

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PESADOS DA BACIA DE  
CAMPOS, BRASIL: ANÁLISE DE BIOMARCADORES  
LIVRES NO ÓLEO, ADSORVIDOS E OCLUÍDOS EM  
ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS**

**ANDRÉ LUCAS BATISTA DE LIMA**

ORIENTADOR (A) - Prof<sup>a</sup>. Dra. Taís Freitas da Silva

COORIENTADOR (A) - Dra. Marleny Blanco González

Porto Alegre, 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PESADOS DA BACIA DE  
CAMPOS, BRASIL: ANÁLISE DE BIOMARCADORES  
LIVRES NO ÓLEO, ADSORVIDOS E OCLUÍDOS EM  
ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS**

**ANDRÉ LUCAS BATISTA DE LIMA**

ORIENTADOR (A) - Prof<sup>ª</sup>. Dra. Taís Freitas da Silva

COORIENTADOR (A) - Dra. Marleny Blanco González

BANCA EXAMINADORA:

Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki - Instituto de Geociências (IGEO) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Dra. Regina Binotto - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello (CENPES) - Petrobras S.A., Rio de Janeiro, Brasil.

Dr. Rommulo Vieira Conceição - Instituto de Geociências (IGEO) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Dissertação de Mestrado apresentada  
como requisito parcial para a obtenção do  
Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre, 2021

## CIP - Catalogação na Publicação

Lima, André Lucas Batista De  
Caracterização de óleos pesados da Bacia de Campos,  
Brasil: análise de biomarcadores livres no óleo,  
adsorvidos e ocluídos em estruturas asphaltênicas /  
André Lucas Batista De Lima. -- 2021.  
105 f.  
Orientadora: Taís Freitas Da Silva.

Coorientadora: Marleny Blanco González.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa  
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,  
2021.

1. Biomarcadores. 2. Asfaltenos. 3. Biodegradação.  
4. Fonte. 5. Maturação. I. Silva, Taís Freitas Da,  
orient. II. González, Marleny Blanco, coorient. III.  
Título.

*Ao meu pai e exemplo de força Valdézio  
Pereira de Lima (in memoriam), e ao novo  
André que surgiu com a experiência desta  
pesquisa longe de casa até então.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelo aprendizado a mim oportunizado no sentido acadêmico e principalmente pessoal, destacando que aprendizado também se adquire através de tentativas consideradas falhas. A minha família que, sem dúvidas, é minha maior incentivadora e entusiasta, acreditando em mim mesmo quando eu tenho dúvidas. Assim agradeço aos meus irmãos João Paulo, Orlando Neto (e princesa Anna Laura) e Paula Elize. A já família Carolina Brenner, Juliana Leite e Rosiete Lopes. Por fim, à minha “vózinha” Delzira Magalhães, ao meu “paidrasto” Valmir Palhano e à minha mãe Deuzilene Batista, a quem sou grato por ter me ensinado princípios e valores que foram fundamentais na minha trajetória no outro lado do país, embora hoje eu saiba que alguns outros só aprenderia por meio da vivência.

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Geociências e ao Programa de Pós-graduação em Geociências pelo apoio a mim prestado como aluno. Em especial agradeço ao Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo assim como a Petróleo Brasileiro S.A. pela infraestrutura, ferramentas e financiamento necessários à realização desta pesquisa.

À professora Dra. Taís Silva por ter me confiado orientação, mas além disto pelo grande apoio, incentivo e companheirismo no decorrer desta pesquisa. Neste sentido agradeço igualmente à Dra. Marleny Gonzalez, além de sua coorientação. Sou grato pela oportunidade de trabalho conjunto e por tê-las conhecido não só pelo lado profissional, mas também humano.

Ao Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo pelo companheirismo principalmente no período pré-pandêmico: Agostinho Mussa, Airan Lima, Alexandre Baumhardt, Augusto Santarossa, Gustavo Collares, Henrique Anzolin, João Vitor Menchick, Julia Fröhlich, Juliana Marinho, Luiz Henrique Konzen, Marcos Bicca, Mariana Vitkoski e Rafaela Lenz, além do professor Dr. Wolfgang Kalkreuth e técnica Simone Barrionuevo.

À professora Dra. Maria do Carmo Peralba e aos geólogos e interlocutores técnicos do projeto Daniel Dubois e André Spigolon por suas contribuições enriquecedoras ao trabalho.

À Patricia Jural, inicialmente parceira de projeto nos longos e consecutivos dias de bancada em laboratório, agora também uma grande amiga externa a geoquímica. Igualmente agradeço à Ângela Scaramuzza por sua amizade na abrangência máxima

da palavra, bem como a seus pais Sra. Sandra e Sr. Paulo, que me acolheram e ainda acolhem como parte da família.

Aos meus grandes amigos Lucas Chemieski, Natália Iragola (e o príncipe Arthur) e Ronaldo da Costa. Aos também amigos Felipe Rodrigues e Ray Mendel, além dos amigos e *roomies*, ou seja, quase família, Ana Coscia, Carlos Bucker, Filipe Azambuja e Francielle Santiago. A todos sou grato por termos cruzado caminhos em terras gaúchas assim como por suas presenças durante altos e baixos desta minha jornada. Me coloco igualmente à disposição pois nossa amizade certamente se estenderá.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos meus amigos do norte que embora longe sei que torcem por mim: Brenda Leme, Daniely Muniz, Érica Stork, Fagner Augusto, Giselle Maia, Julyane Dalet, Kayck Richard, Natália Almeida, Nazaré Barbosa, Paula Bonates e Rodrigo Monteiro. Torço igualmente pelo sucesso de todos.

## RESUMO

A Bacia de Campos é considerada uma importante província petrolífera brasileira, em que a maioria de seus óleos consistem na mistura entre óleos biodegradados e não-biodegradados resultantes de mais de um estágio de geração e pulso de migração, integrado a episódios de degradação durante os sucessivos estágios de preenchimento dos reservatórios. Seus reservatórios turbidíticos são marcados pelo controle estrutural, com a presença de falhas geradas por halocinese consistindo na principal rota de migração de óleos provenientes de rochas geradoras subjacentes. Por meio da análise de biomarcadores livres no óleo, adsorvidos e ocluídos em estruturas asfálticas, amostras de diferentes campos petrolíferos e diferentes distâncias da principal falha responsável pelo preenchimento dos reservatórios foram amplamente estudadas. A técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) foi aplicada. Os resultados de parâmetros relacionados a biodegradação, fonte e maturação térmica evidenciaram que a biodegradação afetou os hidrocarbonetos saturados livres e adsorvidos de maneira similar, porém diferenciando-se entre os óleos em graus e rotas de alteração, enquanto a sua fração ocluída bem como todas as frações dos compostos aromáticos analisados são bem preservados. Os óleos mais distantes das falhas alimentadoras em cada área mostram acentuada biodegradação em comparação com aqueles mais próximos, sugerindo a predominância da taxa de biodegradação sobre a taxa de recarga, o que corrobora com o entendimento do modelo local de migração de petróleo. Os hidrocarbonetos ocluídos possuem características similares entre as amostras independentemente do campo petrolífero. Em relação a maturação térmica, analisada principalmente a partir dos compostos aromáticos não alterados, a fração ocluída mostra-se ligeiramente menos madura do que suas respectivas frações livres em cada óleo. Este estudo introduz a aplicação e limitações em inferências para a fração de hidrocarbonetos ocluídos em asfaltenos abrangendo óleos brasileiros, em vista de aprimorar uma ferramenta geoquímica concisa como a análise de biomarcadores na exploração de petróleo.

Palavras-chave: biomarcadores, asfaltenos, falha, biodegradação, maturação, fonte, Bacia de Campos.

## ABSTRACT

The Campos Basin is considered an important Brazilian petroleum province, with the most of its oils consisting in a mixture of biodegraded and non-biodegraded oils, which is related to more than one generation and migration pulse coupled with biodegradation events during successive stages of reservoir filling. Its turbidites reservoirs are also structural controlled through faults generated by halokinesis comprising the main route of oil migration from underlying source rocks. Throughout the biomarkers analysis of free hydrocarbons in oil, adsorbed and occluded in asphaltene structures, samples from different oilfields and distances from the main fault responsible for its reservoirs filling were comprehensive studied. The gas chromatography coupled mass spectrometer (GC-MS) methodology was applied. The results of biodegradation, source and thermal maturation parameters reveals that the free and adsorbed saturated hydrocarbons are similarly altered, but differ in biodegradation degrees and pathways between the oils, while occluded hydrocarbons and all fractions of aromatic compounds are well preserved. The predominance of biodegradation process over the recharge is suggested for distant samples from the main fault in each area, contributing to the local models of oil migration. The occluded hydrocarbons showed source similarities regardless of oilfield. According to the thermal maturity mainly based on unaltered aromatics compounds, the occluded hydrocarbons showed lower mature ratios than those free. This study introduces the application and limitations concerning biodegradation, source and thermal maturation inferences from occluded hydrocarbons in asphaltenes covering Brazilian oils, in view to improve a concise geochemical tool in petroleum exploration.

Keywords: biomarkers, asphaltenes, fault, biodegradation, maturation, source, Campos Basin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Mapa de localização da Bacia de Campos.....	17
Figura 2.	Principais compartimentos estruturais da Bacia de Campos (a partir de Castro & Picolini, 2015).....	18
Figura 3.	Carta estratigráfica da Bacia de Campos (a partir de Winter et al., 2007).....	19
Figura 4.	Carta de eventos do sistema petrolífero Lagoa Feia–Carapebus (!) (adaptado de Mello et al., 1994).....	23
Figura 5.	Seção geológica regional da Bacia de Campos, com esquema que mostra os caminhos de migração do óleo de rochas geradoras do pré-sal aos reservatórios turbidíticos por meio de falhas (adaptado de Mohriak et al., 1990; Castro & Picolini, 2015).....	24
Figura 6.	Esquema mostrando os estágios evolutivos da matéria orgânica de acordo com o aumento da profundidade de soterramento, pressão e temperatura (adaptado de Peters & Moldowan, 1993).....	26
Figura 7.	Seção geológica esquemática mostrando os elementos essenciais para a formação de um sistema petrolífero. Neste esquema a trapa é estratigráfica. As setas indicam os sentidos de migração tanto primária quanto secundária do óleo gerado (adaptado de Tissot & Welte, 1984).....	27
Figura 8.	Divisão dos componentes químicos do petróleo (adaptado de Killips & Killips, 2005).....	29
Figura 9.	Estruturas dos terpanos tricíclico e tetracíclico, amplamente aplicados na diferenciação do ambiente de deposição da matéria orgânica.....	33
Figura 10.	Estrutura de um hopano.....	34
Figura 11.	Estruturas dos esteranos, amplamente empregados na caracterização de fonte da matéria orgânica.....	35
Figura 12.	Estrutura do poliprenóide tetracíclico (TPP), comumente associado com ambientes de baixa salinidade.....	35
Figura 13.	Parâmetros que podem ser aplicados na estimativa da maturidade de óleos brutos e extratos de rocha em relação a determinadas faixas na janela de geração de óleo. A estimativas são aproximadas. As barras sólidas indicam a faixa para cada razão em relação a janela de geração de óleo, em que as mesmas alcançam o equilíbrio (valores constantes) indicados pelos números ao final, exceto para as razões $18\beta/(\alpha+\beta)$ Oleanano, $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ C30 hopanos e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\beta+\beta\alpha)$ Hopanos em que os números 10, 5 e 0, respectivamente, indicam os valores mínimos. Os números em meio as barras indicam valores intermediários em estágios iniciais de maturação (adaptado de Peters et al., 2005).....	36
Figura 14.	Estruturas do trisnorhopanos, amplamente aplicados na caracterização da maturidade térmica da matéria orgânica.....	37
Figura 15.	Estruturas de trimetil-naftalenos, compostos aromáticos geralmente aplicados na caracterização da maturidade térmica da matéria orgânica.....	38
Figura 16.	Estruturas do fenantreno e metil-fenantrenos, compostos aromáticos aplicados principalmente na caracterização da maturidade térmica da matéria orgânica.....	39

Figura 17. Escala PM mostrando a remoção dos grupos de compostos selecionados de acordo com diferentes níveis de biodegradação (adaptado de Peters & Moldowan, 1993; Wenger et al., 2002). Escala PM mostrando a remoção dos grupos de compostos selecionados de acordo com diferentes níveis de biodegradação (adaptado de Peters & Moldowan, 1993; Wenger et al., 2002).....	41
Figura 18. Estrutura do 25-norhopano, composto geralmente associado com amostras de óleo e extratos de rocha severamente biodegradados.....	41
Figura 19. Desenho esquemático de um monômero de asfalteno mostrando possíveis localizações para adsorção e oclusão de moléculas que não são covalentemente ligadas. Estas seriam adsorvidas em superfícies moleculares ou fisicamente “presas” (adaptado de Snowdon et al., 2016).....	44
Figura 20. Modelo esquemático mostrando componentes ocluídos primários sendo transferidos e novos componentes sendo ocluídos dentro das macromoléculas durante a evolução querogênio-asfalteno-betume sólido (adaptado de Cheng et al., 2017).....	45
Figura 21. Elementos básicos na instrumentação de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (adaptado de Kitson et al., 1996).....	46
Figura 22. Representações gráficas em cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. A) Espectro de massa. B) Cromatograma de íons totais. C) Cromatograma de íons selecionados. D) Cromatograma com ocorrência de UCM. $m/z$ = relação massa-carga. UCM = <i>Unresolved complex mixture</i> .....	48
Figura 23. Fluxograma das etapas metodológicas adotadas nesta pesquisa.....	49
Figura 24. Seção geológica esquemática mostrando a configuração dos campos petrolíferos A e B e a disposição das amostras de acordo com a distância da principal falha responsável pela migração do óleo aos reservatórios.....	50

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>TEXTO INTEGRADOR.....</b>	<b>14</b>
1.1.	INTRODUÇÃO.....	14
1.2.	OBJETIVOS.....	15
<b>1.2.1.</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>15</b>
<b>1.2.2.</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>16</b>
1.3.	CONTEXTO GEOLÓGICO.....	16
<b>1.3.1.</b>	<b>Bacia de Campos.....</b>	<b>16</b>
1.3.1.1.	Arcabouço tectono-estrutural.....	16
1.3.1.2.	Evolução tectônica e estratigrafia.....	17
1.3.1.2.1.	<i>Sequência Rifte.....</i>	<i>18</i>
1.3.1.2.2.	<i>Sequência Transicional.....</i>	<i>20</i>
1.3.1.2.3.	<i>Sequência de Margem Passiva.....</i>	<i>21</i>
1.3.1.3.	Sistema petrolífero da Bacia de Campos.....	22
1.4.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
<b>1.4.1.</b>	<b>Petróleo.....</b>	<b>24</b>
1.4.1.1.	Formação, migração e acumulação.....	25
1.4.1.2.	Composição química do petróleo.....	28
1.4.1.3.	Biodegradação.....	30
<b>1.4.2.</b>	<b>Geoquímica orgânica de petróleo.....</b>	<b>31</b>
1.4.2.1.	Biomarcadores.....	31
1.4.2.2.	Correlações geoquímicas.....	32
1.4.2.2.1.	<i>Parâmetros de fonte.....</i>	<i>32</i>
1.4.2.2.2.	<i>Parâmetros de maturação térmica.....</i>	<i>35</i>
1.4.2.2.3.	<i>Parâmetros de biodegradação.....</i>	<i>39</i>
<b>1.4.3.</b>	<b>Asfaltenos.....</b>	<b>42</b>
<b>1.4.4.</b>	<b>Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.....</b>	<b>45</b>
1.4.4.1.	Cromatografia gasosa.....	46
1.4.4.2.	Espectrômetro de massas.....	47
1.4.4.3.	Espectro de massa e cromatogramas.....	47
1.5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
<b>1.5.1.</b>	<b>Amostras.....</b>	<b>50</b>
<b>1.5.2.</b>	<b>Preparação das amostras.....</b>	<b>51</b>
1.5.2.1.	Precipitação de asfaltenos.....	51

1.5.2.2.	Hidrocarbonetos adsorvidos.....	51
1.5.2.3.	Hidrocarbonetos ocluídos.....	51
1.5.2.4.	Cromatografia líquida.....	52
1.5.2.5.	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas.....	52
1.6.	PRINCIPAIS RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
1.7.	CONCLUSÕES.....	58
1.8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
<b>2.</b>	<b>ARTIGO.....</b>	<b>69</b>
<b>3.</b>	<b>COMPLEMENTOS.....</b>	<b>103</b>

## **ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Esta dissertação de mestrado está estruturada em 01 artigo submetido em periódico classificado nos estratos Qualis-CAPES B1. A sua organização compreende as seguintes partes principais:

### **I TEXTO INTEGRADOR**

Texto integrador composto pelos seguintes subitens: a) introdução com formulação do problema de investigação e a hipótese; b) objetivos da pesquisa; c) o contexto geológico do objeto de estudo; d) referencial teórico acerca do tema e metodologia da pesquisa; e) os materiais e métodos aplicados; f) resumo dos principais resultados e discussões desenvolvidas no artigo de forma integradora; g) conclusões; h) referências bibliográficas citadas.

### **II ARTIGO**

Artigo intitulado “*Characterization of heavy oils from Campos Basin, Brazil: free biomarkers in oil, adsorbed and occluded in asphaltenes*” cuja submissão foi realizada ao periódico *Journal of Petroleum Science & Engineering*. Apresenta a descrição e discussão detalhadas do objeto de estudo em formatação distinta daquela em que foi submetido.

### **III COMPLEMENTOS**

Anexos indicados à compreensão da dissertação, além do comprovante de status do artigo científico emitido pela revista ou pelo editor.

## 1. TEXTO INTEGRADOR

### 1.1. INTRODUÇÃO

A Bacia de Campos localiza-se na margem continental sudeste brasileira cobrindo uma área de aproximadamente 100.000 Km<sup>2</sup>, a qual é distribuída predominantemente na porção *offshore* dos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo. Consiste em uma importante província petrolífera em bacia do tipo margem divergente na América do Sul, com registro sedimentar desde o Eocretáceo, sendo relacionada a ruptura do supercontinente Gondwana e a subsequente abertura do Oceano Atlântico Sul (Milani & Thomaz Filho, 2000; Bruhn *et al.*, 2003; Mohriak *et al.*, 2012; Castro & Picolini, 2015). Em vista de sua importância, diversos trabalhos relacionados a sua caracterização estratigráfica e estrutural têm sido realizados, assim como a seus sistemas petrolíferos (Meister, 1984; Guardado *et al.*, 1989; 2000; Mohriak *et al.*, 1990; 2008; 2012; Mello *et al.*, 1994).

A produção dos campos de petróleo da Bacia de Campos provém de diversos reservatórios datados desde o Neocomiano até o Mioceno Inferior, em geral apresentando um controle estrutural acentuado por meio de falhas e dobras, mas também estratigráfico a exemplo de transições de fácies, acunhamento da camada de rocha reservatório e erosão. Em relação principalmente aos reservatórios turbidíticos, sua compartimentação se deu a partir de falhas geradas por halocinese presentes nos evaporitos subjacentes do Aptiano, ao mesmo passo que estas falhas consistem na principal rota de migração de óleos provenientes de rochas fontes do pré-sal, depositadas durante a Sequência Rifte da bacia (Meister, 1984; Guardado *et al.*, 1989; Mello *et al.*, 1994; Bruhn *et al.*, 2003; Delgado *et al.*, 2018). Além disso, falhas são consideradas um dos fatores de cunho geológico que influenciam nos principais *trends* de parâmetros de biomarcadores em reservatórios, possibilitando o realce ou redução de processos geoquímicos (Head *et al.*, 2003; Larter *et al.*, 2003). Em estudos anteriores, a distância da principal falha responsável pelo preenchimento de reservatórios mostrou influenciar na biodegradação e maturação térmica de óleos da Bacia de Campos (Nascimento *et al.*, 1999; Soldan *et al.*, 1995).

No reservatório, a composição química do petróleo é comumente alterada por processos denominados de alterações pós-acumulação ou secundárias, como por exemplo a biodegradação (Tissot & Welte, 1984; Zhang *et al.*, 2014; Niu *et al.*, 2018), consistindo no consumo seletivo de hidrocarbonetos pela ação de bactérias aeróbicas

e anaeróbicas por meio de diferentes rotas metabólicas (Tissot & Welte, 1984; Connan, 1984; Aitken *et al.*, 2004; Jones *et al.*, 2008). Uma vez que este processo afeta a qualidade de um óleo, a determinação dos graus de biodegradação tem sido amplamente aplicada na área do petróleo e gás, contribuindo com o entendimento acerca da evolução de uma bacia produtora, além de uma exploração satisfatória. Em abordagem geoquímica de óleos provenientes da Bacia de Campos, Soldan *et al.* (1995) identificaram uma mistura entre óleos biodegradados e não-biodegradados devido aos eventos de migração e biodegradação que ocorreram durante os sucessivos episódios de preenchimento do reservatório.

Neste contexto, uma ferramenta geoquímica consagrada na caracterização de óleos é a análise de biomarcadores (Peters *et al.*, 2005), em que durante a última década principalmente, biomarcadores ocluídos em estruturas asphaltênicas têm se destacado. Diversos trabalhos mostraram de forma concisa que estas moléculas podem ser bem preservadas, e portanto, protegidas de alterações secundárias dentro do reservatório, retendo assim informações geoquímicas primárias ao longo do tempo geológico (Liao & Geng, 2002; Silva *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2010; 2012; Cheng *et al.*, 2012, 2015, 2016, 2017; Snowdon *et al.*, 2016). Além de ser uma ferramenta relativamente recente, apenas poucos estudos envolvendo a caracterização de biomarcadores ocluídos em asfaltenos foram publicados em domínio público abrangendo óleos de bacias brasileiras (Silva *et al.*, 2007; 2008; 2009; Azevedo *et al.*, 2009; Franco *et al.*, 2014; Severino *et al.*, 2020).

No presente estudo, foi realizada a análise de biomarcadores de seis amostras de óleo da Bacia de Campos por meio de suas frações de hidrocarbonetos livres no óleo, adsorvidos e ocluídos nas estruturas asphaltênicas, caracterizando-as de acordo com parâmetros geoquímicos relacionados a biodegradação, fonte e maturação térmica.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Determinar a aplicabilidade dos parâmetros de biomarcadores principalmente para a fração de hidrocarbonetos ocluídos presente em óleos pesados da Bacia de Campos, correlacionando a sua origem, maturação térmica e processos de

biodegradação, através de sua análise e comparação com biomarcadores livres no óleo bem como adsorvidos na estrutura dos asfaltenos.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- A) Isolar quimicamente os asfaltenos e analisar a composição das frações de hidrocarbonetos livres nos óleos, adsorvidos e ocluídos nas estruturas asfaltênicas;
- B) Realizar a caracterização geoquímica das amostras de óleo e principalmente de seus hidrocarbonetos ocluídos;
- C) Identificar o grau de biodegradação aos quais as amostras foram submetidas e suas variações entre as frações de hidrocarbonetos;
- D) Inferir uma correlação das frações de hidrocarbonetos livres e ocluídos em relação a fonte e ambiente deposicional;
- E) Identificar o grau de maturação térmica dos óleos.

## 1.3. CONTEXTO GEOLÓGICO

### 1.3.1. Bacia de campos

A Bacia de Campos localiza-se em águas territoriais dos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, com uma área de aproximadamente 100.000 km<sup>2</sup> (Fig. 1). É limitada ao norte pelo Alto de Vitória, ao sul pelo Alto de Cabo Frio, a oeste por rochas ígneas e metamórficas da Faixa Ribeira e a leste pelo acunhamento dos sedimentos em direção à planície abissal oceânica (Castro & Picolini, 2015).

#### 1.3.1.1. Arcabouço tectono-estrutural

A Bacia de Campos é considerada uma bacia do tipo margem divergente pois têm sua evolução relacionada à tectônica extensional que se implantou devido a separação das placas tectônicas da América do Sul e da África, com registro geológico desde o Eocretáceo (Milani & Thomaz Filho, 2000; Bruhn *et al.*, 2003; Mohriak *et al.*, 2012, Castro & Picolini, 2015). As principais estruturas presentes em seu embasamento correspondem a falhas normais sintéticas e antitéticas, falhas transcorrentes e zonas de acomodação que controlaram a ocorrência de riftes, *horsts*

e grábens, promovendo a compartimentação da bacia (Fig. 2) (Castro & Picolini, 2015).

Esse arcabouço controlou diretamente as feições tectono-sedimentares das primeiras sequências deposicionais por meio de baixos de deposição em contraste com altos estruturais, enquanto nas últimas sequências houve a adição do fator subsidência térmica crustal além de movimentação halocinética (Milani & Thomaz Filho, 2000; Castro & Picolini, 2015). Com isso, foram gerados três grandes domínios estruturais: distensivo em águas rasas, translacional em águas profundas e compressivo em águas ultra profundas (sequência mais jovem) e dentre as estruturas presentes estão falhas normais lítricas com anticlinais de compensação (*rollovers*) associadas, sintéticas e antitéticas, estruturas do tipo jangada, anticlinais relacionadas a halocinese, além de falhamentos transcorrentes e inversos (Guardado *et al.*, 1989; Castro & Picolini, 2015).

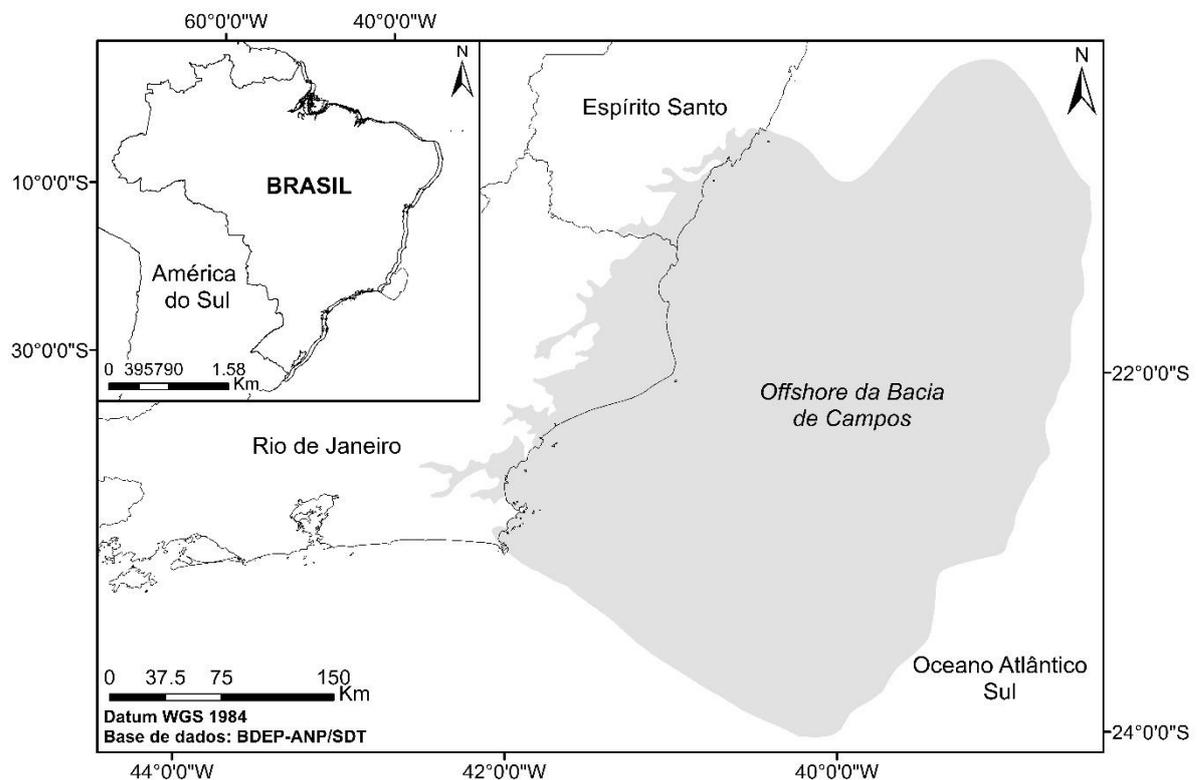


Figura 1. Mapa de localização da Bacia de Campos.

### 1.3.1.2. Evolução tectônica e estratigrafia

O modelo tectono-estratigráfico da Bacia de Campos é definido por diferentes padrões de tectônica e sedimentação relacionados a margens divergentes (Milani & Thomaz Filho, 2000; Mohriak, 2012; Castro & Picolini, 2015). Sua estratigrafia é

dividida em três unidades tectono-sedimentares ou mega-sequências: Sequência Rifte (Não-marinha), Sequência Transicional (Pós-rifte) e Sequência de Margem Passiva (Drifte, Marinha) (Winter *et al.*, 2007) (Fig. 3).

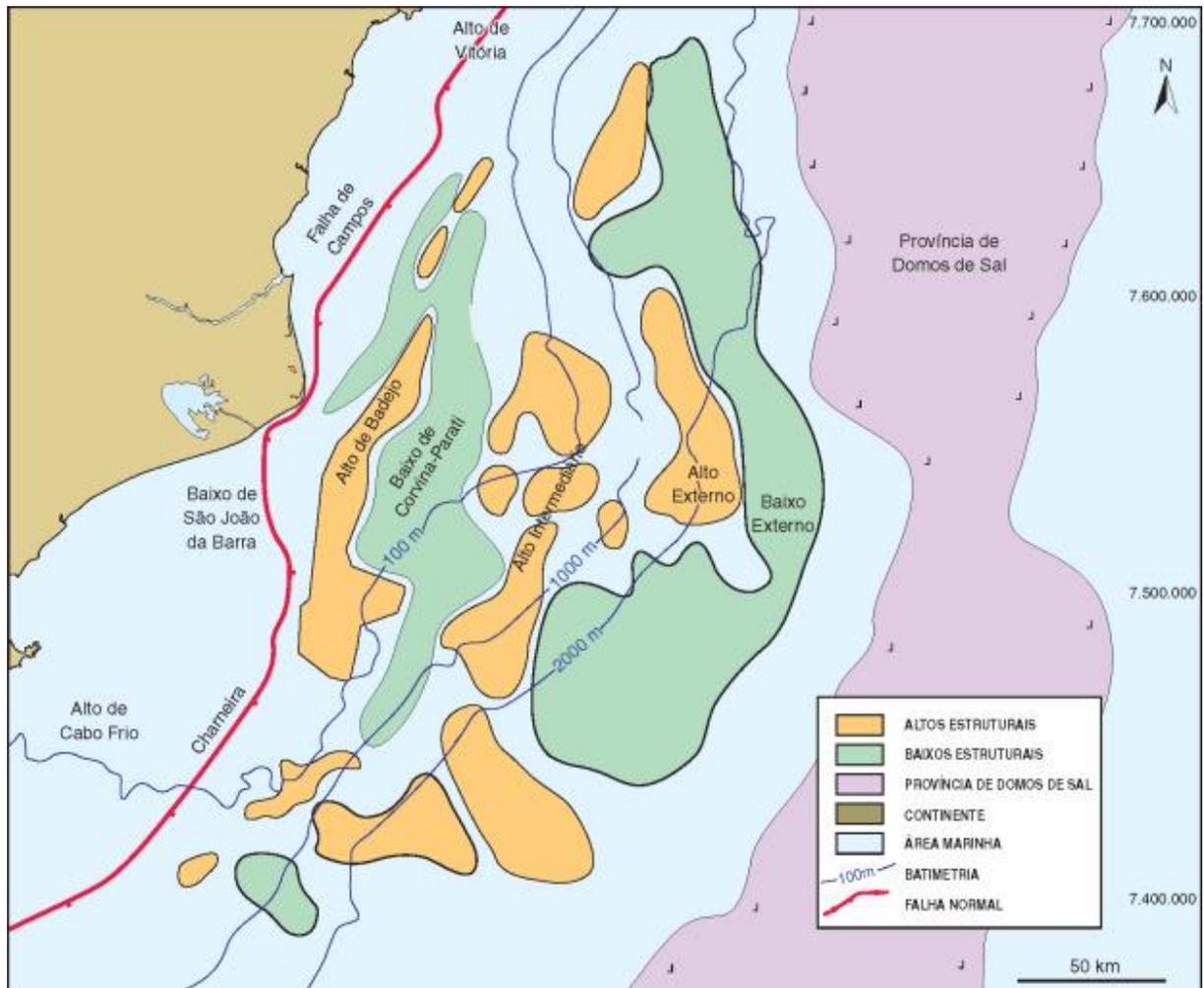


Figura 2. Principais compartimentos estruturais da Bacia de Campos (a partir de Castro & Picolini, 2015).

#### 1.3.1.2.1. Sequência Rifte

Esta sequência corresponde ao Neocomiano, com rochas de idades entre 135 e 118 Ma, cujo limite inferior é dado pela não-conformidade com o embasamento Pré-cambriano, e o limite superior é caracterizado por discordância do tipo erosiva por meio da Discordância Pré-Alagoas. É representada como uma fase de subsidência mecânica da bacia com controle estrutural do embasamento, em que a sedimentação é essencialmente continental variando de salobra a hipersalina (Guardado *et al.*, 1989; Gibbs *et al.*, 2003). Em sua base está a Formação Cabiúnas, constituída de basaltos toleíticos a subalcalinos e rochas vulcanoclásticas como brechas e tufos que se alternam ciclicamente (Mizusaki & Thomaz Filho, 1988).

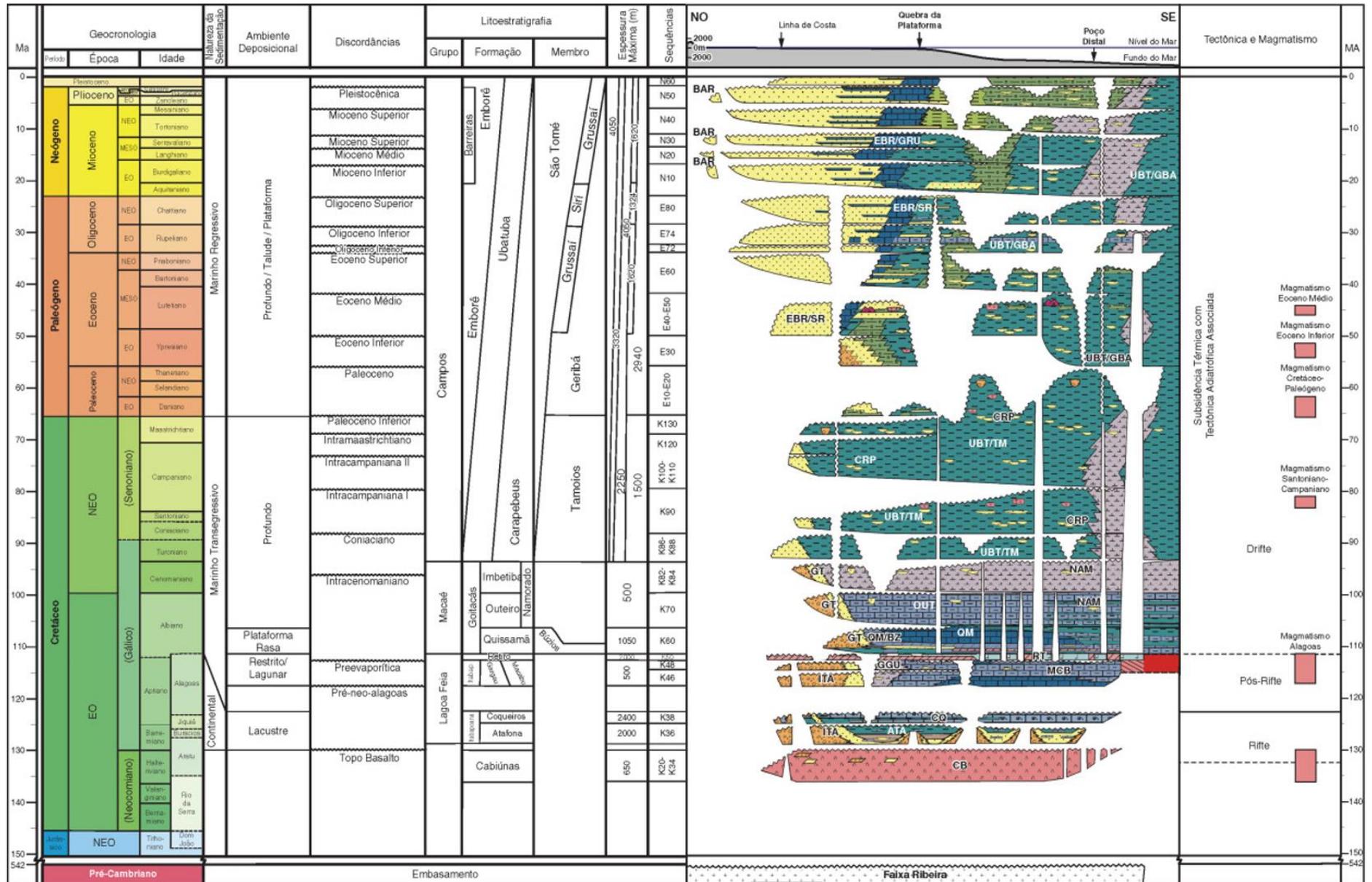


Figura 3. Carta estratigráfica da Bacia de Campos (a partir de Winter *et al.*, 2007).

Nesta sequência ocorre o Grupo Lagoa Feia, composto de uma associação de rochas geradas em ambientes de fan-deltas, rios entrelaçados e lagos. Divide-se em três formações: Itabapoana, Atafona e Coqueiros (Winter *et al.*, 2007). A Formação Itabapoana constitui-se de depósito de leques deltaicos e fluviais, com a ocorrência de conglomerados e arenitos (maciços, laminados ou com estratificação cruzada), e também ricos em fragmentos de basaltos, quartzo e feldspato, geralmente apresentando granodecrescência ascendente. Os depósitos lacustres desta formação apresentam fácies proximais compostas por calcarenitos bioclásticos, e distais compostas por folhelhos carbonosos (Guardado *et al.*, 1989).

