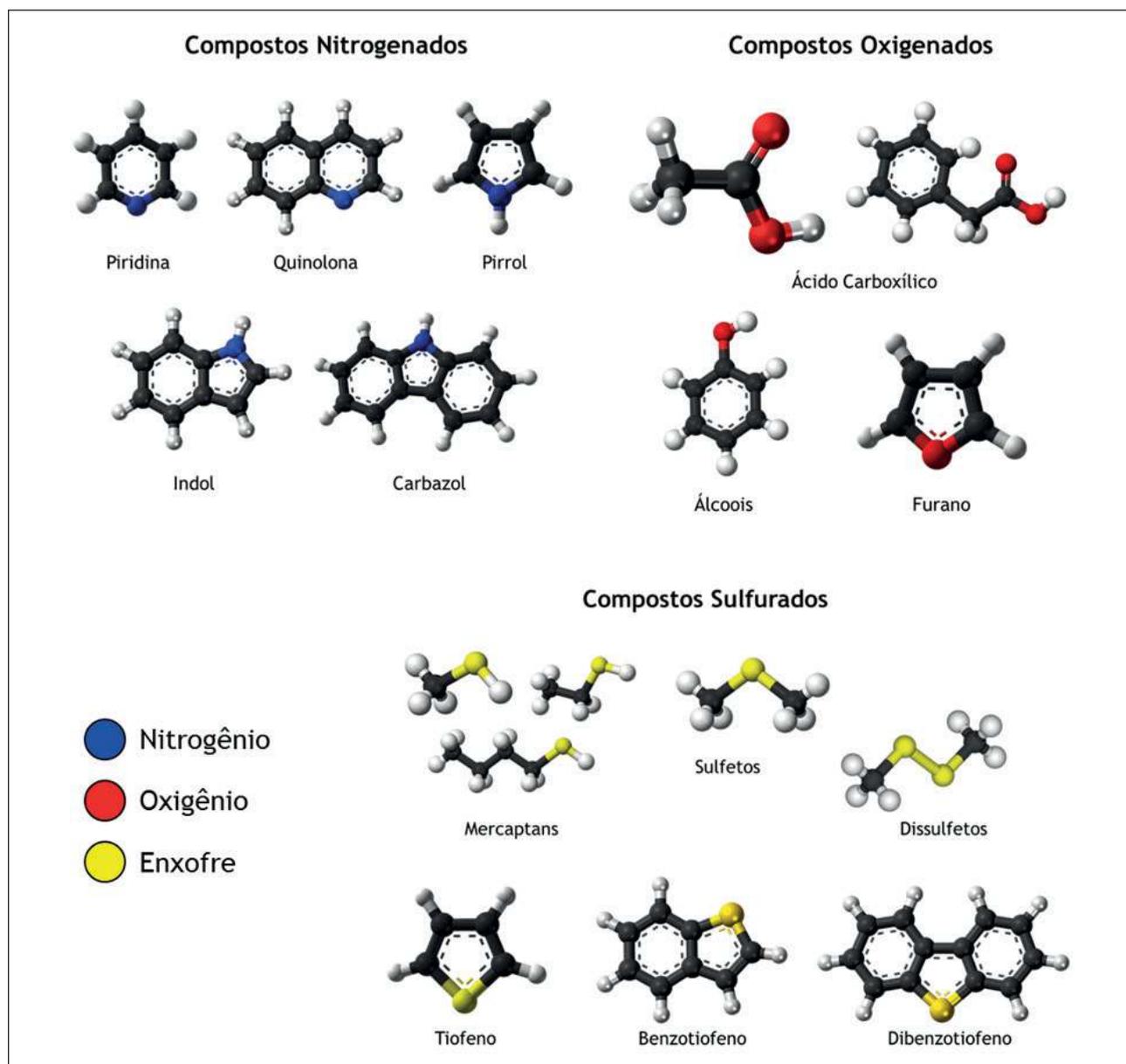


Figura 4 Exemplos de heterocompostos comumente encontrados no petróleo.

Um analisador de alta resolução e exatidão é necessário em petroleômica devido à necessidade de analisar milhares de compostos que apresentam massas muito semelhantes, tais como os isóbaros, em uma mesma amostra. Estes equipamentos permitiram que a composição molecular do petróleo fosse amplamente estudada e compreendida, contribuindo imensamente para o desenvolvimento da petroleômica. Os espectrômetros de massas com maior resolução e exatidão disponíveis atualmente para esta

finalidade são o FT-ICR MS (Marshall & Hendrickson, 2008) e o Orbitrap (Eliuk & Makarov, 2015).

