



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

ALQUILFENOIS EM ÓLEOS DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS

Silva V. V., Lima S.F., Sant Ana A. E. G., *Rebouças L.M.C

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

Resumo – Os petróleos A, C, F e G da bacia Sergipe-Alagoas, apresentam diferentes distribuições e concentrações de alquilfenóis. O fenol é o composto que aparece em maior concentração em todos os óleos. A abundância relativa de C₀-C₁-alquilfenóis (fenol e cresóis) indica que o isômero *m*-cresol está em maior abundância no óleo F, enquanto o isômero *o*-cresol está mais abundante nos óleos A e C. Estes dados mostram que a proporção relativa de C₁-alquilfenóis nos óleos não reflete suas estabilidades. Pela composição dos *n*-alcanos o óleo G apresenta evidências de uma mistura de óleos biodegradados e não biodegradado. Com base nestes mesmos parâmetros os óleos A, C e F foram classificados como óleos não biodegradados. Os óleos não biodegradados apresentaram uma quantidade maior de alquilfenóis. O óleo G contém baixos níveis de *o*- e *p*-cresol e níveis não detectáveis do isômero *m*-cresol. A remoção de fenóis por dissolução na água, que normalmente acompanha o petróleo biodegradado, é uma alternativa para explicar o baixo nível destes compostos no óleo G, biodegradado.

Palavras-Chave: alquilfenóis; bacia Sergipe-Alagoas; petróleo.

Abstract – The crude oil samples analysed in this study showed different distributions and concentrations of the alkylphenols identified. Their distribution is dominated by phenol in all oils. The relative abundances of C₀-C₁-alkylphenols (phenol and cresols) isomers show that *meta*-cresol is the most abundant isomer of oil F, while *ortho*-isomer is the most abundant isomers in oil A e C. These data show that the relative proportions of C₁-alkylphenols do not reflect their relative stabilities. The alkane composition of oil G shows evidence of presenting a mixture of biodegraded and non-degraded oil. The non-degraded oils, A, C, and F, were found to contain a relatively high concentration of alkylphenols. Oil G contains a low level of *ortho*- and *para*-cresol and no detectable level of the *meta*-isomer. The removal of phenols via water dissolution is an attractive alternative explanation for their very low levels in biodegraded crude oils.

Keywords: alkylphenol, Sergipe-Alagoas basin, petroleum.

1. Introdução

Compostos fenólicos são componentes comuns em organismos vivo e material orgânico de sedimentos, incluindo petróleo. Os fenóis simples como os cresóis e xilenóis são encontrados nos óleos brutos em níveis de $\mu\text{g/g}$ e mg/g de óleo, e reportados em vários óleos e sedimentos (Larter et al., 1997). Após expulsão do petróleo da rocha geradora, durante a migração e no reservatório, a concentração e abundância relativa dos isômeros alquilfenóis são determinados principalmente pela partição em o petróleo, a água e a fase sólida (mineral ou orgânica) (Larter et al., 1996; Lucach et al., 2002). O efeito global deste processo de partição e a redução na concentração de fenóis com o aumento da distância da migração, enquanto a abundância relativa dos isômeros permanece inalterada (Taylor et al., 1997; 2001). Alquilfenóis são caracterizados por sua capacidade de formar tanto interações polares como não-polares. Os isômeros em que o grupo hidroxila fenólico é fortemente protegido, como o 2,6-DMF e 2,4,6-TMF, ou parcialmente protegido como o 2,4-DMF e 2-isopropilfenol, exibem uma redução nas forças de interação do tipo ligação de hidrogênio se comparada a isômeros em que o grupo funcional está exposto. As polaridades dos alquilfenóis tendem ao decréscimo com o aumento do comprimento do grupo alquila (Lucach et al., 2002). Esperado contribuir com o perfil dos alquilfenóis em petróleos desta bacia, e avaliar a sua contribuição na exploração dos petróleos, o presente trabalho discute a identificação e a quantificação dos principais alquilfenóis em 6 petróleos da Bacia Sergipe-Alagoas.

