



PDVSA
INTEVEP

Gerencia de Química Analítica
SISTEMA DE GESTIÓN - ISO/IEC 17025

PDVSA – INTEVEP

**Gerencia General de Soporte Tecnológico
Gerencia Departamental de Química Analítica
Pericia de Caracterización Molecular**

Realizado por:
María Daniela Jaimes
Carlo Rosa-Brussin
Manuel Olivo
Héctor Acosta

Revisado por:
César Basanta

Mayo, 2017

1. OBJETIVO Y ALCANCE

Analizar una muestra ambiental de hidrocarburo pesado derramado en Trinidad, recolectada en la costa oriental venezolana tras siete días a intemperie, con el objetivo de identificar el tipo de hidrocarburo derramado y registrar algunas de sus propiedades que puedan contribuir a la toma de decisiones de gestión ambiental.

2. METODOLOGÍA

2.1 Muestra

Se recibió una muestra de hidrocarburos contenida en envase de vidrio de 200 mL de olor y color característico al de hidrocarburos, contenía residuos de agua y arena. La muestra se recolectó en costas Venezolanas ubicadas al oriente del país luego de siete (7) días en intemperie, la misma, proviene de un derrame ocurrido en Trinidad en fecha 23 de Abril de 2017. En la Figura 1 se observa la muestra recibida y en la Figura 2 el esquema de tratamiento de la muestra.

MUESTRA: CRUDO DERRAME TRINIDAD (23/04/2017)
FECHA RECIBIDO POR STQA: 03/05/2017



ENVASE: VIDRIO 200 mL CON TAPA METÁLICA
CANTIDAD: 180 mL
COLOR: OSCURO
OLOR: HIDROCARBURO CARATERÍSTICO
VISCOSIDAD: ALTA
OBSERVACIONES:
APARIENCIA MUESTRA EMULSIONADA

Figura 1. Muestra de derrame Trinidad 23/04/2017

2.2 Tratamiento de muestra

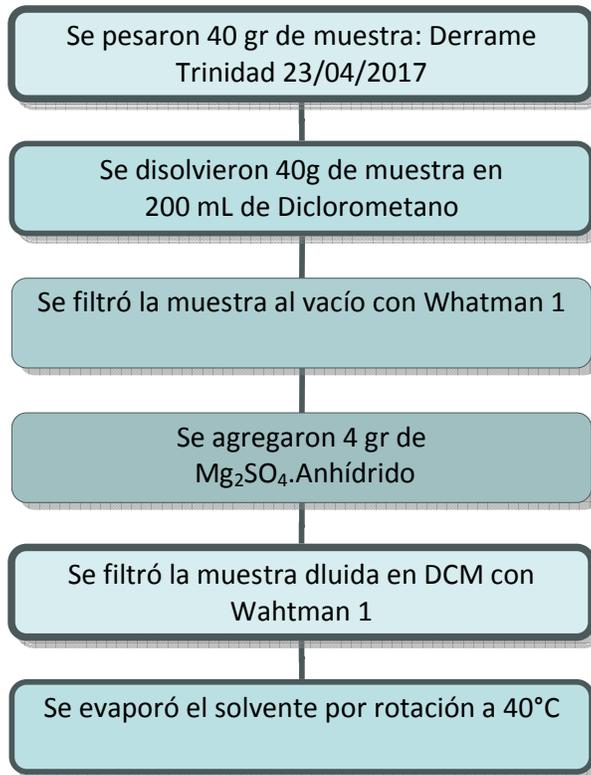


Figura 2. Tratamiento de la muestra de derrame Trinidad 23/04/2017

Para llevar acabo el análisis de la muestra: Derrame Trinidad 23/04/2017 fue necesario realizar un tratamiento de muestra previo. Para ello, la muestra se diluyó en el solvente orgánico diclorometano, y se filtró al vacío, esto, con la finalidad de retirar los sólidos en insolubles presentes. La muestra diluida y filtrada se puso en contacto con sulfato de magnesio anhídrido por 12 horas para eliminar el agua contenida. Se retiró el solvente orgánico por rota-evaporación, y se obtuvieron cuatro porciones para su análisis por: Destilación simulada, Perfil de Fluorescencia, Contenido de V y Ni y Huella porfirínica.

