

## **ANÁLISIS DE CRUDOS VENEZOLANOS POR INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR), USANDO DOS MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE MEDICIÓN: TRANSMISIÓN Y REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (RTA)**

*KARLA QUINTERO<sup>1</sup>, LILIANA LÓPEZ<sup>1</sup>, LOLA DE LIMA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Centro de Geoquímica. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

e-mail: karla.quintero@ciens.ucv.ve

<sup>2</sup> Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela

Recibido: mayo 2015

Aprobado para publicación: diciembre 2016

### **RESUMEN**

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo es una técnica de análisis utilizada dentro del área de geoquímica orgánica para caracterizar sustancias húmicas, querógenos, asfaltenos, resinas y carbones. En el caso de crudos, las caracterizaciones han estado basadas en el cálculo de índices de correlación, sin discriminar entre las técnicas espectroscópicas. Con el objetivo de caracterizar y comparar diferentes crudos basados en técnicas espectroscópicas (transmisión y reflectancia total atenuada con accesorio simple y múltiple) se analizaron diez muestras de crudos venezolanos, entre 8° y 42° API. En los espectros analizados por triplicado, se determinaron las áreas para las bandas correspondientes a los enlaces de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y grupos funcionales con oxígeno. Los resultados permitieron establecer diferencias en el número, forma, resolución e intensidad de las bandas, debidas a las características de cada crudo y a las técnicas de medición. Del conjunto de crudos analizados, los condensados muestran las mayores diferencias entre todas las señales, independientemente del método de medición utilizado. Para todos los crudos analizados, la mayor reproducibilidad en los resultados se observó al utilizar reflectancia total atenuada con accesorio múltiple por lo que este método se recomienda para el estudio de crudos en el intervalo de livianos a extra pesados.

Palabras clave: FTIR, transmisión, reflectancia total atenuada, crudo

## **ANALYSIS OF VENEZUELAN CRUDE BY FOURIER TRANSFORMS INFRARED (FTIR), USING TWO SPECTROSCOPIC METHODS OF MEASUREMENT: TRANSMISSION AND ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE (ATR)**

### **ABSTRACT**

Infrared spectroscopy is used in organic geochemistry as an analysis technique to characterize humic substances, kerogen, asphaltene, resins and carbon. In the case of crudes, characterizations have been done calculating correlation coefficients without discriminating between spectroscopic techniques. In order to compare and characterize different crude oils based on transmission and reflectance techniques, with single and multiple accessories, ten Venezuelan crude oil samples in the range from 8° to 42° API were analyzed. From each crude oil three spectra were obtained using spectroscopic techniques. The areas for the bands corresponding to aliphatic, aromatic hydrocarbon links and functional groups with oxygen were determined. The results allowed to establish differences in numbers, shape, resolution and intensity of the bands due to the characteristics of each crude oil and measurement techniques. From the group of crude oils analyzed, the condensates show the greatest differences among all the signals regardless the measurement technique used. For all crude oils analyzed, the highest reproducibility was observed when the technique of multiple-accessories attenuated total reflectance was used. Therefore, this method is recommended for the analysis of crude oils in the range of light to extra heavy.

Keywords: FTIR, transmission, attenuated total reflectance, crude oils

## INTRODUCCIÓN

En espectroscopia de absorción en el infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), la preparación de la muestra depende del accesorio utilizado para realizar las medidas, de la naturaleza de la muestra y del tipo de análisis (cualitativo o cuantitativo). Cuando se trata del accesorio, es posible obtener espectros FTIR haciendo uso de los fenómenos de transmisión y reflexión; en el caso de este último, existen además los de reflexión total interna, difusa y especular (Griffiths y De Haseth, 2007; Rubinson y Rubinson, 2001; Skoog, Holler y Crouch, 2011; Tasumi y Sakamoto, 2015).

Para el caso de las muestras que involucran materia orgánica de distinto origen, madurez y alteración, la espectroscopia de absorción en el infrarrojo es utilizada comúnmente como técnica de análisis; específicamente dentro del área de geoquímica orgánica su uso permite caracterizar sustancias húmicas, querógenos, asfaltenos, resinas y carbones (Durand, 1980; Kister, Pieri, Alvarez, Diez y Pis, 1996; Boukir, Guiliano, Asia, El Hallaoui y Mille, 1998; Rivero, Senesi, Paolini y D’Orazio, 1998; Boukir, Aries, Guiliano, Asia, Doumenq y Mille, 2001; Lis, Mastalerz, Schimmelmann, Lewan y Stankiewicz, 2005; Michalica, Daucik y Zanzotto, 2008; Li, Fredericks, Ward y Rintoul, 2010). En la última década se han realizado numerosos estudios acerca de los beneficios de la técnica en la caracterización de crudos (Lamontagne, Dumas, Mouillet y Kister, 2001; Meléndez, Lache, Orrego-Ruiz, Pachón y Mejía-Ospino, 2012; Permanyer, Douifi, Lahcini, Lamontagne y Kister, 2002; Permanyer, Douifi, Dupuy, Lahcini y Kister, 2005a; Permanyer, Navarro, Abbas, Rébua y Kister, 2005b; Permanyer, Azevedo, Rébua, Kister y Goncalves, 2005c; Rodrigues, Hovell, de Mello Monte, Middea y Lopes, 2006; Abbas, Dupuy, Rébua, Vrielynck, Kister y Permanyer, 2006a; Abbas, Rébua, Dupuy, Permanyer, Kister y Azevedo, 2006b; Permanyer, Rébua y Kister, 2007). Estas investigaciones se han enfocado en crudos de distintos orígenes e indican, para todos los casos, que las diferencias en composición química encontradas a partir de los análisis cualitativos y cuantitativos, entre espectros de crudos de un mismo o de diferentes campos, pueden ser atribuidas a las diferencias en el origen, madurez térmica o los procesos de alteración en el yacimiento.

