

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES DE MALTENOS Y ASFALTENOS EN  
CRUDOS DE LA CUENCA BARINAS-APURE, USANDO ESPECTROSCOPIA  
INFRARROJA-REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (IRTF-RTA)

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la **Br. Adriana del Pilar Villalobos Hernández** como requisito para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al título de **Licenciada en Geoquímica**.

Caracas, Julio 2012.

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Caracterización de las fracciones de maltenos y asfaltenos en crudos de la cuenca Barinas-Apure, usando espectroscopia infrarroja-reflectancia total atenuada (IRTF-RTA)", presentado por la Br. Adriana del Pilar Villalobos Hernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.

---

Prof. Karla Quintero

Tutora

---

Prof. Liliana López

Jurado

---

Prof. Maria Antonieta Ranaudo

Jurado

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Central de Venezuela, la Facultad de Ciencias y el Instituto de Ciencias de la Tierra por darme una vida universitaria excepcional y haberme brindado los conocimientos necesarios para convertirme en una profesional.

A toda mi familia, en especial a mis padres María Eugenia y Orlando, mis abuelos Nelly y Carlos, y mi hermano Orlando quienes me ofrecieron y siguen ofreciendo su apoyo incondicional.

A mi tutora, la profesora Karla Quintero, quien con sus conocimientos, consejos, buena disposición y tiempo me guió desde las etapas iniciales de este trabajo hasta su culminación.

A mis amigos Nayher, Jaime, Yelismar, María Antonieta, Janswill, Irania, Francis, Walther, Andres, Eduard, Ariana, Johanna, Rosangel, Rossina, y todos quienes me dieron una visión nueva y diferente de la vida y llenaron mis días en esta universidad de alegría y buenos momentos.

Al profesor Armando Ramírez, siempre con las palabras indicadas, cuya memoria nos sigue guiando desde donde se encuentre...

A todos los profesores que laboran en el Instituto de Ciencias de la Tierra por dedicarse a la labor más noble de todas, convirtiendo estudiantes en profesionales excelentes.

A todos los que de una u otra forma estuvieron brindándome su apoyo y cariño durante estos cinco años.

Al proyecto "Identificación de diamondoides en crudos venezolanos" (PI-03-7500/2009) por el financiamiento necesario para realizar este trabajo.

A todos ustedes... ¡GRACIAS!

## RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las variaciones composicionales de 12 muestras de crudo, separadas en sus fracciones de maltenos y asfaltenos, provenientes de la cuenca Barinas-Apure, a través de la técnica de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) utilizando reflectancia total atenuada (RTA).

Los espectros fueron adquiridos por triplicado, para un total de 72 espectros que se procesaron al aplicar suavizado y corrección de línea base para la posterior identificación de las bandas y medición de las áreas bajo las bandas de frecuencias 2953, 2923, 2862, 1700, 1600, 1460, 1376, 1030, 864, 814, 743 y 724  $\text{cm}^{-1}$ , tomando como valor verdadero el promedio entre los tres valores de los espectros. Dichas áreas fueron normalizadas para posteriormente calcular los índices composicionales de aromaticidad, anillos aromáticos, alifaticidad, ramificación, longitud de cadena, carbonilo, sulfóxido, sustitución 1, sustitución 2 y  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ .

Los resultados obtenidos permiten concluir que en la zona 2 de los espectros (1810 a 980  $\text{cm}^{-1}$ ) es donde se observan diferencias en aparición de las bandas entre grupos de maltenos y asfaltenos. También pudo observarse que los índices de aromaticidad, ramificación, longitud de cadenas, carbonilo, sulfóxido y sustitución 2 permitieron separar grupos de maltenos, mas no así de asfaltenos.

En cuanto a la relación de los resultados con parámetros de caracterización geoquímica, pudo concluirse que la relación entre el índice de aromaticidad/alifaticidad para los maltenos es inversamente proporcional con la isomerización de los esteranos C29, mientras que la relación entre el índice de longitud de cadenas y pristano/fitano es directamente proporcional, demostrando la utilidad de la técnica como parámetro alternativo en geoquímica orgánica.

## ÍNDICE GENERAL

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN   | 1  |
| Objetivo general   | 3  |
| Objetivos específicos                                      | 3  |
| MARCO TEÓRICO  | 4  |
| Evolución de la materia orgánica                           | 4  |
| Migración  | 8  |
| Entrampamiento del petróleo                                | 9  |
| Cambios en la composición química del crudo                | 9  |
| Clasificación de los crudos                                | 12 |
| Grupos de compuestos principales en los crudos             | 13 |
| Espectroscopia infrarroja                                  | 17 |
| Modos normales de vibración                                | 19 |
| Instrumentación para medidas de absorción en el infrarrojo | 21 |
| Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier      | 21 |
| Reflectancia total atenuada                                | 23 |
| ANTECEDENTES   | 25 |
| ZONA EN ESTUDIO  | 30 |
| Cuenca Barinas-Apure                                       | 30 |
| METODOLOGÍA EXPERIMENTAL                                   | 33 |
| Población y muestra  | 33 |
| Tratamiento preliminar de las muestras                     | 35 |
| Separación de las fracciones de maltenos y asfaltenos      | 35 |

|   |    |
|---|----|
| Adquisición de los espectros IRTF   | 36 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN  | 41 |
| Índices composicionales para las fracciones de maltenos y asfaltenos a partir de IRTF     | 50 |
| Comparación entre índices calculados a partir de IRTF para maltenos y asfaltenos          | 64 |
| Cambios en la composición química de maltenos y asfaltenos a partir del análisis por IRTF | 67 |
| Relación de los índices calculados a partir de IRTF con variables geoquímicas             | 70 |
| CONCLUSIONES  | 73 |
| RECOMENDACIONES   | 75 |
| REFERENCIAS   | 76 |
| APÉNDICES   | 80 |
| Apéndice I  | 80 |
| Apéndice II   | 81 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Figura 1.  | Evolución de la materia orgánica. Modificado de Tissot y Welte (1984).   | 5  |
| Figura 2.  | Comparación entre la composición del bitumen en roca fuente siliciclástica y el crudo en el yacimiento. Modificado de Tissot y Welte (1984). | 11 |
| Figura 3.  | Craqueo térmico. Modificado de Cabrera y Vázquez (2007).   | 11 |
| Figura 4.  | Ejemplos de hidrocarburos saturados encontrados en crudos.   | 14 |
| Figura 5.  | Ejemplos de hidrocarburos aromáticos encontrados en crudos.  | 15 |
| Figura 6.  | Estructura propuesta para las resinas. Tomado de Murgich et al. (1995).  | 17 |
| Figura 7.  | Estructura propuesta para los asfaltenos. Tomado de Acevedo et al. (2007).   | 18 |
| Figura 8.  | Modos normales de vibración. Tomado de Skoog et al. (2001).  | 21 |
| Figura 9.  | Interferómetro de Michelson. Tomado de Stuart (2004).  | 23 |
| Figura 10. | Espectro infrarrojo del 2,2,4-trimetilpentano. Tomado de Silverstein et al. (2005).  | 24 |
| Figura 11. | Fenómeno de reflexión total interna. Tomado de Macho (2002).   | 25 |
| Figura 12. | Cuenca Barinas-Apure. Tomado de López et al. (1998).   | 32 |
| Figura 13. | Esquema del método de limpieza de las muestras de crudo.   | 36 |
| Figura 14. | Esquema del método de separación de las fracciones de maltenos y asfaltenos.   | 37 |
| Figura 15. | Espectro RTA para la muestra GF-20 luego de aplicar la herramienta de suavizado. Tomado de Quintero (2011).                                  | 39 |
| Figura 16. | Zonas de aparición de bandas en los espectros de maltenos.   | 42 |
| Figura 17. | Comparación entre la zona 2 de los espectros de los maltenos de los diferentes campos.   | 44 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Figura 18. | Ruta de biodegradación aeróbica. Tomado de Peters et al. (2005).                         | 45 |
| Figura 19. | Zona de 1350 a 1050 $\text{cm}^{-1}$ de los espectros de maltenos.                       | 46 |
| Figura 20. | Zonas de aparición de bandas en los espectros de asfaltenos.                             | 48 |
| Figura 21. | Forma de la banda de 724 $\text{cm}^{-1}$ en maltenos y asfaltenos.                      | 49 |
| Figura 22. | Comparación entre la zona 2 de los espectros de los asfaltenos de los diferentes campos. | 50 |
| Figura 23. | Índice de aromaticidad para las muestras de maltenos.                                    | 53 |
| Figura 24. | Índice de alifaticidad para las muestras de maltenos.                                    | 53 |
| Figura 25. | Índice de ramificación para las muestras de maltenos.                                    | 55 |
| Figura 26. | Índice de longitud de cadenas para las muestras de maltenos.                             | 55 |
| Figura 27. | Índice carbonilo para las muestras de maltenos.  | 56 |
| Figura 28. | Índice sulfóxido para las muestras de maltenos.  | 57 |
| Figura 29. | Índice sustitución 1 para las muestras de maltenos.                                      | 58 |
| Figura 30. | Índice sustitución 2 para las muestras de maltenos.                                      | 58 |
| Figura 31. | Índice anillos aromáticos para las muestras de maltenos.                                 | 59 |
| Figura 32. | Índice $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ para las muestras de maltenos.                        | 59 |
| Figura 33. | Índice aromaticidad para las muestras de asfaltenos.                                     | 61 |
| Figura 34. | Índice alifaticidad para las muestras de asfaltenos.                                     | 61 |
| Figura 35. | Índice ramificación para las muestras de asfaltenos.                                     | 61 |
| Figura 36. | Índice longitud de cadenas para las muestras de asfaltenos.                              | 62 |
| Figura 37. | Índice carbonilo para las muestras de asfaltenos.  | 63 |
| Figura 38. | Índice sulfóxido para las muestras de asfaltenos.  | 63 |
| Figura 39. | Índice sustitución 1 para las muestras de asfaltenos.                                    | 63 |
| Figura 40. | Índice sustitución 2 para las muestras de asfaltenos.                                    | 63 |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Figura 41. | Índice anillos aromáticos para las muestras de asfaltenos.   | 64 |
| Figura 42. | Índice $nCH_2/mCH_3$ para las muestras de asfaltenos.  | 64 |
| Figura 43. | Comparación del índice de aromaticidad para maltenos y asfaltenos.   | 65 |
| Figura 44. | Comparación del índice de ramificación para maltenos y asfaltenos.   | 66 |
| Figura 45. | Comparación del índice carbonilo para maltenos y asfaltenos.   | 66 |
| Figura 46. | Comparación del índice sulfóxido para maltenos y asfaltenos.   | 67 |
| Figura 47. | Comparación del índice sustitución 1 para maltenos y asfaltenos.   | 67 |
| Figura 48. | Comparación del índice sustitución 2 para maltenos y asfaltenos.   | 68 |
| Figura 49. | Relación entre los índices sustitución 2 vs aromaticidad para los maltenos en estudio.   | 69 |
| Figura 50. | Relación longitud de cadenas vs alifaticidad para los maltenos en estudio.   | 69 |
| Figura 51. | Relación alifaticidad vs aromaticidad para los maltenos en estudio.  | 69 |
| Figura 52. | Relación entre los índices sustitución 2 vs aromaticidad para los asfaltenos en estudio.   | 69 |
| Figura 53. | Relación longitud de cadenas vs alifaticidad para los asfaltenos en estudio.   | 70 |
| Figura 54. | Relación alifaticidad vs aromaticidad para los asfaltenos en estudio.  | 70 |
| Figura 55. | Relación entre el índice de aromaticidad/índice de alifaticidad e isomerización de los esteranos para los maltenos de los campos en estudio. Datos C29 20S/20S+20R tomados de López et al. (1998).   | 71 |
| Figura 56. | Relación entre el índice de aromaticidad/índice de alifaticidad e isomerización de los esteranos para los asfaltenos de los campos en estudio. Datos C29 20S/20S+20R tomados de López et al. (1998). | 72 |

Figura 57. Relación entre el Índice de longitud de cadenas y la relación Pristano/Fitano para los maltenos de los campos en estudio. Datos de Pristano/Fitano tomados de López et al. (1998). 73

## ÍNDICE DE TABLAS

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Tabla 1.  | Clasificación de los crudos sobre la base de su gravedad API.   | 12 |
| Tabla 2.  | Regiones del espectro infrarrojo. Tomado de Skoog et al. (2001).  | 19 |
| Tabla 3.  | Índices definidos para la caracterización estructural de los crudos. Tomado de Permanyer et al. (2002).   | 27 |
| Tabla 4.  | Índices definidos para la caracterización estructural de los crudos. Tomado de Permanyer et al. (2005).   | 28 |
| Tabla 5.  | Ubicación de los campos objeto de estudio. Tomado de PDVSA (2011).  | 32 |
| Tabla 6.  | Nomenclatura utilizada para designar las muestras objeto de estudio.  | 35 |
| Tabla 7.  | Concentraciones de maltenos y asfaltenos para crudos provenientes de los campos en estudio. Tomado de López et al. (1998) y Lo Mónaco (2005).   | 35 |
| Tabla 8.  | Principales índices definidos para la caracterización estructural de crudos o sus fracciones. Tomado de Permanyer et al. (2002), Permanyer et al. (2005), Abbas et al. (2006) y Coelho et al. (2006). | 41 |
| Tabla 9.  | Asignación de las bandas observadas en los espectros estudiados.  | 43 |
| Tabla 10. | Resumen de las bandas presentes en los espectros de las muestras de maltenos correspondientes a cada campo en estudio.  | 47 |
| Tabla 11. | Resumen de las bandas presentes en los espectros de las muestras de asfaltenos correspondientes a cada campo en estudio.  | 49 |

|   |    |
|---|----|
| Tabla 12. Índices obtenidos para la fracción de maltenos.   | 52 |
| Tabla 13. Índices obtenidos para la fracción de asfaltenos. | 60 |

## INTRODUCCIÓN

El petróleo se define como una ocurrencia o acumulación natural de material en estado gaseoso, líquido, semisólido o sólido, compuesto principalmente por hidrocarburos y cantidades menores de otros elementos como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales como vanadio y níquel (López, 2006). Específicamente, la fracción líquida del petróleo recibe el nombre de crudo, y este comprende una mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos, y de compuestos orgánicos heteroatómicos (oxígeno, azufre y nitrógeno) y poliaromáticos de alta densidad y masa molecular (resinas y asfaltenos) (Tissot y Welte, 1984).

Sobre la base de la solubilidad en *n*-alcanos de baja masa molecular el crudo se puede fraccionar en maltenos y asfaltenos (Killops y Killops, 2005), siendo los primeros aquella fracción soluble en *n*-alcanos que contiene a las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas; y los últimos aquella fracción insoluble en *n*-alcanos y soluble en benceno.

El petróleo representa un producto de interés e importancia mundial como consecuencia de su uso y el de sus derivados como combustible a nivel tanto industrial como doméstico, es por esto que surge la necesidad de conocerlo y caracterizarlo para darle el mejor uso y aprovechamiento posible (Mayer, 1987). Con este fin existen una serie de técnicas para su análisis entre las cuales figura la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y espectroscopia infrarroja (López, 2006).

La espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier es una técnica ampliamente utilizada en el ámbito científico para obtener datos estructurales de sustancias orgánicas (determinar grupos funcionales) y se emplea como técnica analítica cualitativa y cuantitativa, presentando ventajas ante otras técnicas tales como rapidez y bajo costo (Conley, 1979). Por su parte, la técnica de reflexión total atenuada resulta útil

para el estudio de numerosos tipos de muestras, incluyendo muestras sólidas y opacas como los asfaltenos.

Actualmente se utiliza la espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier como técnica para la caracterización de crudos (Quintero, 2011) y detección de compartimentalización en el yacimiento (Permanyer, 2002; 2005; 2007), consiguiendo resultados que indican que la misma puede ser utilizada de manera confiable para obtener parámetros de caracterización química como grado de alifaticidad y aromaticidad, ya que los mismos se correlacionan con los obtenidos a través de técnicas de rutina en el área (cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa). Sin embargo, ninguno de estos estudios basados en espectroscopia infrarroja ha fraccionado el crudo en maltenos y asfaltenos como posibilidad de mejorar resultados y ampliar la caracterización entre crudos específicamente donde el análisis de crudo total no muestra diferenciación.

Por tales motivos en este trabajo se aplicará la técnica de infrarrojo con transformadas de Fourier-reflectancia total atenuada (IRTF-RTA) para el estudio de las fracciones de maltenos y asfaltenos de crudos correspondientes a la cuenca Barinas-Apure con miras a establecer un análisis cualitativo y cuantitativo que permita correlacionar los resultados obtenidos mediante el cálculo de los índices de aromaticidad, anillos aromáticos, alifaticidad, ramificación, longitud de cadena, carbonilo, sulfóxido, sustitución 1, sustitución 2, anillos aromáticos y  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  a partir de las áreas bajo las bandas obtenidas a frecuencias de 2953, 2923, 2862, 1700, 1600, 1460, 1376, 1030, 864, 814, 743 y  $724\text{ cm}^{-1}$ , con variables del ambiente geoquímico de formación y evolución de la materia orgánica (origen, madurez, ambiente de sedimentación y alteración en el yacimiento), y a su vez refinar las caracterizaciones hechas previamente con el análisis de crudo total.

En función de lo planteado se formulan los siguientes objetivos:

### **Objetivo general**

Caracterizar composicionalmente a las fracciones de maltenos y asfaltenos en crudos de la cuenca Barinas-Apure usando IRTF-RTA.

### **Objetivos específicos**

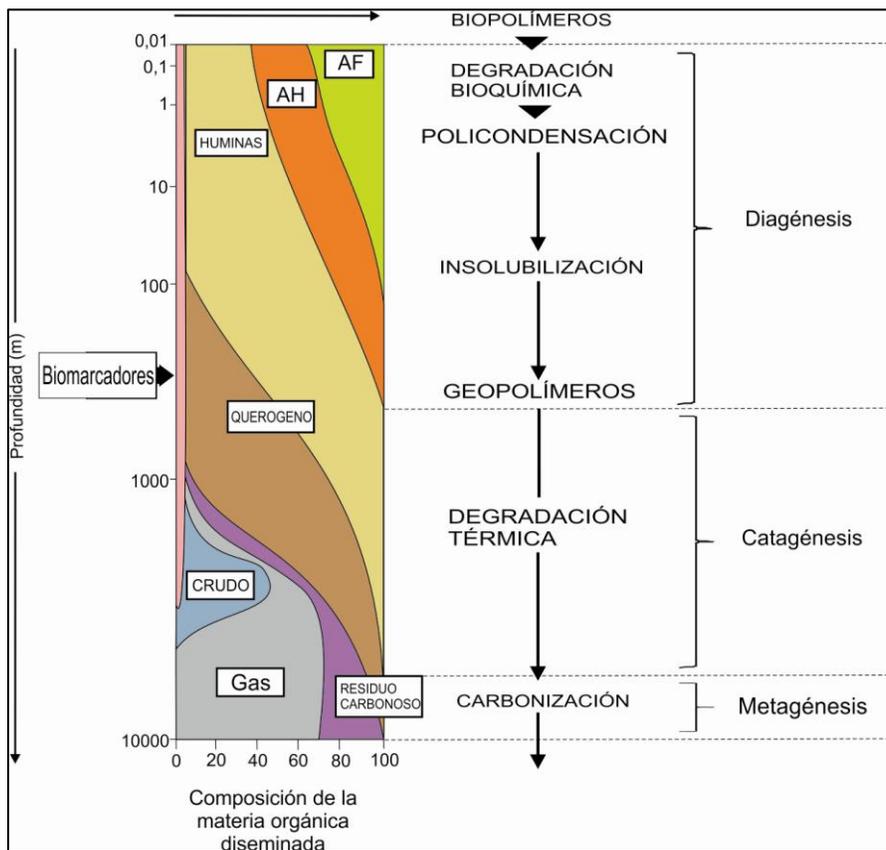
- Identificar las bandas de absorción IR en los espectros obtenidos en las fracciones de maltenos y asfaltenos de crudos de la cuenca Barinas-Apure.
- Realizar un análisis cuantitativo de las áreas obtenidas e índices calculados (aromaticidad, anillos aromáticos, alifaticidad, ramificación, longitud de cadena, carbonilo, sulfóxido, sustitución 1, sustitución 2, anillos aromáticos y  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ ) mediante los espectros de las fracciones de maltenos y asfaltenos para crudos de la cuenca Barinas Apure usando la técnica de reflectancia total atenuada.
- Relacionar los resultados obtenidos a partir del análisis por IRTF-RTA con variables geoquímicas de los crudos.

## **MARCO TEÓRICO**

En esta sección se presentan los principales conceptos y teorías sobre las cuales se fundamenta el presente estudio, comenzando por una revisión acerca del origen y formación del crudo, su posterior migración y acumulación en un yacimiento. Posteriormente se describirá su composición y los cambios que este puede experimentar en función del origen, la migración y la madurez. Por último se describirá la clasificación del crudo y una revisión acerca de la técnica de espectroscopia infrarroja, sus principales características, y los antecedentes que permitieron sustentar la investigación.

### **Evolución de la materia orgánica**

La materia orgánica que acompaña a suelos, sedimentos y aguas corresponde a una mezcla de residuos de plantas y animales en varios estados de descomposición (López, 2006). Todos los organismos están formados principalmente por los mismos componentes químicos, siendo los de mayor importancia geoquímica los carbohidratos, las proteínas y los lípidos. Sin embargo, las plantas superiores contienen grandes cantidades de lignina, un compuesto presente en sus tejidos (Killops y Killops, 2005). Dicha materia orgánica experimenta diferentes etapas de evolución, desde su sedimentación hasta su transformación en bitumen, estas etapas han sido divididas por Tissot y Welte (1984), Hunt (1995) y Killops y Killops (2005), en diagénesis, catagénesis y metagénesis de la materia orgánica y son resumidas de manera esquemática en la figura 1.



Donde AF= Ácidos fúlvicos y AH= Ácidos húmicos

Figura 1. Evolución de la materia orgánica. Tomado de Tissot y Welte (1984).

A continuación se profundizará en cada una de las tres etapas evolutivas:

**Diagénesis de la materia orgánica:** esta etapa va referida específicamente al proceso que involucra la alteración biológica, física y química de los componentes orgánicos presentes en la columna de agua, la interfase agua-sedimento y los sedimentos, sin el efecto de la temperatura.

Los sedimentos depositados en ambientes acuáticos contienen grandes cantidades de agua (debido a la alta porosidad), minerales, materia orgánica (autóctona o alóctona) y numerosos microorganismos vivos, dicha mezcla proviene de varios procesos

sedimentarios y con componentes vivos de diferentes orígenes, lo que hace que ésta se encuentre fuera del equilibrio y por lo tanto, inestable, incluso si los microorganismos no están presentes. Todos los procesos a través de los cuales el sistema tiende a acercarse al equilibrio en condiciones de temperatura menor 50 °C y presión menor a 300 bars paralelo a la litificación de los sedimentos se conocen como diagénesis de la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984).

