

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ALQUILNAFTALENOS E ALQUILFENANTRENOS EM PETRÓLEOS DOS CAMPOS FURADO E PILAR EM ALAGOAS.

*Rebouças L.M.C, Pires E. V., Ferreira F.R., Sant Ana A. E. G.

Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química, CCEN - Br 101, Km 14 - Tabuleiro dos Martins
Maceió - AL - 57072-970. [*lmcr@ufal.qui.br](mailto:lmcr@ufal.qui.br)

Resumo – Os alquilnaftalenos e alquilfenantrenos pertencem a classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e, foram estudados em 6 petróleos de dos campos Furado e Pilar no Estado de Alagoas. Com base na distribuição e abundância dos *n*-alcanos normais os óleos, **FU43, FU47, FU129, FU135, PIR86 e PIR168**, foram classificados como óleos não biodegradados. Em todos os óleos estudados a razão P/F foi maior do que 1, sugerindo ambiente de deposição óxido. Os óleos **PIR86, PIR168 e FU129** apresentaram valores entorno de 3,9; 4,2 e 3,3 respectivamente, indicando contribuição de material terrestre. Os compostos alquilnaftalenos (MN, DMN e TMN) e alquilfenantrenos (F, MF e DMF) apresentaram a mesma distribuição nos óleos estudados. Diferenças significativas foram observadas na concentração dos isômeros alquilnaftalenos e alquilfenantrenos, em cada óleos. Os isômeros **TMN** nos óleos estão em quantidade relativa baixa comparada aos isômeros **MN e DMN**, reforçando a sugestão destes óleos não serem biodegradados. Os óleos **OFU129 e PIR168** apresentaram a maior concentração dos alquilnaftalenos e alquilfenantrenos.

Palavras-Chave: alquilfenantrenos; alquilnaftalenos; bacia Sergipe-Alagoas.

Abstract – Alkyl-naphthalenes and alkylphenanthrenes, generally abundant in the fraction of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), have been studied in 6 petroleum from Furado e Pilar fields in Alagoas basin. Based in the *n*-alkanes molecular distributions the samples, **FU43, FU47, FU129, FU135, PIR86 e PIR168** studied was classified as non-biodegradable oils. The ratio pristane/phenanthrene >1, found in all the oils, suggests an oxic depositional environment. All the oils showed the same distribution of naphthalene and methylnaphthalenes (DMN, TMN, and TeMN) compounds, as well as phenanthrene and methylphenanthrenes (MP, DMP, and TMP). The concentrations (ug/g) for all the isomers methylnaphthalenes and methylphenanthrenes identified, by CG/EM, were different for individual analyzed oil. The **OFU129 e PIR168** oils are rich in alkyl-naphthalenes and alkylphenanthrenes isomers.

Keywords: alkylphenanthrene, alkyl-naphthalene, Sergipe-Alagoas Basin

1. Introdução

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (**HPAs**) são uma classe de compostos orgânicos caracterizados por estruturas químicas de anéis fundidos. Entre os **HPAs**, os alquilnaftalenos (N, MN, DMN e TMN) e alquilfenantrenos (F, MF, DMF e TMN), são geralmente abundantes em óleos e rochas sedimentares ricas em matéria orgânica, terrestre ou marinha (Radke, 1987). As diferenças nas distribuições e abundâncias relativas dos isômeros em cada classe: MN, DMN, TMN MF, DMF e TMN estão associadas à estabilidade térmica de cada isômero dentro da sua respectiva classe. Por exemplo, a abundância do isômero termicamente mais estável 2- e 3-MF predomina com o aumento da maturação. Nas condições do reservatório os dimetilnaftalenos (DMN) com substituintes na posição β , são mais susceptíveis a biodegradação. Por outro lado os alquilfenantrenos (MF) com substituintes nas posições 9- ou 10-MF são mais resistentes (Budzinski et al., 1995). De uma maneira geral a abundância e a distribuição dos isômeros, em cada classe dos alquilnaftalenos e alquilfenantrenos, são usadas na determinação da maturação, da biodegradação e da origem da matéria orgânica de óleos e sedimentos (Alexandre et al., 1985). Este trabalho discute a distribuição e a quantificação dos alquilnaftalenos e alquilfenantrenos presentes em 6 óleos (**FU43**, **FU47**, **FU129**, **FU135**, **PIR86** e **PIR168**) de poços terrestres profundos nos campos Furado e Pilar no Estado de Alagoas.

