

## ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER - REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (IRTF/RTA) APLICADA A LA CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS Y SU RELACIÓN CON LA GRAVEDAD API

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

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

karla.quintero@ciens.ucv.ve

Recibido: febrero 2013

Recibido en forma final revisado: octubre 2013

### RESUMEN

Diez muestras de crudos venezolanos con gravedades API entre 8 y 42, fueron caracterizadas a partir del análisis por IRTF/RTA, con el objeto de determinar las variaciones en la composición química de los crudos, en términos de estructuras alifáticas, estructuras aromáticas y grupos funcionales (carbonilo, sulfóxido), y su relación con la gravedad API. A partir del análisis se calcularon índices que miden el grado de alifaticidad, ramificación, longitud de cadenas, aromaticidad, anillos aromáticos, sustitución 1, sustitución 2, carbonilo y sulfóxido para la mezcla de moléculas orgánicas presentes en los crudos. Los resultados indicaron que a partir de la técnica IRTF/RTA se pueden obtener índices de composición que caractericen a los crudos con coeficientes de variación menores al 10%; además, se presenta una relación de dependencia entre el coeficiente de variación obtenido para cada índice y la resolución e intensidad de las áreas de banda utilizadas para su cálculo, siendo los índices con mayor coeficientes de variación aquellos que dependen de las bandas de menor resolución e intensidad (1460, 1375, 970, 912, 742, 724 cm<sup>-1</sup>). De los índices utilizados, las variaciones en la composición química de los crudos y su relación con la gravedad API pueden ser descritas a partir de los índices de longitud de cadena, aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo; adicionalmente la relación entre los índices de longitud de cadenas y aromaticidad muestra una correlación lineal con la gravedad API, lo que permite proponer su uso para estimar la gravedad API de crudos.

*Palabras clave:* Crudos, IRFT-RTA, Gravedad API, Composición.

### FOURIER TRANSFORMS INFRARED SPECTROSCOPY - ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE (FTIR / ATR) APPLIED TO CHARACTERIZATION OF CRUDE AND ITS RELATIONSHIP TO API GRAVITY

#### ABSTRACT

Ten Venezuelan crudes were characterized by FTIR-ATR, in order to determine variations in composition, in terms of structures (aliphatic, aromatic) and functional groups (carbonyl, sulphoxide); and their relationship with the API gravity. From these analyses, aliphatic, ramification, long chain, aromaticity, ring aromatic, substitution 1, substitution 2, carbonyl, and sulphoxide indices were calculated. The results indicated that by using the FTIR-ATR, the composition indices can be obtained with coefficients of variation lower than 10%. The lower the intensity and resolution of the band, the greater the coefficient of variation obtained. The relationship with the API gravity can be described by chain length, aromaticity, carbonyl and substitution 1 indices. Additionally, the ratio chain length/aromaticity shows a linear correlation with the API gravity, and we propose its use to estimate crudes' API gravity.

*Keywords:* Crude oils, FTIR-ATR, API gravity, Compositions.

#### INTRODUCCIÓN

El crudo es una mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos, junto con compuestos orgánicos poliaromáticos y heteroatómicos de estructura compleja y alta masa

molecular, denominados resinas y asfaltenos (Tissot & Welte, 1984). La composición química del crudo varía ampliamente debido al tipo de materia orgánica que le da origen, la litología de la roca fuente, la madurez térmica y los procesos de alteración en el yacimiento tales como

biodegradación (Connan, 1984; Peters *et al.* 2005b). La alta complejidad en la composición del crudo y la enorme demanda a nivel mundial, ha hecho necesario el desarrollo de técnicas para obtener y cuantificar sus reservas, así como caracterizar el recurso (Riazi, 2005).

La caracterización de crudos se basa en la separación de sus cuatro fracciones constituyentes, siguiendo el método estándar ASTM D-4124, conocido como método SARA (Corbett, 1969), para el posterior análisis de cada fracción por separado a través de técnicas como cromatografía de gases y la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para los hidrocarburos saturados y aromáticos (Hwang *et al.* 1994; Peters *et al.* 2005a), y osmeometría presión de vapor, cromatografía de permeación de gel, microscopía electrónica de transmisión combinada con fractura por congelamiento, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masa por tiempo de vuelo con ionización por desorción láser y microcromatografía de exclusión por tamaño de alta resolución con plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masa para resinas y asfaltenos (Acevedo *et al.* 2007; 2008; 2009; 2010, 2012; Mullins *et al.* 2007). En todo caso, los procedimientos mencionados, involucran el uso de grandes cantidades de solvente, muestra y costos de operación.

Un parámetro físico de rutina, para caracterizar al crudo durante todas las operaciones petroleras es la gravedad API, medida según el método estándar ASTM D-1298-99 y definida como una función de densidad relativa (gravedad específica) 60/60°F, representada por:

$$^{\circ}\text{API} = \left( \frac{141,5}{\text{Gravedad específica}_{60^{\circ}\text{F}}} \right) - 131 \quad (1)$$

La espectroscopía de adsorción en el infrarrojo cercano y medio (*NIR* y *MIR* por sus siglas en inglés), se ha empleado con éxito en la caracterización de distintas formas de materia orgánica y sus derivados, considerándose como una herramienta adecuada en el área de geoquímica orgánica, con la ventaja operativa de la rapidez y bajo costo de análisis (Kister *et al.* 1996).