Durante la diagénesis, uno de los agentes principales de transformación es la acción microbiana. Los microorganismos aeróbicos que viven en los estratos superiores de los sedimentos consumen el oxígeno libre, mientras que los anaeróbicos reducen sulfatos para obtener el oxígeno requerido. En esta etapa el Eh disminuye abruptamente mientras que el pH aumenta levemente, ciertos sólidos como la calcita y el óxido de silicio se disuelven, alcanzan saturación y re-precipitan junto con minerales autigénicos tales como sulfuros de hierro (pirita), cobre (calcocita), plomo (galena), zinc (esfalerita) y carbonato de hierro (siderita) (Tissot y Welte, 1984).

Junto con los sedimentos, la materia orgánica avanza hacia el equilibrio, los polímeros biológicos previos o “biopolímeros” (proteínas, carbohidratos y lípidos) son degradados por la actividad microbial durante la sedimentación y el comienzo de la diagénesis, entonces sus constituyentes progresivamente se convierten en nuevas estructuras policondensadas (geopolímeros) precursoras del querógeno. El hidrocarburo más importante formado durante la diagénesis es el metano biogénico. Además a partir de la materia orgánica se produce dióxido de carbono, agua y algunos compuestos heteroatómicos más pesados durante etapas posteriores de la diagénesis. La diagénesis de la materia orgánica da como resultado una fracción orgánica insoluble que acompaña a la ahora roca sedimentaria (querógeno) y una serie de moléculas débilmente enlazadas a la estructura del querógeno conocidas como biomarcadores (Tissot y Welte, 1984; López, 2006). Los biomarcadores son compuestos orgánicos complejos formados por carbono, hidrógeno y otros elementos, que se encuentran en sedimentos, rocas y crudos y muestran poco o ningún cambio en su estructura al

compararlos con su precursor orgánico en los organismos vivos (Peters et al., 2005). Paralelamente la diagénesis de los sedimentos conlleva a la formación de una roca sedimentaria.

**Catagénesis de la materia orgánica:** es el proceso mediante el cual la materia orgánica en rocas sedimentarias es alterada térmicamente como consecuencia del aumento de la temperatura y abarca el rango de temperatura entre la diagénesis y el metamorfismo de la roca (Tissot y Welte, 1984).

La sedimentación consecuente resulta en el soterramiento de los estratos existentes que puede alcanzar profundidades de varios kilómetros (figura 1), lo que implica una sobrecarga en las cuencas, conllevando a un aumento considerable de presión y temperatura. La temperatura puede encontrarse entre los 50 y 150 °C y la presión debido a la sobrecarga puede variar desde 300 hasta 1000 o 1500 bars, este incremento vuelve a desplazar al sistema del equilibrio, por lo que ocurren nuevos cambios. La modificación inorgánica principal corresponde a la compactación de los sedimentos, se sigue expulsando el agua y la porosidad y permeabilidad disminuyen notablemente (Hunt, 1995; Tissot y Welte, 1984).

Por su parte, la materia orgánica experimenta cambios importantes a través de este proceso, el querógeno produce inicialmente hidrocarburos líquidos y luego en una etapa posterior “gas húmedo” y condensado (figura 1); tanto el líquido como el condensado van acompañados con grandes producciones de metano, en este caso termogénico. La fracción líquida producida constituye el crudo, el cual según Tissot y Welte (1984) se define como 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. Los heteroátomos encontrados dentro de las resinas y los asfaltenos son nitrógeno, azufre y oxígeno.

Con la evolución posterior de la materia orgánica no habrá más generación de crudo, solo cantidades limitadas de metano (Tissot y Welte, 1984).

**Metagénesis de la materia orgánica:** corresponde a la última etapa de alteración de la materia orgánica. Los minerales que forman la roca son transformados severamente bajo estas condiciones producto del metamorfismo que comienza a experimentar; los minerales de arcilla liberan el agua estructural y ganan un alto grado de cristalinidad; los óxidos de hierro que contienen agua en su estructura (goethita) cambian a óxidos sin agua (hematita), ocurre disolución y recristalización como la formación de cuarzita, tanto que pueden desaparecer de las estructuras originales de la roca. La roca alcanza temperaturas (mayores a 150 °C aproximadamente) y presión (mayor a 1500 bars) que conducen a la metagénesis de la materia orgánica. En esta etapa la fracción orgánica está compuesta solo por metano termogénico y un residuo carbonoso (Tissot y Welte, 1984).

### **Migración**

Una vez que el crudo se ha originado en una roca madre de grano fino, debido a la compactación e incremento de presión con el soterramiento, el mismo se moviliza hacia una roca con un tamaño de grano más grueso que servirá de yacimiento (Hunt, 1995).

A medida que los sedimentos son soterrados ocurre un aumento en la temperatura como consecuencia del gradiente geotérmico y en la presión como consecuencia de la carga de los sedimentos suprayacentes generándose una presión anormal conocida como sobrepresión, que se crea y mantiene debido a la incapacidad de migrar de los fluidos presentes en la roca en un período razonable de tiempo geológico cuando son sometidos a presión, provocando un aumento en la presión de fluidos (Hunt, 1995). Estos factores ocasionan que el bitumen en la roca madre comience a migrar. Dependiendo del medio donde la migración se lleve puede clasificarse en:

**Migración primaria:** Hunt (1995) define el proceso de migración primaria como el movimiento de los componentes del bitumen dentro y a través de una roca fuente de baja porosidad y permeabilidad, que ha alcanzado condiciones de madurez para la generación del bitumen. Las vías de migración del bitumen durante la migración

primaria corresponden principalmente a las fracturas presentes en la roca, las cuales son generadas como consecuencia de la sobrepresión creada durante la generación del bitumen.

***Migración secundaria:*** es un proceso posterior a la expulsión del bitumen de la roca fuente e involucra su transporte a través de un medio de mayor porosidad y permeabilidad hasta alcanzar un sitio donde es atrapado y forma una acumulación de crudo de importancia económica (Tissot y Welte, 1984).

### **Entrampamiento de los hidrocarburos**

Para que los hidrocarburos líquidos (crudo) y gaseosos se acumulen en un yacimiento es necesaria la formación de una trampa. Una trampa se logra cuando las propiedades físicas y geometrías de las rocas previenen que el mismo continúe migrando (Chapman, 1973).

Cualquier roca porosa y permeable de litología siliciclástica o carbonática puede ser un yacimiento de crudo y gas debido a que los elementos esenciales para que una roca sirva de yacimiento son su porosidad y su permeabilidad, la porosidad en rocas yacimiento puede estar entre 10% y 25% y la permeabilidad entre 1 y 1000 mD (Killops y Killops, 2005). También es necesaria la presencia de una roca sello cuya baja porosidad y permeabilidad impide el escape del crudo y el gas a lo largo de largos períodos de tiempo geológico. La mayoría de los yacimientos de crudo y gas están asociados a rocas siliciclásticas como areniscas (Killops y Killops, 2005).

### **Cambios en la composición química del crudo**

El crudo varía su composición química inicial dependiendo del tipo de materia orgánica que le da origen, de manera que diferentes tipos de materia orgánica no pueden generar crudos con composiciones igual. Estas diferencias se ven reflejadas en el tipo de querógeno que dará origen al crudo, mientras que el querógeno tipo I está compuesto por una alta proporción de material lipídico, particularmente cadenas

alifáticas, el tipo II se caracteriza por la presencia de compuestos aromáticos y los enlaces heteroatómicos son más abundantes y el tipo III está compuesto por una alta proporción de compuestos aromáticos y los grupos alifáticos son poco abundantes (Killops y Killops, 2005; López, 2006).

Además del origen, la migración tanto primaria como secundaria, es causa de cambios considerables cuando se compara la composición del bitumen en la roca fuente y el crudo en el yacimiento. De manera general, crudos maduros no alterados presentan en el yacimiento una mayor proporción de hidrocarburos saturados y aromáticos respecto a resinas y asfaltenos (grupos más polares), contrario a lo observado en el bitumen. Estas variaciones se explican en función a la diferencia de polaridad existente entre las fracciones constituyentes, las fracciones más polares y de mayor masa molecular (resinas y asfaltenos) son fuertemente absorbidas por la roca fuente debido a la alta polaridad que tienen los minerales de arcilla que componen la roca fuente, por lo que presentan menor proporción en la roca yacimiento con respecto a las fracciones de menor masa molecular y menos polares (hidrocarburos saturados y aromáticos) (figura 2). Por lo tanto el bitumen en la roca fuente presenta mayor proporción de resinas y asfaltenos y el crudo en la roca yacimiento presenta mayor proporción de hidrocarburos saturados y aromáticos (suponiendo crudos de igual origen y madurez) (Tissot y Welte, 1984) (López, 2006).

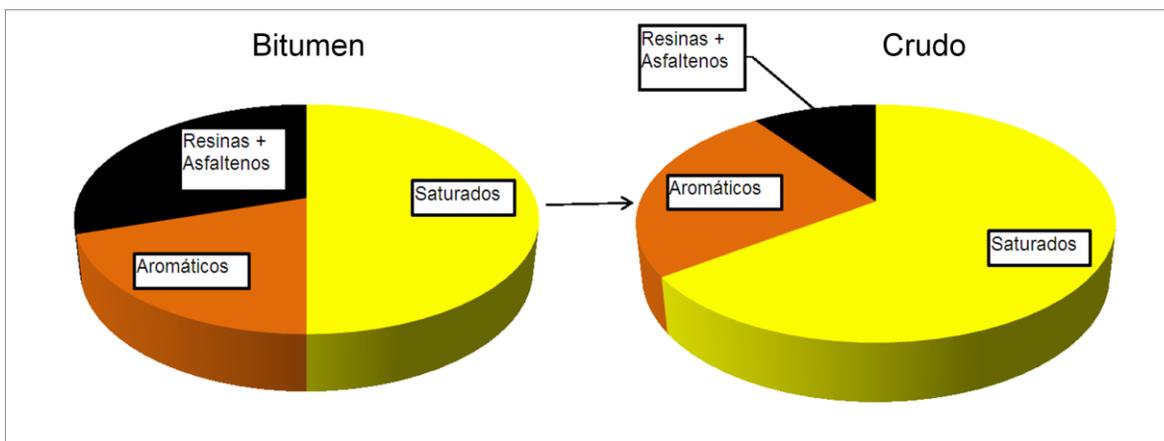


Figura 2. Comparación entre la composición del bitumen en roca fuente siliciclástica y el crudo en yacimiento. Modificado de Tissot y Welte (1984).

Por último, además del origen y la migración, la madurez es otro de los factores que origina cambios en la composición química del crudo, de hecho, crudos generados por una misma roca fuente en distintas etapas de madurez tienen diferente composición química, porque con el avance de la madurez térmica además de la generación de bitumen a partir de querógeno, ocurre el craqueo del bitumen originando moléculas de menor masa molecular a partir de las de mayor masa molecular que se originaron previamente (figura 3) (López, 2006).

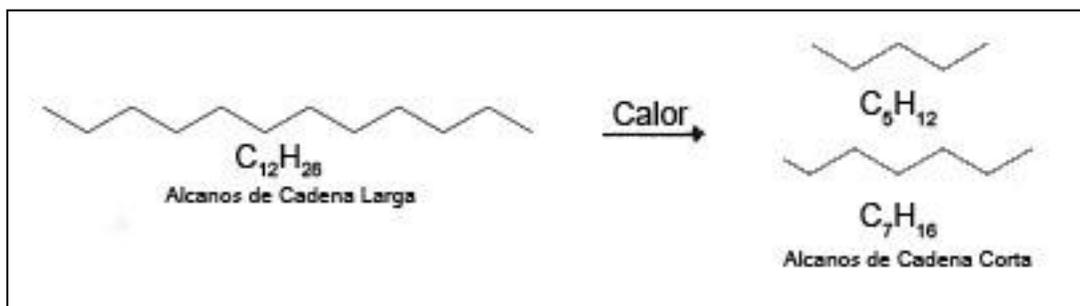


Figura 3. Craqueo térmico. Modificado de Cabrera y Vázquez (2007).

Como puede interpretarse a partir de su proceso evolutivo el crudo no tiene una composición fija, sino que la misma puede variar dependiendo de varios factores como

son el tipo de materia orgánica que le da origen, su madurez térmica, migración y alteración en el yacimiento.

### Clasificación de los crudos

Los crudos pueden ser clasificados en base a diferentes criterios, tales como:

- Gravedad API (*American Petroleum Institute*)
- Solubilidad de los componentes del crudo (Killops y Killops, 2005)
- Características de los principales grupos de crudos (Tissot y Welte, 1984)

De acuerdo al alcance del presente trabajo, las clasificaciones que se utilizarán son:

**Sobre la base de su gravedad API:** los crudos son clasificados de acuerdo a su gravedad API en crudos condensados, livianos, medianos, pesados y extrapesados como lo muestra la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los crudos sobre la base de su gravedad API.

| Crudo       | Gravedad API |
|-------------|--------------|
| Condensado  | $\geq 40,1$  |
| Liviano     | 40 a 30,1    |
| Mediano     | 30 a 22,1    |
| Pesado      | 22 a 10,1    |
| Extrapesado | $< 10$       |

### **Sobre la base de la solubilidad de los componentes del crudo:**

- Asfaltenos: fracción insoluble en n-alcanos (*n*-hexano, *n*-heptano) y soluble en benceno.

- Maltenos: fracción soluble en *n*-alcanos (*n*-hexano, *n*-heptano).

### **Grupos de compuestos principales en los crudos**

Según Tissot y Welte (1984) la composición de los crudos puede ser definida en base al contenido de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos.

**Hidrocarburos saturados:** este grupo de compuestos comprende a los alcanos lineales, ramificados y cicloalcanos. La figura 4 muestra moléculas de hidrocarburos saturados.

- *n*-alcanos: todos los *n*-alcanos desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>40</sub> (y algunos mayores a C<sub>40</sub>) se han identificado en los crudos. Usualmente se encuentran en concentraciones de 15-20% dentro de los crudos pero su concentración puede ser muy baja en crudos muy degradados.

La abundancia de *n*-alcanos en crudos inmaduros es dependiente de la naturaleza de la materia orgánica original y se centra alrededor de *n*-C<sub>6</sub> y *n*-C<sub>8</sub> para crudos de origen marino o lacustrino, combinado con una mayor proporción de hidrocarburos ramificados y cíclicos, en relación a los crudos de origen continental cuya abundancia de *n*-alcanos se desplaza hacia aquellos mayores a *n*-C<sub>25</sub>.

- Alcanos ramificados: la concentración de alcanos ramificados en crudos está alrededor del 1% y los más abundantes están en el intervalo de C<sub>9</sub> a C<sub>25</sub>, aunque se han encontrado alcanos ramificados con menos de 10 átomos de carbono. Dentro del grupo de los alcanos ramificados se encuentra un grupo de compuestos de importancia geoquímica llamados isoprenoides acíclicos.
- Cicloalcanos: los cicloalcanos son las estructuras más comunes en crudos, llegando a alcanzar 50% en promedio. Generalmente los cicloalcanos contienen ciclos de 5 y 6 átomos de carbono. Los cicloalcanos de C<sub>10</sub> a C<sub>35</sub> están

constituidos por arreglos de 1 a 5 anillos, siendo más abundantes conforme más miembros tengan los arreglos.

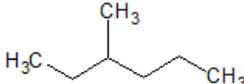
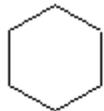
| Hidrocarburos saturados   |   |   |
|---|---|---|
| <i>n</i> -alcano  | Alcano ramificado   | Cicloalcano   |
| <i>n</i> -hexano  | 3-metil-hexano  | Ciclohexano   |
|  |  |  |

Figura 4. Ejemplos de hidrocarburos saturados encontrados en crudos.

**Hidrocarburos aromáticos:** todos los hidrocarburos aromáticos contienen al menos un anillo de benceno, son hidrocarburos insaturados que reaccionan para incorporar hidrógeno u otro elemento a su estructura. Usualmente incluyen de uno a cinco anillos aromáticos condensados y un número pequeño de cadenas cortas como sustituyentes. Compuestos correspondientes a los variados tipos básicos de hidrocarburos aromáticos han sido identificados en crudos, por ejemplo, benceno (un anillo), naftaleno (dos anillos), fenantreno y antraceno (tres anillos), pireno, benzantraceno y criceno (cuatro anillos) (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995).

Los hidrocarburos aromáticos pueden clasificarse en naftenoaromáticos y compuestos con azufre, nitrógeno y oxígeno, ejemplo de una estructura tipo para cada caso se muestra en la figura 5.

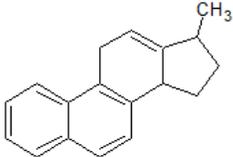
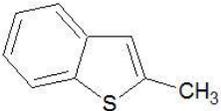
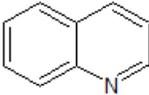
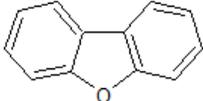
| Hidrocarburos aromáticos  |  |   |  |
|---|--|---|--|
| Naftenoaromático  | Compuesto con S  | Compuesto con N   | Compuesto con O  |
| Metilciclo-<br>pentanofenantreno<br> | Metilbenzotiofeno<br> | Quinolina<br> | Dibenzofurano<br> |

Figura 5. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos encontrados en crudos.

- Naftenoaromáticos: estos compuestos incluyen uno o varios anillos aromáticos junto con cadenas alifáticas y anillos nafténicos, los más frecuentes están constituidos por 5 anillos. Dentro de los naftenoaromáticos son particularmente importantes los tetra y pentacíclicos de 1, 2 o 3 anillos aromáticos, que se relacionan con los esteroides y triterpenoides y pueden llegar a constituir cerca del 10 % del crudo.
- Compuestos con azufre: el azufre es el tercer constituyente atómico de los crudos, después del carbono y el hidrógeno. Está presente tanto en la fracción de hidrocarburos aromáticos como en las fracciones de resinas y asfaltenos. Dentro de los hidrocarburos aromáticos, los compuestos con azufre pueden ser clasificados en cuatro tipos: tioles, sulfuros, disulfuros y derivados del tiofeno.
- Compuestos con nitrógeno: los principales compuestos con nitrógeno en crudos son estructuras aromáticas policíclicas que contienen diferentes heteroátomos (N, S, O) correspondientes a las porfirinas. También están presentes compuestos de baja a media masa molecular como piridinas y quinolinas. Dentro de éste grupo de compuestos se encuentran los carbazoles, que constituyen sistemas de

anillos pirrólicos donde se concentran más de dos tercios del nitrógeno orgánico en los crudos (Clegg et al., 1997).

- Compuestos con oxígeno: las diferentes formas de incorporación de oxígeno al crudo permiten que la mayor proporción de este elemento se encuentre en las fracciones de resinas y asfaltenos, aunque de manera individual los compuestos con oxígeno más comunes son los ácidos en crudos inmaduros o alterados, detectados en un intervalo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>.

**Resinas:** se definen operacionalmente como la fracción del crudo insoluble en álcalis y ácidos, pero completamente solubles en alcanos incluyendo hidrocarburos como el pentano, hexano y heptano (Yen y Chilingarian, 2000).

Desde el punto de vista de la composición química del crudo, las resinas son definidas como compuestos que contienen grupos con características polares, los cuales algunas veces pueden contener heteroátomos como O, S y N, junto con grupos parafínicos no polares (Lira-Galeana y Hammami en Yen y Chilingarian, 2000).

Una estructura modelo propuesta para las resinas es mostrada en la figura 6.



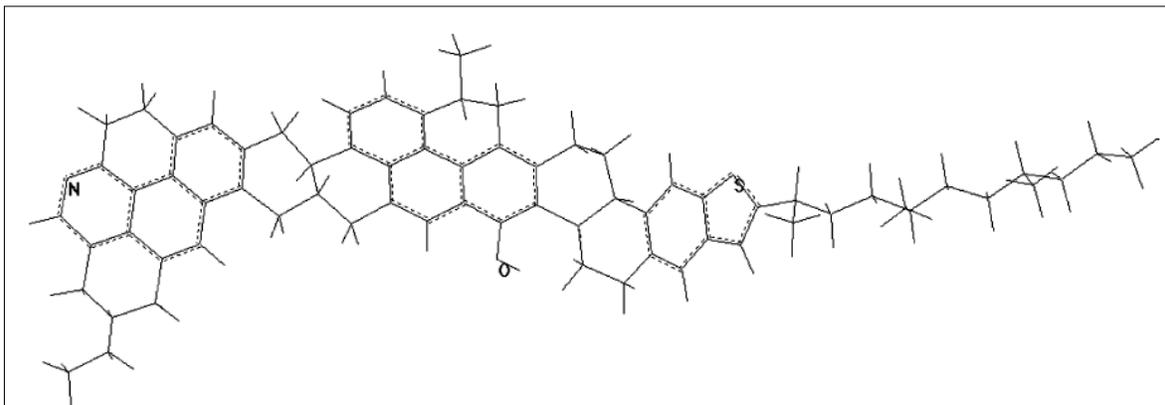


Figura 7. Estructura propuesta para los asfaltenos. Tomado de Acevedo et al. (2007).

### Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica versátil empleada para la elucidación cualitativa y cuantitativa de moléculas, basada en las vibraciones de los enlaces entre los átomos constituyentes. Un espectro infrarrojo se obtiene al hacer pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinar la cantidad de radiación incidente que es absorbida con una energía en particular. La energía a la cual aparece una banda en un espectro de absorción corresponde con la frecuencia de vibración de algún enlace en la molécula. (Skoog et al., 2001; Stuart, 2004)

La región infrarroja del espectro electromagnético abarca toda la radiación con longitudes de onda de 0,78 a 1.000  $\mu\text{m}$ . Desde el punto de vista de instrumentación y de aplicaciones, el espectro del infrarrojo se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano (Tabla 2).

Tabla 2. Regiones del espectro infrarrojo. Tomado de Skoog et al. (2001).

| Región           | Intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ) $\mu\text{m}$ . |
|------------------|---|
| Cercano          | 0,78 a 2,5  |
| Medio            | 2,5 a 50  |
| Lejano           | 50 a 1.000  |
| La más utilizada | 2,5 a 15  |

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo se explican asumiendo que son el resultado de cambios energéticos originados por las transiciones de las moléculas al pasar de un estado vibracional y rotacional a otro. Por lo tanto, la absorción en el infrarrojo se limita a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre distintos estados vibracionales y rotacionales, por lo tanto, para absorber radiación en el infrarrojo la molécula debe presentar un cambio en su momento dipolar al realizar estos movimientos de vibración o rotación (Skoog et al., 2001).

Las características de vibración que se llevan a cabo entre dos átomos pueden aproximarse a un modelo mecánico que consta de dos masas unidas mediante un resorte. La perturbación de una de estas masas a lo largo del resorte produce una vibración denominada movimiento armónico simple, el cual se describe mediante la ecuación 1:

$$F = -ky \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde “ $k$ ” representa la constante de fuerza, e “ $y$ ” representa la distancia que se desplaza con respecto a su posición de equilibrio. Por su parte, la energía potencial almacenada por este sistema viene dada por:

$$E = \left(\frac{1}{2}\right) ky^2 \quad (\text{ecuación 2})$$

A nivel molecular, la ecuación 2 puede adaptarse para describir las transiciones entre dos niveles de energía vibracionales consecutivos producto de la absorción de radiación infrarroja, siempre y cuando la vibración cause una variación en el dipolo, como expresa la ecuación 3:

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde “ $h$ ” representa la constante de Planck, “ $\mu$ ” representa la masa reducida.

