

**ANALISIS GEOQUÍMICO EN MUESTRAS DE ROCA, CRUDO Y GAS
PARA ESTUDIOS DE EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN DE
HIDROCARBUROS**

DIANA MILENA VALDES SOLANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2009**

**ANALISIS GEOQUÍMICO EN MUESTRAS DE ROCA, CRUDO Y GAS
PARA ESTUDIOS DE EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN DE
HIDROCARBUROS**

Modalidad: PRÁCTICA EMPRESARIAL

DIANA MILENA VALDES SOLANO
Trabajo de grado para optar por el título de: Química

Directora
Luz Yolanda Vargas Fiallo

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2009**

Dedicatoria

*A mis padres, quienes han sido la fortaleza de mi vida, y me han guiado por este camino. A Betico que con su amor indescriptible hace mi vida más hermosa.
Los amo.*

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos:

De manera especial, a la Profesora Luz Yolanda Vargas por creer en mi, por darme fuerza cuando más lo necesité, gracias por sus enseñanzas, consejos y por sobre todo por su confianza.

A Paulina Gómez Soto y en especial a Pedro Parra Mantilla, por su apoyo incondicional durante este proceso tan difícil que he vivido, por sus palabras, por mostrarme que estar al lado de Dios todo se puede. Gracias.

Con todo mi corazón a mis padres, Julia Solano Arias y James Valdés Gómez, por darme lo mejor de la vida, por su amistad, por su compañía, por sus consejos, pero sobre todo por su amor, por ser la base de mi vida, los amo.

A Beethoven, quien me ha mostrado que no se necesitan palabras para decir cuanto puedes amar, gracias a ti por todas esas noches de traspasado a mi lado.

A mi querido Abuelo Rafael Valdés Cuellar, quien me enseñó las cosas más hermosas de la vida, y que desde el cielo me protege día a día.

A Diana Díaz mi gran amiga, por su amistad incondicional, por ser mi apoyo durante este proceso, por todos aquellos momentos vividos y por los que vienen.

A mis compañeros de universidad quienes fueron parte esencial de mi formación profesional, a ellos, quienes estarán en mis recuerdos.

A la Universidad Industrial de Santander.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	
1. ESTADO DEL ARTE	17
1.1. GEOQUÍMICA DEL PETRÓLEO	17
1.2 .COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PETRÓLEO	21
1.2.1. Hidrocarburos Saturados	22
1.2.2. Hidrocarburos Aromáticos	22
1.2.3. Compuestos (NSO)	23
1.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES NATURALES	26
1.3.1. Etapas de levantamiento de Geoquímica de Superficie	27
1.3.1.1. Planeación	28
1.3.1.2. Logística	28
1.3.1.3. Herramientas de Colecta	28
1.3.2. Interpretación de los datos de Geoquímica de Superficie	29
1.4. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA EL ANÁLISIS DE	30
MUESTRAS GAS	
1.4.1. Cromatografía de Gases	30
2. METODOLOGIA	32
2.1 RECEPCIÓN DE MUESTRAS	32
2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	32
2.2.1. Preparación de muestras de gas	33
2.2.1.1. Perforación del hueco	33
2.2.1.2. Empaque y etiquetado	34
2.2.1.3. Despacho de muestras	35
2.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO	35
2.3.1. Límite de Cuantificación y límite de detección	35
2.3.2. Coeficiente de variación	36
2.3.3. Exactitud	36
2.3.4. Precisión	37
2.3.5. Cartas de control	37

2.4. ANALISIS CROMATOGRÁFICO DE MUESTRAS DE GAS	37
2.4.1. Cromatógrafo de gas	37
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
3.1. EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA LAS ÁREAS	40
3.2. REGRESIÓN LINEAL	42
3.3. CARTAS DE CONTROL	52
3.4. PRECISIÓN	57
3.5. EXACTITUD	57
4. CONCLUSIONES	58
5. RECOMENDACIONES	59
6. BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXO	66

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Repetibilidad de los blancos analizados por GC-FID.	42
Tabla 2. Tabla de calibración para el metano.	44
Tabla 3. Tabla de calibración para el etano.	45
Tabla 4. Tabla de calibración para el etileno.	46
Tabla 5. Tabla de calibración para el propano.	47
Tabla 6. Tabla de calibración para el propileno.	48
Tabla 7. Tabla de calibración para el isobutano.	49
Tabla 8. Tabla de calibración para el n-butano.	50
Tabla 9. Tabla de calibración para el 1-butano.	51
Tabla 10. Tabla de calibración para el n-pentano.	52
Tabla 11. Criterios estadísticos de la muestra patrón	58
Tabla 12. Exactitud para las muestras patrón.	59

LISTA DE FIGURAS

		Pág
Figura 1.	Muestreo de Rezumadero para el Evento V Work Shop Alago 2007	18
Figura 2.	Estaciones Evolutivas de la Materia Orgánica en crudo y gas (TISSOT & WELTE et al, 1984)	20
Figura 3.	Algunas estructuras de los hidrocarburos aromáticos.	24
Figura 4.	Algunas estructuras de los compuestos heteroatómicos.	25
Figura 5.	Estructura hipotética de algunos asfáltenos en crudos y/o extracto de roca.	26
Figura 6.	Estructuras de algunas resinas encontradas en el crudo.	26
Figura 7.	Gases libres, técnica <i>Headspace</i> .	30
Figura 8.	Principales partes de un Cromatógrafo de Gases	32
Figura 9.	Grilla de puntos de muestreo	34
Figura 10.	Localización del punto por GPS.	35
Figura 11.	Perforación del hueco.	35
Figura 12.	Proceso de etiquetado y envasado muestra.	35
Figura 13.	Recepción y preparación de las muestras.	36
Figura 14.	Agitado de las muestras.	36
Figura 15.	Inyección manual Head Space.	36
Figura 16.	Diagrama Cartas de control	40
Figura 17.	Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 Network Series GC- acoplado a un detector FID	41

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág
Gráfica 1. Curva de calibración para el metano.	44
Gráfica 2. Curva de calibración para el etano.	45
Gráfica 3. Curva de calibración para el etileno.	46
Gráfica 4. Curva de calibración para el propano.	47
Gráfica 5. Curva de calibración para el propileno.	48
Gráfica 6. Curva de calibración para el isobutano.	49
Gráfica 7. Curva de calibración para el n-butano.	50
Gráfica 8. Curva de calibración para el 1-butano.	51
Gráfica 9. Curva de calibración para el n-pentano.	52
Gráfica.10. Carta de control para el patrón de metano.	53
Gráfica.11. Carta de control para el patrón de etano.	53
Gráfica.12. Carta de control para el patrón de etileno.	54
Gráfica.13. Carta de control para el patrón de propano.	54
Gráfica.14. Carta de control para el patrón de propileno.	55
Gráfica.15. Carta de control para el patrón de isobutano.	55
Gráfica.16. Carta de control para el patrón de n-butano.	56
Gráfica.17. Carta de control para el patrón de isobutano.	56
Gráfica.18. Carta de control para el patrón de n-pentano.	57

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CG-MD:	Cromatografía de Gases Multidimensional
D.I.	Diámetro interno, mm
d_f	Espesor de la fase estacionaria, μm
eV	Electrón-voltio
GC	<i>Gas Chromatograph</i> (Cromatógrafo de gases o Cromatografía de gases, según el contexto)
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> (Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas)
HRGC	<i>High Resolution Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases de alta resolución)
HRGC-MS	<i>High Resolution Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> (Cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas)
I_k	Índices de Kováts
L	Longitud, m
MSD	<i>Mass Selective Detector</i> (Detector Selectivo de masas)
m/z	Relación masa/carga
PDMS:	Poly (Dimethyl Siloxane) {Poli (dimetil siloxano)}
RL	Radicales libres
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas y asfaltenos
TIC	Corriente iónica total
t_R	Tiempo de retención
LDM	Límite de detección del método.
LQM	Límite de cuantificación.
MRC	Material de referencia certificado

RESUMEN

TITULO: ANALISIS GEOQUÍMICO EN MUESTRAS DE ROCA, CRUDO Y GAS PARA ESTUDIOS DE EXPLORACIÓN Y PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS*

AUTOR: DIANA MILENA VALDES SOLANO**

PALABRAS CLAVE: Geoquímica de superficie, Implementación, *headspace*.

DESCRIPCIÓN

En la actualidad, la aplicación de la geoquímica de superficie en la exploración de los hidrocarburos ha evolucionado mucho, como resultado de la disponibilidad de nuevos y modernos equipos de análisis que proporcionan una más alta sensibilidad y una mejor identificación de los componentes individuales del hidrocarburo.

Tales adelantos permiten la identificación y caracterización de microemanaciones previamente no detectadas, y ofrecen una herramienta auxiliar poderosa que ayuda al geólogo petrolero y al químico en la identificación de prioridades entre los prospectos encontrados durante la evaluación de una cuenca sedimentaria. Por esta razón, es de interés generar controlar algunos parámetros estadísticos que permiten establecer su calidad.

En el presente trabajo, realizado en el Laboratorio de geoquímica de Gems Ltda, se desarrollo un tratamiento estadístico para implementar mejoras a los métodos analíticos trabajados dentro del mismo. Se analizaron parámetros como límite de cuantificación y detección (LQM Y LDM), cartas control entre otros, hallándose el coeficiente de variación (CV%) entre 1,8-6,1%. En la linealidad se obtuvo un coeficiente de determinación $r=0,99$. Con los resultados obtenidos se demuestra que la implementación en estudio es preciso, exacto, lineal y altamente sensible para ser utilizado en el control diario de las diferentes muestras geoquímicas *headspace*, y dar un paso importante a la validación total del método.

*Trabajo de Grado.

**Unverisidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.
Directora: Yolanda Vargas Fiallo.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION OF THE CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR ANALYSIS OF THE VOLATILE FRACTION IN SAMPLES FOR THE EXPLORATION AND PRODUCTION OF HYDROCARBONS

AUTHOR: DIANA MILENA VALDES SOLANO

KEY WORDS: Surface geochemistry, implementation, headspace.

DESCRIPTION

These days, surface geochemistry application exploring hydrocarbons has evolved, as a result of the readiness of new and modern analysis equipment that provide a higher sensibility and a better identification of the individual components of the hydrocarbon.

Such advances allow the identification and characterization of microenamations previously not detected, and offer a handy powerful tool that helps the oil geologist and the chemist in the identification of priorities among the opposing handouts during the evaluation of a sedimentary basin. For this reason, it is very important to generate and control some statistical parameters that allow establishing their quality.

In this document, carried out by GEMS Ltda. Laboratory of geochemistry, we can find a statistical treatment to implement improvements to the analytic methods worked there. Parameters were analyzed as limits of quantification and detection (LQM and LDM), control cards, among others, finding the variation coefficient (CV%) among 1,8-6,1%. In the lines registry a coefficient of determination $r=0,99$ was obtained. With the obtained results it is demonstrated that the implementation in study is precise, exact, lineal and highly sensitive to be used in the daily control of the different headspace geochemical samples and give an important step to the total validation of the method.

*Undergraduate project.