Se describen en el esquema de la Figura 3 las técnicas analíticas empleadas en el análisis de la muestra: Derrame Trinidad 23/04/2017 y a dos muestras de referencia denominadas Fuel oil 2014 y Fuel oil 2015, cuyos resultados sirven como referencia en el presente informe.

DS. La muestra se diluye en disulfuro de carbono (CS₂) hasta homogenizar. La solución se inyecta en una columna cromatográfica, la cual separa los hidrocarburos según sus puntos de ebullición. La temperatura de la columna se aumenta a una tasa lineal reproducible, y el área bajo el cromatograma se registra a lo largo de la corrida. El punto de ebullición correspondiente a cada tiempo de retención se asigna a partir de la curva de calibración que se obtiene al inyectar una mezcla de n-parafinas de puntos de ebullición conocidos, procesada en las mismas condiciones cromatográficas de la muestra.

Huella Porfirínica. La muestra de crudo se disuelve en una mezcla de n-heptano/tolueno y se realiza una extracción líquido-líquido con acetonitrilo. La fase rica en porfirinas se rota-evapora y se purifica por cromatografía semi-preparativa usando como fase estacionaria sílice gel flash y como fase móvil mezclas de ciclohexano/diclorometano de polaridad creciente. Finalmente, el extracto es inyectado al sistema cromatográfico analítico en donde la detección se realiza por UV con arreglo de diodos a diferentes longitudes de onda (254, 405 y 408 nm). El Cromatograma obtenido, conocido como huella porfirínica, es comparado con muestras de crudos conocidos.

Perfil de fluorescencia. El análisis fluorométrico se realiza según el método 3650-93 de la ASTM a partir de la disolución de 16 mg de muestra en un matraz aforado color ámbar de 100 ml empleando ciclohexano como solvente. El análisis se realiza transcurridos 30 minutos en el espectro de fluorescencia de emisión a 254 nm de excitación, bajo ciertas condiciones operacionales descritas en el método ASTM mencionado.

Contenido de V y Ni. El método implica la combustión de la muestra en un crisol de zirconio o de cuarzo, la calcinación de las cenizas a 600 °C durante aproximadamente dos horas y la posterior disolución del residuo en ácido nítrico o en una mezcla de ácido nítrico con ácido clorhídrico. La solución final es enrasada con agua desionizada para su posterior introducción al equipo de medición ICP-OES en donde se mide la intensidad de la radiación emitida por el o los analitos de interés y ésta es comparada con la de las soluciones patrones de calibración.

Figura 3. Metodologías analíticas aplicadas a la muestra de derrame Trinidad
23/05/2017

3. RESULTADOS

3.1 Destilación simulada

En la Figura 4 se muestra el resultado de la destilación simulada de la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017. La muestra tiene un comportamiento bimodal, en donde la primera zona se encuentran compuestos entre C13 y C26 y la segunda zona está compuesta por un grupo más amplio entre C34 y C100 (la asignación se realiza por calibración con n-parafinas, ver descripción de la metodología experimental). Este resultado indica que la muestra está compuesta por una mezcla de hidrocarburos, los primeros de bajo punto de ebullición entre 225 y 300°C y la segunda fracción entre 300 y 700°C aproximadamente.