La absorción de radiación con energía igual a  $\Delta E$  y que da lugar a una transición electrónica es cuantificada y plasmada en un espectro de infrarrojo (Skoog et al., 2001).

### **Modos normales de vibración**

Las vibraciones provenientes de movimientos simultáneos de dos o más átomos se denominan modos normales. Estos movimientos puede involucrar la variación en la longitud del enlace (alargamiento o tensión) o pueden involucrar un cambio en el ángulo del enlace (flexión o deformación) (Rubinson y Rubinson, 2001; Silverstein et al., 2005) y se representan en la figura 8.

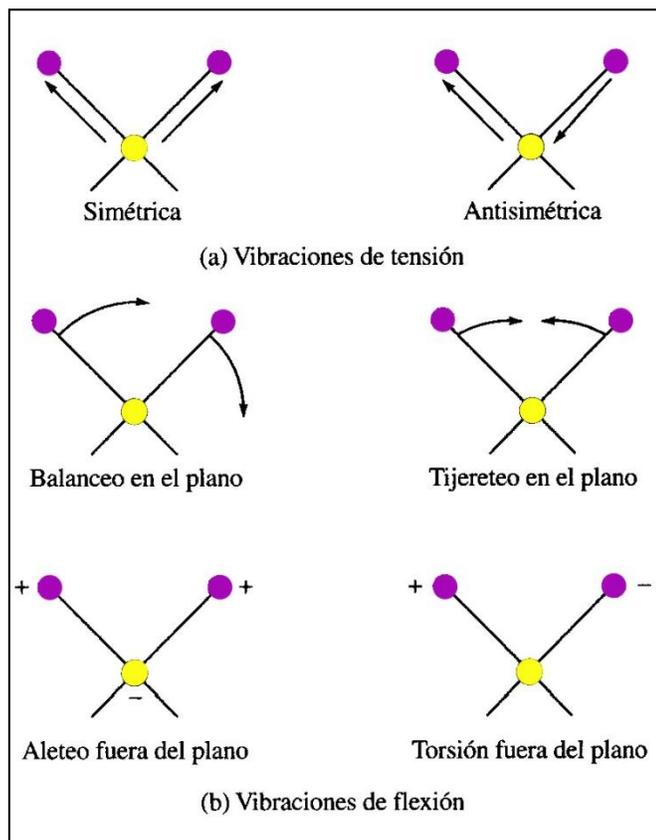


Figura 8. Modos normales de vibración. Tomado de Skoog et al. (2001).

Según Rubinson y Rubinson (2001) cuando la molécula tiene más de dos átomos los movimientos de tensión ( $\nu$ ) pueden ser simétricos o asimétricos:

- Tensión simétrica: los enlaces de los átomos relacionados con el átomo central se expanden y contraen de manera simultánea.
- Tensión asimétrica: los enlaces de los átomos relacionados con el átomo central se expanden y contraen de manera no simultánea.

Los movimientos de flexión ( $\delta$ ) son de varios tipos, dependiendo de la orientación de los átomos respecto al átomo central:

- Balanceo en el plano: dos átomos unidos a un átomo central se mueven en el plano hacia un lado y otro manteniendo la distancia que los separa.
- Tijereteo en el plano: dos átomos unidos a un átomo central se acercan y alejan entre sí variando el ángulo de enlace y manteniéndose en el plano.
- Aleteo fuera del plano: dos átomos unidos a un átomo central se acercan y alejan entre sí al salir y entrar al plano.
- Torsión fuera del plano: dos átomos unidos a un átomo central salen y entran al plano manteniendo la distancia que los separa del átomo central.

### **Instrumentación para medidas de absorción en el infrarrojo**

Hasta principios de los años ochenta, la mayoría de los espectrómetros de infrarrojo eran del tipo dispersivo y utilizaban redes de difracción. Sin embargo, a partir de ese momento tuvo lugar un importante cambio en la instrumentación para las medidas correspondientes al infrarrojo medio y a partir de este momento la mayoría de los equipos son del tipo de transformada de Fourier ya que los mismos presentan un aumento considerable de rapidez, fiabilidad y comodidad (Skoog et al., 2001).

### **Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier**

En los espectrómetros de transformada de Fourier la codificación se consigue dividiendo la fuente en dos haces con trayectorias que pueden variar su longitud periódicamente para generar modelos de interferencia (interferograma). Los dos dominios de distancia y frecuencia son convertibles entre sí mediante el método matemático de la transformada de Fourier (Skoog et al., 2001; Stuart, 2004).

En cuanto a las características estructurales de los espectrómetros IRTF, los mismos difieren de los dispersivos por el interferómetro de Michelson (en lugar de la rejilla de difracción), el cual consiste en dos espejos planos perpendiculares, uno de los cuales

se mueve en dirección perpendicular al plano, como se observa en la figura 9. Una película semi-reflectante, el separador de haces bisecta los planos de estos dos espejos (Stuart, 2004).

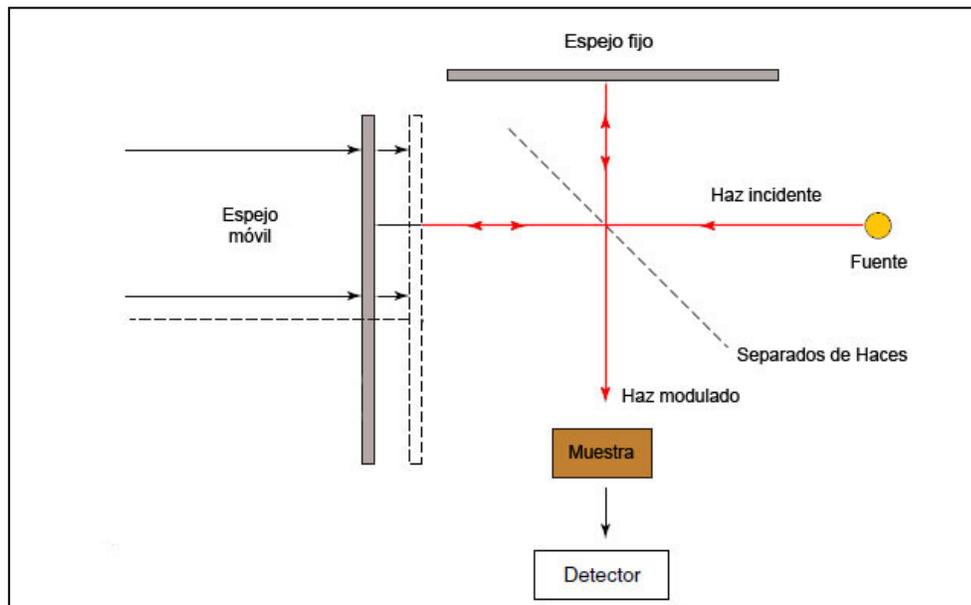


Figura 9. Interferómetro de Michelson. Tomado de Stuart (2004).

En general, los instrumentos de transformadas de Fourier exhiben un aumento significativo (al menos un orden de magnitud) de la relación señal/ruido con respecto a los instrumentos dispersivos, permite la obtención de espectros en pocos segundos y de alta resolución ( $<0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) y presentan una elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias (Skoog et al., 2001).

En la región del infrarrojo, para los análisis cualitativos y cuantitativos se emplean espectros de absorción, transmisión y reflexión. La absorbancia puede definirse como la intensidad de luz que es absorbida por el analito y se relaciona con la transmitancia, mientras que la reflexión de la radiación es de cuatro tipos: reflexión especular, reflexión difusa, reflexión interna y reflexión total atenuada (RTA) (Skoog et al., 2001).

Además, en espectroscopia infrarroja es habitual presentar los espectros como un gráfico de número de onda en  $\text{cm}^{-1}$  o longitud de onda en micras ( $\mu\text{m}$ ) versus porcentaje de trasmittancia o porcentaje de absorbancia, como es presentado en la figura 10. Los espectros de reflexión en el infrarrojo medio, aunque no son idénticos a los correspondientes espectros de absorción, son de apariencia similar y proporcionan la misma información (Skoog et al., 2001).

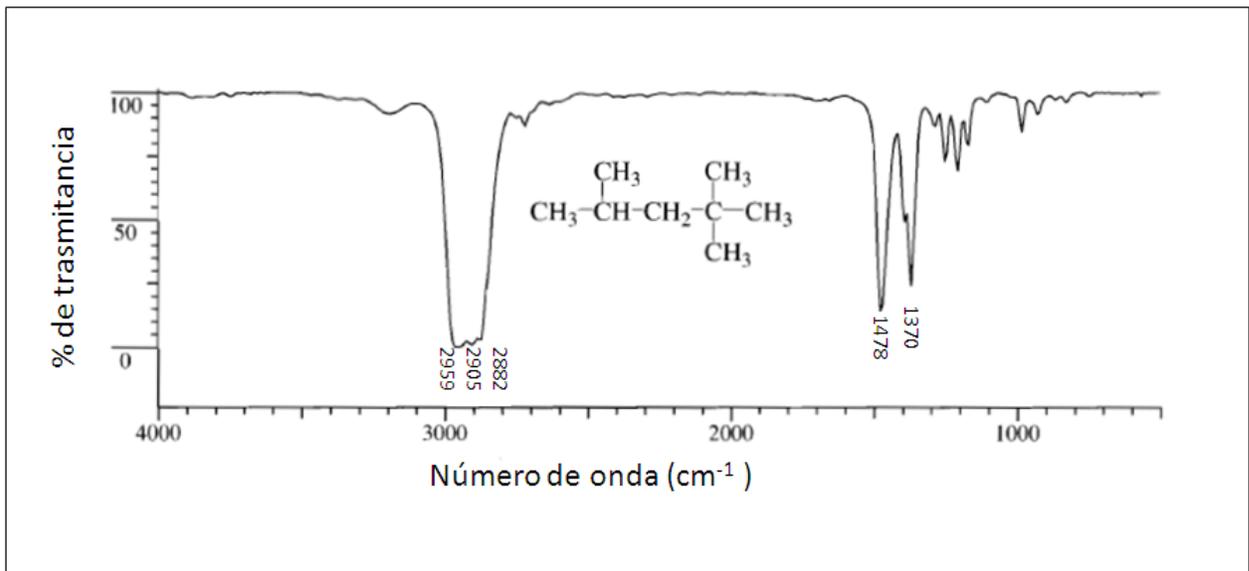


Figura 10. Espectro infrarrojo del 2,2,4-Trimetilpentano. Tomado de Silverstein et al. (2005).

### Reflectancia total atenuada

La espectroscopia de reflectancia total atenuada es una técnica que permite la obtención de espectros infrarrojo de muestras que presentan alguna dificultad, tales como sólidos de limitada solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos. La espectroscopia de reflectancia total atenuada utiliza el fenómeno de reflexión total interna (figura 11). Basado en el principio de que cuando un haz de radiación pasa de un medio más denso a uno menos denso se produce una reflexión. Así, la fracción de luz que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia; más allá de cierto ángulo crítico la reflexión es total. De hecho, el haz se comporta como si

atravesase una cierta distancia en el medio menos denso antes de reflejarse y la profundidad de penetración depende de factores como la longitud de onda del haz incidente, el índice de refracción de los dos medios y el ángulo que forman el haz incidente con la interface. La radiación que penetra se denomina onda evanescente y si el medio menos denso la absorbe se produce una atenuación del haz en la longitud de onda de las bandas de absorción, conociéndose este fenómeno como reflectancia total atenuada (RTA) (Skoog et al., 2001; Stuart, 2004).

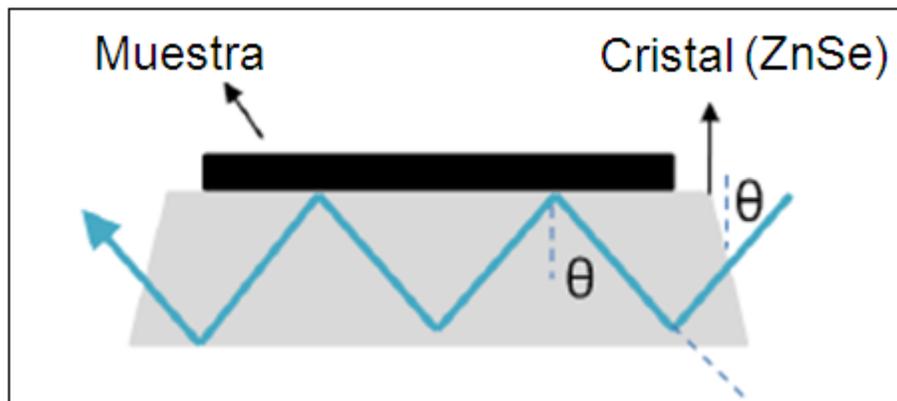


Figura 11. Fenómeno de reflexión total interna. Tomado de Macho (2002).

## ANTECEDENTES

En esta sección serán descritos los principales trabajos que sirven como antecedentes de la investigación propuesta, en primer lugar se presentan los relativos a la aplicación de la técnica IRTF en el estudio de crudos y en segundo lugar los referentes a estudios geoquímicos realizados con los crudos que serán utilizados en este trabajo.

Dentro de los trabajos más relevantes realizados en el área de caracterización de crudos mediante IRTF se encuentran:

Boukir et al. (1998) estudiaron la foto-oxidación de las fracciones de asfaltenos. Para la obtención de las fracciones de maltenos y asfaltenos se utilizó el método estándar 60-115 AFNOR (*Association Française de Normalisation*) y posteriormente se realizó un sub-fraccionamiento utilizando cromatografía de adsorción en columna con sílica gel como fase estacionaria. Las fracciones obtenidas fueron analizadas mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (utilizando la técnica de transmisión), resonancia magnética nuclear, fluorescencia ultravioleta, cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Los autores encuentran luego de la foto-oxidación, moderados cambios estructurales, relacionados con el aumento de grupos funcionales (fenoles, sulfóxidos y carboxílicos). Estos cambios estructurales no son detectados mediante análisis globales tales como análisis elemental.

Permanyer et al. (2002) aplicaron espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y espectroscopia de fluorescencia ultravioleta (IRTF y FUV) en el estudio de compartimentalización en yacimiento, con la finalidad de establecer la correlación de los resultados obtenidos para seis muestras de crudos (campo Alam El Bueib, Egipto) analizadas por cromatografía de gases, con los resultados arrojados por las técnicas espectroscópicas. Los resultados permiten proponer una serie de índices calculados a partir de las áreas bajo las bandas de los espectros IR para determinar y comparar composiciones químicas de los crudos (tabla 3). Alcanzándose importantes

conclusiones como que, a medida que la relación entre compuestos alifáticos y compuestos aromáticos es mayor, aumenta el grado de madurez del crudo y de ésta manera comprobándose que los resultados obtenidos mediante IRTF tienen una alta correlación con los obtenidos mediante cromatografía de gases.

Tabla 3. Índices definidos para la caracterización estructural de los crudos. Tomado de Permanyer et al. (2002).

| Índice  | Fórmula  |
|---|--|
| Índice de aromaticidad  | $\frac{A_{1600}}{\sum A}$ (ecuación 4)               |
| Índice de alifaticidad  | $\frac{(A_{1460}+A_{1376})}{\sum A}$ (ecuación 5)    |
| Índice de ramificación  | $\frac{A_{1376}}{(A_{1460}+A_{1376})}$ ( ecuación 6) |
| Índice longitud de cadena   | $\frac{A_{724}}{(A_{1460}+A_{1376})}$ (ecuación 7)   |
| Índice carbonilo  | $\frac{A_{1700}}{\sum A}$ (ecuación 8)               |
| Índice sulfóxido  | $\frac{A_{1030}}{\sum A}$ (ecuación 9)               |
| $\sum A = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A(2953,2923,2862)$ |  |

Permanyer et al. (2005) estudiaron las potencialidades de la técnica IRTF en modo transmisión como método alternativo para estudios de yacimiento y su aplicación en crudos del oeste del mar Mediterráneo. Los índices calculados fueron los propuestos en 2002 y también se define la fórmula de dos índices adicionales para la caracterización estructural de los crudos (tabla 4). Los resultados obtenidos permitieron caracterizar los crudos, asignándoles un origen predominantemente marino a partir del estudio de biomarcadores. En este caso las bandas de los espectros IRTF fueron

deconvolucionadas para aumentar la resolución en los espectros y entre las conclusiones obtenidas se encuentra que los índices de aromaticidad y alifaticidad son un excelente parámetro de madurez que muestra una buena correlación con la gravedad API y la isomerización de esteranos.

Tabla 4. Índices definidos para la caracterización estructural de los crudos. Tomado de Permanyer et al. (2005).

| Índice        | Fórmula                                       |
|---------------|---|
| Sustitución 1 | $\frac{A864}{(A864+A814+A743)}$ (ecuación 10) |
| Sustitución 2 | $\frac{A814}{(A864+A814+A743)}$ (ecuación 11) |

Permanyer et al. (2007) realizaron el estudio de compartimentalización de yacimiento con IRTF modo transmisión. En primer lugar se estudió la cuenca Tarragona en España, en la cual la aplicación de IRTF confirmó la validez del método para identificar compartimentalización en cuatro crudos de diferentes yacimientos, y en segundo lugar el campo El Furrial en Venezuela. Dicho campo produce hidrocarburo a partir de dos yacimientos correspondientes a las formaciones Naricual y Los Jabillos, en el yacimiento Los Jabillos los datos geoquímicos sugieren que una falla actúa como sello entre los yacimientos este y oeste. Sin embargo, en el yacimiento Naricual los datos geoquímicos obtenidos a través de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas y diagramas de estrella no muestran diferenciación en crudos a ambos lados de la falla.

En este caso, los índices calculados fueron los de sustitución 2, longitud de cadena, alifaticidad y aromaticidad. Los resultados obtenidos para los índices mencionados permitieron observar diferencias composicionales en los crudos del lado este y oeste de la falla, lo que permitió detectar efectivamente compartimentalización en el yacimiento.

Quintero (2011) realizó la caracterización de 10 crudos venezolanos con diferentes gravedades API mediante IRTF. En este caso la adquisición de los espectros se realizó utilizando las técnicas de transmisión (T) y reflectancia total atenuada (RTA), ambas técnicas mostraron buena reproducibilidad en los valores promedio de las áreas obtenidas. Asimismo el análisis cualitativo de los espectros permitió proponer que la forma de las bandas de frecuencias 724, 743, 812 y 870  $\text{cm}^{-1}$  sirven como parámetro cualitativo para distinguir tipos de crudo según su gravedad API. También se realizaron medidas de las áreas bajo las bandas principales en cada espectro obteniendo valores promedio con sus desviaciones estándar, y demostrando que la técnica más reproducible, exacta y precisa es la RTA. Por último, fue determinado que los índices que mejor describen variaciones en la gravedad API y composición química de los crudos son los índices de longitud de cadenas, aromaticidad, sustitución 1 y carbonilo.

Dentro de los trabajos realizados con crudos de la zona a estudiar se encuentran:

López et al. (1998) realizaron el estudio geoquímico de los crudos pertenecientes a siete campos de la cuenca Barinas-Apure, sub-cuenca Barinas (campos La Victoria, Guafita, Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita). El estudio fue enfocado hacia el tipo y la calidad de los crudos, su correlación, el grado de madurez, la alteración y el paleoambiente de sedimentación de la roca fuente. Los autores encontraron que los crudos de la sub-cuenca Barinas pueden ser clasificados como parafínicos-nafténicos (La Victoria y Guafita) y aromáticos-nafténicos (Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita) probablemente generados por una roca fuente similar con variaciones laterales de litofacies y condiciones redox a lo largo de la cuenca. A su vez, el tipo de materia orgánica que dio origen a todos los crudos fue marino, algal y bacterial con aportes sistemáticos de materia orgánica terrestre y mediante el análisis de biomarcadores se demostró que los crudos de La Victoria y Guafita se generaron a partir de materia orgánica depositada en una litofacies más siliciclástica, mientras que los crudos de Caipe, Silvestre, Sinco y Palmita a partir de materia orgánica depositada en una litofacies más carbonática. En cuanto a su madurez, todos los crudos fueron generados

durante un nivel máximo de generación de la roca fuente. Los crudos provenientes del campo Silvestre han experimentado procesos de lavado por aguas, mientras que los provenientes del campo Sinco han sido biodegradados extensivamente.

Lo Mónaco (2005) evaluó la aplicación de parámetros fisicoquímicos de asfaltenos como herramienta de correlación crudo-crudo en los campos La Victoria y Guafita de la sub-cuenca Barinas, analizando 10 muestras de crudo (5 de cada campo). Para la obtención de dichos parámetros se determinó la concentración de elementos mayoritarios como S, C, H y el análisis de resonancia magnética nuclear (RMN). Obteniéndose como resultado que los parámetros fisicoquímicos de asfaltenos analizados pueden ser utilizados como herramienta de correlación crudo-crudo y como indicadores de madurez y que los crudos de los campos estudiados se encuentran correlacionados.

Luque (2006) realizó un estudio cuyo objetivo principal fue la utilización de parámetros fisicoquímicos de asfaltenos como herramienta de correlación, a través de 8 crudos pertenecientes a los campos Silvestre y Sinco de la cuenca Barinas-Apure. Para la obtención de estos parámetros fue determinada la concentración de S y C así como variables adquiridas mediante RMN. El estudio concluye que estos crudos tienen correlación entre sí, reafirmando la validez de la utilización de parámetros fisicoquímicos de los asfaltenos como herramienta de correlación.

## **ZONA EN ESTUDIO**

En esta sección se presentará una descripción del área seleccionada como zona objeto del presente estudio. La misma está conformada por la cuenca petrolífera Barinas-Apure, más específicamente los campos La Victoria, Guafita, Silvestre y Sinco.

### **Cuenca Barinas-Apure**

La cuenca Barinas-Apure, es una depresión estructural situada en la región suroccidental del país. En lo que a recursos petrolíferos se conoce, es la tercera cuenca de importancia en Venezuela por su volumen de recursos petrolíferos, está limitada hacia el noroeste por los contrafuertes de la cadena de Los Andes venezolanos; al norte por la prolongación occidental de la Serranía del Interior Central y al este y noreste por el levantamiento de El Baúl; al sur está separada de la cuenca de los llanos colombianos por un alto gravimétrico situado entre los ríos Apure y Arauca (González de Juana, 1980).

Esta cuenca tiene una superficie aproximada de 95.000 km<sup>2</sup> y un volumen de sedimentos de 167.000 km<sup>3</sup> en los estados Barinas y Apure, parte de Portuguesa y Táchira meridional (González de Juana, 1980). Su extensión areal puede observarse en la figura 12.



