

UFG
IQ

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

T
A
L
I
T
A

P
I
N
H
E
I
R
O

D
E

B
R
I
T
O

ESTUDO DO EFEITO DA DISTÂNCIA
DE MIGRAÇÃO SECUNDÁRIA DO
ÓLEO NA COMPOSIÇÃO DE
COMPOSTOS NITROGENADOS POR
FT-ICR MS

TALITA PINHEIRO DE BRITO

ORIENTADOR: PROF. DR. BONIEK GONTIJO VAZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

2021

GOIÂNIA- 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Talita Pinheiro de Brito

3. Título do trabalho

ESTUDO DO EFEITO DA DISTÂNCIA DE MIGRAÇÃO SECUNDÁRIA DO ÓLEO NA COMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS POR FT-ICR MS

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Boniek Gontijo Vaz, Professor do Magistério Superior**, em 20/10/2021, às 13:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **TALITA PINHEIRO DE BRITO, Discente**, em 20/10/2021, às 13:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2428808** e o código CRC **5759483B**.

Universidade Federal de Goiás

Instituto de Química

**ESTUDO DO EFEITO DA DISTÂNCIA DE MIGRAÇÃO
SECUNDÁRIA DO ÓLEO NA COMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS
NITROGENADOS POR FT-ICR MS**

TALITA PINHEIRO DE BRITO

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal de
Goiás como exigência parcial para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Orientador: Dr. Boniek Gontijo Vaz

Goiânia – GO

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Brito, Talita Pinheiro de
ESTUDO DO EFEITO DA DISTÂNCIA DE MIGRAÇÃO
SECUNDÁRIA DO ÓLEO NA COMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS
NITROGENADOS POR FT-ICR MS [manuscrito] / Talita Pinheiro de
Brito. - 2021.
8, 76 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2021.
Bibliografia. Anexos.
Inclui abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Espectrometria de massas. 2. FT-ICR MS. 3. Óleo cru. 4. Petroleômica. 5.
Migração secundária do petróleo. I. Vaz, Boniek Gontijo, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 348 da sessão da Defesa de Mestrado de **Talita Pinheiro de Brito**, que confere o título de **Mestra em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **21 (vinte e um) dias do mês de julho de 2021 (dois mil e vinte e um)**, a partir das **09h00m**, via **videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado intitulada "**ESTUDO DO EFEITO DA DISTÂNCIA DE MIGRAÇÃO SECUNDÁRIA DO ÓLEO NA COMPOSIÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS POR FT-ICR MS**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz (UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof. Dr. Vanessa Gisele Pasqualotto Severino (UFG)** e **Prof. Dr. Georgiana Feitosa da Cruz (UENF)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 21 (vinte e um) dias do mês de julho de 2021 (dois mil e vinte e um).

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Gisele Pasqualotto Severino, Professor do Magistério Superior**, em 21/07/2021, às 11:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Boniek Gontijo Vaz, Professor do Magistério Superior**, em 21/07/2021, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



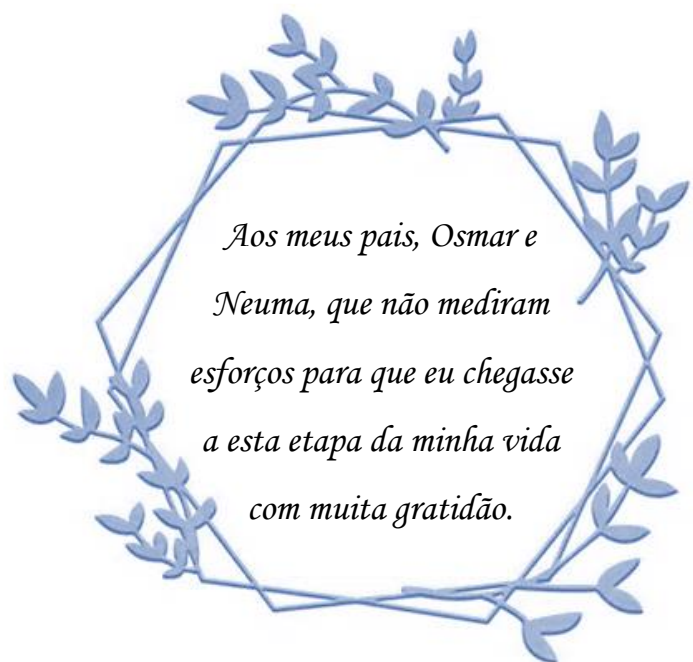
Documento assinado eletronicamente por **Georgiana Feitosa da Cruz, Usuário Externo**, em 21/07/2021, às 12:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2223452** e o código CRC **FC9CF558**.

Referência: Processo nº 23070.033029/2021-82

SEI nº 2223452



*Aos meus pais, Osmar e
Neuma, que não mediram
esforços para que eu chegasse
a esta etapa da minha vida
com muita gratidão.*

AGRADECIMENTOS

A Deus. Aos meus pais, Osmar Moreira e Neuma Pinheiro, que sempre me apoiaram e me incentivaram a seguir meus sonhos e sonhar alto.

Ao professor Dr. Boniek Gontijo Vaz pelo empenho em garantir uma formação de excelente qualidade em um laboratório com tamanha infraestrutura. Agradeço pela orientação, incentivo, confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

Às amigas e parceiras de trabalho Deborah Victória, Thais Mazurok e Alessandra Cardoso que sempre estiveram ao meu lado contribuindo com palavras de apoio e incentivo, compartilhando conhecimentos que foram tão importantes para a finalização deste estudo.

Às professoras Dra. Georgiana Feitosa da Cruz e Dra. Vanessa Gisele Pasqualotto Severino por todas as contribuições neste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas do grupo de petroleômica, em especial a Rosana Cardoso e Mário Duncan Rangel pela contribuição com seus conhecimentos para tornar este trabalho mais lapidado.

A todos os amigos e colegas que direta ou indiretamente contribuíram para esta realização.

À Petrobras pelo auxílio financeiro concedido e por fornecerem as amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Petróleo	17
1.1.1. Hidrocarbonetos	17
1.1.2. Não hidrocarbonetos.....	18
1.2. Geração e migração do petróleo	20
1.3. Compostos nitrogenados.....	25
1.4. Petroleômica	26
1.5. Espectrometria de massas de ultra-alta resolução e a geoquímica	27
1.5.1. Fontes de ionização	28
1.5.2. Analisador de massa.....	30
2. OBJETIVOS	34
2.1. Objetivos específicos	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1. Amostras e solventes	36
3.2. Análises por <i>ESI FT-ICR MS</i>	38
3.3. Processamento de dados	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	66
6. ANEXO	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de hidrocarbonetos presentes no petróleo.	18
Figura 2. Exemplos de compostos sulfurados encontrados em petróleo. R ₁ e R ₂ indicam diferentes substituintes orgânicos ou grupos alquilas.	19
Figura 3. Exemplos de compostos nitrogenados encontrados no petróleo.	19
Figura 4. Exemplo de compostos oxigenados encontrados no petróleo.	20
Figura 5. Diagrama esquemático da conversão da matéria orgânica. Adaptado de DEMBICKI, JR, 2017b.	21
Figura 6. Esquema geral do processo de geração de petróleo.	22
Figura 7. Modelo conceitual da via de migração primária para expulsão de hidrocarbonetos das rochas geradoras. RV: reflectância de vitrinita; ϕ : porosidade; So: saturação. Adaptado de UNGERER et al. (1990).	23
Figura 8. A) Sistema geral do processo de expulsão do óleo da cozinha de geração até os reservatórios. Adaptado de DEMBICKI, JR., 2017b; B) Esquema representativo da tensão interfacial entre as fases petróleo, água e a rocha. Adaptado de TISSOT, B.P.; WELTE, D.H., 1984.	24
Figura 9. Estruturas químicas referentes ao carbazol, benzocarbazol e dibenzocarbazol.	26
Figura 10. Diagrama esquemático dos componentes básicos de um espectrômetro de massas. Adaptado de VAZ et al., 2017.	28
Figura 11. Esquema de ionização por electrospray. Adaptado de NHMFL, 2016.	30
Figura 12. Representação esquemática de uma cela de FT-ICR MS e do movimento ciclotrônico do íon. Adaptado de Johnson Lab, 2021.	31
Figura 13. Identificação do conjunto de amostras por origem e campo de petróleo, segundo mapa de domínio público. Adaptado do site www.petrobras.com.br	37
Figura 14. Esquema geral do preparo das amostras de petróleo para as análises de ESI (-) FT-ICR MS.	38
Figura 15. Espectros de massas ESI (-) FT-ICR MS para as amostras de petróleo 22, 78	

e 75 coletadas nos campos C, H e G, respectivamente.....	41
Figura 16. Espectros de massas expandidos de ESI (-) FT-ICR MS na região de m/z 170 a 300 para as amostras de petróleo 22 (A), 78 (B) e 75 (C) coletadas nos campos C, H e G, respectivamente.....	43
Figura 17. Espectros de massas expandidos de ESI (-) FT-ICR MS na região de m/z 300 a 400 para as amostras de petróleo 22 (A), 78 (B) e 75 (C) coletadas nos campos C, H e G, respectivamente.....	44
Figura 18. Abundância relativa média por classes de compostos (N, N ₂ , NO, NO ₂ , NS, O, O ₂) detectados por ESI (-) FT-ICR MS em amostras de petróleo coletadas nos campos C, H e G. As barras representam o desvio padrão.	45
Figura 19. Distribuição de DBE média para a classe N detectada por ESI (-) FT-ICR MS em amostras de petróleo coletadas nos campos C, H e G. Os dados são apresentados de duas maneiras: A) gráfico de Intensidade Absoluta versus DBE; B) gráfico de Fração da Classe N, sendo a soma das intensidades de todos os componentes dentro de um grupo de DBE, normalizado para a soma de todas as abundâncias dos picos atribuídos para a classe N. As barras representam o desvio padrão.	51
Figura 20. Distribuição do número de átomos de carbono médio para a classe N em DBE 9 (A), 12 (B) e 15 (C) detectados por ESI (-) FT-ICR MS no conjunto de óleos dos campos C, H e G. Os números de átomos de carbono indicam o número de unidades -CH ₂ ligadas ao sistema aromático dos compostos, cuja estrutura pode ter vários isômeros.	53
Figura 21. Massa molecular média por valor de DBE para a classe N detectada por ESI (-) FT-ICR MS para os campos C, H e G.	55
Figura 22. A) Diagrama ternário para avaliação da evolução térmica em relação à distribuição relativa dos compostos de DBE 9, 12 e 15 para a classe N (OLDENBURG et al., 2014) detectada por ESI (-) FT-ICR MS para os campos C, H e G com seu respectivo ajuste e B) sua área ampliada.	57
Figura 23. Diagrama ternário e suas expansões baseado na abundância relativa de compostos da classe N detectada por ESI (-) FT-ICR MS para os campos C, H e G em A) DBE 9 de C ₁₂₋₂₀ , C ₂₁₋₂₉ e C ₃₀₊ , B) DBE 12 de C ₁₆₋₂₀ , C ₂₁₋₂₉ e C ₃₀₊ e C) DBE 15 de C ₂₀₋₂₉ , C ₃₀₋₄₀ e C ₄₁₊	59
Figura 24. Exemplo de exposição da ligação N-H a depender do impedimento estérico	

enfrentado a partir da adição de cadeias alquílicas a centro aromático.	60
Figura 25. Variação na razão C_{31+}/C_{30-} dos compostos da classe N para todas as amostras de petróleo analisadas por <i>ESI (-) FT-ICR MS</i> em função da profundidade.	61
Figura 26. Variação nos parâmetros dos compostos nitrogenados detectados nas amostras de petróleo por <i>ESI (-) FT-ICR MS</i> para os campos C, H e G em relação à distância de migração para toda classe N (A), classe N DBE 9 (B) e classe N DBE 12 (C). A proporção de C_{31+}/C_{30-} é definida como a soma das magnitudes dos picos das espécies da classe N com mais de 31 (incluindo 31) átomos de carbono divididos pela soma das magnitudes das espécies da classe N com menos de 30 (incluindo 30) átomos de carbono. A linha indica a tendência geral e foi inserida como um guia para os olhos, não se tratando de uma regressão.	63
Figura 27. Espectros de massas <i>ESI (-) FT-ICR MS</i> para as amostras de petróleo estudadas.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar típica de petróleos (SPEIGHT, 2014b).	17
Tabela 2. Informações sobre as amostras de petróleos selecionadas de diferentes campos de produção de petróleo.	36
Tabela 3. Estruturas prováveis para cada classe de compostos detectados por <i>ESI (-) FT-ICRMS</i>	48
Tabela 4. Variação média na razão C_{31+}/C_{30-} dos compostos da classe N e seu desvio padrão para as amostras de petróleos analisados por <i>ESI (-) FT-ICR MS</i> agrupadas em diferentes campos e suas faixas de profundidades.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

- APCI* – *Atmosferic pressure chemical ionization* (ionização química a pressão atmosférica)
- API* – *Atmosferic pressure ionization* (ionização a pressão atmosférica)
- APPI* – *Atmosferic pressure photoionization* (fotoionização a pressão atmosférica)
- CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
- CG – Cromatografia gasosa
- CL – Cromatografia líquida
- Da – Dalton (unidade de massa atômica)
- DBE* – *Double bond equivalent* (grau de insaturação de uma molécula)
- ESI* – *Electrospray ionization* (ionização por *electrospray*)
- FT ICR-MS* – *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry* (espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier)
- HPLC* – *High performance liquid chromatography* (cromatografia líquida de alta eficiência)
- m/z* – Razão massa/carga
- MeOH – Metanol
- MS* – *Mass spectrometry* (espectrometria de massas)
- NaTFA – Trifluoroacetato de sódio
- NH₄OH – Hidróxido de amônio
- NSO – Nitrogênio, enxofre e oxigênio
- Roeq – Reflectância da vitrinita equivalente
- UHR-MS* – *Ultra high resolution mass spectrometry* (espectrometria de massas de ultra-alta resolução)

RESUMO

O petróleo bruto é uma mistura complexa de compostos contendo uma variedade de espécies orgânicas, com os hidrocarbonetos constituindo a fração mais abundante dessa matriz e uma menor quantidade de constituintes polares e alguns metais. Dentre os constituintes polares, os compostos nitrogenados têm sido amplamente utilizados em estudos geoquímicos. A distância percorrida pelo óleo cru desde a cozinha de geração até o reservatório se apresenta como um parâmetro importante na busca por novas acumulações de petróleo. Para esse tipo de informação, marcadores moleculares confiáveis e diagnósticos do processo são desejáveis para estimar a distância migrada pelo petróleo. No presente trabalho, a espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons com transformada de Fourier acoplada ao *electrospray* no modo negativo foi empregada na caracterização química de compostos nitrogenados em quatorze amostras de petróleo de três campos produtores diferentes (C, H e G). As classes de compostos heteroatômicos detectadas nas amostras foram N, N₂, NO, NO₂, NS, O e O₂. Verificou-se que a massa molecular média (MMM) para cada valor de *DBE* (*double bond equivalent*) de compostos nitrogenados pode ser usada como um indicador da distância de migração de petróleo. Além disso, uma correlação da abundância relativa de três intervalos de átomos de carbono de alquilcarbazóis (C₁₂-C₂₀, C₂₁-C₂₉, C₃₀₊) e benzocarbazóis (C₁₆-C₂₀, C₂₁-C₂₉, C₃₀₊) revelaram o enriquecimento ou esgotamento dessas espécies com base em seus graus de alquilação, estando associado à polaridade dessas espécies e ao seu fracionamento químico ao longo da migração do petróleo. Finalmente, as razões C₃₁₊/C₃₀₋ calculadas entre a abundância relativa de carbazóis e benzocarbazóis divididos por dois grupos de números de átomos de carbono mostraram um potencial para estimar a distância de migração de óleo conforme seus valores se tornam mais altos em amostras de petróleo coletadas mais distantes da cozinha de geração. Os resultados obtidos indicam a potencialidade da utilização como novos parâmetros de acesso à distância de migração secundária do petróleo.

Palavras-chave: espectrometria de massas; *FT-ICR MS*; óleo cru; petroleômica; migração secundária do petróleo; compostos nitrogenados.

ABSTRACT

Crude oil is a complex mixture containing a variety of organic species, with hydrocarbons constituting the most abundant fraction of this matrix, and a small number of polar constituents and some metals. Among the polar constituents, nitrogenous compounds have been widely used in geochemical studies. The distance traveled by the crude oil from the source kitchen to the reservoir is an important parameter in the search for new oil accumulations. For this type of information, reliable and robust molecular markers are desirable to estimate the distance migrated by crude oil. In the present work, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry coupled to the electrospray in negative mode was used in the chemical characterization of nitrogenous compounds in 14 oil samples from three different Brazilian fields (C, H and G). Heteroatomic compounds classes detected in the samples were N, N₂, NO, NO₂, NS, O, and O₂. It was found that the average molecular mass (AMM) for each DBE value of nitrogen compounds (N) can be used as an indicator of oil migration distance within a Brazilian basin. Moreover, a correlation of relative abundance of three carbon atom ranges of alkylcarbazoles (C₁₂-C₂₀, C₂₁-C₂₉, C₃₀₊) and benzocarbazoles (C₁₆-C₂₀, C₂₁-C₂₉, C₃₀₊) revealed enrichment or depletion of these species based on their degree of alkylation which can be associated to the polarity of these species and consequently to their chemical fractionation along the petroleum migration. Finally, ratios (C₃₁₊/C₃₀₋) calculated between of relative abundance of carbazoles and benzocarbazoles divided by two groups of carbon atom numbers show a potential to estimate oil migration distance as their values become higher in petroleum samples collected furthest from the source kitchen. The results obtained indicating the potentiality of using it as new parameters to access secondary migration crude oil distance.

Keywords: mass spectrometry; FT-ICR MS; crude oil; petroleomics; secondary oil migration; nitrogenous compounds.

Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Petróleo

O petróleo (ou óleo cru) é um combustível fóssil que ocorre na natureza, sendo constituído por uma variedade de espécies orgânicas com predomínio dos hidrocarbonetos (~90%). Esta matriz também pode conter uma quantidade de constituintes polares, como o nitrogênio, oxigênio, enxofre (NSO), além de alguns metais (COLATI et al., 2013; DEMBICKI, JR., 2017a; NOWAK; WEBER; GOLDSTEIN, 2018; PAN et al., 2013). Na **Tabela 1** são apresentadas faixas de valores típicos para a composição elementar do petróleo.

Tabela 1. Composição elementar típica de petróleos (SPEIGHT, 2014b).

Análise elementar do petróleo (% em peso)	
Carbono	83 – 87
Hidrogênio	10 – 14
Enxofre	0,05 – 6
Nitrogênio	0,1 – 2,0
Oxigênio	0,05 – 1,5
Metais	< 1000 ppm

A presença de uma variedade de substâncias em uma mesma matriz caracteriza o petróleo como uma das substâncias orgânicas mais complexa da natureza (MARSHALL; RODGERS, 2004). Sua composição está relacionada ao tipo de matéria orgânica que lhe deu origem, à sua evolução térmica e a alterações que ocorrem pós-acumulação (CHEN et al., 2016; RUDDY et al., 2014).

O principal grupo de compostos presentes no petróleo são os hidrocarbonetos. Estes são classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os não hidrocarbonetos compreendem os compostos polares, as resinas e os asfaltenos.

1.1.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são moléculas que contêm apenas carbono e hidrogênio em suas estruturas, podendo ser classificados como parafinas, naftênicos ou aromáticos (**Figura 1**). As parafinas são hidrocarbonetos saturados com cadeia normal ou ramificada, compostas por moléculas que realizam apenas ligações simples. Essas moléculas apresentam fórmula geral C_nH_{2n+2} e suas proporções no óleo cru normalmente diminuem

com o aumento da massa molecular (SPEIGHT, 1992).

Os naftênicos são hidrocarbonetos saturados que apresentam um ou mais anéis em sua estrutura, com fórmula geral C_nH_{2n} . Os anéis normalmente são constituídos por cinco ou seis átomos de carbono e a ocorrência de anéis condensados aumenta a medida que há o aumento da massa molecular (SPEIGHT, 1992).

Por fim, os hidrocarbonetos aromáticos possuem um ou mais núcleos aromáticos e apresentam fórmula geral C_nH_n . Esses compostos podem estar substituídos por anéis naftênicos ou cadeias parafínicas e são classificados de acordo com o número de anéis aromáticos presentes na estrutura. Além disso, a medida que a temperatura aumenta no processo de destilação, é observado um aumento da proporção dos hidrocarbonetos aromáticos (SPEIGHT, 1992).

