



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

ANÁLISE DE DIAMANTÓIDES E SUA APLICAÇÃO NO ESTUDO DE ÓLEOS DE BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS

Juliana Boechat Tamanqueira¹, Luciene Soares Jesuino¹, Débora de Almeida Azevedo²,
Félix T.T. Gonçalves³, Luiz Landau¹

¹ LAMCE/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, I-2000, sala I-214, Caixa Postal. 68552, 21949-900; jboechat@lamce.ufrj.br, ljesuino@lamce.ufrj.br,
landau@lamce.ufrj.br

² Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, debora@iq.ufrj.br;

³ GIMAB/LAB2M/COPPE/UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco I-2000 (anexo), Rio de Janeiro, 21949-900 & PGT-Petroleum Geoscience Technology Ltd., Rua 2 s/n, Incubadora de Empresas da Coppe, Cx. Postal 68.568, Rio de Janeiro, 21945-970,
felix.goncalves@lab2m.coppe.ufrj.br

Resumo — Os diamantóides que apresentam estrutura similar ao diamante, são mais resistentes ao craqueamento térmico, à degradação biológica e à oxidação do que a maioria dos hidrocarbonetos presentes no petróleo. Este trabalho utiliza cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) para identificar e quantificar os diamantóides em 28 amostras de óleos de bacias sedimentares brasileiras. Os resultados analíticos permitiram a caracterização dos diamantóides nas amostras. Dados de diamantóides e biomarcadores levaram a uma avaliação mais refinada da evolução térmica dos óleos. Os resultados deste estudo têm corroborado para a importância da aplicação das análises de biomarcadores e diamantóides para o entendimento da dinâmica do sistema petrolífero nas bacias sedimentares.

Palavras-Chave: óleos; biomarcadores; diamantóides, maturação térmica; bacias sedimentares brasileiras;

Abstract — Diamondoid hydrocarbons that have diamond-like fused ring structures are more resistant to thermal and biological destruction than other hydrocarbon compounds are common in petroleum. This work uses gas chromatography coupled to mass spectrometry to identify and quantify diamondoids in 28 crude oils samples from Brazilian sedimentary basins. Analytical results allowed the characterization of diamondoids hydrocarbons distributions in the selected samples. Diamondoids and biomarker data led to a more refined maturity assessment of the oils. The results of this study have corroborated the importance of applying biomarker and diamondoid analysis for the understanding of petroleum systems dynamics in sedimentary basins.

Keywords: oils; diamondoids; biomarkers; thermal maturity; Brazilian sedimentary basins;

1. Introdução

Os diamantóides são uma classe de hidrocarbonetos policíclicos saturados que apresentam estrutura molecular semelhante ao diamante. Ocorrem naturalmente no petróleo e têm sido identificados em diversos óleos (Wingert, 1992). Devido à sua estrutura molecular, os diamantóides apresentam uma elevada resistência ao craqueamento térmico, à degradação biológica e à oxidação. São formados durante e/ou após a geração do óleo, pelo rearranjo de hidrocarbonetos policíclicos sob estresse térmico com a presença de um forte ácido de Lewis como catalisador.

O diamantóide mais simples é o adamantano, constituído de uma subunidade estrutural do diamante. Duas subunidades constituem o diamantano, três o triamantano e assim por diante. A série de homólogos dos diamantóides apresenta a fórmula geral $C_{4n+6}H_{4n+12}$, onde n é um valor inteiro maior ou igual a 1 (Wingert, 1992).

O estudo dos diamantóides tem se mostrado de grande valia no refinamento da caracterização geoquímica de óleos e condensados, auxiliando, por exemplo, na avaliação do grau de evolução térmica de óleos, no reconhecimento de misturas de óleos provenientes de diferentes pulsos de migração e no estudo de óleos leves e condensados, nos quais já não ocorrem biomarcadores.

Este trabalho teve como objetivo implementar métodos de separação dos diamantóides por cromatografia líquida e de identificação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) para caracterização dos óleos em bacias sedimentares da margem continental brasileira.