2. Experimental

Os óleos (80 mg) foram submetidos à extração em fase sólida com gel de sílica - C18 (500 mg). As frações contendo os Hidrocarbonetos Saturados (**HS**) e os Hidrocarbonetos Aromáticos (**HA**) foram eluídas com hexano (5 mL). Em seguida a fração (**HS + HA**), junto com 5 μ L de cada padrão: esqualano, 1,1-binaftil, fenantreno (D10) e naftaleno (D8), foi submetida a uma segunda coluna, em gel de sílica (500 mg) impregnada com AgNO₃ (5%). Na segunda coluna a fração **HS** foi eluída com hexano (2 mL) e a fração **HA** com diclorometano (4 mL). As amostras foram concentradas, com N₂ gasoso, e analisadas por CG/EM. As análises por CG/EM das frações **HPAs** foram realizadas em um cromatografo a gás SHIMATZU operando com uma coluna capilar de sílica fundida DB-1 (25m $\times$ 0.25mm i.d. $\times$ 0.25 μ m de espessura do filme), e com uma interface 5050 MSD, SHIMATZU. O MSD operou com energia de ionização de 70eV, corrente do filamento de 220 μ A, temperatura da fonte de 190°C, voltagem do multiplicador 2000V. As temperaturas do CG foram programadas para os compostos Alifático - 40 °C (0)-10 °C/min - 175 °C (0)-6°C/min -225 °C (0) – 300 °C (20), e Aromático - 40 °C (5)-4 °C/min -300 °C (20). O analisador quadrupolo operou nas técnicas SCAN e SIM com os fragmentos (m/z) característicos das classes dos compostos aromáticos N (m/z 128), MN (m/z 142), DMN (m/z 156), TMN (m/z 170), F(m/z 178), MF (m/z 192) e DMF (m/z 206) e saturados (m/z 85) entre outros. Os compostos de interesse foram identificados por comparação do tempo de retenção como uma amostra referência, (óleo M) previamente caracterizado.

3. Resultados e Discussões

Os óleos, **FU47**, **FU43**, **FU129**, **FU135**, **PIR86** e **PIR168**, são ricos em hidrocarbonetos saturados (**HS**), principalmente na classe dos *n*-alcanos. O perfil do cromatograma reconstituído de íons (**RIC**) m/z 85, da fração **HS**, apresenta abundância significativa alta para os *n*-alcanos de baixo e alto peso molecular, sugerindo óleos não biodegradados (Figura 1). Todos os óleos do campo Furado (**FU**) apresentaram a mesma distribuição de *n*-alcanos com os *n*-alcanos principais, variando entre C13, C14 e C15. Os óleos do campo Pilar (**PIR**), apresentaram diferenças significativas em relação aos *n*-alcanos predominantes, *n*-alcano C17 para o óleo **PIR168** e *n*-alcano C14 para o óleo **PIR86**. A razão pristano/fitano é usada normalmente para indicar potencial oxido (P/F>1) ou redoxido (P/F <1) da rocha geradora. Peter e Moldowan (1993) interpretam a razão P/F maior que 3 (P/F>3) para a deposição de matéria orgânica terrestre em condições oxidas. Em todos os óleos estudados a razão P/F foi maior do que 1, com os óleos **PIR86**, **PIR168** e **FU129** apresentando valores entorno de 3,9; 4,2 e 3,3 respectivamente. Em geral a razão P/F em petróleo, aumenta com o aumento da maturação térmica. Embora pristano e fitano sejam considerados como derivados da cadeia lateral da clorofila, outras fontes como tocoferol são também citadas (Peter e Moldowan, 1993).

