



HIDROCARBONETOS SATURADOS E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÓLEOS DO CAMPO PILAR, SUB-BACIA ALAGOAS: IDENTIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO

L.M.C. Rebouças*, F.A.R. Nogueira, A.R. Sabino, R.J.R. Morais, A.E.G. Sant'Ana

Universidade Federal de Alagoas (UFAL) - Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) - Laboratório de Análise de Biomarcadores e Semioquímicos (LABIS)
Br 101, Norte km 14, Tabuleiro dos Martins, CEP: 57072-970, Maceió, AL
E-mail: *lmcr@qui.ufal.br

Recebido em 05/08, aceito para publicação em 10/08

ABSTRACT

This work determines the abundance and distribution of aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbon biomarkers of 25 oils from the Pilar field, in Alagoas sub-basin. The oils classified as light (API >39), medium (36 < API < 38) and heavy (API < 34) were dominated by a series of n-alkanes from nC₁₀ a nC₃₅, with a maximum around nC₁₂-nC₁₅ to the light and medium oils, and a bimodal distribution with maximum around nC₁₁-nC₁₇ and nC₂₁-nC₂₅ to heavy oils. The oils show variations on the concentration of n-alkanes, with value from 0.02 µg.g⁻¹ to heavy oils and above 0.04 µg.g⁻¹ to the lights. Similarity in the ratios pristane/phytane, pristane/n-C₁₇ and phytane/n-C₁₈ and in the distributions of total hydrocarbons suggests maturity levels for most of the oils. The distribution of aromatic hydrocarbons such as alkylnaphthalenes alkylfluorenes, alkylphenanthenes, alkylcrisenes were similar for the oils. Differences in relative abundance of the different isomer for aromatic compound class were obvious in the light, medium and heave oils. The data based on the differences presents in the fractions F2 reaffirm the potential of this fraction to the study of correlation between oils.

RESUMO

Este trabalho relata a abundância e distribuição dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos em 25 óleos coletados no campo Pilar da sub-bacia Alagoas. Os óleos classificados como leve (API >39), médio (36 < API < 38) e pesado (API < 34) apresentam séries homólogas de n-alcenos de nC₁₀ a nC₃₅, com máximo entre nC₁₂-nC₁₅ para os leves e médios, e distribuição bimodal com máximos na região entre nC₁₁-nC₁₇ e nC₂₁-nC₂₅ para os óleos pesados. Os óleos diferem na concentração (µg.g⁻¹) dos n-alcenos, com valores abaixo de 0,02 µg.g⁻¹ para os óleos pesados e a cima de 0,04 µg.g⁻¹ para os óleos leves e médios. Similaridade nos parâmetros pristano/fitano, pristano/nC₁₇ e fitano/nC₁₈, e na distribuição dos hidrocarbonetos totais sugerem níveis de maturação para muitos dos óleos. Semelhanças na distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do tipo alquilnaftalenos (ANs), alquilfluorenos (AFIs), alquilfenantrenos (AFs) e alquilcrisenos (ACs) foram encontradas entre os óleos.

Variações na abundância relativa dos isômeros por classe dos compostos policíclicos aromáticos foram óbvias nos óleos. Os dados discutidos dentro do contexto das diferenças nos perfis das frações F2 para os óleos leves, médios e pesados, mostram a relevância da fração F2 para a comparação entre os óleos.

INTRODUÇÃO

O petróleo após ser expulso da sua rocha geradora, se movimentava através de fraturas, falhas e discordâncias até encontrar uma rocha reservatório, porosa e permeável, trapeada por camadas impermeáveis (Killops & Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005). Uma adsorção seletiva dos compostos polares presentes no petróleo, nas fases mineral e/ou orgânica da rocha durante a migração secundária é conhecido por geocromatografia (Larter *et al.*, 2000). Após a passagem dos múltiplos pulsos de petróleo através dos poros, ocorre um sistema de pseudo-camada de óleo adsorvido, e cada camada representa uma mudança na maturação do óleo. Durante as primeiras camadas de óleo, os compostos polares interagem com a camada de minerais existentes na rocha e com a água residual existente nos poros da rocha resultando em uma camada de óleo altamente polar adsorvido na parede da rocha. Quando um segundo óleo entra no mesmo espaço, desloca a fase livre do óleo proveniente da primeira camada, e este encontra menos sítios ativos, uma vez que já contém o óleo residual proveniente da primeira carga. Em consequência deste novo preenchimento o primeiro óleo é forçado a entrar nos poros menores, e a camada do segundo óleo adsorvido geralmente é menos polar que a primeira. O estado geral dos poros da rocha gradualmente muda de água para óleo, e a polaridade do óleo residual subsequente diminui. No caso de mistura de óleos de diferentes fontes, em um mesmo reservatório, a história do preenchimento do reservatório pode ser reconstruída pela mudança dos compostos químicos,

biomarcadores, presentes no óleo.

Os biomarcadores de interesse da geoquímica orgânica são estudados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM) através dos fragmentos característicos de cada classe, e por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC) os compostos mais abundantes como os *n*-alcanos. Do ponto de vista da geoquímica orgânica os biomarcadores auxiliam na prospecção do petróleo fornecendo informações em relação a: (1) correlação óleo/rocha geradora; (2) característica da rocha geradora, (3) quantidade relativa de óleo/gás no querogênio; (4) idade da rocha geradora; (5) ambiente de deposição como marinho, lacustre, flúvio deltaico ou hipersalino; (6) maturação térmica da rocha geradora durante a geração; (7) migração secundária; e (8) biodegradação (Fan Pu *et al.*, 1990; Hunt, 1996; van Aarssen *et al.*, 1999; Peters *et al.*, 2005; Killops & Killops, 2005).