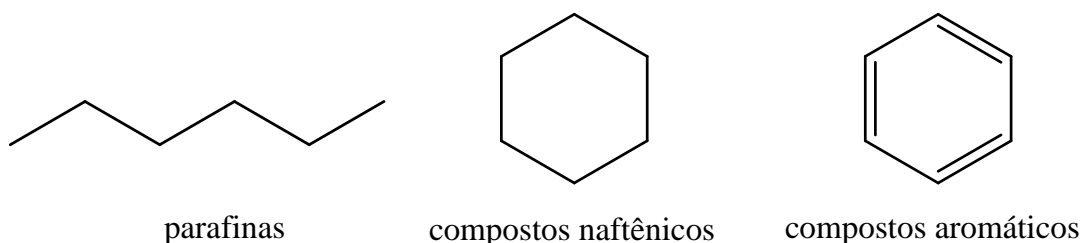


Figura 1. Exemplos de hidrocarbonetos presentes no petróleo.

1.1.2. Não hidrocarbonetos

Os não hidrocarbonetos são moléculas do petróleo que contém heteroátomos ($N_nS_sO_o$). Embora os compostos polares sejam os constituintes minoritários do petróleo bruto (~10%), eles estão diretamente envolvidos em questões relevantes para a exploração e o refino do petróleo.

É importante ressaltar que os compostos polares estão associados aos processos de desativação dos catalisadores, corrosão, poluição, formação de emulsões e incrustações durante a produção e o processamento do petróleo (KLITZKE et al., 2012), estando relacionados também à qualidade de seus produtos e derivados.

O enxofre é um dos heteroátomos encontrados no petróleo e suas moléculas podem ser classificadas em cinco grandes grupos: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos. Esses compostos podem ser combinados com outros heteroátomos, como N ou O. Na **Figura 2** são apresentadas estruturas químicas de alguns compostos de enxofre presentes no petróleo.

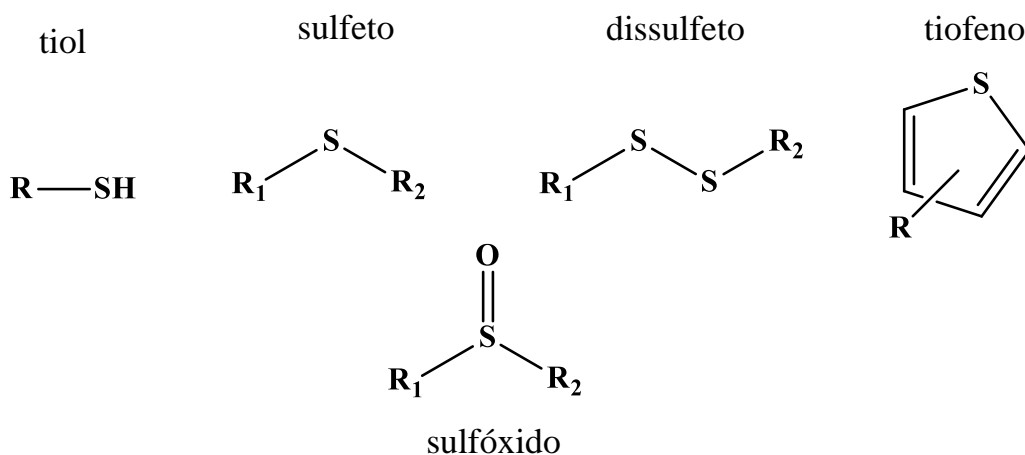


Figura 2. Exemplos de compostos sulfurados encontrados em petróleo. R_1 e R_2 indicam diferentes substituintes orgânicos ou grupos alquila.

Os compostos nitrogenados representam uma pequena fração de todo o petróleo (**Tabela 1**) e podem ser classificados em dois grupos: os básicos e os não básicos. Os compostos básicos são representados pelas piridinas e seus benzohomólogos, tais como quinolinas e benzoquinolinas, azo (bases médias), aminas primárias, entre outros. Os compostos não básicos são representados pelos pirróis e seus benzohomólogos, tais como indóis, carbazóis, e das porfirinas. Na **Figura 3** são ilustrados alguns compostos nitrogenados encontrados no petróleo.

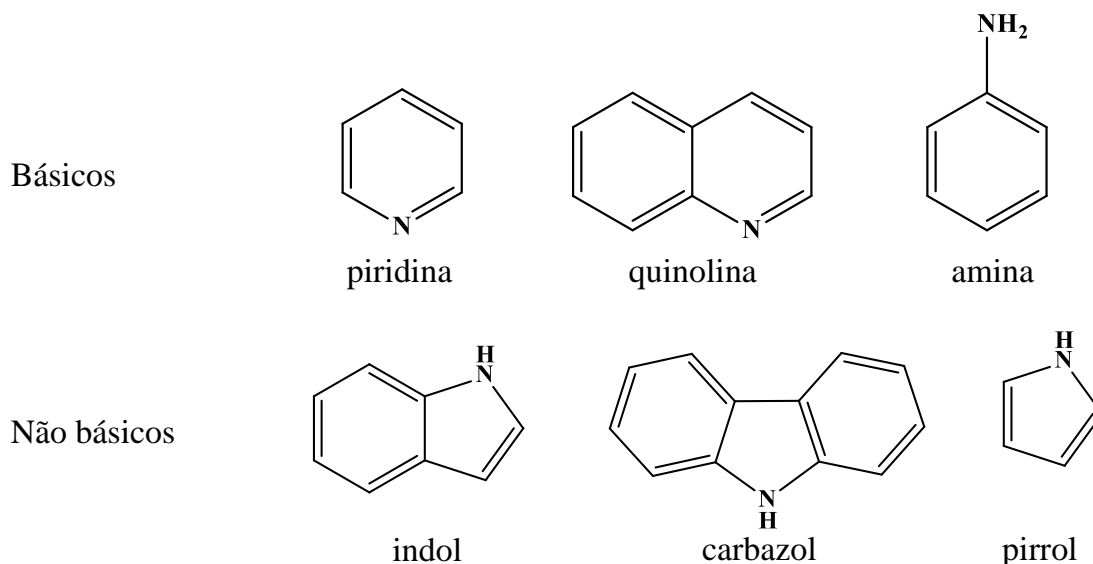


Figura 3. Exemplos de compostos nitrogenados encontrados no petróleo.

Já os compostos oxigenados ocorrem com uma variedade de funções orgânicas, sendo que os principais são os ácidos carboxílicos e fenóis (SPEIGHT, 2014a). Esses compostos são responsáveis pela acidez, coloração, odor, além de problemas relacionados com a formação de emulsões e corrosividade. Na **Figura 4** são apresentados alguns

compostos oxigenados que podem estar presentes no petróleo.

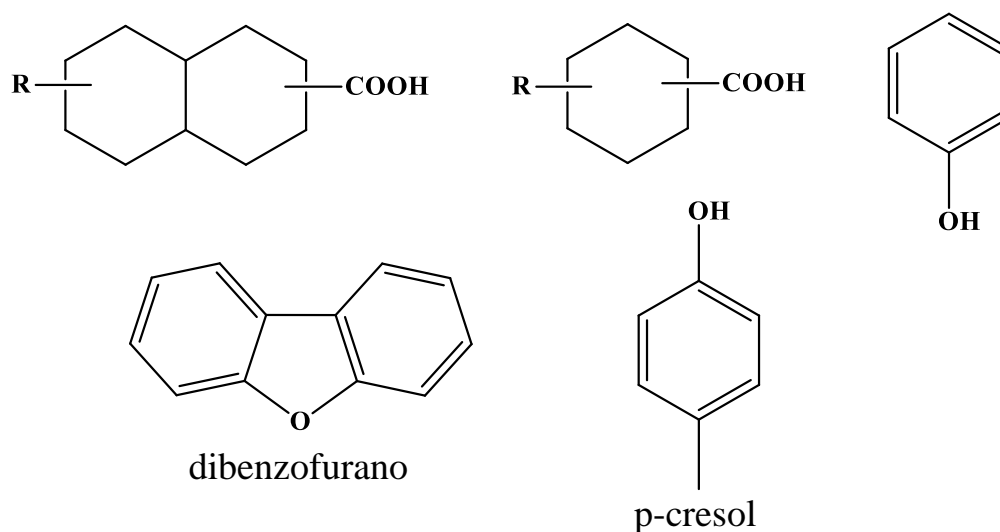


Figura 4. Exemplo de compostos oxigenados encontrados no petróleo.

Os compostos polares também podem estar presentes no petróleo por combinação de heteroátomos. Por exemplo, a classe NO tem sido relacionada a hidroxicarbazóis e seus benzohomólogos, enquanto a classe NO₂ apresenta o nitrogênio em um sistema pirrólico e grupos funcionais como o de um ácido carboxílico. A classe NS também já foi encontrada em amostras de óleo e foi relatada como uma espécie do tipo benzotiofenocarbazol (HAN et al., 2018a; LIU et al., 2015).

O modelo Boduszynski, proposto há mais de 20 anos, descreve a progressão da composição do petróleo em função do aumento do ponto de ebulição. Com base neste modelo, a composição do petróleo aumenta gradualmente e continuamente no que diz respeito à aromaticidade, peso molecular e quantidade de heteroátomo. O modelo apresenta uma hipótese fundamental: a maioria dos componentes do petróleo não apresentam tamanho superior a 2000 Da (MCKENNA et al., 2010a; MCKENNA et al., 2010b).

1.2. Geração e migração do petróleo

A teoria mais aceita para explicar a formação do petróleo é a teoria orgânica moderna. De acordo com esta teoria, o petróleo é gerado pelo acúmulo de matéria orgânica nas porções mais profundas das bacias sedimentares (DEMBICKI, JR., 2017b).

Antes de ser incorporada aos sedimentos, a matéria orgânica pode sofrer alterações ao longo da coluna d'água e na interface água-sedimento. Uma vez incorporada ao sedimento a matéria orgânica continua sofrendo alterações por reações químicas: hidrólise, redução e oxidação, assim como atividade microbiana. Estas alterações

transformam as macromoléculas em compostos orgânicos menores. Esta fase de transformações da matéria orgânica é denominada diagênese (DEMBICKI, JR., 2017b). Nesta fase, a rocha é chamada de imatura.

Os compostos orgânicos menores formados podem seguir uma das duas vias principais, como mostrado na **Figura 5**. Em uma via, uma pequena porção da matéria orgânica biológica pode sofrer alteração adicional por reações de redução, desidratação e descarboxilação para formar um betume inicial (porção da matéria orgânica solúvel em solvente orgânico). Por outra via, a principal, o material orgânico sofre condensação diagenética e polimerização para formar querogênio (TEGELAAR et al., 1989; WELTE, D., 1974).

O querogênio é a porção da matéria orgânica insolúvel em solvente orgânico preservada em sedimentos. Dependendo do tipo de matéria orgânica acumulada (algas, bactérias, partículas de vegetais superiores, etc) apresenta composição variável. Como resultado desta variabilidade, um querogênio pode gerar mais óleo (Tipo I), óleo e gás em proporções semelhantes (Tipo II) ou predomínio de gás (Tipo III). Tem-se ainda o querogênio do tipo IV que não possui potencial para a geração de óleo ou gás, e é constituído por matéria orgânica oxidada (DEMBICKI, JR., 2017b).

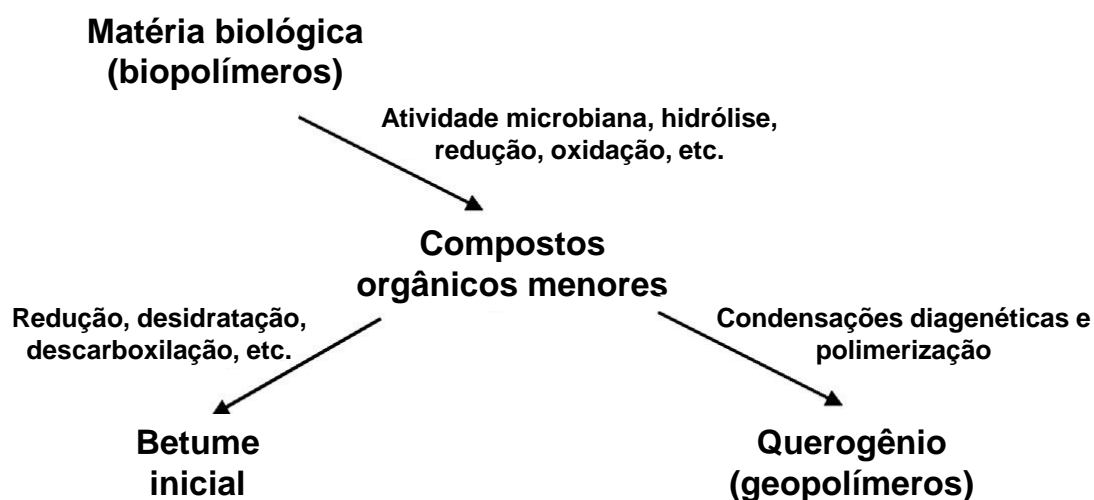


Figura 5. Diagrama esquemático da conversão da matéria orgânica. Adaptado de DEMBICKI, JR, 2017b.

Uma vez formado, o querogênio continua a passar por transformações como efeito marcante do aumento de temperatura associado ao contínuo acúmulo de sedimentos na bacia. Esta fase de transformações associadas ao aumento contínuo de temperatura é denominada catagênese – responsável pela transformação de biopolímeros em geopolímeros.

Os processos acima descritos estão sintetizados na **Figura 6**, na qual estão representados os tipos de hidrocarbonetos gerados com o incremento da temperatura de subsidência associado à reflectância da vitrinita. A linha curva mais interna representa a taxa de geração de óleo e a externa a taxa de geração de gás. Finalmente, à medida que os sedimentos atingem o estágio senil (metagênese), apenas gás pode ser gerado até que o hidrogênio disponível e o querogênio se esgota (DEMBICKI, JR., 2017b).

Um exame microscópico do querogênio mostra que ele é constituído por macerais, dentre eles a vitrinita, que é composta por tecidos lenhosos provenientes de vegetais superiores preservados. Diversos parâmetros óticos e moleculares são utilizados na definição da maturação de uma rocha geradora. Um dos mais empregados é a medida da reflectância da vitrinita (%Ro). Esta técnica foi desenvolvida originalmente para o estudo de carvões e consiste na determinação, ao microscópio, do poder refletor das partículas de vitrinita. A partir dos resultados, seus valores podem ser associados aos estágios evolutivos do querogênio (**Figura 6**).

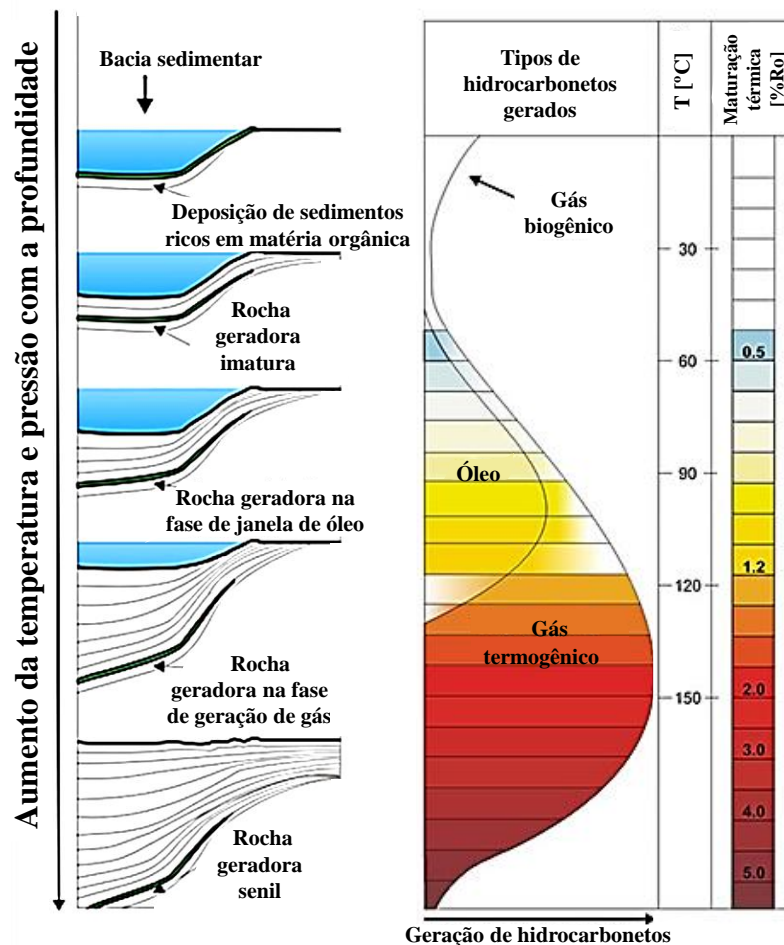


Figura 6. Esquema geral do processo de geração de petróleo.

O processo de migração do petróleo gerado na cozinha de geração para o

reservatório/armadilha começa com uma parte gerada movendo-se em direção a um sistema portador poroso e permeável a partir dos poros presentes na rocha. O movimento do petróleo (óleo e gás) no domínio da rocha geradora, antes da sua expulsão, é denominado migração primária (DEMBICKI, JR., 2017b).

UNGERER *et al.* (1990) descreveu o conceito básico para a migração primária, apresentado na **Figura 7**. À medida que o querogênio (sólido) é transformado em óleo (líquido) e gás, ocorre um aumento de pressão que ocasiona o surgimento de microfaturas na rocha, que, por sua vez, vão se expandindo até atingir outros pontos com microfaturas, formando uma rede conectada por onde óleo e gás se movem. Em determinado momento, um limite mínimo de saturação é alcançado e as áreas de saturação de óleo coalescem e começam a formar uma via de migração. Com a contínua geração de petróleo, a quantidade de material acima do limite de saturação fica disponível para movimentação, iniciando o processo de expulsão da rocha geradora para a rocha carreadora.

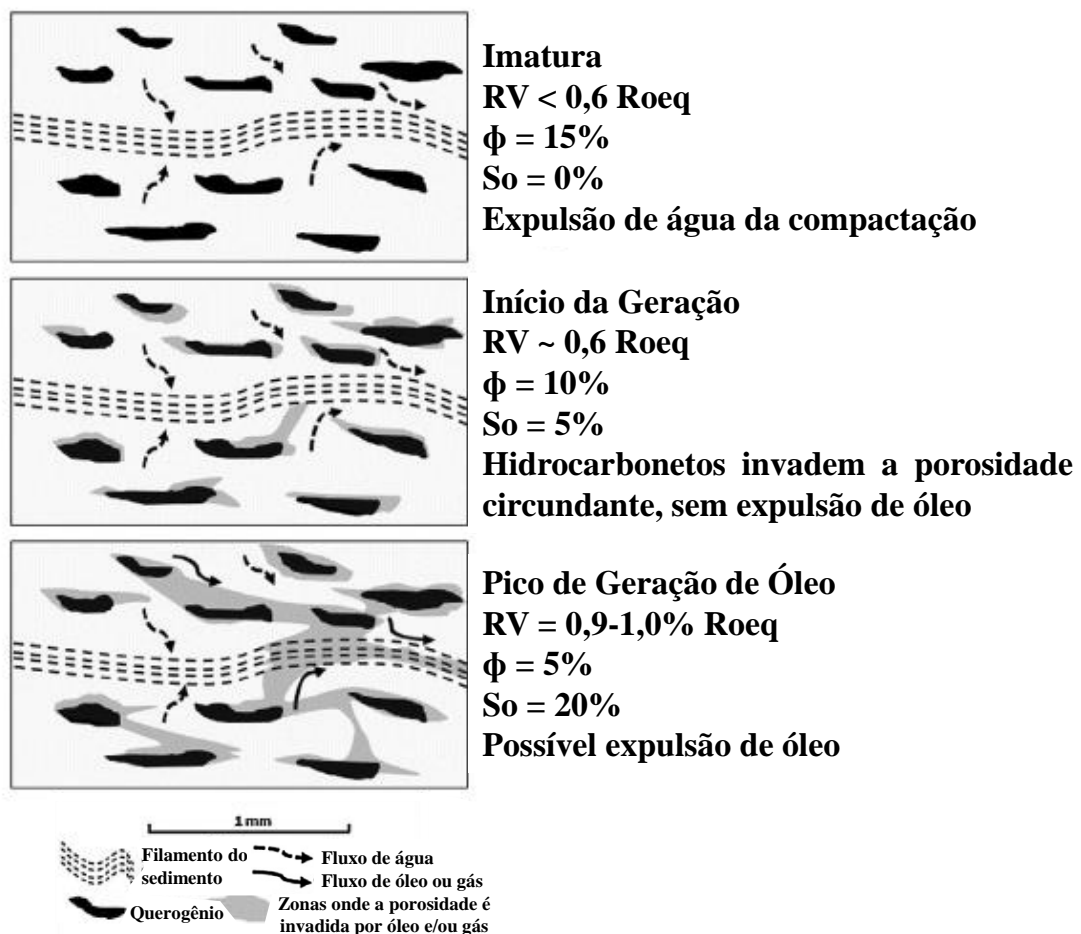


Figura 7. Modelo conceitual da via de migração primária para expulsão de hidrocarbonetos das rochas geradoras. RV: reflectância de vitrinita; ϕ : porosidade; S_o : saturação. Adaptado de UNGERER *et al.* (1990).

