

## ÍNDICES DE ABSORCIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA COMO PARÁMETROS DE MADUREZ TÉRMICA EN BITUMENES EXTRAÍDOS DE ROCAS FUENTES DE PETRÓLEO

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

<sup>1</sup>UCV, Facultad de Ciencias, Instituto de Ciencias de la Tierra, Caracas. Correo-e.: karla.quintero@ciens.ucv.ve

<sup>2</sup>UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas.

### RESUMEN

Ocho muestras de bitúmenes de las formaciones La Luna y Querecual, cuyas rocas se encuentran en etapa de madurez temprana y sobremadura respectivamente, fueron estudiadas por espectroscopía de absorción molecular en el infrarrojo con transformadas de Fourier - reflectancia total atenuada (IRTF - RTA), con el objetivo de evaluar el alcance de los índices de absorción como parámetros de madurez térmica. Los resultados demuestran que los espectros a pesar de poseer el mismo número y contribución de bandas, tienen diferencias en la intensidad de las señales de grupos funcionales (C=O), hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos, asimismo cuando son calculados los índices de absorción es posible obtener al menos cuatro índices que distinguen grupos de bitúmenes con diferente madurez térmica, siendo una constante la disminución de los valores de todos los índices para las rocas sobremaduras; pudiéndose generar gráficos de correlación entre índices de absorción que discriminan claramente ambos grupos, y demostrando que efectivamente con los resultados de IRTF-RTA se obtienen parámetros muy prometedores como criterio para establecer la madurez térmica en bitúmenes, sin embargo, su uso extendido requerirá del análisis de un número estadísticamente representativo de bitúmenes de distintas rocas fuente.

*Palabras clave:* bitumen, IRTF, La Luna, Querecual, Tmáx.

### ABSTRACT

Eight samples of bitumen from Querecual and La Luna formations whose rocks are at the stage of early maturity and post-maturity respectively, were studied by molecular spectroscopy Fourier transform infrared - attenuated total reflectance (FTIR - ATR) absorption, with the aim of evaluating the range of absorption indexes as thermal maturity parameters. The results demonstrate that despite having the same number and band contribution, the spectra show differences in intensity signals for functional groups (C=O), aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons. Also when absorption indexes are calculated, it is possible to obtain at least four indexes which distinguish bitumen groups with different thermal maturity. Therefore, it is possible

to generate correlation plots that clearly discriminate the two groups. The results obtained by FTIR-ATR are a very promising approach for establishing thermal maturity bitumens. However, the extended use of FTIR-ATR requires statistically analysis of a representative number of bitumens of different rocks source.

*Keywords:* bitumen, FTIR, La Luna, Querecual, Tmáx.

### INTRODUCCIÓN

El bitumen consiste en la mezcla in situ de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, que pueden ser extraídos de una roca sedimentaria de grano fino usando solventes orgánicos (PETERS *et al.* 2005). La cantidad y el grado de mezcla de hidrocarburos y compuestos orgánicos, origina que la composición química del bitumen sea difícil de determinar y predecir, debido a que un gran número de variables intervienen en sus características, mencionando algunas variables se encuentra el origen y la madurez de la materia orgánica, las condiciones fisicoquímicas de sedimentación y las características mineralógicas de la fracción inorgánica que la acompaña.

Recientemente se ha utilizado la técnica de espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (IRTF) para distinguir la composición química de mezclas complejas. En ese aspecto LAMONTAGNE *et al.* (2001) propone el uso de diversos índices basados en la integración de bandas IR que permiten cuantificar compuestos alifáticos, aromáticos, tasas de oxigenación y grado de condensación de estructuras poliaromáticas en muestras de asfalto de carreteras. Posteriormente, PERMANYER *et al.* (2002), PERMANYER *et al.* (2005a, b) y PERMANYER *et al.* (2007) han utilizado los índices propuestos por LAMONTANGE *et al.* (2001) para determinar compartimentalización y conectividad vertical en yacimientos de petróleo, demostrando que este tipo de índice permite obtener información correlacionable con los resultados obtenidos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, y que inclusive en algunos casos permite refinar las interpretaciones obtenidas por esta técnica.

