



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



**DETERMINACIÓN DE TIPO Y CONCENTRACIÓN DE
PETRÓLEO UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA FTIR.**

T E S I S

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales

Presenta:

Francisco Javier Guzmán Osorio

Director:

DR. Randy Howard Adams Schroeder

Co-directora:

Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez

Villahermosa, Tabasco. Enero 2022.



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN

SEPTIEMBRE 09 DE 2021

C. FRANCISCO JAVIER GUZMÁN OSORIO
PAS. DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN ECOLOGÍA Y
MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES
P R E S E N T E

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis de Doctorado en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales titulado: **"DETERMINACIÓN DE TIPO Y CONCENTRACIÓN DE PETRÓLEO UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA FTIR"**, asesorado por el Dr. Randy Howard Adams Schroeder y Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez, cuyo jurado está integrado por el Dr. José Roberto Hernández Barajas, Dr. José Ángel Gaspar Génico, Dr. Randy Howard Adams Schroeder, Dr. Calos Ernesto Lobato García, Dr. Juan Gabriel Álvarez Ramírez, Dra. Verónica Isidra Domínguez Rodríguez y Dr. Carlos Alfonso Álvarez González.

Por lo cual puede proceder a concluir con los trámites finales para fijar la fecha de examen.

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

DR. ARTURO GARRIDO MORA
DIRECTOR

U.J.A.T.
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



DIRECCIÓN

C.c.p.- Expediente del Alumno.
C.c.p.- Archivo

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente el Trabajo Recepcional en la modalidad de Tesis de doctorado denominado: **"DETERMINACIÓN DE TIPO Y CONCENTRACIÓN DE PETRÓLEO UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA FTIR"**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco el Trabajo Recepcional antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 16 días del mes de agosto de dos mil veintiuno.

AUTORIZO



FRANCISCO JAVIER GUZMÁN OSORIO



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Biológicas

Jefatura de Posgrado



Villahermosa, Tabasco a 11 de agosto de 2021.

M. EN C. FRANCISCO JAVIER GUZMÁN OSORIO

EST. DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN ECOLOGÍA

Y MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES

PRESENTE

En cumplimiento de los lineamientos de la Universidad, y por instrucciones de la Dirección de Posgrado, se implementó la revisión de los documentos recepcionales (tesis), a través de la plataforma Turnitin iThenticate para evitar el plagio e incrementar la calidad en los procesos académicos y de investigación en esta División Académica. Esta revisión se realizó en correspondencia con el Código de Ética de la Universidad, el Reglamento General de Estudios de Posgrado, el Código Institucional de Ética para la Investigación y con los requerimientos para los posgrados en el PNPC-CONACyT.

Por este conducto, hago de su conocimiento las observaciones y el reporte de originalidad de su documento de tesis. Con el objetivo de fortalecer y enriquecer el programa de posgrado, la Coordinadora Académica del DEMST, realizó la revisión del documento en la plataforma iThenticate, obteniendo el reporte de originalidad, el índice de similitud y emitió las siguientes sugerencias y recomendaciones para dar seguimiento en el documento de tesis del proyecto de investigación: ***"Determinación de tipo y concentración de petróleo utilizando espectrometría FTIR"***

OBSERVACIONES:

1. Existe un índice de similitud del 14% de coincidencias. El cual no se considera alto. El índice de similitud, corresponden en 1% a las fuentes primarias de citación de internet específicamente, Repositorio Institucional UNESP, Deutsche National Bibliothek, y menor <1% de la Revista de la Facultad de Ingeniería, Scientific

C.C.P. Dr. Randy H. Adams Schroeder. Director de tesis.

Dra. Verónica I. Domínguez Rodríguez. Codirectora de tesis

C.C.P. ARCHIVO



KM. 0.5 CARRETERA VILLAHERMOSA-CARDENAS EN I CINQUE A BOSQUES DE SALOYA

Tel. (993) 358-1500 Ext. 6407. Correo e: posgrado.dacbiol@ujat.mx

Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despilfarro de agua y ayuda a conservar los bosques

www.ujat.mx



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Biológicas

Jefatura de Posgrado



Electronic Library Online, entre otros. Sin duda, se confirma la originalidad de la investigación

2. Se adjunta, el reporte de revisión de la tesis a través de la herramienta Turnitin iThenticate.
3. Finalmente, se le solicita al M. en C. Guzmán Osorio, integrar en la versión final de tesis, este oficio e informe de originalidad, realizado por el Turnitin iThenticate

Sin otro particular al cual referirme, aprovecho la oportunidad para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"

DR. ALLAN KEITH CRUZ RAMÍREZ
JEFATURA DE POSGRADO

UJAT



DIVISION ACADEMICA
CIENCIAS BIOLÓGICAS
JEFATURA DE POSGRADO

C.C.P. Dr. Randy H. Adams Schroeder. Director de tesis.
Dra. Verónica I. Domínguez Rodríguez. Codirectora de tesis
C.C.P. ARCHIVO

Consortio de
universidades
exicentas

KM. 0 5 CARRE. VILLAHERMOSA-CARDEÑAS EN TRONQUE A BOSQUES DE SALOYA
Tel. (993) 358 1500 Ext. 6407. Correo.e: posgrado.dacbiol@ujat.mx

Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despilfarro de agua y ayuda a conservar los bosques

www.ujat.mx

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por haberme guiado a lo largo de mi formación profesional, por brindarme fortaleza y una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo de amor y felicidad.

A mi esposa Cristina y a mis trillizas por todo el esfuerzo en conjunto que hemos realizado y sobre todo por la paciencia y amor incondicional que me han otorgado en este largo trayecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por haberme concedido la beca para estudiar este posgrado, y a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por brindarme la oportunidad y el apoyo para mi desarrollo profesional a través de sus docentes, investigadores e instalaciones.

A mis asesores la Dra. Verónica I. Domínguez Rodríguez y el Dr. Randy H. Adams Schroeder por brindarme la oportunidad y confianza de pertenecer a su equipo de trabajo, por el tiempo y la paciencia dedicados para transmitirme sus conocimientos, y sobre todo por la amistad y calidez humana que me han brindado desde hace mucho tiempo.

A mis tutores Dr. José R. Hernández Barajas, Dr. Carlos Ernesto Lobato García, Dr. Armando Guerrero Peña y Dr. José Ángel Gaspar Génico por sus valiosos consejos y aportaciones para desarrollar de la mejor manera este proyecto.

Al Dr. Germán Pérez Hernández, M.I.P.A. Anabel González Díaz y Dr. Juan Gabriel Álvarez Ramírez por su apoyo incondicional en el Laboratorio de Instrumentación y Control de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura.

A mis compañeros del Laboratorio de Remediación que no los voy a nombrar porque no me da el espacio, quiero agradecerles el apoyo brindado, sus consejos acertados y opiniones, sus pláticas de cualquier cosa, y sobre todo por la amistad sincera brindada durante todo este camino.

A mis padres, hermanos, tías, primas, suegros, cuñados, por siempre estar presentes en los momentos complicados, gracias infinitas.

CONTENIDO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL 1

1.1. Introducción 2

1.2. Justificación 5

1.3. Objetivos 5

 1.3.1. Objetivo General 5

 1.3.2. Objetivos Particulares 5

1.4. Revisión bibliográfica 6

 1.4.1. Composición del petróleo 6

 1.4.2. Propiedades físicas 7

 1.4.3. Espectrometría FTIR y determinación de grupos funcionales del petróleo 8

 1.4.4. Gravedad API y su relación con la afectación del petróleo en el suelo 10

 1.4.5. Gravedad API y grupos funcionales de hidrocarburos del petróleo 10

**CAPÍTULO II. MÉTODO ALTERNATIVO PARA MEDICIÓN DE GRADOS API DEL
PETRÓLEO POR ESPECTROMETRÍA FTIR EN SUELOS CONTAMINADOS 17**

Resumen 18

2.1. Introducción 18

2.2. Método 20

 2.2.1. Selección de muestras de petróleo 20

 2.2.2. Análisis de grados API de petróleo crudo por el método convencional 21

 2.2.3. Análisis de grados API de petróleo extraído de muestras de suelo contaminado 21

 2.2.4. Análisis por espectrofotometría infrarroja 21

 2.2.5. Análisis de datos espectrofotométricos 22

2.3. Resultados 22

 2.3.1. Grados API 22

 2.3.2. Grupos funcionales analizados 23

 2.3.3. Índice de grupos funcionales polares y saturados (IGPS) 24

 2.3.4. Calibración del método 25

 2.3.5. Validación interna del método 27

2.4. Discusión 29

2.5. Conclusiones 32

2.6. Referencias 32

CAPÍTULO III. CLASIFICACIÓN DEL ORIGEN E INTEGRIDAD DEL PETRÓLEO POR ESPECTROMETRÍA FTIR.	34
Resumen.....	35
3.1. Introducción.	35
3.2. Materiales y Métodos.	38
3.2.1. Muestras de petróleo para la calibración y validación del método.	38
3.2.2. Determinación de grados API.....	39
3.2.3. Análisis por espectrofotometría FTIR.	39
3.2.4. Análisis de datos.....	39
3.3. Resultados.	41
3.3.1. Grados API y clasificación preliminar de origen.....	41
3.3.2. Calibración del método.....	43
3.3.3. Validación del método de clasificación.	46
3.4. Discusión.....	49
3.5. Conclusiones.	50
3.6. Referencias.....	51
CAPÍTULO IV. CO-DETERMINACIÓN DE TIPO Y CONCENTRACIÓN DE PETRÓLEO CRUDO POR FTIR-ATR PARA EVALUAR EL IMPACTO DE CONTAMINACIÓN EN SUELOS.....	54
Resumen.....	55
4.1. Introducción.	55
4.2. Materiales y métodos.	57
4.2.1. Selección del tipo de petróleo.....	57
4.2.2. Preparación de las soluciones calibrantes.....	58
4.2.3. Análisis por espectrometría FTIR.....	58
4.2.4. Análisis de datos obtenidos con espectrometría FTIR.....	59
4.2.5. Análisis por espectrometría infrarroja de banda fija.....	59
4.2.6. Determinación de los parámetros de calibración y validación del método.....	59
4.2.7. Análisis de datos para establecer el modelo general.....	61
4.3. Resultados.	61
4.3.1. Conformación de la identidad.....	61
4.3.2. Linealidad.	63
4.3.3. Análisis de la relación entre la concentración y el IGPS.	67

4.3.4. Análisis discriminante como alternativa para la clasificación del petróleo en solución.....	69
4.3.5. Límites de cuantificación y detección.	71
4.3.6. Validación interna.....	72
4.3.7. Exactitud.....	72
4.3.8. Repetibilidad.....	73
4.3.9. Análisis de las muestras con espectrofotómetro de banda fija.	74
4.4. Conclusiones.....	81
4.5. Referencias.....	82
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES.	85
ANEXO I. Dificultades en el desarrollo del proyecto derivadas de la contingencia sanitaria por SARS-CoV-2 (COVID-19).	88

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo de acuerdo con su densidad y °API.....8

Tabla 1. 2. Recopilación bibliográfica de la evaluación entre componentes del petróleo y grados API. ... 11

CAPÍTULO II

Tabla 2. 1. Características físicas y químicas de las muestras utilizadas para la calibración del método...22

Tabla 2. 2. Gravedad específica, grados API e índice de grupos polares y saturados (IGPS) de las muestras de petróleo extraídas de suelos contaminados para la validación del modelo.27

Tabla 2. 3. Parámetros de validación del modelo.....29

Tabla 2. 4. Análisis comparativo de rango de grados API presentados en otros estudios.29

CAPÍTULO III

Tabla 3. 1. Bandas utilizadas en los análisis estadísticos para la determinación de origen..... 40

Tabla 3. 2. Características de las muestras utilizadas para la calibración y validación del método..... 41

Tabla 3. 3. Autovalores y coeficientes de correlación de las funciones canónicas del análisis discriminante. 44

Tabla 3. 4. Coeficientes estandarizados y no estandarizados de las funciones canónicas discriminantes. . 45

Tabla 3. 5. Resultados de clasificación de las muestras de calibración y validación.....47

Tabla 3. 6. Resumen de parámetros de calibración y validación por funciones discriminantes. 48

CAPÍTULO IV

Tabla 4. 1. Características de las muestras utilizadas para la elaboración de curvas de calibración..... 58

Tabla 4. 2. Parámetros de correlación de las curvas de calibración de los cinco tipos de petróleo usando espectrometría FTIR..... 65

Tabla 4. 3. Coeficientes no estandarizados de las funciones discriminantes para clasificar muestras de petróleo por tipo. 69

Tabla 4. 4. Centroides de las cuatro funciones discriminantes para cada uno de los tipos de petróleo estudiados.....	71
Tabla 4. 5. Límites de detección y cuantificación de los cinco tipos de petróleo.	71
Tabla 4. 6. Resultados de la Prueba t de Student para comparación de datos pareados.....	72
Tabla 4. 7. Niveles de repetibilidad de acuerdo con el valor de r_i	74
Tabla 4. 8. Resumen de ANOVA y resultado del análisis de repetibilidad.	74
Tabla 4. 9. Parámetros de las curvas de calibración usando espectrometría de banda fija.	75
Tabla 4. 10. Comparación de los resultados con otros trabajos.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 2. 1. Ejemplo de Espectrogramas de cada uno de los tipos de petróleo analizados.....	23
Figura 2. 2. Relación de los grupos funcionales usando análisis de componentes principales.	24
Figura 2.3. Correlación lineal entre el logaritmo del Índice de grupos funcionales polares y saturados (IGPS) y la gravedad específica.	25
Figura 2. 4. Modelo de regresión LogX del índice de grupos funcionales polares y saturados vs gravedad específica.....	26
Figura 2. 5. Gráfico de calibración para gravedad específica.	27
Figura 2. 6. Correlación entre el índice relativo de grupos funcionales polares y saturados y la gravedad específica de las muestras de petróleo extraídas de cinco diferentes sitios contaminados.....	28
Figura 2. 7. Gráfico de validación del modelo de estimación de la gravedad específica con resultados de IGPS de muestras de petróleo extraídas de cinco diferentes sitios contaminados.	28

CAPÍTULO III

Figura 3. 1. Diagrama ternario de la composición del petróleo y su rel. con el origen y la integridad.....	36
Figura 3. 2. Grupos identificados en la clasificación por conglomerados jerárquicos.	43
Figura 3. 3. Gráfico de dispersión tridimensional de los valores discriminantes.....	45

Figura 3. 4. Algoritmo propuesto para la toma de decisiones para la clasificación de muestras a partir de los resultados de las funciones discriminantes.....	46
Figura 3. 5. Gráfico de dispersión de valores discriminantes de muestras de calibración y validación.....	48
CAPÍTULO IV	
Figura 4. 1. Espectrograma FTIR de las soluciones a diferente concentración.....	62
Figura 4. 2. Relación entre concentración y absorbancia de la banda 2919 cm ⁻¹	62
Figura 4. 3. Curva de calibración del petróleo Superligero.....	63
Figura 4. 4. Curva de calibración del petróleo Ligero.....	63
Figura 4. 5. Curva de calibración del petróleo Mediano.....	64
Figura 4. 6. Curva de calibración del petróleo Pesado.....	64
Figura 4. 7. Curva de calibración del petróleo Extrapesado.....	64
Figura 4. 8. Relación entre las pendientes de las curvas de calibración y los grados API.....	65
Figura 4. 9. Gráficos de residuos de las regresiones lineales de los petróleos.....	67
Figura 4. 10. Comparación de los IGPS de los diferentes tipos de petróleo obtenidos a diferentes concentraciones contra el obtenido en las muestras puras.....	68
Figura 4. 11. Gráfico 3-D del agrupamiento de las soluciones calibrantes de acuerdo con los resultados de las funciones discriminantes F1, F2 y F3.....	70
Figura 4. 12. Coeficientes de correlación entre la concentración estimada y la concentración de referencia para los petróleos.....	73
Figura 4. 13. Curvas de calibración de los cinco tipos de petróleo usando espectrometría IR de banda fija (Infracal).....	75
Figura 4. 14. Relación entre el producto de la pendiente (m) e intersección (a) de las curvas de calibración y los grados API de los petróleos analizados por espectrometría con Infracal.....	76
Figura 4. 15. Diagrama ternario de los componentes que integran el IGPS de las cinco muestras de petróleo estudiadas.....	78

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. Introducción.

En México, el desarrollo de la industria petrolera ha generado un impacto negativo al ambiente, que no ha sido posible medir debido a la gran variedad de productos que se generan desde la explotación hasta la refinación del petróleo (Ortinez et al., 2003). Estos impactos son ocasionados entre otras causas, por derrames que afectan a varios componentes de los ecosistemas ubicados alrededor de las instalaciones (García-López, et al., 2006). Aunado a lo anterior, la falta de métodos rápidos y confiables para determinar las propiedades del petróleo implica considerables pérdidas materiales y económicas durante el transporte y procesamiento (Filgueiras et al., 2014), así como en la gestión de sitios contaminados y el seguimiento de los procesos de remediación de suelos (Morales-Bautista et al., 2016). La diferencia en la composición química entre los variados tipos de petróleo, ha llevado a desarrollar diversos métodos analíticos de caracterización y clasificación (Garmarudi et al., 2019), con el propósito de medir características específicas que ayuden a la rápida toma de decisiones.

El suelo es uno de los componentes más afectados por los derrames (Serrano et al., 2013), por lo que surge la necesidad de evaluar la contaminación por petróleo en éste componente con técnicas rápidas, precisas, *in situ*, y con relaciones costo-beneficio aceptables, así como novedosas y reproducibles analíticamente (Chakraborty et al., 2010), para facilitar los procesos de evaluación de riesgos y para ayudar en la gestión de contaminantes y remediación (Webster et al., 2016, Morales-Bautista et al., 2016).

Para caracterizar el petróleo y sus derivados se han aplicado ampliamente una gran cantidad de técnicas analíticas como la cromatografía líquida, la resonancia magnética nuclear, la espectrometría de masas y la espectroscopía de fluorescencia (Meléndez et al., 2012). Estas técnicas involucran una separación previa de las cuatro fracciones constituyentes de los hidrocarburos, conocidas como SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), por lo que implican el uso de grandes cantidades de muestra, solventes y otros reactivos, así como altos costos de operación (Quintero et al., 2014). Igualmente, implican tiempos de análisis largos y se genera una cantidad considerable de residuos.

Entre los métodos alternativos para evaluar las características del petróleo se ha empleado la espectrometría infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para diferentes aplicaciones de análisis, cualitativos (Filgueiras et al., 2014; Guzmán et al., 2020), cuantitativos (Aske et al., 2001; Webster et al., 2016), de origen (Garmarudi et al., 2019) y de calidad (Abbas et al., 2012; Lis et al., 2005).

Cualitativamente, la relación entre los índices de longitud de cadenas y aromaticidad del petróleo medidos por espectrometría FTIR han mostrado una relación fuerte con otro parámetro, la gravedad API (Pasquini y Bueno, 2007; Quintero et al., 2014), la cual está relacionada a muchas propiedades del petróleo crudo y se emplea ampliamente en la industria para estimar las propiedades valorables tales como la cantidad de gasolinas y destilados medios en procesos de refinación, el contenido de azufre, asfaltenos y viscosidad (Filgueiras et al., 2013), que tienen importancia ambiental por el impacto que ocasionan en derrames en agua y suelo (Udoetok & Osuji, 2008). La gravedad API también conocida como densidad API o grados API, tiene una relación directa con la gravedad específica (densidad) del petróleo. La técnica convencional para la medición de los grados API es el método ASTM D6822-02 conocido como el “método del termohidrómetro”, que es práctico cuando el petróleo es fluido a temperatura ambiente. Otro método utilizado principalmente para petróleos que no son fluidos a temperatura ambiente, es el del picnómetro de Gay Lussac. Y recientemente, se desarrolló un método alternativo, llamado dilución – extrapolación (Morales-Bautista et al., 2016).

Por otra parte, los grupos funcionales medidos por espectrometría FTIR están relacionados con el origen tanto geográfico (Garmarudi et al., 2019) como geológico (Sharma et al., 2009) del petróleo. El petróleo y sus derivados contienen un grupo específico de hidrocarburos que se conocen como biomarcadores que llevan la información de su fuente u origen geográfico y el pasado geológico (Sharma et al., 2009). Lo anterior debido a que, como mencionan Tissot & Welte (1984), la clasificación de los petróleos crudos de acuerdo con su origen (y pureza), se basa en su contenido de parafinas, naftenos y compuestos aromáticos (hidrocarburos aromáticos más resinas y asfaltenos). Estos investigadores señalan dos orígenes geológicos principales del petróleo: los derivados de materia orgánica no-marina (lacustre/palustre), y los derivados de materia orgánica marina (marina/estuarina). Aunque hay un poco de traslape en sus características, en general, los

petróleos de origen no-marino tienen mayor cantidad de parafinas (alta calidad) y menor cantidad de polares/resinas e hidrocarburos aromáticos (estos compuestos también se asocian típicamente con aceites pesados y degradados).

La espectrometría FTIR también se ha utilizado ampliamente para cuantificar la concentración de hidrocarburos tanto en suelo como en agua (Okparanma et al., 2013; Webster et al., 2016). Aunque existen diferentes bandas en las que los grupos funcionales característicos del petróleo se expresan en el espectro infrarrojo, es en la región del infrarrojo medio ($3000-2600\text{ cm}^{-1}$), en donde se ha identificado un intervalo sensible a la concentración de hidrocarburos totales del petróleo, y donde se minimizan las interferencias de la materia orgánica natural del suelo y los carbonatos (Forrester et al., 2012).

La ventaja de utilizar la técnica de espectrometría FTIR para estimar la gravedad API, el origen, la integridad y la concentración del petróleo radica en que podrían analizarse muestras de petróleo muy pequeñas, que son difíciles de obtener en estado libre en sitios contaminados muy antiguos, y que, por lo tanto, no sería factible medir con los métodos convencionales.

La mayoría de las investigaciones han quedado al nivel de análisis de las relaciones entre las características del petróleo y el resultado del análisis infrarrojo, y en el estudio individual de las bondades de la espectrometría FTIR para la estimación de un parámetro específico. Por lo que es importante desarrollar modelos estimativos integrales que abarquen la mayor cantidad de características y validarlos para su posterior aplicación.

Debido a lo anterior, surgió el interés de evaluar sistemáticamente la técnica de espectrometría infrarroja, para desarrollar un método integral que permita determinar los grados API, el origen y la integridad del petróleo, además de cuantificar la concentración de HTP en extractos, a través de la relación que estos parámetros pueden tener con algunos grupos funcionales específicos en muestras de campos petroleros de la región sur de México.

1.2. Justificación.

La persistencia del petróleo en el medio está determinada por la complejidad en su composición, por lo que es importante desarrollar métodos rápidos y económicos para la determinación de las clases de hidrocarburos, además de analizar la relación que el contenido de estos grupos tiene con otros parámetros fisicoquímicos, tales como la gravedad API, origen e integridad. Contar con información de cualquiera de estos parámetros en un sitio contaminado puede ser de gran importancia para conocer el grado de afectación potencial, principalmente en sitios donde no se conocen las características del producto derramado, o para tomar decisiones oportunas en campo, durante la caracterización o remediación de sitios impactados por derrames de este tipo de contaminante.

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo General.

Desarrollar un método integral para la determinación del tipo de petróleo y la concentración de HTP en suelo contaminado utilizando la técnica de espectrometría FTIR con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

1.3.2. Objetivos Particulares.

1. Analizar la relación entre la abundancia de grupos funcionales del petróleo (polares y saturados) medidos por espectrometría FTIR y la gravedad API en muestras puras de petróleo.
2. Determinar la gravedad API en muestras naturales de petróleo crudo utilizando espectrometría FTIR con accesorio de ATR.
3. Analizar la relación entre los grupos funcionales del petróleo medidos por espectrometría FTIR y el origen e integridad del petróleo, para desarrollar un método de clasificación.

4. Analizar la relación entre la abundancia de grupos funcionales del petróleo y la concentración para desarrollar un método de cuantificación de HTP.
5. Analizar la relación entre las proporciones de los grupos funcionales del petróleo en solución a diferentes concentraciones, para desarrollar un modelo integral para la determinación de grados API, tipo (origen e integridad) del petróleo y concentración de HTP.
6. Validar analíticamente los métodos desarrollados.

1.4. Revisión bibliográfica.

1.4.1. Composición del petróleo.

Composición química del petróleo.

El petróleo es una mezcla de compuestos químicos constituida principalmente por hidrocarburos y sustancias orgánicas que contienen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno (Speight, 2002). Sus principales componentes, los hidrocarburos, son compuestos orgánicos formados en su totalidad por átomos de hidrógeno y carbono y existen cuatro tipos principales: los alcanos (parafinas) también conocidos como hidrocarburos alifáticos, que son hidrocarburos saturados debido a que no se les puede añadir más hidrógeno sin romper su estructura de carbono, los alquenos (olefinas) que son hidrocarburos no saturados, es decir tienen al menos un enlace doble entre átomos de carbono adyacentes, los naftenos (cicloparafinas o cicloalcanos) que son un tipo de hidrocarburos saturados que tienen uno o más anillos de átomos de carbono en su estructura y los hidrocarburos aromáticos (arenos) que son compuestos no saturados que alternan enlaces dobles y simples entre átomos de carbono (Groysman, 2014).

El petróleo también contiene compuestos orgánicos con azufre, como los tioles que contienen un grupo sulfhidrilo unido a un carbono (R-SH), los sulfuros en los que un átomo de azufre está unido a dos átomos de carbono, éstos pueden ser alifáticos (R-S-R') o aromáticos (Ar-S-Ar). También dentro de este tipo de compuestos se encuentran los tiofenos, que son compuestos heterocíclicos en los que el azufre está unido en un anillo aromático plano de cinco miembros (Wilkes & Schwarzbauer, 2010).

El petróleo también está conformado por asfaltenos, que son materiales orgánicos formados por 10 a 20 anillos fusionados con cadenas laterales alifáticas y nafténicas y compuestos que

contienen N, S y O. Los aceites crudos pueden contener hasta un 20 % de estos compuestos (Groysman, 2014). De esta mezcla variada de compuestos orgánicos se originan los grupos funcionales presentes en el petróleo.

Composición fraccional.

La técnica de fraccionamiento en compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) es el método más utilizado para separar los crudos en cuatro fracciones principales (Fan & Buckley, 2002). La fracción saturada contiene principalmente compuestos alifáticos, no polares, que incluyen alcanos normales, alcanos ramificados y cicloalcanos (Sieben et al., 2017). La fracción aromática consta de grupos aromáticos con cadenas laterales alifáticas (Akmaz et al., 2011). Las resinas son una fracción más pesada que la de aromáticos y saturados. Los asfaltenos son insolubles en disolventes n-alcanos y constituyen la fracción más compleja de los petróleos crudos (Akmaz et al., 2011). Las resinas y los asfaltenos, son típicamente moléculas policíclicas aromáticas que pueden incluir cadenas laterales de alquilo, heteroátomos y / o metales traza (Ni, V, Fe). Estas fracciones también pueden incluir otras moléculas polares como ácidos alifáticos, especialmente N- y O-heterocíclicos polares (Sieben et al., 2017).

Caracterización química del petróleo.

La caracterización de hidrocarburos puede llevarse a cabo por diferentes técnicas tales como, la cromatografía de gases, cromatografía líquida de alta resolución, cromatografía de capa fina, espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear, o espectrometría de masas (Silva et al., 2011). La precisión en las mediciones de la composición de los hidrocarburos del petróleo depende fuertemente de la metodología de análisis utilizada.

1.4.2. Propiedades físicas

Gravedad Específica.