A via de migração de óleo pode estar conectada a um sistema de transporte. Uma vez iniciado o movimento do petróleo na rocha carreadora, tem-se o início do processo denominado de migração secundária. Durante a migração secundária, o petróleo pode viajar para um reservatório, circundando por uma rocha selante formando uma acumulação, como exemplificado na **Figura 8A** (HAO; ZOU; GONG, 2010; ALLEN; ALLEN, 2005; UNGERER et al., 1990).

Todo o processo descrito consiste em um fluxo em fase contínua, impulsionado pelo gradiente de potencial de fluido. Este potencial pode ser subdividido em três componentes: o desequilíbrio de pressão causado pela compactação; a flutuabilidade, que consiste na força vertical resultante da diferença de densidade entre petróleo e a água de formação; e a pressão capilar, resultante da tensão interfacial entre as fases petróleo, água e as rochas, como exemplificado na **Figura 8B** (TISSOT, B.P.; WELTE, D.H., 1984).

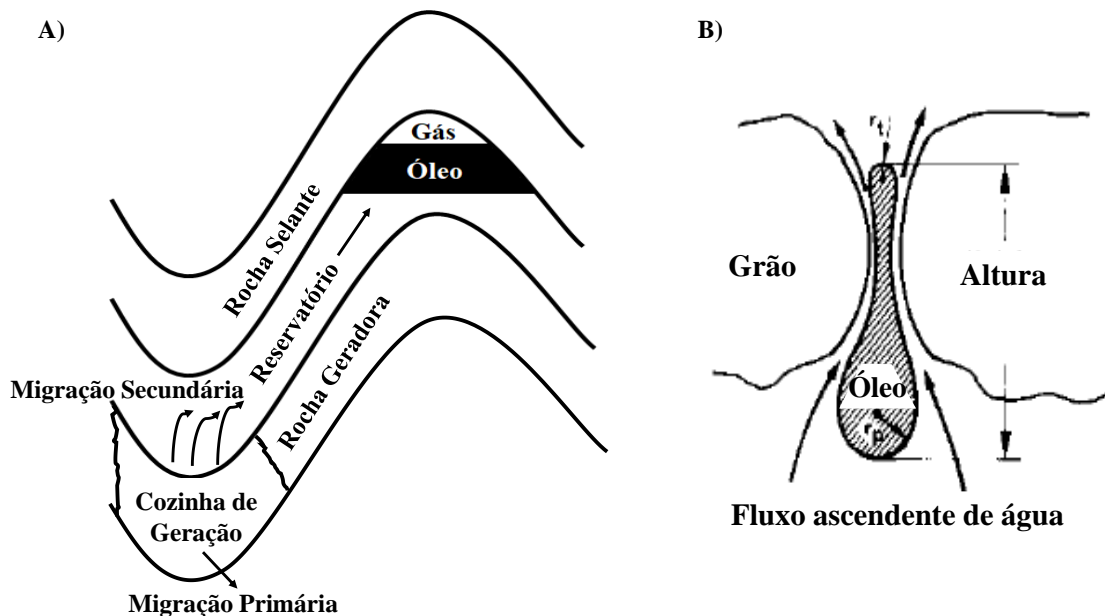


Figura 8. A) Sistema geral do processo de expulsão do óleo da cozinha de geração até os reservatórios. Adaptado de DEMBICKI, JR., 2017b; B) Esquema representativo da tensão interfacial entre as fases petróleo, água e a rocha. Adaptado de TISSOT, B.P.; WELTE, D.H., 1984.

A determinação dos caminhos de migração do óleo é de vital importância nas operações exploratórias, pois permite estabelecer novas acumulações com alto potencial comercial nos reservatórios. A composição molecular dos óleos crus ajuda a estabelecer rotas de migração, identificando moléculas específicas encontradas em diferentes distâncias ao longo do caminho de migração do óleo. Isso se deve, dentre outros fatores, à "geocromatografia" que as moléculas polares, como os compostos nitrogenados, podem experimentar e dependerá de características químicas, como aromaticidade e grau de

alquilação. Esses fatores permitiriam prever de certa forma o processo de adsorção dessas moléculas nas superfícies minerais ao longo da rota de migração do óleo.

É importante ressaltar que as superfícies minerais das rochas atuam como fase estacionária sólida, mas o filme de água presente nos poros pode atuar como fase estacionária líquida. A fase móvel seria o gás, os hidrocarbonetos e a água associada a eles. Segundo Krooss *et al.*, 1991, os mecanismos entre as fases móvel e estacionária, no processo de geocromatografia, envolvem adsorção, partição, troca iônica e exclusão de tamanho, a depender do tipo de rocha e características específicas (KROOSS; BROTHERS; ENGEL, 1991). Embora o processo de adsorção não seja trivial, algumas moléculas no caminho de migração podem ser relacionadas com a distância de migração do petróleo.

Dessa forma, a distância percorrida pelo óleo cru desde sua expulsão da rocha geradora até o reservatório se apresenta como um parâmetro importante na busca por novas acumulações de petróleo. Assim sendo, a identificação de marcadores moleculares que possam mensurar esta distância passa a ser objetivo importante a ser alcançado nesta área do conhecimento.

1.3. Compostos nitrogenados

Os compostos nitrogenados têm sido amplamente utilizados em estudos geoquímicos para avaliar os efeitos da migração do óleo através do fracionamento químico dessas espécies durante o deslocamento do petróleo desde a cozinha de geração até os reservatórios. O conhecimento da distribuição dessas espécies é, portanto, importante para o estabelecimento de parâmetros que possam avaliar os processos de migração que podem ocorrer durante o deslocamento do óleo cru (LIU *et al.*, 2015; PEI *et al.*, 2017; POETZ *et al.*, 2019).

Dentre os compostos nitrogenados utilizados em estudos geoquímicos destaca-se o carbazol e seus benzohomólogos (**Figura 9**), como o benzocarbazol e o dibenzocarbazol. O carbazol é um hidrocarboneto aromático policíclico que consiste em dois anéis de benzeno fundidos em ambos os lados de um anel de cinco membros contendo um átomo de nitrogênio central. A estrutura do composto é baseada na estrutura do indol com um segundo anel de benzeno fundido no anel de cinco membros na posição 2-3 do indol.

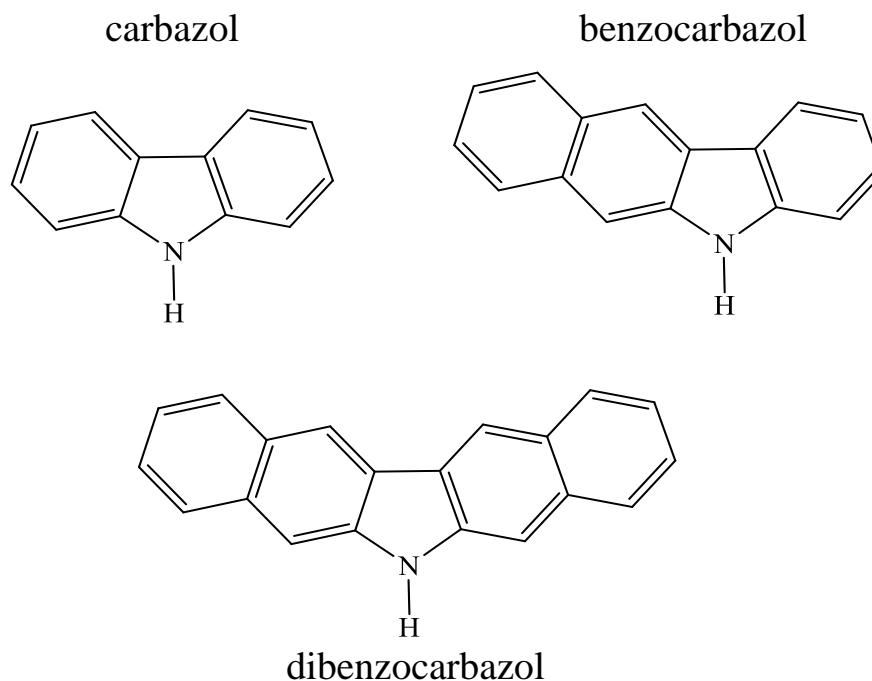


Figura 9. Estruturas químicas referentes ao carbazol, benzocarbazol e dibenzocarbazol.

Estudos anteriores descreveram amplamente o emprego de carbazóis para avaliar o processo de migração do óleo bruto baseado na alteração de sua concentração. O teor desses compostos pode variar devido à sua adsorção em superfícies minerais e/ou partição através dos poros da rocha e a água presente nos reservatórios (HAN et al., 2018a, 2018b; LARTER et al., 2000; LI et al., 1994, 1997, 1998; LIU et al., 2015).

YANG e AROURI (2016) verificaram que os carbazóis e benzocarbazóis podem ser usados como marcadores moleculares importantes para avaliar a migração do petróleo, uma vez que a concentração desses compostos se correlaciona com a distância da migração podendo assim estabelecer suas diferentes vias (YANG; AROURI, 2016). Desta forma, entender as mudanças no perfil de compostos contendo NSO de alto peso molecular durante a migração pode suportar o estabelecimento de novos indicadores para estimar a distância percorrida pelo óleo na migração secundária.

1.4. Petroleômica

A caracterização do petróleo é essencial, visto que sua composição está associada à origem (tipo de matéria orgânica e paleoambiente onde ocorreu sua deposição) e evolução térmica, sendo possível estimar suas propriedades físicas e químicas e distinguir cada uma de suas frações. Neste contexto, a necessidade em aprofundar o estudo da composição do petróleo, cortes e derivados a nível molecular promoveu o desenvolvimento da ciência chamada petroleômica (HSU et al., 2011).

Inicialmente, a caracterização do petróleo era limitada às propriedades físicas, mas foi com o uso da cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida (CL) que se tornou possível a análise composicional a nível molecular.

Comumente, a análise composicional para estudos de migração do petróleo é iniciada com uma extração em fase sólida dos marcadores moleculares ou com o uso de técnicas de cromatografia líquida para isolar determinados grupos de compostos. A cromatografia líquida de alta eficiência foi amplamente utilizada na separação, identificação e, em alguns casos, quantificação do petróleo e seus destilados. Entretanto, algumas desvantagens impedem uma maior aplicação na indústria petroquímica como longos tempos de análise, dificuldade de separação de moléculas com elevada massa molecular, adsorção irreversível de alguns compostos pesados polares à fase estacionária e elevado consumo de solventes (CEBOLLA et al., 2000).

A quantificação da concentração absoluta ($\mu\text{g/g}$) dos marcadores moleculares é realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Nesta técnica, o analito precisa ser vaporizado antes de ser analisado na coluna cromatográfica. Por esta razão, compostos com elevado ponto de ebulição não podem ser volatilizados pelo forno que geralmente atinge no máximo 430°C . Além do mais, apenas carbazóis de baixo peso molecular com até seis átomos de carbono em suas cadeias alquílicas e isômeros com dois e três átomos de carbono são separados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Isso se deve à coeluição de espécies com maior grau de alquilação associada à eluição ineficiente da coluna cromatográfica, o que de certa forma limita a aplicação da técnica aos destilados leves e médios (OLDENBURG et al., 2014; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2019).

1.5. Espectrometria de massas de ultra-alta resolução e a geoquímica

O destaque da espectrometria de massas perante outras técnicas deve-se basicamente a sua alta seletividade, velocidade e sensibilidade para a discriminação de íons a partir da sua razão massa/carga (m/z), auxiliando na caracterização e elucidação estrutural de moléculas. A **Figura 10** ilustra um esquema geral de um espectrômetro de massas. O espectrômetro de massas é constituído por um sistema de introdução de amostra; uma fonte de ionização onde são gerados os íons, podendo estar ou não sob vácuo; um analisador que efetua a discriminação dos íons de acordo com a sua razão m/z ; um detector que possui a função de contabilizar o número de íons de cada m/z gerados e

transformar o sinal em corrente elétrica; e o processador que converte a magnitude do sinal elétrico em função da razão m/z em dados, proporcionando um espectro de massas (VAZ et al., 2017).

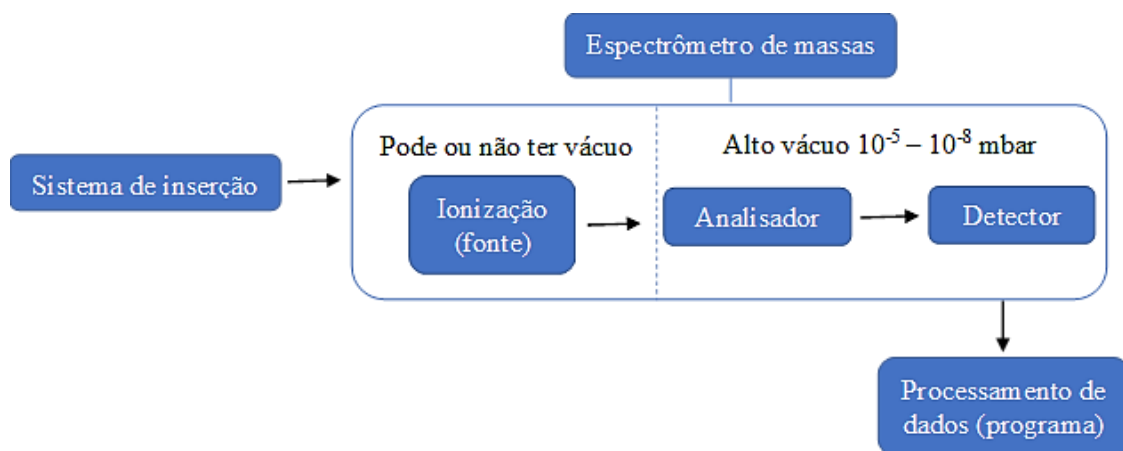


Figura 10. Diagrama esquemático dos componentes básicos de um espectrômetro de massas. Adaptado de VAZ *et al.*, 2017.

A análise por espectrometria de massas a pressão atmosférica é fundamentada na conversão dos analitos presente na amostra para íons em fase gasosa. Para isso, a escolha da fonte de ionização é uma etapa importante para a realização e o sucesso de uma análise e depende das características da amostra e do tipo de informação que se deseja acessar. O analisador de massas utilizado também deve ser escolhido de acordo com a resolução e extensão da informação que se pretende obter.

A análise composicional do petróleo a nível molecular progrediu, expressivamente, com os avanços que ocorreram na espectrometria de massas (*MS* – do inglês *mass spectrometry*) na última década. A caracterização abrangente de compostos contendo NSO pode ser alcançada empregando a espectrometria de massa de ultra-alta resolução (*UHR-MS* – do inglês *ultra high resolution mass spectrometry*). A combinação da ultra-alta resolução, precisão e exatidão de massa conferida pela espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (*FT-ICR MS*) permite a atribuição inequívoca de uma fórmula molecular a cada pico no espectro de massas de amostras de petróleo (COVAS et al., 2019; MARSHALL et al., 2007).

1.5.1. Fontes de ionização

Diferentes fontes de ionização são empregadas nas análises de petróleo e seus derivados, sendo aquelas de ionização a pressão atmosférica (*API* – do inglês *atmospheric pressure ionization*) as mais comumente utilizadas. Dentre essas fontes, tem-se a ionização química a pressão atmosférica (*APCI* – do inglês *atmospheric pressure chemical*

ionization), fotoionização a pressão atmosférica (*APPI* – do inglês *atmospheric pressure photoionization*) e ionização por *electrospray* (*ESI* – do inglês *electrospray ionization*). Com estas técnicas de ionização os íons são gerados de forma mais branda e através de mecanismos que não necessitam de alto vácuo (LI et al., 2015).

Um dos métodos com maior potencial para a análise de amostras complexas utiliza a ionização por *electrospray*. O *ESI* é uma técnica de ionização baseada na transferência de íons solvatados de amostras pré ionizadas em soluções para a fase gasosa através de um campo elétrico aplicado (HERTZOG et al., 2018; RUDDY et al., 2018). No modo positivo é observada a protonação dos compostos básicos através da adição de um ácido fraco gerando o aduto $[M+H]^+$. No modo negativo, os compostos ácidos formam espécies desprotonadas pela adição de uma base fraca formando íons $[M-H]^-$ (LOBODIN et al., 2013). Esta técnica é eficiente para a ionização de compostos polares e de massas elevadas, como os compostos polares presentes no petróleo.

No *electrospray*, ilustrado na **Figura 11**, a solução da amostra ionizada é forçada a passar por um fino capilar metálico onde é aplicado um elevado potencial elétrico (3 a 6 kV). Um contra eletrodo com potencial 0 V é mantido acarretando uma diferença de potencial entre este e a ponta do capilar, o que gera um forte campo elétrico. Ao final do capilar, observa-se a formação de *spray* eletrolítico, denominado de cone de Taylor.

O solvente presente na amostra é evaporado, diminuindo o volume das gotas, que se dividem. A alta repulsão entre os íons de mesma carga forma íons por gotas de solução através de sucessivas fissões (modelo de carga residual) ou ocorre a evaporação da gota até que a repulsão Coulômbica ejete um íon (modelo de evaporação de íons) (KEBARLE; VERKERK, 2009). Dessa forma, os íons que se encontravam em solução são transferidos para a fase gasosa e introduzidos dentro do espectrômetro de massas, no qual serão discriminados em função da razão m/z de cada composto.

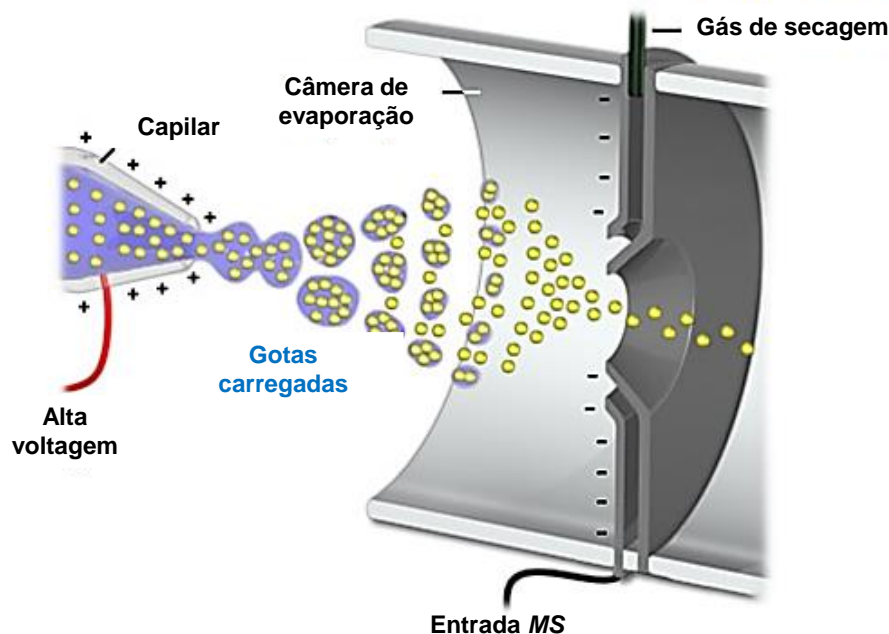


Figura 11. Esquema de ionização por *electrospray*. Adaptado de NHMFL, 2016.

1.5.2. Analisador de massa

Assim como as fontes de ionização, existem uma variedade de analisadores de massa. Em análises de petróleo um analisador de alta resolução e exatidão é necessário devido a necessidade de analisar milhares de compostos com massas muito semelhantes em uma mesma amostra (RODGERS; SCHAUB; MARSHALL, 2005). Os espectrômetros de massas com maior resolução e exatidão atualmente são o *FT-ICR MS* (MARSHALL; HENDRICKSON, 2008) e o *Orbitrap* (ELIUK; MAKAROV, 2015). Com o advento desses espectrômetros de massas houve uma imensa contribuição na petroleômica, permitindo uma melhor compreensão da composição do petróleo.