Asimismo, LIS *et al.* (2005) utilizaron índices obtenidos a partir de las bandas de espectros de IRTF como parámetro de madurez térmica en muestras de

querógeno, encontrando una fuerte correlación entre estos índices y variables de madurez térmica como la reflectancia de vitrinita y la relación H/C. Sin embargo hasta el momento no se ha realizado la calibración de los índices con alguna de las variables que intervienen en la composición química del bitumen, con el objetivo de determinar los posibles beneficios y limitaciones de la técnica en las interpretaciones de carácter geoquímico. Es por ello que en este trabajo se probará el alcance de los índices composicionales obtenidos por IRTF como posibles parámetros alternativos de madurez de la materia orgánica, a partir de muestras de bitúmenes.

## METODOLOGÍA

Para fines comparativos se analizó el bitumen extraído de ocho muestras de rocas con diferente grado de madurez térmica, a través de espectroscopia infrarroja, usando el accesorio de reflexión total atenuada (RTA). Específicamente se trata de cuatro muestras sobremaduras de la Formación Querecual y cuatro muestras en madurez temprana de la Formación La Luna,

Los espectros IR de los bitúmenes fueron adquiridos por triplicado en un equipo infrarrojo marca *Varian* Modelo 640 operado en modo de transformadas de Fourier, agregando una gota de bitumen en el accesorio

de un solo punto marca *Pike Technologies MIRacleTM*, y realizando barridos dentro del intervalo espectral de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y escala de absorbancia en el eje de las ordenadas. El procesamiento y la obtención de las áreas bajo las bandas fueron realizadas usando el software *Omnic* (versión 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 y azufre (SILVERSTEIN *et al.* 2005), posteriormente se calcularon relaciones o índices entre las áreas que han sido utilizados para determinar y comparar la composición química en muestras de crudo (LAMONTAGNE *et al.* 2001, PERMANYER *et al.* 2002, 2005a, b).

La figura 1 muestra los intervalos de integración utilizados para calcular los índices IRTF, donde dependiendo de la resolución e intensidad de la banda involucrada, el área fue medida de valle a valle o de base a base.

Los resultados obtenidos en este estudio, fueron validados con los datos de temperatura máxima de pirólisis ( $T_{\text{máx}}$ ) medidos para esas mismas muestras por GONZÁLEZ (2006) y PROBST (2007).

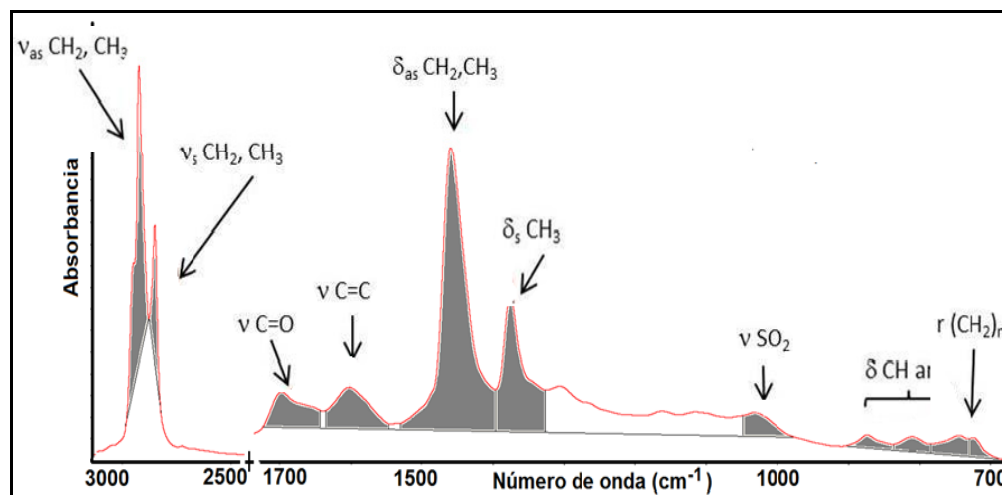


Fig. 1. Áreas bajo las bandas de IR medidas para un espectro de bitumen.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES ESPECTROS IRTF-RTA DE BITÚMENES

