



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Departamento de Física – Laboratorio de Fisicoquímica

**“Estudio macroscópico y
Espectroscópico de nafta súper
comercial YPF en el rango de
temperaturas de 283-323 K.”**

Moreno Maldonado Ana Carolina

Tesis de Licenciatura en Física

“Es una locura odiar a todas las rosas sólo porque una te pinchó.
Renunciar a todos tus sueños sólo porque uno de ellos no se cumplió.”

Antoine Saint Exupery.

Agradecimientos

Quisiera agradecer:

A mis papás, José Luis y Consuelo, por ser mi apoyo más grande, por su infinito amor, por acompañarme y alentarme en este y muchos otros viajes.

A mis hermanas, Paula, Julieta y María José, el regalo más grande que me dio la vida, por su paciencia y felicidad.

A Martín por su apoyo incondicional durante toda la carrera como compañero y amigo, por ser un pilar que me ayudó a no dejar la carrera y a mejorar como persona, y por ser mi compañero de viaje.

Al Dr. Néstor Katz por su gran y desinteresada disposición para transmitirme sus conocimientos, por la lectura, corrección y aportes a este trabajo. Por permitirme el uso de su laboratorio. Al Dr. Mecchia Ortiz Juan agradezco su gran paciencia y pasión inspiradora para enseñarme.

A la Dr. Mónica Gramajo, por sus enseñanzas y exigencias en las materias dictadas, por su apoyo durante la carrera y por la lectura, corrección y aportes realizados en este trabajo.

A Ruth mi “co-directora”, a Jonathan por su amistad, y a Viviana por sus consejos y abrazos de madre; por su apoyo, sus fuerzas, su aliento y la ayuda en mi carrera.

Al INSIBIO y a la Dr. Rosana Chein por el uso del establecimiento y del equipamiento.

A la Lic. Doly Chemes por su aporte desinteresado y enseñanzas muy útiles, por su buena predisposición al trabajo en el arreglo de espectros Raman.

La Ing. Vanesa Campero y el laboratorio de química orgánica de la FACET, por permitirme y ayudarme a utilizar su espectrofotómetro uV.

Al laboratorio de físico química por permitirme sentir que tengo un lugar en la facultad donde sentirme bien.

Al laboratorio de Física experimental I y II, por ayudar a mi crecimiento y formación como profesional.

A mis compañeros Bruno, Lucio, Pato, Nico, Javier, María Julia, Valentin, Franco, Julian, Benjamin, María José, por haberme ayudado más de una vez, por lo compartido, y por hacerme entender que hay gente tanta y peor de loca como yo.

A mis amigas y amigos, por a pesar de innumerables tachadas, sigan siendo un cable a tierra.

A YPF por su aporte de muestras de nafta previamente analizadas.

A la beca CIUNT, por su ayuda económica.

Al Estado Argentino por permitirme y darme una educación de excelencia.

A la queridísima Dra. Gomez Marigliano Ana Clelia por insertarme al mundo de la investigación abriéndome las puertas sin conocerme, por su paciencia, consejos, tratarme como una igual, darme alas y por sobre todo su calor humano.

Y a todos aquellos que me ayudaron y apoyaron en este camino.

INDICE

1. Resumen	6
2. Objetivos	8
2.1 Generales	8
2.2 Específicos	8
3. Introducción	9
4. Fundamentos teóricos	9
4.1 Petróleo crudo	9
4.2 Hidrocarburos	11
4.2.1 Alifáticos	12
4.2.2 Cíclicos	13
4.3 Espectroscopia IR	14
4.4 Espectroscopia Raman	17
4.5 Espectroscopia UV	20
4.6. Ley de Lambert-Beer.	21
4.7 Reglas de selección	23
4.8 Interpretación del espectro	24
4.9 Índice de refracción	30
5. Parte experimental	31
5.1 Materiales	31
5.2 Métodos e instrumentos	32
5.2.1 Índice de refracción	33
5.2.2 Viscosidad y densidad	35
5.2.3 Espectros RAMAN	38
5.2.4 Espectros UV	39
5.2.5 Espectros IR	41
5.2.6 Equilibrio líquido-vapor	43
6. Resultados y discusión	45
7. Conclusiones	63
8. Bibliografía	64
9. Anexo	65

1. RESUMEN

Se realizó la Medición de densidad, viscosidad e índice de refracción en el intervalo de temperaturas de (283,15 a 313,15) K y en función del tiempo, para muestras de nafta súper comercial de YPF adquiridas en estación, **NS1**. Las muestras se conservaron en recipientes cerrados al ambiente, similar a como se los conserva en la estación de servicio. Los resultados obtenidos para densidad y viscosidad se ajustaron con ecuaciones polinomiales, que permiten el cálculo de estas propiedades en el intervalo de temperaturas y tiempos estudiados. Los valores calculados ajustan bien dentro del error experimental. En las mediciones del índice de refracción, se observa diferencias notables con respecto a la temperatura y esta diferencia se mantiene en el tiempo; a bajas temperaturas el índice presenta una relación lineal, a 293,15K hay un cambio abrupto y una relación cuadrática para el resto de temperatura. Se observa también, una diferencia perceptible a simple vista tanto en el color como en la transparencia en ese rango de temperatura, lo que hace suponer un cambio estructural, que fue estudiado espectroscopia Raman.

Se realizaron espectros IR de las muestras NS1 en celda sellada, diluidas en tetracloruro y UV-Vis usando como blanco tetracloruro o hexano.

Se realizaron espectros Raman de las muestras NS1 y de muestras de los componentes puros: hexano, ciclohexano y benceno, representativos de los hidrocarburos de grupos parafínicos, nafténicos y aromáticos, respectivamente; y de mezclas de los componentes puros a diferentes concentraciones para obtener así curvas de calibración de cada elemento representativo y usarlas para determinar la composición de cada grupo, que ajustó muy bien con los resultados cromatográficos. Se evaluó la composición a diferentes tiempos, observándose una ligera disminución de las bandas de aquellos componentes con menor presión de vapor y un aumento significativo de la banda correspondiente al agua.

Se obtuvo el Equilibrio Líquido-Vapor de una muestra NS1, y se realizó un diagrama Presión versus Temperatura. Para utilizar el equipo se colocó un vástago de válvula nueva en válvula para extracción de fase vapor,

por lo que se debió realizar la puesta a punto, ajustado y sellado del equipo. El correcto funcionamiento del equipo se verificó con compuestos puros y sistemas binarios.