No *FT-ICR*, representado na **Figura 12**, a cela do analisador está localizada em uma região em que há um forte campo magnético. Os íons são injetados radialmente ao campo magnético e então são confinados e forçados a iniciar o movimento ciclotrônico (movimento cíclico resultante da ação sobre a cela). Um campo elétrico também é aplicado com a finalidade de maximizar a velocidade e o raio dos íons. Íons com diferentes m/z irão oscilar com diferentes frequências ciclotrônicas gerando um sinal para grupo de íons com a mesma m/z . Em sequência, equações da transformada de Fourier são aplicadas para gerar o espectro de massas (SCHMID et al., 2000).

Além da altíssima resolução e exatidão de massa, o *FT-ICR MS* apresenta baixo limite de detecção, baixo tempo de aquisição de espectros e capacidade para detectar elevadas massas moleculares. Entretanto, apresenta um alto custo de aquisição e

manutenção, além de dificuldade de operação.

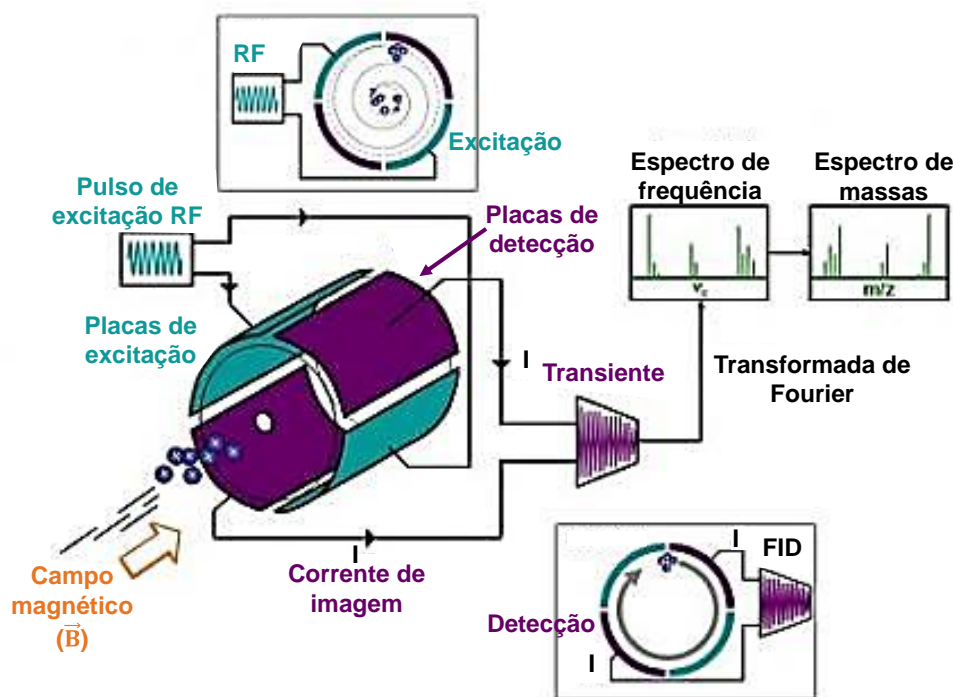


Figura 12. Representação esquemática de uma célula de *FT-ICR MS* e do movimento ciclotrônico do íon. Adaptado de *Johnson Lab*, 2021.

Ao acoplar o *ESI* ao *FT-ICR MS* é possível obter uma composição detalhada dos componentes básicos ou ácidos presentes no petróleo e seus derivados. O tratamento dos dados obtidos nessas análises fornece uma caracterização dos compostos polares em distribuição de classes de heteroátomos, grau de aromaticidade e número total de carbono presente nas amostras (MARSHALL; RODGERS, 2008; RODGERS et al., 2001; RODGERS; SCHAUB; MARSHALL, 2005). Neste caso, tem-se uma maneira de romper o obstáculo presente nas análises por CG, em que não se conseguia informações detalhadas de frações que apresentavam alto ponto de ebulição ou pela resolução ineficiente e interpretação não definitiva dos dados. Com as análises por *FT-ICR MS* é possível caracterizar uma maior quantidade de compostos com massa molecular elevada, favorecendo a aplicação da técnica para frações mais pesadas.

ESI FT-ICR MS pode ser usado para caracterizar ácidos, básicos e compostos polares neutros de amostras de petróleo bruto, cujos resultados têm aplicação nos estudos geoquímicos, tais como a determinação de origem dos óleos (HUGHEY et al., 2002; LI et al., 2010), da intensidade da evolução térmica (COVAS et al., 2019; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2019), de biodegradação e da migração (HUGHEY; GALASSO; ZUMBERGE, 2007; LIAO et al., 2012).

LIU et al. (2015) relataram uma avaliação completa das mudanças no perfil de

compostos contendo NSO em um conjunto de óleo de Duvernay, no Canadá, com um extenso caminho de migração através das análises no modo negativo por *ESI FT-ICR MS*. Segundo os autores, com o aumento da distância de migração, a abundância relativa das classes O2, NO e NO2 mostra uma redução significativa. Por outro lado, a classe O aumenta em relação ao total. Assim sendo, a área de estudo da migração do petróleo mostra-se promissora e o estabelecimento de novos índices moleculares que se correlacionem com a distância de migração é extremamente desejável.

Neste estudo, as abordagens foram relacionadas à migração secundária do óleo para uma distância de migração conhecida de 300 km, empregando-se o *FT-ICR MS* acoplado ao *electrospray* no modo negativo para a caracterização química dos carbazóis e seus derivados, visando a busca de novas razões para estudar a migração secundária do petróleo. A partir da análise composicional por *ESI (-) FT-ICR MS* de um conjunto de quatorze amostras de óleo distribuídas por três campos produtores (C, H e G), razões entre marcadores moleculares que refletissem o impacto da migração do petróleo no grau de alquilação e insaturação dos compostos pertencentes à classe N foram caracterizadas.

Objetivos

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar indicadores geoquímicos para estimar distância de migração secundária do petróleo utilizando dados de composição a partir de *electrospray* acoplado ao espectrômetro de massas de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (*FT-ICR MS* – do inglês, *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*).

2.1. Objetivos específicos

- I. Caracterizar as amostras de petróleo através de análises por *FT- ICR MS*;
- II. Aplicar o detalhamento composicional da classe N fornecida pela análise de *FT- ICR MS* para avaliação geoquímica dos petróleos;
- III. Estudar as alterações na composição dos compostos nitrogenados e sua relação com a distância de migração dos óleos analisados;
- IV. Avaliar e propor novos parâmetros para estimar a distância de migração secundária do petróleo.

Materiais e métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras e solventes

Quatorze amostras de petróleo de três campos brasileiros diferentes (C, H e G) fornecidas pelo Petrobras/CENPES foram selecionadas para análise. Geograficamente, o campo C está mais próximo da cozinha de geração da rocha geradora aqui designada como Lacustre B, enquanto o campo H está a uma distância intermediária, sendo o campo G o mais distante a cerca de 300 km (**Figura 13**). Na **Tabela 2** é apresentada a descrição geral das amostras deste estudo.

Foram utilizados *vials* de 2 mL para o preparo das soluções e micropipeta *Eppendorf* (Hamburgo, Alemanha) para a transferência dos solventes e das amostras. Os solventes metanol (MeOH), tolueno, hidróxido de amônio (NH₄OH) de grau *HPLC* foram adquiridos da *J.T. Baker* (Phillipsburg, NJ, USA) e o calibrante trifluoroacetato de sódio da *Sigma-Aldrich* (Steinheim, Alemanha).

Tabela 2. Informações sobre as amostras de petróleos selecionadas de diferentes campos de produção de petróleo.

ID amostra	Campo	Profundidade ¹ (a+y) (m)	Distância de migração ² (km)	Rocha geradora
18	C	184	64,6	Lacustre B
19		78		
20		166		
21		75		
22		40		
23		127		
24	80			
73	G	70	265,6	
74		67		
75		67		
76		110		
78	H	30	177,7	
79		109		
80		50		

¹ A profundidade foi obtida a partir de dados fornecidos pela Petrobras. A profundidade é apresentada em relação a uma constante (a) somada a um valor de profundidade em metros (y), (a+y). Sendo assim, como as amostras estão com suas profundidades calculadas em relação à mesma constante “a”, foi considerado para avaliação apenas o valor conhecido.

² A distância de migração para cada campo é expressa por valores aproximados, a partir da informação de que a distância total de migração é de 300 km.

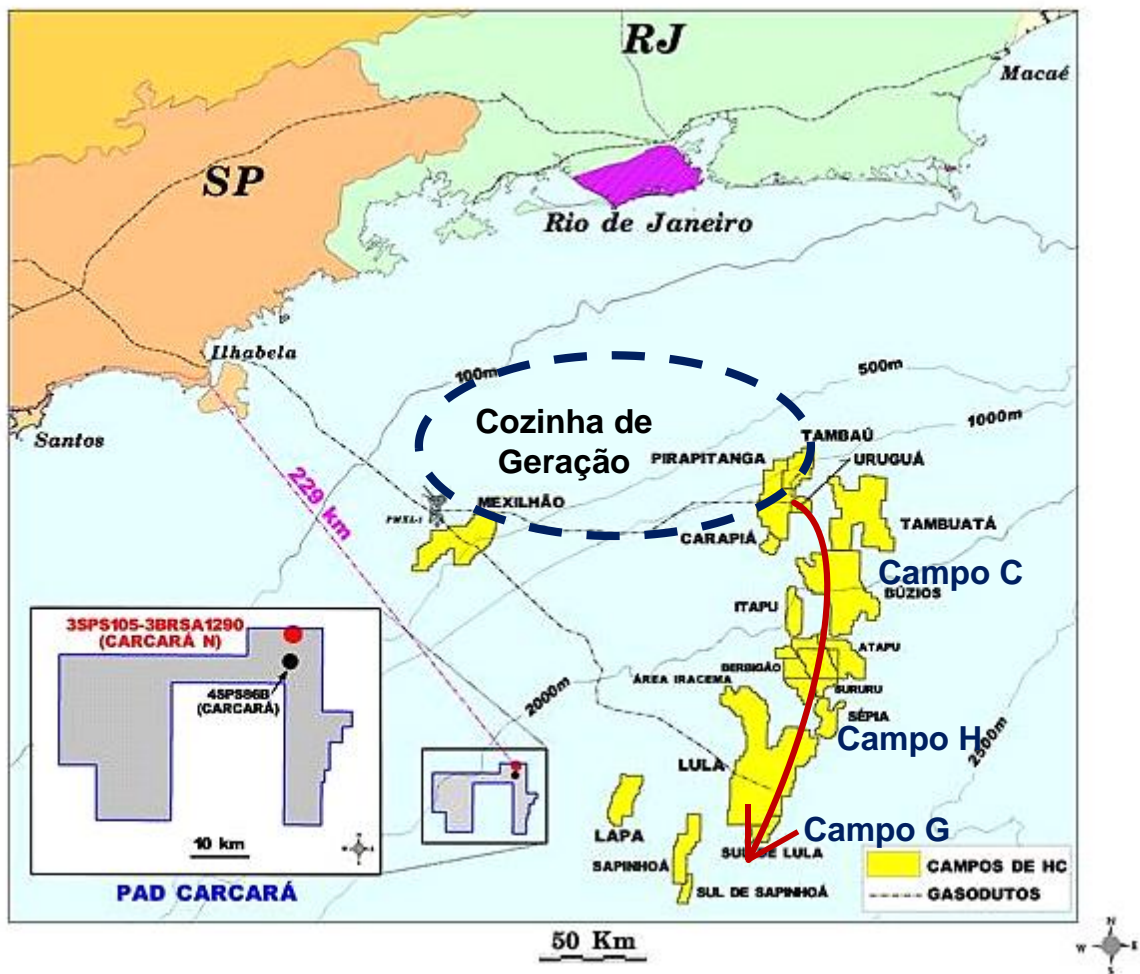


Figura 13. Identificação do conjunto de amostras por origem e campo de petróleo, segundo mapa de domínio público. Adaptado do *site* www.petrobras.com.br.

As amostras de petróleo bruto (10 mg) foram dissolvidas em 10 mL de tolueno para produzir uma solução estoque de 1 mg/mL. Um total de 500 μ L da solução estoque foi coletado e transferido para um *vial* contendo 475 μ L de metanol com 25 μ L de NH_4OH . A concentração final da solução analisada por *ESI (-) FT-ICR MS* foi de 0,5 mg/mL (**Figura 14**).

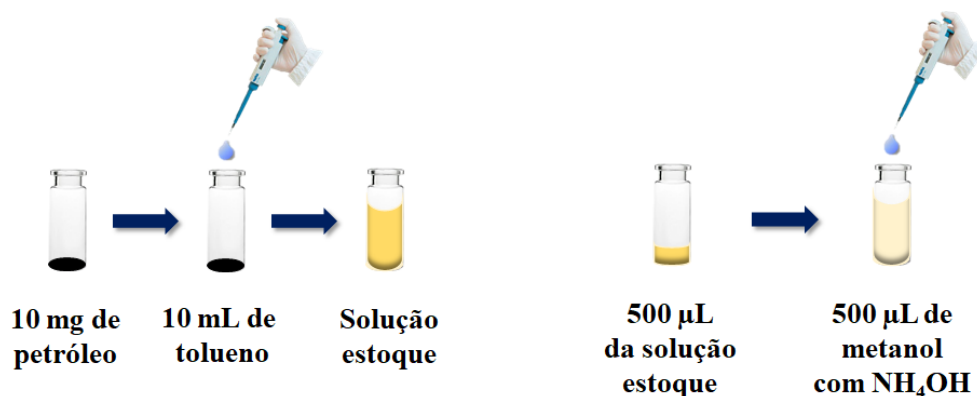


Figura 14. Esquema geral do preparo das amostras de petróleo para as análises de *ESI* (-) *FT-ICR MS*.

3.2. Análises por *ESI FT-ICR MS*

As amostras foram previamente analisadas no espectrômetro de massas *LTQ Fleet* (*ThermoScientific*, Bremen, Alemanha) para verificar como se apresentava a distribuição da gaussiana característica de petróleo para sua reprodução por *FT-ICR MS*. Posteriormente, o petróleo bruto foi analisado empregando-se um espectrômetro de massas *Bruker Daltonics FT-ICR 7T Solarix 2xR* (Bremen, Alemanha) acoplado a uma fonte de *electrospray*. O equipamento foi calibrado diariamente, para modo negativo, com uma solução de 0,1 µL/mL do calibrante trifluoroacetato de sódio na faixa de m/z de 150 a 2000. O erro médio de calibração variou entre 0,02 e 0,04 ppm no modo de regressão linear. As amostras foram injetadas a um fluxo de 120 µL/h, utilizando-se uma bomba seringa. O nitrogênio foi utilizado como gás de secagem a uma temperatura de 200 °C e como gás de nebulização a 1,0 bar. A voltagem do capilar foi ajustada na faixa de 3,0-3,8 kV e, dependendo da amostra, os íons foram acumulados na célula de colisão por 0,058 a 0,070 s.

Para cada espectro de massa, conjuntos de dados de 8 *M* foram adquiridos através do modo de magnitude e 300 varreduras foram acumuladas em uma faixa de valores de m/z de 150 a 2000. Posteriormente, cada espectro de massas foi recalibrado internamente utilizando-se uma série homóloga da classe de compostos nitrogenados neutros.

3.3. Processamento de dados

As avaliações iniciais dos espectros de massas foram realizadas no *software Data Analysis 4.2 SP5* (*Bruker Daltonik GmbH*, Alemanha). O processamento de dados foi realizado utilizando o *software Composer64* (Versão 1.5.3 *Sierra Analytica*, Modesto, EUA) para atribuição de fórmulas e recalibração de séries homólogas conhecidas. O

software Composer permite o agrupamento de classes heteroatômicas inteiras (grupos de compostos com uma população heteroatômica uniforme), distribuição de classes detectadas, distribuição de *DBE* (do inglês, *double bond equivalent*) dentro de uma classe heteroatômica e distribuições de número de carbono para todos os compostos atribuídos. A análise dos dados em ferramentas gráficas foi realizada por meio do *software* de processamento de dados Thanus (desenvolvido pela UFG e Petrobras) que possibilita a elaboração de diferentes tipos de gráficos e a visualização simultânea de dados de diversas amostras, facilitando a interpretação e comparação do conjunto.

Resultados e discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos nitrogenados têm sido amplamente utilizados em estudos na área da geoquímica para avaliar efeitos de migração do petróleo, através do fracionamento químico dessas espécies durante o deslocamento do petróleo das rochas geradoras para o reservatório, sendo a distribuição dessas espécies uma informação importante para estabelecer parâmetros que possam avaliar níveis de migração (LIU et al., 2015; PEI et al., 2017; POETZ et al., 2019).

Na **Figura 15** são ilustrados os espectros de massas de *ESI (-) FT-ICR MS* para uma amostra representativa dos campos C, H e G (amostras 22, 78 e 75, respectivamente) escolhidas aleatoriamente. É possível observar que os espectros de massas são, em geral, semelhantes em todos os campos, diferindo levemente na região central dos espectros de massas. Comportamento similar foi observado para as demais amostras e os espectros de massas estão mostrados no Anexo. Isso ocorre porque os óleos analisados são geneticamente iguais, uma vez que são provenientes de uma mesma rocha geradora e cozinha de geração. As gaussianas estão distribuídas entre m/z 150 e 800 Da, centrados em m/z 300 a 400 nos espectros, com cerca de 3000 fórmulas atribuídas aos picos detectados (a quantidade de picos apresentou algumas variações entre as amostras).

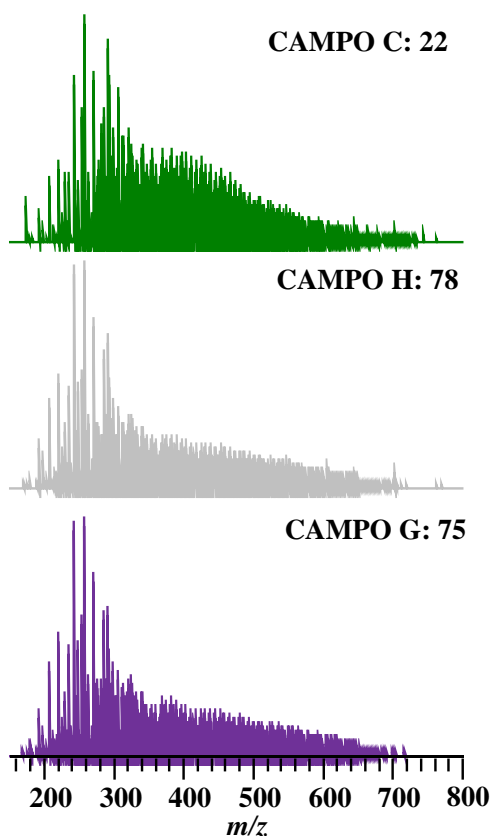


Figura 15. Espectros de massas *ESI (-) FT-ICR MS* para as amostras de petróleo 22, 78

e 75 coletadas nos campos C, H e G, respectivamente.

Na **Figura 16** são apresentados os espectros de massas expandidos de *ESI (-) FT-ICR MS* na região de m/z 170 a 300 para as amostras de petróleo coletadas nos campos C, H e G (amostras 22, 78 e 75, respectivamente). Com a expansão algumas diferenças entre os picos detectados nos diferentes campos ficam mais visíveis. Os picos coloridos se referem àqueles atribuídos aos compostos nitrogenados, em específico aos carbazóis e seus benzohomólogos, com suas fórmulas moleculares atribuídas (erro médio em torno de -0,01367 ppm). Em cor preta estão os picos referentes às demais classes de compostos detectadas nas amostras de petróleo.

Em relação aos carbazóis e seus benzohomólogos é possível observar que suas intensidades absolutas diminuem a medida que o campo se distancia da cozinha de geração (lembrando que o campo C é o mais próximo e o G o mais distante). Entretanto, as fórmulas atribuídas aos picos detectados são as mesmas nos três campos. Ou seja, as diferenças encontradas entre as amostras nos diferentes campos não se apresentam de forma evidente, sendo que elas estão concentradas em diferenças sutis em relação à intensidade de alguns picos e/ou quantidade de picos detectados. As expansões referentes ao centro de massa da gaussiana estão apresentadas na **Figura 17** e também apresentam perfis similares, variando apenas as respectivas intensidades absolutas para cada campo.