Cualitativamente, los espectros de las ocho muestras de bitúmenes presentan el mismo tipo de bandas características y a su vez éstas guardan la misma proporción relativa dentro de los espectros. La

asignación de cada una de las bandas es detallada en la tabla 1.

Cuando se comparan señales específicas de las ocho muestras y tomando en cuenta los valores promedio de temperatura máxima de pirólisis (tabla 2), es posible hacer distinciones en función de la madurez térmica

Tabla 1. Asignación de bandas características en espectros IRTF de bitúmenes.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3500-3000	ν O-H de ácidos carboxílicos, fenoles, aminas y/o amidas que pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares.
3050	ν C-H de aromáticos.
2872, 2962, 2953, 2926	ν C-H alifático de grupos CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> .
1700	ν C=O de grupos de ácidos carboxílicos, cetonas y/o amidas.
1600	ν C=C en sistemas aromáticos.
1460	δ <sub>as</sub> C-H del grupo CH <sub>3</sub> y δ <sub>s</sub> C-H (tijereteo) del grupo CH <sub>2</sub> .
1375	δ <sub>s</sub> C-H (tijereteo) del grupo CH <sub>3</sub> .
1350-1150	ω y τ del grupo CH <sub>2</sub> junto con un grupo de bandas relacionadas a las vibraciones de í y δ de grupos éteres, ácidos carboxílicos, aromáticos y/o fenoles.
1030	ν S=O de grupos sulfóxidos.
870, 812, 743	ω C-H y τ C-H en sistemas aromáticos condensados.
724	ρ CH <sub>2</sub> oscilación en fase

Por ejemplo, las bandas de frecuencia 1700, 1600 y 1375 cm<sup>-1</sup> disminuyen en contribución total a los espectros conforme aumenta la madurez térmica (Fig. 2), mientras que las bandas de frecuencia 2953, 743 y

724 cm<sup>-1</sup> presentan un comportamiento contrario; es decir, incrementan su contribución total en el espectro conforme avanza la madurez térmica (Fig. 2).

Tabla 2. Valores promedio y desviación estándar de los índices composicionales y la temperatura máxima de pirolisis para muestras de las formaciones La Luna y Querecual

	La Luna	Querecual
Aromaticidad	1,548 ± 0,593	0,736 ± 0,341
Anillos aromáticos	1,757 ± 0,402	1,493 ± 1,020
Alifaticidad	12,000 ± 0,986	10,700 ± 1,028
Ramificación	28,381 ± 0,633	25,733 ± 0,509
Carbonilo	1,635 ± 0,725	0,852 ± 0,480
sulfoxido	0,595 ± 0,159	0,191 ± 0,097
Sustitución 1	25,750 ± 0,951	15,851 ± 3,238
Sustitución 2	33,034 ± 2,793	22,643 ± 4,691
Longitud de cadenas	2,735 ± 0,360	1,603 ± 0,863
T <sub>máx</sub> <sup>1</sup>	441	591

<sup>1</sup>Tomado de González (2006) y Probst (2007)