2. Metodologia

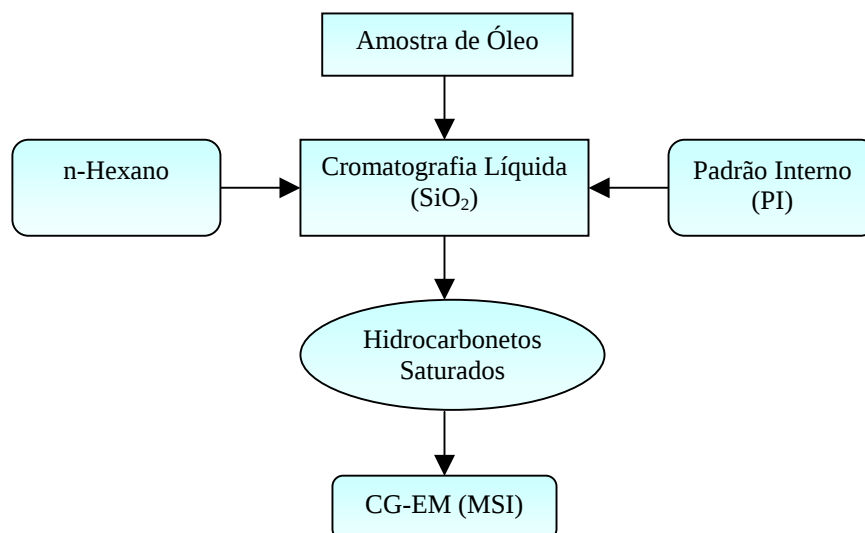


Figura 1: Metodologia para análise geoquímica dos óleos das bacias sedimentares brasileiras

Neste estudo, foi investigada a ocorrência e a distribuição dos diamantóides em 28 amostras de óleo de 5 bacias sedimentares da margem leste do Brasil.

Conforme detalhado no fluxograma da figura 1, as amostras selecionadas foram submetidas à cromatografia líquida através de uma coluna de sílica-gel. As frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e os compostos NSO foram eluídas usando n-hexano, n-hexano:diclorometano e diclorometano:metanol, respectivamente. As análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas foram realizadas imediatamente para evitar qualquer possível perda dos diamantóides por evaporação. As frações de hidrocarbonetos saturados foram analisadas através de cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard 5890 series II, usando uma coluna capilar de sílica fundida com 0.25µm de espessura de fase estacionária DB-5 acoplada ao detector seletivo de massas Hewlett-Packard 5972.

3. Resultados

Os diamantóides foram identificados, como pode ser observado na figura 2, e quantificados através da correlação com padrões internos e padrões autênticos. Os cromatogramas de massas e os espectros de massas obtidos, também comparados com cromatogramas e espectros de massas publicados (Chen, 1996 e Wingert, 1992), foram utilizados na caracterização dos óleos estudados.

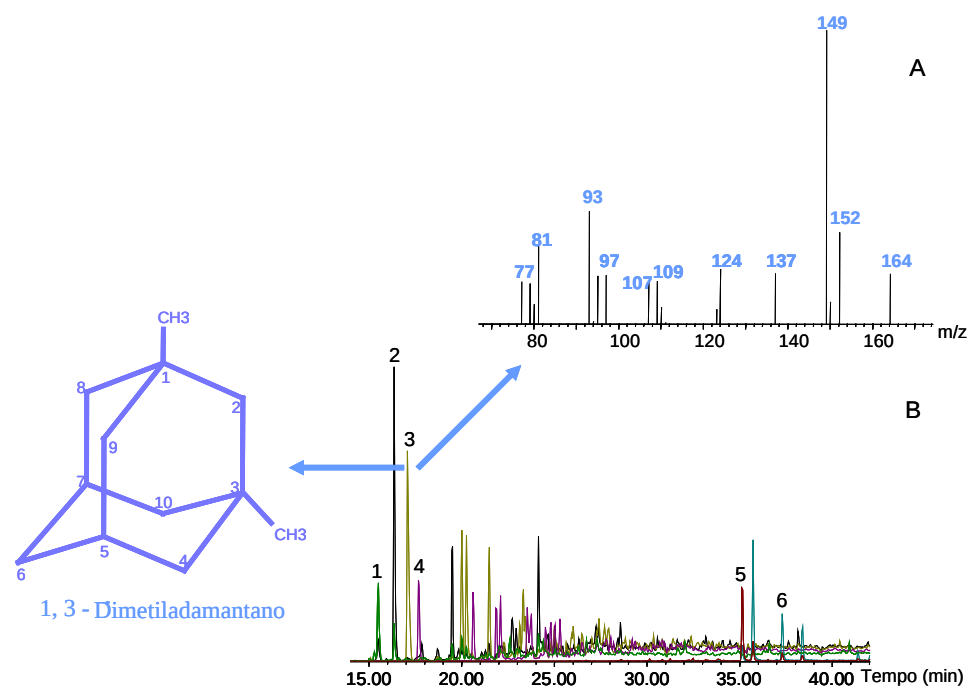


Figura 2: Exemplo da análise da fração de hidrocarbonetos saturados de uma amostra de óleo da Bacia A
(A) Espectro de massas referente ao composto 1,3-Dimetiladamantano, salientando como pico base o íon m/z 149.

(B) Cromatograma de massas composto, somatório dos íons m/z 135, 136, 149, 163, 187 e 188.

Tabela 1: Identificação de alguns diamantóides em 3 bacias brasileiras das 5 bacias estudadas: pico base, tempo de retenção e concentração dos diamantóides selecionados em ng/mg.

