

ESTUDO DE BIOMARCADORES AROMÁTICOS EM ÓLEOS DA BACIA POTIGUAR

Jessica Sara de Sousa Macêdo (bolsista do PIBIC/CNPq), Sidney Gonçalo de Lima (co-orientador- UFPI), Maria da Glória Rodrigues de Souza (colaboradora-UFPI), Francisco de Assis Machado Reis (colaborador – UNICAMP), José Arimatéia Dantas Lopes (orientador, Depto de Química - UFPI)

INTRODUÇÃO

O Brasil tem apresentado uma significativa produção de petróleo. Volumes muito elevados de petróleo vêm sendo encontrados na Bacia Potiguar, o que faz dela uma das maiores bacias brasileiras produtora de óleo e gás. Está Situada no Nordeste brasileiro, abrangendo os estados de Rio Grande do Norte e Ceará (PARENTE, 2005).

O petróleo consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos, além de outros compostos orgânicos quem apresentam estruturas bem variadas. É constituído também de organometálicos complexos de níquel e vanádio (TISSOT E WELTE, 1984; DA CRUZ, et al., 2008).

Dentre os compostos do petróleo destacam-se os biomarcadores (marcadores biológicos ou fósseis químicos) que são encontrados também em sedimentos e rochas. Os biomarcadores distribuem-se por diversas classes de compostos orgânicos, incluindo os saturados (lineares, ramificados, os tri, tetra e pentacíclicos, como terpanos e esteranos); aromáticos, como fenantrenos, naftalenos, esteranos monoaromáticos e triaromáticos; oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, álcoois e cetonas, bem como compostos nitrogenados e sulfurados (LIMA et al., 2007).

O objetivo deste trabalho foi estudo dos biomarcadores aromáticos presentes em óleos oriundos da Bacia Potiguar tais como, alquilfenantrenos, esteranos monoaromáticos e triaromáticos.

METODOLOGIA

Para confeccionar as placas preparativas foi preparada uma pasta homogeneizada composta de nitrato de prata, sílica gel e água; que em seguida foi colocada sobre os suportes de vidro, permanecendo no escuro por 24 horas para serem secas. Após as duas placas serem ativadas, as amostras de óleo bruto foram aplicadas sobre as mesmas. Em seguida foram eluídas com 25 mL de hexano/ acetato de etila (24:1). Após a eluição observou-se uma faixa branca referente aos compostos saturados. Posteriormente as placas foram raspadas e separadas em duas frações: saturados (F1) e aromáticos (F2). As frações foram submetidas a uma filtração para remoção da sílica residual. Depois o solvente das soluções filtradas foi evaporado. Em seguida foram submetidas a análise por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).

As análises por CG-EM foram realizadas em um Espectrômetro Shimadzu GC-17 A/MS-QP5050A, utilizando o modo varredura total de íons (SCAN). A coluna cromatográfica usada foi uma J&W Scientific DB-5HT (30 m x 0,25 mm x 0,1 µm). A programação de temperatura para a coluna CG para a fração aromática foi: temperatura inicial de 70 °C mantida por 1 min, seguida de uma elevação de temperatura a 30 °C/min até atingir 190 °C e, depois uma nova elevação de temperatura 3 °C/min até 300 °C sendo mantido a essa temperatura por 10 min. O injetor e a interface foram mantidos a 300 °C. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação dos espectros de massas (47 a 600 Daltons, ionização por impacto de elétrons, 70 eV), e comparação com dados da literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras A e B foram submetidas ao processo cromatográfico - Cromatografia em Placas de Camadas Preparativas (CPP) e à análise por CG-EM.

A massa total da amostra A foi 0,0979 g e da amostra B 0,0948 g. Para a amostra A, o rendimento de hidrocarbonetos aromáticos, saturados, asfaltenos e resinas (NSO) foi 42,8 %; 25,7 % e 31,5 %, respectivamente. Já para a amostra B foi de 30,6 %; 34,5 % e 34,9 %, respectivamente. Logo o rendimento dos hidrocarbonetos aromáticos foi maior para a amostra A.

A Tabela 2 apresenta os valores de parâmetros geoquímicos selecionados e calculados a partir das razões das áreas obtidas por CG/EM dos hidrocarbonetos aromáticos que permitem caracterizar as amostras dos óleos.

Tabela 2. Valores de alguns parâmetros geoquímicos das amostras

Parâmetros	Amostras	
	A	B
Sat / Aro ¹	0,61	1,12
IMF ²	0,97	0,49
20S/(20S+20R) ³	0,45	0,49
C ₂₉ / (C ₂₈ + C ₂₉) ⁴	0,25	0,22
TA/(TA+MA) ⁵	0,70	0,81
MDBT/ fenantreno ⁶	0,12	0,15
β- caroteno ⁷	Presente	Presente

1. **Sat/ Aro**- Razão Saturados/ Aromáticos;

2. **IMF**- Índice de metilfenantrenos;

3. **20S/(20S+20R)**- Razão de C₂₈ de esteranos TA(triaromático) 20S(20S+20R);

4. **C₂₉ / (C₂₈ + C₂₉)**- Razão de C₂₉/(C₂₈ + C₂₉) de esteranos monoaromáticos (m/z 253);

5. **TA/(TA+MA)**- Razão triaromático/soma de triaromático e monoaromático, sendo C₂₈ MA e C₂₈ TA;

6. **MDBT/ fenantreno**- Razão 4- metil- dibenzotiofeno/fenantreno

7. **β- caroteno**- Presença ou ausência

Os compostos aromáticos permitem a determinação de parâmetros geoquímicos relacionados com a **origem da matéria orgânica, evolução térmica, ambiente deposicional** entre outros.

