

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS EM PLACAS PREPARATIVAS PARA ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS EM AMOSTRA DE PETRÓLEO EM BACIAS SEDIMENTARES BRASILEIRAS E SÍNTESE DO 5 α COLESTANO

Antônia Láires da Silva Santos (Bolsista PIBIC/CNPq), Sidney Gonçalo de Lima (Orientador, Departamento de Química/UFPI), Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior (Colaborador, UFPI), José Arimateia Dantas Lopes (Colaborador, UFPI)

Introdução

A geoquímica orgânica tem como função, identificar e avaliar as rochas geradoras e correlacionar os petróleos entre si e com as respectivas rochas. Os biomarcadores são a principal fonte de informações, pois podem nos fornecer importantes características sobre o petróleo como o grau de evolução térmica, migração, correlação entre óleos e entre óleo e rocha geradora, biodegradação e idade e ambiente deposicional das rochas geradoras (De Lima, 2005)...

O seguinte trabalho tem como objetivo sintetizar um biomarcador da série colestano, otimizar as condições cromatográficas para análise de biomarcadores neutros para caracterização de amostra de petróleo de Bacias Sedimentares Brasileiras.

Metodologia

Os óleos estudados foram coletados no Estado de Sergipe, dentro dos limites da Bacia Sergipe-Alagoas e fornecido pela Petrobrás. Para a obtenção dos biomarcadores saturados e aromáticos, os óleos foram aplicados diretamente em placa preparativa de sílica impregnada com AgNO₃ 5% (**PP- AgNO₃**) e eluídas com Hexano/Acetato de etila 1% e 2% (v/v), obtendo-se as frações P₁ (compostos saturados) e P₂ (compostos aromáticos). As frações foram filtradas com Diclorometano/Metanol 5% (v/v), concentradas em evaporador rotativo e analisadas por cromatografo a gás acoplado a espectrômetro de massa Shimadzu GC-17A/MS-QP5050A, no modo SCAN. A coluna cromatográfica usada foi uma J&W Scientific DB-5HT (30 m × 0,25 mm × 0,1 μ m). 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 do tempo de retenção e dos espectros de massas (47 a 600 Da, EI, 70 eV) e ordem de eluição dos respectivos componentes com dados da literatura (Peters et al., 2005).

Na redução de Clemmense pesou-se aproximadamente 0,2 g de 5 α - Colestan-3-ona e adicionou-se em 30 mL de THF seco e saturado com HCl e mantida sob agitação magnética por cerca de 15 minutos. Em seguida adicionou-se lentamente 1,86 g de zinco em pó ativado (segundo a metodologia descrita por YAMAMURA, S.; TODA, M.; HIRATA, Y. 1988.) e a mistura reacional foi mantida sob agitação magnética por 1 hora, e monitorada por cromatografia em camada delgada.

O produto esperado foi extraído do meio reacional com diclorometano (3 extrações sucessivas). Em seguida juntou-se as 3 fases diclorometânicas em erlenmeyer e adicionou-se Na₂SO₄ como agente secante. Destilou-se o solvente e o produto reacional foi purificado em coluna cromatográfica de gel de sílica (Mallinckrodt, 100 mesh, 25 g) com hexano bidestilado.

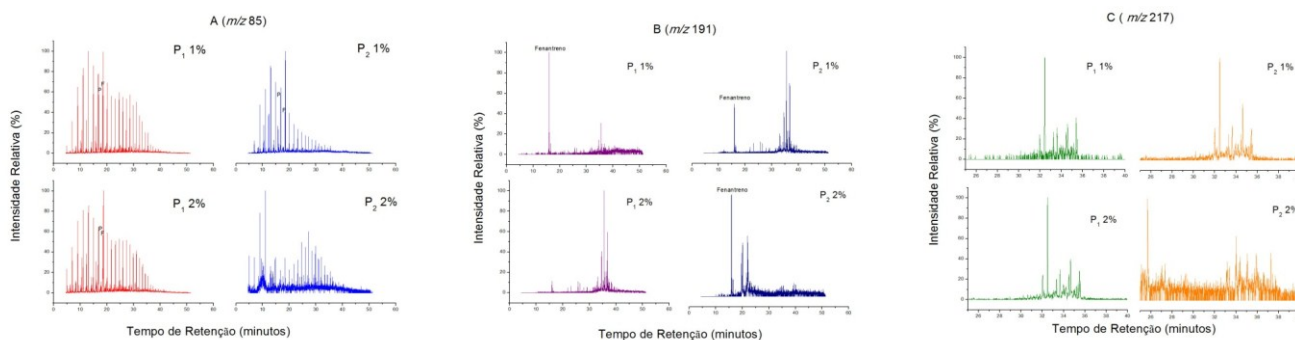
Resultados e discussão

O petróleo é uma mistura altamente complexa, contendo hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, além de outros heterocomponentes, contendo N, S e O. Para analisá-lo por CG-EM é preciso inicialmente fracioná-lo e/ou derivatizá-lo. Neste sentido, a metodologia adotada foi a CCD preparativa impregnada com nitrato de prata, para obtenção de duas frações: Fração P₁, contendo compostos saturados; e a Fração P₂, contendo os aromáticos; Fração P₃ contendo resinas e asfaltenos.