Específicamente, a partir de espectros NIR se ha caracterizado gasolina en términos de parámetros de calidad como octanaje, concentración de hidrocarburos saturados, olefinicos y aromáticos, y concentración de benceno, etanol, t-butil-metil-éter y oxígeno, se ha determinado la composición SARA de crudos desde condensados hasta pesados y se ha establecido un modelo para predecir la

gravedad específica y curvas de punto de ebullición en petróleo (Fodor *et al.* 1996; Aske *et al.* 2001; Pasquini & Ferreira, 2007).

Mientras que, a través de espectros MIR, Lamontagne *et al.* (2001) proponen el uso de índices basados en la integración de bandas IR para cuantificar compuestos alifáticos, aromáticos, grupos funcionales y grado de condensación de estructuras poliaromáticas. Permanyer *et al.* (2002; 2005a, b, c; 2007) utilizaron los índices de MIR para determinar compartimentalización y conectividad vertical en yacimientos de petróleo, demostrando que este tipo de índice permite obtener información correlacionable con las técnicas de análisis rutinarias y que en algunos casos inclusive permite refinar las interpretaciones obtenidas por esas técnicas. Lis *et al.* (2005) proponen nuevos índices que correlacionan con la reflectancia de vitrinita y el querógeno tipo II. Abbas *et al.* (2012) por medio del accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés), establecieron un modelo predictivo de gravedad API y propusieron la relación entre los índices de alifaticidad y aromaticidad como parámetros de calidad del crudo.

La espectroscopía de adsorción en el infrarrojo aplicando la técnica de reflectancia total atenuada permite obtener espectros de IR en muestras que presentan alguna dificultad analítica utilizando pastillas de KBr, y es especialmente útil en el caso de muestras viscosas y de baja transmitancia como el crudo, porque se obtiene un mejor contacto entre la muestra y el cristal y se generan caminos ópticos cortos, difíciles de alcanzar y manipular utilizando simple transmisión (Macho, 2002; Skoog *et al.* 2010). En esta vía, los espectros obtenidos por reflectancia total atenuada son corregidos utilizando algoritmos que permiten obtener resultados que sean linealmente proporcionales a la concentración de las especies absorbentes, exactamente como ocurre con la absorbancia a través de la ley de Lambert – Beer (Griffiths & De Haseth, 2007; Skoog *et al.* 2010).

En este trabajo se utiliza la espectroscopía de adsorción en el infrarrojo aplicando la técnica de reflectancia total atenuada para determinar variaciones en la composición química de diez crudos venezolanos (condensados, livianos, pesados y extra pesados) y su posible relación con la gravedad API.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### Muestras

Se estudiaron diez muestras de crudos venezolanos, ubicados en la cuenca de Barinas – Apure, y la sub cuenca

de Maturín y Faja Petrolífera del Orinoco de la Cuenca Oriental (Tabla 1), con un intervalo de gravedades API entre 8 y 42 (crudos extra pesados, pesados, livianos y condensados).

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

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

<sup>1</sup>Los grados API fueron determinados siguiendo el procedimiento descrito en ASTM D 1298-99

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

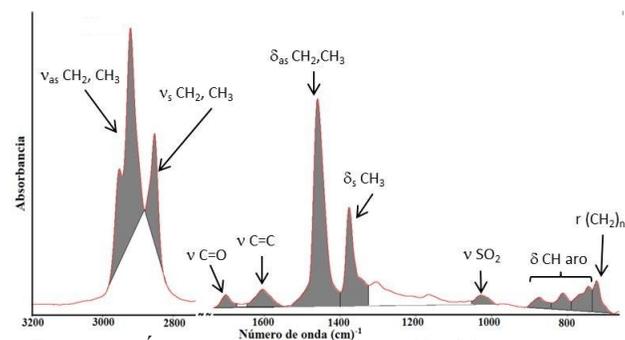
Los espectros fueron adquiridos en un equipo marca Thermo Nicolet modelo 380 operado en modo transformadas de Fourier, provisto de un accesorio ATR múltiple, marca Thermo Nicolet, modelo Smart multi Bounce HATR, con cristal de ZnSe.

Para garantizar el contacto en la interfase muestra – cristal y producir las 7 reflexiones totales internas, 100µL de crudo se esparcieron sobre la superficie del cristal de ZnSe. Los espectros se obtuvieron en porcentaje de transmitancia, con un intervalo espectral de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup> a través de 100 barridos en 4084 puntos con resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Para realizar las mediciones de las áreas de cada una de las bandas, el eje de las ordenadas fue transformado a absorbancia. El procesamiento y la obtención de las áreas se realizaron con el software *Omnice 7.3 (Thermo Nicolet)*.

Se determinaron las áreas de las bandas centradas a 724, 743, 814, 864, 1030, 1376, 1460, 1600, 1700, 2872, 2962, 2953 y 2926 cm<sup>-1</sup>, asociadas a la absorción de energía infrarroja de enlaces relacionados con hidrocarburos alifáticos, aromáticos y grupos funcionales (Silverstein *et al.* 2005), para ello, se dividieron tres zonas de análisis, la primera entre 3000 y 2800 cm<sup>-1</sup>, la segunda entre 1720 y 980 cm<sup>-1</sup> y la tercera entre 920 y 680 cm<sup>-1</sup>. 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, posteriormente se calcularon relaciones o índices entre las áreas que han sido utilizados para determinar y comparar la composición química de muestras de crudo (Lamontagne *et al.* 2001; Permanyer *et al.* 2002; 2005a, b, c).

La asignación e intervalos de integración de las bandas usadas en este estudio se presentan en la Figura 1 y las ecuaciones para el cálculo de los índices composicionales son definidos en la Tabla 2.