As formações Atafona e Coqueiros apresentam fácies semelhantes, com predominância de depósitos lacustres compostos por arenitos, siltitos e folhelhos ricos em matéria orgânica. O Folhelho Buracica corresponde a um importante intervalo gerador de hidrocarbonetos dentro da Formação Atafona, enquanto a Formação Coqueiros apresenta o principal intervalo gerador da Bacia de Campos como um todo, atribuído ao Folhelho Jiquiá (Mello *et al.*, 1995). Ainda na Sequência Rifte, existem importantes reservatórios de petróleo relacionados a coquinas (calcarenitos bioclásticos), que juntamente com calcirruditos constituem as fácies proximais lacustres da Formação Coqueiros (Guardado *et al.*, 1989).

#### 1.3.1.2.2. Sequência Transicional

A Sequência Transicional da bacia representa um período de quiescência tectônica por meio de uma fase intermediária entre subsidência mecânica e térmica, assim como entre uma sedimentação continental e marinha. Corresponde as porções superiores do Grupo Lagoa Feia e do Andar Alagoas (118 a 112 Ma) (Guardado *et al.*, 1989; Castro & Picolini, 2015). Dias *et al.* (1990) dividiram esta sequência em duas unidades principais: uma Unidade Inferior, constituída de rochas siliciclásticas e carbonáticas (Membros Itabapoana, Gargaú e Macabu), e uma Unidade Superior, formada por rochas evaporíticas (Membro Retiro).

No primeiro caso, têm-se fácies proximais (conglomerados polimíticos) e distais (calcários estromatolíticos, lamitos, lamas carbonáticas, retrabalhamento de fácies) de leques aluviais, rios e de mar raso. Já Formação Retiro é caracterizada por sedimentos químicos de ambientes de laguna e de *sabkha*, com zoneamento proximal-distal marcado pela ocorrência de anidrita, anidrita/halita e anidrita/halita/carnalita/silvita (Mohriak *et al.*, 2008; Castro & Picolini, 2015).

### 1.3.1.2.3. Sequência de Margem Passiva

Subsidência térmica com sedimentação marinha franca e halocinese restrita representam a Sequência de Margem Passiva da Bacia de Campos, contendo rochas que datam do Albiano ao Holoceno. Corresponde aos Grupos Macaé (Formações Goitacás, Quissamã, Imbetiba e Outeiro) e Campos (Formações Ubatuba, Carapebus e Emborê) (Dias *et al.*, 1990; Winter *et al.*, 2007).

O Grupo Macaé está disposto concordantemente sobre os evaporitos do Membro Retiro (Castro & Picolini, 2015). A Formação Goitacás representa ambientes proximais em que na porção norte da bacia caracteriza-se por depósitos de leques aluviais com conglomerados polimíticos e arenitos grossos a finos, enquanto na porção sul ocorrem depósitos de laguna com calcilitos, arenitos finos e pelitos, além de fácies de praia (Guardado *et al.*, 1989).

A Formação Quissamã registra fácies de um sistema carbonático de alta a baixa energia e com zoneamento ambiental proximal-distal. Nesta formação têm-se os principais reservatórios do Grupo Macaé, correspondendo a calcarenitos oolíticos e oncolíticos depositados em bancos de águas rasas (Winter *et al.*, 2007). A Formação Imbetiba é composta por margas bioturbadas, em que estes pelitos marcam uma cunha de depósitos clásticos que definem o fim da ocorrência dos carbonatos do Grupo Macaé (Winter *et al.*, 2007).

A Formação Outeiro registra um oceano mais profundo através de sedimentação siliciclástica-carbonática. Da base para o topo suas rochas são distribuídas em calcilitos, folhelhos e margas, em que para as últimas têm-se vazas de microfósseis e conteúdo moderado de matéria orgânica devido a subida progressiva do nível relativo do mar (Guardado *et al.*, 1989). É importante ressaltar a ocorrência de corpos de arenitos provenientes de fluxos gravitacionais (Arenito Namorado) que se intercalam com estes sedimentos finos, o que evidencia uma subsidência acentuada da plataforma, além de constituírem importantes reservatórios de hidrocarbonetos (Dias *et al.*, 1990).

Sobreposto ao Grupo Macaé têm-se o Grupo Campos, composto de rochas depositadas em ambientes proximais (Formação Emborê), marinhos distais (Formação Ubatuba) e depósitos turbidíticos (Formação Carapebus). A transição ocorreu há 93 Ma marcada por uma discordância erosiva acentuada na bacia (Castro & Picolini, 2015). A Formação Emborê é caracterizada por conglomerados polimíticos

e arenitos típicos de leques aluviais, além de arenitos de praia estratificados e com laminações marcadas por minerais pesados.

Depósitos finos provenientes de uma sedimentação hemipelágica como folhelhos e margas ricos em foraminíferos e nanofósseis calcários (muito utilizados em datações de intervalos da bacia) constituem a Formação Ubatuba. Já a Formação Carapebus, constitui-se principalmente de turbiditos provenientes de fluxos sedimentares gravitacionais submarinos. Seus depósitos alcançam centenas de metros, e variam desde conglomerados até arenitos muito finos associados a sedimentos lamosos com depósitos subordinados de escorregamentos e fluxos de detritos. A Formação Carapebus abrange os principais reservatórios de hidrocarbonetos da Bacia de Campos, incluindo os seus campos gigantes (Roncador, Albacora, Albacora Leste, Barracuda) e o Complexo Marlim (Marlim, Marlim Sul e Marlim Leste) (Castro & Picolini, 2015).

Um importante evento magmático subalcalino a alcalino ocorreu na porção sul da bacia entre 83 e 45 M.a., resultando em corpos intrusivos de diabásio e extrusivos de basaltos, bem como brechas e hialoclasitos. Sua ocorrência é marcante próximo ao Alto de Cabo Frio, em que os pacotes de vulcanitos interferem na estruturação de trapas de petróleo (Castro & Picolini, 2015).

No Neomioceno ocorreu a deposição de uma espessa cunha de sedimentos progradantes em águas profundas, condicionada pela ação de correntes de fundos, dando o perfil convexo que caracteriza a fisiografia da região (Souza Cruz, 1995; Castro & Picolini, 2015).

#### 1.3.1.3. Sistema petrolífero

Dados geoquímicos indicam excelente potencial gerador para os folhelhos ricos em matéria orgânica do Grupo Lagoa Feia (Guardado *et al.*, 2000), em que as Formações Coqueiros e Atafona consistem no principal intervalo gerador da Bacia de Campos, representadas pelos Folhelhos Jiquiá e Buracica, respectivamente (Castro & Picolini, 2015). Estes folhelhos foram depositados nos baixos estruturais durante a sequência rifte, e o ambiente sedimentar variou de lacustre de água doce durante o Andar Buracica a lacustre salobro a salino durante o Andar Jiquiá (Eo-Aptiano) (Dias *et al.*, 1990; Castro & Picolini, 2015). Em recente estudo, Delgado *et al.* (2018) sugeriu o Grupo Macaé com um possível intervalo gerador ativo no campo petrolífero de

Marlim Leste, de acordo com os seus padrões de maturação suficientes, rocha fonte e potencial gerador de hidrocarboneto.

Rochas reservatório são amplamente distribuídas na bacia em relação ao tempo e espaço: basaltos fraturados neocomianos e coquinas do Barremiano, calcarenitos e calciruditos do Albiano Inferior a Médio, turbiditos siliciclásticos do Albiano Superior ao Mioceno Inferior, em que os turbiditos são considerados os reservatórios de petróleo mais importantes (Bruhn, 1999; Guardado *et al.*, 2000, Bruhn *et al.*, 2003).

A maioria dos óleos na Bacia de Campos são relacionados ao sistema petrolífero Lagoa Feia-Carapebus (!) (Guardado *et al.*, 1989; 2000), em que a sincronia entre geração e trapeamento propiciou condições favoráveis para isso. A geração de petróleo começou no Santoniano-Coniaciano, alcançando seu pico durante o Mioceno Superior e continuando ativo até os dias atuais (Fig. 4) (Mello *et al.*, 1994, Jahnert *et al.*, 1998). Os campos de petróleo localizados na sequência rifte são associados com altos intrabaciais, em que o óleo migrado foi trapeado nos flancos de altos regionais.

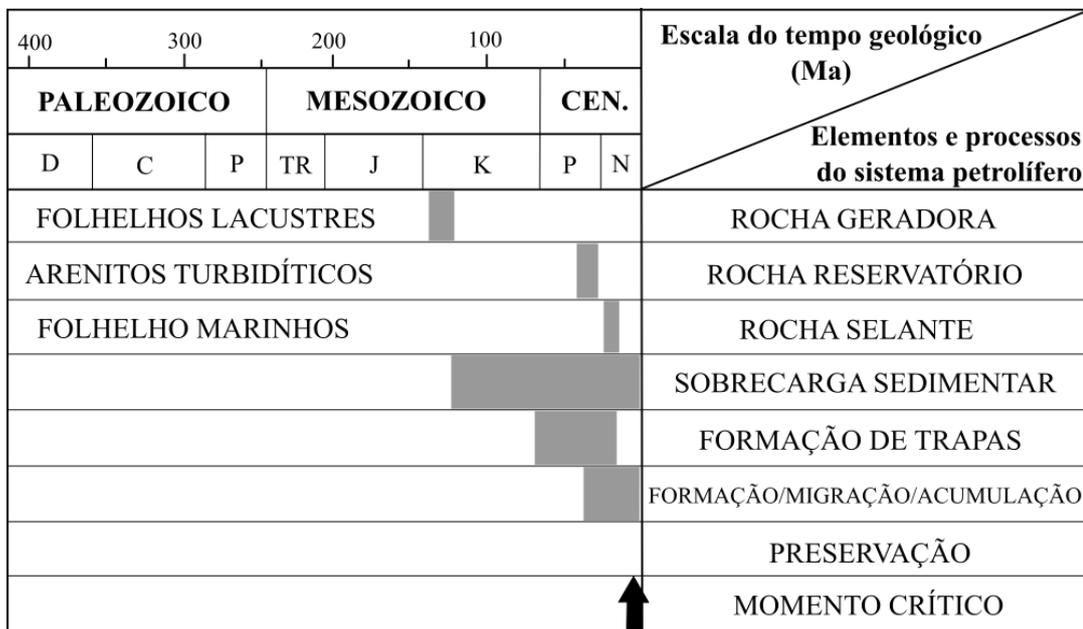


Figura 4. Carta de eventos do sistema petrolífero Lagoa Feia–Carapebus (!) (adaptado de Mello *et al.*, 1994).

Uma vez que a Bacia de Campos apresenta uma variedade de reservatórios como mencionado, essas acumulações de óleo possuem um controle estrutural e/ou estratigráfico. Por exemplo, em coquinas barremianas o óleo trapeado é definido por uma combinação de falhas, acunhamento das camadas de coquinas e diagênese por meio da cimentação de quartzo e calcita. A principal rota de migração de óleo proveniente de rochas geradoras até os reservatórios do pós-sal ocorre por meio de

falhas geradas por halocinese que abriu janelas na seção salina (Fig. 5) (Mello *et al.*, 1994; Lucchesi *et al.*, 1995; Jahnert *et al.*, 1998; Guardado *et al.*, 2000; Bruhn *et al.*, 2003; Delgado *et al.*, 2018).

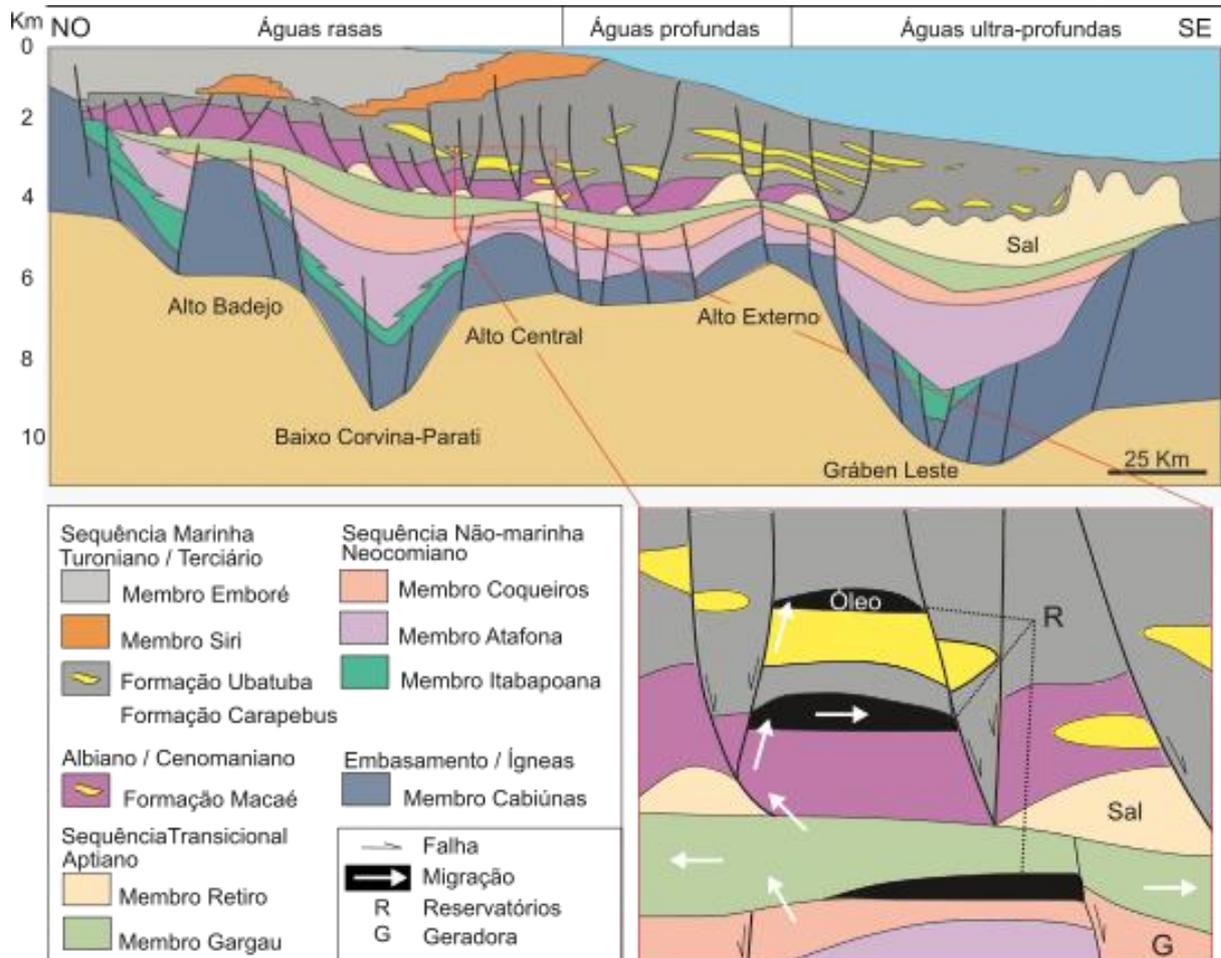


Figura 5. Seção geológica regional da Bacia de Campos, com esquema que mostra os caminhos de migração do óleo de rochas geradoras do pré-sal aos reservatórios turbidíticos por meio de falhas (adaptado de Mohriak *et al.*, 1990; Castro & Picolini, 2015).

## 1.4. REFERENCIAL TEÓRICO

### 1.4.1. Petróleo

O termo petróleo designa uma mistura complexa de hidrocarbonetos que ocorre na Terra. É frequentemente aplicado à forma líquida desta mistura, comumente chamado de petróleo bruto, mas como termo técnico, também inclui o gás natural e a forma viscosa ou sólida conhecida como betume (Tissot & Welte, 1984; Selley, 1998; Peters *et al.*, 2005).

O petróleo provém da matéria orgânica acumulada junto a sedimentos finos em ambientes de circulação restrita, ou seja, de baixa energia, que possui uma maior taxa de preservação devido à presença limitada de oxigênio característica de um ambiente anóxico. Com o progressivo aumento da profundidade de soterramento, logo da temperatura e pressão, esta matéria orgânica passa por modificações em sua estrutura o que gera diferentes produtos incluindo o petróleo (Tissot & Welte, 1984).

#### 1.4.1.1. Formação, migração e acumulação

Toda a matéria orgânica é originalmente formada a partir da fotossíntese, processo este condicionado por fatores físicos, químicos e biológicos específicos e amplamente discutidos na literatura (Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005). A deposição de sedimentos ricos em matéria orgânica por sua vez, é favorecida por altas taxas de produção da mesma, bem como pelo seu alto potencial de preservação. Uma vez formada e depositada, um curto tempo de exposição na interface água-sedimento e a baixa concentração de oxigênio no ambiente deposicional são fatores essenciais para sua preservação (Selley, 1998).

Tissot (1977) definiu três principais fases na transformação da matéria orgânica em função do incremento da profundidade de soterramento, logo, da pressão e temperatura associadas (Fig. 6). Durante a diagênese, a matéria orgânica é submetida a pequenas profundidades e baixas temperaturas (até 1000 m e 60 °C, respectivamente). Tem início com a degradação bioquímica através da atividade de microrganismos aeróbicos e anaeróbicos, sucedendo em progressivas mudanças na composição química da matéria orgânica, o que resulta em sua condensação e insolubilização. O produto final do processo de diagênese é o querogênio, definido como a fração insolúvel da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares (Tissot & Welte, 1984; Killips & Killips, 2005).

Além do querogênio, também há uma fração solúvel em solvente orgânico denominada de betume, sendo composta de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos derivados de biopolímeros pouco alterados. É importante ressaltar que nesta etapa já se tem os primeiros produtos do petróleo (compostos ricos em heteroátomos), além de uma pequena quantidade de gás metano que pode ser gerada (Tissot & Welte, 1984).

Na catagênese, o querogênio é submetido a temperaturas da ordem de 60 °C a 150 °C, resultando na geração sucessiva de óleo, condensado além de gás úmido

(Fig. 6). Moléculas de hidrocarbonetos são produzidas, principalmente dos alifáticos. No início deste estágio, o querogênio passa pela zona de geração de óleo, também chamada de janela do óleo (*oil window*), predominando a geração de hidrocarbonetos líquidos sobre os gasosos, como iso-, ciclo- e *n*-alcanos de médio peso molecular. O final da catagênese é definido pela perda completa das cadeias alifáticas pelo querogênio (Tissot & Welte, 1984).

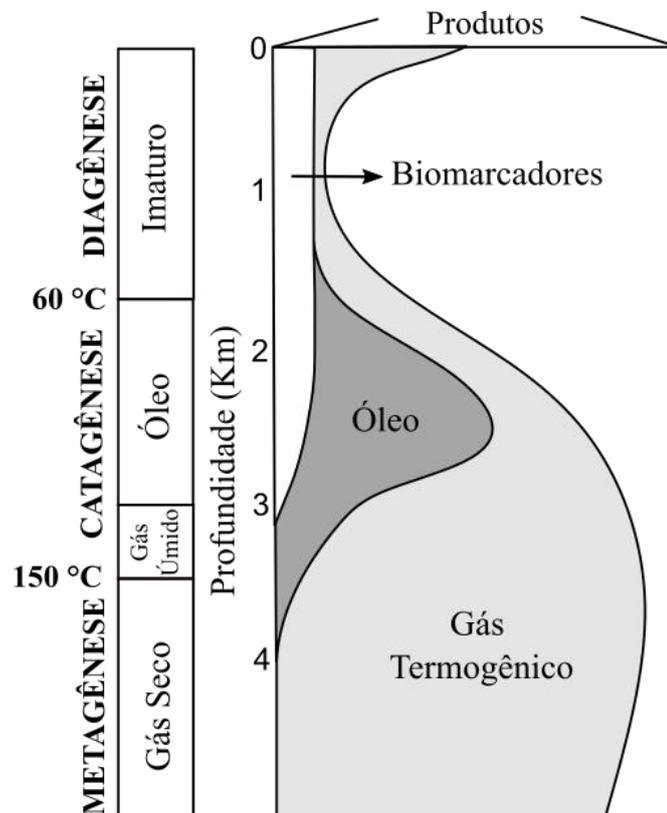


Figura 6. Esquema mostrando os estágios evolutivos da matéria orgânica de acordo com o aumento da profundidade de soterramento, pressão e temperatura (adaptado de Peters & Moldowan, 1993).

Na metagênese, isto é, em temperaturas acima de 150 °C a aproximadamente 210 °C (Fig. 6), a matéria orgânica é representada basicamente por gás seco (metano) e um resíduo carbonoso devido à quebra relativamente mais fácil de hidrocarbonetos. Este estágio corresponde ao início do metamorfismo (Tissot & Welte, 1984). Uma vez gerado, o petróleo passa a integrar o que denomina-se de sistema petrolífero somado a outros elementos e processos os quais são ilustrados de forma geral na figura 7.

Rochas com matéria orgânica submetidas a um estágio de evolução térmica necessário para a degradação do querogênio são denominadas rochas geradoras, em que, devido ao aumento de pressão em resposta a progressiva compactação e a expansão volumétrica ocasionada pela formação do petróleo, ocorre a sua expulsão,

processo denominado de migração primária (Tissot & Welte, 1984; Selley, 1998). Já a migração definida como secundária, consiste no deslocamento do petróleo entre a rocha geradora e a trapa (contexto geológico que possibilita a acumulação de petróleo, ocorrendo por meio da rocha carreadora devido fatores como o desequilíbrio de pressão, a fluviabilidade e a pressão capilar) (Selley, 1998).

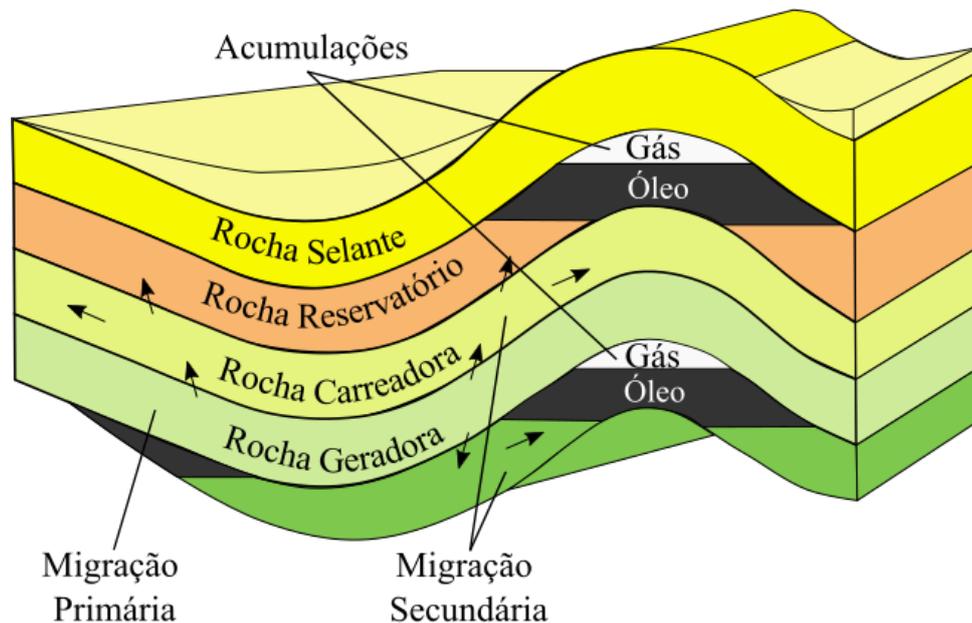


Figura 7. Seção geológica esquemática mostrando os elementos essenciais para a formação de um sistema petrolífero. Neste esquema a trapa é estratigráfica. As setas indicam os sentidos de migração tanto primária quanto secundária do óleo gerado (adaptado de Tissot & Welte, 1984).

Por fim, denomina-se de reservatório uma rocha com porosidade e permeabilidade adequadas à acumulação de petróleo, características que basicamente refletem sua textura. Geralmente de forma superposta, têm-se a rocha selante, que é caracterizada por sua baixa permeabilidade formando uma barreira sedimentar que impede a continuação da migração de hidrocarbonetos.

É importante ressaltar que uma trapa, definida anteriormente, contém água, óleo e/ou gás, podendo apresentar contatos bruscos ou transicionais entre estes elementos além de inclinação variável (Selley, 1998). Podem ser classificadas em trapas estruturais, estratigráficas, hidrodinâmicas ou mistas (Tissot & Welte, 1984; Selley, 1998).

A composição química do petróleo que chega à trapa depende essencialmente da natureza da matéria orgânica e da evolução do processo de geração e migração (Tissot & Welte, 1984).

#### 1.4.1.2. Composição química do petróleo

Em termos de elementos químicos, o petróleo consiste largamente em carbono e hidrogênio, contendo traços de vanádio (V), níquel (Ni), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), e embora tenha uma composição relativamente limitada, possui uma grande quantidade de compostos moleculares (Killops & Killops, 2005). Os compostos constituintes do petróleo podem ser divididos de diferentes formas. Uma destas é a divisão em dois grandes grupos de acordo com Selley (1998): hidrocarbonetos e heterocomponentes. Neste caso, o primeiro grupo contém três subgrupos, as parafinas, os naftenos e os compostos aromáticos. Em vista de um melhor entendimento, o modelo de composição mostrado em Killops & Killops (2005) é adotado neste trabalho como se segue.

Partindo das definições de querogênio e betume apresentadas no item 1.4.1.1., pode-se assumir que o betume é composto por três frações principais: asfaltenos, resinas e hidrocarbonetos. Asfaltenos e resinas, que não devem ser confundidas com resinas vegetais, são moléculas pesadas contendo N, S e O, enquanto os hidrocarbonetos possuem pesos moleculares mais baixos. Quando o betume é misturado com um hidrocarboneto leve, como por exemplo o pentano, este se separa em uma fração solúvel, denominada de malteno, e uma fração insolúvel, os asfaltenos. Os maltenos podem ser separados cromatograficamente de acordo com a solubilidade dos compostos e polaridade do solvente em: hidrocarbonetos alifáticos (ou saturados), aromáticos e resinas (ou NSO). Tradicionalmente, os hidrocarbonetos alifáticos são descritos em termos do seu conteúdo parafínico (alcano acíclico) e naftênico (cicloalcano).

As parafinas são hidrocarbonetos cujos átomos de carbono se interligam apenas por ligações simples, com uma fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ . Em condições normais de temperatura e pressão, parafinas com valores de  $n < 5$  são gasosas, assim como as com valores de  $n$  de 5 a 15 são líquidas. Já valores de  $n > 15$  gradam para líquidos viscosos e sólidos cerosos (Selley, 1998). Já os naftenos apresentam anéis com cinco (ciclopentanos) ou seis (ciclohexanos) carbonos, com uma fórmula geral  $C_nH_{2n}$ . São líquidos em condições normais de pressão e temperatura (Selley, 1998; Killops & Killops, 2005).

A estrutura molecular dos compostos aromáticos é baseada em um anel de seis átomos de carbono como seu composto mais simples representado pelo benzeno ( $C_6H_6$ ). Por fim, heterocomponentes como o N, S e O geralmente estão presentes nas

frações de resinas e asfaltenos, por isso comumente chamados de NSO (Selley, 1998). Esta relação composicional desde a matéria orgânica presente na rocha sedimentar é ilustrada na figura 8.

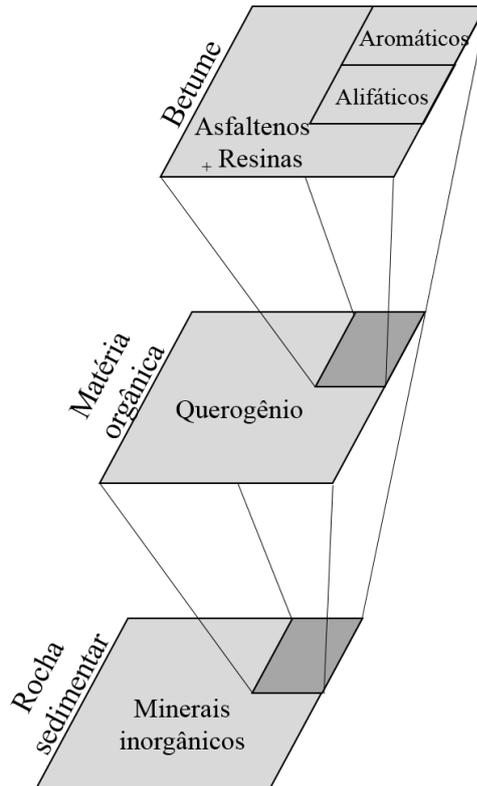


Figura 8. Divisão dos componentes químicos do petróleo (adaptado de Killops & Killops, 2005).

Uma vez no reservatório, o petróleo pode ter sua composição química primária alterada devido processos secundários de alteração de caráter físico, químico ou biológico. Um destes processos é a biodegradação.

#### 1.4.1.3. Biodegradação

Consiste na alteração do petróleo pela ação de bactérias por meio da remoção seletiva de determinados grupos de hidrocarbonetos. Normalmente, está associado ao influxo de água meteórica no reservatório, em que as bactérias que consomem os constituintes do petróleo são principalmente aeróbicas. Esta degradação acaba por influenciar nas propriedades físicas do óleo, sendo o seu estudo importante para um melhor aproveitamento nas etapas de produção, transporte, refino e distribuição de seus produtos (Tissot & Welte, 1984). A biodegradação de um óleo geralmente (Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005):

- Aumenta a viscosidade, o que reduz sua produtividade;
- Reduz seu grau API (*American Petroleum Institute*) que consiste em uma escala arbitrária que mede a sua densidade, reduzindo proporcionalmente o seu valor;
- Aumenta o teor de asfaltenos em relação aos hidrocarbonetos saturados e aromáticos;
- Aumenta a concentração de determinados metais, bem como o teor de enxofre;
- Aumenta a acidez;
- Adiciona compostos como ácidos carboxílicos e fenóis.

A biodegradação do petróleo requer condições que sustentem a vida microbiana. Quando as condições são ideais, grandes volumes de óleo são degradados em curto tempo em comparação com processos geológicos e geoquímicos (Connan, 1984; Palmer, 1993; Blanc & Connan, 1994). De maneira geral, para a degradação do petróleo ocorrer as seguintes condições se aplicam (Peters *et al.*, 2005):

- Acesso de microrganismos ao petróleo, presença de elétrons receptores e nutrientes inorgânicos. A água também deve estar presente;
- A fábrica da rocha sedimentar deve ser porosa e permeável suficientemente para permitir a difusão de nutrientes e a mobilidade bacteriana;
- As temperaturas do reservatório devem manter-se nos limites que suportam a vida. Observações empíricas indicam que temperaturas menores que 80 °C são ideais. Em condições típicas de gradiente geotermal tais temperaturas correspondem a profundidades menores que 2000 m. Exposições a altas temperaturas podem esterilizar o reservatório;
- Microrganismos capazes de degradar hidrocarbonetos devem estar presentes;
- A salinidade da água de formação geralmente deve ser menor que 100 – 150 ppm;
- O reservatório deve carecer de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) para micróbios aeróbicos ou conter menos que 5% para aqueles sulfato-redutores anaeróbicos para estarem ativos.

Como visto, os controles do processo de biodegradação de um óleo consistem na combinação de fatores geoquímicos e geológicos, como a profundidade e temperatura do reservatório, a relação entre o volume de óleo e a área do contato óleo-água (OWC) e contextos geológicos ligados a evolução da bacia sedimentar em questão que promovem o aumento da atividade biológica, como o soerguimento e denudação (Lafargue & Barker, 1988; Palmer, 1993; Head *et al.*, 2003; Larter *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2016). Por exemplo, de acordo com Head *et al.* (2003), óleos são

tipicamente mais biodegradados quanto mais próximos ao contato óleo-água devido a dispor de condições favoráveis para atividade microbiana. Já no contexto de diferentes pulsos, têm-se que o tempo de biodegradação é similar ao tempo de recarga do reservatório, assim óleos provenientes de um pulso primário são submetidos a um maior tempo de biodegradação em comparação com óleos provenientes de pulsos subsequentes. A caracterização destes processos bem como de suas influências na composição química de um óleo é realizada por meio de estudos que abrangem a geoquímica orgânica.

#### **1.4.2. Geoquímica orgânica de petróleo**

De acordo com Huc (2003), a geoquímica orgânica desempenhou um papel fundamental no que diz respeito à evolução das ideias sobre a origem dos hidrocarbonetos fósseis entre 1970 e 1980, bem como na identificação e formalização dos processos envolvidos na geração de óleo e gás. Ainda de acordo com este autor, a geoquímica do petróleo preocupa-se com a caracterização qualitativa e quantitativa de substâncias inseridas no contexto geológico de um sistema petrolífero. Este tipo de estudo serve a exploração de petróleo pois desenvolve ferramentas para descrever, compreender e prever questões relacionadas à formação e migração de petróleo e gás, à história térmica de bacias produtoras, composição de fluidos percolantes, entre outros aspectos. Fornece ainda informações importantes em escala de reservatório por meio de ferramentas como modelos conceituais e numéricos específicos construídos a partir da extrapolação de experimentos em laboratório. Dentre as ferramentas utilizadas na geoquímica orgânica encontra-se a análise de biomarcadores.

##### **1.4.2.1. Biomarcadores**

Os marcadores biológicos ou biomarcadores são compostos orgânicos detectados na geosfera, resultantes de organismos vivos e que não passaram por alterações consideráveis, ou apenas pequenas mudanças indiretas ocorridas na diagênese e catagênese, como por exemplo a perda de grupos funcionais e a aromatização. São moléculas orgânicas complexas correspondentes a produtos naturais específicos constituídos de carbono (C), hidrogênio (H) e outros elementos (N, S, O), sintetizados por organismos terrestres (plantas), marinhos pelágicos

(plânctons), marinhos bentônicos (algas, bactérias e outros micróbios) ou lagunares (Tissot & Welte, 1984). Também podem ser designados como fósseis moleculares devido à preservação da estrutura original do composto, ou seja, do seu esqueleto de carbono (Peters & Moldowan, 1993).

Os biomarcadores apresentam características de interesse à indústria do petróleo, como a associação com tipos específicos de organismos, estabilidade estrutural em determinados ambientes e transformações em seu arranjo químico devido ao craqueamento térmico, podendo ser aplicados para estabelecer uma relação entre precursor-produto, entre o produto natural e seu análogo presente na matéria orgânica das rochas geradoras (betume) e óleos. Também possibilita o estudo do ambiente deposicional e maturação térmica da matéria orgânica associada, além da biodegradação (Peters *et al.*, 2005). Por exemplo, os biomarcadores podem ser empregados em correlações óleo-rocha geradora, inclusive em caso de a possível rocha geradora não estar diretamente disponível, e correlações óleo-óleo entre amostras de uma mesma bacia (Peters & Moldowan, 1993). Na geoquímica de produção ou geoquímica de depósitos, permitem obter informações sobre a continuidade de depósitos e das características dos óleos de diferentes depósitos durante a produção conjunta.

#### 1.4.2.2. Correlações geoquímicas

Uma vez que uma gama de biomarcadores refletem seu precursor orgânico bem como sua transformação durante o tempo geológico, além do processo de biodegradação, estes são amplamente correlacionados em operações matemáticas a fim de se definir padrões aproximados de valores específicos que possam distinguir um grupo de amostras de óleo, logo também associá-las. Consistem em parâmetros geoquímicos, uma ferramenta importante na determinação da história geológica de um campo petrolífero, de sua história térmica, correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora, além da caracterização de óleos alterados. Os parâmetros geoquímicos utilizados nesta pesquisa são descritos nos itens subsequentes.

##### 1.4.2.2.1. Parâmetros de fonte

Biomarcadores de terpanos tricíclicos e tetracíclicos (Fig. 9) têm sido amplamente aplicados na caracterização de fonte de óleos brutos e seus ambientes



algas planctônicas e/ou bentônicas, ao passo que altas concentrações de hopanos são indicativas de matéria orgânica de origem terrestre e/ou matéria orgânica microbiana retrabalhada (Tissot & Welte, 1984; Moldowan *et al.*, 1986; Peters *et al.*, 2005). De forma geral, valores da razão Hopano/Esterano maiores que 5 são característicos de óleos lacustres, e valores abaixo de 5 são geralmente correlacionados com óleos marinhos (Peters *et al.*, 2005).

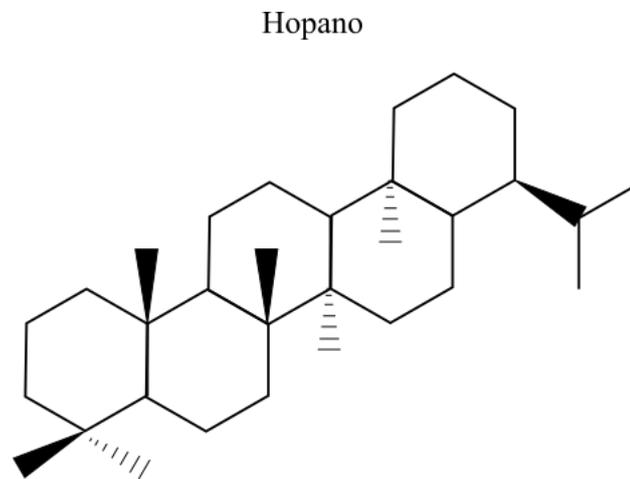


Figura 10. Estrutura química de um hopano.

No entanto, em recente estudo realizado por Cheng *et al.* (2019), valores anormalmente baixos da razão Hopano/Esterano em extratos orgânicos e óleos de fácies lacustres foram interpretados como possível resultado proporcional da salinidade do paleoambiente.

Entre os esteranos regulares (Fig. 11), o C27-colestano é derivado de algas, enquanto o C29-estigmastano é usualmente associado com plantas superiores (Huang & Meinschein, 1979; Peters *et al.*, 2005; Tao *et al.*, 2015).

Os compostos poliprenóides tetracíclicos – TPP (Fig. 12), têm sido associados com aporte de matéria orgânica relacionadas a ambientes lacustres, e em associação com outros parâmetros como o Hopano/Esterano têm sido aplicados na diferenciação de fontes de ambientes lacustres e marinhos (Holba *et al.*, 1999; 2000; 2003). Altas concentrações de TPP (> 0,40) são associadas com querogênios do tipo-I (característicos de fontes lacustres), sendo derivados de aporte algálico não-marinho em ambientes lacustres de água doce a salobra (de baixa salinidade), enquanto baixas concentrações (< 0,40) são geralmente presentes em óleos derivados de ambientes lacustres salinos e marinhos (com alta salinidade) (Holba *et al.*, 2003).

