

USO DE LA TÉCNICA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER EN LA DETERMINACIÓN DE VARIACIONES EN LA COMPOSICIÓN DE CRUDOS VENEZOLANOS

Karla Quintero^{1*}, Lola De Lima², Liliana López¹.

¹Instituto de Ciencias de la Tierra. ²Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.
karla.quintero@ciens.ucv.ve

Resumen

Se estudiaron diez crudos venezolanos a partir de medidas de área en espectros de infrarrojo con transformadas de Fourier (IRTF) utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (RTA), con la finalidad de correlacionar las variaciones encontradas para cada grupo de crudo con parámetros físicos y químicos como la °API y la composición química. Los resultados muestran que los índices de longitud de cadenas, aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo correlacionan con la °API y la composición química del crudo total, los índices de alifaticidad y ramificación sólo distinguen crudos condensados o extrapesados, ya que las áreas involucradas en su cálculo permanecen relativamente constantes dentro de un amplio rango de °API. Los índices de anillos aromáticos, sustitución 2 y sulfóxido presentan variaciones que no correlacionan con la °API o la composición química de los crudos, debido a problemas de superposición de bandas.

Palabras clave: IRTF, RTA, crudos, Venezuela.

Abstract

Ten Venezuelan oils were studied using Fourier transform infrared (FTIR) with attenuated total reflectance (ATR), in order to determine possible correlations of the variations found for each oil group with physical and chemical parameters, such as °API and chemical composition. Chain length, aromaticity, substitution 1 and carbonyl indices are correlated with the °API associated to the bulk oil chemical composition; aliphaticity and branching indices only distinguish condensed or extra-heavy oils, probably because the areas involved in the calculation remain relatively constant over a wide range of °API, while the aromatic rings, substitution 2 and sulfoxide indices show variations that do not correlate with °API or chemical composition of oils, probably due to band overlap.

Keywords: FTIR, ATR, oils, Venezuelan.

Introducción

La técnica de IRTF ha sido ampliamente usada en la determinación de la composición química de mezclas complejas, tales como el crudo, incluyendo el uso de índices composicionales que permiten cuantificar compuestos alifáticos, aromáticos y grupos funcionales¹. Dichos índices han sido utilizados para determinar compartimentalización y conectividad vertical en yacimientos de petróleo² demostrando que es posible obtener información que puede ser correlacionada con otras técnicas de análisis rutinarias y que inclusive, en algunos casos se pueden refinar las interpretaciones obtenidas por esas técnicas. Sin embargo, aún no se ha mostrado la correlación del método con algún parámetro físico o químico, como la gravedad API o la composición química, que permita relacionarlo posteriormente con alguna variable del ambiente geoquímico, por ejemplo: la madurez, el tipo de querógeno o el grado de alteración por biodegradación. En este trabajo se correlacionaron parámetros físicos y químicos, como la gravedad API y la composición química, con los índices composicionales de 10 crudos venezolanos, obtenidos mediante la técnica de IRTF con RTA.

Materiales y métodos

Diez muestras de crudos venezolanos con °API entre 8 y 42, fueron caracterizados por la adquisición de espectros de infrarrojo por RTA, en un equipo de infrarrojo marca Thermo Nicolet modelo 380 operado en modo transformadas de Fourier, equipado con un accesorio RTA múltiple marca Thermo Nicolet modelo Smart multi Bounce HATR. Para la adquisición de los espectros, una gota de crudo se esparció en el cristal de SeZn del accesorio RTA hasta generar una película de crudo, obteniendo así espectros en porcentaje de transmitancia con un intervalo espectral de 4000 a 650 cm⁻¹ y resolución de 4 cm⁻¹, sin embargo, para realizar las mediciones de área, el eje de las ordenadas fue transformado a porcentaje de absorbancia. El procesamiento y la obtención de las áreas de banda se realizaron con el software Omnic 7.3 y para asegurar la reproducibilidad de los datos, cada muestra se analizó por triplicado.

Las áreas bajo las bandas medidas fueron de 724, 743, 814, 864, 1030, 1376, 1460, 1600, 1700, 2872, 2962, 2953 y 2926 cm⁻¹ correspondientes a la absorción de energía infrarroja de enlaces relacionados con

hidrocarburos alifáticos, aromáticos y grupos funcionales, posteriormente se calcularon relaciones o índices entre las áreas¹.

Resultados y discusión

Las relaciones de área o índices calculados fueron graficados de acuerdo con el tipo de crudo (Fig. 1), para definir en cuales se distinguen variaciones en la composición química de crudos venezolanos.