**Industrial University of Santander, Science Faculty, School of Chemistru.
Directos, Yolanda Vargas Fiallo

INTRODUCCIÓN

El hombre en su extensa historia ha tratado de construir una necesidad de aprender y poder enseñar la diversidad dada por la naturaleza, por lo cual hemos podido disfrutar de grandes inventos y descubrimientos creados por incesantes mentes del conocimiento. En el mundo, son pocos los escenarios que nos brindan la oportunidad de realizar estudios evolutivos y modos de identificación.

Durante los últimos años la exploración petrolífera ha exigido la inversión de grandes capitales de riesgo, en un país como el nuestro, el que requiere de atraer tales capitales, para lo cual se necesita el diseño de unos esquemas competitivos que compensen los riesgos inherentes a la geología, geografía y el entorno de negocios que ofrece el país en materia petrolera, es por tanto la Geoquímica del petróleo, una aplicación de principios químicos para el estudio del origen de la migración, acumulación y alteración del petróleo

La vertiente más química de la investigación petrolera ahonda en el conocimiento de los compuestos que forman el crudo y en la composición de los organismos vivos que los deriva. Los estudios de las diferentes dominancias de n-parafinas e isoprenoides en crudos y su dependencia del medio sedimentario de las rocas fuente constituyen los primeros pasos hacia el conocimiento y utilización de los biomarcadores en la geoquímica petrolera.

Una de las áreas más importantes de la geoquímica es la que estudia los biomarcadores; la industria de exploración de petróleo fue haciendo uso extensivo de los biomarcadores para la

clasificación del tipo de material orgánico de los sedimentos y también en su histórico térmico: ambos son importantes para determinar la generación potencial de crudo de la materia orgánica en perspectiva con las rocas generadoras [39].

En la década pasada se ha observado un renovado interés en la exploración geoquímica de superficie, la cual, junto con el desarrollo de nuevos métodos analíticos e interpretativos, ha generado una cantidad de datos nuevos y nuevas alternativas de investigación e interpretación, que han servido para validar muchos de estos métodos exploratorios [49].

La empresa GEMS Ltda., tiene un portafolio de servicios integral en el campo de la geología con énfasis en la industria petrolera. La consultoría y/o evaluaciones de proyectos geológicos que la industria petrolera requiere en el ámbito nacional e internacional y los que la empresa promueve para su propio desarrollo con el fin de ofrecerlos posteriormente. Desde esta óptica se puede generar desde proyecto de evaluación de una cuenca completa hasta de una muestra de crudo, teniendo en cuenta las necesidades específicas que el cliente y/o el ambiente requiera.

El desenvolvimiento del Laboratorio de Cromatografía y Preparación de Muestras de Gems Ltda, tiene por objetivo fortalecerse más en los datos en relación a los constituyentes ácidos del petróleo y la calidad de sus resultados, esperando de esta manera, contribuir con la geoquímica orgánica y la geoquímica de superficie.

1. ESTADO DEL ARTE

Dentro del contexto que enmarca este trabajo se mostrará los temas que involucra la exploración de hidrocarburos como análisis previo para la producción del mismo, como el rol principal dentro de Gems Ltda.

1.1. GEOQUÍMICA DEL PETRÓLEO

Figura 1. Muestreo de Rezumadero para el Evento V Work Shop Alago 2007



El petróleo consiste en una muestra de compuestos orgánicos constituida principalmente por hidrógeno y carbono, esta se obtiene de reservorios donde se encuentra en estado sólido, líquido y gaseoso [2].

La Geoquímica del Petróleo es la aplicación de principios químicos para el estudio del origen, migración, acumulación y alteración del petróleo [1]. Todo el petróleo actualmente extraído en el mundo se formó en eras geológicas pasadas, por deposición de materia orgánica oriunda de diversos organismos, en general marinos (fitoplancton), los cuales fueron sufriendo descomposición en un proceso llamado diagénesis, siendo incorporada a rocas sedimentarias poco porosas y/o poco permeables, llamadas rocas generadoras de petróleo, cuya materia orgánica se encuentra en forma de kerógeno y bitúmen [22].

La interacción de factores como, materia orgánica, sedimentos y condiciones termoquímicas apropiadas, es fundamental para el inicio de la cadena de procesos que lleva a la formación del petróleo; la materia orgánica proveniente del fitoplancton, cuando es sometida a condiciones térmicas adecuadas tiende a generar hidrocarburos predominantemente líquidos.

No existe una composición única para el petróleo; eso se debe a la diferente distribución de la materia orgánica derivada de plantas y microorganismos de los sedimentos depositados, por ejemplo una fuente de materia orgánica rica en restos de vegetales, esteroides de ácidos y alcoholes de largas cadenas que pueden producir crudos con alto contenido de hidrocarburos y alto punto de fluidez (no degradado) [11].

El proceso atenuante sobre la materia orgánica vegetal leñosa podrá tener como consecuencia la generación de hidrocarburos gaseosos [20]. La materia orgánica pasa por una serie de transformaciones fisicoquímicas que pueden ser agrupadas de acuerdo con los siguientes estados evolutivos: *diagénesis*, *catagénesis*, *metagénesis*.

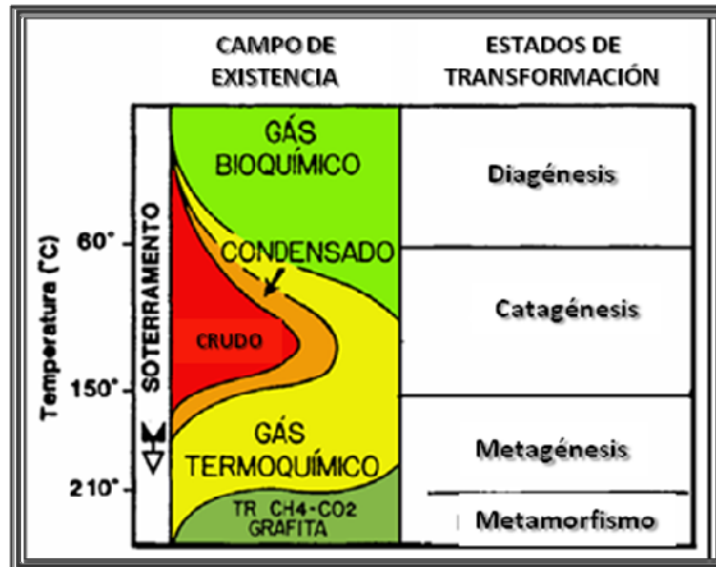


Figura 2. Estaciones Evolutivas de la Materia Orgánica en crudo y gas (TISSOT & WELTE et al, 1984)

En la *diagénesis* predominan las alteraciones químicas relacionadas con la actividad bacteriana, esta etapa comprende un rango de temperatura entre 60-80°C, ocurren alteraciones que llevan a la transformación de los biopolímeros (proteínas, lípidos, carbohidratos etc.) [9] [21]. Al final de este proceso, el principal hidrocarburo es el metano, y un pequeño porcentaje de hidrocarburos depositados en el proceso de sedimentación [2].

La *catagénesis*, es caracterizada por la degradación térmica de la formación del petróleo, esta etapa comprende una temperatura cerca de 150°C, la materia orgánica pasa por una serie de transformaciones químicas, tales como reacciones de isomerización que resultan de la conversión de kerógeno en crudo y posteriormente en gas [9] [32].

La transformación del kerógeno en hidrocarburos es un proceso termoquímico; a partir de determinada profundidad será notado un

aumento cada vez mayor de los hidrocarburos líquidos, a medida que el metano se enriquece en otros hidrocarburos gaseosos como el metano, etano, propano y butano [2].

La *metagénesis* es el último estado de evolución sedimentaria el cual es conocido como metamorfismo, donde la presión a esas temperaturas que son elevadas; en este estado los minerales son transformados en óxidos y los componentes residuales de kerógeno son convertidos principalmente en grafito y metano [9] [22].

Una vez generado el crudo, este migra a las regiones de menor presión acumulándose en rocas reservorios donde puede ser encontrado, generalmente, en cantidades comercialmente significativas; no existe una única composición para el petróleo, esto se debe a la diferente distribución de materia orgánica derivada de las plantas y microorganismos en los sedimentos depositados [11].

La formación de petróleo y gas natural dependen también del aumento de la temperatura, esto es, del gradiente geotérmico. Cuando la temperatura asciende a una medida de 50°C, la cantidad de petróleo generada es todavía muy pequeña; entretanto, este volumen aumenta progresivamente con el aumento de la temperatura hasta 100°C, esto se da sin que haya un craqueo significativo de los compuestos [22].

El primer gas a ser producido es denominado gas húmedo, que contiene hidrocarburos entre C₄-C₁₀, mas con el aumento de la temperatura y consecuentemente con el craqueamiento, son generados compuestos gaseosos entre C₁-C₃, denominado gas seco (*dry gas*) [22].

1.2. Composición Química del Petróleo:

La composición química del petróleo es dada generalmente en términos de parafinas (alcanos), naftenos (cicloalcanos) y aromáticos. Dentro de la serie de los hidrocarburos existen grupos de moléculas denominadas biomarcadores. Estos son una importante herramienta utilizada por la geoquímica para el análisis y correlación de crudos o correlación crudo-roca [21]. El petróleo está constituido por una fase gaseosa (compuesta fundamentalmente por hidrocarburos de bajo peso molecular: metano, etano, propano, butano...) y por una fase líquida (compuesta por hidrocarburos con más de cinco átomos de carbono). Dentro de esta parte líquida del petróleo, encontramos tres fracciones principales: los asfáltenos, las resinas y los hidrocarburos. Los asfáltenos y las resinas son compuestos pesados que contienen N, S y/o O (peso molecular > 500), mientras que los hidrocarburos son moléculas con menor peso molecular [30].

Los hidrocarburos configuran una clase de compuestos orgánicos presentes tanto en la constitución de la materia orgánica de origen vegetal y animal, como en la composición del petróleo, lo que les confiere un gran potencial como indicadores de los niveles y la procedencia del material de origen natural en el ambiente.

Los principales factores que causan diferencias en la calidad y en la composición del crudo son específicamente: ambiente deposicional de la roca generadora, grado de evolución térmica, migración primaria y secundaria y biodegradación [11].

1.2.1. Hidrocarburos Saturados

Los hidrocarburos saturados, también denominados alcanos o parafínicos, son aquellos cuyos átomos de carbono son unidos solamente por enlaces simples, constituidos por cadenas lineales, ramificadas y cíclicas [23].

Los hidrocarburos alifáticos saturados de cadena lineal en la mayoría de los crudos son los mayores constituyentes del petróleo; los *n*-alcanos más frecuentemente investigados en el ambiente son los que poseen cadenas que varían de *n*-C₃₂ a *n*-C₃₄. Los *n*-alcanos pueden ser generados por procesos biológicos en los estados primitivos de la diagénesis [13].

1.2.2. Hidrocarburos Aromáticos:

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos orgánicos que presentan en su estructura anillos con seis átomos de carbono con enlaces C-C de tipo simple y doble dispuestos alternadamente [24]. El compuesto más simple es el benceno, que tiene una considerable estabilidad debido al fenómeno de resonancia, lo que dificulta la saturación de sus enlaces; debido a su pronunciado olor, el benceno, y los compuestos de estructuras semejantes fueron, inicialmente llamados aromáticos, denominación por la cual sigue hasta el día de hoy [28].