Sendo assim, a interpretação dos dados por meio da visualização dos espectros de massas não fornece informações suficientes para distinguir as amostras devido a sua imensa complexidade e grau de informações que apresentam, sendo necessária a utilização de ferramentas gráficas que simplifiquem os dados obtidos.

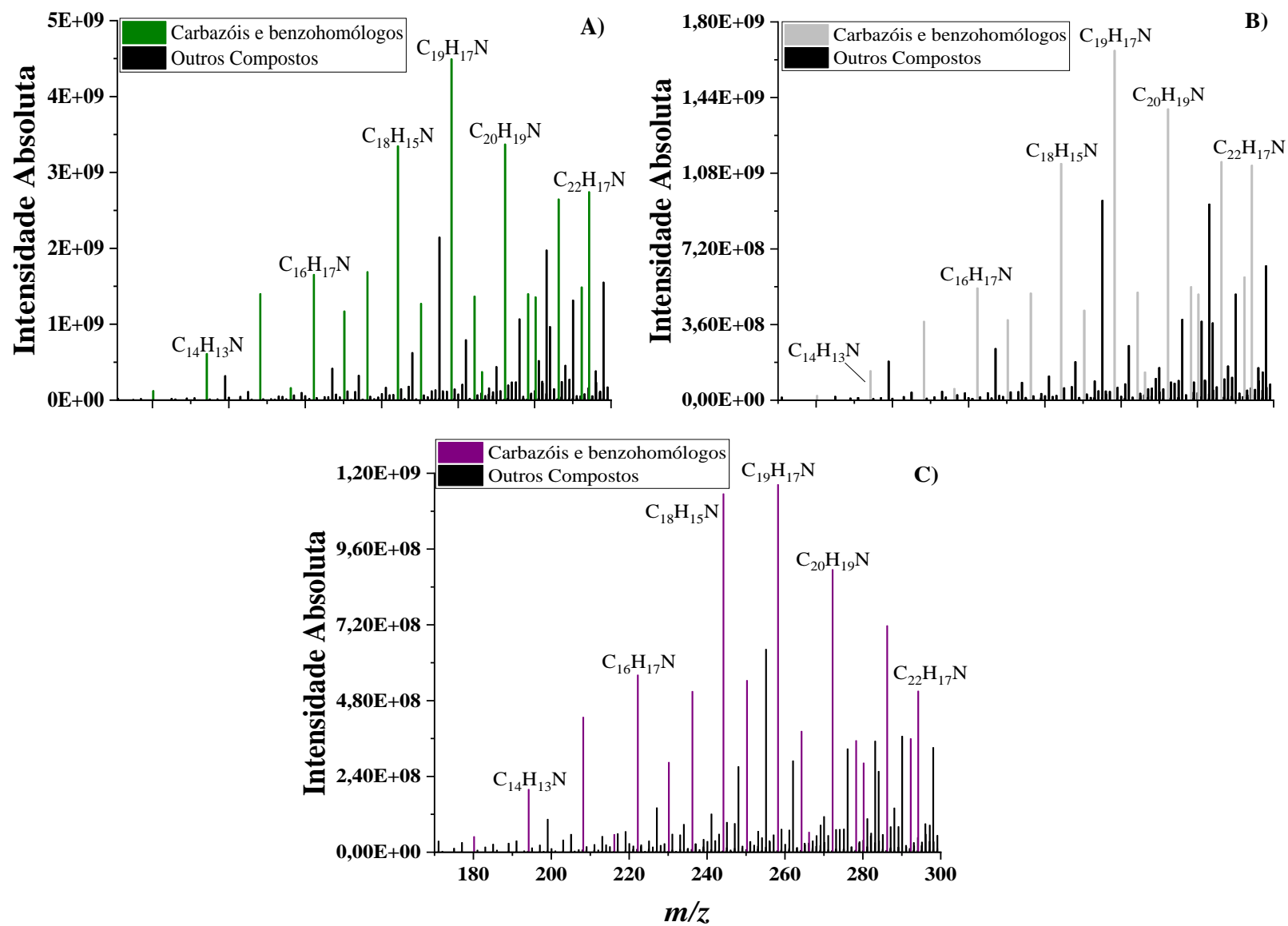


Figura 16. Espectros de massas expandidos de *ESI* (-) *FT-ICR MS* na região de m/z 170 a 300 para as amostras de petróleo 22 (A), 78 (B) e 75 (C) coletadas nos campos C, H e G, respectivamente.

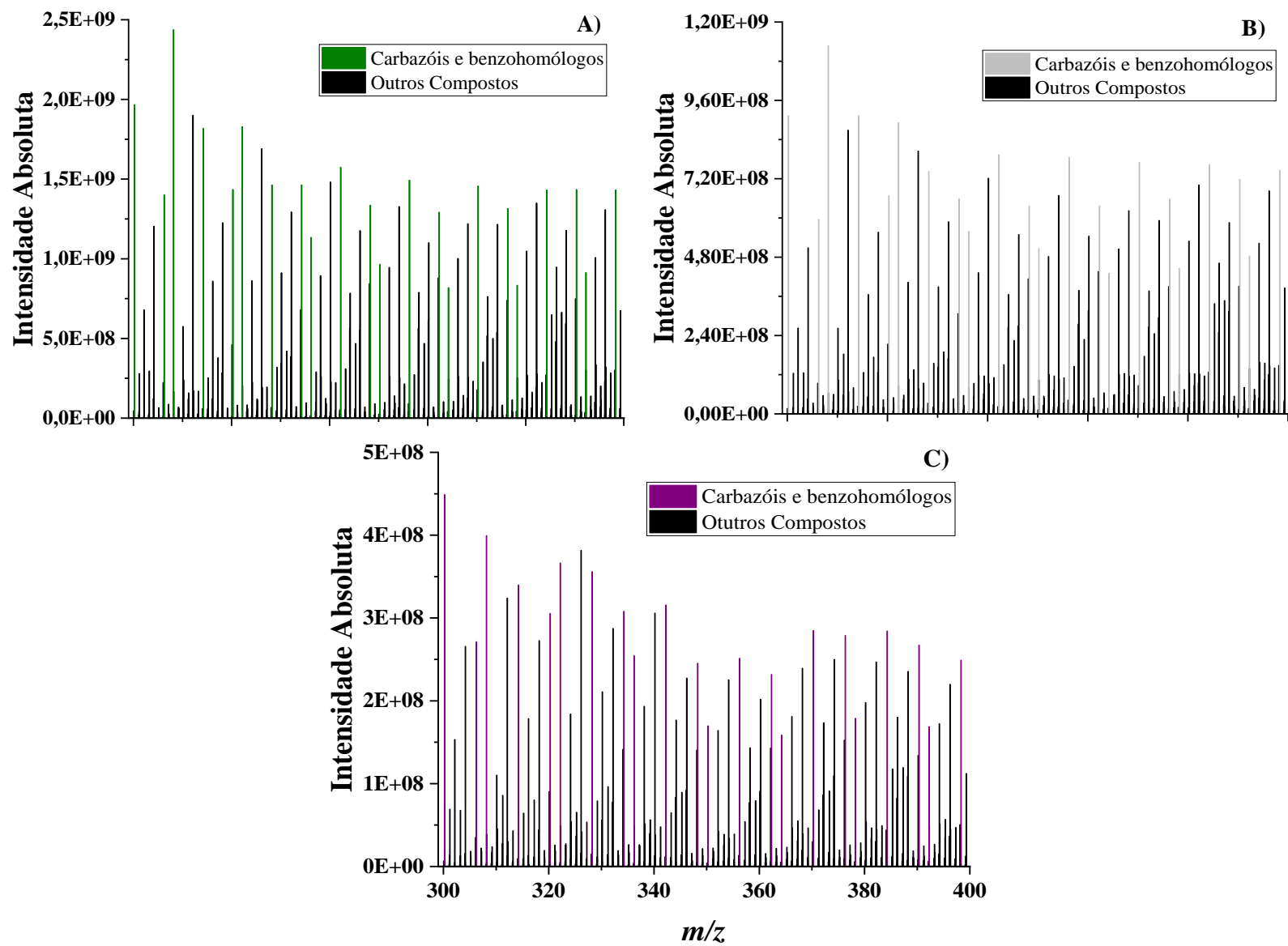


Figura 17. Espectros de massas expandidos de *ESI (-) FT-ICR MS* na região de m/z 300 a 400 para as amostras de petróleo 22 (A), 78 (B) e 75 (C) coletadas nos campos C, H e G, respectivamente.

As fórmulas moleculares foram atribuídas aos íons detectados por *ESI (-) FT-ICR MS* e a porcentagem de processamento correspondeu a cerca de 70-80 % nas amostras de petróleo. Na **Figura 18** é ilustrado o perfil de distribuição das classes de compostos detectados com a abundância relativa média calculada para os campos C, H e G, agrupando-se as amostras do conjunto em estudo. As classes de compostos heteroatômicos detectadas foram N, N₂, NO, NO₂, NS, O, O₂. As barras representam o desvio padrão obtido para cada classe de compostos. Foi observado em todos os campos a maior abundância relativa de compostos da classe N (67-72%), seguidos pelas espécies da classe O (10-12%), O₂ (4-8%) e, em sequência, N₂, NO, NO₂ e NS. Já é possível observar que a classe N é ligeiramente mais abundante no campo C, que apresenta a menor distância de migração. Por outro lado, a classe O₂ aumentou de <5% para quase 8% em relação ao aumento da distância de migração.

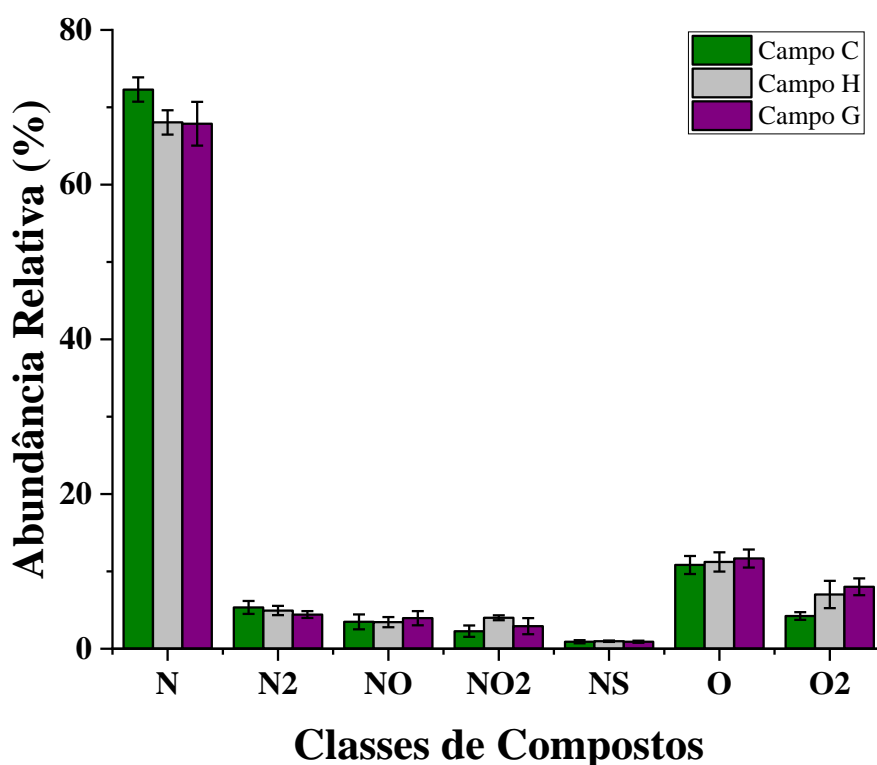


Figura 18. Abundância relativa média por classes de compostos (N, N₂, NO, NO₂, NS, O, O₂) detectados por *ESI (-) FT-ICR MS* em amostras de petróleo coletadas nos campos C, H e G. As barras representam o desvio padrão.

Na **Tabela 3** é apresentada a relação de possíveis estruturas químicas associadas às classes de compostos detectadas. A classe N corresponde aos compostos contendo nitrogênio pirrólico em sua estrutura e foi caracterizada previamente por Li

et al. (1998) (LI *et al.*, 1998), sendo atribuído predominantemente a carbazóis e benzocarbazóis com pequenas quantidades de dibenzocarbazóis. Já a classe N2 presente em amostras de óleo foi atribuída por Han *et al.* (2018) (HAN *et al.*, 2018b, 2018a) como bi-indóis, benzobi-indóis e carbazóis ortocondensados e foi utilizada pelos autores para monitorar processos de migração. A classe NS, embora minoritária, foi relatada por Liu *et al.* (2015) como uma espécie do tipo benzotiofenocarbazol e apresentou potencial para ser usada nos mapeamentos de tendências de migração secundária do petróleo. A classe NO tem sido relacionada a hidroxicarbazóis e seus benzohomólogos, enquanto a classe NO2 apresenta o nitrogênio em um sistema pirrólico e grupos funcionais como o de um ácido carboxílico (HAN *et al.*, 2018a; LIU *et al.*, 2015). A classe O corresponde aos compostos fenólicos, enquanto a classe O2 corresponde aos ácidos carboxílicos (HAN *et al.*, 2018b; ZHANG *et al.*, 2011).

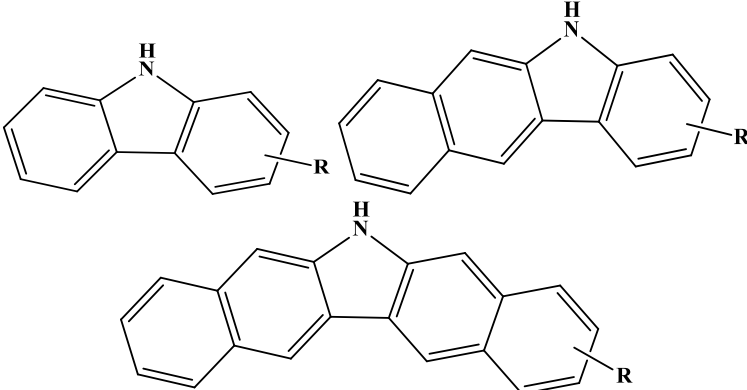
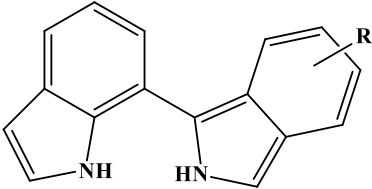
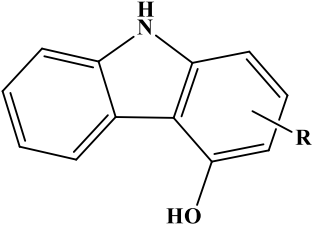
As mudanças nas distribuições da classe O2 (**Figura 18**) relacionados aos marcadores ácidos durante a migração de petróleo, por exemplo, são controladas principalmente por dois processos: solubilização da matéria orgânica durante a migração e, em menor grau, pela geocromatografia. Os dois processos afetam de maneira diferente as distribuições de compostos ácidos no petróleo. A solubilização da matéria orgânica imatura ou "contaminação por migração" envolve a incorporação de matéria orgânica de rochas que não estão relacionadas com o petróleo que migrou (PETERS & MOLDOWAN, 1993). A evidência da incorporação de compostos pelo óleo, via solubilização, consiste, principalmente, na mistura de sinais de maturação térmica (PETERS & MOLDOWAN, 1993). O processo de solubilização relaciona-se mais com as variações que ocorrem a uma distância maior de migração tais como: à presença de ácidos com uma cadeia alquílica maior ou predominância/aumento de ácidos cíclicos. Isso poderia explicar o aumento da abundância relativa da classe O2 nos campos mais distante da rocha geradora.

A geocromatografia do óleo é influenciada pelas moléculas polares, como os compostos nitrogenados, e dependerá de características químicas, como aromaticidade e grau de alquilação. Esses fatores permitiriam prever de certa forma o processo de adsorção dessas moléculas nas superfícies minerais ao longo da migração do óleo. No caso dos carbazóis, por exemplo, uma ligação de hidrogênio pode ser formada pela interação do hidrogênio de seu grupo funcional e algum átomo eletronegativo nas

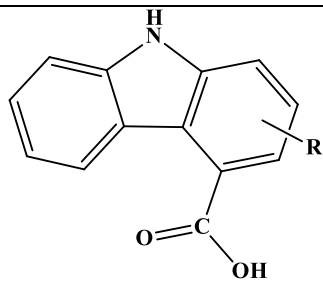
camadas superficiais de minerais ou da matéria orgânica. Essa interação poderia influenciar na variação da abundância relativa da classe N com o aumento da distância de migração de óleo (**Figura 18**) (KROOSS; BROTHERS; ENGEL, 1991; LI et al., 2018).

Estudos anteriores indicaram que a formação da ligação de hidrogênio pode ser influenciada pelas posições de alquilação em termos de impedimento estérico, o que leva a diferenças no efeito de fracionamento durante a migração de óleo para os alquilcarbazóis (LARTER et al., 2000; LI et al., 1994). Entretanto, os processos de adsorção relacionados à geocromatografia não são triviais, a depender principalmente do meio poroso, e cabe maior aprofundamento de estudo.

Tabela 3. Estruturas prováveis para cada classe de compostos detectados por *ESI (-) FT-ICRMS*.

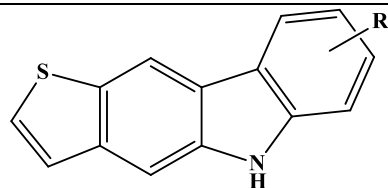
Classe de Compostos	Estruturas Prováveis	Referência Bibliográfica
N		LI et al., 1998
N2		HAN et al., 2018a, 2018b
NO		LIU et al., 2015

NO2



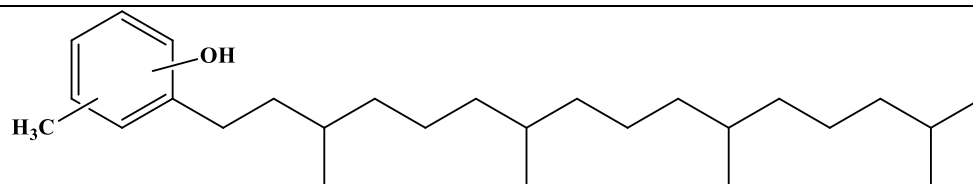
HAN et al., 2018b

NS



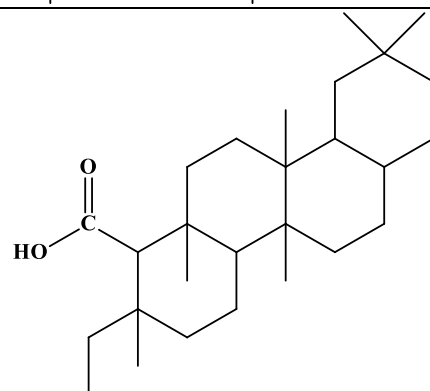
LIU et al., 2015

O



ZHANG et al., 2011

O2



ZHANG et al., 2011

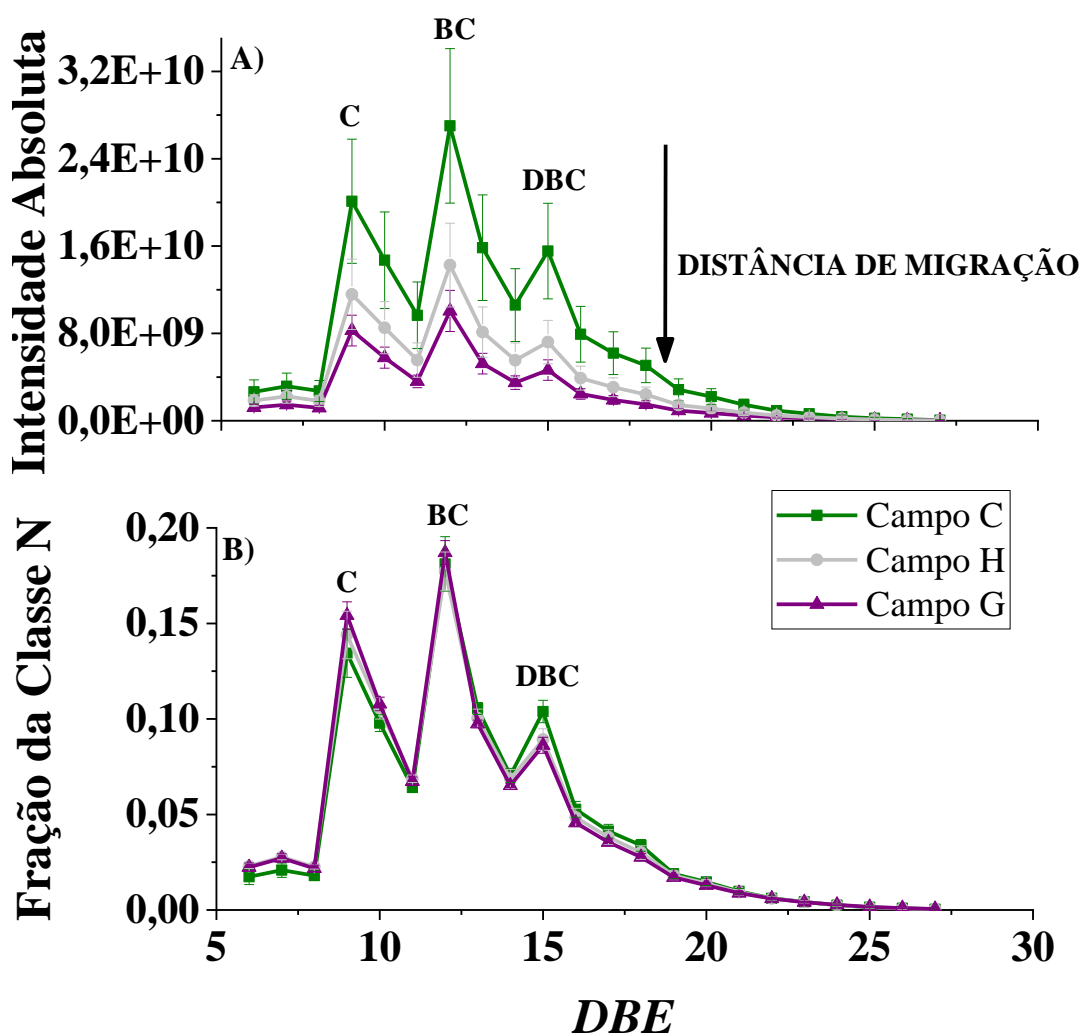
Na **Figura 19** é ilustrada a distribuição de *DBE* média das espécies da classe N para os campos C, H e G do conjunto de amostras. A distribuição das espécies da classe N é apresentada como abundância por intensidade absoluta (**Figura 19A**) e como fração da classe N (**Figura 19B**) (normalizado pela intensidade da classe N). Essas distribuições permitem avaliar diferentes informações sobre mudanças composicionais nos óleos com o aumento da distância de migração.