O fenantreno e seus alquilderivados são parâmetros que determinam a origem, o ambiente deposicional da matéria orgânica, o grau de evolução térmica dos óleos. A distribuição dos metilfenantrenos (MF) depende da origem da matéria orgânica (marinha, lacustre ou terrestre). Óleos de origem marinha apresentam maior abundância de 9 MF (isômero α) e baixa concentração de 3- e 2-MF (β), assim os óleos A e B são de origem marinha. Em amostras de óleo pouco evoluídas termicamente, os isômeros 9-MF e 1-MF são os de maior abundância, sendo 9-MF predominante. Com o aumento do nível da evolução térmica, os isômeros 2 e 3 MF sofrem um incremento em suas concentrações devido a maior estabilidade térmica do isômero β sobre o isômero α. Na amostra A, 9-MF está eluindo com 1-MF, no entanto a intensidade do seu sinal é pequeno quando comparado com o 9-MF de B, portanto a amostra A apresenta maior evolução térmica por apresentar menor abundância. A razão 4-Metil-Dibenzotiofeno/Fenantreno (MDBT/Fenantreno) é um parâmetro de determinação de ambiente deposicional. Acredita-se que a variabilidade das razões MDBT seja resultante das condições sulfato redutoras durante o processo deposicional. Para que as reações

sulfato redutoras sejam abundantes, os sedimentos devem estar em condições anóxicas considerando que as bactérias sulfato redutoras ocorrem obrigatoriamente em condições anaeróbicas. Deve haver, portanto, quantidades significativamente altas do íon SO_4^{2-} e também baixa concentração de compostos redutores metálicos. Utilizando-se este parâmetro foi verificado que as duas amostras apresentaram ambiente deposicional marinho.

Os esteranos triaromáticos (TA) e monoaromáticos (MA) são parâmetros de evolução térmica e ambiente deposicional. Um esterano TA é resultado da aromatização de um esterano MA. Essa transformação envolve a perda de um grupamento metila de MA, assim um composto C_{29} MA se transforma em C_{28} TA. Um mecanismo de conversão deste tipo é suportada pela concentração de MA e TA presentes no óleo. A razão $\text{TA}/(\text{MA}+\text{TA})$ aumenta de 0 a 100% com a maturação. O parâmetro de maturidade [$20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ - Razão de C_{26} de esteranos TA] que utiliza os isômeros C_{26} R e S de esterano TA foi utilizado e mostrou uma boa correlação com a razão $\text{TA}/(\text{MA}+\text{TA})$. Os resultados obtidos para os dois parâmetros sugerem que a amostra com maior grau de maturação é a B, comparada a A. Os esteranos monoaromáticos (m/z 253) também indicam ambiente deposicional da matéria orgânica do qual o óleo foi gerado por meio da relação entre os carbonos $\text{C}_{27} - \text{C}_{28} - \text{C}_{29}$. Óleos originados em ambientes marinhos têm menos esteranos MA C_{29} do que não marinhos. A matéria orgânica terrestre apresenta em sua composição mais esteranos MA C_{29} , entretanto a contribuição de C_{27} e C_{28} terrestre é muito pobre se a razão $\text{C}_{29}/(\text{C}_{28} + \text{C}_{29}) < 0,5$. Os óleos apresentam razão menor que 0,5 sugerindo assim ambiente deposicional marinho.

CONCLUSÕES

Os resultados da análise de CG-EM sugerem que as duas amostras apresentam perfis e distribuição de compostos semelhantes. A matéria orgânica geradora desses óleos foi depositada em ambientes marinhos.

Além disso, observa-se que as duas amostras são bastante evoluídas termicamente, no entanto a amostra B é menos por apresentar maior abundância de 9-metil fenantreno. As amostras passaram por um longo processo de maturação, apresentaram boa similaridade para os parâmetros calculados e esses valores estão de acordo com dados da literatura que fazem referência à Bacia Potiguar.

Palavras-chave: Bacia Potiguar. Petróleo. Biomarcadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PARENTE, P. F.; NETOM, F. F. L.; LANDAU, L. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.
- TISSOT, B.P.; WELTE, D. H. *Petroleum formation and occurrence*, 2nd Edition. Springer-Verlag, New York, 1984.
- DA CRUZ, G. F.; DOS SANTOS NETO, E.V.; MARSAIOLI, A. J. *Organic Geochemistry*, v.39, n. 8, p. 1204-1209, 2008.
- LIMA, D.I. et al., *Geochimica Brasiliensis*, v.21, n.1, p. 99-110, 2007.