Los compuestos aromáticos están constituidos por hidrocarburos que poseen por lo menos un anillo bencénico en su molécula; los hidrocarburos de bajo peso molecular presentes en el petróleo, como benceno, tolueno (metil-benceno), etil benceno y los isómeros orto, meta y para del xileno (dimetil-benceno) son parcialmente

solubles en agua y bastante volátiles a temperatura ambiente [22]. Los compuestos con dos o más anillos bencénicos condensados, conocidos como hidrocarburos policíclicos aromáticos son también encontrados en el petróleo.

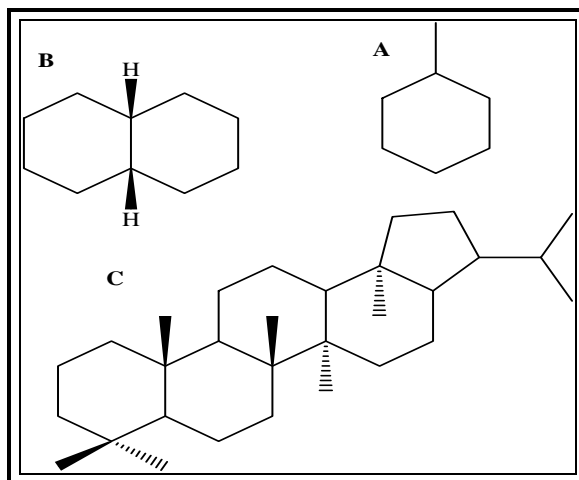


Figura 3. Algunas estructuras de los hidrocarburos aromáticos. A-Tetralina; B-fenantreno; C-Esteroide monoaromático (C₂₇H₄₂).

1.2.3. Compuestos (NSO):

Las resinas y los asfaltenos son los constituyentes más pesados del petróleo, generalmente contienen átomos diferentes al carbono e hidrógeno, llamados heteroátomos. Nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O) son los más comunes de esta clase orgánica, también llamados compuestos NSO. Estos heteroátomos, por ser electronegativos, confieren elevada polaridad a las moléculas. Las resinas y los asfaltenos son constituidos sobre estructuras básicas de compuestos policíclicos aromáticos [22]. Las resinas son también constituidas de piridinas, quinolinas, y amidas. Los asfaltenos están constituidos también de fenoles, ácidos grasos, cetonas, ésteres y porfirinas.

Los heteroátomos se unen a los átomos de carbono e hidrógeno, formando agrupamientos estructurales definidos que reaccionan siempre del mismo modo y caracterizan las propiedades de los compuestos orgánicos que los contienen. Estos agrupamientos estructurales son denominados funciones químicas o grupos funcionales [23].

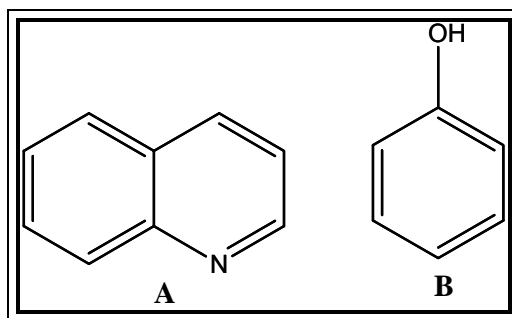


Figura 4 Algunas estructuras de los compuestos heteroatómicos. A- Quinolina; B-Fenol.

Las resinas y los asfaltenos son moléculas de estructura compleja, formados por un arreglo complejo de moléculas policíclicas aromáticas con cadenas y heteroátomos.

Los *asfaltenos* típicamente son definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como *n*-pentano y *n*-heptano, pero solubles en tolueno [14]. Los asfaltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) [24].

El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe

predominantemente como heterociclos tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfhídricos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico, y éter [14].

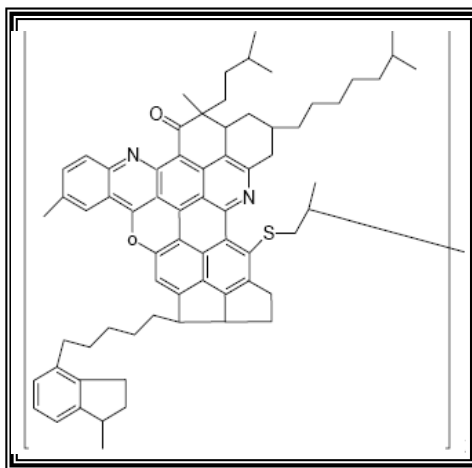


Figura 5 Estructura hipotética de algunos asfaltenos en crudos y/o extracto de roca.

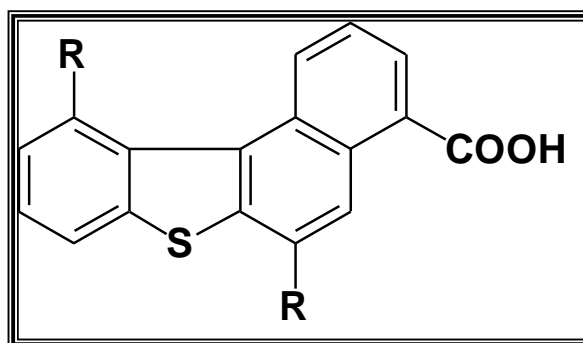


Figura 6 Estructuras de algunas resinas encontradas en el crudo.

1.3. CARACTERIZACIÓN DE GASES NATURALES

Los métodos de geoquímica de superficie han sido utilizados desde 1930, En las últimas décadas ha existido un interés renovado en la geoquímica de exploración. Esta renovación aliada al desenvolvimiento de métodos analíticos y de interpretación, han producido un nuevo cuerpo de datos sobre la geoquímica de exploración [12].

En la fase gaseosa del petróleo, un reservorio típico de gas natural está constituido predominantemente por metano (CH_4) minoritariamente por etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}), y trazas de hidrocarburos más pesados disueltos en el gas. También son comúnmente encontrados en el gas natural: CO_2 , H_2S , N_2 , H_2 , Ar y He (desde trazas a 10-15%) [24].

La exploración geoquímica de superficie investiga la presencia de hidrocarburos químicamente identificables que se encuentren en superficie o cerca de la misma, o los cambios inducidos por la presencia de esos hidrocarburos en el suelo, con la finalidad de localizar las acumulaciones en el subsuelo que le dieron origen [26].

El principal objetivo de un programa de exploración geoquímica es establecer la presencia y distribución de hidrocarburos en el área y, sobre todo, lo más importante es determinar la probable carga de hidrocarburos de un *play* o prospecto. *En programas de reconocimiento o regionales*, la presencia de micro o macro afloramientos de hidrocarburos proveen una evidencia directa de la generación de hidrocarburos [26].

Las características del gas natural están relacionadas a las condiciones de la roca generadora de la cual fueron derivados y los efectos secundarios como migración de muestras u oxidación [12].

Los trabajos detallados de reconocimiento de anomalías superficiales de hidrocarburos pueden servir para: 1) ayudar a decidir la ubicación de pozos de avanzada o de desarrollo, 2) delinear los límites productivos de un yacimiento, 3) identificar compartimentalizaciones del reservorio, y 4) monitorear el drenaje de los hidrocarburos a través del tiempo, repitiendo los estudios geoquímicos cada cierto período de tiempo.

1.3.1. Etapas del levantamiento geoquímico de superficie

Algunas cuestiones importantes en la selección de un área prospecta debe ser considerada como un área rica en materia orgánica y que haya estado a una temperatura suficiente para generar grandes volúmenes de hidrocarburos, y por último reconocer los caminos de migración de los hidrocarburos que lleven a una trampa [19] [26]. En la sección 2.2.3 se mostrará la metodología detallada por imágenes del levantamiento geoquímico de superficies.

La muestra geoquímica comprende algunas fases que son consideradas importantes para la realización de buenas inspecciones, tales como: planeación, logística y herramienta de colecta.

1.3.1.a. Planeamiento:

La fase de planeamiento incluye la discusión del área analizada, una grilla de puntos, la discusión del área corresponde en levantar datos, discutir como el cliente requiere dentro de la grilla, definir parámetros cartográficos del área de levantamiento, estos puntos deben ser de forma regular y concreta.

1.3.1.b. Logística:

Esta fase de logística incluye los levantamientos necesarios, el equipo de seguridad, material de escritorio, mano de obra, alimentación entre otros. Y por último la formación de un equipo de geólogos capacitados.

1.3.1.c. Herramientas de Colecta:

Las herramientas de colecta comprenden tipos de muestra que pueden ser gases libres, hidrocarburos ocluíos (*blender*) y/o hidrocarburos adsorbidos. En cuanto a los gases libres son altamente móviles y se encuentran dentro de los espacios de poro intersticial; por lo tanto dentro de la práctica sólo trabajé gases libres.

Para muestras de gas libre comúnmente se emplea el análisis de *Headspace* para análisis de muestras que son represadas en recipientes de lata de aluminio. Las muestras son oriundas de perforaciones, en esta técnica un volumen controlado de sedimento se encierra en la lata con un volumen de bactericida, esto se da para mantener la muestra en condiciones normales de recolección, luego estas muestras son llevadas al laboratorio donde se agitan e inyectan al Cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización en llama. En la figura 1.16 se muestra el contenido de la lata de aluminio (*Headspace*).

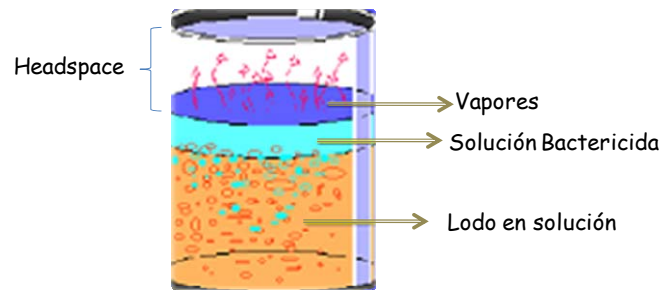


Figura 7 Gases libres, técnica Headpace.

1.3.2. Interpretación de los datos en Geoquímica de Superficie

La presencia de microafloramientos y macroafloramientos de hidrocarburos en el área de exploración geoquímica, es una evidencia directa de que se ha generado petróleo. La presencia de hidrocarburos en superficie representa el final de una vía de migración [15].

Estos hidrocarburos pueden representar una fuga de hidrocarburos desde una acumulación en subsuelo o estar relacionados a otra vía de migración (falla, estrato). Las anomalías definidas por múltiples muestras de una o más líneas de muestreo pueden indicar la ubicación de trampas sutiles, estructurales o estratigráficas. Si la cuenca o *play* se caracteriza por una migración predominantemente vertical, entonces la correlación de una anomalía geoquímica fuerte en la superficie con una posible trampa en profundidad, sugiere que la trampa se encuentra cargada con hidrocarburos [26].

Los datos en geoquímica de superficie muchas veces pueden presentar ruidos, esto ha sido un gran problema para el uso de técnicas en geoquímica de superficie. Como también, han generado una gran responsabilidad para los analistas en lo que se refiere a la

interpretación de los resultados de muchas inspecciones geoquímicas.

