

## OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE QUERÓGENO PARA SU CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA - REFLECTANCIA DIFUSA (IRTF-RD)

Jaime CESAR<sup>1</sup>, Karla QUINTERO<sup>1</sup>, Lola DE LIMA<sup>2</sup> & Liliana LÓPEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Correo-e.: cemiaj@gmail.com, <sup>2</sup>Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

### RESUMEN

Con una muestra de querógeno de la Cuenca de Maracaibo (Formación la Luna en su sección de Quebrada Maraca), se ha optimizado el método para la caracterización de querógeno por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia difusa. A través de la obtención de espectros para mezclas de 1, 3, 5, 10 y 20% de querógeno en matriz de KBr y variando algunos parámetros de procesamiento, se reconoce que la proporción óptima corresponde a la mezcla de 5% con un total de 40 barridos para el análisis. Se evaluó el comportamiento de la intensidad de las señales, las características de la línea base y la influencia de agua absorbida por humedad. El estudio pretende probar las ventajas de la técnica y posteriormente perfilar el análisis como un importante complemento de información geoquímica para la comprensión de sistemas petrolíferos, específicamente de generación de petróleo, área de especial interés en Venezuela. De esta manera, el procedimiento desarrollado se propone como técnica para establecer y aplicar parámetros composicionales de muestras de querógeno y otras muestras orgánicas similares.

*Palabras clave:* difusa, infrarrojo, optimización, querógeno, reflectancia.

### ABSTRACT

With a sample of kerogen from Maracaibo Basin (La Luna Formation in its Maraca creek section), the method to characterize kerogen by diffuse reflectance –Fourier transformed infrared spectroscopy has been optimized. Through obtaining spectra for 1, 3, 5, 10 and 20% mixtures of kerogen in KBr matrix and varying certain processing parameters, it is recognized that the optimum ratio is the 5% mixture with a total of 40 scans per analysis. The behavior of signal intensity, the base line characteristics and the influence of humid-absorbed water were evaluated. The study aims to test the advantages of the technique and then to shape the analysis as an important complement to geochemical information for the understanding of petroleum systems, specifically petroleum generation which is an especially interesting area in Venezuela. In this way, the technique could be used for establishing and applying

compositional parameters of kerogen samples and other similar organic samples.

*Keywords:* diffuse, infrared, kerogen, optimization, reflectance.

### INTRODUCCIÓN

El querógeno es un sólido que representa la materia orgánica insoluble que acompaña a una roca fuente de petróleo, típicamente compuesto por material proveniente de algas y plantas leñosas, capaz de generar hidrocarburos líquidos y gaseosos bajo efectos de temperatura (DURAND, 1980). La clasificación del querógeno en diferentes tipos y la medida del volumen que representa puede dar indicios sobre la generación de hidrocarburos (VANDENBROUCKE & LARGEAU 2007). Es entonces necesario emplear tipos de análisis que aprecien el aspecto relacionado a la estructura de sus componentes.

Frente a este panorama se propone utilizar una técnica de análisis que guarde relación con la estructura molecular de los componentes del querógeno, porque así es posible obtener información sobre el ambiente real y sobre los grupos funcionales presentes en los componentes de la muestra (BUSHNEV *et al.*, 2009). La espectroscopía infrarroja aunque no conduce a la obtención de una estructura molecular, sí refleja las características de los tipos de enlaces presentes y la interacción entre los grupos funcionales.

La instrumentación actual permite realizar análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, en donde el interferograma es convertido (con el tiempo como dominio) en un espectro de puntos con la frecuencia como dominio (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Adicionalmente posee las herramientas necesarias para utilizar la técnica de forma cuantitativa a través del uso de distintos tipos de medidas, entre las cuales se pueden citar reflectancia total atenuada y reflectancia difusa (CHRISTY *et al.*, 1995).

Entre las herramientas rutinarias de análisis en geoquímica orgánica, la espectroscopía infrarroja puede perfilarse como una técnica complementaria de igual importancia, para colaborar en la definición de sistemas petrolíferos, contando con que facilita un rápido análisis y de bajo costo, con sencillas preparaciones de muestra, siendo no destructiva y de simple procesamiento.

