

69  
rej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**"DETERMINACION DE ELEMENTOS  
CONTAMINANTES DE PETROLEO POR  
FLUORESCENCIA DE RAYOS-X"**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A:**

**FABIOLA MONROY GUZMAN**

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION.....	8
<b>I. GENERALIDADES</b>	
1. FUNDAMENTOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.....	10
1.1. EMISIONES CARACTERISTICAS DE RAYOS-X DE FLUORESCENCIA.....	10
1.2. EXCITACION.....	14
1.2.1. EFECTO FOTOELECTRICO.....	14
1.2.2. EFECTO AUGER.....	15
1.2.3. DISPERSION ELASTICA E INELASTICA.....	18
1.2.3.1. DISPERSION ELASTICA.....	18
1.2.3.2. DISPERSION INELASTICA.....	19
1.2.4. FORMACION DE PARES.....	20
1.3. COEFICIENTE DE ABSORCION MASICO.....	21
1.4. INTENSIDAD DE EMISIONES CARACTERISTICAS DE RAYOS-X.	24
<b>2. INSTRUMENTACION DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.....</b>	
2.1. FUENTE DE EXCITACION.....	25
2.1.1. TUBOS DE RAYOS-X.....	27
2.1.2. EXCITACION CON RADIOISOTOPOS.....	29
2.2. ESPECTROMETRO DE RAYOS-X.....	30

3. ANALISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X.....	35
3.1. BASES ESTADISTICAS.....	35
3.2. INTENSIDAD DE UNA LINEA CARACTERISTICA.....	43
3.3. ANALISIS CUALITATIVO.....	45
3.4. ANALISIS CUANTITATIVO.....	48
4. GENERALIDADES DE PETROLEO.....	53
4.1. ORIGEN.....	53
4.2. COMPOSICION.....	54
4.2.1. HIDROCARBUROS.....	55
4.2.1.1. PARAFINAS.....	55
4.2.1.2. NAFTAS.....	57
4.2.1.3. AROMATICOS.....	58
4.2.2. OXIGENO.....	59
4.2.3. AZUFRE.....	60
4.2.4. NITROGENO.....	64
4.2.5. METALES.....	65
4.3. REFINACION Y UTILIDAD.....	66
<b>II. METODO EXPERIMENTAL</b>	
1. INTRODUCCION.....	70
1.1. EQUIPO.....	70
1.1.1. ARREGLO DETECTOR-MUESTRA.....	70
1.1.2. CALIBRACION DEL EQUIPO.....	75

1.2.ANALISIS EXPERIMENTAL.....	77
1.2.1.SOLUCIONES ESTANDAR.....	77
1.2.2.MUESTRAS DE PETROLEO.....	83
III.RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	85
1.1.SOLUCIONES ESTANDAR.....	85
1.2.MUESTRAS DE PETROLEO.....	91
1.3.TRATAMIENTO DE DATOS.....	95
IV.DISCUSION Y CONCLUSIONES.....	97
V.BIBLIOGRAFIA.....	99

## INTRODUCCION

La palabra petróleo (del latín petroleum: petra piedra y oleum aceite) significa aceite de piedra.

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que normalmente contiene algunas impurezas como: oxígeno, azufre, nitrógeno, hierro, níquel, vanadio y otros metales, que contenidos en el petróleo entran en todas las etapas de; la producción, obtención, almacenaje, proceso, uso, etc. Así que se verán afectadas cada una de estas actividades por los diferentes contaminantes. Un caso típico lo muestra el envenenamiento de catalizadores por metales pesados y compuestos del azufre, así como la contaminación atmosférica y corrosión en hornos, calderas y turbinas (1,2,3); por lo que se necesitan métodos rápidos, precisos y exactos para determinar estas impurezas y así eliminarlas de la mejor forma posible (3,4). Para ésto se han utilizado muchos métodos, tal es el caso de: la Absorción Atómica, la Espectrometría de Emisión de Plasmas, la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X, etc. En este trabajo se optó por la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X debido a las ventajas que presenta este método respecto a los anteriormente mencionados, pues por ejemplo los métodos de Absorción Atómica requieren procedimientos altamente tediosos, siendo poco práctica su utilización a nivel industrial; en los métodos de Emisión de Plasmas la

viscosidad del petróleo es un obstáculo para su uso; y por último en el caso de la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X las mediciones son efectuadas directamente en la muestra de petróleo realizando la cuantificación de todos los elementos contaminantes simultáneamente, por lo que se trata de una técnica simple, exacta, versátil y reproducible (1,2,3,4,5,6).

## I. GENERALIDADES

### 1. FUNDAMENTOS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Es muy importante entender como se lleva a cabo un proceso; es por esta razón que al referirnos al método de Fluorescencia de Rayos-X contemplamos la posibilidad de incluir una breve descripción de los fenómenos físicos que ocurren durante el análisis elemental, así como de los principios teóricos que los rigen.

#### 1.1 EMISIONES CARACTERISTICAS DE RAYOS-X FLUORESCENTES

Tengamos presente la imagen simplificada del átomo, cuya estructura es esférica y en donde las cargas positivas se concentran en el núcleo y las cargas negativas ocupan orbitales o niveles perfectamente bien definidos, esencialmente concéntricos al núcleo. Los orbitales se designan con números enteros que van de uno ( el orbital que está más cerca al núcleo) en adelante; teóricamente se le conoce como número cuántico principal "n", pudiéndoseles asignar letras correspondientes al número cuántico n: K(n=1), L(n=2), M(n=3), N(n=4), O(n=5), etc., estos orbitales sólo pueden contener un número máximo de electrones. Cada electrón contenido en los orbitales está definido por un valor de "energía de amarre" del electrón, que establece la mínima energía requerida para liberar a un electrón de su nivel correspondiente, así pues, esta energía característica depende de la carga nuclear del átomo, es decir del número

atómico del elemento.

Los orbitales atómicos a su vez están divididos en subniveles que al igual que los orbitales tiene un número máximo de electrones y energías de amarre características.

Existen interacciones atómicas que producen la salida de un electrón de su nivel característico; este fenómeno ocurre cuando un átomo recibe la energía (radiaciones electromagnéticas, partículas cargadas) suficiente para excitar a un electrón y liberarlo de su órbita ; cuando el átomo se encuentra en estas condiciones tratará de estabilizarse para volver a su configuración original, de esta forma, algún electrón de niveles superiores será transferido al lugar vacante, acompañado de una emisión de radiación electromagnética con energía equivalente a la diferencia de energías entre los dos orbitales involucrados; produciéndose el fenómeno conocido como *fluorescencia* o generación de radiación secundaria de un átomo.

Esta radiación electromagnética también llamada fotón puede caracterizarse como una entidad de energía bien definida, así como por su comportamiento de partícula, al cual puede asociarse una longitud de onda ( $\lambda$ ), una frecuencia ( $f$ ) y una rapidez de propagación ( $c$ =velocidad de la luz); relacionándose éstas variables con la energía correspondiente del fotón mediante la siguiente expresión:

$$E=hf=hc/\lambda$$

Cuando el electrón ha sido expulsado del átomo y éste se encuentra excitado, los electrones de los diferentes

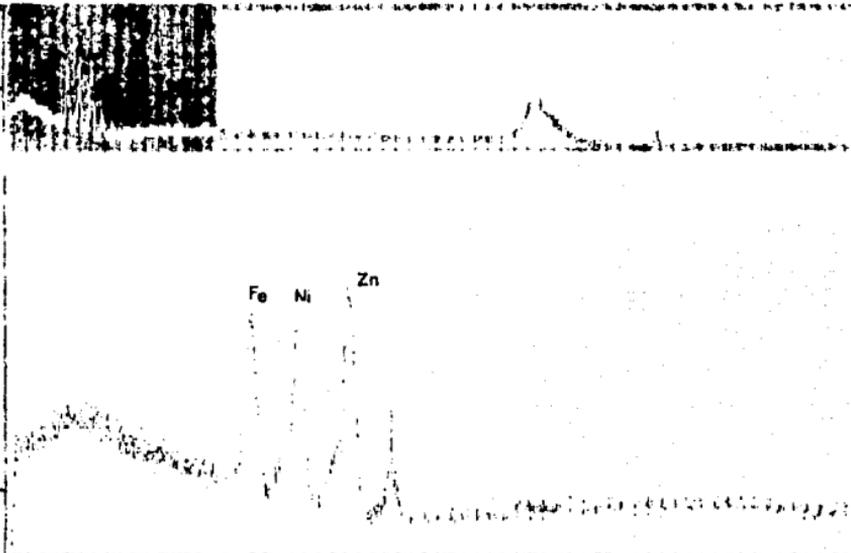
niveles energéticos tratarán de llenar el sitio vacante, cuando esto ocurra habrá una emisión de radiación electromagnética (fotón) de energía característica que dependerá del nivel energético del cual proviene el electrón, así como del número atómico del elemento. De esta forma si conocemos la energía emitida por el fotón podemos a su vez saber de que elemento se trata. De aquí la importancia de conocer la procedencia del electrón que ocupará el sitio vacante y por lo tanto su energía, así, al hacer incidir diferentes intensidades de energía a un átomo, y llevándose a cabo el fenómeno de fluorescencia; la radiación emitida por el átomo puede esquematizarse de tal forma que se relacionen : el número de fotones emitidos por el átomo con la energía característica de cada fotón ; formándose de esta manera el llamado *espectro de emisión*. La línea de emisión o energía a la cual corresponda un mayor número de fotones será la que caracteriza al elemento, asignándoseles a las líneas de emisión los nombres de los niveles energéticos de donde proviene el electrón que ocupa el sitio vacante.

De esta forma el fenómeno de Fluorescencia nos permite identificar a un elemento a partir de su espectro de emisión. La Fig.1 muestra un ejemplo de un espectro de emisión típico.

Acquire Start Time: 5:50:40 on Jan 31, 1980

Jan 31, 1980  
5:50:37 pm

Exp. 110 Off  
Mod: 700  
Filter: Live  
Scale: 1K  
Group: Full  
Res. Mat: None  
Res: On  
Gain: 8192  
Offset: 0  
Mode: Add  
Display: 2048  
Overlap: Off  
KeV: 9.32  
As: 200



Preset: 00 Elapsed: 008 Feal: 009 Load: 70

Fig.1 Espectro de emision de Rayos - X tipico de: Fe, Ni y Zn

Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Cont F6-load F7-Off F8-IB

## 1.2 EXCITACION

La excitación de un átomo se puede realizar mediante dos diferentes formas: por fuentes primarias de radiaciones electromagnéticas (Rayos-X, Rayos- $\gamma$ , o material radiactivo) y por medio de haces de partículas cargadas (electrones, protones, partículas  $\alpha$ ).

### RADIACIONES ELECTROMAGNETICAS PRIMARIAS

Cuando las radiaciones electromagnéticas interactúan con la materia se pueden producir los efectos conocidos como:

1. Efecto Fotoeléctrico
2. Efecto Auger
3. Dispersión Elástica e Inelástica
4. Formación de Pares

#### 1.2.1 EFECTO FOTOELECTRICO

Cuando un fotón interactúa con un electrón de un átomo, la energía que contiene dicho fotón es completamente absorbida por el electrón y de esta forma expulsado del átomo, dándosele el nombre de "fotoelectrón", obviamente la energía mínima que debe poseer el fotón para hacer que el electrón sea expulsado, debe ser por lo menos la "energía de amarre" del electrón en el átomo. La inestabilidad que produce por este efecto provoca que un electrón de algún nivel energético de mayor energía ocupe este puesto vacante.

El movimiento del electrón de un nivel a otro se manifiesta con la salida de un fotón de Rayos-X característico, cuya energía es igual a la diferencia entre las energías de amarre ( $\epsilon$ ) del electrón de los orbitales involucrados. Para una mayor comprensión del fenómeno analice la Fig.2

Precisamente el efecto fotoeléctrico es el fenómeno que caracteriza a la Fluorescencia de Rayos-X, mediante el cual podemos llevar a cabo el análisis e identificación de los elementos contenidos en una muestra.

### 1.2.2 EFECTO AUGER

Los Rayos-X característicos producidos en el efecto fotoeléctrico pueden interaccionar con electrones de niveles energéticos superiores que absorben su energía y salen del átomo (electrones Auger), designándosele a este proceso Efecto Auger. Analice la Fig. 3

Aunque el efecto Auger por sí sólo no causa una emisión de Rayos-X característica, la excitación del átomo, provocada por la falta de electrones produce un efecto fotoeléctrico secundario en donde los Rayos-X característicos emitidos obviamente provendrán de los niveles energéticos superiores a los utilizados en el efecto fotoeléctrico primario. Por lo general el efecto fotoeléctrico primario utiliza el nivel energético K y el secundario los niveles L y M. Analizando

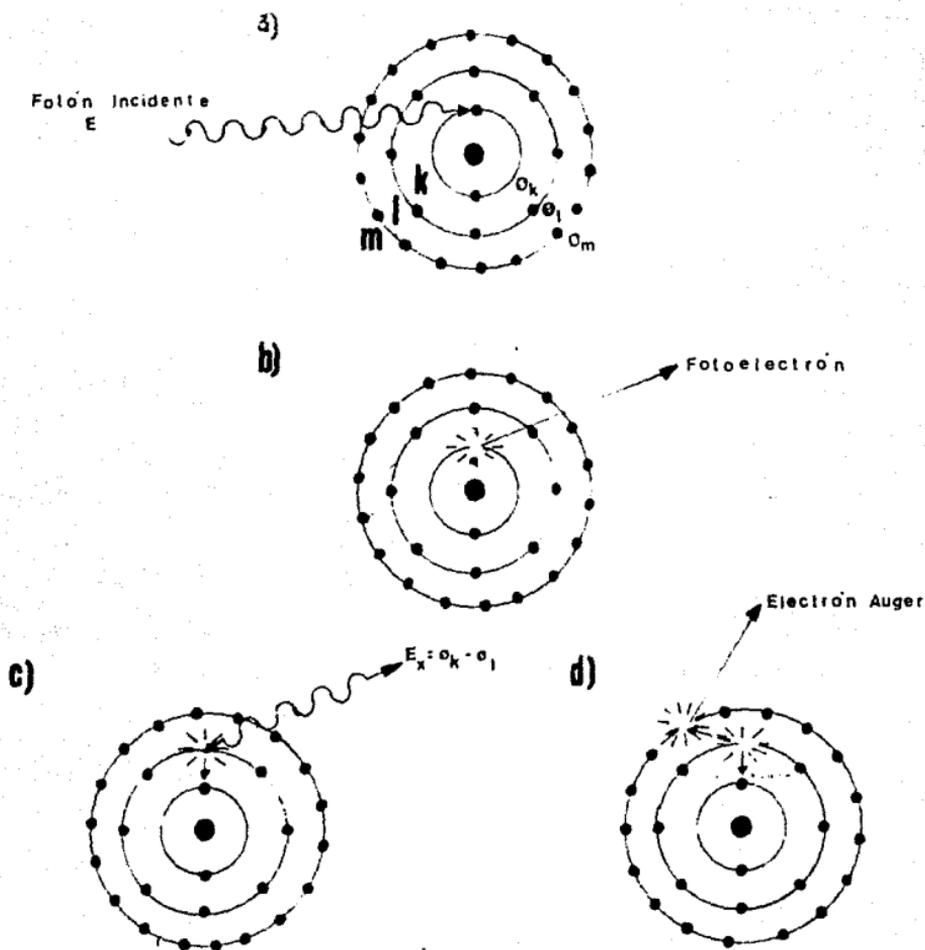


FIG.2 INTERACCION FOTOELECTRICA

a Fotón incidente entra al átomo

b. El fotón es absorbido por un electrón del nivel «K»

c. El sitio vacante es ocupado por un electrón del nivel «L».

d. Emisión de un Electrón Auger

este proceso llegamos a la siguiente conclusión: el efecto Auger es más probable en elementos con números atómicos bajos y la emisión de Rayos-X característicos es mas probable en elementos de números atómicos grandes.