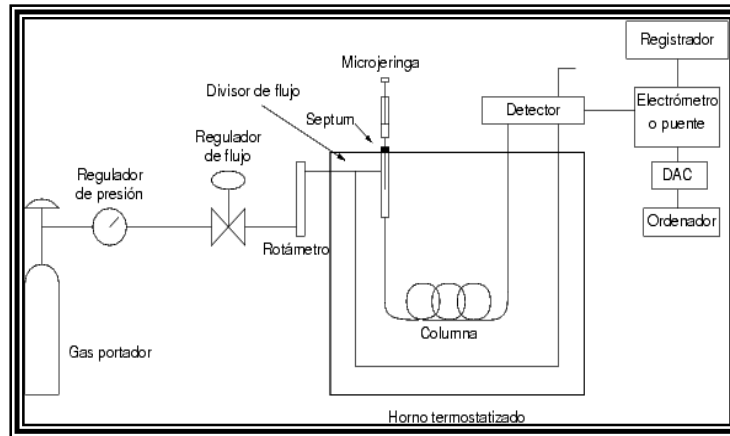
1.4. METODOS ANALÍTICOS PARA EL ANALISIS DE MUESTRAS GAS

De un modo general, en todas las separaciones cromatográficas, las muestras son transportadas por una fase móvil que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esa fase móvil es entonces forzada a través de una fase estacionaria (sílice o alúmina). El proceso cromatográfico ocurre como un resultado de dos fenómenos de adsorción y desorción que acontecen repetidamente durante el movimiento de los componentes a través del lecho estacionario [16].

1.4.1. Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases (GC) se fundamenta en la separación de los componentes de una muestra a través de una fase móvil (helio, argón, hidrógeno, nitrógeno) gaseosa en un sorbente estacionario y una fase estacionaria; esta última constituida por un sólido o líquido, soportado sobre las paredes de la columna. La columna se ubica en un horno, con temperatura regulable y programable, la cual interviene de forma determinante en la separación de los componentes de la mezcla [16] [18].

Figura 8. Principales partes de un Cromatógrafo de Gases



Para la identificación de los compuestos encontrados en rocas, crudo y gas mediante GC, se emplea una comparación de los tiempos de retención con patrones analizados bajo las mismas condiciones operacionales. Los tiempos de retención dependen de diferentes variables, entre ellas, la variación de la temperatura, el modo de inyección, el flujo de gas entre otros [32].

2. METODOLOGÍA

Las etapas para la preparación de las muestras y los procedimientos de análisis fueron realizados en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica en la empresa GEMS LTDA, ubicada en la Ciudad de Bucaramanga, para llevar a término esta metodología se referencia el proceso que se realiza dentro del laboratorio. El aporte dentro del laboratorio se centrará en el método de análisis de hidrocarburos livianos por cromatografía gaseosa para la exploración de crudo. Durante esta práctica también se dieron aportes a la producción de hidrocarburos con el análisis de biomarcadores (GC, GC-MSD), mejoramiento de el método S.A.R.A para una mejor elución de los analitos, y pasantía en el exterior en los métodos mencionados anteriormente y la realización de la implementación de nuevas técnicas para el laboratorio (*Piston Core*), estos últimos sólo son mencionados en el estado del arte como parte de la práctica empresarial.

2.1. RECEPCIÓN DE MUESTRAS

En esta etapa, llegan las muestras de diferentes lugares, las cuales se revisan, se verifican y se llevan a un sistema de inventario de muestras del laboratorio, estas muestras se remarcan con el código interno asignado para diferenciar el tipo de muestra que llega en el momento. Luego de este proceso se hace una planeación de análisis para hacer la orden de servicio requerido.

2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Antes del análisis de las muestras, alguna de la vidriería utilizada fue previamente lavada con detergente comercial neutro y agua en abundancia, y sometida a inmersión en solución de *Extran 2%*

(MERCK), luego se lava con agua destilada y se seca en la estufa a una temperatura aproximadamente a 105 °C.

2.2.1. Preparación de muestras de Gas

En esta sección se hace una descripción general de las metodologías de muestreo en campo, la cuales son recolectadas por geólogos durante la exploración, esta descripción se mostrará a continuación en las siguientes figuras.

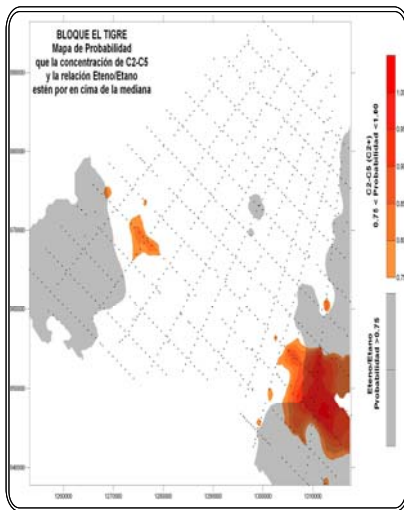


Figura 9. Grilla de puntos de muestreo



Figura 10. Localización del punto por GPS.

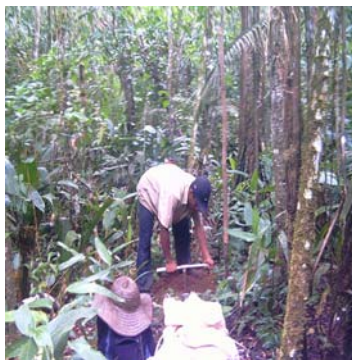


Figura 11. Perforación del hueco.



Figura 12. Proceso de etiquetado y envasado muestra.



Figura 13. Recepción y preparación de las muestras.



Figura 14. Agitado de las muestras.



Figura 15. Inyección manual Head Space.

2.2.1.a. Perforación del Hueco

La perforación del hueco se hace hasta una profundidad de 1 metro para la toma de muestra de gasometría, con un taladro manual de cuchara con hojas de acero reforzado de aprox. 15 cm. de diámetro.

2.2.1.b. Empaque y Etiquetado

Para envasar la muestra de gasometría se emplean canecas de hojalata de 250 ml con tapa de cierre hermético. Aprox. 125 ml de volumen de la caneca son llenados con la muestra de suelo tomada a 1 metro de profundidad.

2.2.1.c. Despacho de Muestras:

Se preparan lotes de muestras en cajas que puedan ser manipuladas por su peso y se despachan al laboratorio con las planillas de campo. En algunos casos, un set de muestras es preservado por precaución hasta que se tengan resultados analíticos de las muestras pares recibidas en laboratorio para su registro.

2.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Teniendo establecido los datos, es necesario efectuar un tratamiento estadístico que permita obtener información del método, donde se tienen en cuenta algunos parámetros que sirven como criterios de confianza del método analítico. Este estudio es una prueba que permite al laboratorio brindar resultados analíticos de calidad y con un alto grado de confianza.

2.3.1. Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Los límites de detección y de cuantificación son parámetros que determinan la capacidad de análisis de un método analítico en unas condiciones de mayor sensibilidad que permite el sistema informático.

- El límite de detección (LDM) se define habitualmente como la cantidad de concentración mínima de una sustancia que puede ser detectada con *fiabilidad* por un método analítico determinado. Dado esto, el LDM sería la concentración mínima obtenida a partir de la medida de una muestra (contiene el analito) que se podría discriminar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco [30] [38].

$$\text{LDM} = y_{bl} + 3*s$$

- El límite de cuantificación (LQM) es la concentración mínima de analito que se puede cuantificar con precisión y exactitud, de manera confiable y reproducible, algunas veces esta precisión se define de forma arbitraria, como 10 veces de la desviación típica relativa [30] [38].

$$\text{LQM} = y_{bl} + 10*s$$

Donde las dos ecuaciones muestran a **s** como la desviación estándar de los blancos, **y_{bl}** es la concentración hallada del blanco.

2.3.2. Coeficiente de Variación

El coeficiente de variación se útil para comparar dispersiones a escalas distintas ya que es una medida invariante a los cambios de escala, este cálculo se da como:

$$\text{CV} = s/X*100\%$$

Donde la ecuación muestra a **s** como la desviación estándar de, **X** es el promedio de los resultados.

2.3.3. Exactitud

La exactitud es el grado de concordancia entre el valor verdadero y el experimental. Generalmente se expresa en términos de error.

$$\%E = [(X_p - X_t)/X_t]*100$$

Donde la ecuación muestra a **X_p** es el valor promedio obtenido, y **X_t** es el valor teórico.

2.3.4. PRESIÓN

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para réplicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas; se expresa en términos de la desviación estándar [38] [30].

2.3.5. CARTA CONTROL

Se puede definir una carta control como: un método gráfico para evaluar si un proceso está o no en un estado de control estadístico, es decir cuando sólo actúan causas comunes o aleatorias, inherentes a cualquier proceso, que pueden reflejar la existencia o no de tendencias dependientes del tiempo [38] [30].

Como se visualiza en la figura 2.1, la carta consiste en una línea central (promedio de los datos encontrados) y cuatro pares de líneas límites espaciadas por encima o por debajo de la línea central. Un par se denomina límite de aviso superior (L.A.S) y límite de aviso inferior (L.A.I); y el otro par, límite de control superior (L.C.S) y límite de control inferior (L.C.I), se determinan de la siguiente manera.

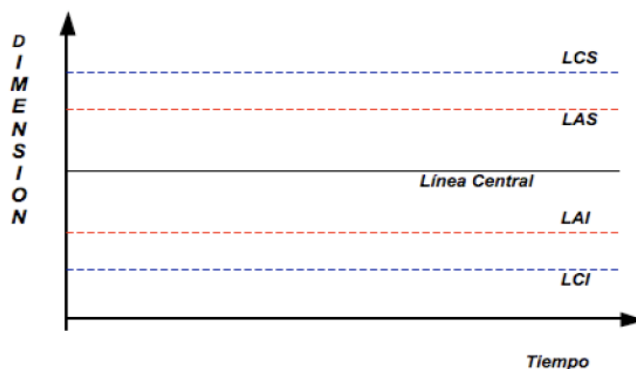
Límite de Advertencia Superior (L.A.S.) = $X_{prom} + 2*s$; 95% confianza

Límite de Advertencia Superior (L.A.I.) = $X_{prom} - 2*s$; 95% confianza

Límite de Control Superior (L.C.A.) = $X_{prom} + 3*s$; 99,7% confianza

Límite de Control Superior (L.C.I.) = $X_{prom} - 3*s$; 99,7% confianza

Figura 16. Carta de Control Típica



2.4. ANALISIS CROMATOGRÁFICO DE MUESTRAS DE GAS

Terminado el proceso de preparación hecho para cada una de las muestras, se procedió a su análisis cromatográfico.

2.4.1 Cromatografía de Gases:

La muestra de suelo envasada y sellada herméticamente se agita y se deja en reposo aproximadamente 20 minutos antes del análisis cromatográfico, para buscar liberar la mayor proporción posible del gas que se encuentra adherido a las partículas de suelo.

Para el análisis por cromatografía de los gases de los hidrocarburos presentes en el suelo, la muestra de gas se tomó de la parte superior del contenedor (*Head Space Gas* o HSG), y se inyectó en el cromatógrafo de alta resolución GC 6890N de *Agilent Technologies* dotado de un detector de ionización en llama (GC-FID) y columna de 50 metros empacada con óxido de aluminio desactivado con cloruro de potasio.



*Figura 17 Cromatógrafo Agilent Technologies 6890 Network Series GC-
acoplado a un detector FID*

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para la implementación del método se hizo realizaron diferentes ensayos buscando darle un tratamiento estadístico a los resultados obtenidos.