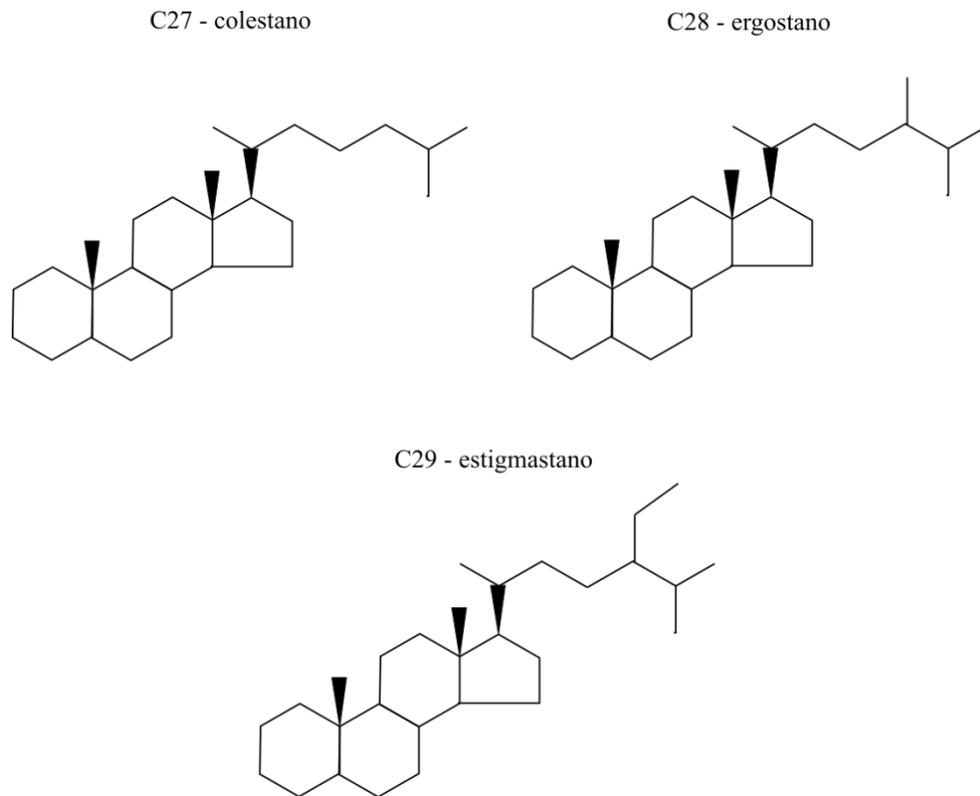


Figura 11. Estruturas químicas dos esteranos, amplamente empregados na caracterização de fonte da matéria orgânica.

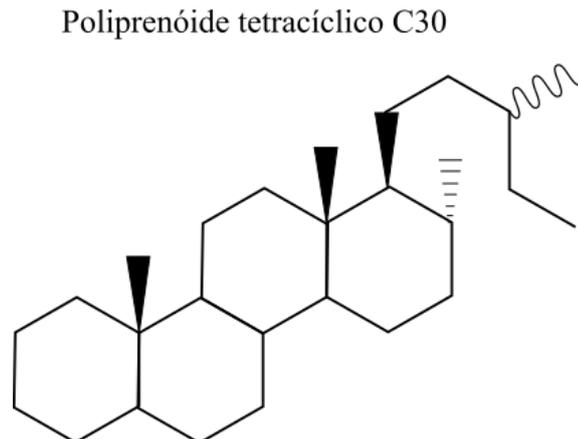


Figura 12. Estrutura química do poliprenóide tetracíclico (TPP), comumente associado com ambientes de baixa salinidade.

#### 1.4.2.2.2. Parâmetros de maturação térmica

As abundâncias relativas de certos biomarcadores presentes no petróleo mudam em função da maturidade térmica da rocha geradora. Assim, uma variedade de parâmetros geoquímicos baseados no comportamento de biomarcadores perante processos de craqueamento, isomerização e aromatização são úteis na

caracterização da maturidade térmica de uma determinada rocha geradora a partir da análise do óleo migrado (Peters & Moldowan, 1993). Um importante preceito é que com o aumento da maturação térmica, certos biomarcadores alcançam valores terminais, ou seja, alcançam o equilíbrio. Portanto, sugestões de um parâmetro baseado em certos biomarcadores são aplicáveis apenas em uma faixa específica na história térmica da amostra analisada (Fig. 13).

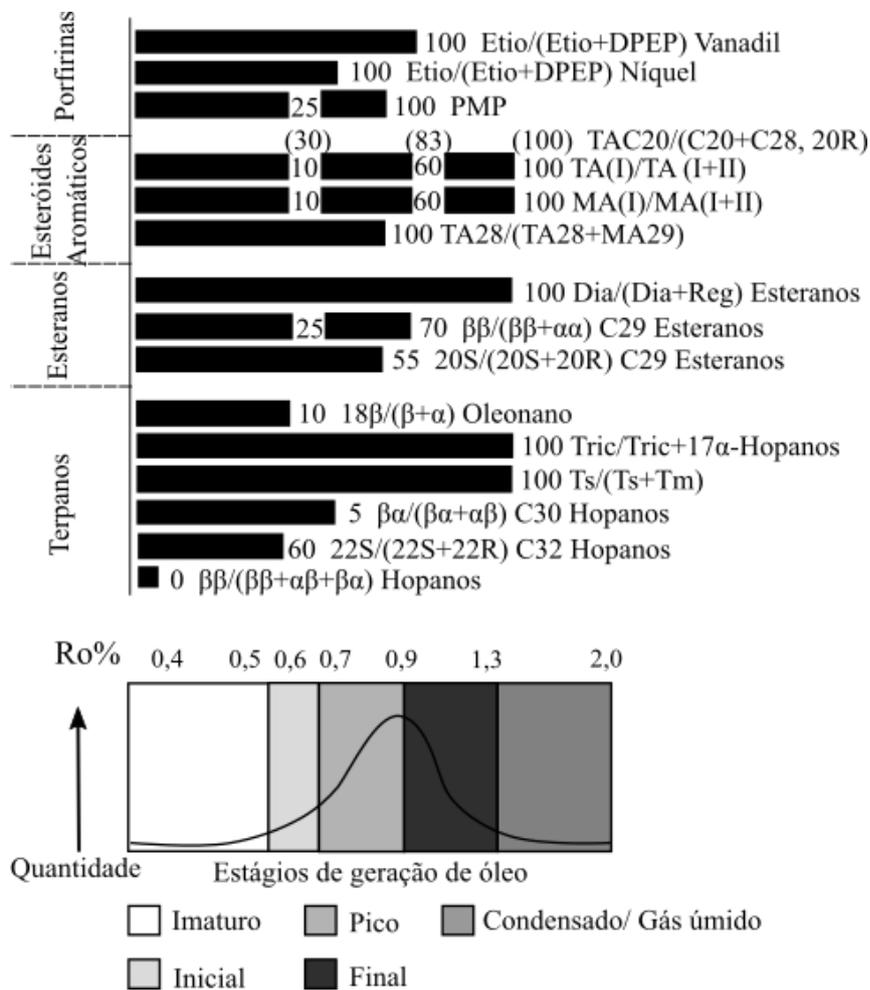


Figura 13. Parâmetros que podem ser aplicados na estimativa da maturidade de óleos brutos e extratos de rocha em relação a determinadas faixas na janela de geração de óleo. As estimativas são aproximadas. As barras sólidas indicam a faixa para cada razão em relação a janela de geração de óleo, em que as mesmas alcançam o equilíbrio (valores constantes) indicados pelos números ao final, exceto para as razões  $18\beta/(\alpha+\beta)$  Oleanano,  $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$  C30 hopanos e  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\beta+\beta\alpha)$  Hopanos em que os números 10, 5 e 0, respectivamente, indicam os valores mínimos. Os números em meio as barras indicam valores intermediários em estágios iniciais de maturação (adaptado de Peters *et al.*, 2005).

Por exemplo, para o composto C32 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-bishomohopano, a relação entre seus epímeros biológico (22R) e geológico (22S) por meio da razão

22S/(22S+22R) (C32) aumenta de 0 a 0,6 em seu equilíbrio durante a maturação térmica, em que razões com valores entre 0,50 e 0,54 sugerem entrada na janela de geração de óleo (Peters *et al.*, 2005).

Durante a catagênese, o composto C27 17 $\alpha$ (H)-trisorhopano também denominado de Tm, é termicamente menos estável que o C27 18 $\alpha$ (H)-trisorhopano, também chamado de Ts (Fig. 14) (Seifert & Moldowan, 1978), portanto a razão Ts/(Ts+Tm) que é amplamente utilizada na caracterização térmica de óleos, tende a aumentar seus valores concomitantemente a maturação. Por outro lado, o composto C30 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-moretano tende a converter-se em C30 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopano com o aumento gradual da temperatura, fazendo com que a razão que os relaciona, isto é M30/H30, mostre valores cada vez menores com o aumento da maturação térmica. Esta razão é em torno de 0,80 em sedimentos definidos como imaturos e de 0,05 a 0,15 em matéria orgânica matura (Hunt, 1996; El-Sabagh *et al.*, 2018).

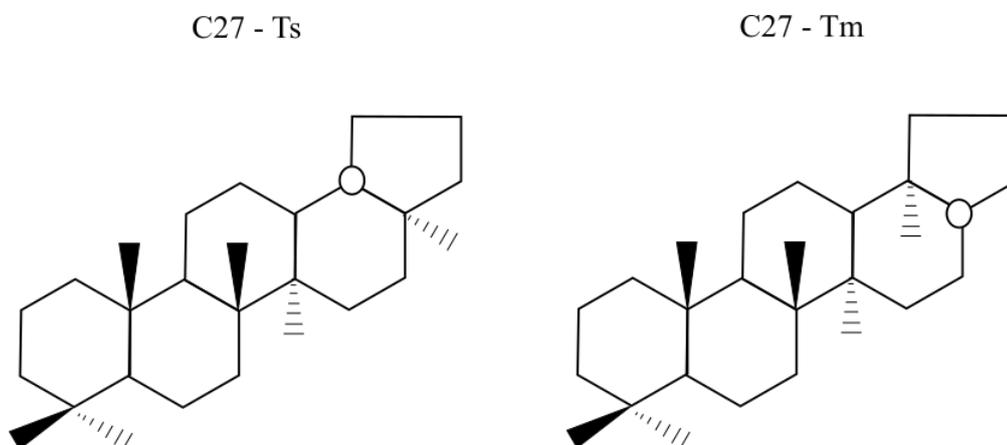


Figura 14. Estruturas químicas dos trisorhopanos, amplamente aplicados na caracterização da maturidade térmica da matéria orgânica.

Parâmetros baseados em razões que relacionam a isomerização do esterano C29 têm sido extensivamente aplicados na análise da evolução termal de amostras de óleo através da janela de geração de óleo, relacionados nas razões 20S/(20S+20R) ( $\alpha\alpha$  C29) e  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  (C29) (Mckenzie *et al.*, 1983; Seifert & Moldowan, 1986; Czochanska *et al.*, 1988; Farrimond *et al.*, 1998; Peters *et al.*, 2005; Sadeghtabaghi *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020; Yi *et al.*, 2020).

De maneira geral, ambos os parâmetros tendem a aumentar seus valores de acordo com o também aumento da maturação térmica. No primeiro caso, isto é, para a razão 20S/(20S+20R) ( $\alpha\alpha$  C29), com o aumento da temperatura a isomerização no C20 de configuração R é convertida em uma mistura de configurações R e S, em que

seus valores aumentam de 0 a aproximadamente 0,5, sendo o seu valor de equilíbrio na faixa de 0,52 a 0,55. Já a razão  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  (C29) tem seus valores acrescidos com o aumento da maturação térmica devido a isomerização nas posições C14 e C17 do esterano C29 20S e 20R, de 0 a aproximadamente 0,70, cujos valores de equilíbrio encontram-se de 0,67 a 0,71 (Seifert & Moldowan, 1986; Difan *et al.*, 1990; Peters *et al.*, 2005). É importante ressaltar que os esteranos são menos estáveis termicamente que os hopanos (Wu & Geng, 2016).

Os biomarcadores aromáticos também dão origem a parâmetros empregados na caracterização da maturidade térmica de óleos e rochas, em que alguns destes foram utilizados nesta pesquisa com tal finalidade. Entre os trimetil-naftalenos (TMN), a relação dos isômeros 1,3,7- e 1,2,5-trimetil-naftaleno (Fig. 15) por meio da razão  $1,3,7\text{-TMN}/(1,3,7\text{-TMN}+1,2,5\text{-TMN})$  denominada de TMNr, é utilizada como parâmetro térmico mais conciso, uma vez que os outros isômeros embora mostrem estabilidades térmicas consistentes, podem refletir características de fonte (Aarssen *et al.*, 1999). Termicamente, o isômero 1,3,7-TMN é mais estável que o 1,2,5-TMN, portanto em óleos de baixa maturidade a relação entre estes compostos tende a ser  $1,2,5\text{-TMN} \gg 1,3,7\text{-TMN}$ , tendendo à inversão desta relação com o aumento da maturação térmica (Alexander *et al.*, 1985; Strachan *et al.*, 1988; Aarssen *et al.*, 1999; Peters *et al.*, 2005).

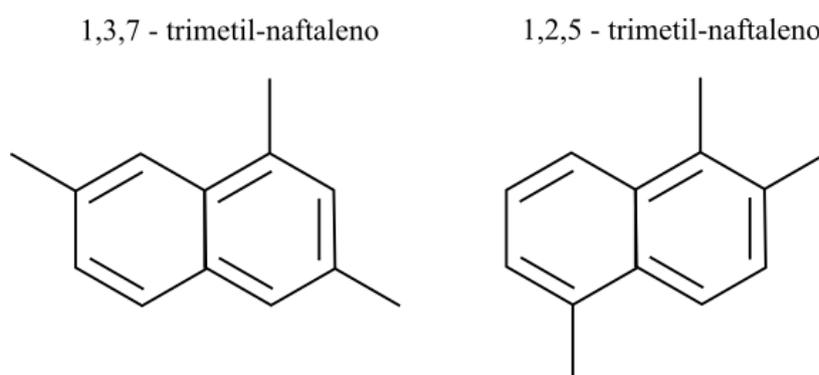


Figura 15. Estruturas químicas de trimetil-naftalenos, compostos aromáticos geralmente aplicados na caracterização da maturidade térmica da matéria orgânica.

Outra classe de biomarcadores aromáticos amplamente empregados como indicadores de maturação térmica são os fenantrenos e metil-fenantrenos (Fig. 16) (Radke *et al.*, 1982; Radke & Welte, 1983; Bao & Zhu, 2009; Szczerba & Rospondek, 2010). Altas temperaturas favorecem os compostos 2- e 3-metil-fenantreno, sendo mais estáveis termicamente que os isômeros 1- e 9-metilfenantreno, resultando no aumento de índices como  $1.5 \times (2\text{MP} + 3\text{MP}) / (\text{P} + 1\text{MP} + 9\text{MP})$  e  $3 \times (2\text{MP}) / (\text{P} + 1\text{MP} + 3\text{MP})$ ,

denominados de MPI 1 e MPI 2 respectivamente, e razões como 1MP/P e 2MP/P, chamadas de MPR1 e MPR2, respectivamente.

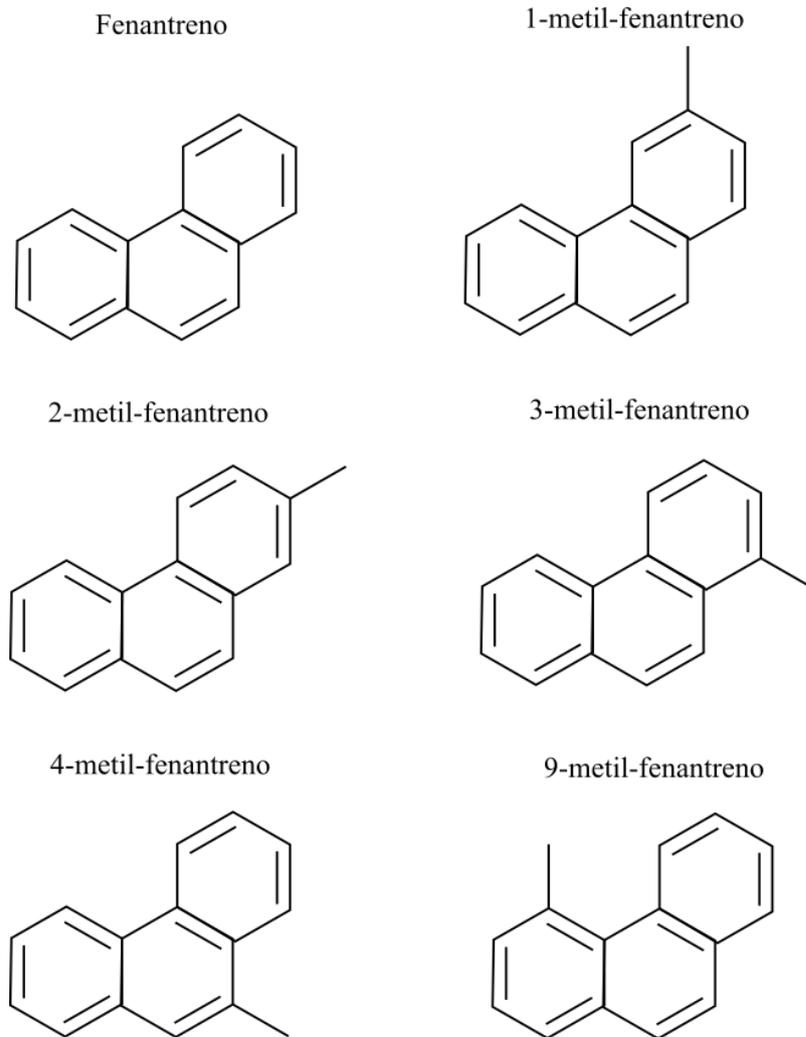


Figura 16. Estruturas químicas do fenantreno e metil-fenantrenos, compostos aromáticos aplicados principalmente na caracterização da maturidade térmica da matéria orgânica.

O índice MPI 1 por sua vez, tem sido aplicado no cálculo de um valor equivalente de reflectância da vitrinita para óleos brutos quando os valores esperados não ultrapassam 1,35%, baseando-se na fórmula (Radke & Welte, 1983; Sadeghtabaghi *et al.*, 2020; Yi *et al.*, 2020; Barra *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020):

$$Rc\% = 0.60 \times MPI\ 1 + 0.40$$

#### 1.4.2.2.3. Parâmetros de biodegradação

A biodegradação é considerada um processo complexo “*quasi-stepwise*”, em que um composto definido como resistente a esta alteração pode ser afetado antes

que um composto definido como relativamente suscetível possa ser totalmente consumido (Peters *et al.*, 2005). Devido sua importância como processo que afeta a qualidade de um óleo, caracterizar a extensão da biodegradação tem sido amplamente empregado utilizando diferentes escalas baseadas na alteração e/ou remoção de biomarcadores saturados e aromáticos, como por exemplo escalas propostas por Peters & Moldowan (1993), Wenger *et al.* (2002) e Larter *et al.* (2012).

A escala proposta por Peters & Moldowan (1993), isto é a Escala PM, classifica uma amostra numa escala progressiva de biodegradação variando de 1 (leve) a 10 (severa). Wenger *et al.* (2002) propuseram um esquema similar baseados em um maior número de classes de compostos e números de carbono, em que um óleo é classificado de muito levemente a severamente biodegradado. A relação entre estas duas escalas é observada na figura 17.

No geral, a susceptibilidade a biodegradação das classes de compostos e formas isoméricas importantes para o entendimento deste trabalho é (de mais para menos suscetível): *n*-parafinas > isoprenóides acíclicos > hopanos (25-norhopanos presentes) ≥ esteranos > hopanos (25-norhopanos ausentes) ≅ diasteranos > esteroides aromáticos > porfirinas; hopanos > terpanos tricíclicos e tetracíclicos; e entre os esteranos regulares é 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H) 20R >> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H) 20R ≥ 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H) 20S ≥ 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H) 20S com C27-colestano > C28-ergostano > C29-estigmastano (Seifert & Moldowan 1979; Peters & Moldowan, 1993; Wenger *et al.*, 2002; Head *et al.*, 2003; Peters *et al.*, 2005).

De acordo com a relação entre hopanos e esteranos no que diz respeito ao processo de biodegradação, duas rotas de alteração são conhecidas, variando de acordo com as condições do ambiente e da população microbiana: um caminho em que a série dos 25-norhopano começa a ser formada antes da alteração dos esteranos, e um caminho em que os esteranos são alterados prioritariamente à desmetilação dos hopanos que gera 25-norhopanos (Peters & Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 1996; 2005; Alberdi *et al.*, 2001; Sá, 2004).

O composto 25-norhopano (Fig. 18) é resultado da remoção da metila 25 no C10 do hopano por ação de bactérias, sendo quase que em sua totalidade associado com óleos biodegradados (Peters *et al.*, 2005).

No entanto, alguns trabalhos identificaram este composto em extratos de rochas geradoras, sugerindo a sua concentração durante o processo de biodegradação e não sua geração devido a desmetilação de hopanos ocasionadas pela ação de microrganismos (Blanc & Connan, 1992; Bost *et al.*, 2001).

Wenger <i>et al.</i> (2002)		Peters e Moldowan (1993) Escala PM					
Nível de biodegradação		<i>n</i> -Parafinas	Isoprenóides	Esteranos	Hopanos	Diasteranos	Aromáticos
Muito leve	1	██████████					
Leve	2	██████████					
Moderado	3	██████████					
Pesado	4	██████████	██████				
	5	██████████	██████				
Severo	6	██████████		██████			
	6b	██████████		██████	██████		
	7	██████████		██████	██████		
	8	██████████		██████	██████		
	9	██████████		██████	██████	██████	
Severo	10	██████████		██████	██████	██████	██████

Escala PM:

- 1 - *n*-parafinas de baixo peso molecular parcialmente degradadas.
- 2 - redução geral de *n*-parafinas.
- 3 - traços remanescentes de *n*-parafinas.
- 4 - ausência de *n*-parafinas e presença de isoprenóides.
- 5 - isoprenóides parcialmente degradados.
- 6 - esteranos parcialmente degradados.
- 7 - esteranos degradados, diasteranos intactos.
- 8 - hopanos parcialmente degradados.
- 9 - hopanos ausentes, diasteranos intactos.
- 10 - aromáticos parcialmente degradados.

Figura 17. Escala PM mostrando a remoção dos grupos de compostos selecionados de acordo com diferentes níveis de biodegradação (adaptado de Peters & Moldowan, 1993; Wenger *et al.*, 2002).

25 - norhopano

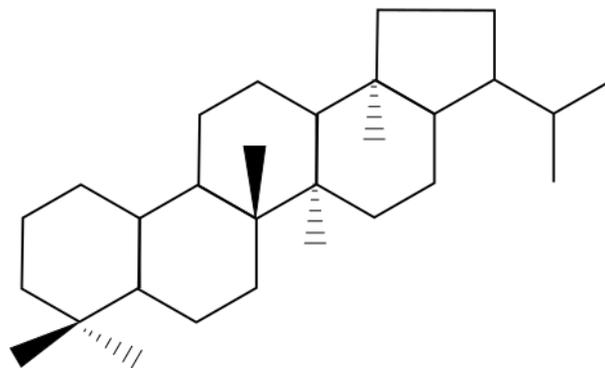


Figura 18. Estrutura química do 25-norhopano, composto geralmente associado com amostras de óleo e extratos de rocha severamente biodegradados.

É importante destacar que em óleos severamente biodegradados, as razões de biomarcadores tendem a zero devido a remoção dos compostos relacionados.

Na busca da indústria do petróleo de informações sobre as características originais de óleos biodegradados, uma ferramenta utilizada, principalmente nos últimos anos, é a precipitação dos asfaltenos e o estudo das suas frações de biomarcadores livres, adsorvidas e ocluídas com o objetivo de correlacionar os óleos biodegradados com a sua rocha geradora original, além de identificar e quantificar os processos ocorridos durante a migração e trapeamento nos reservatórios.

### 1.4.3. Asfaltenos

Asfaltenos são macromoléculas ricas em heteroátomos que acredita-se derivarem principalmente da quebra inicial de ligações covalentes no querogênio, sendo considerados análogos de menor peso molecular do querogênio no momento inicial da geração de óleo (Snowdon *et al.*, 2016). Corresponde a uma fração de óleo bruto ou extrato de rocha operacionalmente definida, sendo precipitada por hidrocarbonetos de baixo peso molecular como *n*-pentano ou *n*-heptano, mas solúvel em solventes aromáticos como o tolueno (Mullins *et al.*, 2011).

De acordo com Snowdon *et al.* (2016), os asfaltenos têm sido estudados sob duas importantes perspectivas. A primeira concentra-se em compreender sua química e comportamento relacionado a precipitação e solubilidade em óleos brutos, já que são processos que podem ocorrer durante as etapas de produção, armazenamento temporário, transporte e refino, causando impactos diretos nas propriedades do óleo. A outra perspectiva diz respeito a obtenção de biomarcadores e recuperação de outras informações obliteradas no óleo bruto devido processos de biodegradação, alta maturação térmica e outros processos geológicos, ou quando a possível rocha geradora não está acessível para estudo.

Embora Pan *et al.* (2013) tenha demonstrado que os asfaltenos são de alguma forma alterados pelo processo de biodegradação e que portanto, inferências baseadas nesta fração devem ser cautelosas, diversos trabalhos principalmente na última década, mostram de maneira concisa que os biomarcadores ocluídos nas estruturas asfaltênicas são bem preservados, logo são protegidos de alterações secundárias ao longo do tempo geológico em condições típicas de reservatório, retendo informações geoquímicas primárias que representam um óleo inicial de baixa maturidade térmica, e em caso de óleos biodegradados, representa o óleo precursor (Liao & Geng, 2002; Silva *et al.*, 2008, Cheng *et al.*, 2012, 2015, 2017; Zhao *et al.*, 2012; Snowdon *et al.*, 2016).

Nesta análise, no entanto, dois pontos devem ser destacados. O primeiro é que em amostras de óleo altamente maduras as concentrações de asfaltenos tendem a ser baixas, portanto, estas podem não ser bem representadas na pesquisa devido à dificuldade em obter concentrações com as quais trabalhar (Snowdon *et al.*, 2016). Outra questão importante, é que durante o processo de craqueamento do querogênio, macromoléculas posteriormente formadas além de herdar os componentes ocluídos também podem ocluir novas pequenas moléculas durante sua formação e evolução, pois podem desenvolver novos espaços e sua capacidade de floculação gerando agregados estáveis torna possível a adsorção e oclusão, e neste caso, os componentes agora ocluídos difeririam significativamente daqueles de asfaltenos primitivos (Cheng *et al.*, 2017).

Em relação ao tamanho e forma de monômeros e agregados de asfaltenos, cujas características podem influenciar nos processos de adsorção e oclusão, Hosseini-Dastgerdi *et al.* (2015) sugerem que a arquitetura das moléculas de asfaltenos consiste na mistura dos tipos arquipélago e ilha (Fig. 19). O primeiro consiste numa estrutura que inclui grupos de anéis alicíclicos e aromáticos (tipicamente de 1 a 4 anéis), ligados a porções de cadeias lineares e ramificadas de alquilas que se estendem além de C30. Já o modelo de ilha propõe que os asfaltenos são compostos de núcleos aromáticos pericondensados (6 a 8 anéis) com porções de alquilas se estendendo a partir destes núcleos.

Conceitualmente não há um limite bem definido entre frações adsorvidas e ocluídas dentro das estruturas de asfaltenos. Geralmente, componentes que são facilmente extraídos das superfícies destas macromoléculas por solventes orgânicos convencionais são referidos como fração adsorvida, ao passo que os componentes em sua região nuclear e que são difíceis de extrair com solventes orgânicos convencionais são considerados como fração ocluída (Cheng *et al.*, 2017).

Funcionalmente, sugere-se que os compostos adsorvidos estão presentes nas superfícies das macromoléculas de asfalto, enquanto aqueles oclusos localizam-se em estruturas cíclicas menores conectadas por diferentes grupos (Snowdon *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2017) (Fig. 19). Em trabalhos baseados na análise e comparação destas duas frações, resultam em evoluções térmicas distintas (Guo *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2010; Cheng *et al.*, 2016), o que pode ser resultado destas diferentes disposições dos biomarcadores nos monômeros e agregados de asfaltenos, uma vez que aqueles adsorvidos seriam influenciados por outros fatores além do estresse térmico como a catálise mineral, redução termoquímica de sulfato e

biodegradação, enquanto os biomarcadores ocluídos seriam controlados principalmente pelo estresse térmico durante o craqueamento por encontrarem-se em porções relativamente mais fechadas (Cheng *et al.*, 2017).

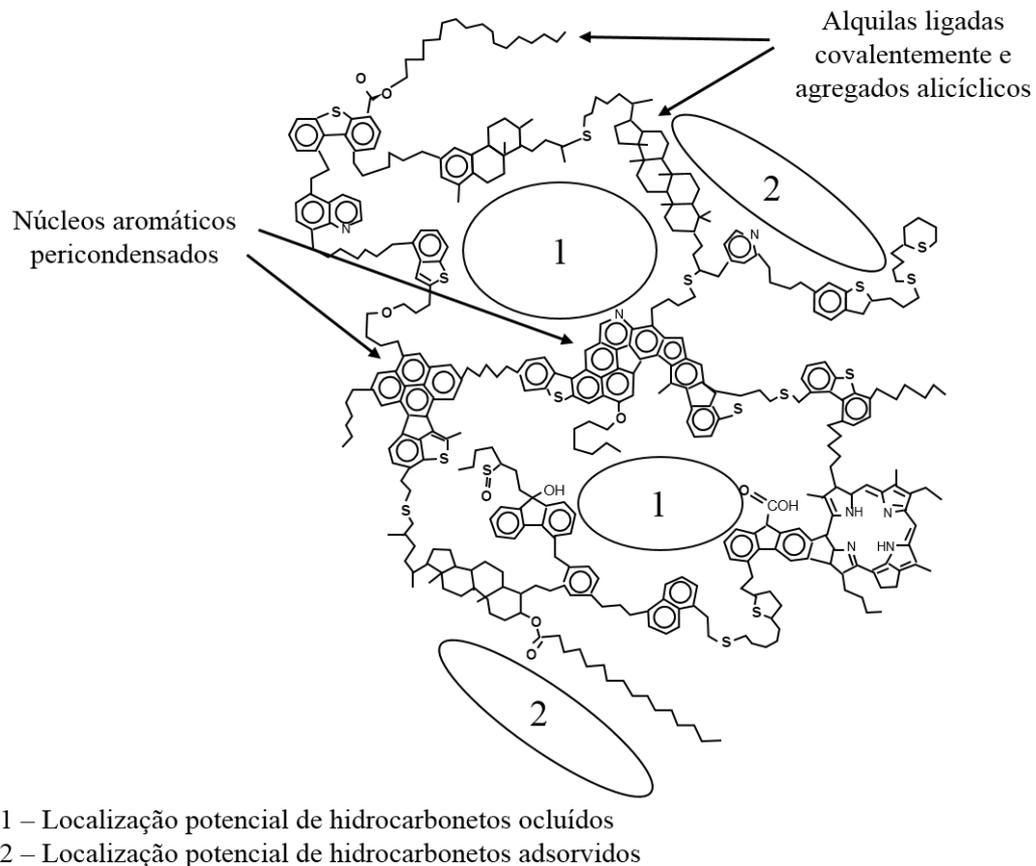


Figura 19. Desenho esquemático de um monômero de asfalteno mostrando possíveis localizações para adsorção e oclusão de moléculas que não são covalentemente ligadas. Estas seriam adsorvidas em superfícies moleculares ou fisicamente “presas” (adaptado de Snowdon *et al.*, 2016).

Durante os processos gerais de geração e evolução de óleo e gás, o querogênio é degradado para produzir óleo (incluindo asfaltenos), e asfaltenos podem ser degradados para formar betume. Baseados em uma série de características composicionais e estruturais, Cheng *et al.* (2017) sugerem que o querogênio, asfalteno e betume sólido possam acomodar pequenas moléculas livres em seus esqueletos macromoleculares, devido à preservação das unidades de micro poros através dos processos de evolução da macromolécula, como ilustrado na figura 20.

Este esquema, construído a partir de uma estrutura bidimensional de um querogênio do tipo I do Folhelho Green River, mostra uma grande quantidade de moléculas ocluídas ocupando micro poros estruturais do querogênio original. Quando a estrutura do querogênio é quebrada para gerar um fragmento solúvel, este ou o

precursor do asfalteno conterá moléculas ocluídas, mostrando sua preservação dentro do betume sólido ou asfaltenos com a evolução querogênio–asfalteno–betume (Cheng *et al.*, 2017).

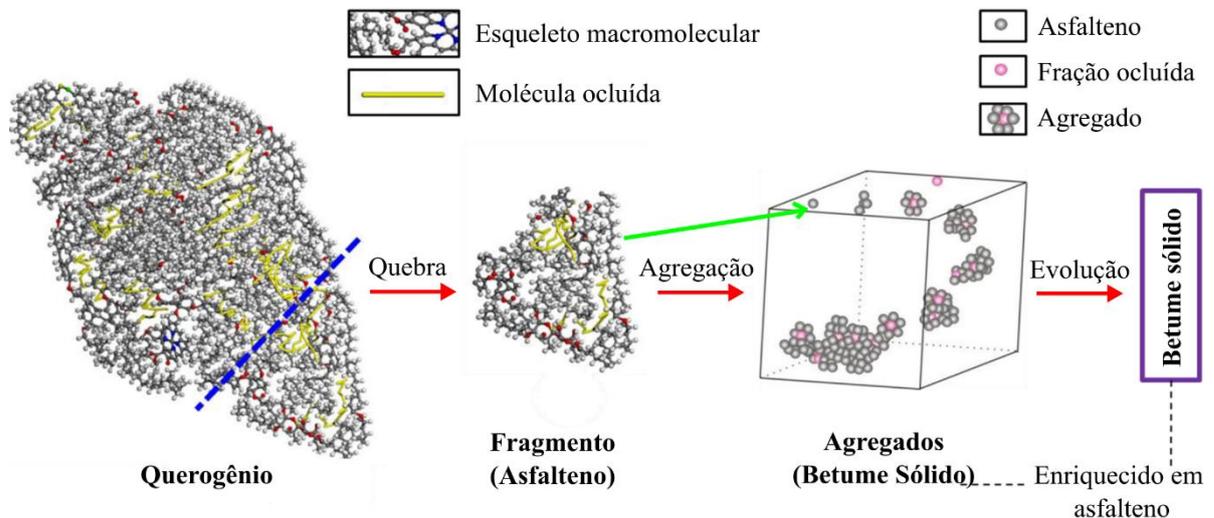


Figura 20. Modelo esquemático mostrando componentes ocluídos primários sendo transferidos e novos componentes sendo ocluídos dentro das macromoléculas durante a evolução querogênio-asfalteno-betume sólido (adaptado de Cheng *et al.*, 2017).

Uma das principais metodologias aplicadas na caracterização geoquímica de amostras de óleo, incluindo os biomarcadores ocluídos na estrutura dos asfaltenos (que vem se destacando no geoquímica orgânica), são as análises cromatográficas, em que a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas, adotada nesta pesquisa, é descrita no item a seguir.

#### 1.4.4. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

A cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (*Gas chromatography coupled mass spectrometer GC-MS*) consiste na combinação sinérgica de duas técnicas analíticas poderosas. De maneira geral, o cromatógrafo a gás separa os componentes de uma mistura no tempo, enquanto o espectrômetro de massas fornece informações que auxiliam na identificação de cada componente (Fig. 21).

O cromatógrafo a gás, o espectrômetro de massas e a interface que os liga são descritos de acordo com Kitson *et al.* (1996) como se segue.

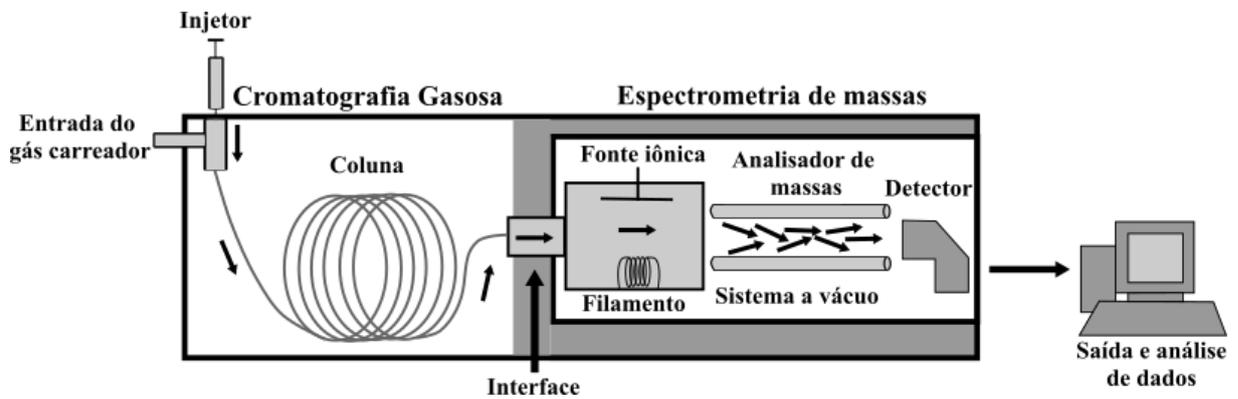


Figura 21. Elementos básicos na instrumentação de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (adaptado de Kitson *et al.*, 1996).

#### 1.4.4.1. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa fornece uma separação no tempo de componentes presentes em uma determinada mistura. O princípio operacional de um cromatógrafo a gás envolve a volatilização de uma amostra em uma porta de entrada aquecida, isto é, um injetor, a separação dos componentes desta amostra em uma coluna especialmente preparada, e a detecção de cada um destes componentes por meio de um detector. Uma faceta importante na cromatografia gasosa é a utilização de um gás carreador, como o hidrogênio (H) ou hélio (He) para transferir os componentes da amostra até o detector por meio da coluna.