2. Experimental

Separação dos compostos apolares (Fsa) e polares (Fp) por extração em fase sólida (EFS) - A amostra do óleo (60-80mg), junto com 3 μL de 2,4-dimetilfenol deuterado (D3) (1mg/10mL) e 3 μL de fenol deuterado (1mg/25mL), foram introduzidas na coluna EFS (extração fase sólida) com fase reversa C18 NEC (500mg/3mL), previamente eluída com hexano (3mL). A fração dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos foi eluída com 5mL de hexano (Fsa). Os compostos polares (fenóis, carbazóis, benzocarbazóis e seus derivados) foram eluídos com 5mL de diclorometano (Fp). Na fração polar foi adicionado BSTFA antes da análise por CG/EM. Análises por CG/EM - As análises das frações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos foram realizadas em um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard (HP) 6890 Series II (GC) operando com uma coluna capilar de sílica fundida HP-5 (25m $\times$ 0.25mm i.d. $\times$ 0.25 μm de espessura do filme). O CG com interface para um HP 5972 MSD. As amostras foram analisadas no modo de monitoramento seletivo de íon (SIM) (energia de ionização de 70eV, corrente do filamento de 220 μA , temperatura da fonte de 190°C, voltagem voltage do multiplicador de 2000V). A temperaturas do CG foi programada para cada classe de compostos: em: Fenol: 35(10); 2; 120 (0); 8; 310 (5). O analisador quadrupolo operou nas técnicas SCAN e SIM com os fragmentos (m/z) característicos da classe dos compostos aromáticos discutidos.

3. Resultados e Discussões

Os compostos metilfenóis conhecidos por *orto*-(*o*), *meta*-(*m*) e *para*-(*p*)-cresóis foram estudados por CG/EM como derivados metilfenol-trimetilsilano (MF). Todos os isômeros *o*-, *m*-, e *p*-cresol-trimetilsilano apresentam no espectro de massas o mesmo padrão de fragmentos, não sendo possível com este dado de massas fazer distinção entre os isômeros. Por outro lado, o tempo de retenção, comparado com a mistura de padrões, permitiu identificar com segurança os isômeros *o*-, *m*-, e *p*-cresol. O **RIC** m/z 180 (Figura 1), apresenta a mesma distribuição de alquilfenóis. Os espectros de massas de todos os cresóis apresentam a mesma feição espectral, pico base $\text{M}^+ - 15\text{u}$ (m/z 165) correspondendo a perda de um CH_3 do grupo trimetilsilano (TMS) (Figura 1). A quantificação dos alquilfenóis em óleos brutos foi feita com os padrões internos 2,4-dimetilfenol deuterado (D3) e fenol deuterado. O fator de correção foi considerado 1 para todos os compostos. A área do pico desejado (C) foi calculada em cada **RIC** (m/z característicos 166, 180, 194 e 208) levando-se em consideração a área do padrão interno (PI) e a quantidade do óleo, segundo, Eq. 1.

$$\text{Concentração}(\text{ng} / \text{g}) = \left(\frac{\text{área}(\text{C})}{\text{área}(\text{PI})} \right) \times \left(\frac{1000}{\text{óleo}(\text{mg})} \right) \times \text{PI}(\text{ng}) \quad \text{eq. (1)}$$

Com base nos cálculos da eq. 1 os óleos A, C, F e G apresentaram para fenol e cresóis quantidades absolutas diferentes para cada óleo (Figura 2). O gráfico de barras mostra que os óleos têm concentração de fenol variando de 0,4 (óleo F) a aproximadamente 0,8 (óleo C) (Figura 2). Os 3 isômeros cresóis estão em maior quantidade no óleo C, e menor quantidade no óleo G. Entre os isômeros *o*-, *m*- e *p*-cresol podemos dizer que no óleo A o isômero *o*-cresol é o composto principal. No óleo C o isômero *p*-cresol tem abundância alta (0.16 $\mu\text{g/g}$ do óleo) e o isômero *o*-cresol valor entorno de 0.14 $\mu\text{g/g}$ de óleo. No óleo F o *m*-cresol aparece com o isômero principal com valor baixo entorno de 0,04 $\mu\text{g/g}$ de óleo (Figura 2).