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos de la optimización del método de preparación de muestras de querógeno que será posteriormente utilizado como método de rutina en la caracterización de este tipo de muestras a través de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa.

## METODOLOGÍA

Se utilizó el querógeno extraído a partir de una roca de la Formación La Luna, ubicada en localidad de Quebrada Maraca en el distrito Perijá del estado Zulia (Cuenca de Maracaibo). Estudios previos indican que el querógeno seleccionado es tipo II y maduro, según corrobora la temperatura máxima de pirólisis de 442°C (CABRERA 1985; GARCÍA 2003).

La metodología experimental consistió en la pulverización del querógeno y el KBr (por separado) en morteros de ágata, hasta obtener un polvo fino y homogéneo (similar al talco). Posteriormente el querógeno pulverizado fue tamizado a 325 mallas para obtener la fracción de tamaño de grano menor a 0,045 mm. El bromuro de potasio (KBr) utilizado como matriz en las mezclas querógeno - KBr, no se tamizó para disminuir posibilidades de contaminación del reactivo; y para garantizar la eliminación del agua producto de la humedad en la matriz de KBr, éste fue calentado por 30 minutos a 110 °C.

De acuerdo con las proporciones de matriz - muestra propuestas por ROUXHET *et al.* (1980), CHEN *et al.*

(1998) y PIKE TECHNOLOGIES INC. (2004), fueron preparadas mezclas de 1, 3, 5, 10 y 20 % de querógeno en KBr, de masa aproximada 1 g, garantizando la homogeneidad en la mezcla con el uso de un mortero de ágata.

Los espectros de IRTF fueron obtenidos en un espectrómetro *Varian* 640-IR operado en modo transformadas de Fourier y acoplado con el accesorio para reflectancia difusa *EasiDiff*. Cada espectro se obtuvo en porcentaje de absorbancia dentro del intervalo de frecuencia entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y realizando de 32 a 52 barridos. El procesamiento de los espectros se realizó utilizando las aplicaciones de los programas *Varian Resolution Pro* versión 5.1.0.822 y *Omic* versión 7.3. , llevando a cabo correcciones de línea base, suavizado y transformación de la señal espectral obtenida en absorbancia a unidades de Kubelka-Munk.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Sobre la proporción de querógeno en la muestra

Al comparar los espectros obtenidos para las cinco mezclas de querógeno - KBr, independientemente del número de barridos realizados, se identificó una disminución de la intensidad de las señales con el aumento del contenido de querógeno en la mezcla (fig. 1).

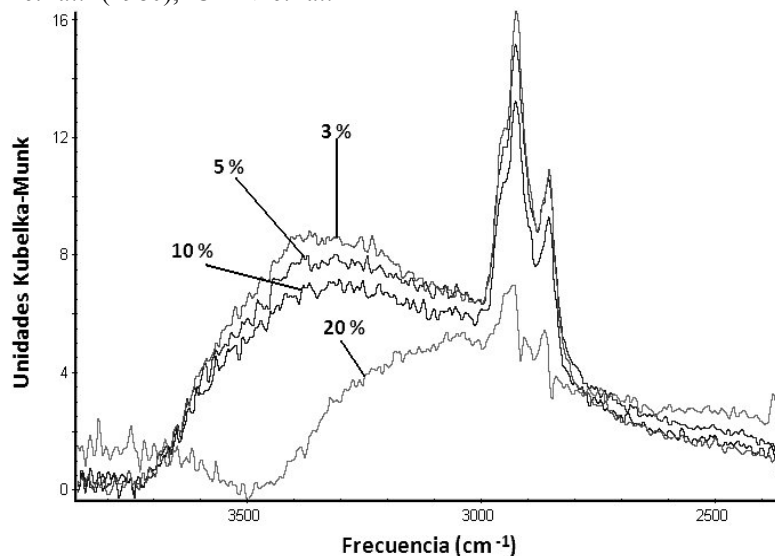


Fig. 1.- Espectros obtenidos de mezclas de 3, 5, 10 y 20 % de querógeno en KBr.