A coluna, ou empacotamento da coluna, contém um revestimento de uma fase estacionária. A separação dos componentes é determinada através de cada uma de suas distribuições entre o gás carreador, que representa a fase móvel, e a fase estacionária. Por exemplo, um componente que passa pouco tempo na fase estacionária eluirá rapidamente. Apenas os materiais que podem ser vaporizados sem decomposição são adequados nesta análise. Portanto, as principais características dos cromatógrafos a gás são os sistemas que aquecem o injetor, o detector e as linhas de transferência, e que permitem o controle programado da temperatura da coluna.

A interface entre o cromatógrafo a gás e o espectrômetro de massas consiste em um dispositivo que transporta o efluente de um instrumento ao outro. Este transporte deve ser realizado de maneira que o analito não condense na interface e nem se decomponha antes de entrar na fonte de íons do espectrômetro. Além disso, a carga de gás que entra na fonte de íons deve estar dentro da capacidade de bombeamento do espectrômetro.

#### 1.4.4.2. Espectrômetro de massas

Um espectrômetro de massas é um instrumento que mede a relação massa-carga ( $m/z$ ) dos íons da fase gasosa e fornece uma medida da abundância de cada espécie iônica. Esta medição é calibrada de acordo com íons de  $m/z$  conhecidas. Todos os espectrômetros de massas operam separando íons de fase gasosa em um ambiente de baixa pressão pela interação de campos magnéticos ou elétricos nas partículas carregadas. Os espectrômetros de massas mais comuns com interface para cromatógrafos a gás são os chamados instrumentos de quadrupolo e de setor magnético.

O filtro de massas quadrupolo, utilizado nesta pesquisa, tem seu nome derivado de quatro hastes as quais os íons devem passar para chegar ao detector. Os íons entram nas hastes após serem puxados para fora da fonte de íons por um potencial, normalmente alguns volts. Apenas íons em uma faixa estreita de  $m/z$  alcançam o detector. Todos os outros são desviados para as hastes. Basicamente é aqui que os íons são separados com base em suas diferentes relações  $m/z$ . A aquisição de dados pode ser realizada em modo de Varredura Linear, denominada *Full SCAN*, para cobrir uma ampla gama de relações  $m/z$ , ou em modo de Monitoramento Seletivo de Íons, denominado *SIM*, para reunir dados para massas específicas de interesse.

#### 1.4.4.3. Espectro de massa e cromatogramas

O padrão de íons detectados quando exibidos em uma escala de massa calibrada é denominado de espectro de massa (Fig. 22A). É a representação gráfica dos íons detectados pelo espectrômetro em uma faixa específica de valores de  $m/z$ . É explícito na forma de um gráfico x, y, em que o eixo x é a escala de massa para carga e o eixo y é a escala de intensidade. Se um íon é observado em um valor de  $m/z$ , uma linha é desenhada representando a resposta do detector para aquela espécie iônica. O espectro de massa conterá picos que representam fragmentos do íon, bem como o íon molecular, confirmando ou determinando a quantidade de um composto específico.

De maneira similar, tem-se o cromatograma, que consiste em um gráfico x, y, em que há a representação da abundância relativa de um composto (eixo y) em função do tempo de retenção (eixo x). Pode ser de dois tipos: de íons totais e de íons selecionados. No cromatograma de íons totais (*Total Ion Current - TIC*) em cada

posição do cromatograma tem-se um espectro de massa (Fig. 22B). Já no cromatograma de íons selecionados (*Selected Ion Monitoring - SIM*) em cada posição do cromatograma tem-se o sinal somente da relação  $m/z$  selecionada (Fig. 22C).

Em determinados casos, principalmente em amostras biodegradadas devido as razões em compostos analisados tenderem a zero como mencionado no item 1.4.2.2.3., uma curva na linha base do cromatograma é observada, definida como uma mistura complexa de compostos não resolvida (*Unresolved Complex Mixture – UCM*) (Fig. 22D).

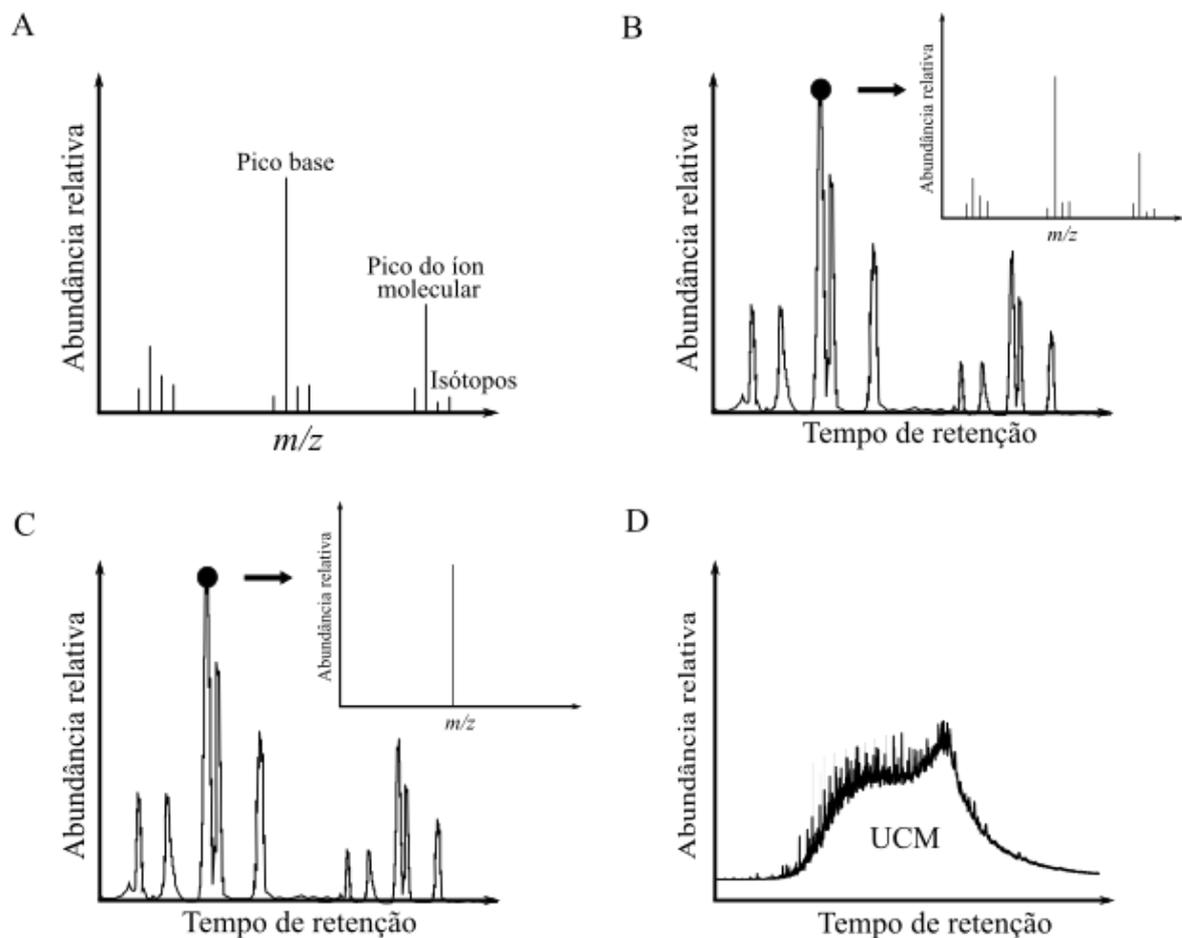


Figura 22. Representações gráficas em cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. A) Espectro de massa. B) Cromatograma de íons totais. C) Cromatograma de íons selecionados. D) Cromatograma com ocorrência de UCM.  $m/z$  = relação massa-carga. UCM = *Unresolved complex mixture*.

## 1.5. MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 23 mostra um fluxograma de todas as etapas metodológicas adotadas nesta pesquisa.

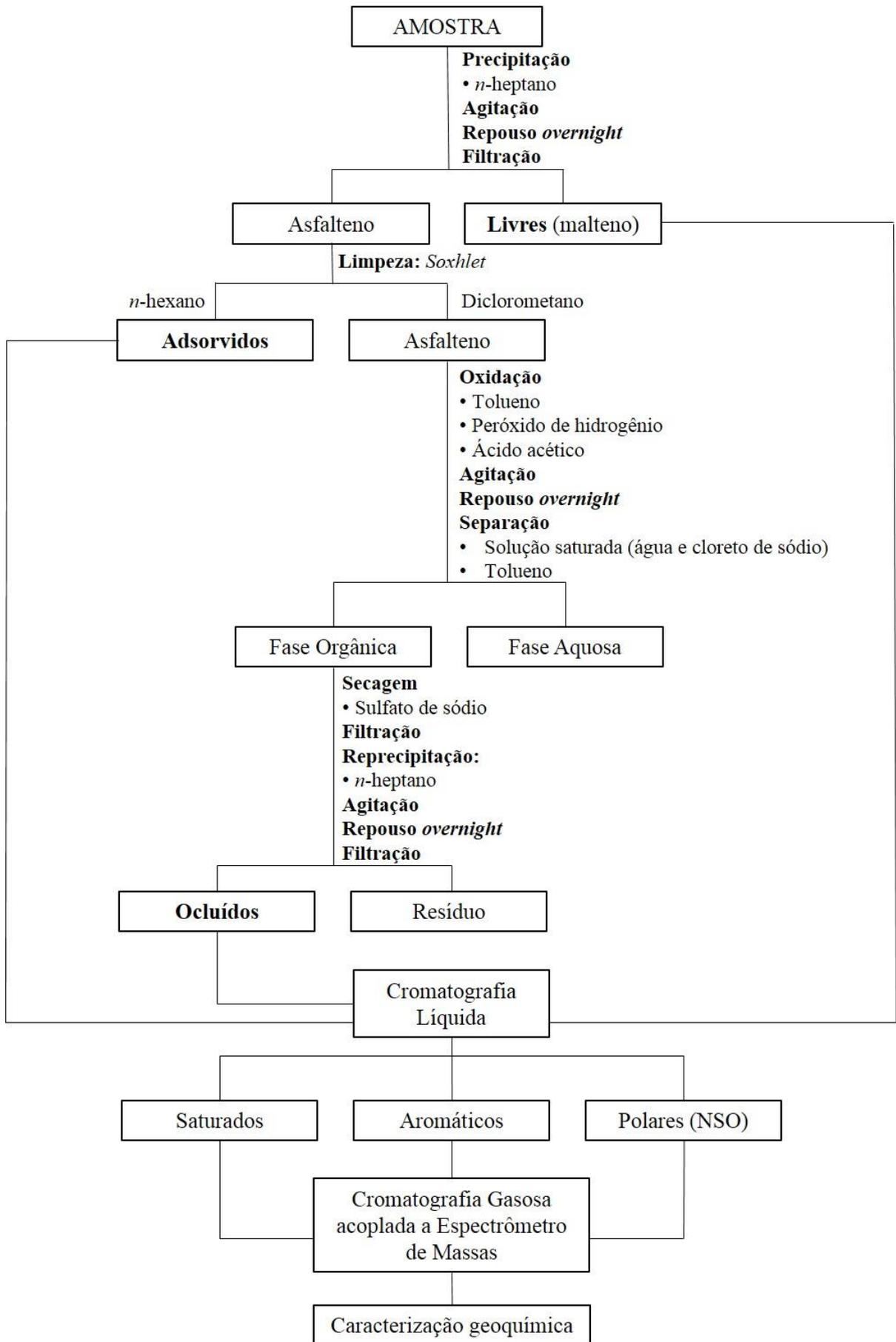


Figura 23. Fluxograma das etapas metodológicas adotadas nesta pesquisa. Cada uma delas é descrita no texto de forma detalhada.

### 1.5.1. Amostras

Neste estudo foram utilizadas 6 amostras de óleo da Bacia de Campos. As amostras foram analisadas como parte do Projeto “Estudo da aplicabilidade dos parâmetros geoquímicos obtidos dos biomarcadores ocluídos nas frações asfálticas em amostras de óleo de bacias sedimentares” de número PT-163.60.10119, desenvolvido pelo Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo em conjunto com a Petróleo Brasileiro S.A.

Os procedimentos analíticos aplicados incluem a composição (compostos saturados, aromáticos, polares e asfaltenos) e biomarcadores através de parâmetros relacionados a fonte, maturação térmica e biodegradação de óleos provenientes de dois campos petrolíferos da Bacia de Campos. As amostras A2, A4 e A6 são provenientes do campo denominado A, e as amostras B1, B3 e B4 provém do campo denominado B. Os poços produtores selecionados estão a diferentes distâncias da falha responsável pelo preenchimento dos reservatórios (Fig. 24). Além disso, o Campo A mostra uma tendência de raseamento do reservatório de A6 (mais profundo) para A4 (mais raso).

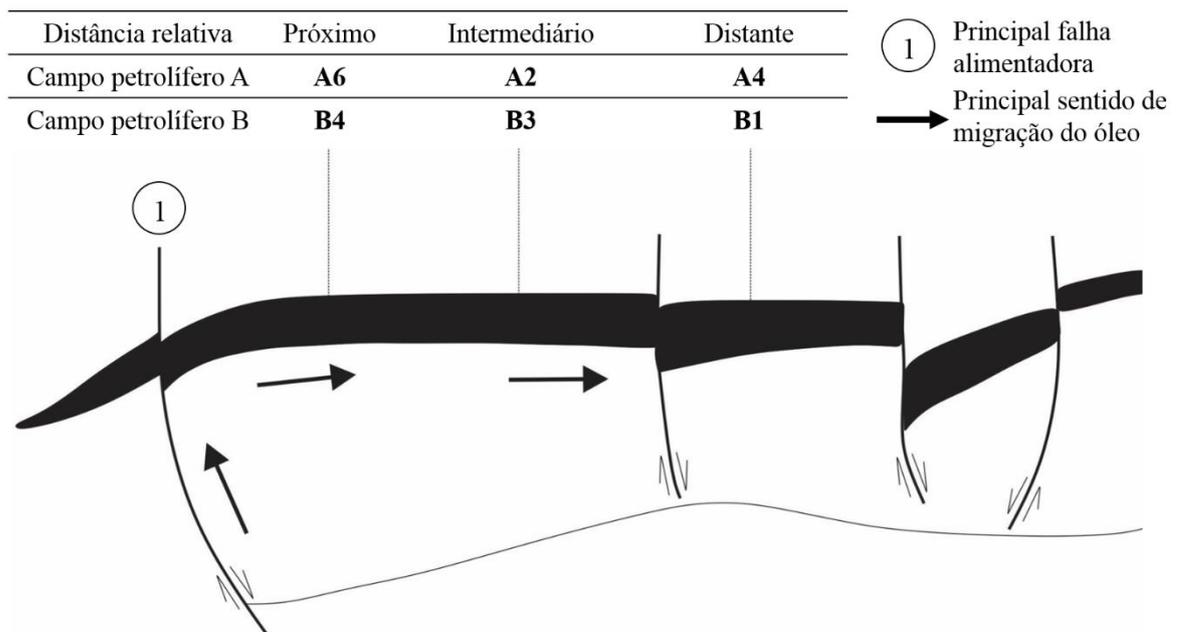


Figura 24. Seção geológica esquemática mostrando a configuração dos campos petrolíferos A e B e a disposição das amostras de acordo com a distância da principal falha responsável pela migração do óleo aos reservatórios.

## 1.5.2. Preparação das amostras

A preparação química dos asfaltenos foi realizada de acordo com o método descrito por Silva *et al.* (2008) e a reação para extrair os hidrocarbonetos ocluídos foi efetuada de acordo com Liao *et al.* (2006) como se segue detalhadamente. Os compostos livres, adsorvidos e ocluídos foram identificados por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM).

### 1.5.2.1. Precipitação de asfaltenos

Aproximadamente 2 g de óleo foram transferidos para um balão de 500 ml, seguido de 100 µL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) para manter os asfaltenos dispersos. Em seguida, foram adicionados 300 ml de *n*-heptano (*n*-C7) ao balão. Com o auxílio de um agitador magnético, esta mistura foi agitada por 10 h, seguido de repouso *overnight* por aproximadamente 12 h. Após, uma filtração foi realizada para separar os asfaltenos, correspondente a fração retida, dos hidrocarbonetos livres no óleo, correspondente a fração passante, também definida como malteno.

### 1.5.2.2. Hidrocarbonetos adsorvidos

Os asfaltenos retidos no processo de filtração foram submetidos a extração em Soxhlet, em duas etapas. Na primeira, foi utilizado *n*-hexano (*n*-C6) como solvente para remover os hidrocarbonetos adsorvidos nas estruturas asfaltênicas, o que foi realizado até a obtenção de um extrato incolor. Este extrato foi analisado por cromatografia gasosa com detecção de ionização em chama (GC-FID) assegurando a eficiência da extração. Já na segunda etapa, utilizou-se diclorometano para remover o asfalteno residual a ser submetido a posterior oxidação.

### 1.5.2.3. Hidrocarbonetos ocluídos

Para a obtenção dos hidrocarbonetos ocluídos, o asfalteno residual foi dissolvido em 20 ml de tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>). Após, foram adicionados 4 ml de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e 15 ml de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH). Com o auxílio de agitador magnético, esta mistura foi submetida a agitação por 10 h, seguida de repouso *overnight* por aproximadamente 12 h.

O processo seguinte consistiu na separação desta mistura em duas fases com o auxílio de funil de separação: uma fase orgânica e outra aquosa. Para isto, juntamente com a mistura foram adicionados ao funil 40 ml de solução saturada que consiste na mistura de água destilada e cloreto de sódio anidro (NaCl), e 40 ml de tolueno. A fase orgânica resultante foi seca com a adição de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), filtrada e concentrada em evaporador rotatório.

Após, esta fase orgânica foi submetida a uma reprecipitação conforme descrito no item 1.5.2.1., no entanto utilizando 200 ml de *n*-heptano. Por fim, uma nova filtração foi efetuada o que resultou na extração dos hidrocarbonetos ocluídos nas estruturas asfálticas. Posteriormente, foi realizada separação das frações de hidrocarbonetos livres, adsorvidos e ocluídos mediante o processo de cromatografia líquida.

#### 1.5.2.4. Cromatografia líquida

O óleo de-asfaltado, os hidrocarbonetos adsorvidos e ocluídos nos asfaltenos foram fracionados nas frações saturados, aromáticos e compostos polares utilizando cromatografia líquida em coluna aberta com sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pré-ativadas como fases estacionárias em quantidades de 1,5 g e 3,0 g respectivamente.

Os compostos saturados, aromáticos e polares foram respectivamente coletados por meio de eluição de solventes com sucessivo aumento de polaridade, sendo estes 20 ml de *n*-hexano, 20 ml de *n*-hexano/tolueno (proporção 8:2) e 20 ml de tolueno/metanol (CH<sub>3</sub>OH) (proporção 1:1).

#### 1.5.2.5. Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

As frações de hidrocarbonetos foram analisadas utilizando um cromatógrafo a gás (CG) Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA) modelo 7890 A, equipado com amostrador automático e acoplado a um espectrômetro de massas (EM) Agilent modelo 5975 MDS. O gás carreador consistiu em hélio (He) a 1,2 ml/min, em modo de vazão constante. Uma coluna capilar DB-5 Agilent Technologies (EUA) (5% fenil, 95% metilsilicone, 30 m x 0,25 mm D.I., e D.F. de 0,25 µm) foi utilizada. A temperatura do injetor foi de 290° C, e o modo de injeção foi sem divisão de fluxo (volume de injeção de 1 µl). As análises dos compostos saturados foram efetuadas em modo de varredura linear (*Full SCAN*), com tempo de aquisição de 50 ms para os analitos, e modo de monitoramento seletivo de íons (MSI), utilizando os íons *m/z* 191, *m/z* 177,

$m/z$  217,  $m/z$  218,  $m/z$  259, e  $m/z$  85. Já os hidrocarbonetos aromáticos foram analisados apenas no modo *Full SCAN*, utilizando os íons  $m/z$  170,  $m/z$  178 e  $m/z$  192.

No modo *SCAN* para os compostos saturados, a temperatura programada para o cromatógrafo a gás foi: temperatura inicial do forno de colunas de 40° C (durante 1 min), depois programada para elevar-se até 300 °C a 6 °C/min (durante 25 min). Já no modo *MSI* a temperatura programada foi: temperatura inicial do forno de colunas de 80° C (durante 3 min), depois programada para elevar-se até 150 °C a 35 °C/min e até 310 °C a 3 °C/min (durante 15 min). Para os compostos aromáticos, a temperatura programada para o cromatógrafo a gás foi: temperatura inicial do forno de colunas de 40° C (durante 5 min), depois programada para elevar-se até 290 °C a 4 °C/min (durante 10 min)

As condições de operação do espectrômetro de massas foram: temperatura da fonte iônica de 280 °C, temperatura de interface de 300 °C e temperatura do quadrupolo de 150 °C. A voltagem de ionização foi de 70 eV.

Por fim, a identificação dos compostos foi realizada pela análise dos espectros de massas, os tempos de retenção e comparação com dados da literatura, permitindo a caracterização das amostras de óleo em estudo.

Os parâmetros geoquímicos aplicados bem como os íons monitorados são mostrados no item 3. (Anexo A).

## 1.6. PRINCIPAIS RESULTADOS E DISCUSSÕES

O artigo intitulado “*Characterization of heavy oils from Campos Basin, Brazil: free biomarkers in oil, adsorbed and occluded in asphaltenes*” cuja submissão foi realizada ao periódico *Journal of Petroleum Science & Engineering* (item 2.), apresenta a descrição e discussão detalhadas da composição química de seis amostras de óleo provenientes de dois campos petrolíferos da Bacia de Campos, conforme item 1.4.1. A descrição dos resultados é introduzida com a composição química geral (compostos saturados, aromáticos e polares) dos hidrocarbonetos definidos como livres no óleo, adsorvidos e ocluídos nas estruturas asfálticas. Já a descrição dos perfis cromatográficos e parâmetros geoquímicos, é voltada para as frações de compostos saturados (*n*-alcanos, terpanos, norhopanos e esteranos) e aromáticos (trimetil-naftalenos, fenantrenos e metil-fenantrenos) sobretudo dos hidrocarbonetos livres e ocluídos, com posterior discussão dos mesmos. Cromatogramas, gráficos do tipo

*cross-plot*, tabelas e esquemas abrangendo os principais resultados do trabalho desenvolvido estão contidos no corpo do artigo. A seguir, faz-se uma análise integradora dos principais resultados e discussões alcançados nesta pesquisa.

Em termos de composição química geral, os óleos estudados são bem diferenciados de acordo com as composições de suas frações livres no óleo. As amostras do campo petrolífero A mostram teores mais altos de compostos saturados e baixos de compostos polares que as amostras do Campo B. Este resultado mostra uma correlação positiva com os valores pré-determinados de grau *API* bem como refletem as diferenças no grau de biodegradação das amostras como discutido posteriormente no texto. Já os hidrocarbonetos adsorvidos e principalmente os ocluídos nas estruturas asfálticas, apresentaram ampla variação em suas composições, o que pode estar relacionado a aparente relação entre a forma e o tamanho dos monômeros e agregados de asfaltenos discutidos na literatura (Snowdon *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2017) com os biomarcadores ocluídos.

Todas as amostras de óleo estudadas independentemente do campo petrolífero (A ou B), mostraram similaridade composicional entre as frações de hidrocarbonetos livres e adsorvidos, tanto nos cromatogramas quanto nos parâmetros de biomarcadores. Este comportamento pode ser relacionado a adsorção de hidrocarbonetos nas superfícies das macromoléculas de asfaleno, tornando-os susceptíveis a processos além do estresse termal durante a quebra do querogênio (Snowdon *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2016, 2017), o que sugere ocorrer em grau similar com aqueles hidrocarbonetos livres no óleo. Este resultado pode abrir novas aplicações para essas frações de biomarcadores.

Em relação ao processo de biodegradação, foi observado que a fração de hidrocarbonetos ocluídos não mostrou evidências de alteração, como por exemplo um desvio nos valores dos parâmetros geoquímicos dentro do grupo de amostras, acordando com diversos trabalhos anteriores (Liao & Geng, 2002; Russel *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2010; Liao *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2012; Cheng *et al.*, 2012, 2014, 2015, 2017). Portanto, apenas a fração de hidrocarbonetos livres, logo adsorvidos, foram utilizados na atribuição de níveis de biodegradação dos óleos, e quando comparadas com a respectiva fração ocluída, evidencia alterações na composição dos óleos após o processo de oclusão pelos asfaltenos em suas histórias de geração.

Os hidrocarbonetos livres de todas as amostras mostraram alterações na distribuição de *n*-alcanos, terpanos e esteranos, no entanto em diferentes graus e

rotas de biodegradação. Na Escala PM as amostras A2 e A6 foram classificadas a nível 3 (biodegradação moderada segundo Wenger *et al.*, 2002), indicado pela redução de *n*-alcanos mas ainda presença de isoprenóides acíclicos (pristano e fitano), degradação parcial tanto de hopanos C29 a C30 e homohopanos C31 a C35 em relação aos terpanos tricíclicos, assim como dos esteranos regulares, principalmente C27. Essas características se estendem a amostra A4 no campo petrolífero A, no entanto esta se diferencia das demais devido à ausência de *n*-alcanos e isoprenóides acíclicos no cromatograma de íon *m/z* 85, em que foi atribuído um nível 6 de biodegradação na Escala PM, equivalente a biodegradação severa na escala proposta por Wenger *et al.* (2002).

As amostras B3 e B4 também tiveram atribuição de um nível 3 de biodegradação (Escala PM), devido à redução de *n*-alcanos e isoprenóides acíclicos, mas diferentemente das amostras do Campo A, estas apresentaram uma degradação mais acentuada dos hopanos e homohopanos, denunciada por valores maiores das razões terpanos tricíclicos/hopanos. Ainda no Campo B, a amostra B1 se difere em seu nível de biodegradação devido à ausência de *n*-alcanos e isoprenóides acíclicos. Além disso, este óleo (B1) mostrou intensa degradação dos hopanos regulares resultando na formação da série de 25-norhopanos, atribuindo-se um nível 6b de biodegradação na Escala PM (biodegradação severa de acordo com Wenger *et al.*, 2002).

Dentre os campos petrolíferos, gráfico *cross-plot* entre as razões de terpanos tricíclicos/hopanos *versus* hopanos/esteranos evidenciaram que as amostras do Campo B são mais biodegradadas que aquelas do Campo A, em que a amostra B1 difere no range de ambas as razões, sugerindo além de uma alteração mais pronunciada uma possível rota de biodegradação diferente das demais. Por outro lado, os hidrocarbonetos ocluídos são bem agrupados no gráfico, mostrando uma composição primária similar independentemente de campo. Os episódios de biodegradação na Bacia de Campos são atribuídos a extensivas incursões de água meteórica resultante da queda no nível do mar, em que a atividade bacteriana degradou o óleo acumulado, processo que era reduzido durante estágios transgressivos (Soldan *et al.*, 1995).

Altos picos de compostos aromáticos relativamente resistentes a biodegradação foram identificados nos hidrocarbonetos livres, como o 1,3,7- em comparação com o 1,2,5-trimetil-naftaleno, e o 9-metil-fenantreno (Fisher *et al.*, 1996; Bao & Zhu, 2009; Chen *et al.*, 2013). No entanto, razões e índices aromáticos similares para todas as amostras sugerem que a biodegradação não é o principal processo responsável pela

variação nas concentrações dos isômeros aromáticos, isto é, em comparação com os hidrocarbonetos ocluídos, mas sim, diferentes estágios de preenchimento do reservatório com óleos de diferentes maturidades térmicas como sugerido. Portanto, a biodegradação não afetou os compostos aromáticos nos óleos estudados.

A formação de 25-norhopano por meio da remoção da metila no C10 dos hopanos regulares foi identificada apenas nas frações de hidrocarbonetos livres e adsorvidos da amostra B1, sugerindo a alteração dos hopanos primeiramente aos esteranos para este óleo. Essa observação é suportada por outros resultados de parâmetros de biomarcadores que relacionam terpanos, hopanos e esteranos desta amostra. Sá (2004) em estudo analítico de misturas de óleos da Bacia de Campos, sugeriu diferentes rotas de biodegradação para óleos severamente biodegradados a níveis similares.

No geral, os resultados da composição química e de biomarcadores mostraram a seguinte relação de biodegradação entre as amostras estudadas: B1 (mais biodegradada) > B3 ≥ B4 > A4 > A2 ≥ A6 (menos biodegradada). Esta variação na composição dos óleos mostra correlação positiva com a distância da principal falha que alimenta os reservatórios em cada campo, corroborando com o modelo de migração de óleo proveniente de geradoras profundas por meio de falhas. Neste caso, quanto mais distante da principal rota de migração (falha), a assinatura química do óleo tende a ser menos influenciada pelo óleo inalterado carregado por subsequente estágio de preenchimento do reservatório, ou seja, a taxa de recarga tende a ser menor que a taxa de biodegradação. Resultados similares foram alcançados em óleos de seções nos campos de Albacora e Marlim (Soldan *et al.*, 1995; Nascimento *et al.*, 1999).

No entanto, sabe-se que os controles no processo de biodegradação consistem na combinação de fatores geológicos e geoquímicos (Lafargue & Barker, 1988; Palmer, 1993; Head *et al.*, 2003; Larter *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2016). Neste estudo, a profundidade do reservatório no Campo A é outro fator conhecido, decrescendo de A6 (mais profunda) para A4 (mais rasa). Segundo Larter *et al.* (2006), as taxas de biodegradação em reservatórios decresce com o aumento de sua temperatura, o que comumente é função da profundidade do reservatório. Como discutido, a amostra A6 é menos biodegradada que a A4, assim, a temperatura do reservatório no Campo A pode ter influenciado na biodegradação como um fator secundário a distância da falha, o que pode inclusive ter refletido nas diferenças dos níveis de biodegradação entre as

amostras A4 e B1, mesmo estando a distâncias similares das falhas que alimentam os reservatórios do Campo A e Campo B, respectivamente.

Em termos de fonte, o principal intervalo gerador da Bacia de Campos corresponde aos folhelhos e margas lacustres do Grupo Lagoa Feia, depositados durante o Eo-Aptiano (Mohriak *et al.*, 1990; Mello *et al.*, 1995; Soldan *et al.*, 1995; Mohriak, 2012; Castro & Picolini, 2015; Barra *et al.*, 2020). Em vista dos níveis de alteração dos hidrocarbonetos livres e adsorvidos dos óleos estudados, apenas aqueles ocluídos foram utilizados como base na análise de fonte e maturação térmica das amostras, bem como inferências de evolução foram baseadas em parâmetros que relacionam compostos com susceptibilidade a biodegradação similares e/ou não foram considerados alterados, como os aromáticos.

De acordo com gráficos que relacionam terpanos tri- e tetracíclicos, bem como hopanos, tanto os hidrocarbonetos livres quanto os ocluídos mostraram afinidades com óleos brutos lacustres de bacias chinesas (Tao *et al.*, 2015). Um aumento relativo na fração de hidrocarbonetos livre dos terpanos tricíclicos C20 e C21, sugere um aporte de componentes terrestres na assinatura final dos óleos, o que pode estar relacionado com a existência de um ambiente terrígeno subaéreo durante a sedimentação da sequência Lagoa Feia, que ocorreu nas bordas da bacia e altos ativos intrabaciais adjacentes, com expressivos leques aluviais durante o Andar Jiquiá Superior (Dias *et al.*, 1988).

Baixas razões de hopanos/esteranos ( $\leq 2.28$ ) para os hidrocarbonetos ocluídos são inesperadas para óleos lacustres, sendo comumente associados a óleos marinhos (Peters *et al.*, 2005), embora formem um grupo de valores próximos independentemente de campo petrolífero. Em relação aos esteranos regulares, a predominância do C27-colestano, sugere uma composição predominantemente algálica durante a sedimentação da rocha geradora. Além disso, gráficos *cross-plot* entre as razões de hopanos/esteranos *versus* TPP, e terpanos tricíclicos C26/C25 *versus* hopanos C31R/C30, indicaram respectivamente que: o grupo de hidrocarbonetos ocluídos possuem características marinhas, e que os óleos mostram baixos C26/C25 e altos C31R/C30 em comparação com trabalhos anteriores abrangendo inclusive óleos brutos da Bacia de Campos (Schiefelbein *et al.*, 1999; Peters *et al.*, 2005). No entanto, é importante ressaltar que estes valores inesperados podem ainda resultar de determinada “preferência de oclusão” de alguns compostos devido a existência de diferentes estruturas com diferentes estereoquímicas, o que influenciaria nos parâmetros abordados.

Em relação a maturação, os hidrocarbonetos ocluídos dos óleos estudados mostraram uma maturidade térmica similar independentemente do campo de proveniência. De acordo com o parâmetro  $22S/(22S+22R)$  do hopano C32, os hidrocarbonetos ocluídos alcançaram uma faixa de valores após o equilíbrio térmico, lembrando que esta relação atinge o equilíbrio no início da janela de geração de óleo.

Já em relação aos parâmetros que abrangem os compostos C27-Ts e Tm, moretano e hopanos, a mesma fração de hidrocarbonetos apresenta-se como matura no processo de geração de óleo, assim como indicam as razões baseadas nas isomerizações do esterano C29-estigmastano.

De acordo com a relação entre os isômeros 1,3,7- e 1,2,5-trimetil-naftalenos, os hidrocarbonetos ocluídos das amostras do Campo A mostram uma tendência de baixa maturidade térmica, ao passo que a predominância do isômero 1,3,7 na fração livre, é característica de óleos com média a alta maturidade térmica (Alexander *et al.*, 1985; Strachan *et al.*, 1988; Aarssen *et al.*, 1999; Peters *et al.*, 2005). Os valores da razão de trimetil-nafteleno (TMNr), sugerem que os hidrocarbonetos livres sejam mais maturos termicamente que aqueles ocluídos, uma vez que esta razão tende a aumentar com a maturação.

O índice 1 de metil-fenantreno (MPI 1), foi utilizado para calcular o valor equivalente de reflectância da vitrinita (Radke & Welte, 1983; Barra *et al.*, 2020; Sadeghtabaghi *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020; Yi *et al.*, 2020). Os hidrocarbonetos ocluídos dos óleos A2, A4, A6 e B1 resultaram em valores que sugerem sua formação no pico do estágio de geração de óleo, enquanto que dos óleos B3 e B4 se encontram na zona imatura, sendo importante ressaltar que, esses baixos valores para os hidrocarbonetos ocluídos B3 e B4 não se correlacionam com os parâmetros de maturação baseados nos compostos saturados. Por outro lado, os hidrocarbonetos livres de todas as amostras se encontram no pico da geração de óleo, em que esta assinatura mais matura para esta fração é suportada por todos os parâmetros baseados nos compostos aromáticos.

## 1.7. CONCLUSÕES

A análise de biomarcadores de seis óleos a diferentes distâncias da falha alimentadora de dois campos petrolíferos da Bacia de Campos permitiu alcançar as conclusões descritas a seguir. As análises quanto a biodegradação, fonte e maturação

térmica foram aplicadas aos seus hidrocarbonetos livres no óleo, adsorvidos e ocluídos em estruturas asfálticas.

Os campos A e B são distinguíveis quanto a composição de suas frações de hidrocarbonetos livres, obtendo uma boa correlação com o grau *API* das amostras. Já os hidrocarbonetos adsorvidos e ocluídos mostraram ampla variação em sua composição, podendo resultar da complexidade nas características estruturais dos monômeros e agregados de asfaltenos. Por outro lado, a similaridade entre as frações livre e adsorvida presente em todas as amostras revela o impacto aproximado de alterações pós acumulação sobre as mesmas.

Os episódios de biodegradação na Bacia de Campos afetaram os óleos estudados em diferentes níveis e rotas. Apenas os compostos saturados e os hidrocarbonetos livres e adsorvidos mostraram assinaturas de biodegradação. As amostras A2, A6, B3 e B4 foram biodegradadas em nível 3 na Escala PM, enquanto as amostras A4 e B1 mostraram níveis 6 e 6b respectivamente na mesma escala, com relação entre elas  $B1$  (mais biodegrada)  $> B3 \geq B4 > A4 > A2 \geq A6$  (menos biodegradada). Apenas os hidrocarbonetos livres e adsorvidos da amostra B1 mostraram a desmetilação dos hopanos para formar 25-norhopanos, diferenciando-a no nível de biodegradação bem como na rota de alteração (hopanos primeiramente aos esteranos), o que é suportado por diversos parâmetros de biomarcadores observados.

A relação dos níveis de biodegradação entre as amostras apresenta boa correlação com suas respectivas distâncias da principal falha alimentadora de cada reservatório, isto é, óleos mais distantes (A4 e B1) foram mais biodegradados que aqueles mais próximos, provavelmente devido a predominância da taxa de biodegradação sobre os episódios de recarga. Além disso, no Campo A, a temperatura da unidade de produção atuou como um fator secundário local que provavelmente influenciou na biodegradação. Estes resultados corroboram com o entendimento do modelo local de migração de óleo na Bacia de Campos, correspondendo a uma abordagem adicional a ser aplicada em bacias com configurações geológicas similares.

As inferências quanto a fonte e maturação térmica foram dificultadas devido a biodegradação atuante sobre os hidrocarbonetos livres e adsorvidos. Por outro lado, aqueles ocluídos mostram características similares independentemente do campo (A ou B), sendo bem agrupados em diversos gráficos. No entanto, seus resultados variam entre fontes lacustres e marinhas baseados em parâmetros aplicados a óleos

crus, evidenciando a cautela em sua extensão à biomarcadores ocluídos em estruturas asfaltênicas, e conseqüentemente suas atribuições de fonte. Esta variação também pode estar ligada a determinadas “preferências” estruturais no processo de oclusão. Em relação a maturação, no geral os hidrocarbonetos livres são termicamente mais maduros do que os ocluídos, resultado este alcançado principalmente por meio da análise de compostos aromáticos. No entanto, estes caracterizam as amostras B3 e B4 como imaturas, o que não concorda com os parâmetros baseados em compostos saturados para a mesma fração (ocluídos).