Dentre os analisadores citados, o FT-ICR MS é o mais empregado em petroleômica por ser o equipamento com maior poder de resolução. Os equipamentos de FT-ICR MS, normalmente utilizados na caracterização de petróleo, são equipamentos híbridos que além da cela de ICR pode apresentar na sua configuração, um *ion trap linear* (LTQ FT UI-

tra, Thermo Scientific, Bremen, Germany) ou um quadrupolo/hexapolo (Solarix, Bruker Daltonics, Bremen, Germany) que une a alta sensibilidade do *ion trap*, por exemplo, com a altíssima resolução do ICR.

A transformada de Fourier (FT) das séries registradas ao longo do tempo corresponde à extração das séries de frequências para cada pacote de íons com valores iguais de m/z , ou seja, o espectro no domínio da frequência é obtido a partir de transformações matemáticas do sinal no domínio do tempo. Funções de calibração simples convertem então estes valores de frequência em valores de m/z (Mullins *et al.*, 2007).

Além da alta resolução e exatidão, o FT-ICR MS ainda apresenta as seguintes vantagens: baixo limite de detecção (<5ppm), baixo tempo de aquisição (~1s), capacidade de detectar espécies com elevada massa molecular (até 5,89 mega Dalton para um equipamento de 7.0 Tesla) e possibilidade de acoplar com outras técnicas. As desvantagens do FT ICR-MS estão relacionadas ao alto custo de aquisição e de manutenção, principalmente pela necessidade de uso de hélio líquido (Nicolardi *et al.*, 2015).

3.5 Processamento e Tratamento dos Dados

A revolução gerada a partir da análise de petróleo, utilizando o ESI FT-ICR MS, foi causada pela identificação de milhares de novos íons/moléculas, evidenciando a complexidade desta matriz. Para que a atribuição de fórmulas moleculares seja feita de maneira adequada e em tempo reduzido, é necessário o uso de ferramentas digitais para o tratamento adequado dos dados, através de *softwares* específicos. Durante um termo de cooperação entre a Petrobras e a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) foi desenvolvido o *software* PetroMS, descrito em Corilo (2011). Este *software* foi recentemente atualizado, em um novo termo de cooperação entre as entidades supracitadas, e agora oferece novas ferramentas ao usuário, tornando o processamento dos dados mais ágil e robusto (Figura 5).

A partir do processamento dos dados, é possível obter informações diretas sobre a distribuição das classes de heteroátomos presentes, deficiências em hidrogênio - expressa como DBE (*double bond equivalents*) - e distribuição do número de carbonos (Figura 6) (Mullins *et al.*, 2007).