Figura 12. Cuenca Barinas-Apure. Tomado de López et al. (1998).

Han sido propuestas tres rocas madre para los crudos presentes en esta cuenca: una principal, representada por las formaciones La Luna, Capacho y Navay, una secundaria representada por la Formación Carbonera y una roca madre accesorio, representada por el Grupo Orocué y la Formación Marcelina (Tocco et al., 1997)

Dentro de la cuenca Barinas-Apure existe una serie de campos petrolíferos que pueden ser de gran interés para la producción de crudo. Los campos que serán objeto de este estudio son La Victoria, Guafita, Silvestre y Sinco. En el estado Barinas se encuentran los campos Silvestre y Sinco y en el estado Apure los campos La Victoria y Guafita, su ubicación específica está descrita en la tabla 5.

Tabla 5. Ubicación de los campos objeto de estudio. Tomado de PDVSA (2011).

| Campo   | Ubicación   |
|---------|---|
| Guafita | Subcuenca de Apure, 45 km al SO de Guasqualito, 3 km al N del río Arauca y 25 km al N del campo Caño Limón en |

|             |   |
|-------------|---|
|             | Colombia.   |
| La Victoria | Subcuenca de Apure, 45 km al O del campo Guafita. |
| Silvestre   | Cuenca de Barinas, 35 km al SE de Barinas.        |
| Sinco       | Cuenca de Barinas, 5 km al S del campo Silvestre. |

Más específicamente, el campo Guafita posee 19 pozos y el campo La Victoria 5 pozos, de ambos pozos se extrae crudo liviano en una secuencia estratigráfica comprendida entre una discordancia en la base de la molasa (Neógeno) y una discordancia en el tope del Cretáceo (Ortega et al., 1987). Para ésta secuencia se introduce el nombre de Formación Guafita, subdividida en dos miembros:

- El Miembro Arauca inferior, caracterizado por areniscas y wacas cuarzosas interestratificadas con capas de lutitas grises oscuras carbonosas y con aislados mantos de lignito, depositado en un ambiente de plano deltaico bajo, de edad Oligoceno (Ortega et al., 1987).
- El Miembro Guardulio superior, constituido por una secuencia cuya parte inferior está formada por lutitas y arcilitas abigarradas, junto con una menor proporción de areniscas, que aún pertenecen al plano deltaico bajo; hacia la parte superior la secuencia posee características gradualmente más lutítica-arcillosa y marina; la edad del Miembro es Oligoceno a Mioceno temprano (Ortega et al., 1987).

Los yacimientos correspondientes a esta formación se caracterizan por tener una baja relación gas-petróleo, muy bajo contenido de metales y un contenido de *n*-alcanos de 2,5 a 16%. El mecanismo de empuje de los yacimientos es por efecto hidrodinámico, con agua de muy poca salinidad, lo que sugiere una constante recarga de las aguas subterráneas en circulación (meteóricas) (Ortega et al., 1987).

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En esta sección se presentará una descripción de los métodos utilizados para el desarrollo del proyecto. En primer lugar son presentados los criterios de escogencias de las muestras, posteriormente se plantea el tratamiento preliminar de las mismas, la separación del crudo en maltenos y asfaltenos y por último la obtención de los espectros IRTF para su análisis e interpretación.

### **Población y muestra**

Para el presente estudio fueron seleccionados crudos provenientes de la Cuenca Barinas-Apure, específicamente de los campos La Victoria, Guafita, Silvestre y Sinco. Las muestras recolectadas corresponden a muestras no probabilísticas, en las cuales según Sampieri (2006) la elección de los elementos no depende de la probabilidad, sino de causas relacionadas con las características de la investigación. Aquí el procedimiento no es mecánico, ni basado en fórmulas de probabilidad, sino que depende del proceso de toma de decisiones de los investigadores y las muestras seleccionadas obedecen a otros criterios de investigación. Para este caso los criterios utilizados para la selección del número de muestras fueron la disponibilidad de las muestras y el costo de obtención de las mismas.

Al no poder aplicar ninguna fórmula de probabilidad, y basados en el conocimiento del sistema fueron sometidas a análisis un total de 3 muestras de crudo proveniente del campo Guafita, 3 muestras de crudo del campo Silvestre, 4 muestras de crudo del campo La Victoria y 2 muestras de crudo del campo Sinco, es decir, 12 muestras de crudos que al ser separadas en fracciones de maltenos y asfaltenos completaron 24 muestras a las cuales se les tomaron espectros IRTF por triplicado para un total de 72 espectros analizados. La nomenclatura utilizada para designar cada muestra se observa en la tabla 6.

Tabla 6. Nomenclatura utilizada para designar las muestras objeto de estudio.

| Campo       | Muestra |
|-------------|---------|
| Guafita     | GF-5    |
|             | GF-10   |
|             | GF-13   |
| La Victoria | LVT-1   |
|             | LVT-6   |
|             | LVT-7   |
|             | LVT-8   |
| Silvestre   | SSW-2   |
|             | SSW-23  |
|             | SSW-43  |
| Sinco       | S-13-2X |
|             | S-16-3X |

Adicionalmente se conoce la composición promedio de las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos para los crudos provenientes de los campos La Victoria, Guafita, Silvestre y Sinco (tabla 7).

Tabla 7. Concentraciones de maltenos y asfaltenos para crudos provenientes de los campos en estudio. Tomado de López et al. (1998).

| Campo                   | % Maltenos | % Asfaltenos |
|-------------------------|------------|--------------|
| La Victoria (promedio*) | 95,8       | 4,2          |
| Guafita (promedio**)    | 94,3       | 6,0          |
| Silvestre (SSW-14)      | 86,0       | 14,0         |
| Sinco (S-16-3X)         | 72,0       | 27,0         |

\*Muestras LVT-1, LVT-4, LVT-6, LVT-7 y LVT-8.

\*\*Muestras GF-5, GF-7, GF-10, GF-13 y GF-16.

### Tratamiento preliminar de las muestras

El tratamiento preliminar involucró los pasos que permiten la eliminación de agua y sedimentos que acompañan al crudo. El procedimiento fue aplicado a las muestras de los campos Guafita y La Victoria por Lo Mónaco (2005) y a las muestras de los campos Silvestre y Sinco por Luque (2006) comprendiendo los siguientes pasos:

- Paso 1: Se agregó tolueno a las muestras de crudo en una relación 1:1 centrifugando a 1500 rpm durante treinta minutos.
- Paso 2: Se evaporó el tolueno de la solución a presión reducida, usando un rotoevaporador a una temperatura de 70 °C para la recuperación del solvente (tolueno) y el almacenamiento de los crudos limpios.

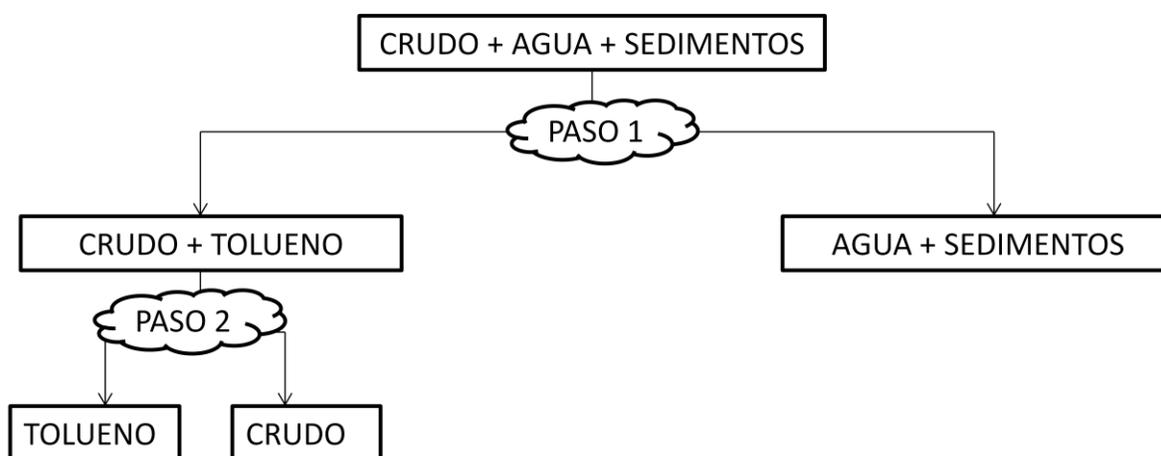


Figura 13. Esquema del método de limpieza de la muestra de crudo.

### Separación de las fracciones de maltenos y asfaltenos

Para la separación de las fracciones de maltenos y asfaltenos se empleó la metodología seguida por Lo Mónaco (2005) y presentada de manera esquemática en la

figura 14. Para ello se tomó la muestra de crudo mezclándola con n-heptano en una relación 40:1 v/v (n-heptano:crudo). De acuerdo con el contenido de asfaltenos promedio en las muestras fueron tomados 3 g de crudo en 130 mL de n-heptano (apéndice I), dicha mezcla fue agitada durante 30 minutos en un baño de ultrasonido y dejada en reposo en frío por 15 minutos aproximadamente. Se utilizó un sistema milipore de filtración por succión para separar el precipitado (asfaltenos) de la fracción soluble (maltenos), lavando el precipitado con n-heptano repetidas veces durante la filtración y posteriormente secándolo por 24 horas.

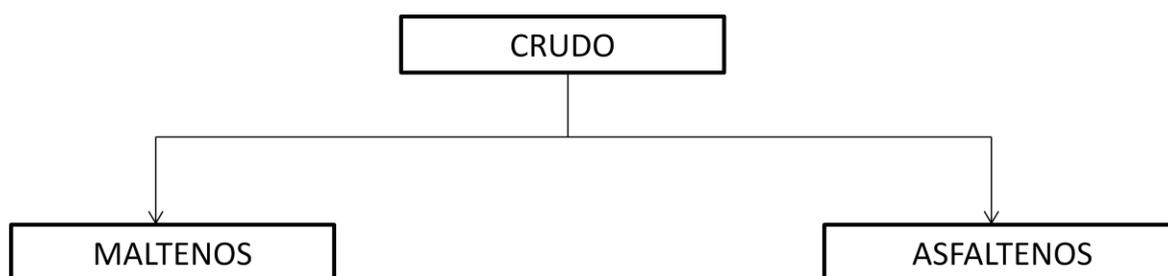


Figura 14. Esquema del método de separación de las fracciones de maltenos y asfaltenos.

Es importante señalar que las muestras GF-5, GF-10, GF-13, LVT-1, LVT-6, LVT-7 y LVT-8 se encontraban separadas previamente por Lo Mónaco (2005) y las muestras SSW-2, SSW-43, S-13-2X y S-16-3X se encontraban separadas por Luque (2006). Por lo tanto, sólo se realizó la separación de asfaltenos y maltenos de la muestra SSW-23.

### Adquisición de los espectros IRTF

Para obtener los espectros IRTF se utilizó un equipo *Varian* modelo 640 operado en modo de transformadas de Fourier, usando un accesorio RTA marca *Pike Technologies MIRacle™*.

La cantidad de maltenos colocada en el equipo fue de 2 gotas añadidas directamente sobre el portamuestra, ya que la resolución de las bandas no depende de la cantidad de crudo utilizado y este es el volumen adecuado de acuerdo a la capacidad del accesorio utilizado (Quintero, 2011). Por su parte, la adquisición de los espectros de las muestras de asfaltenos se realizó a través del desarrollo de una película sobre el cristal de ZnSe, para ello 60 mg de asfaltenos fueron diluidos en 0,5 mL de tolueno aproximadamente. Se colocaron dos gotas de esta solución sobre el portamuestra y se realizó la eliminación del solvente usando un secador automático a 60 °C.

Para la toma de los espectros de maltenos y asfaltenos se utilizó el software *Resolutions Pro<sup>TM</sup>* a través del método de absorbancia utilizando 32 barridos y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

Una vez obtenidos los espectros RTA, los mismos fueron corregidos para igualar las intensidades relativas de las bandas con las de un espectro de transmisión (Skoog, 2001; Pike Technologies, 2008). Esta corrección se realizó por medio de la aplicación de algoritmo 1 del software *Resolution Pro<sup>TM</sup>*.

Posteriormente los espectros fueron procesados con el software *Omnice*, a través de los siguientes pasos:

- 1) Suavizado: esta herramienta se utilizó para suavizar la traza del espectro, reducir el ruido de alta frecuencia y mejorar la relación señal-ruido, como se observa en la figura 15.

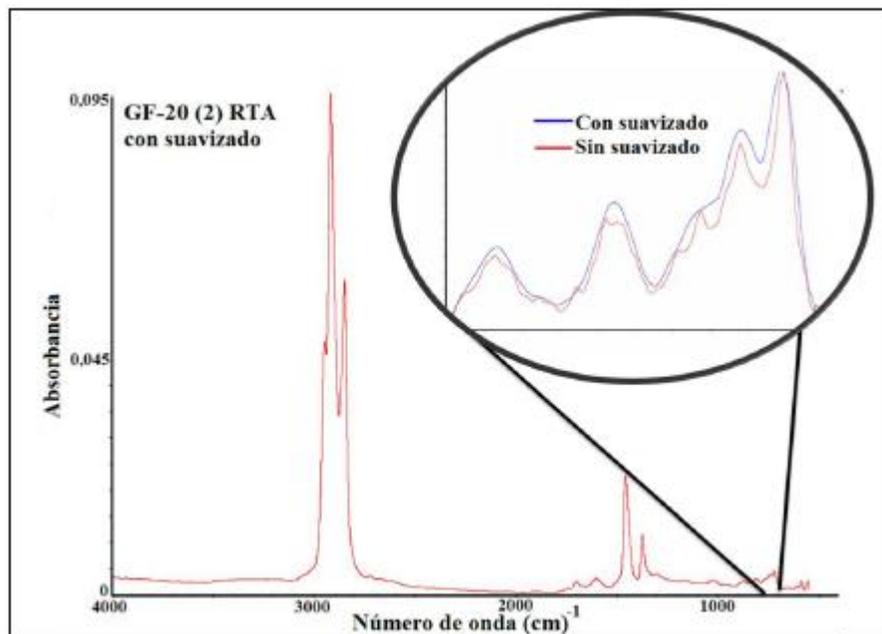


Figura 15. Espectro RTA para la muestra GF-20 luego de aplicar la herramienta de suavizado. Tomado de Quintero (2011).

- 2) Corrección de línea base: se aplicó de manera manual y lineal colocando la menor cantidad de puntos en la base del espectro sin corregir. Se colocaron tres puntos de corrección distribuidos en los extremos y centro de los espectros.
- 3) Medida de las áreas: se realizó la medición del área bajo las bandas correspondientes con las frecuencias 2953, 2923, 2862, 1700, 1600, 1460, 1376, 1030, 864, 814, 743 y 724  $\text{cm}^{-1}$  por ser las principales bandas de interés geoquímico de acuerdo con Permanyer et al. (2002; 2005), Abbas et al. (2006) y Quintero (2011).

En vista que las medidas fueron realizadas por triplicado, se obtuvieron 3 valores del área bajo cada banda para una misma muestra de maltenos o asfaltenos y se tomó como verdadero el promedio de los mismos (ecuación 12).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

(ecuación 12)

Donde n= número de datos; y  $X_i$ = valor del dato i

De igual manera la desviación estándar (ecuación 13) se tomó como medida de dispersión de los datos.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

(ecuación 13)

Donde  $\bar{x}$ = promedio;  $X_i$ = valor del dato i; y n=número de datos.

Una vez calculados estos datos se procedió a adquirir el coeficiente de variación (ecuación 14) de manera de obtener un estadístico útil para comparar la variabilidad de los conjuntos de datos obtenidos para cada índice dentro de las fracciones de maltenos y asfaltenos.

$$C.V. = \frac{S}{\bar{X}} * 100$$

(ecuación 14)

Donde S=Desviación estándar; y  $\bar{X}$ =promedio.

Una vez obtenidos los valores de áreas bajo las bandas de los espectros de maltenos y asfaltenos fueron calculados los índices utilizados por Permanyer et al. (2002), Permanyer et al. (2005), Abbas et al. (2006), Coelho et al. (2006) y Quintero (2011) para la caracterización estructural de los crudos, presentados en la tabla 8.

Tabla 8. Principales índices definidos para la caracterización estructural de crudos o sus fracciones. Tomado de Permanyer et al. (2002), Permanyer et al. (2005), Abbas et al. (2006) y Coelho et al. (2006).

| Índice   | Fórmula   |
|--|---|
| Índice de aromaticidad   | $\frac{A1600}{\Sigma A}$ (ecuación 15)          |
| Índice de alifaticidad   | $\frac{(A1460+A1376)}{\Sigma A}$ (ecuación 16)  |
| Índice de ramificación   | $\frac{A1376}{(A1460+A1376)}$ (ecuación 17)     |
| Índice longitud de cadena  | $\frac{A724}{(A1460+A1376)}$ (ecuación 18)      |
| Índice carbonilo   | $\frac{A1700}{\Sigma A}$ (ecuación 19)          |
| Índice sulfóxido   | $\frac{A1030}{\Sigma A}$ (ecuación 20)          |
| Sustitución 1  | $\frac{A864}{(A864+A814+A743)}$ (ecuación 21)   |
| Sustitución 2  | $\frac{A814}{(A864+A814+A743)}$ (ecuación 22)   |
| Anillos aromáticos   | $\frac{A864+A814+A743}{\Sigma A}$ (ecuación 23) |
| $nCH_2/mCH_3$  | $\frac{A2953}{A2923}$ (ecuación 24)             |
| $\Sigma A = A1700 + A1600 + A1460 + A1376 + A1030 + A864 + A814 + A743 + A724 + A(2953,2923,2862)$ |   |

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección serán presentados los resultados obtenidos en la investigación, y consistirá en un análisis tanto cualitativo como cuantitativo de los espectros obtenidos para las fracciones de maltenos y asfaltenos de crudos de la cuenca Barinas-Apure.

Para todos los espectros de maltenos son observadas tres regiones de aparición de bandas (figura 16), una que abarca las frecuencias desde 3000 hasta 2750  $\text{cm}^{-1}$  (zona 1) con las mayores intensidades del espectro, otra desde 1810 hasta 980  $\text{cm}^{-1}$  (zona 2) con intensidades medias y una última desde 920 hasta 680  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente (zona 3) que presenta las menores intensidades.

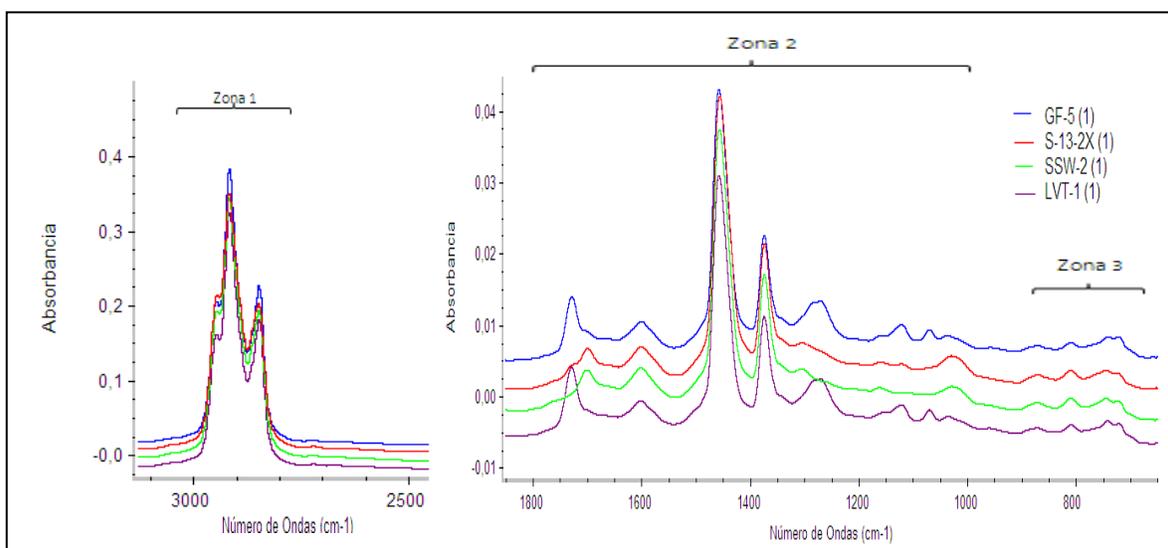


Figura 16. Zonas de aparición de bandas en los espectros de maltenos.

Las asignaciones de las bandas encontradas en los espectros de todas las muestras se encuentran en la tabla 9.

Tabla 9. Asignación de las bandas observadas en los espectros estudiados.

| Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Asignación   |  |                  |
|---------------------------------|--|--|------------------|
| 3020                            | v C-H aromático  |  |                  |
| 2952                            | v C-H alifático de grupos $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$  |  |                  |
| 2920                            |  |  |                  |
| 2852                            |  |  |                  |
| 1700                            | v C=O de grupos de ácidos carboxílicos, cetonas y amidas   |  |                  |
| 1602                            | v C=O en sistemas aromáticos   |  |                  |
| 1464                            | $\delta_{\text{as}}$ C-H del grupo $\text{CH}_3$ y $\delta_{\text{s}}$ C-H (tijereteo) del grupo $\text{CH}_2$ . |  |                  |
| 1372                            | $\delta_{\text{s}}$ C-H (tijereteo) del grupo $\text{CH}_3$  |  |                  |
| 1305                            | $\tau$ y $\omega$ C-H en $\text{CH}_2$   | $\rho$ $\text{CH}_3$ o ar C-H $\delta$ en el plano | v C-O en esteres |
| 1282                            |  |  |                  |
| 1160                            |  |  |                  |
| 1123                            |  |  |                  |
| 1070                            |  |  |                  |
| 1031                            | v S=O Grupos sulfóxidos  |  |                  |
| 871                             | $\omega$ C-H y $\tau$ C-H sistemas aromáticos condensados  |  |                  |
| 812                             |  |  |                  |
| 742                             |  |  |                  |
| 722                             | $\rho$ $\text{CH}_2$ oscilación en fase  |  |                  |

Específicamente, los espectros de la fracción de maltenos muestran en todos los casos la aparición de las bandas de frecuencia 2953, 2923 y 2862  $\text{cm}^{-1}$  (zona 1), correspondiente con movimientos de alargamiento C-H alifático en los grupos metilo y metileno, no se observan diferencias entre las muestras de maltenos de los diferentes campos en esta primera zona.

Por el contrario, en la siguiente zona de aparición de bandas (de 1810 hasta 980  $\text{cm}^{-1}$ ) sí se observan diferencias entre las muestras de maltenos (figura 17).