**Figura 1.** Áreas bajo las bandas de IR medidas para los espectros de crudo

**Tabla 2.** Índices definidos por la identificación de bandas de absorción en el IRTF para la caracterización estructural de crudos (Lamontagne *et al.* 2001 y Permanyer *et al.* 2002)

Índice	Ecuación
	$A = \text{absorbancia medida}$
Aromaticidad	$\frac{A_{1600}}{\sum A}$ (2)
Anillos Aromáticos	$\frac{A_{970} + A_{912} + A_{742}}{\sum A}$ (3)
Alifaticidad	$\frac{A_{1460} + A_{1375}}{\sum A}$ (4)
Ramificación	$\frac{A_{1375}}{(A_{1460} + A_{1375})}$ (5)
Longitud Cadenas	$\frac{A_{724}}{(A_{1460} + A_{1375})}$ (6)
Carbonilo	$\frac{A_{1700}}{\sum A}$ (7)
Sulfóxido	$\frac{A_{1030}}{\sum A}$ (8)
Sustitución 1	$\frac{A_{970}}{A_{970} + A_{912} + A_{742}}$ (9)
Sustitución 2	$\frac{A_{912}}{A_{970} + A_{912} + A_{742}}$ (10)
	$\sum A = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1375} + A_{1030} + A_{970} + A_{912} + A_{724} + A_{2953,2926,2962,2872}$ (11)

## Tratamiento estadístico de los índices

Para estimar la reproducibilidad de las medidas, cada muestra fue analizada por triplicado, para ello se repitió tres veces el procedimiento de adquisición de espectros para cada muestra de crudo. Todos los espectros fueron normalizados para su comparación (Doumenq *et al.* 1991). Una estimación de la variabilidad de los índices se obtuvo al calcular la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación (CV) de cada uno de ellos, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (\text{Tukey, 1977}) \quad (12)$$

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Tukey, 1977}) \quad (13)$$

donde: N es el número de veces que fue realizado el espectro de una muestra,  $X_i$  es el índice calculado para el espectro  $i$ , y  $\bar{X}$  es el valor promedio del índice, calculado a través de la ecuación:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad (\text{Tukey, 1977}) \quad (14)$$

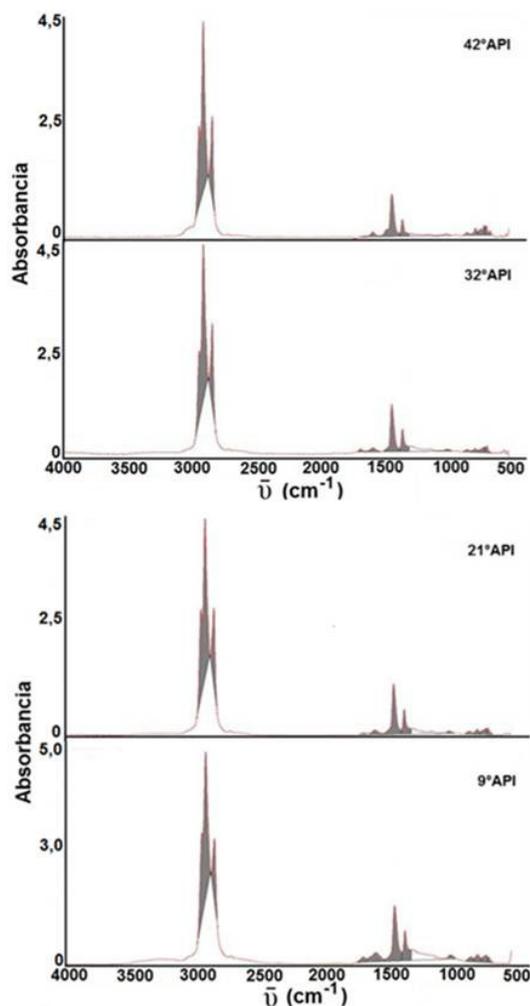
## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Espectros de crudos por IRTF/RTA

Independientemente del grado API de los crudos, los espectros de IRTF/RTA son muy similares (Figura 2) y muestran bandas características de hidrocarburos alifáticos (número de onda ( $\bar{\nu}$ ) = 2962, 2953, 2926, 2872, 1460, 1375, 724  $\text{cm}^{-1}$ ), hidrocarburos aromáticos ( $\bar{\nu}$  = 1600, 870, 812 y 743  $\text{cm}^{-1}$ ) y grupos funcionales oxigenados correspondientes a carbonilo y sulfóxido ( $\bar{\nu}$  = 1700 y 1030  $\text{cm}^{-1}$ ). La asignación específica de cada una de las bandas de infrarrojo de los espectros se encuentra en la Tabla 3, por lo tanto, es difícil tratar de establecer diferencias en la composición química de cada uno de los crudos sólo con la comparación de espectros.

**Tabla 3.** Asignación tentativa de bandas características para los espectros de distintos tipos de crudos venezolanos. Donde:  $\nu$  (alargamiento),  $\delta$  (flexión),  $\omega$  (abanico),  $\tau$  (torción),  $\rho$  (balanceo),  $s$  (simétrica),  $as$  (asimétrica).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación tentativa
2872, 2962, 2953, 2926	$\nu$ C-H alifático de grupos $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$ .