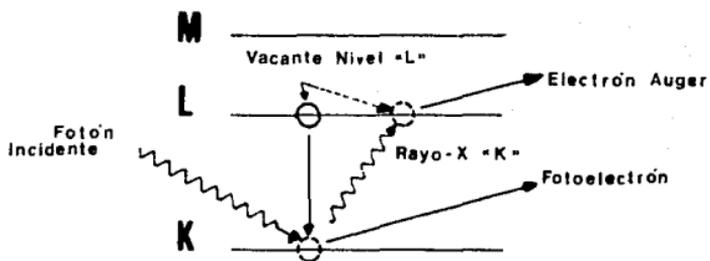


FIG.3 Representación esquemática del Efecto Auger

### 1.2.3 DISPERSION ELASTICA E INELASTICA

Cuando hacemos incidir un haz de Rayos-X en algún material la mayor parte de la energía contenida en el haz será absorbida y producido de esta forma el efecto fotoeléctrico; por otra parte, una pequeña fracción de esta energía puede perderse por dispersión del haz en el átomo.

La dispersión es el resultado de la desviación del haz incidente por los electrones del átomo absorbente; así un fotón puede ser dispersado de dos diferentes formas:

1. Dispersión Elástica

2. Dispersión Inelástica

#### 1.2.3.1 DISPERSION ELASTICA

(RAYLEIGH)

Cuando el fotón dispersado tiene la misma energía o longitud de onda que el fotón incidente entonces hablaremos de "dispersión elástica".

El proceso se puede visualizar de la siguiente manera: el fotón incidente es dispersado por los electrones del átomo que se encuentran fuertemente ligados a éste, por lo que, la ionización o excitación del átomo no es posible, puesto que la colisión entre fotón y átomo es de carácter elástico, es decir, no existen pérdidas de energía.

La dispersión elástica se favorece en casos donde la energía del fotón es baja y/o en elementos de números

atómicos grandes donde los electrones están fuertemente ligados.

### 1.2.3.2 DISPERSION INELASTICA

(COMPTON)

Cuando la energía o longitud de onda del fotón dispersado se modifica respecto a la incidente tendremos una "dispersión inelástica o Compton". Aquí el fotón incidente choca con los electrones del átomo como si estos estuvieran libres, de esta forma, el fotón pierde parte de su energía original que es utilizada por el electrón para salir del nivel energético que le corresponde, además, la dirección del fotón incidente se modifica al momento de ser dispersado.

La probabilidad con que pueda presentarse la dispersión inelástica aumenta con el número atómico de los elementos a analizar, así como, con la disminución de la energía del fotón, considerando que esta energía es mayor que la de amarre del electrón.

La importancia de la dispersión inelástica estriba en la aparición del fotón disperso que es cuantificado por los sistemas de detección del instrumento, por lo que, se deben imponer mayores consideraciones relacionadas con la forma de excitación, sensibilidad y límites de detección, así como de la geometría del instrumento, puesto que la dispersión inelástica es función del ángulo de dispersión.

#### 1.2.4 FORMACION DE PARES

Quando la energía del fotón incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce 2 partículas  $\beta$ , una negativa y otra positiva. Como 2 masas del electrón son producidas, es necesario al menos una energía equivalente a ellas ( $2 \times 0.51 = 1.02$  MeV). Si la energía del fotón inicial es mayor que este valor, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El electrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose ahora 2 rayos  $\gamma$  de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación. Cabe mencionar que la producción de los Rayos-X de Fluorescencia se efectúa a energías muy por debajo de 1 MeV, por tanto este efecto realmente no tiene importancia alguna éste.

#### HACES DE PARTICULAS CARGADAS

Como se había mencionado anteriormente, también puede excitarse al átomo con partículas cargadas como los electrones, protones, neutrones, etc., mediante los métodos Síncrotrónicos (SYXF), de Reflección Total (TXRF), y de Rayos-X Inducidos por Partículas Cargadas (PIXE), pero debido al elevado costo que tienen estos métodos no son muy utilizados en la práctica y por lo tanto no se hará una descripción detallada como en el caso de las radiaciones electromagnética.

### 1.3 COEFICIENTE DE ABSORCION MASICO

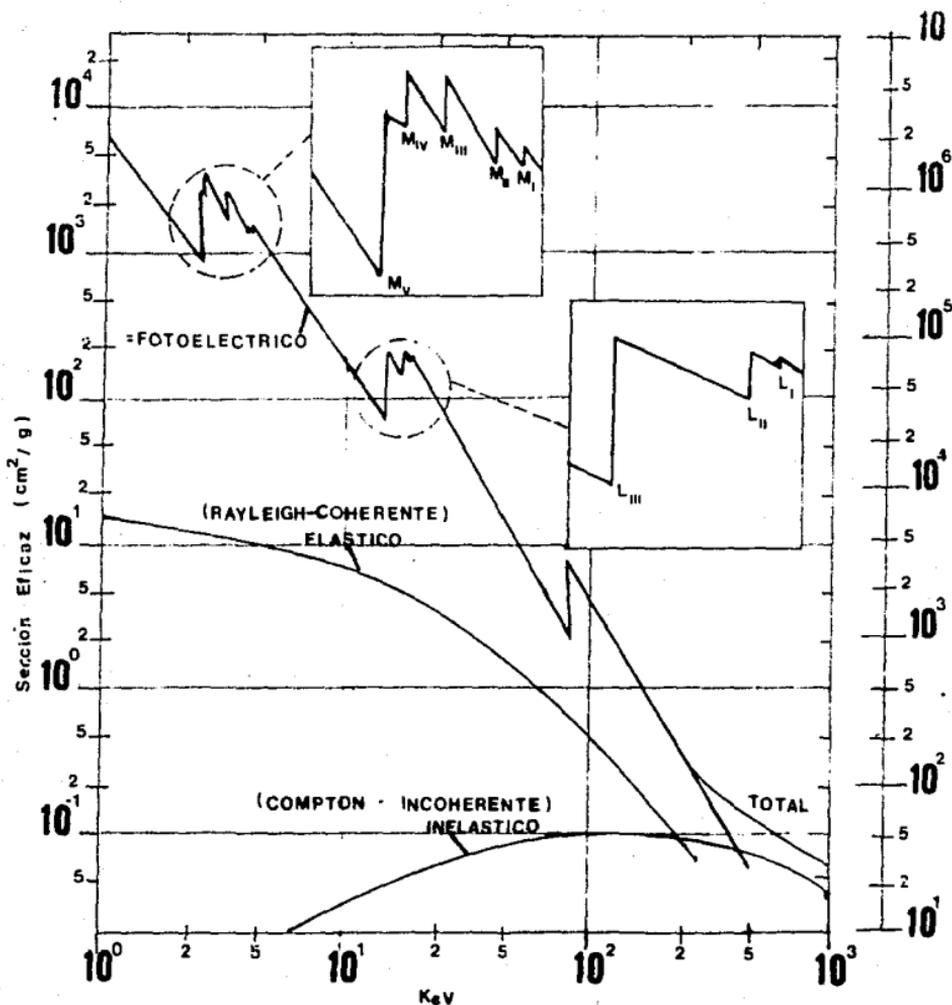
En análisis basados en la emisión de Rayos-X característicos es de importancia primordial conocer la proporción con que ocurren tanto los efectos fotoeléctricos como los de dispersión, a diferentes condiciones ya que la información obtenida finalmente involucrará a ambos fenómenos. El efecto fotoeléctrico será por supuesto el proceso de mayor interés, así como las dispersiones, efectos poco deseados. De esta forma surge el concepto de coeficiente de absorción másico; siendo éste una medida de la probabilidad de que ocurran estas interacciones en el material. Como es de suponer el coeficiente de absorción másico será función de la energía del fotón incidente, del número atómico del material, y de la densidad, y espesor del material.

El coeficiente de absorción másico está dado en las siguientes unidades:  $\text{cm}^2/\text{g}$ , de esto, podemos concluir que la relación entre la densidad y espesor del material es inversamente proporcional al coeficiente de atenuación másico, por esto si la densidad o el espesor son grandes el coeficiente será pequeño y viceversa.

Debido a la utilidad de este nuevo concepto es importante conocer el valor del coeficiente de absorción másico, tanto para el efecto fotoeléctrico como para la dispersión, al variar la energía del fotón incidente; teniendo de esta forma una relación de datos para cada

elemento en particular, siendo usual la construcción de gráficas de los valores del coeficiente de absorción vs la energía del fotón incidente, para facilitar la utilización de los datos.

Analizando la figura (4) se observa que en el efecto fotoeléctrico existen discontinuidades cuando la energía del fotón incidente es menor que la energía de amarre del electrón en un nivel particular, conocidas como *bordes de absorción*.



**FIG.4 Coeficiente de Atenuación Másico para Pb**

#### 1.4 INTENSIDAD DE EMISIONES CARACTERISTICAS DE RAYOS-X

Cuando relacionamos el número de fotones emitidos por una muestra con su respectiva energía se forma un espectro de emisión; de esta forma el número de fotones emitidos estará directamente relacionado con la intensidad de los Rayos-X, es decir, mientras sean emitidos un mayor número de fotones en una determinada energía la intensidad de los Rayos-X será mayor. En general, al número de fotones emitidos se le asigna el término de cuentas, por lo que en la práctica los espectros de emisión estarán dados en número de cuentas contra su energía corespondiente.

La intensidad de los Rayos-X característicos generados como resultado de las interacciones fotoeléctricas es proporcional a la fracción en peso (concentración) del elemento contenido en la muestra, siendo esta la señal analítica que se utiliza y maneja en el análisis cualitativo y cuantitativo. Además del efecto fotoeléctrico las dispersiones coherentes (elásticas) e incoherentes (inelásticas) generalmente son cuantificadas por el instrumento, causando de esta forma interferencias en el análisis de los Rayos-X.

## 2. INSTRUMENTACION DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Siendo la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X un método instrumental de análisis, se tendrá que recurrir forzosamente al uso de un aparato especializado que lleve a cabo las funciones específicas del análisis. Y es precisamente el objetivo de esta sección, el hacer incapié respecto a las partes fundamentales de que consta un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos-X; esquematizado en la figura 5.

Es importante mencionar que al conjunto formado por la fuente de excitación, el espécimen a analizar y el Espectrómetro de Rayos-X (detector, preamplificador, amplificador, etc.) se les dá el nombre de Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos-X.

### 2.1 FUENTE DE EXCITACION

Una fuente de excitación tiene como función el suministrar la energía suficiente a los electrones del átomo para provocar de esta forma la emisión de los Rayos-X característicos, es claro que la energía mínima requerida para este fin será la energía de amarre del electrón en su nivel correspondiente (o energía del borde de absorción).

Para que una fuente de excitación pueda cumplir

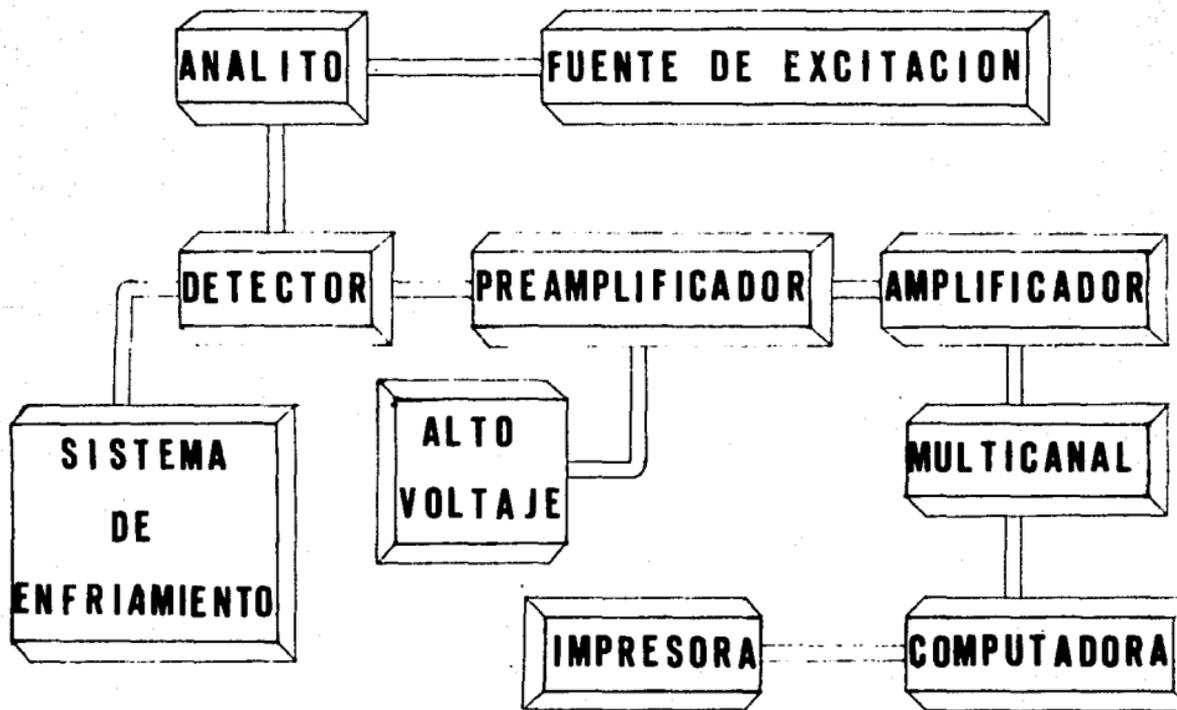


FIG. 5 Diagrama de bloques de un Espectrometro de Rayos-X

completamente sus funciones se requiere que contemple las siguientes disposiciones: eficiencia, estabilidad, y por último que contenga la energía suficiente para excitar a los electrones de la muestra problema.

En la práctica las fuentes de excitación de Rayos-X pueden ser de dos tipos:

1. Tubos de Rayos-X
2. Radioisótopos

### 2.1.1 TUBOS DE RAYOS-X

Es práctica común excitar a los electrones mediante tubos de Rayos-X; en este caso al aplicar una diferencia de potencial al tubo los electrones son emitidos por el cátodo e impactados en el ánodo. La energía cinética que les fue cedida a los electrones por la diferencia de potencial es disipada como calor en su mayor parte en el choque entre el electrón y el ánodo, produciéndose una radiación conocida como *Bremsstrahlung*. Una pequeña parte de la energía provoca la emisión de Rayos-X característicos del material de fabricación del ánodo.

En general la energía cinética se expresa en electrón-volts (eV) y es directamente proporcional al voltaje aplicado al tubo de Rayos-X.

Si el potencial del tubo de Rayos-X es mayor a la energía de amarre del electrón en un nivel particular del átomo para el material anódico, entonces puede tomar lugar

la ionización de ese nivel energético y así emitirse los Rayos-X característicos; en este caso la intensidad de la línea de emisión característica está dada en cuentas/seg y es proporcional a la corriente del tubo de Rayos-X.

Los Rayos-X Bremsstrahlung son producidos por el choque de los electrones con la materia, emitiéndose un fotón de Rayos-X. La energía de este fotón puede variar desde cero hasta la energía total del electrón incidente, de esta forma se genera un continuo de energías de fotones de Rayos-X, producidas por el bombardeo del ánodo del tubo de Rayos-X. Este continuo se conoce como "Bremsstrahlung"; término de origen alemán que se traduce como "radiación de frenamiento".