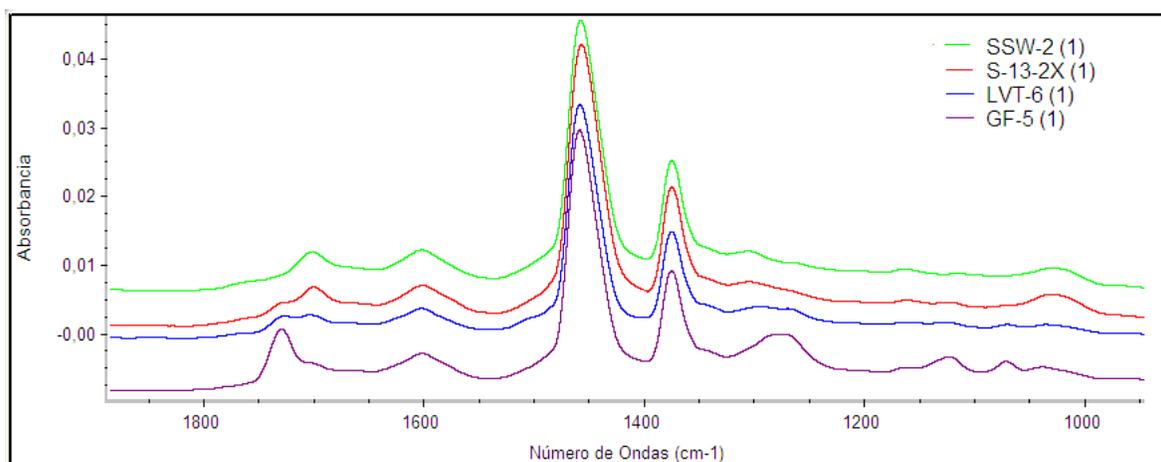


Figura 17. Comparación entre la zona 2 de los espectros de los maltenos de los diferentes campos.

En la zona de aparición del grupo funcional carbonilo, la banda de frecuencia  $1700\text{ cm}^{-1}$ , asociada al movimiento de alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  en grupos carboxílicos, cetonas y amidas, aunque se encuentra presente en la totalidad de las muestras de maltenos estudiadas, su intensidad es variable, siendo mayor en los maltenos de Sinco y Silvestre y notablemente menor en los maltenos La Victoria y Guafita, sugiriendo que los maltenos provenientes de los dos primeros campos mencionados presentan una composición más ácida (figura 17), ya que la banda correspondiente con el movimiento de alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  en ácidos carboxílicos aparece entre  $1720$  y  $1706\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente (Silverstein et al., 2005). Esta composición más ácida puede asociarse a la alteración en yacimiento experimentada por estos crudos, específicamente lavado por aguas para el caso de Silvestre y biodegradación para el caso de Sinco (López et al., 1998). De hecho, la biodegradación aeróbica de los crudos da como resultado una mayor presencia de grupos funcionales tipo ácido carboxílico que se originan a partir de una secuencia de pasos que involucra aldehídos y alcoholes (figura 18) (Peters et al., 2005).

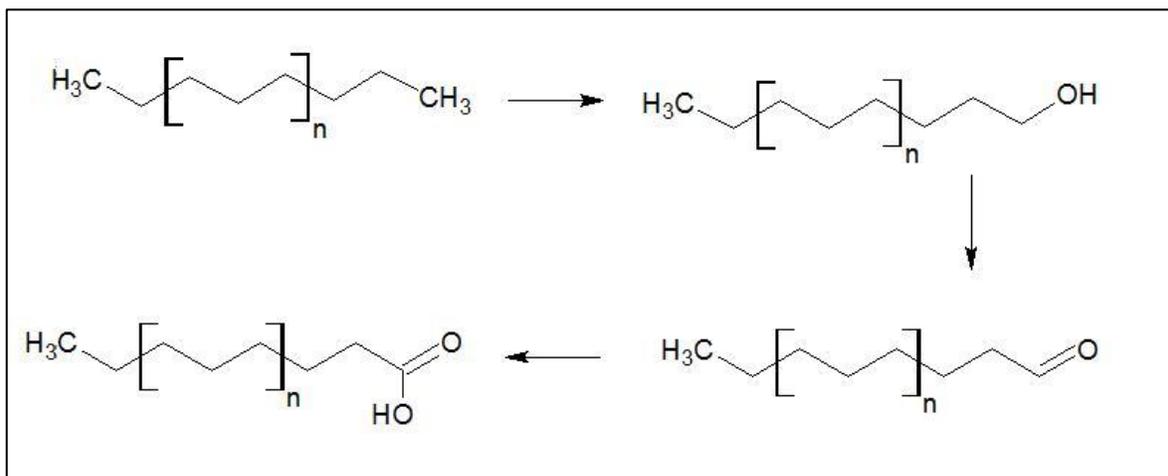


Figura 18. Ruta de biodegradación aeróbica. Tomado de Peters et al. (2005).

Además, se observa la aparición de una señal de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , más marcada para los maltenos del campo Guafita y La Victoria en comparación con el resto (figura 17), que se asocia a la presencia de ésteres ya que la banda corresponde al movimiento de alargamiento del enlace C=O en los ésteres aparece de  $1750$  a  $1735\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente (Silverstein et al., 2005) por lo que se infiere mayor proporción de este grupo funcional para los maltenos del campo Guafita.

Posteriormente para la zona 2, las bandas de frecuencias  $1600\text{ cm}^{-1}$  (alargamiento del enlace C=O en sistemas aromáticos),  $1460\text{ cm}^{-1}$  (flexión asimétrica del enlace C-H en el grupo metilo y flexión simétrica del enlace C-H en el grupo metileno) y  $1376\text{ cm}^{-1}$  (flexión simétrica del enlace C-H en el grupo metilo) (Silverstein et al., 2005) junto con la banda correspondiente al alargamiento del enlace S=O en el grupo sulfóxido ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ) están presentes en la totalidad de muestras de maltenos estudiadas por lo que aparentemente no son indicativas de algún cambio de origen geoquímico en los crudos.

Por último, se observan bandas de muy baja intensidad en  $1305$ ,  $1277$ ,  $1160$ ,  $1127$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  que pueden atribuírseles varios orígenes, tales como, movimientos de torsión y aleteo del grupo metilo ( $1350$ - $1150\text{ cm}^{-1}$ ) (Silverstein et al., 2005), flexión asimétrica del grupo metilo ( $1250$ - $800\text{ cm}^{-1}$ ) (Pretsch et al., 1980) o flexión en el plano del enlace

C-H aromático ( $1250-950\text{ cm}^{-1}$ )(Pretsch et al., 1980). También, en esta zona se observa la aparición de un grupo de señales asociadas al movimiento de alargamiento del enlace C-O en ésteres ( $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ ). Específicamente las bandas de frecuencias  $1277$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  están presentes en los maltenos de los campos La Victoria y Guafita, mientras que las de frecuencias  $1305$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$  en los maltenos de los campos Silvestre y Sinco y por último las de frecuencia  $1127\text{ cm}^{-1}$  en La Victoria, Guafita y Sinco (figura 19).

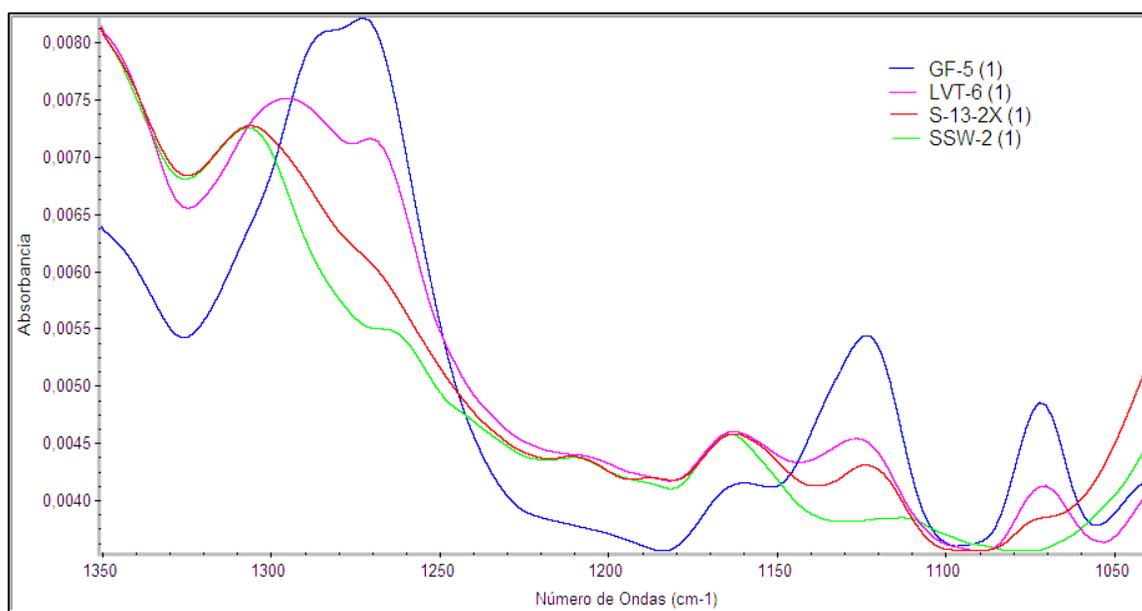


Figura 19. Zona de  $1350$  a  $1050\text{ cm}^{-1}$  de los espectros de maltenos.

La complejidad de esta zona y la aparición del gran número de bandas asociadas a distintos movimientos no permite su utilización para la asignación de características composicionales a mezclas de compuestos como lo son los maltenos de un crudo.

Por su parte, para la tercera zona descrita en los espectros aparecen bandas con frecuencias  $864$ ,  $814$  y  $743\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a movimientos de torsión y aleteo del enlace C-H en sistemas aromáticos, junto con la banda de  $724\text{ cm}^{-1}$  asociada a la oscilación en fase del grupo  $\text{CH}_2$ . Estas bandas que aparecen en la tercera zona desde

el punto de vista cualitativo, son constantes en todos los espectros de las muestras de maltenos lo que tampoco sugiere variabilidad en cuanto a la composición química. La tabla 10 representa un resumen de las bandas observadas en los espectros de maltenos.

Tabla 10. Resumen de las bandas presentes en los espectros de las muestras de maltenos correspondientes a cada campo en estudio.

|        | Frecuencia | La Victoria | Guafita | Silvestre | Sinco |
|--------|------------|-------------|---------|-----------|-------|
| Zona 1 | 2953       | x           | x       | x         | x     |
|        | 2923       | x           | x       | x         | x     |
|        | 2862       | x           | x       | x         | x     |
| Zona 2 | 1725       | x           | x       | N.D.      | x     |
|        | 1700       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1600       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1460       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1376       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1305       | N.D.        | N.D.    | x         | x     |
|        | 1277       | x           | x       | N.D.      | N.D.  |
|        | 1160       | N.D.        | N.D.    | x         | x     |
|        | 1127       | x           | x       | N.D.      | x     |
|        | 1070       | x           | x       | N.D.      | N.D.  |
|        | 1030       | x           | x       | x         | x     |
| Zona 3 | 864        | x           | x       | x         | x     |
|        | 814        | x           | x       | x         | x     |
|        | 743        | x           | x       | x         | x     |
|        | 724        | x           | x       | x         | x     |

x=Banda detectada, N.D.=Banda no detectada.

En el caso de los asfaltos aunque están presentes las mismas tres regiones presentadas en la figura 16 y con la misma distribución de intensidades, es notable la aparición de una menor cantidad de bandas y una mayor uniformidad en ellas, es decir, se observan las mismas bandas en casi todos los espectros (figura 20).

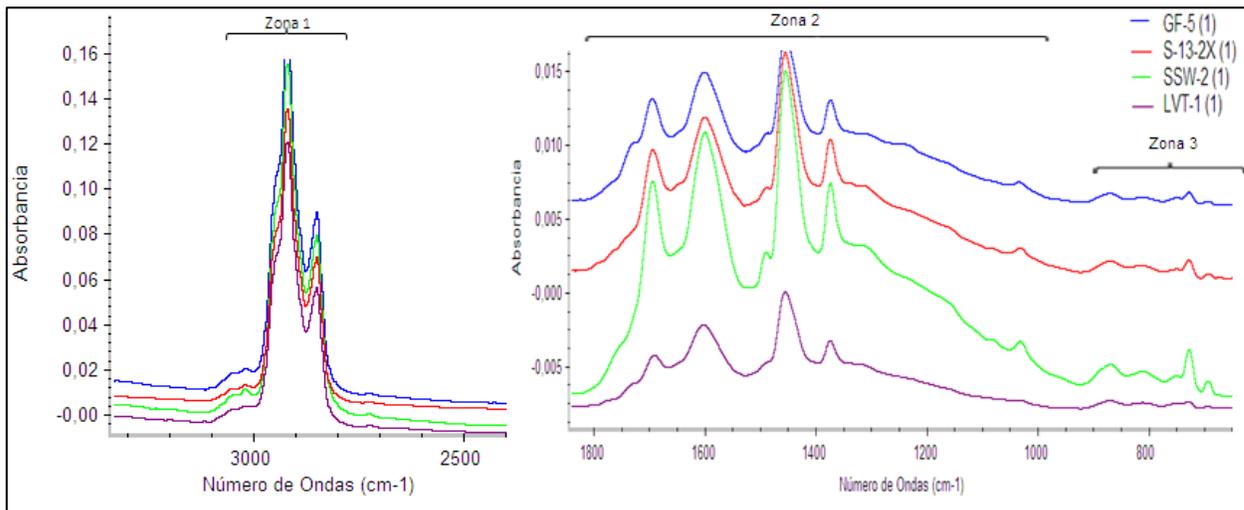


Figura 20. Zonas de aparición de bandas en los espectros de asfaltenos.

Esta homogeneidad puede estar asociada a que los asfaltenos representan una sola fracción del crudo a diferencia de los maltenos en donde se concentran tres fracciones (saturados, aromáticos y resinas). Por lo tanto para los asfaltenos, aunque contienen una gran cantidad de interacciones moleculares, la cantidad de enlaces de diferente naturaleza es menor en comparación con los maltenos, lo que explica el menor número de bandas observadas (tabla 11).

Tabla 11. Resumen de las bandas presentes en los espectros de las muestras de asfaltenos correspondientes a cada campo en estudio.

|        | Frecuencia | La Victoria | Guafita | Silvestre | Sinco |
|--------|------------|-------------|---------|-----------|-------|
| Zona 1 | 2953       | x           | x       | x         | x     |
|        | 2923       | x           | x       | x         | x     |
|        | 2862       | x           | x       | x         | x     |
| Zona 2 | 1725       | x           | x       | N.D.      | N.D.  |
|        | 1700       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1600       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1460       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1376       | x           | x       | x         | x     |
|        | 1030       | x           | x       | x         | x     |
| Zona 3 | 864        | x           | x       | x         | x     |
|        | 814        | x           | x       | x         | x     |
|        | 743        | x           | x       | x         | x     |
|        | 724        | x           | x       | x         | x     |

x=Banda detectada, N.D.=Banda no detectada.

Una diferencia importante observada en los espectros de asfaltenos con respecto a los de maltenos es el desdoblamiento de la banda  $724\text{ cm}^{-1}$ , apareciendo como un duplete para los asfaltenos (figura 21).

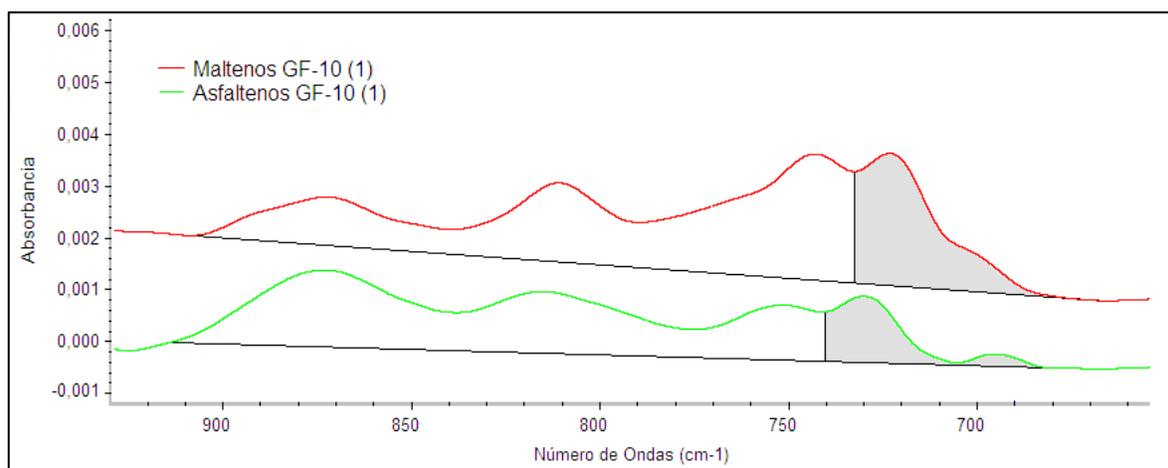


Figura 21. Forma de la banda de  $724\text{ cm}^{-1}$  en maltenos y asfaltenos.

Una excepción a la uniformidad mencionada en espectros de asfaltenos, es la banda de frecuencia  $1725\text{ cm}^{-1}$  que se observa solo en los espectros de los asfaltenos de los campos La Victoria y Guafita y por lo tanto, está ausente en los espectros de los campos Silvestre y Sinco (figura 22). En los maltenos se presenta una tendencia similar, ya que está ausente en los espectros de Silvestre y son baja intensidad en los de Sinco. Esta diferencia puede asignarse, al igual que en el caso de los maltenos, a que los asfaltenos de La Victoria y Guafita posean una estructura más enriquecida en esterres (Murgich et al., 1999 en Acevedo et al., 2007) en comparación con Silvestre y Sinco.

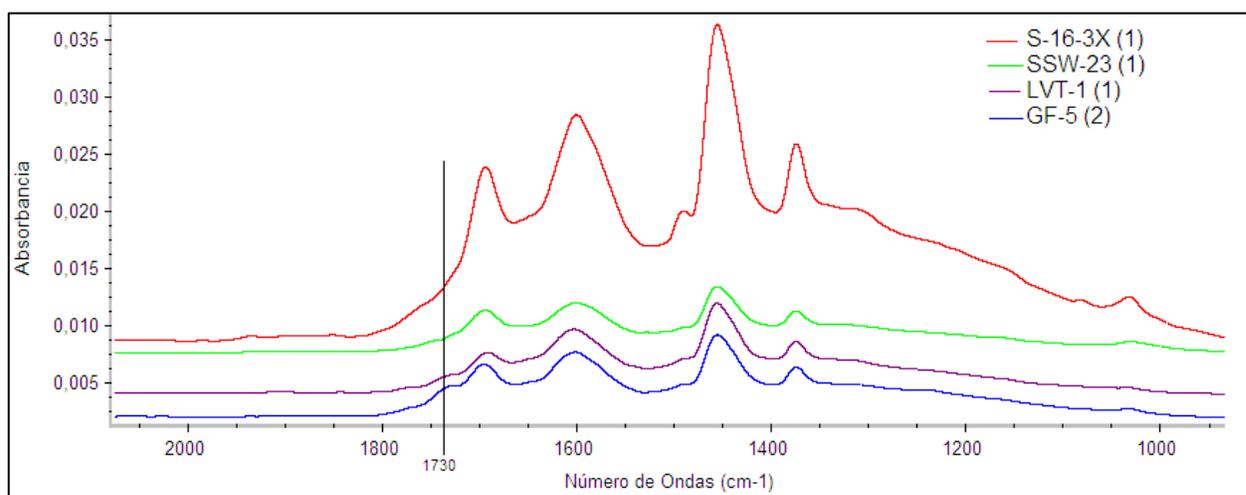


Figura 22. Comparación entre la zona 2 de los espectros de los asfaltenos de los diferentes campos.

De esta manera, un análisis cualitativo o descriptivo de los espectros de maltenos y asfaltenos para muestras de crudo de los campos La Victoria, Guafita, Silvestre y Sinco permitió obtener diferencias en la forma e intensidad de las bandas, para los maltenos, sin embargo para las muestras de asfaltenos se observa una mayor uniformidad. El rasgo principal que puede obtenerse de esta sección del análisis de resultados es la diferencia en la zona de aparición de señales asociadas con el grupo funcional carbonilo: según las observaciones mencionadas, los crudos de la Victoria y Guafita tienen una mayor proporción en su composición química de grupos funcionales ester, en comparación de los crudos de Silvestre y Sinco. Sin embargo, es importante

mencionar que la identificación inequívoca de las bandas de la zona del carbonilo como un grupo funcional u otro no puede realizarse sin un análisis complementario como por ejemplo RMN  $^{13}\text{C}$ .

### **Índices composicionales para las fracciones de maltenos y asfaltenos a partir de IRTF**

Los índices de aromaticidad, alifaticidad, ramificación, longitud de cadenas, carbonilo, sulfóxido, sustitución 1, sustitución 2, anillos aromáticos y  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  (tabla 8) fueron calculados para maltenos y asfaltenos, a continuación se discutirán los resultados obtenidos para cada uno de ellos.

#### **Maltenos**

Los resultados obtenidos para el análisis de los maltenos son presentados en la tabla 12.

Tabla 12. Índices obtenidos para la fracción de maltenos.

|         | ARO   | CV     | ALI   | CV     | RAM   | CV    | LON CAD | CV     | CARB  | CV     | SULFO | CV     | SUS1  | CV    | SUS2  | CV    | AN ARO | CV     | n/m   | CV     |
|---------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| LVT-1   | 0,011 | 8,069  | 0,109 | 2,000  | 0,271 | 1,083 | 0,030   | 10,894 | n.d.  | n.d.   | 0,003 | 5,677  | 0,206 | 1,963 | 0,275 | 1,133 | 0,011  | 2,527  | 0,357 | 1,392  |
| LVT-6   | 0,011 | 6,500  | 0,106 | 1,355  | 0,268 | 3,439 | 0,031   | 4,102  | 0,004 | 8,956  | 0,002 | 86,682 | 0,207 | 0,838 | 0,274 | 6,069 | 0,011  | 8,467  | 0,314 | 2,102  |
| LVT-7   | 0,011 | 17,252 | 0,107 | 3,806  | 0,271 | 0,582 | 0,034   | 8,190  | n.d.  | n.d.   | 0,003 | 13,667 | 0,192 | 4,885 | 0,259 | 2,924 | 0,011  | 8,202  | 0,323 | 1,386  |
| LVT-8   | 0,013 | 14,616 | 0,112 | 2,790  | 0,277 | 0,623 | 0,028   | 7,276  | 0,004 | 26,185 | 0,005 | 3,424  | 0,211 | 1,493 | 0,306 | 3,665 | 0,012  | 4,530  | 0,342 | 2,976  |
| GF-5    | 0,011 | 7,969  | 0,105 | 1,401  | 0,276 | 1,632 | 0,033   | 3,899  | 0,004 | 37,242 | 0,004 | 12,655 | 0,205 | 0,487 | 0,267 | 0,402 | 0,010  | 4,308  | 0,334 | 5,625  |
| GF-10   | 0,012 | 3,064  | 0,113 | 6,920  | 0,277 | 0,321 | 0,031   | 4,527  | 0,003 | 17,597 | 0,004 | 5,315  | 0,222 | 1,274 | 0,280 | 1,049 | 0,011  | 11,372 | 0,319 | 9,127  |
| GF-13   | 0,012 | 6,618  | 0,111 | 0,435  | 0,281 | 0,154 | 0,028   | 1,798  | 0,003 | 87,207 | 0,004 | 3,486  | 0,222 | 4,393 | 0,276 | 1,159 | 0,010  | 2,246  | 0,338 | 3,451  |
| SSW-2   | 0,009 | 4,173  | 0,111 | 0,364  | 0,277 | 0,512 | 0,026   | 2,831  | 0,005 | 9,651  | 0,006 | 3,925  | 0,231 | 2,164 | 0,326 | 3,698 | 0,012  | 2,001  | 0,348 | 0,403  |
| SSW-23  | 0,010 | 2,511  | 0,112 | 1,038  | 0,270 | 1,805 | 0,029   | 4,714  | 0,003 | 9,109  | 0,006 | 2,767  | 0,212 | 1,082 | 0,300 | 2,127 | 0,012  | 3,761  | 0,338 | 1,315  |
| SSW-43  | 0,010 | 10,161 | 0,127 | 9,207  | 0,274 | 1,193 | 0,033   | 5,184  | 0,005 | 19,343 | 0,006 | 5,691  | 0,212 | 2,764 | 0,302 | 1,674 | 0,017  | 14,388 | 0,341 | 4,217  |
| S-13-2X | 0,012 | 10,275 | 0,115 | 10,002 | 0,284 | 1,049 | 0,020   | 1,784  | 0,006 | 10,341 | 0,008 | 15,541 | 0,238 | 2,790 | 0,317 | 2,718 | 0,011  | 5,178  | 0,353 | 17,193 |
| S-16-3X | 0,012 | 5,135  | 0,121 | 2,318  | 0,283 | 1,276 | 0,021   | 11,434 | 0,006 | 4,193  | 0,008 | 1,870  | 0,225 | 5,142 | 0,319 | 2,203 | 0,013  | 4,408  | 0,411 | 10,857 |

ARO= Índice de aromaticidad, ALI= Índice de alifaticidad, RAM= Índice de ramificación, LON CAD= Índice de longitud de cadenas, CARB= Índice carbonilo, SULFO= Índice sulfóxido, SUS1= Índice sustitución 1, SUS2= Índice sustitución 2, AN ARO= Índice de anillos aromáticos, n/m= Índice nCH<sub>2</sub>/mCH<sub>3</sub>, CV= Coeficiente de variación, n.d.= no detectado.