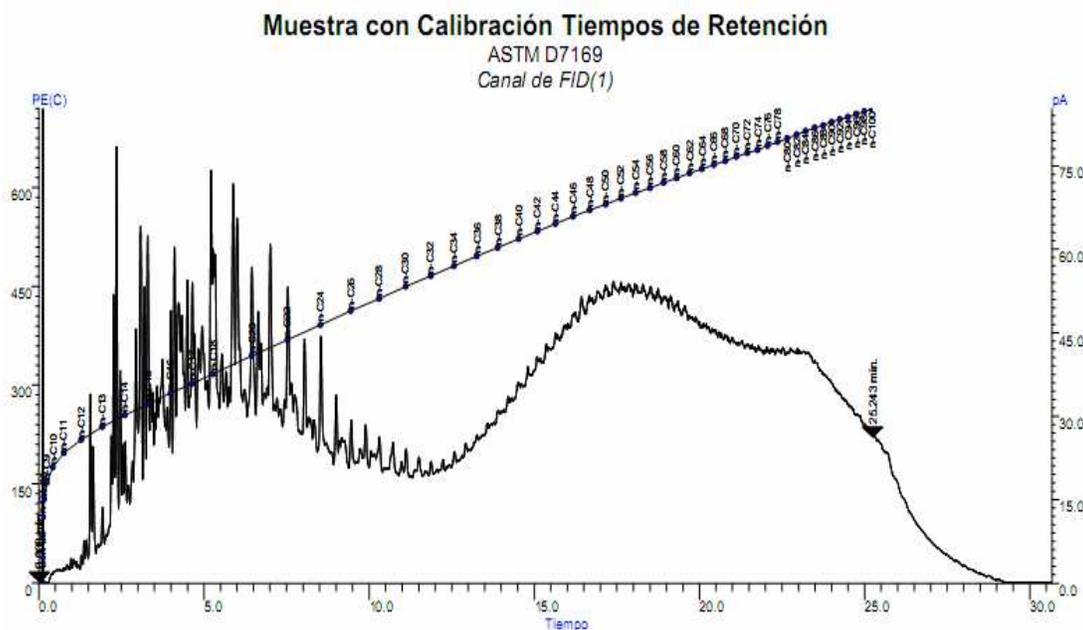


Figura 4. Destilación simulada de la muestra de derrame Trinidad 23/04/2017

El resultado obtenido para la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 por Destilación Simulada, se compara con el resultado obtenido de dos muestras de Fuel Oil de referencia, esto con el objetivo de identificar a través de los intervalos de puntos de ebullición el tipo de hidrocarburo derramado. En las

Figuras 5 y 6 se muestra la superposición de los resultados para las muestras de referencia Fuel oil 2014 (F1) y Fuel oil 2015 (F2) con la muestra del Derrame Trinidad 23/04/2017.

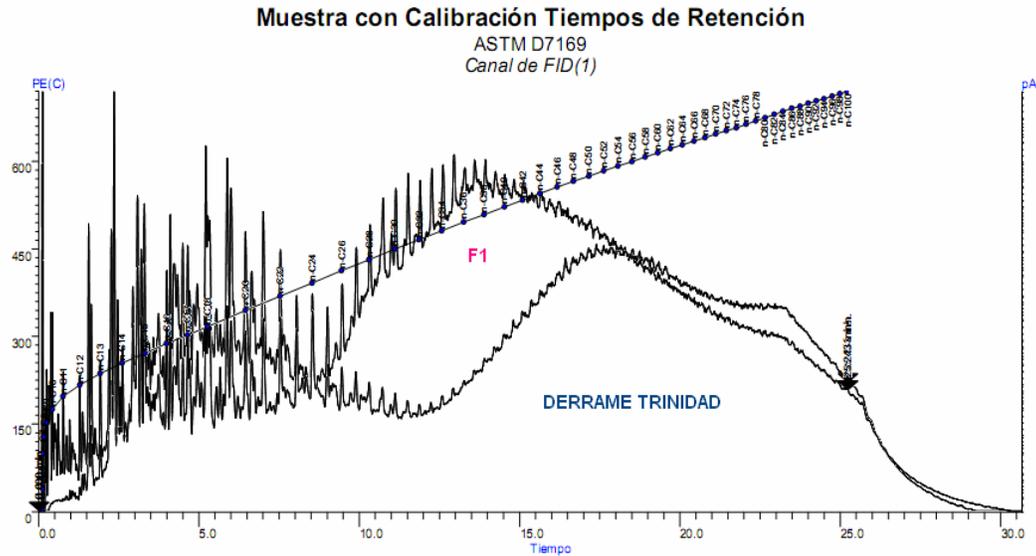


Figura 5 Comparación de la Destilación simulada de la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 y una muestra de Fuel oil (F1)