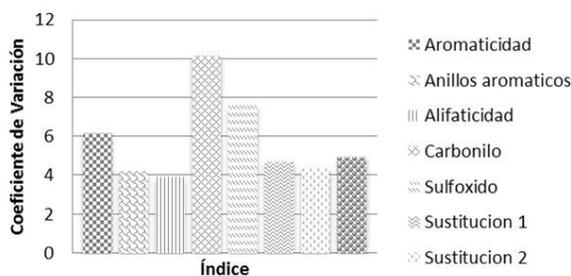
**Figura 2.** Espectros de IRTF/RTA para crudos de distintos grados API

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación tentativa
1700	$\nu$ C=O de grupos de ácidos carboxílicos, cetonas y/o amidas.
1600	$\nu$ C=C en sistemas aromáticos.
1460	$\delta$ as C-H del grupo $\text{CH}_3$ y $\delta$ s C-H (tijereteo) del grupo $\text{CH}_2$ .
1375	$\delta$ s C-H (tijereteo) del grupo $\text{CH}_3$ .
1350-1150	$\omega$ y $\tau$ del grupo $\text{CH}_2$ junto con un grupo de bandas relacionadas a las vibraciones de $\nu$ y $\delta$ de grupos éteres, ácidos carboxílicos, aromáticos o fenoles.
1030	$\nu$ S=O perteneciente a grupos sulfóxidos.
870, 812, 743	$\omega$ C-H y $\tau$ C-H correspondientes con sistemas aromáticos condensados.
724	$\rho$ ( $\text{CH}_2$ ) $_n$ oscilación en fase ( $n \geq 4$ )

## Alcance de la técnica IRTF/RTA en el análisis de crudos

Los índices de composición descritos en la Tabla 2, fueron calculados a partir de las áreas bajo las bandas de los espectros de IRTF/RTA, obteniéndose para todos los casos coeficientes de variación menores al 10%. Sin embargo, cuando se discriminan los coeficientes de variación de acuerdo al tipo de índice calculado (Figura 3), para evaluar la variabilidad con respecto a la media de los resultados obtenidos para cada índice, se puede observar que los coeficientes de variación dependen de la resolución e intensidad de las áreas involucradas en el cálculo; siendo los índices con menor coeficiente de variación aquellos que involucran bandas que no presentan superposición con otras y una mayor relación señal a ruido (índices de alifaticidad, ramificación, anillos aromáticos, longitud de cadenas y sustitución 1 y 2), mientras que los índices que presentaron mayor coeficiente de variación se corresponden con los que involucran bandas de menor resolución e intensidad (índices de aromaticidad, carbonilo y sulfóxido).

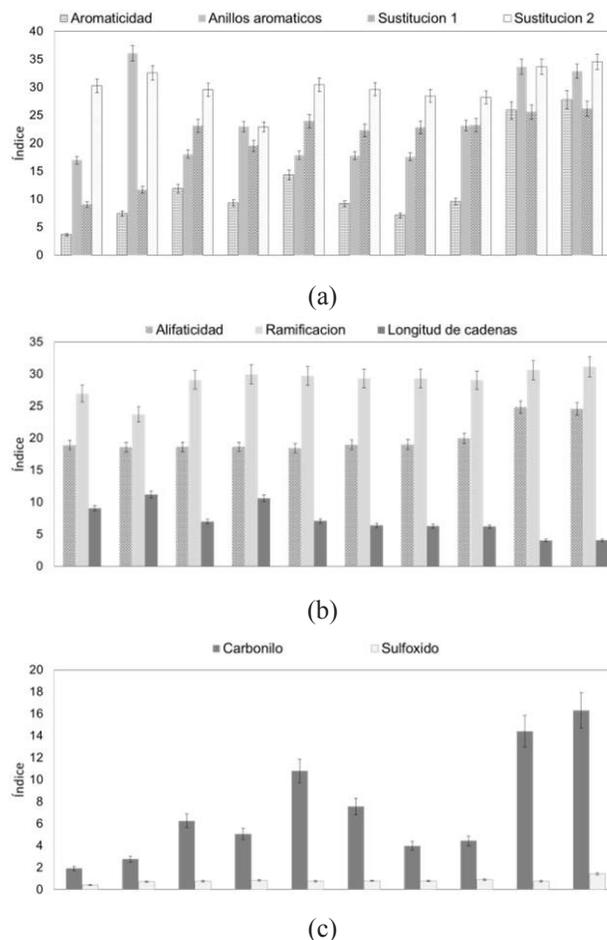
Lo anterior indica que la precisión y exactitud de la técnica de IRTF/RTA en la caracterización de crudos mejorará conforme se logre un compromiso entre la resolución e intensidad de las bandas del espectro IRTF, para poder distinguir aspectos relacionados con la composición química de los crudos en función de los grupos funcionales asignados a los números de onda,  $\bar{\nu}$  = 1460, 1375, 970, 912, 742, 724  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.** Coeficientes de variación para cada uno de los índices de composición calculados

Comparación de los índices de composición medidos por IRTF/RTA y su relación con los grados API

En la Figura 4 se muestran las variaciones de los índices de composición medidos por IRTF/RTA para crudos de distintos grados API.



**Figura 4.** Variaciones de los índices (a) de estructuras aromáticas (b) de estructuras alifáticas y (c) de grupos funcionales, medidos por IRTF/RTA para crudos de distintos grados API

Tres grupos describen el comportamiento de los índices composicionales, el primero corresponde a aquellos índices que diferencian crudos por su grado API (directamente relacionado con las variaciones de composición química del crudo), este comportamiento lo presentan los índices de longitud de cadenas, aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo (Figuras 4a, b y c).