De manera general, los índices carbonilo y sulfóxido presentan los mayores valores de coeficiente de variación, lo que puede estar asociado a la variación en la forma de la banda y a su baja intensidad. El resto de los índices registran valores bajos que solo en pocos casos superan el 10% de la medida, lo que confiere mayor fiabilidad a las interpretaciones realizadas a partir de los mismos.

De los diez índices calculados el índice de aromaticidad (figura 23) se presenta con valores similares o variaciones que entran dentro del rango de error del cálculo. Sin embargo, los maltenos del campo Silvestre muestran valores más bajos a los demás lo que sugiere que los mismos tienen una menor proporción de estructuras aromáticas (menor proporción de dobles enlace C=C aromático que puedan estar contribuyendo a la banda de absorción de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) en comparación con los maltenos de La Victoria, Guafita y Sinco. De manera análoga, el índice de alifaticidad (figura 24) presenta valores muy parecidos entre sí para todas las muestras estudiadas lo que sugiere una proporción similar de estructuras alifáticas en las muestras de maltenos estudiadas.

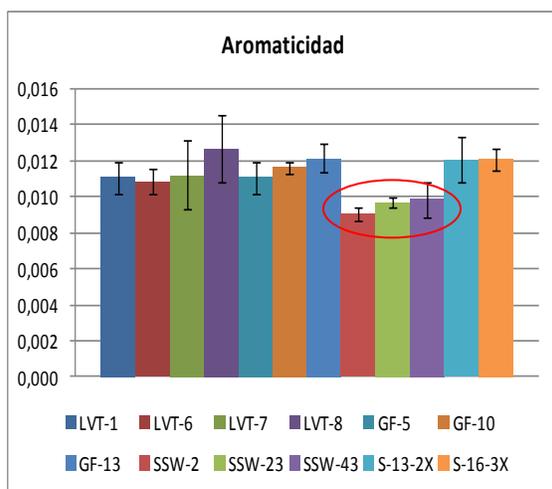


Figura 23. Índice de aromaticidad para las muestras de maltenos.

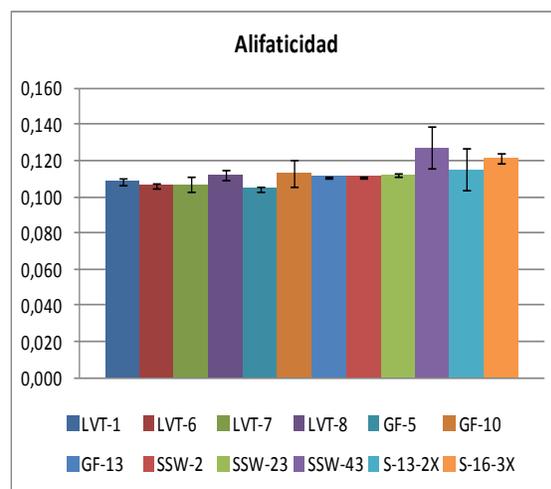


Figura 24. Índice de alifaticidad para las muestras de maltenos.

Al contrario del índice de alifaticidad, el índice de ramificación, representado gráficamente en la figura 25, muestra posibles diferencias composicionales entre

crudos, ya que al ser mayor para los maltenos del campo Sinco puede concluirse que estos crudos son los que presentan mayor proporción de estructuras ramificadas en comparación con los otros tres, además, es Sinco el campo con los crudos más pesados (15°API según López et al., 1998) por lo que el aumento en la proporción de ramificaciones dentro de la estructura de los maltenos puede estar generando la mayor viscosidad del crudo que se ve reflejada físicamente en la menor gravedad API del grupo.

El índice de longitud de cadenas (figura 26) presenta un comportamiento diferente y sugiere que los maltenos del campo Sinco tienen las cadenas más cortas del grupo de muestras de maltenos estudiadas. De estos dos índices puede concluirse que las cadenas alifáticas del campo Sinco son diferentes composicionalmente al resto de las cadenas siendo más cortas pero más ramificadas, ya que para ambos índices toman valores que los separan de la tendencia y nuevamente esta característica estructural de sus cadenas puede ser el factor condicionante en su baja gravedad API en comparación con los otros tres crudos.

En adición, ésta característica estructural de las cadenas alquílicas puede asociarse al proceso de biodegradación que han experimentado los crudos del campo Sinco, debido a que al biodegradarse un crudo son alteradas preferencialmente las cadenas lineales (por lo que al finalizar el proceso son más cortas) y éste proceso afecta comparativamente muy poco a las cadenas ramificadas (Peters et al., 2005).

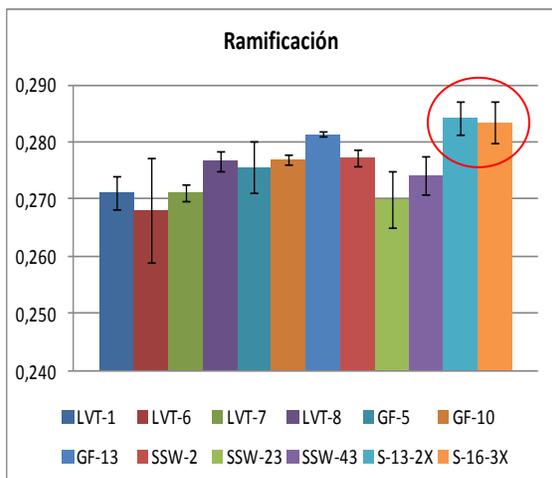


Figura 25. Índice de ramificación para las muestras de maltenos.

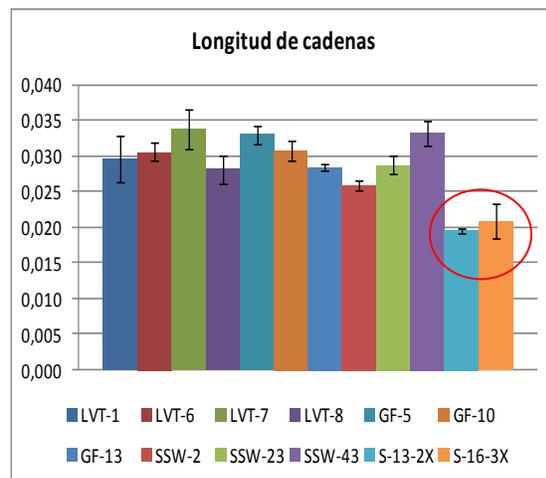


Figura 26. Índice de longitud de cadenas para las muestras de maltenos.

El índice carbonilo, representado gráficamente en la figura 27, toma los mayores valores para las muestras provenientes del campo Sinco, lo que las separa del resto de las muestras (con excepción de la muestra SSW-2 que también presenta un valor elevado comparativamente), en este caso también puede asociarse al proceso de biodegradación acontecido en éste campo que genera crudos con mayor proporción de ácidos carboxílicos (Peters et al., 2005). Sin embargo, debe recordarse que los datos aportados por éste índice tienen un error asociado que abarca un rango de 4 a 87%.

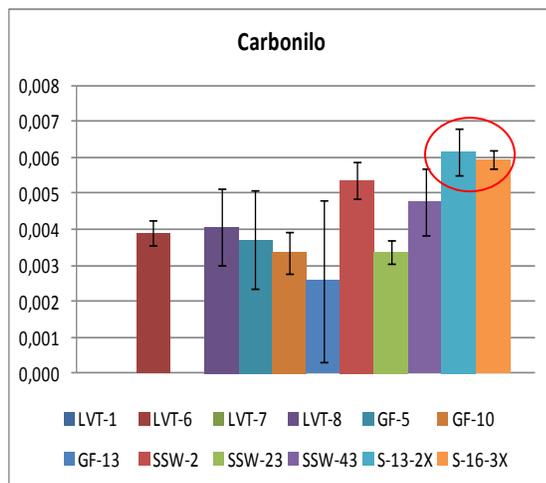


Figura 27. Índice carbonilo para las muestras de maltenos.

A partir del índice sulfóxido (figura 28) se pueden identificar tres grupos de maltenos: un grupo con los menores valores conformado por los maltenos de los campos La Victoria y Guafita (exceptuando LVT-8), indicando las menores proporciones de este grupo funcional, un grupo con valores intermedios conformado por los maltenos provenientes del campo Silvestre (entrando en este grupo la muestra LVT-8), observándose proporciones intermedias del grupo funcional, y por último un grupo con los mayores valores del índice sulfóxido en los maltenos provenientes del campo Sinco, donde se encuentran las muestras con mayor proporción del grupo funcional.

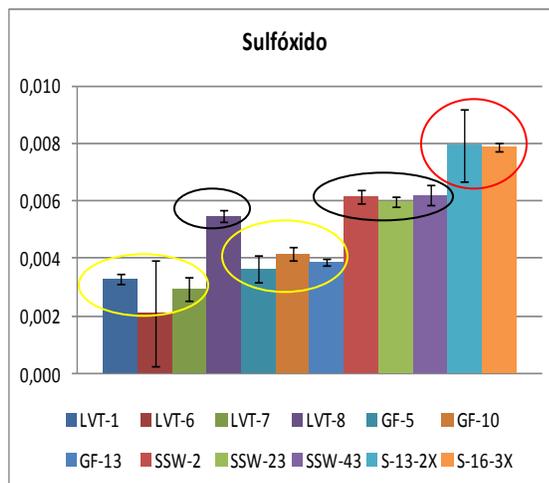


Figura 28. Índice sulfóxido para las muestras de maltenos.

Los valores de los índices Sustitución 1 y Sustitución 2 se encuentran dentro del mismo margen de error para todas las muestras de maltenos (figuras 29 y 30). En el caso del índice de sustitución 2, se observa un ligero aumento hacia los maltenos de los campos Silvestre y Sinco lo que sugiere que las estructuras aromáticas difieren de las de los campos Guafita y La Victoria, siendo para Silvestre y Sinco unas estructuras menos policondensadas, con menos hidrógeno adyacente 2 y 3 comparado con el total de hidrógenos aromáticos (Permanyer et al., 2002), es decir, mayor cantidad de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  sustituyendo o sirviendo de puente entre los anillos.

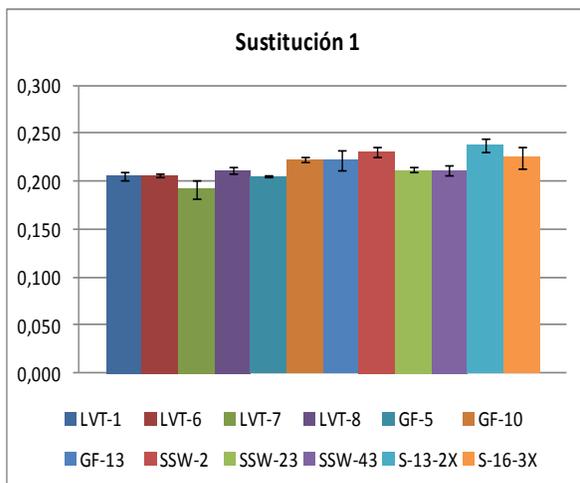


Figura 29. Índice sustitución 1 para las muestras de maltenos.

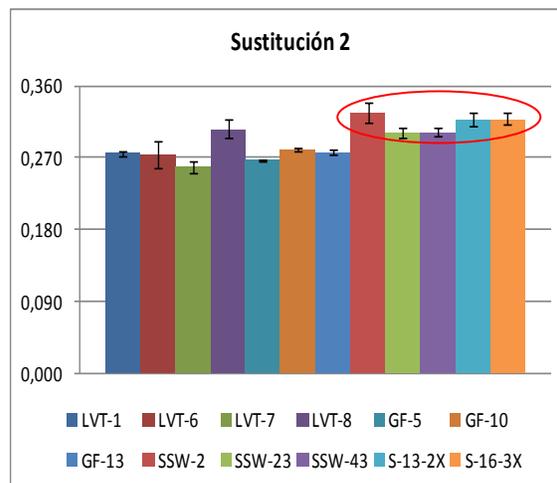


Figura 30. Índice sustitución 2 para las muestras de maltenos.

De manera similar, los índices de anillos aromáticos y  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  no muestran variabilidad en el grupo de maltenos estudiados, como se observa en las figuras 31 y 32, indicando que los mismos presentan proporciones similares de anillos aromáticos y relación metileno/metilo en las cadenas alquílicas, o diferencias no apreciables mediante la técnica utilizada. Sin embargo, en el caso del índice de anillos aromáticos la muestra SSW-43 presenta un comportamiento diferente al resto de las muestras lo que sugiere una mayor proporción de anillos aromáticos en su estructura.

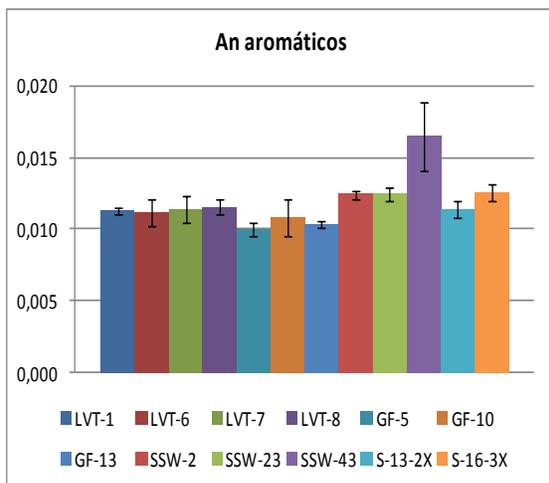


Figura 31. Índice anillos aromáticos para las muestras de maltenos.

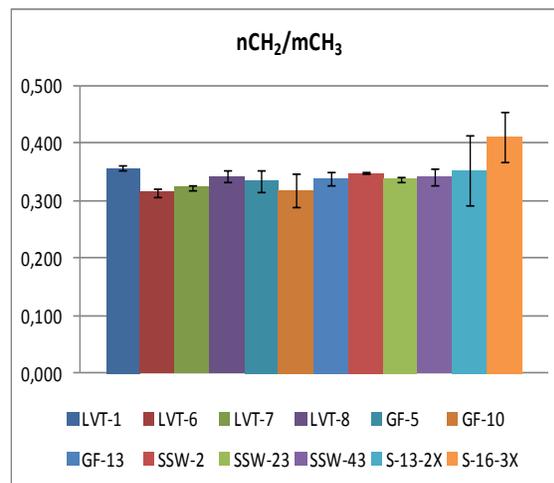


Figura 32. Índice nCH<sub>2</sub>/mCH<sub>3</sub> para las muestras de maltenos.

## Asfaltenos

Los resultados obtenidos para el cálculo de los índices composicionales correspondientes a la fracción de asfaltenos son mostrados en la tabla 13. Se observa un incremento de los coeficientes de variación en los asfaltenos, en comparación con los maltenos, lo que puede estar asociado en primer lugar a la aparición de las bandas en la mayoría de los casos no como singletes (como en el caso de los maltenos) sino como multipletes (en especial en la zona 2), como consecuencia de la mayor complejidad de la estructura de los asfaltenos que incluye mayor número de enlaces de diferente naturaleza e interacción entre ellos, y en segundo lugar al tratamiento de la muestra; porque mientras que para el caso de los maltenos la muestra fue colocada directamente en el cristal de ZnSe, los asfaltenos requirieron un tratamiento previo de disolución y realización de una película sobre el cristal. Al conllevar más y diferentes pasos de análisis, este procedimiento puede estar contribuyendo al aumento del error en las medidas.

Tabla 13. Índices obtenidos para la fracción de asfaltenos.

|         | ARO   | CV     | ALI   | CV     | RAM   | CV     | LON CAD | CV     | CARB  | CV     | SULFO | CV     | SUS 1 | CV     | SUS 2 | CV    | AN ARO | CV     | n/m   | CV     |
|---------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| LVT-1   | 0,085 | 2,485  | 0,153 | 5,009  | 0,291 | 4,638  | 0,015   | 9,083  | 0,027 | 2,693  | 0,004 | 15,615 | 0,434 | 5,461  | 0,359 | 3,002 | 0,011  | 4,679  | 0,352 | 7,269  |
| LVT-6   | 0,097 | 10,940 | 0,160 | 6,471  | 0,267 | 4,281  | 0,016   | 19,376 | 0,045 | 35,557 | 0,005 | 20,169 | 0,435 | 6,100  | 0,364 | 2,966 | 0,011  | 18,078 | 0,364 | 5,661  |
| LVT-7   | 0,100 | 4,122  | 0,178 | 8,220  | 0,270 | 10,108 | 0,030   | 28,511 | 0,045 | 2,477  | 0,007 | 21,140 | 0,455 | 2,706  | 0,372 | 4,889 | 0,015  | 11,263 | 0,320 | 27,011 |
| LVT-8   | 0,091 | 4,334  | 0,163 | 4,178  | 0,298 | 1,086  | 0,021   | 24,149 | 0,036 | 5,278  | 0,005 | 8,172  | 0,454 | 6,725  | 0,373 | 1,670 | 0,011  | 14,503 | 0,365 | 0,615  |
| GF-5    | 0,091 | 5,225  | 0,159 | 6,652  | 0,302 | 4,585  | 0,018   | 44,106 | 0,040 | 4,551  | 0,007 | 20,024 | 0,496 | 10,272 | 0,333 | 6,925 | 0,009  | 24,943 | 0,353 | 5,584  |
| GF-10   | 0,091 | 3,816  | 0,158 | 4,260  | 0,297 | 4,310  | 0,022   | 33,204 | 0,035 | 1,314  | 0,005 | 4,882  | 0,437 | 4,816  | 0,377 | 4,705 | 0,014  | 9,141  | 0,367 | 1,301  |
| GF-13   | 0,084 | 7,843  | 0,145 | 7,623  | 0,304 | 6,072  | 0,025   | 21,165 | 0,032 | 14,104 | 0,004 | 14,344 | 0,410 | 4,634  | 0,387 | 1,165 | 0,014  | 10,028 | 0,356 | 0,853  |
| SSW-2   | 0,102 | 4,887  | 0,172 | 10,619 | 0,317 | 3,419  | 0,032   | 25,671 | 0,041 | 7,595  | 0,008 | 23,116 | 0,433 | 1,240  | 0,384 | 2,368 | 0,015  | 18,334 | 0,372 | 0,826  |
| SSW-23  | 0,078 | 4,956  | 0,138 | 0,716  | 0,321 | 4,790  | 0,014   | 28,113 | 0,031 | 1,276  | 0,010 | 12,722 | 0,411 | 4,811  | 0,381 | 3,764 | 0,012  | 12,557 | 0,397 | 0,352  |
| SSW-43  | 0,109 | 19,996 | 0,179 | 19,246 | 0,316 | 3,265  | 0,028   | 57,753 | 0,042 | 21,684 | 0,012 | 12,745 | 0,435 | 4,537  | 0,376 | 4,737 | 0,017  | 41,864 | 0,377 | 7,247  |
| S-13-2X | 0,090 | 9,028  | 0,163 | 4,448  | 0,316 | 0,426  | 0,021   | 15,015 | 0,032 | 8,005  | 0,007 | 4,239  | 0,455 | 6,359  | 0,379 | 7,016 | 0,012  | 15,350 | 0,371 | 1,240  |
| S-16-3X | 0,098 | 2,027  | 0,186 | 2,454  | 0,312 | 1,283  | 0,035   | 1,054  | 0,038 | 3,826  | 0,009 | 9,726  | 0,433 | 2,476  | 0,394 | 0,971 | 0,017  | 6,277  | 0,379 | 10,889 |

ARO= Índice de aromaticidad, ALI= Índice de alifaticidad, RAM= Índice de ramificación, LON CAD= Índice de longitud de cadenas, CARB= Índice carbonilo, SULFO= Índice sulfóxido, SUS1= Índice sustitución 1, SUS2= Índice sustitución 2, AN ARO= Índice de anillos aromáticos, n/m= Índice nCH<sub>2</sub>/mCH<sub>3</sub>, CV= Coeficiente de variación.

De manera similar al caso de los maltenos, los índices aromaticidad y alifaticidad (figuras 33 y 34) a pesar de poseer coeficientes de variación que van desde 0,3 a 19% no muestran una diferenciación para los asfaltenos de cada campo. En el caso del índice de ramificación, representado gráficamente en la figura 35, los valores que se observan son muy similares para los asfaltenos en estudio y en los casos en que se observan diferencias las mismas están dentro del error asociado al cálculo del índice.

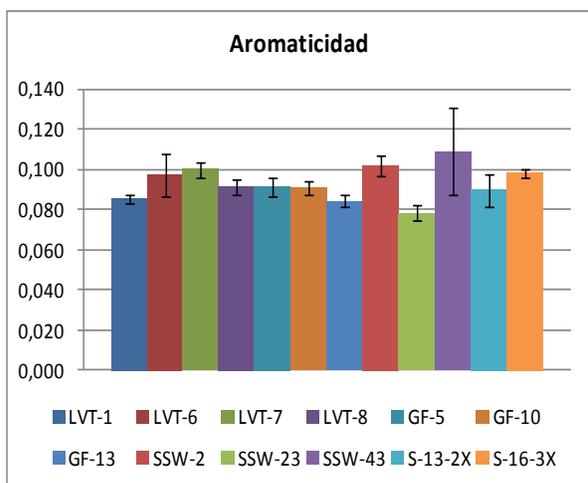


Figura 33. Índice aromaticidad para las muestras de asfaltenos.

