

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

HIDROCARBONETOS SATURADOS (HS) E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) EM ÓLEOS DA BACIA SERGIPE-ALAGOAS

Lima S.F., Silva V. V., Bento E.S., 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.qui.br](mailto:lmcr@ufal.qui.br)

Resumo - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) foram estudados em 6 petróleos da bacia Sergipe-Alagoas. Com base na distribuição e abundância dos *n*-alcanos normais os óleos **A**, **C**, **F**, **FU** e **CM** são óleos não biodegradados e o óleo **G** uma mistura de óleo biodegradado e não biodegradado. Com base nos isoprenóides, a razão P/F >1 indica ambiente oxidante (óxido) para os óleos **A**, **FU**, **CM** e **G**, e a razão P/F <1 ambiente redutor (anóxido) para os óleos **C** e **F**. Todos os óleos apresentam Gamacerano, porém em concentração variando entre os óleos 220ug/g (**C**), 240 ug/g (**F**), 300ug/g (**A**) e 560ug/g (**G**). Gamacerano normalmente indica material sedimentar em ambiente lacustre hipersalino. Dos **HPA** normalmente presentes em petróleos somente as classes alquilnaftalenos (MN, DMN, TMN e TeMN), alquilfenantrenos (F, MF, DMF e TMN), esteranos mono e triaromáticos foram considerados neste trabalho. Com base nos dados dos **HPA** os óleos não biodegradados **A**, **C**, **F**, **FU** e **CM** apresentam a mesma distribuição de alquilnaftalenos e alquilfenantrenos, mas diferenças na concentração absoluta dos isômeros em cada classe. O óleo biodegradado **G** contém a menor quantidade dos derivados metilnaftalenos, como era de se esperar para um óleo biodegradado. Com base nos parâmetros aromáticos os óleos **A**, **C**, **F**, **G**, **CM** e **FU** apresentam o mesmo grau de maturação. Os óleos **G**, **C**, e **F** apresentam a mesma distribuição de esteranos tricíclicos aromáticos de **ETA** C₂₆ a C₂₈, (m/z 231) e **MeETA** C₂₈ a C₃₀ (m/z 245), confirmando a maturidade dos óleos.

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

Abstract – Alkylated polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) have been measured in 6 petroleum samples from Sergipe-Alagoas basin. On the base of distributions and abundance of normal alkanes the samples **A**, **C**, **F**, **FU** e **CM** are non-biodegraded oils. Oil **G** is a mixture of biodegraded and non-biodegraded oils. Pristane/phytane ratios of crude oils reflect oxic conditions (Pr/Ph >1) to **A**, **FU**, **CM** e **G** oils, and anoxic depositional environment (Pr/Ph < 1) to **C** and **F** oils. Gammacerane was present in all oils studied. It was found in different concentrations 220ug/g (**C**), 240 ug/g (**F**), 300ug/g (**A**), e 560ug/g (**G**). It is related to water salinity, and its high concentrations are associated with hypersaline lacustrine environments. **PAH** showed the presence of methyl-naphthalenes (DMN, TMN, and TeMN); methylphenanthrene (MP, DMP, and TMP), and tricyclic aromatic steranes. Concentration of the C₀₋₅ – alkylnaphthalenes and the C₀₋₃-alkylphenanthrenes decrease during biodegradation in the **G** oil. Base on aromatic parameters the crude oils studied showed the same maturation. Oils **G**, **C**, and **F** showed the same distributions of **ETA** C₂₆ to C₂₈, and **MeETA** C₂₈ to C₃₀ tricyclic aromatic sterane m/z 231 and m/z 245, respectively, confirming oil maturation results.