Na **Figura 19A** é possível observar as mudanças de concentração relativa dos grupos de *DBE*. Nesta abordagem, a medida de abundância absoluta é obtida à medida que a quantidade de amostra analisada e as condições de análise e do equipamento são mantidas inalteradas entre as análises, sem realizar nenhum tipo de normalização na intensidade obtida. Constata-se diminuição relativa das espécies da classe N com o aumento da distância de migração. Além do mais, observa-se uma maior abundância de compostos com *DBE* 9, 12 e 15, correspondendo aos carbazóis (C) ($C_{12}H_9N-R$), benzocarbazóis (BC) ($C_{16}H_{11}N-R$) e dibenzocarbazóis (DBC) ($C_{20}H_{13}N-R$), respectivamente (LIU et al., 2015). As espécies com *DBE* 12 (BC) apresentam a maior abundância, seguidas das espécies com *DBE* 9 e 15. Estudos anteriores mostraram a remoção de espécies da classe N de *DBE*<18 durante a migração primária e secundária, o que parece ser controlado principalmente pelo tamanho da molécula (HAN et al., 2018a; LIU et al., 2015).

Na **Figura 19B** é ilustrada a distribuição das espécies para a fração da classe N por *DBE*. Neste caso, a soma das intensidades de todas as espécies da classe N detectadas são normalizadas para um. Com esta abordagem, as variações são diminuídas, sendo possível avaliar mais claramente as mudanças composicionais e relacionar aos fenômenos de estudo. Aqui, com o aumento da distância de migração, uma diminuição relativa das espécies da classe N é observada e a mesma tendência explicada anteriormente é confirmada. Entretanto, estas variações são bastante sutis. A abundância relativa das espécies com *DBE* 15 diminui e as de *DBE* 9 aumenta à medida que aumenta a distância do campo em relação à rocha geradora, podendo estar relacionada ao processo de adsorção no meio poroso.

A evolução térmica e a migração secundária são processos independentes que tem relação intrínseca, pois ambos acarretam mudança na composição do óleo a medida que avançam. A afirmação de que as variações na abundância relativa ocorrem como consequência exclusiva de um fenômeno de migração e não devido a uma

variação na evolução térmica dos óleos é um assunto de debate que ainda persiste na comunidade científica. OLDENBURG *et al.* (2014) relataram a mesma abordagem gráfica explicada anteriormente para avaliar diferentes informações sobre mudanças composicionais em óleos com evoluções térmicas distintas. As amostras utilizadas no estudo variavam entre 0,68 e 1,1 % de Roeq. A fração da classe N para diferentes valores de *DBE* apresentou diferenças significativas que foram relacionadas ao aumento da evolução térmica dos óleos (OLDENBURG *et al.*, 2014). Este fato não foi observado no presente trabalho (**Figura 19B**) e sugere que as amostras de petróleo deste estudo apresentam evoluções térmicas similares e, conseqüentemente, este fenômeno não é um fator relevante para a análise dos resultados.



C: carbazol; BC: benzocarbazol; DBC: dibenzocarbazol.

Figura 19. Distribuição de *DBE* média para a classe N detectada por ESI (-) FT-ICR MS em amostras de petróleo coletadas nos campos C, H e G. Os dados são

apresentados de duas maneiras: A) gráfico de Intensidade Absoluta *versus* DBE; B) gráfico de Fração da Classe N, sendo a soma das intensidades de todos os componentes dentro de um grupo de DBE, normalizado para a soma de todas as abundâncias dos picos atribuídos para a classe N. As barras representam o desvio padrão.

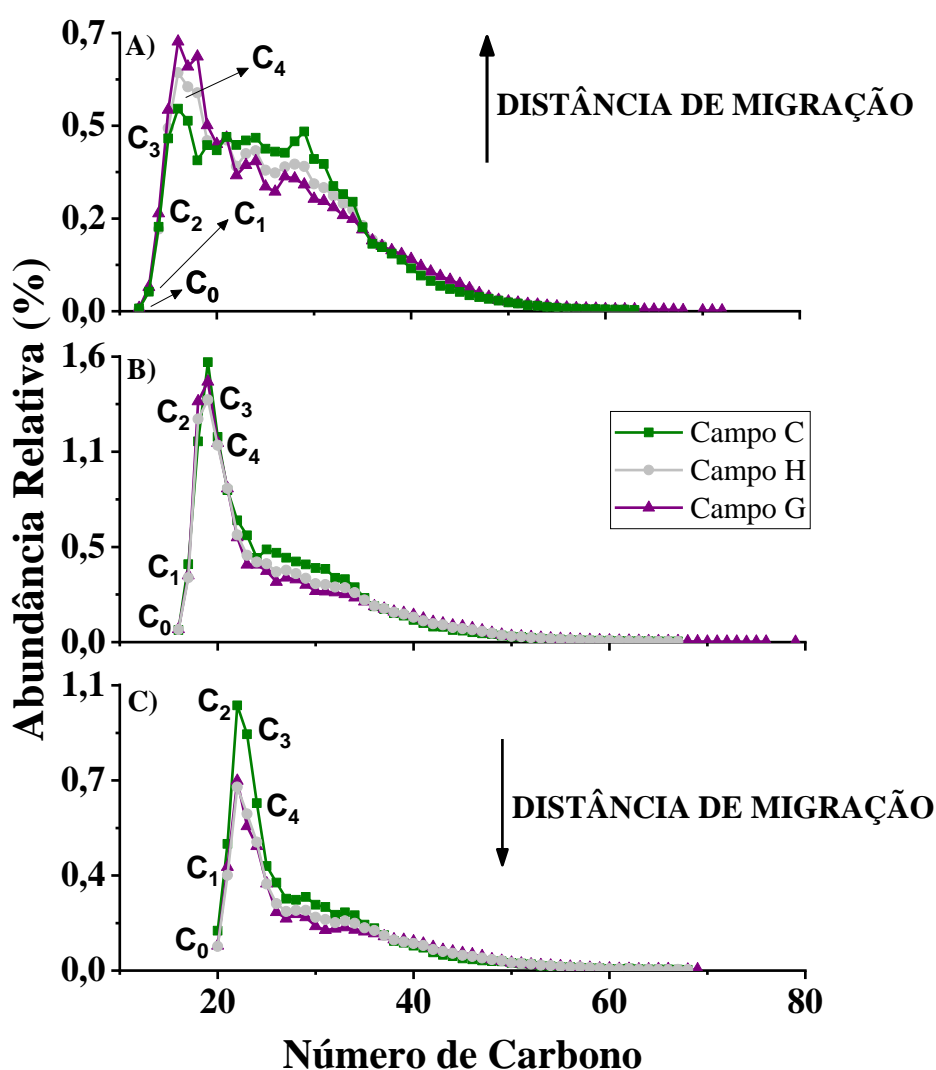
A distribuição em termos do número de átomos de carbono dentro de uma série homóloga fornece diferenças na estrutura química, principalmente relacionadas ao número de metilenos (-CH₂) ligados ao núcleo aromático. Na **Figura 20** é mostrada a distribuição de átomos de carbono para as espécies da classe N em DBEs específicos. Neste caso, C₀ indica a presença de um carbazol (C₁₂H₉N), por exemplo, sem alquilação, enquanto C₁, C₂, C₃, C₄, ..., C_{n+} indicaria o número de átomos de carbono correspondentes às unidades de metileno (-CH₂) ligadas ao núcleo aromático do carbazol. Na **Figura 20A** é apresentado o nível de alquilação dos carbazóis, com DBE = 9 e fórmula molecular C₁₂H₉N-R, sendo possível observar que os campos C, H e G apresentam uma distribuição bimodal muito semelhante. A primeira distribuição, com maior abundância relativa, consiste em carbazóis com cadeias alquílicas de 1 a 10 átomos de carbono, centrada em C₄, seguida por uma segunda distribuição com menor abundância relativa associada às espécies com cadeias alquílicas superiores, de 11 a 50 átomos de carbono. Para o campo C, a primeira e a segunda distribuição têm abundâncias relativas semelhantes, diferente dos demais campos. Observa-se também que com o aumento da distância de migração há um aumento da abundância relativa das espécies.

Na **Figura 20B** é ilustrada a distribuição de abundância relativa dos benzocarbazóis (DBE = 12) por número de átomos de carbono para os campos. Em todos os casos, observa-se uma distribuição bimodal. A primeira, de maior abundância relativa, é composta por benzocarbazóis com cadeias alquílicas de 1 a 8 átomos de carbono. Em todos os campos, a maior abundância relativa corresponde aos benzocarbazóis com cadeias alquílicas de três átomos de carbono. Por outro lado, a segunda distribuição é composta principalmente por benzocarbazóis com cadeias alquílicas de 9 a 17 átomos de carbono.

O grau de alquilação para as espécies de nitrogênio mais aromáticas correspondentes a dibenzocarbazóis é mostrado na **Figura 20C**. Em geral, a distribuição para este tipo de espécie também é bimodal e muito semelhante à obtida para espécies de nitrogênio com DBE = 12 (benzocarbazóis). Porém, neste caso,

observa-se um aumento em abundância relativa de dibenzocarbazóis com cadeias alquílicas de 2 átomos de carbono. É interessante observar que a distribuição de átomos de carbono de abundância relativa com *DBE* 15 diminui com o aumento de distância de migração dos óleos, podendo estar relacionado ao fato de que com o aumento da aromaticidade tem-se um relativo aumento da polaridade.

A partir dos gráficos apresentados é possível obter informações importantes em relação à variação do número de átomos de carbono nos campos de migração, que podendo estar relacionado à sua polaridade influenciaria o processo de adsorção ao longo do caminho de migração do petróleo.



C₀, C₁, C₂, C₃, C₄, e assim por diante, correspondem ao R (cadeias alquílicas) das estruturas químicas.

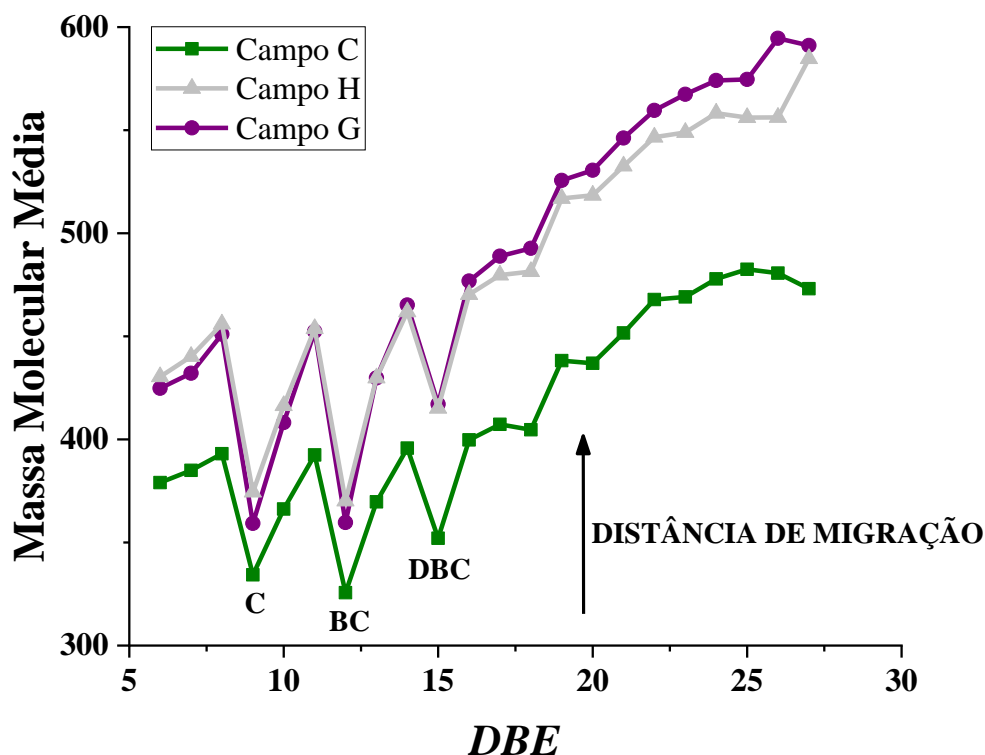
Figura 20. Distribuição do número de átomos de carbono médio para a classe N em *DBE* 9 (A), 12 (B) e 15 (C) detectados por *ESI (-) FT-ICR MS* no conjunto de óleos

dos campos C, H e G. Os números de átomos de carbono indicam o número de unidades -CH₂ ligadas ao sistema aromático dos compostos, cuja estrutura pode ter vários isômeros.

Na **Figura 21** são apresentadas as mudanças na massa molecular média¹ por valor de *DBE* para a classe N relacionadas ao aumento da distância de migração do petróleo. Um aumento geral na massa molecular média (MMM) da classe N pode ser observado com o aumento da distância de migração. A mudança na MMM é pequena, mas provavelmente reflete a tendência comum de maior grau de alquilação e, por conseguinte, aumento do peso molecular com o aumento da distância de migração do óleo. A diferença na massa molecular média por valor de *DBE* aumenta com o aumento do *DBE* em toda a faixa, apresentando pseudo-homólogos com maior número de anéis aromáticos, por exemplo, como visto em *DBE* 26. Entretanto, essa diferença é bem mais acentuada para valores de *DBE* > 15, o que pode ser indicativo de uma combinação de dois processos, evolução térmica e migração.

Outra particularidade pode ser observada nos *DBEs* 9, 12 e 15, apresentando uma tendência geral nos campos que indica uma diminuição evidente da massa molecular média desses três tipos de compostos da classe N quando comparados com o valor para compostos em regiões de *DBE* próximas (por exemplo, *DBE* 7-8, 10-11 e 13-14) podendo indicar informações estruturais sobre os compostos usados como marcadores (carbazóis, benzocarbazóis e dibenzocarbazóis). As regiões com *DBE* 9, 12 e 15 representam prováveis estruturas centrais totalmente aromáticas, como os carbazóis, benzocarbazóis e dibenzocarbazóis, enquanto os outros *DBEs* contêm anéis saturados além do núcleo portador de nitrogênio aromático alquilado, fazendo com que possa ser perceptível o aumento da massa molecular média desses outros grupos. Dessa forma, a abordagem utilizando a variação da MMM por valores de *DBE* apresenta potencial para ser utilizada na avaliação da migração secundária de petróleo bruto.

¹ $MMM = \frac{\sum I_i \times M_i}{\sum I}$, em que I_i corresponde à intensidade de cada pseudo-homólogo de forma individual, M_i corresponde à sua massa exata e I corresponde à intensidade total para todos os pseudo-homólogos de cada grupo de *DBE* (OLDENBURG et al., 2014).



C: carbazol; BC: benzocarbazol; DBC: dibenzocarbazol.

Figura 21. Massa molecular média por valor de *DBE* para a classe N detectada por *ESI (-) FT-ICR MS* para os campos C, H e G.

Existem algumas maneiras de estimar evolução térmica de óleos crus: °API, teor de saturados, teor da fração NSO, relação entre isômeros específicos de biomarcadores saturados, etc. Na ausência desses parâmetros, uma outra forma de estimar seu valor é utilizando a reflectância de vitrinita equivalente (%Ro_{eq}). Nos últimos anos, vários estudos apontaram novos parâmetros para avaliar a evolução térmica dos petróleos utilizando dados de composição molecular obtida por FT-ICR MS (COVAS et al., 2019; OLDENBURG et al., 2014; ROCHA; PEREIRA; MENDONÇA FILHO, 2018; ROSENBERG et al., 2021). Esses novos parâmetros mostram-se como ferramentas úteis para avaliação da evolução térmica de óleos.

Neste sentido, investigou-se a existência de diferenças na evolução térmica do conjunto de amostras analisadas que pudesse impactar a distribuição dos marcadores moleculares utilizados para estimar a distância de migração. Cabe ressaltar que informações importantes, tais como biomarcadores saturados, % saturados e °API, não foram disponibilizadas para este estudo.

OLDENBURG *et al.* (2014) propuseram uma abordagem a partir da massa molecular média para avaliar o impacto da evolução térmica na composição de alguns óleos utilizando *FT-ICR MS*. Os autores utilizaram as variações da abundância relativa para os *DBEs* 9, 12 e 15 e correlacionaram com o fenômeno de maturação, uma vez que a aromaticidade tem um efeito maior na evolução térmica. Utilizando o mesmo tipo de abordagem pode-se extrair um dado de evolução térmica (já que não se tem os dados reais de reflectância de vitrinita equivalente) para avaliar se os petróleos aqui estudados apresentam intensidades de evolução térmica similares.

OLDENBURG *et al.* (2014) mostraram que o decréscimo linear da abundância relativa do *DBE* 9 correlaciona com a reflectância de vitrinita equivalente de determinados óleos (**Figura 22**, barra inserida no diagrama). Outros trabalhos utilizaram a mesma abordagem para avaliar a evolução térmica de determinados óleos e suportam a escala apresentada para a reflectância de vitrinita (MAHLSTEDT *et al.*, 2016; ZIEGS *et al.*, 2018). Baseado na proposta de OLDENBURG *et al.* (2014) é possível sugerir que os óleos analisados neste estudo apresentam %Roeq entre 0,79% e 0,80%. Com base na pequena diferença observada, pode-se considerar não haver impacto da evolução térmica nos parâmetros e abordagens propostos neste trabalho. É importante ressaltar que os óleos analisados por OLDENBURG *et al.* (2014) são de origem marinha (com predominância em querogênio tipo II), enquanto os analisados neste estudo são de origem lacustre.