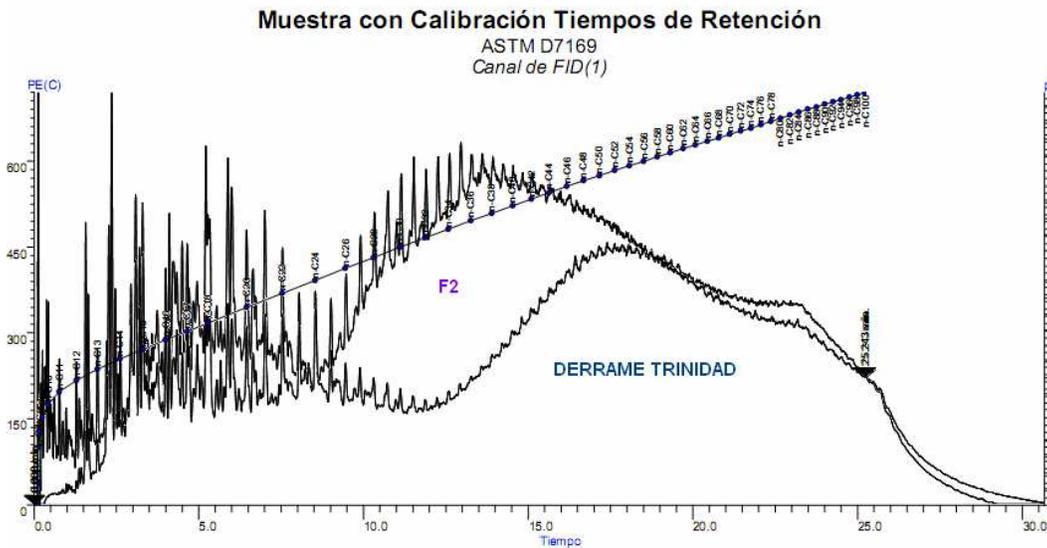


Figura 6. Comparación de la Destilación simulada de la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 y una muestra de Fuel oil (F2)

Se observa en las superposiciones que las muestras referencia de F1 y F2 tienen un comportamiento bimodal similar al de la muestra de Derrame Trinidad 23/04/2017. En este caso, no se espera un comportamiento idéntico entre la muestra del derrame y las de referencia, ya que las muestras no provienen de la misma fuente. El objetivo de su comparación es el de orientar a la identificación del tipo de hidrocarburo del que está compuesto la muestra derramada.

La diferencia más importante se observa en el rango que corresponde a compuestos entre C26 y C38 de puntos de ebullición entre 310 y 376 °C, este rango no está contenido de manera significativa en la muestra del derrame, a diferencia de las muestras de referencia F1 y F2. Probablemente esta diferencia se deba a la naturaleza del crudo de donde provienen y a los distintos tipos mezclas que se hayan llevado a cabo con el residuo luego de la refinación del crudo y otros cortes del mismo para formular los fuel oil F1 y F2.

3.2 Huella porfirínica

La determinación de la Huella porfirínica es una metodología que se emplea para identificar crudos en derrame. Cada crudo tiene un perfil cromatográfico único como una huella dactilar, y cuando se comparan las huellas de dos crudos deben coincidir para alcanzar la identificación, de lo contrario el crudo sospechoso no corresponde al derramado.

En este caso particular, la determinación de la Huella porfirínica será empleada para identificar el tipo de hidrocarburo derramado, tomando en cuenta que el resultado debería generar una Huella típica de crudo (con patrón único) si la muestra Derrame Trinidad 23/05/2017 está compuesta por un crudo completo. En la Figura 7 se observa la huella obtenida para la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017.