Para el caso del índice de longitud de cadenas se encontró una disminución del índice conforme disminuye la gravedad API. Los crudos condensados presentaron valores de 10 (CV = 5%), los livianos y pesados de 7 (CV = 5%) y los extra pesados de 4 (CV = 5%). Esta variación está asociada a la diferencia de intensidad de la banda de absorción IR a 724  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la oscilación en fase de grupos  $(\text{CH}_2)_n$  con  $n \geq 4$ . Es importante resaltar que el espectro IR es un reflejo de la composición del crudo total, por lo que esta señal no puede ser asociadas con alguna fracción específica dentro del crudo, sino que corresponde a la contribución

de cadenas alifáticas ( $n \geq 4$ ) presentes en la fracción de hidrocarburos saturados y aquellos  $n$ -alcanos que actúen como puente o radicales dentro de las fracciones de hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (Silverstein *et al.* 2005).

El índice de aromaticidad muestra una tendencia al ascenso que va en crudos condensados a valores mayores de 1,5 (CV = 6%), crudos livianos y pesados entre 1,5 y 3 (CV=6%) y crudos extra pesados con valores mayores a 5 (CV=6%). Este aumento conforme disminuye la gravedad API, es asociado con la mayor cantidad de dobles enlaces de carbono proveniente de las fracciones de hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Una respuesta similar es observada para el índice de sustitución 1 y en este caso la disminución de los valores del índice a medida que disminuye la gravedad API del crudo como consecuencia de que los enlaces C-H en hidrocarburos aromáticos policíclicos (contribuidores a la banda de  $870\text{ cm}^{-1}$ ) son menos abundantes en crudos con menor grado API, debido a la menor concentración de las fracciones de mayor masa molecular (resinas y asfaltenos), junto con la disminución en los enlaces de compuestos aromáticos polisustituídos en la fracción de hidrocarburos aromáticos (Hunt, 1995; Killops & Killops, 2005).

El índice carbonilo permite diferenciar los crudos por una tendencia al aumento de sus valores mientras disminuye su grado API, siendo los crudos condensados los de menor índice carbonilo (0,2 con coeficiente de variación de 10%), seguido de los crudos livianos y pesados (0,6 con coeficiente de variación de 10%), y los extra pesados (1,5 con coeficiente de variación de 10%), derivado por una parte del aumento progresivo en la cantidad de moléculas que poseen enlaces C=O dentro de sus estructuras (resinas y asfaltenos), conforme disminuye el grado API y por la incorporación de oxígeno como producto de la oxidación metabólica durante la biodegradación (Peters *et al.* 2005b), para los crudos extra pesados VOB-2 y VIC-1 de la Faja Petrolífera del Orinoco que están biodegradados a nivel de  $n$ -alcanos (Lo Mónaco *et al.* 2009).

El segundo grupo está conformado por los índices de alifaticidad y ramificación (Figura 4b) 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 su grado API; sin embargo, el parámetro medido no está diferenciando todos los crudos debido a que, las vibraciones correspondientes a enlaces  $C_{sp^3}\text{-H}$  (metílicos) en cadenas alquílicas lineales, ramificadas y ciclo alcanos ( $1460$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ ), que

contribuyen en el numerador de estos índices, pueden estar variando en contribución individual dentro de cada una de las fracciones del crudo, pero su sumatoria dentro del crudo total debe estar permaneciendo relativamente constante entre los crudos.

El tercer grupo de índices posee un comportamiento que no puede ser asociado con la gravedad API. 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 número de onda de  $870$ ,  $812$  y  $743\text{ cm}^{-1}$  utilizadas para el índice de anillos aromáticos y sustitución 2, en donde se registran además de las vibraciones de flexión del enlace  $C_{sp^2}\text{-H}$ , una serie de bandas de vibraciones de flexión anular (Silverstein *et al.* 2005). Un comportamiento similar es encontrado para el índice sulfóxido, cuya banda de  $1030\text{ cm}^{-1}$  está superpuesta con la señal de flexión fuera del plano del enlace C-H en grupos metilénicos (Silverstein *et al.* 2005) además de presentar una baja resolución de su señal.

A partir de la Figura 4 es posible interpretar que los índices de longitud de cadenas, aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo, son los que mejor caracterizan las estructuras alifáticas, aromáticas y los grupos funcionales de los crudos. Por lo tanto, gráficos de correlación entre estos índices permiten diferenciar crudos en función de su composición o su gravedad API, por ejemplo, los gráficos mostrados en la Figura 5, indican la evolución del crudo con el aumento de la madurez térmica y distinguen crudos biodegradados de no biodegradados.

Sin embargo en este trabajo solo se utilizó un grupo de crudos biodegradados a nivel de  $n$ -alcanos (Lo Mónaco *et al.* 2009), lo que corresponde a nivel 3 de biodegradación (Peters *et al.* 2005b) por lo que aún resta por investigar si la técnica y la metodología de análisis es capaz de discriminar crudos con distintos grados de biodegradación.

Permanyer *et al.* (2005a) y Abbas *et al.* (2012) comparan la relación obtenida entre los índices de aromaticidad y alifaticidad con la gravedad API, encontrando una correlación entre ambas variables; sin embargo, esta correlación no fue encontrada para los crudos analizados en este trabajo, aunque, cuando se comparan los valores obtenidos para la relación índice de longitud de cadenas vs. índice de aromaticidad con crudos de distinto grado API, sí se obtiene una tendencia similar a la gravedad API tal y como lo muestra la Figura 6, por lo tanto la relación entre estos dos índices se muestra como un posible parámetro para predecir los grados API de un crudo, más allá de la caracterización por IRTF-RTA.