Una de las ventajas de utilizar un tubo de Rayos-X es la posibilidad de analizar simultáneamente un amplio rango de elementos, puesto que se cuenta con un rango de energías grande; producidas por el continuo Bremsstrahlung.

Las líneas de emisión características del ánodo, pueden suministrar una excitación eficiente para elementos con bordes de absorción de baja energía, así como el aumento de la sensibilidad para elementos analíticos específicos.

Los tubos de Rayos-X están provistos de una pequeñísima abertura mediante la cual se dispersan los Rayos-X característicos y el continuo Bremsstrahlung. A esta abertura se le dá el nombre de ventana.

En algunos casos el espectro de Rayos-X causa interferencias durante el análisis de ciertos materiales,

pudiéndose evitar utilizando filtros selectivos que tienen por función el atenuar los Bremsstrahlung; produciéndose así una selectividad de la excitación.

El uso de tubos de Rayos-X como fuente de excitación requiere de algunas consideraciones importantes, como es el caso de la precisión en el análisis cuantitativo, que estará dado por la sensibilidad del equipo, siendo a su vez función de la dirección de la fuente de excitación, forma, posición o composición de la muestra, y de la eficiencia del Espectrómetro de Rayos-X.

En el caso particular del Espectrómetro de Rayos-X, la sensibilidad varía con la intensidad de la fuente de excitación, así como de la distribución espectral de la fuente y su estabilidad depende en buena medida del voltaje utilizado en el tubo de Rayos-X, que se recomienda sea mayor a la energía del borde de absorción del material de interés.

### 2.1.2 EXCITACION CON RADIOISOTOPOS

Cuando el núcleo de un isótopo inestable decae en diferentes isótopos, durante la transición de un estado y otro, son emitidos comúnmente Rayos- $\gamma$  del núcleo o Rayos-X característicos de los niveles atómicos del elemento. En este caso las emisiones son en general monocromáticas.

La intensidad de la fuente se mide en términos de actividad (Curies), siendo 1 Curie = 1 Ci =  $3.7 \times 10^{10}$

desintegraciones/seg. En este caso el término desintegraciones se refiere al decaimiento de un núcleo radiactivo en núcleos hijos; siendo lógico por tanto que con el tiempo la actividad radiactiva del núcleo disminuya. Así se recurre al concepto de vida media, que es el tiempo requerido para que la actividad del isótopo decrezca en la mitad de su valor inicial.

El utilizar un radioisótopo como fuente de excitación tiene muchas ventajas puesto que el tamaño y peso de la fuente es mínima, además de no consumir electricidad, ser estable y simple. Quizás las restricciones de intensidad y flexibilidad de selección del espectro de excitación sea un punto en contra de los radioisótopos.

## 2.2 ESPECTROMETRO DE RAYOS-X

Como ya se mencionó anteriormente, el Espectrómetro de Rayos-X está formado a partir de diferentes elementos que tienen como función principal el separar y cuantificar los Rayos-X emitidos por la muestra. Al respecto se pueden distinguir dos tipos de Espectrómetros de Rayos-X:

1. Espectrómetro de Dispersión de Longitud de Onda
2. Espectrómetro de Dispersión de Energía

Enfocaremos nuestra atención al Espectrómetro de Dispersión de Energía, puesto que es el más moderno. Este

Espectrómetro utiliza las características proporcionadas por un detector adecuado para producir una distribución de pulsos de voltaje proporcional a la energía del fotón emitido por la muestra.

La descripción de las partes fundamentales de un Espectrómetro de Rayos-X se hará en forma sistemática.

Una vez que las emisiones de Rayos-X característicos de la muestra se han producido, es necesario contar con un dispositivo que tenga la capacidad de traducir esas señales en forma tal, que puedan ser diferenciadas y por lo tanto cuantificadas. El dispositivo adecuado para realizar esta distinción entre señales es conocido como detector.

El detector más utilizado en los Espectrómetros de Dispersión de Energía es conocido como de semiconductor; generalmente se utilizan los de Si(Li) y de Ge-Hp.

Un semiconductor es un material que tiene baja conducción de cargas eléctricas. Cuando un fotón de Rayos-X golpea al detector la radiación es absorbida por el semiconductor, produciéndose una ionización del detector, creándose por lo tanto cargas libres proporcionales a la energía del fotón incidente.

Si aplicamos al semiconductor ionizado un potencial eléctrico, las cargas libres se traducirán en pulsos que forman la base para la detección cualitativa del evento.

Para que un detector pueda cumplir con sus funciones correctamente debe contar con ciertas características, así pues la resolución de la energía es quizás el factor de

mayor importancia; es por ésto que se desea una alta resolución de energía en el detector. El término resolución se refiere a la capacidad distintiva de señales muy semejantes entre sí que posee el detector, es decir a la perfecta traducción de energía en carga que realiza el semiconductor sin translapar las señales si éstas son muy semejantes. Debido a las características propias de los semiconductores es necesario mantenerlos a bajas temperaturas para que tengan una alta resolución de la energía, para tal fin se recurre a un arreglo en donde por una ventana llegan los Rayos-X emitidos por la muestra y chocan con el detector; éste a su vez está ligado a un crióstato y un recipiente que contiene nitrógeno líquido, que mantendrá al detector a una temperatura adecuada (77 K).

Un detector, además de contar con una buena resolución de la energía, debe ser eficiente. La eficiencia depende a su vez de varios factores: área y espesor de la región activa, ventana de entrada de emisiones y de la geometría detector-muestra.

Una vez que las emisiones características han sido traducidas a pulsos por el detector, se convertirán estos pulsos en señales de voltaje proporcionales a la energía del fotón original. Este voltaje pasa directamente al amplificador que tiene como función principal el amplificar la señal proveniente del preamplificador, con el fin de que pueda ser debidamente analizado el pulso.

Es importante hacer notar que la función del

preamplificador no es la de ampliar la señal, puesto que todos los preamplificadores amplifican cuando mucho por 10 y normalmente por 1 dejando por tanto la señal de salida idéntica a la de entrada, así que la función principal del preamplificador es acoplar las impedancias del fotomultiplicador al amplificador.

Para que la información proveniente del amplificador pueda ser interpretada con facilidad se recurre a un proceso de conversión de información analógico a digital utilizando un *multicanal* que traducirá las alturas de cada pulso producido por el amplificador en un número entero.

Paralelamente al multicanal es usual contar con una computadora que acumula los datos obtenidos en la transformación analógica-digital en una memoria, formándose así el espectro de altura de pulso al relacionar el número de cuentas (número de fotones contados en cada intervalo de energía) contra la energía, exhibiéndose en pantalla el histograma.

El contar con una computadora trae ventajas importantes puesto que realiza un sin fin de operaciones casi instantáneamente. En este caso sus funciones no se limitan únicamente a la obtención del espectro de altura de pulso, sino que ejecuta entre otras operaciones la de regulación y acumulación de datos en el analizador multicanal, además de computar la intensidad y concentración final de cada elemento contenido en la muestra haciendo las correcciones pertinentes.

Es importante señalar que cada canal está asociado con un intervalo particular de energía de pulso.

### 3. ANALISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

#### 3.1 BASES ESTADISTICAS

Ya que la Espectrometría de Rayos-X es capaz de producir una gran cantidad de resultados experimentales mediante los cuales obtenemos información específica sobre los elementos de un compuesto, la aplicación de conceptos estadísticos a estos datos proporcionan una base del análisis cuantitativo y cualitativo que permiten conocer la precisión de los resultados experimentales, así como, el poder descubrir posibles fuentes de error en una técnica analítica particular, mejorando de esta forma nuestro diseño experimental.

Teniendo en mente la tremenda aplicación de la estadística en los métodos instrumentales, como es el caso de la Espectrometría de Rayos-X; es necesario conocer algunos de sus principios básicos que nos permitirán mejorar nuestro análisis. Así pues, el objetivo de este apartado será el desglosar a grandes rasgos los conceptos estadísticos más importantes que influyen en mayor grado en la Espectrometría de Rayos-X.

En la evaluación de los datos experimentales es común hablar de precisión, exactitud y error. Debido a la importancia de dichos conceptos, a continuación se definirán brevemente:

**ERROR:** Implica la diferencia entre el valor medido y el valor "verdadero" de la cantidad que se está midiendo. Aunque en la mayoría de las medidas el valor verdadero no se conoce, el error es evaluado basándose en alguna hipótesis. Es también usual indicar la incertidumbre en el valor medido.

**EXACTITUD:** La exactitud del valor medido es determinada por un tipo de error denotado como sistemático. Los errores instrumentales (por ejemplo un error en la calibración), o errores en la técnica de medición. Básicamente la exactitud es una medida de desviación del valor verdadero.

**PRECISION:** La precisión está determinada por la contribución del error casual. Los errores azarosos pueden aumentar aún más los efectos causados en el instrumental, generalmente conocido como ruido. Las condiciones experimentales (efectos ambientales en el sentido general) pueden también tener componentes azarosos, como pueden ser, el error personal del experimentador. La precisión es una medida de la reproducibilidad.

Ya que los errores cometidos en las medidas experimentales son causadas por diferentes fuentes, el error total involucrado en la determinación experimental estará dado por cada uno de los errores causados por el conteo estadístico, por el instrumento, por el operador, etc.

Un gran número de medidas repetitivas para un tiempo fijo y finito sobre condiciones no cambiantes producen una distribución estadística en el número de eventos contados,

afectando esto la reproducibilidad (precisión) del conjunto de mediciones en una misma cantidad, es decir, produciéndose un error de conteo. En términos matemáticos este error es una función del número de eventos contados; esta distribución estadística de eventos discretos puede ser expresada por la distribución conocida como de Poisson:

$$P_N = N^N e^{-N} / N!$$

donde:

$P_N$  = Probabilidad de  $N$  eventos observados en un intervalo.

$N$  = Número de cuentas promedio observado sobre muchos intervalos.

Como el número de cuentas crece, el parámetro de conteo puede tratarse como si fuera continuo y la distribución de Poisson puede reemplazarse por una distribución Normal.

$$P_N = \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \right) e^{-(N-N)^2 / 2N}$$

donde:  $P_N$  = probabilidad para una observación de  $N$  eventos que caen entre posibles extremos de cero a infinito.

A partir de estas bases, puede hacerse una evaluación del error (incertidumbre) convencionalmente expresado como la desviación estándar o el error de conteo estándar.

$$\sigma = \sqrt{N}$$

donde  $N$  es el promedio de cuentas en un gran número de observaciones.

Matemáticamente se ha demostrado que, cuando el valor de nuestras observaciones cae entre las siguientes cantidades:  $N \pm \sigma$ ,  $N \pm 2\sigma$ , y  $N \pm 3\sigma$ ; el valor de confianza obtenido respectivamente será: 68%, 95%, y 99%.

La siguiente figura muestra el error relativo en por ciento como una función del número de cuentas en varios niveles de confianza, pudiéndose emplear en la planificación para satisfacer los requerimientos de precisión dados, ignorando otras fuentes de error (7).

Ya que la cantidad neta de cuentas en el pico del espectro obtenido es el parámetro de conteo de interés para el análisis elemental, será indispensable conocer esta cantidad neta de cuentas, así pues, substrayendo al número de cuentas totales ( $N_T$ ) el número de cuentas debidas al fondo (ruido,  $N_B$ ) obtendremos el conjunto de cuentas:

$$N_0 = N_T - N_B \quad (7)$$

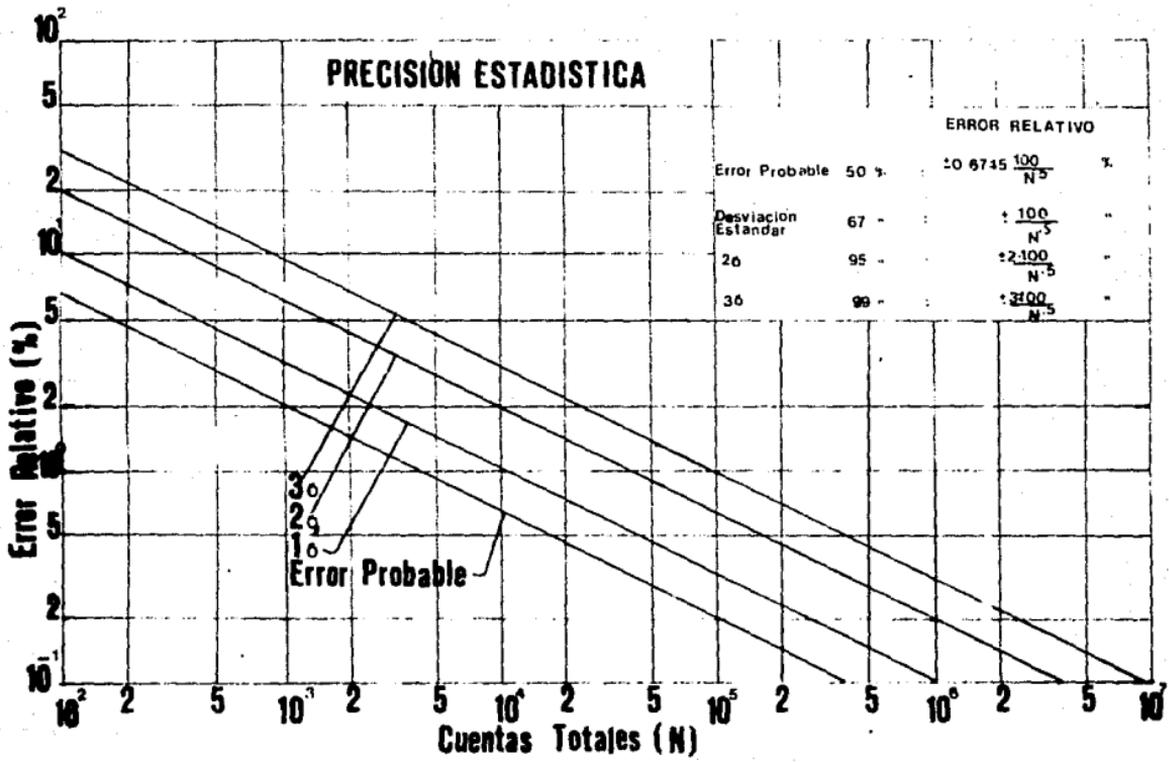


FIG-6 ERROR RELATIVO PARA VARIOS NIVELES DE CONFIANZA CONTRA CUENTAS TOTALES

La desviación del conjunto de cuentas puede entonces obtenerse de la teoría de combinación de errores independientes:

$$\sigma(N_0) = \sqrt{N_T - N_B} = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_B^2} \quad (7)$$

el error relativo:

$$c = \frac{\sigma(N_0)}{N_0} * 100 = \frac{\sqrt{\beta(\beta-1)}}{\beta-1} * 100 \quad (7)$$

donde  $\beta = N_T/N_B$  (Relación de cuentas totales y de fondo)

La siguiente gráfica permite evaluar la desviación estándar relativa de cuentas netas en función del número total de cuentas contenidas en el pico y la relación  $\beta$  (pico/fondo), ya que, ambas cuentas ( $N_T$  y  $N_B$ ) se obtienen al mismo tiempo, la relación existente entre  $N_T$  y  $N_B$  es igual a la de sus intensidades:  $I_T = N_T/t$ ,  $I_B = N_B/t$ , por lo que  $\beta = I_T/I_B$ , permitiéndonos de esta forma evaluar la relación pico/fondo, así como, la estimación del tiempo requerido para el análisis. Aunque aparentemente no se tiene otros factores que involucren fuentes de error en el conteo, hace falta mencionar un parámetro importante al respecto, que, por estar tan implícitamente relacionado al proceso de cuantificación no se ha tomado en cuenta, "el tiempo muerto" (7).