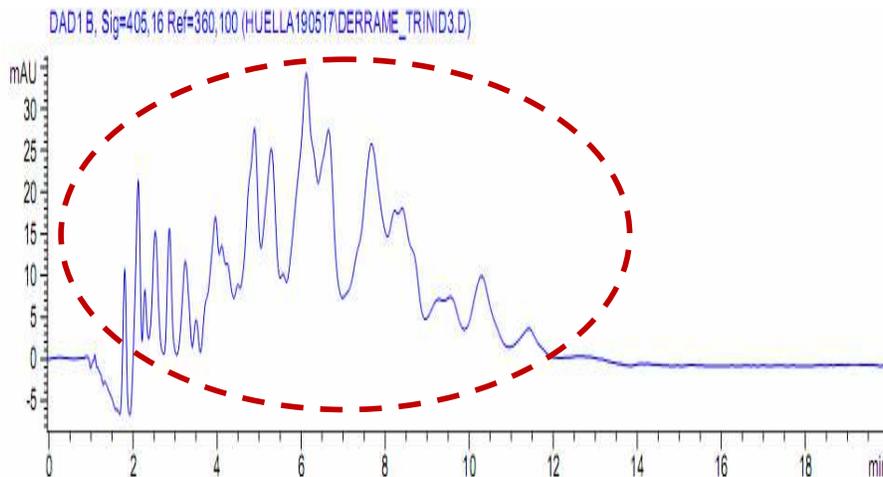


Figura 7. Huella porfirínica a 405 nm de la muestra: Derrame Trinidad 23/04/2017

El resultado de la huella de la fracción porfirínica extraída de la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 no es el de una muestra convencional de crudo, ya que no muestra un patrón característico al de una petroporfirina que proviene de un crudo completo, adicionalmente, su intensidad es baja pese a la optimización de las condiciones instrumentales realizadas para este análisis, lo cual incluyó la modificación de la metodología de extracción del extracto porfirínico (dificultad en la extracción). Como ejemplo, en la Figura 8 se muestra la huella porfirínica a 405 nm de un crudo proveniente del Campo Petro Delta.

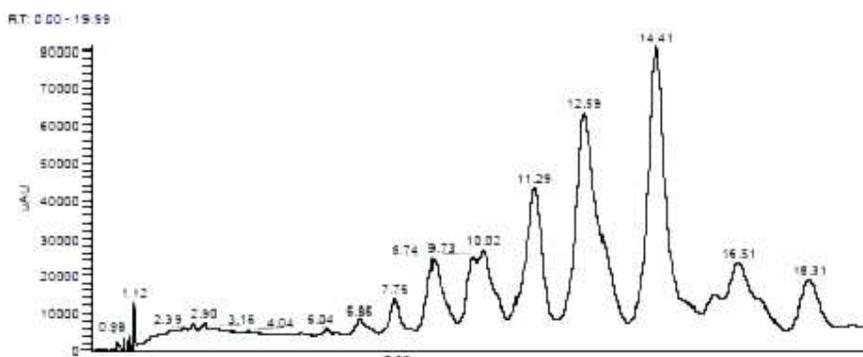


Figura 8. Huella porfirínica a 405 nm de un crudo del Campo Petro Delta

3.3 Contenido de V y Ni

El contenido de V y Ni se determinó para las muestras Derrame Trinidad 23/04/2017, Fuel oil 2014 y 2015, los resultados se muestran en la Tabla 1, adicionalmente se muestra la relación V/Ni y V/V+Ni, las cuales se emplean en la identificación de crudo en derrames.

Tabla 1. Contenido de V y Ni, relación V/Ni y V/V+Ni de las muestras Derrame Trinidad 23/04/2017, Fuel oil 2014 y 2015

Muestra	N(ppm)	V (ppm)	V/Ni	V/V+Ni
Fuel oil 2014 (ref)	24	107	4,46	0,82
Fuel oil 2015 (ref)	24	105	4,38	0,81
Derrame Trinidad	64	102	1,59	0,61

En este caso los valores de V y Ni en las muestras de Fuel oil de referencia se emplearan de forma comparativa. En este sentido, al contrastar los valores mostrados en la Tabla y sus relaciones para las tres muestras se observa que el contenido de Ni es superior para la muestra derramada, mientras que el valor de V se mantiene en un rango cercano. Esto hace que se obtenga una relación V/Ni menor. Con este resultado sólo se puede afirmar que estas muestras no tienen el mismo origen. Por otra parte, y de acuerdo con trabajos publicados relaciones V/Ni inferiores a 1,9 corresponden a crudos o hidrocarburos que provienen de crudos de fuente terrestre¹, sin embargo se debe profundizar es este resultado si es de interés en el caso.

La diferencia en el contenido de Ni de la muestra derramada con respecto a las muestras de referencia depende del origen y tipo de hidrocarburo, este factor está relacionado al contenido de S en el hidrocarburo, trabajos publicados en relación al contenido de metales en crudo señalan que un alto contenido de Ni en un crudo está asociado a un alto contenido de S².