Entre os biomarcadores, neste trabalho, serão abordados os hidrocarbonetos saturados (HS) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os HPA são compostos orgânicos, caracterizados por estruturas com anéis aromáticos fundidos e podem ser gerados a partir de bactérias, plantas ou fungos (Peters *et al.*, 2005; Killops & Killops, 2005). Os HPA mais abundante em petróleo são os C₀-C₄ naftalenos (ANs); C₀-C₄ fenantrenos (AFs), C₀-C₄ fluorenos (AFLs) e C₀-C₄ crisenos (ACs). Os alquilados C₁-C₂ são mais abundantes do que os C₀ e estes são mais abundantes do que os C₃-C₄ homólogos. Estes compostos apresentam distribuições bem diferentes em petróleos e

sedimentos (Alexander *et al.*, 1985; Radke *et al.*, 1994). Os esteranos triaromáticos ETAs são indicadores de maturação, e os dibenzotiofenos (ADBTs) indicadores de origem (Hunt, 1996; Killops & Killops, 2005). A classe dos compostos oxigenados do tipo fluorenonas (AFLOs) é considerada como produto de oxidação dos compostos aromáticos (Bennett *et al.*, 2000).

O conhecimento prévio da composição do óleo é dado importante antes da perfuração de um poço. Visando uma maior compreensão das diferentes famílias de petróleos da bacia Sergipe-Alagoas, mas especificamente da sub-bacia Alagoas, o trabalho foi direcionado para a composição e quantificação dos HS e HPA. Este trabalho discute a identificação e concentração dos HS (*n*-alcanos) e dos HPA (ANs, AFs, AFLs, ADBTs, ETAs e ACs) de 26 óleos do campo Pilar, sub-bacia Alagoas.

BACIA SERGIPE-ALAGOAS

A bacia de Sergipe-Alagoas é uma das várias bacias sedimentares existentes ao longo da costa brasileira, cuja formação está relacionada à ruptura das placas africana e sul-americana (Lana, 1990; 1993; Mohriak *et al.*, 2000). Em sua porção terrestre a parcela *onshore* (continente) tem uma área de 13.000 km², enquanto a porção submersa *offshore* (mar) estende-se em uma área de cerca de 40.000 km², até o contorno batimétrico de 3,000 m (Mohriak *et al.*, 2000; Schiefelbein *et al.*, 2000). A bacia cobre os estados de Sergipe e Alagoas e divide-se em duas sub-bacias, Alagoas e Sergipe, separadas pelo alto de Jaboatão–Penedo, nas imediações do Rio São Francisco. Ela apresenta óleos em reservatórios *onshore* e *offshore*, e inclui petróleos da era Neocomiana-Turoniana com uma combinação de três rochas geradoras: a Barra Neocomiana-Barremiana de formação Ituíba, a foto-

marinha de formação Aptiana-Ibura, e possivelmente rochas marinhas do intervalo Albiano-Tutoriano (Mohriak *et al.*, 2000; Schiefelbein *et al.*, 2000). Os óleos do campo Pilar são gerados na formação Coqueiro Seco (CSO).

METODOLOGIA

Amostras

Os 22 óleos PIR-A, PIR-C, PIR-D, PIR-F, PIR-L, PIR-M, PIR-N, PIR-E, PIR-G, PIR-H, PIR-I, PIR-J, PIR-K, PIR-P, PIR-Q, PIR-R, PIR-B, PIR-O, PIR-S, PIR-T, PIR-U, PIR-V, representando diferentes profundidades (Figura 1) e 3 óleos PIR-166X; PIR-176Y e PIR-168Z sem definição de profundidade foram coletados no campo Pilar, pela Petrobras setor UN-SEAL/ATP-ALA (Alagoas).

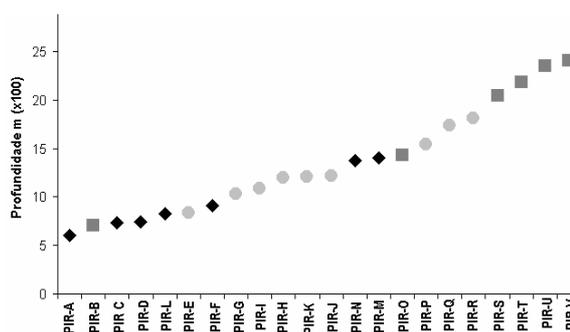


Figura 1: Gráfico em barras mostrando a distribuição das amostras por profundidade (m) no campo Pilar, sub-bacia Alagoas. Legenda: losango= óleos pesados; quadrado= óleos leves e bola= óleos médios.

Limpeza e Condicionamento da Coluna

As colunas SPE (500 mg. 3 mL⁻¹) com fases estacionárias gel de sílica (Si) 40-120 mesh, foram previamente eluídas com 6 mL de DCM com pressão positiva. O volume morto foi removido com pequena pressão e as colunas ativadas em estufa a 40 °C por 12 horas. Antes da adição da amostra as colunas SPE foram condicionadas com 3 mL de hexano e o volume morto removido. Todas as etapas envolvendo solvente foram realizadas

com pressão positiva.

Separação dos óleos por SPE/Si

A amostra do óleo (70-80 mg) foi transferida com n-pentano (3 x 50 µL) para a coluna SPE/Si previamente condicionada. A fração dos hidrocarbonetos saturados (HS) foi eluída com 3 mL de hexano (Fração F1) e os hidrocarbonetos aromáticos (HPA) eluídos com 5 mL DCM (Fração F2). As frações F1 e F2 foram concentradas em N₂ gasoso antes das análises por CG-DIC e/ou CG/EM para um volume final de 1 mL e 200 µL, respectivamente.

Análise por cromatografia gasosa (CG-DIC)

As análises por CG foram realizadas em aparelho Shimadzu, GC-2010, com Detector de Ionização de Chama (DIC) e injetor split/splitless. O aparelho operou com coluna capilar fundida DB-5 (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm de espessura do filme), Hidrogênio como gás de arraste (1 mL/min.) e pressão inicial de 50 Kpa. Programas de temperatura CG: **HPA:** 60 °C (5 min.), 4 °C/min., 300 °C (20 min.). **HS:** 50 °C (0 min.), 10 °C/min., 175 °C, 6 °C/min., 225 °C, 4 °C/min. até 300 °C (15,00 min.).

Análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

As frações F1 e F2 foram analisadas em CG-EM Shimadzu QP5050A, com coluna capilar fundida DB-5 (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm de espessura do filme). As amostras foram analisadas por monitoramento de íon (SIM), modo de ionização energia 70 eV, corrente do filamento 220 µA, temperatura da fonte 190 °C, e multiplicador de voltagem 2000 V. As seguintes classes foram monitorados ao longo de toda a corrida pelos seus íons característicos: ANs (m/z 128, 142, 156, 170); AFs (m/z

178, 192, 206, 220); ETAs (m/z 231, 245); AFLs (m/z 166, 180 e 194), AFLOs (m/z 166, 180 e 194) e ACs (m/z 228 e 242). Na determinação por CG-EM a programação de temperatura foi à mesma usada para CG-DIC.

Identificação por CG-DIC e CG-EM

A identificação por CG-DIC, foi feita pelo estudo do tempo de retenção uniforme para a série homóloga nC₁₀ a nC₃₅ dos n-alcenos. A identificação dos HPA por CG-EM foi realizada pela comparação dos espectros de massas de cada composto comparado com a biblioteca de padrões, e com um óleo padrão anteriormente caracterizado no grupo (Lima *et al.*, 2007; Silva, 2005; Lima, 2005).

Quantificação

A quantificação dos n-alcenos (µg.g⁻¹) foi determinada em relação à área do padrão interno (PI) esqualano (ESQ) na concentração de 12.8386 ng.10 µL⁻¹, pela co-injeção de 1 µL com a amostra no CG. Os HPA foram quantificados em cada fragmentograma (m/z) pela co-injeção (1 µL) com uma solução de 1,1-binafitil deuterado (2.0953 ng.10 µL⁻¹) como padrão interno (PI). O fator resposta 1 foi considerado para todos os compostos. Nos dois casos n-alcenos e HPA a área do pico desejado C (µg.g⁻¹) foi calculada pela seguinte Equação: Concentração de C (µg.g⁻¹) = (área C/área PI) x (1.000/ mg óleo) x PI (µg). Na análise por CG-DIC na fração F2 foi co-injetado 1 µL da solução de dodecano (C12) em diclorometano (1 mg.mL⁻¹) para confirmar ausência de n-alcenos na fração F2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perfil das frações F1 e F2

Os 22 óleos discutidos neste

trabalho foram coletados no campo Pilar em diferentes profundidades (Figura 1, Tabela 1) e classificados como óleos leves (API >39), médios (36 < API < 38) e pesados API < 34). Os óleos foram estudados por extração em fase sólida (SPE) com fase estacionária gel de sílica (40-120 mesh), com gradiente crescente de polaridade da fase móvel e pressão positiva. Em geral os óleos são considerados pesados quando apresentam valor de API 25, no entanto, a classificação acima foi adotada pelo setor UN-SEAL/ATP-ALA (Petrobras). Os óleos leves (6), médios (9) e pesados (7) apresentam nos cromatogramas parciais da fração eluída com Hexano (fração F1), séries homólogas de *n*-alcanos de nC_{10} a nC_{35} (Figuras 2, 3 e 5). A distribuição dos *n*-alcanos para os óleos leves e médios apresenta máximos entre nC_{14} - nC_{15} (Figura 2) e nC_{12} - nC_{13} (Figura 3),

respectivamente. Os óleos pesados apresentam distribuição bimodal com máximos nas regiões entre nC_{11} - nC_{17} e nC_{21} - nC_{25} (Figura 5). Os óleos estudados apresentam distribuição de *n*-alcanos com predominância de ímpares sobre pares (Figuras 2, 3 e 5). A presença de *n*-alcanos (nC_{10} a nC_{35}) em todos os óleos sugere óleos não biodegradados.

Os isoprenoides acíclicos do tipo pristano ($C_{19}H_{40}$) e fitano ($C_{20}H_{42}$) são derivados da quebra da cadeia lateral da clorofila durante a diagenese, formando o álcool insaturado fitol (Killops & Killops, 2005). Em condições óxicas o fitol oxida-se a ácido fitênico, e sofre descarboxilação e redução formando o pristano (P). Em condições anóxicas o fitol é reduzido gerando fitano (F). Embora pristano e fitano sejam considerados como derivados da cadeia lateral da clorofila,

Tabela 1: Relação entre profundidade metros (m), razão pristano/fitano (P/F), P/*n*-C17 e F/*n*-C18 para os óleos pesados, médios e leves do campo Pilar.

ÓLEOS/pesados API < 34	Profundidade *m	RAZÃO P/F	P/<i>n</i>-C17	F/<i>n</i>-C18
PIR-A	-605/-609	1,92	0,75	0,45
PIR-C	-734/-744	2,06	0,85	0,39
PIR-D	-742/-750	2,33	0,64	0,33
PIR-F	-914/-966	1,88	0,46	0,29
PIR-L	-826/-829	1,79	0,70	0,45
PIR-M	-1398/-1402	2,02	0,49	0,35
PIR-N	-1371/-1373	2,02	0,67	0,42
Médios 36 < API < 38				
PIR-E	-839/-844	1,50	0,97	0,66
PIR-G	-1027/-1270	2,22	0,20	1,51
PIR-H	-1202/-1209	1,49	0,19	0,14
PIR-I	-1086/-1091	1,96	0,51	0,27
PIR-J	-1214/-1217	2,12	0,23	0,15
PIR-K	-1209/-1216	2,04	0,34	0,19
PIR-P	-1542/-1562	1,77	0,28	0,19
PIR-Q	-1740/-1751	2,37	0,27	0,18
PIR-R	-1807/-1820	1,61	0,34	0,19
Leves API > 39				
PIR-B	-706/-770	2,09	0,54	0,26
PIR-O	-1431/-1433	2,34	0,54	0,24
PIR-S	-2040/-2090	2,37	0,81	0,37
PIR-T	-2180/-2216	2,18	0,73	0,36
PIR-U	-2351/-2366	1,98	0,75	0,41
PIR-V	-2410/-2414	2,27	0,63	0,29

*Profundidade verdadeira (cota abaixo do nível do mar, descontando o efeito da topografia e desvio dos poços).