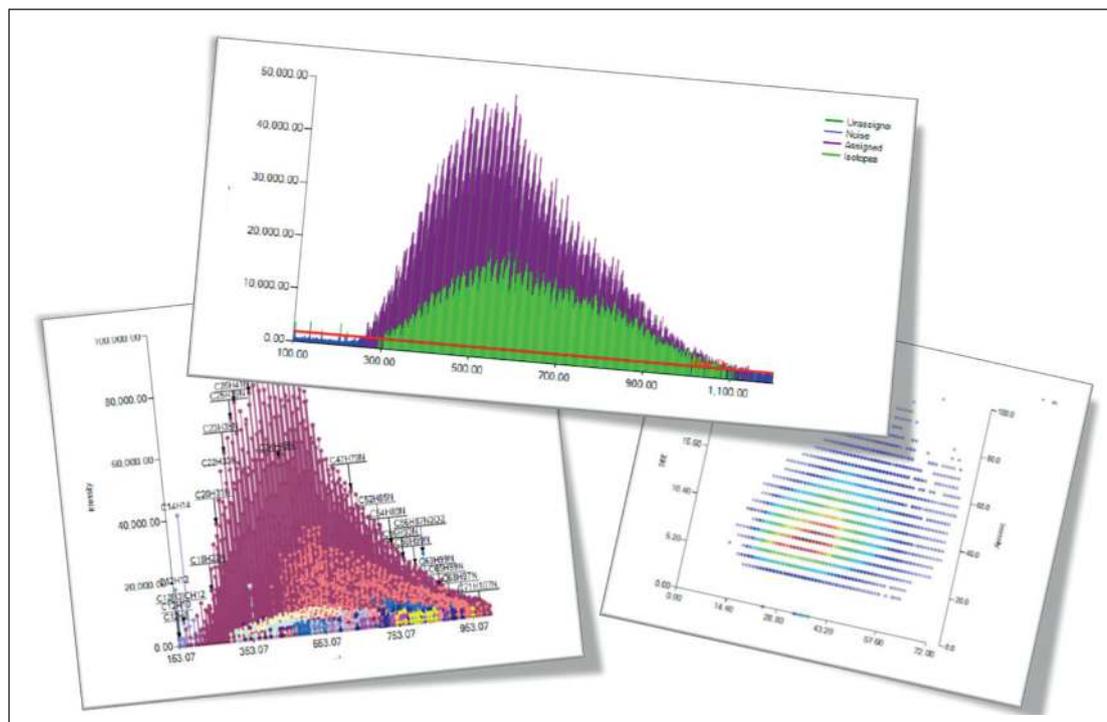


Figura 5
Output do processamento de dados adquiridos por ESI FT-ICR MS através do *software* PetroMS 3.0.

Para cada classe existe uma distribuição de DBE associada e para cada valor de DBE existe uma distribuição de compostos que diferem pela adição de um grupo CH_2 , disponibilizando assim três níveis de distribuição possíveis para a comparação entre as amostras, a saber: classe, séries e número de átomos de carbono. Para facilitar a compreensão, normalmente os inúmeros dados existentes nas tabelas de atribuição são dispostos na forma de histogramas, que mostram a percentagem relativa das classes de compostos identificados e também a intensidade relativa das séries de compostos dentro de uma classe, classificados agora em relação ao valor de DBE, permitindo a comparação dos resultados entre diferentes amostras de maneira prática (Mullins *et al.*, 2007).

3.6 Petroleômica Aplicada à Geoquímica do Petróleo

Com o avanço na caracterização geoquímica de petróleos e extratos orgânicos obtidos com o advento do ESI FT-ICR MS, diversos estudos foram publicados com foco na determinação e distribuição dos compostos hidrocarbonetos em amostras de óleo e betume de diferentes origens, evolução térmica

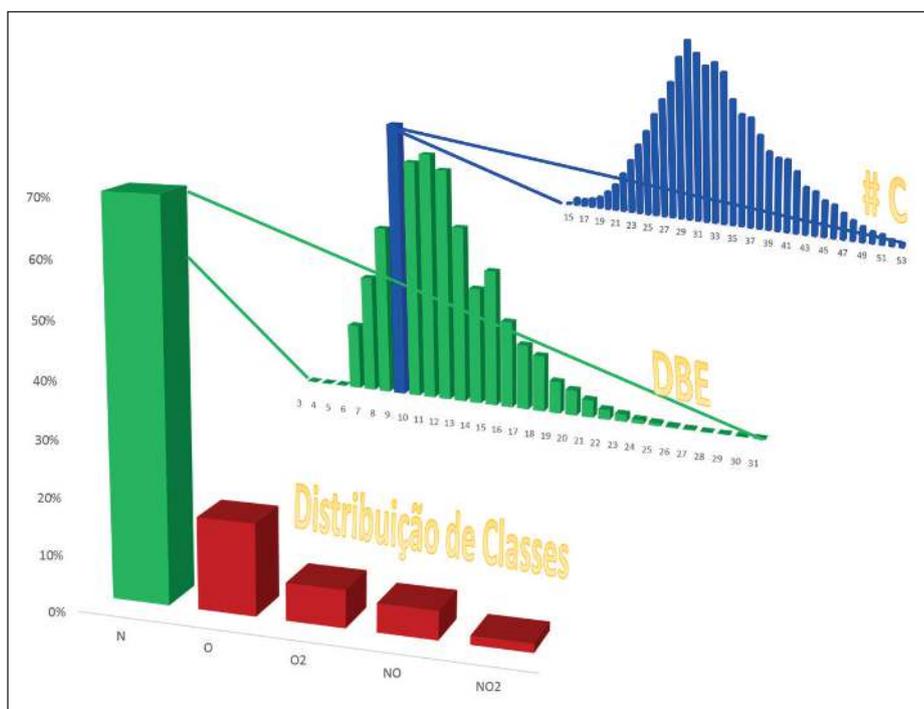
e na avaliação das alterações que ocorrem durante os processos de biodegradação, expulsão e migração (Hughes *et al.*, 2007; Vaz *et al.*, 2013b; Tong *et al.*, 2013; Vaz *et al.*, 2013a; Oldenburg *et al.*, 2014, 2017; Poetz *et al.*, 2014; Mahlstedt *et al.*, 2016; Wan *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018a; Rocha *et al.*, 2018a; Rocha *et al.*, 2018b).