Keywords: alkylphenanthrene, alkylnaphthalene, Sergipe-Alagoas Basin

1. Introdução

A matéria orgânica presente nas rochas geradoras passa por uma série de alterações térmicas (maturação) gerando o petróleo. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados (**HS**), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (**HPA**), resinas (também chamada malteno), asfaltenos, e compostos com heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre (**NOS**) (Tissot e Welter, 1984). Com a maturação térmica ocorre o aumento na quantidade de hidrocarbonetos leves e parafínicos, e diminuição da percentagem de compostos **NOS**. Os **HPA** são normalmente encontrados em sedimentos e óleos, ricos em matéria orgânica de origem terrestre e/ou marinha. Eles são usados como parâmetro de maturação do óleo (Alexandre et al. 1995) e na classificação da biodegradação (Huang et al., 2004). As abundâncias e distribuições dos **HPA**, em óleos e extratos sedimentares de diferentes períodos, são influenciadas pela origem da matéria orgânica, a presença de catalisador mineral na rocha geradora ou no reservatório, e a composição mineral da rocha. Muitos dos parâmetros de maturação dos **HPA** têm como base a abundância relativa dos compostos metilsubstituídos como: dimetilnaftalenos (DMN), trimetilnaftalenos (TMN), metilfenantrenos (MF) e dimetilfenantrenos (DMF). Na presença de biodegradação os alquilnaftalenos são degradados antes dos alquilfenantrenos. A ordem de degradação, para os compostos com anéis condensados varia com o número de anéis da molécula: 2 anéis > 3 > 4 > 5 anéis. Em relação aos derivados alquilados (C₁-C₄), alquilnaftalenos e alquilfenantrenos, a ordem de degradação normalmente observada é mono > di > tri > tetra alquilado (Yanker et al., 2002, Huang et al., 2004). O presente trabalho discute a identificação e a quantificação dos principais biomarcadores **HPA** de 6 petróleos da Bacia Sergipe-Alagoas. Os autores esperam contribuir com o perfil dos **HPA** desta bacia, e avaliar a sua contribuição na exploração de óleos.

2. Experimental

Os óleos (80 mg) foram submetidos à extração em fase sólida usando 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 µL 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%). A fração **HS** foi eluída com hexano (2 mL) e a fração **HA** com diclorometano (2 mL). As amostras foram concentradas com N₂ gasoso e analisadas por CG/EM no aparelho **HP**, nos modos: varredura total de íons (SCAN) e monitoramento seletivo de íons (SIM). 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). Os tempos de retenção dos compostos identificados nos 6 óleos, foram comparados com o óleo de referência **M** (Miller). A quantificação foi feita pela técnica SIM, relacionando as áreas do pico de interesse X, do padrão interno (PI), e as quantidades do óleo e PI: Concentração X(ng/g)= [área X/área PI]x[1000/óleo (mg)] x PI (ng).

3. Resultados e Discussões

O perfil do Cromatograma Reconstituído de Íons (**RIC**) m/z 85 da fração hidrocarbonetos saturados (**HS**), para os óleos **A**, **C**, **F**, **CM** e **FU** apresenta abundância significativa de *n*-alcanos de baixo e alto peso molecular, e predominância dos *n*-alcanos ímpares sobre os pares (Figura 1). O óleo **G** apresenta uma ausência de *n*-alcanos de cadeia maior do que n-C₁₄ (Figura 1), sugerindo um óleo biodegradado. A presença de *n*-alcanos de baixo peso molecular (*n*-C₁₀ e *n*-C₁₃) no óleo **G**, leva a possibilidade do reservatório ter sido preenchido com óleo biodegradado e não biodegradado (Lima, 2005). Os isoprenóides pristano (**P**) e fitano (**F**) refletem o ambiente deposicional oxidado ou anóxico. A razão P/F >1 indica ambiente oxidante (óxido) para os óleos **A**, **FU**, **CM** e **G**, e a razão P/F <1 ambiente redutor (anóxico) para os óleos **C** e **F**.