2. OBJETIVOS

2.1 Generales

- Evaluar la densidad, viscosidad, índice de refracción de Nafta Súper comercial en función de la temperatura y del tiempo.
- Obtener los espectros IR, Raman y UV de la nafta súper comercial.
- Elaborar un método de evaluación de la composición de los grupos representativos utilizando espectroscopia IR y/o Raman.
- Evaluar la evolución temporal de la composición de los grupos representativos utilizando espectroscopia Raman y/o IR.

2.2 Específico

- Proponer un método de caracterización sencillo y económico a partir de la espectroscopia Raman.

3. INTRODUCCIÓN

El sistema seleccionado nafta súper es un sistema líquido multicomponente constituido por hidrocarburos y aditivos. Algunos de estos aditivos están especificados en las resoluciones 1283/06 y 478/09 de la Secretaría de Energía de la Nación (Anexo 1). La mayor parte de las propiedades fisicoquímicas y microscópicas de las naftas comerciales no están disponibles en la literatura. Por tanto el conocimiento de las mismas y particularmente en el rango de temperatura a la cual se encuentran en nuestra región es de fundamental importancia, tanto desde un punto de vista teórico como práctico.

En esta tesis de grado se ha abordado la determinación del contenido porcentual del total de parafinas, oleofinas, naftenos y aromáticos, en muestras de nafta súper compradas en un establecimiento de Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF), utilizando espectroscopia RAMAN, IR y UV, verificado con cromatografía realizada por la empresa y en el laboratorio de fisicoquímica.

Se determinó el índice de refracción, la densidad y viscosidad de las muestras de las naftas. Todas las mediciones se realizaron variando la temperatura en un rango de 283 K a 323 K.

Con el uso de un equipo Fischer Labodest modelo 602-S se determinó el equilibrio Líquido-Vapor de una muestra de nafta súper comercial, a partir de sus valores se realizó una curva $P=P(T)$, con algunas de las muestras (líquido y vapor) recolectadas se hicieron espectros RAMAN, con el objeto de mostrar la diferencia en concentración de las especies en cada fase.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 EL PETRÓLEO CRUDO

El petróleo crudo es la materia prima principal de la industria de Refinación del Petróleo, está constituido por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, cuyas moléculas se componen de carbono e hidrógeno,

con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando hidrocarburos de estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos órgano metálicos, además contiene sedimentos inorgánicos y agua.

Aproximadamente 600 tipos diferentes de hidrocarburos han sido identificados en el petróleo y es probable que existan cientos de compuestos más. Las moléculas de hidrocarburos son más complejas a medida que aumenta la temperatura de ebullición de las mismas. En un crudo están presentes, en mayor o menor proporción, hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos.

La teoría más aceptada plantea su origen orgánico, formado a partir de residuos animales y vegetales sometidos a determinadas condiciones de temperatura y presión, que junto a una acción bacteriana anaeróbica da lugar a los hidrocarburos. Estos fluyen entre varias capas sedimentarias hasta que se concentran en formaciones geológicas características, no permeables y porosas que constituyen lo que se denomina yacimiento dentro de un campo petrolífero.

El yacimiento se encuentra estratificado, en su capa superior aparece gas, en una segunda capa el líquido hidrocarbonado y por último agua salada. Algunos yacimientos solo contienen gas, denominado Gas Natural, compuesto fundamentalmente por sulfuro de hidrógeno y metano. Los yacimientos pueden localizarse en tierra y bajo el mar. Los procedimientos de extracción varían según el tipo y condiciones del pozo. A pie de pozo es necesario decantar el crudo del agua que le acompaña y estabilizarlo para eliminar el gas y poder almacenarlo y transportarlo en condiciones adecuadas.

Como consecuencia de su origen, condiciones de evolución y antigüedad, los crudos tienen diferente composición en cuanto al tipo y cantidad de familias químicas hidrocarbonadas de las que están formadas. Las características físicas variarán en función de esta composición e inciden en las posibilidades de refinado o aprovechamiento para la obtención de sus

productos derivados, principalmente combustibles, lubricantes, asfaltos y materias primas para petroquímica, así como en su valoración económica.

Atendiendo a la mayor proporción del tipo de hidrocarburos que conforman la mezcla los crudos se clasifican según su base: parafínica, nafténica, asfáltica y mixta.

-Base parafínica: Las parafinas livianas dan buenos aceites para usos domésticos, pues no producen humo al quemarse, y son resistentes al calor. Las parafinas más espesas contienen cristales blancos y blandos que cuando son aislados y refinados forman lo que se conoce como cera parafinada.

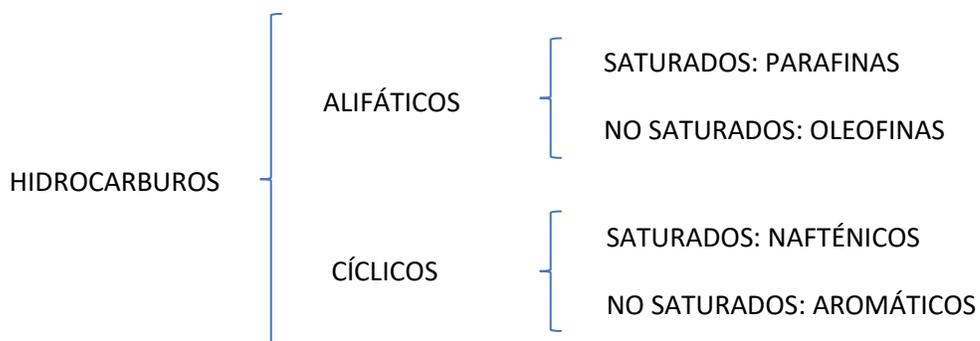
-Base nafténica: Generalmente contienen gran proporción de fracciones volátiles, es decir, componentes que se evaporan fácilmente a temperatura ambiente.

-Base asfáltica: Contienen además de carbono e hidrógeno, gran cantidad de azufre.

-Base mixta: Ningún crudo es realmente netamente nafténico, asfáltico o parafínico en su composición química, sino que contienen proporciones de los otros tipos, caracterizándose por la predominancia del compuesto en mayoría.

4.2 HIDROCARBUROS

Dada la tetravalencia del átomo de carbono y de la monovalencia del hidrógeno, las distintas posibilidades de combinación de estos átomos pueden clasificarse según dos reglas generales: adición de los átomos de carbono en cadenas o en ciclos y con saturación, o no. Cuando todas las valencias de los átomos de carbono se comparten con otros átomos, es saturado; cuando hay falta de hidrógeno es no saturado y se pueden compartir dos y hasta tres valencias entre un átomo de carbono con otro átomo.



$2n$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-4}$, etc. Los carbonos se disponen en cadena recta o ramificada.