La gravedad específica es la relación entre la densidad del líquido con respecto a la densidad del agua medidas a las mismas condiciones de presión y temperatura (Pedersen & Christensen, 2007). La gravedad específica 60/60 se refiere a que las densidades, tanto del líquido como del agua, fueron tomadas a 60 °F y a la misma presión.

Grados API

La gravedad API es definida con la siguiente fórmula:

$$\frac{141.5}{DE(60/60^{\circ}F)} - 131.5$$

Donde: DE (60/60°F) es la densidad específica del petróleo con respecto a la del agua a la temperatura de 60°F (Ohta, 2006).

La clasificación del petróleo de acuerdo con su gravedad API se muestra en la Tabla 1.1. Igualmente se muestra la relación con la gravedad específica.

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo de acuerdo con su densidad y °API.

Aceite crudo	Densidad (g/ cm³)	Densidad ° API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Fuente: (Fuente: DOF 2017).

Viscosidad

La viscosidad, en general, se define como la resistencia interna del fluido al flujo. La viscosidad del petróleo crudo es una propiedad física importante que controla e influye en el flujo de petróleo a través de las tuberías y medios porosos. La viscosidad del petróleo es una función importante de la temperatura, la presión, la gravedad específica, la gravedad del gas y la solubilidad (Abdulmajeed, 2014).

1.4.3. Espectrometría FTIR y determinación de grupos funcionales del petróleo.

¿Qué es la espectrometría FTIR?

La espectrometría FTIR es una técnica analítica basada en la determinación de la interacción entre una radiación infrarroja y una muestra que puede ser sólida, líquida o gaseosa. Se

miden las frecuencias a las cuáles la muestra absorbe, y también la intensidad de esa absorción. Las frecuencias son útiles para la identificación de la marca química de la muestra debido a que los grupos funcionales son los responsables de la absorción de la radiación a las diferentes frecuencias (Simonescu, 2012). La concentración de los componentes se puede determinar con base en la absorción de la radiación a las diferentes frecuencias. El espectro es una gráfica bidimensional, en un eje representa la intensidad y en el otro la frecuencia de absorción.

La radiación infrarroja se divide en tres regiones:

- Infrarrojo cercano (NIR, $\nu=10,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$)
- Infrarrojo medio (MIR, $\nu=4,000 - 200 \text{ cm}^{-1}$)
- Infrarrojo lejano (FIR, $\nu=200 - 10 \text{ cm}^{-1}$)

¿Cómo se utiliza para caracterizar el petróleo?

Chakraborty et al. (2010) estimaron los hidrocarburos totales del petróleo desde el espectro infrarrojo obtenido directamente del suelo contaminado (espectroscopía FTIR de reflectancia difusa), sin requerir preparación de la muestra y sin eliminar la humedad en campo. Sin embargo, el modelo desarrollado solo explicó el 64% de la variabilidad de los resultados.

Algunos investigadores han utilizado la técnica de espectrometría FTIR para la determinación cuantitativa en general (hidrocarburos totales del petróleo), por ejemplo Forrester et al. (2012) confirmaron que con el uso de esta técnica se pueden diseñar modelos precisos y viables para predecir concentraciones de HTP en suelos contaminados en un rango de 0 a 15,000 ppm y que la frecuencia óptima para alimentar el modelo, fue el rango combinado de 2980 – 2950 y 2777 – 2650 cm^{-1} ; por otra parte Webster et al. (2016) obtuvieron correlaciones altas ($R^2=0.99$) entre la absorbancia y la concentración con un error cuadrático medio $\text{RMSE}<200 \text{ mg/kg}$ en un rango de 0 a 3000 mg/kg y $\text{RMSE}<1,255 \text{ mg/kg}$ para un rango de concentración de 3000 a 60000 mg/kg ($R^2=0.99$), pero ambos estudios no fueron desarrollados para análisis cualitativo.

Además, al utilizar espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa sobre muestras contaminadas de suelo, se ven obligados a alimentar el modelo de predicción con información específica de las propiedades particulares de cada suelo, lo que hace costoso y tardado el método. Investigadores en Austria han utilizado esta técnica para el análisis cuantitativo, pero solo para un grupo específico, los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) (Janik et al., 2015). Otros

autores han utilizado la técnica combinada con análisis quimiométrico (Lache-García et al., 2011; Meléndez et al., 2012; Khanmohammadi et al., 2012) que depende mucho de la precisión de los modelos ajustados. Aske et al. (2011), Lamus et al. (2011), Lache-García et al. (2011) y Meléndez et al. (2012) han utilizado espectrometría en el infrarrojo medio y cercano para la cuantificar las fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) obteniendo incertidumbres de error aceptables (desde 0.2 a 3.7% dependiendo la fracción analizada, la concentración y el método de comparación seleccionado), sin embargo, todos los métodos utilizados parten de la muestra fraccionada, lo que implica el consumo de cantidades considerables de solventes.

1.4.4. Gravedad API y su relación con la afectación del petróleo en el suelo.

Se desarrollaron una serie de estudios en el sureste de México relacionados al impacto del petróleo sobre los tipos de suelo más representativos de la zona, y se han observado afectaciones mayores en muestras de suelo Fluvisol contaminadas con petróleo pesado y extrapesado, en varios parámetros relacionados a la fertilidad, entre los que destacan, la aglomeración de partículas que da como resultado el aumento de las arenas en la textura, la disminución en la capacidad de campo y el aumento de la repelencia al agua (Marín, 2012). En el mismo estudio los hidrocarburos del tipo ligero y medio causaron menor afectación. Estos efectos son razonables, dado que la gravedad API está relacionada a ciertos grupos funcionales del petróleo como los asfaltenos y compuestos polares que son de importancia ambiental, y que a la vez se relacionan a la biodegradabilidad del petróleo en el suelo y a la afectación de los parámetros de fertilidad de éste. Debido a que el hidrocarburo pesado presentó la mayor afectación en los parámetros relacionados a la fertilidad del suelo: la repelencia al agua aumentó por encima de concentraciones de 8% de petróleo en base al peso, la densidad aparente y los porcentajes de arenas aumentaron significativamente debido a la aglomeración de arcillas, la capacidad de intercambio catiónico, la porosidad y la densidad real disminuyeron mientras que la capacidad de campo aumentó. En general estas afectaciones se presentaron en mayor grado en los suelos contaminados con petróleo pesado y extrapesado. (Morales-Bautista et al., 2013).

1.4.5. Gravedad API y grupos funcionales de hidrocarburos del petróleo.

La espectrometría IR puede ser considerada como una buena alternativa a los métodos clásicos para predecir los parámetros de madurez de los aceites crudos (por ejemplo, gravedad API y porcentaje de alifáticos/aromáticos) a partir de datos espectroscópicos manejados a través de

modelos construidos utilizando una regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) (Abbas et al., 2012). Aunque otros investigadores no han encontrado claramente dicha relación, por ejemplo, Quintero et al. (2013), analizaron por espectrometría FTIR diez muestras de crudos venezolanos con gravedades API entre 8 y 42 en un intento por encontrar la relación entre la gravedad API y los grupos funcionales del petróleo, sin embargo, no encontraron relación clara con la gravedad API.

En la Tabla 1.2 se hace una recopilación bibliográfica de la evaluación de grupos funcionales del petróleo y la relación que tienen con la gravedad API.

Tabla 1. 2. Recopilación bibliográfica de la evaluación entre componentes del petróleo y los grados API.

Autor	Técnica / equipo	Parámetro de comparación /correlación	Tipo de petróleo / Origen / Fracción analizada	Tipo de interpretación	Conclusiones / Observaciones
Pasquini y Ferreira (2007)	Espectrometría en el infrarrojo cercano (10000 a 3700 cm^{-1}) / Equipo Bomem, modelo MB-160	Punto de ebullición verdadero y gravedad API	79 mezclas de petróleo provenientes de una refinería en Sao Paulo Brasil (23.7 a 30.4 °API), 33 muestras de petróleo crudo de campos brasileños y 10 muestras de petróleo de campos alrededor del mundo (13.2 a 49.6 °API)	Mínimos cuadrados parciales y redes neurales artificiales Cuantitativo	El rango espectral denominado P1 muestra un buen rendimiento para la predicción de la gravedad API, pero requiere 7 variables latentes para lograr una $r^2 = 0.923$ para la validación externa del modelo PLS.
Dickson y Udoessien (2012)	ASTM Standard C33 – Método estándar de prueba para sustancias en petróleo.	Gravedad API, Contenido de azufre y gravedad específica.	14 muestras de petróleo crudo de campos de Nigeria en un rango de 24.2 a 48.5	Correlación no especificada. Cualitativo	El análisis estadístico de los resultados mostró que las muestras de petróleo crudo liviano obtenidas de Nigeria son similares en términos de gravedad API (CV = 3.0%) y contenido de azufre (CV = 17.50%). Este también fue el caso de las mezclas de crudo medio en términos de gravedad API (CV = 13.4%) y contenido de azufre (CV = 19.87%).
Morales et al. (2013)	No definido	Gravedad API y Contenido de azufre.	10 petróleos con un rango de 20 a 60 °API provenientes del Sureste de Asia	Mínimos cuadrados parciales Cualitativo	El contenido de azufre fue correlacionado fuertemente a los °API ($ R = 0.969$). La viscosidad también tuvo una correlación fuerte con los °API ($ R =0.955$).
Filgueiras et al. (2014)	Espectrometría infrarroja con ATR (4000-646.1 cm^{-1}) Equipo BOMEM SPLA modelo	Gravedad API, Viscosidad cinemática y	68 muestras de petróleo de tres campos costa afuera y uno terrestre de la costa de Brasil.	Regresión de vectores de soporte (SVR) y Mínimos	Los resultados de espectrofotometría asociados con métodos de calibración multivariada pueden ser eficientes para la

Autor	Técnica / equipo	Parámetro de comparación /correlación	Tipo de petróleo / Origen / Fracción analizada	Tipo de interpretación	Conclusiones / Observaciones
	2000-102 infrarrojo medio.	contenido de agua.		cuadrados parciales (PLS).	determinación de la gravedad API, viscosidad cinemática y contenido de agua en muestras de petróleo mediano y pesado. A partir de la prueba F al 95% de confianza, se concluyó que el modelo SVR era más preciso que el PLS para la determinación de la gravedad API.
Cadenas (2016)	Espectrometría infrarroja con ATR (3500-1400 cm ⁻¹) Equipo: Thermofisher científica, modelo Nicole iS5 E Infracal TOG/TPH analyzer.	Gravedad API y concentración de hidrocarburos totales del petróleo.	13 mezclas de petróleo crudo	Mínimos cuadrados parciales	Se obtuvieron relaciones entre los grupos carbonil-aromático, sulfonilo y éter con respecto a la gravedad específica de 0.9878, 0.9955 y 0.986 respectivamente de las mezclas de petróleo analizadas.
Morales-Bautista et al. (2016)	Espectrometría en el infrarrojo medio (3900 a 400 cm ⁻¹) Equipo: Perkin-Elmer IR-200ne	Gravedad API (gravedad específica) y repelencia al agua.	5 muestras de petróleo crudo, uno de un sitio biorremediado y otro intemperizado y quemado, (3.4 a 36.6 °API).	Mínimos cuadrados parciales	La relación entre la gravedad específica y el índice relativo de grupos polares resultó alta (r ² =0.996). El petróleo con mayor valor API no se incluyó en el análisis de correlación.

Los trabajos anteriores demuestran la alta relación entre la gravedad API y los grupos funcionales (o componentes del petróleo), y por lo tanto muestran la factibilidad de estimar la gravedad API a través del resultado del análisis del petróleo con la técnica de espectrometría FTIR.

1.5. Referencias.

- Abbas, O., Rebufa, C., Dupuy, N., Permanyer, A., & Kister, J. (2012). PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*, 98, 5-14.
- Abdulmajeed, R. K. (2014). New viscosity correlation for different Iraqi oil fields. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 15(3), 71-76.
- Akmaz, S., Iscan, O., Gurkaynak, M. A., & Yasar, M. (2011). The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, 29(2), 160–171.
- Aske, N., Kallevik, H., & Sjöblom, J. (2001). Determination of saturate, aromatic, resin, and

- asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, 15(5), 1304-1312.
- Cadenas, L. P. (2016). Determinación espectrofotométrica vía FTIR para la evaluación de suelo contaminado con petróleo crudo. Tesis de grado. *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco*.
- Chakraborty, S., Weindorf, D. C., Morgan, C. L. S., Ge, Y., Galbraith, J. M., Li B. y Kahlon, C. S. (2010). Rapid Identification of Oil-Contaminated Soils Using Visible Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. Technical reports: Organic compounds in the environment. *Journal of Environmental Quality*, 39, 1378–1387.
- Diario Oficial de la Federación (2017). ACUERDO 127/2017. México. 30 de noviembre de 2017.
- Dickson U. J. & Udoessien E. I. 2012. Physicochemical studies of Nigeria's crude oil blends. *Petroleum & Coal*, 54(3). 243-252.
- Dutriez, T., Borrás, J., Courtiade, M., Thiébaud, D., Dulot, H., Bertoncini, F., & Hennion, M. C. (2011). Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218(21), 3190-3199.
- Fan, T., & Buckley, J. S. (2002). Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils. *Energy & Fuels*, 16(6), 1571-1575.
- Filgueiras, P. R., Sad, C. M., Loureiro, A. R., Santos, M. F., Castro, E. V., Dias, J. C. & Poppi, R. J. (2014). Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 116, 123-130.
- Forrester S. T., Janik L. J., Mclaughlin M. J., Soriano-Disla J., Stewart R. & Dearman B. (2012). Total Petroleum Hydrocarbon Concentration Prediction in Soils Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society American Journal*, 77,450–460.
- García-López, E., Zavala-Cruz, J., & Palma-López, D. J. (2006). Caracterización de las comunidades vegetales en un área afectada por derrames de hidrocarburos. *Terra Latinoamericana*, 24(1), 17-26.
- Garmarudi, A. B., Khanmohammadi, M., Fard, H. G., & de la Guardia, M. (2019). Origin based

- classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics. *Fuel*, 236, 1093-1099.
- Groysman, A. (2014). History of crude oil and petroleum products. In *Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels* (221-226). Springer, Dordrecht.
- Guzmán-Osorio, F. J., Adams, R. H., Domínguez-Rodríguez, V. I., Lobato-García, C. E., Guerrero-Peña, A., Barajas-Hernández, J. R., & Baltierra-Trejo, E. (2020). Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29. 39 – 44.
- Khanmohammadi, M., Garmarudi, A. B., & de la Guardia, M. (2012). Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 35, 135-149.
- Mejía Ospino, E., Lamus, C., Guzmán, A., Murcia, B., & Cabanzo, R. (2011). Uso de análisis multivariado en la determinación SARA de crudos por espectroscopía NIR. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 635.
- Lis, G. P., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Lewan, M. D., & Stankiewicz, B. A. (2005). FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R₀ in type-II kerogens from Devonian black shales. *Organic geochemistry*, 36(11), 1533-1552.
- Lache-García, A., Meléndez-Correa, L. V., Orrego, J. A., Mejía-Ospino, E., Pachón, Z., & Cabanzo, R. (2011). Predicción del Análisis SARA de Crudos Colombianos por Métodos Quimiométricos Utilizando Espectroscopía Infrarroja-ATR. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 643-647.
- Marín G. D. C. (2012). Evaluación del impacto a la fertilidad del suelo Vertisol por los hidrocarburos del petróleo. Tesis de grado. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- Meléndez, L. V., Lache, A., Orrego-Ruiz, J. A., Pachon, Z., & Mejía-Ospino, E. (2012). Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90, 56-60.

- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Guzmán-Osorio, F., & Marín-García, D. (2013). Dilution-extrapolation hydrometer method for easy determination of API gravity of heavily weathered hydrocarbons in petroleum contaminated soil. *Energy and Environment Research*, 3(1), 115.
- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Hernández-Barajas, J. R., Lobato-García, C. E., & Torres-Torres, J. G. (2016). Characterization of fresh and weathered petroleum for potential impacts to soil fertility. *International journal of environmental science and technology*, 13(11), 2689-2696.
- Okparanma, R. N., & Mouazen, A. M. (2013). Determination of Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in Soils: A Review of Spectroscopic and Nonspectroscopic Techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(6), 458–486.
- Ortíz B. O., Ize L. I. y Gavilán G. A. (2003). La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. *Gaceta Ecológica*, 69, 83-92.
- Ohta, T. (2006). Some thoughts about the hydrogen civilization and the culture development. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 161–166.
- Pasquini, C. & Bueno, A. F. (2007). ‘Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity’, *Fuel*, 86(12–13), 1927–1934.
- Pedersen, K. S., & Christensen, P. L. (2007). Fluids in Hydrocarbon Basins. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65(1), 241–258.
- Quintero, K., López, L. & De Lima, L. (2014). Fourier transforms infrared spectroscopy - Attenuated total reflectance (FTIR/ATR) applied to characterization of crude and its relationship to API gravity. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 29(2), 93–102.
- Serrano G. M. F., Torrado G. L. M. y Pérez R. D. D. (2013). Impacto de los derrames de crudo en las propiedades mecánicas de suelos arenosos. *Revista científica “General José María Córdova”*, 11 (12), 233-244.
- Sharma, K., Sharma, S. P., & Lahiri, S. C. (2009). Characterization and Identification of Petroleum Hydrocarbons and Biomarkers by GC-FTIR and GC-MS. *Petroleum Science and Technology*, 27(11), 1209–1226.

- Sieben, V. J., Stickel, A. J., Obiosa-Maife, C., Rowbotham, J., Memon, A., Hamed, N., ... & Mostowfi, F. (2017). Optical measurement of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in crude oil. *Energy & Fuels*, *31*(4), 3684-3697.
- Silva, S. L., Silva, A. M., Ribeiro, J. C., Martins, F. G., Da Silva, F. A., & Silva, C. M. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica chimica acta*, *707*(1-2), 18-37.
- Simonescu, C. M. (2012). Application of FTIR spectroscopy in environmental studies. *Advanced aspects of spectroscopy*, 49-84.
- Speight, J. (2002). *Handbook of Petroleum Product Analysis*. John Wiley & Sons, Inc. Ed. Hoboken, New Jersey.
- Tissot, B. P. & Welte, D. H. (1978). Petroleum formation and occurrence. New York, *Springer-Verlag*. Waples, DW.
- Udoetok, I. A., & Osuji, L. C. (2008). Gas chromatographic fingerprinting of crude oil from Idu-Ekpeye oil spillage site in Niger-delta, Nigeria. *Environmental monitoring and assessment*, *141*(1), 359-364.
- Webster, G. T., Soriano-Disla, J. M., Kirk, J., Janik, L. J., Forrester, S. T., McLaughlin, M. J., & Stewart, R. J. (2016). Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons in soil using a hand-held mid-infrared field instrument. *Talanta*, *160*, 410-416.
- Wilkes, H., & Schwarzbauer, J. (2010). Hydrocarbons: An Introduction to Structure, Physico-Chemical Properties and Natural Occurrence. *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*, 1-48.

**CAPÍTULO II. MÉTODO ALTERNATIVO PARA
MEDICIÓN DE GRADOS API DEL PETRÓLEO POR
ESPECTROMETRÍA FTIR EN SUELOS CONTAMINADOS.**

El presente capítulo fue publicado como artículo en extenso con la siguiente referencia:

Guzmán-Osorio, F. J., Adams, R. H., Domínguez-Rodríguez, V. I., Lobato-García, C. E., Guerrero-Peña, A., Barajas-Hernández, J. R., & Baltierra-Trejo, E. (2020). Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(1), p.p. 39-44.

Resumen

Se desarrolló un método para estimar la gravedad API a partir de los resultados de abundancia de los grupos funcionales polares y alifáticos del petróleo medidos por espectrometría FTIR. Para ello se colectaron 22 muestras de petróleo de diferentes campos de la región Sur de México, se analizaron por espectrometría infrarroja, sobre un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). La gravedad API se analizó por el método del termohidrómetro (ASTM D6822 - 12b). Las variables se analizaron por componentes principales y regresión de mínimos cuadrados.

La gravedad API resultó en un rango entre -8.8 y 41.5. Para la correlación se elaboró un índice relativo de abundancia con el que se representa la proporción de los grupos funcionales polares con respecto a los grupos funcionales saturados. Los datos obtenidos en la calibración del método presentaron un $R^2 = 0.9632$, con un error estándar del estimado de 0.0129 y un error absoluto medio de 0.0104 y para la validación un $R^2 = 0.9024$, con un error estándar del estimado de 0.0307 y un error absoluto medio de 0.0199.

Se puede concluir que la predicción de los grados API de muestras de petróleo, extraídas de suelo contaminado, utilizando espectrometría FTIR es viable. El modelo se ajustó tanto para petróleos extrapesados ($< 10^\circ$ API) como para petróleos superligeros ($> 39^\circ$ API). El método desarrollado es sencillo, rápido, no requiere preparación de las muestras, requiere de alícuotas pequeñas ($< 1\text{g}$) y la generación de residuos derivados del análisis es menor que los residuos generados por el método convencional.

2.1. Introducción

La falta de determinaciones rápidas y confiables relacionadas a las propiedades del petróleo implica pérdidas considerables de recursos, tanto materiales como económicos, durante su transporte y procesamiento (Filgueiras et al., 2014); así como en la gestión de sitios contaminados y el seguimiento de procesos de remediación de suelos (Morales-Bautista et al., 2016). Las diferencias en la composición química entre los petróleos debido a su origen han llevado a desarrollar diversos métodos analíticos de caracterización y clasificación (Garmarudi et al., 2019), con el propósito de ofrecer características específicas que ayuden a la rápida toma de decisiones. Actualmente estas características ya no solo son de exactitud y precisión, sino que además se exige

que los métodos de análisis sean rápidos, económicos, de fácil aplicación y amigables con el ambiente.

Un parámetro que ha sido ampliamente utilizado para la clasificación del petróleo y que ha mostrado relación con muchas de sus características físicas y químicas es la gravedad API (Pasquini y Bueno, 2007), establecido por el Instituto Americano del Petróleo (API por sus siglas en inglés). La gravedad API también conocida como densidad API o grados API, tiene una relación directa con la gravedad específica (densidad) del petróleo. La técnica convencional para la medición de los grados API es el método ASTM D6822-02 conocido como el “método del termohidrómetro”, que es práctico cuando el petróleo es fluido a temperatura ambiente. Otro método utilizado principalmente para petróleos que no son fluidos a temperatura ambiente, es el del picnómetro de Gay Lussac, que consiste en calentar y mezclar la muestra hasta hacerla fluida, agregarla en el picnómetro y posteriormente registrar el volumen a diferentes temperaturas mientras esta se enfría. Al final se obtiene una gráfica de volumen – temperatura que puede utilizarse para estimar el volumen (y por lo tanto la densidad) de la muestra a la temperatura deseada. En ocasiones este método requiere de un calentamiento de la muestra a temperaturas relativamente altas, que no es conveniente debido a que algunos componentes de la mezcla se pueden evaporar o quemar (Morales-Bautista et al., 2013).

Recientemente se desarrolló un método, llamado dilución–extrapolación, para la medición de los grados API de petróleos pesados y extrapesados, que consiste en diluir la muestra (aproximadamente 10 g) en un aceite base (300 ml de diésel intemperizado, aceite automotriz u otro). La muestra se agrega en intervalos de peso constantes (cada 2 g) y se mezcla hasta homogeneizar. Se registran los grados API cada que se incrementa la muestra en la mezcla. Se grafica una curva entre la masa agregada de muestra (porcentaje en peso) y los grados API de la mezcla y por extrapolación se calculan los grados API de la muestra al 100 %. Se realiza el cálculo para corrección por temperatura como el método convencional (Morales-Bautista et al., 2013). Este método ha resultado ser útil cuando la disponibilidad de la muestra es insuficiente para analizarla por los métodos antes expuestos y cuando el petróleo es poco fluido, sin embargo, se generan cantidades considerables de mezcla que al final forman parte de los residuos y el proceso de peso – mezcla – medición puede llegar a ser tedioso y tardado.

Se ha estudiado la relación de la gravedad API con otras características del petróleo para su medición a partir de principios analíticos diferentes a los de medición de la densidad. Uno de los métodos analíticos prometedores ha sido la espectrometría infrarroja, ya que ha ofrecido resultados favorables con relación a este parámetro (Abbas et al., 2012; Filgueiras et al., 2014; Gawel et al., 2014; Quintero et al., 2014). Además, la gravedad API está relacionada con otras características del petróleo como las fracciones SARA (Lamus, 2010; Lache-García et al., 2011; Meléndez et al., 2012), las curvas de punto de ebullición (Pasquini and Bueno, 2007) e hidrocarburos totales del petróleo (HTP) (Forrester et al., 2013; Webster et al., 2016). Sin embargo, se han presentado limitaciones en las investigaciones ya que no se han considerado petróleos pesados y extrapesados (Abbas et al., 2012; Filgueiras et al., 2014; Gawel et al., 2014) que son los más difíciles de medir por el método convencional (Morales-Bautista et al., 2013), por lo que no se ha desarrollado un modelo general de predicción que abarque todos los tipos de petróleo de acuerdo a la clasificación API.

El objetivo de esta investigación fue desarrollar un método alternativo para la medición de grados API de petróleo por medio de espectrometría infrarroja, con el que se espera obtener resultados confiables para el rango de factibilidad del método convencional, así como para petróleos pesados y extrapesados que son de difícil medición. Esta propuesta implica un menor tiempo de análisis, además de ser económico y amigable con el ambiente debido a que se reduce la generación de residuos en el proceso.

2.2. Método.

2.2.1. Selección de muestras de petróleo.

Se seleccionaron muestras de petróleo superligeros, ligeros, medianos, pesados y extrapesados de acuerdo con la clasificación API, con una variedad suficiente para cubrir las expectativas de aplicación del método. Se tomaron 22 muestras de petróleo colectadas en el Sureste y Golfo de México. Nueve muestras correspondían a pozos petroleros terrestres, siete a pozos costa afuera, una mezcla mexicana comercial denominada crudo Maya y dos muestras de pozos de explotación de azufre.

El estudio fue de tipo correlacional, teniendo como variable independiente los grados API cuyos valores fueron establecidos través de la selección aleatoria estratificada de muestras de los

diferentes tipos de petróleo, contra la absorbancia de los grupos funcionales específicos del petróleo como variable de respuesta. Cada muestra se analizó por triplicado.

2.2.2. Análisis de grados API de petróleo crudo por el método convencional.

Se aplicó como método de calibración el ASTM D6822 - 12b, “Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Thermohydrometer Method”. Se utilizaron termohidrómetros ASTM 51HH al 54HH (mod. 141.5) que cubren un rango de -1 a 42 °API. El análisis se realizó a una temperatura aproximada de 25 °C y al final se realizó una corrección por temperatura de acuerdo con lo establecido en el método ASTM D1250 – 4, “Guía estándar para el uso de las tablas de medición del petróleo”.

2.2.3. Análisis de grados API de petróleo extraído de muestras de suelo contaminado.

Se realizó la extracción de cinco muestras para realizar la validación de los resultados obtenidos con el método de espectrometría con el método de dilución-extrapolación. Para la extracción del petróleo se utilizó cloruro de metileno como solvente de extracción. Una vez decantado y filtrado, se provocó la evaporación del solvente en el extracto para obtener la muestra de petróleo nítido. Se obtuvieron entre 20 y 30 g de petróleo nítido por muestra.

El método de dilución-extrapolación se realizó de acuerdo con lo establecido por Morales-Bautista et al., 2013; para su aplicación se utilizó como aceite base una mezcla de diésel intemperizado/aceite lubricante en una proporción 50:50. La muestra se agregó en intervalos de 2 g hasta un total de 10 g. Los grados API de la mezcla se determinaron por el método ASTM D6822 - 12b tal como se describió en la sección anterior. La extrapolación de los datos se realizó aplicando funciones lineales.