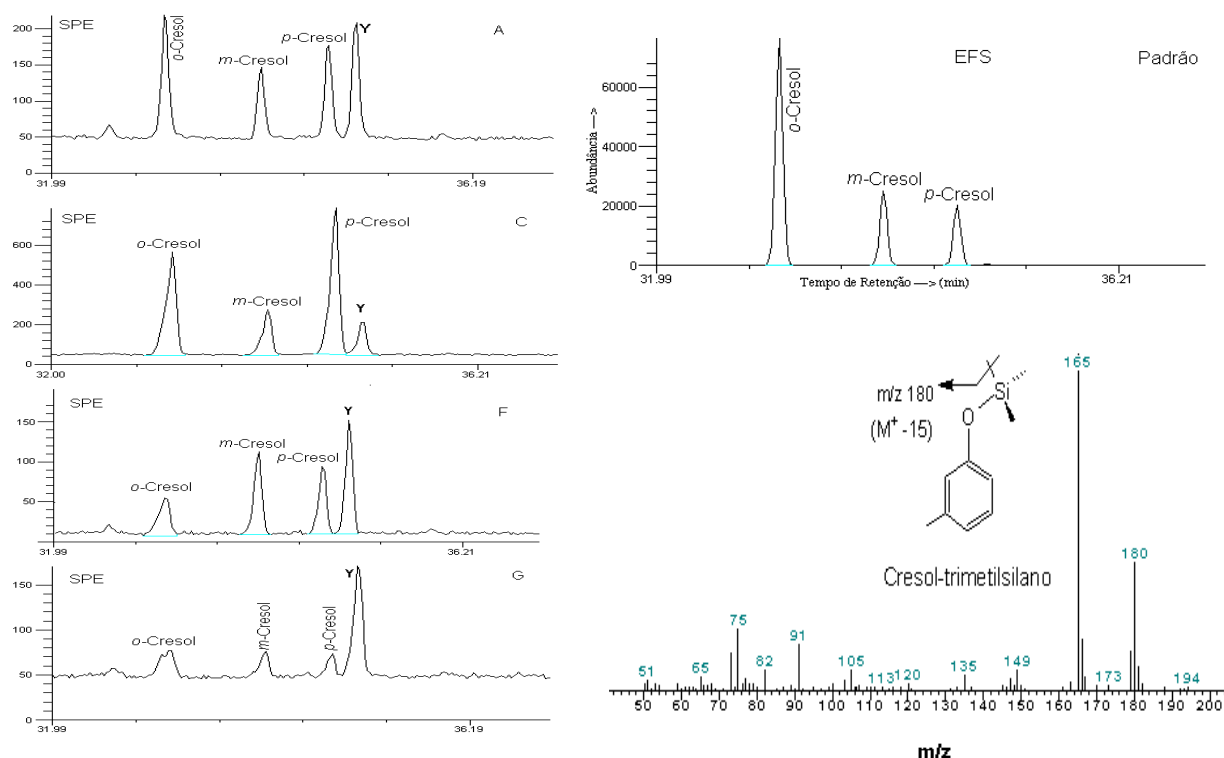


Figura 1 RIC m/z 180 para os compostos cresol-trimetilsilanos obtidos por EFS nos óleos. Espectro de massas para m-cresol-trimetilsilano.

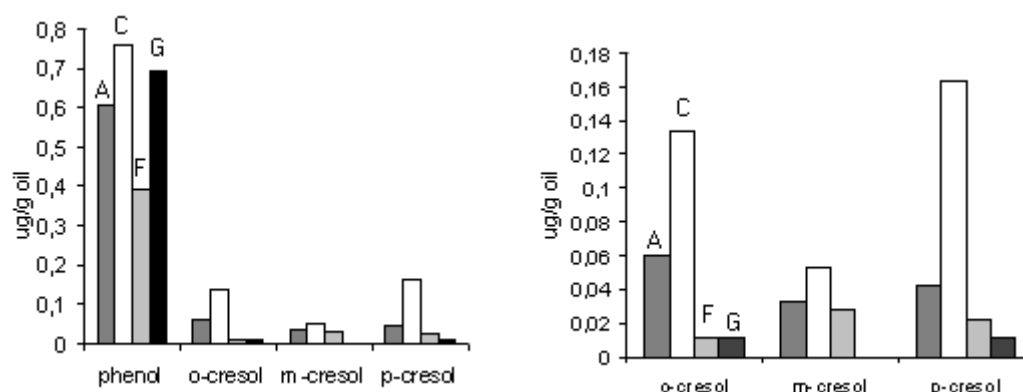


Figura 2. Gráfico em barra comparando a quantidade absoluta (u/g) de fenol e cresóis obtidos por EFS nos óleos.

