

SEPARAÇÃO DE ALQUILFENÓIS POR SPE EM DUAS FASES ESTACIONÁRIAS DIFERENTES

Lucia Maria Cunha Rebouças¹, Adilson Rodrigues Sabino¹, Fred Augusto Ribeiro Nogueira¹, Orlando Roberto Pimentel Araujo¹, Antonio Euzébio Goulart Sant Ana¹.

¹Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Br 101, Norte Km 14, Tabuleiro dos Martins, Maceió, AL, 57072-970. lmcr@qui.ufal.br

Resumo

Visando uma melhor separação dos compostos alquifenois presentes em petróleo, os padrões: Fenol (F); 2-metil-fenol (2MF); 3-metil-fenol (3MF); 4-metil-fenol (4MF); 2-etil-fenol (2EF); 2,4-dimetil-fenol (2,4DMF); 3-etil-fenol (3EF); 2,3-dimetil-fenol (2,3DMF); 3,4-dimetil-fenol (3,4DMF) foram analisados por Extração em Fase Sólida (SPE) com a fase estacionária, gel de Sílica (Si). Para efeito de comparação da eficiência da metodologia SPE em gel de Si, os padrões foram também analisados por SPE com a fase estacionária sílica/C18/NEC (C₁₈). As colunas C₁₈ e Si foram eluídas com hexano (F1), diclorometano (F2) e diclorometano com 1% de ácido fórmico (F2a). As frações F1, F2 e F2a foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) e coluna capilar DB-5, na programação: 35(10); 2; 120 (0); 8; 310 (5). Nas duas fases estacionárias estudadas Si e C₁₈ a fração eluída com diclorometano apresenta todos os derivados alquifenois (F; 2MF; 3MF; 4MF; 2EF; 3EF; 2,4DMF; 2,3DMF e 3,4DMF). As quantidades relativas para cada composto isolado, nas duas fases Si e C₁₈, são basicamente as mesmas (Tabela 1). Os Hidrocarbonetos Saturados (HS) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) são observados na fração eluída com hexano (F1) para as duas fases Si e C₁₈. Pelos dados obtidos nesse trabalho as duas fases Si e C₁₈ são eficientes para a separação dos alquifenóis e podem ser usados para o estudo do petróleo.

palavra-chave: alquifenois, extração em fase sólida (SPE),

1. INTRODUÇÃO

Os alquifenóis são uma classe de compostos atrativa para o estudo das interações petróleo-água-rocha devido a sua alta polaridade e sua habilidade para formar ligações de hidrogênio. A presença do grupo hidroxila permite a esses compostos orgânicos uma relativa solubilidade em água e adsorção na superfície mineral polar e na matéria orgânica sedimentar do tipo querogênio e carvão (Ioppollo-Armanios, 1996; Bennett e Larter, 1997; Bastow et al, 2003). O caráter polar dos fenóis faz deles marcadores potenciais para descrever os efeitos que a migração e lavagem por água pode ter na composição dos óleos crus (Bastow et al, 2003). Alquifenóis são considerados geotraços do processo de migração (Bennett e Larter, 1996). Um geotraço é definido como um componente químico que em um sistema de petróleo se distribui sistematicamente entre a fases mineral e orgânica (Lucach et al, 2002). O aumento na concentração de derivados fenólicos do petróleo em ambiente aquoso nas vizinhanças do óleo indica proximidade de petróleo durante a exploração (Bennett e Larter, 1996; Taylor et al., 2001).

Esperando contribuir na reconstrução dos caminhos de migração secundária de petróleos, o presente trabalho discute o método de extração por fase sólida (SPE), com duas fases estacionária gel de sílica e gel de sílica/C18, de uma mistura de padrões fenólicos do tipo: fenol (F), 2-metil-fenol (2MF); 3-metil-fenol (3MF); 4-metil-fenol (4MF); 2-etil-fenol (2EF); 3-etil-fenol (3EF); 2,4-dimetil-fenol (2,4DMF); 2,3-dimetil-fenol (2,3DMF) e 3,4-dimetil-fenol (3,4DMF). As frações ricas nos compostos fenólicos sofreram derivatização com BSTFA para formar os derivados trimetilsilanos (TMS), e foram analisadas da forma livre e como derivado TMS, por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) e coluna capilar DB-5. Este trabalho apresenta as diferenças na separação e quantificação dos padrões fenólicos descritos acima.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A composição do petróleo é basicamente de hidrocarbonetos saturados (HS), hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos (HPA) e de outros constituintes em menor percentual, com nitrogênio, enxofre e oxigênio, ou seja, os compostos conhecidos como (NOS) (Cardoso, 2005). Entre os compostos NOS presentes no petróleo, destacamos nesse trabalho os compostos fenólicos (Alquifenóis – AF). Os compostos fenólicos são abundantes em sedimentos ricos em matéria orgânica devido estarem presentes na natureza e serem resistentes às degradações microbiológicas. Eles contribuem significativamente para a formação do material húmico e são