3.1. EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA LAS ÁREAS.

Se procedió a determinar los límites de detección y los límites de cuantificación de cada uno de los compuestos presentes en el patrón diluido (1 uL), estas mediciones se realizaron durante cinco días a las mismas condiciones, en la tabla 3.1 se observan las medidas de blancos adicionados.

Tabla 1. Repetibilidad de los blancos analizados por GC-FID.

COMPUESTO	SEÑAL (AREA EN pA*s)					- X	S	LDM	LQM	%C.V.
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5					
METANO	0,36	0,33	0,35	0,34	0,35	0,35	0,0112	0,38	0,46	3,23
ETANO	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,09	0,0032	0,10	0,13	3,38
ETILENO	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,0036	0,08	0,11	5,06
PROPANO	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,09	0,0027	0,09	0,11	3,14
PROPILENO	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,0046	0,10	0,13	5,27
ISOBUTANO	0,19	0,17	0,18	0,18	0,19	0,18	0,0074	0,21	0,26	4,00
N-BUTANO	0,12	0,12	0,11	0,12	0,12	0,12	0,0036	0,13	0,16	3,00
1-BUTENO	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,0043	0,13	0,15	3,81
N-PENTANO	0,21	0,20	0,20	0,21	0,19	0,20	0,0101	0,23	0,30	5,00

La tabla anterior nos indica la mínima cantidad analítica distinguible detectada por el cromatógrafo de gases para cada uno de los compuestos presentes dentro del patrón, estos datos se hicieron para una inyección de 1 uL de patrón, dado que son blancos adicionados, el analista encargado dentro del laboratorio del cromatógrafo realizó varias inyecciones en el método observándose así que a estos valores bajos de LDM no son detectables las

concentraciones y que por encima son detectables diferenciándola del ruido del cromatógrafo. Se observa que los coeficientes de variación, CV, no superan el 6% para la medición de las áreas y figuran dentro de lo recomendado por las GLP (*Good Laboratory Practice*).

3.2. REGRESIÓN LINEAL

Dado que en geoquímica de superficie se trabaja con una serie de compuestos para observar la presencia de hidrocarburos químicamente identificables que se encuentren en superficie o cerca de la misma o los cambios inducidos por la presencia de esos hidrocarburos en el suelo, los nueve compuestos que se encuentran dentro del patrón y en las muestras a analizar se midieron tres veces cada uno, obteniéndose los resultados presentados en la tabla 3.2 en adelante, la curva de calibración final se obtuvo promediando los valores señal registrados por el Cromatógrafo, para cada una de las soluciones patrón realizadas.

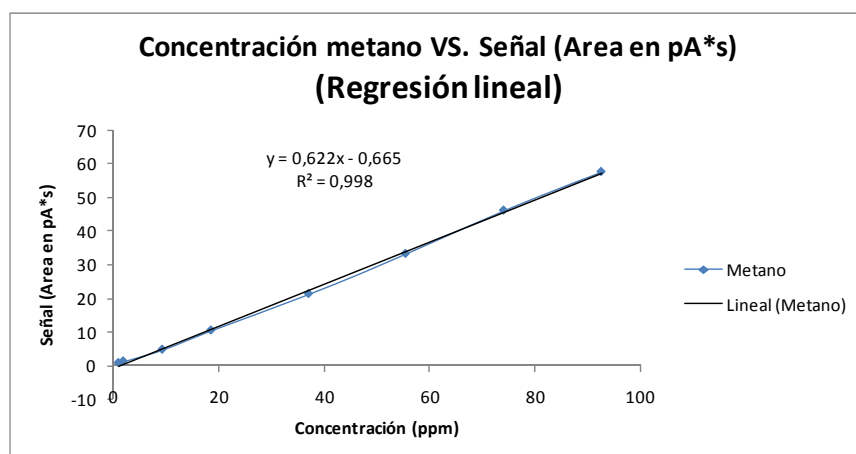
El cálculo de las concentraciones se realizó tomando las proporciones de gas inyectado, teniendo en cuenta que el método está estandarizado para inyecciones de 500 uL, donde estas concentraciones son certificadas por el proveedor de la mezcla patrón, dado a lo anterior, si se inyecta 100 uL de metano esta será la quinta parte del volumen original (factor de conversión).

Tabla 2. Tabla de calibración para el metano

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (peso)	Señal (Área en pA*s)
5	0,9258	0,76129
10	1,8516	1,22946
50	9,258	4,69786
100	18,516	10,41191
200	37,032	21,22116
300	55,437	33,12765
400	74,064	45,98580
500	92,58	57,46376

Esta relación permitió establecer una relación lineal entre la señal y la concentración, definida por la ecuación presentada por la gráfica 3.1.

Gráfica 1. Curva de calibración para el metano.



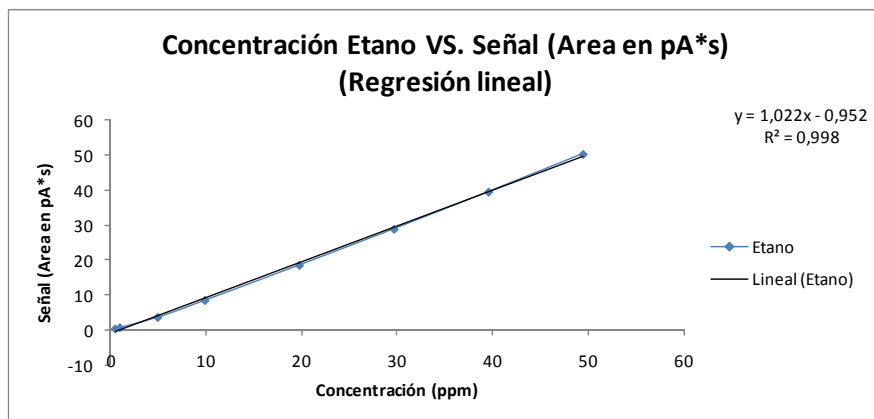
La ecuación $y=0,622x-0,665$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del metano.

Para el etano y los demás compuestos dentro del patrón se utilizó el mismo procedimiento obteniéndose así los siguientes resultados:

Tabla 3. Tabla de calibración para el etano.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,4945	0,38566
10	0,989	0,73813
50	4,945	3,66297
100	9,89	8,54704
200	19,78	18,57705
300	29,67	28,87670
400	39,56	39,52355
500	49,45	50,28460

Gráfica 2. Curva de calibración para el etano.



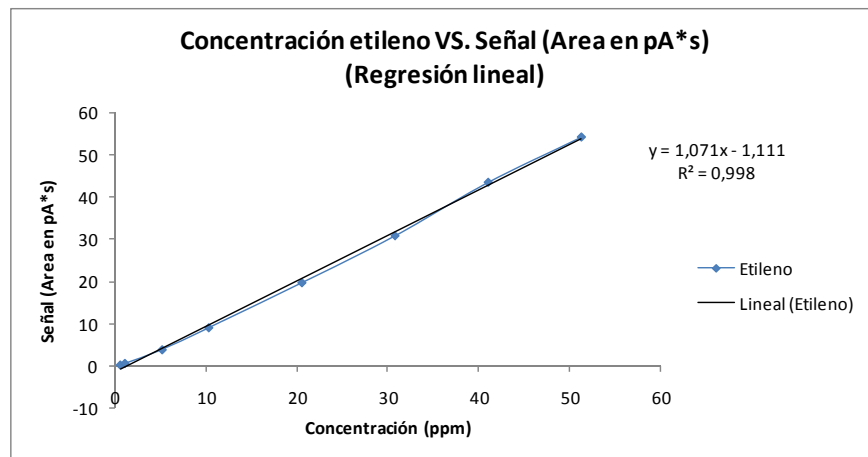
La ecuación $y=1,022x-0,952$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del etano.

Para el etileno se obtuvo la siguiente información:

Tabla 4. Tabla de calibración para el etileno.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,5115	0,383649
10	1,023	0,76187
50	5,115	3,98498
100	10,23	9,17003
200	20,46	19,78199
300	30,69	30,86124
400	40,92	43,47550
500	51,15	54,15572

Gráfica 3. Curva de calibración para el etileno.



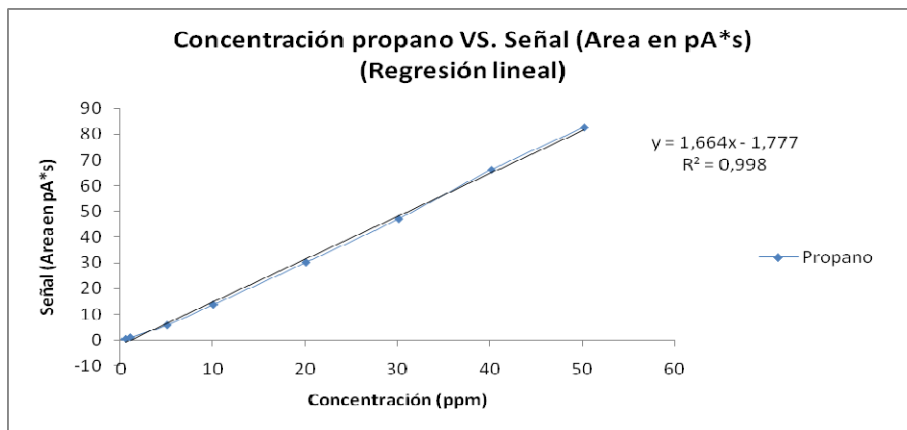
La ecuación $y=1,071x-1,111$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del etileno.

Para el propano se obtuvo la siguiente información:

Tabla 5. Tabla de calibración para el propano.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,5019	0,517600
10	1,0038	1,09146
50	5,019	5,93673
100	10,038	13,82311
200	20,076	30,23199
300	30,114	47,07692
400	40,152	66,09663
500	50,19	82,53125

Gráfica 4. Curva de calibración para el propano.



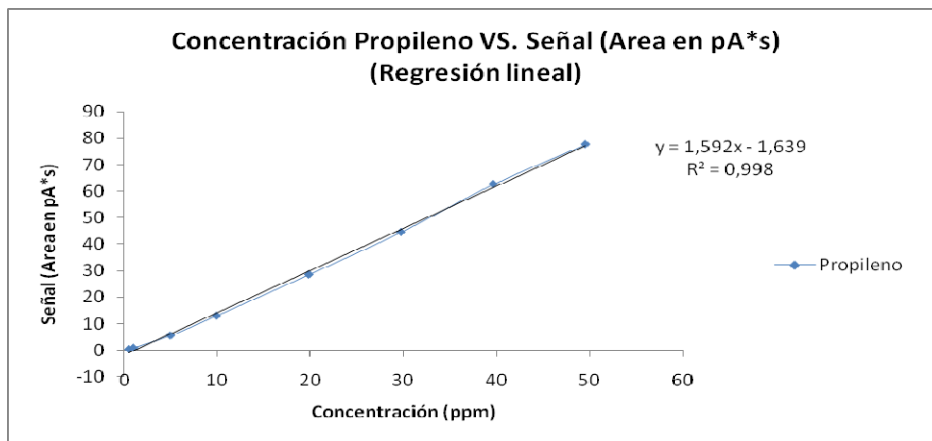
La ecuación $y=1,664x-1,777$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del propano.