Os resultados deste estudo revelam as aplicações e pontos de atenção dos hidrocarbonetos adsorvidos e ocluídos em estruturas asfaltênicas para óleos pesados, bem como reforça a metodologia de análise de biomarcadores e das influências da biodegradação nos parâmetros de fonte e maturação. Compreende uma abordagem inicial de biomarcadores ocluídos por asfaltenos abrangendo óleos brasileiros publicada em domínio público. A aplicação de ferramentas geoquímicas adicionais é sugerida para uma melhor compreensão sobre o processo de oclusão e suas interferências em parâmetros de biomarcadores liberados de asfaltenos, o que permite obter uma abordagem satisfatória na exploração de petróleo.

## 1.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aarsen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R. & Kagi, R.I. 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, 30: 1213-1227.

Aitken, C.M., Jones, D.M. & Larter, S.R. 2004. Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs. *Nature*, 431: 291-294.

Alberdi, M., Moldowan, J.M., Peters, K.E. & Dahl, J.E. 2001. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 32: 181-191.

Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N. & Chirila, T.V. 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 385–95.

Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. & Albrecht, P.A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum, *In: Bjoeroy, M. et al. (Eds.). Advances in Organic Geochemistry*, Nova York, Wiley & Sons, p. 659–676.

Azevedo, D.A., Silva, T.F. & Silva, D.B. 2009. Avaliação geoquímica e biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. *Química Nova*, 32 (7): 1770-1776.

Bao, J. & Zhu, C. 2009. The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin. *Science in China Series*, 52: 59–68.

Barra, T.A., Torres, C.L., Aurélio Dal Sasso, M., Pereira, V.B., Santos Neto, E.V. & Azevedo, D.A. 2020. Deconvolution of post- and pre-salt petroleum sources in southeastern offshore Brazilian basins. *Organic Geochemistry*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104146>.

Blanc, P. & Connan, J., 1992. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study. *Organic Geochemistry*, 18: 813–828.

Blanc, P. & Connan, J. 1994. Preservation, degradation and destruction of trapped oil. In: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Eds.). *The Petroleum System – From Source to Trap*, Tulsa, American Association of Petroleum Geologists.

Bost, F.D., Frontera-Suau, R., McDonald, T.J., Peters, K.E. & Morris, P.J. 2001. Aerobic fuel biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. *Organic Geochemistry*, 32: 105–114.

Bruhn C.H.L. 1999. Major Types of Deep-Water Reservoirs from the Eastern Brazilian Rift and Passive Margin Basins. In: International Congress of Brazilian Geophysics Society, 6, 1999, SBGF, 1422: p. 1-4.

Bruhn, C.H.L., Gomes, J.A.T., Del Luchese, C. & Johann, P.R.S. 2003. Campos Basin: reservoir characterization and management: historical overview and future challenges. In: Offshore Technology Conference, 35., 2003, Houston, Texas. Richardson: Offshore Technology Conference. p. 1406-1419.

Castro, R.D. & Picolini, J.P. 2015. Main features of the Campos Basin regional geology. In: Kowsmann, R.O. (Ed.). *Geology and Geomorphology*, Rio de Janeiro, Elsevier Habitats, p. 1-12.

Chen, J., Huang, H., Li, X., Shi, S., Liu, F. & Chen, L. 2013. Impact of anaerobic biodegradation on alkylphenanthrenes in crude oil. *Organic Geochemistry*, 61: 6–14.

Cheng, B., Liao, Z., Tian, Y. & Zhao, J. 2012. Release of the hydrocarbons occluded inside solid bitumen in Jurassic Shaximiao formation of Northwestern Sichuan Basin and its geochemical significance. *Geochimica*, 41 (5): 425–432.

Cheng, B., Yang, C., Du, J., Zhao, J. & Liao, Z. 2014. Determination of the series of even carbon numbered n-alk-(1)-enes trapped inside geomacromolecules. *Marine and Petroleum Geology*, 51: 49–51

Cheng, B., Liao, Z., Wang, T., Liu, H., Tian, Y. & Yang, S. 2015. Multiple charges to Sinian reservoirs in the middle Sichuan basin, SW China, Insight from the adsorbed/occluded hydrocarbons in solid bitumens. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 127: 359–366.

- Cheng, B., Du, J., Tian, Y., Liu, H. & Liao, Z. 2016. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from Santanghu Basin, Northwest China. *Energy Fuels*, 30: 4529–4536.
- Cheng, B., Zhao, J., Yang, C., Tian, Y. & Liao, Z., 2017. Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: A Review. *Energy & Fuels*, 31: 8823–8832.
- Cheng Q., Zhang, M. & Li, H. 2019. Anomalous distribution of steranes in deep lacustrine facies low maturity – maturity source rocks and oil of Funing formation in Subei Basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 181.
- Connan, J. 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. *In: Brooks, J & Welte, D.H. (Eds.). Advances in Petroleum Geochemistry*, Londres, Academic Press, p. 299-335.
- Czochanska, Z., Gilbert, T.D., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Weston, R.J., Wood, T.A. & Woolhouse A.D. 1988. Geochemical application of sterane and triterpene biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand. *Organic Geochemistry*, 12: 123-135.
- Delgado, L., Batezelli, A. & Luna, J. 2018. Petroleum geochemical characterization of Albian-Oligocene sequences in the Campos Basin: “Case study: Eastern Marlim oilfield, offshore, Brazil”. *Journal of South American Earth Sciences*, 88: 715–735.
- Dias, J.F., Oliveira, J.Q. & Vieira, J.C. 1988. Sedimentological and stratigraphic analysis of the Lagoa Feia Formation, Rift phase of Campos Basin, Offshore Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 18: 252-260.
- Dias, J.L., Scarton, J.C., Esteves, F.R., Carminatti, M. & Guardado, L.R. 1990. Aspectos da evolução tectono-sedimentar e a ocorrência de hidrocarbonetos na Bacia de Campos. *In: Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J. (Eds.). Origem e evolução de bacias sedimentares*, Rio de Janeiro, Petrobras p. 333-360.
- Difan, H., Jinchao, L. & Dajlang, Z. 1990. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance. *Organic Geochemistry*, 16: 521-529.
- El-Sabagh, S.M., El-Naggar, A.Y., El Nady, M.M., Ebiad, M.A., Rashad, A.M. & Abdullah, E.S. 2018. Distribution of triterpanes and steranes biomarkers as indication of organic matters input and depositional environments of crude oils of oilfields in Gulf of Suez, Egypt. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27: 969–977.
- Farrimond, P., Taylor, A. & Telnaes, N. 1998. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Organic Geochemistry*, 29: 1181-1197.
- Fisher, S.J., Alexander, R. & Kagi, R.I. 1996. Biodegradation of alkylnaphthalenes in sediment adjacent to an off-shore petroleum production platform. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 11: 35–42.
- Franco, N., Silva, T.F., Silva, M.C., Santos, L.G.C., Binotto, R. & Mendonça Filho, J.G. 2014. Effect of hydrous pyrolysis in biomarker distribution of occluded compounds in

the asphaltene structures. *In: XIV Latin American Congress on Organic Geochemistry, 2014, Búzios.*

Gibbs P.B., Brush E.R. & Fiduk J.C. 2003. The distribution of syn-rift and transition stage source rocks in time and space on the conjugate central/ southern Brazilian and West African margins. *In: HGS&PESGB Second International Symposium Africa: New Plays - New perspectives, 2003, Houston.*

Guardado, L.R., Gamboa, L.A.P. & Lucchesi, C.F. 1989. Petroleum geology of Campos Basin, Brazil: a model for producing Atlantic type basin. *American Association of Petroleum Geologists Memoir, 48: 3-36.*

Guardado, L.R., Spadini, A.R., Brandão, J.S.L. & Mello, M.R. 2000. Petroleum system of the Campos Basin, Brazil. *American Association of Petroleum Geologists Memoir, 73: 317-324.*

Guo, S. 2000. Solubility of MaoMing oil shale kerogen. *Oil Shale, 17 (1): 11–16.*

Hanson, A.D., Zhang, S.C., Moldowan, J.M., Liang, D.G. & Zhang, B.M. 2000. Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 84 (8): 1109–1128.*

Head, I.M., Jones, D.M. & Larter, S.R. 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature, 426: 344–352.*

Holba, A.G., Ellis, L. & Fincannon, A.L., 1999. Discrimination of nonmarine and marine depositional environments: Testing new and old geochemical parameters. *In: International Meeting on Organic Geochemistry, 19., 1999, Istanbul, Turkey.*

Holba, A.G., Ellis, L., Tegelaar, E., Singletary, M.S. & Albrecht, P. 2000. Tetracyclic polyprenoids: indicators of fresh water (lacustrine) algal input. *Geology, 28: 251–254.*

Holba, A.G., Dzou., L.I., Wood, G.D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., Greene, T., Hughes & W.B. 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry, 34: 441-469.*

Hosseini-Dastgerdi, Z., Tabatabaei-Nejad, S.A.R., Khodapanah, E. & Sahraei, E., 2015. A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 10: 1–14.*

Huang, W.Y. & Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. *GeochimicaCosmochimica Acta, 43: 739–745.*

Huc, A.Y. 2003. Petroleum geochemistry at the dawn of the 21st Century. *Oil & Gas Science and Technology, 58 (2): 233-241.*

Hunt, J.H. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology.* Nova York, Freeman and Company, 743p.

- Jahnert, R., Franca, A., Trindade, L.A.F., Quintaes, C., Santos, P., Pessoa, J. & Bedregal, R. 1998. The Petroleum System of Campos Basin. *American Association of Petroleum Geologists Search and Discovery*. Article #90933.
- Jones, D.M., Head, I.M., Gray, N.D., Adams, J.J., Rowan, A.K., Aitken, C.M., Bennett, B., Huang, H., Brown, A., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T., Erdmann, M. & Larter, S.R. 2008. Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs. *Nature*, 451: 176-180.
- Killops, S. & Killops, V. 2005. *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell Publishing Company, 393p.
- Kitson, F.G, Larsen, B.S & McEwen, C.N. 1996. Gas Chromatography and Mass Spectrometry: a practical guide. Academic Press, 381p.
- Lafargue, E. & Barker, C. 1988. Effect of water washing on crude oil composition. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 72: 263-276.
- Larter, S., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., Di Primio, R., Zwach, C., Erdmann, M. & Telnaes, N. 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 34: 601–613.
- Larter, S.R., Huang, H., Adams, J.J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T.B.P., Jones, M., Head, I.M., Riediger, C.L. & Fowler, M.G. 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface. Part II – geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90: 921–938.
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B. & Snowdon, L.R. 2012. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 45: 66–76.
- Liao, Z. & Geng, A. 2002. Characterization of *n*C7-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes. *Organic Geochemistry*, 33: 1477–1486.
- Liao, Z., Graciaa, A., Geng, A., Chrostowska, A. & Creux, P. 2006. A new low-interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structure. *Applied Geochemistry*, 21: 833-838.
- Lucchesi, C.F., Martins, C.C., Costa, C.A. & Guardado, L.R. 1995. 3-D seismic as an exploration and production tool: the Campos Basin experience: OTC Proceedings. In: Offshore Technology Conference, 1995, Houston, Texas, p. 507–512
- Mckenzie, D., Mckenzie, S.A., Maxwell, J.R. & Sajgo, C. 1983. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in stretched sedimentary basins. *Nature*, 301: 504-506.
- Meister, E.M. 1984. Geology of petroleum in Campos Basin, Brazil: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68 (4): 506.

- Mello, M.R., Mohriak, W.U., Koutsoukos, E.A.M. & Bacocoli, G. 1994. Selected petroleum systems in Brazil. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 60: 499–512.
- Mello, M.R., Telnaes, N. & Maxwell, J.R. 1995. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. *In: Huc, A.Y. (Ed.). Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, p. 233-272.
- Milani, E.J. & Thomaz Filho, A., 2000. Sedimentary basins of South America. *In: International Geological Congress, 31., 2000, Rio de Janeiro, Brasil*. Academia Brasileira de Ciências, p. 389-449.
- Mizusaki, A.M.P. & Thomaz Filho, A. 1988. Volcano sedimentary sequence of Neocomian age in Campos Basin (Brazil). *Revista Brasileira de Geociências*, 18(3): 247-251.
- Mohriak, W.U. 2012. Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo. *In: Hasui, Y., Carneiro, C.D.R., Almeida, F.F.M. & Bartorelli, A. (Eds.). Geologia do Brasil*. São Paulo, Beca Edições, p. 481-496.
- Mohriak, W.U., Mello, M.R., Dewey, J.F. & Maxwell, J.R. 1990. Petroleum geology of the Campos Basin, offshore Brazil. *In: Brooks, J. (Ed.). Classic Petroleum Provinces, Geological Society Special Publication*, 50: 119-141.
- Mohriak, W.U., Szatmari, P., Anjos, S.C. & Spadini, A.R. 2008. Sal: geologia e tectônica na margem continental brasileira. *Memórias e notícias*. Coimbra: Universidade de Coimbra, 165-169.
- Moldowan, M., Sundararaman, P. & Schoell, M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, 10: 915-926.
- Mullins, O.C. 2011. The asphaltenes. *In: Cooks, R.G., Yeung, E.S. (Eds.). Annual Review of Analytical Chemistry*, 4: 393–418.
- Nascimento, L.R., Rebouças, L.M.C., Koike, L., Reis, F.A.M., Soldan, A.L., Cerqueira, L.B. & Marsaioli, A.J. 1999. Acidic biomarkers from Albacora oils, Campos Basin, Brazil *Organic Geochemistry*, 30: 1175-1191.
- Niu, J., Huang, H. & Jiang, W. 2018. Geochemical characteristics and correlation of continuous charge mixing and biodegradation of heavy oil in southeastern Dongying Sag, Bohai Bay basin, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166: 1–12.
- Palmer, S.E. 1993. Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition. *In: Engel, M.H. & Macko, S.A. (Eds.). Organic Geochemistry: Principles and Applications*, Nova York, Plenum Press, p. 511–533.
- Pan, Y., Liao, Y., Shi, Q., Hsu, C.S. 2013. Acidic and neutral polar NSO compounds in heavily biodegraded oils characterized by negative-ion ESI FT-ICR MS. *Energy & Fuels*, 27: 2960–2973.

Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Nova Jersey, Prentice-Hall Inc.

Peters K.E., Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A. & Fago, F.J. 1996. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry*, 24: 765-783.

Peters, K.E., Walters, C.C. & Moldowan, J.M. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. EUA, Cambridge University Press, 1155p.

Radke, M. & Welte, D.H. 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *In: Bjarøy, M., et al. (Eds.). Advances in Organic Geochemistry*. Chichester, Wiley and Sons, p. 504–512.

Radke, M., Welte, D.H. & Helmut., W. 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1-10.

Russell, C.A., Snape, C.E., Meredith, W., Love, G.D., Clarke, E. & Moffatt, B. 2004. The potential of bound biomarker profiles released via catalytic hydrolysis to reconstruct basin charging history for oils. *Organic Geochemistry*, 35: 1441–1459.

Sá, E.C.E. 2004. *Aplicação de técnicas analíticas no estudo geoquímico de misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados*. Rio de Janeiro, 301p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação de engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Sadeghtabaghi, Z., Rabbani, A.R. & Hemmati-Sarapardeh, A. 2020. Experimental evaluation of thermal maturity of crude oil samples by asphaltene fraction: Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108269>.

Schiefelbein, C.F., Zumberge, J.E., Cameron, N.C. & Brown, S.W. 1999. Geochemical comparison of crude oil along the South Atlantic margins, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 73: 15-26.

Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 77–95.

Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (1): 111–126.

Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in geochemistry and geophysics*, 24: 261-290.

Selley R.C. 1998. *Elements of Petroleum Geology*. Nova York, Academic Press, 471p.

Severino, H., Pinto, C., Spigolon, A., Mello, C., Silva T. & Leal, K. 2020. Evaluation of the chemical composition and structure of asphaltenes from three offshore Brazilian biodegraded heavy oils. *Química Nova*, 00: 1-11.

- Silva, T.F., Duncan, M., Fontes, R.A., Azevedo, D.A. & Aquino Neto, F.R. 2007. Characterization of soluble fractions in *n*-heptane produced by mild desegregation of asphaltenes and its relevance for the study of petroleum systems. *In: 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, 2007, Torquay.*
- Silva, T.F.; Azevedo, D.A.; Rangel, M.D.; Fontes, R.A. & Aquino Neto, F.R. 2008. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry*, 39: 1249–1257.
- Silva, T.F., Mendonça Filho, J.G., Fontes, R.A., Binotto, R. & Rangel, M. D. 2009. Geochemical features of aromatic biomarkers released from asphaltenes in Brazilian oils. *In: 24th International Meeting on Organic Geochemistry, 2009, Bremen.*
- Snowdon, L.R., Volkman, J.K., Zhang, Z., Tao, G. & Liu, P. 2016. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 91: 3–15.
- Soldan, A.L., Cerqueira, J.R., Ferreira, J.C., Trindade, L.A.F., Scarton, J.C. & Corá, C.A.G. 1995. Giant deep water oil fields in Campos Basin, Brazil: a geochemical approach. *Revista Latino-Americana de Geoquímica Orgânica*, 1(1): 14–27.
- Souza Cruz, C.E. 1995. *Estratigrafia e sedimentação de águas profundas do Neogeno da Bacia de Campos*. Porto Alegre. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Strachan, M.G., Alexander, R. & Kagi, R.I. 1988. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1255–1264.
- Szczerba, M. & Rospondek, M.J. 2010. Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: Critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Organic Geochemistry*, 41: 1297–1311.
- Tao, S., Wang, C., Du, J., Liu, L. & Chen, Z. 2015. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 67: 460-467.
- Tian, Y., Zhao, J., Yang, C., Liao, Z., Zhang, L. & Zhang, H. 2012. Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltenes. *Journal of Asian Earth Science*, 54 (55): 174–181.
- Tissot, B.P. 1977. The application of the results of organic chemical studies in oil and gas exploration. *In: Hobson, G.D. (Ed.). Developments in Petroleum Geology*. Londres, Applied Science Publishers, 1 (1): p 53-82.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlim, Springer-Verlag, 699p.
- Volk, H., George, S.C., Middleton, H. & Schofield, S. 2005. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan Foreland – evidence

for previously unrecognized petroleum source rocks. *Organic Geochemistry*, 36: 29–51.

Wang, G., Xue, Y., Wang, W., Shi, S., Grice, K. & Greenwood, P.F. 2016. Biodegradation and water washing within a series of petroleum reservoirs of the Panyu Oil Field. *Organic Geochemistry*, 96: 65–76.

Wang, C., Zeng, J., Yu, Y., Cai, W., Li, D., Yang, G., Liu, Y. & Wang, Z. 2020. Origin, migration and characterization of petroleum in the Perdido Fold belt, Gulf of Mexico basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195.

Wenger, L.M., Davis, C.L. & Isaksen, G.H. 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 5: 375–383.

Winter, W.R., Jahnert, R.J. & França, A.B. 2007. Bacia de Campos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2): 511-529.

Wu, L. & Geng, A. 2016. Differences in the thermal evolution of hopanes and steranes in free and bound fractions. *Organic Geochemistry*, 108: 38-48.

Yang, C. 2008. Geochemical Study about the Origin and Mechanism of the Diversity of Marine Crude Oils from the Tazhong Area, Tarim Basin, NW China. Guangzhou, Tese de Ph.D., Guangzhou Institute of Geochemistry.

Yang, C., Liao, Z., Zhang, L. & Creux, P. 2009. Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy Fuels*, 23 (2): 820–827.

Yi, L., Liu, Z., Chen, Z. & Li, M. 2020. Thermal maturity, source characteristics and migration directions for the Ordovician oil in the Central Tabei Uplift, Tarim Basin: Insight from biomarker geochemistry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189.

Zhang, S., Huang, H., Su, J., Zhu, G., Wang, X. & Larter, S. 2014. Geochemistry of Paleozoic marine oils from the Tarim Basin, NW China. Part 4: paleobiodegradation and oil charge mixing. *Organic Geochemistry*, 67: 41–57.

Zhao, J., Liao, Z., Zhang, L., Creux, P., Yang, C., Chrostowska, A., Zhang, H. & Graciaa, A. 2010. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH. *Applied Geochemistry*, 25: 1330–1338.

Zhao, J., Liao, Z., Chrostowska, A., Liu, Q., Zhang, L., Graciaa, A. & Creux, P. 2012. Experimental studies on the adsorption/occlusion phenomena inside the macromolecular structures of asphaltenes. *Energy Fuels*, 26: 1746–1755.

## 2. ARTIGO

### CHARACTERIZATION OF HEAVY OILS FROM CAMPOS BASIN, BRAZIL: FREE BIOMARKERS IN OIL, ADSORBED AND OCCLUDED IN ASPHALTENE STRUCTURES

**Lima, A. L. B.<sup>1</sup>, Silva, T. F.<sup>1</sup>, González, M. B.<sup>1</sup>, Peralba, M. C. R.<sup>2</sup>, Jural, P. A.<sup>1</sup>, Lenz, R. L.<sup>1</sup>, Barrionuevo, S.<sup>2</sup>, Dubois, D. S.<sup>3</sup>, Spigolon, A. L. D.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Instituto de Geociências, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500 Prédio 43126 Sala 201, RS 91509-900, Brazil.*

<sup>2</sup>*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500 Prédio 43121 Sala 108, RS 91509-900, Brazil.*

<sup>3</sup>*Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES (PETROBRAS) – Ilha do Fundão, RJ 21941-909, Brazil.*

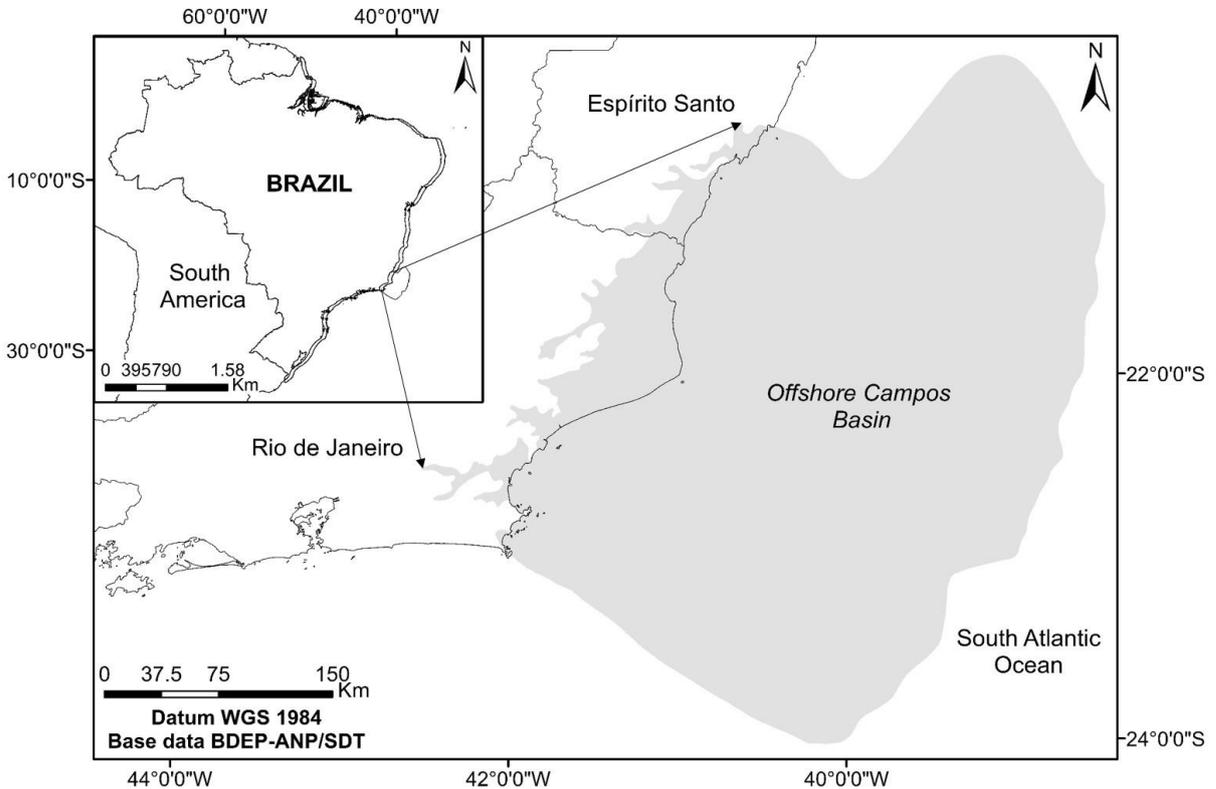
**Abstract** – The Campos Basin is considered an important Brazilian petroleum province, with the most of its oils consisting in a mixture of biodegraded and non-biodegraded oils, which is related to more than one generation and migration pulse coupled with biodegradation events during successive stages of reservoir filling. Its turbidites reservoirs are also structural controlled through faults generated by halokinesis comprising the main route of oil migration from underlying source rocks. Throughout the biomarkers analysis of free hydrocarbons in oil, adsorbed and occluded in asphaltene structures, samples from different oilfields and distances from the main fault responsible for its reservoirs filling were comprehensive studied. The gas chromatography coupled mass spectrometer (GC-MS) methodology was applied. The results of biodegradation, source and thermal maturation parameters reveals that the free and adsorbed saturated hydrocarbons are similarly altered, but differ in biodegradation degrees and pathways between the oils, while occluded hydrocarbons and all fractions of aromatic compounds are well preserved. The predominance of biodegradation process over the recharge is suggested for distant samples from the main fault in each area, contributing to the local models of oil migration. The occluded hydrocarbons showed source similarities regardless of oilfield. According to the thermal maturity mainly based on unaltered aromatics compounds, the occluded hydrocarbons showed lower mature ratios than those free. This study introduces the application and limitations concerning biodegradation, source and thermal maturation inferences from occluded hydrocarbons in asphaltenes covering Brazilian oils, in view to improve a concise geochemical tool in petroleum exploration.

**Keywords:** biomarkers, asphaltenes, fault, biodegradation, maturation, source, Campos Basin.

### 1. Introduction

The Campos Basin is located on Brazilian southeastern continental margin, covering an area of approximately 100,000 Km<sup>2</sup> distributed mostly offshore of the Rio de Janeiro and Espírito Santo states (Fig. 1). Comprises one important petroleum province of diverging margin type basin in South America, with sedimentation since the Eocretaceous, linked to rupture of

Gondwana and the subsequent opening of the South Atlantic Ocean (Milani and Thomaz Filho, 2000; Bruhn et al., 2003; Mohriak, 2012; Castro and Picolini, 2015). Many papers have been published related to its stratigraphic, petroleum system and structural characterization (Meister, 1984; Guardado et al., 1989; 2000; Mohriak et al., 1990, 2008; Mello et al., 1994; Mohriak, 2012).



**Fig.1.** Location map of Campos Basin, Brazil.

Campos Basin oilfields produces from a variety of reservoirs since Neocomian to the Early Miocene, most of them showing strong structural control by faults and folding, and some stratigraphic degree as well, such as facies transition, reservoir pinchout and erosion. In turbidities reservoirs mainly, faults generated by halokinesis on underlying Aptian evaporites, provided reservoir compartments as well the main route of oil migration from underlying rift-phase pre-salt source rocks (Meister, 1984; Guardado et al., 1989; Mello et al., 1994; Bruhn et al., 2003; Delgado et al., 2018). In previous studies, the distance from the fault that filling reservoirs in Campos Basin, showed some influence on biodegradation and thermal maturity of oils (Nascimento et al., 1999; Soldan et al., 1995).

As biodegradation severally affects the oil quality, the determination of degree of alteration has been widely applied resulting in the basin evolution understanding with consequently successful exploration. In a geochemical approach of oils from Campos Basin,

Soldan et al. (1995) identified a mixture of biodegraded and unaltered oils due to several migration and biodegradation events during the successive stages of reservoir filling.

Although biodegradation may affect the source and thermal maturity parameters, biomarkers analysis is an enshrined geochemical tool for characterization of oils (Peters et al., 2005). Throughout the last decade mainly, the biomarkers occluded in the asphaltene structures has excelled, once extensive works have shown that in typical reservoir conditions these occluded molecules can be well preserved and thus prevented of secondary alterations, retaining primary geochemical information over geological time (Liao and Geng, 2002; Silva et al., 2008; Yang et al., 2009; Zhao et al., 2010, 2012; Cheng et al., 2012, 2015, 2016, 2017; Snowdon et al., 2016). In addition to be a relatively recent tool, few studies involving the characterization of biomarkers in asphaltene structures has been published in the public domain covering oils from Brazilian basins (Silva et al., 2007; 2008; 2009; Azevedo et al., 2009; Franco et al., 2014; Severino et al., 2020).

In the present study, six heavy oils from Campos Basin were investigated in order to evaluate biodegradation, source, and thermal maturation process in addition to determine the applicability of biomarker parameters of the free hydrocarbons in oil, adsorbed and occluded in asphaltene structures.

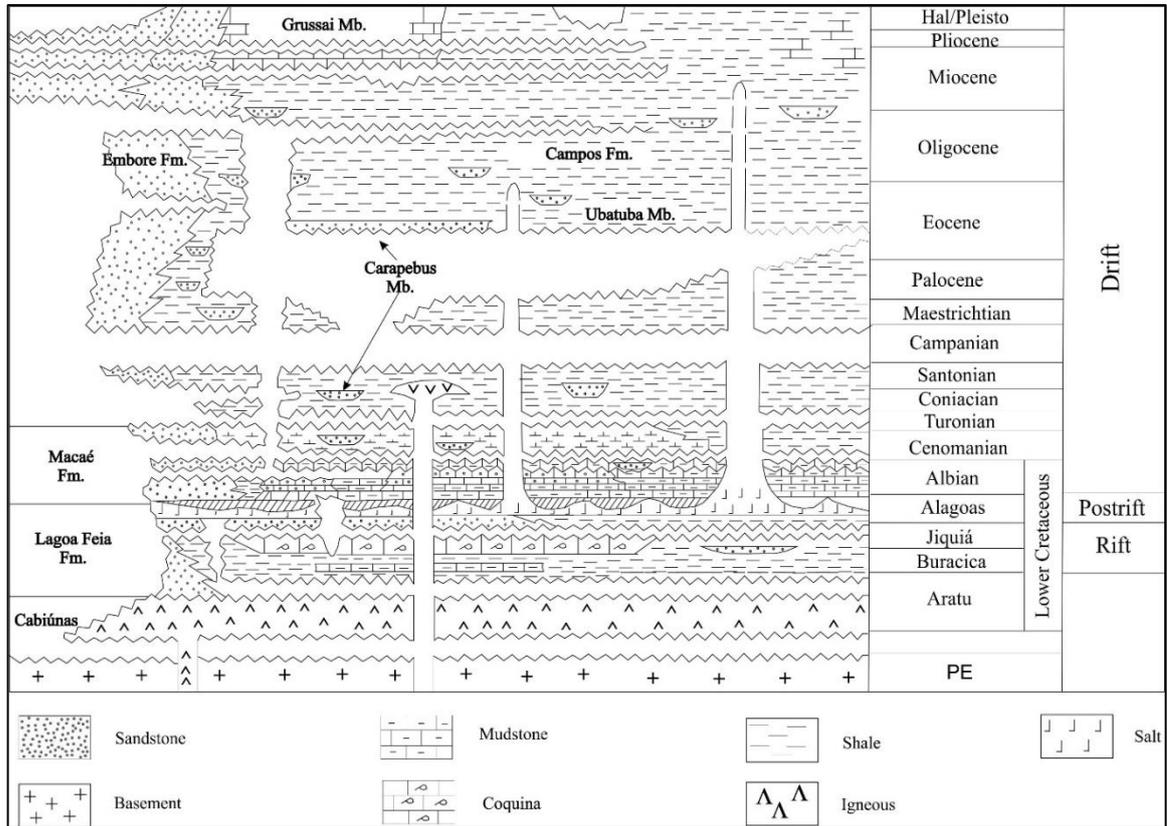
## **2. Geological settings**

The tectonostratigraphic model of Campos Basin is defined by different patterns of tectonics and sedimentation relate to divergent margins (Milani and Thomaz Filho, 2000; Mohriak, 2012; Castro and Picolini, 2015). Its tectonic and structural framework has normal, antithetic, synthetic and transcurrent faults, in addition to accommodation areas in the basement, which controlled the occurrence of rifts, horsts and grabens that compartmentalize the basin. For the last deposition sequences, the crustal thermal subsidence was an important factor, as well the halokinetic movement (Castro and Picolini, 2015).

The sedimentary section of the Campos Basin is subdivided in three megasequences (Fig. 2). The Rift (Non-Marine) sequence represents an essentially mechanical subsidence phase with sedimentation overlaying Neocomian basalts in a variety of paleoenvironments (alluvial fans, fan deltas, carbonate banks and lacustrine environments ranging from brackish to hypersaline), strongly controlled by structural of the basement (Mello et al., 1995; Guardado et al., 2000; Gibbs et al., 2003; Mohriak, 2012; Castro and Picolini, 2015).

The Transitional (Post-Rift) sequence of the basin represents a tectonic quiescence through intermediate phase between mechanical and thermal subsidence, as well as between continental and marine sedimentation. This sequence was deposited during Aptian comprising

a Lower sequence mostly composed by conglomerates and carbonates, and an Upper sequence consisting of halite and anhydrite (Dias et al., 1990; Guardado et al., 2000; Mohriak et al., 2008; Castro and Picolini, 2015).



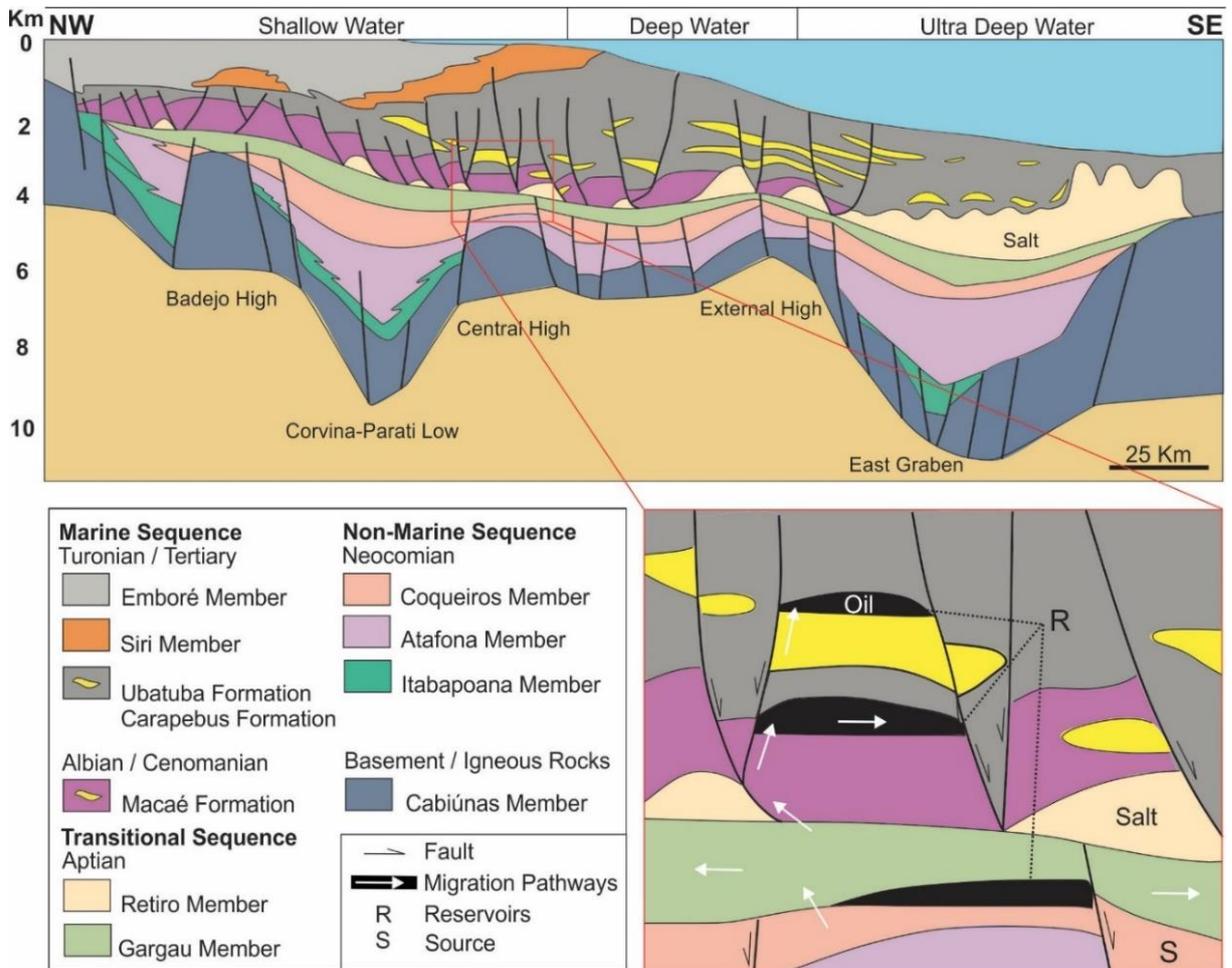
**Fig. 2.** Stratigraphic column of Campos Basin (modified from Guardado et al., 1989).

The thermal subsidence with open marine sedimentation and restricted halokinesis represents the Drift (Marine) sequence. It is made up of Albian shallow-water carbonates, mudstones and marls that grades upward into an Upper Cretaceous-Paleocene bathyal sequence (shales, marls and sandstones turbidites). A progradational siliciclastic sequence characterizes the remaining Neogene section (Guardado et al., 2000; Mohriak, 2012). The movement of salt was fundamental on structural compartmentalization of the post-salt section, in sedimentation, and in the formation of traps (Dias et al., 1990; Winter et al., 2007). A magmatic event in the southern portion of the Campos Basin (between 83 and 45 Ma) directly interfered in the structuring of oil traps by means of vulcanite packages (Castro and Picolini, 2015).

### 2.1. Petroleum system

Geochemical data indicates excellent hydrocarbon source potential for organic-rich shales from Lagoa Feia Group (Guardado et al., 2000), in which the Coqueiros and Atafona Formations constitute the main hydrocarbon generating interval in the Campos Basin,

represented by Jiquiá and Buracica Shales, respectively (Castro and Picolini, 2015) (Fig. 3). These organic-rich shales were deposited in the structural lows of rift-phase, and the sedimentary environment evolved from freshwater lacustrine, during the Buracica local stage, to a brackish to saline lacustrine in the Jiquiá local stage (Eo-Aptian) (Dias et al., 1990; Castro and Picolini, 2015).