De acordo com os dados dos biomarcadores hidrocarbonetos saturados (HS) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), os óleos A, C, e F foram classificados como óleos não biodegradados, e o óleo G como um óleo biodegradado (Lima, 2005). Óleos não degradados, segundo Ioppolo-Armanios (1996), apresentam concentração relativa alta de alquilfenóis. Nos óleos biodegradados com níveis variando de moderada a alta, os alquilfenóis estão em quantidade muito difíceis de serem detectados. Taylor e col. (1997; 2001) também observam um acréscimo na concentração de C2- e C3-alquilfenóis e um decréscimo de C1-alquilfenóis com o aumento da biodegradação. Uma vez que os alquilfenóis são compostos muito solúveis em água, a remoção de fenóis, via partição com a água que caminha junto com o óleo durante a migração, em associação ao efeito de biodegradação, talvez justifiquem os baixos níveis de fenóis no óleo biodegradado G.

Os isômeros de posição dos dimetilfenol-trimetilsilano (DMF) m/z 194 (Figura 3) e trimetilfenol-trimetilsilano (TMF) m/z 208 (Figura 4) para os óleos A, C, F e G foram identificados seguindo a metodologia de comparação do tempo de retenção com a mistura de padrões (S) e com o óleo M. O isômero 2,6-dmf é o constituinte principal no RIC m/z 194, para os óleos A, C, F e G (Figura 3). Os óleos A e F apresentam abundância relativa alta para todos os isômeros isolados por EFS (Figura 4). Na análise por EFS (Figura 4), os óleos A, C e F apresentam distribuição isomérica predominante da mistura de compostos 2,4-dimetilfenol+3-Etilfenol e, uma abundância relativa semelhante para os isômeros 2,5-dimetilfenol e 2,3-dimetilfenol. O isômero, 2-etilfenol apresenta uma abundância relativa

semelhante nos óleos A e F e, maior para o óleo C. O óleo G apresenta uma abundância relativa baixa para todos os compostos dimetilfenóis quando comparados aos demais óleos.