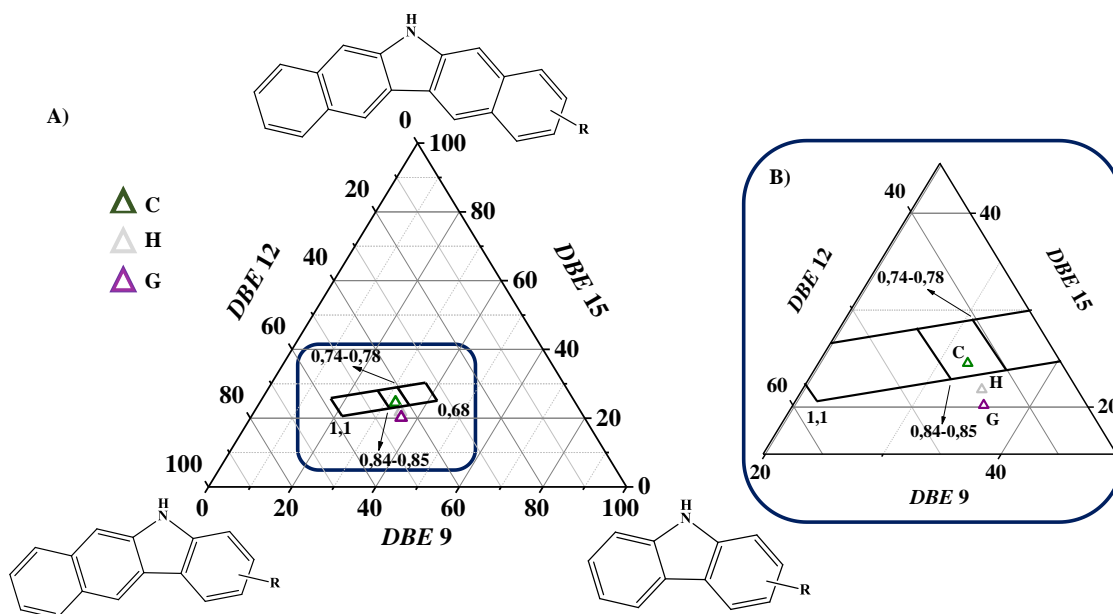


Figura 22. A) Diagrama ternário para avaliação da evolução térmica em relação à distribuição relativa dos compostos de DBE 9, 12 e 15 para a classe N (OLDENBURG *et al.*, 2014) detectada por ESI (-) FT-ICR MS para os campos C, H e G com seu respectivo ajuste e B) sua área ampliada.

ZIEGS *et al.* (2018) propuseram uma correlação de Pearson entre o grau de alquilação dos compostos nitrogenados (carbazóis, benzocarbazóis e dibenzocarbazóis) e a evolução térmica considerando óleos com litologia de reservatório do tipo clástico e carbonático. Segundo os autores, para óleos cru com litologia de reservatório do tipo carbonático, os compostos como benzocarbazóis (com C₁₆₊) e dibenzocarbazóis (com C₁₀₊) apresentaram correlação positiva entre a evolução térmica e o número de átomos de carbono, sugerindo que em condições semelhantes de evolução térmica, uma diminuição nos compostos de cadeia alifática curta estaria exclusivamente associada a um fenômeno de migração (ZIEGS *et al.*, 2018). Esta conclusão vem de encontro a interpretação dos dados observados no presente trabalho.

A avaliação da distribuição em termos do número de átomos de carbono de cada série de DBE fornece algumas informações importantes relacionadas ao grau de alquilação em relação ao núcleo aromático. A alquilação afeta significativamente a polaridade da série de moléculas e, portanto, o seu fracionamento durante o deslocamento do petróleo bruto das rochas geradoras para o reservatório. Portanto, as mudanças relacionadas à abundância relativa das séries de compostos em grupos de DBE por faixas de carbono são apresentadas como ferramentas potenciais para

estabelecer novos parâmetros para estimar distâncias de migração secundária do petróleo.

Como mostrado na **Figura 23**, a principal diferença entre as abundâncias relativas dos números de carbonos detectados está centrada em estruturas químicas com cadeias alquílicas de C_1 a C_6 . Nessas regiões é possível observar a influência mais expressiva do número de carbonos para diferenciar os campos. Estas alterações se tornam claras quando demonstradas em um diagrama ternário (**Figura 23**) com base na abundância relativa de compostos da classe N detectados por *ESI (-) FT-ICR MS* para os campos C, G e H em *DBE 9* de C_{12-20} , C_{21-29} e C_{30+} (**Figura 23A**), *DBE 12* de C_{16-20} , C_{21-29} e C_{30+} (**Figura 23B**) e *DBE 15* de C_{20-29} , C_{30-40} e C_{41+} (**Figura 23C**). Nos dois primeiros diagramas ternários, com o aumento da distância de migração do óleo as espécies se tornam mais abundantes em estruturas com cadeias alquílicas de 12 a 20 átomos de carbono para a série de *DBE 9* e de 16 a 20 átomos de carbono para a série de *DBE 12*. Em relação à série de *DBE 15*, ocorre uma diminuição de espécies com cadeias alquílicas de 20 a 29 átomos de carbono. Essas faixas de carbono estão exatamente relacionadas ao primeiro núcleo aromático das espécies apresentadas como marcadores moleculares que podem ser reconhecidos. A relação linear entre a distância de migração do petróleo e a posição dos diferentes campos no diagrama sugerem que as variações entre as três faixas de carbono podem ser usadas como outra ferramenta para estimar a distância de migração secundária.

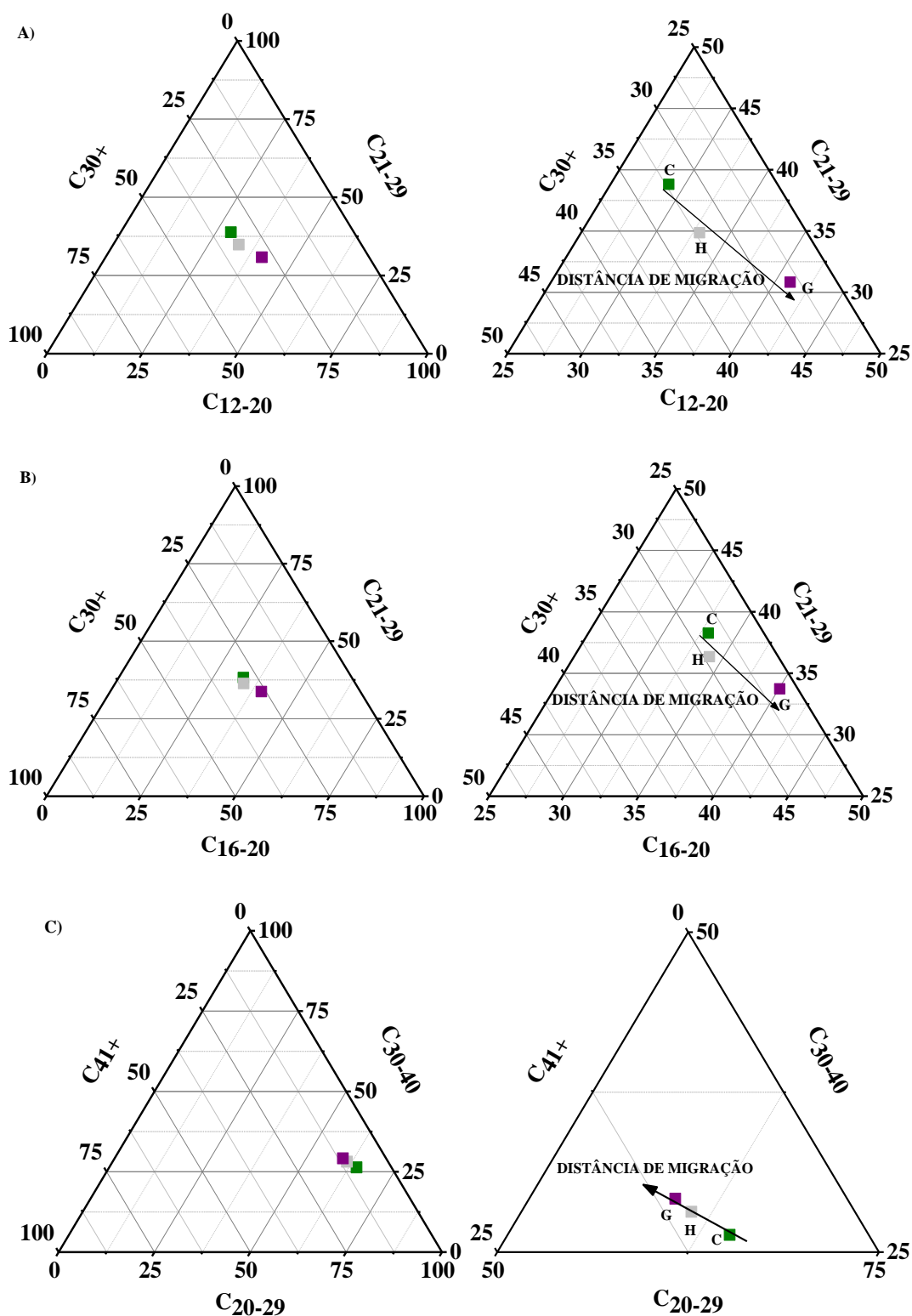


Figura 23. Diagrama ternário e suas expansões baseado na abundância relativa de compostos da classe N detectada por *ESI (-) FT-ICR MS* para os campos C, H e G em A) DBE 9 de C_{12-20} , C_{21-29} e C_{30+} , B) DBE 12 de C_{16-20} , C_{21-29} e C_{30+} e C) DBE 15 de C_{20-29} , C_{30-40} e C_{41+} .

É importante notar que a abundância relativa de carbazóis com mais de 21 átomos de carbono diminui relativamente com o aumento da distância de migração. O mesmo acontece com os dibenzocarbazóis. Isso pode estar relacionado ao efeito estérico, uma vez que com o aumento da alquilação a posição dos grupos alquílicos podem estar prevalecendo em posições que tornam a ligação N-H estericamente impedida (como exemplificado na **Figura 24**), dificultando o processo de adsorção dessas espécies. Esse fato é importante, uma vez que o tipo de impedimento estérico do átomo de nitrogênio nos isômeros será determinante no seu fracionamento durante a migração o óleo (ZHANG et al., 2019).

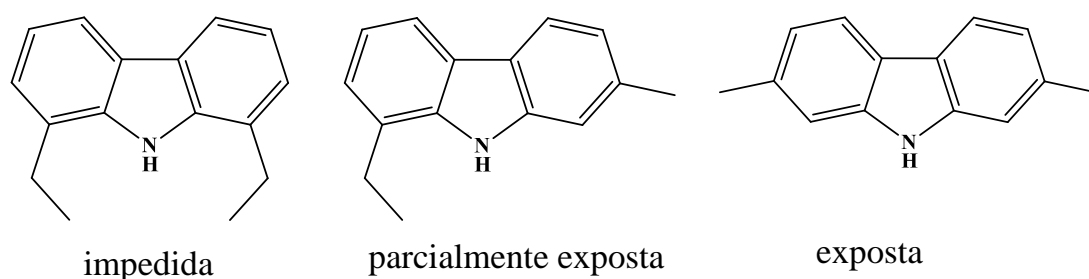


Figura 24. Exemplo de exposição da ligação N-H a depender do impedimento estérico enfrentado a partir da adição de cadeias alquílicas a centro aromático.

Na **Figura 25** é apresentado o gráfico utilizando a razão C_{31+}/C_{30-} , em função da profundidade dos poços, em que C_{31+} representa a soma da intensidade de todas as moléculas da classe N identificadas com número de carbono maior ou igual a C_{31} , enquanto C_{30-} representa a soma da intensidade de todas as moléculas da classe N identificadas com número de carbono menor ou igual a C_{30} para cada campo. De modo geral, os homólogos com cadeias alquílicas mais longas estão enriquecidos nos óleos provenientes de reservatórios mais rasos. Ademais, para um mesmo campo, quanto maior a diferença de profundidade dos reservatórios, maior a variabilidade em termos da razão C_{31+}/C_{30-} (**Tabela 4**). Tal situação pode estar refletindo o maior potencial de movimentação de moléculas menos polares ao atingir o reservatório de uma acumulação. De outra forma, as moléculas menos polares ao migrarem mais facilmente, tenderão a se mover em direção ao reservatório. Cabe ressaltar que outros processos podem afetar esta tendência geral uma vez que o pulso de petróleo alcance a armadilha – viscosidade do óleo, razão gás-óleo, movimentação de gás rumo ao ápice da estrutura, etc.

Tabela 4. Variação média na razão C_{31+}/C_{30-} dos compostos da classe N e seu desvio padrão para as amostras de petróleos analisados por *ESI (-) FT-ICR MS* agrupadas em diferentes campos e suas faixas de profundidades.

Campo	C_{31+}/C_{30-} médio	Desvio padrão	Faixa de profundidade (a+y) (m)
C	0,7850	0,1424	40 – 184
H	0,8902	0,1033	30 – 109
G	0,9963	0,3466	54 – 110

Na **Figura 25** é possível observar que as amostras 18 e 20, por exemplo, apresentam menor magnitude para a variação dos compostos da classe N e uma maior profundidade. Já a amostra 22, coletada em menor profundidade, apresenta maior magnitude para a mesma razão. De forma geral, os demais campos seguem a mesma tendência, porém com pequenas variações. Essas podem estar relacionadas à proveniência das amostras de petróleo, se de teste de formação/produção ou de PVT. Importante destacar que em cada campo a distribuição das moléculas ao longo do reservatório pode sofrer também impacto das propriedades petrofísicas e da eficiência da mistura ao longo da coluna de óleo (YANG; AROURI, 2016).

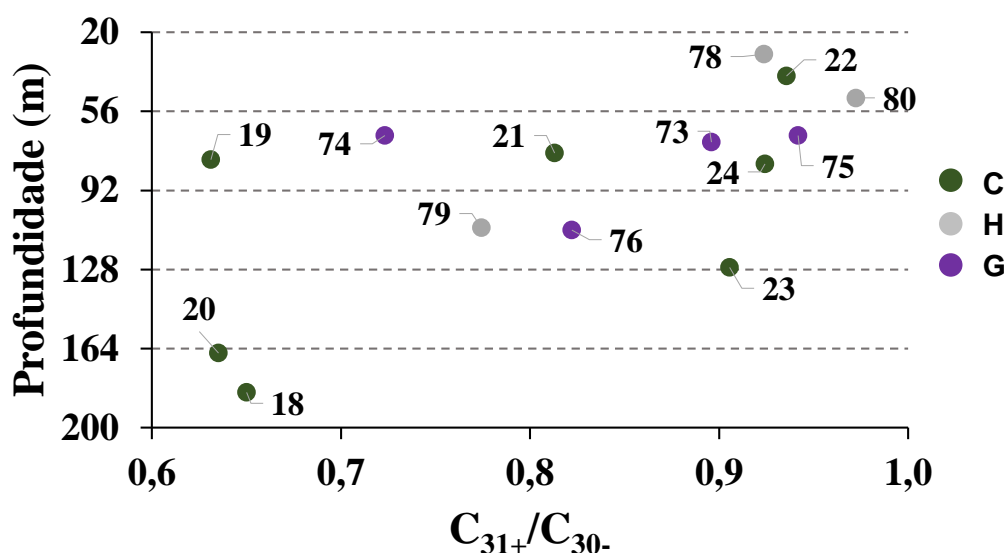


Figura 25. Variação na razão C_{31+}/C_{30-} dos compostos da classe N para todas as amostras de petróleo analisadas por *ESI (-) FT-ICR MS* em função da profundidade.

Na **Figura 26** é ilustrado o gráfico da razão C_{31+}/C_{30-} para a classe N (**Figura 26A**) e para dois valores específicos de *DBE* desta classe, *DBE 9* (**Figura 26B**) e *DBE*

12 (**Figura 26C**), utilizando a média dos valores dos campos em relação à distância de migração. Curiosamente, o mesmo comportamento foi observado em todas as séries homólogas. No geral, as espécies com cadeias alquílicas mais longas (número de carbono igual ou superior a C₃₁) foram enriquecidos no processo de migração (LIU et al., 2015). É possível observar que a razão C₃₁₊/C₃₀₋ aumenta em função da distância de migração secundária, o que em outras palavras significa dizer que moléculas com maior grau de alquilação, e conseqüente menor polaridade, ficam menos retidas nas rochas e, portanto, percorrem uma distância maior de migração.

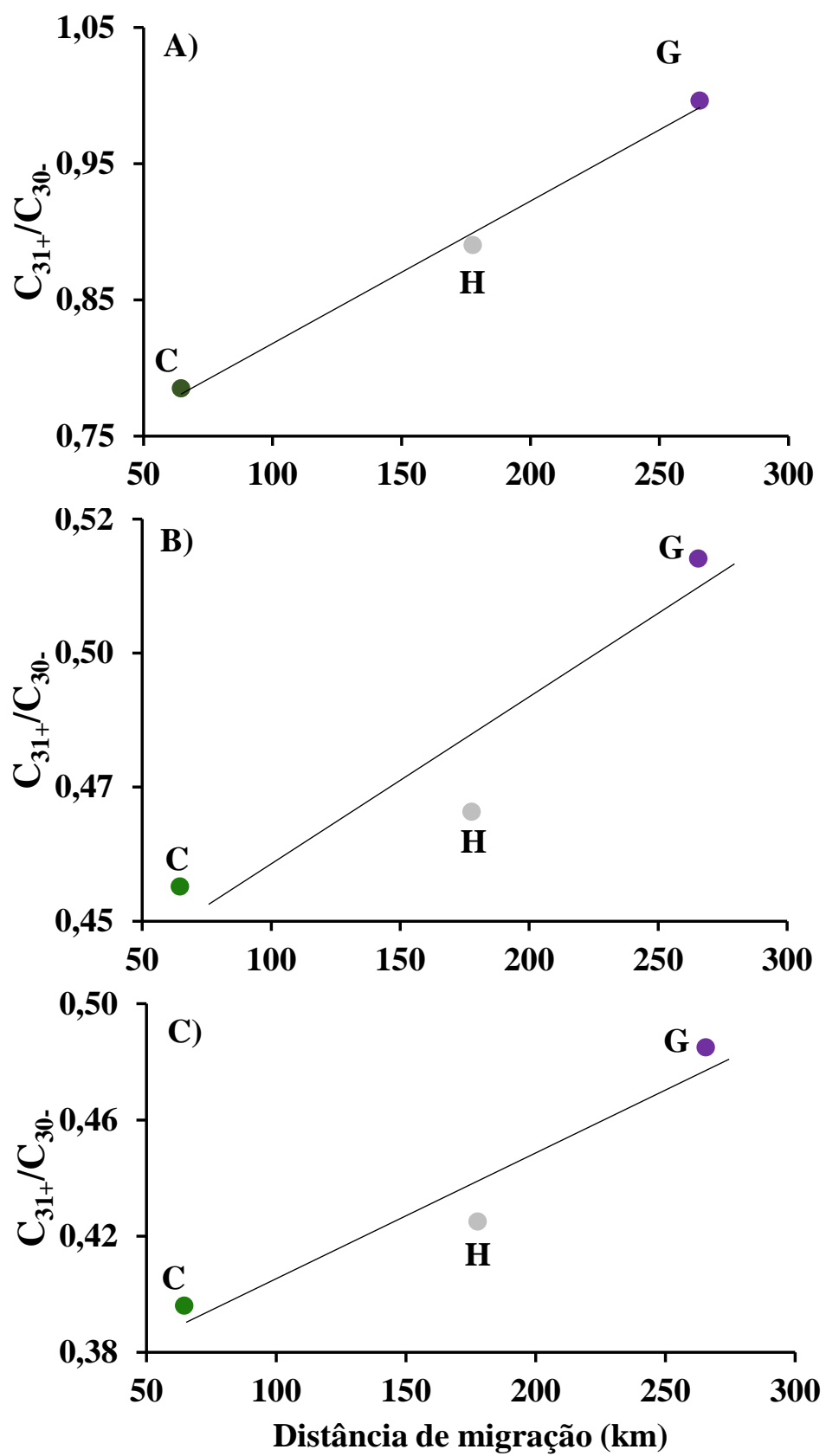


Figura 26. Variação nos parâmetros dos compostos nitrogenados detectados nas

amostras de petróleo por *ESI (-) FT-ICR MS* para os campos C, H e G em relação à distância de migração para toda classe N (A), classe N *DBE* 9 (B) e classe N *DBE* 12 (C). A proporção de C_{31+}/C_{30-} é definida como a soma das magnitudes dos picos das espécies da classe N com mais de 31 (incluindo 31) átomos de carbono divididos pela soma das magnitudes das espécies da classe N com menos de 30 (incluindo 30) átomos de carbono. A linha indica a tendência geral e foi inserida como um guia para os olhos, não se tratando de uma regressão.

Sendo assim, em todas as interpretações apresentadas, com o aumento da distância de migração do petróleo observa-se um enriquecimento de moléculas de maior grau de alquilação, ou seja, maior número de átomos de carbono. O campo G, o mais distante da cozinha de geração, apresenta maior magnitude para esta razão, enquanto o campo C, o mais próximo, apresenta o contrário, corroborando a aplicação da abordagem aqui apresentada como um novo parâmetro para acessar distância de migração. LIU *et al.* (2014) utilizaram abordagem similar considerando as alterações nos compostos nitrogenados e os resultados mostraram também que homólogos de espécies da classe N com cadeias alquílicas mais longas foram enriquecidas no decorrer da migração do óleo.