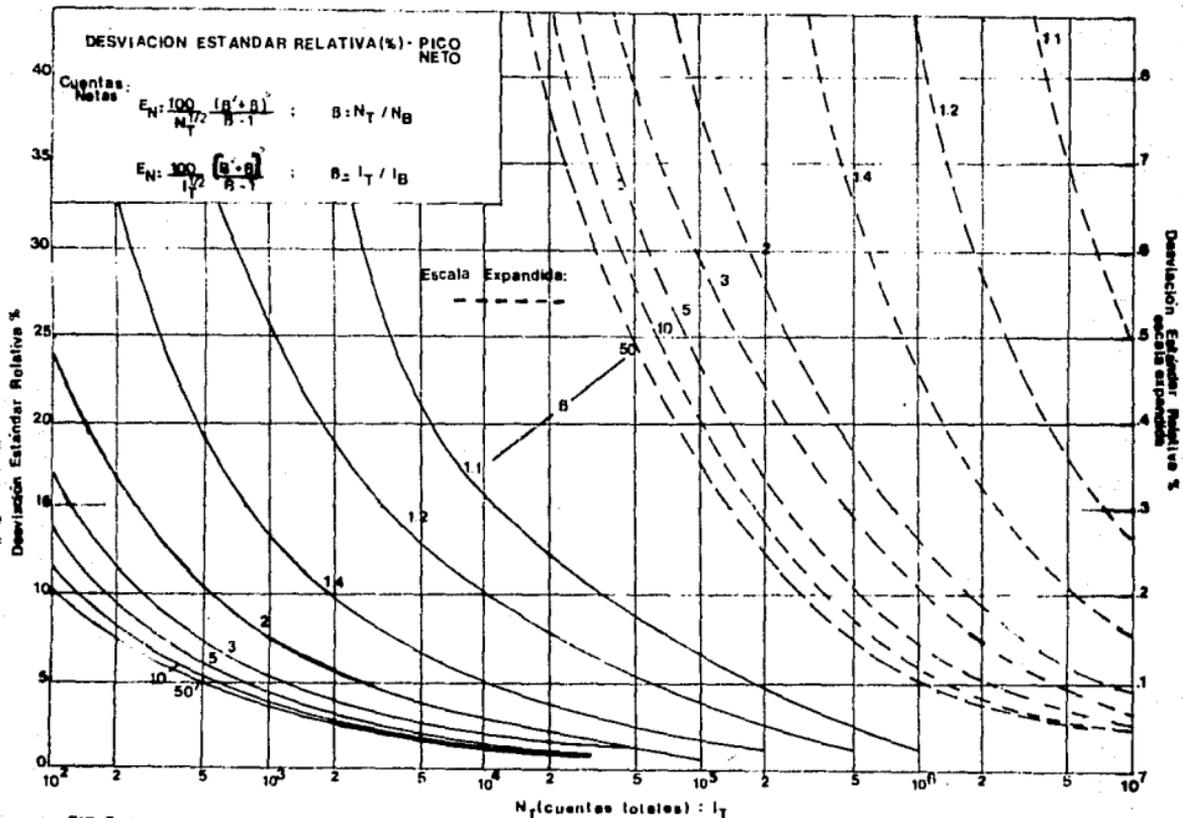


FIG. 7 Error Relativo de cuentas netas contra cuentas totales en el pico / cuentas del fondo.

El significado físico de "tiempo muerto" puede ser explicado fácilmente; si pensamos por ejemplo que, mientras se cuantifica un evento el tiempo utilizado en realizar esta actividad no puede emplearse en el registro de otro evento distinto, así que, al referirnos a la intensidad está involucrado el tiempo durante el cual se realiza el conteo, por lo tanto, habrá que incluir el tiempo muerto en el error asociado al conteo:

$$\% \text{ ERROR RELATIVO} = \frac{100}{\sqrt{(1-f)Nt}} * \frac{\sqrt{\beta(\beta-1)}}{\beta-1} \quad (7)$$

Donde f= % tiempo muerto.

Cuando las determinaciones se realizan en niveles muy bajos de concentración (análisis de trazas) debemos considerar el error de conteo estadístico como una base para poder determinar el límite mínimo de detección que tendrá el instrumento. En términos básicos el límite mínimo de detección se aproxima cuando la incertidumbre estadística en el fondo es de la misma magnitud que la información detectada, de esta forma, es recomendable no perder de vista este parámetro al momento de realizar cualquier análisis y principalmente si es a nivel de trazas.

### 3.2 INTENSIDAD DE UNA LINEA CARACTERISTICA

Ya que tanto el fondo como el pico de las líneas características son adquiridas simultáneamente en el espectro, consecuentemente no existe división alguna de tiempo entre el conteo del pico y el fondo, por lo que, para conocer la intensidad neta del pico se recurrirá a dos parámetros operacionales contenidos implícitamente en el analizador multicanal.

La selección de los canales límites que determinen el ancho del pico de integración (ventana), y la representación del fondo, son dichos parámetros. Puede demostrarse que el límite óptimo seleccionado para la integración del pico está relacionado con la proporción pico/fondo (P/B), así como del ancho del pico a la mitad de la altura (F W M o  $\Gamma$ ). Aislando un pico ideal simétrico para su análisis (Fig.8) tendremos que las regiones de fondo están simétricamente localizadas con respecto al centro del pico. La región del pico seleccionada está dada por:

$$B = \frac{n_p}{n_b} ( N_{s1} + N_{s2} ) \quad (8)$$

donde  $N_b$  es el número de cuentas ( $N_b/2$ ) en la región de fondo de baja energía; consecuentemente las cuentas netas del pico se estiman como:

# PICO IDEAL

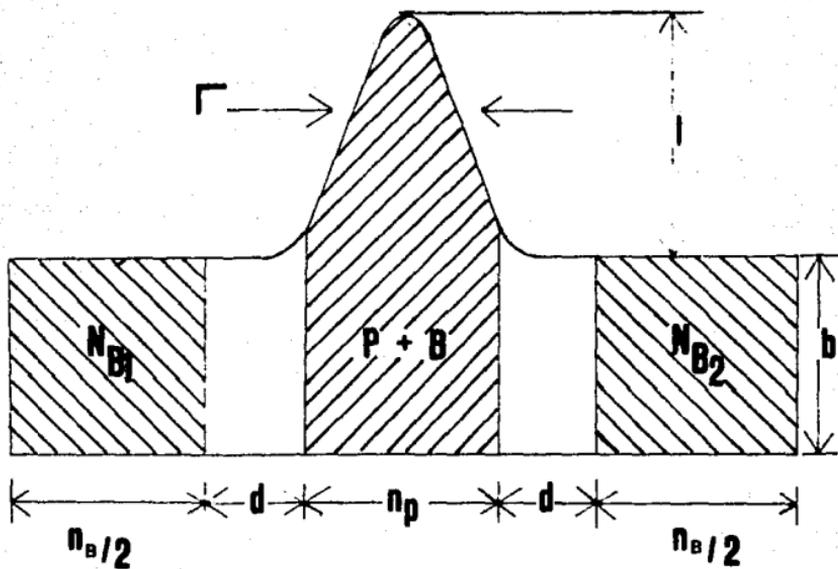


FIG. 8

$$P = Nr - \frac{n_p}{n_B} (Ns_1 + Ns_2) \quad (8)$$

Siendo el error en la estadística de conteo:

$$\sigma_p = \sqrt{P + B \left( 1 + \frac{n_p}{n_B} \right)} \quad (9)$$

Es importante mencionar que el número de cuentas netas corresponde al área bajo la curva del pico.

Es claro que si contamos con una computadora el procedimiento de integración lo realizará instantáneamente la máquina, dando resultados de número de cuentas netas y totales según se le pidan. Si no se cuenta con este aparato será necesario hacer la integración manualmente tomando en cuenta los conceptos anteriores.

### 3.3 ANALISIS CUALITATIVO

El objetivo principal del análisis cualitativo es la identificación de los elementos presentes en una muestra problema sin considerar la información cuantitativa que de ellos podemos obtener.

Todos los elementos generan una o más series de líneas de emisión característica, el número de líneas medidas dependen del rango y separación (resolución) del Espectrómetro . En general se pueden detectar la mayor parte de las líneas K y L y un poco menos a M ; siendo así, la selección de la línea de emisión característica del elemento en cuestión será la tarea principal del Espectrómetro de Rayos-X, teniendo por tanto que medir exactamente las energías de las diversas líneas espectrales y eliminar las interferencias que pueden ocurrir en la determinación. Las medidas de la energía pueden hacerse manualmente o mediante sistemas instrumentales automáticos que imprimen el espectro total ya corregido, así como otros resultados de interés.

En este tipo de análisis la preparación que requiere la muestra es casi innecesaria, además de tener como ventaja la rapidez de análisis que se efectua en decenas de segundos.

Para ilustrar físicamente el análisis cualitativo, a continuación se muestra un espectro típico de un espécimen analizado mediante Fluorescencia de Rayos-X- (Fig.9).

(ALT) Help File Calc Setup System Mode View (Page 1)

Acquire Start Time: 01:03:19 on Jan 01, 1988

Jan 01, 1988

01:03:30 pm

Region: 01

Mode: Full

Timer: Live

Scale: 2E

Group: Full

ROI No: 2

ROI: On

Gain: 8192

Offset: 0

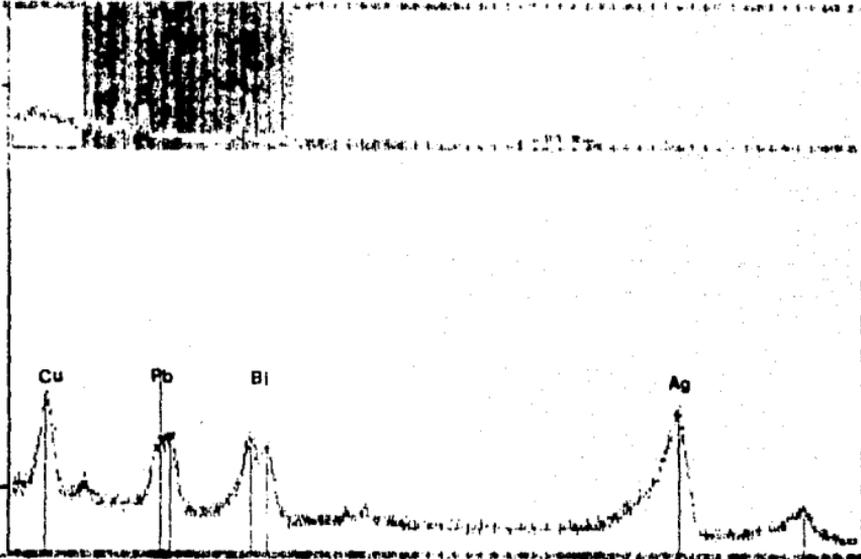
Adv: Add

Display: 2048

Overlap: Off

KeV: 10.68

Cts: 686



Preset: 00

Elapsed: 342

Real: 377

Dead: 67

ROI Int: 686 ± 25

Fig. 9 Identificación cualitativa de Cu, Pb, Bi y Ag mediante su espectro de emisión de Rayos-X

ROI: F9-5 ant F10-Loc All R-Logic ROI Display 101-Clear 100-Name

47

### 3.4 ANALISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo por emisión de Rayos-X involucra una serie de etapas que deben ser cuidadosamente controladas, si se quieren obtener resultados experimentales exactos. Existen tres etapas fundamentales en la determinación cuantitativa; siendo la primera la preparación de la muestra problema sometida al análisis, cuando sea necesario, segundo la excitación de una línea de emisión apropiada para cada elemento analizado y la determinación de la intensidad de ésta y tercero la conversión de la intensidad medida a una concentración elemental.

La dependencia de la intensidad de las líneas espectrales sobre el estado físico de la muestra es bien conocida; efectos como superficies rugosas, forma de partícula, tamaño de partícula y distribución de tamaño puede conducir a una relación no proporcional entre la intensidad espectral y la composición del elemento, por lo tanto la preparación de la muestra es un proceso importante de considerar si realmente se quiere obtener una análisis cuantitativo digno de confianza, orientándose principalmente por esta razón, las técnicas de preparación de la muestra a tener las siguientes características: reproducibilidad, exactitud, simplicidad, bajo costo y rapidez de preparación.

En algunos casos el análisis de muestras líquidas puede ser realizado rápida y fácilmente sin necesidad de realizar preparaciones a la muestra problema o en otros

casos con un mínimo de preparación (7).

En realidad la cuantificación comienza con la determinación de la intensidad (cuentas por unidad de tiempo) de la línea característica de Rayos-X.

Durante las determinaciones existen interferencias que provocan lecturas erróneas, por lo que, se deben eliminar en el proceso de cuantificación para obtener resultados más reales. Tres características perturban estas determinaciones: el fondo, el tiempo muerto y pueden presentarse interferencias de líneas de otros elementos.

El fondo puede deberse a la dispersión Bremsstrahlung o al Compton ; exhibiendo por tanto, una uniforme distribución en energía con muy pequeñas etapas en los bordes de absorción. El fondo está incluido en el pico de Rayos-X, que para ser determinado se debe sustraer (el fondo) para así obtener la intensidad real. Varios métodos de substracción de fondo han sido propuestos: entre otros el conocido como "transformada de Fourier" , en donde dos casos extremos son los más interesantes: fondo grande-pico pequeño y fondo pequeño - pico grande. En el primer caso la precisión estadística es determinada en el fondo y en el segundo caso la intensidad medida es poco afectada por el fondo.

El tiempo muerto es el tiempo durante el cual el sistema analítico rechaza la señal o no la recibe. Para la corrección del tiempo muerto han sido desarrollados dos esquemas principalmente. En el primero se usa un reloj de

tiempo vivo, en donde las cuentas son inhibidas mientras que el sistema de datos es insensible; en el segundo se utiliza un corrector de tiempo muerto, aquí el número de cuentas sin analizar se ponen en una escala de un registro auxiliar e instantáneamente se ajusta en el canal de cada cuenta analizada, así el número previamente obtenido en el registro auxiliar aumenta en esta cantidad.

Las interferencias causadas por otros elementos contenidos en la muestra es conocida como "efecto de matriz". Si los efectos de matriz se consideran constantes, entonces la concentración será aproximadamente una función lineal de la intensidad. Este método utiliza una serie de estándares de concentración conocida por lo que sus respectivas intensidades se ajustarán a una línea recta que puede utilizarse para calcular la concentración del elemento contenido en la muestra. De esta forma se supone que no hay efectos interelementales, siendo todos independientes entre sí, pudiéndose conocer la concentración con la siguiente expresión:

$$Y=C_0 + C_1X$$

donde: X es la intensidad y Y la concentración.  $C_0$  y  $C_1$  pueden obtenerse por regresión lineal de los datos.

Sin embargo una apreciación importante de la función del material estándar de referencia es realmente doble, la determinación de sensibilidad (la respuesta del instrumento

por unidad de carga en concentración) del Espectrómetro para un rango de energías utilizadas en la determinación y segundo establecer la relación entre la intensidad de los Rayos-X y la composición química para la evaluación de los efectos de matriz o para provisión de una curva de calibración.

Ya que los efectos de matriz son frecuentemente significativos, deben tomarse en cuenta algunas aproximaciones que permitan compensar sus efectos. Existen métodos que realizan esta tarea, por ejemplo el método "empírico" en donde la concentración de un elemento es una función cuadrática de la intensidad, además de estar influida proporcionalmente por el producto de la intensidad de la línea de cada uno de los otros elementos presentes. Así la concentración del elemento A está dada por :

$$C_A = B_{0A} + B_{1A}I_A(1 + \sum B_{1i}I_i) \quad (7)$$

donde I= intensidad, B= coeficientes de influencia.