A seguir serão destacadas as três principais linhas de estudo utilizadas na Caracterização Geoquímica de amostras de Petróleo: determinação do ambiente deposicional da matéria orgânica, avaliação da evolução térmica na qual o óleo foi gerado e expulso do intervalo gerador e, por fim, os processos de alteração pós-acumulação, que podem alterar significativamente a composição do petróleo, como a biodegradação.

3.6.1 Ambiente Depositional da Matéria Orgânica

Uma das principais aplicações da Geoquímica Orgânica aplicada à Exploração de Petróleo é a definição do paleoambiente deposicional das rochas geradoras e a origem dos seus respectivos hidrocarbonetos. Diversas técnicas são empregadas para determinar se a matéria orgânica original foi depositada em um ambiente lacustre, marinho, evaporítico,

Figura 6 Distribuição de Classes, DBE e número de carbonos de uma amostra de petróleo (modificado de Mullins *et al.*, 2007).



entre outros (Peters *et al.*, 2005). A maior parte dos trabalhos da área utiliza para realizar a caracterização geoquímica apenas os resultados de caracterização dos hidrocarbonetos, principalmente os biomarcadores.

Recentemente, com a disponibilização de dados de caracterização detalhada dos compostos polares, obtidas a partir de uma técnica rápida e com a resolução adequada, é que trabalhos identificando e criando parâmetros para a definição da origem da matéria orgânica responsável pela geração do petróleo estão surgindo na literatura.

Hughey *et al.* (2002b), identificaram o potencial da técnica de ESI FT-ICR MS em diferenciar óleos de origens distintas, com a utilização dos compostos polares como biomarcadores. Wan *et al.* (2017) caracterizaram os compostos polares de caráter ácido presentes em amostras de óleo e rocha geradora oriundas da Bacia Nanpu Sag (China), ESI(-) FT-ICR MS e concluíram que a fonte geradora controla diretamente a distribuição dos compostos heteroatômicos.

Rocha *et al.* (2018b), utilizaram uma combinação de métodos geoquímicos tradicionais com ESI(-) FT-ICR MS em 69 amostras de óleo originadas de quatro bacias sedimentares brasileiras, com o intuito de caracterizar e reconhecer as diferenças dos ambientes sedimentares de deposição da matéria orgânica. Os autores concluíram que o tipo de querogênio desempenha um papel importante no perfil de distribuição dos compostos heteroatômicos dos óleos analisados. Com isso, os óleos lacustres tendem a ser enriquecidos em compostos nitrogenados (Nx), enquanto os óleos marinhos podem ser distinguidos pela predominância de compostos oxigenados (Ox). Foram propostas diversas razões que possibilitaram a correlação óleo-óleo que se mostraram eficazes para as amostras estudadas.

Desta forma, o uso da técnica de ESI FT-ICR MS como ferramenta geoquímica e sua combinação com análises estatísticas multivariadas podem agregar informações aos métodos atuais utilizados para avaliação geoquímica, permitindo a compreensão abrangente da composição do óleo cru.

3.6.2 Maturação Térmica

A determinação da intensidade de maturação térmica da matéria orgânica (querogênio) ou da evolução térmica de amostras de óleo é uma das ferramentas mais importantes para a indústria do petróleo, pois refere-se à intensidade de evolução térmica ao qual a matéria orgânica contida nas rochas geradoras foi submetida no registro geológico e indica as condições térmicas do processo geração de óleo e gás. Diversos parâmetros moleculares já são empregados utilizando, principalmente, compostos saturados. Porém, essas ferramentas possuem limitações e com o advento da Petroleômica é possível melhorar a resolução nesta caracterização, a partir da criação de novos parâmetros.

Pode-se destacar na literatura o trabalho de Hughey *et al.* (2004) que avaliaram a composição de dois óleos, com níveis diferentes de evolução térmica, e a partir da distribuição dos compostos polares foi possível identificar que o óleo de baixa evolução térmica contém uma alta proporção de enxofre e de classes oxigenadas, enquanto o óleo mais evoluído é denominado por classes contendo nitrogênio.