derivados tanto de fonte terrestre como marinha. A incorporação de produtos naturais fenólicos, em rochas geradoras, sugere que os óleos brutos, derivados destas rochas devem conter compostos fenólicos, e os mesmos podem ser usados como biomarcadores. Segundo a literatura (Larter et al., 2002) com os alquilfenóis é possível identificar todo o processo de migração do petróleo. Após expulsão da rocha geradora, a concentração e abundância relativa dos isômeros alquilfenólicos são determinadas principalmente pela partição em 3 fases: petróleo, água e fase sólida (mineral e orgânico) durante a migração e dentro do reservatório. O efeito global desse processo de partição é uma redução na concentração de fenóis com a diminuição da distância de migração enquanto a abundância relativa dos isômeros permanece inalterada (Larter et al., 2002).

Alquilfenóis são caracterizados por sua capacidade de formar tanto interações polares como não-polares. Os isômeros em que o grupo hidroxila fenólico tem substituintes nas posições 2 ou 4 ou 6, por exemplo, 2,6-DMF e 2,4,6-TMF, são considerados fortemente protegido ou parcialmente protegido como 2,4-DMF. Os isômeros fortemente protegidos exibem uma redução nas forças de interação do tipo ligação de hidrogênio, quando comparados a isômeros em que o grupo funcional está exposto. A polaridade das moléculas fenólicas tende a diminuir com o aumento do número de substituintes alquilas (Larter e Bennett, 1996). O óleo em contato com a água presente no reservatório constitui um processo natural de alteração do óleo bruto, resultando na remoção dos compostos orgânicos solúveis em água, deixando a água impregnada de fenóis, cresóis e seus derivados alquilados dimetilfenóis (DMF), etilfenóis (EF) (C₂) e trimetilfenóis (TMF) (C₃) em concentrações relativamente baixas (Bennett e Larter, 1997).

Embora fenóis e alquilfenóis (Fig. 1) ocorram em altas concentrações em matéria orgânica sedimentar, no óleo bruto eles estão em uma concentração relativamente baixa, em níveis de µg/g e mg/g de óleo. Os alquilfenóis são compostos importantes para o estudo das interações rocha-água-hidrocarbonetos por causa de sua polaridade e sua capacidade de fazer ligações de hidrogênio. A presença do grupo hidroxila confere a esses compostos orgânicos uma relativa solubilidade em água e permite que sejam adsorvidos por superfícies minerais polares e matéria orgânica sedimentar sólida, como carvão (Taylor et al., 2001).

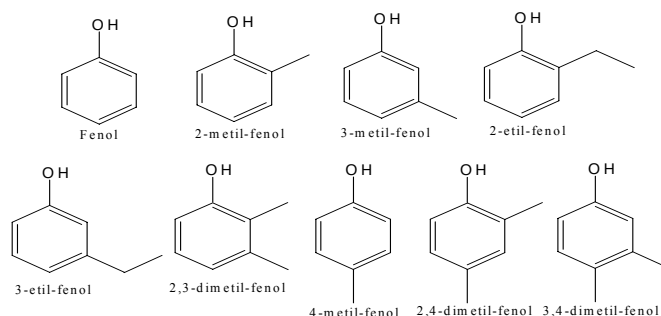


Figura 1 – Estruturas dos compostos fenólicos presentes em petróleos e estudados neste trabalho.