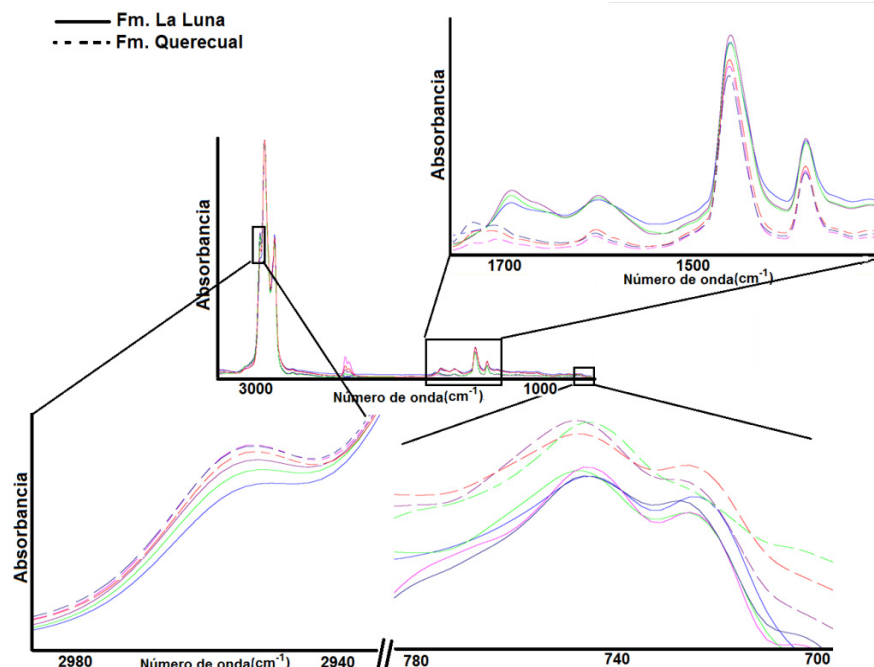


Fig. 2. Aumento y disminución de frecuencias específicas dentro del espectro IR para bitúmenes con diferente madurez térmica.

Estas diferencias en intensidad de señales específicas dentro del espectro IR con la madurez térmica pueden interpretarse como una disminución en grupos funcionales (C=O) y en la intensidad de la señal de los hidrocarburos aromáticos, paralelo al aumento de la intensidad de las señales de hidrocarburos alifáticos, lo que trae como consecuencia menor complejidad estructural en la mezcla de compuestos que constituyen los bitúmenes conforme aumenta la madurez térmica. Sin embargo, posibles efectos causados por cambios de facies orgánicas en las muestras no puede ser descartado.

#### ÍNDICES DE ABSORCIÓN IRTF COMO PARÁMETROS DE MADUREZ TÉRMICA DE BITUMEN

La tabla 2 muestra los resultados obtenidos para la temperatura máxima de pirólisis y los nueve índices composicionales calculados sobre espectros de IRTF-RTA, en bitúmenes extraídos de rocas de las formaciones La Luna y Querecual.

En vista de que los valores promedio para los distintos índices composicionales varían por varios ordenes de

magnitud e incluyen valores menores a la unidad, se utilizó la ley de transformación mostrada en la ecuación 1, para realizar comparaciones entre los índices composicionales (Fig. 3)

$$\bar{X}_{109} = \bar{X} + 1 \quad \text{[Ecuación 1]}$$

A partir de la figura 3, se demuestra que los índices composicionales medidos muestran un comportamiento inverso a la madurez térmica, es decir, alcanzan los mayores valores en todos los casos para los bitúmenes de madurez temprana (Formación La Luna) y los menores valores para los bitúmenes sobremaduros (Formación Querecual). Esta disminución de los índices con el avance de la madurez térmica, refleja una variación en los grupos funcionales y en la estructura química de los componentes del bitumen con la madurez térmica.

Es importante señalar que para tipo de gráfico representado en la figura 3, el error asociado a la medida no es representativo por lo que no fue considerado.