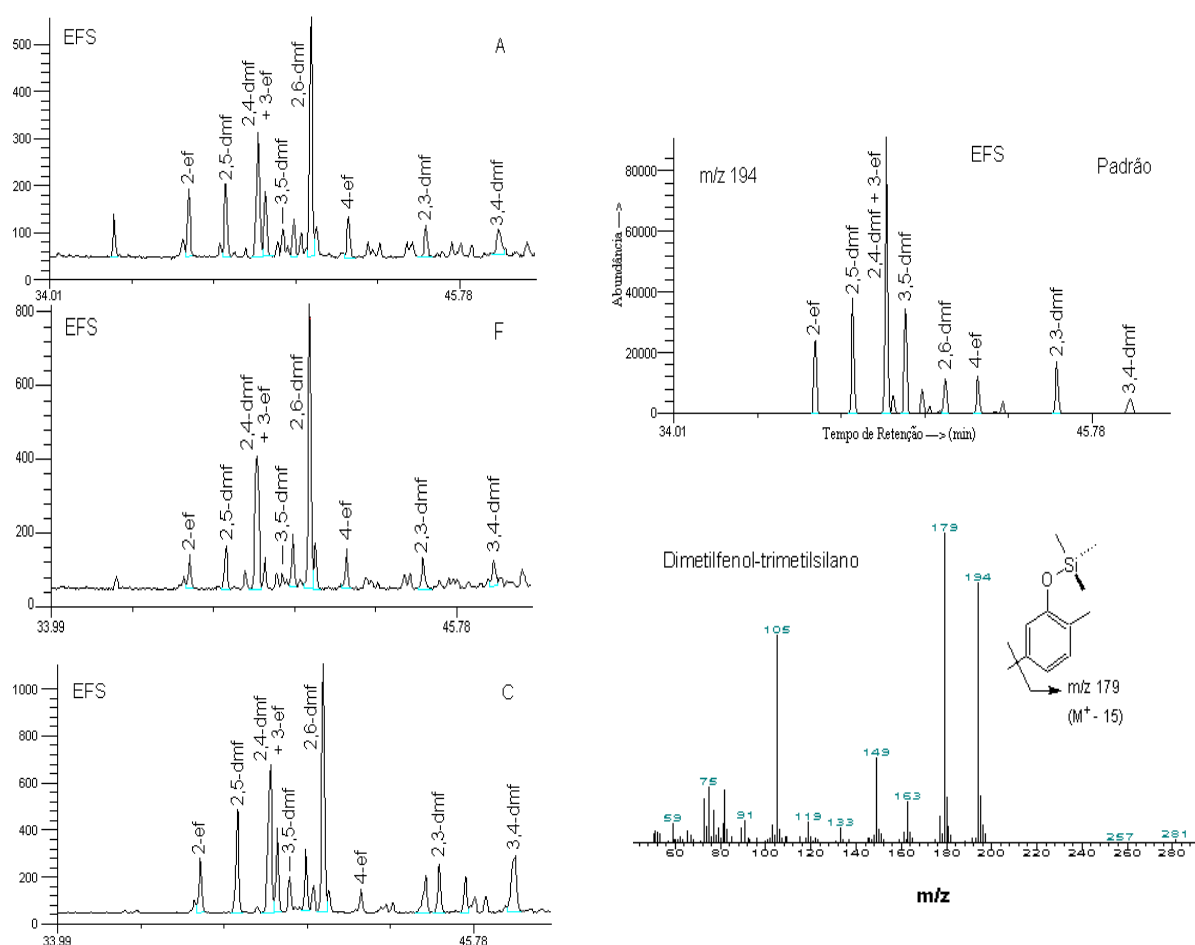


Figura 3. RIC m/z 194 para o dimetilfenol-trimetilsilano (DMF) obtido por EFS para os óleos A, C e F e mistura de padrões. Espectro de Massas para o 2,5-dimetilfenol-trimetilsilano.

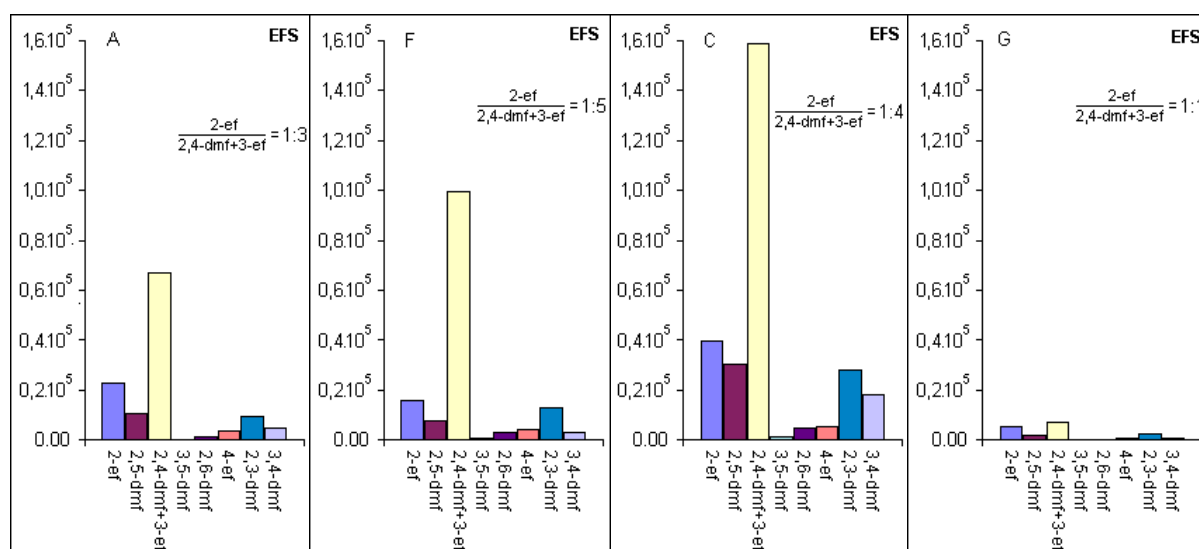


Figura 4. Distribuição e concentração (ng/g de óleo) dos C_2 -alquilfenóis (dimetilfenóis) obtidos por EFS nos óleos A, C, F e G.