Debido a la versatilidad que ofrece la técnica de FTIR en la caracterización de crudos, es necesario conocer si existen diferencias en los resultados obtenidos por distintos tipos de medida y cuál es la más óptima para la caracterización de crudos. Por lo tanto, el objetivo principal de esta

investigación es caracterizar y comparar diferentes crudos venezolanos de distinta gravedad API, basados en técnicas espectroscópicas (transmisión y reflectancia total atenuada con accesorio simple y múltiple).

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### Crudos estudiados

Para comparar los espectros FTIR obtenidos con diferentes métodos espectroscópicos de medición, se escogieron diez muestras de crudos cuyos nombres, ubicación y gravedad API se encuentran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Ubicación y grados API de los crudos venezolanos

Nombre	Ubicación	Campo	°API <sup>1</sup>
PAT-9	Cuenca	Furrial	42
SAL-8	Oriental-	Pato	41
FED-1	subcuenca de Maturín, estado Monagas	Santa Bárbara	21
GAB-1	Cuenca Barinas- Apure, estado Apure	Guafita	32
GAB-2			
GAB-3			
GAB-4			
GAB-5			
VIC-1	Faja Petrolífera del Orinoco, bloque Junín, estados Guárico y Anzoátegui	Junín	9,0
VOB-2			8,4

<sup>1</sup> Las gravedades API fueron determinadas siguiendo el procedimiento descrito en *American Society for Testing Materials* ASTM D 1298-99.

### Adquisición de los espectros, cálculo de áreas e índices

Los espectros de FTIR para cada muestra de crudo fueron adquiridos usando dos métodos espectroscópicos de medición y tres accesorios (Tabla 2).

**Tabla 2.** Métodos espectroscópicos de medición y accesorios empleados en la adquisición de espectros de FTIR para crudos venezolanos

Método espectroscópico de medición	Accesorio
Transmisión	Celdas de KBr
Reflectancia total atenuada	Simple
Reflectancia total atenuada	Múltiple

Los espectros de transmisión y de reflectancia total atenuada con accesorio simple fueron adquiridos en un equipo

Varian, modelo 640, operado en modo de transformada de Fourier. El accesorio RTA (reflectancia total atenuada) utilizado fue de un solo punto, marca Pike Technologies. Los espectros de reflectancia total atenuada con accesorio múltiple se adquirieron en un equipo Thermo Nicolet, modelo 380, operado en modo de transformada de Fourier usando el porta muestra múltiple Thermo Nicolet, modelo Smart Multi Bounce HATR.

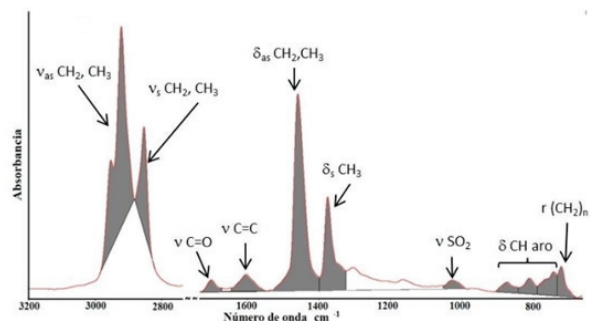
Para los espectros de transmisión se desarrollaron películas delgadas de crudo sobre celdas de bromuro de potasio (KBr) usando un intervalo espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para los espectros en modo RTA, una gota de crudo se introdujo y esparció en cada uno de los accesorios hasta cubrir completamente el cristal de Selenuro de Zinc (ZnSe), en este caso el intervalo espectral utilizado fue de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

A todos los espectros se le realizaron 100 barridos en 4084 puntos, con resolución espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  y fueron obtenidos en porcentaje de transmitancia. Sin embargo, para realizar las mediciones de área necesarias, el eje de las ordenadas fue transformado a porcentaje de absorbancia usando los programas *Resolutions Pro<sup>TM</sup>* y *Omnice 7.3*.

Para fines comparativos entre la técnica de transmisión y la reflectancia total atenuada, los espectros generados por RTA fueron corregidos aplicando las ecuaciones propuestas por Griffiths y otro. (2007). El procesamiento para todos los espectros, que incluyó la corrección de la línea base y el suavizado de las bandas, así como la obtención de las áreas de banda, fue realizado usando el programa *Omnice 7.3*.

