Comparação de Biomarcadores "livres" *versus* ocluidos em asfaltenos de óleos brasileiros

Daniel Bastos da Silva (IC)*, Taís Freitas da Silva (PG), Débora de Almeida Azevedo (PQ); *bastosdaniel@yahoo.com.br

LAGOA-Laboratório de Geoquímica Orgânica e Ambiental, Instituto de Química, UFRJ, CT, Bl. A, 6º andar, Rio de Janeiro, 21949-900.

Palavras Chave: Asfaltenos, petróleo, CG-EM

Introdução

A estrutura molecular básica dos asfaltenos é constituída por anéis aromáticos condensados ligados por cadeias alifáticas. Devido sua característica estrutural, estas podem formar complexos tridimensionais, podendo assim ocluir ou adsorver hidrocarbonetos, dentre estes os biomarcadores, presentes no óleo. Esses compostos, uma vez ocluídos, podem estar protegidos de alterações secundárias, como por exemplo, ação de microorganismos e agentes catalisadores, por isso acredita-se que sejam remanescentes do óleo original.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo liberar esses hidrocarbonetos ocluídos em amostras de asfaltenos de óleos de bacias brasileiras e compará-los com os hidrocarbonetos livres no óleo.

Resultados e Discussão

Foram selecionadas 4 amostras de óleos de bacias sedimentares brasileiras, denomidadas CP, CL, SB e SA. Os asfaltenos foram precipitados a partir de 0,5 g de óleo adicionando-se n-heptano, centrifigados, lavados e pesados.

Após, somente os asfaltenos das amostras CP e CL foram submetidas a reações de oxidação branda com $NaIO_4$-NaH_2PO_4. Isto porque apresentaram mais de 40% em asfaltenos. Os compostos liberados após oxidação foram fracionados em coluna de sílica ativada. Em seguida as frações de hidrocarbonetos saturados foram analisadas por Cromatografia Gasosa com Detecção de Ionização por Chama (CG/DIC) e por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de massas (CG/EM) com monitoramento seletivo de íons para *m/z* 191 (terpanos) e 217 (esteranos), análise dos biomarcadores.

Pela análise dos perfis cromatográficos dos óleos totais observou-se que CP é um óleo com elevado nível de biodegradação por apresentar ausência das parafinas e CL tem características de óleos pouco biodegradado, onde as parafinas foram detectadas.

Os hidrocarbonetos saturados foram analisados e os parâmetros obtidos comparados entre livre e ocluído. As parafinas de CP foram biodegradadas em toda a série homóloga. Em CL estas foram parcialmente degradadas no óleo livre na faixa de nC24-C31.

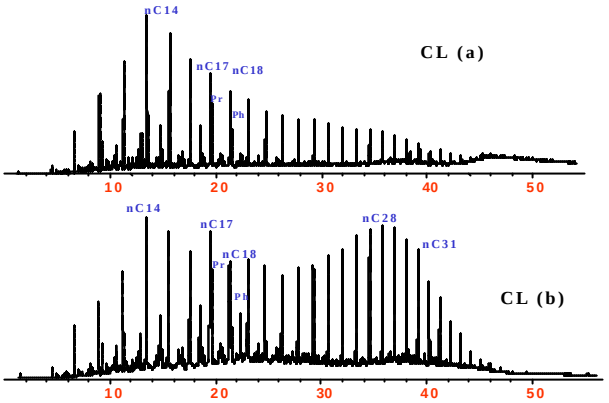

Figura 1. Cromatograma dos hidrocarbonetos saturados livres (a) e ocluidos (b) da amostra CL.

Na análise da distribuição de terpanos (*m/z* 191) foram retiradas correlações geoquímicas tais como 18a(H)-22,29,30-Trisnorneohopano/17a(H) e 21ß(H)-hopano (Tr23/H30), 17a(H),21ß(H)-29-trishomohopano (H33) 22S/(22S+22R) sendo que os biomarcadores ocluidos apresentaram valores mais baixos. Este fato pode ser devido a esses biomarcadores estarem mais protegidos pela estrutura asfaltênica e, portanto sofreram menor efeito devido a biodegradação.

Pelos cromatogramas de íon *m/z* 217, no qual foi analisado o perfil de esteranos, observou-se maior abundância de pregnanos e diasteranos em relação aos esteranos regulares na fração de biomarcadores livres, porém não significativas se comparado aos ocluidos de ambas as amostras.

Conclusões

Através dos hidrocarbonetos em geral e biomarcadores concluiu-se que o óleo ocluido nas estruturas asfaltênicas sofreram menor efeito de biodegradação se comparado aos livres. Isso foi atribuída à proteção estrutural causada pelos asfaltenos.

Agradecimentos

PRH-01/ANP, FAPERJ, CNPq, Capes

Liao Z., Geng A., 2002. **Organic Geochemistry**, 33, 1477-1486.
Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., **Biomarker Guide**, Vol.2, Cambridge University Press, 2005.