Otro método incorpora los efectos de matriz por medio del cálculo de "coeficientes de influencia" mediante regresiones múltiples de calibraciones; así un número considerable de estándares son empleados en la calibración, en general un mínimo del doble del número de elementos a analizar. Como el número de interacciones de elementos se incrementa, la determinación del coeficiente de influencia por regresiones múltiples, y el cálculo de concentraciones e

intensidades es desconocido, se requiere la ayuda de una computadora.

Los métodos teóricos para reducir las intensidades medidas a valores de concentración utilizan métodos correctores para los efectos de matriz, usando relaciones teóricas que envuelven valores conocidos de coeficientes de absorción y producción de fluorescencia de los elementos relacionados en el análisis, así como formas matemáticas explícitas de distribución de intensidades de la radiación excitante. La complejidad matemática de los esquemas de reducción no son prácticos sin la ayuda de una computadora.

#### 4. GENERALIDADES DE PETROLEO

El petróleo extraído a la superficie de la tierra a partir de los pozos se denomina petróleo crudo, éste contiene  $H_2O$  de estrato con sales disueltas, gases de origen orgánico (desde  $CH_4$  hasta  $C_4H_{10}$ ) e inorgánico ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ), así como impurezas mecánicas (arena, arcilla, caliza).

##### 4.1 ORIGEN

El petróleo es un mineral combustible líquido difundido en la envoltura sedimentaria de la Tierra, de cuyo origen existen teorías que nos hablan de su formación a partir de las sustancias orgánicas que se encuentran en estado disperso en las rocas sedimentarias. Se considera que el principal material orgánico que se acumula en las rocas sedimentarias lo constituye los residuos muertos de la microflora y microfauna (plancton, bentos), que se desarrollan en el agua del mar y a los cuales se mezclan los restos de material orgánico enterrado sometidos a la acción del oxígeno y de las bacterias, descomponiéndose en un grado considerable y dando lugar a la formación de gases ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  y otros) y de productos líquidos solubles en agua. La parte del material orgánico inicial más estable respecto a las acciones química y bacterial queda en los sedimentos. Posteriormente a medida de sumergirse en el

grueso de las rocas sedimentarias, estas sustancias orgánicas, y durante el curso de muchos millones de años, a una profundidad de 1.5 a 3 Km y más, y/o en un medio reductor se someten a los efectos de temperaturas elevadas (aproximadamente hasta  $120^{\circ}$ ...  $150^{\circ}$  C) y de una presión de 10 a 30 MPa, así como a la acción catalítica de las rocas encajonantes y de modo principal, los lípidos (grasas, ceras, aceites), como resultado de los procesos térmicos y termocatalíticos se transforman en hidrocarburos del petróleo.

#### 4.2 COMPOSICION

Los elementos principales que integran todos los compuestos del petróleo son el carbono y el hidrógeno. El contenido de carbono y el de hidrógeno en diferentes petróleos oscila dentro de unos límites relativamente estrechos, constituyendo en promedio, para el carbono de 83.5 a 87 % y para el hidrógeno de 11.5 a 14 %. A la par del carbono e hidrógeno todos los petróleos contienen azufre, oxígeno y nitrógeno. El contenido de nitrógeno en los petróleos es pequeño ( de 0.001 a 0.3 % ); y el oxígeno oscila dentro de los límites de 0.1 a 1 %, sin embargo, en algunos petróleos altamente resinosos dicha proporción puede ser también mayor, y el azufre varía de menos de 0.1 % hasta más de un 5 %.

En cantidades muy pequeñas en los petróleos están presentes también otros elementos, principalmente metales: vanadio, níquel, hierro, magnesio, cromo, titanio, cobalto, potasio, calcio, sodio y otros. El contenido de estos elementos viene expresado por pequeñas fracciones de menos de uno por ciento.

#### 4.2.1 HIDROCARBUROS

En correspondencia con la composición por elementos la masa principal de los compuestos del petróleo está representada por hidrocarburos.

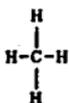
Los hidrocarburos presentes en el crudo de petróleo se clasifican en 3 tipos en general:

1. Parafinas
2. Naftenos
3. Aromáticos

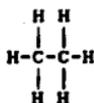
##### 4.2.1.1 PARAFINAS

La serie parafínica de los hidrocarburos se caracteriza por la regla de que los átomos de carbono se hallan unidos mediante enlaces sencillos y los otros están saturados con átomos de hidrógeno. La fórmula general para las parafinas es:  $C_n H_{2n+2}$ . El crudo de petróleo contiene moléculas hasta con 70 átomos de carbono y el número de hidrocarburos parafínicos posibles es muy alto.

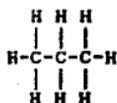
Algunas parafinas contenidas en el petróleo crudo son:



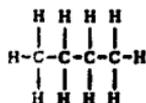
METANO



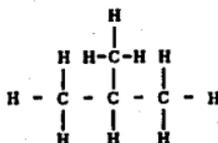
ETANO



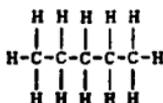
PROPANO



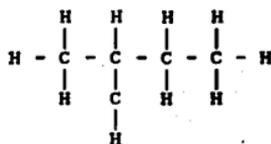
n-BUTANO



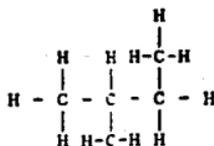
ISOBUTANO



n-PENTANO



ISOPENTANO



NEOPENTANO

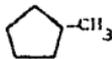
#### 4.2.1.2. NAFTAS

Se denominan naftas a los hidrocarburos cicloparafínicos en los que todos los enlaces disponibles de los átomos de carbono están saturados con hidrógeno. Hay muchos tipos de naftenos presentes en el crudo de petróleo pero, excepto para los compuestos de peso molecular más bajo, no se tratan generalmente como compuestos individuales, se clasifican de acuerdo con su intervalo de ebullición; se trata de hidrocarburos de estructura cíclica de la serie  $C_nH_{2n}$ .

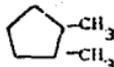
Naftenos contenidos en el crudo de petróleo son:



Ciclopentano



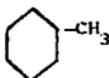
Metilciclopentano



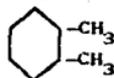
Dimetilciclopentano



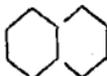
Ciclohexano



Metilciclohexano



Dimetilciclohexano



Decalina (decahidronaftaleno)

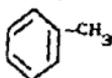
### 4.2.1.3 AROMATICOS

La serie aromática de hidrocarburos es química y físicamente muy diferente de las parafinas y naftenos. Los hidrocarburos aromáticos contienen un anillo bencénico el cual no está saturado, pero es muy estable, comportándose frecuentemente como un compuesto saturado; siendo de la serie:  $C_nH_n$ .

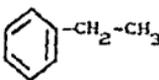
Hidrocarburos aromáticos en el crudo de petróleo:



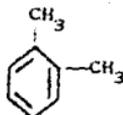
Benceno



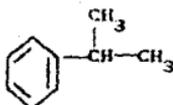
Tolueno



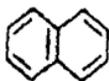
Etilbenceno



Ortoxileno



Cumeno



Naftaleno

Una parte considerable de los hidrocarburos del petróleo tienen estructuras mixtas; esto significa que en las moléculas de estos hidrocarburos existen distintos elementos estructurales, a saber: anillos aromáticos, anillos de cicloalcanos pentagonales y hexagonales y cadenas

de alcanos. Está claro que la combinación de estos elementos puede ser extraordinariamente variada, y el número de isómeros enorme.

#### 4.2.2 OXIGENO

La parte principal de oxígeno contenido en el petróleo entra en la composición de las sustancias resinosas, y tan sólo un 10 % aproximadamente de éste corresponde a los compuestos orgánicos ácidos: ácidos carboxílicos ( $C_n H_{2n+1} COOH$ ) y fenoles, el contenido de fenoles en el petróleo es insignificante (hasta de 0.1 %).

Los ácidos de petróleo forman sales no sólo con los álcalis caústicos, sino también con los óxidos de metales. En presencia de agua y a temperaturas elevadas reaccionan directamente con muchos metales, también formando sales, lo que provoca la corrosión de los aparatos metálicos. En este caso, corroen con mayor facilidad el plomo, zinc, cobre, en menor grado destruyen el hierro y el menos afectado es el aluminio. Está claro que, por esta causa, todos los ácidos de petróleo ( grasos, nafténicos y superiores) son impurezas nocivas y deben eliminarse de los productos de petróleo en el proceso de depuración.

#### 4.2.3 AZUFRE

Por su composición química los compuestos del petróleo que contienen azufre son muy diversos. En los petróleos se encuentran: azufre disuelto o en estado coloidal, sulfuro de hidrógeno disuelto, mercaptanos (tioles), sulfuros (tioéteres), polisulfuros, sulfuros cíclicos, derivados del tiofeno (1).

Los tipos más comunes de azufre en el petróleo están en forma de:

SULFURO DE HIDROGENO:      H-S-H

MERCAPTANOS:                H-S-R

Metil                            H-S-CH<sub>3</sub>

Bencil                          H-S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

SULFUROS:                    R-S-R

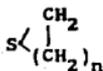
Metil                            CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>3</sub>

n-Butil                        C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-S-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

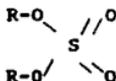
DISULFUROS:                R-S-S-R

Metil                            CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>

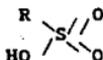
CICLOSULFURO



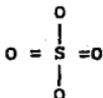
ALQUILSULFURO:



ACIDO SULFONICO:



SULFOXIDOS:



TIOFENO:



Las dificultades que presenta el petróleo que contiene azufre está agrupada por tres parámetros: corrosión, olor, y una pobre explosión característica de la gasolina.

La corrosión para productos terminales presenta poca dificultad porque la mayoría de los productos se usan a bajas temperaturas, temperaturas a las cuales sólo compuestos como el sulfuro de hidrógeno, el azufre libre y algunos de los sulfuros, disulfuros y quizás mercaptanos de bajo punto de ebullición son corrosivos hacia los metales

comerciales. Estos materiales de bajo punto de ebullición tienden a concentrarse en la gasolina por destilación, y aquí la inherente corrosión rara vez se encuentra en productos de alto punto de ebullición excepto ocasionalmente en kerosene. Así la corrosión por compuestos de azufre puede eliminarse por tratamiento con álcalis o por "dulcificación". En presencia de aire y humedad los gases de azufre producidos durante la quema de aceite pueden causar corrosión, como en tanques de acero, ductos, y tuberías exhaustivas de ingeniería o amortiguadores; pueden también estar presentes derivados del azufre corrosivos o inestables del ácido sulfúrico, utilizados en tratamiento de aceites como sulfatos álcalis y ácidos sulfónicos, pero son usualmente eliminados. Las dificultades reales están presentes cuando aceites con un alto porcentaje de azufre se calientan a temperaturas de  $260^{\circ}\text{C}$  para Cu o menos aún para acero ( $200^{\circ}\text{C}$ ). Esto puede ilustrarse por la presencia del dibencildisulfuro, un aditivo común en mecanismos de transmisión, el cual no es corrosivo al Cu a  $100^{\circ}\text{C}$  pero si a  $150^{\circ}\text{C}$ , se corroe el material si el lubricante no funciona apropiadamente. Los sulfuros (mono y di) se consideran inestables, mientras que los compuestos cíclicos como el tiofeno son estables. Gasolinas de carreras contienen primeramente mercaptanos,  $\text{H}_2\text{S}$ , y sulfuros, mientras que la gasolina craqueada usualmente contiene sólo pequeñas cantidades del mono y disulfuro.

El olor es más detestable en compuestos de bajo punto de ebullición o gaseoso como el  $H_2S$ , dióxido de azufre en gases de chimeneas, mercaptanos arriba de 6 carbonos (punto de ebullición arriba de  $200^{\circ} C$ ), sulfuros arriba de 8 carbonos ( $180^{\circ} C$ ) y disulfuros sólo metildisulfuros (p.e.  $117^{\circ} C$ ). La susceptibilidad o respuesta de la gasolina hacia el tetraetilplomo se perjudica grandemente por pequeñas cantidades de azufre presentes en ésta.

Los mercaptanos constituyen una impureza sumamente perniciosa para los productos comerciales, puesto que provocan la corrosión, especialmente en los metales no ferrosos, contribuyen a la formación de resinas en las gasolinas de craqueo y dan a los productos de petróleo un olor hediondo.

El azufre elemental, el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos como sustancias muy agresivas, constituyen la parte más indeseable del petróleo. Estas sustancias se deben eliminar totalmente en los procesos de depuración y controlar estrictamente su existencia en los productos comerciales.

El contenido de azufre en el petróleo tiene una gran importancia, porque los productos de su combustión son un peligro notable en el aspecto higiénico, dado que aún a pequeñas concentraciones provoca accidentes graves en la vida animal y vegetal.

El rango de azufre contenido en el petróleo crudo varia

de <1 hasta 8 % en crudos muy pesados. Un alto % de azufre significa que más de la mitad de los compuestos del crudo pueden contener azufre.

En el aspecto económico, ornamental y técnico, los ácidos sulfurosos y sulfúrico procedentes de la combustión del azufre de los combustibles, revisten singular importancia, en especial los óxidos de azufre contenidos en los humos de combustión del hidrocarburo, que, por contener agua procedente de la combustión del hidrógeno y poder alcanzarse el punto de rocío fácilmente, aún en los propios hogares de combustión o en los conductos de humos metálicos, se convierten en los correspondientes ácidos con ataque y destrucción de aquellos.

#### 4.2.4 NITROGENO

El petróleo contiene en promedio no más de 2 a 3 % de compuestos orgánicos nitrogenados, y su contenido máximo ( en los petróleos altamente resinosos) es de 10 %.

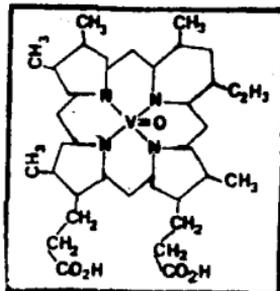
Los compuestos nitrogenados son lo suficientemente estables desde el punto de vista térmico, en especial, en ausencia de oxígeno, y no ejercen influencia notable sobre las cualidades de explotación de los productos de petróleo.

#### 4.2.5 METALES

En el petróleo se han podido identificar más de 40 diferentes elementos de minerales que se pueden dividir en 3 grupos:

1. Metales de valencia variable: V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pd, Ag, Ti.
2. Metales alcalinos y alcalino-térreos : Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg.
3. Tres halógenos y otros elementos: Cl, Br, I, Si, Al, Zn y otros.

Con pocas excepciones la forma química en la cual están presentes en el petróleo es desconocida; sin embargo, en el caso de las porfinas, éstas forman complejos estables con muchos metales que son precisamente los que se encuentran en trazas en el petróleo, y que actúan como venenos en los catalizadores en el proceso de refinación, por su acción interfacial y la formación de películas y goma estables, por ejemplo:



Vanadio porfírico.

El contenido en metales de crudo de petróleo puede variar desde unas pocas partes por millón hasta más de 1000 ppm y en contrapartida a sus concentraciones relativamente bajas, son de considerable importancia. Cantidades diminutas de algunos de estos metales (Ni, V, Cu ) pueden afectar seriamente las actividades de los catalizadores y dar lugar a un producto de valor inferior. Concentraciones de vanadio superiores a las 2 ppm en los combustóleos pueden dar lugar a corrosiones serias en los álabes de la turbina y al deterioro en el recubrimiento de hornos refractarios y chimeneas.

En la figura 10 se muestran los elementos encontrados en petróleo crudo.