**Fig. 3.** Regional geological section of the Campos Basin, with scheme of oil migration pathways over faults from the pre-salt source rocks to turbidites reservoirs (modified from Mohriak et al., 1990; Castro and Picolini, 2015).

Reservoir rocks are widespread in Campos Basin in time and space: Neocomian fractured basalts and Barremian coquinas, Early to Middle Albian calcarenites and calcirudites, Late Albian to Early Miocene siliciclastic turbidites (Fig. 2), in which turbidites are considered the most important petroleum reservoirs (Bruhn, 1999; Guardado et al., 2000, Bruhn et al., 2003).

Most of the oil in the Campos Basin is relate to the Lagoa Feia – Carapebus (!) petroleum system (Guardado et al., 1989; 2000), wherein the synchronous generation and entrapment provided the favorable conditions for it. Petroleum generation began in Santonian – Coniacian time, reached its peak during the late Miocene and it is still going on to present days (Mello et

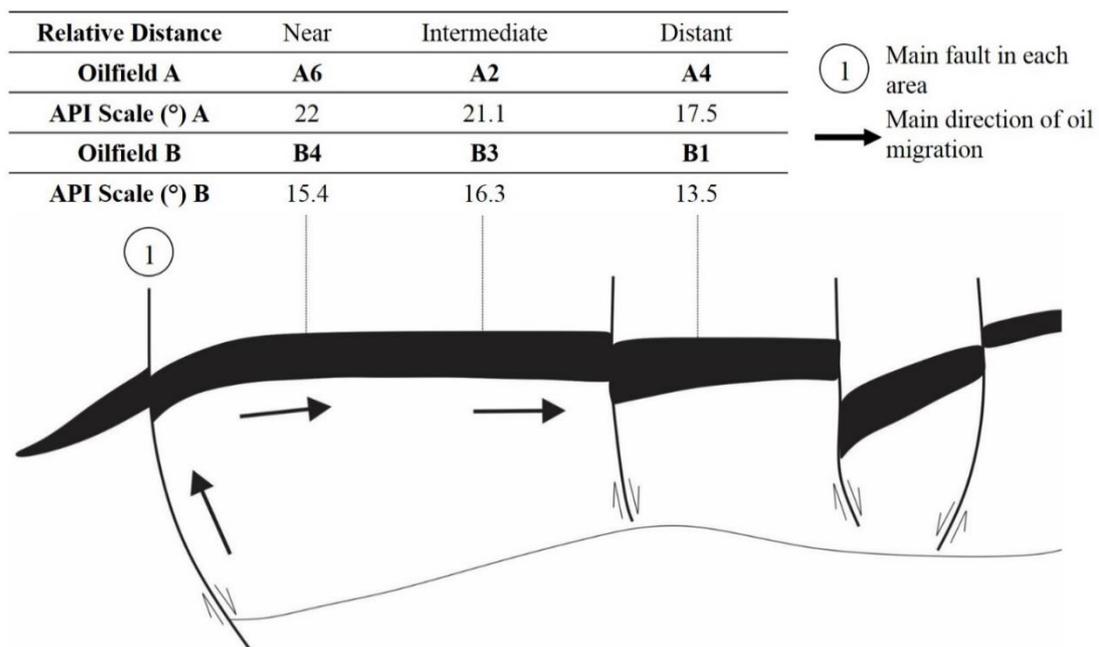
al., 1994, Jahnert et al., 1998). The oilfields located within the rift section are associated with intrabasinal highs, in which the oil migrated was trapped on the flanks of regional highs.

As the Campos Basin shows a variety of reservoir rocks aforementioned, these oil accumulations have a structural and/or stratigraphic control. For example, in Barremian coquinas, the oil trapping is defined by a combination of faulting, stratigraphic pinchout of coquina beds, and diagenesis (quartz and calcite cementation). The main route of oil migration from underlying source rocks to the post-salt reservoirs occurs over faults (Fig. 3), generated by halokinesis that opened windows in salt section (Mello et al., 1994; Lucchesi et al., 1995; Jahnert et al., 1998; Guardado et al., 2000; Bruhn et al., 2003; Delgado et al., 2018).

### 3. Material and methods

#### 3.1. Samples

Six oil samples from two oilfields (Campos Basin) were analyzed in this study: A2, A4 and A6 from the oilfield denominated A, and B1, B3 and B4 from the oilfield denominated B. The wells of the selected oils are at different distances from the fault responsible for filling each reservoir as shown in Fig. 4.



**Fig. 4.** Schematic geologic section and general data showing the location of the oilfields, relative distance from the main fault in each area and API scale of studied oils.

The analytical procedures included asphaltene precipitation, chemical composition (saturated, aromatic, resins and asphaltenes) and biomarkers. The biomarkers analyses were

performed in order to evaluate source, maturity and biodegradation parameters based in saturated and aromatic compounds.

### 3.2. Biomarker analysis

The asphaltene precipitation was performed according to the method described by Silva et al. (2008) and the reaction to release occluded hydrocarbons was carried out according to Liao et al. (2006). The identification of free, adsorbed, and occluded compounds was performed by gas chromatography coupled mass spectrometer (GC-MS).

#### 3.2.1. Asphaltene precipitation

Approximately 2 g of oil sample was transferred to a 500 mL flask, in which 100  $\mu$ L of dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) were added to keep the asphaltenes dispersed. Then, 300 ml of *n*-heptane (*n*-C7) were added to the flask. With the aid of a magnetic stirrer, this mixture was agitated for ca. 10 hours, and left overnight for approximately 12 hours. Filtration was performed to separate asphaltenes (retained fraction) from free hydrocarbons in the oil (F HCs).

#### 3.2.2. Adsorbed hydrocarbons

The asphaltene collected by filtration was subjected to extraction with *n*-hexane in Soxhlet apparatus to remove the adsorbed hydrocarbons (AD HCs). The extraction was performed until a colorless extract were obtained.

#### 3.2.3. Occluded hydrocarbons

To remove the occluded hydrocarbons (OC HCs), the asphaltene fractions were dissolved with 20 mL of toluene. After, 4 mL of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and 15 mL of acetic acid were added. This mixture was stirred for ca. 10 hours with a magnetic stirrer. The toluene phase was separated from the aqueous phase and concentrated in a rotary evaporator. The remaining solution was transferred to a small beaker and dried to constant weight under a flow of  $\text{N}_2$ . This phase went through a reprecipitation (as described in the item 3.2.1).

#### 3.2.4. Liquid chromatography

The de-asphalted oil, adsorbed and occluded hydrocarbons in asphaltenes were fractionated into saturated, aromatic and polar fractions using an open-column liquid chromatography of pre-activated silica as stationary phase. The saturate, aromatic, and polar compounds were collected by successive elution of solvents with increasing polarity such as *n*-hexane (20 ml), followed by 20 ml of hexane/toluene (8:2) and 20 ml toluene/methanol (1:1).

### 3.2.5. Gas chromatography coupled mass spectrometer (GC-MS)

The saturated and aromatic hydrocarbons fractions were analyzed using an Agilent Technologies gas chromatograph (Palo Alto, CA, USA) model 7890 A equipped with an automatic sampler and coupled to quadrupole 5975 MDS mass spectrometer. The carrier gas was helium (He) at 1.2 mL/min., in constant flow mode. Capillary column Agilent Technologies (USA) DB-5 (5% phenyl, 95% methylsilicone, 30 m x 0.25 mm ID, and film thickness 0.25  $\mu$ m) was used. The injector temperature was 290 °C. The saturated analyzes were performed in scanning (SCAN) with an acquisition time of 50 ms for the analytes, and selective ion monitoring (SIM) mode using  $m/z$  191,  $m/z$  177,  $m/z$  217,  $m/z$  218,  $m/z$  259, and  $m/z$  85, while the aromatic analyzes were performed only in the SCAN mode using  $m/z$  170,  $m/z$  178 and  $m/z$  192.

For the saturated hydrocarbons, in the SCAN mode the GC temperature programming was: 40 °C (1 min) to 300 °C to 6 °C/min (25 min). In the SIM mode the GC temperature programming was: 80 °C (3 min) to 150 °C at 35 °C/min and 310 °C at 3 °C/min (hold 15 min). For the aromatic hydrocarbons, in the SCAN mode the GC temperature programming was: 40 °C (5 min) to 290 °C at 4 °C/min (hold 10 min).

The operating conditions of the MS were ion source temperature of 280 °C; interface temperature was 300 °C and quadrupole temperature 150 °C. The ionization voltage was 70 eV.

## 4. Results

### 4.1. Bulk composition of oils

The determination of saturated, aromatic, and polar compounds (NSO) was applied to the free hydrocarbons in the whole oil as well as those hydrocarbons adsorbed and occluded in the asphaltene structures (Table 1). The asphaltene contents is in the range of 110.9 mg – 191.6 mg, in which after extracted the adsorbed compounds, asphaltene represented 49.1% – 65.3%, while adsorbed hydrocarbons consisted of 34.7% – 50.9% (Table 1).

It was observed that saturated compounds were predominant in the composition of the free hydrocarbons for all oils, with samples from the oilfield A showing values (53.1 - 62.3% wt) higher than samples from oilfield B (34.7 - 45.3% wt.) (Table 1). Furthermore, the polar compounds showed higher contents in the samples from oilfield B, ranging from 31.5% wt to 32.4% wt. All samples from both oilfields shown similar proportion between aromatic compounds (Table 1).

Additionally, the composition of the adsorbed hydrocarbons from the samples A2 and B1 are similar with predominance of the saturated compounds followed by aromatic and polar compounds in the same proportion. However, in the sample A4 the saturated compounds were

predominant, but polar fraction showed high value (36.5% wt., Table 1) than aromatic fraction (18.7% wt.). Otherwise, the polar compounds predominate in the composition of the adsorbed compounds from the samples A6, B3 and B4 with highest values for B3 (70.7% wt.) and B4 (63.6% wt.).

**Table 1**

Bulk composition of de-asphalted oils, adsorbed, and occluded hydrocarbons of samples from Campos Basin.

	Oilfield A			Oilfield B		
	A2	A4	A6	B1	B3	B4
<i>Fractions</i>						
<b>Asphaltene (mg)<sup>a</sup></b>	191.6	118.0	138.2	110.9	112.2	146.9
<b>Asphaltene (%wt)<sup>b</sup></b>	65.3	49.1	61.8	64.5	57.1	62.7
<b>Adsorbed (%wt)</b>	34.7	50.9	38.2	35.5	42.9	37.3
<i>Free HCs<sup>c</sup></i>						
<b>Saturated (%wt)</b>	56.8	53.1	62.3	42.8	34.7	45.3
<b>Aromatics (%wt)</b>	22.0	23.5	13.6	24.8	32.9	23.2
<b>NSO (%wt)</b>	21.2	23.4	24.1	32.4	32.4	31.5
<i>Adsorbed HCs<sup>d</sup></i>						
<b>Saturated (%wt)</b>	51.5	44.8	32.2	50.3	18.8	21.7
<b>Aromatics (%wt)</b>	22.3	18.7	14.2	22.8	10.5	14.7
<b>NSO (%wt)</b>	26.2	36.5	53.6	26.9	70.7	63.6
<i>Occluded HCs<sup>e</sup></i>						
<b>Saturated (%wt)</b>	50.0	16.7	<1	70.5	7.69	5.8
<b>Aromatics (%wt)</b>	6.6	33.3	44.4	20.2	11.5	<1
<b>NSO (%wt)</b>	43.4	50.0	55.5	9.3	80.7	94.1

<sup>a</sup> Mass of asphaltenes precipitated from ca. 2g of oil.

<sup>b</sup> Mass of asphaltenes obtained after extraction with *n*-hexane.

<sup>c</sup> Composition of de-asphalted oil.

<sup>d</sup> Composition of adsorbed hydrocarbons extracted from asphaltene structures.

<sup>e</sup> Composition of occluded hydrocarbons released from the asphaltene structures.

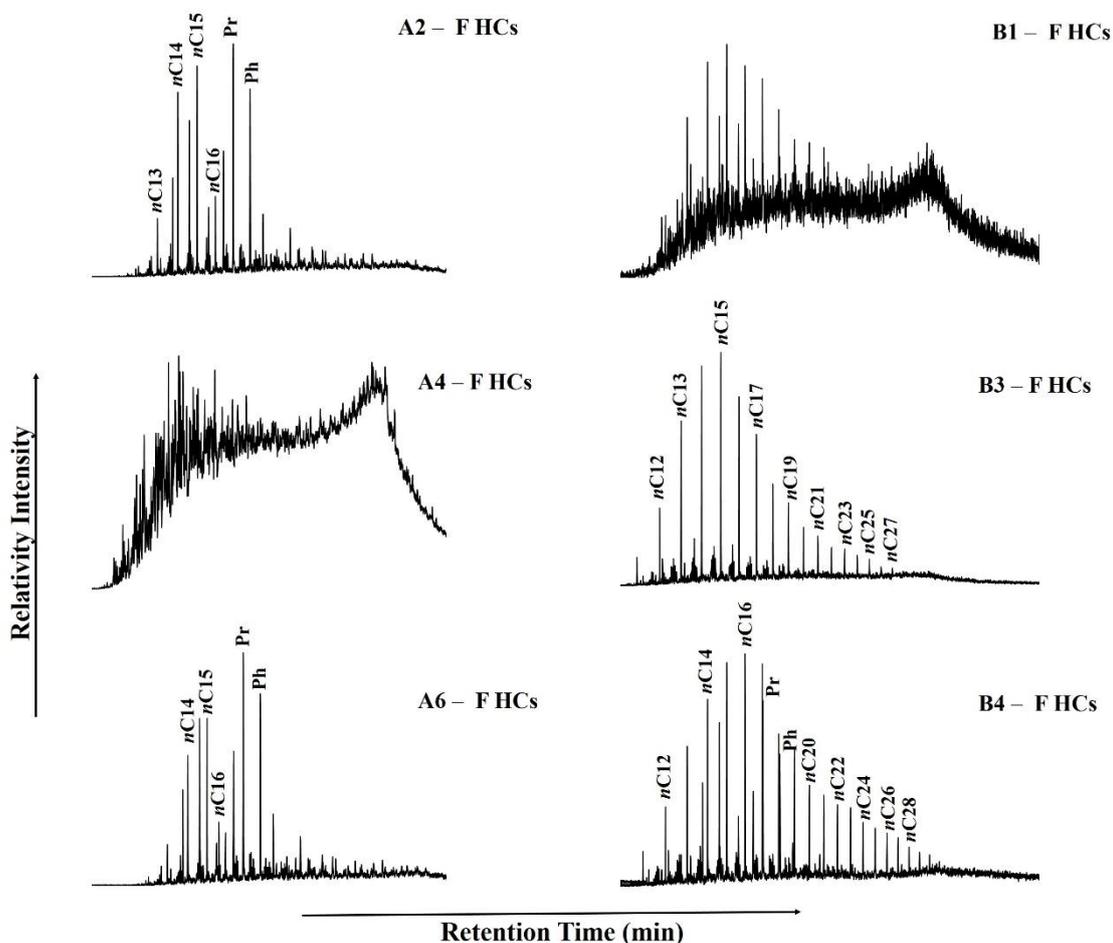
In the composition of the occluded fractions, it was observed wide variation in the proportion of the saturated, aromatic, and polar compounds. For example, in the oilfield A the sample A2 showed predominance of saturated and polar compounds (50% and 43.4%, respectively), while the sample A6 showed similar proportion of the aromatic and polar compounds and less than 1% of the saturated hydrocarbons (Table 1). In the oilfield B, the sample B1 has predominance of saturated compound (70.5%), while the samples B3 and B4 have polar compounds as the major fraction (80.7% and 94.1%, respectively, Table 1).

#### 4.2. Free and adsorbed hydrocarbons

The classes of compounds analyzed in this study, as well the selected geochemical parameters summarized in the Table 2, presented similar composition between free hydrocarbons in de-asphalted oil and those adsorbed in asphaltene structures for all samples of oilfields A and B, with similar characteristics. Thus, the biomarkers results and discussion are focused in the free and occluded hydrocarbons as follows.

#### 4.3. *n*-Alkanes

The *n*-alkanes distribution in the free hydrocarbons of the studied oils are showed in the Fig. 5. The two groups of oils have different fingerprint related to the distribution of *n*-alkanes. In the group of samples from oilfield A, the A2 and A6 samples showed similar distribution with predominance of low molecular weight compounds, ranging from *n*-C13 to *n*-C20 (Fig. 5) and presence of isoprenoids pristane and phytane with Pr/Ph ratio of 1.30 and 1.21 respectively (Table 2). On the other hand, sample A4 showed absence of *n*-alkanes and isoprenoids.



**Fig. 5.** Mass chromatograms ( $m/z$  85) of saturated fractions showing the distribution of *n*-alkanes in the free (FHCs) hydrocarbons of samples from oilfield A and B.

**Table 2**

Selected biomarker parameters for saturated and aromatics hydrocarbons of free, adsorbed, and occluded compounds of the studied oils.

Parameters	Occluded hydrocarbons (OC HCs)						Free hydrocarbons (F HCs)						Adsorbed hydrocarbons (AD HCs)					
	A2	A4	A6	B1	B3	B4	A2	A4	A6	B1	B3	B4	A2	A4	A6	B1	B3	B4
Pr/Ph	0.50	-	-	-	-	-	1.30	-	1.21	-	-	1.48	1.26	-	1.17	-	1.25	1.32
C24TeT/C30H	0.13	0.12	0.12	0.14	0.17	0.12	0.05	0.05	0.06	0.42	0.08	0.08	0.05	0.06	0.05	0.42	0.06	0.07
C24TeT/ (C24Tet+C23TT)	0.35	0.41	0.37	0.47	0.37	0.74	0.21	0.19	0.20	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.18	0.19	0.19
C24TeT/ (C24TeT+C26TT) <sup>a</sup>	0.52	0.46	0.47	0.52	0.45	0.49	0.25	0.26	0.27	0.27	0.28	0.27	0.26	0.27	0.26	0.23	0.27	0.24
C20TT/C23TT	0.27	0.23	0.18	0.53	0.20	0.44	0.51	0.48	0.51	0.60	0.54	0.53	0.44	0.50	0.48	0.55	0.55	0.53
C20TT/ (C20TT+C23TT)	0.21	0.19	0.15	0.34	0.16	0.30	0.33	0.32	0.33	0.37	0.35	0.34	0.30	0.33	0.32	0.35	0.35	0.34
C21TT/C23TT	0.52	0.39	0.44	0.74	0.39	0.81	1.02	1.00	1.02	1.04	0.96	0.93	0.94	0.98	0.99	0.92	0.98	0.95
C23TT/C30H	0.24	0.16	0.20	0.15	0.28	0.14	0.20	0.22	0.22	1.59	0.32	0.39	0.19	0.22	0.21	1.87	0.27	0.30
C23TT/ (C23TT+C30H)	0.19	0.14	0.16	0.13	0.22	0.12	0.16	0.18	0.18	0.61	0.24	0.25	0.16	0.17	0.17	0.65	0.21	0.23
C25TT/C24TeT	1.15	1.36	1.50	1.10	1.64	1.37	2.86	2.93	2.80	2.93	2.82	2.67	2.92	2.93	2.82	2.82	2.87	2.81
C26TT/C25TT <sup>b</sup>	0.78	0.85	0.73	0.83	0.72	0.73	1.00	0.96	0.93	0.90	0.91	0.96	0.93	0.91	0.97	1.13	0.92	1.08
C31R/C30H	0.27	0.33	0.34	0.34	0.31	0.27	0.25	0.25	0.24	0.17	0.21	0.19	0.26	0.23	0.25	0.20	0.19	0.20
22S/(22S+22R) (C32H)	0.60	0.57	0.59	0.56	0.51	0.59	0.59	0.58	0.59	0.58	0.57	0.58	0.47	0.57	0.58	0.56	0.57	0.56
TT/H <sup>c</sup>	0.25	0.34	0.28	0.22	0.34	0.24	0.39	0.38	0.41	1.31	0.53	0.56	0.40	0.40	0.39	1.62	0.51	0.58
Gam/C30H	0.18	0.08	0.13	-	0.29	0.22	0.19	0.19	0.18	0.97	0.17	0.19	0.18	0.15	0.18	1.15	0.17	0.26
Nor25H/C30H	0.03	0.09	0.09	0.04	0.15	0.04	0.06	0.09	0.07	1.64	0.08	0.08	0.07	0.09	0.08	1.87	0.07	0.08
TPP <sup>d</sup>	0.34	0.36	0.35	0.23	0.40	0.30	0.79	0.77	0.78	0.90	0.89	0.88	0.77	0.77	0.79	0.92	0.90	0.89
Ts/(Ts+Tm)	0.44	0.46	0.47	0.50	0.51	0.49	0.30	0.30	0.28	0.28	0.22	0.25	0.30	0.28	0.29	0.25	0.22	0.23
M30/C30H	-	-	0.09	0.14	0.12	0.14	0.10	0.11	0.09	0.35	0.16	0.15	0.00	0.10	0.10	0.29	0.13	0.14
H/St <sup>e</sup>	2.11	2.14	2.09	2.15	1.54	2.28	13.08	12.97	13.72	5.55	19.91	18.83	14.51	13.55	13.52	3.58	21.81	17.88
Dia(C27)/C27( $\alpha\alpha\alpha$ St) <sup>f</sup>	0.33	0.49	0.55	0.50	0.39	0.41	0.57	0.63	0.53	0.56	0.38	0.36	0.62	0.59	0.53	0.48	0.41	0.47
20S/(20S+20R) (C29 St)	0.56	0.50	0.51	0.54	0.57	0.50	0.60	0.66	0.65	0.56	-	-	0.70	0.72	0.64	0.59	-	-
$\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ ) (C29 St) <sup>g</sup>	0.45	0.46	0.43	0.47	0.46	0.40	0.38	0.22	0.30	0.29	-	-	0.37	0.36	0.38	0.41	-	-
%C27 $\alpha\beta\beta$ S <sup>h</sup>	38.69	44.69	33.96	41.13	31.95	38.57	52.43	57.41	56.86	29.03	44.72	54.22	54.19	56.04	56.92	32.17	49.52	47.64
%C28 $\alpha\beta\beta$ S <sup>i</sup>	29.41	24.89	31.99	24.79	40.22	29.06	19.50	19.95	19.85	37.35	24.19	29.07	21.93	18.89	19.40	31.82	25.17	26.71

Parameters	Occluded hydrocarbons (OC HCs)						Free hydrocarbons (F HCs)						Adsorbed hydrocarbons (AD HCs)					
	A2	A4	A6	B1	B3	B4	A2	A4	A6	B1	B3	B4	A2	A4	A6	B1	B3	B4
%C29 $\alpha\beta\beta\text{S}$ <sup>j</sup>	31.90	30.42	34.05	34.44	27.82	32.37	28.07	22.64	23.30	33.61	31.10	16.72	23.88	25.07	23.68	36.01	25.31	25.65
C27St/C29St <sup>k</sup>	2.05	1.45	1.19	1.98	2.22	1.68	0.96	1.04	0.94	-	-	-	1.09	1.52	1.02	0.93	-	-
TMNr <sup>l</sup>	0.40	0.62	0.29	0.53	0.34	0.51	0.63	0.56	0.55	0.68	0.67	0.67	0.60	0.42	0.56	0.63	0.64	0.67
MPI 1 <sup>m</sup>	0.67	0.72	0.69	0.58	0.12	0.16	0.75	0.73	0.75	0.82	0.77	0.80	0.76	0.74	0.76	0.86	0.80	0.80
Rc% <sup>n</sup>	0.80	0.83	0.81	0.74	0.47	0.49	0.85	0.83	0.85	0.89	0.86	0.88	0.85	0.84	0.85	0.91	0.88	0.88
MPI 2 <sup>o</sup>	0.77	0.80	0.76	0.67	0.15	0.18	0.81	0.80	0.81	0.90	0.84	0.86	0.82	0.80	0.83	0.93	0.86	0.86
MPR 1 <sup>p</sup>	0.38	0.54	0.48	0.26	0.02	0.03	0.50	0.46	0.49	0.60	0.55	0.52	0.52	0.49	0.53	0.63	0.60	0.52
MPR 2 <sup>q</sup>	0.46	0.59	0.52	0.37	0.05	0.07	0.56	0.54	0.56	0.77	0.67	0.68	0.59	0.56	0.60	0.83	0.74	0.68
MPR 3 <sup>r</sup>	0.34	0.46	0.41	0.25	0.03	0.04	0.48	0.45	0.47	0.63	0.57	0.57	0.49	0.47	0.51	0.70	0.64	0.57
MPR 9 <sup>s</sup>	0.39	0.64	0.56	0.36	0.02	0.03	0.60	0.57	0.59	0.97	0.87	0.84	0.63	0.60	0.65	1.03	0.97	0.83
9MP/1MP	1.02	1.17	1.16	1.38	0.93	1.01	1.22	1.25	1.21	1.62	1.57	1.61	1.21	1.24	1.24	1.65	1.62	1.61
9MP/2MP	0.86	1.09	1.07	0.99	0.44	0.52	1.07	1.06	1.05	1.25	1.29	1.24	1.07	1.08	1.09	1.25	1.32	1.23
9MP/3MP	1.14	1.37	1.35	1.40	0.63	0.73	1.26	1.27	1.25	1.52	1.51	1.45	1.26	1.27	1.28	1.46	1.51	1.45

<sup>a</sup> C24TeT/(C24TeT+C26TT) = C24TeT / (C24TeT+C26TTA+C26TTB).

<sup>b</sup> C26TT/C25TT = (C26TTA+C26TTB) / C25TT.

<sup>c</sup> TT/H = (C19TT+C20TT+C21TT+C22TT+C23TT+C24TT+C25TT+C26TTA+C26TTB+C27TTA+C27TTB+C28TTA+C28TTB+C29TTA+C29TTB+C20TTA+C30TTB) / (Ts+Tm+C28H+C29H+C29Ts+DiaC30H+C30H+C31H22S+C31H22R+C32H22S+C32H22R+C33H22S+C33H22R+C34H22S+C34H22R+C35H22S+C35H22R).

<sup>d</sup> TPP = (C30TPP1+C30TPP2) / (C30TPP1+C30TPP2+DiaC27S+DiaC27R).

<sup>e</sup> H/St = C30H / (C27 $\alpha\alpha\alpha$ 20S+C27 $\alpha\alpha\alpha$ 20R).

<sup>f</sup> DiaC27/C27( $\alpha\alpha\alpha$ St) = (DiaC27S+DiaC27R) / (C27 $\alpha\alpha\alpha$ 20S+C27 $\alpha\alpha\alpha$ 20R).

<sup>g</sup>  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  (C29 St) = (C29 $\alpha\beta\beta$ 20S+ C29 $\alpha\beta\beta$ 20R) / (C29 $\alpha\beta\beta$ 20S+C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20S+C29 $\alpha\beta\beta$ 20R+ C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20R).

<sup>h</sup> %C27  $\alpha\beta\beta\text{S}$  = 100\*C27 $\alpha\beta\beta$ 20S / (C27 $\alpha\beta\beta$ 20S+ C28 $\alpha\beta\beta$ 20S+ C29 $\alpha\beta\beta$ 20S).

<sup>i</sup> %C28  $\alpha\beta\beta\text{S}$  = 100\*C28 $\alpha\beta\beta$ 20S / (C27 $\alpha\beta\beta$ 20S+ C28 $\alpha\beta\beta$ 20S+ C29 $\alpha\beta\beta$ 20S).

<sup>j</sup> %C29  $\alpha\beta\beta\text{S}$  = 100\*C29 $\alpha\beta\beta$ 20S / (C27 $\alpha\beta\beta$ 20S+ C28 $\alpha\beta\beta$ 20S+ C29 $\alpha\beta\beta$ 20S).

<sup>k</sup> C27St/C29St = C27 $\alpha\alpha\alpha$ 20R / C29 $\alpha\alpha\alpha$ 20R.

<sup>l</sup>TMNr = 1,3,7-TMN / (1,3,7-TMN+1,2,5-TMN).

<sup>m</sup> MPI 1 = 1.5x(2MP+3MP) / (P+1MP+9MP).

<sup>n</sup> Rc% = 0.60xMPI 1+0.40.

<sup>o</sup> MPI 2 = 3x(2MP) / (P+1MP+3MP).

<sup>p</sup> MPR 1 = 1MP / P.

<sup>q</sup> MPR 2 = 2MP / P.

<sup>r</sup> MPR 3 = 3MP / P.

<sup>s</sup> MPR 9 = 9MP / P.

For the samples from oilfield B, it was observed that B3 and B4 samples showed *n*-alkanes distribution ranging from *n*-C12 to *n*-C29, with *n*-C15 as the highest peak (Fig. 5). The B4 has Pr/Ph ratio of 1.48, and these compounds were not detected in the sample B3, while in the sample B1 *n*-alkanes and isoprenoids are absent.

#### 4.4. Terpanes

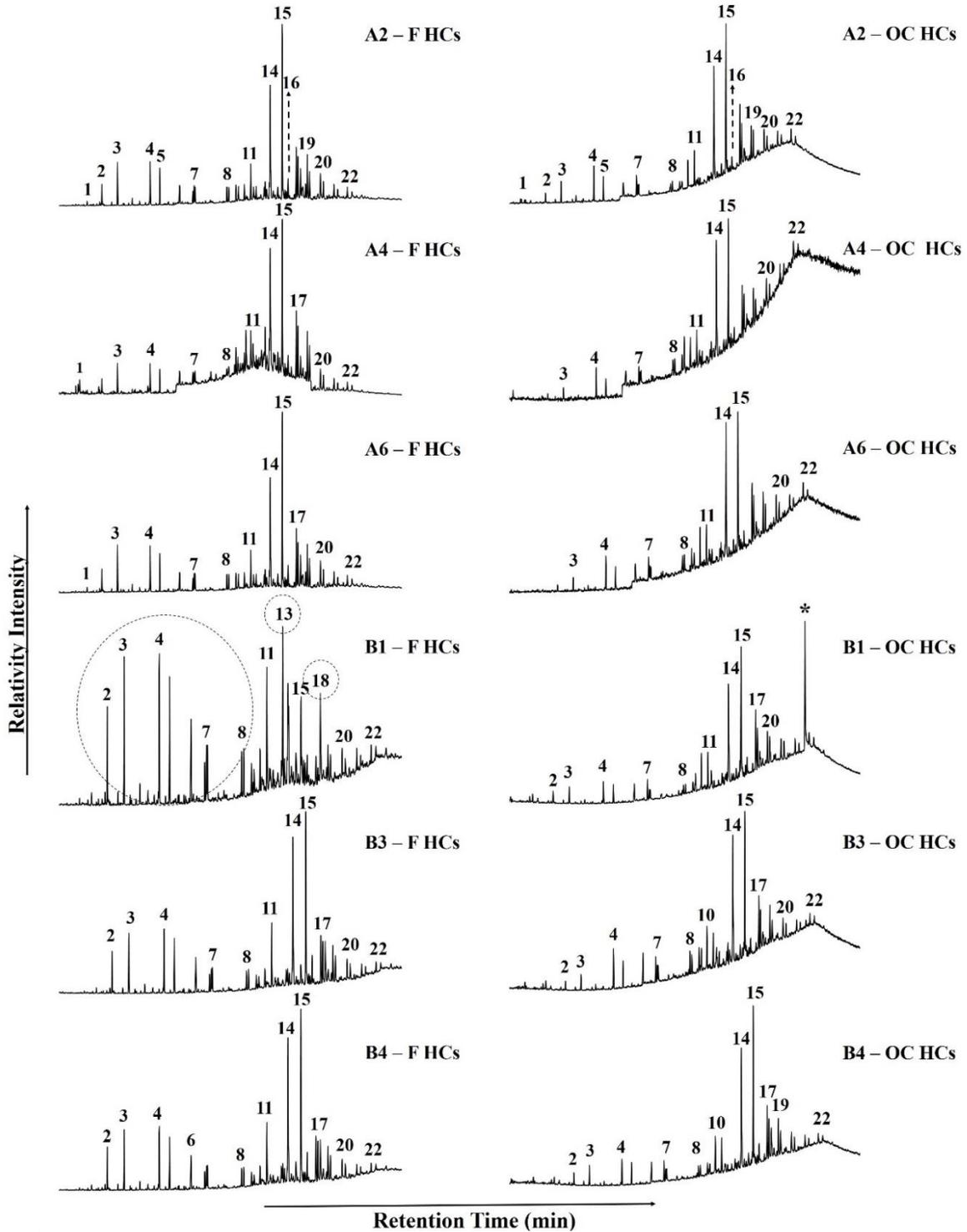
The terpanes distribution into free and occluded hydrocarbons for all samples are showed in the Fig. 6, and the identification of the peaks is indicated in Appendix A. Tricyclic (TT) and tetracyclic (TeT) terpanes are present in all samples, in which the carbon number of tricyclic terpanes ranges from C19 (peak 1) to C30 (peak 12). In the occluded hydrocarbons (Fig. 6, right) the C23 (peak 4) is the highest peak with values of C21TT/C23TT lower than 1 (Table 2), while between hopanes the C30 (peak 15) predominates.

In the free hydrocarbons, (Fig. 6, left) the values of C21TT/C23TT are approximately 1 (Table 2), and the C30 hopane represent the highest peak in most of free hydrocarbons fractions, with except of B1 sample. In this sample, the 25-Norhopane (peak 13) predominates only in the free and adsorbed hydrocarbons fractions, resulting in higher Nor25H/C30H ratios of 1.64 and 1.87 respectively, which contrasts with its respective occluded hydrocarbons (0.04). In the others oil samples, the Nor25H/C30H ratio ranging from 0.03 to 0.15 for the occluded fraction, and from 0.06 to 0.09 in the free hydrocarbons (Table 2).

Regarding to tricyclic terpanes (TT) and hopanes (H) relation, in the occluded hydrocarbons the hopanes predominates in all samples, with lower TT/H ratios (from 0.22 to 0.34), and although this ratio has higher values in the free hydrocarbons (Table 2), in this fraction these are subdivided in two patterns in agreement with their respective oilfields as follows. The free fraction of group A showed lower TT/H ratios (0.38 – 0.41) than group B (0.53 – 1.31), in which only B1 oil have value higher than 1, indicating a marked tricyclic terpanes predominance (Fig. 6, Table 2).

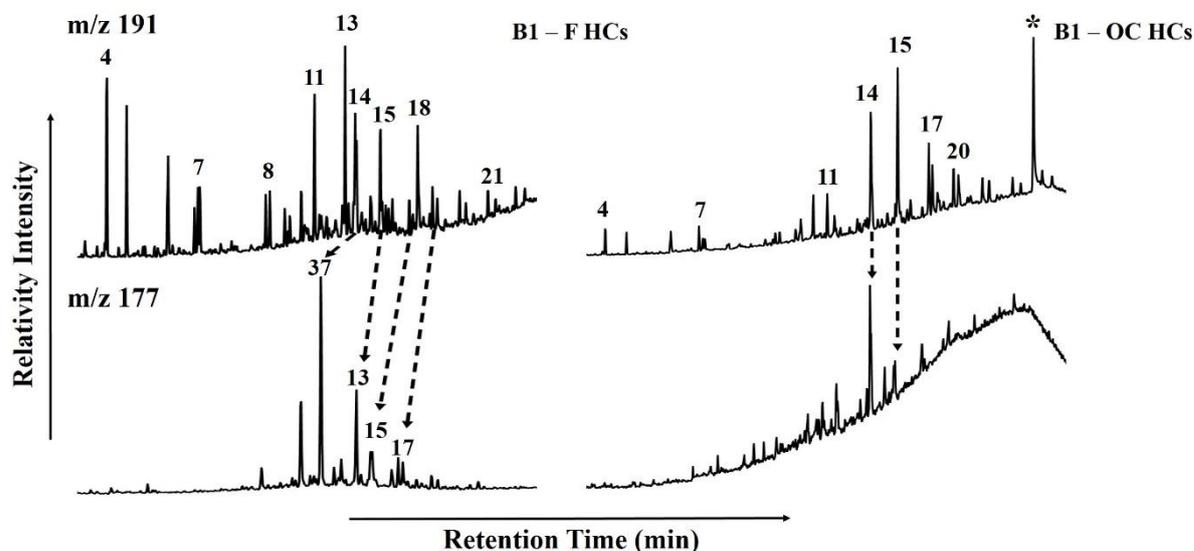
The C20TT/C23TT ratio showed values lower than 1 in all samples and their hydrocarbons fraction. In the occluded and free hydrocarbons, the C25 tricyclic terpane are more abundant than C26 tricyclic as well C24 tetracyclic terpanes. These fractions can be divided by the following patterns. In the occluded hydrocarbons the C26TT/C25TT ranges from 0.72 to 0.85 and the C25TT/C24TeT ranges from 1.10 to 1.64, while in the free fraction these ratios are around 1 and from 2.67 to 2.93 respectively. The C24 tetracyclic is less abundant than C30 (C24TeT/C30H < 1), C23 and C26 tricyclic terpanes (C24TeT/C24TeT+C23TT as well C24TeT/C24TeT+C26TT < 0.50) (Table 2).

The tetracyclic polyprenoid (TPP) ratio also showed marked distinct values between hydrocarbons fractions: in the occluded hydrocarbons ranges from 0.23 to 0.40 while in the free hydrocarbons the range is from 0.77 to 0.90 (Table 2). The gammacerane (peak 18) stands out only in the free and adsorbed fractions of the B1 sample (Fig. 6), showing a contrasting higher Gammacerane index (Gam/C30H of 0.97 and 1.15 respectively) (Table 2).



**Fig. 6.** Mass chromatograms ( $m/z$  191) of saturated fractions showing the distribution of terpanes in the free (F HCs) and occluded (OC HCs) hydrocarbons of samples from oilfields A and B.

The demethylated hopanes were identified only in the free and adsorbed hydrocarbons of the B1 sample with formation of 25-Norhopanes series (Fig. 7), which are supported by their higher Nor25H/C30H ratio aforementioned. There was no detection of demethylated hopanes in the occluded hydrocarbons of studied oils.