Para el propileno se obtuvo la siguiente información:

Tabla 6. Tabla de calibración para el propileno.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,4954	0,50065
10	0,9908	1,03449
50	4,954	5,61218
100	9,908	13,05952
200	19,816	28,60125
300	29,724	44,58157
400	39,632	62,68193
500	49,54	77,67641

Gráfica 5. Curva de calibración para el propileno.



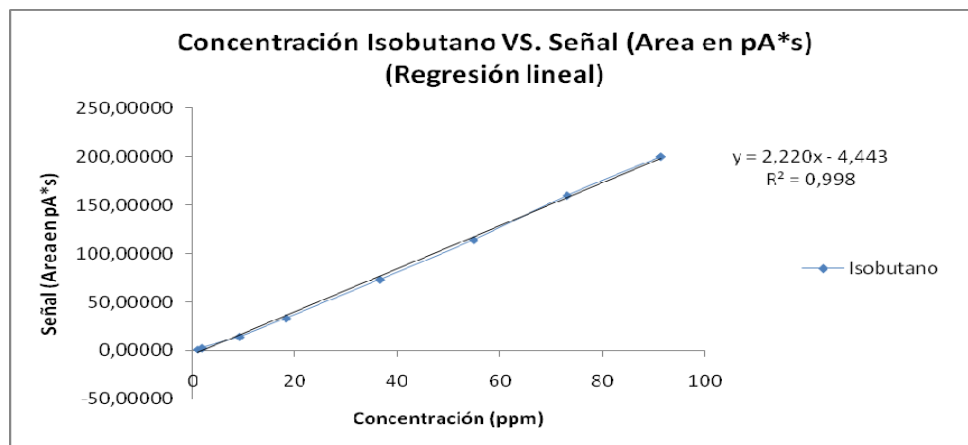
La ecuación $y=1,592x-1,639$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del propileno.

Para el isobutano se obtuvo la siguiente información:

Tabla 7. Tabla de calibración para isobutano.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,913	1,20672
10	1,826	2,58970
50	9,13	14,21463
100	18,26	33,30968
200	36,52	73,21848
300	54,78	114,10332
400	73,04	160,11927
500	91,3	200,23115

Gráfica 6. Curva de calibración para el isobutano.



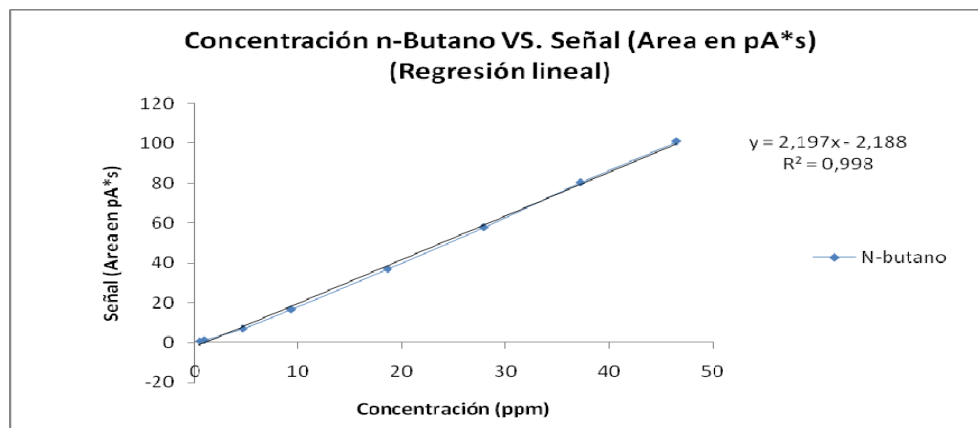
La ecuación $y=2,200x-4,443$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del isobutano.

Para el n-butano se obtuvo la siguiente información:

Tabla 8. Tabla de calibración para n-butano.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,4646	0,74768
10	0,9292	1,32342
50	4,646	7,09610
100	9,292	16,72626
200	18,584	36,97783
300	27,876	57,88277
400	37,168	80,36409
500	46,46	100,92864

Gráfica 7. Curva de calibración para el n-butano.



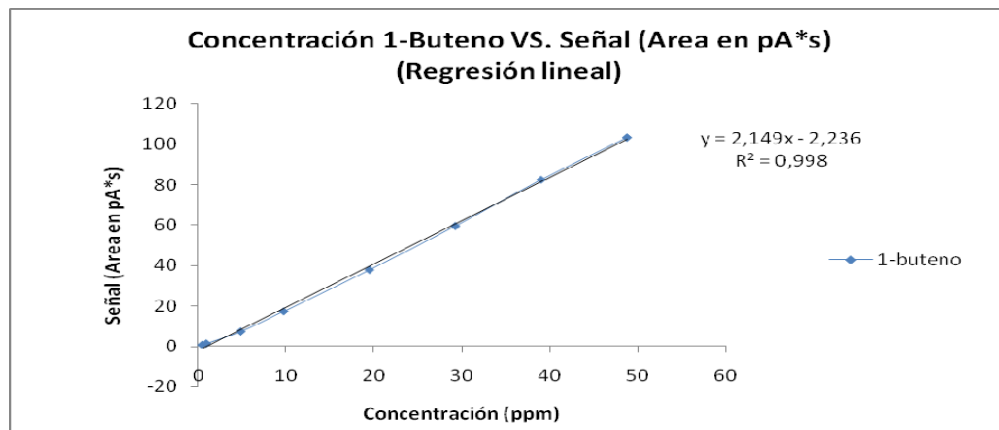
La ecuación $y=2,197x-2,188$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del n-butano.

Para el 1-buteno se obtuvo la siguiente información:

Tabla 9. Tabla de calibración para 1-buteno.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,4876	0,63301
10	0,9752	1,36822
50	4,876	7,33326
100	9,752	17,26310
200	19,504	37,88107
300	29,256	59,58638
400	39,008	82,58553
500	48,76	103,43710

Gráfica 8. Curva de calibración para el 1-buteno.



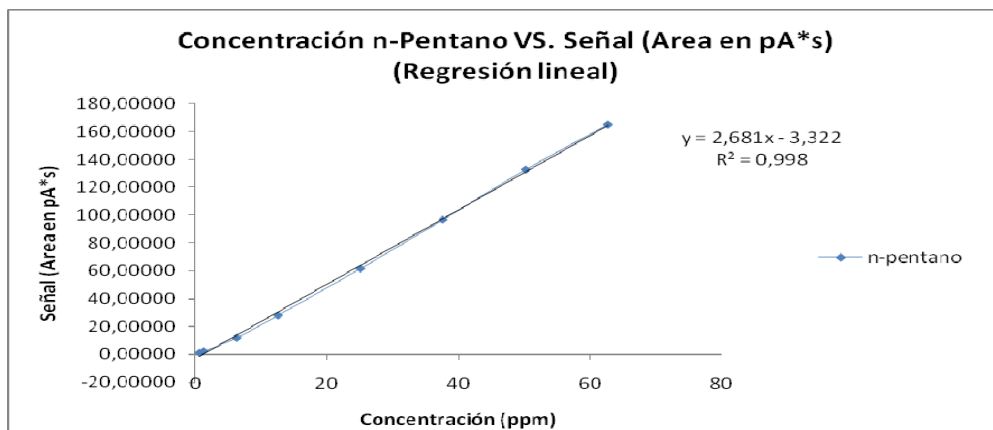
La ecuación $y=2,149x-2,236$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del 1-buteno.

Para el n-pentano se obtuvo la siguiente información:

Tabla 10. Tabla de calibración para n-pentano.

Volumen de Inyección (uL)	Concentración (ppm)	Señal (Area en pA*s)
5	0,6269	1,06237
10	1,2538	2,21077
50	6,269	11,71417
100	12,538	27,93442
200	25,076	61,63186
300	37,614	96,81806
400	50,152	132,89123
500	62,69	165,32574

Gráfica 9. Curva de calibración para el n-pentano.

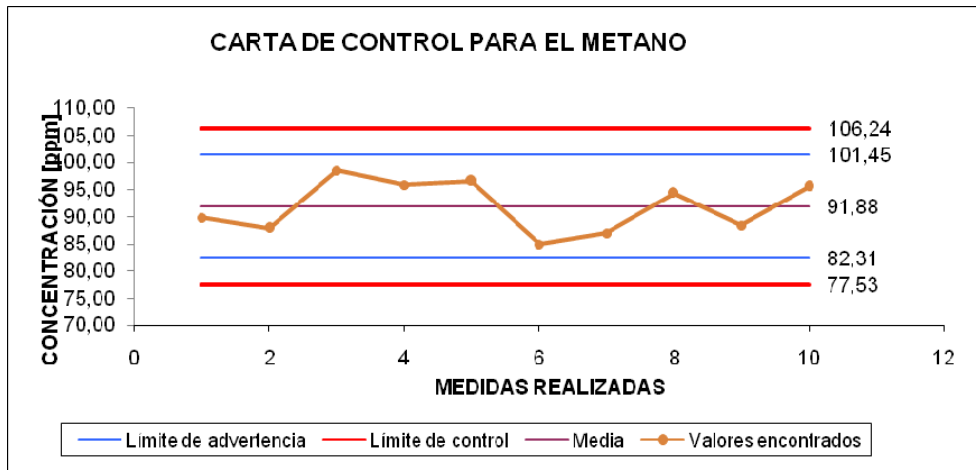


La ecuación $y=2,681x-3,322$; presenta un coeficiente de correlación de 0,998 lo cual indica una estrecha correlación lineal entre las dos variables observadas, es decir, entre la concentración y la señal del n-pentano.

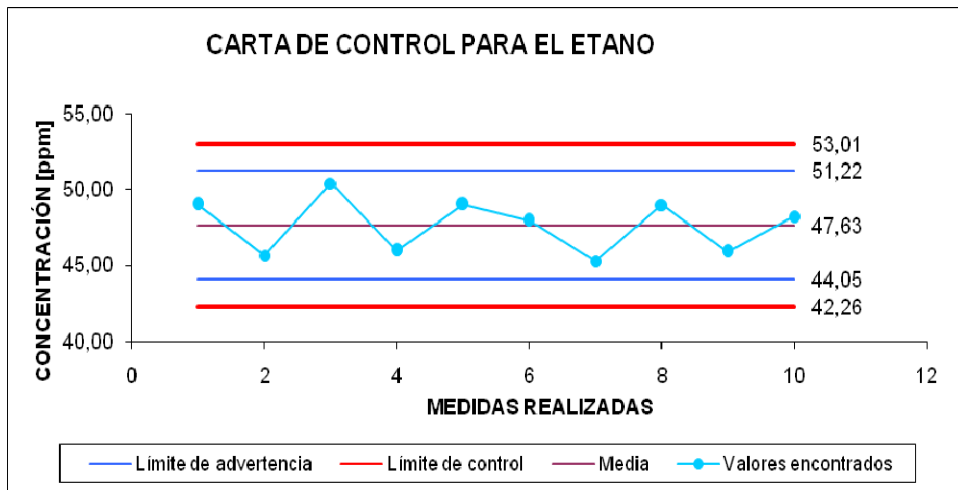
3.3. CARTAS DE CONTROL

En la tabla 3.11 para el metano se obtuvo los siguientes datos para la formulación de la carta control y su subsecuente diagrama.