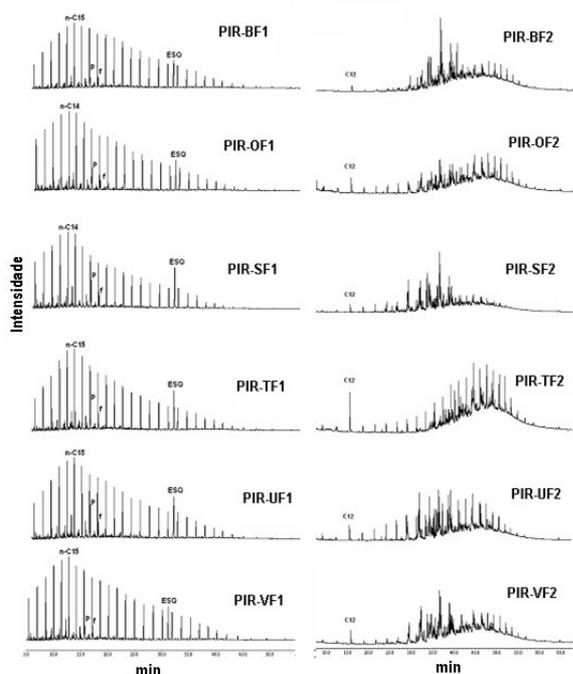


Figura 2: Cromatograma parcial (CG-DIC) representando as frações F1 e F2 obtidas por SPE/Si. Óleos leves campo Pilar. Ordem de profundidade (Figura 1).

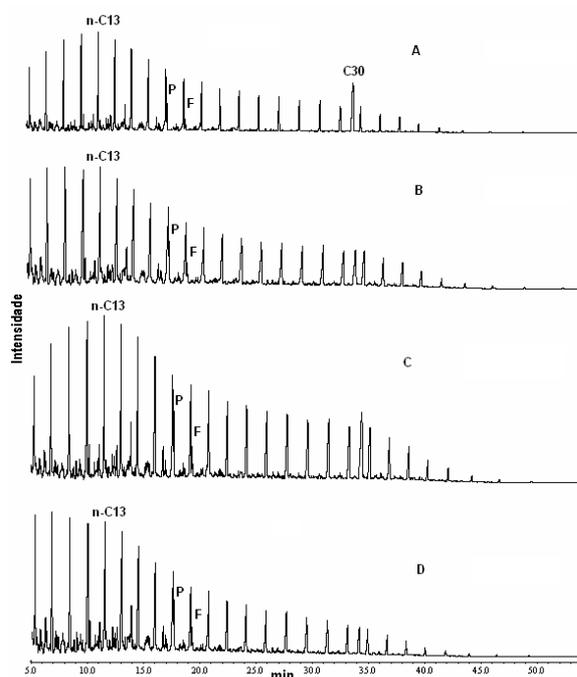


Figura 3: Cromatograma parcial (GC-DIC) representando a fração F1 isolada por SPE/Si. Óleos médios campo Pilar agrupados pelo perfil da fração F1: grupo A óleos: PIR-G, PIR-I; grupo B óleos: PIR-E, PIR-H, PIR-Q; grupo C óleos: PIR-J, PIR-P; grupo D óleos: PIR-R, PIR-K.

outras fontes como tocoferol são também citadas (Peter & Moldowan, 1993). A

razão pristano/fitano (P/F) é usada normalmente para indicar potencial óxido ou anóxico da rocha geradora. A razão P/F maior que um ($P/F > 1$) indica ambiente deposicional oxidante (óxido) e a razão menor que um ($P/F < 1$) indica ambiente deposicional redutor (anóxico). Em todos os óleos estudados a razão P/F foi maior do que um, ficando no intervalo entre 1,5 e 2,37 (Tabela 1), sugerindo ambiente de geração do petróleo em condições óxicas.

A razão P/nC_{17} e F/nC_{18} diminui durante a maturação do petróleo, como resultado da geração contínua de *n*-alcanos, e conseqüentemente em óleos maduros a razão P/nC_{17} e F/nC_{18} é menor que um. Por outro lado, o aumento da razão P/nC_{17} e F/nC_{18} para valores maiores que um, é uma indicação da ação de micro-organismos no petróleo, uma vez que, em processos de biodegradação, os primeiros compostos a serem degradados são os alcanos lineares (Killops & Killops, 2005). Em todos os óleos estudados os valores P/nC_{17} e F/nC_{18} (Tabela 1) são menores que um, indicando óleos maduros.

A quantificação dos *n*-alcanos nos cromatogramas parciais obtidos por CG-DIC, com esqualano como padrão interno (Figura 6) mostra que a concentração individual dos *n*-alcanos variou significativamente entre os óleos leves, médios e pesados. Valores abaixo de $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ foram observados para os óleos pesados e a cima de $0,04 \mu\text{g.g}^{-1}$ para os óleos leves e médios (Figura 6). Entre os óleos médios o óleo PIR-R, localizado a -1807/-1820 m, apresenta a maior concentração de *n*-alcanos totais com valores acima de $0,08 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Figura 6). Os óleos leves independente da profundidade, como o óleo PIR-B em reservatório a -706/-770 m e os óleos em reservatórios mais profundos como PIR-U (-2351/-2366 m) e PIR-V (-2410/-2414 m) apresentam a mesma concentração de *n*-alcanos em torno de $0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 1;

Figura 6). A abundância ($\mu\text{g.g}^{-1}$) dos *n*-alcanos nos óleos pesados é menor comparada aos óleos médios e leves (Figura 6).

O perfil de um óleo constitui sua impressão digital, representa a sua composição química, e muitos parâmetros são sugeridos entre eles podemos destacar a biodegradação, a maturação térmica e a origem da matéria orgânica. Nos óleos estudados observamos diferenças significativas de composição entre os óleos. Todos os óleos estudados, de maneira geral, independente do valor de API e da profundidade do reservatório, não apresentam diferenças significativas nos parâmetros P/F, F/nC₁₈ e P/nC₁₇ (Tabela 1), mas diferenças significativas na abundância ($\mu\text{g/g}$) dos *n*-alcanos entre os leves, médios e pesados (Figura 6). Pelo perfil da fração F2, mostrado da Figura 4, os óleos médios foram organizados em 4 grupos: E= óleos PIR-E, PIR-I e PIR-J; F= óleos PIR-G e PIR-H; G= óleos PIR-P, PIR-Q e PIR-R; H= óleo PIR-K. A composição química da fração F2 traz novos dados para a impressão digital do óleo, auxiliando na determinação das características importantes do óleo.