Os alquilnaftalenos e alquilfenantrenos foram estudados pelos fragmentos característicos de cada classe: naftaleno (N, m/z 128); metilnaftaleno (MN, m/z 142); dimetilnaftaleno (DMN, m/z 156); trimetilnaftaleno (TMN, m/z 170); fenantreno (F, m/z 178); metilfenantreno (MF, m/z 192) e dimetilfenantreno (DMF, m/z 206) (Figura 2). Todos os óleos apresentaram a mesma distribuição de alquilnaftalenos e alquilfenantrenos (Figura 2). A predominância de alquilnaftalenos em relação aos alquilfenantrenos em um mesmo óleo reforça a sugestão dos óleos estudados serem não biodegradados, uma vez que em óleos biodegradados esta proporção é invertida, os alquilnaftalenos são degradados antes dos alquilfenantrenos (Alexander et al., 1985; Yanker et al., 2002; Hung et al., 2004). As variações nas concentrações dos C0-C3-alquilnaftalenos (Figura 3, Tabela 1) são distintas entre os óleos estudados, por exemplo, a concentração do naftaleno (N) diminuiu de 894 μ g/g no óleo **OFU129** para 98 μ g/g no óleo **OFU47** (Tabela 1). De uma maneira geral os óleos **OFU129** e **PIR168** apresentaram as maiores concentrações para todos os C0-; C1-; C2- e C3-alquilnaftalenos identificados (Figura 3, Tabela 1). A distribuição dos metilnaftalenos em óleos depende da matéria

orgânica depositada na fonte, da maturação térmica e da biodegradação. A presença abundante de 1,6-dimetilnaftaleno (DMN), 1,2,5-TMN, 1,2,7-TMN; 1,2, é observada em sedimentos de baixa maturação. Com o aumento da maturação a abundância relativa destes isômeros diminui, e em óleos de maturação elevada as distribuições dos isômeros alquilnaftalenos refletem suas estabilidades térmicas (Alexander et al., 1985). Os isômeros TMN nos óleos estão em quantidade relativa baixa comparada aos isômeros MN e DMN (Figura 3).

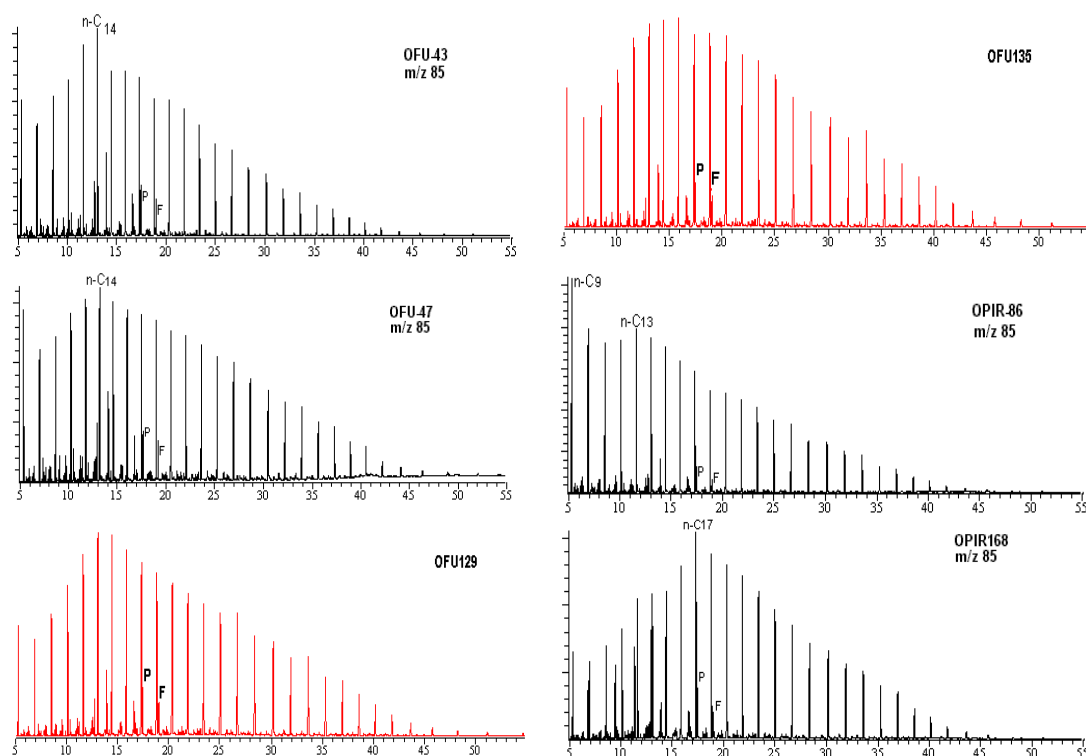


Figura 1 - Perfil do RIC m/z 85 para identificação dos *n*-alcanos nos óleos.