- Cadena recta:

1 doble enlace: olefinas normales: $C_n H_{2n}$

Nomenclatura: terminación...eno



Figura 3. Etileno y propileno.

4.2.2 Hidrocarburos cíclicos

El ciclo, o núcleo, puede estar constituido por un número cualquiera de átomos de carbono. No obstante es más frecuente que contenga seis carbonos, por corresponder a los 109° del ángulo normal de unión de los átomos de carbono.

A. Saturados: Naftenos de fórmula general $C_n H_{2n}$

Son isómeros de los hidrocarburos olefínicos. Su denominación es la misma de los parafínicos, procedida del prefijo ciclo. Existen el ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano (de fórmula C_6H_{12}). La condensación de dos núcleos cualesquiera da un hidrocarburo complejo saturado y pesado. Los naftenos son saturados, lo que hace que sean resistentes a los cambios, incluyendo la oxidación.

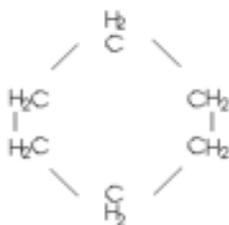


Figura 4. Ciclo hexano.

B. No saturados

Teniendo en cuenta sólo el ciclo de seis átomos de carbono, la insaturación puede darse en tres formas: simple, doble o triple, ya que en este núcleo resulta imposible que se den dos dobles enlaces consecutivos. Si se tiene

1 doble enlace: cicloolefínicos, como el ciclohexeno;

2 dobles enlaces: ciclodiolefínicos, como el ciclohexadieno;

3 dobles enlaces: bencénicos o aromáticos.

Esta última estructura cíclica no saturada responde a una forma estable de la molécula, motivo por la que es mucho más frecuente que las dos anteriores. Los hidrocarburos bencénicos se encuentran en los petróleos crudos en proporciones variables.

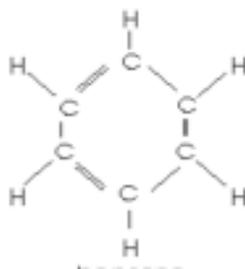


Figura 5. Benceno.

Son deseables en la gasolina, pues tienen propiedades antidetonantes importantes. El nombre aromáticos surge por su olor característico. Algunos se usan en la producción del TNT, colorantes, plásticos, insecticidas, etc. Hoy en día se ha limitado su concentración en los derivados por ser nocivos a la salud, son cancerígenos.

4.3 ESPECTROSCOPIA IR

Al analizar la energía de una molécula, es posible describirla como la contribución de tres energías: Energía rotacional, Energía vibracional y Energía electrónica. En primera aproximación estas contribuciones pueden ser consideradas separadamente. En general, una variación de energía puede calcularse de la expresión:

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia.

Al realizarse una transición, esto es, al pasar de un estado cuántico a otro, se absorbe o emite energía. Para transiciones electrónicas las frecuencias de la radiación electromagnética estarán en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Las frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares aparecen en la región infrarroja del espectro, mientras que la de rotación pura se encuentra en la región de microondas y del infrarrojo lejano.

La radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda λ que está relacionada con la frecuencia ν por la expresión:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Si se absorbe energía, es decir, si la molécula absorbe un fotón, $\Delta E_m > 0$. Si la molécula emite un fotón $\Delta E_m < 0$ y la molécula disminuirá su energía.

Para comprender el mecanismo de absorción de radiación infrarroja (IR) por las moléculas, consideremos el caso más simple de dos átomos de masas puntuales m_1 y m_2 unidos por un resorte perfectamente elástico, de masa despreciable, que simula el enlace químico (son ejemplo las moléculas de HCl, CO, NO, etc.)

Si los átomos tienen diferente electronegatividad, la densidad electrónica no será simétrica respecto del enlace sino que se encuentra desplazada hacia el átomo más electronegativo originándose un dipolo, cuyo momento dipolar es μ .

Si el enlace se estira se origina una fuerza que actúa en sentido contrario al desplazamiento que tiende a restaurar la posición de equilibrio. La magnitud de ésta fuerza es proporcional al estiramiento y entonces tendremos:

$$F = -k(r - r_e) \quad (3)$$

Donde r es la distancia interatómica; r_e es la distancia interatómica de equilibrio y k la constante de fuerza del enlace.

El valor de la constante k es una medida de la rigidez del enlace en consideración. Si tenemos en cuenta la segunda ley de Newton, tendremos:

$$F = m.a = \sigma \left(\frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} \right) \quad (4)$$

donde σ es la masa reducida del sistema, $\sigma = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

De (3) y (4), obtenemos una ecuación de movimiento, y una de las posibles soluciones es:

$$S = (r - r_e) = A \text{ sen}(2\pi\nu t + \delta) \quad (5)$$

Donde δ es la constante de fase; A la amplitud del movimiento vibratorio y ν la frecuencia, que viene dada por:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{k}{\sigma} \right)^{1/2} \quad (6)$$

De la ecuación (5) se observa que el desplazamiento es una función periódica del tiempo y en consecuencia, al cambiar la distancia también varía la distribución electrónica y, por lo tanto, el momento dipolar de la molécula variará en forma periódica y con la misma frecuencia que el desplazamiento.

Como ν depende de la constante de fuerza, k , del enlace involucrado así como de la masa reducida del sistema, se puede esperar que los grupos funcionales, tales como C=O; C-H; OH; etc, tengan una zona de vibración característica, que variará ligeramente debido a la influencia del resto de la molécula y del entorno, siempre que las interacciones sean débiles comparados con la energía del enlace.

En general éste es el caso y así se presentan zonas características de absorción para cada grupo funcional como puede verse en la Figura 6. Sin embargo, la influencia del resto de la molécula y del entorno produce

corrimientos de las bandas que pueden dar información estructural muy valiosa del entorno del grupo en observación.