No **RIC** m/z 208 (Figura 4), para estudo dos trimetilfenóis (TMF) o isômero 2,4,6-tmf apresenta abundância relativa alta para os óleos **A**, **C**, **F** e **G** isolados por **EFS** (Figura 4). O óleo **F** apresenta abundância relativa baixa para todos os constituintes. Todos os compostos das classes MF, DMF, TMF e TeMF identificados nos óleos estudados estão resumidos na Tabela 1.

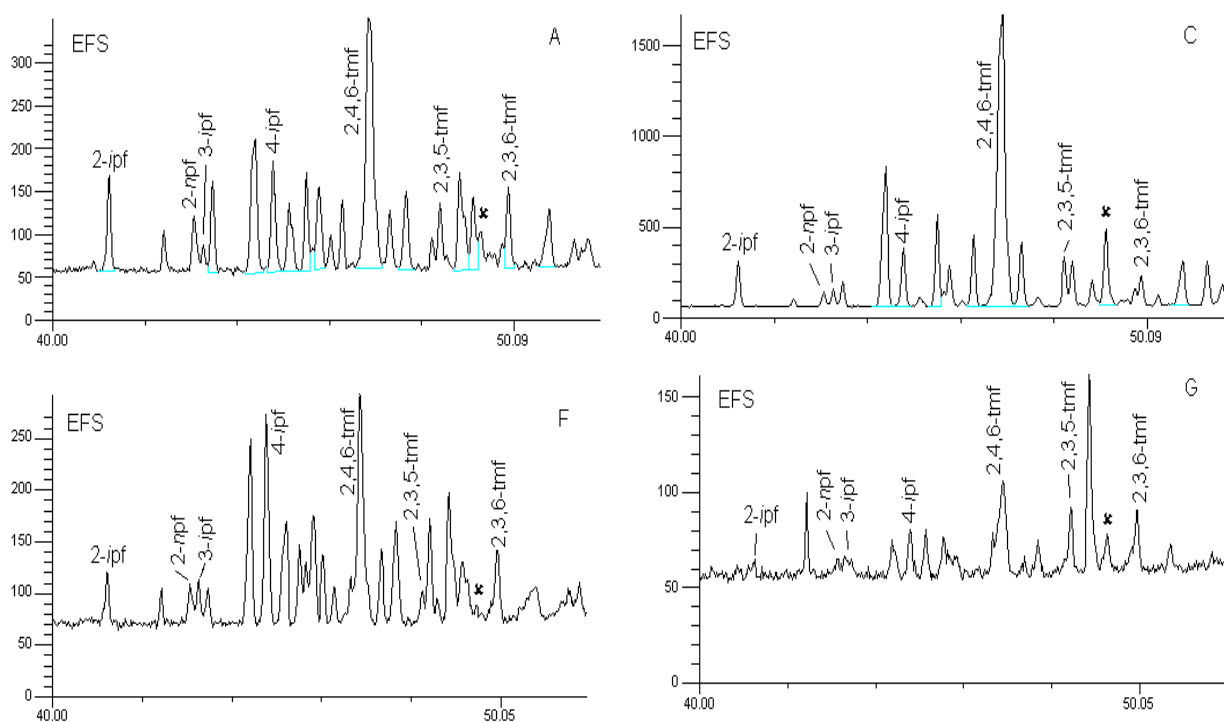


Figura 5. RIC m/z 208 para o trimetilfenol-trimetilsilano (TMF) obtido por EFS para os óleos **A**, **C**, **F** e **G**.

4. Conclusões

- 1-Foram identificados por CG/EM nos óleos estudados fenol, e diferentes isômeros das classes metilfenóis, dimetilfenóis e trimetilfenóis.
- 2- Os petróleos estudados, **A**, **C**, **F** da bacia Sergipe-Alagoas, são ricos em alquilfenóis, e o fenol está presente em todos os óleos como o constituinte principal.
- 3-Na extração por fase sólida, EFS, na classe dos dimetilfenóis os isômeros 2,4-DMF foi o constituinte principal nos óleos **A**, **C** e **F** com diferenças na concentração em cada óleo.
- 4-O óleo **G** biodegradado apresentou a menor concentração dos alquilfenóis.