#### 4.3 REFINACION Y UTILIDAD

Los petróleos procedentes de diferentes yacimientos se distinguen unos de otros por sus propiedades físicas (densidad, viscosidad) y químicas (contenido de azufre, de resinas, de parafina, composición de grupo). Las propiedades del petróleo determinan la orientación de su transformación, influyendo de modo decisivo en la calidad de los productos que se obtienen de éste. Esta es la razón por la cual es importante clasificar los petróleos en dependencia de su naturaleza química y las propiedades.

# Tabla Periodica de los Elementos

<b>H</b>	<b>METALES LIGEROS</b>										<b>NO METALES</b>						
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>		<b>N</b>	<b>O</b>		
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>METALES PESADOS</b>										<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>		<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>		<b>Mo</b>				<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>		<b>Sn</b>	<b>Sb</b>		<b>I</b>	
	<b>Ba</b>				<b>W</b>					<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>			
	<b>Ra</b>	<b>TIERRAS RARAS</b>															
	<b>La</b>	<b>Ce</b>		<b>Nd</b>													
				<b>U</b>													

Fig. 10 Elementos encontrados en el petroleo crudo

Para separar el petróleo en grupos y fracciones más o menos homogéneas se aplican los más diversos procedimientos. A éstos pertenecen: destilación simple, destilación fraccionada, adsorción-desorción, termofusión, extracción, cristalización, obtención de complejos sólidos, difusión a través de las membranas y otros.

Los productos que se obtienen durante la refinación del petróleo, como alcanos, y alquenos ligeros, parafina líquida y sólida e hidrocarburos aromáticos individuales representan valiosa materia prima para la ulterior transformación química (síntesis petroquímica).

Como resultado de la transformación del petróleo se obtienen más de 600 diferentes productos derivados de éste. Los productos pueden dividirse en los siguientes grupos principales que se diferencian por la composición las propiedades y los campos de aplicación:

1. Combustibles líquidos
2. Aceites de petróleo
3. Lubricantes plásticos
4. Parafinas y cerasinas
5. Betunes
6. Carbono técnico (hollín)
7. Coque de petróleo
8. Aditivos a los combustibles y a los aceites
9. Hidrocarburos aromáticos
10. De distinto empleo

Durante la refinación del petróleo se produce la destrucción de metales, de los cuales están hechos los aparatos, el equipo y las tuberías, provocada por la corrosión. La corrosión causa pérdidas de dinero extraordinarias, principalmente debido a:

a. Compuestos que contienen azufre y que están presentes en la mayoría de los petróleos refinados actualmente, durante la transformación de los petróleos sulfurados se separa una cantidad grande de sustancias con actividad corrosiva a saber, sulfuro de hidrógeno y mercaptanos.

b. El ácido de petróleo

c. Compuestos clororgánicos

La presencia simultánea de varios componentes agresivos lleva a la aceleración de los procesos de corrosión, que se desarrollan con máxima intensidad en los condensadores-refrigeradores-, en la parte superior de las columnas de fraccionamientos, en los tubos de hornos y en las tuberías de los residuos calientes.

## II. METODO EXPERIMENTAL

Una vez que han quedado perfectamente definidos los principios teóricos que rigen el análisis de los Rayos-X de Fluorescencia enfocaremos nuestra atención a la metodología llevada en la práctica del análisis elemental, describiendo así sus partes fundamentales.

### 1.1 EQUIPO

Equipo utilizado:

*Fuente:* Am-241 con una energía de emisión de 59.57 Kev, vida media de 458 años y 40 mCi de actividad.

*Detector:* Germanio Hiperpuro de alta resolución ( 180 eV en el pico de  $Fe^{55}$  -5.9 Kev-), con preamplificador acoplado.

*Fuente de Alto Voltaje:* ORTEC 456 ( 0 - 3 KV)

*Amplificador:* ORTEC 450

*PC + TARJETA:* GAMMA 88, Tarjeta "The Nucleus" PCA-II de 8000 canales.

*Impresora:* Star Micronics, Multi-Font NX-1000II.

#### 1.1.1 ARREGLO DETECTOR-MUESTRAS

Ya que el detector con el cual se dispone no cuenta con

un contenedor de muestras líquidas, nos vimos en la necesidad de diseñar uno que se adecuara a nuestras posibilidades, así pues, el contenedor está formado por un cilindro de PVC de 3'' de diámetro cuyas tapas son dos películas de Mylar especial para Rayos-X (libre de impurezas), perforándose un pequeño orificio en un extremo del cilindro para permitir una entrada de la muestra más accesible.

En la Fig. 11 se muestra esquemáticamente la forma del contenedor utilizado; así como su acoplamiento con el detector Ge-Hp.

Cabe mencionar que, aún cuando el material del contenedor provoca la emisión de Rayos-X característicos de sus elementos constitutivos, esta diferencia no causa desviaciones o errores importantes en los datos experimentales, puesto que su influencia a lo largo de todo el trabajo es la misma, siendo por tanto constante y fácilmente eliminada. Por otro lado se presenta la dispersión de los Rayos-X característicos debidos a la geometría del contenedor, que prácticamente es insignificante.

Una vez que se especificaron las características del contenedor falta fijar el espesor adecuado para las determinaciones experimentales. Para poder seleccionar el espesor óptimo se toma como criterio el "efecto de matriz", que influye determinadamente en los resultados

REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL ARREGLO DETECTOR CONTENEDOR

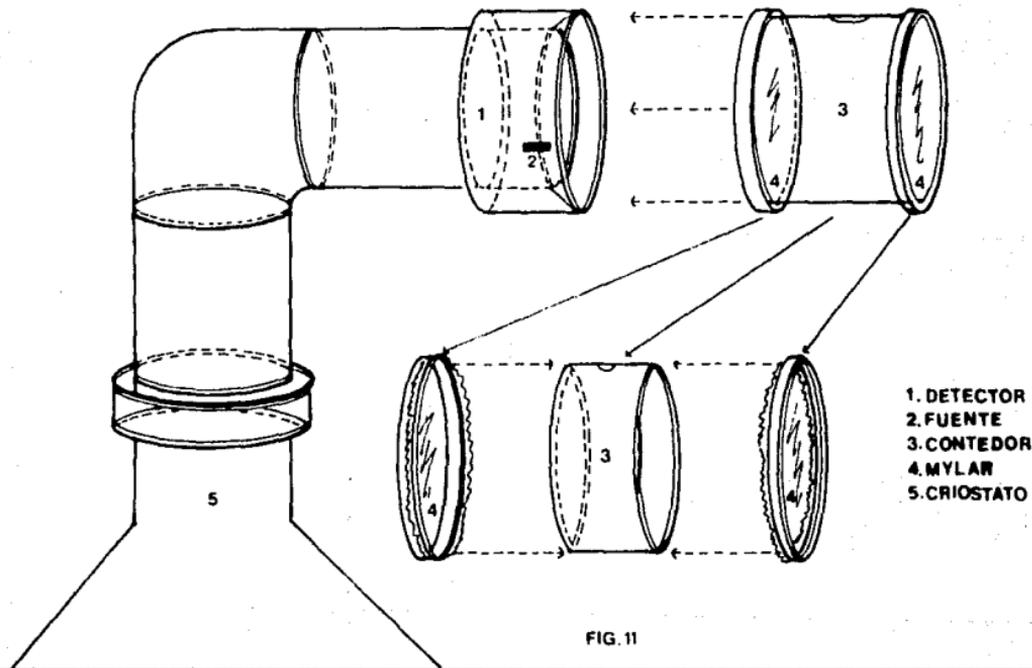


FIG. 11

experimentales, por tanto se hicieron varios contenedores de diferentes espesores: 5.6 cm, 3.8 cm, 2.8 cm, 1.4 cm, y de esta forma se tomaron lecturas de cada uno, conteniendo petróleo de la muestra codificada como (1), en un tiempo de conteo de 1000 segundos.

Teóricamente existe un máximo de cuentas netas a un espesor dado, puesto que, cuando el espesor es cero el conteo también lo es, y a medida que aumenta éste, el número de cuentas es mayor hasta alcanzar un punto máximo, a partir del cual el conteo disminuye hasta hacerse asintótico a un valor dado, este comportamiento es causado por la alta dispersión y absorción de los Rayos-X a través del material.

Fig. 12.

Experimentalmente se obtuvo la siguiente información:

TABLA 1

ESPESOR DEL CONTENEDOR CONTRA NUMERO DE CUENTAS NETAS

ESPESOR cm	CUENTAS NETAS
5.6	60527 ± 1093
3.8	70926 ± 1127
2.8	83748 ± 1277
1.4	307780 ± 1405

ESPESOR OPTIMO DEL CONTENEDOR

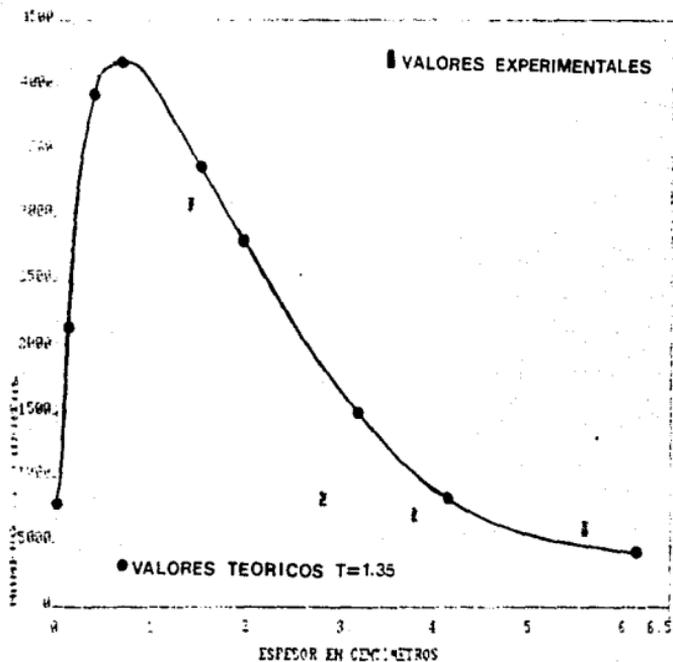


FIG. 12 ESPESOR OPTIMO DEL CONTENEDOR: CURVA TEORICA Y EXPERIMENTAL

Construyendo una gráfica con los datos de la Tabla comprueba que el comportamiento seguido experimentalmente es semejante al teórico, sólo que, en el caso experimental no aparece la primera parte de la curva teórica, puesto que, la manipulación de espesores pequeños es muy engorrosa y poco práctica, por tanto experimentalmente se utilizará el espesor más angosto (1.4 cm) con que se cuenta, ya que el llevar a cabo las determinaciones con espesores aún más estrechos es casi imposible, debido a la dificultad que se presenta al momento de manipular las muestras. Así pues, todas las determinaciones se realizarán en el contenedor de espesor igual a 1.4 cm, con una capacidad aproximada de 58 cm<sup>3</sup>.

Conjugando así todo el equipo experimental ya mencionado queda finalmente integrado de la forma en que se representa en la Fig. 13.

#### 1.1.2 CALIBRACION DEL EQUIPO

Antes de utilizar cualquier equipo es necesario efectuar las conexiones necesarias y calibrarlo, es decir "estandarizarlo". En el caso particular del Espectrómetro de Rayos-X la parte fundamental del aparato es el detector, por tanto para efectuar su calibración se obtiene el espectro de la fuente de Am-241 que contiene suficientes picos de energías conocidas, así pues relacionando el número de canal

DIAGRAMA DE BLOQUES DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

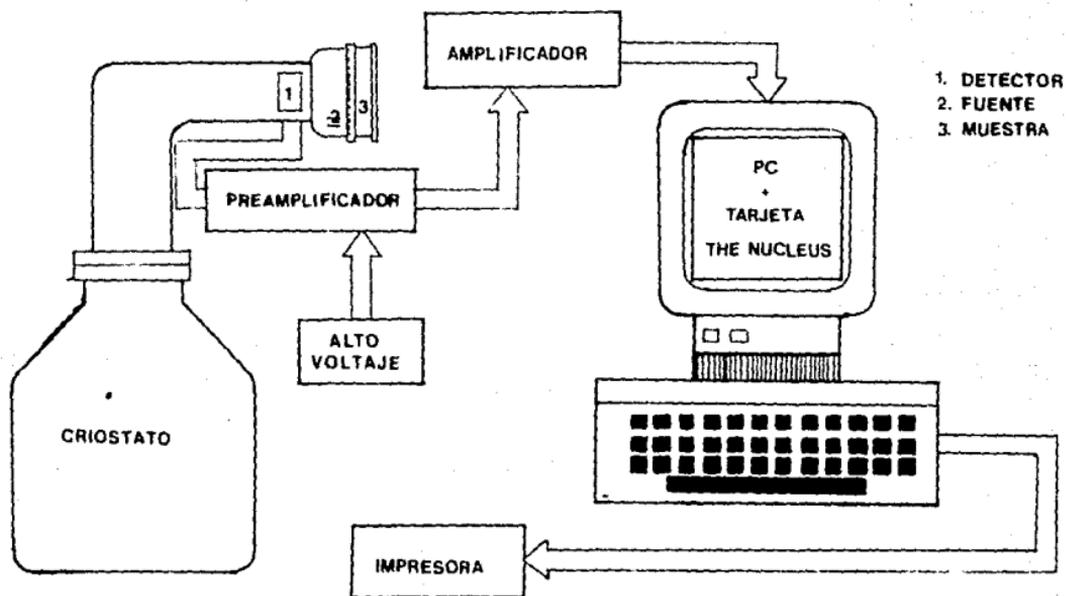


FIG. 13

con la energía de los fotopicos del Am-241 se calibra el aparato de acuerdo a como el programa "The Nucleus" lo indica, quedando así perfectamente calibrado nuestro sistema. En la Fig. 14 se muestra el espectro de calibración del Am-241 utilizado para todas las determinaciones.

## 1.2 ANALISIS EXPERIMENTAL

Para que la precisión del análisis experimental alcance resultados óptimos es necesario disponer de patrones (estándares) de calibración que se aproximen considerablemente a las muestras en composición química y física; de esta manera las lecturas de las muestras están corregidas automáticamente para cualquier absorción pequeña por acción de reactivos y del disolvente. Por último, con los datos de intensidad para las diferentes concentraciones de las series patrón se construye una curva de calibración en la cual se determinan las concentraciones de las muestras desconocidas.