2.2.4. Análisis por espectrofotometría infrarroja.

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, complementado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante. El rango de lectura fue de 4700 a 340 cm^{-1} . El espectrofotómetro fue programado a 200 escaneos por lectura. Las muestras se colocaron sobre el ATR directamente sin dilución. El análisis se inició después de 20 s medidos a partir de la colocación de la muestra en el ATR, lo anterior con el objetivo de homologar el grosor de la lámina resultante por la

expansión de la gota colocada en el ATR. El análisis se realizó a una temperatura ambiente de 22 °C.

2.2.5. Análisis de datos espectrofotométricos.

Los resultados de las muestras de validación obtenidos fueron comparados contra los resultados predichos por el modelo. Igualmente se hizo la comparación de los resultados por medio de una Prueba t de Student para datos pareados con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$.

2.3. Resultados.

2.3.1. Grados API.

En la Tabla 2.1 se registran los resultados de los grados API y la gravedad específica de las muestras de petróleo estudiadas. Se observan valores de grados API en el rango de 6.54 a 41.5 medidos con el método convencional (método del termohidrómetro), que corresponden a un intervalo de gravedad específica entre 0.818 a 1.025. Con el rango alcanzado de este parámetro se obtuvieron muestras representativas de petróleo de cada uno de los niveles de la escala de clasificación API.

Tabla 2. 1. Características físicas y químicas de las muestras utilizadas para la calibración del método.

No.	Origen	°API (Método del hidrómetro)	Gravedad Específica	Clasificación API	¹ IGPS
1	May 57	41.50	0.818	Superligero	58.33
2	Tsimin 24	41.50	0.818	Superligero	57.54
3	Xux 13	39.33	0.828	Superligero	59.21
4	Tsimin 52	36.91	0.840	Ligero	64.86
5	Sinan 55	34.96	0.850	Ligero	61.48
6	Och 1B	32.60	0.862	Ligero	65.56
7	Xanab 72	31.85	0.866	Ligero	62.61
8	Och11	31.22	0.870	Ligero	63.87
9	Samaria 7105	30.23	0.875	Mediano	64.88
10	Yaxché 42	30.00	0.876	Mediano	68.36
11	Samaria 1199	27.53	0.890	Mediano	73.37
12	Texistepec M	24.51	0.907	Mediano	78.41
13	Samaria 693	23.86	0.911	Mediano	72.81
14	Maya	21.57	0.924	Pesado	82.26
15	Samaria 851	17.64	0.949	Pesado	82.64

No.	Origen	°API (Método del hidrómetro)	Gravedad Específica	Clasificación API	¹ IGPS
16	Samaria 858	15.91	0.960	Pesado	82.96
17	Tintal 3	13.79	0.974	Pesado	85.66
18	Samaria 15	12.26	0.984	Pesado	88.20
19	Texistepec P	12.13	0.985	Pesado	95.87
20	Samaria 894	10.1	0.999	Pesado	91.69
21	Samaria 845	8.88	1.008	Extrapesado	100.52
22	Samaria 664	6.54	1.025	Extrapesado	103.08

Nota: ¹IGPS: Índice de grupos funcionales polares y saturados.

2.3.2. Grupos funcionales analizados.

En los espectrogramas resultantes del análisis por el método de espectrometría FTIR se indican las bandas correspondientes a los grupos funcionales predominantes que se utilizaron para el cálculo del índice de grupos funcionales polares y saturados (Figura 2.1). Se analizaron ocho diferentes bandas (número de ondas). Estas bandas fueron 2919, 2856, 1457, 1376 cm^{-1} para los grupos funcionales saturados (Sat4, Sat3, Sat2 y Sat1 respectivamente) y 1700, 1600, 1152 y 1030 cm^{-1} para los grupos funcionales polares carbonil-aromático (ArCOR), aromáticos/alquenos (C=C), sulfonilo (O=S=O) y éter (C-O-C), respectivamente.

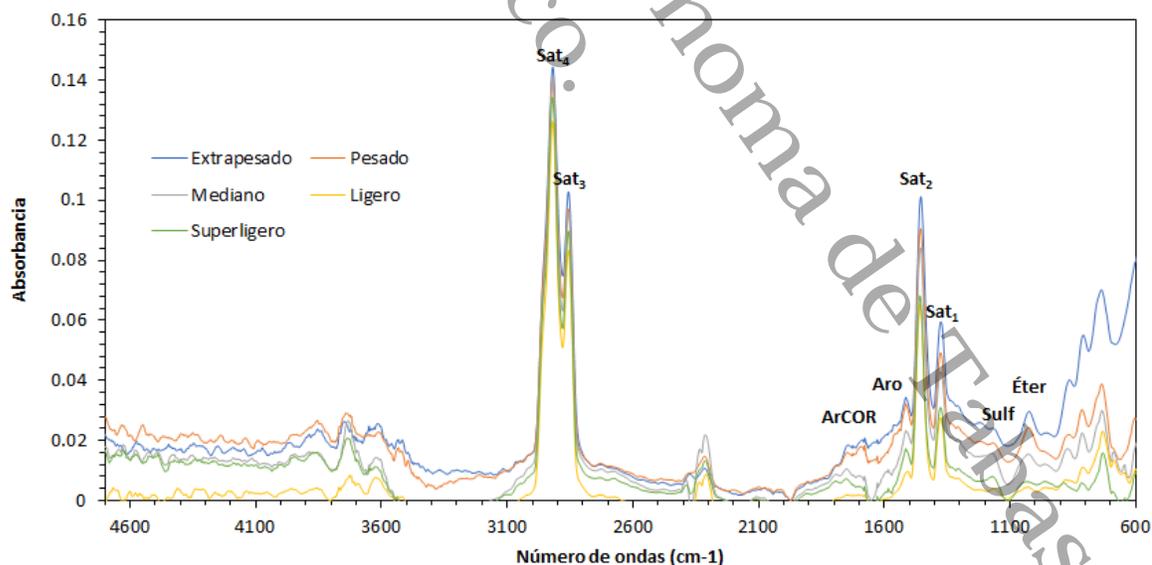


Figura 2. 1. Ejemplo de Espectrogramas de cada uno de los tipos de petróleo analizados.

2.3.3. Índice de grupos funcionales polares y saturados (IGPS).

Para el análisis de regresión, la abundancia de los grupos funcionales se expresó como un índice de abundancia relativa de grupos funcionales polares como lo estableció Morales-Bautista et al., 2016, el cual se expresa en la ecuación (1).

$$\text{IRAP} = (A_{1021}/A_{1376}) + (A_{1152}/A_{1376}) + (A_{1700}/A_{1376}) \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Sin embargo, este índice no presentó un coeficiente de correlación aceptable, por lo que a través de un análisis de componentes principales alimentado solo con la información espectrométrica de los ocho grupos funcionales de las 22 muestras analizadas se calcularon los pesos que cada grupo funcional aportaba a cada componente (Figura 2.2). De esta manera se identificó que los grupos funcionales Sat₁ y Sat₂ afectan a los componentes de manera similar a los grupos polares, y que los grupos saturados que tienen un efecto contrario son Sat₃ y Sat₄. Por lo anterior, se propuso modificar el índice como se muestra en la ecuación (2) el cual se nombró como “índice de grupos funcionales polares y saturados (IGPS)”.

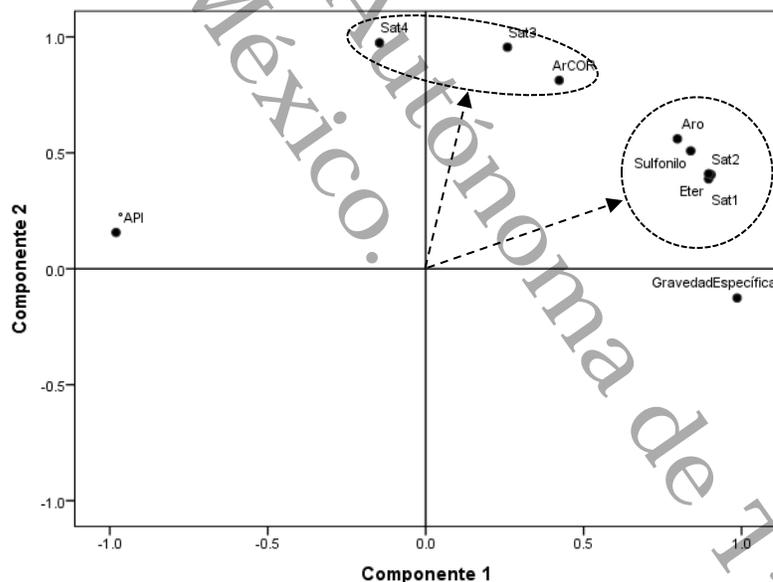


Figura 2. 2. Relación de los grupos funcionales usando análisis de componentes principales.

$$\text{IGPS} = [(A_{1030} + A_{1152} + A_{1600} + A_{1376} + A_{1457}) / (A_{2919} + A_{2856})] \times 100 \quad \text{Ecuación (2A)}$$

$$\text{IGPS} = [(C-O-C) + (O=S=O) + (C=C) + (\text{Sat}_1) + (\text{Sat}_2) / ((\text{Sat}_3) + (\text{Sat}_4))] \times 100 \quad \text{Ecuación (2B)}$$

2.3.4. Calibración del método.

Se elaboró un modelo de regresión con este nuevo índice IGPS como variable independiente y los grados API convertidos a gravedad específica (Ecuación 3), como la variable de respuesta. Para este análisis de correlación se transformaron los datos del IGPS a escala logarítmica.

Gravedad específica = 141.5 / (°API + 131.5) Ecuación (3)

Se calcularon para el modelo el coeficiente de correlación, el error de predicción y el error de calibración del método. Se utilizó el software estadístico Statgraphics Centurion XVI versión 16.1.18.

Para determinar la exactitud, se calcularon los grados API usando el modelo de regresión ajustado y se compararon con los grados API obtenidos con el método del termohidrómetro, por medio de una Prueba t de Student para datos pareados con un nivel de significancia de $P < 0.05$.

En la Figura 2.3 se muestra el gráfico simplificado de correlación entre el logaritmo del IGPS y la gravedad específica, las etiquetas señalan la identificación de cada una de las muestras.

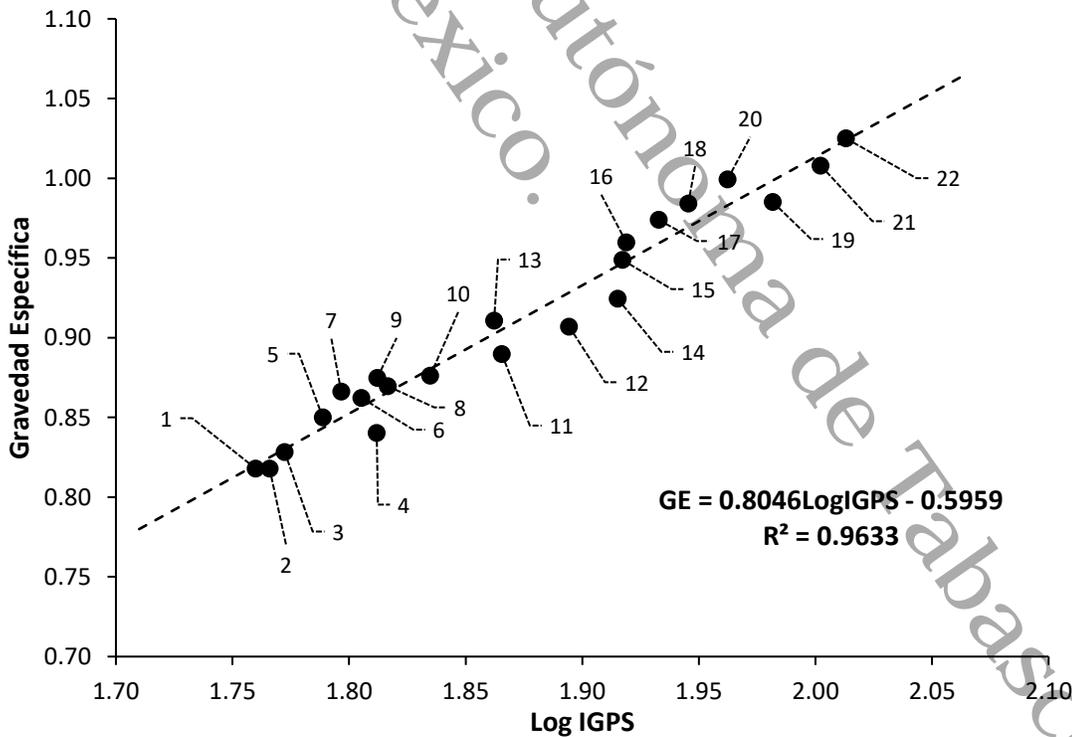


Figura 2.3. Correlación lineal entre el logaritmo del Índice de grupos funcionales polares y saturados (IGPS) y la gravedad específica.

La ecuación (4) es resultado del modelo ajustado lineal entre el Log IGPS y la gravedad específica:

$$GE = 0.8046 * \text{Log IGPS} - 0.5959$$

Ecuación (4)

El valor de R^2 indica que el modelo de regresión ajustado explica el 96.32 % de la variabilidad en la gravedad específica (Figura 2.4). El coeficiente de correlación es igual a 0.98, lo que indica una relación positiva relativamente fuerte entre las variables. El error estándar del estimado es de 0.013 y el error absoluto medio es de 0.0104, equivalente a 1.01 – 1.27 % en términos de la gravedad específica.

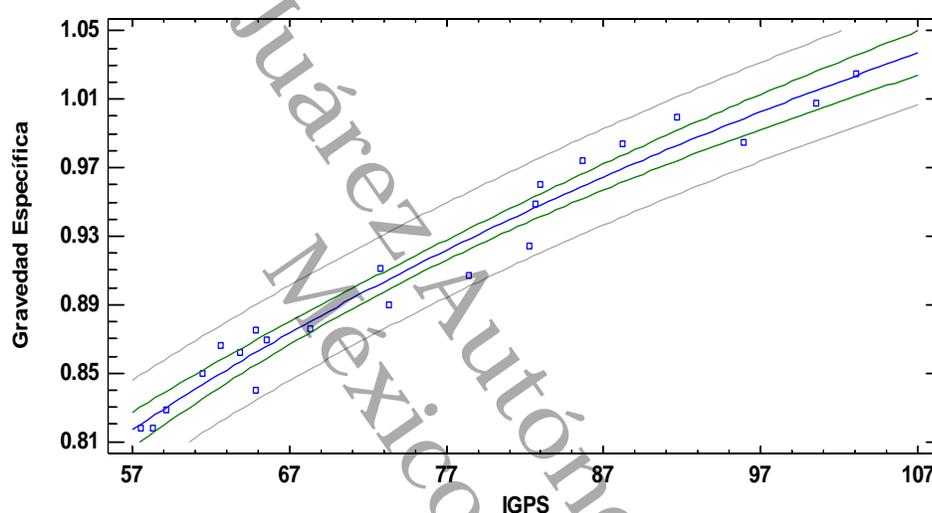


Figura 2. 4. Modelo de regresión LogX del índice de grupos funcionales polares y saturados vs gravedad específica. Las líneas grises representan el intervalo de predicción a un 95% de nivel de confianza.

En la Figura 2.5 se muestra la gráfica de calibración para la gravedad específica, en el eje Y se muestra el valor obtenido por el método del hidrómetro y en el eje X el valor predicho a partir del modelo, utilizando los resultados del IGPS por espectrometría infrarroja.

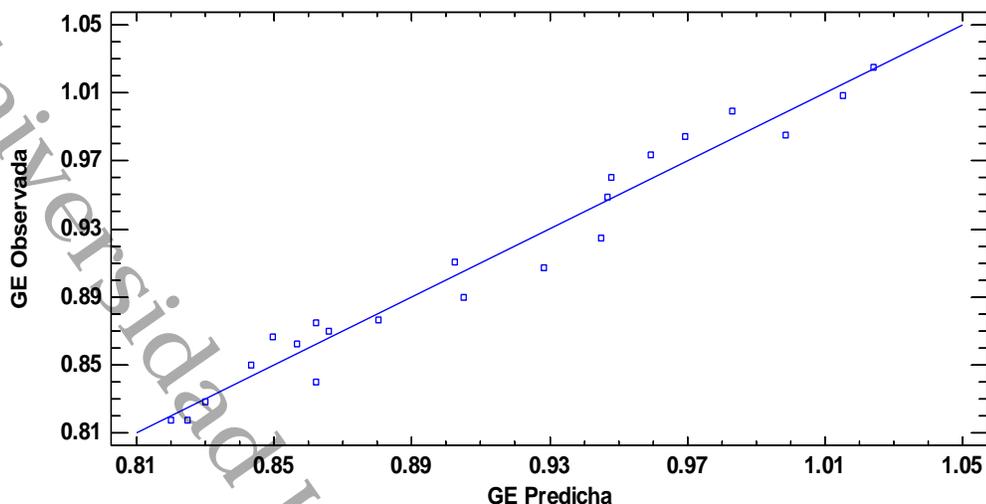


Figura 2. 5. Gráfico de calibración para gravedad específica (Observado vs Predicho).

2.3.5. Validación interna del método.

En la Tabla 2.2 se muestran los resultados de los grados API e IGPS de las muestras de petróleo extraídas de suelos contaminados. Estos resultados se utilizaron para la validación del método con el objetivo de guiar la aplicación hacia la caracterización de sitios contaminados y la toma de decisiones en el seguimiento de procesos de remediación de suelos. Con estas muestras de validación se obtuvo un rango de grados API de -8.88 a 22.23 (gravedad específica entre 0.92 y 1.15). La clasificación de estas muestras resultaron ser petróleos medianos, pesados y extrapesados, lo cual era esperado ya que es poco probable que una muestra expuesta a la intemperie o a los procesos de remediación contenga proporciones suficientes de grupos funcionales saturados para mantener su densidad como petróleo ligero o superligero.

Tabla 2. 2. Gravedad específica, grados API e índice de grupos polares y saturados (IGPS) de las muestras de petróleo extraídas de suelos contaminados para la validación del modelo.

Id	Origen	API (Método convencional)	Gravedad Específica	Clasificación API	Log IGPS
A	Cinco Presidentes (Quem/Intemp)	-8.880	1.153972	Extrapesado	2.167
B	Samaria 851 (Remediado)	8.042	1.014032	Extrapesado	1.936
C	Samaria 7105 (Remediado)	22.230	0.920445	Pesado	1.880
D	La Venta (Intemperizado)	10.740	0.994798	Pesado	1.981
E	Línea Cinco Presidentes (Intemp)	10.609	0.995715	Pesado	2.005

Los resultados de gravedad específica e IGPS, al igual que con los datos de calibración, presentaron una correlación aceptable con un valor de $R^2=0.9024$ (Figura 2.6). En la comparación de los resultados estimados con el modelo con los obtenidos analíticamente en esta fase (ecuación 4) el valor de R^2 es igual de 0.9064 (Figura 2.7).

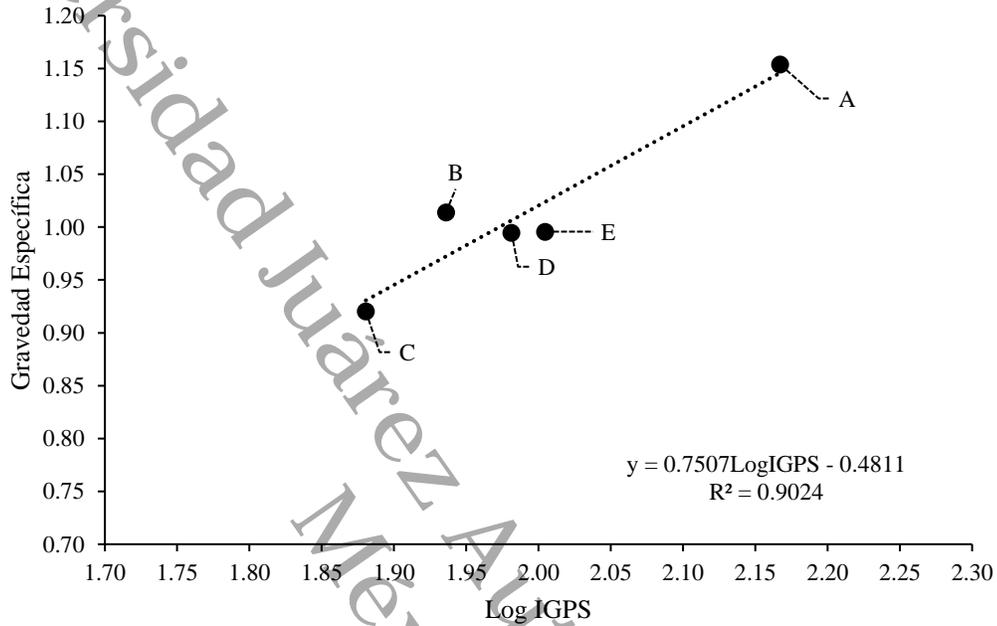


Figura 2. 6. Correlación entre el índice relativo de grupos funcionales polares y saturados y la gravedad específica de las muestras de petróleo extraídas de cinco diferentes sitios contaminados.

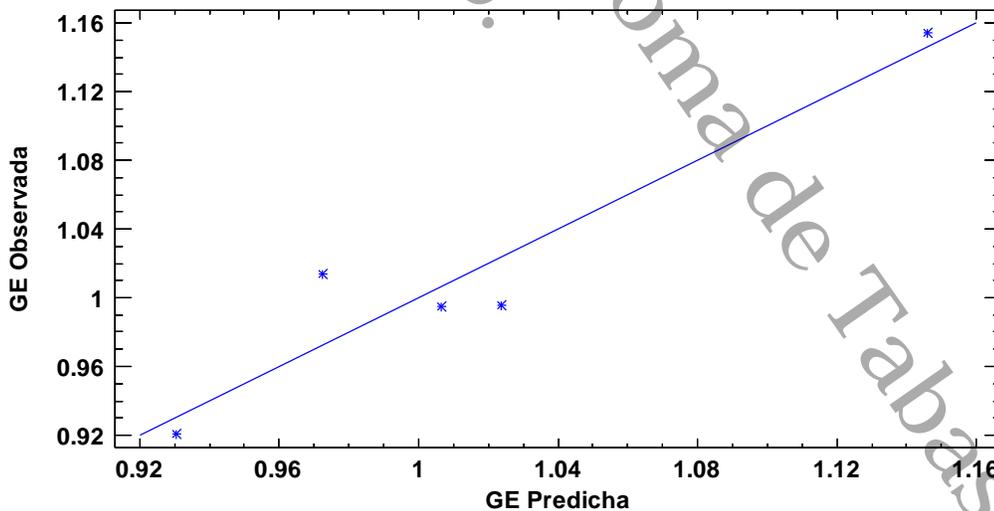


Figura 2. 7. Gráfico de validación del modelo de estimación de la gravedad específica con resultados de IGPS de muestras de petróleo extraídas de cinco diferentes sitios contaminados (Observado vs Predicho).

Los valores obtenidos en la validación siguen siendo aceptables para el modelo desarrollado con un coeficiente de correlación de 0.9499 y un error estándar de predicción de 0.0307 (aproximadamente 3% de la gravedad específica). En la Tabla 2.3, se presenta un resumen de los parámetros estadísticos resultantes de la calibración y validación del método.

Tabla 2. 3. Parámetros de validación del modelo $GE = 0.8046 * \text{Log IGPS} - 0.5959$.

	Rango de °API	Cantidad de datos	R ²	Coefficiente de correlación	Error estándar de calibración	Error estándar de Predicción
Calibración	6.54 a 41.50	22	0.9632	0.9814	0.0129	-----
Validación	-8.88 a 22.23	5	0.9024	0.9499	-----	0.0307

2.4. Discusión.

Las investigaciones relacionadas sobre la predicción de grados API usando espectrometría infrarroja no habían considerado un rango amplio de datos como se presenta en este trabajo (-8.88 a 41.5 °API). Por ejemplo, Muhammad y Azeredo (2014) analizaron valores entre 9.5 y 34.0 °API, y no lograron abarcar la clase de petróleos superligeros (mayores que 39 °API). Quintero et al., 2014 estudiaron un rango entre 48 y 8 °API, sin embargo, no consideraron al menos un tipo de petróleo por cada nivel en la clasificación API ya que no incluyeron muestras del tipo medianos. Abbas et al., 2012 no consideran petróleos extrapesados en el rango de su modelo. Por otra parte Morales-Bautista et al., 2016 presentaron valores de gravedad API entre 3.4 y 39.9, sin embargo concluyen que los petróleos superligeros no se ajustan al modelo establecido. En la Tabla 2.4 se presenta un análisis comparativo con los estudios mencionados.

Tabla 2. 4. Análisis comparativo de rango de grados API presentados en otros estudios.

Rango de °API	Cantidad de datos	Región del espectro analizado	Preparación de la muestra /Accesorio	Análisis estadístico	Autor	Observaciones
-8.8 a 41.5	22	Infrarrojo medio	Colocación directa sobre ¹ ATR con cristal de diamante	² Componentes principales y Mínimos cuadrados.	Este Trabajo	Se incluyen todos los tipos de petróleo de la clasificación API. El análisis se realizó sobre grupos específicos. Se incluyeron en la validación petróleos

Rango de °API	Cantidad de datos	Región del espectro analizado	Preparación de la muestra /Accesorio	Análisis estadístico	Autor	Observaciones
21.3 a 45.5	52	Infrarrojo medio	Colocación directa sobre ATR con cristal de diamante	Análisis multivariado y PLS	Abbas et al. (2012)	recuperados de suelos contaminados con valores de hasta -8.8 °API. No se consideran petróleos extrapesados, y los pesados se encuentran en el límite superior de la escala (cerca de los medianos).
23.7 a 30.4	79	Infrarrojo cercano	Celda de transmitancia de CaF ₂ de 0.5 mm de paso	Redes neuronales artificiales y PLS	Pasquini y Bueno (2007)	No se consideran petróleos extrapesados.
16.0 a 23.0	68	Infrarrojo medio	ATR con cristal de ZnSe	Calibración multivariada y PLS	Filgueiras et al. (2014)	No se consideran petróleos extrapesados, ligeros ni superligeros.
3.4 a 39.9	7	Infrarrojo medio	Pelelets de KBr	PLS	Morales-Bautista et al. (2016)	Los petróleos superligeros no se ajustan al modelo propuesto. Como es un estudio exploratorio solo considera una muestra por tipo de petróleo.
8.0 a 42.0	10	Infrarrojo medio	ATR con cristal de ZnSe	PLS	Quintero, López y De Lima (2014)	No considera petróleos del tipo medianos. Los petróleos pesados y ligeros son representados con una sola muestra.

¹Reflectancia Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance). ²PLS: Mínimos cuadrados parciales (Partial Least Squares).

Con respecto a lo realizado en este trabajo, es importante señalar que los datos abarcaron un rango amplio de grados API, lo que permite aumentar el potencial de aplicación del método, debido a que puede ser aplicable en zonas productoras de distintas variedades de petróleo como es el caso del Sureste de México.

En la ecuación (1) relacionada al índice de abundancia de grupos polares y saturados desarrollado en este trabajo, los grupos funcionales Sat₁ y Sat₂ se agruparon con los grupos

funcionales polares a pesar de ser saturados. Esto debido a que, como resultado de un análisis de componentes principales, dieron mayor aporte al componente de grupos polares. Este agrupamiento se puede justificar de acuerdo a lo que mencionan Chen et al. (2016), respecto a la posibilidad de sobreposición de bandas muy cercanas de otros grupos funcionales, tal como la del esqueleto aromático en las bandas 1456, 1455, 1453 y 1451 cm^{-1} que intensifican la abundancia más de lo que podría corresponder al grupo saturado en esta región. El Sat_1 también presenta un aporte diferente al de los grupos saturados en el índice de grupos funcionales, posiblemente porque en esta banda se refleja la presencia o ausencia de los cicloalcanos.