3. METODOLOGIA

-Padrões Fenólicos: Os padrões Fenol (F), 2-metil-fenol (2MF), 3-metil-fenol (3MF), 4-metil-fenol (4MF), 2-etil-fenol (2EF), 3-etil-fenol (3EF), 2,3-dimetil-fenol (2,3DMF), 2,4-dimetil-fenol (2,4DMF) e 3,4-dimetil-fenol (3,4DMF). Os padrões fenólicos são da marca Supelco e foram adquiridos da Sigma-Aldrich com grau de pureza maior 95%. Cada composto foi preparada em solução com diclorometano 1mg/mL. Desta solução 30uL de cada padrão foi misturada formando a mistura M9PF. O Fenol D (FD), na concentração de mg/mL foi usado para quantificar.

-Limpeza e Condicionamento da Coluna: As colunas em tubos de polipropileno (7,5cm de comprimento por 1cm de diâmetro interno), com fases estacionárias sílica/C₁₈ NEC (octadecil) e sílica (Si), foram eluídas com 6mL de diclorometano (DCM). O volume morto das colunas foi removido com pequena pressão de uma seringa de 10mL. As colunas foram ativadas em estufa a 40°C por 12 horas. Após este período as colunas C₁₈ e Si foram condicionada com 3mL de hexano cada, o volume morto removido, e a extremidade da coluna lavada com hexano.

-Separação dos Compostos Alquilfenóis (AF): A amostra do padrão M9PF (100uL) foi introduzida nas colunas SPE com fase C₁₈, e Si previamente condicionada como descrito acima. As colunas foram eluídas com 5mL de hexano (fração F₁) e com 5mL de diclorometano (fração F₂). As frações foram concentradas em N₂ a 200uL antes de serem analisadas por GC-DIC.

-Derivado: A fração F₂ (100uL) e a mistura de padrões M9PF (100uL) foram sililados com 100uL de BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida) 1% de TMCS (trimetilclorosilano) cada. O vidro devidamente fechado, foi submetido ao aquecimento em banho de areia à 60°C por 1 hora para formar os derivados trimetilsilanos. O reagente BSTFA de marca Supelco, foi adquirido da Sigma-Aldrich.

-Análise por Cromatografia Gasosa: As análises por CG foram realizadas em aparelho Shimadzu, GC-2010, com injetor split/splitless na temperatura de 310 °C, detector de ionização de chama (DIC) a 310 °C. O aparelho operou com coluna capilar apolar DB-5 (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm de espessura do filme), tendo Hidrogênio como gás de arraste (1mL/min) e injetor do tipo splitless. O forno operou com programação de temperatura: 35(10); 2; 120 (0); 8; 310 (5). A identificação foi feita pela comparação dos tempos de retenção dos padrões analisados isoladamente.

4. RESULTADOS

Os Padrões fenólicos (M9PF) foram analisados, por CG-DIC, para obtenção dos tempos de retenções de cada composto da mistura. O cromatograma dos padrões fenólicos livres, não sililados, mistura M9PF (Fig. 2), mostra que os compostos 3-metil-fenol (3MF, m-cresol) e 4-metil-fenol (4MF, p-cresol) co-eluem na programação usada neste trabalho. Este dado, de co-eluição do m- e p- cresóis, foi também observado por outros pesquisadores (Bastow et al; 2003). Na tentativa de separar estes isômeros foi realizada a sililação da mistura de padrões M9PF e de seus constituintes separadamente. Os cromatogramas dos padrões fenólicos sililados, M9PFTMS (Fig. 2), apresentam diferentes tempos de retenção para os isômeros o-, m- e p-cresóis. É interessante destacar que os compostos fenólicos, após a sililação, apresentam tempo de retenção maior do que os seus correspondentes fenóis livres (Fig. 2). Apesar do maior peso molecular, após a adição do grupo TMS, estes derivados apresentam diferentes interações com a fase estacionária, levando a separação dos mesmos.

Amostras de água que caminham junto com o óleo, são caracterizadas por uma distribuição de alquilfenóis dominada por fenol e cresol com C₂ (dimetil-fenol - DMF e etil-fenol - EF) presentes em concentrações relativamente baixas. Em contraste, os óleos crus são relativamente ricos em C₂ (DMF) e C₃-alquilfenóis (TMF) comparado com fenol (F) e cresol (MF) (Bennett e Larter, 1997; Lucach e col., 2002; Bennett e col., 2003). A mistura de padrões M9PF com o grupo fenólico livre elue com DCM na fração F2 em ambas as fases estacionárias C₁₈ (M9PFC18F2) e Si (M9PFSiF2) como mostram as figuras 3 e 4 respectivamente.