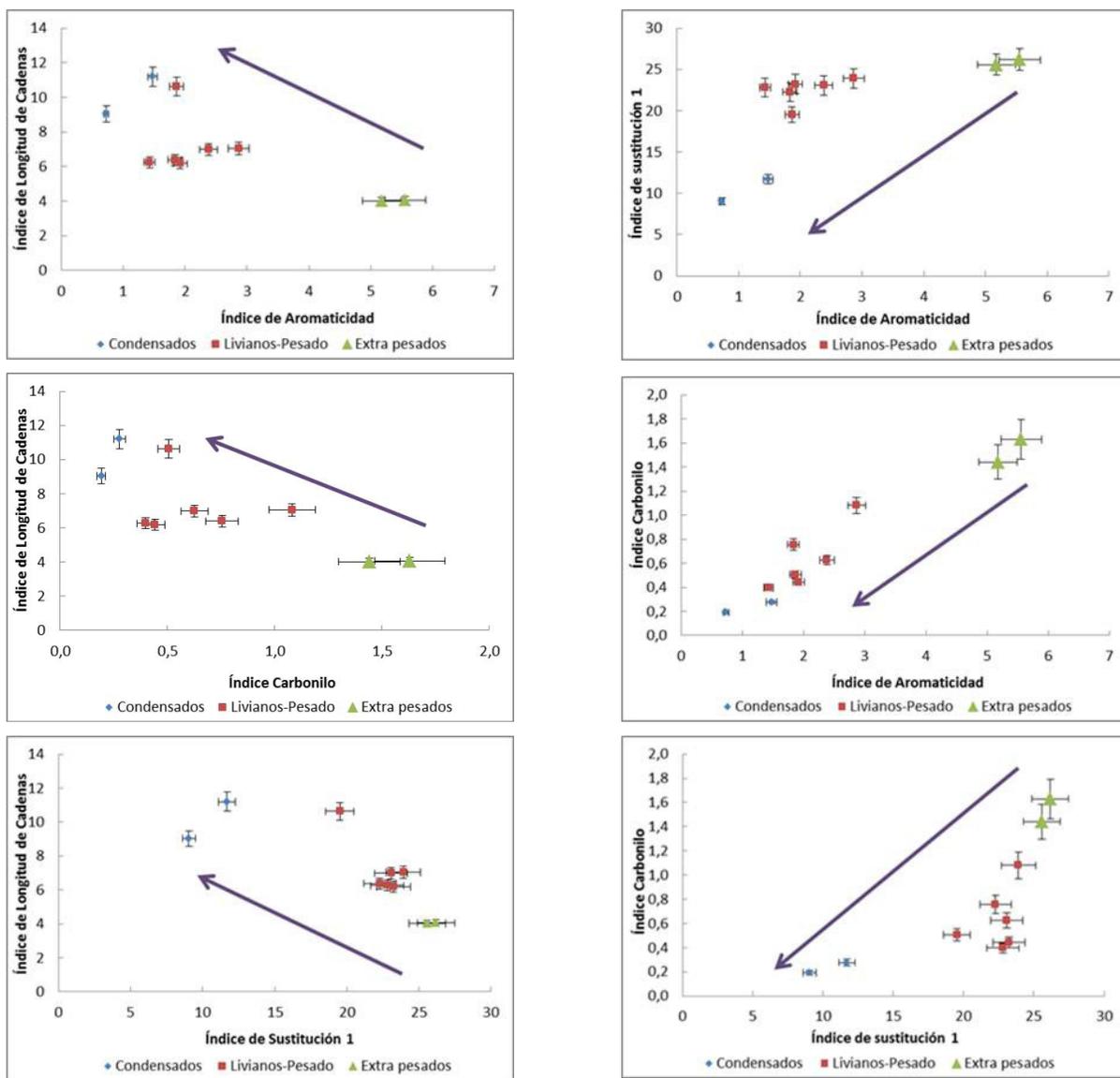


Figura 5. Gráficos de correlación entre índices composicionales medidos a través de la técnica IRTF/RTA

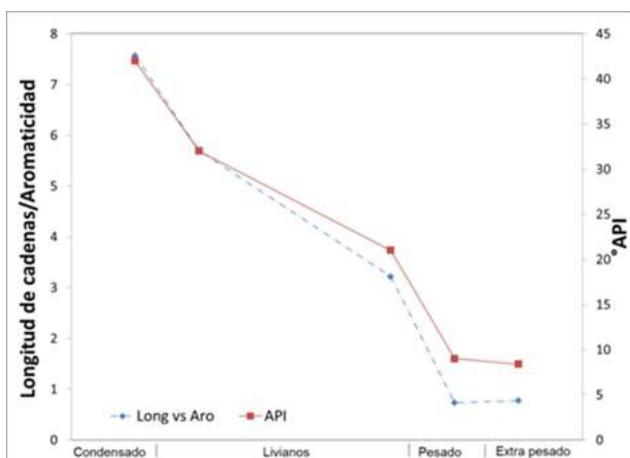


Figura 6. Relación entre los índices de longitud de cadena/aromaticidad con los grados API de crudos venezolanos

## CONCLUSIONES

La técnica de IRTF/RTA permite obtener espectros de crudos que pueden ser caracterizados de acuerdo a relaciones entre las áreas de sus bandas o índices de composición química, obteniéndose resultados con coeficientes de variación menores al 10% para todos los casos. Sin embargo, es la resolución e intensidad de las áreas utilizadas como numerador para los cálculos el factor principal en la variabilidad del coeficiente de variación obtenido para cada índice.