En relación al manejo de las abundancias de grupos funcionales en otros trabajos, Abbas et al. (2012) utilizaron dos índices de abundancia de grupos funcionales, el “índice aromático” (ARO) y el “índice alifático” (ALI), en el que se relacionaban diferentes áreas de bandas específicas de grupos funcionales del petróleo con la siguiente relación:

$$\sum A = A_{2953} + A_{2923} + A_{2862} + A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{1030} + A_{864} + A_{800} + A_{743} + A_{722}$$

$$\text{Índice ARO} = A_{1600} / \sum A$$

$$\text{Índice ALI} = (A_{1460} + A_{1376}) / \sum A$$

Estos investigadores encontraron un coeficiente de correlación $R^2 = 0.98$ para la validación de los índices de grupos aromáticos y alifáticos con la gravedad API. Sin embargo, esta relación no fue encontrada para los crudos analizados en este trabajo. La diferencia posiblemente se debe a que ellos estudiaron las áreas bajo las bandas de interés, mientras que en este trabajo se estudiaron las absorbancias puntuales de cada banda, por lo que esta forma de interpretar los datos puede arrojar resultados diferentes en la relación de los grupos funcionales con los grados API.

Morales-Bautista et al. (2016) obtuvieron un coeficiente de correlación $R^2 = 0.998$, utilizando un índice denominado “índice relativo de abundancia de grupos polares (IRAP)”, que era el resultado de la proporción entre la suma de las absorbancias de los grupos polares (sulfonilo, éter y carbonil-aromático) y los grupos saturados (sat_1 y sat_2). Sin embargo, ellos descartaron dos de los cinco puntos utilizados en su curva de correlación. Concluyeron que los petróleos superligeros (mayores a 39°API) y extrapesados (menores a 10°API) no se ajustan al modelo desarrollado. Es muy importante mencionar que el modelo en esta investigación se ajusta a todas las muestras analizadas (quedando todas dentro de los límites de confianza del 95%) a pesar del amplio rango de grados API que estas presentan.

2.5. Conclusiones.

La predicción precisa de los grados API del petróleo a través de los grupos funcionales polares y saturados medidos por espectrometría FTIR es viable ($R^2=0.90$). El modelo establecido a partir del IGPS y la gravedad específica se ajustó tanto para petróleos extrapesados ($< 10^\circ$ API) como para petróleos superligeros ($> 39^\circ$ API). El método desarrollado es sencillo, rápido, no requiere preparación de las muestras, requiere de alícuotas pequeñas ($< 1\text{g}$) y es amigable con el ambiente ya que durante el análisis no se generan muchos residuos (aprox. 2g). Se requiere continuar con la investigación para comprobar que el modelo puede estimar con precisión y exactitud aceptable petróleos de otras regiones diferentes a la del Sur – Sureste de México.

2.6. Referencias.

- Abbas, O., Rebufa, C., Dupuy, N., Permanyer, A., & Kister, J. (2012). PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*, 98, 5-14.
- Chen, J. B., Zhou, Q., & Sun, S. Q. (2016). Direct chemical characterization of natural wood resins by temperature-resolved and space-resolved Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 1115, 55-62.
- Filgueiras, P. R., Sad, C. M., Loureiro, A. R., Santos, M. F., Castro, E. V., Dias, J. C. & Poppi, R. J. (2014). Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 116, 123-130.
- Forrester S. T., Janik L. J., Mclaughlin M. J., Soriano-Disla J., Stewart R. & Dearman B. (2012). Total Petroleum Hydrocarbon Concentration Prediction in Soils Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society American Journal*, 77,450–460.
- Garmarudi, A. B., Khanmohammadi, M., Fard, H. G., & de la Guardia, M. (2019). Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics. *Fuel*, 236, 1093-1099.
- Gaweł, B., Eftekhardakhah, M., & Øye, G. (2014). Elemental composition and Fourier transform infrared spectroscopy analysis of crude oils and their fractions. *Energy & fuels*, 28(2), 997-1003.
- Lache-García, A., Meléndez-Correa, L. V., Orrego, J. A., Mejía-Ospino, E., Pachón, Z., & Cabanzo, R. (2011). Predicción del Análisis SARA de Crudos Colombianos por Métodos

- Quimiométricos Utilizando Espectroscopía Infrarroja–ATR. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 643-647.
- Mejía Ospino, E., Lamus, C., Guzmán, A., Murcia, B., & Cabanzo, R. (2011). Uso de análisis multivariado en la determinación SARA de crudos por espectroscopía NIR. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 635.
- Meléndez, L. V., Lache, A., Orrego-Ruiz, J. A., Pachon, Z., & Mejía-Ospino, E. (2012). Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR–FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90, 56-60.
- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Guzmán-Osorio, F., & Marín-García, D. (2013). Dilution-extrapolation hydrometer method for easy determination of API gravity of heavily weathered hydrocarbons in petroleum contaminated soil. *Energy and Environment Research*, 3(1), 115.
- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Hernández-Barajas, J. R., Lobato-García, C. E., & Torres-Torres, J. G. (2016). Characterization of fresh and weathered petroleum for potential impacts to soil fertility. *International journal of environmental science and technology*, 13(11), 2689-2696.
- Muhammad, A., & de Vasconcellos Azeredo, R. B. (2014). ¹H NMR spectroscopy and low-field relaxometry for predicting viscosity and API gravity of Brazilian crude oils–A comparative study. *Fuel*, 130, 126-134.
- Pasquini, C. & Bueno, A. F. (2007) ‘Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity’, *Fuel*, 86(12–13), 1927–1934.
- Quintero, K., López, L. & De Lima, L. (2014). Fourier transforms infrared spectroscopy - Attenuated total reflectance (FTIR/ATR) applied to characterization of crude and its relationship to API gravity. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 29(2), 93–102.
- Webster, G. T., Soriano-Disla, J. M., Kirk, J., Janik, L. J., Forrester, S. T., McLaughlin, M. J., & Stewart, R. J. (2016). Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons in soil using a hand-held mid-infrared field instrument. *Talanta*, 160, 410-416.

CAPÍTULO III. CLASIFICACIÓN DEL ORIGEN E INTEGRIDAD DEL PETRÓLEO POR ESPECTROMETRÍA FTIR.

El presente capítulo fue publicado como artículo en extenso con la siguiente referencia:

Guzmán-Osorio, F. J., Domínguez-Rodríguez, V. I., Adams, R. H., Lobato-García, C. E., Guerrero-Peña, A., & Barajas-Hernández, J. R. (2021). Classification of petroleum origin and integrity by FTIR. *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 30, p. p. 63-67.

Resumen

Se desarrolló un método para la clasificación del petróleo en cuatro tipos que implican su origen e integridad: marino, no marino, degradado y transformado térmicamente. El método se sustenta en las proporciones de los grupos funcionales medidos por espectrometría FTIR. Se analizaron 21 muestras de petróleo para la calibración del método y seis muestras para su validación, las cuales, de acuerdo con sus antecedentes, fueron preclasificadas en los cuatro tipos de origen establecidos. Se analizaron las bandas 2919, 2856, 1457 y 1376 cm^{-1} correspondientes a grupos funcionales de compuestos alifáticos; 1700 cm^{-1} y 811 cm^{-1} correspondientes a los grupos funcionales aromáticos; 1152 y 1030 cm^{-1} correspondientes a los compuestos polares (sulfonilo y éter, respectivamente). Mediante análisis de clasificación por conglomerados y análisis discriminante, se obtuvieron tres funciones que clasifican a las muestras de acuerdo con su origen o integridad, con una eficiencia de predicción del 100%, tanto en la calibración como en la validación. Las funciones canónicas resultantes del análisis discriminante tuvieron coeficientes de correlación de 0.994, 0.900 y 0.867 entre las variables estudiadas y el factor clasificador. El método desarrollado es eficiente en la clasificación propuesta y puede ser útil en una amplia gama de aplicaciones, tanto en el área ambiental (en proyectos de remediación y caracterización de sitios contaminados), en la industria petrolera (en proyectos de prospección, validación, en control de procesos en refinerías), así como en la comercialización de hidrocarburos (en la evaluación de la calidad en la compra/venta). Además, es sencillo, rápido, económico y requiere de una cantidad muy pequeña de la muestra (< 1g), por lo cual, no se genera una cantidad considerable de residuos durante el análisis, lo que lo hace también amigable con el ambiente.

3.1. Introducción.

A nivel mundial se genera y se consume petróleo crudo de diferentes fuentes y con propiedades variadas (Fahim et al., 2009), mientras que los operadores de instalaciones de proceso generalmente buscan petróleo crudo de buena calidad con mayores proporciones de moléculas pequeñas y con estructuras químicas sencillas. Lo anterior, para obtener una mayor cantidad de gasolinas y destilados intermedios que son de mayor valor, y a la vez, contar con menor cantidad de material residual después de la destilación. Esta calidad, tan valorada por los operadores de instalaciones de refinación del petróleo, está relacionada con el origen e integridad de este

(Garmarudi et al., 2019). Desde el enfoque ambiental, el origen y la integridad del petróleo pueden ser un factor determinante para la toma de decisiones en la gestión de sitios contaminados.

Tissot y Welte (1984), encontraron que la clasificación de los petróleos crudos, de acuerdo con su origen e integridad, se basa en su contenido de parafinas, naftenos y compuestos aromáticos (hidrocarburos aromáticos más resinas y asfaltenos), y señalan dos orígenes principales del petróleo: los derivados de materia orgánica no-marina (lacustre/palustre), y los derivados de materia orgánica marina (marina/estuarina). En la Figura 3.1 se muestra el diagrama ternario elaborado por estos investigadores en el que delimitan los grupos formados de acuerdo al origen e integridad de 541 muestras de petróleo de diferentes partes del mundo.

Aunque hay un poco de traslape en sus características, en general, los petróleos de origen no-marino tienen mayor cantidad de parafinas (alta calidad) y menor cantidad de polares/resinas e hidrocarburos aromáticos (estos compuestos también se asocian típicamente con aceites pesados y degradados).

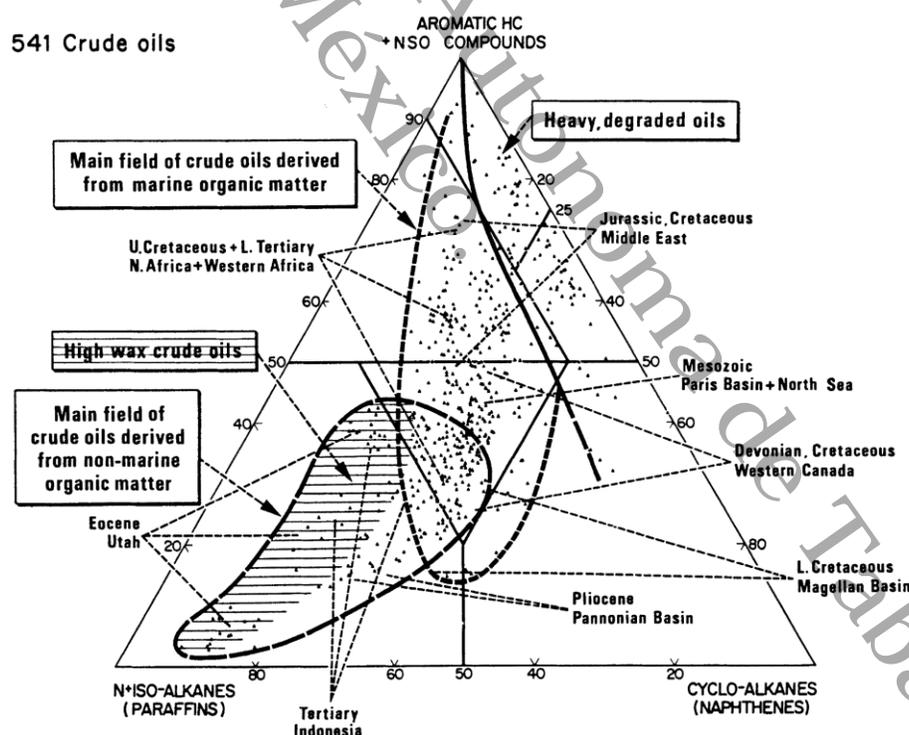


Figura 3. 1. Diagrama ternario de la composición del petróleo y su relación con el origen y la integridad.

Por otra parte, aunque existe una amplia variedad de análisis de laboratorio para determinar los parámetros de calidad del petróleo (Wenger et al., 2002; Speigh, 2016). Esta cualidad puede

relacionarse con ciertas propiedades de bulto (a granel) como un medio rápido y económico para determinar esas características (Speight, 2015). Las propiedades de bulto más importantes del petróleo crudo son su distribución de punto de ebullición, su densidad (o gravedad API) y su viscosidad. En algunos casos, las propiedades mencionadas no son suficientes para determinar la calidad del petróleo, un ejemplo es cuando se presentan petróleos con la misma gravedad API pero de origen diferente (Garmarudi et al, 2019). Lo anterior implica que el de origen no marino tendría mayor cantidad de moléculas de parafinas (recuperables para gasolinas y destilados intermedios), y por lo tanto mayor calidad y valor frente al petróleo de origen marino (Tissot y Welte, 1984).

A veces, aunque el petróleo sea de buena calidad, tanto en los reservorios como durante los procesos de extracción, transporte y almacenamiento, puede sufrir cambios en su composición debido a procesos de oxidación química (Abbas et al., 2008), degradación biológica (Genov et al., 2008; Abbas et al., 2008), o por procesos que involucran aumento de temperatura (Li et al., 2008).

Analíticamente, para poder realizar la clasificación de origen o determinar el grado de integridad se requiere conocer las proporciones de compuestos parafínicos, nafténicos, asfaltenos, aromáticos y polares de las muestras de petróleo. Lo anterior implica la combinación de dos métodos: el fraccionamiento SARA para la determinación de los componentes saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Aske, 2001) y el posterior análisis del contenido de los naftenos en la fracción de hidrocarburos saturados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Para el análisis de las fracciones SARA, se pueden utilizar hasta 800 ml de solventes entre los que se enlistan n-pentano, tolueno y acetona (ASTM-D2007), que son potencialmente inflamables, además se requieren cantidades considerables de otros reactivos que al finalizar el análisis quedan impregnados con hidrocarburos considerándose residuos peligrosos. Además, este es un método con un tiempo prolongado de respuesta (Mejía-Ospino et al., 2011). Por otra parte, para conocer la fracción nafténica, una de las limitaciones de la cromatografía de gases es que todas las muestras deben ser volatilizables (muestras con punto de ebullición hasta de 200 °C); de lo contrario, no pasaran a través de la columna cromatográfica. Con esta técnica es difícil tratar compuestos térmicamente inestables y compuestos de peso molecular muy alto (McNair, 2019).

Existen otros métodos para caracterizar los componentes del petróleo, como por ejemplo el factor de caracterización de Watson; el cual es un factor que correlaciona dos propiedades físicas

del petróleo, la gravedad específica y el punto de ebullición promedio (Najafi-Marghmaleki et al., 2017). Este último parámetro se puede calcular a partir de las curvas de destilación del punto de ebullición verdadero (TBP), pero se requiere tanto tamaños de muestra grandes, como de periodos de tiempo prolongados (Rannaveski et al., 2016). En el caso de muestras térmicamente inestables, la rápida descomposición a altas temperaturas hace imposible realizar una destilación completa a presión atmosférica.

Las complicaciones descritas anteriormente, dejan la oportunidad de desarrollar métodos alternativos que sean más sencillos, requieran menos tiempo y menos recursos, y que de manera indirecta puedan proporcionar información sobre el origen y la integridad del petróleo.

Entre los métodos alternativos para evaluar características del petróleo se ha empleado la espectrometría infrarroja para diferentes aplicaciones de análisis, cualitativos (Filgueiras et al., 2014; Guzmán et al., 2020), cuantitativos (Aske et al., 2001; Webster et al., 2016), de origen (Garmarudi et al., 2019) y de calidad (Abbas et al., 2010; Lis et al., 2005). Pero la mayoría de las investigaciones han quedado al nivel de análisis de las relaciones entre las características del petróleo y el resultado del análisis infrarrojo. Por lo que es importante llegar hasta los modelos estimativos de estas características y validarlos para su posterior aplicación.

El presente estudio se llevó a cabo para desarrollar un modelo que pueda determinar el origen y la integridad del petróleo, mediante el análisis de la intensidad de bandas específicas de ciertos grupos funcionales polares, aromáticos y alifáticos, que se conoce que influyen en los parámetros de calidad y origen del petróleo, medidos a través de espectrometría FTIR, para desarrollar un modelo de predicción para la clasificación de petróleo del sur - sureste de México.

3.2. Materiales y Métodos.

3.2.1. Muestras de petróleo para la calibración y validación del método.

Para la calibración se colectaron 21 muestras de petróleo crudo en el Sureste y Golfo de México. Siete muestras correspondían a pozos costa afuera, nueve a pozos petroleros terrestres (dos de estas de pozos terrestres estimulados con procesos térmicos) una mezcla mexicana comercial denominada crudo Maya; dos muestras de pozos de explotación de azufre (degradados) y dos muestras que sufrieron procesos de remediación (biodegradación).

Para la fase de validación se analizaron seis muestras de petróleos independientes a las 21 muestras de calibración, con variedad de origen necesario para probar la efectividad del método en los diferentes tipos.

3.2.2. Determinación de grados API.

Se aplicó el método ASTM D6822 - 12b. Se utilizaron termohidrómetros ASTM 51HH al 54HH (mod. 141.5) que cubren un rango de -1 a 42 °API. El análisis se realizó a una temperatura aproximada de 25 °C y al final se realizó una corrección por temperatura de acuerdo con lo establecido en el método ASTM D1250. Para las muestras poco fluidas (< 5 °API) y para las extraídas de suelo contaminado se utilizó el método de dilución-extrapolación descrito por Morales-Bautista et al. (2013).

3.2.3. Análisis por espectrofotometría FTIR.

Se utilizó un espectrofotómetro FTIR marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, complementado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante, con un rango de lectura de 4700 a 340 cm^{-1} . El espectrofotómetro fue programado a 200 escaneos por lectura. Las muestras se colocaron sobre el ATR sin dilución. El análisis se inició después de 20 s medidos a partir de la colocación de la muestra en el ATR, lo anterior con el objetivo de homologar el grosor de la lámina resultante por la expansión de la gota. El análisis se realizó a una temperatura promedio de 22 °C.

3.2.4. Análisis de datos.

Calibración.

Los grupos funcionales analizados de los espectros FTIR para desarrollar el modelo se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Bandas utilizadas en los análisis estadísticos para la determinación de origen.

Número de onda (cm ⁻¹)	Clave	Grupo funcional o enlace	Referencia
2919	Sat4	Vibración de estiramiento asimétrico C-H, metileno	Abbas et al. (2008)
2856	Sat3	Vibración de estiramiento simétrico C-H, metileno	Ma et al. (2016)
1700	ArCOR	Vibración de estiramiento C=O, productos de oxidación, Carbonil–aromáticos, cetonas y otros	Abbas et al. (2008); Rakhmatullin et al. (2018);
1457	Sat2	Vibración de deformación asimétrica C-H, grupo metilo de alcanos.	Abbas et al. (2008)
1376	Sat1	Vibración de deformación simétrica de C-H, del grupo funcional metilo.	Abbas et al. (2008)
1152 - 1028	Éter	Estiramiento simétrico y asimétrico C-O-C, éter	Popescu et al. (2013)
1070 - 1030	Sulfonilo	Vibración de estiramiento del grupo funcional =S=O, sulfóxido.	Abbas et al. (2008); Rakhmatullin et al. (2018) and Asemani and Rabbani (2015)
811	Aromático	Vibración de deformación fuera del plano =C-H, aromático	Abbas et al. (2008), Masood et al. (2017)

Con los resultados de absorbancia de estas bandas (amplitud) para las muestras C1 a C21 de la Tabla 3.2, se realizaron los análisis estadísticos multivariados con el software IBM SPSS Statistics Versión 21.0.0.0. para la calibración. Primero se efectuó un análisis de conglomerados jerárquicos para agrupar las muestras de acuerdo con la similitud de sus grupos funcionales (Vilà-Baños et al., 2014). Posteriormente se aplicó un análisis discriminante sobre los grupos formados en el análisis de conglomerados con el objetivo de encontrar funciones (canónicas) clasificadoras que pudieran permitir el desarrollo del método general de clasificación (Torrado y Berlanga, 2013).

Validación.

Se aplicó el método de clasificación desarrollado a las seis muestras seleccionadas para la validación, y el resultado fue comparado con la clasificación preliminar de origen establecido (muestras V1 a V6 de la Tabla 3.2). Se calculó el porcentaje de clasificación correcta determinada con el método, como indicador de la validación.

3.3. Resultados.

3.3.1. Grados API y clasificación preliminar de origen.

En la Tabla 3.2 se registran las muestras de petróleo analizadas para la clasificación de origen. Los grados API se distribuyen en un rango de -8.88 a 41.5. La clasificación preliminar se realizó considerando la edad geológica a la cual se encuentra el yacimiento de cada pozo, la profundidad de perforación y a la evolución geológica del Sureste y Golfo de México de acuerdo con Padilla y Sánchez (2007), además se incluyen dentro de este análisis los antecedentes de explotación del pozo (en el caso de los extrapesados). Esta clasificación también abarca a las muestras que no provienen directamente de un pozo, tales como las mezclas, petróleos derramados alrededor del pozo y expuestos a la intemperie por periodos de tiempo no definidos y los petróleos degradados extraídos de suelos remediados. Inicialmente, esta clasificación preliminar es la que se espera que resulte en los análisis estadísticos posteriores.

Tabla 3. 2. Características de las muestras utilizadas para la calibración y validación del método.

ID	Muestra	Prof. de perf. (m)	Época Geológica	°API	Condición	Clasificación preliminar de origen
C1	Samaria 664	1348	Pleistoceno – ³ PS	6.54	Extracción por inyección de vapor	No marino - Transformado térmicamente
C2	Sam 851 Intemp	¹ NA	NA	8.04	Extraído de un suelo que sufrió un proceso de biodegradación	No marino – Degradado
C3	Samaria 845	1632	Plioceno inferior – PS	8.88	Pozo terrestre	No marino
C4	Samaria 894	² ND	Plioceno inferior – PS	10.10	Extracción por inyección de vapor	No marino - Transformado térmicamente
C5	Texistepec P	400	Reciente	12.13	Intemperizado, derramado alrededor pozo	No marino – Degradado
C6	Samaria 15	1705	Plioceno inferior – PS	12.26	Pozo terrestre	No marino
C7	Tintal 3	3500	Mioceno inferior	13.79	Pozo terrestre	No marino
C8	Samaria 851	1456	PI-PS	17.64	Pozo terrestre	No marino
C9	Maya	NA	NA	21.57	Mezcla mexicana comercial	No determinado

ID	Muestra	Prof. de perf. (m)	Época Geológica	°API	Condición	Clasificación preliminar de origen
C10	Sam 7105 Intemp	NA	NA	22.23	Extraído de un suelo que sufrió un proceso de remediación	No marino-degradado
C11	Samaria 693	1057	Pleistoceno - PS	23.86	Pozo terrestre	No marino
C12	Texistepec M	400	Reciente	24.51	Intemperizado, derramado alrededor de pozo, diluido en proporción 1:1 con un petróleo superligero de origen marino.	No marino - Degradado
C13	Samaria 1199	4609	Cretácico inferior	27.53	Pozo terrestre	No marino
C14	Yaxché 42	3820	Mioceno superior	30.00	Pozo costa afuera	Marino
C15	Samaria 7105	4275	Mioceno inferior	30.23	Pozo terrestre	No marino
C16	Xanab 72	6300	Jurásico sup. - ⁴ Kimm	31.85	Pozo costa afuera	Marino
C17	Och 1B	² ND	Jurásico sup. -Kimm	32.60	Pozo costa afuera	Marino
C18	Sinan 55	5755	Jurásico sup. -Kimm	34.96	Pozo costa afuera	Marino
C19	Xux 13	6537	Jurásico sup. -Kimm	39.33	Pozo costa afuera	Marino
C20	May 57	5680	Jurásico sup. -Kimm	41.50	Pozo costa afuera	Marino
C21	Tsimin 24	6235	Jurásico sup. -Kimm	41.50	Pozo costa afuera	Marino
V1	Cinco Presidentes Quem	NA	NA	-8.8	Extraído de un suelo contaminado que sufrió incendio.	Transformado térmicamente
V2	Yagual11	5095	Cretácico inferior	31.85	Pozo terrestre cercano a la costa (21 km) que por su profundidad del yacimiento es muy probable que sea de origen marino (compara con muestras C16-21).	Marino*
V3	Samaria 858	1455	Pleistoceno - PS	15.91	Pozo terrestre	No marino
V4	Tsimin 52	5246	Jurásico sup. -Kimm	36.51	Pozo costa afuera	Marino
V5	Xanab DL1	ND	Jurásico sup. -Kimm	29.89	Pozo costa afuera	Marino
V6	Xanab 31	ND	Jurásico sup. -Kimm	29.89	Pozo costa afuera	Marino

¹NA: No aplica para la muestra. ²ND: No determinado, no se cuenta con el dato, ³PS: Paraje Solo, ⁴Kimm: Kimmeridgiano

3.3.2. Calibración del método.

Clasificación por conglomerados.

El dendrograma mostrado en la Figura 3.2 es el resultado del análisis de conglomerados. Este análisis generó un nivel de clasificación en dos grandes grupos: el superior generalmente integrado por muestras de los tipos marino, degradados y transformados térmicamente y el inferior integrado con todas las muestras del tipo no marino. Dentro del primer grupo existe una subclasificación en la que se separan los transformados térmicamente de los marinos y degradados (que, de acuerdo con el principio del análisis de conglomerados, deben ser los dos grupos que más se parecen entre sí). Y finalmente una subclasificación a un nivel de distancias más cercano, se logra la separación entre los petróleos marinos y los degradados.

Las muestras Samaria 7105-Intemp y Samaria 851-Intemp resultaron tener mayor similitud con el grupo de los petróleos marinos que con las muestras no degradadas Samaria 7105 y Samaria 851 que son no marinos; además de clasificaron correctamente en el grupo de petróleos degradados.