A comprovação que todos os compostos presentes na mistura M9PF eluem com diclorometano, fração F2, em ambas as fases estacionárias, foi feita após a reação de sililação da fração F2 com BSTFA. A comparação dos tempos de retenção, dos compostos m-cresol (3MF) e p-cresol (4MF) sililados confirma as suas presenças na fração M9PFSiF2TMS (Fig. 2). A percentagem de cada composto que elue nas frações M9PFSiF2 e M9PFC18F2 (Tab. 1) a percentagem é basicamente a mesma para todos os compostos analisados. A quantidade relativa dos compostos 3MF e 4MF foi determinada após a sililação da fração F2 que continham os fenóis livres. De acordo com a tabela 2, que compara os padrões sililados M9PFTMS com a fração M9PFSiF2TMS, esses dois compostos apresentam basicamente a mesma percentagem relativa após eluição na coluna, na fase estacionária sílica (Si).

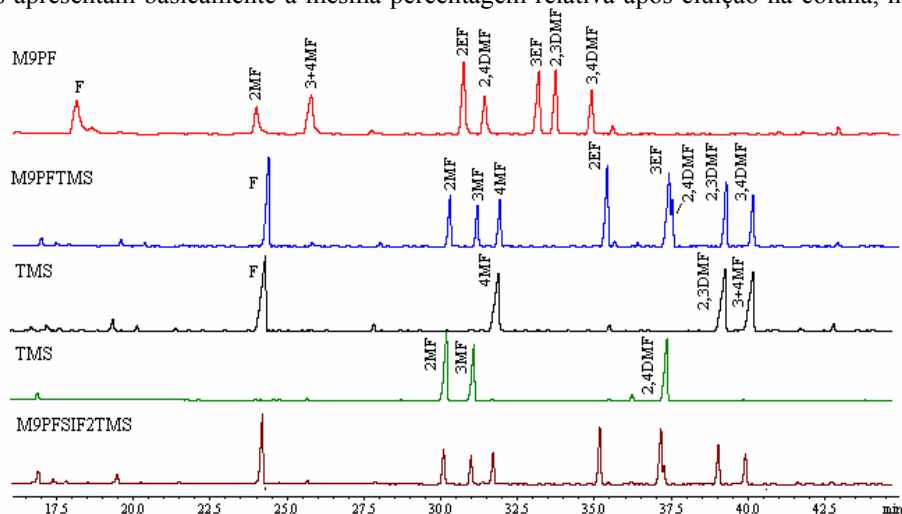


Figura 2. Cromatograma dos padrões fenólicos livres (M9PF), padrões sililados (M9PFTMS) e fração F2 sililada (M9PFSiF2TMS). Fenol (F); 2-metilfenol (2MF); 3-metilfenol (3MF); 4-metilfenol (4MF); 2-etilfenol (2EF); 2,4-dimetilfenol (2,4DMF); 3-etilfenol (3EF); 2,3-dimetilfenol (2,3DMF); 3,4-dimetilfenol (3,4DMF).

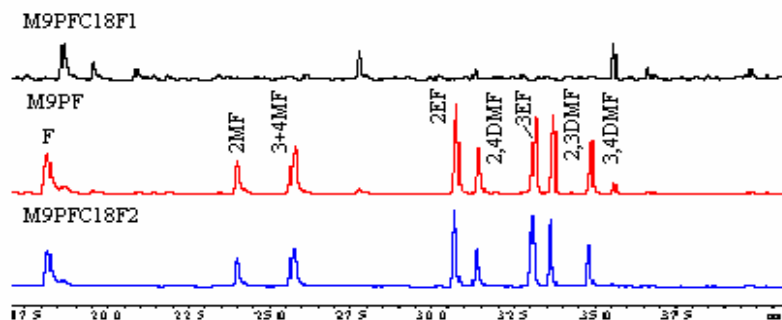


Figura 3. Cromatograma dos alquilfenólicos livres M9PF e frações da fase C₁₈: F1 (M9PFC18F1) e F2 (M9PFC18F2). Fenol (F); 2-metilfenol (2MF); 3-metilfenol (3MF); 4-metilfenol (4MF); 2-etilfenol (2EF); 2,4-dimetilfenol (2,4DMF); 3-etilfenol (3EF); 2,3-dimetilfenol (2,3DMF); 3,4-dimetilfenol (3,4DMF).