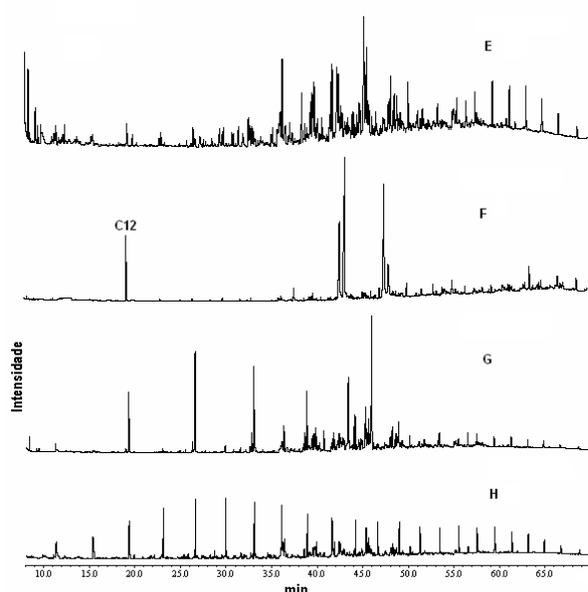


Figura 4: Cromatograma parcial (GC-DIC) representando as frações F2 isolada por SPE/Si. Óleos médios campo Pilar agrupados pelo perfil da fração F2: grupo E

óleos: PIR-E, PIR-I, PIR-J; grupo F óleos: PIR-G, PIR-H; grupo G óleos: PIR-P, PIR-Q, PIR-R; grupo H óleo: PIR-K.

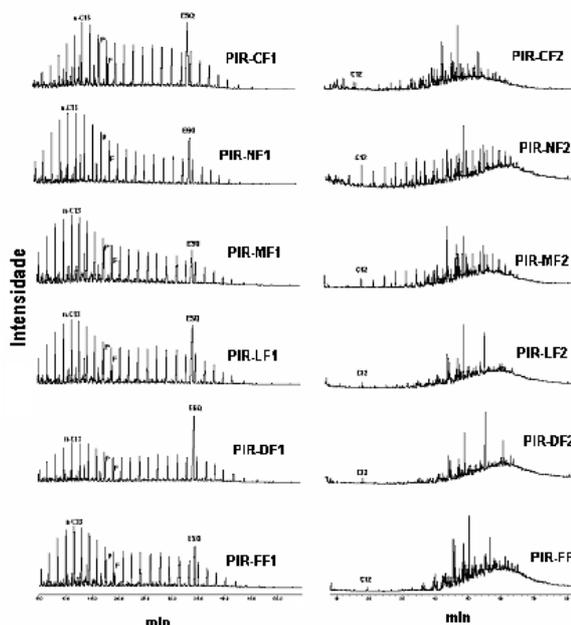


Figura 5: Cromatograma parcial (CG-DIC) das frações F1 e F2 isolada por SPE/Si. Óleos pesados campo Pilar. Ordem de profundidade (Figura 1).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Os HPA são compostos comuns em sedimentos e óleos e suas origens podem ser atribuídas a plantas, algas e bactérias. Fontes diferentes de matéria orgânica freqüentemente contêm os mesmos constituintes HPA, mas apresentam diferenças na proporção relativa dos constituintes dentro de uma mesma classe. Muitos dos parâmetros de maturação dos HPA têm como base a abundância relativa dos compostos metilados. Os HPA foram analisados pelos fragmentos de massas (*m/z*) característicos de cada classe: ANs (*m/z* 128, 142, 156, 170); AFs (*m/z* 178, 192, 206, 220); ETAs (*m/z* 231, 245); AFLs (*m/z* 166, 180 e 194), AFLOs (*m/z* 166, 180 e 194) e ACs (*m/z* 228 e 242). Os óleos estudados são abundantes nos compostos HPA com 2, 3 e 4 anéis aromáticos condensados pertencentes as classes dos: naftalenos (ANs),

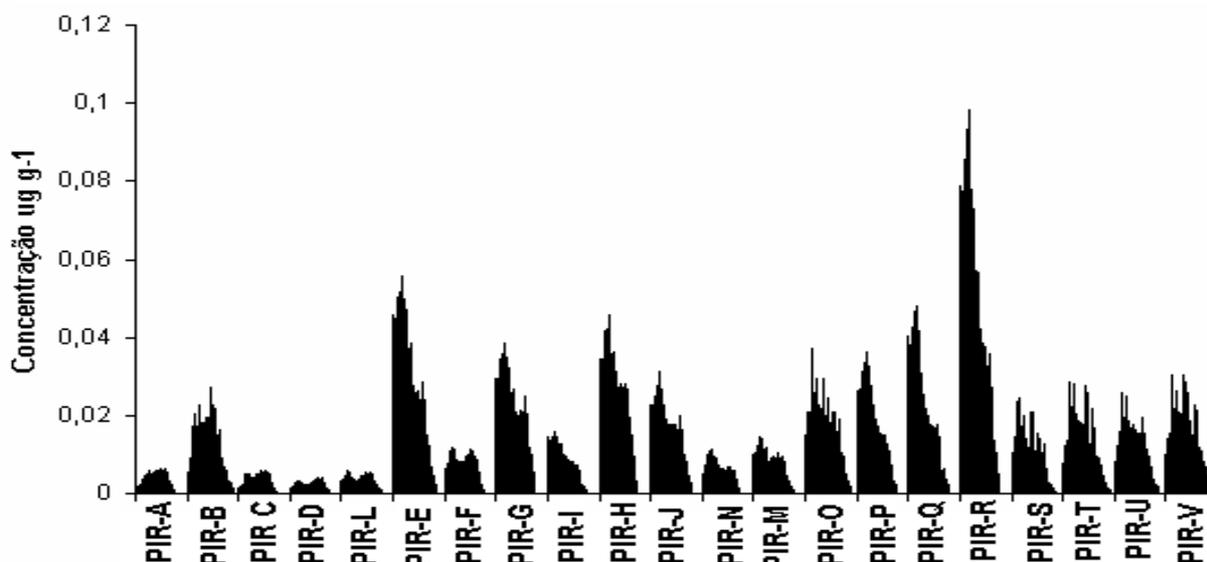


Figura 6: Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) por grama de óleo, da série homóloga dos *n*-alcanos presentes nas frações F1 dos óleos: leves (PIR- B, -O, -S, -T, -U, -V); médios (PIR- E, -G, -H, -I, -J, -P, -Q, -R) e pesados (PIR-A, -C, -D, -F, -L, -M, -N), do campo Pilar, sub-bacia Alagoas. ESQ= esqualano como padrão interno.