Vaz (2011) analisou 22 amostras de óleos com diferentes estágios de evolução térmica. O autor concluiu que a intensidade relativa das classes contendo mais que um heteroátomo decai conforme aumenta a evolução térmica, sendo os óleos mais evoluídos dominados por compostos contendo nitrogênio (a maior parte da classe N1). Ainda segundo Vaz (2011), foi possível observar que a evolução térmica promove reações de aromatização, condensação e desalquilação dos compostos polares.

Oldenburg *et al.* (2014) avaliaram o impacto do nível de maturação em um conjunto de nove petróleos de uma mesma região e que representam a maior parte da janela de geração de óleo (0,68 - 1,11 % Ro). Os autores observaram que as abundâncias relativas das classes NSO, para os modos de ionização por ESI (positivo e negativo), decaem sistematicamente com aumento no nível de maturação do petróleo. Com o aumento do nível de evolução térmica dos óleos, os compostos das classes contendo heteroátomos (NOS), tornam-se mais aromáticos e a

massa média dos compostos individuais diminui em decorrência de reações de aromatização e desalquilação, respectivamente.

Recentemente, Rocha *et al.* (2018a) avaliaram o impacto da maturação térmica nos compostos polares, de caráter ácido frente a ionização por ESI, de um conjunto de amostras geradas por hidropirólise (HP) a partir de uma rocha geradora do Tipo I. As análises foram realizadas por ESI(-) FT-ICR MS. Os experimentos foram realizados sob condições isotérmicas por 72 h em diferentes temperaturas (300, 310, 320, 325, 330, 340, 345, 350, 355, 360 e 365 °C) para simular todos os níveis térmicos começando desde a geração inicial de betume até o máximo de geração de óleo (Spigolon *et al.*, 2015). O conjunto de amostras consistiu em betume imaturo (amostra original), onze amostras de óleo expelido e oito amostras de betume residual. Foi possível identificar que os compostos contendo enxofre são eliminados com a maturação contínua e os compostos contendo oxigênio diminuem progressivamente devido às reações de descarboxilação e desidratação.

Em contraste, os compostos contendo nitrogênio aumentam em níveis elevados de maturação. Os valores de DBE aumentam, expressando o aumento da aromaticidade do grau de condensação de seus constituintes. A distribuição do número de carbonos muda progressivamente para a região do menor número de carbonos, o que indica um enriquecimento de compostos mais leves nos óleos expelidos e a ocorrência de espécies substancialmente desalquiladas na fração polar à medida que a maturação aumenta. A distribuição do número de carbonos dos compostos da classe O2 com valores de DBE 5 e 6, representando os ácidos esteroídicos e hopanóicos, respectivamente, decaí conforme o aumento da maturação. A partir destas alterações, algumas equações foram propostas para serem usadas como novos parâmetros para maturação e cobrem toda janela de geração de óleo Rocha *et al.* (2018a).

3.6.3 Biodegradação

A alteração microbiana do petróleo bruto no reservatório é denominada biodegradação. Essa alteração é realizada, principalmente, por micróbios que são nativos dos sedimentos do reservatório no

momento da deposição e permanecem dormentes até que os hidrocarbonetos estejam presentes (Head *et al.*, 2003). Devido à falta de oxigênio na subsuperfície, geralmente esses microrganismos devem ser anaeróbicos (Jones *et al.*, 2008) e pela necessidade de nutrientes solúveis em água, a atividade biológica da biodegradação é mais concentrada ao longo do contato óleo-água no reservatório. (Head *et al.*, 2003).

Para que a biodegradação ocorra, as condições do reservatório devem ser propícias para os micróbios. Estas condições incluem uma temperatura de reservatório adequada, salinidade da água de formação, nutrientes suficientes na água de formação e um substrato de hidrocarboneto adequado para promover o crescimento microbiano (Larter *et al.*, 2006).

O processo é caracterizado geoquimicamente pela produção de gradientes de composição, em diversos tipos de compostos dentro das colunas de óleo, com a destruição mais rápida e evidente e/ou produção de novos compostos vistos na base da coluna de óleo na zona de transposição óleo-água (Oldenburg *et al.*, 2017).