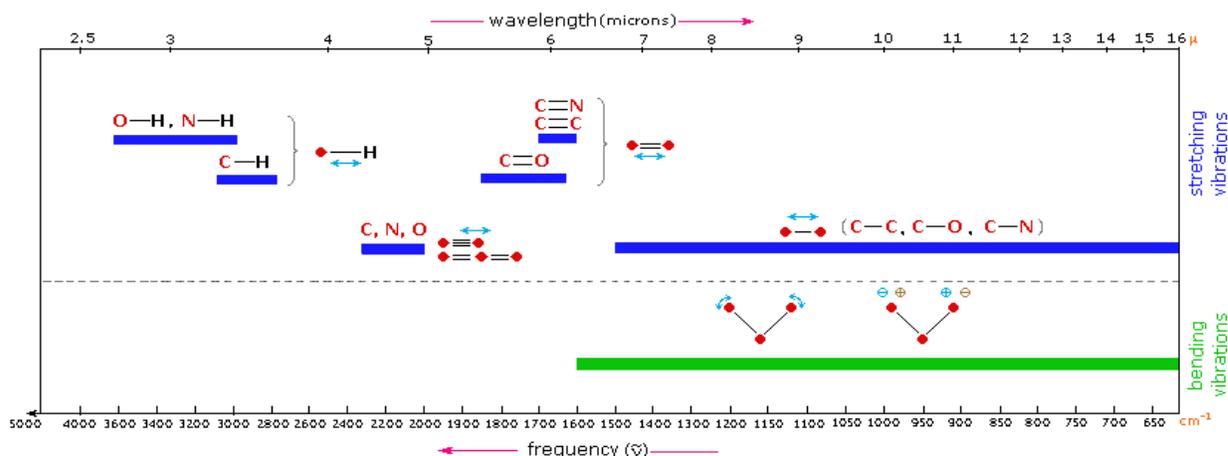


Figura 6. Regiones del espectro y las bandas de absorción que en ellas se presentan.

4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Cuando un haz de luz atraviesa un medio material, los fotones pueden interactuar con este a partir de diversos procesos físicos. La eficiencia de los diferentes procesos de interacción materia-fotón es una función que depende de las propiedades de los fotones (energía, densidad, polarización, etc.), de las propiedades del material (niveles energéticos, permeabilidad eléctrica, etc.) y el número de partículas involucradas. Entre los diferentes procesos posibles se encuentra la dispersión, que se caracteriza por la modificación del momento del fotón incidente. A su vez, la dispersión puede ser elástica, la cual no involucra modificación de la energía del fotón, o inelástica (Raman) donde sí hay un intercambio de energía entre la materia y el fotón incidente. Estas dispersiones pueden ser utilizadas para el estudio y análisis de estructuras, interacciones, entre otras.

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin ninguna alteración de la muestra sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

El análisis sobre espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz

dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular, interacciones, etc. de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencias observas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía, según la ecuación de Bohr. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidas a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

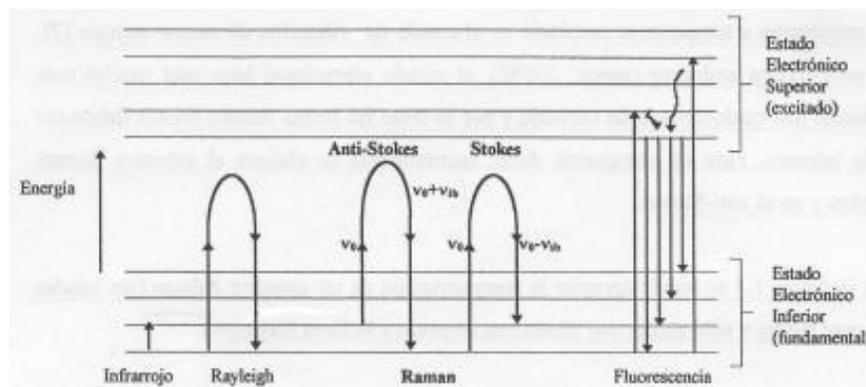


Figura 7. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, interaccionan con ella, la mayor parte atraviesan la muestra pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que la interacción es elástica ya que ni el fotón ni la moléculas sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión de Rayleigh;
- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que la interacción es inelástica (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:

-si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de pasar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;

-si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la moléculas, inicialmente se encontraba en estado vibracional de mayor energía que el fundamental y después de la interacción pasa al fundamental; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$, y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. Así se tendrá un espectro Raman que representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado $\tilde{\nu}$ al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (7)$$

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía, y por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la dispersión Raman anti—Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman anti-Stokes.

En ocasiones, debido a la naturaleza química de material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman.

4.5. ESPECTROSCOPIA UV

Para que la radiación electromagnética incidente, interactúe con la materia tiene que tener una longitud de onda λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta ($\approx 1\text{-}400\text{ nm}$) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas.

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ión, X, pasando esta al estado excitado, X*, el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

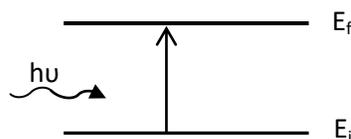


Figura 8. Niveles energéticos de la sustancia X.

Sabemos que:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu \quad (8)$$

ΔE es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo. La ley de Lambert-Beer establece la proporcionalidad entre intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito.

4.6 LEY DE LAMBERT-BEER

Es el resumen de dos leyes que nos permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el camino óptico. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

Si tenemos un haz de luz monocromática, con intensidad " I_0 ", que pasa a través de un material de espesor, " l ", la disminución de la intensidad de luz transmitida, " I_t ", será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, " c ".

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot l \cdot c} \quad (9)$$

el factor de proporcionalidad, “ ϵ ”, se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

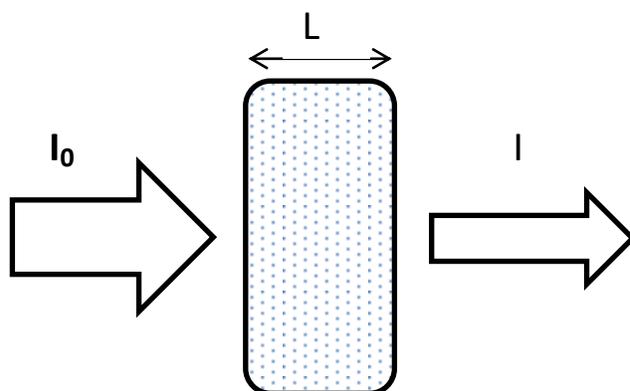


Figura 9. Solución absorbente de concentración c .

Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación tenemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c = A \quad (10)$$

se denomina absorbancia A .

La linealidad de la ley de Lambert-Beer está limitada por factores químicos e instrumentales. Estos pueden ser:

- Variaciones en la absorptividad a altas concentraciones ($>0.01M$) debido a interacciones electrostáticas de moléculas muy cercanas entre sí.
- Dispersión de la luz debido a la presencia de material dispersor en la muestra.
- Fluorescencia o fosforescencia de la muestra.
- Cambios en el equilibrio químico dependientes de la concentración. Por ejemplo si la solución se asocia, disocia o reacciona con el disolvente en función de su concentración.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de

los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

4.7 REGLAS DE SELECCIÓN

- Raman

La espectroscopia Raman estudia la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber un fotón si la energía de éste coincide con una diferencia entre niveles cuánticos. Pero la colisión entre un fotón y molécula también puede dispersar el fotón, independientemente de la energía de éste. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula durante la colisión.