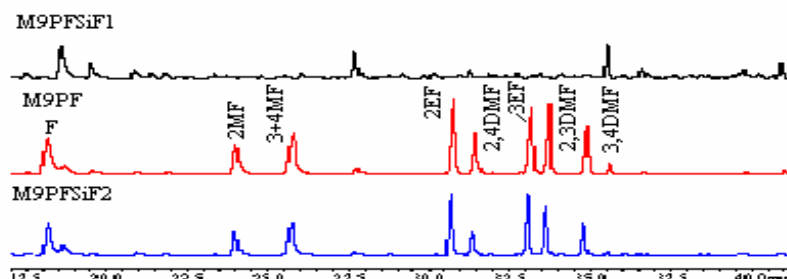


Figura 4: Cromatograma dos alquilfenóis livres M9PF, frações da fase Si: F1 (M9PFSiF1) e F2 (M9PFSiF2). Fenol (F); 2-metilfenol (2MF); 3-metilfenol (3MF); 4-metilfenol (4MF); 2-etilfenol (2EF); 2,4-dimetilfenol (2,4DMF); 3-etilfenol (3EF); 2,3-dimetilfenol (2,3DMF); 3,4-dimetilfenol (3,4DMF).

O petróleo está constituído basicamente de hidrocarbonetos saturados (HS), Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e de outros constituintes em menor percentual, com átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre (NOS) (Cardoso, 2005). Considerando que os HS e HPA estão em maior percentagem no petróleo comparando com os compostos nitrogenados, resolvemos verificar nas duas fases estacionárias Si e C₁₈, o comportamento dos HS e HPA. Nas duas fases estacionárias Si e C₁₈ observamos que os padrões naftaleno (N), dodecano (C₁₂), 2-metilnaftaleno (2MN), bifenil (BI), fenantreno (F) eluem na fração F1 (PHASF1Si) e PHASF1C₁₈) com hexano (Fig. 5). Pelos resultados acima podemos dizer que a presença das classes HS e HPA no petróleo, não interferiu na separação dos compostos alquilfenóis nas fases estudadas. Ambas as fases apresentam boa separação para os padrões HS e HPA testados.

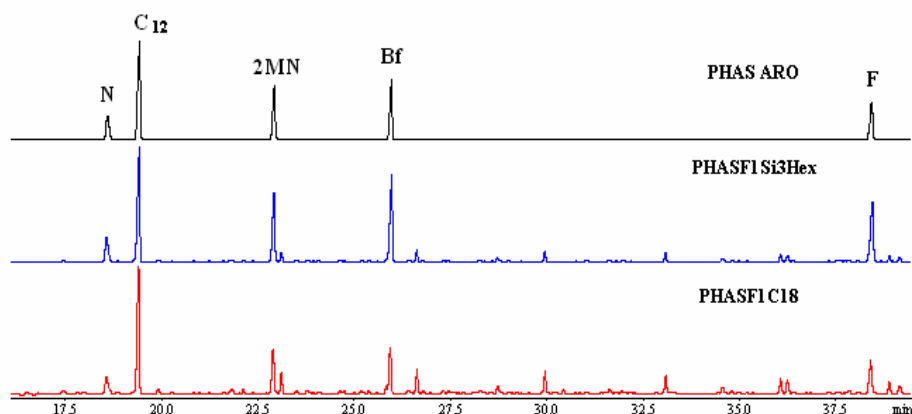


Figura 5. Cromatogramas das frações F1 eluídas com hexano nas fases estacionárias Si (PHASF1Si3HEX) e C₁₈ (PHASF1C₁₈). PHAS ARO mistura de padrões, antes das análises por SPE. N (naftaleno), C₁₂ (dodecano), 2MN (2-metilnaftaleno), Bf (bifenil) e F (fenantreno).

Tabela 1: Quantidade relativa em percentagem para os compostos alquilfenóis que eluem com diclorometano(DCM) F2 nas fases estacionarias: gel de sílica(Si) e sílica/C₁₈.