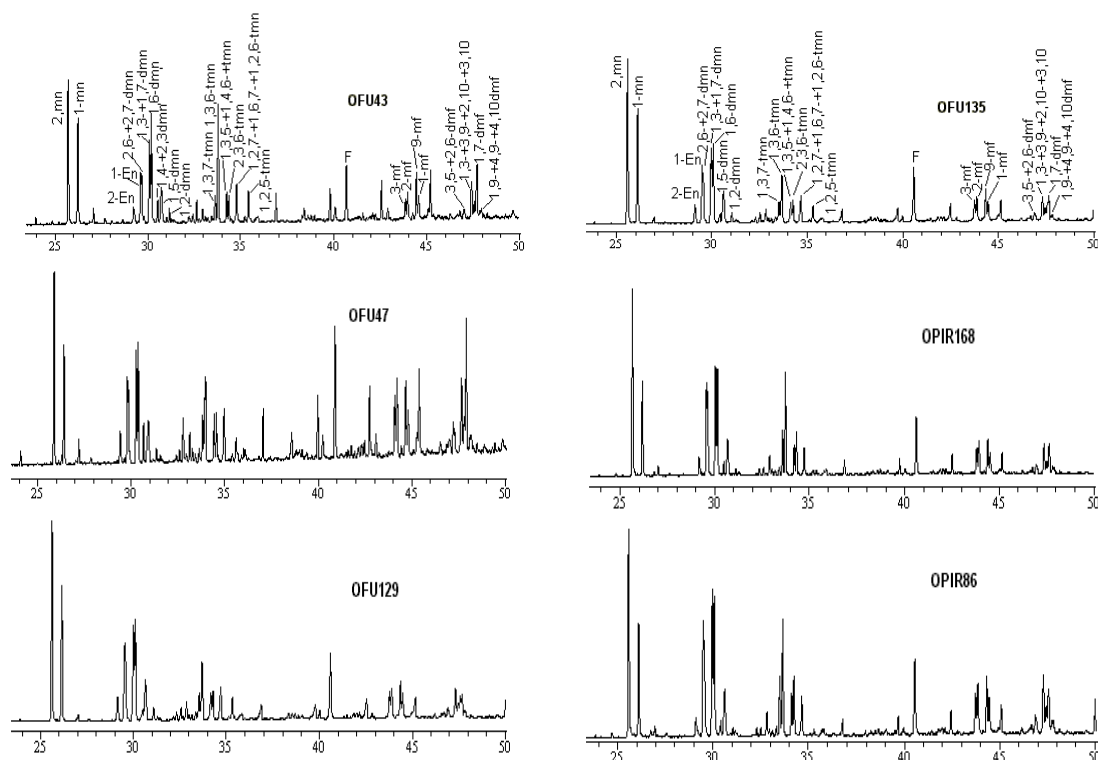


Figura 2- Perfil dos RIC m/z 142, 156, 170, 178, 192 e 206 para alquilnaftalenos e alquilfenantrenos.

As variações nas concentrações dos C0-C3-alkilnaftalenos (Figura 3, Tabela 1) são distintas entre os óleos estudados, por exemplo, a concentração do naftaleno (N) diminuiu de 894ug/g no óleo **OFU129** para 78 ug/g no óleo **OFU47** (Tabela 1). De uma maneira geral os óleos **OFU129** e **PIR168** apresentaram as maiores concentrações para todos os C0-; C1-; C2- e C3-alkilnaftalenos identificados (Figura 3, Tabela 1). A distribuição dos metilnaftalenos em óleos depende da matéria orgânica depositada na fonte, da maturação térmica e da biodegradação. A presença abundante de 1,6-dimetilnaftaleno (DMN), 1,2,5-TMN, 1,2,7-TMN;1,2, é observada em sedimentos de baixa maturação. Com o aumento da maturação a abundância relativa destes isômeros diminui, e em óleos de maturação elevada as distribuições dos isômeros alkilnaftalenos refletem suas estabilidades térmicas (Alexander et al., 1985). Os isômeros **TMN** nos óleos estão em quantidade relativa baixa comparada aos isômeros **MN** e **DMN** (Figura 3).

