

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

Quintero, Karla^{1*}, López, Liliana¹, De Lima, Lola².

1. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

2. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

karla.quintero@ciens.ucv.ve

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

Resumen

Ocho muestras de bitúmenes de las formaciones La Luna y Querecual, cuyas rocas se encuentran en etapa de madurez temprana y sobremadura respectivamente, fueron estudiadas a través de espectros infrarrojos con transformadas de Fourier - reflectancia total atenuada (IRTF - RTA), con la objetivo de evaluar el alcance de los índices de absorción como parámetros de madurez. Los resultados demuestran que los espectros a pesar de poseer el mismo número y contribución de bandas, tienen diferencias en la intensidad de las señales de grupos funcionales (C=O), hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos alifáticos, asimismo cuando son calculados los índices de absorción es posible obtener al menos cuatro índices que distinguen grupos de bitúmenes con diferente madurez, siendo una constante la disminución de los valores de todos los índices para las rocas sobremaduras; pudiéndose generar gráficos de correlación entre índices de absorción que discriminan claramente ambos grupos, y demostrando que efectivamente los resultados obtenidos por IRTF-RTA pueden ser usados como parámetro de madurez en bitúmenes.

Abstract

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

generate correlation plots among absorption indexes that clearly discriminate the two groups and show that the results obtained by FTIR-ATR can be used as a maturity parameter in bitumen indeed.

Introducción

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

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

Índices de absorción por IRTF-RTA como parámetros de madurez en bitúmenes

Asimismo, Lis *et al.* (2005) utilizaron índices obtenidos a partir de las bandas de espectros de IRTF como parámetro de madurez en muestras de querógeno, encontrando una fuerte correlación entre estos índices y variables de madurez como la reflectancia de vitrinita y la relación H/C. Sin embargo hasta el momento no se ha realizado la calibración de los índices con alguna de las variables que interfieren en la composición química del bitumen, con el objetivo de determinar los posibles beneficios y limitaciones de la técnica en las interpretaciones de carácter geoquímico. Es por ello que en este trabajo se probará el alcance de los índices composicionales obtenidos por IRTF como posibles parámetros alternativos de madurez de la materia orgánica, a partir de muestras de bitúmenes.

Metodología experimental

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

Los espectros IR de los bitúmenes fueron adquiridos por triplicado en un equipo infrarrojo marca Varian Modelo 640 operado en modo de transformadas de Fourier, agregando una gota de bitumen en el accesorio de un solo punto marca Pike Technologies MIRacle™, y realizando barridos dentro del intervalo espectral de 4000 a 650 cm⁻¹, con resolución de 4 cm⁻¹ y escala de absorbancia en el eje de las ordenadas. Cada espectro fue corregido haciendo uso del algoritmo de corrección ATR para el software Resolution Pro™, mientras que el procesamiento y la obtención de las áreas de cada banda fueron calculados usando el software Omnic.

Se determinaron las áreas de las bandas centradas a 724, 743, 814, 864, 1030, 1376, 1460, 1600, 1700, 2872, 2962, 2953 y 2926 cm⁻¹, asociadas a la absorción de energía infrarroja de enlaces relacionados con hidrocarburos alifáticos, aromáticos y grupos funcionales (Silverstein *et al.*, 2005), posteriormente se calcularon relaciones o índices entre las áreas que han sido utilizados para determinar y comparar la composición química en muestras de crudo (Lamontagne *et al.*, 2001; Permanyer *et al.*, 2002; 2005a y b).

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

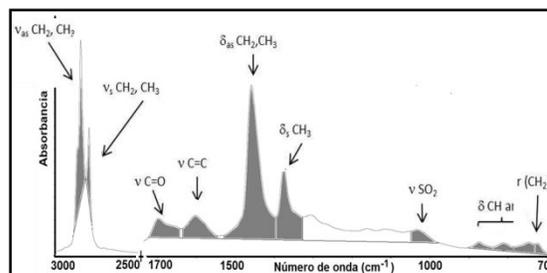


Figura 1. Áreas bajo las bandas de IR medidas para un espectro de bitumen.

A manera de comparación de los resultados obtenidos por IRTF con un parámetro de madurez, la temperatura máxima de pirólisis (T_{máx}) en las ocho muestras fue obtenida en trabajos previos determinada a través de pirólisis en un equipo Rock-Eval-6 (González, 2006; Probst, 2007)

Resultados y discusiones

Espectros IRTF-RTA de bitúmenes

En general, los espectros de las ocho muestras de bitúmenes presentan el mismo tipo de bandas características y a su vez éstas guardan la misma proporción relativa dentro de los espectros. La asignación de cada una de las bandas es detallada en la tabla 1.