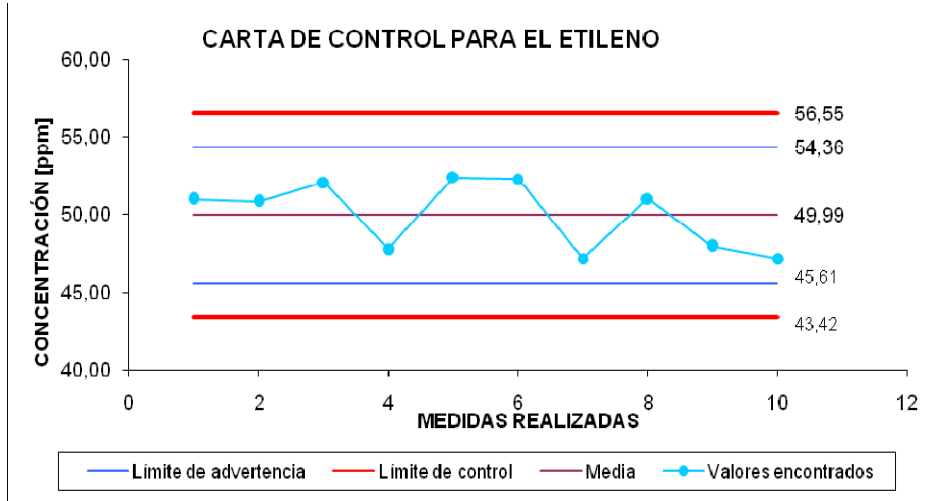
Gráfica 10. Carta de control para el patrón de metano.



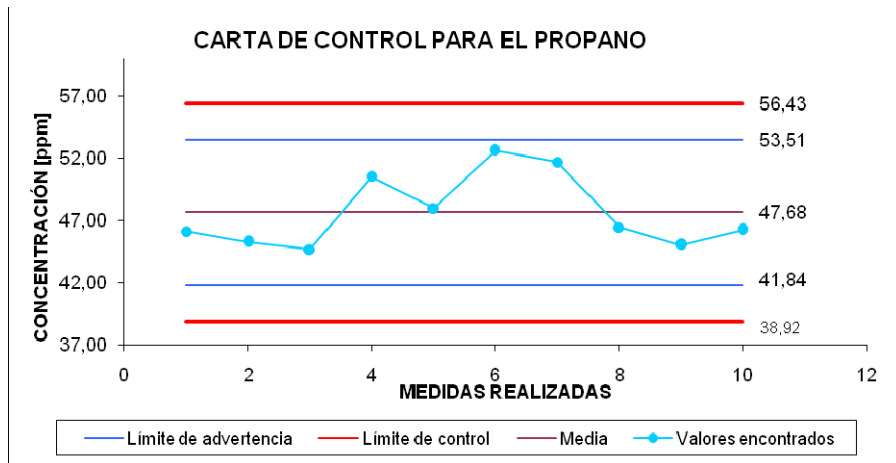
Gráfica 11. Carta de control para el patrón de etano.



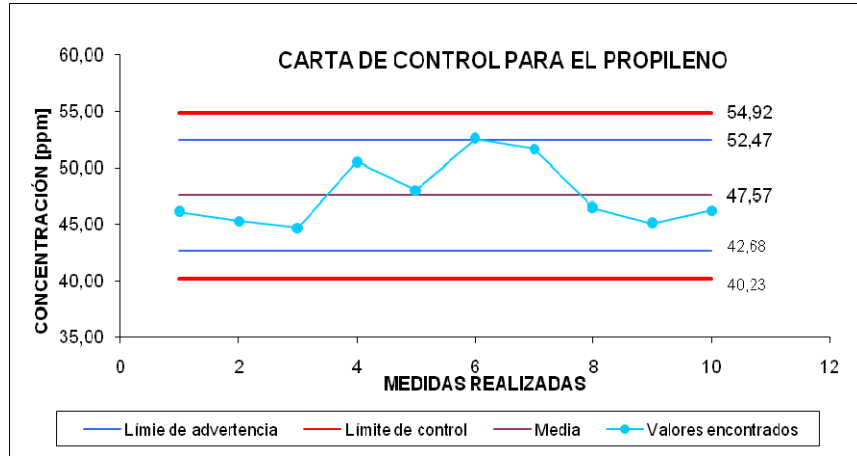
Gráfica 12. Carta de control para el patrón de etileno.



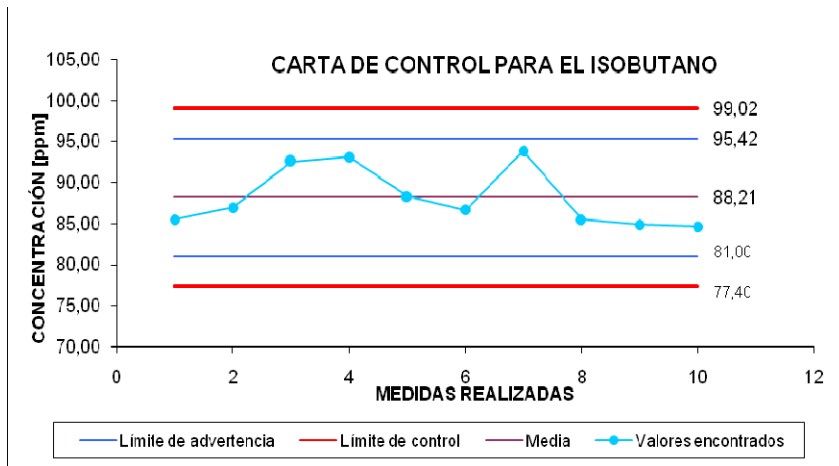
Gráfica 13. Carta de control para el patrón de propano.



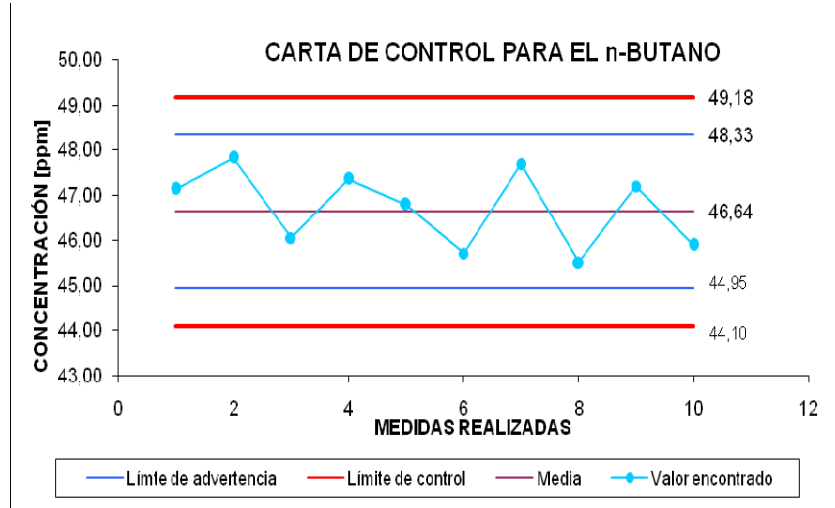
Gráfica.14. Carta de control para el patrón de propileno.



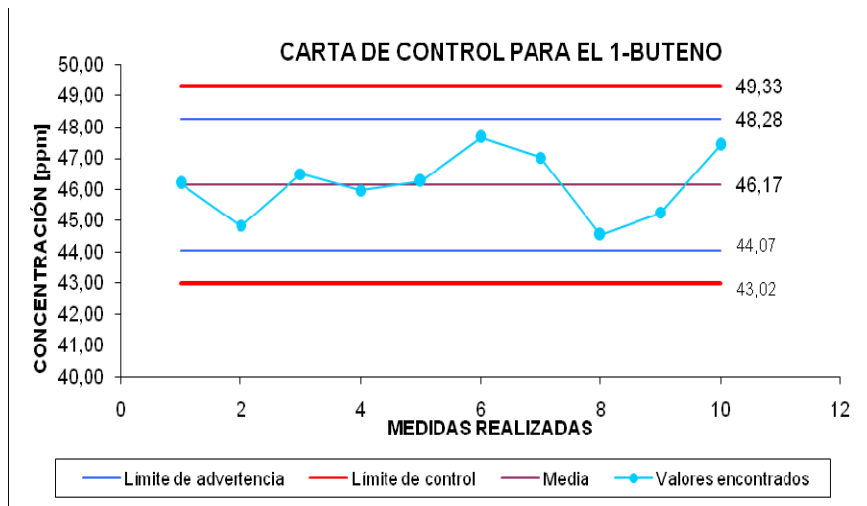
Gráfica 15. Carta de control para el patrón de isobutano.



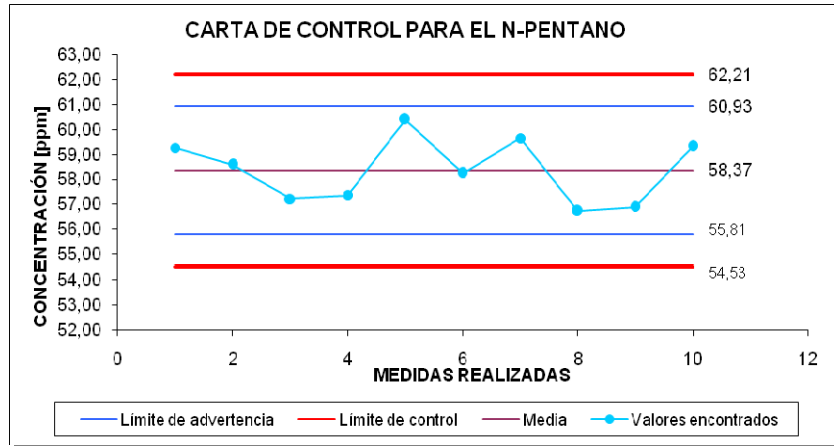
Gráfica 16. Carta de control para el patrón de n-butano.



Gráfica 17. Carta de control para el patrón de 1-buteno.



Gráfica 18. Carta de control para el patrón de n-pentano.



Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los diagnósticos realizados durante la práctica, mediante los gráficos de las cartas control, el comportamiento de las gráficas indica que el proceso está bajo control estadístico, debido a que los valores tomados se encuentran por dentro de los límites superior e inferior de advertencia y, además muestra que el proceso de elución de las muestras es regular y está en control con respecto a los límites de especificación.

3.4. PRESIÓN

Tabla 11. Criterios estadísticos de la muestra patrón.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN TEÓRICA (ppm)	PROMEDIO (ppm)	%C.V
Metano	92,58	91,88	5,21
Etano	49,45	47,63	3,76
Etileno	51,15	49,99	4,38
Propano	50,19	47,68	6,12
Propileno	49,54	46,99	4,60
Isobutano	91,3	88,21	4,09
n-butano	46,46	46,72	1,84
1-buteno	48,76	46,17	2,28
n-pentano	62,69	58,37	2,19

De acuerdo con los coeficientes de variación, que son bajos, se establece que los datos tienen un alto grado de precisión.

3.5 EXACTITUD

La exactitud se expresa en términos de error relativo de acuerdo con,

$$\%E = [(X_p - X_t) / X_t] * 100$$

Y se determinó con base a la garantía de concentraciones entregada por el proveedor del patrón.

Tabla 12. Exactitud para las muestras patrón.