Las líneas Raman son muy débiles ya que solo un 0,001% de la radiación incidente se dispersa, y, de ésta, solo 1% es radiación Raman. La dispersión Raman no es una interacción de resonancia. La interacción se produce entre la polarización de la nube electrónica y el vector oscilante de la radiación. La regla de selección global para esta espectroscopia dice que la vibración tiene que cambiar la polarizabilidad de la molécula para que sea activa. En términos de simetría, una vibración origina una banda fundamental sí, y sólo sí, la simetría de la vibración es igual a al menos uno de los componentes del tensor de polarizabilidad de la molécula ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$).

- IR

Las vibraciones moleculares producen oscilaciones en las cargas eléctricas con frecuencias gobernadas por las frecuencias normales de vibración del sistema. Un dipolo molecular oscilante puede interactuar directamente con una radiación electromagnética de la misma frecuencia, produciendo la absorción de energía por resonancia. Estas absorciones aparecen en el infrarrojo. Las reglas de selección para la espectroscopia infrarroja son:

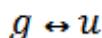
-Regla de selección específica: Solo están permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos: $\Delta v = \pm 1$. Al ser el IR una espectroscopia de absorción, y no de emisión, $\Delta v = +1$. La banda más importante de un modo de vibración es la debida a la transición entre el estado más poblado y el primer excitado: $v = 0 \rightarrow v = 1$ y recibe el nombre de banda fundamental. Regla de selección global: La vibración molecular tiene que producir un dipolo oscilante para que pueda absorber energía. Una vibración molecular da lugar a una banda activa en el IR si, y sólo si, la simetría de la vibración es la misma que la de una o más coordenadas x, y, z.

- UV

Primera regla. Sólo un electrón puede estar implicado en una transición. Esta regla es muy rigurosa y es muy raro que no se cumpla.

Regla de selección de espín. No se pueden modificar las orientaciones relativas de los espines de un complejo. En otras palabras, el espín total S no puede sufrir variación ($\Delta S=0$). Esta regla es también muy rigurosa y, en todo caso, las bandas correspondientes a transiciones que violan esta regla son muy débiles.

Tercer regla. Regla de selección de Laporte. En una molécula o ión centro simétrico, las únicas transiciones permitidas son aquellas en las que hay cambio de paridad:



4.8. INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO

Al analizar un espectro IR o Raman con el objetivo de obtener información estructural resultan útiles las siguientes indicaciones:

- 1.- Analizar el espectro buscando inicialmente la presencia de grupos funcionales.
- 2.- La significación de una banda depende tanto de la región espectral donde se encuentra como de la intensidad.

3.- La ausencia de bandas en una región puede ser un criterio de utilidad equivalente a la presencia de las mismas.

4.- Deben tenerse en cuenta siempre las condiciones de registro de un espectro. Así, para los espectros registrados en solución deben eliminarse del análisis las zonas de fuerte absorción del solvente. Lo mismo es válido para los espectros registrados en suspensiones, donde deben excluirse las bandas asociadas con el agente dispersor.

Zonas del espectro IR medio.

- 3700-2500 cm^{-1} Vibraciones de valencia con hidrógeno (μ pequeñas)

ν_{OH} : 3700-2500 cm^{-1} (bandas intensas)

especies libres 3700-3500 cm^{-1}

especies asociadas: disminuye la frecuencia:

alcoholes hasta 3300 cm^{-1}

ácidos: bandas muy anchas, centro en 3000 cm^{-1}

ν_{NH} : 3550-3100 cm^{-1} (bandas de intensidad media)

especies libres 3550-3400 cm^{-1}

especies asociadas: disminuye la frecuencia

ν_{CH} : 3330-2700 cm^{-1} (bandas de intensidad variable, depende del número de grupos CH presentes y de la polaridad de los enlaces)

La posición depende de la hibridación del carbono:

$\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ = 3000-2800 cm^{-1}

$\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ = 3100-2980 cm^{-1}

$\nu_{\text{Csp-H}}$ = 3333-3267 cm^{-1}

$\nu_{\text{O=Csp}^2\text{-H}}$ = 2800-2700 cm^{-1} (aldehídos)

- 2260-2100 cm^{-1} Vibraciones de valencia de enlaces triples (k elevadas).

$\nu_{C\equiv C}$ 2260-2100 cm^{-1} bandas débiles

$\nu_{C\equiv N}$ 2260-2215 cm^{-1} bandas de intensidad media

- 2000-1400 cm^{-1} Vibraciones de valencia de enlaces dobles o parcialmente dobles (hacia 1600-1400 cm^{-1} también doblajes: δ_{OH} , δ_{NH} , δ_{CH})

$\nu_{C=O}$ 1900-1550 cm^{-1} bandas intensas, su posición depende de los sustituyentes

$\nu_{C=C}$ 1680-1630 cm^{-1} bandas de intensidad media a débil

$\nu_{C=N}$ 1690-1520 cm^{-1} bandas de intensidad media

$\nu_{C\approx C}$ 1610-1450 cm^{-1} varias bandas, intensidad variable

$\nu_{N\approx O}$ 1570-1310 cm^{-1} bandas intensas

- 400-1000 cm^{-1} Región de la huella de la molécula. Vibraciones de valencia de enlaces simples y doblajes, muy fuertemente acopladas

ν_{C-O} bandas con acentuado carácter de vibraciones de valencia con oxígeno o

ν_{C-F} flúor reconocibles por su elevada intensidad.

También aparecen aquí las vibraciones de valencia de enlaces dobles con elementos del tercer periodo o superiores ($\nu_{C=S}$, $\nu_{S=O}$, $\nu_{P=O}$, bajo valor de k).

- 1000-650 cm^{-1} Vibraciones de doblajes fuera del plano. Vibraciones de valencia de baja energía

γ_{CH} Olefinas y aromáticos. Varias bandas, dependen del patrón de sustitución

γ_{OH} Presentes en alcoholes y ácidos asociados

γ_{NH} Presentes en aminas y amidas

Hidrocarburos

Alcanos

El espectro de los n-alcanos puede interpretarse sobre la base de las vibraciones de valencia y doblaje correspondientes a los enlaces C-C y C-H. Los doblajes asociados a la cadena carbonada δ_{C-C} son vibraciones de baja energía, fuertemente acopladas y fuera del rango del IR medio. Las vibraciones de valencia ν_{C-C} son en general débiles (baja polaridad de estos enlaces) y muy fuertemente acopladas presentándose en la zona de la huella de la molécula. Estas bandas tienen poca utilidad práctica. Las vibraciones más interesantes son las correspondientes a las vibraciones de estiramiento o valencia ν_{C-H} y los doblajes correspondientes. Las vibraciones de valencia ν_{C-H} se presentan en los alcanos en la zona de $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, su posición es muy estable ($\pm 10\text{ cm}^{-1}$) y corresponden esencialmente a los movimientos localmente acoplados de los hidrógenos unidos a un mismo carbono. Las vibraciones de doblaje con hidrógeno δ_{C-H} aparecen por debajo de 1500 cm^{-1} , son de diferente naturaleza y algunas de ellas suministran información estructural sobre la ramificación o la longitud de la cadena carbonada.