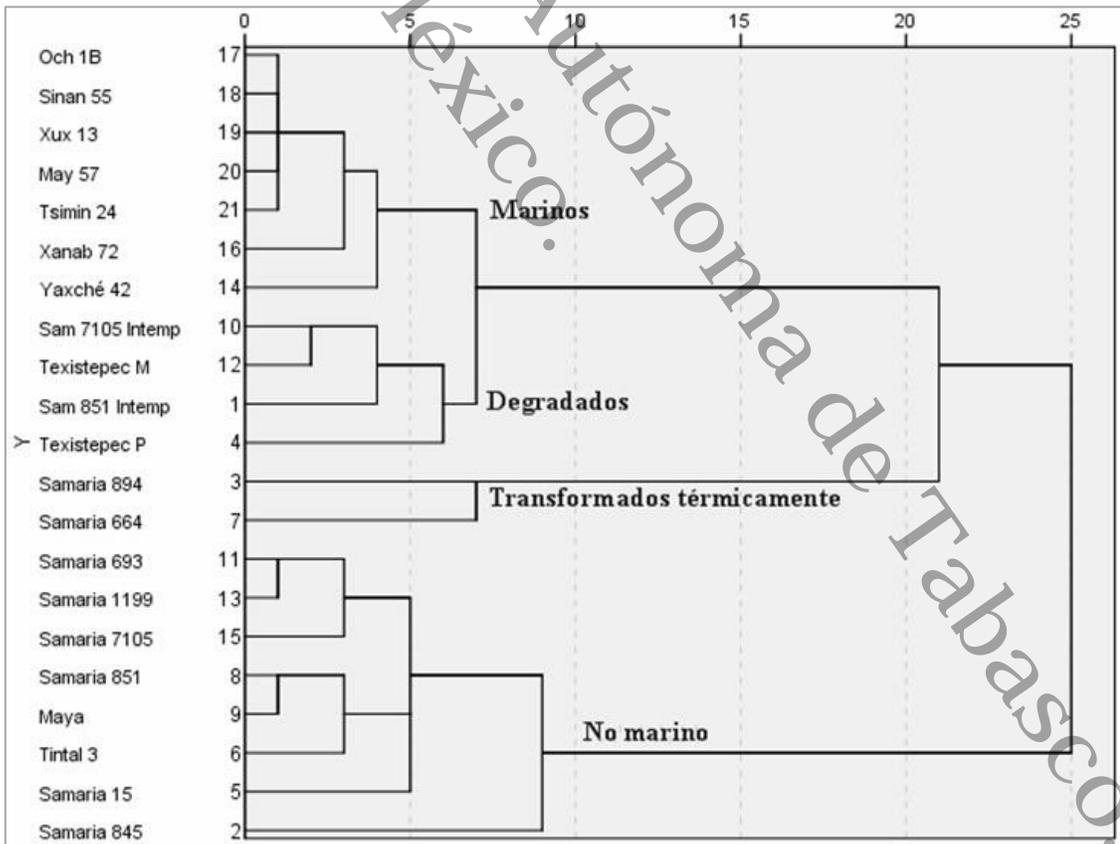


Figura 3. 2. Grupos identificados en la clasificación por conglomerados jerárquicos.

Análisis discriminante.

Aunque con el análisis de conglomerados se lograron clasificar las muestras por su origen usando los datos de absorbancia de los grupos funcionales del espectro infrarrojo, es poco factible utilizar este estadístico para determinar el origen de muestras futuras. Por lo que se aplicó el análisis discriminante para obtener un modelo que nos permitiera una clasificación posterior. Este análisis requiere de una variable clasificadora, que en este caso fue establecida con el resultado del análisis de conglomerados.

Una diferencia entre la clasificación preliminar de origen y la clasificación obtenida con el conglomerado es la separación entre los petróleos no marinos y los “no marinos – degradados”, ya que estos últimos tienen mayor similitud con los petróleos marinos. De hecho, aunque no se tiene un petróleo “marino degradado”, se supone que un petróleo de este tipo se agruparía con los degradados, en otras palabras, no se lograría distinguir entre un petróleo de origen marino o no marino si este se encuentra degradado. Por lo anterior, en vez de colocar la etiqueta de clasificación “No marino – degradado” se asignó solamente como “degradado”. Se hizo de la misma forma para los petróleos “transformados térmicamente”.

Para el análisis discriminante otra vez se consideraron los resultados de absorbancia de los grupos funcionales enlistados en la Tabla 3.1 y se utilizó como variable clasificadora la obtenida con el análisis de conglomerados. En la Tabla 3.3 se muestran los autovalores y los coeficientes de correlación de las funciones canónicas resultantes del análisis discriminante, los cuales son bastante aceptables siendo la función 1 la de mayor fuerza explicando el 92.2 % de la varianza de los datos.

Tabla 3. 3. Autovalores y coeficientes de correlación de las funciones canónicas del análisis discriminante.

Función	Autovalor	% de varianza	% acumulado	Correlación canónica
1	85.594 ^a	92.2	92.2	.994
2	4.248 ^a	4.6	96.7	.900
3	3.038 ^a	3.3	100.0	.867

^a Se han empleado las 3 primeras funciones discriminantes canónicas en el análisis.

En la Tabla 3.4 se registran los coeficientes estandarizados y no estandarizados de las tres funciones discriminantes. Los coeficientes no estandarizados fueron los utilizados para el cálculo de los valores discriminantes de cada muestra.

Tabla 3. 4. Coeficientes estandarizados y no estandarizados de las funciones canónicas discriminantes.

Grupo funcional	Coeficientes estandarizados			Coeficientes no estandarizados		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Aromático	-0.857	1.080	1.504	-115.945	146.239	203.631
Éter	0.081	-0.994	0.963	17.652	-215.986	209.219
Sulfonilo	1.745	-0.057	-1.666	579.323	-18.784	-553.065
Sat1	0.594	2.356	-1.730	121.668	482.428	-354.214
Sat2	0.503	0.594	1.862	88.409	104.340	326.948
ArCOR	0.353	0.528	0.917	112.454	168.297	292.507
Sat3	-3.795	-3.701	-2.457	-1303.513	-1271.249	-843.955
Sat4	3.387	1.746	1.302	1078.886	556.362	414.684
Constante				-40.498	12.959	6.967

Con el resultado de las funciones discriminantes se generó un gráfico de dispersión tridimensional, para analizar de manera visual el agrupamiento de las muestras. El gráfico se muestra en la Figura 3.3, los puntos dispersados se dividen en los cuatro grupos establecidos, que coinciden totalmente con la clasificación estimada por el análisis de conglomerados.

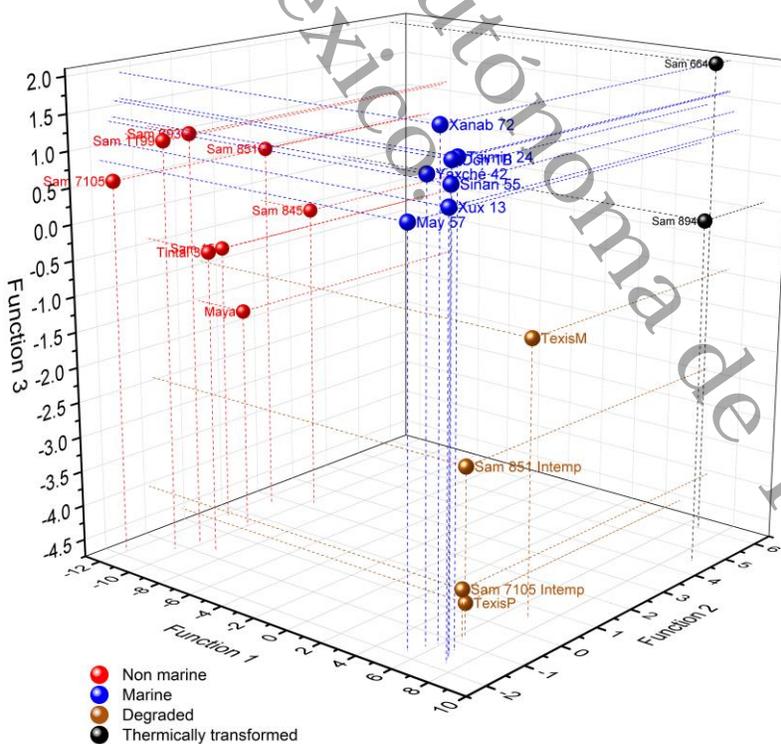


Figura 3. 3. Gráfico de dispersión tridimensional de los valores discriminantes de las muestras de calibración.

El grupo de petróleos no marinos se separa de los demás tipos en el eje de la función 1, los transformados térmicamente se separan de los tipos restantes en el eje de la función 2 y finalmente los marinos se separan de los degradados en el eje de la función 3. De acuerdo con lo anterior, se estableció la secuencia de reglas de decisiones para clasificar muestras futuras (Torrado y Berlanga, 2013), y se elaboró un algoritmo con los pasos para la clasificación (Figura 3.4).

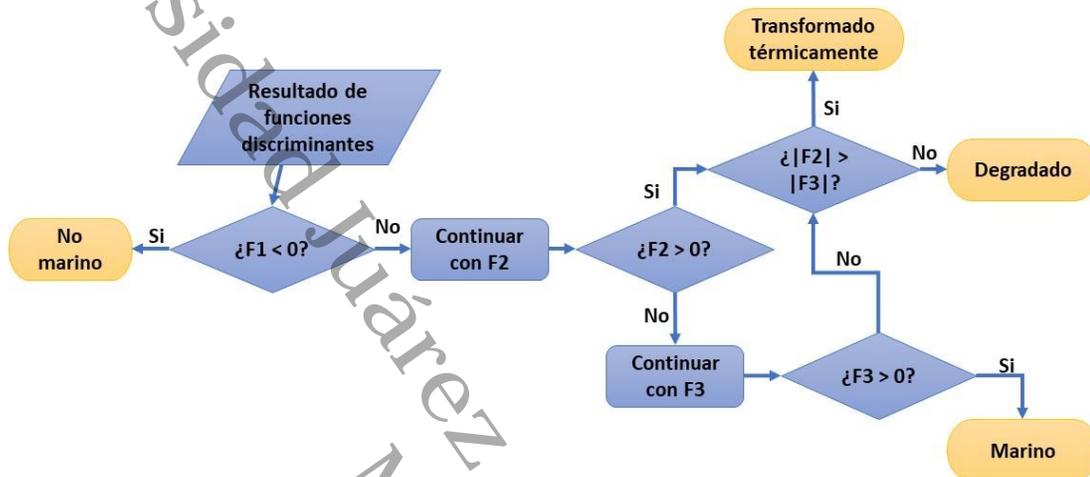


Figura 3. 4. Algoritmo propuesto para la toma de decisiones para la clasificación de muestras a partir de los resultados de las funciones discriminantes.

Se aplicaron las reglas de clasificación establecidas en el algoritmo de la Figura 3.4 a los valores resultantes de las funciones discriminantes para cada una de las muestras de calibración, y se obtuvieron los resultados de clasificación por análisis discriminante de la Tabla 3.5. Con este modelo se clasificaron correctamente el 100 % de los casos agrupados originales. La muestra Texistepec M presentó una doble clasificación (degradado y transformado térmicamente), pero en la toma de decisiones se eligió el grupo en el que la función discriminante se alejara más del origen, considerando que entre más alejado del cero se encuentre el valor de la función más clara es la separación entre grupos, que en este caso fue el grupo de los degradados.

3.3.3. Validación del método de clasificación.

Los valores de las funciones discriminantes para las muestras de validación (V1-V6) y la secuencia de clasificación se muestran en la tabla 3.5. Del paquete de muestras de validación, Cinco Presidentes Quem presentó doble clasificación, pero debido a que el valor absoluto de la función 2 (|15.4|) es mayor que el valor de la función 3 (|-1.25|) la muestra se encuentra más cercana al grupo de los petróleos transformados térmicamente que de los degradados.

Tabla 3. 5. Resultados de clasificación de las muestras de calibración y validación.

ID	Muestra	Clasificación Clúster	F1	F2	F3	Discrim. 1	Discrim. 2	Discrim. 3
C1	Samaria 664	¹ TT	6.74	6.03	2.00	² M, ³ D, TT	TT	
C3	Sam 851 Intemp	D	6.16	-0.69	-2.46	M, D, TT	M, D	D
C2	Samaria 845	⁴ NM	-9.73	2.25	-0.29	NM		
C4	Samaria 894	TT	8.86	4.56	0.09	M, D, TT	TT	
C5	Texistepec P	D	4.83	-0.04	-4.58	M, D, TT	M, D	D
C6	Samaria 15	NM	-11.76	0.69	-0.72	NM		
C7	Tintal 3	NM	-8.94	-0.72	-0.43	NM		
C8	Samaria 851	NM	-11.43	1.75	0.59	NM		
C9	Maya	NM	-10.00	0.52	-1.53	NM		
C10	Sam 7105 Intemp	D	6.36	-0.87	-4.05	M, D, TT	M, D	D
C11	Samaria 693	NM	-10.27	-0.62	1.13	NM		
C12	Texistepec M	D	7.08	0.56	-0.94	M, D, TT	TT	D
C13	Samaria 1199	NM	-10.50	-1.16	1.08	NM		
C14	Yaxché 42	M	5.59	-1.45	1.34	M, D, TT	M, D	M
C15	Samaria 7105	NM	-12.11	-1.80	0.54	NM		
C16	Xanab 72	M	5.82	-1.24	1.93	M, D, TT	M, D	M
C17	Och 1B	M	6.78	-1.40	1.56	M, D, TT	M, D	M
C18	Sinan 55	M	7.05	-1.55	1.30	M, D, TT	M, D	M
C19	Xux 13	M	7.34	-1.73	1.06	M, D, TT	M, D	M
C20	May 57	M	5.30	-1.78	0.79	M, D, TT	M, D	M
C21	Tsimin 24	M	6.79	-1.27	1.58	M, D, TT	M, D	M
V1	Cinco Presidentes Quem	-----	34.74	15.40	-1.25	¹ M, ² TT, ³ D	TT	D
V2	Yagual11	-----	6.66	-0.43	0.28	M, TT, D	M, D	M
V3	Sam 858	-----	-12.40	1.14	-0.38	⁴ NM		
V4	Tsimin 52	-----	2.86	-1.05	0.51	M, TT, D	M, D	M
V5	Xanab DL1	-----	6.04	-0.67	0.40	M, TT, D	M, D	M
V6	Xanab 31	-----	1.81	-1.86	1.90	M, TT, D	M, D	M

¹TT: Transformado térmicamente, ²M: Marino, ³D: Degradado, ⁴NM: No marino

En la Figura 3.5 se muestra la ubicación de los valores discriminantes de las muestras de validación y su agrupamiento con referencia de las muestras de calibración.

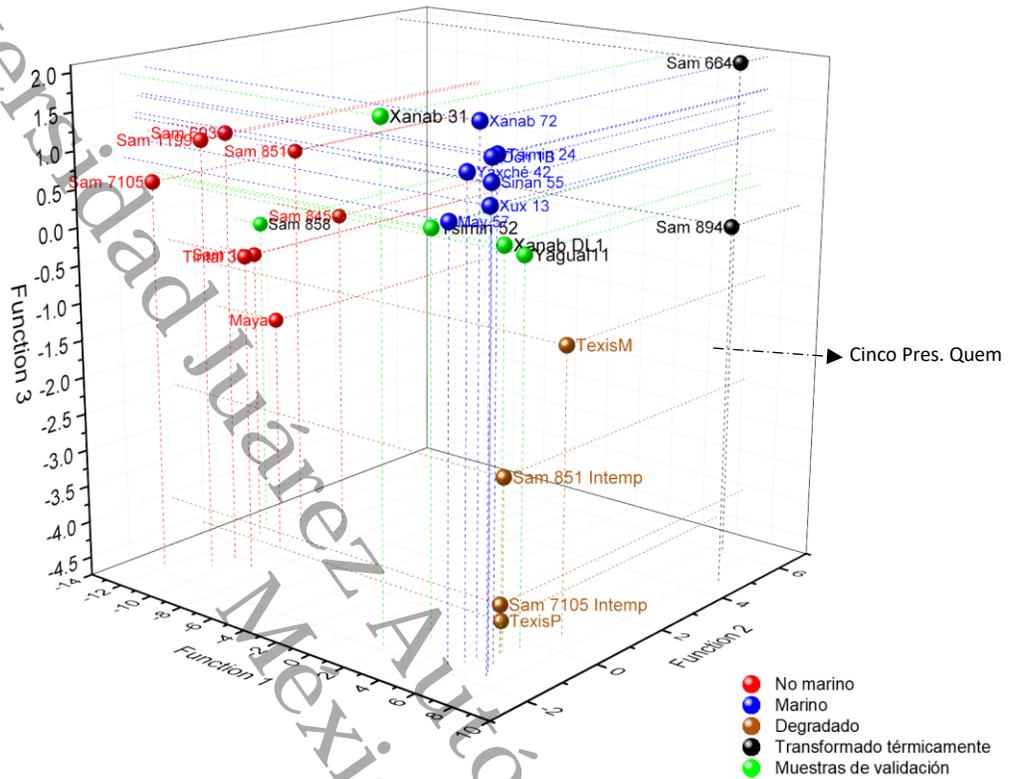


Figura 3. 5. Gráfico de dispersión de valores discriminantes de muestras de calibración y validación.

La muestra Cinco Presidentes Quem con un valor extremo de 34.74 en el eje de la función 1 se aleja de la región donde se ubican la mayoría de los datos por lo que no se graficó. Esta muestra proviene de un suelo que sufrió un incendio derivado de un accidente industrial (corto circuito). En la Tabla 3.6 se resumen los parámetros de validación y calibración del método.

Tabla 3. 6. Resumen de parámetros de calibración y validación del método por funciones discriminantes.

	Cantidad de muestras	Clases involucradas	% de clasificados correctamente
Calibración	21	4	100
Validación	6	3	100

3.4. Discusión.

La clasificación preliminar establecida con base en los antecedentes de las muestras a pesar de que fue obtenida de manera indirecta coincide exactamente con la agrupación obtenida con el análisis de conglomerados. Esta clasificación proporcionó más información de la que se esperaba, por ejemplo, se pudo identificar que existe una relación más cercana entre los petróleos degradados, transformados y marinos, aun cuando los dos primeros pueden derivar de un petróleo no marino. Este agrupamiento se puede explicar debido a que los petróleos marinos contienen mayor proporción tanto de compuestos aromáticos y polares como de compuestos nafténicos que los no marinos, los cuales están compuestos en su mayoría por hidrocarburos alifáticos (Tissot y Welte, 1964). Esta situación la presentaron las muestras Samaria 851 y Samaria 7105 (no marinos) con sus homólogos degradados (Sam 851 Intemp y Sam 7105 Intemp), los cuáles terminaron presentando una relación de agrupamiento más cercana a los petróleos marinos que a sus originales no marinos.

La muestra Texistepec M, que presentó doble clasificación en el análisis discriminante, es el resultado de una dilución en relación 1:1 de la muestra Texistepec P y una muestra de petróleo con 39.9 °API, proveniente de la Central de Almacenamiento y Bombeo Cunduacán (CAB), probablemente de origen marino (Aguilar y Hernández, 2013), que fue obtenida de investigaciones anteriores a este proyecto. Con la dilución se modificaron las abundancias de los grupos funcionales llevando a la muestra Texistepec M al límite de la región de los degradados, acercándose a la región de los marinos. Sin embargo, esto no fue suficiente para cambiar la clasificación original, lo que demuestra el dominio de los grupos polares sobre las funciones discriminantes.

En la validación del modelo se obtuvo una clasificación correcta del 100% de las muestras. Lo anterior demuestra la estabilidad de las variables evaluadas y del modelo. La muestra Cinco Presidentes Quem mostró un agrupamiento extremo en la función discriminante 2, esto posiblemente se debe a que ha sufrido un fuerte proceso de transformación térmica, que no es comparable en intensidad con las transformaciones que puede sufrir el petróleo durante los procesos de estimulación de un pozo petrolero (como el Samaria 664 y Samaria 894). A pesar de sus valores extremos, esta muestra se agrupa con las dos muestras transformadas térmicamente del paquete de calibración.

El origen analizado en este estudio está relacionado con la historia geológica del yacimiento (implícitamente el tipo de materia orgánica de deposición). Este criterio puede ser de mayor amplitud en su aplicación a campos de otros sitios, a diferencia del análisis de los criterios de origen territorial (Garmarudi et al., 2019; Abbas et al., 2012; Blanco et al., 2001), debido a que la agrupación entre petróleos corresponde más a la similitud de su historia geológica que a su ubicación territorial.

Con respecto a la aplicabilidad del método a la gestión de sitios contaminados, este puede ser útil para la toma de decisiones respecto a la selección de tecnologías de remediación/tratamiento, debido a que es factible clasificar entre muestras íntegras y degradadas. Por ejemplo, no se puede esperar una atenuación natural o biodegradación eficiente de los petróleos degradados y transformados térmicamente, y la oxidación química también sería una opción limitada para estas condiciones. Un petróleo no marino puede ser más fácil de biodegradar que un petróleo marino con gravedad API similar.

3.5. Conclusiones.

El método desarrollado es factible para la clasificación del origen del petróleo, a partir de la abundancia de los grupos funcionales del petróleo analizados por espectrometría FTIR. Es posible realizar la clasificación en cuatro tipos de origen/integridad del petróleo: marino, no marino, degradado y transformado térmicamente. Las técnicas estadísticas multivariadas de análisis por conglomerados y análisis de discriminante resultaron ser eficaces para la clasificación del petróleo. El método desarrollado demostró ser preciso a tal grado que se obtuvo una estimación correcta en el 100% tanto de las muestras de calibración como de las muestras de validación.

El análisis de datos no solo implicó el estudio del agrupamiento de las muestras de acuerdo con los resultados de espectrometría FTIR, sino que además se lograron obtener las funciones discriminantes que junto con las reglas de discriminación establecidas son la base del método de estimación. El método desarrollado es simple, no requiere la preparación de la muestra, lo que implica rapidez ante otras técnicas convencionales para determinar el origen, y requiere una cantidad pequeña del analito (<1g). Las características mencionadas hacen que el método sea amigable con el ambiente.

3.6. Referencias.

- Abbas, O., Rebufa, C., Dupuy, N., Permanyer, A., & Kister, J. (2008). Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. *Talanta*, 75(4), 857-871.
- Asemani, M., & Rabbani, A. R. (2016). Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples. *Geosciences Journal*, 20(2), 273-283.
- Aske, N., Kallevik, H., & Sjöblom, J. (2001). Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, 15(5), 1304-1312.
- ASTM D2007-19, Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method; ASTM International, (2019).
- ASTM D6822 - 12b, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Thermohydrometer Method, ASTM International, (2017).
- ASTM D1250-08, Standard Guide for use of the Petroleum Measurement Tables, ASTM International (2013).
- Blanco, M., Maspoch, S., Villarroya, I., Peralta, X., Gonzalez, J. M., & Torres, J. (2001). Geographical origin classification of petroleum crudes from near-infrared spectra of bitumens. *Applied Spectroscopy*, 55(7), 834-839.
- Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2009). *Fundamentals of petroleum refining*. Elsevier.
- Filgueiras, P. R., Sad, C. M., Loureiro, A. R., Santos, M. F., Castro, E. V., Dias, J. C. & Poppi, R. J. (2014). Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 116, 123-130.
- Garmarudi, A. B., Khanmohammadi, M., Fard, H. G., & de la Guardia, M. (2019). Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics. *Fuel*, 236, 1093-1099.

- Genov, G., Nodland, E., Skaare, B. B., & Barth, T. (2008). Comparison of biodegradation level and gas hydrate plugging potential of crude oils using FT-IR spectroscopy and multi-component analysis. *Organic geochemistry*, 39(8), 1229-1234.
- Guzmán-Osorio, F. J., Adams, R. H., Domínguez-Rodríguez, V. I., Lobato-García, C. E., Guerrero-Peña, A., Barajas-Hernández, J. R., & Baltierra-Trejo, E. (2020). Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29. 39 – 44.
- Li, D., Fang, W., Xing, Y., Guo, Y., & Lin, R. (2008). Spectroscopic studies on thermal-oxidation stability of hydrocarbon fuels. *Fuel*, 87(15-16), 3286-3291.
- Lis, G. P., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., Lewan, M. D., & Stankiewicz, B. A. (2005). FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R₀ in type-II kerogens from Devonian black shales. *Organic geochemistry*, 36(11), 1533-1552.
- Ma, Z., Sun, Q., Ye, J., Yao, Q., & Zhao, C. (2016). Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 116-124.
- Masood, S., Saeed, R., Ali, M., Bagum, S., Ashfaq, M., & Khan, S. R. (2017). FTIR and thermodynamic study of Pakistani and international crude oils in 1, 4-dioxane. *Petroleum Science and Technology*, 35(8), 754-760.
- McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons.
- Mejía Ospino, E., Lamus, C., Guzmán, A., Murcia, B., & Cabanzo, R. (2011). Uso de análisis multivariado en la determinación SARA de crudos por espectroscopía NIR. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 635.
- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Guzmán-Osorio, F., & Marín-García, D. (2013). Dilution-extrapolation hydrometer method for easy determination of API gravity of heavily weathered hydrocarbons in petroleum contaminated soil. *Energy and Environment Research*, 3(1), 115.
- Najafi-Marghmaleki, A., Barati-Harooni, A., Tatar, A., Mohebbi, A., & Mohammadi, A. H. (2017). On the prediction of Watson characterization factor of hydrocarbons. *Journal of Molecular Liquids*, 231, 419-429.

- Padilla y Sánchez, R. J. (2007). Evolución geológica del sureste mexicano desde el Mesozoico al presente en el contexto regional del Golfo de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59(1), 19-42.
- Popescu, V., Vasluianu, E., Forna, N. C., Sandu, I., & Bercu, E. (2013). Comparative study of the FTIR Analysis and the performances of N, N, N-trimethyl chitosan as wrinke-poofig agent. *Revista de chimie*, 4(11).
- Rakhmatullin, I. Z., Efimov, S. V., Tyurin, V. A., Al-Muntaser, A. A., Klimovitskii, A. E., Varfolomeev, M. A., & Klochkov, V. V. (2018). Application of high resolution NMR (¹H and ¹³C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 168, 256-262.
- Rannaveski, R., Järvi, O., & Oja, V. (2016). A new method for determining average boiling points of oils using a thermogravimetric analyzer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3), 1679-1688.
- Speight, J. G. (2016). *Handbook of petroleum refining*. CRC press..
- Speight, J. G. (2015). *Handbook of petroleum product analysis*. John Wiley & Sons.
- Tissot, B. P. & Welte, D. H. (1978). Petroleum formation and occurrence. New York, *Springer-Verlag*. Waples, DW.
- Torrado Fonseca, M., & Berlanga-Silvente, V. (2013). Analisis discriminante mediante SPSS. *Reire*, 6(2), 150-166..
- Vilà Baños, R., Rubio Hurtado, M. J., Berlanga, V., & Torrado Fonseca, M. (2014). Cómo aplicar un cluster jerárquico en SPSS. *REIRE. Revista d'Innovació i Recerca en Educació*, 2014, vol. 7, num. 1, p. 113-127.
- Webster, G. T., Soriano-Disla, J. M., Kirk, J., Janik, L. J., Forrester, S. T., McLaughlin, M. J., & Stewart, R. J. (2016). Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons in soil using a hand-held mid-infrared field instrument. *Talanta*, 160, 410-416.
- Wenger, L. M., Davis, C. L., & Isaksen, G. H. (2001, January). Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.

**CAPÍTULO IV. CO-DETERMINACIÓN DE TIPO Y
CONCENTRACIÓN DE PETRÓLEO CRUDO POR FTIR-
ATR PARA EVALUAR EL IMPACTO DE
CONTAMINACIÓN EN SUELOS.**

Resumen

Se estudió un método alternativo para cuantificar el tipo y la concentración de petróleo en solución a partir de la abundancia relativa de grupos funcionales medidos por espectrometría FTIR con ATR. Para lograrlo se realizaron curvas de calibración de cinco muestras de petróleo con diferente clasificación API, y se analizaron por espectrometría FTIR. Como parte de la calibración de los modelos resultantes se determinaron linealidad, exactitud, repetibilidad, límites de detección y cuantificación, y errores. Se encontró un intervalo lineal entre 0 – 3125 mg/l (absorbancias menores a 0.08 unidades) para las cinco curvas de calibración evaluadas, con valores de R^2 entre 0.95 y 0.99, los cuales varían de acuerdo con el tipo de petróleo. Las pendientes de las curvas de calibración resultantes tienen una correlación positiva muy fuerte ($r = 0.974$) y significativa con el tipo de petróleo. Por otra parte, el índice de grupos funcionales polares/saturados utilizado para relacionar absorbancia y tipo de petróleo no funcionó para seleccionar la curva de calibración más adecuada para muestras futuras, debido a que su valor varió con respecto al cambio en la concentración en las soluciones calibrantes. Sin embargo, se utilizó una prueba de análisis discriminante y se encontraron cuatro funciones canónicas que son factibles para clasificar correctamente las muestras de petróleo en solución en cinco grupos de acuerdo con la clasificación API (clasificación correcta del 100% de las muestras de calibración). El método probado es rápido, sencillo y económico para la determinación del tipo y la concentración de HTP en solución, y su aplicabilidad ambiental es de gran importancia debido a que, de manera simultánea, se puede obtener tipo y concentración de petróleo que son características muy útiles para diagnosticar el impacto en sitios contaminados.