Se determinaron las áreas de las bandas centradas a 724, 743, 814, 864, 1030, 1376, 1460, 1600, 1700, 2872, 2962, 2953 y 2926  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a la absorción de energía infrarroja de enlaces relacionados con hidrocarburos alifáticos, aromáticos y grupos funcionales con oxígeno (Silverstein, Webster y Kiemle, 2005; y Tasumi y otro, 2015). Para ello, se dividieron tres zonas de análisis en orden de aparición de mayor a menor longitud de onda: 3000 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ , 1720 y 980  $\text{cm}^{-1}$ , y 920 y 680  $\text{cm}^{-1}$ . En cada una de las zonas se realizó una línea base individual que se extendía desde la base del primer valle hasta la base del último valle de cada una de las bandas involucradas en el intervalo.

La asignación e intervalos de integración de las bandas usadas en este estudio se presentan en la Figura 1.



**Figura 1.** Áreas bajo las bandas de IR medidas para el espectro GAB-4 RTA

### Tratamiento estadístico de las áreas

Para asegurar la reproducibilidad de las medidas, cada muestra fue preparada y adquirida tres veces, asimismo todos los espectros fueron normalizados para su comparación (Doumenq, Guiliano, Mille y Kister, 1991).

Una estimación de la variabilidad de las áreas se obtuvo al calcular la desviación estándar y el coeficiente de variación de cada una de ellas, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (\text{Turkey, 1977}) \quad (1)$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \% \quad (\text{Turkey, 1977}) \quad (2)$$

Donde N es el número de veces que fue realizado el espectro de una muestra,  $x_i$  es el área medida a frecuencia  $i$  y  $\bar{x}$  es el valor promedio del área para los tres espectros obtenidos del mismo crudo. Se obtuvo una estadística capaz de medir la reproducibilidad de la metodología de integración empleada. De esta manera, los resultados mostrados en las figuras que se presentan en la discusión de resultados corresponden al promedio de cada una de las áreas y su coeficiente de variación respectivo.

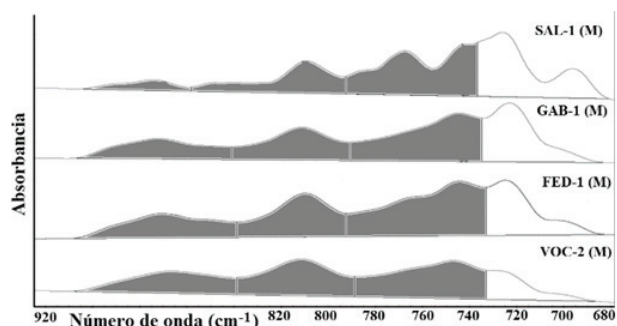
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Descripción de los espectros de crudos

Los espectros de crudos con diferentes gravedades API constan de tres grupos de bandas asociadas con hidrocarburos alifáticos, aromáticos y grupos funcionales con oxígeno, tal y como ha sido descrito e identificado previamente por Quintero, López y De Lima (2014) (Figura 1). Sin embargo, cuando se comparan los espectros,

independientemente del método de medición, se observan diferencias en la resolución, intensidad y forma del grupo de bandas correspondientes a los siguientes movimientos: (1) flexión y torsión de los enlaces C-H en sistemas aromáticos condensados (870, 812, 743  $\text{cm}^{-1}$ ), (2) oscilación en fase para más de cuatro grupos  $\text{CH}_2$  (724  $\text{cm}^{-1}$ ), (3) flexión y torsión del grupo  $\text{CH}_2$  junto con flexión y tensión de grupos éteres, ácidos carboxílicos, aromáticos o fenoles (1030, 1150, 1350  $\text{cm}^{-1}$ ) y (4) tensión del enlace C=O de grupos de ácidos carboxílicos, cetonas o amidas (1700  $\text{cm}^{-1}$ ).

Específicamente, la región entre 870 y 740  $\text{cm}^{-1}$  aparece en formas de múltiples bandas para los crudos condensados, tres bandas bien definidas para los livianos y pesados, y tres bandas anchas y de menor resolución para los extra pesados (Figura 2).



**Figura 2.** Comparación de bandas de flexión y torsión de los enlaces C-H en sistemas aromáticos condensados y oscilación en fase de grupos  $\text{CH}_2$  mayores a 4, de crudos con diferentes gravedades API, siendo el crudo SAL-1 condensado, el crudo GAB-1 liviano, el crudo FED-1 pesado y el crudo VOC-2 extra pesado

Las bandas en 870, 812, 743  $\text{cm}^{-1}$  son generadas por flexiones y torsiones fuera del plano en sistemas aromáticos polinucleares y sirven como parámetro de correlación con el número de átomos de hidrógeno adyacentes en los anillos aromáticos (Lamontagne y otros, 2001). La aparición de múltiples bandas en la región es debida a vibraciones de flexión anular (Silverstein y otros, 2005) y la mejor resolución de las bandas en los crudos condensados (SAL-1) (Figura 2) es asociada a la menor complejidad estructural que presenta este tipo de crudos con relación a los otros tres, ya que al poseer menor proporción de moléculas aromáticas polinucleares y compuestos NSO (resinas y asfaltenos), permite que las vibraciones de los hidrocarburos aromáticos con estructuras menos complejas puedan ser bien resueltas, por menor solapamiento de bandas. De manera opuesta, a medida que disminuye la gravedad API, ocurre un

aumento de la complejidad estructural de las moléculas que componen al crudo debido a las fracciones pesadas (resinas y asfaltenos).