fluorenos (AFIs), fenantrenos (AFs), crisenos (ACs), fluorenonas (AFOs) e seus derivados metilados (Figura 7). Os esteranos triarômáticos (ETAs) não foram identificados em todos os óleos estudados.

Os alquilnaftalenos (ANs) são os compostos da fração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que estão em maior concentração em óleos e sedimentos e a distribuição de ANs varia com a fonte da matéria orgânica, a maturação térmica e a biodegradação (Peter *et al.*, 2005; Kilops & Kilops, 2005). Os óleos estudados, aqui representados pelo óleo PIR-H (Figura 8), apresentam a mesma distribuição para os alquilnaftalenos MN (m/z 142), DMN (m/z 156) e TMN (m/z 170) identificados por comparação com outros óleos anteriormente trabalhados no grupo. No gráfico em barras da Figura 9, as abundâncias relativas dos C1-C3- alquilnaftalenos são distintas entre os óleos PIR-166X e PIR168Z. O óleo PIR-168Z apresenta a maior abundância para quase todos os isômeros quantificados, com o isômero 2-MN como composto de elevada concentração na amostra, entorno de $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Segundo a

literatura em óleos de maturação elevada à distribuição dos isômeros ANs refletem suas estabilidades térmicas $\text{MN} > \text{DMN} > \text{TMN}$ (Alexander *et al.*, 1985; van Aarsen *et al.*, 1999). No óleo PIR-168Z os isômeros TMN estão em quantidade relativas baixas comparadas com os isômeros MN e DMN (Figura 9) reforçando a indicação anterior de óleos

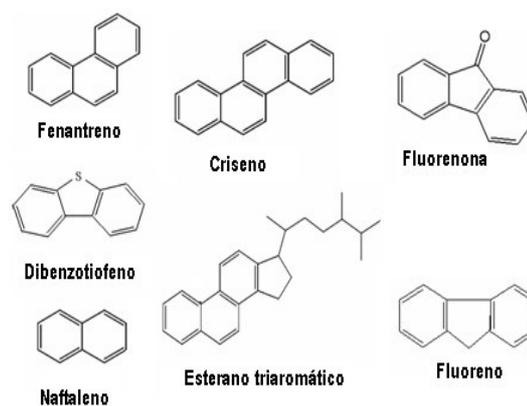


Figura 7: Estrutura das classes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) presentes nos óleos estudados.

maduros. Já o óleo PIR-166X apresenta os isômeros MN em concentração relativa menor do que os TMN (Figura 9). Situação assim é descrita na literatura para óleos biodegradados, no entanto, o óleo PIR-166X apresenta na fração F1

abundância alta de *n*-alcanos impedindo, por este parâmetro, classificá-lo como óleo biodegradado. No entanto o reservatório em épocas diferentes pode ter sido preenchido com óleos de diferentes maturidades, ou o óleo do reservatório ter sido biodegradado e depois preenchido com óleo não biodegradado. Segundo Bennett & Larter (2007) a composição do óleo em um reservatório representa uma mistura de óleos em muitas fases de maturação, e a maturação de um óleo pode ser medida usando dados quantitativos em relação aos hidrocarbonetos aromáticos, uma vez que estes compostos como, por exemplo, fenantrenos apresentam poucas mudanças durante a janela de geração do óleo.

Entre os compostos HPA identificados nos cromatogramas reconstituídos de íons das frações F2 destacamos: fenantrenos F (m/z 178); metilfenantrenos MF (m/z 192); criseno C (m/z 228) e metilcriseno MC (m/z 242), estes compostos estão em abundância relativa alta em todos os óleos estudados (Figura 10). No Cromatograma reconstituído de íons da Figura 11 destacamos: fluoreno (m/z 166), metilfluoreno (m/z 180) e trimetilfluoreno (m/z 194). Neste mesmo cromatograma foi observada a presença de fluorenona (m/z 180) e metilfluorenonas (m/z 194) em quantidades relativas altas. Segundo Bennett & Larter (2000) as fluorenonas são produtos de oxidação dos compostos aromáticos na presença de luz. Esta oxidação pode ocorrer também durante o período de armazenamento do óleo.

A classe dos esteranos triaromáticos (ETAs) são derivados exclusivamente da aromatização dos esteranos mono-aromáticos (EMAs) durante a diagênese. Com o aumento da maturidade e com a perda de uma metila, os EMAs são aromatizados nos anéis A e B, originando os ETAs. Os ETAs estão em maior abundância em óleos e

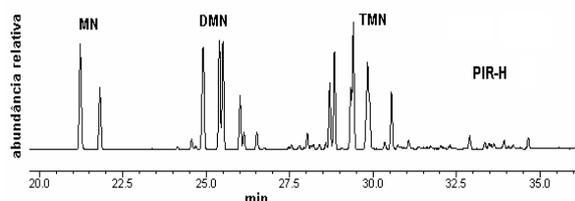


Figura 8: Cromatograma reconstituído de íons para os MN (m/z 142), DMN (m/z 156) e TMN (m/z 170) identificados nos óleos estudados.