Siendo el querógeno un sólido de color gris oscuro a negro, al aumentar la proporción utilizada, la mezcla se vuelve cada vez más opaca a la luz infrarroja y por lo tanto es menor la cantidad de radiación que puede reflejar, y como consecuencia de la disminución del número de reflexiones, ocurre paralelamente la disminución de la intensidad de las señales. Sin

embargo, las mezclas con proporción de querógeno  $\leq 5$  % pueden considerarse como las que originan espectros con mejor intensidad de señal, en comparación con las mezclas  $\geq 10$  %.

Al comparar exhaustivamente los espectros obtenidos para mezclas de 1, 3 y 5 %, resulta particularmente adecuada la mezcla de 5 % para el análisis de

querógeno, ya que en la mezcla de 1 % ocurre la inversión de bandas en la región de frecuencia entre 3200 - 3800  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 2a). Por su parte la mezcla de 3 %

querógeno en KBr parece ser la más sensible a la influencia del agua por humedad (la banda de frecuencia 3500  $\text{cm}^{-1}$  se hace más pronunciada) (fig. 2b).

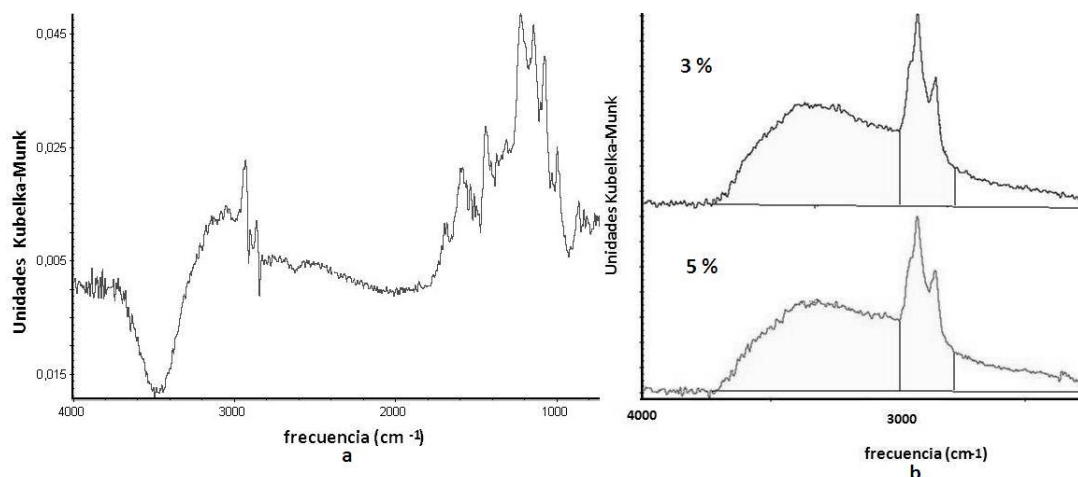


Fig. 2.- Espectros obtenidos de mezclas de 1, 3 y 5 % de querógeno en KBr. a) Inversión de señales en el espectro de la mezcla de 1 %. b) Intensidad y forma de la banda de frecuencia 3500  $\text{cm}^{-1}$  en espectros de mezclas de 3 y 5 % de querógeno en KBr.

#### Sobre el aumento en el número de barridos

Con el objetivo de evaluar una posible mejora en la intensidad, forma y resolución de las bandas obtenidas en espectros de reflectancia difusa, fueron obtenidos espectros de 32, 40 y 52 barridos para una misma mezcla (fig. 3).

En líneas generales, no se aprecia una tendencia específica de mejora en la intensidad o forma de las bandas con el aumento del número de barridos. Sin embargo, comparando espectros de 32, 40 y 52 barridos (figura 3) se pudo identificar que con 40 barridos se produce la mejor resolución en las bandas, es decir, mejor definición.