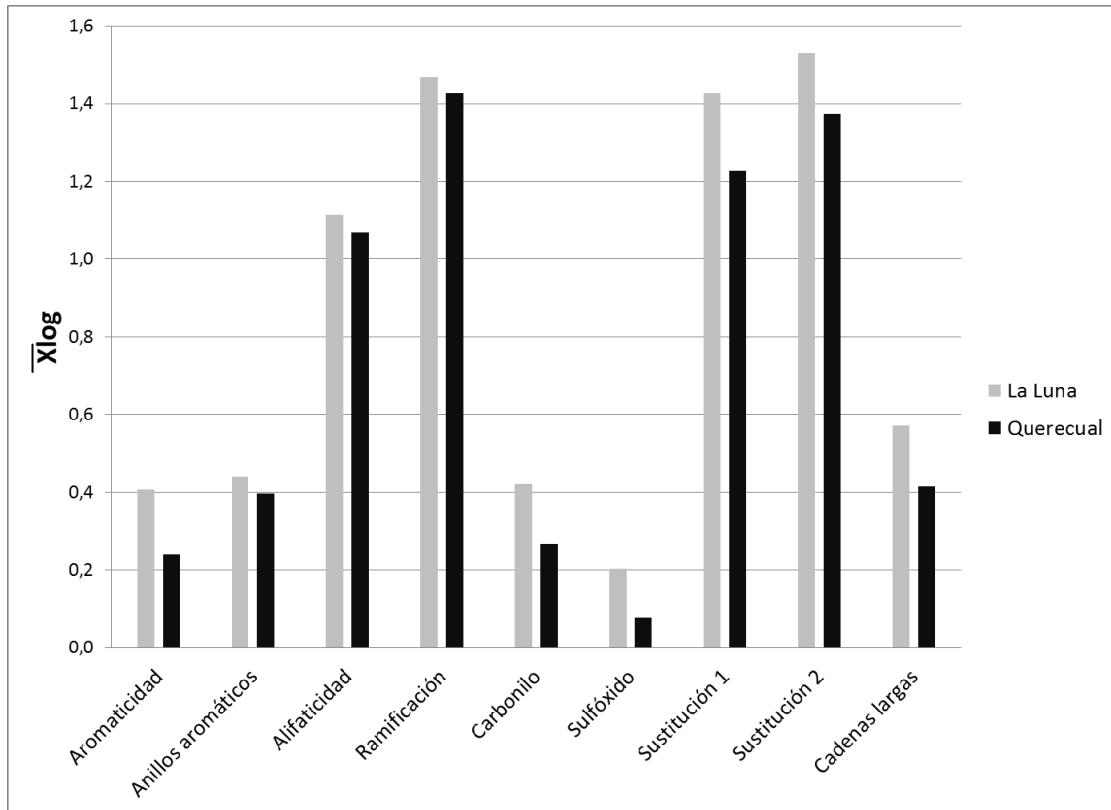


Fig. 3. Comparación entre los resultados obtenidos para los índices composicionales de bitúmenes de diferente madurez térmica en función de la ley de transformación propuesta en la ecuación 1.

Cuando se realizan correlaciones entre los índices de aromaticidad vs. longitud de cadenas, sustitución 1 vs. sustitución 2 (Fig. 4) y longitud de cadenas vs.

sustitución 1 es posible obtener gráficos que discriminan claramente los dos grupos con diferente madurez térmica.