Las variaciones en la composición de crudos con grados API entre 8 y 42 pueden ser descritas e identificadas usando índices de composición. Los índices calculados que mejor describen el cambio en la composición química de

crudos totales conforme varía el grado API son longitud de cadenas, aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo.

La relación entre los índices de longitud de cadenas y aromaticidad muestra una tendencia similar con la gravedad API, por lo que esta relación puede ser usada para predecir los grados API en el área de geoquímica del petróleo.

## 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

## REFERENCIAS

- ABBAS, O., REBUFA, C., DUPUY, N., PERMANYER, A., KISTER, J. (2012). PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel* 98: 5 – 14.
- ACEVEDO, S., CASTRO, A., NEGRIN, J.G., FERNÁNDEZ, A., ESCOBAR, G., PISCITELLI, V., DELOLME, F., DESSALCES, G. (2007). Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The rosary – type structure. *Energ Fuel* 21: 2165 – 2175.
- ACEVEDO, S., ZULOAGA, C., RODRÍGUEZ, P. (2008). Aggregation–Dissociation Studies of Asphaltene Solutions in Resins Performed Using the Combined Freeze Fracture–Transmission Electron Microscopy Technique. *Energ Fuel* 22 (4): 2332 – 2340.
- ACEVEDO, S., CORDERO, J., CARRIER, H., BOUYSSIERE, B., LOBINSKI, R. (2009). Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionization–Time of Flight Mass Spectrometry (LDI–TOF MS): Role of A1 and A2 Asphaltene Fractions in This Trapping. *Energ Fuel* 23 (2): 842 – 848.
- ACEVEDO, S., GUZMÁN, K., OCANTO, O. (2010). Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (Mn) Using Their Soluble A2 Fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) Technique. *Energ Fuel* 24 (3): 1809 – 1812.
- ACEVEDO, S., GUZMÁN, K., LABRADOR, H., CARRIER, H., BOUYSSIERE, B., LOBINSKI, R. (2012). Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study. *Energ Fuel* 26 (8): 4968 – 4977.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM D 1298-99. Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. West Conshohocken, PA, 1999. [Reapproved 2005].
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-4124. Test Methods for Separation of Asphalt Into Four Fractions. Philadelphia, 2001.
- ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLÖM, J. (2001). Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energ Fuel* 15: 1304 – 1312.
- CONNAN, J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, Vol. 1 (J. Brooks and D.H. Welte, eds.), Academic Press, London, 299-335 pp.
- CORBETT, L.W. (1969). Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. *Anal Chem* 41: 576 - 579.
- DOUMENQ, P., GUILIANO, M., MILLE, G., KISTER, J. (1991). Approche méthodologique directe et continue du processus d'oxydation des bitumes par spectroscopie à Transformée de Fourier. *Anal Chim Acta* 242: 137–141.
- FODOR, G.E., KOHL, K. B., MASON, R.L. (1996). Analysis of gasolines by FT-IR spectriscopy. *Anal Chem* 68: 23 – 30.
- GRIFFITHS, P. & DE HASETH, J. (2007). *Fourier transforms infrared spectrometry*. John Wiley & Sons, INC., Hoboken, New Jersey, 536 pp.
- HUNT, J.M. (1995). *Petroleum geochemistry and geology*. Second Edition. W. H. Freeman and Company, 743 pp.
- HWANG, R.J., AHMED, A.S., MOLDOWAN, J.M. (1994). Oil compositional variation and reservoir continuity: unity field, Sudan. *Org Geochem* 21: 171-188
- KILLOPS, S. & KILLOPS, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell Publishing United Kingdom. 393pp.
- KISTER, J., PIERI, N., ALVAREZ, R., DIEZ, M.A., PIS, J.J. (1996). Effects of preheating and oxidation on two bituminous

- coals assessed by synchronous UV fluorescence and FTIR spectroscopy. *Energ Fuels* 10: 948-957.
- LAMONTAGNE, J., DUMAS, P., MOUILLET, V., KISTER, J. (2001). Comparison by Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel* 80: 483 – 488.
- LIS, G., MASTALERZ, M., SCHIMMELMANN, A., LEWAN, M., STANKIEWICZ, A. (2005). FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R0 in type-II kerogens from Devonian black shales. *Org Geochem* 36: 1533 - 1552.
- LO MÓNACO, S., ESCOBAR, G., LÓPEZ, L., LUGO, P., GONZÁLEZ, G., KALKREUTH, W., PERALBA, M.C., FRANCO, N. (2009). Use of asphaltenes as correlation parameters in biodegraded oils. 61st ICCP/ 26th TSOP Meeting (Advance in Organic Petrology and Organic Geochemistry) Gramados. Brasil.
- MACHO, S. (2002). Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis Doctoral no publicada. Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, España.
- MULLINS, O., BETANCOURT, S., CRIBBS, M., DUBOST, F., CREEK, J., BALLARD, A., VENKATARAMANAN, L. (2007). The colloidal structure of crude oil and the structure of Oil reservoirs. *Energ Fuel* 21: 2785 - 2794.
- PASQUINI, C. & FERREIRA BUENO, A. (2007). Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel* 86: 1927 – 1934.
- PERMANYER, A., DOUIFI, L., LAHCINI, A., LAMONTAGNE, J., 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., KISTER, J. (2005a). FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to Western Mediterranean oils. *Fuel* 84: 159-168.
- PERMANYER, A., NAVARRO, J., ABBAS, O., RÉBUFA, C., 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., 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., KISTER, J. (2007). Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy. *J Petrol Sci Eng* 58: 464-471.
- PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, J. (2005a). The Biomarker Guide. I. Biomarkers and Isotopes in the Environmental and Human History. Second Edition. Cambridge University Press, 471 pp.
- PETERS, K., WALTERS, C., MOLDOWAN, J. (2005b). The Biomarker Guide. II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Second Edition. Cambridge University Press, 1155 pp.
- RIAZI, M. (2005). Characterization and Properties of Petroleum Fractions. First Edition, American Society for Testing and Materials manual series: MNL50, 407 pp.
- SKOOG, D., HOLLER, F., CROUCH, S. (2010). Principios de análisis instrumental. Sexta edición. Cengage Learning, 1038 pp.
- SILVERSTEIN, R., WEBSTER, F., KIEMLE, D. (2005). Spectrometric identification of organic compounds. Seventh Edition, Jons Wiley & Sons, Inc, 499 pp.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. (1984). Petroleum formation and occurrence. Second Edition. Springer- Verlag, Berlin, 699 pp.
- TUKEY, J. (1977). Exploratory data analysis. Addison-Wesley Publishing Company, Philippines, 503 pp.