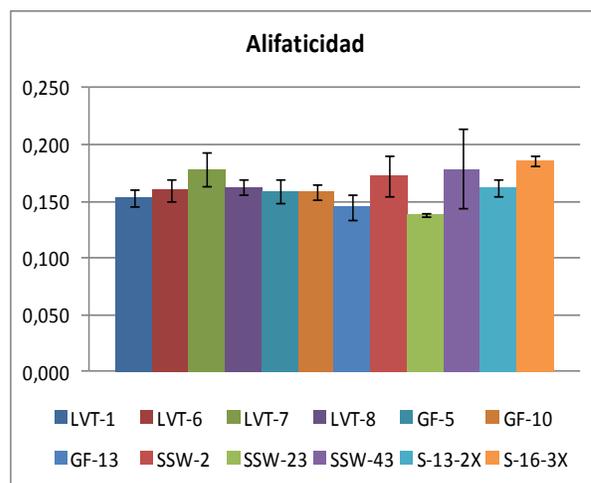


Figura 34. Índice alifaticidad para las muestras de asfaltenos.

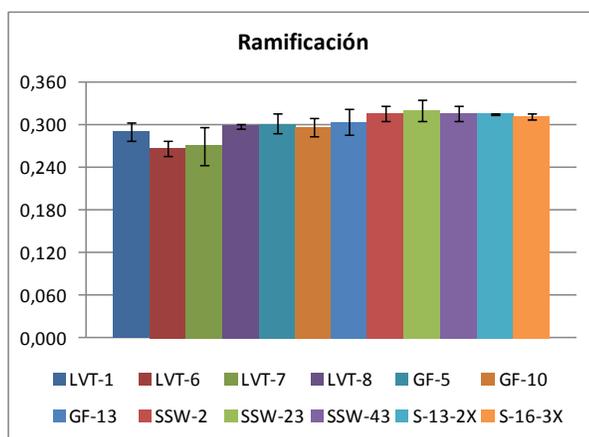


Figura 35. Índice ramificación para las muestras de asfaltenos.

Asimismo, el índice de longitud de cadenas (figura 36) no debe ser tomado en cuenta para la realización de interpretaciones en el caso de los asfaltenos porque los coeficientes de variación son muy elevados y variables (van desde 1 a 57 %) (tabla 13).

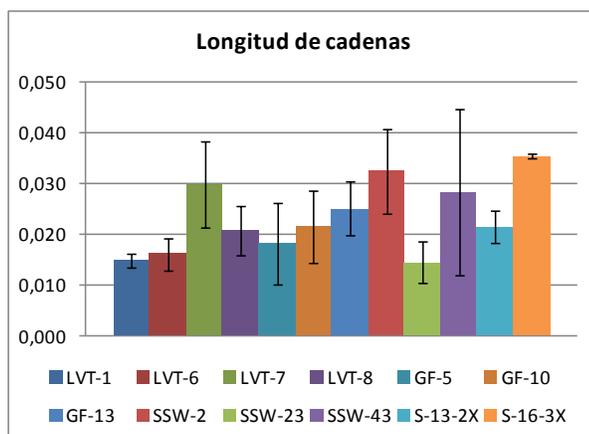


Figura 36. Índice longitud de cadenas para las muestras de asfaltenos.

El índice carbonilo, presentado en la figura 37, presenta valores similares a lo largo de la totalidad de muestras de asfaltenos estudiados lo que es indicativo que la proporción del grupo funcional carbonilo en las muestras no presenta variaciones significativas. En la figura 38 se observa como el índice sulfóxido presenta los mayores valores para los asfaltenos del campo Silvestre, lo que indica la mayor proporción del grupo funcional sulfóxido en ellos. Esta característica composicional puede atribuirse al ambiente de formación de los crudos provenientes de este campo, ya que la litología de la roca fuente es carbonática (López et al., 1998) y este tipo de litología genera crudos ricos en azufre por las condiciones reductoras del ambiente de sedimentación (Peters et al., 2005).

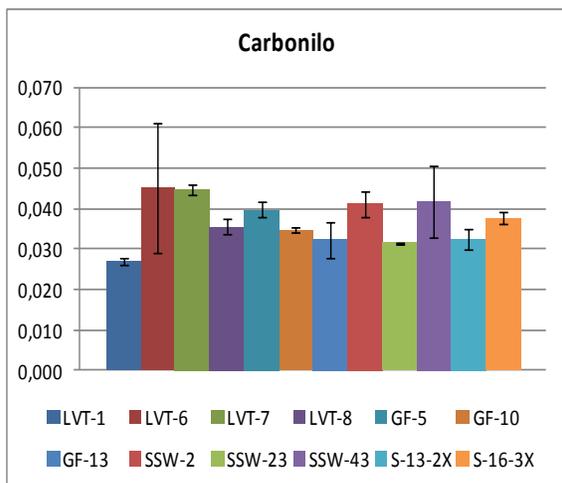


Figura 37. Índice carbonilo para las muestras de asfaltenos.

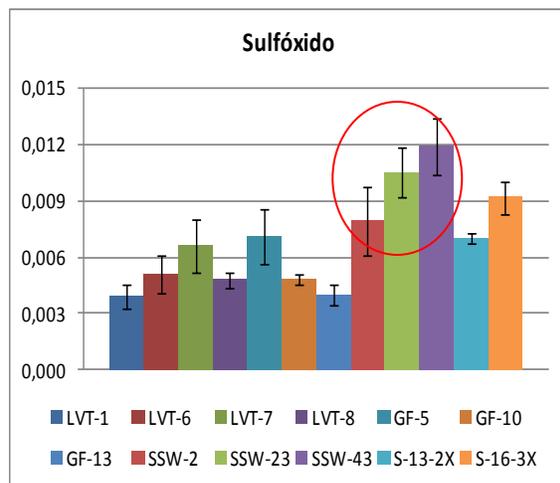


Figura 38. Índice sulfóxido para las muestras de asfaltenos.

Los índices sustitución 1 y 2 (figuras 39 y 40) muestran poca diferencia entre los asfaltenos de los diferentes campos estudiados con coeficientes de variación que no superan el 10% del valor, lo que sugiere que los núcleos aromáticos en la estructura de los asfaltenos de los cuatro campos presentan similares sustituciones y policondensaciones.

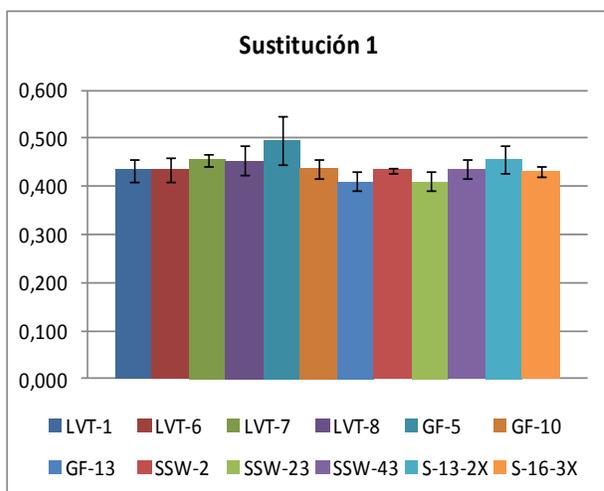


Figura 39. Índice sustitución 1 para las muestras de asfaltenos.

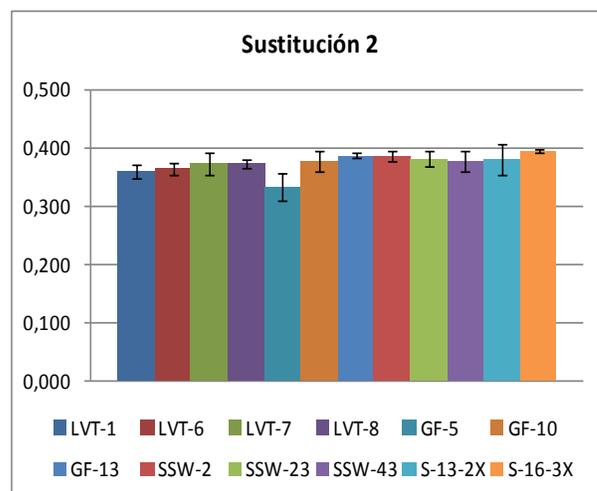


Figura 40. Índice sustitución 2 para las muestras de asfaltenos.

De manera similar, los índices de anillos aromáticos y  $n\text{CH}_2/\text{mCH}_3$  (figuras 41 y 42) toman valores similares para los asfaltenos de los campos en estudio, lo que composicionalmente sugiere una proporción similar de anillos aromáticos y una relación similar de metilenos/metilos en las cadenas alifáticas.

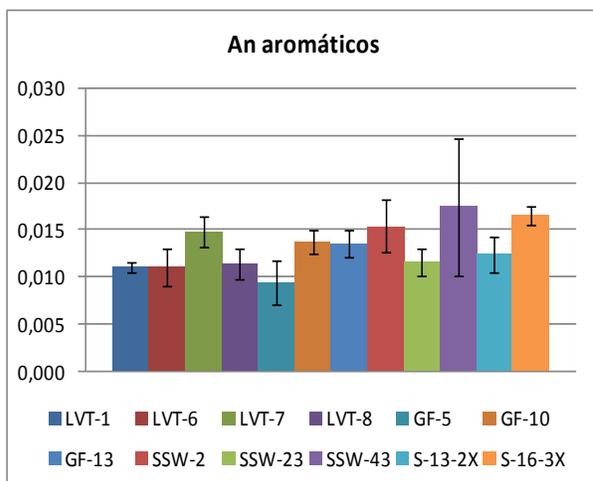


Figura 41. Índice anillos aromáticos para las muestras de asfaltenos.

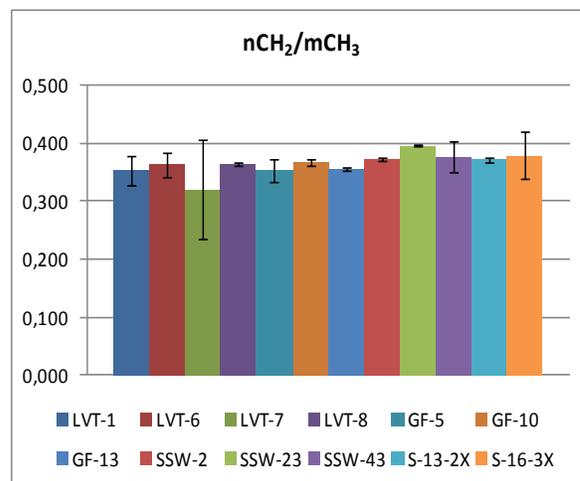


Figura 42. Índice  $n\text{CH}_2/\text{mCH}_3$  para las muestras de asfaltenos.

Los índices calculados a partir de información obtenida mediante IRTF proporcionaron información importante que permite separar grupos de maltenos con bases composicionales, mas no así de asfaltenos. En el caso de los maltenos el campo Sinco muestra características que lo separan del resto de las muestras, atribuyéndose este hecho a la biodegradación acontecida en este campo. Por otro lado, los asfaltenos no parecen diferenciarse tan claramente, lo que puede ser consecuencia de una mayor uniformidad química entre los asfaltenos de los campos estudiados, su aislamiento como una sola fracción del crudo o su resistencia a procesos de biodegradación.

### Comparación entre índices calculados a partir de IRTF para maltenos y asfaltenos

En la figura 43 puede observarse la comparación realizada entre los índices de aromaticidad de maltenos y asfaltenos.

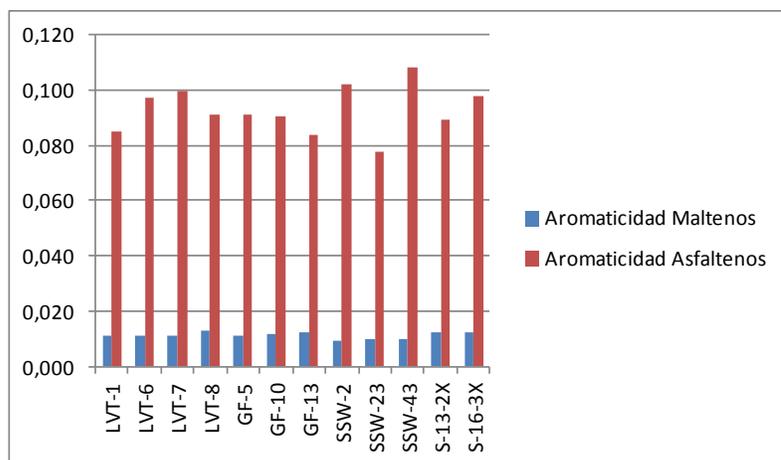


Figura 43. Comparación del índice de aromaticidad para maltenos y asfaltenos.

Es notable la gran diferencia que existe entre la aromaticidad de maltenos y asfaltenos, siendo la de asfaltenos aproximadamente 10 veces mayor a la de maltenos. Esta marcada diferencia se debe a las estructuras de los componentes de cada fracción, la estructura propuesta para los asfaltenos está conformada por una gran cantidad de anillos aromáticos, siete según Acevedo et al. (2007) y ocho según Mullins (2010), por el contrario los maltenos, compuestos por las fracciones de saturados, aromáticos y resinas presentan una menor proporción de anillos aromáticos policondensados.

En el caso del índice de ramificación para ambas fracciones (figura 44) se observa que los valores obtenidos son muy similares aunque con un ligero aumento en los asfaltenos. De este índice puede concluirse que la estructura de los asfaltenos presenta un número similar de ramificaciones al compararla con la estructura de los hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas.

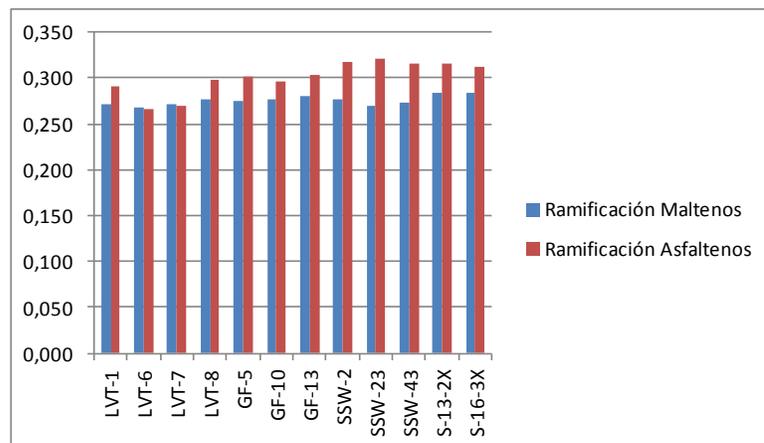


Figura 44. Comparación del índice de ramificación para maltenos y asfaltenos.

Por su parte, el índice carbonilo (figura 45) es aproximadamente 10 veces mayor en los asfaltenos con respecto a los maltenos, lo que permite afirmar que la proporción de grupos funcionales carbonilo es mucho mayor en la fracción de asfaltenos, además, este grupo funcional no se encuentra en la fracción de saturados, solo en la de aromáticos y resinas por lo que su proporción es baja cuando se compara con los asfaltenos, donde se encuentra en mayor cantidad.

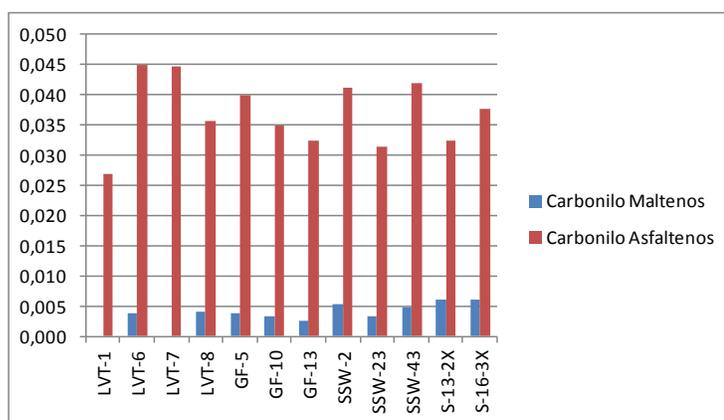


Figura 45. Comparación del índice carbonilo para maltenos y asfaltenos.

El índice sulfóxido (figura 46) muestra un comportamiento similar al del índice carbonilo, indicando mayor proporción de grupos funcionales sulfóxido en la estructura de los asfaltenos.

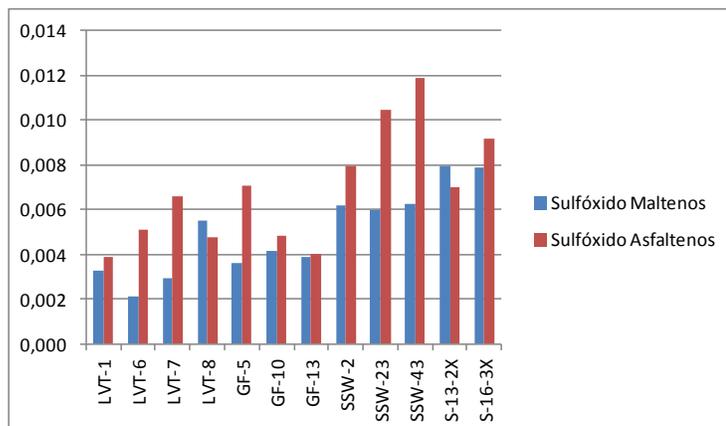


Figura 46. Comparación del índice sulfóxido para maltenos y asfaltenos.

En el caso de los índices de sustitución 1 y 2 (figuras 47 y 48) se presentan mayores valores para la fracción de asfaltenos, lo que demuestra una estructura con más estructuras aromáticas adyacentes (policondensación) para los asfaltenos el comparación con los maltenos, así como una estructura con más estructuras aromáticas unidas por cadenas alquílicas para los asfaltenos nuevamente.

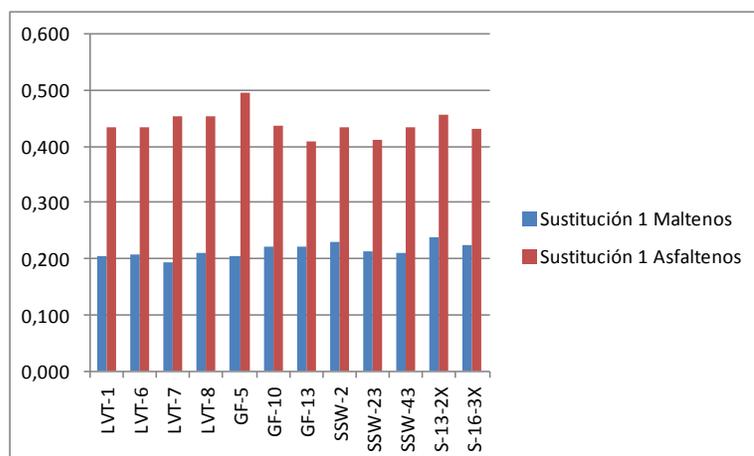


Figura 47. Comparación del índice sustitución 1 para maltenos y asfaltenos.

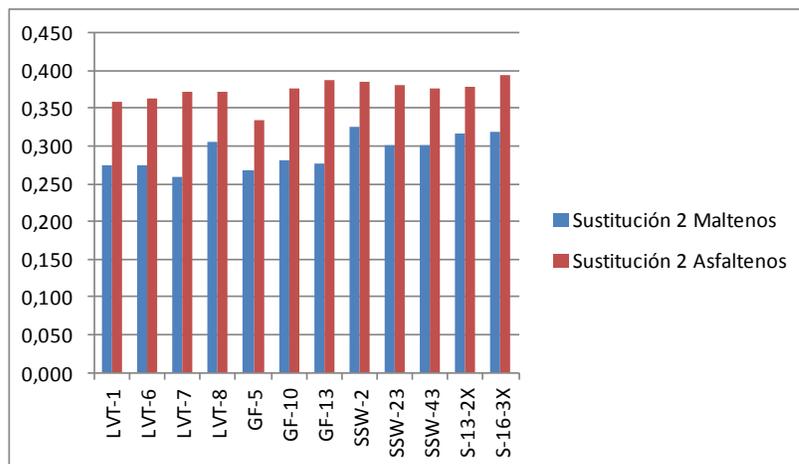


Figura 48. Comparación del índice sustitución 2 para maltenos y asfaltenos.

Por último, los índices de longitud de cadenas, anillos aromáticos y  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  no muestran valores significativamente diferentes para maltenos y asfaltenos.

### **Cambios en la composición química de maltenos y asfaltenos a partir del análisis por IRTF**

Con el objetivo de distinguir cambios en la composición química de las fracciones de maltenos y de asfaltenos a partir de IRTF fueron graficadas las relaciones para los índices sustitución 2 vs aromaticidad, alifaticidad vs aromaticidad y longitud de cadenas vs alifaticidad (Permanyer et al., 2002; 2005; 2007; Abbas et al., 2006 y Quintero, 2011) para ambas fracciones. Al graficar las relaciones para los maltenos se observaron claros cambios más claros en los índices que indican diferencias en su composición química (figuras 49, 50 y 51). Para el caso de la fracción de asfaltenos, éstos mostraron una alta dispersión en los puntos graficados, lo que no permitió agrupar los campos por características de composición química (figuras 52, 53 y 54). Este hecho se deriva de que los índices calculados a partir de IRTF para la fracción de asfaltenos en pocos casos (con excepción del índice sulfóxido) pudieron aportar información que permitiera asignar características composicionales, como se observa en las figuras de la 33 a la 42.

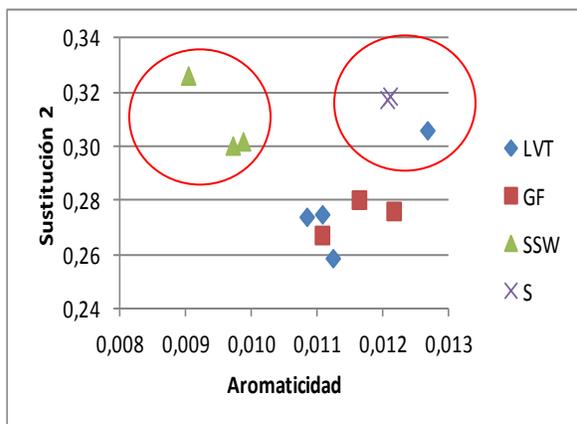


Figura 49. Relación entre los índices sustitución 2 vs aromaticidad para los maltenos en estudio.