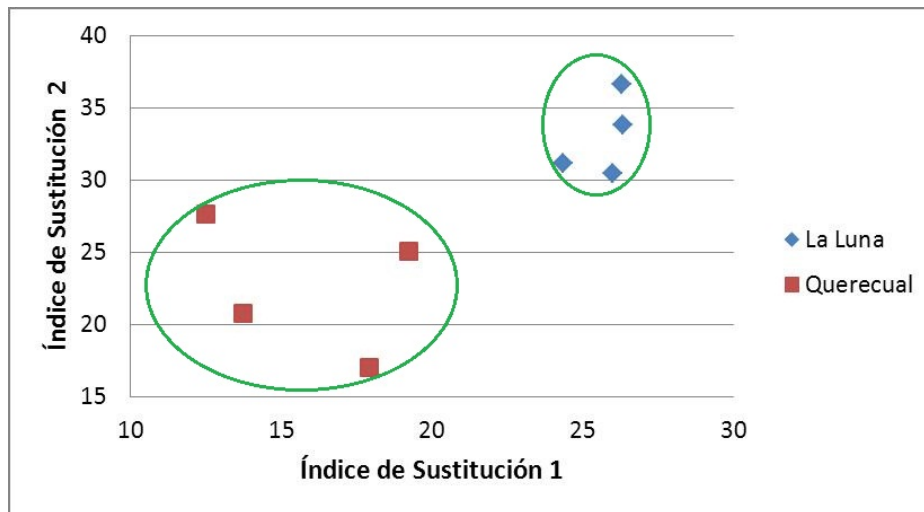


Fig. 4. Correlación entre los índices de sustitución 1 y sustitución 2, mostrando la distinción de grupos en función de la madurez térmica del bitumen.

Con la finalidad de comprobar si la discriminación por estadísticamente significativa, se calculó la distancia grupos de bitúmenes de distinta madurez térmica es

euclídea de cada punto graficado en la figura 4 (ecuaciones 2 y 3).

$$d = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \text{ [Ecuación 2]}$$

Siendo “x<sub>0</sub>” y “y<sub>0</sub>” el punto de origen del gráfico cartesiano, la ecuación 2 puede simplificarse a la ecuación 3.

$$d = \sqrt{x^2 + y^2} \text{ [Ecuación 3]}$$

Una vez obtenidas las distancias euclídeas a partir del gráfico de índices de sustitución 1 vs. sustitución 2, fue posible establecer una diferenciación estadísticamente significativa entre ambos grupos de bitúmenes, separados por el campo que define la línea punteada alrededor de 35 puntos de distancia en la figura 5.

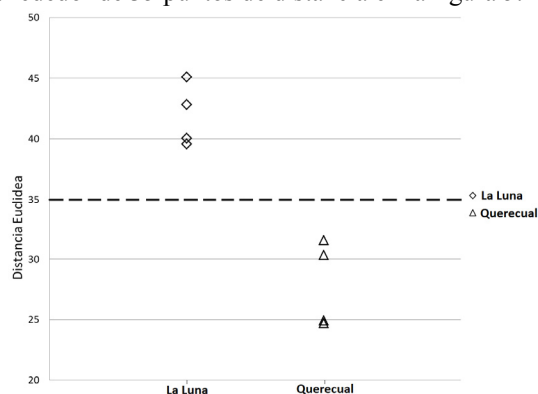


Fig. 5. Discriminación estadística para grupos de bitúmenes de diferente madurez térmica, a partir de la correlación entre los índices de sustitución 1 y sustitución 2.

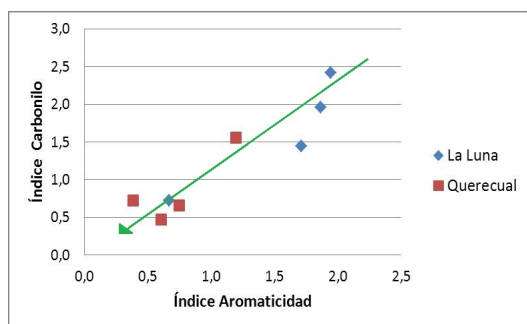


Fig. 6. Relación entre los índices de aromaticidad vs. Índice carbonilo, para muestras de bitúmenes con diferente madurez térmica.

Por otra parte, existe una correlación lineal entre el índice de aromaticidad vs. Índice carbonilo (Fig. 6) para las muestras de bitúmenes de diferente madurez térmica, correlación que podría estar describiendo la menor

complejidad estructural y el cambio en composición química del bitumen conforme aumenta su grado de evolución térmica o madurez.