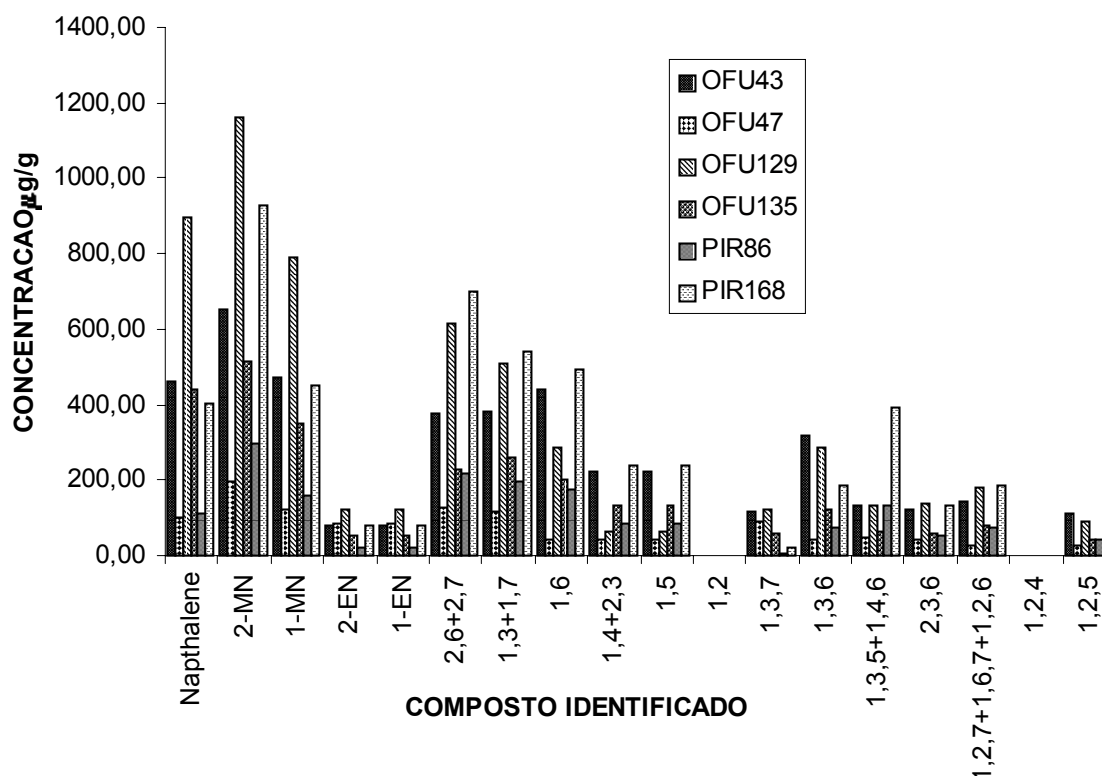


Figura 3 . Gráfico em barras relacionando a concentração (ug/g) dos alkilnaftalenos identificados nos óleos.

Tabela 1. Concentração (ug/g) do naftaleno N) e metilnaftalenos (MN) e dimetilnaftaleno (DMN) nos óleos.

Óleo	Naftalen	2-MN	1-MN	2,6+2,7- DMN	1,3+1,7- DMN	1,6- DMN	1,4+2,3- DMN	1,5- DMN
OFU43	459,37	651,22	471,65	375,02	379,32	441,35	223,03	223,03
OFU47	98,21	197,44	119,42	126,19	114,41	41,40	42,33	42,33
OFU129	894,74	1160,70	790,05	616,00	510,71	286,96	62,28	62,28
OFU135	442,46	513,97	351,98	227,55	257,77	203,56	131,92	131,92
PIR86	113,46	295,52	158,74	215,88	198,74	177,44	83,26	83,26
PIR168	402,25	928,73	449,31	699,00	542,52	491,06	236,92	236,92

Pelos parâmetros de maturação da Tabela 2, os quais relacionam a concentração relativa dos isômeros em cada classe, podemos dizer que ocorrem algumas disparidades entre os óleos nos parâmetros estudados com base nos alkilnaftalenos (DNR-1, DNRx e TNR). Os parâmetros estudados com base nos alkilfenantrenos (DMP, MPR-1 e MPI-1) apresentam valores muito próximos para os diferentes óleos. O DNRx foi o parâmetro que apresentou maior variação entre os óleos (Tabela 2). Tendo como base os parâmetros DMP e MPI-1 podemos dizer que os óleos apresentam o mesmo grau de maturação térmica.