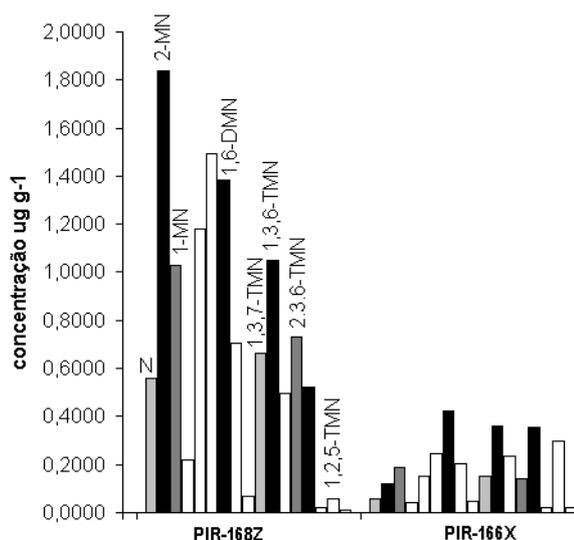


Figura 9: Gráfico em barra comparando concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) por grama de óleo para os óleos PIR166 X e PIR168Z. 1,1-binafetil deuterado como padrão interno.

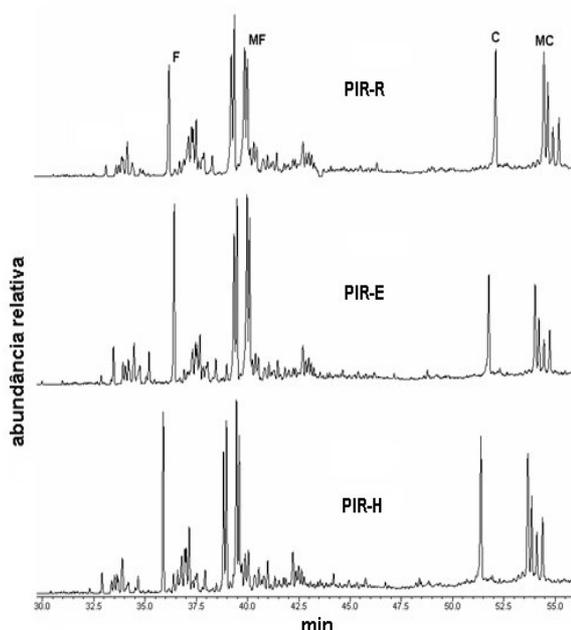


Figura 10: Cromatograma reconstituído de íons para as classes: fenantrenos F (m/z 178); metilfenantrenos MF (m/z 192); criseno C (m/z 228) e metilcriseno MC (m/z 242), identificados nos óleos PIR-R, PIR-E e PIR-H.

sedimentos maduros (Dahl *et al.*, 1995; Saigó, 2000). O RIC m/z 231 (Figura 12) apresenta a distribuição da série homóloga dos ETAs variando de C₂₆ a C₂₈ com o isômero R > S e predominância do C₂₈ ETA, para o óleo PIR-176Y. Entre os óleos estudados, em algumas amostras, não foi possível identificar com segurança os ETAs. Segundo a literatura (Melo *et al.*, 1988; 1994; 2000) óleos de origem lacustre salina e de água doce apresentam baixa concentração de esteranos, enquanto óleos de origem marinha e hipersalina apresentam concentração alta destes compostos.

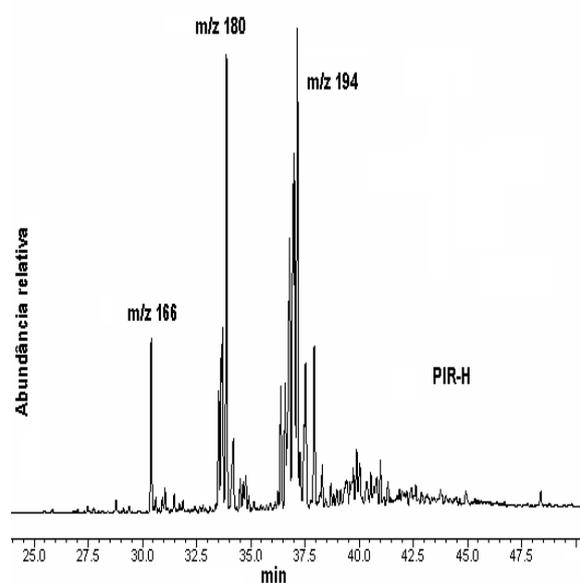


Figura 11: Cromatograma reconstituído de íons para alquilfluorenos (AFLs - m/z 166, m/z 180 e m/z 194) e alquilfluorenonas (AFLOs - m/z 180 e m/z 194) identificados na fração F2 para os óleos estudados.

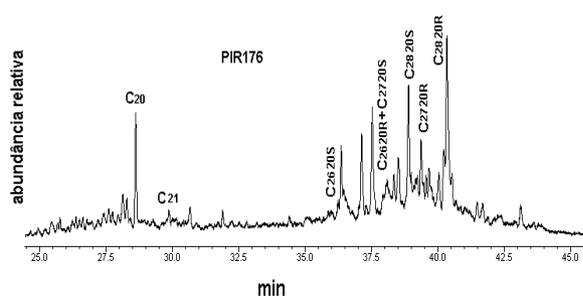


Figura 12: Cromatograma reconstituído de íons para série homóloga dos esterano triarômicos ETAs (m/z 231) presentes no óleo PIR176Y da sub-bacia Alagoas.

CONCLUSÕES

Todos os óleos leves, médios e pesados estudados apresentam a série homologa de *n*-alcanos de *n*C₁₀ a *n*C₃₅ com predominância de ímpares sobre pares. A distribuição dos *n*-alcanos, para os óleos leves e médios, apresenta máximo entre *n*C₁₄-*n*C₁₅ e *n*C₁₂-*n*C₁₃, respectivamente. Os óleos pesados apresentam distribuição bimodal com máximos na região entre *n*C₁₁-*n*C₁₇ e *n*C₂₁-*n*C₂₅. Os óleos, independente do valor de API e da profundidade do reservatório, não apresentam diferenças significativas nos parâmetros P/F, F/*n*C₁₈ e P/*n*C₁₇. Apesar dos óleos apresentarem a mesma distribuição de *n*-alcanos, eles diferem na concentração (µg.g⁻¹) destes compostos. Valores abaixo de 0,02 µg.g⁻¹ foram encontrados para os óleos pesados e a cima de 0,04 µg.g⁻¹ para os óleos leves e médios.