### 1.2.1 SOLUCIONES ESTANDAR

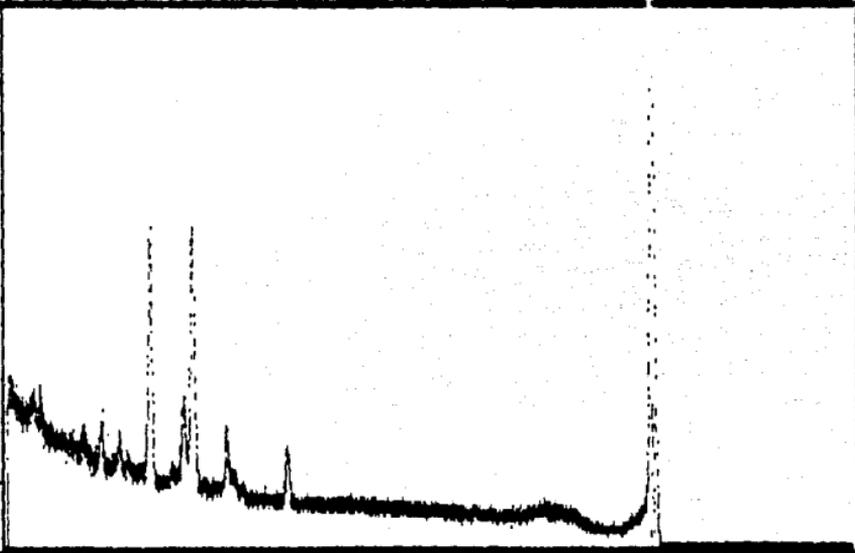
El objetivo de contar con soluciones estándar consiste en llevar a cabo las mismas operaciones analíticas que se realizan con la muestra objeto de análisis, pero sobre una solución que contenga una cantidad conocida del

Acquire Start Time: 11:32:13 am Feb 27, 1991

Jun 11, 1991  
5:14:38 pm

Acquire: Off  
Mode: PHA  
Timer: Live  
Scale: 2K  
Group: Full  
Roi No: None  
Roi: On  
Gain: 8192  
Offset: 0  
Ade: Add  
Display: 8192  
Overlap: Off

KeV: 0.93  
Cts: 0



Preset: 00 Elapsed: 1619 Real: 1677 Dead: 0%

**Fig.14 Espectro de Americio (Am-241)**

Filename: faby1.spm

F1-Acquire F2-Erase F3-Preset F4-Expand F5-Ident F6-Load F7-Save Esc-ROI

BZ

constituyente buscado (solución estándar); así pues la solución patrón deberá tener dentro de lo posible una composición análoga a la de la muestra problema; de acuerdo a esto, es lógico pensar que las características de una solución estándar deben ser especiales, es decir tendremos que conocer la composición exacta de todos los elementos que la componen. Y ya que, para nuestro trabajo experimental es indispensable tener perfectamente definidos estos parámetros recurriremos al uso de estándares elaborados comercialmente. En este caso se contó con soluciones conocidas como Estándares: CONOSTAN e HIDROCARBON. El objeto de utilizar este tipo de soluciones ya elaboradas es evitar al máximo los errores que posiblemente pudieramos tener en la elaboración de las muestras patrón, que perjudican la precisión de nuestros resultados experimentales.

A continuación se describen detalladamente cada una de las soluciones estándares que fueron usadas en este trabajo.

Las soluciones utilizadas fueron:

1. Solución Estándar CONOSTAN METALLO-ORGANICSTANDARDS S-21 (CONOCO OIL. CO.) MULTIELEMENTAL (Ag, Al, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Ca) con una concentración de 500 ppm (0.05%) (11).

2. Solución HIDROCARBON STANDAR RESIDUAL al 10 %  $\pm$  0.1 en peso de AZUFRE (11).

3. Xileno (11), Reactivo; "Baker Analyzed" con las siguientes especificaciones:

- Color (APHA) 5
- Rango de ebullición 127-130° C
- Residuo de Evaporación 0.0007 %
- Compuestos Sulfurosos 0.0015 %
- Agua 0.0170 %

Las soluciones patrón se prepararon adicionando CONOSTAN Multielemental o HIDROCARBON STANDAR DE AZUFRE al XILENO (1). Ya que sería muy engorroso mostrar todos los cálculos, así como describir las manipulaciones que se efectuaron en la elaboración de los estándares, únicamente se mostrarán las concentraciones de cada solución patrón elaborada, a este respecto se incluye la Tabla II que relaciona toda la información pertinente.

TABLA II  
COMPOSICION DE LAS MUESTRAS PATRON

AZUFRE:

PATRON	CONCENTRACION % EN PESO
1	10
2	8
3	5
4	4
5	2
6	1

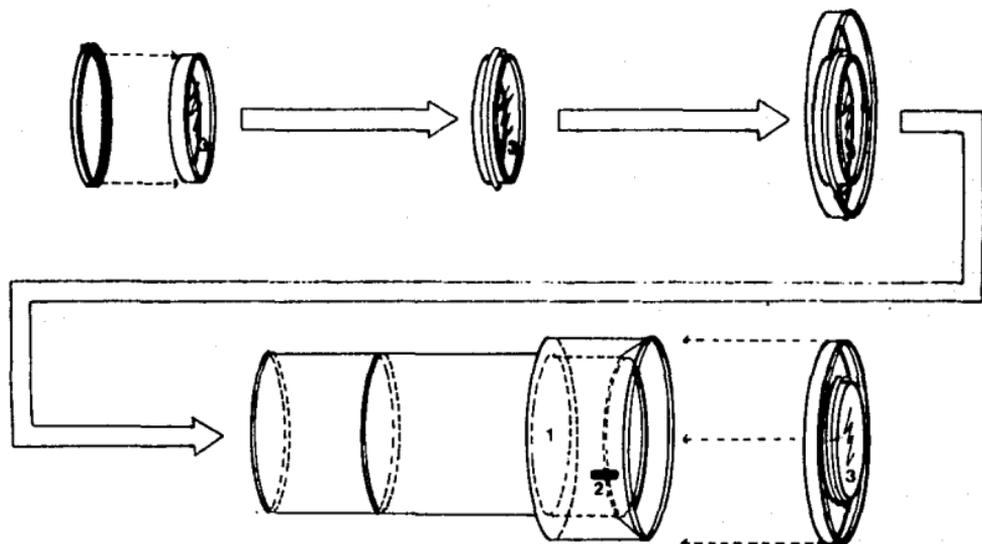
**METALES:**

ELEMENTO	PATRONES						
	A	B	C	D	E	F	G
V	500	250	100	50	20	5	1
Cr	500	250	100	50	20	5	1
Mn	500	250	100	50	20	5	1
Fe	500	250	100	50	20	5	1
Ni	500	250	100	50	20	5	1
Cu	500	250	100	50	20	5	1
Zn	500	250	100	50	20	5	1
Pb	500	250	100	50	20	5	1
Ag	500	250	100	50	20	5	1
Cd	500	250	100	50	20	5	1
Sn	500	250	100	50	20	5	1
Ba	500	250	100	50	20	5	1

Como desafortunadamente se tienen cantidades muy pequeñas de las muestras estandar (<5ml), debido a su elevado costo, el contenedor diseñado para las muestras de petróleo no es conveniente para los estándares, por esta causa se utilizará en estas determinaciones un cilindro de 4 cm de diámetro y de 0.4 cm de espesor (PVC), cuyas tapas son una película de Mylar sujetadas a presión por un aro del mismo material del cilindro. Ver Fig. 15.

Las dimensiones se diseñaron en función de las cantidades disponibles de estándares, así como de las condiciones de manipulación que se presentan en la experimentación, por esta razón no se efectuó la determinación de un espesor óptimo, pues la limitación de la cantidad disponible de estándares nos impedía realizar tal estudio.

ARREGLO EXPERIMENTAL DETECTOR - CONTEADOR PARA LAS MUESTRAS PATRON



- 1. DETECTOR
- 2. FUENTE
- 3. CONTENEDOR

FIG. 15

Una vez efectuadas las soluciones patrón, se analizan en el Espectrómetro de Rayos-X con un tiempo de conteo de 1800 segundos, obteniéndose de esta forma el respectivo espectro de emisión de cada solución estándar. (Ver resultados experimentales).

Es importante mencionar que esta variación de geometría y tiempo de conteo entre las muestras y los estándares serán tomados en consideración al momento de evaluar los datos experimentales.

#### 1.2.2 MUESTRAS DE PETROLEO

Para efectuar un trabajo experimental más rico y provechoso se utilizaron diferentes clases de petróleo Mexicano que se obtienen en diversas regiones de nuestro país; adquiridas gracias a donaciones del Instituto Mexicano del Petróleo.

Cada muestra fue analizada por Espectroscopía de Absorción o mediante el método ASTM-D-2622 (caso del AZUFRE) en el IMP, por tanto se tienen algunos datos disponibles de metales analizados, así como del azufre, resultando provechosos como medio de comparación de algunas de nuestras determinaciones; así pues en la Tabla III se desglosan los diversos tipos de petróleo utilizados:

TABLA III

PETROLEOS ANALIZADOS

MUESTRA	TIPO DE PETROLEO	LUGAR DE PROCEGENCIA
1	MAYA	VERACRUZ
2	OLMECA	VERACRUZ
3	NARANJOS	VERACRUZ
4	ARENQUE	VERACRUZ
5	ALTAMIRANO	TAMAULIPAS
6	EL PLAN	VERACRUZ
7	CUICHAPAN	VERACRUZ

Datos obtenidos en el IMP:

MUESTRAS	CONCENTRACIONES				
	Cu	Fe	Ni	V	S(%)
1	1.40	10.20	41.8	191.00	4.35
2	<0.01	<0.01	0.2	0.92	0.80
3	0.20	6.40	31.7	148.00	3.45
4	0.10	0.70	8.2	42.3	2.56

Debido a las características particulares del petróleo es innecesario efectuar cualquier tratamiento de la muestra antes de ser analizada, así pues, las lecturas se hace directamente en el petróleo, en un tiempo de 1000 segundos (3,11).

Todos los resultados obtenidos se incluyen completamente en el próximo capítulo.

### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Un buen trabajo experimental está determinado por los resultados que se obtengan; no obstante si estos datos no son codificados adecuadamente el análisis o manipulación que se debe realizar a partir de éstos será complicado y puede llevarnos a cometer errores; por tanto el presente capítulo consta únicamente de los resultados experimentales obtenidos en cada etapa del experimento.

#### 1.1 SOLUCIONES ESTANDAR

Los espectros de emisión de todas las muestras estándar no se presentan totalmente para evitar un papeleo excesivo, condensando la información obtenida de éstos posteriormente, así pues, a continuación únicamente se incluyen los espectros de algunas de las muestras patrón. Ver Fig. 16 a 19.

El conteo obtenido para cada muestra estándar se presentan en la Tabla IV:

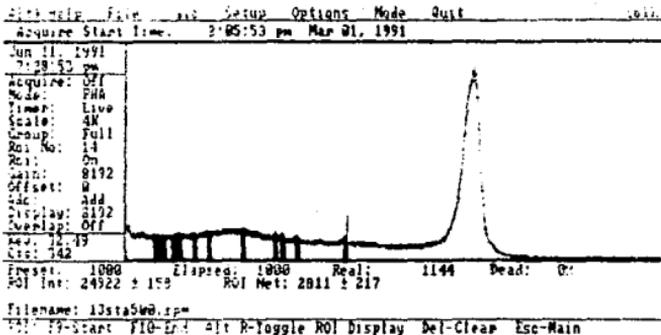


FIG. 16 ESPECTRO DE ESTANDAR "A" (METALES-500 ppm)

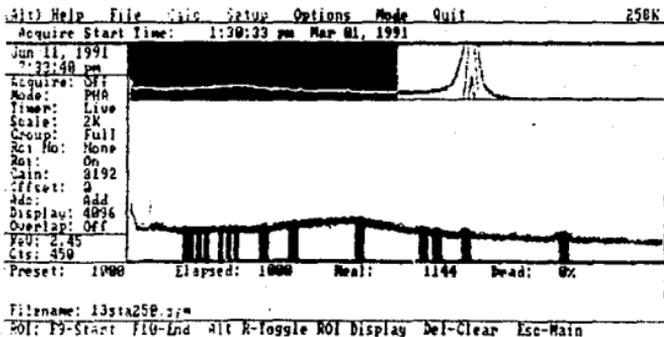


FIG. 17 ESPECTRO DE ESTANDAR "B" (METALES-250 ppm)

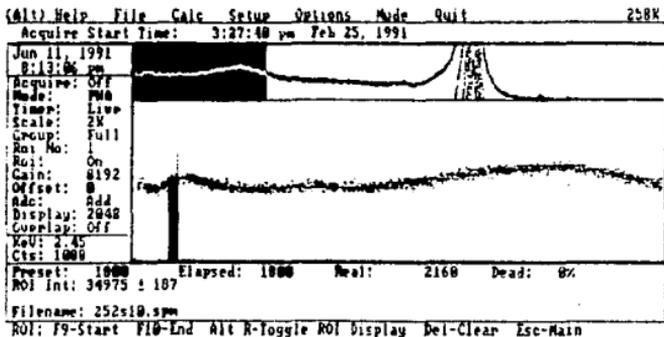


FIG.18 ESPECTRO DEL ESTANDAR "1" CAZUFRE 10 %

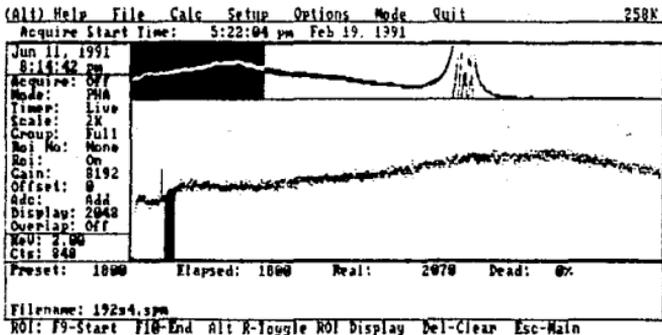


FIG.19 ESPECTRO DEL ESTANDAR "4" CAZUFRE 4 %

TABLA IV

COMPOSICION VS CUENTAS NETAS DE MUESTRAS ESTANDAR

AZUFRE:

CONCENTRACION % PESO	CUENTAS NETAS
10	34975 ± 187
8	33095 ± 180
5	30502 ± 175
4	29196 ± 171
2	27331 ± 167
1	27331 ± 165

METALES:

ELEMENTO	CUENTAS NETAS		
	A	B	C
V	1405±166	975±162	586±173
Cr	793±164	401±162	372±174
Mn	520±166	446±161	400±176
Fe	913±167	542±162	410±178
Ni	645±169	494±164	410±178
Cu	660±169	474±164	395±178
Zn	610±169	464±165	376±177
Pb	1400±242	1047±235	972±252
Ag	1917±240	1117±228	519±239
Cd	3066±231	1114±222	1076±431
Sn	3150±227	2140±215	1045±224
Ba	2811±217	1315±209	1123±214

CUENTAS NETAS

ELEMENTO	D	E	F	G
V	440±121	412±156	413±127	263±110
Cr	321±122	264±154	244±126	240±125
Mn	358±123	350±154	345±128	343±126
Fe	326±124	346±156	298±128	200±126
Ni	326±127	324±158	315±128	312±129
Cu	382±127	350±159	333±132	323±128
Zn	364±126	335±158	310±132	306±129
Pb	531±183	522±171	452±190	442±133
Ag	477±177	379±164	332±182	318±176
Cd	673±172	631±208	517±175	385±177
Sn	713±164	622±200	484±170	460±165
Ba	629±157	582±190	510±162	462±155

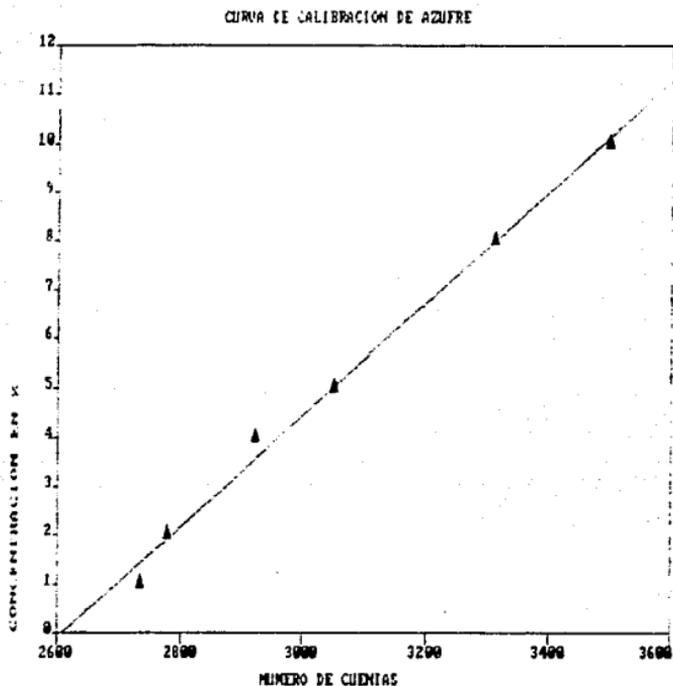
A partir de los datos: cuentas netas-concentración de los estándares se construyen las curvas de calibración para cada elemento analizado. En la Fig. 20 tenemos la curva de calibración para el Azufre.