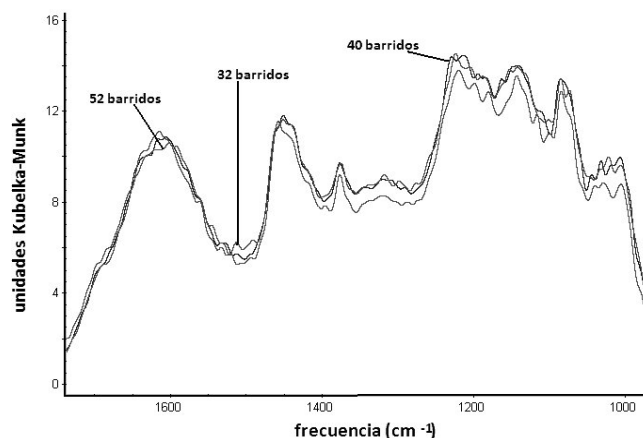


Fig. 3.- Espectros con 32, 40 y 52 barridos de la mezcla 5 % querógeno en KBr.

#### CONCLUSIONES

El aumento del contenido de querógeno en las mezclas genera una disminución en la intensidad de las señales. A su vez mezclas con menor proporción de querógeno se ven más afectadas por señales de ruido e inversión de bandas.

La variación en el número de barridos no modifica significativamente las características de los espectros.

Se identifica que la mezcla de 5 % querógeno - KBr representa la proporción óptima para el análisis de querógeno mediante espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa, para esta mezcla se obtuvo el espectro con bandas mejor definidas y con menores influencias de ruido o humedad.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado a través de los proyectos CDCH-UCV PG-03-6518-2006 y PI-03-7500-2009/1 y el proyecto PEI-2011001346.

## BIBLIOGRAFÍA

- BUSHNEV D., N. BURDEL'NAYA, M. MONKEEV & A. GIBRANOV. 2010. Chemical Structure and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra of the Kerogen of Carbonaceous Rock Masses. *Doklady Earth Sciences*, Rusia, 430 (5): 667 - 670.
- CABRERA L. 1985. *Estudio de las características generadoras de hidrocarburos de la Formación La Luna mediante hidropirólisis*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Trabajo especial de grado para optar al título de Magister Scientiarum en geoquímica, inédito, 137 p.
- CHEN J., P. LUO & J. LI. 1998. Using kerogen FTIR parameters for determination of organic facies. *Chinese Science Bulletin*, China, 43: 681 - 684.
- DURAND B. 1980. *Kerogen, Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris: Editions Technip, 519 p.
- CHRISTY A., O. KVALHEIM & R. VELAPOLDI. 1995. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, Norway, 9: 19 - 27.
- GARCÍA J. 2003. *Correlación entre parámetros fisicoquímicos de asfaltenos y parámetros clásicos indicadores de madures de rocas fuente: formación La Luna, sección Quebrada Maraca, Cuenca de Maracaibo*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Trabajo especial de grado para optar al título de licenciado en química, inédito, 55 p.
- OMNIC Versión 7.3 [Programa de computación en CD]. (1992-2006). Disponible: Thermo Electron Corporation.
- PIKE TECHNOLOGIES INC. 2004. EasiDiff. Diffuse Reflectance Accessory for IRTF Spectrometers. Installation and user guide. Madison: Autor. (Part Number. 350-042003).
- RESOLUTION PROTM., Versión 5.1.0.8.22. [Programa de computación en CD]. Disponible: Varian, Inc.
- ROUXHET P., P. ROBIN & G. NICAISE. 1980. Characterization of kerogens and their evolution by infrared spectroscopy. En DURAND, B. *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Éditions Technip, Paris, p. 167-190.
- SILVERSTEIN R., F. WEBSTER & D. KIEMLE. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7ma edición. Nueva York: John Wiley & Sons, INC., 502 p.
- VANDENBROUCKE M. & C. LARGEAU. 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, France, 38: 719 - 833.