Palabras clave: Petróleo, grupos funcionales, gravedad API, calibración, validación

4.1. Introducción.

En México se han establecido un conjunto de niveles permisibles basados en la concentración de tres diferentes fracciones de hidrocarburos (ligera, mediana y pesada), así como de hidrocarburos específicos tales como hidrocarburos aromáticos polinucleares y BTEX (SEMARNAT, 2013) para la gestión y evaluación de sitios contaminados por hidrocarburos. Los métodos para la cuantificación de estos componentes del petróleo son variados, entre ellos se encuentran la cromatografía de gases con detectores de ionización de flama, extracción y gravimetría, cromatografía de gases con detectores de espectrometría de masas y fotoionización, y

cromatografía de líquidos de alta resolución con detectores de fluorescencia y ultravioleta visible (UV-VIS) (SEMARNAT, 2013). La mayoría de estos métodos consumen mucho tiempo y son complicados de aplicar, por lo tanto, no son adecuados para un análisis rápido. Por otra parte, solo son cuantitativos, no informan sobre el tipo de petróleo crudo que puede ser derramado en el suelo. Esto es importante porque se ha demostrado que la concentración y el tipo de petróleo en suelos contaminados son esenciales para el diagnóstico del impacto que éste provoca. Por ejemplo, los suelos contaminados con petróleos más pesados pueden presentar problemas más severos de repelencia al agua (Marín-García et al., 2015; Morales-Bautista et al., 2016; Álvarez-Coronel et al., 2020) y de compactación (Morales-Bautista et al., 2016; Álvarez-Coronel et al., 2020), afectándose también, por consecuencia, otras características como la porosidad, la capacidad de campo y la capacidad de intercambio catiónico. Y con respecto a la toxicidad, los petróleos más ligeros (con fracciones de menor peso molecular) son más tóxicos, mientras que los más pesados (con fracciones de mayor peso molecular) presentan menos toxicidad (Álvarez-Coronel et al., 2020). El efecto de la concentración sobre las características de fertilidad y toxicidad es más conocido y sigue una tendencia general de que a mayor concentración se presenta el mayor efecto negativo sobre éstas (Adams et al., 2015; Marín-García et al., 2015; Álvarez-Coronel et al., 2020).

Sería deseable contar con métodos más simples, rápidos y de bajo costo que, si bien no tendrían el alcance para cuantificar todos los componentes mencionados, si pudieran determinar las concentraciones totales de HTP y otras características químicas de importancia ambiental. Lo anterior para acelerar los procesos de evaluación de riesgos y ayudar a la gestión y seguimiento de proyectos de caracterización y remediación (Forrester et al., 2012).

Los hidrocarburos totales del petróleo (HTP), siguen siendo hasta la fecha un parámetro analítico ampliamente usado para la evaluación de la biodegradación del petróleo y sus derivados (McIntosh et al., 2017; Abena et al., 2019), la caracterización (Acuña et al., 2020), y para la remediación de sitios contaminados. Y el desarrollo de métodos alternativos rápidos, económicos y amigables con el ambiente para la determinación de ellos sigue siendo un tema de estudio.

Se han utilizado diferentes métodos para la determinación de los HTP que van desde técnicas espectroscópicas que incluyen espectroscopía Raman, de fluorescencia, infrarroja y visible, e infrarrojo cercano, así como espectroscopía de masas acoplada a un cromatógrafo de

gases, y técnicas no espectroscópicas como gravimetría, inmunoensayos y cromatografía de gases con detección de ionización de flama (Okparanma & Mouazen, 2013).

La técnica analítica de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) ha resultado ser una alternativa prometedora para reemplazar los métodos tradicionales de análisis cuantitativos (Chakraborty et al., 2010; Forrester et al., 2012; Webster et al., 2016), debido a que las muestras requieren de un tratamiento mínimo, el análisis de espectrogramas toma unos pocos minutos y la técnica presenta una repetitividad aceptable en muestras líquidas (Lache-García et al., 2011, Filgueiras et al., 2014). Y aunque los métodos analíticos de HTP varían en alcance en gran medida, y cada uno proporciona resultados dentro de un rango particular (Adeniji, Okoh and Okoh, 2017), el tipo de petróleo puede ser un factor que genere variación en la amplitud de la señal en los métodos espectrofotométricos.

Hay estudios en los que se han desarrollado nuevos métodos de cuantificación utilizando la espectrometría FTIR, pero se le ha dado mayor relevancia al tipo de suelo como un factor de variación (Chakraborty et al., 2010; Forrester et al., 2012; Webster et al., 2016) y no al tipo de petróleo que puede generar variaciones en las absorbancias de los grupos funcionales característicos, que a su vez puede resultar en una subestimación o sobreestimación de los HTP.

Por lo anterior, en esta investigación se evaluó sistemáticamente la técnica de espectrometría FTIR utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada para desarrollar un modelo con el que se pueda estimar el tipo de petróleo y utilizar el mismo resultado para determinar la concentración, y que en el proceso se aplique un ajuste de acuerdo con el tipo de petróleo resultante para conceder mayor precisión a la determinación de la concentración. Este modelo se alimentó con información de los diferentes tipos de petróleo (superligero, ligero, mediano, pesado y extrapesado) obtenidos de campos petroleros de la región sur de México.

4.2. Materiales y métodos.

4.2.1. Selección del tipo de petróleo.

Se seleccionaron cinco muestras de petróleo representativas de cada uno de los tipos establecidos en la clasificación API los cuales se utilizaron como analitos para la elaboración de las curvas de calibración. Las características de estas muestras se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características de las muestras utilizadas para la elaboración de curvas de calibración.

No.	Origen	°API	Gravedad Específica	Clasificación API
1	May 57	41.50	0.818	Superligero
2	Sinan 55	34.96	0.850	Ligero
3	Samaria 693	23.86	0.911	Mediano
4	Samaria 851	17.64	0.949	Pesado
5	Samaria 664	6.54	1.025	Extrapesado

4.2.2. Preparación de las soluciones calibrantes.

Para la calibración de cada tipo de petróleo se prepararon siete soluciones de referencia: 0, 625, 1250, 1875, 2500, 3125 y 3700 mg/l, se utilizó como disolvente diclorometano marca Baker (analyzed ACS, CAS No. 7509-2). Las masas de analito (petróleos) se midieron en una balanza analítica marca Ohaus modelo PX224 con una resolución de 0.0001g. Las soluciones se prepararon a partir de una solución madre de 50,000 mg/l utilizando micropipetas de volumen fijo de 250, 500 y 1000 μ l marca Brand modelo Transferpette, los volúmenes necesarios fueron transferidos a los matraces volumétricos tipo A de 10 ml para luego aforarlos con diclorometano.

4.2.3. Análisis por espectrometría FTIR.

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, complementado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante (esférico). El rango de lectura del equipo fue de 4700 a 340 cm^{-1} . El espectrofotómetro fue programado a 200 escaneos por análisis. Las muestras se colocaron sobre el ATR directamente utilizando una micro-jeringa graduada marca Hamilton modelo Microliter #701 de 10 μ l para colocar una gota de 4 μ l de cada solución calibrante. Aunque no es común medir el volumen de muestra sobre el ATR, en este estudio se midió para intentar homologar el grosor de la lámina que se genera después de la evaporación del solvente. Una vez colocada la muestra sobre el ATR, se esperaron 20 s para que el diclorometano se evaporara y se analizara la muestra sin interferencias del solvente. El análisis de cada punto calibrante se realizó por triplicado.

4.2.4. Análisis de datos obtenidos con espectrometría FTIR.

Se utilizó la banda del grupo de mayor abundancia del espectro infrarrojo para la realización de las curvas de calibración graficando la absorbancia de estos grupos contra la concentración de las soluciones preparadas para cada uno de los tipos de petróleo seleccionado. También se calculó el índice de grupos funcionales polares (IPSG) para cada una de las soluciones de calibración utilizando la siguiente relación:

$$\text{IPSG} = [(A_{1030} + A_{1152} + A_{1600} + A_{1376} + A_{1457}) / (A_{2919} + A_{2856})] \times 100$$

Este índice fue desarrollado para relacionar la proporción de los grupos funcionales polares con respecto a los grupos funcionales no polares (alifáticos) y con este determinar el tipo de petróleo de acuerdo con la clasificación API (Guzmán-Osorio et al., 2020).

4.2.5. Análisis por espectrometría infrarroja de banda fija.

Se utilizó el equipo Infracal® TOG/TPH analyzer model CVH el cuál es un espectrofotómetro infrarrojo dual que mide la absorbancia a 3.4 micrómetros (2940 cm⁻¹) con una referencia a 2.5 micrómetros (4000 cm⁻¹). La muestra diluida en tetracloroetileno se coloca en una celda de cuarzo de 10 mm. de ancho. El resultado es un valor relativo de absorbancia infrarroja dentro de un rango automático de 256 niveles, los cuales se utilizan para la cuantificación de hidrocarburos mediante curvas de calibración.

4.2.6. Determinación de los parámetros de calibración y validación del método.

Confirmación de la identidad.

La confirmación de la identidad consiste en identificar las bandas en las que se expresa la abundancia de los grupos funcionales característicos del petróleo (analito). Existen muchos antecedentes del uso de espectrometría infrarroja para la determinación cuantitativa de hidrocarburos en los que se han identificado diferentes regiones del espectro infrarrojo en las que se manifiesta la abundancia de los grupos funcionales más representativos de estos. En algunos estudios se han utilizado absorbancias entre las bandas 3000–2600 cm⁻¹ (Forrester et al., 2013, Webster et al., 2016). Dentro de este rango se identificó en el espectro la banda de mayor intensidad. Para realizar la confirmación de la identidad, en este estudio se realizó una corrida preliminar de una de una muestra de petróleo (independiente de las cinco que se utilizaron para la

calibración) a diferentes concentraciones y se identificó la banda cuya absorbancia presentó mayor correlación con la concentración (Arguijo-Portillo et al., 2019).

Límite de detección.

Se analizaron 21 blancos independientes y se utilizó la desviación estándar de la respuesta de éstos en la banda de interés para determinar el límite de detección (Morillas et al., 2016). El blanco consistió en una muestra de diclorometano con 20 s de tiempo de evaporación sobre el ATR.

$$\text{Límite de detección} = S_{bl}$$

Donde S_{bl} : es la desviación estándar de la respuesta de los blancos.

Límite de cuantificación

Este parámetro se determinó sumando el valor del blanco más 5 desviaciones estándar (Morillas et al., 2016).

$$\text{Límite de cuantificación} = X_{bl} + 5S_{bl}$$

Donde X_{bl} : es el valor promedio de la respuesta de los 21 blancos analizados.

Intervalo lineal y de trabajo

Se analizó el blanco más seis muestras de blancos fortificados a diferentes concentraciones. Se graficó la respuesta de la medición contra la concentración del mensurando. Se calculó el coeficiente apropiado de regresión, Pearson o Spearman de acuerdo con el cumplimiento de los supuestos de normalidad de los datos los cuales se analizaron mediante la prueba de normalidad de Shapiro - Wilks. Con los parámetros R^2 y P se determinó la fuerza, dirección y significancia de la correlación (Fernández-Collado et al., 2014). Igualmente se analizó la distribución aleatoria alrededor de la línea recta para confirmar la linealidad (Morillas et al., 2016).

Exactitud

La exactitud se determinó calculando las concentraciones esperadas usando el modelo resultante y comparándolas con las concentraciones observadas (reales) por medio de una Prueba t de Student para datos pareados con un nivel de significancia de $\alpha < 0.05$.

Validación interna

Para la validación interna del modelo de calibración se realizó una validación cruzada. Esta consistió en construir tantas veces el modelo como número de repeticiones hubo, excluyendo en cada iteración uno de los resultados. Finalmente se realizó una prueba t para datos pareados para comparar los resultados estimados en las iteraciones con los obtenidos por el modelo general.

Repetibilidad

Se analizaron tres réplicas de blancos de muestra fortificados. El análisis lo realizó el mismo analista, con el mismo equipo y laboratorio donde se realizaron los análisis para alimentar el modelo, en un periodo de tiempo corto. Se determinó la desviación estándar de repetibilidad a cada concentración. Y se complementó con el método de determinación de repetibilidad de acuerdo con Harper (1994).

4.2.7. Análisis de datos para establecer el modelo general.

Una vez elaboradas las curvas de calibración correspondientes a los cinco tipos de petróleo, se analizó gráficamente la relación existente entre los coeficientes de cada curva resultante (pendiente e intersección) contra los grados API y el índice relativo de grupos polares y saturados (IPSG) (Guzmán-Osorio et al., 2020) sobre los datos de absorbancia de las soluciones de calibración para encontrar una relación general para la estimación de la concentración de cualquier tipo de petróleo a través de un solo modelo. Igualmente se realizó un análisis discriminante sobre los datos mencionados para encontrar funciones canónicas de clasificación de petróleo en solución de acuerdo con el tipo. El análisis discriminante se realizó utilizando el software Statgraphics Centurion Versión 16.1.18.

4.3. Resultados.

4.3.1. Conformación de la identidad.

En los resultados de espectrometría infrarroja se han identificado algunos grupos característicos que generalmente sobresalen en la mezcla (Masood et al., 2017), y fueron estos los que se consideraron como parte de la conformación de la identidad del analito.

En la Figura 4.1 se muestran los espectrogramas resultantes del análisis de soluciones a las diferentes concentraciones del analito (petróleo mediano como ejemplo). En este tipo de petróleo,

y en los restantes, la absorción máxima fue encontrada en las bandas 2919 y 2856 cm^{-1} , también sobresale en intensidad la banda 1457 cm^{-1} . Las dos primeras corresponden a los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace C-H respectivamente, y el último corresponde a la deformación asimétrica de los grupos metilo y metileno. La banda 2919 cm^{-1} fue seleccionada para la cuantificación de la concentración ya que esta presentó la mayor absorbancia en los espectrogramas, lo que implica una fuerte selectividad y la mayor dependencia con la concentración ($R^2 = 0.9794$; Figura 4.2).

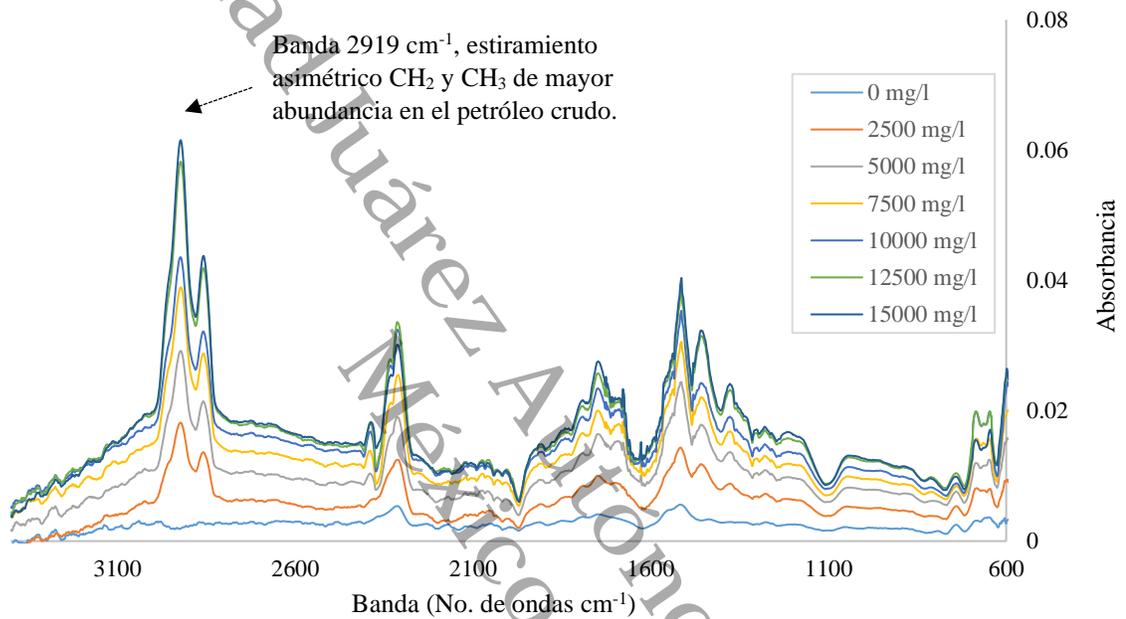


Figura 4. 1. Espectrograma FTIR de las soluciones a diferente concentración de la muestra de petróleo mediano Yaxché 42 e identificación de la banda de mayor abundancia.

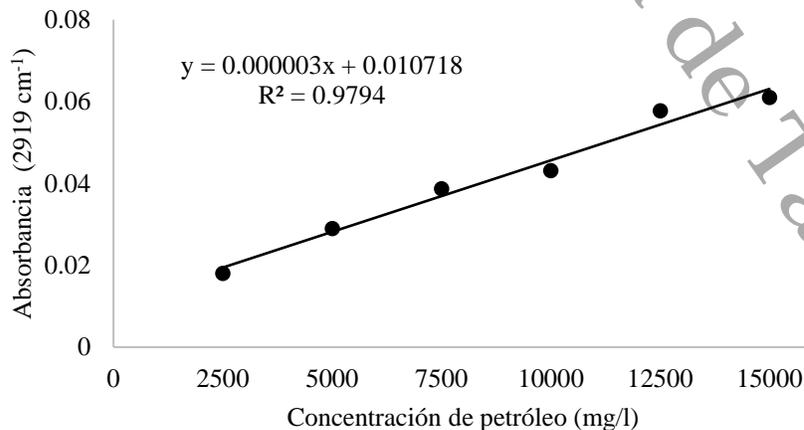


Figura 4. 2. Relación entre concentración y absorbancia de la banda 2919 cm^{-1} de la muestra Yaxché 42.

4.3.2. Linealidad.

Curvas de calibración de los cinco tipos de petróleo.

Las curvas de calibración de las cinco muestras de petróleo presentaron una relación lineal entre la concentración y la absorbancia de la banda 2919 cm^{-1} en el rango de 625 a 3750 mg/l (Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7). Las cinco curvas de calibración presentaron correlaciones positivas muy fuertes (R^2 mayores que 0.95) y significativas ($P < 0.001$) entre la concentración y absorbancia de las soluciones calibrantes (Tabla 4.2).

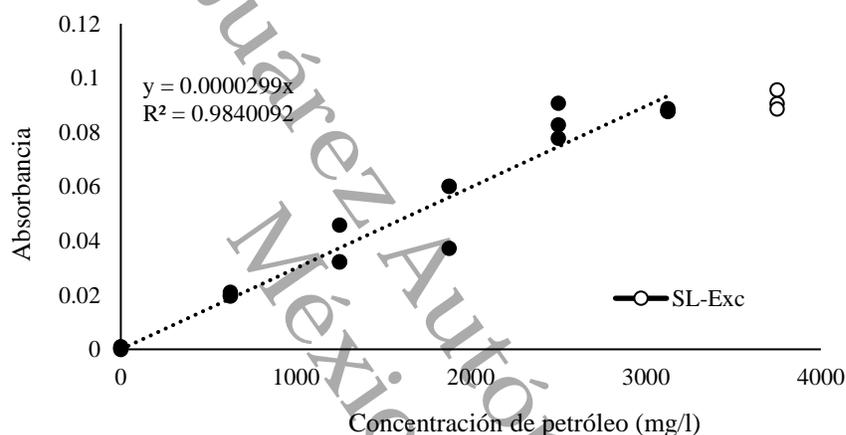


Figura 4. 3. Curva de calibración del petróleo Superligero. SL-Exc: Datos excluidos en la correlación.

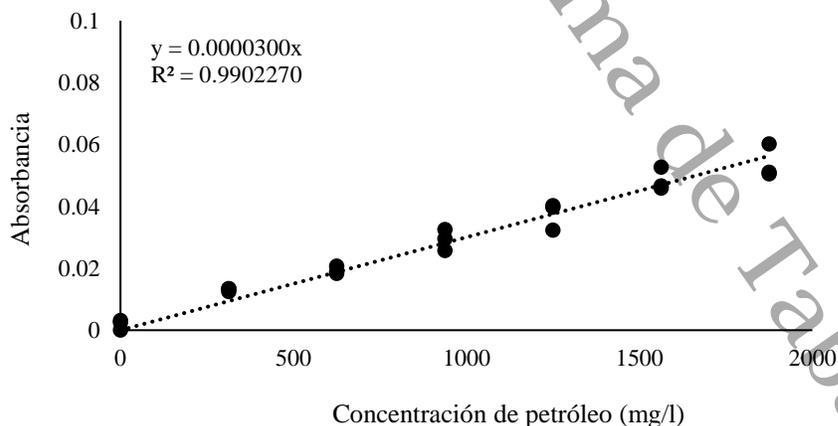


Figura 4. 4. Curva de calibración del petróleo Ligero.

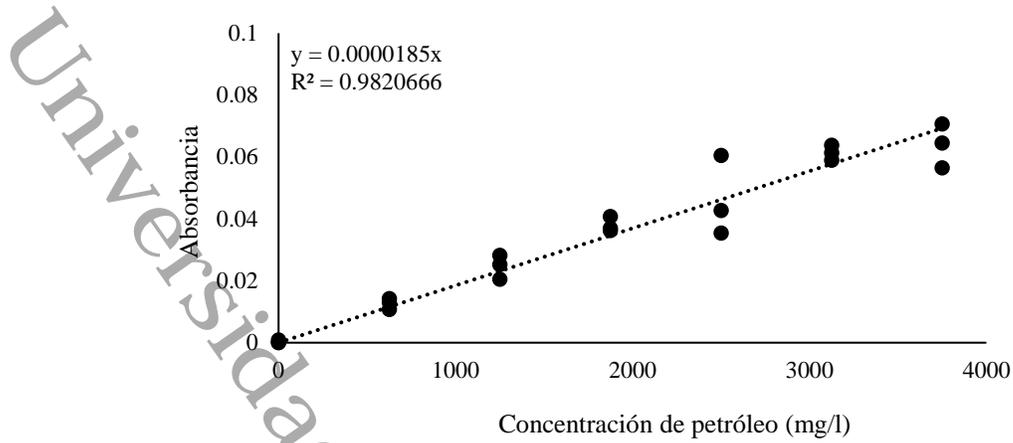


Figura 4. 5. Curva de calibración del petróleo Mediano.

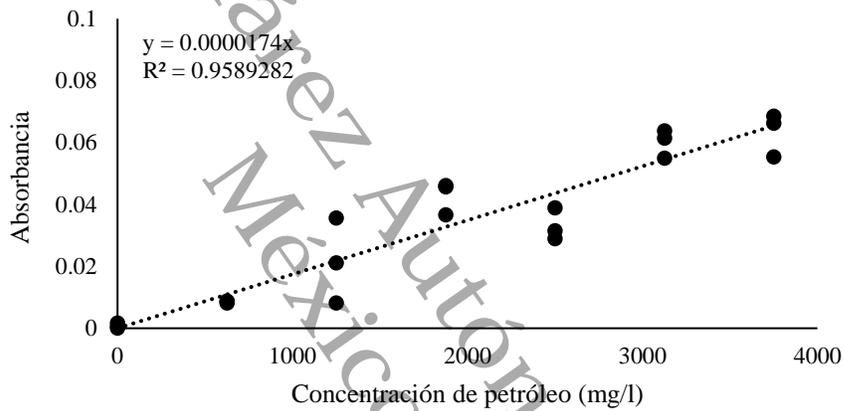


Figura 4. 6. Curva de calibración del petróleo Pesado.

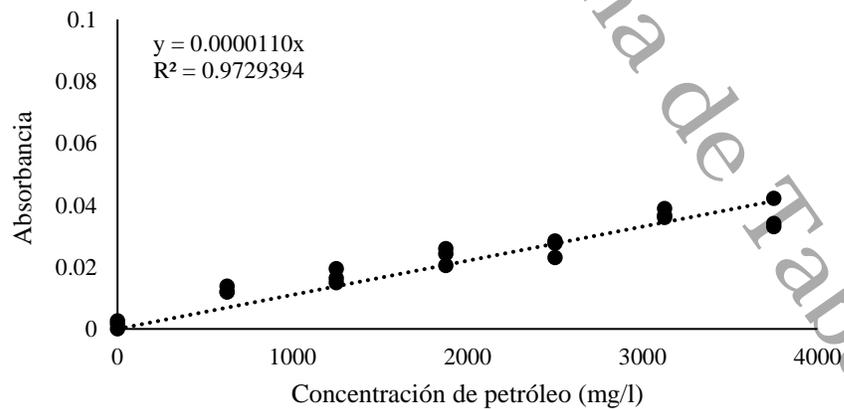


Figura 4. 7. Curva de calibración del petróleo Extrapesado.

En el rango de concentración establecido se puede notar que a partir de 2500 mg/l se pierde un poco la linealidad en la curva del petróleo superligero. Esta pérdida de linealidad coincide con

un nivel máximo de absorbancia de 0.08 unidades. Por lo anterior se eliminó el último punto de calibración (3750 mg/l) para la curva del petróleo superligero. Los resultados de la correlación de las cinco curvas de calibración se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4. 2. Parámetros de correlación de las curvas de calibración de los cinco tipos de petróleo usando espectrometría FTIR.

Tipo de petróleo	°API	Pendiente (m)	R ²
Superligero	41.5	0.0000299	0.9840
Ligero	34.96	0.0000300	0.9902
Mediano	23.86	0.0000185	0.9820
Pesado	17.64	0.0000174	0.9589
Extrapesado	6.54	0.0000110	0.9729

También se observó una correlación positiva muy fuerte ($r=0.9489$) entre la pendiente de la curva de calibración y los grados API (Figura 4.8). También se puede notar que las pendientes de las curvas de los petróleos ligero y superligero son muy similares, y que a partir de 35° API no es necesario diferenciar el tipo de petróleo para la cuantificación, lo anterior porque a partir de dicho valor ya no hay un efecto del tipo de petróleo sobre la pendiente de la curva de calibración.

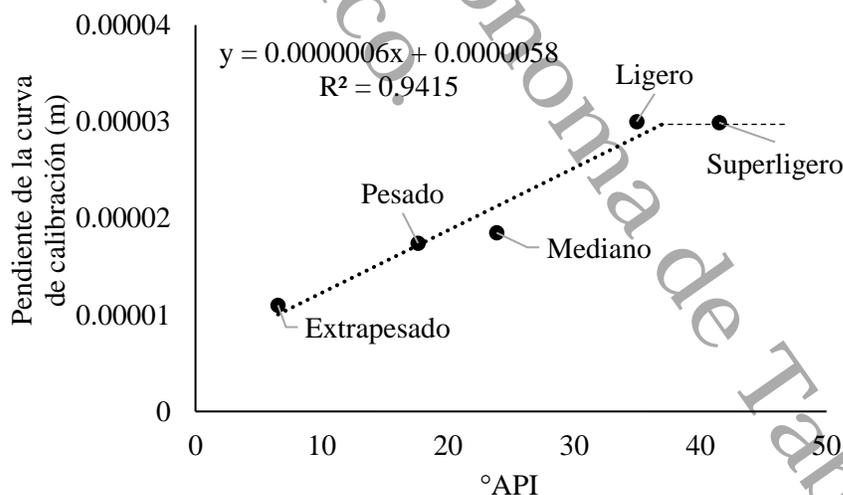


Figura 4. 8. Relación entre las pendientes de las curvas de calibración y los grados API.