Os óleos **A**, **C** e **F**, classificados como não biodegradados e representados na Figura 2 pelo óleo **A**, apresentam uma mesma distribuição e proporção relativa dos terpanos tricíclicos e hopanos. Estes óleos diferem do óleo **G**, biodegradado, na proporção relativa dos tricíclicos terpanos C₂₁ e C₂₃ (Figura 2). Os óleos **A** e **G** mostram, uma distribuição típica de terpanos tricíclicos de C₂₀ a C₂₆ (Figura 2), mas com diferenças significativas entre os óleos na proporção relativa dos tricíclicos terpanos C₂₁ e C₂₃. No óleo **A** (não biodegradado) o terpano tricíclico C₂₁ aparece, nas condições analisadas, como o principal constituinte. No óleo **G** (biodegradado) o terpano tricíclico C₂₃ é o composto predominante (Figura 2). Os óleos estudados apresentam configurações αβ e βα, e o isômero 22S predominando sobre o 22R. Essas características são comuns em óleos maduros (Philp, 1985). A relação βα moretanos/(αβ hopanos + βα moretanos) para hopanos C₃₀ picos C₂₉H e C₃₀H, (Figura 2) baseia-se na isomerização dos centros C₁₇ e C₂₁ dos hopanos. Esta relação diminui com o aumento da evolução térmica de um valor de 0,8 a 0,05, e atinge seu máximo, valor 0,05, nos primeiros estágios de geração de óleo, ou seja antes da janela de geração. A razão Ts/Ts+Tm tem como base a estabilidade do Ts em relação ao Tm, aumenta com o aumento da maturidade térmica, e pode apresentar valores entre 0.75 e 0.80 no pico de geração do óleo (Tissot e Welter, 1984). Nos óleos estudados os valores Ts/Ts+Tm encontrados variaram de 0.30 a 0.83, indicando na sua grande maioria matéria orgânica termicamente evoluída para os óleos estudados. Foi possível identificar nos óleos estudados uma série homologa de tricíclicos hopanos de C₁₉ a C₂₈ e

uma série homologa de terpanos pentacíclicos do tipo hopanos de C_{27} a C_{33} . Na classe dos hopanos destacamos como constituintes principais os compostos C_{27} 25,28,30-trisnorhopano (Ts), C_{27} 18 α (H)-norneohopano (Tm); C_{29} $\beta\alpha$ norhopano ($C_{29}H$) e C_{30} $\alpha\beta$ hopano ($C_{30}H$) (Figura 2). Todos os óleos estudados apresentam um composto identificado como gamacerano (composto G, Figuras 2), o qual é um terpano pentacíclico com esqueleto não hopanóide. O gamacerano é um biomarcador altamente específico para condições hipersalinas de deposição da matéria orgânica e foi encontrado nos óleos A, C, F e G em abundância relativamente alta. A sua presença indica que estes óleos foram formados em ambiente deposicional salino.

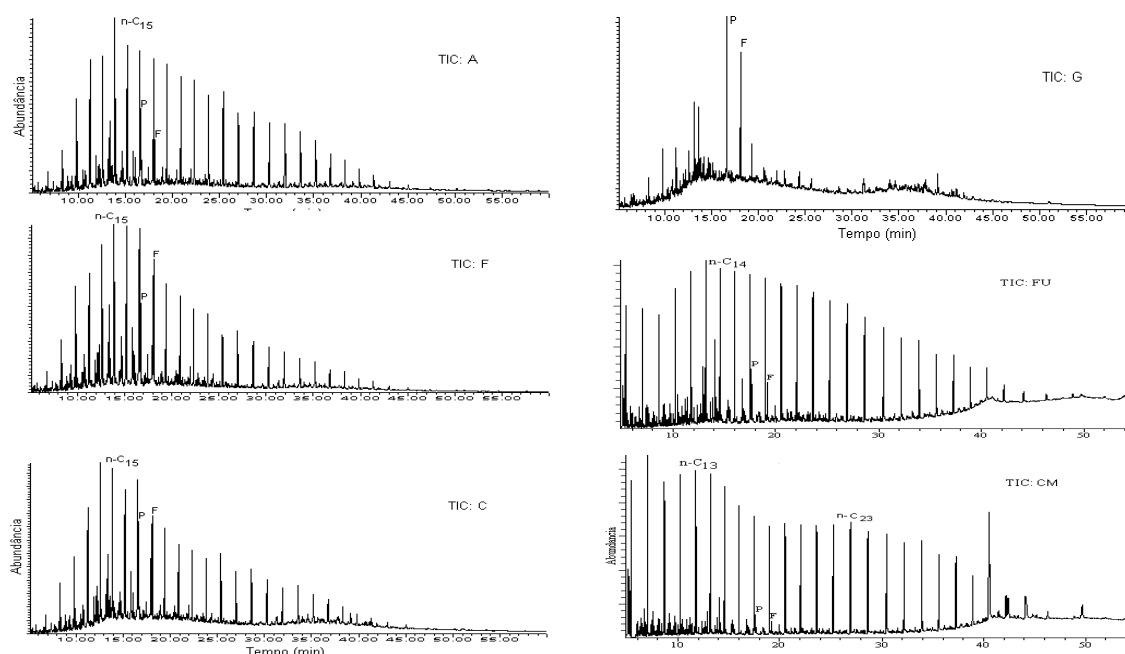


Figura 1 Perfil do RIC m/z 85 para identificação dos n -alcanos nos óleos estudados.