Ya que sería muy engorroso mostrar todas las curvas de calibración obtenidas para cada elemento, únicamente proporcionaremos las ecuaciones de cada uno de ellos en la Tabla V que se muestra a continuación:

TABLA V

ECUACIONES DE CALIBRACION

ELEMENTO	ECUACION DE CALIBRACION	INDICE DE CORRELACION
S	$k = -25.5700 + 0.0009 * C$	0.9957
V	$ppm = -143.008 + 0.4383 * C$	0.9842
Cr	$ppm = -228.154 + 0.9405 * C$	0.9199
Mn	$ppm = -925.891 + 2.6849 * C$	0.9717
Fe	$ppm = -200.283 + 0.7669 * C$	0.9272
Ni	$ppm = -462.330 + 1.4663 * C$	0.9746
Cu	$ppm = -526.115 + 1.5666 * C$	0.9847
Zn	$ppm = -544.734 + 1.7071 * C$	0.9925
Pb	$ppm = -233.529 + 0.4722 * C$	0.8860
Ag	$ppm = -98.127 + 0.3129 * C$	0.9859
Cd	$ppm = -74.328 + 0.1929 * C$	0.9279
Sn	$ppm = -79.762 + 0.1744 * C$	0.9826
Ba	$ppm = -99.413 + 0.2171 * C$	0.9676



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(-2.987E+01) + (1.178E-02) X$$

THE VARIANCE = 7.352E-02

FIG. 20 CURVA DE CALIBRACION DE AZUFRE

## 1.2 MUESTRAS DE PETROLEO

Al igual que en el caso de los estándares, en las muestras de petróleo sólo se incluyen algunos de los espectros obtenidos (Ver Fig. 21-24), condensándose todos los datos en tablas que nos proporcionan mayor información que el simple espectro.

Una vez obtenidos los espectros de las distintas muestras de petróleo, el paso a seguir es determinar que elementos están presentes en cada una de estas muestras. La identificación se hace localizando primeramente puntos en donde existan picos (cuentas netas) en el espectro y cotejando las energías a las cuales están localizadas esos picos para compararlos con los datos teóricos (energía); concluyendo así de que elemento se trata y que intensidad (cuentas netas) tiene la muestra. Puede ocurrir que visualmente no se distinga algún pico, pero mediante la búsqueda de las cuentas netas tendremos la suficiente información para poder determinar si hay o no un elemento en la muestra, y con la ayuda de la computadora este trabajo se simplifica aún más.

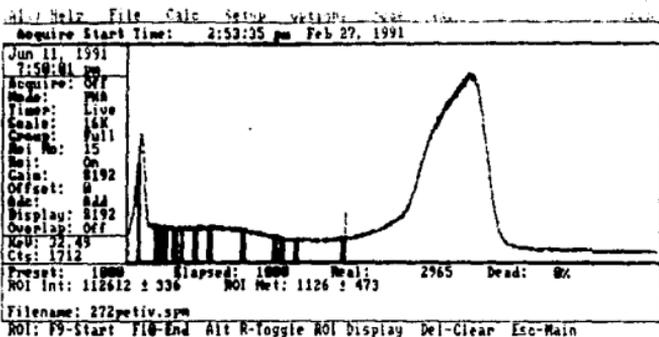


FIG. 21 ESPECTRO DE LA MUESTRA DE PETROLEO "2" (COLMECHA)

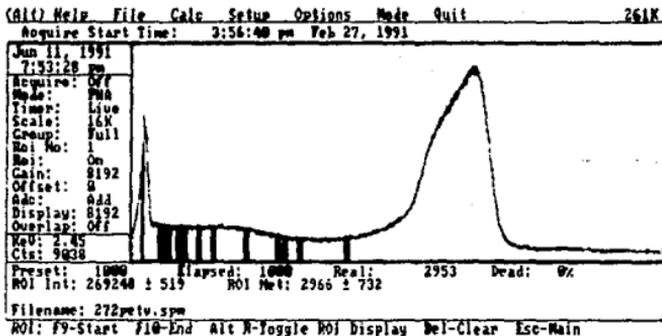


FIG. 22 ESPECTRO DE LA MUESTRA DE PETROLEO "7" (CUICHAPAND)

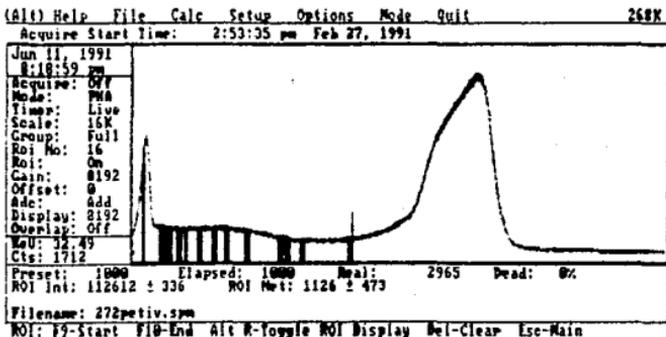


FIG. 23 ESPECTRO DE LA MUESTRA DE PETROLEO "4" (CARENQUE)

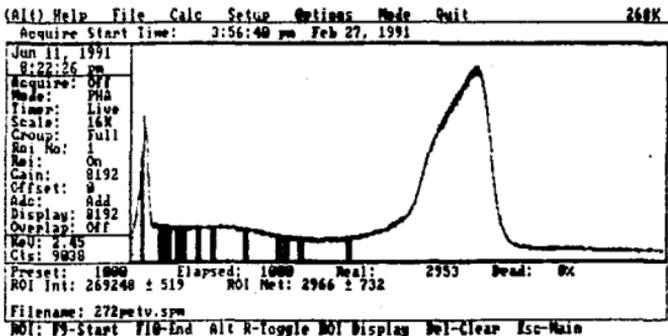


FIG. 24 ESPECTRO DE LA MUESTRA DE PETROLEO "5" (CALTAMIRANO)

TABLA VI

CUENTAS NETAS EN MUESTRAS DE PETROLEO

MUESTRAS

cuentas netas

ELEMENTO	1	2	3	4
S	624465±556	137144±548	506118±548	382197±512
V	688±418	1325±124	1156±424	398±422
Cr	1392±413	1181±420	1181±420	945±421
Mn	917±411	1175±417	1175±417	958±415
Fe	7691±408	914±414	4923±414	950±415
Ni	16241±404	429±124	12393±571	3439±621
Cu	1012±403	357±121	407±224	371±179
Zn	1598±402	1007±412	1719±411	1517±409
Pb	1657±566	2160±578	2331±577	1308±578
Ag	2159±482	1574±493	1439±493	1623±490
Cd	1814±472	1281±481	1073±481	1796±479
Sn	1118±455	1172±466	1257±466	1051±462
Ba	1255±462	1067±470	1067±470	1126±473

MUESTRAS

cuentas netas

ELEMENTO	5	6	7
S	269248±519	255198±505	326605±571
V	1780±419	1262±432	945±424
Cr	1238±416	1066±429	1487±419
Mn	1005±414	912±427	1045±417
Fe	922±411	1052±425	1043±415
Ni	1161±407	942±421	909±411
Cu	901±406	1510±420	916±410
Zn	888±405	1410±417	968±408
Pb	1662±573	1925±586	1595±577
Ag	1037±489	2005±486	1542±484
Cd	1714±475	1175±474	1215±473
Sn	1884±461	1487±461	2561±456
Ba	1954±470	1029±482	1863±471

### 1.3 TRATAMIENTO DE DATOS

Teniendo ya las ecuaciones de calibración de cada elemento, así como la identificación y conteo de los elementos presentes en las muestras de petróleo, entonces podemos determinar las concentraciones de estos elementos en el petróleo. Pero ya que hay ciertas diferencias entre el contenedor y tiempo utilizados tanto en las muestras estándar como en las de petróleo, es necesario ajustar las ecuaciones de calibración para que contemplen estos parámetros.

Las ecuaciones de calibración se ajustarán mediante correlaciones lineales multiparamétricas, esto con el auxilio de un programa de computación, de tal forma que a partir de estas ecuaciones podamos obtener la concentración de cada elemento en el petróleo (3).

A continuación se muestran las ecuaciones de calibración debidamente ajustadas para cada elemento.

**TABLA VII**  
**AJUSTE DE ECUACIONES DE CALIBRACION**

ELEMENTO	ECUACION AJUSTADA
----------	-------------------

S	$\% = 0.1849 + 7.16 \times 10^{-6} \cdot C$
V	ppm = $-51.4829 + 0.157779 \cdot C$
Cr	ppm = $-4.1068 + 0.01693 \cdot C$
Mn	ppm = $-0.1629 + 0.00047 \cdot C$
Fe	ppm = $-0.3585 + 0.00138 \cdot C$
Ni	ppm = $-0.8276 + 0.00262 \cdot C$
Cu	ppm = $-0.9470 + 0.00282 \cdot C$
Zn	ppm = $-0.9751 + 0.00306 \cdot C$
Pb	ppm = $-0.3394 + 0.00062 \cdot C$
Ag	ppm = $-0.0391 + 0.00012 \cdot C$
Cd	ppm = $-0.0216 + 0.00005 \cdot C$
Sn	ppm = $-0.0275 + 0.00006 \cdot C$
Ba	ppm = $-0.4951 + 0.00108 \cdot C$

A partir de estas ecuaciones obtenemos las concentraciones de cada elemento contenido en las muestras de petróleo, presentadas en la siguiente tabla:

TABLA VIII  
COMPOSICION DE PETROLEO

ELEMENTO PP#	MUESTRA						
	1	2	3	4	5	6	7
V	193.00	0.96	150.00	42.90	229.00	147.00	97.50
Cr	19.50	15.90	15.90	11.90	16.80	13.90	21.00
Mn	0.27	0.40	0.40	0.29	0.31	0.27	0.33
Fe	11.20	0.09	5.90	0.90	0.90	1.07	1.08
Ni	41.89	0.16	32.1	8.90	2.20	1.60	1.50
Cu	1.91	0.09	0.19	0.13	1.53	3.31	1.63
Zn	3.90	2.11	4.30	3.67	1.74	3.35	1.99
Pb	0.22	0.31	0.34	0.15	0.22	0.27	0.20
Ag	0.23	0.16	0.14	0.16	0.09	0.21	0.15
Cd	0.08	0.05	0.04	0.08	0.77	0.04	0.04
Sn	0.04	0.04	0.04	0.03	0.09	0.06	0.12
Ba	0.86	0.66	0.66	0.73	1.60	0.61	1.52
%							
S	4.46	0.97	3.50	2.60	1.75	1.64	2.16

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se trató de determinar algunos elementos en petróleo crudo por el método de Análisis de Rayos-X de Fluorescencia. Los estándares usados, aunque fueron donados por el IMP son productos comerciales: CONOSTAN METALLO-ORGANICSTANDARD MULTIELEMENTAL e HIDROCARBON STANDARD RESIDUAL S 10%.

El análisis de los Rayos-X de Fluorescencia es un método bastante probado, pero algunas de las limitaciones son de tipo más bien económico, ya que por ejemplo, para detectar elementos de energías muy separadas, hay que usar distintas fuentes. En el laboratorio de Ciencias Nucleares de la Facultad de Química de la UNAM, donde se desarrolló este trabajo, sólo cuenta con una fuente puntual de Am-241 de 40 mCi, que emite sólo el pico de 59.6 KeV. Esto implica que las energías a excitar más cercanas a 60 KeV serán excitadas con mayor eficiencia que las energías bajas, por ejemplo, Vanadio o Titanio. Sin embargo, en el caso del Azufre, debido a sus altas concentraciones, la información está presente independientemente de que no se observen los picos claramente; esto se nota en la recta de calibración de azufre (Fig.20), en la que la correlación es bastante buena.

Aun cuando existen dificultades en el análisis por "Fluorescencia de Rayos-X", las ventajas que presenta son muchas:

-Se trata de un método rápido, requiriéndose tan sólo unos cuantos segundos para las determinaciones.

-Este método no "destructivo".

-Los requerimientos para la preparación de la muestra son frecuentemente mínimos, analizándose muestras de una gran variedad de tamaños, cortes y formas.

-Pueden determinarse simultáneamente un sin fin de elementos contenidos en una muestra.

-El equipo es fácil de manejar y las bajas energías utilizadas reducen el riesgo de irradiaciones peligrosas para el personal que lo opera.

-Es un método versátil y reproducible.

-Posee un gran potencial, de acuerdo al uso que se le dé, siendo igualmente útil en las industrias, ciencia, medicina, etc.

Las aplicaciones que éste trabajo pueda tener son claras, ya que el Espectrómetro de Rayos-X conectado en línea a una computadora se convierte en un equipo rápido y eficiente, al que se podrá colocar un detector en una ventana de un oleoducto y medir directamente los elementos de interés cada determinado tiempo ( $\approx$  segundos). Desde luego que esto es sólo un ejemplo descriptivo de las distintas posibles aplicaciones. Hay que hacer notar que el manipuleo de la muestra es mínimo; pudiendo estar la muestra en cualquier estado de agregación.

## V. BIBLIOGRAFIA

1. Fabec, Doseph L. y Ruschak, Michael L.; ANAL. CHEM., Vol.57 (1985), 1853-1863.
2. Liu, Ya-Wen y et. al.; ANALYTICA CHIMICA ACTA, Vol.180 (1986), 349-355.
3. Denoyer, Eric R. y Siegel, Lester A.; ANALYTICA ACTA Col.192 (1987), 361-366.
4. Bilbrey, D.B y et. al.; X-RAY SPECTROMETRY, Vol.197 (1987), 161-165.
5. Rachetti, Alessandra.; ANALYTICA CHIMICA ACTA, Vol.191 (1986), 219-226.
6. Cumming, G y McDonald, I.G.; WEAR, Vol.103 (1985), 57-66.
7. Rolf, Woldseth Ph.D.; "X-RAY ENERGY SPECTROMETRY", Kevex, California, 1973.
8. Jenkins, Ron.; "QUANTITATIVE X-RAY ENERGY SPECTROMETRY", Marcel Dekker, New York, 1981.

9. Adriano Ceballos, Hugo A.; "DISEÑO DE UN SISTEMA DE RAYOS-X DE FLUORESCENCIA CON DETECTOR DE CENTELLEO", Lic. en FISICA, U.N.A.M., FACULTAD DE CIENCIAS, México D.F., 1989.
10. McManus, T.R.; ANAL. CHEM., Vol.61 (1989), 165R-191R.
11. Ellrich, J.; CHEMICAL GEOLOGY, Vol.48 (1985), 313-323.
12. Venkateswara Rao, N y et. al.; X-RAY SPECTROMETRY, Vol.16 (1987), 147-148.
14. Willard, Hobart H. et. al. "INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS" 7a. Ed., Wadsworth, California, 1988.
15. Erij, V.N. et. al.; "QUIMICA Y TECNOLOGIA DEL PETROLEO Y DEL GAS"; Mir, Moscú, 1988.
16. Yap, C.T. et al.; X-RAY SPECTROM, 16(4), 151-61 (1987).
17. George, G.N. y Gorbaty, M.L. ; J. AM. CHEM. SOC.; 111(9), 3152-6 (1989).
18. Vochman, V, et. al.; CARBON, 27(2), 185-190, 1989.
19. Saetre, R y Somogy, Vari A.; AM. CHEM SOC. DIV. PET. CHEM. APR. 34(2), 268-274, 1989.