Oleofinas

La presencia de un doble enlace C=C en una cadena carbonada puede ser detectada por IR o por Raman, por la presencia en el espectro de una serie de bandas asociadas con vibraciones de la agrupación vinílica.

* ν_{C-H} : las vibraciones de valencia o estiramiento se encuentran generalmente por encima de 3000 cm^{-1} , lo que las diferencia de las vibraciones de este tipo en los alcanos. Esto se debe a una mayor constante de fuerza de la vibración, debida a la hibridación sp^2 del carbono. En el caso de olefinas mono-sustituidas y gem-disustituidas las vibraciones del grupo CH_2 terminal acoplan entre sí, presentándose dos bandas $\nu^{as}_{CH_2}$ y $\nu^s_{CH_2}$ en 3080 y 2985 cm^{-1} .

* $\nu_{C=C}$: estas vibraciones dan lugar a una banda de intensidad media a débil (baja polaridad del enlace C=C) en $1680-1600\text{ cm}^{-1}$. Esta banda está ausente del espectro en dobles enlaces simétricamente sustituidos y está casi siempre ausente en olefinas trans di-sustituidas por grupos no polares.

* δ_{C-H} : estas vibraciones en el plano resultan de poca utilidad estructural.

* ν_{C-H} : las vibraciones de doblaje fuera del plano dan lugar a bandas intensas de baja energía en la zona $1000-650\text{ cm}^{-1}$. Son muy características y dado que representan movimientos acoplados, permiten determinar el tipo de sustitución en la oleofina:

-oleofinas mono-sustituidas: 2 bandas intensas en 990 y 910 cm^{-1}

-oleofinas gem-di-sustituidas: 1 banda intensa en 890 cm^{-1}

-oleofinas cis-di-sustituidas: 1 banda de intensidad media en 680 cm^{-1}

-oleofinas trans-di-sustituidas: 1 banda intensa en 970 cm^{-1}

-oleofinas tri-sustituidas: 1 banda de intensidad media en 825 cm^{-1} .

* $2\nu_{C-H}$: adicionalmente se pueden observar estas bandas armónicas para las oleofinas mono-sustituidas y gem-di-sustituidas en la zona $1860-1750\text{ cm}^{-1}$.

Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos presentan numerosas bandas de absorción en IR y Raman. Las vibraciones de doblajes en el plano resultan poco útiles en la determinación estructural.

Los compuestos aromáticos presentan los siguientes grupos de bandas de interés:

* ν_{C-H} : debido a la hibridación sp_2 de los carbonos aromáticos, estas vibraciones aparecen en la misma zona que las vibraciones equivalentes de las oleofinas, $3100-3000\text{ cm}^{-1}$, generalmente son varias bandas cercanas, a veces no resueltas: $3096-3048$, $3039-3025$ y $3020-3000\text{ cm}^{-1}$.

* $\nu_{C=C}$: se presentan varias bandas producto del acoplamiento de las vibraciones de los enlaces $C=C$ del anillo aromático, corresponden a los modos normales de 1604 , 1585 , 1500 y 1450 cm^{-1} . Dependiendo de la simetría y el patrón de sustitución algunas de estas bandas pueden no observarse.

* ν_{C-H} : vibraciones semejantes a las que presentan las oleofinas, dan lugar a bandas intensas en la zona de bajas frecuencias y dependen del número de hidrógenos vecinos en el anillo.

Tabla 1. Bandas ν_{C-H} en aromáticos.

H vecinos	$\nu_{C-H} / \text{cm}^{-1}$
5	770-730
4	770-735
3	810-750
2	860-800
1	900-860

* $2\nu_{C-H}$: las vibraciones ν_{C-H} dan lugar a armónicos y bandas de combinación en la zona 2000-1670 cm^{-1} .

Alquinos

Los alquinos terminales pueden detectarse con facilidad en IR y Raman por presentar bandas características correspondientes a las vibraciones ν_{Csp-H} y $\nu_{C\equiv C}$. Los alquinos centrales son de difícil detección pues carecen de la banda ν_{Csp-H} y la banda $\nu_{C\equiv C}$ es muy débil o está ausente del espectro (baja polaridad).

* ν_{Csp-H} : se presenta como una banda fina en 3340-3270 cm^{-1} . La agudeza de la banda evita su confusión con bandas ν^{asoc}_{X-H} (compuestos con grupos OH y NH).

* $\nu_{C\equiv C}$: origina una banda débil pero de fácil detección pues la región donde aparece, 2260-2100 cm^{-1} , está generalmente libre de bandas. Si el alquino es terminal la banda es muy débil o está ausente y su frecuencia es más alta que en los alquinos terminales:

Alquino terminal: $\nu_{C\equiv C}$ 2140-2100 cm^{-1}

Alquino central: $\nu_{C\equiv C}$ 2260-2190 cm^{-1}

* ν_{C-H} : los alquinos terminales presentan adicionalmente una banda ancha e intensa en el extremo de bajas frecuencias del IR medio debida a vibración de doblaje del grupo C-H, $\nu_{C/H}$, en $700-610\text{ cm}^{-1}$ que da lugar también a una banda armónica débil en $1370-1220\text{ cm}^{-1}$.

4.8 ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Se denomina índice de refracción al cociente de la velocidad de la luz en el vacío c y la velocidad de la luz en el medio v cuyo índice se calcula. Se simboliza con la letra n y se trata de un valor adimensional.

$$n = \frac{c}{v} \quad (11)$$

Las ecuaciones de Maxwell, que describen las propiedades de la radiación electromagnética, condujeron a la conclusión de que el índice de refracción de un medio no magnético a una frecuencia ν está relacionado con la permitividad relativa a esta frecuencia ϵ_r y con la permeabilidad electromagnética relativa μ_r , por:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (12)$$

Para la mayoría de los materiales, μ_r es muy cercano a 1 en frecuencias ópticas, es decir, luz visible.