Amostras	F(%)	2MF(%)	3-+4MF(%)	2EF(%)	2,4DMF(%)	3EF(%)	2,3DMF(%)	3,4DMF(%)
M9PF	13,73%	8,29%	14,25%	16,58%	9,71%	15,15%	12,99%	9,30%
M9PFSiF2	14,22%	9,29%	14,99%	16,91%	7,30%	16,11%	12,56%	8,62%
M9PFC18F2	13,76%	8,55%	14,38%	16,85%	9,28%	15,16%	13,40%	8,62%

Tabela 2: Percentagem de compostos fenólicos sililados que eluíram com diclorometano(DCM) F2 nas fases estacionarias gel de sílica(Si).

TMS	F(%)	2MF(%)	3MF(%)	4MF(%)	2EF(%)	3EF(%)	2,4DMF(%)	2,3DMF(%)	3,4DMF(%)
M9PFTMS	17,49%	8,69%	6,74%	8,02%	15,32%	17,07%	5,74%	11,81%	9,13%
M9PFSiF2TMS	19,93%	9,21%	7,51%	8,13%	15,72%	17,07%	3,76%	10,47%	8,21%

5. CONCLUSÃO

-Nas duas fases estacionárias estudadas Si e C₁₈ a fração eluída com diclorometano apresenta todos os derivados alquilfenóis (F; 2MF; 3MF; 4MF; 2EF; 3EF; 2,4DMF; 2,3DMF e 3,4DMF).

-As quantidades relativas para cada composto isolado, nas duas fases Si e C₁₈, são basicamente as mesmas conforme (Tabela 1).

-Os Hidrocarbonetos Saturados (HS) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) são observados na fração eluída com hexano (F1) para as duas fases Si e C₁₈.

-Pelos dados obtidos nesse trabalho as duas fases Si e C₁₈ apresentam boa separação para os alquilfenóis e podem ser usados indiscriminadamente para o estudo do petróleo.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/CTPETRO, FAPEAL, PIBIC/FAPEAL e CNPq.

7. REFERÊNCIAS

- BASTOW, T. P.; van AARSSSEN, B. G.K.; CHIDLOW, G.E.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I. Small-scale and rapid quantitative analysis of phenols and carbazoles in sedimentary matter. **Organic Geochemistry**, N° 34, pg. 1113–1127, 2003.
- BENNETT, B.; BOWLER, B.F.J.; LARTER, S.R. Determination of C₀–C₃ alkylphenols in crude oils and waters. **Analytical Chemistry**, N° 68, pg. 3697–3702, 1996.
- BENNETT, B.; LARTER, S. R. Partition Behaviour of Alkylphenols in Crude Oil/Brine Systems under Subsurface Conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 61, p. 4393-4402, 1997.
- BENNETT, B.; APLIN, A.C.; LARTER, S.R. Measurement of partition coefficients of phenol and cresols in gas-charged crude oil/water systems. **Organic Geochemistry** N° 34, pg. 1581–1590, 2003.
- CARDOSO, L.C. Petróleo: **do poço ao posto**. 1º Edição, Qualitymark, pg. 16-32, 2005.
- IOPPOLLO-ARMANIOS, Marisa. **The Occurrence and Origins of Some Alkylphenols in Crude Oils**. Thesis of PhD. Curtin University of technology, School of Applied Chemistry, pg. 1-215, 1996.
- LARTER, Stephen R., BENNETT, Barry and BOWLER, Bernard F. J. Determination of C₀-C₃ Alkylphenols in Crude Oils and Waters. **Analytical Chemistry**, V. 68, p. 3697-3702, 1996.
- LARTER, Steve R., LUCACH, Sandra O., BOWLER, Bernard F. J. and FREWIN, Neil. Variation in Alkylphenol Distributions in a Homogenous Oil Suite from the Dhahaban Petroleum System of Oman. **Organic Geochemistry**, V. 33, p. 581-594, 2002.
- 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**, Vol. 33, pg. 581-594, 2002.
- TAYLOR, Paul, BENNETT, Barry, JONES, Martin and LARTER, Steve. The Effect of Biodegradation and Water Washing on the Occurrence of Alkylphenols in Crude Oils. **Organic Geochemistry**, V. 32, p. 341-358, 2001.