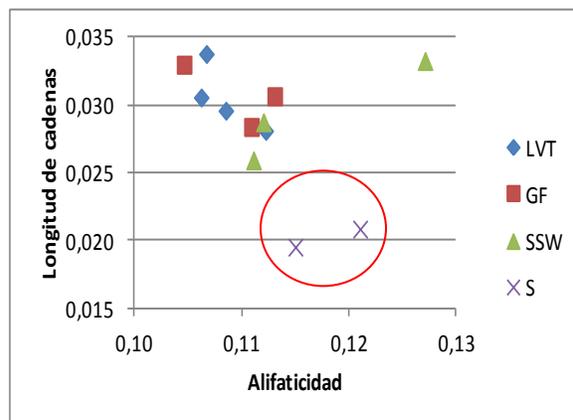


Figura 50. Relación longitud de cadenas vs alifaticidad para los maltenos en estudio.

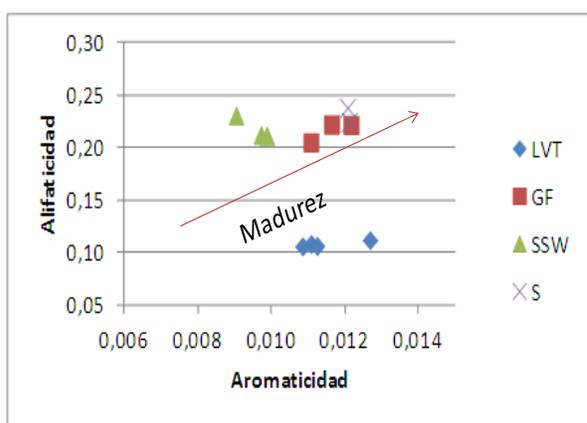


Figura 51. Relación alifaticidad vs aromaticidad para los maltenos en estudio.

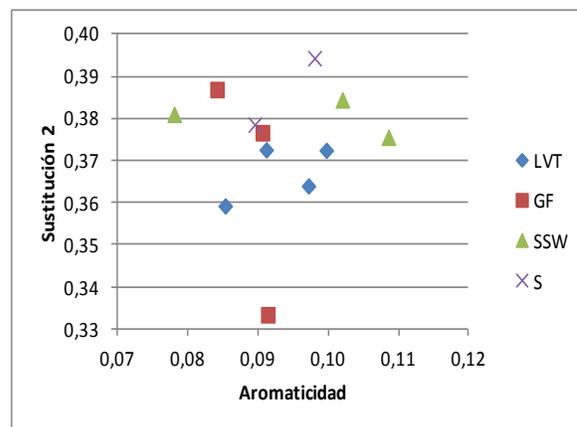


Figura 52. Relación entre los índices sustitución 2 vs aromaticidad para los asfaltos en estudio.

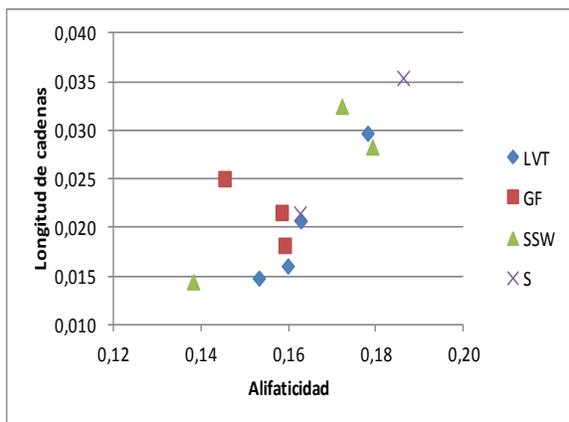


Figura 53. Relación longitud de cadenas vs alifaticidad para los asfaltenos en estudio.

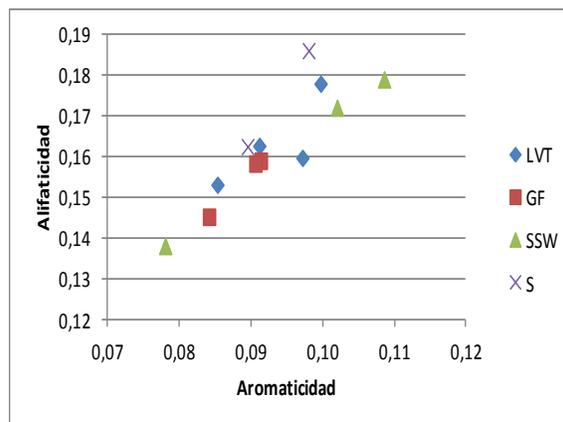


Figura 54. Relación alifaticidad vs aromaticidad para los asfaltenos en estudio.

La gráfica de correlación entre los índices sustitución 2 vs aromaticidad para los maltenos (figura 49) muestra una tendencia que separa a los maltenos del campo Silvestre del resto de los maltenos de los campos. Las muestras del campo Silvestre contienen la menor cantidad de estructuras aromáticas con baja condensación. De manera inversa, los maltenos de los campos La Victoria, Guafita y Sinco presentan la mayor cantidad de estructuras aromáticas, sin embargo, el grado de condensación se presenta similar para los maltenos tanto del campo Silvestre como del campo Sinco (y la muestra LVT-8) y es menor para el resto de las muestras

Por su parte, al graficar la relación entre los índices longitud de cadenas vs alifaticidad en los maltenos se observa la distinción entre maltenos del campo Sinco del resto de los maltenos, de lo cual se puede interpretar que los maltenos del campo Sinco presentan el mayor grado de estructuras aromáticas, pero con cadenas más cortas al compararlos con las demás muestras (figura 50).

La relación entre los índices alifaticidad vs aromaticidad, muy eficaz para comparar crudos con distinta madurez ya que los mayores valores de esta relación se presentan en los crudos más maduros (Permanyer et al., 2005). Para el caso de las muestras de maltenos del campo Sinco se observan los mayores valores y los menores para el

campo La Victoria lo que sugiere que los crudos del campo Sinco poseen mayor madurez y los crudos del campo La Victoria menor (figura 51), resultado que va de acuerdo con López et al. (1998) a través del estudio de biomarcadores de los crudos de la cuenca en estudio.

### Relación de los índices calculados a partir de IRTF con variables geoquímicas

En primer lugar, fue determinada la relación entre los índices de aromaticidad y alifaticidad con el parámetro de isomerización de los esteranos  $C_{29}$  20S/20S+20R como sugiere Permanyer et al. (2005). Esta relación de biomarcadores es frecuentemente utilizada para crudos inmaduros a maduros (hasta un valor de 0,9 de reflectancia de vitrinita). Tiene su base en que con la madurez aumenta la proporción del isómero 20S (de origen químico) con respecto al 20R (de origen biológico) (Peters et al., 2005).

Las mejores tendencias son las obtenidas a partir de los índices de los maltenos (figura 55), ya que los asfaltenos presentan una relación muy baja con el parámetro de isomerización de los esteranos (figura 56).

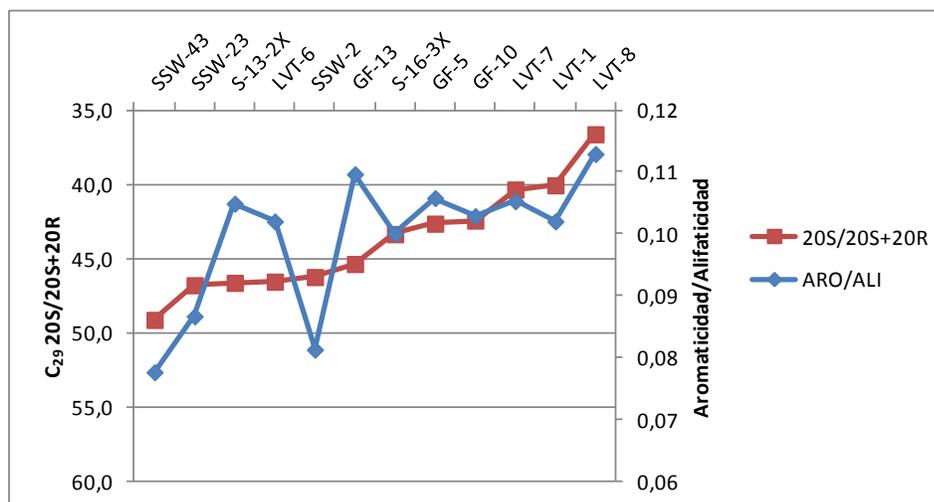


Figura 55. Relación entre el índice de aromaticidad/índice de alifaticidad e isomerización de los esteranos para los maltenos de los campos en estudio. Datos  $C_{29}$  20S/20S+20R tomados de López et al. (1998).

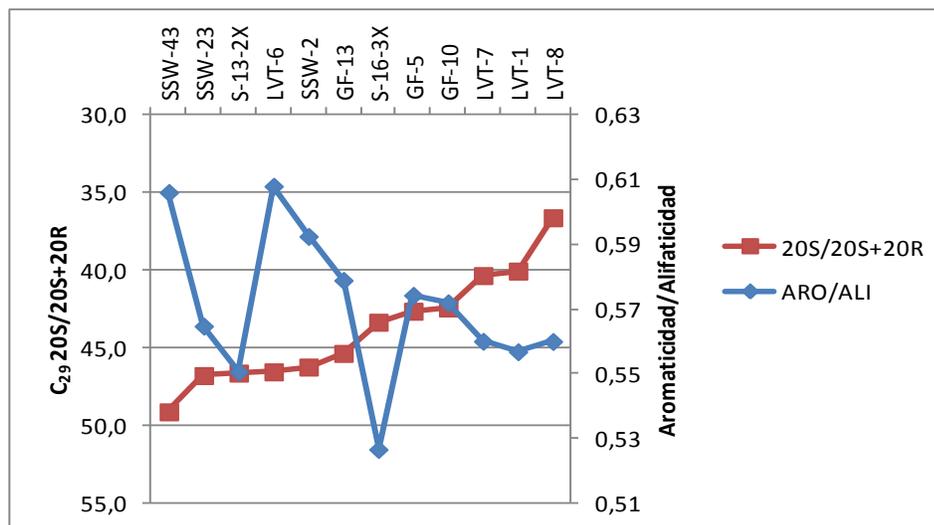


Figura 56. Relación entre el índice de aromaticidad/índice de alifaticidad e isomerización de los esteranos para los asfaltenos de los campos en estudio. Datos  $C_{29} 20S/20S+20R$  tomados de López et al. (1998).

A partir de la figura 55 puede observarse la tendencia que siguen los parámetros de isomerización de los esteranos y la relación entre el Índice de aromaticidad/Índice de alifaticidad en relación a la madurez. A medida que la madurez de los crudos aumenta, también se observa un incremento en la relación  $C_{29} 20S/20S+20R$  (Peters et al., 2005). Con el aumento de esta relación puede observarse una tendencia de disminución de la relación entre los índices de aromaticidad/alifaticidad, que se explica por el incremento de alifaticidad en los crudos con el avance de la madurez, lo que permite sugerir su utilidad como parámetro para comparar madurez entre un grupo de maltenos.

Por otro lado, al graficar el índice de longitud de cadenas junto con la relación entre isoprenoides pristano/fitano se observa un aumento proporcional entre ambos. La relación pristano/fitano es usada como indicador de condiciones redox del ambiente de sedimentación, a medida que esta relación aumenta se infieren condiciones más oxidantes en el ambiente de sedimentación ya que se favorece la presencia de pristano (Peters et al., 2005). En la figura 57 se observa como la relación pristano/fitano es mayor para los crudos de los campos La Victoria y Guafita (asociándose para ellos

condiciones subóxicas a disóxicas en el ambiente de sedimentación) y menor para los campos Silvestre y Sinco (asociándose para ellos condiciones anóxicas en el ambiente de sedimentación). Junto con esta disminución, se observa una tendencia de disminución en el índice longitud de cadenas, de lo cual puede proponerse que los crudos generados bajo condiciones más reductoras presentan las cadenas más cortas en la estructura de la fracción de maltenos. Esta característica junto con otros parámetros de biomarcadores indicadores de condiciones redox del ambiente de sedimentación (Pristano/ $n$ -C<sub>17</sub> y Fitano/ $n$ -C<sub>18</sub> para crudos no biodegradados) permiten proponer éste índice como indicador de condiciones redox en el ambiente de sedimentación.

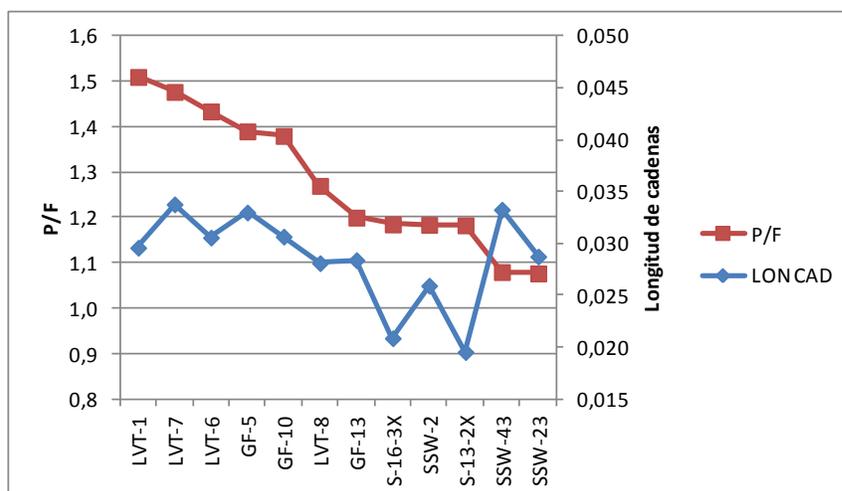


Figura 57. Relación entre el índice de longitud de cadenas y la relación Pristano/Fitano para los maltenos de los campos en estudio. Datos de Pristano/Fitano tomados de López et al. (1998).

## CONCLUSIONES

A partir del estudio de las fracciones de maltenos y asfaltenos para crudos de la cuenca Barinas-Apure a través de la técnica IRTF-RTA se obtienen las siguientes conclusiones:

- En los espectros de maltenos y asfaltenos, obtenidos a partir de IRTF fueron identificadas tres zonas de aparición de bandas en donde se logró discriminar las bandas relativas a movimientos de  $\nu$  C-H aromático,  $\nu$  C-H alifático de grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ ,  $\nu$  C=O de grupos de ácidos carboxílicos, cetonas y amidas,  $\nu$  C=O en sistemas aromáticos,  $\delta_{\text{as}}$  C-H del grupo  $\text{CH}_3$  y  $\delta_{\text{s}}$  C-H (tijereteo) del grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\delta_{\text{s}}$  C-H (tijereteo) del grupo  $\text{CH}_3$ ,  $\tau$  y  $\omega$  C-H en  $\text{CH}_2$ ,  $\nu$  C-O en ésteres,  $\rho$   $\text{CH}_3$  o ar C-H  $\delta$  en el plano,  $\nu$  S=O Grupos sulfóxidos,  $\omega$  C-H y  $\tau$  C-H sistemas aromáticos condensados y  $\rho$   $\text{CH}_2$  oscilación en fase.
- Las diferencias en la aparición de bandas en los espectros de maltenos y asfaltenos son observadas en la zona 2, siendo la principal diferencia que la banda asociada al movimiento de alargamiento del enlace C=O aparece hacia  $1700 \text{ cm}^{-1}$  para grupos de maltenos con una composición más ácida (Silvestre y Sinco), mientras que para maltenos con una composición con mayor presencia del grupo funcional éster (Guafita y La Victoria) la banda aparece hacia  $1730 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente.
- El análisis cuantitativo de los índices calculados demostró que para la fracción de maltenos, los mayores valores de coeficientes de variación se observan en los índices carbonilo y sulfóxido mientras que para la fracción de asfaltenos los mayores valores se presentan en el índice de longitud de cadenas.
- Los índices de aromaticidad, ramificación, longitud de cadenas, carbonilo, sulfóxido y sustitución 2 permitieron separar grupos de maltenos, mas no así de asfaltenos.

- Los maltenos del campo Sinco muestran características composicionales que los separan del resto de las muestras, atribuyéndose este hecho a la biodegradación acontecida en este campo.
- A partir de las relaciones entre los índices de sustitución 2 vs aromaticidad, longitud de cadenas vs alifaticidad y alifaticidad vs aromaticidad fue posible discriminar los maltenos de la cuenca Barinas-Apure en función de su composición química y madurez.
- La relación entre el índice de aromaticidad/alifaticidad para los maltenos es inversamente proporcional con la isomerización de los esteranos  $C_{29}$ , mientras que la relación entre el índice de longitud de cadenas y pristano/fitano es directamente proporcional demostrando la utilidad de la técnica como parámetro alternativa en geoquímica orgánica.

## RECOMENDACIONES

- Relacionar los resultados obtenidos mediante IRTF con datos de análisis elemental, así como otros parámetros moleculares.
- Realizar estudios similares utilizando crudos que varíen más ampliamente en cuanto al origen, composición y características químicas.

## REFERENCIAS

- Abbas, O., Dupuy, N., Rebufa, C., Vrielynck, L., Kister, J. y Permanyer, A. (2006). 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. *Applied Spectroscopy* 60, 304-314.
- Acevedo, S., Castro, A., Negrin, J., Fernández, A., Escobar, G. y Piscitelli, V. (2007). Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary type structure. *Energy and Fuels* 21, 2165-2175.
- Boukir, A., Guiliano, M., Asia, L., El Hallaoui, A. y Mille, G. (1998). A fraction to fraction study of photo-oxidation of BAL 150 crude oil asphaltenes. *Analisis* 26, 358-364.
- Chapman, R. (1973). *Petroleum geology*. Elsevier. Amsterdam.
- Clegg, H., Wilkes, H. y Horsfield, B. (1997). Carbazole distributions in carbonate and clastic source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 5335-5345.
- Coelho, R., Hovell, I., Mello, M., Middea, A. y Lopes, A. (2006). Characterization of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modeling and FTIR techniques. *Fuel Processing Technologies* 87, 325-333.
- Conley, R. (1979). *Espectroscopia infrarroja*. Editorial Alhambra. Madrid.
- González de Juana, C., Irrutalde, J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. Ediciones Foninves. Caracas.
- Hunt, J. (1995). *Petroleum geochemistry and geology*. W. H. Freeman and Company. New York.
- Killops, S. y Killops, V. (2005). *Introduction to organic geochemistry*. Blackwell Publishing United Kingdom. New York.

Labrador, H., López, L. y Galarraga, F. (1995). Estudio geoquímico de crudos del campo Guafita, estado Apure, Venezuela. *Interciencia* 20, 30-36.

Lo Mónaco, G. (2005). Correlación de crudos de los campos La Victoria y Guafita, estado Apure, mediante parámetros fisicoquímicos de asfaltenos. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.

López, L. (2006). Guías de geoquímica orgánica (sin publicar). Universidad Central de Venezuela.

López, L., Lo Mónaco, S. y Richardson, M. (1998). Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* 29, 613-629.

Luque, S. (2006). Correlación de crudos de los campos Silvestre y Sinco de la cuenca de Barinas Apure mediante la aplicación de parámetros fisicoquímicos de asfaltenos. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.

Macho, S. (2002). Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili.

Mayer, L. (1987). *Métodos de la industria química 2*. Editorial Reverté. Barcelona.

Murgich, J., Rodriguez, J. y Aray, Y. (1995). Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltene and resins. *Energy and Fuels* 10, 68-76.

Ortega, J., Van Erve, A. y Monroy, Z. (1987). Formación Guafita: Nueva unidad litoestratigráfica del Terciario en el subsuelo de la cuenca Barinas-Apure, Venezuela suroccidental. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* 31, 9-35.

Permanyer, A., Doufi, 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. (2005). FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to western mediterranean oils. *Fuel* 84, 159-168.

Permanyer, A., Rébufa, C. y Kister, J. (2007). Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58, 464-471.

Peters, K., Walters, C. y Moldowan, J. (2005). *The biomarker guide*. Segunda edición. Cambridge University Press. Cambridge.

Pike Technologies Inc., 2008. *Miracle™ ATR for FTIR Spectrometers. Installation and user guide*. Madison: Author. (Part number. 350-025004).

Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J., y Simon, W. (1980). *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Editorial Alhambra. Madrid.

Quintero, K. (2011). *Caracterización de crudos venezolanos a través de la técnica de Infrarrojo con Transformadas de Fourier*. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela.

Rubinson, K. y Rubinson, J. (2001). *Análisis instrumental*. Pearson Educación. Madrid.

Sampieri, R., Fernández, C. y Baptista, P. (2006). *Metodología de la investigación*. Mc Graw Hill. México D.F.

Silverstein, R., Webster, F. y Kiemle, D. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds*. Séptima edición. John Wiley and Sons. Inglaterra.

Skoog, D., Nieman, T. y Holler, J. (2001). Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Mc Graw Hill. Madrid.

Stuart, B. (2004). Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. John Wiley and Sons. Londres.

Tissot, B. y Welte, D. (1984). Petroleum formation and occurrence. Segunda edición. Springer-Verlag. Berlin.

Tocco, R., Parnaud, F., Gallango, O., Alberdi, M. y Passalacqua, H. (1997). Geochemical modelling of the principal source rocks of the Barinas and Maracaibo basins, western Venezuela. Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos 22, 17-28.

Yen, T. y Chilingarian, G. (2000) Asphaltenes and asphalts, 2. Developments in Petroleum Science 40B, 557-605.

### **Referencias electrónicas**

Cabrera, F. y Vázquez, J (2007). Universidad de Sevilla. Open Course Ware. [Página web en línea]. Disponible en: <http://ocwus.us.es/>. [Consulta: 2011, diciembre 21].

PDVSA (2011). Código geológico de Venezuela. [Página web en línea]. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico/>. [Consulta: 2011, diciembre 02].

## APÉNDICES

### Apéndice I

En base a obtener mínimo 0,1 g de asfaltenos, se tomó el crudo con menor porcentaje de asfaltenos (campo La Victoria) con 4,2% por lo que:

100 g muestra  $\rightarrow$  4,2 g asfaltenos

x g muestra  $\rightarrow$  0,1 g asfaltenos

x = 2,38 g muestra  $\sim$  3 g muestra

La gravedad API promedio de los crudos a estudiar es de 21,3°, entonces:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{G.E.} - 131,5$$

donde  $^{\circ}API$  = gravedad API y G.E. = gravedad específica.

$$G.E. = \frac{141,5}{^{\circ}API + 131,5} = \frac{141,5}{21,3 + 131,5} = 0,93$$

$$G.E. = \rho_r = \frac{\rho}{\rho_0}$$

donde  $\rho$  = densidad,  $\rho_r$  = densidad relativa y  $\rho_0$  = densidad del agua.

$$\rho = \rho_r \cdot \rho_0 = 0,93 \cdot 1g/cm^3 = 0,93 g/cm^3$$

Para 3 g de muestra:

0,93 g muestra  $\rightarrow$  1 cm<sup>3</sup>

3 g muestra  $\rightarrow$  x

x = 3,23 mL

1 mL muestra  $\rightarrow$  40 mL n-heptano

3,23 mL muestra  $\rightarrow$  x

x = 129 mL  $\sim$  130 mL de n-heptano

## Apéndice II

Réplicas de los espectros obtenidos para los maltenos y asfaltenos de la zona en estudio.