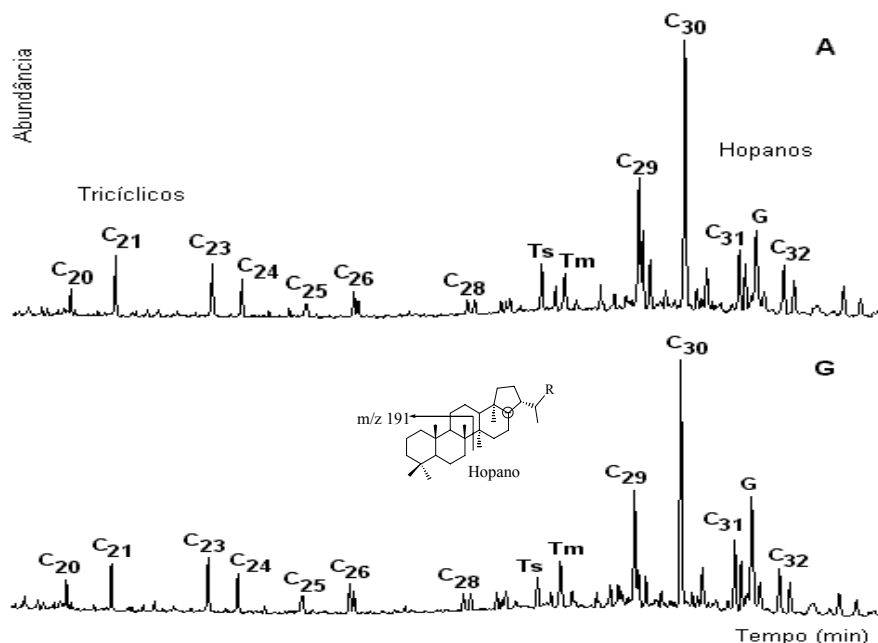


Figura 2. Distribuição dos terpanos tricíclicos e hopanos (m/z 191) identificados nos óleos.

As classes dos alquilnaftalenos e dos alquilfenantrenos foram estudadas pelos fragmentos característicos **RIC**: m/z 142, metilnaftaleno (MN); m/z 156, dimetilnaftaleno (DMN); m/z 170 trimetilnaftaleno (TMN); m/z 178, fenantreno (F); m/z 192, metilfenantreno (MF) e m/z 206, dimetilfenantreno (DMF). Os compostos foram identificados

tendo como referência o óleo **M**, Figura 3. Os alquilnaftalenos e alquilfenantrenos estão presentes nos óleos **A**, **C**, **F**, **FU**, **CM** e **G**. O gráfico de barras da Figura 4, mostra a concentração absoluta (ug/g) de cada TMN para os óleos **A**, **C**, **F** e **G**, Figura 3. Observamos diferenças significativas na quantidade de cada isômero nos óleos estudados (Figura 3). Entre os óleos, o **F** apresenta a maior concentração (ug/g) dos TMN, seguido pelos óleos **A** e **C** (Figura 4). O óleo **G** apresenta traços dos TMN, reforçando a classificação da biodegradação entre os níveis 3 e 5. Os parâmetros de maturação DNR-1 e TNR, (Tabela 1), obtido através do RIC m/z 156, apresentam no óleo **G** valores discrepantes DNR-1 (11.96) e TNR (0.13) (Tabela 1). Os óleos **A**, **C** e **F**, apresentam, entre si, valores significativamente baixos e muito próximos para DNR-1. No parâmetro TNR (Tabela 1) foram encontrados valores, acima de 0.72 (óleo **F**) para os óleos **A** (1.03) e **C** (0.94) (Tabela 1). Os parâmetros DNR-1 e TNR-1 são baseados no fato dos isômeros α -substituídos serem menos estáveis que os β - substituídos, causando um aumento na razão entre os isômeros 2,6-DMN+2,7-DMN/1,5-DMN (DNR-1) e 2,3,6-TMN/1,4,6-TMN+1,3,5-TMN (TNR-1) com o aumento da maturação térmica. Os parâmetros de maturação dos metilfenantrenos, também associam o aumento da estabilidade dos isômeros 2-MF e 3-MF termodinamicamente mais estáveis, com o aumento da maturação, e diminuição do valor MFI (Tabela 2).