Vários trabalhos na literatura revelam a alteração do perfil de polares por FT-ICR MS em função da biodegradação. Kim *et al.* (2005), foram os primeiros a relatar a alteração de classes NSO em função da biodegradação. Os autores concluem que a biodegradação altera as distribuições de classe de compostos em diferentes níveis. As classes O, O3, O4, NO, N2O, SO2, SO3 e NS tenderam a diminuir enquanto as classes O2, SO, S2O aumentaram em função da severidade da biodegradação. O aumento dos compostos da classe O2 foi o mais expressivo nos óleos severamente biodegradados, sendo atribuído à produção de ácidos naftênicos através de oxidação parcial de hidrocarbonetos. Neste trabalho eles demonstraram que, com o avanço do processo de biodegradação, a quantidade de ácidos carboxílicos de cadeia cíclica aumenta, enquanto a de ácidos carboxílicos de cadeia aberta diminui. Essas observações foram convertidas num novo parâmetro para avaliação qualitativa da intensidade de biodegradação denominada razão A/C, a qual foi comparada a outros parâmetros que normalmente são utilizados

para avaliar a intensidade de biodegradação como o °API e NAT (número de acidez total). A razão A/C é calculada a partir da quantidade total de compostos O2 acíclicos, dividida pelo somatório das quantidades dos compostos O2 que contêm de dois a quatro anéis.

De modo similar, (Pereira, 2012) também detectou um aumento da classe O2 em amostras de petróleo cru oriundas da Bacia Potiguar. A autora descreve que a degradação bacteriana de *n*-alcanos, por exemplo, envolve a oxidação de um grupo metila terminal produzindo um álcool que, após desidrogenação, transforma-se em ácido carboxílico, passando anteriormente por aldeído. Sendo assim, ácidos carboxílicos são gerados durante a biodegradação de óleos crus tanto sob condições aeróbicas quanto anaeróbicas.

Vaz *et al.* (2013b), utilizou o perfil da classe O2 alinhado com ferramentas quimiométricas para classificar óleos provenientes da bacia Lhanos Orientales – Colômbia – em diferentes intensidades de biodegradação. A abordagem ESI(-) FT-ICR MS focada na classe de O2 em combinação com métodos como PCA oferece, portanto, uma ferramenta eficaz para classificar óleos biodegradados, óleos não-biodegradados e suas misturas.

A adição de compostos da classe O2 resulta em uma diminuição da abundância relativa de outras classes. Levando-se em consideração que na análise por *electrospray* no modo negativo, a eficiência de ionização tende a ser maior à medida que aumenta a acidez das espécies e, portanto, os ácidos carboxílicos são ionizados de modo mais eficiente (Hughey *et al.*, 2002b), é possível que a redução observada para os compostos da classe N possa não ser real. Com isso os compostos da classe N podem permanecer inalterados em abundância absoluta e a redução pode estar atribuída à diluição resultante da adição de espécies da classe O2, ao consumo microbiológico ou à redução da eficiência de ionização na presença de espécies ácidas.

Em um estudo recente, Liu *et al.* (2018b), indicaram que moléculas contendo um átomo de S (Classe S1) são progressivamente removidas com o progresso da biodegradação, especialmente as mo-

léculas menos condensadas e aromáticas. A alteração destes compostos, segundo estes autores, produz compostos sulfurados relacionados à ácidos carboxílicos, sendo estes um dos principais produtos da biodegradação dos compostos sulfurados orgânicos contidos nos petróleos.

4 Conclusões e Perspectivas Futuras

A Petroleômica por espectrometria de massas de ultra-alta-resolução, hoje obtida principalmente por FT-ICR MS, figura atualmente como uma ferramenta indispensável na caracterização de petróleos e derivados. Na literatura existem diversos trabalhos que provam a aplicabilidade desta técnica na resolução de várias questões que permeiam toda a cadeia de exploração e produção de petróleo.

É inquestionável o ganho obtido com o entendimento dos compostos polares como biomarcadores para caracterização de petróleos, seja para a definição da origem, determinação da evolução térmica, ou na avaliação das alterações pós-acumulações, como a biodegradação.

Com os novos desenvolvimentos tecnológicos, o surgimento de novas fontes de ionização, existem ainda diversas oportunidades a serem exploradas na Petroleômica.

Protocolos analíticos projetados para acessar tanto compostos apolares, bem como os polares pelas técnicas de Petroleômica estão em constante desenvolvimento/aprimoramento, o que possibilitará seu uso em outras aplicações na área de Petróleo, como o mapeamento da conectividade dos reservatórios, determinação da interação rocha-fluido no reservatório, recuperação avançada de óleo no reservatório, reconhecimento das rotas de migração, entre outros.