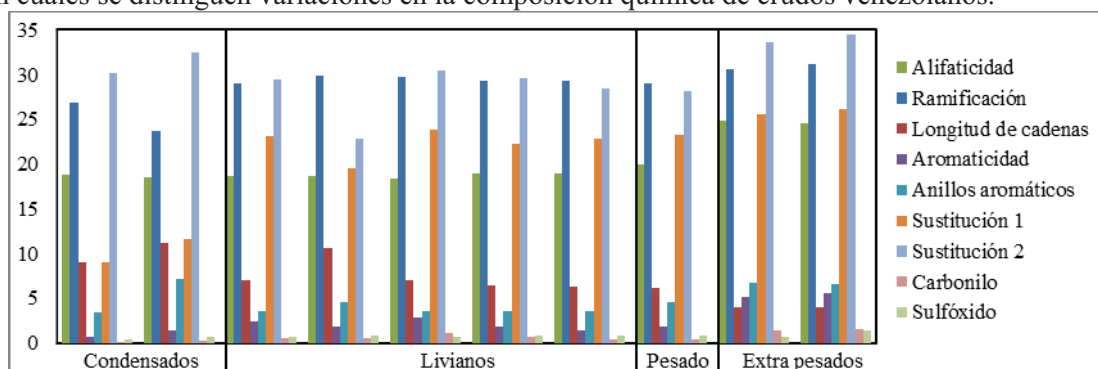


Figura 1 Índices utilizados para describir la composición química de crudos¹ medidos con la técnica de RTA.

Al comparar el comportamiento de diferentes índices composicionales se observan tres grupos, el primero de ellos corresponde a los índices que discriminan los crudos por su gravedad API, lo que es relacionado directamente con el cambio en la composición química del crudo total conforme varía un parámetro físico como la $^{\circ}\text{API}$, ejemplo de este comportamiento es el mostrado por el índice de longitud de cadenas, el cual es directamente proporcional a la $^{\circ}\text{API}$ producto de un incremento en la cantidad de moléculas lineales correspondientes a enlaces $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (metilenos) vibrando a la misma frecuencia (724 cm^{-1}) conforme aumenta la $^{\circ}\text{API}$, una respuesta similar es obtenida por los índices de aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo.

El segundo grupo, está conformado por los índices de alifaticidad y ramificación que sólo permiten diferenciar crudos condensados o extra pesados de los demás crudos, en este caso el comportamiento mostrado también puede ser explicado por un cambio en la composición química de los crudos conforme varía la $^{\circ}\text{API}$, sin embargo el parámetro medido no está discriminando la totalidad de los crudos debido a que, las vibraciones correspondientes a enlaces $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ (metílicos) en cadenas alquílicas lineales, ramificadas y ciclo alcanos (1460 y 1375 cm^{-1}) varían en contribución individual, pero su sumatoria permanece relativamente constante entre los crudos.

Por último, existe un grupo de índices cuyo comportamiento no puede ser asociado con su $^{\circ}\text{API}$ o su composición química. Para el cálculo de estos índices están involucradas áreas del espectro de infrarrojo en donde ocurre superposición de señales, como es el caso de las áreas con frecuencia de 870 , 812 y 743 cm^{-1} utilizadas para el índice de anillos aromáticos y sustitución 2, en donde se registran además de las vibraciones de flexión del enlace $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, una serie de bandas de vibraciones de flexión anular³. Un comportamiento similar es encontrado para el índice sulfóxido.

Conclusiones

Variaciones en la composición de crudos venezolanos con $^{\circ}\text{API}$ entre 8 y 42, pueden ser descritas e identificadas usando índices composicionales, calculados a partir del área de las bandas de los espectros de infrarrojo obtenidos mediante la técnica de reflectancia total atenuada. Los índices calculados que mejor describen el cambio en la composición química de crudos totales conforme varía la $^{\circ}\text{API}$ son longitud de cadenas, aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado CDCH-UCV (PG-03-00-6518/2006) y LOCTI (TOTAL y REPSOL).

Referencias

- [1] Lamontagne J., Dumas P., Mouillet V., Kister J., *Fuel.*, 2001; 80: 483 – 488.
- [2] Permanyer A., Douifi L., Lahcini A., Lamontagne J., Kister J., *Fuel.*, 2002; 81: 861-866.
- [3] Silverstein R., Webster F., Kiemle D., *Spectrometric identification of organic compounds*. 2005; Jons Wiley & Sons, Inc, 499 pp.