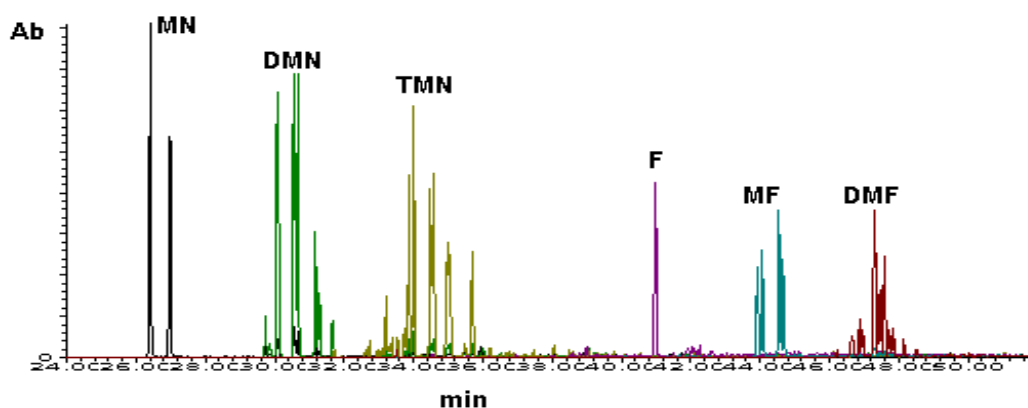


Figura 3 Perfil dos RIC m/z 142, 156, 170, 178, 192 e 206 para identificação dos alquilnaftalenos e alquilfenantrenos nos óleos estudados.

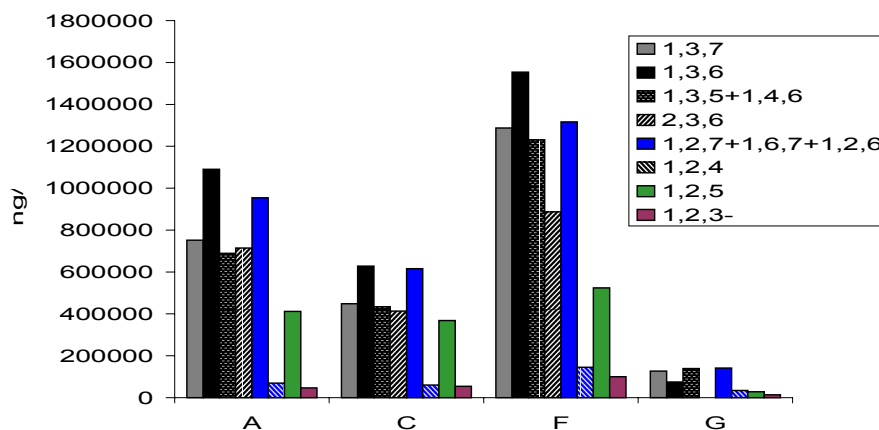


Figura 4 – Gráfico em barras relacionando a abundância (ug/g) dos trimetilnaftalenos (TMN) nos óleos.

Os parâmetros descritos na Tabela 2 mostram que os óleos **A**, **C**, **F** e **G** são muito semelhantes quando a maturação. Os óleos brutos recentes apresentam predominância de **HPA**, principalmente os alquilderivados do tipo C_1 - C_4 naftalenos e fenantrenos. Na presença de biodegradação os alquilnaftalenos são degradados antes dos alquilfenantrenos. A ordem de degradação, de uma maneira geral, para os compostos com anéis condensados é 2 anéis > 3 > 4 > 5 anéis. Em relação aos derivados alquilados (C_1 - C_4), alquilnaftalenos e alquilfenantrenos, a ordem de degradação normalmente observada é mono > di > tri > tetra alquilado (Alexander et al, 1985; Yanker et al, 2002).

Tabela 1 – Parâmetro de maturação com base na concentração (ng/g) dos alquilnaftalenos. MN: metilnaftaleno 2-MN/1-MN (m/z 142); DNR-1: razão dimetilnaftaleno 2,6-+2,7-/1,5-DMN (m/z 156); DNRx: (2,6-+2,7-)/1,6-DMN (m/z 156); TNR: relação trimetilnaftaleno 2,3,6-/1,3,5-+14,6-TMN (m/z 170).