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

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación
3500-3000	ν O-H de ácidos carboxílicos, fenoles, aminas y/o amidas que pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares.
3050	ν C-H de aromáticos.
2872, 2962, 2953, 2926	ν C-H alifático de grupos CH ₂ y CH ₃ .
1700	ν C=O de grupos de ácidos carboxílicos, cetonas y/o amidas.
1600	ν C=C en sistemas aromáticos.
1460	δ _{as} C-H del grupo CH ₃ y δ _s C-H (tijereteo) del grupo CH ₂ .
1375	δ _s C-H (tijereteo) del grupo CH ₃ .
1350-1150	ω y τ del grupo CH ₂ junto con un

Índices de absorción por IRTF-RTA como parámetros de madurez en bitúmenes

	grupo de bandas relacionadas a las vibraciones de ν y δ de grupos éteres, ácidos carboxílicos, aromáticos y/o fenoles.
1030	ν S=O de grupos sulfóxidos.
870, 812, 743	ω C-H y τ C-H en sistemas aromáticos condensados.
724	ρ CH ₂ oscilación en fase

Cuando se comparan señales específicas de las ocho muestras de acuerdo con los valores promedio de temperatura máxima de pirólisis (tabla 2), es posible hacer distinciones en función de la madurez. Por ejemplo, las bandas de frecuencia 1700, 1600 y 1375 cm⁻¹ disminuyen en contribución total a los espectros conforme aumenta la madurez (figura 2), mientras que las bandas de frecuencia 2953, 743 y 724 cm⁻¹ presentan un comportamiento contrario; es decir, incrementan su contribución total en el espectro conforme avanza la madurez (figura 2).

Tabla2.- Valores promedio de los índices composicionales y la temperatura máxima de pirólisis para muestras de las formaciones La Luna y Querecual

	La Luna	Querecual
Aromaticidad	1,548	0,736
Anillos aromáticos	1,757	1,493
Alifaticidad	12,000	10,700
Ramificación	28,381	25,733
Carbonilo	1,635	0,852
sulfoxido	0,595	0,191
Sustitución 1	25,750	15,851
Sustitución 2	33,034	22,643
Longitud de cadenas	2,735	1,603
Tmáx ¹	441	591

¹Tomado de González (2006) y Probst (2007)

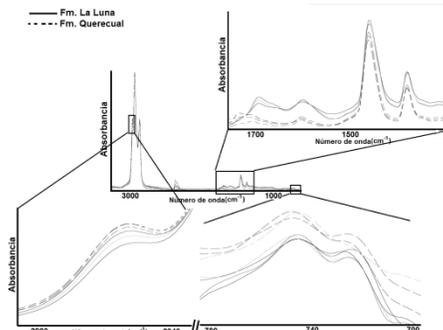


Figura 2.-Aumento y disminución de frecuencias específicas dentro del espectro IR para bitúmenes con diferente madurez.

Estas diferencias en intensidad de señales específicas dentro del espectro IR con la madurez pueden interpretarse como una disminución en grupos funcionales (C=O) y en la intensidad de la señal de los hidrocarburos aromáticos, paralelo al aumento de la intensidad de las señales de hidrocarburos alifáticos, lo que trae como consecuencia menor complejidad estructural en la mezcla de compuestos que constituyen los bitúmenes conforme aumenta la madurez.

Índices de absorción IRTF como parámetros de madurez de bitumen

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

De los nueve índices composicionales, los índices de ramificación, longitud de cadenas aromaticidad, sustitución 1 y sustitución 2, muestran grupos capaces de distinguir entre los bitúmenes provenientes de rocas con madurez temprana y sobremaduras. Un ejemplo es mostrado en la figura 3, donde se aprecia que el índice de ramificación alcanza valores mayores a 27,5 para las muestras con madurez temprana y valores menores a 26,5 para las muestras sobremaduras

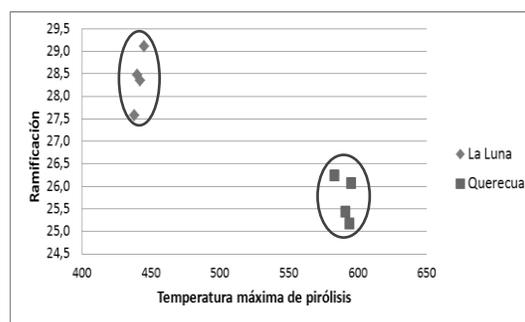


Figura 3.-Índice de ramificación en función de la temperatura máxima de pirólisis para bitúmenes de diferente madurez.