Peak \*: unknown compound.

**Fig. 7.** Mass chromatograms ( $m/z$  191 and  $m/z$  177) of saturated fractions showing the distribution of terpanes and demethylated hopanes occurrence only in the free (F HCs) hydrocarbons of B1 sample.

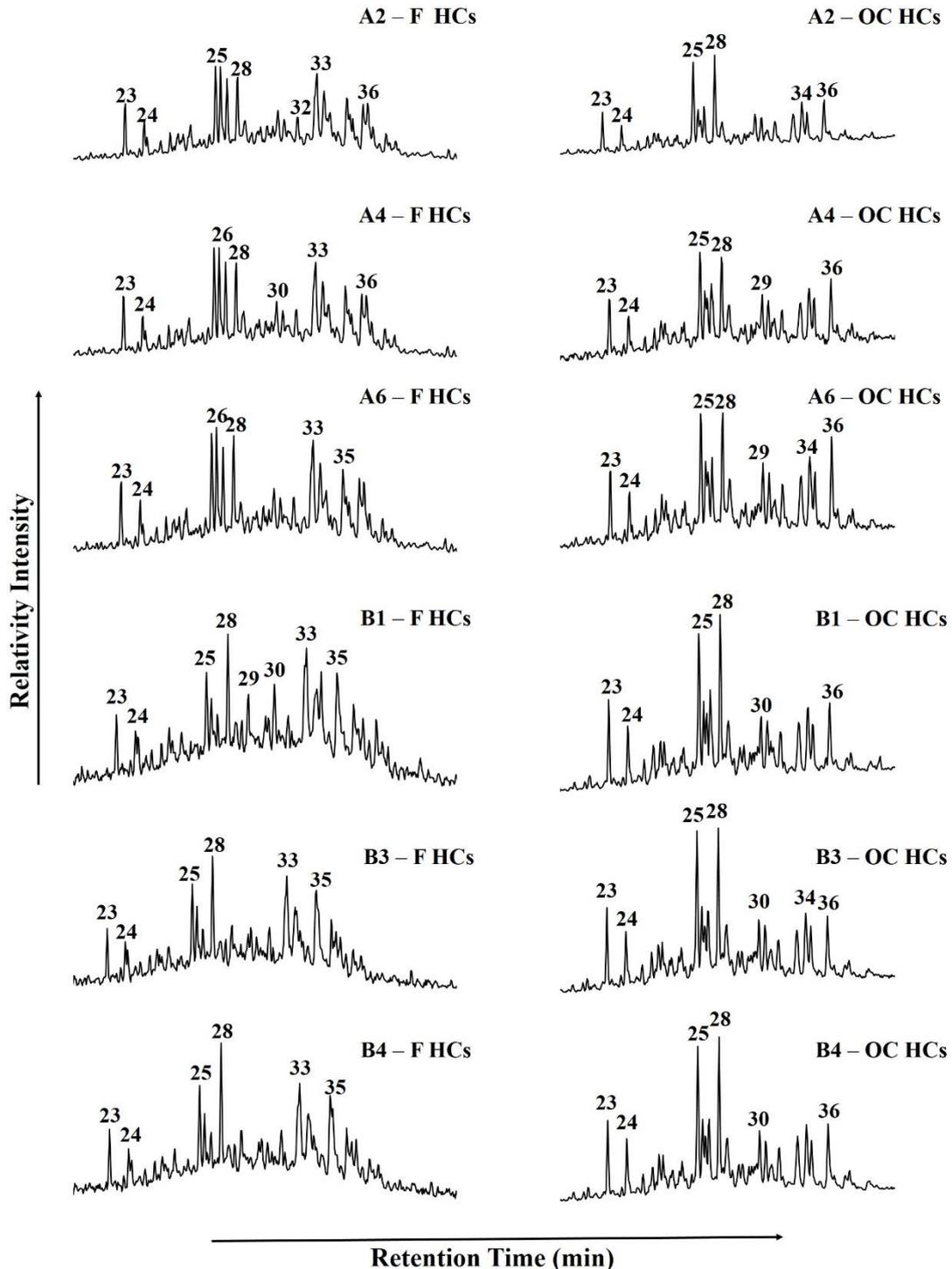
The relation between C27 18 $\alpha$ -Trisnorhopane (Ts) (peak 10) and 17 $\alpha$ -Trisnorhopane (Tm) (peak 11) showed similar values of Ts/Ts+Tm ratio in all occluded hydrocarbons (around 0.50). The same pattern was observed in the free hydrocarbons (around 0.30) of samples from oilfields A and B, nevertheless in this fraction the Tm predominate over Ts (Ts/Ts+Tm < 0.50) (Fig. 6, Table 2). It was also observed that the 17 $\beta$  (H), 21 $\alpha$  (H)-30-moretane (M30) (peak 16, Fig. 6) showed lower contents, with M30/C30H ratio of up to 0.16, except in the free and adsorbed hydrocarbons of B1 sample (Table 2). The 22S/(22S+22R) (C32H) showed similar ratios between oil fractions, ranging from 0.51 to 0.60 (Table 2).

The occluded and free hydrocarbons can be differentiated by the values of the Hopanes/Steranes ratio (H/St): in the occluded fraction ranges from 1.54 to 2.28, while in the free hydrocarbons the ratio showed higher values (> 12.97), except to the B1 sample (5.55).

#### 4.5. Steranes

The  $m/z$  217 mass chromatograms in the Fig. 8 are showing the steranes distribution to the free and occluded hydrocarbons. According to the proportions of regular steranes (%) in the  $\alpha\beta\beta$ S configuration (Table 2), the C27-cholestane (peak 25 – 28) predominated over C28-

ergostane (peak 29 – 32) and C29-stigmastane (peak 33 – 36), with exception of the occluded hydrocarbons of the A6 and B3 samples, as well the free hydrocarbons of the B1 sample, in which occurs a slightly predominance of C28 and/or C29 steranes (Table 2).



**Fig. 8.** Mass chromatograms ( $m/z$  217) of saturated fractions showing the distribution of steranes in the free (F HCs) and occluded (OC HCs) hydrocarbons of samples from oilfields A and B.

It was observed some differences in the proportion of the C27 sterane isomers in the free hydrocarbons between the two groups of oils. Samples from oilfield A showed C27 steranes

with  $5\alpha$  (H),  $14\alpha$  (H),  $17\alpha$  (H) and  $5\alpha$  (H),  $14\beta$  (H),  $17\beta$  (H)-configurations in the same proportion, while in the samples from the oilfield B the predominance of isomers with  $5\alpha$  (H),  $14\alpha$  (H),  $17\alpha$  (H) is marked (Fig. 8, left). In the occluded hydrocarbons the  $5\alpha$  (H),  $14\alpha$  (H),  $17\alpha$  (H) – C27 predominates in all samples (Fig. 8, right).

Diasteranes are present in all samples (peaks 23 – 24, Fig. 8). The Dia (20S+20R) (C27)/(20S+20R) ( $\alpha\alpha\alpha$  C27 St) ratios range from 0.33 to 0.55 in the occluded hydrocarbons, and from 0.36 to 0.63 in the free ones. The 20S/(20S+20R) ( $\alpha\alpha\alpha$  C29St) ratio range from 0.50 to 0.57, and the  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  (C29 St) ratios range from 0.40 to 0.47 in the occluded hydrocarbons released from the asphaltene structures, while in the de-asphalted oils these ratios are in the range of 0.56 to 0.66, and of 0.22 to 0.38, respectively (Table 2).

#### 4.6. Aromatic compounds

The classes of aromatic compounds analyzed in the present study correspond to trimethylnaphthalenes (TMN), phenanthrenes (P) and methylphenanthrenes (MP), which their peaks identification is listed in Appendix B.

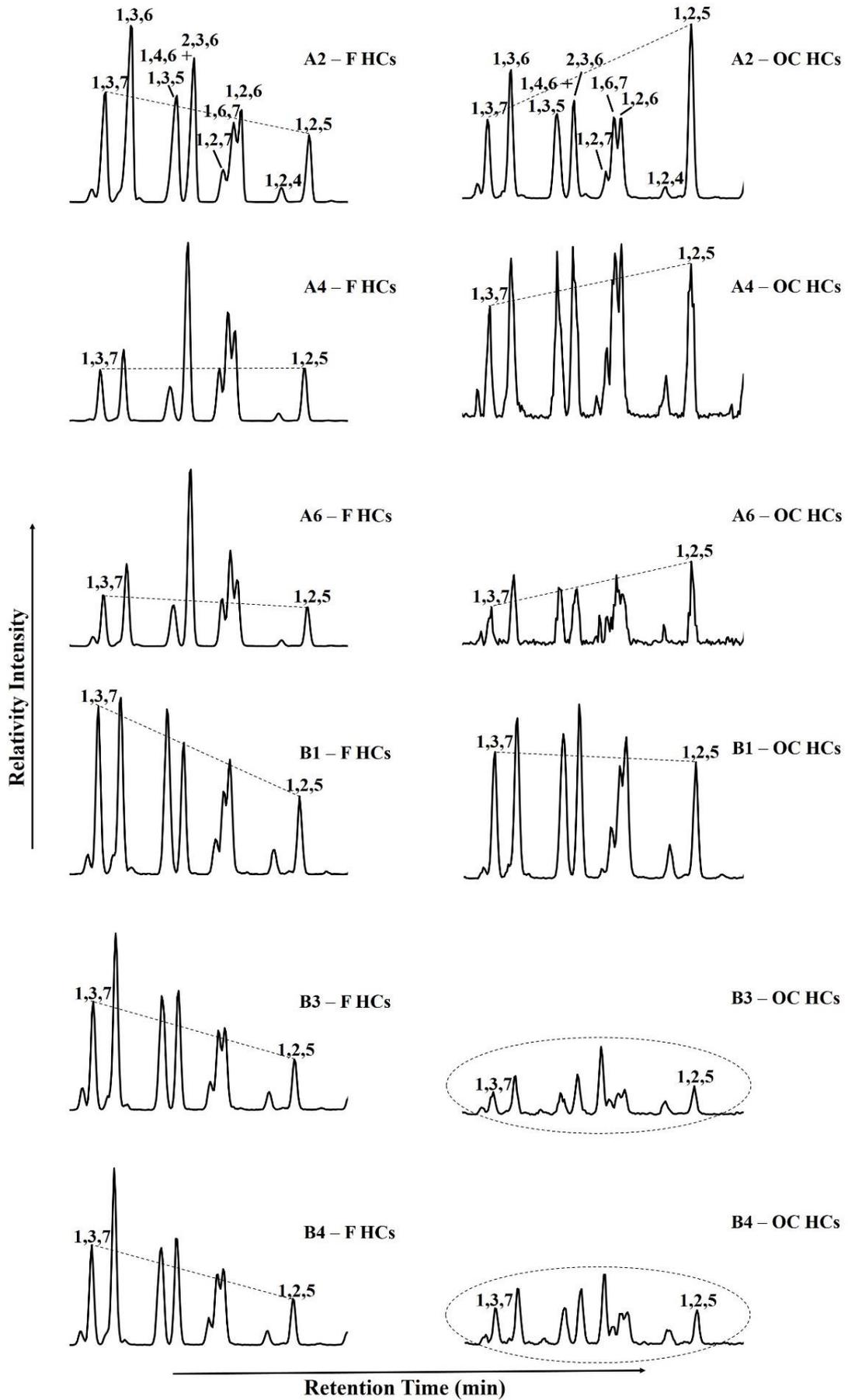
##### 4.6.1. Trimethylnaphthalenes

The  $m/z$  170 chromatograms (Fig. 9) show the complete distribution of trimethylnaphthalenes (TMN) isomers from 1,3,7-TMN to 1,2,5-TMN as follows. In the free hydrocarbons (Fig. 9, left), the 1,3,7-TMN isomer is predominant over 1,2,5-TMN in the A2, B1, B3 and B4 samples, showing some of the highest TMNr ratios (0.63 to 0.68) (Table 2).

In the occluded hydrocarbons (Fig. 9, right), the 1,2,5-TMN shows higher peaks relate to 1,3,7-TMN in the samples from oilfield A, while in the samples from oilfield B the opposite occurs, wherein is important to note that the occluded fractions of B3 and B4 samples showed lower concentration of TMN isomers than the other samples (Fig. 9).

##### 4.6.2. Phenanthrenes and methylphenanthrenes

The distributions of methylphenanthrenes (MP) isomers in the occluded hydrocarbons released from asphaltenes, shows that the 2-MP and 9-MP isomers predominates over 1-MP and 3-MP. The MPI 1 showed values from 0.12 to 0.72, while the MPI 2 range from 0.15 to 0.80 (Table 2). In the similar distribution for TMNs, the methylphenanthrenes are present in lower contents in the occluded hydrocarbons of the B3 and B4 samples, mainly compared to the phenanthrene peak, resulting in lower contrasting values of MPI indexes and MPR ratios (Table 2).



**Fig. 9.** Mass chromatograms ( $m/z$  170) of aromatic fractions showing the distribution of trimethylnaphthalenes in the free (F HCs) and occluded (OC HCs) hydrocarbons of samples from oilfields A and B.

The predominance of 2-MP and 9-MP isomers extends to the free hydrocarbons in oils. The MPI-1 and MPI-2 ranges from 0.73 to 0.82, and from 0.80 to 0.90, respectively. The B1, B3 and B4 oils (from oilfield B) showed high values to MPI-1 and MPI-2, in addition to MPR index (Table 2). More abundance of 9-MP occurs in the free hydrocarbons compared with their occluded respective (Table 2).

## 5. Discussion

### 5.1. General geochemical aspects

The excellent hydrocarbon source potential of Lagoa Feia sediments combined with suitable thermal history, produced oils with similar geochemical characteristics distributed along the Campos Basin accumulations (Mohriak et al., 1990). The studied oils are well distinguished according to bulk composition of their free hydrocarbons fraction. The samples from the oilfield A are rich in saturated hydrocarbons and shows lower contents of polar compounds than samples from oilfield B (Fig. 10 I, Table 1). These results show a positive correlation with their API gravity: 17.5 to 22 for oils from oilfield A and 13.5 to 16.3 for oils from oilfield B, reflecting differences in the biodegradation degrees (Peters et al., 2005).

The marked similarities between the distribution of free hydrocarbons in the de-asphalted oils and those adsorbed in asphaltene structures as well between their biomarkers parameters (Table 2), consist of an important result, in which agrees with the observation of that adsorbed hydrocarbons are also influenced by factors other than thermal stress (Snowdon et al., 2016; Cheng et al., 2016; 2017). Furthermore, the results suggests that biodegradation affect both adsorbed and free compounds at the similar degrees.

Moreover, the differences in asphaltenes proprieties relate to adsorption and occlusion process could explain the wide variation in the contents of saturated, aromatics and polar compounds in the adsorbed hydrocarbons, and mainly in the occluded hydrocarbons fractions (Table 1). This could be due to the apparent relation between the shape and size of the asphaltene monomers and aggregates (i.e. archipelago and island), which are extensive discussed in the literature (Snowdon et al., 2016; Cheng et al., 2017), and the occluded biomarkers.

### 5.2. Biodegradation assignment

Extensive works have shown that occluded hydrocarbons in asphaltene structures are protected from secondary alteration in reservoir, constituting a potential tool in characterization of primary organic geochemical composition, accumulation and evolution of oils and bitumen (Liao and Geng, 2002; Russel et al., 2004; Silva et al., 2008; Zhao et al., 2010; Liao et al., 2012;

Tian et al., 2012; Cheng et al., 2012; 2014; 2015; 2017). The results obtained in this study agree with the previous works, since there was no evidence of biodegradation in the occluded hydrocarbons released from the asphaltene structures, such as a deviation in the biomarkers parameters even for the most biodegraded oil of the sample set (Table 2). Free hydrocarbons fraction was applied to a biodegradation assessment and compared to their respective occluded hydrocarbons to investigate alterations in oil compositions after the occlusion process during the oil generation history.

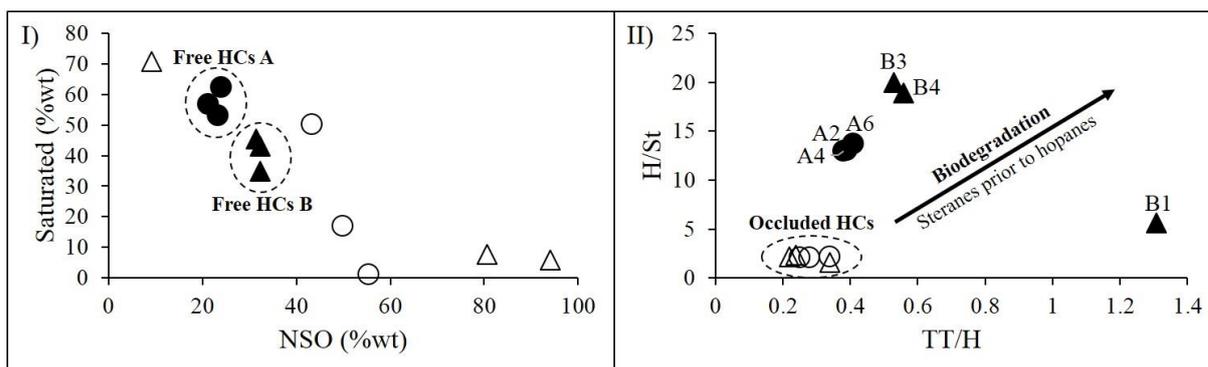
The extent of biodegradation has been evaluated using different scales based on alteration and/or removal of saturated and aromatic compounds (Peters and Moldowan, 1993; Wenger et al., 2002; Larter et al., 2012; Lopez et al., 2014). The scale proposed by Peters and Moldowan (1993) (PM scale) classifies a sample in progressive biodegradation process from 1 (light) to 10 (severe). Wenger et al. (2002) proposed a similar scheme based on a larger range of compound class and carbon numbers, in which the oil is classified from very slight to severe biodegraded.

The free hydrocarbons of all samples showed alteration in the *n*-alkanes, terpanes and steranes distribution (Fig. 5 – 8, Table 2), however in different degrees and pathways. The A2 and A6 samples were classified at PM level 3 (moderate biodegradation) as indicated by depleted *n*-alkanes but presence of acyclic isoprenoids (pristane and phytane) (Fig. 5), partial degradation of C29 – C30 hopanes and C31 – C35 homohopanes relate to tricyclic terpanes (Fig. 6, Table 2), and partial alteration of regular steranes, mainly C27 (Fig. 8). These characteristics are extended to the A4 sample in the oilfield A, however this sample differ by absence of *n*-alkanes and acyclic isoprenoids (Fig. 5), with biodegradation level 6 in the PM scale, or severe biodegradation (Wenger et al., 2002).

The B3 and B4 samples also have a PM level 3, with depletion of *n*-alkanes and acyclic isoprenoids (Fig. 5), but unlike the oils from oilfield A, they showed a pronounced degradation of the C29 – C30 hopanes and C31 – C35 homohopanes, with higher TT/H ratios (Table 2). In the oilfield B, the B1 sample differs in biodegradation level by absence of *n*-alkanes as well acyclic isoprenoids (Fig. 5). Furthermore, the B1 oil showed intense degradation of regular hopanes resulting in 25-Norhopanes formation as shown in Fig 7, which assigned this oil a PM level 6b (severe biodegradation according to Wenger et al. 2002).

The cross-plot of TT/H vs. H/St ratios (Fig. 10 II) suggests that B samples are more biodegraded than A samples. B1 displays more pronounced biodegradation, suggesting a different alteration pathway. In other hand, the occluded hydrocarbons are well clustered, indicating a similar primary composition regardless to the oilfield (Fig. 10 II). The biodegradation episodes in Campos Basin are attributed to extensive meteoric freshwater

incursions as result from fall in sea level in which bacterial activity degraded the accumulated petroleum, process that was reduced during the transgressive stages (Soldan et al., 1995).



HCs = hydrocarbons.

● Free HCs A. ○ Ocluded HCs A. ▲ Free HCs B. △ Ocluded HCs B.

**Fig. 10.** Cross-plot graphics relating biodegradation parameters. (I) NSO (%wt) vs. Saturated (%wt). (II) TT/H vs. H/St.

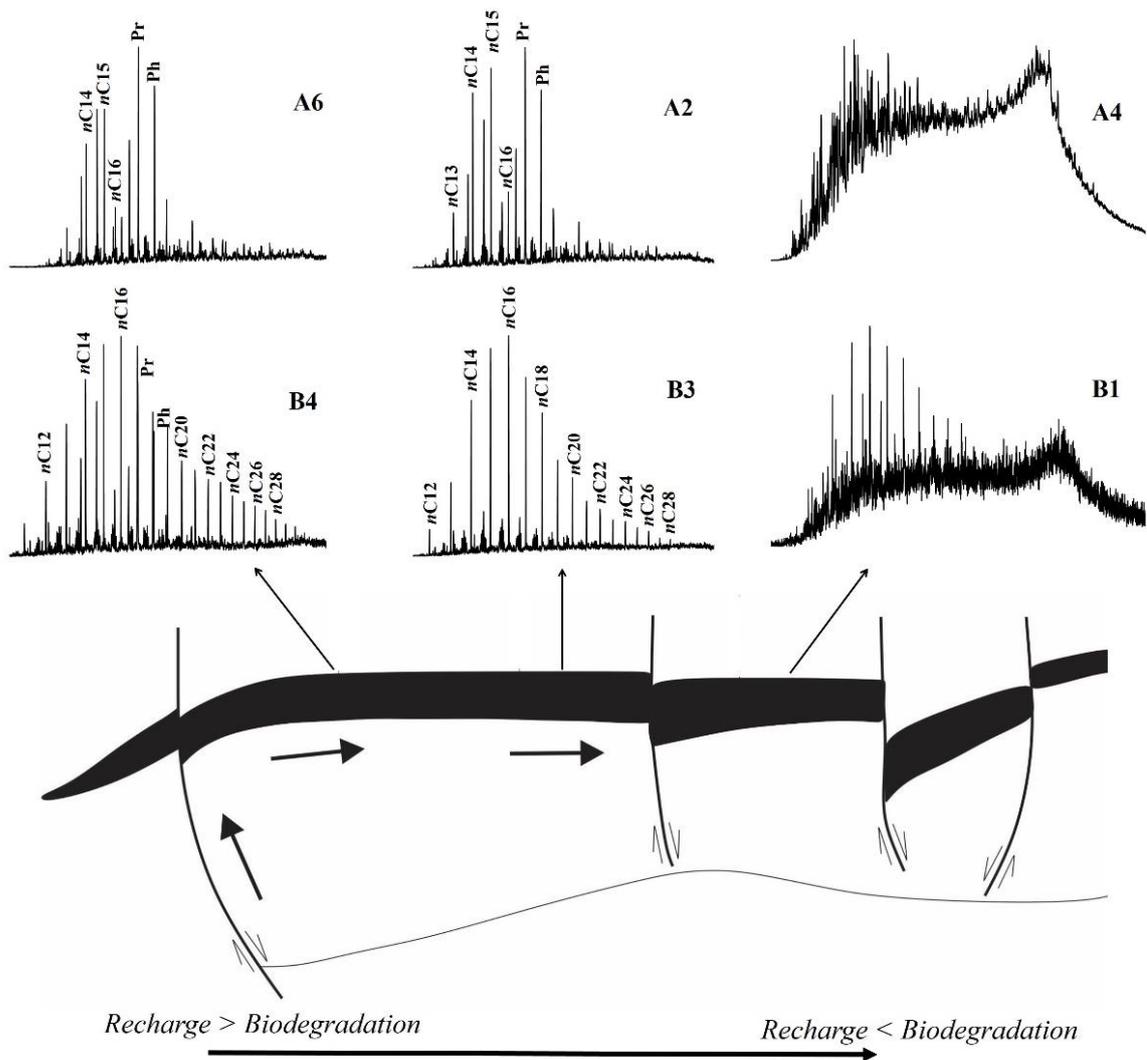
Regarding aromatic compounds, the high peaks of resistant compounds relate to biodegradation process occurs in the free hydrocarbons, such as 1,3,7- compared to 1,2,5-TMN (Fig. 9) and 9-MP (Fisher et al., 1996; Bao and Zhu, 2009; Chen et al., 2013). However, the similar aromatic indexes and ratios for all samples relate to biodegradation (Table 2) suggests that this secondary alteration is not the process responsible for variation in the aromatic isomers contents. Reservoir filling history is suggested for the alteration of the aromatic ratios. Therefore, the biodegradation has not affected the aromatic compounds in the studied oils.

### 5.3. Biodegradation pathways

Two pathways of biodegradation are known, which varies according to environmental conditions and microbial population: a pathway where 25-Norhopanes begin to form prior to sterane alteration and a pathway where steranes are altered prior to demethylation of hopanes in 25-Norhopanes (Peters and Moldowan, 1993; Peters et al., 1996, 2005; Alberdi et al., 2001). In studied oils, only the free and adsorbed hydrocarbons of B1 sample showed the 25-Norhopane formation by demethylation of regular hopanes (Fig. 7), suggesting a hopanes alteration prior to steranes for this oil. This observation is supported by other results of biomarker parameters that relate terpanes and steranes of the B1 oil (Table 2). Sá (2004) in an analytical study of mixtures of oils from Campos Basin has identified different biodegradation pathways for oils intensely altered at the similar levels.

#### 5.4. Influence of the main fault on biodegradation

Overall, the results of bulk composition and biomarkers showed that oils from oilfield B are more biodegraded than oils from oilfield A, with relation as follows: B1 (most biodegraded) > B3 ≥ B4 > A4 > A2 ≥ A6 (least biodegraded). These variations in composition of studied oils have a positive correlation with the distance from the main fault in each area (Fig. 4) corroborating to the model of oil migration from underlying source rocks through faults (Fig. 3). In this case, the further away from the main route migration (fault), the final signature of an oil (in this study the A4 and B1 samples) tends to be less supplied by non-biodegraded "fresh" oil carried by subsequent stage of reservoir filling (Fig. 11). Similar results were achieved for oils from sections in Albacora and Marlin oilfields (Soldan et al., 1995; Nascimento et al., 1999).



**Fig. 11.** Schematic geologic section showing the relation between the biodegradation levels of the oil samples, expressed by mass chromatograms  $m/z$  85 of the free hydrocarbons, and their relative distance from the main fault in each area that acted as the route of oil migration.

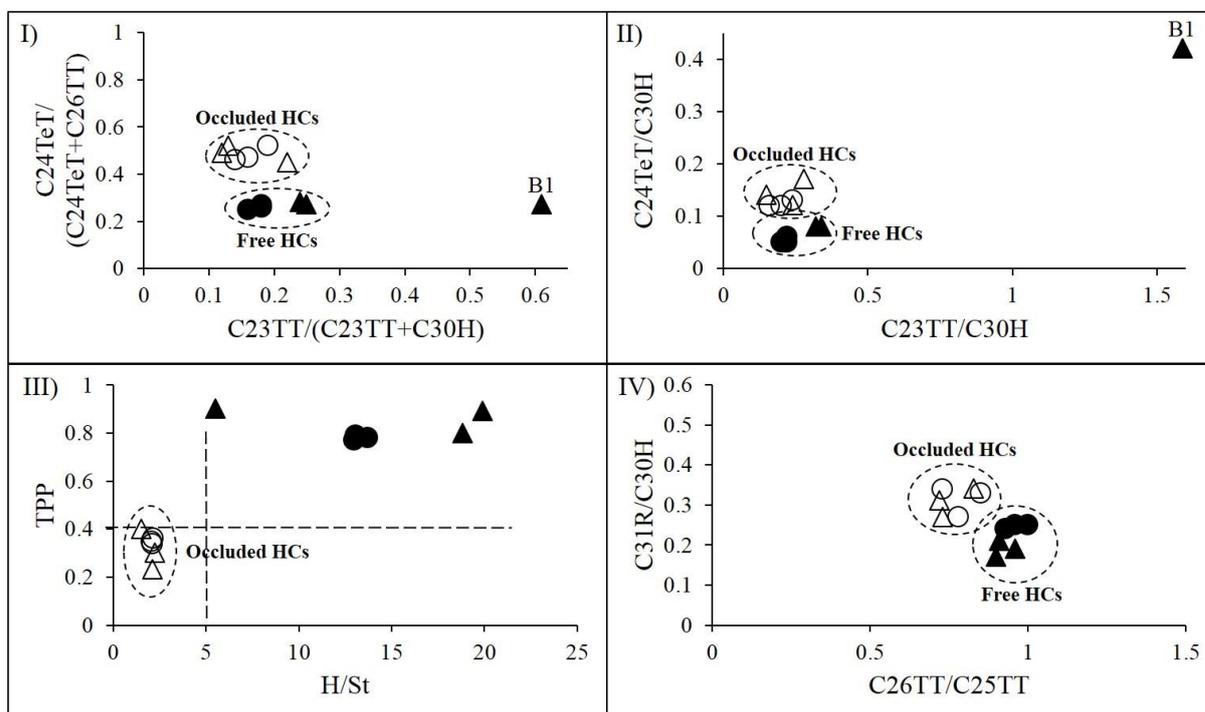
However, the control of biodegradation consist in combination between geochemical and geologic factors, such as depth and temperature of reservoir, the oil-water contact (OWC) area and oil volume relation, and geologic settings linked to basin evolution that provide increases in biologic activity, such as uplift and denudation (Lafargue and Barker, 1988; Palmer, 1993; Head et al., 2003; Larter et al., 2003; Wang et al., 2016). In this study, a secondary known factor is the reservoirs depth of oilfield A, which decreases from A6 (deeper) to A4 sample (shallower). According to Larter et al. (2006), the biodegradation rates decreases with increasing reservoir temperature. As shown, the A6 sample was least biodegraded than A4, thus, the reservoir temperature also influence in the biodegradation rates in the oilfield A, acting as a secondary factor beyond the fault distance. Furthermore, the reservoir temperature may control the differences in biodegradation levels between the A4 and B1 oil samples (discussed in 5.2 item), once they are at similar distances from the main fault that fills each reservoir.

### 5.5. Source

The main stratigraphic interval that generates oil in Campos Basin is represented by shales and marls from Lagoa Feia Group, deposited in rift lakes that evolved from freshwater lacustrine (Buracica local stage) to saline lacustrine (Jiquiá local stage) during the Eo-Aptiano age (Mohriak et al., 1990; Mello et al., 1995; Soldan et al., 1995; Mohriak, 2012; Castro and Picolini, 2015; Barra et al., 2020). However, oils correlated with marine sources of Albian-Cenomanian age have been registered, as well the rare mixing of marine and lacustrine oils (Barra et al., 2020). Occluded hydrocarbons were analyzed for source and thermal maturity assessment, and its evolution inferences, i.e., compared with their respective free hydrocarbons, based on the parameters that relate compounds with similar susceptibility to biodegradation.

The tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers are widely applies in characterization of source of crude oils and their depositional environment (Seifert and Moldowan, 1978; Aquino Neto et al., 1983; Peters and Moldowan, 1993; Schiefelbein et al., 1999; Hanson et al., 2000; Peters et al., 2005; Tao et al., 2015; El-Sabagh et al., 2018). According to the cross-plot of  $C_{24}TeT/(C_{24}TeT+C_{26}TT)$  vs.  $C_{23}TT/(C_{23}TT+C_{30}H)$  (Fig. 12 I) and  $C_{24}TeT/C_{30}H$  vs.  $C_{23}TT/C_{30}H$  (Fig. 12 II) parameters, the hydrocarbons of studied oils showed affinities with oils from the lacustrine environment (Tao et al., 2015). In both graphs, the ratios of occluded hydrocarbons are characterized by higher values of  $C_{24}TeT/(C_{24}TeT+C_{26}TT)$  and  $C_{24}TeT/C_{30}H$  than ratios of free hydrocarbons. Furthermore, B1 sample displays different ranges due to high proportions of tetracyclic terpanes related hopanes, as result of biodegradation.

The relative increase of C20 and C21 tricyclic terpanes in the occluded fraction (Fig. 6, Table 2) suggest a terrestrial component input to the final oil signatures. It can be related to a persistent subaerial terrigenous environment during the sedimentation of Lagoa Feia sequence, which occurs at the border of the basin and adjacent to intrabasinal active highs, with expressive alluvial fans during Upper Jiquiá local stage (Dias et al., 1988).



HCs = hydrocarbons.

● Free HCs A. ○ Ocluded HCs A. ▲ Free HCs B. △ Ocluded HCs B.

**Fig. 12.** Cross-plot graphics relating source parameters. (I)  $C_{24}TeT/(C_{24}TeT+C_{26}TT)$  vs.  $C_{23}TT/(C_{23}TT+C_{30}H)$ . (II)  $C_{24}TeT/C_{30}H$  vs.  $C_{23}TT/C_{30}H$ . (III) TPP vs. H/St. (IV)  $C_{31}R/C_{30}H$  vs.  $C_{26}TT/C_{25}TT$ .

Regular steranes and hopanes relation essentially reflects inputs of eukaryotic versus prokaryotic organisms, respectively, to the source rock, assisting in the differentiation of depositional environments (Huang and Meinschein, 1979; Tissot and Welte, 1984; Moldowan et al., 1986; Peters et al., 2005; Tao et al., 2015). In the occluded hydrocarbons of studied oils, the H/St ratios lower than 5 (1.54 - 2.28) is unexpected for lacustrine oils (Peters et al., 2005), although they form a set of close values regardless of the oilfield (Table 2). In recent research based on characteristics of isoprenoid alkanes and alkyl cyclohexanes, Cheng et al. (2019) interpreted anomalous high sterane contents in organic extracts and oils from lacustrine facies as a possible result of proportional environment salinity. Regarding regular steranes, the C27-cholestane predominance over C28-ergostane and C29-stigmastane suggests a mainly algal composition during source rock sedimentation. In the free hydrocarbons, the H/St ratio as well as the proportions between regular steranes are affected by biodegradation, what turn the source

interpretation for this fraction unclear. Moreover, the steranes are less thermal stable than hopanes (Wu and Geng, 2016), which can affect the H/St ratio as well.

The tetracyclic polyprenoid (TPP) have been applied in differentiating oils and source rocks from lacustrine and marine environments (Holba et al., 1999; 2000; 2003). The cross-plot of H/St vs. TPP ratios (Fig. 12 III) shows that the clustering of occluded hydrocarbons has marine characteristics, defined by lower H/St ( $\leq 2.28$ ) and TPP ( $\leq 0.40$ ) ratios.

The distribution of C25 and C26 tricyclic terpanes has been useful biomarkers to correlate oils from different sources, which can be associated with C31R/C30H ratio for this (Schiefelbein, et al., 1999; Volk et al., 2005; Peters et al., 2005; Tao et al., 2015; El-Sabagh et al., 2018). Occluded hydrocarbons showed relatively lower C26TT/C25TT ( $\leq 0.85$ ) and higher C31R/C30H (0.27 to 0.34) ratios for lacustrine oils (Fig. 12 IV), including previous researches that comprises crude oils from Campos Basin (Schiefelbein et al., 1999; Peters et al., 2005).

### 5.6. Maturity

In terms of maturity in the occluded hydrocarbons, several geochemical indicators were selected based in the saturated and aromatic compounds. The samples showed a similar thermal maturity regardless of oilfield provenience. The occluded hydrocarbons showed an average of 0.57 for the 22S/(22S+22R) (C32H) ratio, suggesting equilibrium for this parameter. The average of Ts/(Ts+Tm) and M30/C30H ratios in the occluded hydrocarbons is 0.47 and 0.08 respectively, suggesting that studied samples were generated on the oil window during the oil generation process.

The ratios based on isomerization between C29 steranes are widely applied to analyze thermal evolution through the oil window (Mckenzie et al., 1983; Seifert, Moldowan, 1986; Czochanska et al., 1988; Farrimond et al., 1998; Peters et al., 2005; Sadeghtabaghi et al., 2020; Wang et al., 2020; Yi et al., 2020). The 20S/(20S+20R) and  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  parameters indicates that occluded hydrocarbons of all oils are thermally mature (Table 2, Fig. 13 I) and near to the 20S/(20S+20R) equilibrium, reached by the A2, B1 and B3 samples. This could be resulted by the higher energy required in the transformations involving trans- and iso-configurations than epimerization from R to S (Difan et al., 1990).

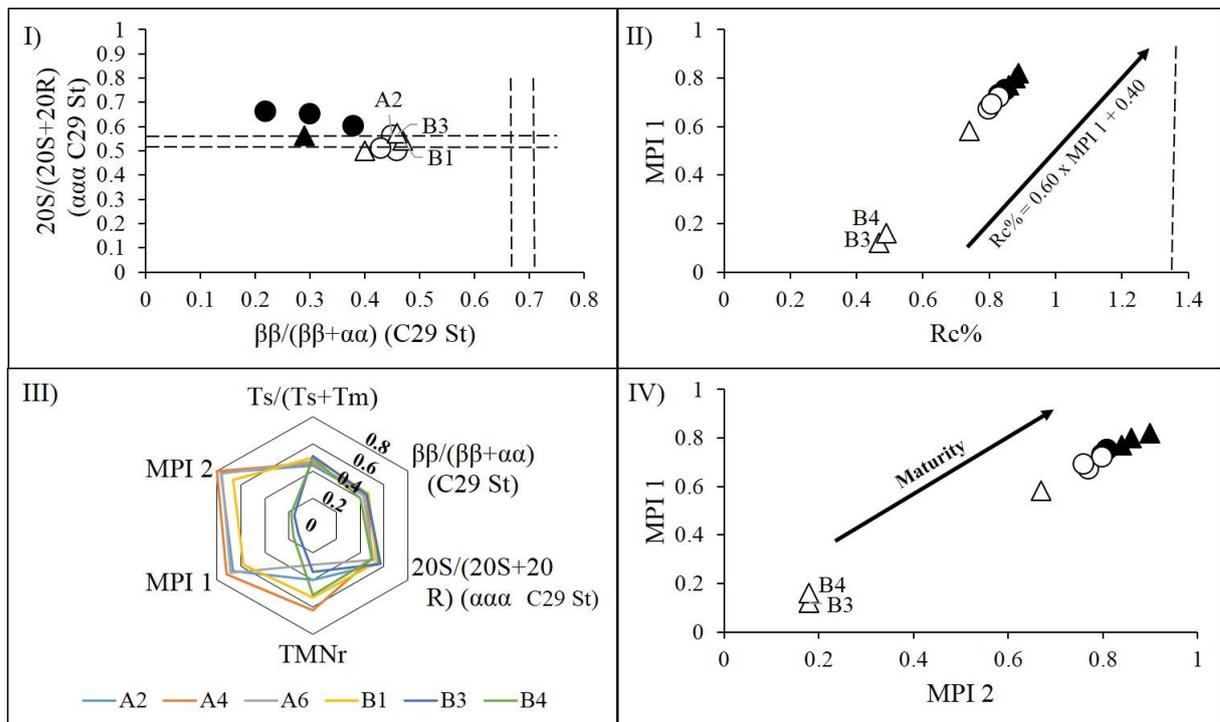
As discussed, the maturity biomarkers parameters of saturated compounds were affected by biodegradation in the free hydrocarbons of oils. In this study, the Ts/(Ts+Tm) ratio showed lower values in the free hydrocarbons than their occluded respective fractions, suggesting a preferential removal of Ts isomer by biodegradation. The 1,3,7- and 1,2,5-TMN are applied to a more reliable maturity parameter (Alexander et al., 1985; Strachan et al., 1988; Aarssen et al., 1999; Peters et al., 2005). According to the TMNr values, the free hydrocarbons impress a

higher maturity signature than the occluded hydrocarbons, with averages of 0.66 and 0.44 respectively, once this parameter tends to increase with gradual maturity.