óleo	2-MN/1-MN	DNR-1	DNRx	TNR
A	1.41	5.91	1.09	1.03
C	1.53	6.46	1.28	0.94
F	1.39	6.24	1.41	0.72
G	1.67	11.96	1.15	0.13

Tabela 2 – Parâmetros de maturação dos óleos A, C, F e G tendo com base na concentração (ng/g) dos alquilfenantrenos. MFR-1 = $\frac{2\text{MF}}{1\text{-MF}}$; MFI-1 = $1.5 \frac{(2\text{-MF} + 3\text{-MF})}{F + 1\text{-MF} + 9\text{-MF}}$; MFR-2 = $\frac{1\text{-MF}}{9\text{-MF}}$; DMF = $(3,5\text{-DMF} + 2,6\text{-DMF} + 2,7\text{-DMF})/(\Sigma 1,3\text{-}+3,9\text{-}+2,10\text{-}+3,10\text{-}+1,6\text{-}+2,9\text{-}+2,5\text{DMF})$.

Óleo	MFR-1	MFR-2	MFI-1	DMF
A	1,09	0,63	0,70	0,25
C	1,13	0,72	0,78	0,33
F	1,14	0,57	0,74	0,24
G	1,06	0,68	0,85	0,34

Os esteranos tricíclicos aromáticos presentes em petróleos, normalmente pertencem às classes dos esteranos com fragmento característico m/z 231 (**ETA**) e m/z 245 para metil esteranos tricíclicos aromáticos (**MeETA**). Todos os óleos **A**, **C**, **F** e **G** mostraram a presença de compostos **ETA**. No **RIC** Figura 5, foi identificada uma série homóloga de C20 a C28 para os **ETA** (m/z 231) e outra série homóloga de C27 a C29 para os **MeETA** (m/z 245). Nos óleos **CM** e **FU** estes compostos estão ausentes. A abundância relativa dos **ETA** pode ser usada para correlacionar óleo/óleo e óleo/rocha. A quantidade dos compostos **ETA** variou entre os óleos, principalmente no óleo **A**, o qual apresenta a menor abundância dos **ETA** e **MeETA** (Figura 5).

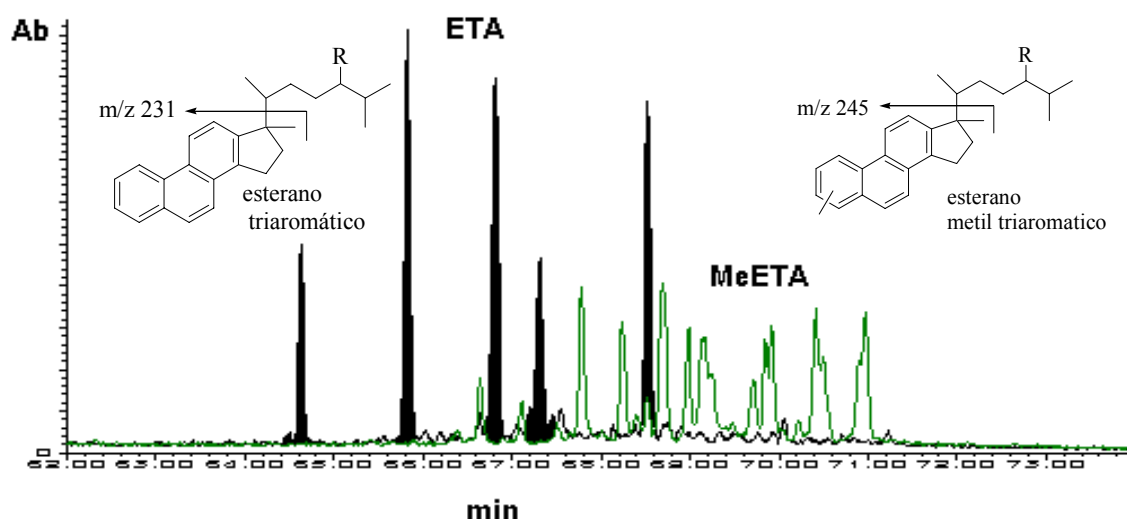


Figura 5 Perfil dos RIC m/z 231 (ETA) e m/z 245 (MeETA) para identificação dos esteranos tricíclicos aromáticos nos óleos estudados.