Las bandas características de grupos funcionales con oxígeno (1150, 1350 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) disminuyen en intensidad para los crudos de mayor gravedad API, independientemente del tipo de medición utilizado, haciéndose casi imperceptibles en los crudos condensados. Sin embargo, la banda de frecuencia 1030  $\text{cm}^{-1}$  es perceptible en los crudos condensados; lo que puede asociarse a que dicha banda no solo es típica de grupos sulfóxido, sino que también puede ser asignada a vibraciones de flexión fuera del plano ( $\omega$  y  $\tau$ ) del enlace C-H en grupos metilénicos, siendo esta asignación más coherente con la naturaleza de los crudos condensados.

### Comparación entre los métodos espectroscópicos de medición: transmisión y reflectancia total atenuada (RTA)

Cuando se comparan los espectros obtenidos a través de dos métodos espectroscópicos de medición, para un mismo grupo de crudo, existen diferencias en cuanto al número de bandas presentes y su resolución (Tabla 3).

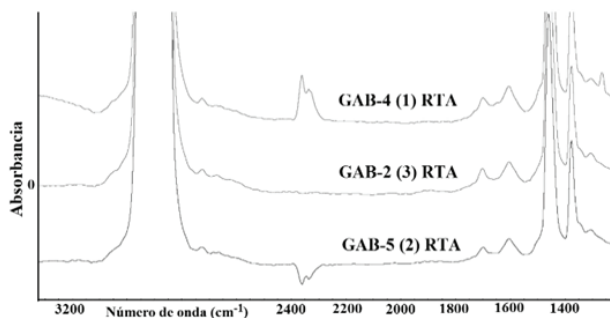
**Tabla 3.** Diferencias entre los espectros para un mismo grupo de crudo de acuerdo al tipo de medida utilizada

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Transmisión	
3500-3000	No se distingue	
~2350	Línea base bien definida	
1350-1150	Se distinguen dos bandas	
870, 812, 743	Mejor resolución para crudos extra pesados	
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	RTA simple	RTA múltiple
3500-3000	Claramente distinguible	
~2350	La línea base se pierde y disminuye la absorción a valores negativos o aumenta hacia valores positivos de absorbancia	Línea base bien definida
1350-1150	Mejora la resolución de bandas se distinguen tres bandas	
870, 812, 743	Mejor resolución para crudos condensados	

La ausencia de la banda de absorción entre 3500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  y la distinción de una banda menos entre 1350 y 1150  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de transmisión en comparación a los

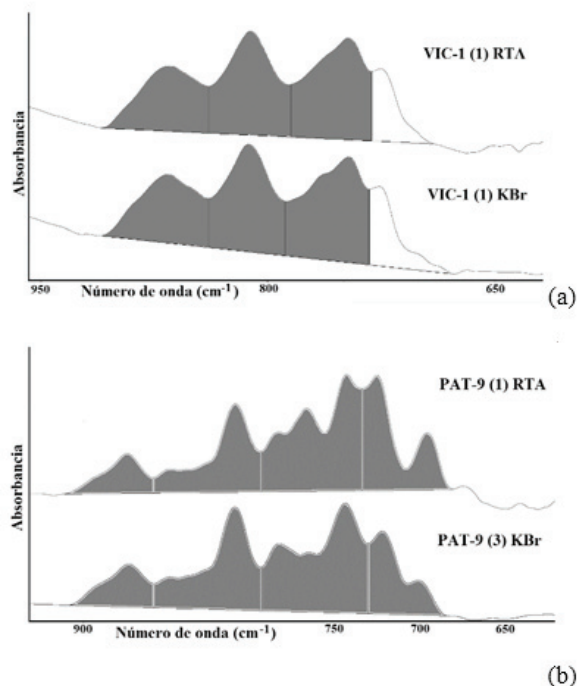
espectros de RTA, es relacionada con la concentración de la especie absorbente (crudo), porque en los espectros de transmisión las muestras de crudo pudieron estar con una concentración menor a la necesaria para permitir la resolución de esta banda, producto de la necesidad de generar una película delgada en donde las bandas más intensas no estuviesen saturadas. Otra razón para explicar la ausencia de estas bandas en los espectros de transmisión es el cambio en la intensidad de absorción para las muestras que poseen distintos índices de refracción (como es el caso de crudos de diferente gravedad API) (Li, Chu, Tian y Lu, 2013; Macho, 2002; Skoog y otros, 2011; y Tasumi y otro, 2015). Esto genera una variación en la magnitud de la constante de proporcionalidad utilizada para calcular la absorción de acuerdo a la ley de Lambert y Beer, y una posible disminución de la absorción que pudiera estar afectando a la zona descrita.