Por fim, todas as abordagens realizadas durante a execução do presente trabalho apresentaram resultados que corroboram o que é citado na literatura no tocante ao processo de migração secundária.

Conclusão

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Um conjunto de óleos com diferentes distâncias de migração da cozinha de geração foi analisado utilizando um espectrômetro de massas de ultra-alta resolução *7T Solarix 2xR (FT-ICR MS)*, para investigar as mudanças composicionais nos constituintes dos compostos nitrogenados em função da migração secundária do petróleo. O emprego do *ESI (-) FT-ICR MS* permitiu a detecção nos óleos selecionados de diversas espécies polares, tais como os compostos nitrogenados de elevado peso molecular. Esses compostos apresentam elevada importância para o estudo e avaliação da migração do petróleo na área da geoquímica e diferentes abordagens foram avaliadas a partir dos dados de composição obtidos. Todas elas refletem um enriquecimento de moléculas de maior grau de alquilação, ou seja, maior número de átomos de carbono com o aumento da distância de migração do petróleo.

A abordagem utilizando a massa molecular média mostrou que para os compostos nitrogenados o seu aumento está diretamente relacionado com a distância de migração do óleo. Ao se distanciar da cozinha de geração, o aumento do peso molecular é refletido nas moléculas da classe N de *DBE 9, 12 e 15* com maiores cadeias alquílicas, estando relacionado à polaridade desses compostos e suas interações durante o processo de migração.

Além disso, foi constatada uma correlação da abundância relativa por três intervalos de átomos de carbono de alquilcarbazóis ($C_{12}-C_{20}$, $C_{21}-C_{29}$, C_{30+}) e benzocarbazóis ($C_{16}-C_{20}$, $C_{21}-C_{29}$, C_{30+}) que revelou enriquecimento ou esgotamento dessas espécies com base em seus graus de alquilação, estando associado à polaridade dessas espécies e ao seu fracionamento químico ao longo da migração do petróleo. De modo similar, os homólogos com cadeias alquílicas mais longas foram enriquecidos nos óleos provenientes de reservatórios mais rasos, podendo ser um reflexo do maior potencial de movimentação de moléculas menos polares ao atingir o reservatório de uma acumulação. Os resultados mostraram que a abordagem pode ser utilizada como uma ferramenta para estimar a distância de migração.

Finalmente, as razões C_{31+}/C_{30-} calculadas entre a abundância relativa de carbazóis e benzocarbazóis divididos por dois grupos de números de átomos de carbono mostraram um potencial para estimar a distância de migração de óleo conforme seus valores se tornam mais altos em amostras de petróleo coletadas mais

distantes da cozinha de geração. Os resultados obtidos indicam a potencialidade da utilização como novos parâmetros de acesso à distância de migração secundária do petróleo.

Como etapas futuras, buscando minimizar o efeito de supressão iônica característico da ionização por *ESI*, serão realizados experimentos com foco na semiquantificação dos compostos nitrogenados. A partir da adição de um composto já presente em todas as amostras como padrão interno, o benzocarbazol (*DBE 12*), a concentração relativa das espécies da classe N de interesse presente nos óleos será expressa a partir da intensidade dos demais compostos nitrogenados em relação ao padrão adicionado. Espera-se assim reduzir as variações e interferências do processo de ionização para aplicação das abordagens propostas para o estudo da migração secundária do petróleo.

Anexos

6. ANEXO

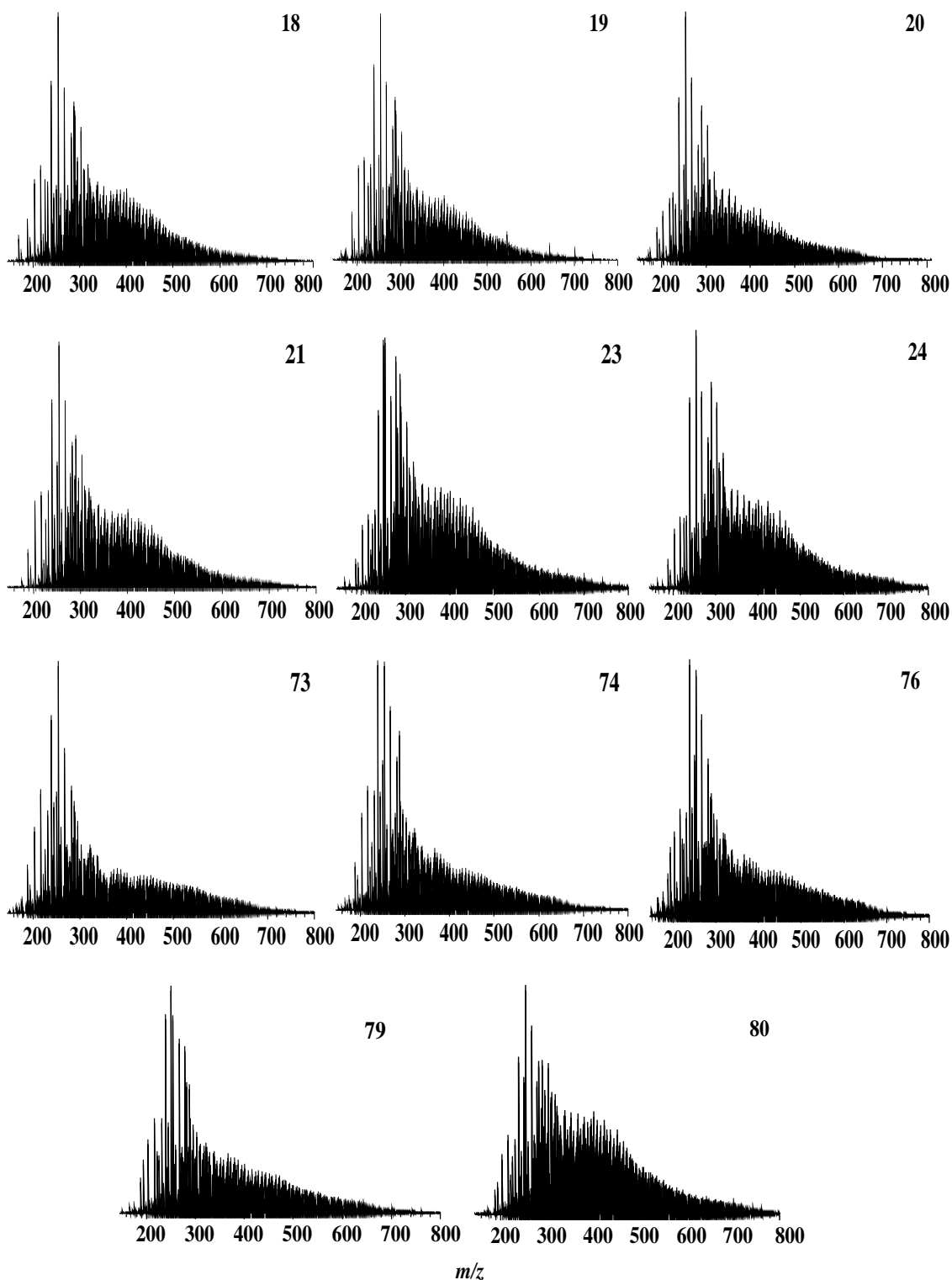


Figura 27. Espectros de massas *ESI (-) FT-ICR MS* para as amostras de petróleo estudadas.

Referências
bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, P. A.; ALLEN, J. R. Basin analysis: principles and applications: **Malden, MA: Blackwell Pub**, 2nd ed., 2005.

CEBOLLA, V. L.; MEMBRADO, L.; VELA, J. Applications of Liquid Chromatography to Petroleum. In *Encyclopedia of Separation Science*, p. 3683-1690. **London: Academic Press**, 2000.

CHEN, H.; HOU, H.; CORILO, Y. E.; LIN, Q.; LU, J.; MENDELSSOHN, I. A.; ZHANG, R.; RODGERS, R. P.; MCKENNA, A. M. 4 years after the deepwater horizon spill: Molecular transformation of Macondo well oil in Louisiana salt marsh sediments revealed by FT-ICR mass spectrometry. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 17, p. 9061–9069, 2016.

COLATI, K. A. P.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; GOMES, A. O.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). **Fuel**, v. 108, p. 647–655, 2013.

COVAS, T. R.; ROCHA, Y. S.; SPIGOLON, A. L. D.; PEREIRA, R. C. L.; VALENCIA-DÁVILA, J. A.; RANGEL, M. D.; VAZ, B. G. Evaluation of the effects of the simulated thermal evolution of a Type-I source rock on the distribution of basic nitrogen-containing compounds. **Fuel**, v. 254, n. May, p. 115685, 2019.

DEMBICKI, JR., H. Introduction. **Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production**, p. 1–17, 2017a.

DEMBICKI, JR., H. **The Formation of Petroleum Accumulations**. p 19-60, 2017b. ELIUK, S.; MAKAROV, A. Evolution of Orbitrap Mass Spectrometry Instrumentation. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 8, p. 61–80, 2015.

HAN, Y.; POETZ, S.; MAHLSTEDTB, N.; KARGERB, C.; HORSFIEL, B. 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**, v. 32, n. 4, p. 4638–4650, 2018a.

HAN, Y.; POETZ, S.; MAHLSTEDT, N.; KARGER, C.; HORSFIELD, B. Fractionation and origin of N y O x and O x compounds in the Barnett Shale sequence of the Marathon 1 Mesquite well , Texas. v. 97, n. July, p. 517–524, 2018b.

HAO, F.; ZOU, H.; GONG, Z. Preferential petroleum migration pathways and prediction of petroleum occurrence in sedimentary basins: A review. **Petroleum Science**, v. 7, n. 1, p. 2–9, 2010.

HERTZOG, J.; CARRÉ, V.; DUFOUR, A.; AUBRIET, F. Semi-Targeted Analysis of Complex Matrices by ESI FT-ICR MS or How an Experimental Bias may be Used as

an Analytical Tool. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 29, n. 3, p. 543–557, 2018.

HSU, C. S.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G. Petroleomics: Advanced molecular probe for petroleum heavy ends. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 46, n. 4, p. 337–343, 2011.

HUGHEY, C. A.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; QIAN, K.; ROBBINS, W. 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**, v. 33, n. 7, p. 743–759, 2002.

HUGHEY, C. A.; GALASSO, S. A.; ZUMBERGE, J. E. 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**, v. 86, n. 5–6, p. 758–768, 2007.

Johnson Lab. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Disponível em <https://jlab.chem.yale.edu/research/techniques/fourier-transform-ion-cyclotron-resonance-mass-spectrometry>. Acesso: junho de 2021.

KEBARLE, P.; VERKERK, U. H. Electrospray: From Ions In Solution To Ions In The Gas Phase, What We Know Now. p. 898–917, 2009.

KLITZKE, C. F.; CORILO, Y. E.; SIEK, K.; BINKLEY, J.; PATRICK, J.; EBERLIN, M. N. Petroleomics by ultrahigh-resolution time-of-flight mass spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5787–5794, 2012.

KROOSS, B. M.; BROTHERS, L.; ENGEL, M. H. Geochromatography in petroleum migration: A review. **Geological Society Special Publication**, v. 59, p. 149–163, 1991.

LARTER, S.; BOWLER, B.; CLARKE, E.; WILSON, C.; MOFFATT, B.; BENNETT, B.; YARDLEY, G.; CARRUTHERS, D. An experimental investigation of geochromatography during secondary migration of petroleum performed under subsurface conditions with a real rock. **Geochemical Transactions**, v. 1, p. 54–60, 2000.

LI, D. X.; GAN, L.; BRONJA, A.; SCHMITZ, O. L. Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review. **Analytica Chimica Acta**, v. 891, p. 43–61, 2015.

LI, M.; LARTER, S. R.; FROLOV, Y. B. Adsorptive interaction between nitrogen compounds and organic and/or mineral phases in subsurface rocks. Models for compositional fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during petroleum migration. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 17, n. 4, p. 230–236, 1994.

LI, M.; YAO, H.; STASIUK, L. D.; FOWLER, M. G.; LARTER, S. R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distributions in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 11–12, p. 731–744, 1997.

LI, M.; CHENG, D.; PAN, X.; DOU, L.; HOU, D.; SHI, Q.; WEN, Z.; TANG, Y.; ACHAL, S.; MILOVIC, M.; TREMBLAY, L. Characterization of petroleum acids using combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS: Implications for the origin of high acidity oils in the Muglad Basin, Sudan. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 9, p. 959–965, 2010.

LI, M.; LIU, X.; WANG, T. G.; JIANG, W.; FANG, R.; YANG, L.; TANG, Y. Fractionation of dibenzofurans during subsurface petroleum migration: Based on molecular dynamics simulation and reservoir geochemistry. **Organic Geochemistry**, v. 115, p. 220–232, 2018.

LIAO, Y.; SHI, Q.; HSU, C. S.; PAN, Y.; ZHANG, Y. Distribution of acids and nitrogen-containing compounds in biodegraded oils of the Liaohe Basin by negative ion ESI FT-ICR MS. **Organic Geochemistry**, v. 47, p. 51–65, 2012.

LI, M.; YAO, H.; FOWLER, M. G.; STASIUK, L. D. Geochemical constraints on models for secondary petroleum migration along the Upper Devonian Rimbey-Meadowbrook reef trend in central Alberta, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 1, 1998.

LIU, P.; LI, M.; JIANG, Q.; CAO, T.; SUN, Y. Effect of secondary oil migration distance on composition of acidic NSO compounds in crude oils determined by negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 78, p. 23–31, 2015.

LOBODIN, V. V.; JUYAL, P.; MCKENNA, A. M.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Tetramethylammonium Hydroxide as a Reagent for Complex Mixture Analysis by Negative Ion Electrospray Ionization Mass Spectrometry. 2013.

MAHLSTEDT, N.; HORSFIELD, B.; WILKES, H.; POETZ, S. Tracing the Impact of Fluid Retention on Bulk Petroleum Properties Using Nitrogen-Containing Compounds. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 8, p. 6290–6305, 2016.

MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L.; EMMETT, M. R.; RODGERS, R.P.; BLAKNEY, G. T.; NILSSON, C. L. Fourier transform ion cyclotron resonance: State of the art. **European Journal of Mass Spectrometry**, v. 13, n. 1, p. 57–59, 2007.

MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L. High-resolution mass spectrometers. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 579–599, 2008.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 1, p. 53–59, 2004.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. *Petroleomics: Chemistry of the underworld. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 105, n. 47, p. 18090–18095, 2008.

MCKENNA, A. M.; BLAKNEY, G. T.; XIAN, F.; GLASER, P. B.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Heavy petroleum composition. 2. Progression of the boduszynski model to the limit of distillation by ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 5, p. 2939–2946, 2010a.

MCKENNA, A. M.; RODGERS, R. P.; ROBBINS, W. K.; HSU, C. S.; MAPOLELO, M. M.; EHRMANN, B. M.; MARSHALL, A. G. The Compositional Continuum of Petroleum : Detailed Molecular Characterization of Heavy Crude Oils and Asphaltenes by Ultrahigh Resolution FT-ICR Mass Spectrometry. **Am. Chem. Soc., Div Fuel Chem.** v. 55, p. 2–4, 2010b.

NHMFL (National High Magnetic Field Laboratory). Electrospray Ionization (ESI). Disponível em <https://nationalmaglab.org/user-facilities/icr/techniques/esi>. Acesso: janeiro de 2021.

NOWAK, J. A.; WEBER, R. J.; GOLDSTEIN, A. H. Quantification of isomerically summed hydrocarbon contributions to crude oil by carbon number, double bond equivalent, and aromaticity using gas chromatography with tunable vacuum ultraviolet ionization. **Analyst**, v. 143, n. 6, p. 1396–1405, 2018.

OLDENBURG, T. B. P.; BROWN, M.; BENNETT, B.; LARTER, S. R. Organic Geochemistry The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 75, p. 151–168, 2014.

PAN, Y.; LIAO, Y.; SHI, Q.; HSU, C. S. Acidic and neutral polar NSO compounds in heavily biodegraded oils characterized by negative-ion ESI FT-ICR MS. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 6, p. 2960–2973, 2013.

PEI, L.; GANG, W.; WANG, D.; XIONG, M. Application of biomarkers to petroleum migration in the Linyi fault area, Huimin depression, Bohai Bay basin, China. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 54, n. 3, p. 311–321, 2017.

POETZ, S.; KUSKE, S.; SONG, Y.; JWEDA, J.; MICHAEL, E.; HORSFIELD, B. Using polar nitrogen-, sulphur- and oxygen compound compositions from ultra high resolution mass spectrometry for petroleum fluid assessment in the Eagle Ford Formation, Texas. **Geological Society**, London, Special Publications, 484, SP484-2018, 2019.

ROCHA, Y. DOS S.; PEREIRA, R. C. L.; MENDONÇA FILHO, J. G. 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**, v. 115, p. 32–45, 2018.

ROCHA, Y. DOS S.; PEREIRA, R. C. L.; MENDONÇA FILHO, J. G. Geochemical assessment of oils from the Mero Field, Santos Basin, Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 130, p. 1–13, 2019.

RODGERS, R. P.; HENDRICKSON, C. L.; EMMETT, M. R.; MARSHALL, A. G. Reading chemical fine print: Resolution and identification of 3000 nitrogen-containing aromatic compounds from a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil. **Energy and Fuels**, v. 15, n. 2, p. 492–498, 2001.

RODGERS, R. P.; SCHAUB, T. M.; MARSHALL, A. G. PETROLEOMICS: MS returns to its roots. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 1, 2005.

ROSENBERG, Y. O.; REZNIK, I. J.; VINEGAR, H. J.; FEINSTEIN, S.; BARTOV, Y. Comparing natural and artificial thermal maturation of a Type II-S source rock, Late Cretaceous, Israel. **Marine and Petroleum Geology**, v. 124, p. 104773, 2021.

RUDDY, B. M.; HUETTEL, M.; KOSTKA, J. E.; LOBODIN, V. V.; BYTHELL, B. J.; MCKENNA, A. M.; AEPPLI, C.; REDDY, C. M.; NELSON, R. K.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Targeted petroleomics: Analytical investigation of macondo well oil oxidation products from pensacola beach. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 6, p. 4043–4050, 2014.

RUDDY, B. M.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Positive Ion Electrospray Ionization Suppression in Petroleum and Complex Mixtures. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 3, p. 2901–2907, 2018.

SCHMID, D. G.; GROSCHE, P.; BANDEL, H.; JUNG, G. FTICR-mass spectrometry for high-resolution analysis in combinatorial chemistry. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 71, n. 2, p. 149–161, 2000.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum, second edition. v. 38, n. 8, p. 1304–1305, 1992.

SPEIGHT, J. G. High Acid Crudes. 1 ed. Laramie: Golf Professional Publishing, 2014a.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 5 ed. Boca Raton: CRC Press, 2014b.

TEGELAAR, E. W., DE LEEUW, J. W., DERENNE, S., LARGEAU, C. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 3103–3106, 1989.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. **Springer-Verlag, New York**. 699 p, 1984.

UNGERER, P., BURRUS, J., DOLIGEZ, B., CHENET, P.Y., BESSIS, F. Basin

evaluation by integrated two-dimensional modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation, and migration. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin** 74, 309–335, 1990.

VAZ, B. G.; MORAES, L. A. B.; ROMÃO W. Fundamentos de Espectrometria de Massas e Aplicações, in: Fundamentos de Espectrometria e Aplicações. **Editora Atheneu**, 1 ed. Rio de Janeiro: 2017.

WELTE, D. Recent advances in organic geochemistry of humic substances and kerogen: a review. In: Tissot, B., Bienner, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1973*. **Editions Technip**, Paris, pp. 3–13, 1974.

YANG, Y.; AROURI, K. A Simple Geotracer Compositional Correlation Analysis Reveals Oil Charge and Migration Pathways. **Scientific Reports**, v. 6, n. February 2015, p. 1–13, 2016.

ZHANG, L.; WANG, Y.; LI, M. W.; YIN, Q. Z.; ZHANG, W. Relative sorption coefficient: Key to tracing petroleum migration and other subsurface fluids. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2019.

ZHANG, Y.; SHI, Q.; LI, A.; CHUNG, K. H.; ZHAO, S.; XU, C. Partitioning of crude oil acidic compounds into subfractions by extrography and identification of isoprenoidyl phenols and tocopherols. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 11, p. 5083–5089, 2011.

ZIEGS, V.; NOAH, M.; POETZ, S.; HORSFIELD, B.; HARTWIG, A.; RINNA, J.; SKEIE, J. E. Unravelling maturity- and migration-related carbazole and phenol distributions in Central Graben crude oils. **Marine and Petroleum Geology**, v. 94, p. 114-130, 2018.