Referências

- Andrade, F.J.; Shelley, J.T.; Wetzel, W.C.; Webb, M.R.; Gamez, G.; Ray, S.J. & Hieftje, G.M. 2008. Atmospheric pressure chemical ionization source. 2. Desorption-ionization for the direct analysis of solid compounds. *Analytical Chemistry*, 80: 2654–2663.
- Corilo, Y. E. 2011. *Petroleômica por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão: Informação Quími-*

- ca Precisa e Seletiva Através de Novas Estratégias de Processamento e Visualização de Dados. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, 192p.
- Dembicki, H. 2016. *Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production*. Elsevier, 342p.
- Eliuk, S. & Makarov, A. 2015. Evolution of Orbitrap Mass Spectrometry Instrumentation. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 8: 61–80.
- Han, Y.; Poetz, S.; Mahlstedt, N.; Karger, C. & Horsfield, B. 2018. Fractionation of Pyrrolic Nitrogen Compounds Compounds during Primary Migration of Petroleum within the Barnett Shale Sequence of Marathon 1 Mesquite Well, Texas. *Energy and Fuels*, 32: 4638–4650.
- Hoffman, E. & Stroobant, V. 2007. *Mass Spectroscopy: Principles and Applications, 3rd Edition*. John Wiley & Sons: West Sussex, U.K., 502p.
- Hughey, C.A.; Galasso, S.A. & Zumberge, J.E. 2007. Detailed compositional comparison of acidic NSO compounds in biodegraded reservoir and surface crude oils by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel*, 86: 758–768.
- Hughey, C.A.; Rodgers, R.P. & Marshall, A.G. 2002a. Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. *Analytical Chemistry*, 74: 4145–4149.
- Hughey, C.A.; Rodgers, R.P.; Marshall, A.G.; Qian, K. & Robbins, W.K. 2002b. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 33: 743–759.
- Hughey, C.A.; Rodgers, R.P.; Marshall, A.G.; Walters, C.C.; Qian, K. & Mankiewicz, P. 2004. Acidic and neutral polar NSO compounds in Smackover oils of different thermal maturity revealed by electrospray high field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 35: 863–880.
- Hunt, J.M. 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. WH Freeman, New York, 332p.
- Kebarle, P. & Verkerk, U. H. 2009. Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass spectrometry reviews*, 28: 898–917.
- Kim, S.; Stanford, L.A.; Rodgers, R.P.; Marshall, A.G.; Walters, C.C.; Qian, K.; Wenger, L.M. & Mankiewicz, P. 2005. Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 36: 1117–1134.
- Kind, T. & Fiehn, O. 2010. Advances in structure elucidation of small molecules using mass spectrometry. *Bioanalytical reviews*, 2: 23–60.
- Larter, S.; Huang, H.; Adams, J.; Bennett, B.; Jokanola, O.; Oldenburg, T.; Jones, M.; Head, I., Riediger, C. & Fowler, M. 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *AAPG Bulletin*, 90: 921–938.
- Liu, W.; Liao, Y.; Shi, Q.; Hsu, C.S.; Jiang, B. & Peng, P. 2018a. Origin of polar organic sulfur compounds in immature crude oils revealed by ESI FT-ICR MS. *Organic Geochemistry*, 121: 36–47.
- Liu, W.; Liao, Y.; Pan, Y.; Jiang, B.; Zeng, Q.; Shi, Q., & Hsu, C. S. 2018b. Use of ESI FT–ICR MS to investigate molecular transformation in simulated aerobic biodegradation of a sulfur-rich crude oil. *Organic Geochemistry*, 123: 17–26.
- Mahlstedt, N.; Horsfield, B.; Wilkes, H. & Poetz, S. 2016. Tracing the Impact of Fluid Retention on Bulk Petroleum Properties Using Nitrogen-Containing Compounds. *Energy and Fuels*, 30: 6290–6305.
- Marshall, A.G. & Hendrickson, C.L. 2008. High-Resolution Mass Spectrometers. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1: 579–599.
- Marshall, A.G.; Hendrickson, C.L.; Emmett, M.R.; Rodgers, R.P.; Blakney, G.T. & Nilsson, C.L. 2007. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance: State of the Art. *European Journal of Mass Spectrometry*, 13: 57–59.
- Mullins, O. C.; Sheu, E. Y.; Hammami, A. & Marshall, A. G. 2007. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. Springer Science & Business Media, New York. 670p.
- Nicolardi, S.; Bogdanov, B.; Deelder, A. M.; Palmblad, M., & van der Burgt, Y. E. 2015. Developments in FTICR-MS and Its Potential for Body Fluid Signatures. *International Journal of Molecular Sciences*, 16: 27133–27144.
- Oldenburg, T.B.P.; Brown, M.; Bennett, B. & Larter, S.R. 2014. The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 75: 151–168.
- Oldenburg, T.B.P.; Jones, M.; Huang, H.; Bennett, B.; Shafiee, N.S.; Head, I. & Larter, S.R. 2017. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – Part 4. Destruction and production of high molecular weight non-hydrocarbon species and destruction of aromatic hydrocarbons during progressive in-reservoir biodegradation. *Organic Geochemistry*, 114: 57–80.
- Orr, W.L. & Sinninghe Damsté, J.S. 1990. Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems, in: Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels. In: ACS Symposium Series - American Chemical Society, pp. 2–29.
- Pereira, R.C.L., 2012. *Petroleômica: Caracterização de Petróleos Nacionais por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução: o que os compostos ácidos podem revelar sobre o Petróleo*. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, 186p.
- Peters, K.E.; Walters, C.C. & Moldowan, J.M. 2005. *The Biomarker Guide: Volume 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, 700p.
- Poetz, S.; Horsfield, B. & Wilkes, H. 2014. Maturity-driven generation and transformation of acidic compounds in the organic-rich posidonia shale as revealed by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 28: 4877–4888.
- Purcell, J. M.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P. & Marshall, A. G. 2006. Atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for complex mixture analysis. *Analytical Chemistry*, 78: 5906–5912.
- Rocha, Y. dos S.; Pereira, R.C.L. & Mendonça Filho, J.G. 2018a. Negative electrospray Fourier transform ion cyclotron