Por otra parte, la pérdida de línea base para la zona de 2350  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de RTA simple (Figura 3) es producida por la absorción correspondiente al  $\text{CO}_2$ , cuyas variaciones, bien sea en disminución (a valores de absorbancia negativos) o aumento (a valores de absorbancia positivos), son el resultado de fluctuaciones de  $\text{CO}_2$  en el aire del ambiente durante la adquisición de los espectros, tal y como ha sido reportado previamente por Thongnopkun y Ekgasit (2006). El hecho de que solo estén presentes en los espectros de RTA utilizando el accesorio simple indica una mayor sensibilidad en la adquisición de espectros cuando se usa este tipo de accesorio, como consecuencia al poco camino óptico que recorre la onda evanescente en contacto con la muestra. Este problema se ve eliminado cuando se aumenta el camino óptico recorrido por esta onda, como es el caso de los espectros de RTA con accesorio múltiple, o cuando se adquieren espectros de transmisión en donde la absorción ocurre de manera directa sobre la muestra.



**Figura 3.** Espectros de RTA para tres crudos livianos en donde se observa para GAB-4 (1) y para GAB-5 (2) la perturbación producida por el  $\text{CO}_2$  del aire

Las diferencias en la región de vibraciones de flexión fuera del plano de hidrocarburos aromáticos (870, 812, 743  $\text{cm}^{-1}$ ) pueden asociarse al tipo de crudo y al tipo de medida. Para el caso de los crudos extra pesados, la mejor resolución de este grupo de bandas en los espectros de transmisión (Figura 4a) se debe a la alta viscosidad del crudo, que permite que la película generada alcance un espesor mínimo, que es superior al que puede ser alcanzado por un crudo condensado, obteniéndose una correlación lineal entre los parámetros involucrados en la absorción de acuerdo con la ley de Lambert y Beer, y una buena resolución de señales. Al contrario, cuando la película es generada por crudos condensados (Figura 4b), por ser este tipo de crudos muy fluidos, la película generada es extremadamente delgada lo que limita la concentración del analito para la absorción infrarroja, además de que es posible la volatilización de parte de los componentes del crudo desde la generación de la película hasta la medición de la absorción, viéndose minimizada la resolución de las señales.



**Figura 4.** Comparación de la resolución de bandas en frecuencias entre 870 y 740  $\text{cm}^{-1}$  para (a) crudos extra pesados y (b) crudos condensados, a través de las técnicas de transmisión y reflectancia total atenuada

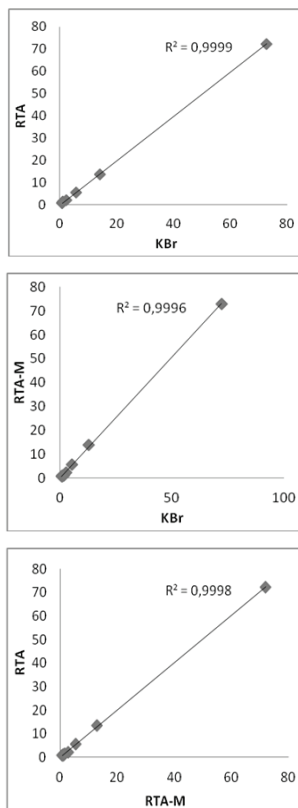
Cuando se adquieren los espectros con los accesorios RTA, los crudos condensados presentan mejor resolución en la frecuencia de absorción entre 870 y 740  $\text{cm}^{-1}$ , ya que se disminuye el efecto de volatilización, porque el analito está más concentrado debido al tratamiento de la muestra.

En resumen, cuando se comparan los tres tipos de medición de radiación infrarroja, en los espectros la intensidad de la señales es mayor para reflectancia total atenuada con accesorio múltiple seguido de transmisión y reflectancia total atenuada con accesorio simple.

### Reproducibilidad de los espectros de crudo

Al correlacionar los valores promedio de las áreas obtenidas para cada muestra con la técnica de análisis utilizada, se alcanzan valores de coeficientes de correlación muy cercanos a 1 (Figura 5). Esto demuestra que las ecuaciones de corrección propuestas por Griffiths y otro (2007), utilizadas en los espectros de RTA simple y RTA múltiple, son adecuadas y, por lo tanto, hacen posible la comparación de las áreas de banda obtenidas por RTA con las áreas de banda obtenidas por transmisión. Además, la correlación entre ambos métodos de medición permite validarlos para que estos puedan ser usados indistintamente en el análisis de crudos.

A continuación se comparan los espectros de acuerdo al método espectroscópico de medición, el tipo de crudo y el área medida.