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN TEÓRICA (ppm)	PROMEDIO (ppm)	EXACTITUD (%)
Metano	92,58	91,88	0,75
Etano	49,45	47,63	3,67
Etileno	51,15	49,99	2,27
Propano	50,19	47,68	5,01
Propileno	49,54	46,99	5,14
Isobutano	91,3	88,21	3,39
n-butano	46,46	46,72	0,56
1-buteno	48,76	46,17	5,30
n-pentano	62,69	58,37	6,89

4. CONCLUSIONES

La carta de control es una herramienta muy útil debido a que detecta con rapidez la presencia de causas asignables o de tendencias o corrimientos del proceso y control del funcionamiento de los equipos, de modo que pueda efectuarse una investigación y emprender una acción correctiva en el momento en que los datos cambien su comportamiento o cuando se presenten datos anómalos consecutivos que estén por fuera de los límites de advertencia.

Cabe destacar que la preparación del blanco es indispensable hacerla cada vez que se analice un lote de muestras, debido a que es necesario ajustar el tiempo y el área de retención del cromatógrafo con el fin de hallar las concentraciones muestrales de cada lote; debido a que algunas muestras la concentración de metano es aún mayor que la concentración normal del patrón.

5. RECOMENDACIONES

La inyección automática mejoraría la reproducibilidad y la repetibilidad del método ya que el error humano sería suprimido de la etapa de inyección, la cual es muy crítica.

Gran parte de las muestras poseen una concentración de metano superior al rango de la curva de calibración (superiores a la concentración de metano en el patrón), se hace necesario examinar la linealidad del detector a altas concentraciones de metano. Por lo anterior es necesario adquirir metano puro y estudiar la respuesta del detector.

La cantidad de gas tomado por la jeringa que se utiliza actualmente, disminuye notablemente a medida que el émbolo de teflón se desgasta y en esa etapa se pierde mucha exactitud. Esta situación y la compra de las jeringas se evitarían con el montaje de un sistema de inyección automática.

Se debe documentar la manera en la que durante el muestreo, se asegure que el espacio de cabeza en las muestras tomadas siempre es el mismo, ya que pequeñas variaciones en el espacio de cabeza para analitos con poca solubilidad en el agua, genera grandes diferencias en las concentraciones encontradas.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. AGUIAR, H.G.M., “Análise do Comportamento de Parâmetros Físicos em função da Composição Global e Maturação de Óleos Lacustre da Bacia do Recôncavo”. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **2005**.
2. ARAUJO, F.L.; “Caracterização Geoquímica De Óleos Das Bacias Camamu-Almada E Jequitinhonha, Bahia”. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **2007**.
3. ALBERDI, M.; LOPEZ,L. Biomarker 18a(H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems. *J. of South American Earth Sciences* 13 (**2000**) 751±759.
4. ALEXANDER, R.; IAN, K.R.; NOBLE, R.; VOLMAN, J.K.; Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Org. Geochem.* Vol.6. (**1984**) p.p. 63-70.
5. ALVES, P.E.: “Detalhes sobre a história geológica da bacia sergipe/alagoas a partir de biomarcadores ácidos e síntese de biomarcadores”. Tese de Douctorado., UNICAMP - CCET, CAMPINAS, SP, Brasil. **1997**.
6. AQUINO NETO, F.R., NUNES, D.S.S., *Cromatografia: Princípios básicos e técnicas afins*. Editora Interciência Ltda. Rio de Janeiro. **2003**.
7. BORIN, J.E.; “Estudo geoquímica de crudos do campo de Marlim, Bacia de campos, síntese de biomarcadores

esteranos aromáticos”. Tese de M.Sc., UNICAMP, CAMPINAS, SP, Brasil. **2003**.

8. BOWDEN, S.A.; FARRIMOND, P.; SNAPE, C.E.; LOVE, G.D.; Compositional differences in biomarker constituents of the hydrocarbon, resin, asphaltene and kerogen fractions: An example from the Jet Rock (Yorkshire, UK). *Org. Geochemistry*. 37, **2006**, p.p. 369-383.
9. BORDENAVE, M.L.; Applied Petroleum geochemistry. Ed. Technip. **1993**, p.p. 104-107.
10. CANANÉA D.S.E., “Aplicação De Técnicas Analíticas No Estudo Geoquímico De Misturas De Óleos Biodegradados E Não-Biodegradados”. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **2004**.
11. COIMBRA C.M.A., “Avaliação Dos Resultados Analíticos De Hidrocarbonetos Como Instrumento Jurídico Em Caso De Derrames De Petróleo: Mangue De Bertioga”. Tese de M.Sc., Universidade De São paulo., Instituto Oceanográfico. 2006.
12. DIALLO, M.S.; CAGIN, T.; FAULON, J.L.; GODDARD III, W.A.; Thermodynamic properties of asphaltenes: a predictive approach based on computer assisted structure elucidation and atomistic simulations. *Developments in Petroleum Science*. edited by T.F. Yen and G.V. Chilingarian. Elsevier Science B.V. **2000**. p.p. 103-124.

13. GARCIA, A.G.; SANCHÉZ, J.A.; GUZMÁN, M.A.; Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *J. of the Mexican Chem. Sc.* 43, **1999**, p.p. 1-6.
14. GROB, L.; Modern practice of gas chromatography. Ed. John Wiley & Sons. New York. **1985**. p.p 72-75.
15. HUNT, J. M. Petroleum Geochemistry and Geology 2nd edition, W. H. Freeman and Company, New York, **1995**. 744p.
16. JENNINGS, W., Analytical Gas Chromatography. Academic Press: San Diego. **1987**. 259p.
17. JESUINO S.L., “Aplicação Dos Diamantóides Na Avaliação Geoquímica De Óleos Em Bacias Sedimentares Brasileiras”. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **2005**.
18. KILLOPS, S.; KILLOPS V. Introduction to Organic Geochemistry. 2nd edition – Blackwell Publishing, **2005**.
19. LISBOA, C.Á., “Caracterização Geoquímica Orgânica Dos Folhelhos Neopermianos Da Formação Irati- Borda Leste Da Bacia Do Paraná, São Paulo”. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil . **2006**.
20. LOBÃO, M.M; “Identificação de derrames de óleo no mar: um estudo de caso” Universidade Federal Do Rio de Janeiro. Tese de M.Sc. IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **2007**.

21. LOPES, P.J., “Estimativas do °API e Viscosidade Dos Petr6leos, Durante a Etapa De Perfura77o De Po77os Na Bacia De Campos, A Partir De Ind6cios De 6leos Extra6dos De Amostras De Calha E Testemunhos”. Tese de M.Sc. COPPE/UFRJ/CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **2002**.
22. MAILIZA, D., PRESTIA, G.; Exploraci6n geoqu6mica de superficie para petr6leo y gas. *Petrotecnia* .**2003**. p.p. 1-9.
23. McLAFFERTY, F.W. and TURECEK, F.; Interpretation of mass spectra. University Science Books: San Diego **1993**. 374 p.
24. McMurry J., Qu6mica Org6nica. 5 Ed. Addison Wesley. Iberoamericana. **1994**.
25. MELLO, M.R., GAGLIANONE, P.C., BRASSEL, S.C. & MAXWELL, J.R., (1988): *Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils*. Marine and Petroleum Geology, (in press).
26. MILLER, J., MILLER, J.: Estad6stica y quimiometr6a para qu6mica anal6tica. 4^a e, Madrid, Pearson Education S.A., **2002**.
27. NAVARO, L.C., POVEDA, J.J.C., NAVARRO, U.U., GROSO, V.J.L., CIFUENTES, A.M., Caracterizaci6n De Resinas Y Asfaltenos Provenientes De Un Petr6leo Pesado Colombiano (*crudo castilla*). Efecto De Las Resinas En La Estabilidad De Los Asfaltenos Y En El Proceso De

Desasfaltado. AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos. 2006. pp. 1-18.

28. NOLLET.M.L.; Cromatographic Análisis of the Environment. Third Ed. Chromatographic science Series. 93. Taylor & Francis. **2002**.
29. ORTIZ, J.E., GARCIA, M.J., Técnica Analíticas: Identificación De Familias De Compuestos, Extracción y Análisis De Muestras De Petróleo. E.T.S.I. de Minas de Madrid. **2006**.
30. PARRA, P; MORA, C.; GONÇALVES, F.; Estudio de Prospección Geoquímica de superficie del TEA GUEPARDO-LLANOS. Informe Final. GEMS LTDA. **2006**.
31. REBOUÇAS, L.M.C.; “Ácidos nafténicos de petróleos do campo albacora bacia de campos e síntese de biomarcadores”. Teses Doutorado. UNICAMP - CCET , CAMPINAS, SP, Brasil. **1992**.
32. ROCHA, C.L.; “Análise de fronteiras de reservatório de petróleo através de geoquímica de superfície mineração de dados”. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. **2005**.
33. RUDRAKE, A.; Investigation of asphaltene-metal interactions. Master of Science. Queen’s University. **2008**.
34. RUBINSON, K.A., RUBINSON, J.F., Análisis Instrumental, Prentice Hall. **2000**. 638 p.

35. SKOOG,D., LEARLY J., Análisis Instrumental. McGraw Hill: Madrid, **1994**, p.p. 810-812.
36. TISSOT,B.; & WELTE, D.H.; Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Ed; New York. Springer-Verlong. **1984**.
37. T.T. GONÇALVES; Curso taller Prospección de Geoquímica de Superficie. **2006**.
38. VILLAMIZAR, M.P.; “Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis de agua, en el laboratorio del centro de estudios e investigaciones ambientales (CEIAM)”. Tesis pregrado. Universidad Industrial de Santander. **2008**.
39. WAPLES, D.W.; Geochemistry in Petroleum Exploration. Resources Development Corporation. Boston. **1985**.

ANEXOS

Airgas

P08V-09351

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Grade of Product: **CERTIFIED STANDARD-SPEC**

Airgas Specialty Gases
6421 Monticello Road
Maumee, OH 43537-0760
(419) 893-7226
FAX: (419) 893-2963
www.airgas.com

Part Number: X10NI99C2000K1C Reference Number: 113-124134550-1A
Cylinder Number: TW07332227 Cylinder Volume: 215 Cu.Ft.
Laboratory: ASG - Maumee - OH Cylinder Pressure: 2014 PSIG
Analysis Date: May 22, 2008 Valve Outlet: 350

Expiration Date: May 22, 2011

Product composition verified by direct comparison to calibration standards traceable to NIST ASTM Class 1 weights and/or NIST gas mixture reference materials.

ANALYTICAL RESULTS

Component	Requested Concentration	Actual Concentration	Analytical Uncertainty
ETHANE	45.00 PPM	45.45 PPM	+/- 5%
N-BUTANE	47.00 PPM	46.46 PPM	+/- 5%
PROPYLENE	48.00 PPM	45.54 PPM	+/- 5%
1-BUTENE	50.00 PPM	48.76 PPM	+/- 2%
ETHYLENE	50.00 PPM	51.15 PPM	+/- 2%
PROPANE	50.00 PPM	50.19 PPM	+/- 2%
N-PENTANE	53.00 PPM	62.69 PPM	+/- 2%
ISOBUTANE	95.00 PPM	91.30 PPM	+/- 2%
METHANE	96.00 PPM	92.58 PPM	+/- 2%
NITROGEN	Balance		

Notes:

QA Approval: 