Tabela 2. Parâmetros de maturação dos alquilnaftalenos e alquilfenantrenos. DNR-1 = (2,6-+2,7-dmn)/1,5-dmn; DNRx = 2,6-+2,7-dmn/1,6-dmn; TNR = (2,3,6-tmn)/(1,3,5-+1,4,6-tmn); DMP= (3,5-+ 2,6-+ 2,7-dmf)/(1,3-+ 3,9-+2,10-+3,10-dmf) + (2,5-+2,9-+1,6-dmf); MPR-1 = 2-MF/1-MF/ MFR-2 = 1-MF/9-MF; MPI-1 = 1,5x (2-MF+3-MF)/(F+1-MF+9-MF).

Óleo	2-MN/1-MN	DNR-1	DNRx	TNR	MPR-1	MPR-2	MPI-1	DMP
OFU43	1,38	1,68	0,85	0,92	25,04	0,04	0,01	0,02
OFU47	1,65	2,98	3,05	0,98	22,50	0,02	0,01	0,01
OFU129	1,47	9,89	2,15	1,03	24,05	0,08	0,03	0,03
OFU135	1,46	1,72	1,12	0,90	24,55	0,03	0,01	0,01
PIR86	1,86	2,59	1,22	0,40	26,26	0,02	0,01	0,02
PIR168	2,07	2,95	1,42	0,33	26,78	0,06	0,03	0,04

A concentração e distribuição do fenantreno (F) e seus C1-, C2-, e C3- alquilfenantrenos variou entre os óleos (Figura 4). Os óleos **OFU129** e **PIR 168** apresentaram a maior concentração dos alquilfenantrenos identificados (Tabela 3, Figura 4). O gráfico em barra da Figura 4 mostra que os alquilfenantrenos mais abundantes nos óleos estudados foram o fenantreno (F) e os metilfenantrenos (pico 1, 2, 3, 4 e 5 da Figura 4). Entre os óleos **OFU43**, **OFU47**, **OFU129** e **PIR86**, as concentrações (ug/g) dos isômeros 3-MF; 2-MF e 1-MF apresentaram uma ligeira variação (Tabela 3). No entanto a concentração do isômero 9-MF variou bastante entre os óleos. Na Tabela 3 temos o 9-MF com um valor alto (104,10 ug/g) para o óleo **OFU43**, valores muito próximos (entorno de 60 ug/g) para os óleos **OFU47** e **PIR86** e valor intermediário (77,20ug/g) para o óleo **OFU135**. Nos óleos **OFU129** e **PIR168** a concentração do 9-MF variou de 128,90ug/g e 142,39 ug/g respectivamente. O isômero 9-MF normalmente domina em amostras maduras (Alexandre et al., 1995). Entre as classes alquilnaftalenos e alquilfenantrenos discutidas acima, para o mesmo óleo, a concentração dos alquilnaftalenos (Figura 3) foi muito maior que a concentração dos alquilfenantrenos (Figura 4).

Tabela 3. Concentração de fenantreno (F) e metilfenantrenos (MF) nos óleos estudados.

Oleo/ Pico	F	3-Mf	2-Mf	9-Mf	1-Mf
OFU43	179,68	52,35	71,93	104,10	59,60
OFU47	109,75	51,35	65,14	60,85	37,76
OFU129	348,07	133,47	128,90	172,58	103,75
OFU135	148,81	54,02	62,23	77,20	46,94
PIR86	100,91	46,00	63,94	63,11	45,80
PIR168	237,49	104,91	142,39	138,53	89,30