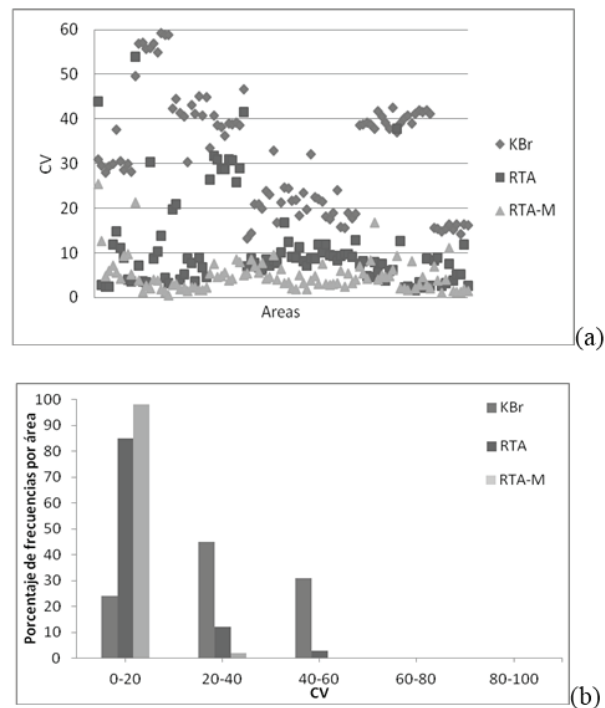


**Figura 5.** Gráficos de correlación entre los distintos métodos de medición, para la muestra GAB-3, utilizando los valores de área promedio obtenidas por cada una de ellas

### Método espectroscópico de medición

Los coeficientes de variación (CV) con cada método espectroscópico de medición son diferentes, independientemente del tipo de crudo y el tipo de área medida (Figura 6a). Para los valores de área, la técnica de transmisión posee CV entre 13,2 y 59,2 %, RTA con accesorio simple CV entre 1,6 y 53,9 % y RTA con accesorio múltiple CV entre 0,5 y 25,3 %. Estos resultados son consistentes con los reportados por Craig, Franca y Oliveira. (2012) al comparar métodos espectroscópicos de medición usando muestras de café.

Igualmente, en la Figura 6b puede observarse cómo la técnica de transmisión tiene asociado una mayor dispersión en el error de las áreas, mientras que con las áreas calculadas por espectros de RTA, la dispersión de los coeficientes de variación disminuye considerablemente. Por lo tanto, es posible interpretar que las áreas medidas por RTA accesorio múltiple son las que presentan mayor precisión y probablemente se acercan más al valor verdadero, ya que el 98 % de las áreas poseen errores entre 0 y 20 %.



**Figura 6.** Variaciones en los errores asociados con las áreas medidas para cada uno de los métodos espectroscópicos de medición como a) dispersión del total de las DER y b) porcentajes de frecuencias

Esta variabilidad en los valores de área medidas en los espectros de transmisión demuestra las inconsistencias con el espesor de las películas de crudo. La dificultad se elimina con los accesorios RTA, porque la señal adquirida en estos espectros es independiente del espesor del crudo colocado sobre el cristal de ZnSe; puesto que depende de la penetración de la onda evanescente en la muestra, que será constante a través de todo el camino óptico del cristal. Es esta la razón que permite explicar por qué los valores de las áreas de bandas para crudos medidos con un accesorio RTA son más precisos que aquellos medidos por transmisión. A su vez, la diferencia en cuanto a caminos ópticos entre los accesorios RTA simple y RTA múltiple permite interpretar por qué los valores de áreas más exactos son los obtenidos con el accesorio RTA múltiple, al ser este el que posee un mayor camino óptico.

### Tipo de crudo

Tomando los valores promedio de los CV para las áreas de un mismo tipo de crudo (Figura 7), se distingue que las áreas medidas a partir de los espectros de crudos condensados tienen la mayor dispersión de la medida sin importar el método utilizado, y para las áreas en los espectros de crudo de mayor gravedad API los CV disminuyen, alcanzando la menor dispersión de la medida.

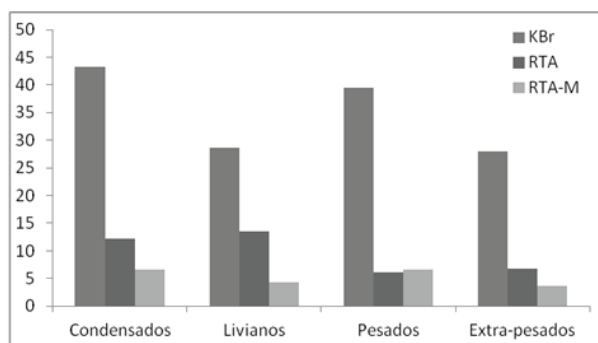


Figura 7. Valores promedio para los CV discriminadas por tipo de crudo y método de medición

Los altos CV obtenidos para los crudos condensados son asociados a su alta volatilidad, lo que ocasiona que con pequeñas variaciones en el tiempo de preparación y análisis de la muestra, los hidrocarburos de baja masa molecular (saturados y aromáticos) sean evaporados a tasas diferenciales para cada réplica y se obtengan valores menos reproducibles.

### Tipo de área medida

Cuando se comparan los CV para las diferentes áreas medidas (Figura 8), para el método de transmisión se obtiene el mismo patrón descrito en la Figura 6, pero para el método de reflectancia total atenuada se observa una variación dependiente del accesorio que se relaciona al tipo de banda en la que se mide el área. Además, se puede observar que los valores de áreas obtenidos utilizando el accesorio RTA múltiple son más reproducibles que aquellos adquiridos con el accesorio RTA simple.