## CONCLUSIONES

Las diferencias en intensidades de las bandas IR con frecuencia 2953, 1700, 1600, 1375, 743 y 724 cm<sup>-1</sup> en espectros de bitúmenes con diferente madurez térmica y la correlación lineal entre el índice de aromaticidad vs. índice carbonilo, son interpretadas como consecuencia de la menor complejidad estructural en la mezcla de compuestos que constituyen los bitúmenes conforme aumenta la madurez térmica.

Los nueve índices composicionales utilizados en este trabajo son capaces de agrupar los bitúmenes provenientes de rocas con madurez temprana y sobremaduras.

Es posible obtener gráficos de correlación entre ciertos índices medidos a partir de bandas en los espectros de IRTF, que discriminen claramente los grupos de bitúmenes con diferente madurez térmica.

Conforme avanza la madurez del bitumen ocurre una disminución en los valores obtenidos para los índices de longitud de cadenas, sustitución 1 y 2, ramificación y aromaticidad, reflejando nuevamente la variación en grupos funcionales (C=O) y en la estructura química de los componentes del bitumen con la madurez térmica.

## 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. Adicionalmente queremos agradecerle al Dr. Aly R. Pérez-Peréz por su valiosa contribución en la discusión y presentación de los resultados, y también agradecemos al MSc Iván Esteves y al Dr. Marcos Escobar que en calidad de árbitros contribuyeron a mejorar el trabajo con sus comentarios y sugerencias.

## BIBLIOGRAFÍA

- GONZÁLEZ C. 2006. *Estudio de las propiedades fisicoquímicas de asfaltenos en la localidad tipo de la Formación Querecual y su posible relación con parámetros indicadores de madurez*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Trabajo de Grado de Maestría, inédito, 139 p.
- LAMONTAGNE J., P. DUMAS, V. MOUILLET & J. KISTER. 2001. Comparison by Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel* 80: 483 – 488.
- LIS G., M. MASTALERZ, A. SCHIMMELMANN, M. LEWAN & A. STANKIEWICZ. 2005. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R<sub>0</sub> in type-II kerogens from Devonian black shales. *Organic Geochemistry* 36: 1533 - 1552.

- PERMANYER A., L. DOUIFI, A. LAHCINI, J. LAMONTAGNE & J. KISTER. 2002. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results. *Fuel* 81: 861-866.
- PERMANYER A., L. DOUIFI., N. DUPUY., A. LAHCINI & J. KISTER. 2005a. FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to Western Mediterranean oils. *Fuel* 84: 159-168.
- PERMANYER A., D. AZEVEDO, C. RÉBUFA, J. KISTER & F. GONCALVES. 2005b. Characterization of Brazilian oils by FTIR and SUVF spectroscopy. A comparison with GC/MS. *Geogaceta* 38: 139 – 141.
- PERMANYER A., C. RÉBUFA & J. KISTER. 2007. Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58: 464-471.
- PETERS K., C. WALTERS & J. MOLDOWAN. 2005. *The Biomarker Guide. I. Biomarkers and Isotopes in the Environmental and Human History*. Cambridge: Cambridge University Press, 471 p.
- PROBST L., N. FRANCO, L. LÓPEZ, W. KALKREUTH, S. LO MÓNACO & G. ESCOBAR. 2007. Determinação do grau de Maturação e o tipo de matéria orgânica de Rochas Geradoras de petróleo, Formação La Luna, Bacia de Maracaibo, Venezuela – a través da análise dos asfaltenos e parâmetros geoquímicos convencionais. *Memorias Congresso Brasileiro de Geoquímica*. Atibada, 2007.
- SILVERSTEIN R., F. WEBSTER & D. KIEMLE. 2005. *Spectrometric identification of organic compounds*. Danvers: Jhons Wiley & Sons, Inc, 499 p.