La relación mostrada en la Figura 4.8 reafirma la importancia de considerar el tipo de petróleo en la cuantificación de hidrocarburos por métodos infrarrojos, debido a que la absorbancia cambia con relación a los °API y es transcendental para una cuantificación más confiable de

acuerdo con la curva de calibración (debe hacerse una curva para cada tipo de petróleo utilizado) y debe ser considerada en la práctica, por ejemplo, En el Golfo de México en las plataformas marinas donde existe la necesidad para monitorear los niveles de hidrocarburos en las aguas congénitas antes de la descarga con equipos infrarrojos con ATR.

Resultados del Análisis de varianza de los cinco modelos de calibración.

El análisis de varianza indica que existe una relación lineal estadísticamente significativa entre los datos de absorbancia y concentración ($P < 0.001$). Este análisis mostró que la suma de cuadrados de los modelos de calibración es superior a la suma de cuadrado de los residuales en todos los casos.

Gráfico de residuos de las regresiones lineales de los calibrados.

En la Figura 4.9 se presentan los gráficos de residuos estudentizados de cada una de las curvas de calibración. Se observa una tendencia de aumento de los residuos estandarizados con respecto al aumento de la concentración, esto se debe posiblemente a que el factor constante de error sobre la absorbancia se amplifica de acuerdo con la posición en la curva. Es decir, una estimación en el rango de menor concentración en la curva genera un error menor, y en un rango de mayor concentración se genera un error mayor, pero si dicho error se representa como un porcentaje del promedio en cualquier punto este es constante.

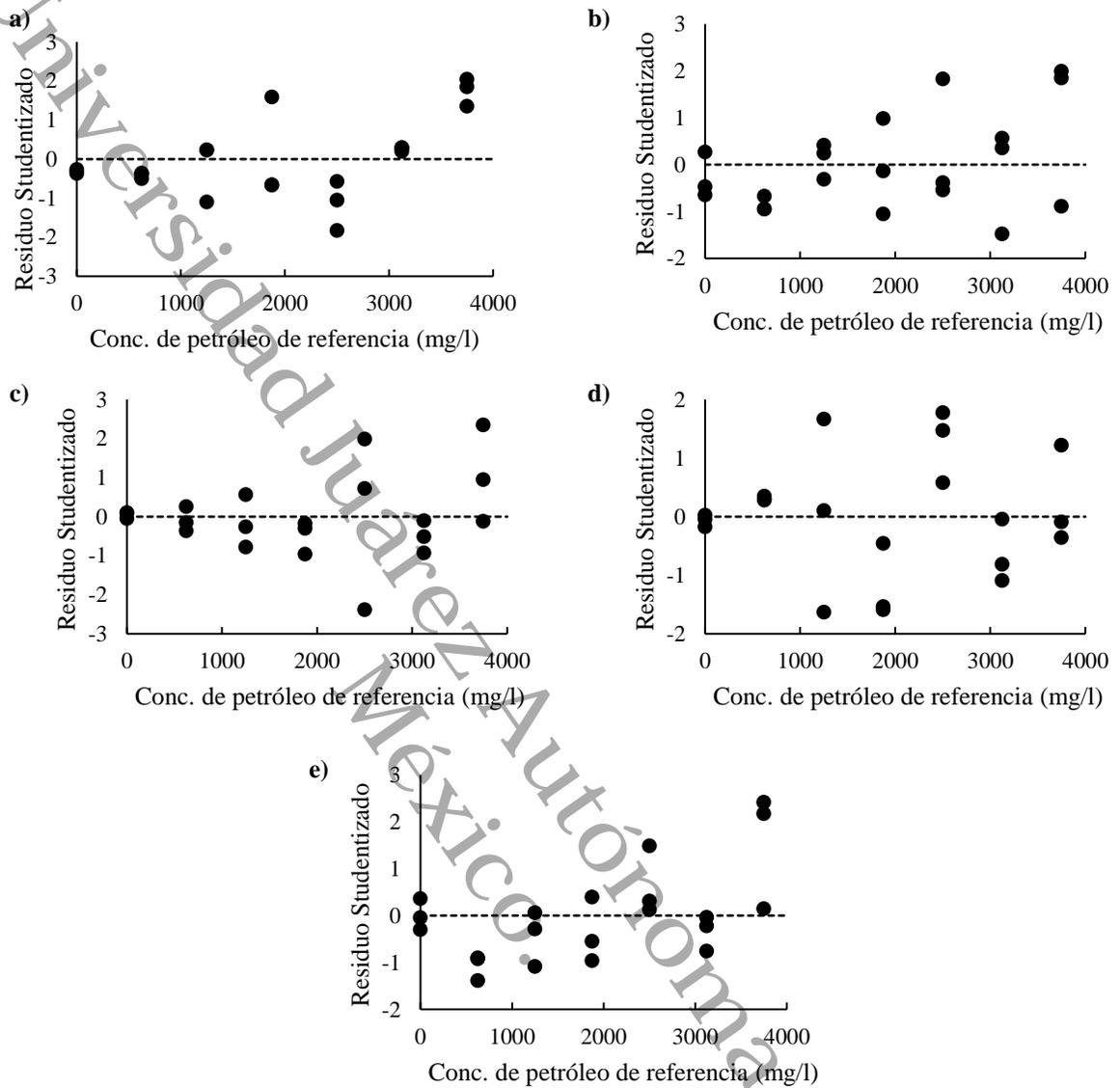


Figura 4. 9. Gráficos de residuos de las regresiones lineales de los petróleos a) Superligero, b) Ligero c) Mediano, d) Pesado y e) Extrapesado.

4.3.3. Análisis de la relación entre la concentración y el IGPS.

Los datos utilizados para las curvas de calibración también se utilizaron para calcular los índices de grupos polares y saturados (IGPS), índice utilizado en un análisis cualitativo para determinar la gravedad específica (y por consiguiente los grados API) de los petróleos puros (Guzmán-Osorio et al., 2020). Lo anterior se realizó con el fin de relacionar una muestra de petróleo desconocida con su curva de calibración correspondiente utilizando el IGPS, con el que se

estimarían los grados API de la muestra de acuerdo con el procedimiento de Guzmán-Osorio et al. (2020). En la Figura 4.10 se muestra la relación del IGPS con respecto a la concentración de las soluciones calibrantes de los cinco tipos de petróleo.

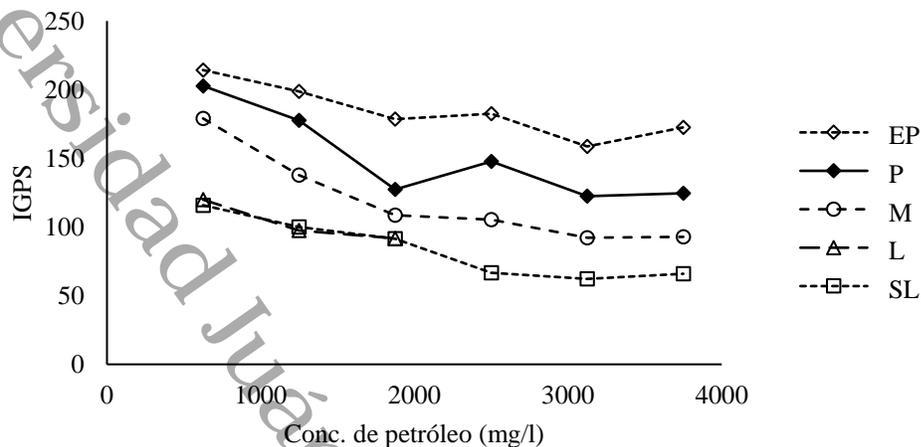


Figura 4. 10. Comparación de los IGPS de los diferentes tipos de petróleo obtenidos a diferentes concentraciones contra el obtenido en las muestras puras.

El IGPS presentó una variación que estaba parcialmente relacionada con el aumento de la concentración de cada solución calibrante, sin embargo, se esperaba que este índice fuera constante (independiente de la concentración). Debido a lo anterior el IGPS no resultó ser un indicador útil para la estimación del tipo de petróleo (grados API) en las soluciones calibrantes.

Es posible que el IGPS haya mostrado la relación descrita anteriormente debido a que las bandas de los grupos funcionales polares y aromáticos al ser de menor intensidad que los picos de las bandas de los grupos alifáticos (metil y metileno), no son detectadas con precisión por el equipo a concentraciones bajas por el espectrofotómetro, y conforme la concentración aumenta, incrementa solo la absorbancia de los grupos saturados que al estar como denominador en la función del IGPS genera una tendencia de disminución de su valor.

Independientemente del comportamiento descrito, se puede observar que este índice es similar entre los petróleos ligero y superligero (comportamiento parecido al presentado por las pendientes de las curvas de calibración). De igual manera, en el trabajo de Morales-Bautista et al. (2016), no se observa una diferencia entre los petróleos ligero y superligero y un índice de grupos funcionales similar al IGPS, que ellos denominan IRAP. Por lo anterior tal vez no se debería de intentarse una diferenciación entre estos dos tipos de petróleo.

4.3.4. Análisis discriminante como alternativa para la clasificación del petróleo en solución.

Como el IGPS no pudo utilizarse con confianza y precisión para determinar el tipo de petróleo crudo en las soluciones calibrantes, se realizó un análisis gráfico de los espectrogramas de los petróleos ligero y pesado para identificar primero las bandas en las que las abundancias diferían entre ellos, enfocándose principalmente en aquellas en las que fuera de mayor abundancia en el petróleo pesado, pero también incluyendo las que por antecedentes se conocen que son de grupos funcionales característicos del petróleo. Este análisis dio como resultado la identificación de 33 bandas que fueron utilizadas para separar en grupos a los cinco tipos de petróleo mediante un análisis discriminante. En la tabla 4.3 se muestran las bandas utilizadas y los coeficientes no estandarizados de las cuatro funciones canónicas discriminantes resultantes para la clasificación por tipo de muestras de petróleo futuras.

Tabla 4. 3. Coeficientes no estandarizados de las funciones discriminantes para clasificar muestras de petróleo por tipo.

Banda (cm ⁻¹)	Coeficientes no estandarizados				Banda (cm ⁻¹)	Coeficientes no estandarizados			
	F1	F2	F3	F4		F1	F2	F3	F4
646	302.2	32.2	-409.9	-618.0	2125	-852.7	-123.6	-1364.6	-1454.0
682	59.1	-244.5	-629.2	385.9	2312	-1554.9	-215.8	591.8	585.3
743	769.2	-436.3	-706.6	1107.4	2341	270.3	-212.3	-3.8	-317.0
817	915.2	261.7	-1639.5	279.3	2387	1431.8	923.1	1085.1	-350.2
1021	-935.3	4590.2	3329.5	1436.3	2694	356.9	-1000.1	611.9	180.3
1152	562.3	-5462.2	1380.5	-4356.9	2729	206.2	852.1	-1104.2	1059.5
1170	-1008.6	1864.6	-4215.4	602.5	2856	68.0	375.0	304.2	-232.9
1376	-118.1	-439.4	1265.3	-302.7	2919	-330.2	2620.7	-4304.8	2609.0
1457	-1688.6	626.2	-631.9	768.2	2921	345.5	-2867.5	3906.6	-2930.4
1480	3725.5	-3130.4	1576.3	-1942.7	2955	344.7	395.0	289.6	748.6
1589	-3196.4	-2286.9	1392.4	-732.2	3038	358.7	-358.2	281.6	1189.7
1600	447.7	1147.9	-1137.6	703.5	3123	-216.4	-1017.1	-332.3	-135.7
1700	411.7	-337.5	-1403.3	479.6	3894	-338.3	134.0	50.1	45.2
1748	1128.5	1598.3	468.1	37.8	4018	225.9	598.6	-526.0	8.3
1793	-938.3	1679.6	-420.8	1858.8	4076	-328.6	-36.9	-682.4	-515.5
2057	-742.9	620.4	1657.3	-297.2	4262	124.3	-510.8	-122.2	-73.6
2089	539.6	163.5	1356.1	701.3	Constante	-7.7	3.5	-5.7	-8.1

A continuación, se muestra cómo se aplican los coeficientes de la Tabla 4.3 para calcular el valor de la función discriminante F1:

$$F1=(302.2)(Abs_{646}) + (59.1)(Abs_{682}) + \dots (124.3)(Abs_{4262}) + (-7.7)$$

De la misma forma se calculan para las funciones F2, F3 y F4 (utilizando sus respectivos coeficientes).

Con las funciones obtenidas se lograron agrupar todas las soluciones calibrantes a diferentes concentraciones en cinco grupos, correspondientes a cada uno de los niveles de la clasificación API. En la Figura 4.11 se pueden observar estos cinco grupos en una gráfica 3D, que de hecho debería ser en cuatro planos si se incluyera el valor de la función discriminante F4. Sin embargo, solo bastan tres valores para lograr una separación clara de los grupos y matemáticamente se pueden utilizar los coeficientes para obtener los cuatro valores como “coordenadas” que asociadas a los centroides resultantes del análisis discriminante (Tabla 4.4) se pueden estimar con exactitud muestras posteriores.

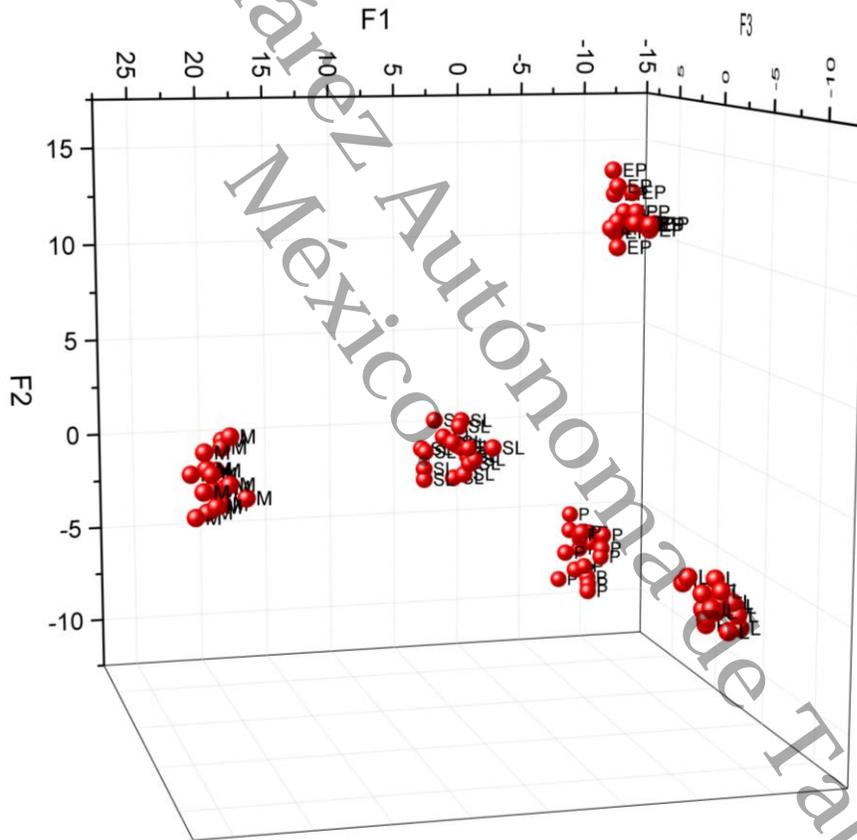


Figura 4. 11. Gráfico 3-D del agrupamiento de las soluciones calibrantes de acuerdo con los resultados de las funciones discriminantes F1, F2 y F3.

Tabla 4. 4. Centroides de las cuatro funciones discriminantes para cada uno de los tipos de petróleo estudiados.

Tipo	Centroides			
	F1	F2	F3	F4
Superligero	2.8730	-0.4058	3.9066	-9.0934
Ligero	-7.8236	-4.5280	-10.1529	-0.7718
Mediano	22.0758	0.0142	-1.1287	3.4438
Pesado	-8.9580	-7.0883	6.9610	4.4167
Extrapesado	-8.1671	12.0080	0.4139	2.0047

Con las funciones discriminantes se obtuvo un 100% de clasificación correcta en la calibración interna del modelo, por lo que resulta factible su uso para la estimación del tipo de petróleo en muestras diluidas, a diferencia del IGPS que solo ha sido factible en muestras puras (nítidas). Igualmente se debe remarcar que esta función será válida solo para el equipo y las condiciones de experimentación en este estudio, debido a que la proporción de grupos funcionales pueden variar de acuerdo con la precisión y exactitud del espectrofotómetro utilizado y los °API de las muestras utilizadas como “referencia” para establecer cada tipo de petróleo.

4.3.5. Límites de cuantificación y detección.

Se obtuvo una desviación estándar de 0.0015 y un promedio de 0.00042 unidades de absorbancia en la respuesta de la banda 2919 cm^{-1} de los 21 blancos analizados y utilizando las ecuaciones para estimar la concentración de la Tabla 4.2 se obtuvieron los límites de detección y cuantificación que se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4. 5. Límites de detección y cuantificación de los cinco tipos de petróleo.

Tipo de petróleo	Límite de detección (Abs)	Límite de cuantificación (Abs)	Límite de detección (mg/l)	Límite de cuantificación (mg/l)	Raíz del Error cuadrático medio
Superligero	0.0015	0.0082	50.17	274.25	343.89
Ligero	0.0015	0.0082	50.00	273.33	112.07
Mediano	0.0015	0.0082	81.08	443.24	304.11
Pesado	0.0015	0.0082	86.21	471.26	467.62
Extrapesado	0.0015	0.0082	136.36	745.45	376.51

Los límites de detección y cuantificación, aunque son constantes en unidades de absorbancia cuando se expresan en concentración relacionándolos con las curvas de calibración de cada uno de los tipos de petróleo varían en magnitud, ya que cada curva presenta una pendiente o relación diferente con la concentración. El petróleo ligero obtuvo el límite de detección más bajo (50.0 mg/l) y el petróleo extrapesado el más alto (136.36 mg/l). Los límites de cuantificación son más homogéneos excepto para el petróleo extrapesado que tuvo el valor máximo con 745.45 mg/l. Lo anterior se debe a que este petróleo tiene la menor pendiente de calibración y una pequeña variación de la absorbancia genera un gran efecto sobre la concentración.

4.3.6. Validación interna

Para la validación cruzada se compararon los valores estimados con exclusión contra los de referencia usando una prueba t de Student sobre los datos pareados (Arguijo-Portillo et al., 2019; Domínguez-Rodríguez et al., 2015). En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de este análisis estadístico. En los cinco modelos se demostró que no hay diferencia estadística entre los valores de referencia y los estimados ($P > 0.95$).

Tabla 4. 6. Resultados de la Prueba t de Student para comparación de datos pareados.

Tipo de petróleo	Estadístico t	Valor-P	H ₀ : ref -rest = 0 (α = 0.05)
Superligero	1.97694379	0.06199871	No se rechaza la hipótesis nula
Ligero	0.59643583	0.557575456	No se rechaza la hipótesis nula
Mediano	0.36249968	0.720781123	No se rechaza la hipótesis nula
Ligero	0.47707224	0.638482294	No se rechaza la hipótesis nula
Pesado	0.9570555	0.349966082	No se rechaza la hipótesis nula

$$H_0: \text{media}_{\text{modelo}} - \text{media}_{\text{estimados}} = 0$$

4.3.7. Exactitud.

En la Figura 4.12 se muestran los gráficos de correlación entre los valores de concentración estimada y de referencia para cada uno de los tipos de petróleo. Se observan correlaciones muy fuertes positivas (valores de r entre 0.93 y 0.98) entre la concentración estimada y la concentración de referencia. Lo anterior indica que la exactitud del método es aceptable.

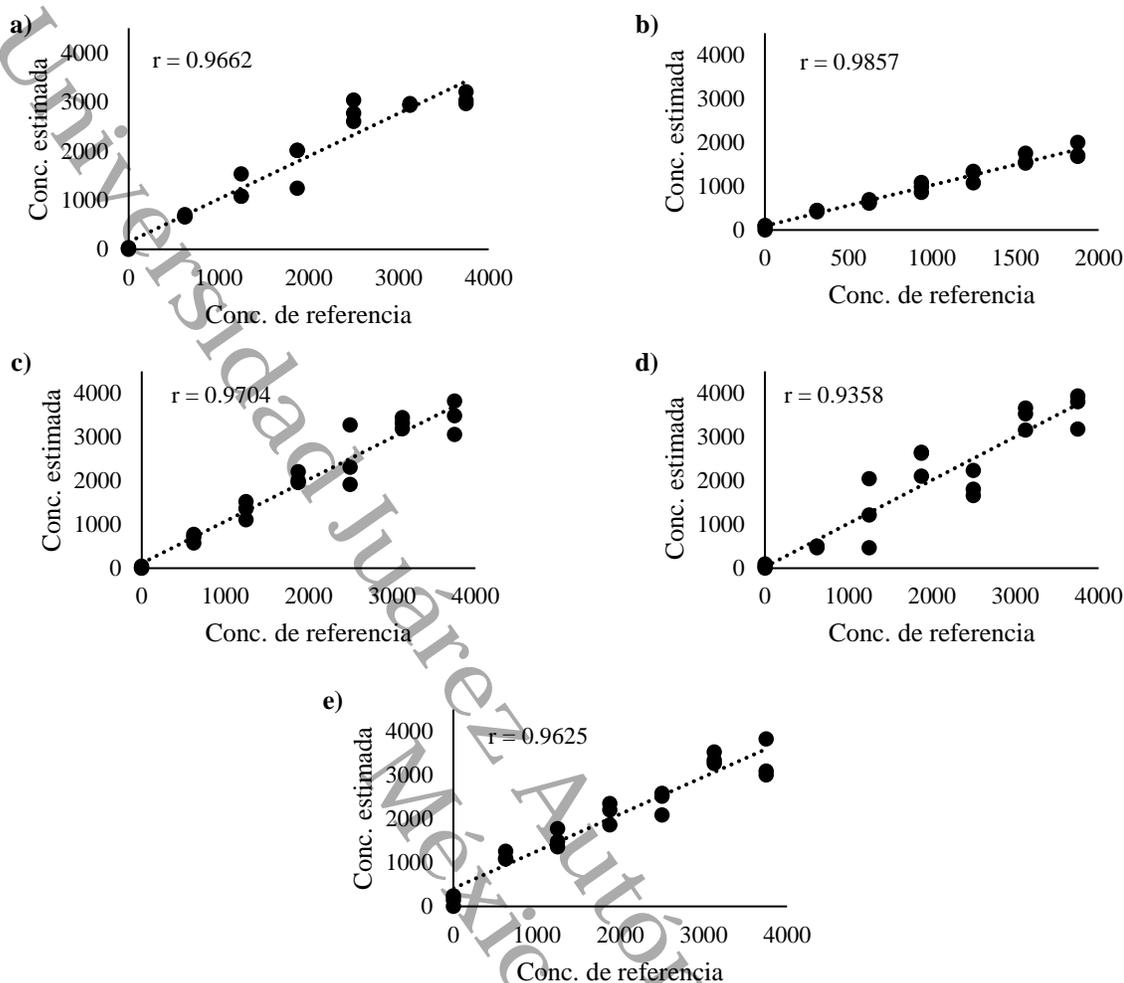


Figura 4. 12. Coeficientes de correlación entre la concentración estimada y la concentración de referencia para los petróleos a) Superligero, b) Ligero, c) Mediano, d) Pesado y e) Extrapesado.

4.3.8. Repetibilidad.

Los cálculos de repetibilidad se realizaron con los resultados de las tres repeticiones de las curvas de calibración. Para evaluar la repetibilidad (r_i) de los resultados de concentración estimados con el modelo, se utilizó el método descrito por Harper (1994). El valor resultante se comparó con la escala para determinar el nivel de repetibilidad de acuerdo con el valor r_i (Tabla 4.7). Los resultados se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4. 7. Niveles de repetibilidad de acuerdo con el valor de r_i .

Rango de r_i	Nivel de repetibilidad
r_i menor que 0.2	Repetibilidad leve
r_i entre 0.2 y 0.4	Repetibilidad baja
r_i entre 0.4 y 0.7	Repetibilidad moderada
r_i entre 0.7 y 0.9	Repetibilidad alta
r_i mayor que 0.9	Repetibilidad muy alta

Fuente: Harper (1994).

Tabla 4. 8. Resumen de ANOVA y resultado del análisis de repetibilidad.

Muestra	Entre grupos			Intra grupos			Razón- F	Valor- P	Repe- tibilidad r_i	Nivel de repetibilidad
	Suma de cuadrados SS_B	GL	Varianza S^2_B	Suma de cuadrados SS_w	GL	Varianza S^2_w				
Superligero	26038700	6	4339780	654463	14	46747	92.83	0.0000	0.9282	Muy alta
Ligero	7168300	6	1194720	174637	14	12474.1	95.78	0.0000	0.9303	Muy alta
Mediano	30452200	6	5075370	1441840	14	102988	49.28	0.0000	0.8702	Alta
Pesado	34821700	6	5803610	2082780.0	14	148770	39.01	0.0000	0.8397	Alta
Extrapesado	24719600	6	4119940	854712.0	14	61050.9	67.48	0.0000	0.9029	Muy alta

4.3.9. Análisis de las muestras con espectrofotómetro de banda fija.

Para ratificar la variabilidad de la relación entre concentración y absorbancia, se realizó un análisis con un espectrofotómetro infrarrojo de rango fijo (Infracal TOG/TPH analyzer) que, aunque no genera un resultado comparativo con los obtenidos con el espectrofotómetro FTIR, su principio es similar, es decir, la medición en el rango infrarrojo (específicamente la banda 2930 cm^{-1}). El objetivo de la realización de este análisis fue ratificar el comportamiento de la intensidad de la absorbancia con respecto a cada tipo de petróleo. Los resultados de la medición con esta técnica analítica se presentan en la Figura 4.13.

Para obtener los modelos de calibración que explican el comportamiento de cada una de las curvas, se graficaron los resultados de absorbancia y concentración como $Y = \text{HC Concentration} / \text{absorbance}$ y $X = \text{HC Concentration}$, lo anterior para obtener una relación lineal entre las variables. Para obtener la relación entre concentración y absorbancia se deberá despejar la concentración en

función de la absorbancia. Lo anterior debido a que la adecuación matemática es una forma lineal de una función asintótica que tiene la forma:

$$C = a / ((1/abs) - m)$$

Donde:

C = Concentración de petróleo en la solución (mg/l).

abs = Resultado de absorbancia de la muestra a la concentración C.

a = Constante, intersección de la ordenada en la curva de calibración.

m = Pendiente de la curva de calibración.

En la Tabla 4.9 se muestran los valores de las funciones (modelos de calibración) para cada uno de los tipos de petróleo obtenidas con los resultados de absorbancia del espectrofotómetro de banda fija.

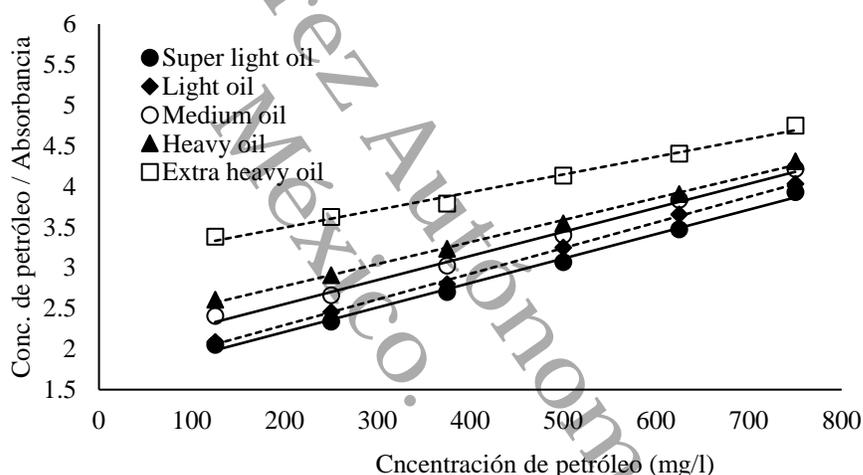


Figura 4. 13. Curvas de calibración de los cinco tipos de petróleo usando espectrometría IR de banda fija (Infrascal).

