

ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS E ÁCIDOS EM AMOSTRAS DE PETRÓLEOS DE BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS.

Antônia Laíres da Silva Santos (bolsista do PIBIC/CNPq), Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior (colaborador, UFPI-PI), Sidney Gonçalo de Lima (Orientador, Depto de Química – UFPI), José Arimateia Dantas Lopes (Colaborador, UFPI-PI)

Introdução

A matéria orgânica presente nas rochas geradoras passa por uma série de alterações, gerando o petróleo; uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados (HS), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), resinas, asfaltenos, e compostos com heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre (NOS).^{1,2} Eles são usados como parâmetro de maturação,^{1,3,4} correlações de óleos,^{1,5} como indicador de fonte da matéria orgânica,^{1,6,7} na classificação do nível de biodegradação,^{1; 8; 9} na determinação do ambiente deposicional,^{1,10,11} reconstruções paleológicas e paleoclimáticas,^{1; 12; 13} dentre outras informações.

Tendo como objetivo, analisar as características geoquímicas das amostras de óleos da Bacia Sergipe-Alagoas e Bacia de Campos com base em parâmetros geoquímicos obtidos de biomarcadores clássicos e carotenóides aromáticos.

Metodologia

Para obtenção dos biomarcadores saturados e aromáticos, os óleos foram cromatografados em placa preparativa impregnada com AgNO₃ 5% e eluídas com Hex/AcOEt 4% (v/v), obtendo-se as frações P1 (compostos saturados) e P2 (compostos aromáticos). As frações foram filtradas e concentradas em evaporador rotativo e analisadas por CG-EM, um Shimadzu GC-17A/MS-QP5050A, no 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). As temperaturas do CG foram programadas para 70 °C (2 min.) - 6 °C/min - 310 °C (10 min.). A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, dos tempos de retenção e dos espectros de massas (47 a 600 Daltons, ionização por impacto de elétrons, 70 eV) com dados da literatura.

Resultados e discussão

Através do perfil cromatográfico adquirido por meio da técnica de CG – EM, foi possível analisar as variadas características de quatro diferentes amostras (A, B, C e D) de óleos da bacia Sergipe – Alagoas e uma da bacia de Campos (E).

De acordo com os resultados obtidos é perceptível que o TIC da fração de hidrocarbonetos saturados (HS), para as amostras de óleos estudados de “A” a “D” apresentaram uma grande abundância de *n*-alcanos de baixo a alto peso molecular (C₁₂ a C₃₆) (Figura 9). Baseado nessa evidência foi possível classificar os óleos como não-biodegradados.

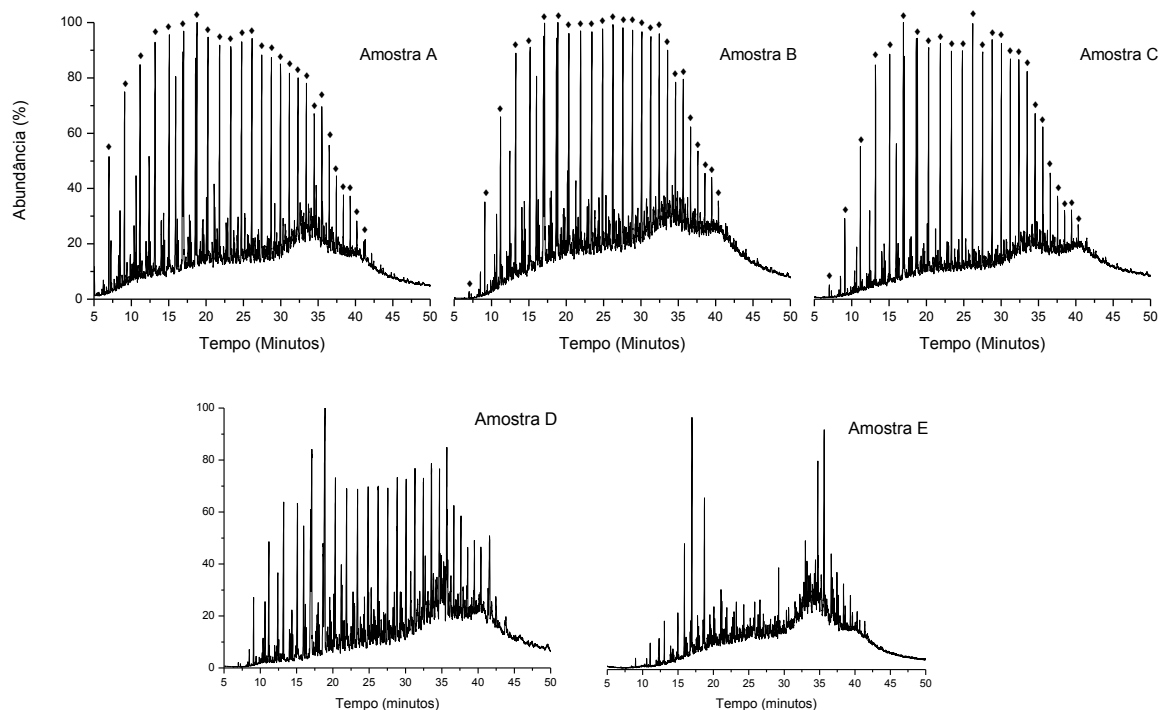


Figura 9. Cromatograma de íons totais (TIC) para as quatro amostras de óleos estudadas. Os picos marcados com ♦ referem-se aos n-alcenos.