Por lo tanto, el índice de refracción determina la velocidad de la luz en el medio al que corresponde. Debido a su naturaleza electromagnética puede asociarse a muchas propiedades fisicoquímicas, ópticas, acústicas, etc. En particular su relación con la polarizabilidad molecular se puede entender imaginando que la propagación de la luz tiene lugar al inducir la luz incidente un momento dipolar oscilante que refleja la radiación. La radiación reflejada tiene la misma frecuencia que la luz incidente, pero su fase se retrasa por efecto de la interacción (siempre que la frecuencia sea menor que la de una banda de absorción). Este retraso de fase, que aumenta a medida que las moléculas responden más intensamente (es decir, a medida que crece su polarizabilidad), retrasa la propagación de la luz, y por tanto hace más lento su paso a través del medio. Esta disminución de velocidad corresponde a un aumento del índice de refracción. Los fotones de radiación a alta frecuencia transportan más energías que los fotones de baja frecuencia, y por tanto

pueden distorsionar las distribuciones electrónicas de las moléculas de modo más efectivo.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiales

Se utilizó una muestra de nafta súper NS1, comprada en una estación de servicio YPF. Para la caracterización de las naftas se realizó cromatografía gaseosa en el Laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Física de la FACET/UNT y espectroscopia Raman del LERA/CONICET. Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con un inyector automático (Agilent G2613A) conectado directamente a un ChemStation (HP G2070AA) con un detector FID y una columna capilar (INNOWax, crosslinked polyethylene glycol, HP 19091N-233). Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2. Cromatografía de las muestras de nafta súper de YPF en % v/v.

Componente	Parafinas	Oleofinas	Nafténicos	Aromáticos	Benceno	Isoparafina
NS1	7.65	17.76	4.61	29.32	0.58	27.42

El cuidado y la limpieza de los instrumentos es uno de los procesos más importantes para el investigador experimental, ya que un mal uso, un mal tratamiento o un mal lavado pueden dañar y perjudicar al equipo, la muestra, el trabajo e incluso el usuario. Para limpiar se debe utilizar un compuesto que disuelva a la muestra, en nuestro caso nafta súper, y que sea volátil; y luego un compuesto que disuelva al anterior y que sea aún más volátil; se forma así una cadena de compuestos para limpieza. Se realizó un estudio previo y se comprobó que, para asegurar la limpieza de los equipos y utensilios utilizados, la cadena de limpieza debe ser tolueno, etanol y

acetona, en ese orden; por lo tanto todos los equipos e instrumentales fueron limpiados con esa serie.

5.2 Métodos e instrumentos

Se utilizaron dos muestras de nafta súper de YPF NS1 comprada en estación de servicio YPF. Todas se conservan en recipientes similares a las condiciones de almacenamiento en estaciones de servicio.

La densidad y la viscosidad fueron medidas con un Viscosímetro Stabinger SVM 3000/G2, el cual lleva incorporada una segunda celda para la medición de la densidad, también se utilizó un densímetro de tubo vibrante marca KEM, modelo DA-300; y un viscosímetro de Ostwald previamente calibrado. El índice de refracción fue medido con un refractómetro automático marca Leica modelo AR600.

Para la determinación del equilibrio líquido-vapor se utilizó un equipo Fischer Labodest, modelo 602-S, a partir del cual se realizó una curva P vs. T.

Los espectros RAMAN se obtuvieron con un espectrofotómetro marca ThermoScientific DXR Smart Raman, los espectros IR con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR, un espectrofotómetro infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo GX de la facultad de Bioquímica, Química y Farmacia; y un espectrofotómetro FT IR Nicolet iS50 perteneciente al INSIBIO; y para los espectros UV un espectrofotómetro Hitachi U-1900, del Laboratorio de Química Orgánica del Dpto de Ingeniería Química de la FACET/UNT.

5.2.1 Índice de refracción

Las determinaciones del índice de refracción para las distintas naftas NS1 y NS2, se llevaron a cabo con un refractómetro automático para la línea D del Na, marca Leica, modelo AR600, mostrado en la figura 10.



Figura 10. Refractómetro Leica AR600

En este instrumento la detección de la línea oscura se lleva a cabo con una serie de fotodiodos posicionados uno al lado del otro sobre un cristal de silicio (semiconductor). Este detector convierte la señal de luz en una señal eléctrica cuya respuesta, idealmente, es lineal con bajo nivel de ruido y alta sensibilidad.

En los fotodiodos, la luz incide sobre el material semiconductor permitiendo que los electrones fluyan a través de él agotando la carga de un capacitor conectado a través del material. La cantidad de carga necesaria para recargar el capacitor a intervalos regulares es proporcional a la intensidad de la luz, donde dichos intervalos representan el periodo de cada ciclo de barrido. Cada diodo posee un capacitor conectado por medio de un switch de estado sólido a una línea de salida común y se pueden hacer 8, 16, 32, 64, 128 o 256 barridos por lectura, definibles por el usuario.

La sensibilidad del detector es suficiente como para leer muestras difíciles, tales como tinta o zumo de frutas. Posee hasta 5 puntos de calibración definibles por el operador. Las lecturas se llevan a cabo a través de una pantalla gráfica LCD que muestra un menú completo de operación en idiomas seleccionados por el operador. Posee una exactitud de $\pm 0,00001$ en el índice de refracción con un rango de 1.33298 a 1.52000 y hasta $\pm 0,01$ en % de sólidos.

La figura 11 muestra el sistema óptico con el cual trabaja este refractómetro.



Figura 11. Sistema óptico del refractómetro Leica AR600.

El refractómetro cuenta con distintas tapas para cerrar la superficie de la muestra. Se utilizó una que cuenta con 4 entradas, dos de ellas son para mediciones en serie; las otras dos son para termostatar la muestra, conectándolas a un termostato.



Figura 12. Equipo utilizado para la medición termostatazada del índice de refracción. Refractómetro marca Leica modelo AR600 conectado en serie con un termostato.