Tabla 4. 9. Parámetros de las curvas de calibración usando espectrometría de banda fija.

Tipo de petróleo	R ²	Intersección (a)	Pendiente (m)	°API	(m)(a)
Extrapesado	0.9894	3.059524	0.00218	41.50	0.0066575
Pesado	0.9973	2.233561	0.00271	34.96	0.0060462
Mediano	0.9948	1.961166	0.00296	23.86	0.0058051
Ligero	0.9988	1.663983	0.00316	17.64	0.0052499
Superligero	0.9950	1.608523	0.00301	6.54	0.0048400

Debido a que el equipo Infracal está diseñado para el análisis de HTP en el rango menor que 1000 mg/l, se tuvo que reducir el rango de concentración de las curvas de calibración del probado con el espectrofotómetro FTIR, quedando entre 125 a 750 mg/l. El resultado del análisis presentó una correlación lineal positiva fuerte ($r = 0.981$) entre la intensidad de la absorbancia de las soluciones calibrantes y el tipo de petróleo (Figura 4.14). También existe una diferencia de aproximadamente 44% entre la curva de menor y mayor pendiente. Con lo anterior se ratifica nuevamente la importancia de utilizar el tipo de petróleo adecuado para una curva de calibración determinada.

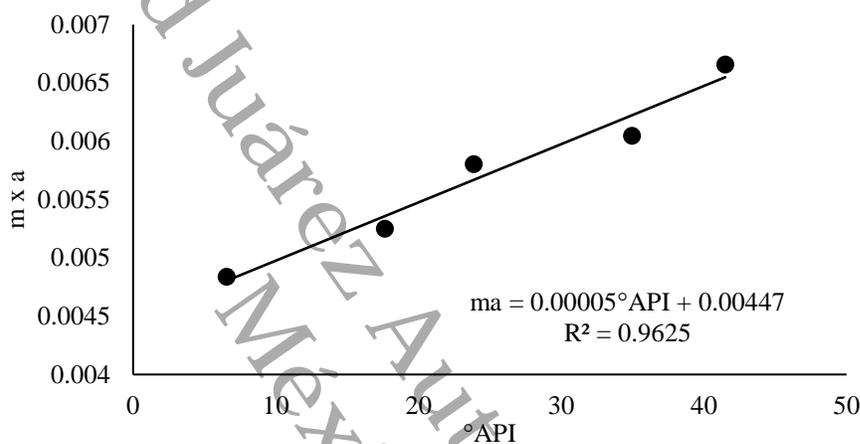


Figura 4. 14. Relación entre el producto de la pendiente (m) e intersección (a) de las curvas de calibración y los grados API de los petróleos analizados por espectrometría con Infracal.

Los datos mostraron una relación directamente proporcional con los grados API, aunque se utilizó el producto de la pendiente y la intersección para encontrar dicha relación. Lo anterior se debe a que los datos entran a una región asintótica de las funciones de calibración, y entre más asintótico es el comportamiento de los datos más influye en la intersección en el eje de la ordenada, por lo anterior el producto de estos dos parámetros es adecuado para compensar este efecto y poder observar una relación con los grados API.

Las curvas de calibración del espectrofotómetro de banda fija tuvieron una correlación positiva considerable ($r = 0.874$) con respecto a las obtenidas con espectrofotómetro FTIR.

Los resultados del análisis con el espectrofotómetro de banda fija muestran dos cosas:

1. En primer lugar, se ratifica que la absorbancia tiene una relación directamente proporcional con los grados API.

2. Además, las curvas de calibración con este equipo tienen relación con cada uno de los tipos de petróleo y teniendo las cinco curvas básicas se pueden utilizar de referencia para cualquier tipo de petróleo conociendo su gravedad API.

De los resultados obtenidos tanto por espectrofotometría FTIR como por espectrofotometría de banda fija, se puede subrayar que la banda 2919 cm^{-1} , representativa de estiramiento asimétrico del enlace C-H de los grupos metilo y metileno, presentó una respuesta aceptable frente a la concentración en las soluciones de los diferentes tipos de petróleo. La exactitud del método para la cuantificación de hidrocarburos por espectrometría FTIR-ATR también fue aceptable, ya que no hubo diferencias estadísticamente significativas entre los valores de referencia y predichos con el modelo. Sin embargo, se puede observar que los errores de predicción aumentan un poco con respecto a la disminución de los grados API de los petróleos. No se alcanzó una linealidad exacta de las curvas de calibración, pero los coeficientes de correlación entre concentración y absorbancia fueron muy fuertes, aunque aún se puede reducir el intervalo de concentración para mejorar la linealidad. Lo anterior debido a que se identificó que a partir de 0.08 unidades de absorbancia en los extractos la linealidad se empieza a perder. Lo anterior implica reducir la concentración hasta 3125 mg/l o menos, aunque este límite de concentración dependerá de la resolución y precisión del equipo FTIR utilizado.

El IGPS no funcionó para relacionar grados API y grupos funcionales en muestras diluidas sobre ATR. La diferencia entre ATR con muestras nítidas y diluidas en diclorometano es el grosor de la capa de hidrocarburos en el ATR: en términos ópticos, con muestras puras la capa es “infinita” y tiene mayor absorción, mientras que, en las capas finas (diluidas) gran parte de la radiación no es absorbida por la capa delgada de hidrocarburos.

Dicha variabilidad del grosor de la capa de la muestra genera una diferencia en la abundancia de ciertos grupos funcionales. Posiblemente los grupos funcionales polares que son los de menor abundancia, y que desde el inicio se presentan en proporciones bajas en la muestra pura, en las diluciones ya no son perceptibles con la misma sensibilidad por el equipo, tal y como describen Moreira & Santos (2003) para el análisis de grupos funcionales en diferentes vinos.

Lo anterior se puede respaldar con el diagrama ternario de la Figura 4.15, en el que se graficaron las proporciones de compuestos polares, aromáticos y saturados que forman parte del IGPS. Si se analiza, por ejemplo, el petróleo mediano, se observa que su posición en el diagrama

es afectada solo por dos ejes, es decir, mientras los saturados disminuyen los aromáticos aumentan, permaneciendo constante la proporción de polares.

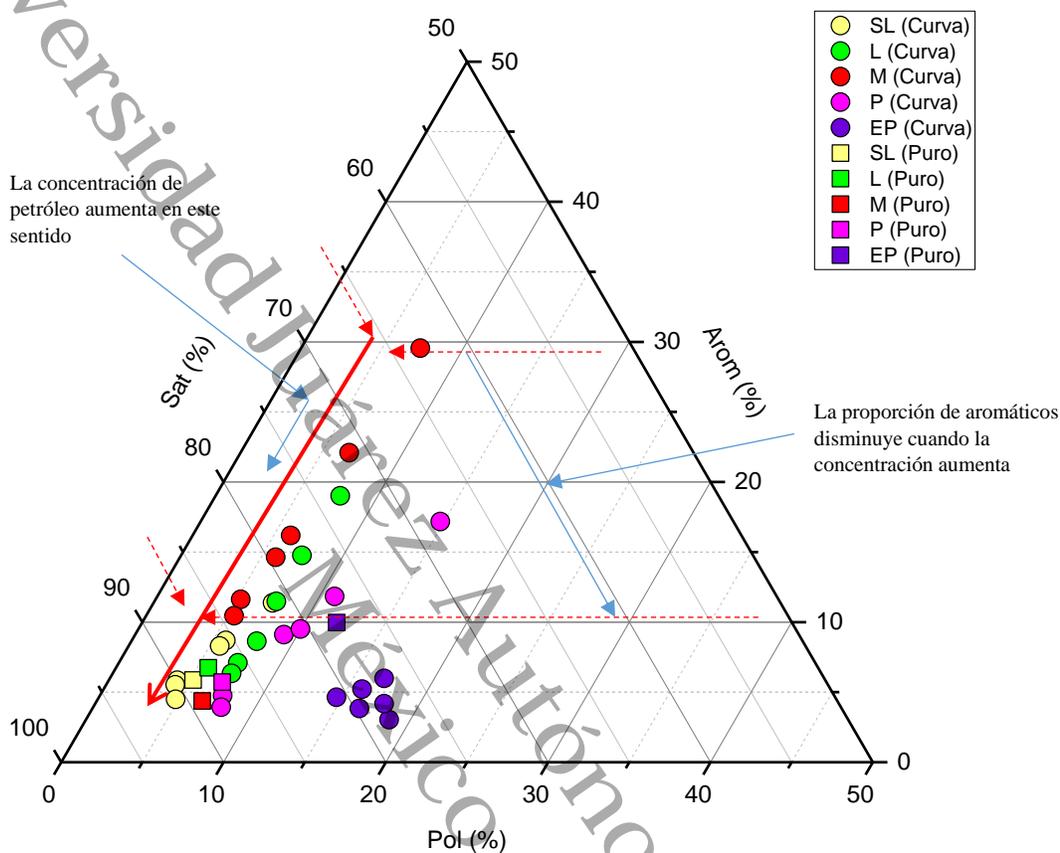


Figura 4. 15. Diagrama ternario de los componentes que integran el IGPS de las cinco muestras de petróleo estudiadas.

El comportamiento explicado para el petróleo mediano en la Figura 4.15 también lo presentan los petróleos ligero, superligero y pesado. El único petróleo que no presenta esta tendencia es el extrapesado y coincide con que es el que tiene abundancias mayores de compuestos polares.

Los límites de cuantificación y detección afectan más a las lecturas de los petróleos pesado y extrapesado. Sin embargo, son más críticos los valores de estos parámetros para los petróleos ligero y superligero debido a que son relativamente grandes (274.25 y 273.33 mg/l respectivamente), debido a que los niveles requeridos para el seguimiento de la caracterización de sitios contaminados en México, para la fracción ligera de hidrocarburos (aunque no son exactamente equivalentes) para determinar si un sitio se considera contaminado con estos tipos de

petróleo son los más estrictos (200 mg/kg). Sin embargo, el método presenta un error cuadrático medio aceptable (entre 112 y 467 mg/l), valor comparable con los obtenidos en otros trabajos tal y como se muestra en la Tabla 4.10. La aplicabilidad del método entonces puede ser factible para una caracterización inicial o para el seguimiento de la remediación en las primeras etapas, pero no para determinar si una muestra rebasa los niveles permisibles de petróleo de acuerdo con la normatividad mexicana aplicable.

Tabla 4. 10. Comparación de los resultados con otros trabajos.

Autor	Técnica infrarroja	Método de análisis de datos	de Matriz de analizada	Rango de concentración	de Resultados
Este trabajo	Espectrometría infrarroja de reflectancia total atenuada.	Mínimos cuadrados	Soluciones de petróleo.	0 – 3750 mg/l en el extracto.	¹ RECM = 112 a 467 mg/l
Forrester et al. (2012)	Espectrometría infrarroja de reflectancia difusa.	Análisis de componentes principales y Mínimos cuadrados parciales	Suelo contaminado y con petróleo.	0 - 15,000 mg/kg	RECM = 564 mg/kg
Webster et al. (2016)	Espectrometría infrarroja de reflectancia difusa (Equipo manual).	Mínimos cuadrados parciales	Suelo contaminado con petróleo.	0 – 3,000 mg/kg	RECM = 200 mg/kg

Nota: RECM: Raíz del Error Cuadrático Medio.

Cada uno de los métodos en la Tabla 4.10 tienen sus ventajas y desventajas, Forrester et al. (2012) aplicó su método directamente sobre suelo contaminado con diferentes tipos de petróleo, muy conveniente porque aumenta la sencillez del método al no requerir de una extracción, para la aplicación en campo los inconvenientes puede ser las interferencias que se puedan generar por la presencia de agua y materia orgánica propia del suelo, lo que implica una continua calibración de las características del suelo para evitar la adición de errores. Webster et al. (2016) por otra parte, realizó el análisis de los hidrocarburos totales del petróleo (TPH), directamente sobre la muestra de suelo, aunque los resultados que muestra son sobre muestras contaminadas con diesel, esta última condición implica que hay poca diversidad en el compuesto analizado. En el presente trabajo

no se pudo determinar la eficiencia de recuperación en la extracción, ya que el alcance se delimitó al análisis del petróleo en solución, por lo que el error podría variar considerando este factor.

Se puede destacar la relación entre los tipos de petróleo y la respuesta de los equipos infrarrojos. Lo anterior porque en la práctica es poco probable que se consideren diferentes tipos de petróleo como referencia para las curvas de calibración que se utilizan para analizar HTP y esto podría generar que las empresas que utilizan equipos similares para monitorear niveles de HTP (por ejemplo, en plataformas en el Golfo de México, costa afuera de Texas y Louisiana, donde se monitorean HTP en agua congénita para su posterior descarga al mar), estén subestimando las concentraciones y estén realizando descargas con niveles mayores a los establecidos por la legislación y normatividad vigente. Aunque en la actualidad se utiliza el espectrómetro de banda fija para analizar HTP en descargas de agua en plataformas de perforación, es complicado manejar cantidades considerables de residuos peligrosos (soluciones con hexano) derivados del proceso de análisis con la celda de cuarzo (aproximadamente 7 ml entre lavado y solución a analizar). Por escenarios como el anteriormente descrito, es importante difundir los resultados del presente estudio, en el que se ratifica la relación entre el tipo de petróleo y la respuesta de equipos infrarrojos.

Además de manera general se pudieron detectar varios inconvenientes en el uso de espectrometría FTIR con accesorio de ATR:

1. La variabilidad de los resultados depende de la homogeneidad de la delgada lámina que se forma sobre el cristal de ATR, la cual puede variar en grosor de acuerdo con el tipo de petróleo que se analiza.
2. El aumento de la variabilidad del análisis es directamente proporcional al aumento de la concentración en el extracto.
3. El rango de concentración del comportamiento lineal en la curva de calibración es muy bajo. Se obtiene linealidad en la banda de mayor abundancia, pero se pierde precisión en las bandas de grupos funcionales de menor abundancia.
4. Las proporciones de grupos funcionales varían en las soluciones a baja concentración por la pérdida de precisión en la detección de grupos de menor abundancia.

Sin embargo, es importante remarcar que en una sola corrida analítica se puede determinar qué tipo de petróleo está en la muestra y sabiendo esto se puede ajustar el cálculo para co-determinar su concentración. Lo anterior es muy importante para tener datos más exactos sobre cuantificación de petróleo crudo, así también al conocer el tipo de petróleo, se puede tener una idea de los tipos y magnitud de problemas que podrían causar cuando estos están presentes en el suelo por efecto de la contaminación.

4.4. Conclusiones.

En este estudio se demuestra la factibilidad del uso de la espectrometría FTIR con ATR para la determinación del tipo y la concentración de petróleo en soluciones en una sola corrida analítica. Con regresión lineal simple se lograron encontrar modelos para los cinco tipos de petróleo analizado, cumpliendo con los criterios de exactitud, linealidad y repetibilidad establecidos. La banda 2919 cm^{-1} presenta una respuesta en un intervalo de concentración de 0 a 3125 mg/l en la solución. Los límites de cuantificación, de detección y errores de estimación dependen del tipo de petróleo analizado. Se obtuvieron correlaciones muy fuertes y significativas entre la concentración y absorbancia de los cinco tipos de petróleo con R^2 para los modelos lineales en un rango de entre 0.95 y 0.99. Los resultados obtenidos son aceptables para la determinación del tipo y concentración considerando que el ATR no es un accesorio diseñado para el análisis cuantitativo.

La cuantificación de las proporciones de grupos polares y saturados (IGPS) por espectrometría FTIR-ATR sufre variaciones dependientes de la concentración en las soluciones. Debido a lo anterior, la opción más viable para determinar concentración a partir de las soluciones a baja concentración fue el análisis discriminante, utilizado para encontrar funciones de agrupamiento de los tipos de petróleo calculadas a partir de los valores de las bandas que más difieren entre los tipos de petróleo (ligero vs pesado, por ejemplo).

Con los resultados de precisión y exactitud obtenidos es posible utilizar el método para dar seguimiento a los procesos de remediación y a la toma de decisiones en los muestreos de caracterización, pero no podría utilizarse como fundamento para contrastar niveles normativos. El análisis de la relación absorbancia – grados API realizado también puede ser de gran utilidad para la toma de decisiones en la elección de la curva de calibración adecuada para la cuantificación de petróleo de muestras desconocidas.

Para el uso de espectrometría FTIR y en general de métodos infrarrojos de banda fija para la determinación de HTP se deben considerar los diferentes tipos de petróleo para la elección de la curva de calibración adecuada para mejorar la exactitud y precisión de la cuantificación.

4.5. Referencias.

- Abena, M. T. B., Li, T., Shah, M. N., & Zhong, W. (2019). Biodegradation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in highly contaminated soils by natural attenuation and bioaugmentation. *Chemosphere*, 234, 864-874.
- Acuña, A. J., Cambarieri, L., Bertoni, O., Szewczuk, J. A., & Pucci, G. N. Caracterización ambiental de la laguna Los Patos, en la ciudad de Río Gallegos, Argentina. *Revista de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. 138. 29 – 35
- Adams, R. H., Álvarez-Ovando, A. L., & Castañón, N. (2015). Efecto de la concentración de hidrocarburos sobre la producción del pasto (*Brachiaria humidicola*) en Texistepec, Veracruz. *Phyton* (Buenos Aires), 84(1), 222-232.
- Adeniji, A. O., Okoh, O. O., & Okoh, A. I. (2017). Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review. *Journal of Chemistry*, 2017.
- Álvarez-Coronel, G., Domínguez-Rodríguez, V. I., Adams, R. H., López, D. J., & Zavala-Cruz, J. (2020). The Role of Soil Clays in Mitigating or Exacerbating Impacts to Fertility in Crude Oil-contaminated Sites. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 43(2).
- Arguijo-Portillo, N. V., Guerrero-Peña, A., Domínguez-Rodríguez, V. I., Carrillo-Ávila, E., & Zavala-Cruz, J. (2019). Modelos de calibración para la cuantificación espectrofotométrica de hidrocarburos totales del petróleo en suelo. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 35(2), 469-479.
- Chakraborty S., Weindorf D. C., Morgan C. L. S., Ge Y., Galbraith J. M., Li B. y Kahlon C. S. (2010). Rapid Identification of Oil-Contaminated Soils Using Visible Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. Technical reports: Organic compounds in the environment. *Journal of Environmental Quality*, 39, 1378–1387.

- Domínguez-Rodríguez V. I., Guerrero-Peña A., Adams R. H., Miranda-Cruz E., Obrador-Olán J. J., Zavala-Cruz J. & Vaquera-Huerta H. (2015). Eco-friendly Spectrophotometric Method as Alternative for Carbon Disulfide-free Determination of Ethylenethiourea in Surface Water. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 19(5), 1-7.
- Fernández Collado, C., Baptista Lucio, P., & Hernández Sampieri, R. (2014). Metodología de la Investigación. Editorial McGraw Hill.
- Filgueiras P., Sad C., Loureiro A., Santos M., Castro E., Dias J., & Poppi R. (2014). Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 116,123–130.
- Forrester S. T., Janik L. J., McLaughlin M. J., Soriano-Disla J., Stewart R., Dearman B. (2012). Total Petroleum Hydrocarbon Concentration Prediction in Soils Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society American Journal*, 77,450–460.
- Guzmán-Osorio, F. J., Adams, R. H., Domínguez-Rodríguez, V. I., Lobato-García, C. E., Guerrero-Peña, A., Barajas-Hernández, J. R., & Baltierra-Trejo, E. (2020). Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR. *Egyptian Journal of Petroleum*, 29. 39 – 44.
- Harper, D. G. C. (1994). Some comments on the repeatability of measurements. *Ringing & Migration*, 15(2), 84–90.
- Lache-García A., Meléndez-Correa L. V., Orrego J. A., Mejía-Ospino E., Z. Pachón y Cabanzo R. (2011). Predicción del análisis SARA de crudos colombianos por métodos quimiométricos utilizando espectroscopía infrarroja-ATR. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 643-647.
- Marín-García, D. C., Adams, R. H., & Hernández-Barajas, R. (2016). Effect of crude petroleum on water repellency in a clayey alluvial soil. *International journal of environmental science and technology*, 13(1), 55-64.
- McIntosh, P., Schulthess, C. P., Kuzovkina, Y. A., & Guillard, K. (2017). Bioremediation and phytoremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) under various conditions. *International Journal of Phytoremediation*, 19(8), 755–764.

- Masood, S., Saeed, R., Ali, M., Bagum, S., Ashfaq, M., & Khan, S. R. (2017). FTIR and thermodynamic study of Pakistani and international crude oils in 1, 4-dioxane. *Petroleum Science and Technology*, 35(8), 754-760.
- Morales-Bautista, C. M., Adams, R. H., Hernández-Barajas, J. R., Lobato-García, C. E., & Torres-Torres, J. G. (2016). Characterization of fresh and weathered petroleum for potential impacts to soil fertility. *International journal of environmental science and technology*, 13(11), 2689-2696.
- Moreira, J. L., & Santos, L. (2004). Spectroscopic interferences in Fourier transform infrared wine analysis. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 263–268. doi:10.1016/j.aca.2003.09.029
- Morillas, P. P., Terra, A. I., Uribe, C., Mastromonaco, G., Prieto, J. L., & Torres, M. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos-Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. *Eurolab España*, Primera edición Española.
- Okparanma, R. N., & Mouazen, A. M. (2013). Determination of total petroleum hydrocarbon (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils: a review of spectroscopic and nonspectroscopic techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 48(6), 458-486.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2013). NORMA Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. *Diario Oficial de la Federación*. Segunda sección. Martes 10 de septiembre de 2013.
- Tissot, B. P. & Welte, D. H. (1978). Petroleum formation and occurrence. New York, *Springer-Verlag*. Waples, DW.
- Webster G. T., Soriano-Disla J. M., Kirk J., Janik L. J., Forrester S. T., McLaughlin M. J. y Stewart R. J. 2016. Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons in soil using a handheld mid-infrared field instrument. *Talanta*, 160, 410-416.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES GENERALES.

En el análisis del petróleo por espectrometría FTIR se genera información valiosa que está relacionada con diferentes características de la muestra. Con los análisis estadísticos adecuados se pueden obtener modelos para estimar diferentes parámetros tanto cualitativos como cuantitativos.

De esta manera fue factible la predicción precisa de los grados API (gravedad específica) de petróleo utilizando las proporciones de grupos funcionales polares y saturados, medidos por espectrometría FTIR ($R^2 = 0.90$), incluso en muestras con petróleo muy degradado presente en cantidades relativamente pequeñas (<1%) en el suelo.

El método desarrollado para clasificación de origen e integridad también fue factible, con base en la abundancia relativa de grupos funcionales analizados por espectrometría FTIR. Es posible realizar cuatro clases de clasificación de origen/integridad del petróleo: marino, no marino, degradado y transformado térmicamente. El método desarrollado demostró ser tan preciso que se logró una determinación 100% correcta de las muestras de calibración y validación.

Además, se demostró la factibilidad del uso de la espectrometría infrarroja con accesorio ATR para la determinación de la concentración de petróleo en soluciones. Si bien el ATR no está diseñado para determinaciones cuantitativas, con regresión lineal simple se lograron encontrar modelos para los cinco tipos de petróleo analizados sobre este accesorio, cumpliendo con los criterios de exactitud, linealidad y repetibilidad establecidos. Los límites de cuantificación, de detección y errores de estimación dependen del tipo de petróleo analizado.

La cuantificación de las proporciones de grupos polares y saturados (IGPS) por espectrometría FTIR-ATR sufre variaciones dependientes de la concentración en las soluciones, por lo anterior este índice no pudo utilizarse en muestras diluidas (soluciones calibrantes). Sin embargo el análisis discriminante, tiene mayor robustez para encontrar funciones de agrupamiento de los tipos de petróleo calculadas a partir de los valores de las bandas que más difieren entre los tipos de petróleo, logrando separar a las muestras de petróleo estudiadas en cinco tipos. La exactitud de las funciones discriminantes dependerá de la muestra de petróleo que se utilice para su calibración.

Con los resultados de precisión y exactitud obtenidos es posible utilizar el método para dar seguimiento a los procesos de remediación y a la toma de decisiones en los muestreos de caracterización, pero no podría utilizarse como fundamento para contrastar niveles normativos.

Cabe reiterar que el análisis de la relación absorbancia – grados API realizado también puede ser de gran utilidad para la toma de decisiones en la elección de la curva de calibración adecuada para la cuantificación de petróleo de muestras desconocidas, evitando subestimación o sobreestimación de la concentración. Además la aplicabilidad del método es de gran importancia en materia ambiental debido a que, de manera simultánea, se puede obtener tipo y concentración de petróleo que son características muy útiles para diagnosticar el impacto en sitios contaminados.

Para el uso de espectrometría FTIR y en general de métodos infrarrojos para la determinación de HTP se deben considerar los diferentes tipos de petróleo como un factor de variación, para la elección de la curva de calibración adecuada para mejorar la exactitud y precisión de la cuantificación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Anexo I. Dificultades en el desarrollo del proyecto derivadas de la contingencia sanitaria por SARS-CoV-2 (COVID-19).

La pandemia del COVID-19 afectó seriamente a la educación superior, pues todas las universidades cerraron sus instalaciones, y entre tales afectaciones se incluyen las relacionadas con los proyectos de investigación que estaban en proceso y que no pudieron concluirse de acuerdo con lo planeado.

A principios del año 2020, después de haber presentado el examen predoctoral, se tenía planeado realizar el análisis de 10 repeticiones de cada una de las curvas de calibración de los cinco diferentes tipos de petróleo, de acuerdo con el diseño para el proceso de calibración y validación del método cuantitativo, fue entonces que surgieron las primeras noticias sobre el inicio de la pandemia.

Acelerando el paso se lograron analizar tres repeticiones de las curvas de calibración de cada uno de los tipos de petróleo con el espectrofotómetro FTIR propiedad del Laboratorio de Instrumentación y Control de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, pero para entonces ya nos encontrábamos a finales de marzo del año 2020, fecha en la que se cerraron en general todas las instalaciones de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

La incertidumbre generalizada sobre cuándo se reanudaría se fue aplazando y aunque se consiguió acceso al Laboratorio de Instrumentación y Control (con todas las facilidades posibles), a finales de septiembre del 2020, la falta de uso y mantenimiento de las instalaciones en general no nos permitieron realizar los análisis faltantes. Se probaron muestras analizadas antes de la pandemia a manera de una calibración, pero el equipo no daba resultados ni siquiera cercanos.

Por lo anterior, el capítulo 3 del presente trabajo se realizó con tres repeticiones en vez de las 10 planeadas, y no se pudo realizar la fase de validación con muestras independientes. Igualmente se abandonó el plan de realizar la estancia de investigación en una Institución de investigación que contara con un espectrofotómetro, donde se planeaba analizar algunas muestras para realizar una validación externa, esto debido a que permanecían con acceso restringido.

Las circunstancias descritas se expusieron al Comité Tutorial a mediados del año 2020 quienes estuvieron de acuerdo en modificar el diseño del experimento para poder concluir en los tiempos establecidos por el programa de posgrado, sin afectar los objetivos del estudio.