A Figura 1 apresenta os perfis cromatográficos (RIC m/z 85, 191 e m/z 217) em diferentes proporções de solventes. Através do monitoramento m/z 85, observa-se que o óleo apresenta alta abundância relativa de n-alcenos, sugerindo baixo nível de biodegradação. Identifica-se ainda neste perfil a presença de isoprenóides o pristano (C₁₉) e o fitano (C₂₀), que caracterizam o ambiente deposicional redox da matéria orgânica ou na relação óleo-óleo, óleo-rocha geradora. Sendo encontrados na fração saturada, pois são formados principalmente a partir da cadeia lateral da clorofila.

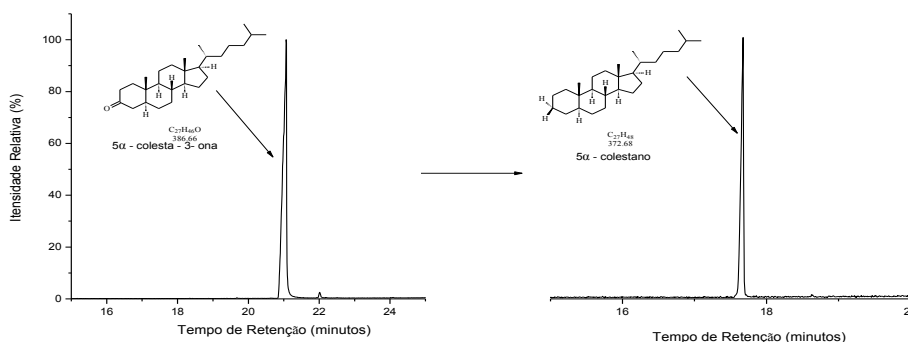
Monitorou-se ainda os fragmentos m/z 191 para identificação de hopanos e alquifenantrenos, e o m/z 217 de esteranos. Na Figura 1b (m/z 191), observa-se a ausência de hopanos na P₂ 2% e a presença dos fenantrenos nas frações P₁ e P₂ 1%. Para o m/z 217 observa-se a presença de esteranos na fração P₁ 2% e a ausência na P₁ 2%, ao contrário do que ocorre nas frações P₁ e P₂ 1%. Todas estas informações evidenciam que as melhores condições cromatográficas foram aquelas na qual a proporção do solvente é Hex/AcOEt 2%.

FIGURA 1: Perfil cromatográfico para os seguintes fragmentos monitorados - m/z 85, m/z 191 e m/z 217



A reação de síntese do colestano foi monitorada por CCD após 1h e, após tratamento, o produto foi analisado por CG-EM, conforme Figura 2. A 5 α - Colestan-3-ona apresentou como íons principais: m/z 386 referente a seu íon molecular; m/z 371 referente a perda de metila (M-15); m/z 231 referente ao pico base (quebra do anel C-D). Para a 5 α -Colestano observou-se como fragmentos característicos os íons: m/z 372 (íon molecular); m/z 357 (M-15); m/z 217 (pico base).

FIGURA 2: Perfil cromatográfico do produto inicial e produto final da reação.



Conclusão

Diferentemente dos experimentos clássicos de fracionamento de amostras de óleos em colunas cromatográficas, seguido de separação em placas preparativas das respectivas frações saturadas e aromáticas, neste trabalho o óleo bruto, sem prévio tratamento, foi aplicado diretamente em (PP- AgNO₃), reduzindo assim custo, tempo e resíduos no meio ambiente. A relação Hex/AcOEt 2% resultou em melhor separação dos biomarcadores comumente avaliados para parâmetros geoquímicos.

Além da definição do melhor eluente para futuras análises de óleos de Bacias Sedimentares Brasileiras, pôde-se, ainda, inferir que os óleos apresentam baixo nível de biodegradação e maturação; presença de gamacerano e β-carotano em alta abundância relativa, sugerindo estratificação da coluna d'água associada à salinidade média no ambiente deposicional da rocha-geradora e configurações deposicionais marinhas.

Foi possível sintetizar um biomarcador 5α(H)-colestano que será útil para identificação e quantificação dos hidrocarbonetos da série esterano, importante na caracterização de amostras de óleos de Bacias Sedimentares brasileira, fornecendo informações sobre ambiente deposicional, biodegradação e evolução térmica.

Apoio: UFPI, CNPq e ao LAPETRO.

Referências

DE LIMA, S. G. **Síntese e Identificação de Biomarcadores em Óleos da Bacia de Campos e Potiguar: Identificação de 3-Alquil-Esteranos**. 2005. 366 f. (Doutorado)–Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

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.

Palavras-chave: Geoquímica orgânica, bacias sedimentares brasileiras, biomarcador.