Compostos	Nº Pico	Pico Base (m/z)	Tempo de Retenção (min)	Bacia A (ppm)	Bacia B (ppm)	Bacia C (ppm)
Adamantano	1	136	15,6	426,3	43	42,6
1-Metiladamantano	2	135	16,4	608,9	100	61,6
1,3-Dimetiladamantano	3	149	17,1	375,7	78,7	32,7
2-Metiladamantano	4	135	17,7	547,5	94,1	74,8
Diamantano	5	188	35	140,4	13,7	8,7
1-Metiladamantano	6	187	37,1	69,8	15,1	11,8

Os resultados deste estudo têm corroborado para a importância da aplicação das análises de biomarcadores e diamantóides para a compreensão da dinâmica do processo de migração. A análise integrada de dados de diamantóides com os de biomarcadores permitiu reconhecer os diferentes graus de evolução térmica dos óleos das diferentes bacias brasileiras, já que a estabilidade térmica dos diamantóides conduz à concentração progressiva durante o craqueamento do óleo, enquanto a concentração de biomarcadores diminui (Figura 3).

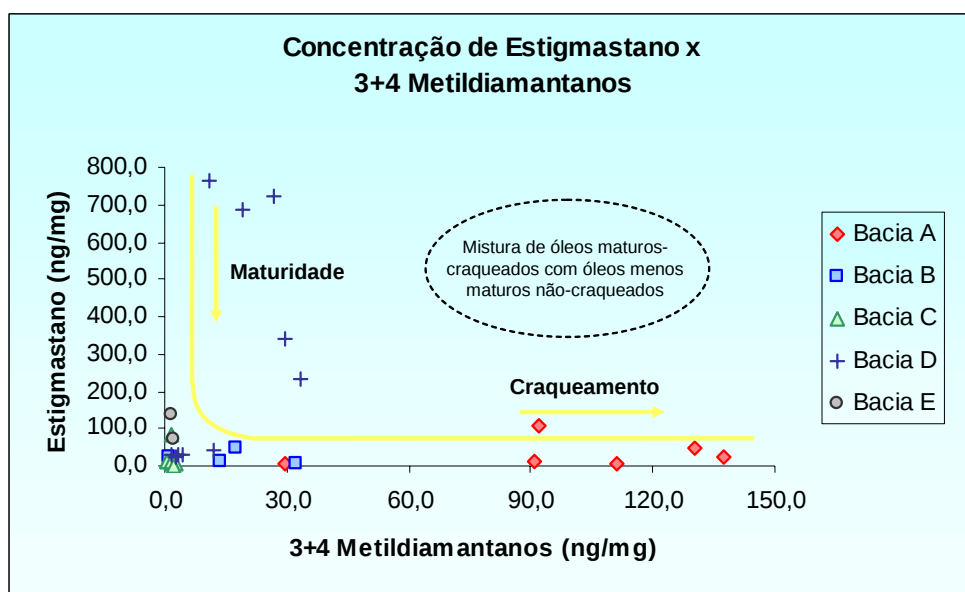


Figura 3: Correlação entre a concentração de biomarcadores (estigmastanos) e diamantóides em óleos de diferentes maturidades térmicas, onde a concentração dos biomarcadores diminui com o aumento do craqueamento térmico, enquanto a concentração de diamantóides aumenta.

A integração dos parâmetros moleculares de diamantóides e biomarcadores permitirá descrever a história complexa de geração e migração do petróleo das bacias mostrando a importância da aplicação deste tipo de análise para um melhor entendimento da dinâmica dos sistemas petrolíferos das bacias sedimentares.

4. Conclusão

A metodologia adaptada de Grice *et al.*, 2000 foi adequada à quantificação e identificação dos diamantóides para as bacias sedimentares brasileiras estudadas.

O diagrama que mostra a correlação dos biomarcadores menos estáveis (estigmastanos) com os diamantóides permitiu reconhecer as diferentes maturidades dos óleos, craqueados ou não-craqueados, das diferentes bacias brasileiras estudadas.

5. Referências

- CHEN, J., FU, J., SHEN, G., LIU, D., ZHANG, J. Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils. *Organic Geochemistry* 25, 179-190, 1996.
- DAHL, J., MOLDOWAN, M., PETERS, K., CLAYPOOL, G., ROONEY, M., MICHAEL, G., MELLO, M.R., KOHNEN, M. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural cracking. *Nature* 399, 54-56, 1999.
- GRICE, K., ALEXANDER, R., KAGI, R. Diamondoid hydrocarbons as indicators of biodegradation in Australian crude oils. *Organic Geochemistry* 31, 67-73, 2000.
- WINGERT, W.S., G.C.M.S. Analysis of Diamondoid Hydrocarbons in Smackover Petroleum, *Fuel*, v.71, pp.37-43, 1992.