## Glosario

Índice de aromaticidad (Ecu. 2): es una medida de la proporción de estructuras aromáticas. Se calcula a partir de la señal a  $1600\text{ cm}^{-1}$  de la vibración de alargamiento del enlace C=C en estructuras aromáticas respecto al total de las áreas medidas en el espectro.

Índice de anillos aromáticos (Ecu. 3): indica la proporción de anillos aromáticos que están presentes en las estructuras. Se obtiene en la serie de señales de flexión simétrica ( $870\text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $740\text{ cm}^{-1}$ ) fuera del plano de los enlaces

C-H en los anillos aromáticos.

Índice de alifaticidad (Ecu. 4): mide la proporción de hidrocarburos alifáticos que contribuyen al total de la absorción infrarroja dentro del espectro. Para ello se consideran las vibraciones de flexión simétrica del enlace C-H en grupos metilo y metilénico, junto con las vibraciones de flexión asimétrica en el plano del enlace C-H en grupos metilo ( $1460$  y  $1375$   $\text{cm}^{-1}$ ), todo esto respecto al total de las áreas de los grupos funcionales detectados en el espectro de IRTF.

Índice de ramificación (Ecu. 5): indica la proporción de estructuras ramificadas respecto al total de estructuras alifáticas. Para ello se relaciona la señal de las vibraciones de flexión asimétrica en el plano del enlace C-H para los grupos metilo ( $1375$   $\text{cm}^{-1}$ ) con las vibraciones correspondientes a flexión simétrica ( $1460$   $\text{cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $1375$   $\text{cm}^{-1}$ ) de los enlaces C-H de grupos metilo y metileno.

Índice de Longitud de cadenas (Ecu. 6): es una medida de la longitud de las cadenas que conforman el total de los grupos alifáticos. Por lo tanto, relaciona la señal de flexión asimétrica en el plano de los grupos metileno cuando oscilan en fase ( $724$   $\text{cm}^{-1}$ ), con las señales de vibraciones de flexión asimétrica en el plano del enlace C-H de los grupos metilo ( $1375$   $\text{cm}^{-1}$ ), junto con las vibraciones correspondientes a flexión simétrica ( $1460$   $\text{cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $1375$   $\text{cm}^{-1}$ ) de los enlaces C-H de grupos metilo y metileno.

Índice carbonilo (Ecu. 7): indica la proporción de estructuras que poseen grupos carbonilos (C=O: ácidos carboxílicos, cetonas y amidas), a través de la medida del área de  $1700$

$\text{cm}^{-1}$  de la vibración de alargamiento del enlace C=O, respecto al total áreas medidas en la muestra.

Índice sulfóxido (Ecu. 8): es una medida de la proporción de grupos sulfóxidos respecto al total de las áreas medidas en la muestra. Se relaciona a la señal a  $1030$   $\text{cm}^{-1}$ , del alargamiento del enlace S=O.

Índice de sustitución 1 (Ecu. 9): mide la relación de los hidrógenos que se encuentran aislados dentro de estructuras aromáticas en relación con el total de los hidrógenos presentes en dichas estructuras. Por lo tanto, para anillos aromáticos, indica la relación entre los hidrógenos aislados en las moléculas, y su grado de sustitución o policondensación. Para ello se relaciona la señal de  $870$   $\text{cm}^{-1}$  con la suma de las señales de flexión simétrica y asimétrica fuera del plano de los enlaces C-H en estructuras aromáticas ( $870$ ,  $812$ ,  $743$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Índice de sustitución 2 (Ecu. 10): mide la cantidad de hidrógenos que comparten un ambiente químico similar dentro de una estructura aromática (2, 3 o 4 hidrógenos) en relación al total de hidrógenos presentes en estructuras aromáticas. Se utiliza como medida del grado de policondensación o sustitución. Esto se explica considerando que mientras más hidrógenos adyacentes con ambiente químico similares existan en las estructuras, menos sustituida o policondensada está la molécula y por lo tanto, el valor del índice (de forma relativa), será más elevado. Para ello se relaciona el valor del área en  $814$   $\text{cm}^{-1}$  con la suma de las señales típicas de flexión simétrica y asimétrica fuera del plano de los enlaces C-H en estructuras aromáticas ( $870$ ,  $812$ ,  $743$   $\text{cm}^{-1}$ ).