Por otra parte, el contenido de V es bajo si se compara con valores determinado para crudos Venezolanos con bajos grados API, en la Figura 2 se muestran los resultados de la determinación del contenido de V, Ni y S en crudos Venezolanos de distintos grados API, este trabajo fue realizado por Ojeda N. y colaboradores en la Universidad Simón Bolívar², nótese que la técnica empleada en este trabajo es TRXF (por sus siglas en inglés, Total Reflexion X-ray Fluorescence) a diferencia de empleada en el análisis de la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 (ICP-OES). Adicionalmente, se muestra otra tabla con algunos resultados de la determinación de V y Ni en crudos Venezolanos de las tres distintas zonas productoras más importantes de Venezuela (Cuenca Maracaibo-Falcón, Apure- Barinas, Orinoco), este trabajo se realizó en la Universidad Centra de Venezuela en cooperación con la Universidad Politécnica de Madrid¹.

A

Determination of V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil

249

Table 1. Determination of V, Fe, Ni and S in Venezuelan crude oil of different API values. Counting time: 200 s

	V		Fe		Ni		S		API
	TXRF* (ppm)	WDXRF (ppm)	TXRF* (ppm)	EDXRF† (ppm)	TXRF* (ppm)	WDXRF (ppm)	TXRF* (%)	WDXRF (%)	
A	10 (5)	7‡	2 (30)	4	24 (2)	20	0.41 (5)	0.38	33.9
B	2 (26)	1‡	5 (20)	5	8 (3)	5‡	0.73 (6)	0.67	27.9
C	75 (5)	38	1 (35)	–	14 (2)	16	1.30 (6)	1.15	27.1
D	320 (3)	332	4 (27)	4	26 (4)	28	2.07 (6)	2.0	23.4
E	313 (3)	325	6 (25)	7	40 (3)	44	2.30 (5)	2.39	21.9
F	370 (3)	348	5 (17)	5	77 (2)	75	3.87 (4)	3.79	13.5
H	285 (3)	258	8 (25)	6	61 (2)	65	3.25 (7)	3.09	11.1
I	312 (5)	303	4 (35)	6	71 (2)	68	3.45 (4)	3.31	10.3
J	404 (5)	417	5 (30)	6	84 (4)	88	3.89 (5)	3.71	8.5

* Numbers in parentheses are relative standard deviations of nine determinations (in %).

† These values were obtained by energy dispersive XRF with a Ge secondary target [22].

‡ These values were obtained by TXRF with the use of Co as an internal standard owing to unavailability of WDXRF results.

B

Appendix A

Well	Area	V (ppm)	Ni (ppm)	S (%)	V/Ni	V/(Ni+V)
MFL1S	Hamaca	427	116	4.3	3.68	0.78
MFL6S	Hamaca	561	139	3.8	4.03	0.80
MFL50S	Hamaca	384	99.0	3.8	3.87	0.79
MFL38S	Hamaca	388	115	3.5	3.37	0.77
MFB-48	Hamaca	353	106	3.7	3.33	0.76
SHW-1	Silvestre	255	102	1.5	2.50	0.71
SHW-102	Silvestre	217	87.5	1.1	2.48	0.71
SHW-103	Silvestre	220	82.3	1.3	2.67	0.72
P-156K	Urdaneta	148	19.2	2.0	7.70	0.88
DM-43	Urdaneta	244	29	2.7	8.41	0.89
DM-54	Urdaneta	225	31.1	2.7	7.23	0.87
10C-3	Urdaneta	1250	148	2.1	8.45	0.89

Figura 9. A) Resultados de la determinación de V y Ni en crudos Venezolanos de diferentes grados API publicados por Ojeda N. B) Resultados de la determinación de V y Ni en crudos Venezolanos de las tres cuencas más importantes de Venezuela, publicado por Galarraga F.

3.4 Perfil de Fluorescencia

Las muestras de Derrame Trinidad 23/04/2017, Fuel oil 2014 y Fuel oil 2015 se analizaron por Fluorescencia Molecular y sus espectros se muestra en la Figura 10.