Asimismo, cuando se realizan correlaciones entre los índices de aromaticidad vs. longitud de cadenas, sustitución 1 vs. sustitución 2 (figura 4) y longitud de cadenas vs. sustitución 1 es posible obtener gráficos que discriminan claramente los dos grupos con diferente madurez.

Índices de absorción por IRTF-RTA como parámetros de madurez en bitúmenes

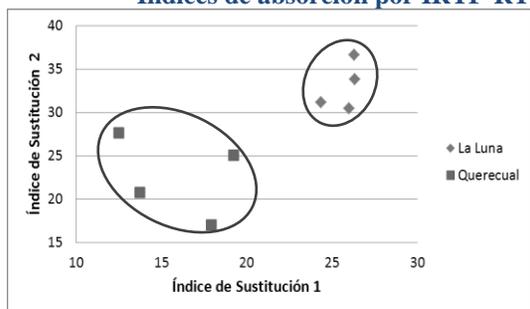


Figura 4.- Correlación entre los índices de sustitución 1 y sustitución 2, mostrando la distinción de grupos en función de la madurez del bitumen.

Por otra parte, existe una correlación lineal entre el índice de aromaticidad vs. Índice carbonilo (figura 5) para las muestras de bitúmenes de diferente madurez, correlación que podría estar describiendo la menor complejidad estructural y el cambio en composición química del bitumen conforme aumenta su grado de evolución térmica o madurez.

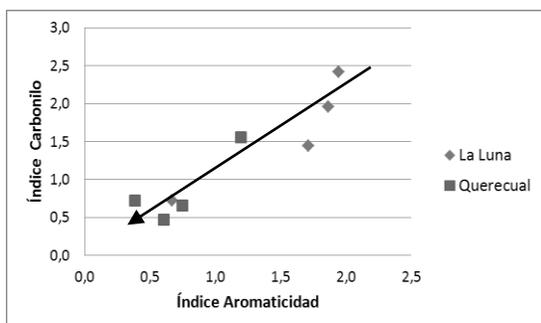


Figura 5.- Relación entre los índices de aromaticidad vs. Índice carbonilo, para muestras de bitúmenes con diferente madurez.

Es una constante la disminución de los índices de longitud de cadenas, sustitución 1 y 2, ramificación y aromaticidad con el avance de la madurez, lo que refleja variación en los grupos funcionales y en la estructura química de los componentes del bitumen con la madurez.

Conclusiones

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

Los índices de ramificación, longitud de cadenas aromáticas, sustitución 1 y sustitución 2, son capaces de agrupar los bitúmenes provenientes de rocas con madurez temprana y sobremaduras.

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

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

Agradecimientos

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

Referencias

González, C., 2006. Estudio de las propiedades fisicoquímicas de asfaltenos en la localidad tipo de la Formación Querecual y su posible relación con parámetros indicadores de madurez. Trabajo de Grado de Maestría, Universidad Central de Venezuela. 139p.

Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., Kister, J., 2001. Comparison by Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel* **80**, 483 – 488.

Lis, G., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Lewan, M., Stankiewicz, A., 2005. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales. *Organic Geochemistry* **36**, 1533 - 1552.

Permanyer, A., Douifi, L., Lahcini, A., Lamontagne, J., Kister, J., 2002. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results. *Fuel* **81**, 861-866.

Índices de absorción por IRTF-RTA como parámetros de madurez en bitúmenes

Permanyer, A., Douifi, L., Dupuy, N., Lahcini, A., Kister, J., 2005a. FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to Western Mediterranean oils. *Fuel* **84**, 159-168.

Permanyer, A., Azevedo, D., Rébufa, C., Kister, J., Goncalves, F., 2005b. Characterization of Brazilian oils by FTIR and SUVF spectroscopy. A comparison with GC/MS. *Geogaceta* **38**, 139 – 141.

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

Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. *The Biomarker Guide. I. Biomarkers and Isotopes in the Environmental and Human History. Second Edition.* Cambridge University Press, 471 pp.

Probst, L., Franco, N., López, L., Kalkreuth, W., Lo Mónaco, S., Escobar, G., 2007. Determinação do grau de Maturação e o tipo de matéria orgânica de Rochas Geradoras de petróleo, Formação La Luna, Bacia de Maracaibo, Venezuela – a través da análise dos asfaltenos e parâmetros geoquímicos convencionais. Congresso Brasileiro de Geoquímica. Atibada, Brasil.

Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D., 2005. *Spectrometric identification of organic compounds. Seventh Edition,* Jons Wiley & Sons, Inc, 499 pp.