5. Agradecimentos

CNPq e FAPEAL pelas bolsas Ms; CNPq/CTPETRO/INSTITUCIONAL; CNPq/ CTPETRO e FAPEAL pelo apoio financeiro. A Petrobrás: UN-SEAL/ATP/SE(Sergipe) pelas amostras de petróleo.

6. Referências

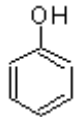
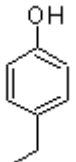
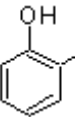
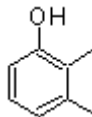
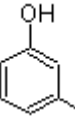
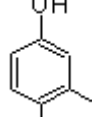
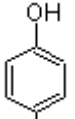
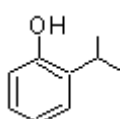
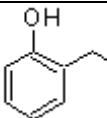
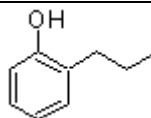
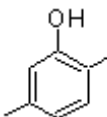
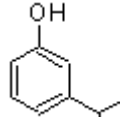
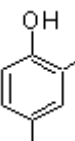
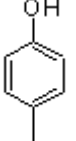
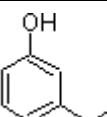
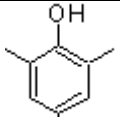
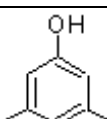
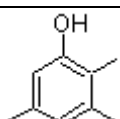
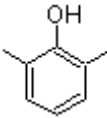
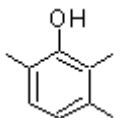
- IOPPOLO-ARMANIOS, M., The occurrence and origins of some alkylphenols in crude oils. *Thesis de PhD*. Curtin University of Technology, School of Applied Chemistry, p. 1-215, 1996.
- LARTER, S. R., BANNETT, B., BOWLER, B. F. J. Determination of C_0 - C_3 alkylphenols in crude oils and waters. *Analytical Chemistry*, V. 68, p. 3697-3702, 1996.
- LARTER, S. R. and BANNETT, B. partition behaviour of alkylphenols in crude oil/brine systems under subsurface conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 65, p. 4393-4402, 1997..
- LUCACH, S. O., BOWLER, B. F. J., FREWIN, N., LARTER, S. R Variation in alkylphenol distributions in a homogenous oil suite from the Dhahaban petroleum system of Oman. *Organic Geochemistry*, V. 33, p. 581-594, 2002.

LIMA, S. F. Estudo de biomarcadores de petróleo da bacia sergipe-alagoas: hidrocarbonetos aromáticos, carbazóis e benzocarbazóis. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química, p. 1-128, 2005.

TAYLOR, P., LARTER, S., JONES, M., DALE, J. HORSTAD, I. The effect of oil-water-rock partitioning on the occurrence of alkylphenols in petroleum systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 61, p. 1899-1910, 1997.

TAYLOR, P., BENNETT, B., JONES, M., LARTER, S. The effect of biodegradation and water washing on the occurrence of alkylphenols in crude oils. *Organic Geochemistry*, V. 32, p. 341-358, 2001.

Tabela 1. Compostos fenólicos identificados nos óleos A, C, F e G.

Composto	Estruturas	TR*	Composto	Estruturas	TR*
Fenol		27,30	4- Etilfenol		42,56
<i>o</i> -Cresol		33,11	2,3- Dimetilfenol		44,78
<i>m</i> -Cresol		34,06	3,4- Dimetilfenol		45,96
<i>p</i> -Cresol		34,73	2-Isopropilfenol		41,22
2-Etilfenol		30,00	2- <i>n</i> -Propilfenol		43,06
2,5-Dimetilfenol		39,05	3- Isopropilfenol		43,26
2,4-Dimetilfenol		40,00	4- Isopropilfenol		44,78
3-Etilfenol		40,00	2,4,6-Trimetilfenol		46,88
3,5- Dimetilfenol		40,52	2,3,5- Trimetilfenol		48,27
2,6- Dimetilfenol		41,64	2,3,6- Trimetilfenol		49,94

*TR = Tempo de Retenção.