Os esteranos monocíclico aromáticos (**EMA**) identificados pelo fragmento característico m/z 253, são normalmente encontrados em óleos e sedimentos imaturos. Por outro lado os **ETA** estão em maior abundância em óleos e sedimentos maduros (Saigó, 2000). Através do **RIC** m/z 253 foi possível identificar uma distribuição de C27 a C29 **EMA** similar do ponto de vista qualitativa para os óleos. Mas, diferenças na quantidade (ug/g) destes compostos, no óleo **A** os compostos, **EMA**, estão em abundância menor comparado aos óleos **C**, **F** e **G**. Um dos parâmetros de maturação de óleos e sedimentos pode ser obtido pela razão **ETA/(ETA+EMA)**. A razão **ETA/(ETA+EMA)** aumenta

de zero para 1 com o aumento da maturação térmica (Saigó, 2000). Os óleos estudados apresentam uma razão para este parâmetro entorno de 1, reforçando a sugestão de óleos com maturação elevada.

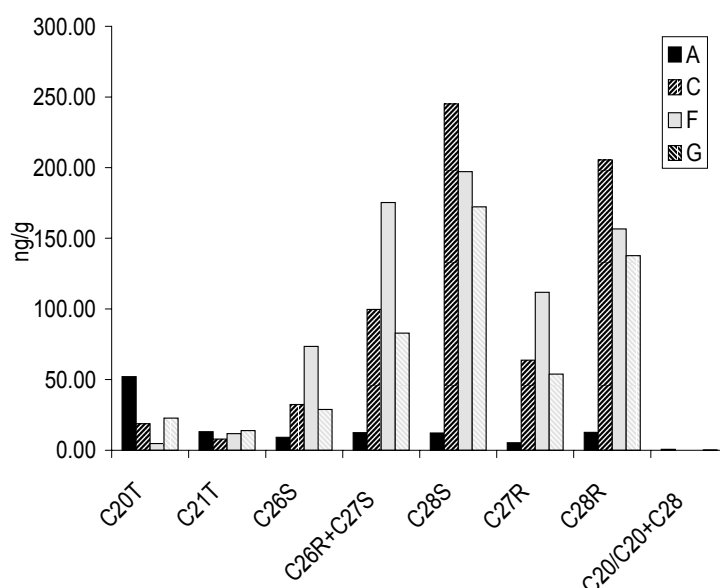


Figura 5 Distribuição quantitativa dos ETA obtidos pelo RIC m/z 231 para os óleos A, C, F e G.

4. Conclusões

- Com base nos dados dos n-alcenos foi possível classificar o óleo **G** como um óleo biodegradado, e os outros óleos como não biodegradado,
- Os óleos **A, C, F, CM, FU** e **G** apresentam isômeros pertencentes às classes: MN, DMN e TMN. No óleo **G** observa-se pequena concentração destas três classes, o que reforça a sugestão do óleo **G** ser biodegradado.
- Os Alquilfenantrenos: MF, DMF e TMF foram identificados em todos os óleos. Os isômeros DMF são os compostos principais da classe dos fenantrenos nos óleos estudados. Pela análise dos **HPA** foi possível classificar o óleo **G** com grau de biodegradação no nível entre 3 e 5.
- Os óleos **C, F** e **G** apresentam os esteranos tricíclicos aromáticos de C_{26} a C_{28} (m/z 231) e C_{27} a C_{29} (m/z 245). No óleo **A** estes compostos estão presentes em traços.

5. Agradecimentos

CNPq e FAPEAL pelas bolsas Ms; CNPq/CTPETRO/INSTITUCIONAL; CNPq/CTPETRO e FAPEAL pelo apoio financeiro. Ao Dr. Steve Larter pelas análises de CG/EM (no aparelho HP). A Petrobrás: UN-SEAL/AT-SE (Sergipe) pelo fornecimento das amostras **A, C, F** e **G**, e UN-SEAL/ATP/AL (Alagoas), especialmente a Amaro Carlos dos Santos, pelas amostras **CM** e **FU**.

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.
- 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.
- TISSOT, B.P; WELTER, D.H. *Petroleum formation and occurrence*, 2nd Edition. Springer-Verlag, New York, 1984.
- 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.
- SAIGO, C. Assessment of generation temperatures of crude oils. *Organic Geochemistry* V. 31, p. 1301-1323. 2000.