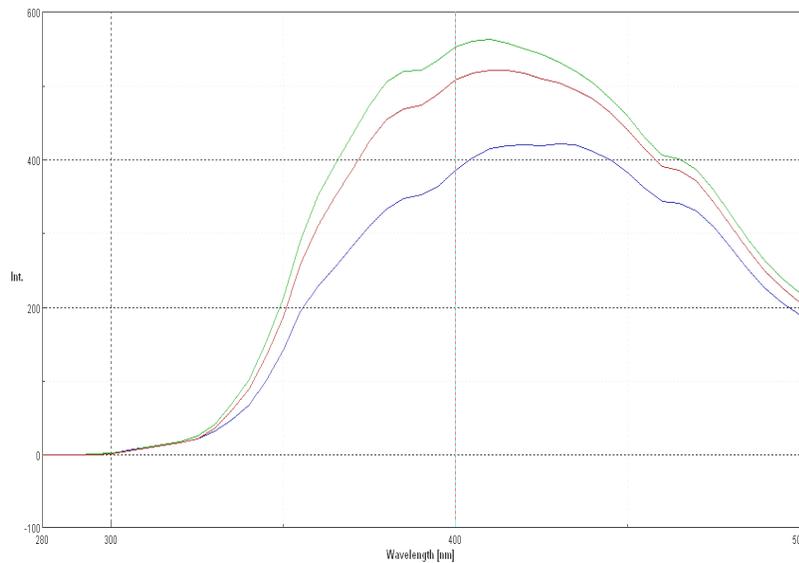


Figura 10. Comparación de los espectros de Fluorescencia de las muestras: Derrame Trinidad 23/04/2017 (azul), Fuel oil 2015 (Rojo) y Fuel oil 2014 (Verde).

Tabla 2. Comparación de los espectros de fluorescencia

Nombre de la muestra	Longitud de onda de los picos (nm)
Derrame Trinidad 23/04/2017	385
	415
	435
	465
	385
Fuel oil2015	410
	465
	385
Fuel oil2014	410
	465

El análisis de fluorescencia molecular de los crudos permite generar perfiles de fluorescencia particulares para cada crudo según el contenido y tipo de compuestos fluorescentes (compuestos con anillos aromáticos) presentes. De forma similar al análisis de huella porfirínica, el perfil por fluorescencia molecular permite identificar crudos en derrame por comparación. No existe un perfil característico entre un tipo de hidrocarburo y un crudo total, ya que como se menciona este perfil depende de la composición de las estructuras fluorescente presentes, que puede ser similar entre un crudo completo y un derivado de este. El propósito de comparar el perfil de la muestra derramada con el de las muestras de referencia en el presente informe es el de observar las tendencias en los resultados que genera la muestra derramada. En este caso, se comparan dos muestras de referencia de Fuel oil, con las que la muestra Derrame Trinidad 23-04-2017 coincide en el perfil, tal y como se observa en la Figura 10. Con lo que se puede afirmar que la composición de estructuras fluorescentes entre las tres muestras es similar, pero en menor concentración (por gr de muestra) para la muestra derramada.

CONCLUSIONES

- La muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 se trató y analizó para la identificación del tipo de hidrocarburo con éxito. El análisis de la muestra incluyó técnicas analíticas que responden a su composición molecular y atómica.
- En la Destilación Simulada de la muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 se observó que la muestra está compuesta por una mezcla de dos grupos de hidrocarburos diferenciado por puntos de ebullición y número de carbonos, que generaron un comportamiento bimodal en el resultado, el cual, es similar y no exacto a las de las muestras de Fuel oil de referencia.
- La muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 no mostró un comportamiento típico de un crudo completo durante su extracción para aislar el extracto porfirínico, así mismo el resultado de la huella no corresponde a lo esperado.
- La muestra Derrame Trinidad 23/04/2017 mostró una composición menor a la de crudos completos si se compara con crudos Venezolanas de distintas áreas del país.
- El perfil de Fluorescencia Molecular de la muestra Derrame 23/04/2017 coincide con el de las muestras de referencia, sin embargo, su intensidad es menor.