Para a amostra “E”, observa-se a remoção completa de n-alcenos e de isoprenoídes, exceto pristano/fitano. Baseado nesta informação é possível sugerir que o óleo “E” é classificado como de elevado nível de degradação na escala PM ~ 5.

Os valores de CPI (Índice de Preferência de Carbono) e OEP (Preferência Par-Ímpar) são específicos para maturidade de amostras de petróleo. Os valores obtidos sugerem amostras termicamente maduras (valores próximos de 1,0(

Tabela 2), porém esse índices sofrem influência de outros processos como a fonte e biodegradação. Para a amostra “E” não foi possível o cálculo deste parâmetro, devido a remoção completa dos n-alcenos usados no cálculo do parâmetro.

Nos óleos estudados os valores da razão $Ts/(Ts+Tm)$ encontrados variaram de 0,36 a 0,42, sugerindo matéria orgânica termicamente imatura para os óleos estudados.¹ Os parâmetros $C_{27} 20S/(20S + 20R)$ e $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ são específicos para a faixa de maturação. Varia de 0 a ~0,5, com equilíbrio entre 0,52-0,55.¹ Para as amostras estudadas, os valores desses parâmetros sugerem amostras imaturas e maduras respectivamente que também é sugerido com base na razão $Ts/(Ts + Tm)$ (

Tabela 2). Essas informações convergem para uma possível mistura de óleos de diferentes níveis de maturidade térmica.

O Índice de Gamacerano, informa de maneira específica sobre a estratificação da coluna d'água, comumente devido à hipersalinidade no ambiente deposicional da rocha-geradora. Valores menores que 50, sugerem baixa salinidade, enquanto que valores entre 50 e 60, média e maiores que 60, alta. Para a amostra A e D o índice sugere salinidade média enquanto que para as B, C e E, baixa (

Tabela 2). A presença de β -Carotano, juntamente com Gamacerano, sugerem configurações deposicionais marinhas altamente restrita.

Tabela 2. Parâmetros calculados para as amostras de óleos estudadas

Parâmetros	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D	Amostra E
CPI ^a	1,06	1,05	1,05	-	-
OEP(1) ^c	1,08	1,02	1,04	-	-
P/F ^e	1,69	1,72	1,71	1,16	1,54
P/n-C ₁₇ ^f	1,08	1,05	0,85	1,92	-
F/n-C ₁₈ ^g	1,17	1,07	1,00	2,60	-
Índice de Gamacerano ^h	50,15	38,69	36,22	56,68	11,52
β -Carotano ⁱ	Presente	Presente	Presente	Presente	Presente
Ts/(Ts + Tm) ^j	0,36	0,39	0,42	-	-
C ₂₇ 20S/(20S + 20R) ^k	0,29	0,36	0,28	0,43	0,27
C ₂₉ 20S/(20S + 20R) ^l	0,53	0,47	0,47	0,40	0,26

Conclusão

O nível de biodegradação dos óleos foi sugerido com base na composição química relativa dos hidrocarbonetos lineares, isoprenóides, aromáticos de baixa massa molecular, dentre outros parâmetros.

Para a fração neutra, pode-se sugerir a partir dos parâmetros calculados que estes óleos de "A" a "D" apresentam evolução térmica semelhante e o óleo "E" se diferencia pois é uma amostra de bacia com origem geológica diferente das demais, além de ser uma amostra com elevado nível de degradação(E), comparada as outras que são biodegradados. Porém a presença de norhopanos sugere óleos biodegradados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro e ao Lapetro pelas análises cromatográficas.

Referencias

- Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. 2nd. Cambridge: University Press, 2005. 1155.
- Tissot, B. P.; Welte, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2. Springer, 1984. 699.
- Farrimond, P.; Taylor, A.; Telnæs, N. Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. **Org. Geochem.**, v. 29, p. 1181-1197, 1998.
- Samuel, O. J.; Kildahl-Andersen, G.; Nytoft, H. P.; Johansen, J. E.; Jones, M. Novel tricyclic and tetracyclic terpanes in Tertiary deltaic oils: Structural identification, origin and application to petroleum correlation. **Org. Geochem.**, v. 41, p. 1326-1337, 2010.
- Bennett, B.; Larter, S. R. Biodegradation scales: Applications and limitations. **Org. Geochem.**, v. 39, p. 1222-1228, 2008.
- de Lima, S. G.; Steffen, R. A.; Reis, F. d. A. M.; Koike, L.; Santos Neto, E. V.; Cerqueira, J. R.; Lopes, J. A. D. Propylergostanoic Acids: Possible new indicator for oil biodegradation. **Org. Geochem.**, v. 41, p. 325-339, 2010.
- Cmiel, S. R.; Fabianska, M. J. Geochemical and petrographic properties of some Spitsbergen coals and dispersed organic matter. **International Journal of Coal Geology**, v. 57, p. 77-97, 2004.

de Lima, S. G. **Síntese de Identificação de Biomarcadores em óleos da Bacia de Campos e Bacia Potiguar: Identificação de 3-álquil-esteranos.** Campinas. 2005
Palavras – Chave: Biomarcadores. Bacia Sergipe-Alagoas. Carotenóides Aromáticos.