Com exceção dos esteranos triarômicos (ETAs) os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com 2, 3 e 4 anéis condensados e pertencentes as classes dos naftalenos (ANs), fluorenos (AFIs), fenantrenos (AFs), crisenos (ACs) e fluorenonas (AFOs) e seus derivados alquilados foram identificados em todos os óleos. A abundância relativa e a concentração (µg.g⁻¹) dos HPA e seus derivados alquilados, dentro de cada classe estudada, foram diferentes entre os óleos. Os resultados deste estudo de comparação do perfil das frações F1 e F2 mostram que temos, entre os óleos, mais diferenças no perfil das frações F2 do que F1. Este estudo reafirma o potencial dos compostos presentes na fração F2 e como os mesmos podem acrescentar dados relevantes para a comparação entre os óleos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras –

SETOR UN-SEAL/ATP-ALA (Alagoas) pelas amostras de petróleo. Ao CNPq, CNPq/CTPETRO e FAPEAL pelo suporte

financeiro. Ao Dr. Cláudio Borba (Petrobras) as sugestões valiosas na interpretação dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; ROWLAND, S.J.; SHEPPARD, P.N.; CHIRILA, T.V. (1985). The effects of thermal maturity on distribution of bimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 385-395.
- VAN AARSSSEN, B.G.K.; BASTOW, P.T.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.J. (1999). Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Org. Geochem.*, **30**: 1213-1227.
- BENNETT, B. & LARTER, S.R. (2000). The isolation, occurrence and origin of fluorenones in crude oils and rock extracts. *Org. Geochem.*, **31**: 117-126.
- BENNETT, B. & LARTER, S.R. (2007). Application of molecular markers to petroleum maturity assessment. 23rd International Meeting on Organic Geochemistry. 9th-14th September 2007 in Torquay, Devon, United Kingdom.
- DAHL, J.; MOLDOWAN, M.; SUMMONS, R.E.; MCCAFFREY, M.A.; LIPTON, P.; WATT, D.S.; HOPE, J.M. (1995). Extended 3 β -alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in crude oils and rock extracts. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **59**: 3717-3729.
- FAN PU; PHILP, R.P.; ZHENXI, L.; GUANGGUO, Y. (1990). Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments. *Org. Geochem.*, **16**: 427-435.
- HUNT J.M. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2 ed., Freeman, New York.
- KILLOPS, S. & KILLOPS, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*, 2 ed., Blackwell Publishing.
- LANA, M.C. (1990). Bacia de Sergipe-Alagoas: uma hipótese de evolução tectono-sedimentar. In: Raja Gabaglia, G.P. & Milani, E.J., (eds.), *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*, Petrobras, Rio de Janeiro, p. 311-332.
- LANA, M.C. (1993). Potencial petrolífero e exploração em águas profundas da bacia Sergipe-Alagoas: Relatório Interno Petrobras, DEPEX/DINORD/SESEA, 36p.
- LARTER, S.R.; BOWLER, B.; CLARKE, E.; WILSON, C.; MOFFATT, B.; BENNETT, B.; YARDLEY, G.; CARRUTHERS, D. (2000). An Experimental Investigation of Geochromatography During Secondary Migration of Petroleum Performed under Subsurface Conditions with a Real Rock. *Geochem. Transactions*, **1**: 1-54.
- LIMA, S.F. (2005). Estudo de biomarcadores de Petróleos da Bacia Sergipe-Alagoas: hidrocarbonetos aromáticos, carbazóis e bezocarbazóis. Alagoas, Brasil: Dissertação de Mestrado. Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas 128p.
- LIMA, D.I.; LIMA, S.F.; SILVA, V.V.; SANT'ANA, A.E.G.; REBOUÇAS, L.M.C. (2007). Biomarcadores saturados em óleos da bacia Sergipe-Alagoas Brasil: Distribuição e Concentração. *Geochim. Brasil*, **21**(1): 99-110.
- MOHRIAK, W.U.; MELLO, M.R.; BASSENETO, M.; VIEIRA, I.S.; KOUTSOUKOS, E.A.M. (2000). Crystal architecture, sedimentation, and petroleum systems in the Sergipe-Alagoas basin, Northeastern Brazil, In: Mello, M.R. & Katz, B.J., (eds.), *Petroleum System of South Atlantic Margins: Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. Memoir*, **73**: 273-300.
- MELLO, M.R.; GAGLIONE, P.C.; BRASSELL, S.C.; MAXWELL, J.R. (1988). Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using

- Brazilian offshore oils. *M. Petrol. Geology*, **5**: 205-223.
- MELLO, M.R.; KOUTSOUKOS, E.A.M.; MOHRIAK, W.U.; BACOCOLI, G. (1994). Selected petroleum systems in Brazil. In: Magoon, L.B., Duw, W.G., (eds.), *The petroleum system - from source to trap*: Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. Memoir, **60**: 499-511.
- MELLO, M.R.; MOLDOWAN, J.D.; DAHL, J.; REQUEJO, A.G. (2000). Petroleum Geochemistry Applied to Petroleum System Investigation, In: Mello, M.R. & Katz, B.J, (eds). *Petroleum System of South Atlantic Margins*: Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. Memoir, **73**: 41-52.
- PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. (2005) *The Biomarker Guide – Biomarker and isotopes in the environment and human history*. v. 1 e 2, 2 ed., Cambridge.
- SAIGÓ, C. (2000). Assesment of Generation Temperatures of Crude oils, *Org. Geochem.*, **31**: 1301-1323.
- SILVA, V.V. (2005) Alquilfenóis e benzotiofenos em petróleos da bacia Sergipe-Alagoas. Brasil: Dissertação de Mestrado. Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 128p.
- SCHIELFELBEIN, C.F.; ZUMBERGE, J.E.; CAMERON, N.C.; BROW, S.W. (2000). Geochemical Comparison of Crude Oil Along the South Atlantic Margins, In: Mello, M.R. & Katz, B.J, (eds.). *Petroleum System of South Atlantic Margins*, Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. Memoir, **73**: 15-26.