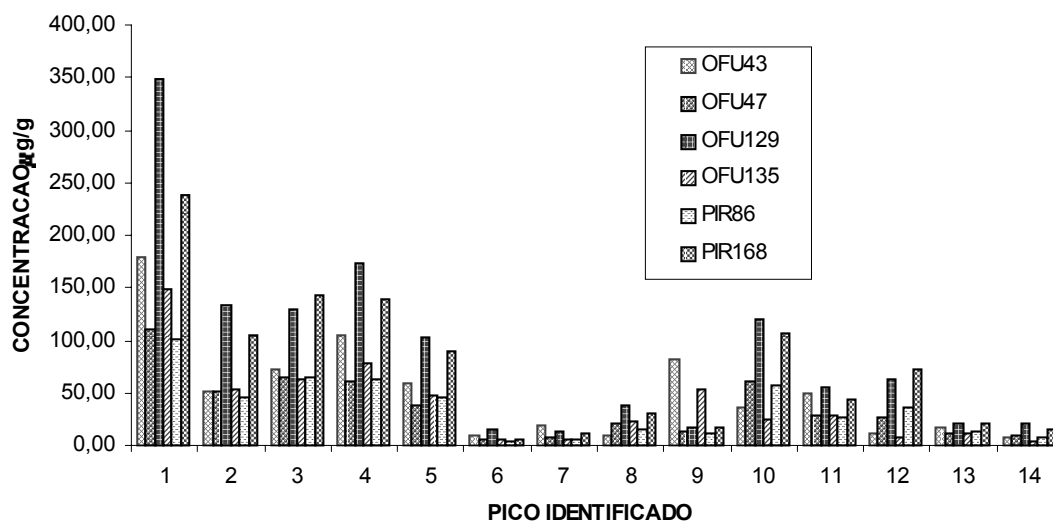
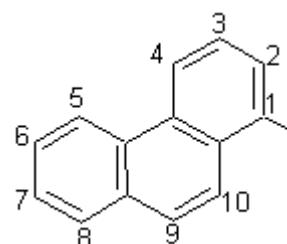


Figura 5. Gráfico em barras para concentração (ug/g) dos alquilfenantrenos identificados nos óleos. Pico: 1= fenantreno; 2= 3-Mf; 3= 2-Mf; 4= 9-Mf; 5= 1-Mf; 6= 9-, 2-, 1-Ef +3,6-Dmf; 7= 3,5-+2,6-Dmf; 8= 2,7-Dmf; 9= 1,3-+3,9-+2,10+3,10-Dmf; 10= 2,5-+2,9-+1,6-Dmf; 11= 1,7-Dmf; 12= 2,3-Dmf; 13= 1,9-+4,9-+4,10-Dmf; 14= 1,8-Dmf.

4. Conclusões

1-Os óleos **FU43, FU47, FU129, FU135, PIR86 e PIR168** são ricos em n-alcanos sugerindo serem óleos não biodegradados. A relação P/F > 1 sugere ambiente de deposição oxidado para todos os óleos.

2-Os óleos **FU43, FU47, FU129, FU135, PIR86 e PIR168** apresentam mesma distribuição dos isômeros alquilnaftalenos: **MN, DMN e TMN** e alquilfenantrenos: **F, MF e DMF**.

3-A concentração dos alquilnaftalenos, em cada óleo, é maior que a concentração dos alquilfenantrenos, para todos os óleos estudados.

4-Os óleos **OFU129 e PIR168** se destacam dos outros pela alta concentração dos alquilnaftalenos e alquilfenantrenos.

5-Pelos parâmetros de maturação os óleos apresentam a mesma maturação térmica, mas origem e ambientes de deposição diferentes.

5. Agradecimentos

Ao CNPq-PIBIC bolsas IC; CNPq/CTPETRO/INSTITUCIONAL; CNPq/CTPETRO e FAPEAL pelo apoio financeiro. A Petrobrás: UN-SEAL/ATP/AL (Alagoas), especialmente a Amaro Carlos dos Santos pelas amostras de petróleo.

6. Referências

- ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.; ROWLAND, S. J.; SHEPPARD, P. N.; CHIRILA, T. V. The effects of thermal maturity on distribution of bimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 49. p. 385-395. 1985.
- ALEXANDER, R.; BASTOW, T.P., FISCHER, S.J. KAGI, R. I. Geosynthesis of organic compounds: II. Methylation of phenanthrene and alkylphenanthrenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 59, 4259-4266. 1995.
- BUDZINSKI H., GARRIGUES P., CONNAN J., DEVILLERS J., DOMINE D., RADKE M., OUDIN J.L. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts, *geochimica et cosmochimica acta* v. 59. p. 2043-2056. 1995.
- YANKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOVETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH ratios as Indicators of PAH Source and Composition, *Organic Geochemistry*, V. 33. p. 489-515. 2002.
- HUANG, H.; BOWLER, B. F. J.; OLDENBURG, T. B. P.; LARTER, S. R. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry* V. 35, p. 1619-1634. 2004.