- resonance mass spectrometry determination of the effects on the distribution of acids and nitrogen-containing compounds in the simulated thermal evolution of a Type-I source rock. *Organic Geochemistry*, 115: 32–45.
- Rocha, Y. dos S.; Pereira, R.C.L. & Mendonça Filho, J.G. 2018b. Geochemical characterization of lacustrine and marine oils from off-shore Brazilian sedimentary basins using negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FTICR-MS). *Organic Geochemistry*, 124: 29–45.
- Rodgers, R.P.; Schaub, T.M. & Marshall, A.G. 2005. PETROLEOMICS: MS Returns to Its Roots. *Analytical Chemistry*, 77: 20 A-27 A.
- Spigolon, A.L.D.; Lewan, M.D.; de Barros Penteadó, H.L.; Coutinho, L.F.C. & Mendonça Filho, J.G. 2015. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. *Organic Geochemistry*, 83–84: 27–53.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag. Springer-Verlag, Berlin.
- Tong, J.; Liu, J.; Han, X.; Wang, S. & Jiang, X. 2013. Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel*, 104: 365–371.
- Vaz, B.G. 2011. *Petrolômica por FT-ICR MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados*. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, 191p.
- Vaz, B.G.; Abdelnur, P. V.; Rocha, W.F.C.; Gomes, A.O. & Pereira, R.C.L. 2013a. Predictive petroleomics: Measurement of the total acid number by electrospray fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. *Energy and Fuels*, 27: 1873–1880.
- Vaz, B.G.; Silva, R.C.; Klitzke, C.F.; Simas, R.C.; Lopes Nascimento, H.D.; Pereira, R.C.L.; Garcia, D.F.; Eberlin, M.N. & Azevedo, D.A. 2013b. Assessing biodegradation in the llanos orientales crude oils by electrospray ionization ultrahigh resolution and accuracy fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. *Energy and Fuels*, 27: 1277–1284.
- Wan, Z.; Li, S.; Pang, X.; Dong, Y.; Wang, Z.; Chen, X.; Meng, X. & Shi, Q. 2017. Characteristics and geochemical significance of heteroatom compounds in terrestrial oils by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 111: 34–55.
- Watson, J. T.; Sparkman, O. D. 2007. *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation*, 4th ed. John Wiley & Sons, West Sussex, 862p.
- Zhan, D. & Fenn, J.B. 2000. Electrospray mass spectrometry of fossil fuels. *International Journal of Mass Spectrometry*, 194: 197–208.