Phenanthrene and methylphenanthrene distribution studies have been widely applied to thermal maturity assessment (Radke et al., 1982; Radke and Welte, 1983; Bao and Zhu, 2009; Szczerba and Rospondek, 2010). The MPI 1 in turn, have been applied to calculate the value of the equivalent vitrinite reflectance for crude oils when the expected values is not higher than 1.35%, based in the formula (Radke, Welte, 1983; Barra et al., 2020; Sadeghtabaghi et al., 2020; Wang et al., 2020; Yi et al., 2020):

$$Rc\% = 0.60 \times MPI\ 1 + 0.40 \quad (1)$$

In this study, the occluded hydrocarbons of A2, A4, A6 and B1 oils resulted in Rc% values of 0.80%, 0.83%, 0.81% and 0.74% respectively, suggesting its formation at the peak in the stage of oil generation (Fig. 13 II) (Peters et al., 2005). The same fraction of B3 and B4 samples resulted in 0.47% and 0.49% respectively, which corresponds to an immature stage. Is important to note that only the parameters based on aromatic compounds for occluded fraction of B3 and B4 samples, showed this immaturity signature (Table 2, Fig. 13 III).



HCs = hydrocarbons.

● Free HCs A. ○ Occluded HCs A. ▲ Free HCs B. △ Occluded HCs B.

**Fig. 13.** Cross-plot graphics relating maturity parameters. (I)  $20S/(20S+20R)$  ( $\alpha\alpha\alpha$  C29 St) vs.  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  (C29 St), with equilibrium points of 0.51-0.55 and 0.67-0.71 respectively. (II) MPI 1 vs. Rc%. (III) Radar graphic of  $Ts/(Ts+Tm)$ ,  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  (C29 St),  $20S/(20S+20R)$  ( $\alpha\alpha\alpha$  C29 St), TMNr, MPI 1 and MPI 2. (IV) Cross-plot graphic of MPI 1 s. MPI 2.  $MPI\ 1 = 1,5 \cdot (2MP+3MP)/(P+1MP+9MP)$ .  $Rc\% = 0.60 \times MPI\ 1 + 0.40$ .  $TMNr = 1,3,7-TMN/(1,3,7-TMN+1,2,5-TMN)$ .  $MPI\ 2 = 3 \times (2MP)/(P+1MP+3MP)$ .

The free hydrocarbons in turn, resulted in Rc% values in the range of 0.83% to 0.89% (Table 2) thus impress the maturation of this fraction of studied oils at the peak in the stage of oil generation. This signature of more mature oils for free hydrocarbons than occluded ones is supported by higher values of all the selected parameters based on aromatic compounds (Table 2) and are illustrated in cross-plot of MPI 1 vs. MPI 2 (Fig. 13 IV).

## 6. Conclusions

The comprehensive biomarkers analysis of six oils at different distances from the main fault in oilfields of Campos Basin, allowed us to draw the following conclusions. The analytical procedures that evaluated biodegradation, source and thermal maturity were applied to free hydrocarbons in oils, as well as those adsorbed and occluded in asphaltene structures.

The oilfields A and B are well distinguished by the bulk composition of the free hydrocarbons of its oils, in agreement with the API scale previous determined. The A2, A4 and A6 oils are relatively richer in saturated compounds and poor in NSO than B1, B3 and B4 oils, as well have higher API gravities. This behavior showed a positive correlation with the biodegradation degrees in this study. The adsorbed and occluded hydrocarbons in turn, showed a wide variation in its composition, which may reflect the complexity in the structural characteristics of monomers and aggregates of asphaltenes. In other hand, the marked similarity between free and adsorbed fractions evidenced in all oils reveals the approximate impact of post accumulation alterations over free hydrocarbons in de-asphalted oils as well over compounds adsorbed in the asphaltenes structures.

The biodegradation episodes in Campos Basin, which some authors relate to the meteoric freshwater incursions, affected the studied oils at different degrees and pathways. Only saturated compounds of free and adsorbed hydrocarbons of oils showed biodegradation signatures. The A2, A6, B3 and B4 samples were altered at level 3 on PM Scale, while A4 and B1 samples have PM levels of 6 and 6b respectively. When listed according to decreasing biodegradation degree we have  $B1 > B3 \geq B4 > A4 > A2 \geq A6$ . The hopanes demethylation process was identified only in the free and adsorbed fractions of the B1 sample by formation of 25-Norhopanes series. Furthermore, the B1 oil are differentiate by its biodegradation pathway, i.e. hopanes prior to steranes, which are supported by various biomarkers parameters.

The biodegradation degrees of oil samples showed a positive correlation with its distance from the main fault in each oilfield. Furthermore, in the oilfield A the reservoir temperature acted as secondary factor in the local biodegradation rates. Although many geologic factors influence in the post-accumulation process, these results corroborate the oil migration model in

post-salt reservoirs of the Campos Basin, corresponding an additional approach to be applied to the similar geologic settings basins.

The source and maturity assessment were altered by the effect of biodegradation over the free hydrocarbons. In other hand, the occluded ones showed source similarities regardless to the oilfield, being well clustered in cross-plot graphics. However, the results vary between lacustrine and marine characteristics based on biomarkers parameters previously applied to the crude oils, evidencing the cautious in its application. It is important to note that this behavior may be the result of a certain preference for the occlusion of some compounds, once there are different structures, therefore, different stereochemistry, which would influence the parameters approached. Regarding to the maturity, in general the free hydrocarbons are more thermally mature than occluded fraction, results achieved mainly by aromatic compounds analysis. Is important to note that these compounds such as trimethylnaphthelenes and methylphenanthrenes showed lower concentration in occluded hydrocarbons of B3 and B4 oils, characterizing them as immature, which disagree with saturated biomarkers parameters in the same oil fraction.

The results of this study reveal the applications and caution points relate to the adsorbed and occluded hydrocarbons in asphaltene structures of biodegraded oils, reinforces biomarkers analysis and details the biodegradation influence on source and thermal maturity parameters. This paper comprises an initial approach of occluded hydrocarbons by asphaltenes analysis published in the public domain covering Brazilian oils, in which additional geochemical tools application is suggested, in view to a more comprehensive understanding about occlusion process and its inferences based in biomarkers parameters released from asphaltenes, highlighting a potential tool in petroleum exploration.

## 7. Acknowledgements

This study was supported by Petrobras-Brazil under research grant PT-163.60.10119. Authors also would like to thank to the anonymous reviewers for constructive suggestions to improve this paper.

## References

- Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R. & Kagi, R.I. 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, 30: 1213-1227.
- Alberdi, M., Moldowan, J.M., Peters, K.E. & Dahl, J.E. 2001. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 32: 181-191.

- Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N. & Chirila, T.V. 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 385–95.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. & Albrecht, P.A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum, *In: BJOROY, M. et al. (Eds.). Advances in Organic Geochemistry*, Nova York, Wiley & Sons, p. 659–676.
- Azevedo, D.A., Silva, T.F. & Silva, D.B. 2009. Avaliação geoquímica e biomarcadores ocluídos em estruturas asfálticas. *Química Nova*, 32 (7): 1770-1776.
- Bao, J. & Zhu, C. 2009. The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin. *Science in China Series*, 52: 59–68.
- Barra, T.A., Torres, C.L., Aurélio Dal Sasso, M., Pereira, V.B., Santos Neto, E.V. & Azevedo, D.A. 2020. Deconvolution of post- and pre-salt petroleum sources in southeastern offshore Brazilian basins. *Organic Geochemistry*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104146>.
- Bruhn C.H.L. 1999. Major Types of Deep-Water Reservoirs from the Eastern Brazilian Rift and Passive Margin Basins. *In: International Congress of Brazilian Geophysics. Society*, 6, 1999, SBGF,1422: p. 1-4.
- Bruhn, C.H.L., Gomes, J.A.T., Del Luchese, C. & Johann, P.R.S. 2003. Campos Basin: reservoir characterization and management: historical overview and future challenges. *In: Offshore Technology Conference*, 35., 2003, Houston, Texas. Richardson: Offshore Technology Conference. p. 1406-1419.
- Castro, R.D. & Picolini, J.P. 2015. Main features of the Campos Basin regional geology. *In: Kowsmann, R.O. (Ed.). Geology and Geomorphology*, Rio de Janeiro, Elsevier Habitats, p. 1-12.
- Chen, J., Huang, H., Li, X., Shi, S., Liu, F. & Chen, L. 2013. Impact of anaerobic biodegradation on alkylphenanthrenes in crude oil. *Organic Geochemistry*, 61: 6–14.
- Cheng, B., Liao, Z., Tian, Y. & Zhao, J. 2012. Release of the hydrocarbons occluded inside solid bitumen in Jurassic Shaximiao formation of Northwestern Sichuan Basin and its geochemical significance. *Geochimica*, 41 (5): 425–432.
- Cheng, B., Yang, C., Du, J., Zhao, J. & Liao, Z. 2014. Determination of the series of even carbon numbered n-alk-(1)-enes trapped inside geomacromolecules. *Marine and Petroleum Geology*, 51: 49–51
- Cheng, B., Liao, Z., Wang, T., Liu, H., Tian, Y. & Yang, S. 2015. Multiple charges to Sinian reservoirs in the middle Sichuan basin, SW China, Insight from the adsorbed/occluded hydrocarbons in solid bitumens. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 127: 359–366.
- Cheng, B., Du, J., Tian, Y., Liu, H. & Liao, Z. 2016. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from Santanghu Basin, Northwest China. *Energy Fuels*, 30: 4529–4536.
- Cheng, B., Zhao, J., Yang, C., Tian, Y. & Liao, Z., 2017. Geochemical Evolution of Occluded Hydrocarbons inside Geomacromolecules: A Review. *Energy & Fuels*, 31: 8823–8832.
- Cheng Q., Zhang, M. & Li, H. 2019. Anomalous distribution of steranes in deep lacustrine facies low maturity – maturity source rocks and oil of Funing formation in Subei Basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 181.
- Czochanska, Z., Gilbert, T.D., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Weston, R.J., Wood, T.A. & Woolhouse A.D. 1988. Geochemical application of sterane and triterpene biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand. *Organic Geochemistry*, 12: 123-135.

- Delgado, L., Batezelli, A. & Luna, J. 2018. Petroleum geochemical characterization of Albian-Oligocene sequences in the Campos Basin: “Case study: Eastern Marlim oilfield, offshore, Brazil”. *Journal of South American Earth Sciences*, 88: 715–735.
- Dias, J.F., Oliveira, J.Q. & Vieira, J.C. 1988. Sedimentological and stratigraphic analysis of the Lagoa Feia Formation, Rift phase of Campos Basin, Offshore Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 18: 252-260.
- Dias, J.L., Scarton, J.C., Esteves, F.R., Carminatti, M. & Guardado, L.R. 1990. Aspectos da evolução tectono-sedimentar e a ocorrência de hidrocarbonetos na Bacia de Campos. In: Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J. (Eds.). *Origem e evolução de bacias sedimentares*, Rio de Janeiro, Petrobras p. 333-360.
- Difan, H., Jinchao, L. & Dajlang, Z. 1990. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance. *Organic Geochemistry*, 16: 521-529.
- El-Sabagh, S.M., El-Naggar, A.Y., El Nady, M.M., Ebiad, M.A., Rashad, A.M. & Abdullah, E.S. 2018. Distribution of triterpanes and steranes biomarkers as indication of organic matters input and depositional environments of crude oils of oilfields in Gulf of Suez, Egypt. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27: 969–977.
- Farrimond, P., Taylor, A. & Telnaes, N. 1998. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Organic Geochemistry*, 29: 1181-1197.
- Fisher, S.J., Alexander, R. & Kagi, R.I. 1996. Biodegradation of alkylnaphthalenes in sediment adjacent to an off-shore petroleum production platform. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 11: 35–42.
- Franco, N., Silva, T.F., Silva, M.C., Santos, L.G.C., Binotto, R. & Mendonça Filho, J.G. 2014. Effect of hydrous pyrolysis in biomarker distribution of occluded compounds in the asphaltene structures. In: XIV Latin American Congress on Organic Geochemistry, 2014, Búzios.
- Gibbs P.B., Brush E.R. & Fiduk J.C. 2003. The distribution of syn-rift and transition stage source rocks in time and space on the conjugate central/ southern Brazilian and West African margins. In: HGS&PESGB Second International Symposium Africa: New Plays - New perspectives, 2003, Houston.
- Guardado, L.R., Gamboa, L.A.P. & Lucchesi, C.F. 1989. Petroleum geology of Campos Basin, Brazil: a model for producing Atlantic type basin. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 48: 3-36.
- Guardado, L.R., Spadini, A.R., Brandão, J.S.L. & Mello, M.R. 2000. Petroleum system of the Campos Basin, Brazil. *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 73: 317-324.
- Hanson, A.D., Zhang, S.C., Moldowan, J.M., Liang, D.G. & Zhang, B.M. 2000. Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 84 (8): 1109–1128.
- Head, I.M., Jones, D.M. & Larter, S.R. 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, 426: 344–352.
- Holba, A.G., Ellis, L. & Fincannon, A.L., 1999. Discrimination of nonmarine and marine depositional environments: Testing new and old geochemical parameters. In: International Meeting on Organic Geochemistry, 19., 1999, Istanbul, Turkey.
- Holba, A.G., Ellis, L., Tegelaar, E., Singletary, M.S. & Albrecht, P. 2000. Tetracyclic polyprenoids: indicators of fresh water (lacustrine) algal input. *Geology*, 28: 251–254.
- Holba, A.G., Dzou, L.I., Wood, G.D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., Greene, T., Hughes & W.B. 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Organic Geochemistry*, 34: 441-469.
- Huang, W.Y. & Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 739–745.

- Jahnert, R., Franca, A., Trindade, L.A.F., Quintaes, C., Santos, P., Pessoa, J. & Bedregal, R. 1998. The Petroleum System of Campos Basin. *American Association of Petroleum Geologists Search and Discovery*. Article #90933.
- Lafargue, E. & Barker, C. 1988. Effect of water washing on crude oil composition. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 72: 263-276.
- Larter, S., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., Di Primio, R., Zwach, C., Erdmann, M. & Telnaes, N. 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry*, 34: 601–613.
- Larter, S.R., Huang, H., Adams, J.J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T.B.P., Jones, M., Head, I.M., Riediger, C.L. & Fowler, M.G. 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface. Part II – geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 90: 921–938.
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B. & Snowdon, L.R. 2012. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 45: 66–76.
- Liao, Y., Fang, Y., Wu, L., Geng, A., Hsu, C. 2012. The characteristics of the biomarkers and  $\delta^{13}\text{C}$  of n-alkanes released from thermally altered solid bitumens at various maturities by catalytic hydrolysis. *Organic Geochemistry*, 46: 56–65.
- Liao, Z. & Geng, A. 2002. Characterization of nC7-soluble fractions of the products from mild oxidation of asphaltenes. *Organic Geochemistry*, 33: 1477–1486.
- Liao, Z., Graciaa, A., Geng, A., Chrostowska, A. & Creux, P. 2006. A new low-interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structure. *Applied Geochemistry*, 21: 833-838.
- Lopez, L. 2014. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin Area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry*, 66: 60-69.
- Lucchesi, C.F., Martins, C.C., Costa, C.A. & Guardado, L.R. 1995. 3-D seismic as an exploration and production tool: the Campos Basin experience: OTC Proceedings. *In: Offshore Technology Conference, 1995, Houston, Texas*, p. 507–512
- Mckenzie, D., Mckenzie, S.A., Maxwell, J.R. & Sajgo, C. 1983. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in stretched sedimentary basins. *Nature*, 301: 504-506.
- Meister, E.M. 1984. Geology of petroleum in Campos Basin, Brazil: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68 (4): 506.
- Mello, M.R., Mohriak, W.U., Koutsoukos, E.A.M. & Bacocoli, G. 1994. Selected petroleum systems in Brazil. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 60: 499–512.
- Mello, M.R., Telnaes, N. & Maxwell, J.R. 1995. The hydrocarbon source potential in the brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. *In: Huc, A.Y. (Ed.). Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks*. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, p. 233-272.
- Milani, E.J. & Thomaz Filho, A., 2000. Sedimentary basins of South America. *In: International Geological Congress, 31., 2000, Rio de Janeiro, Brasil*. Academia Brasileira de Ciências, p. 389-449.
- Mohriak, W.U. 2012. Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo. *In: Hasui, Y., Carneiro, C.D.R., Almeida, F.F.M. & Bartorelli, A. (Eds.). Geologia do Brasil*. São Paulo, Beca Edições, p. 481-496.
- Mohriak, W.U., Mello, M.R., Dewey, J.F. & Maxwell, J.R. 1990. Petroleum geology of the Campos Basin, offshore Brazil. *In: Brooks, J. (Ed.). Classic Petroleum Provinces, Geological Society Special Publication*, 50: 119-141.
- Mohriak, W.U., Szatmari, P., Anjos, S.C. & Spadini, A.R. 2008. Sal: geologia e tectônica na margem continental brasileira. *Memórias e notícias. Coimbra: Universidade de Coimbra*, 165-169.

- Moldowan, M., Sundararaman, P. & Schoell, M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, 10: 915-926.
- Nascimento, L.R., Rebouças, L.M.C., Koike, L., Reis, F.A.M., Soldan, A.L., Cerqueira, L.B. & Marsaioli, A.J. 1999. Acidic biomarkers from Albacora oils, Campos Basin, Brazil. *Organic Geochemistry*, 30: 1175-1191.
- Palmer, S.E. 1993. Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition. In: Engel, M.H. & Macko, S.A. (Eds.). *Organic Geochemistry: Principles and Applications*, Nova York, Plenum Press, p. 511-533.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Nova Jersey, Prentice-Hall Inc.
- Peters K.E., Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A. & Fago, F.J. 1996. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry*, 24: 765-783.
- Peters, K.E., Walters, C.C. & Moldowan, J.M. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. EUA, Cambridge University Press, 1155p.
- Radke, M. & Welte, D.H. 1983. The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjørøy, M., et al. (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*. Chichester, Wiley and Sons, p. 504-512.
- Radke, M., Welte, D.H. & Helmut., W. 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1-10.
- Russell, C.A., Snape, C.E., Meredith, W., Love, G.D., Clarke, E. & Moffatt, B. 2004. The potential of bound biomarker profiles released via catalytic hydrolysis to reconstruct basin charging history for oils. *Organic Geochemistry*, 35: 1441-1459.
- Sá, E.C.E. 2004. *Aplicação de técnicas analíticas no estudo geoquímico de misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados*. Rio de Janeiro, 301p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação de engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Sadeghtabaghi, Z., Rabbani, A.R. & Hemmati-Sarapardeh, A. 2020. Experimental evaluation of thermal maturity of crude oil samples by asphaltene fraction: Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108269>.
- Schiefelbein, C.F., Zumberge, J.E., Cameron, N.C. & Brown, S.W. 1999. Geochemical comparison of crude oil along the South Atlantic margins, *American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 73: 15-26.
- Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 77-95.
- Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in geochemistry and geophysics*, 24: 261-290.
- Severino, H., Pinto, C., Spigolon, A., Mello, C., Silva T. & Leal, K. 2020. Evaluation of the chemical composition and structure of asphaltenes from three offshore Brazilian biodegraded heavy oils. *Química Nova*, 00: 1-11.
- Silva, T.F., Duncan, M., Fontes, R.A., Azevedo, D.A. & Aquino Neto, F.R. 2007. Characterization of soluble fractions in *n*-heptane produced by mild desegregation of asphaltenes and its relevance for the study of petroleum systems. In: 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, 2007, Torquay.
- Silva, T.F., Azevedo, D.A., Rangel, M.D., Fontes, R.A. & Aquino Neto, F.R. 2008. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry*, 39: 1249-1257.

- Silva, T.F., Mendonça Filho, J.G., Fontes, R.A., Binotto, R. & Rangel, M. D. 2009. Geochemical features of aromatic biomarkers released from asphaltenes in Brazilian oils. *In: 24th International Meeting on Organic Geochemistry, 2009, Bremen.*
- Snowdon, L.R., Volkman, J.K., Zhang, Z., Tao, G. & Liu, P. 2016. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 91: 3–15.
- Soldan, A.L., Cerqueira, J.R., Ferreira, J.C., Trindade, L.A.F., Scarton, J.C. & Corá, C.A.G. 1995. Giant deep water oil fields in Campos Basin, Brazil: a geochemical approach. *Revista Latino-Americana de Geoquímica Orgânica*, 1(1): 14–27.
- Strachan, M.G., Alexander, R. & Kagi, R.I. 1988. Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: effects of source and maturity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1255–1264.
- Szczerba, M. & Rospondek, M.J. 2010. Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: Critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Organic Geochemistry*, 41: 1297–1311.
- Tao, S., Wang, C., Du, J., Liu, L. & Chen, Z. 2015. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 67: 460-467.
- Tian, Y., Zhao, J., Yang, C., Liao, Z., Zhang, L. & Zhang, H. 2012. Multiple-sourced features of marine oils in the Tarim Basin, NW China Geochemical evidence from occluded hydrocarbons inside asphaltenes. *Journal of Asian Earth Science*, 54 (55): 174–181.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin, Springer-Verlag, 699p.
- Volk, H., George, S.C., Middleton, H. & Schofield, S. 2005. Geochemical comparison of fluid inclusion and present-day oil accumulations in the Papuan Foreland – evidence for previously unrecognized petroleum source rocks. *Organic Geochemistry*, 36: 29–51.
- Wang, G., Xue, Y., Wang, W., Shi, S., Grice, K. & Greenwood, P.F. 2016. Biodegradation and water washing within a series of petroleum reservoirs of the Panyu Oil Field. *Organic Geochemistry*, 96: 65–76.
- Wang, C., Zeng, J., Yu, Y., Cai, W., Li, D., Yang, G., Liu, Y. & Wang, Z. 2020. Origin, migration and characterization of petroleum in the Perdido Fold belt, Gulf of Mexico basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 195.
- Wenger, L.M., Davis, C.L. & Isaksen, G.H. 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, 5: 375–383.
- Winter, W.R., Jahnert, R.J. & França, A.B. 2007. Bacia de Campos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2): 511-529.
- Wu, L. & Geng, A. 2016. Differences in the thermal evolution of hopanes and steranes in free and bound fractions. *Organic Geochemistry*, 108: 38-48.
- Yang, C., Liao, Z., Zhang, L. & Creux, P. 2009. Some biogenic-related compounds occluded inside asphaltene aggregates. *Energy Fuels*, 23 (2): 820–827.
- Yi, L., Liu, Z., Chen, Z. & Li, M. 2020. Thermal maturity, source characteristics and migration directions for the Ordovician oil in the Central Tabei Uplift, Tarim Basin: Insight from biomarker geochemistry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189.
- Zhao, J., Liao, Z., Zhang, L., Creux, P., Yang, C., Chrostowska, A., Zhang, H. & Graciaa, A. 2010. Comparative studies on compounds occluded inside asphaltenes hierarchically released by increasing amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH. *Applied Geochemistry*, 25: 1330–1338.
- Zhao, J., Liao, Z., Chrostowska, A., Liu, Q., Zhang, L., Graciaa, A. & Creux, P. 2012. Experimental studies on the adsorption/occlusion phenomena inside the macromolecular structures of asphaltenes. *Energy Fuels*, 26: 1746–1755.

## Appendix

**Appendix A.** Table of terpanes and steranes assignments.

Peak	Compound	Peak	Compound
1	C <sub>19</sub> tricyclic terpane	20	H <sub>33</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-trishomohopane (22S-22R)
2	C <sub>20</sub> tricyclic terpane	21	H <sub>34</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-tetrakishomohopane (22S-22R)
3	C <sub>21</sub> tricyclic terpane	22	H <sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-pentakishomohopane (22S-22R)
4	C <sub>23</sub> tricyclic terpane	23	C <sub>27</sub> 13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diacholestane 20S
5	C <sub>24</sub> tricyclic terpane	24	C <sub>27</sub> 13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diacholestane 20R
6	C <sub>25</sub> tricyclic terpane	25	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-cholestane 20S
7	C <sub>26</sub> tricyclic terpane	26	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-cholestane 20R
8	C <sub>28</sub> tricyclic terpane	27	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-cholestane 20S
9	C <sub>29</sub> tricyclic terpane	28	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-cholestane 20R
10	22,29,30-trisnorneohopane (Ts)	29	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-ergostane 20S
11	22,29,30-trisnorhopane (Tm)	30	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-ergostane 20R
12	C <sub>30</sub> tricyclic terpane	31	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-ergostane 20S
13	C <sub>29</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-25-norhopane	32	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-ergostane 20R
14	H <sub>29</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopane	33	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-stigmastane 20S
15	H <sub>30</sub> 7 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-hopane	34	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-stigmastane 20R
16	H <sub>30</sub> 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-moretane	35	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-stigmastane 20S
17	H <sub>31</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-homohopane (22S-22S)	36	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-stigmastane 20R
18	H <sub>30</sub> Gammacerane	37	H <sub>28</sub> 17 $\alpha$ (H),18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bisnorhopane
19	H <sub>32</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-bishomohopane(22S-22S)		

**Appendix B.** Table of aromatic compounds identified and their respective abbreviations.

Aromatic Compound	Abbreviation	Aromatic Compound	Abbreviation
Trimethylnaphthalene	TMN	1,2,6-Trimethylnaphthalene	1,2,6
1,3,7-Trimethylnaphthalene	1,3,7	1,2,5-Trimethylnaphthalene	1,2,5
1,3,6-Trimethylnaphthalene	1,3,6	Phenanthrene	P
1,4,6-Trimethylnaphthalene	1,4,6+1,3,5	Methylphenanthrene	MP
+ 1,3,5- Trimethylnaphthalene			
2,3,6-Trimethylnaphthalene	2,3,6	3- Methylphenanthrene	3-MP
1,2,7-Trimethylnaphthalene	1,2,7	2- Methylphenanthrene	2-MP
1,6,7-Trimethylnaphthalene	1,6,7	9- Methylphenanthrene	9-MP

### 3. COMPLEMENTOS

Anexo A. Tabela dos parâmetros geoquímicos de biomarcadores aplicados com seus respectivos íons monitorados.

Parâmetro	Íon monitorado
Pr/Ph	85
C24TeT/C30H	191
C24TeT/(C24Tet+C23TT)	
C24TeT/(C24TeT+C26TT)	
C20TT/C23TT	
C20TT/(C20TT+C23TT)	
C21TT/C23TT	
C23TT/C30H	
C23TT/(C23TT+C30H)	
C25TT/C24TeT	
C26TT/C25TT	
C31R/C30H	
22S/(22S+22R)(C32H)	
TT/H	
Gam/C30H	
Nor25H/C30H	
Ts/(Ts+Tm)	
M30/C30H	
H/St	191 e 217
TPP	217
Dia(C27)/C27(ααα St)	
20S/(20S+20R)(C29 St)	
C27St/C29St	
ββ/(ββ+αα) (C29 St)	218
%C27 αββS	
%C28 αββS	
%C29 αββS	170
TMNr	
MPI 1	
Rc%	
MPI 2	
MPR 1	
MPR 2	
MPR 3	
MPR 9	
9MP/1MP	192
9MP/2MP	
9MP/3MP	

## Anexo B. Comprovante do status do artigo.

Journal of **PETROLEUM SCIENCE & ENGINEERING**
em Editorial Manager

[HOME](#) • [LOGOUT](#) • [HELP](#) • [REGISTER](#) • [UPDATE MY INFORMATION](#) • [JOURNAL OVERVIEW](#)  
[MAIN MENU](#) • [CONTACT US](#) • [SUBMIT A MANUSCRIPT](#) • [INSTRUCTIONS FOR AUTHORS](#) • [PRIVACY](#)

Role: Author    Username: andrelima

Submissions Being Processed for Author André Lucas Batista de Lima

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display 10 results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
<a href="#">Action Links</a>		Characterization of heavy oils from Campos Basin, Brazil: free biomarkers in oil, adsorbed and occluded in asphaltene structures	28 May 2021	28 May 2021	Submitted to Journal

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display 10 results per page.

### Acknowledgement of receipt of your submitted article Inbox x

**J. Petrol. Science and Engineering** <em@editorialmanager.com>

to me

Dear Mr. Lima,

Your submission entitled "Characterization of heavy oils from Campos Basin, Brazil: free biomarkers in oil, adsorbed and occluded in asphaltene structures" has been received by Journal of Petroleum Science and Engineering under the Full Length Article category.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

<https://www.editorialmanager.com/petrol/l.asp?i=754105&l=EZ2ORPCP>

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to <https://www.editorialmanager.com/petrol/> as Author.

Your manuscript will be given a reference number in due course.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EM via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

2:05 PM (11 minutes ago)
   
☆ ↶ ⋮



<b>ANEXO I</b>	
Título da Dissertação/Tese:	
<b>“CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PESADOS DA BACIA DE CAMPOS, BRASIL: ANÁLISE DE BIOMARCADORES LIVRES NO ÓLEO, ADSORVIDOS E OCLUÍDOS EM ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS”</b>	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: <b>André Lucas Batista de Lima</b>	
Orientador: Profa. Dra. Tais Freitas da Silva	
Examinador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição	
Data: 10/07/2021	
Conceito: A	
<b>PARECER:</b>	
<p>A dissertação intitulada “Caracterização De Óleos Pesados Da Bacia De Campos, Brasil: Análise De Biomarcadores Livres No Óleo, Adsorvidos E Ocluídos Em Estruturas Asphaltênicas” teve por objetivo principal a determinação dos parâmetros de biomarcadores presentes em óleos pesados da Bacia de Campos e sua aplicação à identificação da sua origem, maturação térmica e processos de biodegradação. Para tanto, o mestrando realizou análises laboratoriais que implicaram no isolamento químico dos asfaltenos, caracterizou através da geoquímica orgânica as amostras de óleo, inferiu as correlações entre rações de hidrocarbonetos livres e ocluídos em relação à fonte deposicional e identificou o grau de maturação térmica dos óleos. O mestrando apresentou uma excelente introdução composta pelo contexto geológico e seu referencial teórico cujo assunto central foi o sistema petrolífero, introduzindo o leitor ao sistema e a composição química do petróleo e a biodegradação, assunto essencial ao seu mestrado. Apresentou uma detalhada metodologia, mostrando fluência e conhecimento das técnicas utilizadas, incluindo a separação dos compostos dos óleos a serem estudados. Além de toda a caracterização, o mestrando fez correlações importantes dos resultados obtidos com os aspectos geológicos, no qual percebe, por exemplo, a relação da biodegradação das mostras que estudou e a relação com a distância da falha que alimenta os reservatórios e a origem do intervalo gerador da Bacia relacionado aos folhelhos e margas lacustres do Grupo Lagoa Feia. Todos os seus dados e metodologia foram submetidos a revista Journal of Petroleum Science &amp; Engineering, classificda como A1, no QUALIS NOVO CAPES. Desse forma, o candidato atinge todos os requisitos para a conclusão do seu mestrado com excelência.</p>	
Assinatura: 	Data: 10/07/21

Ciente do Orientador: 

Ciente do Aluno: André Lucas Batista de Lima.

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PESADOS DA BACIA DE CAMPOS, BRASIL: ANÁLISE DE BIOMARCADORES LIVRES NO ÓLEO, ADSORVIDOS E OCLUÍDOS EM ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>André Lucas Batista de Lima</b>
Orientador: Profa. Dra. Tais Freitas da Silva
Examinador: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki
Data: 06/07/2021
Conceito: <b>A</b>
<b>PARECER:</b>
<p>A dissertação apresentada cumpre os requisitos exigidos pelo programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS constando de um texto integrador, manuscrito de artigo e a respectiva carta de submissão em revista técnica. A dissertação está organizada e o texto é apresentado de forma clara, didática e com extremo cuidado pois erros ortográficos ou de digitação não são observados. O tema é cientificamente relevante, muito importante e interessante pois “introduz a aplicação e limitações em inferências para a fração de hidrocarbonetos ocluídos em asfaltenos abrangendo óleos brasileiros, em especial da Bacia de Campos. Um dos objetivos visa aprimorar uma ferramenta geoquímica concisa como a análise de biomarcadores na exploração de petróleo. Ressalto que é uma pesquisa onde foi utilizada uma metodologia específica e, pode-se dizer inovadora, que foi apresentada e descrita de forma muito clara e precisa. Trata-se assim de um guia metodológico para futuros trabalhos utilizando esta técnica.</p> <p>O texto integrador apresenta dois itens principais: o contexto geológico e o referencial teórico.</p> <p>O “contexto geológico” se propõe ao enfoque da evolução geológica da Bacia de Campos. De uma forma geral atinge este objetivo mas pode ser aprimorado por citações e referências bibliográficas mais recentes e consequente atualização de algumas informações.</p> <p>O “referencial teórico” está muito bom, apresentado de forma didática e com informações relevantes para o entendimento da parte relativa a geoquímica orgânica.</p> <p>O manuscrito submetido ao periódico “Journal of Petroleum Science and Engineering” apresenta os resultados, interpretações e discussões da pesquisa. O texto do manuscrito será analisado por revisores mas pequenos comentários podem ser feitos. Um dos pontos questionáveis refere-se a não identificação dos locais onde a amostragem dos óleos foi realizada. Não há indicação dos locais de coleta, profundidade da amostragem, reservatório amostrado e outras informações que considero essenciais para a correta análise dos resultados e das interpretações.</p>

A figura 2 do manuscrito traz a coluna estratigráfica da Bacia de Campos de Guardado et al. (1989) onde apresenta-se a Formação Lagoa Feia. No texto, o comentário já se refere ao Grupo Lagoa Feia, novo conceito de Guardado et al. (2007). Sugiro uniformizar as informações relativas aos conceitos de estratigrafia e tectônica da Bacia de Campos.

Outros questionamentos, que surgem também pela não identificação dos pontos de amostragem e suas características, referem-se a figura 4 apresentada tanto no texto integrador como no manuscrito. A figura 4 não se constitui em seção geológica esquemática. Não são apresentados dados como profundidade, litologias e também sua localização (W-E?) na bacia (figura 1). É questionável colocar os dados referentes a possíveis campos de óleo onde as amostras teriam sido coletadas de forma "vaga". Quais campos? Quais reservatórios? São campos em situação mais onshore como Campos de Badejo e Linguado ou em situação mais offshore como Marlim e Albacora, citados na página 90? Acredito que isto pode trazer alguma mudança quanto a interpretação final dos resultados referentes a geoquímica orgânica.

No modelo é colocado um reservatório único (embora não haja uma legenda indicando) e possível distância a uma falha principal considerada como rota preferencial de migração. É um modelo conservador e, na minha opinião, vai depender da localização dos pontos amostrados no contexto da bacia.

Estes comentários não comprometem a qualidade técnico-científica do trabalho.

Agradeço a participação na avaliação, considero que a dissertação é de excelência e parabeno o autor e orientador pelo trabalho realizado.

Assinatura:

*Ana Maria Pereira Magalhães*

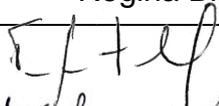
Data:06/07/2021

Ciente do Orientador:

*Ef + ef*

Ciente do Aluno:

*André Lucas Batista de Lima.*

<b>ANEXO I</b>		
Título da Dissertação/Tese:		
<b>“CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS PESADOS DA BACIA DE CAMPOS, BRASIL: ANÁLISE DE BIOMARCADORES LIVRES NO ÓLEO, ADSORVIDOS E OCLUÍDOS EM ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS”</b>		
Área de Concentração: Geoquímica		
Autor: <b>André Lucas Batista de Lima</b>		
Orientador: Profa. Dra. Tais Freitas da Silva		
Examinador: Dra. Regina Binotto		
Data: 20/08/2021		
Conceito: A (EXCELENTE)		
<b>PARECER:</b>		
A dissertação avaliada se propõe a investigar um assunto de extrema relevância para a pesquisa em geoquímica na indústria do petróleo e atinge plenamente seus objetivos, desde a revisão bibliográfica extensa e atualizada, até a apresentação e discussão dos resultados.		
Destaca-se o fato de um artigo científico já ter sido submetido à publicação e assim incorporado ao documento final.		
De um modo geral a dissertação está muito bem redigida. No entanto, algumas sugestões foram sinalizadas no texto, como contribuição para melhorar a fluência de leitura, como por exemplo: Sugiro referenciar as figuras do artigo no item 1.6 discussões e no item 1.7 conclusões, quando o resultado em questão está sendo abordado (facilita para o leitor), assim não há a necessidade de repetir as figuras no corpo da dissertação. Como o leitor está tomando contato com este texto antes da leitura do artigo, é difícil acompanhar a discussão, é necessário parar, procurar a figura, etc.		
Portanto, minha avaliação é positiva, indicando aprovação do candidato.		
Assinatura:	Regina Binotto	Data:20/08/2021
Ciente do Orientador:		
Ciente do Aluno:		