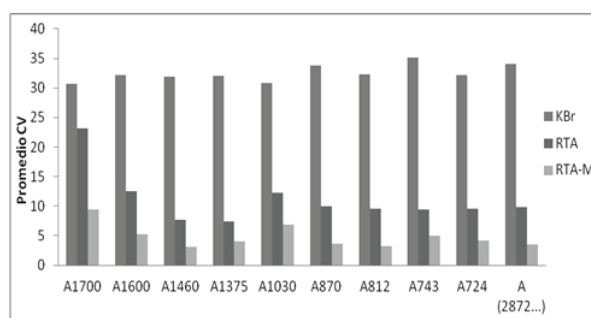


Figura 8. Valores promedio de los CV para cada una de las áreas medidas

A partir de la Figura 8, las variaciones en los CV para las áreas utilizando la técnica RTA pueden ser divididas en dos grupos. Un primer grupo incluye las bandas de mayor intensidad y sin superposición (bandas de hidrocarburos alifáticos 2872, 2962, 2953, 2926, 1376 y 1460 cm<sup>-1</sup>) junto con bandas de intensidad media (hidrocarburos aromáticos 870, 812 y 743 cm<sup>-1</sup> y alifáticos 724 cm<sup>-1</sup>) con coeficientes de variación no mayor a 5 % (RTA-M) o 10 % (RTA). Un segundo grupo corresponde a las bandas características de grupos funcionales con oxígeno (1700, 1030 cm<sup>-1</sup>) y a la banda de vibraciones de estiramiento del enlace C=C en estructuras aromáticas (1600 cm<sup>-1</sup>); este grupo presenta las intensidades más bajas dentro del espectro y posee los mayores CV, entre 5 y 9 % (RTA-M) o 12 y 23 % (RTA). Para este último grupo, la totalización de sus áreas se hace compleja por lo débil de la señal y su cercanía con la línea base, lo que permite la posibilidad de incluir ruido al valor del área total de la banda.

### CONCLUSIONES

Los espectros de FTIR para un grupo de diez muestras de crudos venezolanos muestran diferencias en la resolución, intensidad y forma del grupo de bandas entre hidrocarburos aromáticos y alifáticos entre 870 y 740 cm<sup>-1</sup> y las bandas de grupos funcionales con oxígeno centradas en 1030,

1150, 1350 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que son asociadas con el tipo de crudo (condensado, liviano, pesado, extra pesado). De los cuatro grupos analizados, los crudos condensados muestran la menor reproducibilidad en sus espectros; esto revela la pérdida de muestra por volatilización durante el análisis, lo que se minimiza usando el método RTA.

Considerando un mismo tipo de crudo, los espectros de FTIR obtenidos a través de distintos métodos espectroscópicos muestran diferencias en el número y la resolución de bandas presentes. Para todos los casos, la intensidad de las señales en los espectros FTIR de crudo aumenta conforme lo hace el camino óptico recorrido por el haz, lo que da como resultado el siguiente orden en la intensidad de las bandas: RTA múltiple > transmisión > RTA simple. Asimismo, la comparación entre métodos indica que por RTA se obtienen los resultados más reproducibles y, dentro de ese método, la reproducibilidad es mayor cuando se utiliza accesorio de múltiples respecto al uso de un solo punto.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por el CDCH-UCV a través de los proyectos PG-03-00-6518/2006 y PI-03-7500/2009 y al proyecto PEI-2011001346.

## REFERENCIAS

- ABBAS, O., DUPUY, N., RÉBUFA, C., VRIELYNCK, L., KISTER, J. y PERMANYER, A. (2006a). Prediction of Source Rock Origin by Chemometric Analysis of Fourier Transform Infrared–Attenuated Total Reflectance Spectra of Oil Petroleum: Evaluation of Aliphatic and Aromatic Fractions by Self–Modeling Mixture Analysis. *Appl Spectrosc*, 60(3), 304-314.
- ABBAS, O., RÉBUFA, C., DUPUY, N., PERMANYER, A., KISTER, J. y AZEVEDO, D.A. (2006b). Application of Chemometric Methods to Synchronous UV Fluorescence Spectra of Petroleum Oils. *Fuel*, 85, 2653-2661.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM D 1298-99. (1999). [Reapproved 2005]). *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. West Conshohoken, PA.
- BOUKIR, A., GUILIANO, M., ASIA, L., EL HALLAOU, A. y MILLE, G. (1998). A Fraction to Fraction Study of Photo-Oxidation of BAL 150 Crude Oil Asphaltenes. *Analisis*, 26(9), 358-364.
- BOUKIR, A., ARIES, E., GUILIANO, M., ASIA, L., DOUMENQ, P. Y MILLE, G. (2001). Subfractionation, Characterization and Photooxidation of Crude Oils Resins. *Chemosphere*, 43, 279-286.
- CRAIG, A. P., FRANCA, A. y OLIVEIRA, L. (2012). Evaluation of the Potential of FTIR and Chemometrics for Separation between Defective and Non-Defective Coffees. *Food Chemistry*, 132, 1368-1374.
- DOUMENQ, P., GUILIANO, M., MILLE, G. y KISTER, J. (1991). Approche méthodologique directe et continue du processus d'oxydation des bitumes par spectroscopie à Transformée de Fourier. *Anal. Chim Acta*, 242, 137-41.
- DURAND, B. (1980). *Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Paris: Editions Technip.
- GRIFFITHS, P. y DE HASETH, J. (2007). *Fourier Transforms Infrared Spectrometry*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC.
- KISTER, J., PIERI, N., ALVAREZ, R., DIEZ, M.A. y PIS, J.J. (1996). Effects of Preheating and Oxidation on Two Bituminous Coals Assessed by Synchronous UV Fluorescence and FTIR Spectroscopy. *Energ Fuel*, 10, 948-957.
- LAMONTAGNE, J., DUMAS, P., MOUILLET, V. y KISTER, J. (2001). Comparison by Fourier Transforms Infrared (FTIR) Spectroscopy of Different Ageing Techniques: Application to Road Bitumens. *Fuel* 80, 483-488.
- LI, J., CHU, X., TIAN, S. y LU, W. (2013). The Identification of Highly Similar Crude Oils by Infrared Spectroscopy Combined with Pattern Recognition Method. *Spectrochim Acta A*, 112, 457-462.
- LI, Z., FREDERICKS, P., WARD, C. y RINTOUL, L. (2010). Chemical Functionalities of High and Low Sulfur Australian Coals: a Case Satudy Using Micro Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR). *Org Geochem*, 41, 554-558.
- LIS, G., MASTALERZ, M., SCHIMMELMANN, A., LEWAN, M. y STANKIEWICZ, A. (2005). FTIR Absorption Indices for Thermal Maturity in Comparison with Vitrinite Reflectance  $R_0$  in Type-II Kerogens from Devonian Black Shales. *Org Geochem*, 36, 1533-1552.



- MACHO, S. (2002). *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica*. (Tesis doctoral). Universitat Rovira I Virgili, Cataluña-España
- MELÉNDEZ, L., LACHE, A., ORREGO-RUIZ, J., PACHÓN, Z. y MEJÍA-OSPINO, E. (2012). Prediction of the SARA Analysis of Colombian Crude Oils Using ATR-FTIR Spectroscopy and Chemometric Methods. *J Petrol Sci Eng*, 90(91), 50-56.
- MICHALICA, P., DAUCIK, P. y ZANZOTTO, L. (2008). Monitoring of Compositional Changes Occurring During the Oxidative Aging of two Selected Asphalts from Different Sources. *Petroleum & Coal*, 50(2), 1-10.
- PERMANYER, A., DOUIFI, L., LAHCINI, A., LAMONTAGNE, J. y KISTER, J. (2002). FTIR and SUVF Spectroscopy Applied to Reservoir Compartmentalization: a Comparative Study with Gas Chromatography Fingerprints Results. *Fuel*, 81, 861-866.
- PERMANYER, A., DOUIFI, L., DUPUY, N., LAHCINI, A. y KISTER, J. (2005a). FTIR and SUVF Spectroscopy as an Alternative Method in Reservoir Studies. Application to Western Mediterranean Oils. *Fuel*, 84, 159-68.
- PERMANYER, A., NAVARRO, J., ABBAS, O., RÉBUFA, C. y KISTER, J. (2005b). Berkine Basin Oils, Algeria-Geochemical Correlation by GC and Spectroscopy FTIR and SUVF. *2nd North African/Mediterranean Petroleum & Geoscience Conference & Exhibition*.
- PERMANYER, A., AZEVEDO, D., RÉBUFA, C., KISTER, J. y GONCALVES, F. (2005c). Characterization of Brazilian Oils by FTIR and SUVF Spectroscopy. A Comparison with GC/MS. *Geogaceta*, 38, 139-141.
- PERMANYER, A., RÉBUFA, C. y KISTER, J. (2007). Reservoir Compartmentalization Assessment by Using FTIR Spectroscopy. *J Petrol Sci Eng*, 58, 464-471.
- RIVERO, C., SENESI, N., PAOLINI, J. y D'ORAZIO, V. (1998). Characteristics of Humic Acids of Some Venezuelan Soils. *Geoderma*, 81, 227-239.
- RODRIGUES, R., HOVELL, I., DE MELLO MONTE, M., MIDDEA, A. y LOPES, A. (2006). Characterisation of Aliphatic Chains in Vacuum Residues (Vrs) of Asphaltenes and Resins Using Molecular Modelling and FTIR Techniques. *Fuel Process Technol*, 87, 325-333.
- RUBINSON, K. y RUBINSON, J. (2001). *Análisis Instrumental*. España: Pearson Education.
- QUINTERO, K., LÓPEZ, L. y DE LIMA, L. (2014). Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier-reflectancia total atenuada (IRTF/RTA) aplicada a la caracterización de crudos y su relación con la gravedad API. *Rev Fac Ing UCV*, 29(2), 93-102.
- SKOOG, D., HOLLER, F. y CROUCH, S. (2011). *Principios de análisis instrumental*. México: Cengage Learning
- SILVERSTEIN, R., WEBSTER, F. y KIEMLE, D. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Hoboken, New Jersey: Jons Wiley & Sons, Inc.
- TASUMI, M. y SAKAMOTO, A. (2015). *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods*. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.
- THONGNOPKUN, P. y EKGASIT, S. (2006). Attenuated Total Reflection Fourier Transforms Infrared Spectra of Faceted Diamonds. *Anal Chem Acta*, 576, 130-135.