5.2.2 Viscosidad y densidad

La viscosidad es un parámetro que describe el grado de fricción en los líquidos. Cada vez que actúa una fuerza sobre una sustancia, las capas de moléculas que la conforman se mueven unas contra otras. Entre las capas se produce una fricción, y a mayor fricción, mayor es el valor de la viscosidad. Según el principio de Stabinger, la velocidad de deformación (o cizallamiento) es producida por un tubo que rota a velocidad constante, dentro del cual se encuentra la muestra y un rotor coaxial. La fricción entre el tubo y la muestra hace rotar a ésta, la cual a su vez hace rotar el rotor. Si no hubiera acción frenante, los tres componentes rotarían a la misma velocidad. Sin embargo, un pequeño imán incorporado en el rotor actúa como freno. El campo magnético que rodea al imán induce corrientes parásitas en el bloque de cobre que rodea la celda de medición, las cuales absorben energía del rotor ejerciendo de esta manera una acción frenante. Esto produce una diferencia de velocidad entre el tubo y el rotor interno, cuyo valor corresponde directamente al valor de viscosidad de la muestra. La viscosidad medida es la viscosidad dinámica. El viscosímetro Stabinger SVM 3000 lleva incorporada una segunda celda de medición para determinar asimismo la viscosidad cinemática. Esta es una celda desarrollada por Antón Paar, probada para la medición de la densidad, que funciona según el principio del tubo en U oscilatorio. Dicho principio se basa en introducir una pequeña cantidad de líquido, de densidad ρ , en un tubo capilar de volumen fijo V , el cual comienza a vibrar. El densímetro registra estas oscilaciones como período de vibración, τ y mediante la ecuación general del densímetro, convierte estas mediciones en densidades.

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + \rho V}{k}} \quad \rightarrow \quad \rho = \frac{k\tau^2}{4\pi^2 V} - \frac{m_0}{V} \quad (13)$$

Donde m_0 es la masa de la celda y k es el módulo de elasticidad del sistema.

Características:

Viscosidad cinemática: Rango: 0,2 a 20000 mm²/s; Apreciación: ±0,00001 mm²/s

Viscosidad dinámica: Rango: 0,2 a 20000 mPa.s; Apreciación: ±0,00001 mPa.s

Densidad: Rango: 0,362 a 3,0 g/cm³; Apreciación: ±0,0001 g/cm³

Temperatura: Rango: -40 a +100 °C; Apreciación: ±0,001 °C

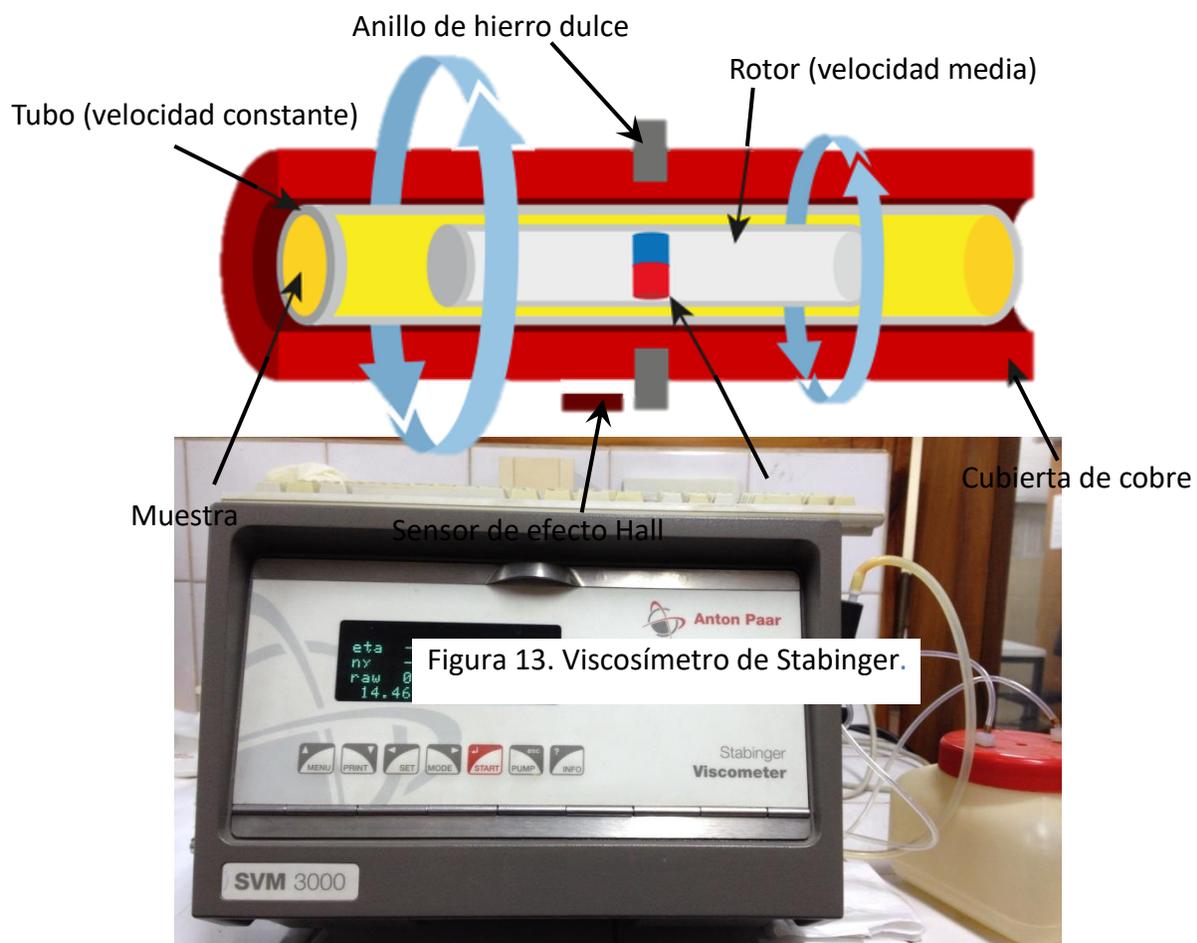


Figura 14. Frente del viscosímetro Anton Para SVM 3000.

Se utilizó también para medir la densidad de las muestras a diferentes temperaturas, un densímetro de tubo vibrante marca KEM, modelo DA-300, con el mismo principio de funcionamiento antes explicado.



Figura 15. Densímetro de tubo vibrante marca KEM, modelo DA-300.

5.2.3 Espectros RAMAN

Se utilizó un espectrómetro DXR Smart Raman marca ThermoScientific, con una resolución de 4 cm^{-1} un espectrómetro dispersivo con microscopio trinocular, que cuenta con dos lasers, de 532nm y de 780nm, en este trabajo se utilizó el láser de 780nm, ya que el otro producía fluorescencia y no se lograba ver bien el espectro.



Figura 16. Espectrómetro DXR Smart Raman ThermoScientific.

El análisis se realiza directamente sobre la muestra, la cual puede encontrarse en cualquier estado de la materia (sólido, líquido o gaseoso), sin producir alteraciones en la misma, ya que es una técnica no destructiva.

El equipo cuenta con:

- Láser, seguridad clase I, para utilizar en entornos no restringidos.
- Hasta dos longitudes de onda de excitación que se pueden intercambiar para obtener resultados óptimos.
- Sistema patentado de alineación automática que garantiza un rendimiento óptimo.
- Calibración multipunto automatizada y rápida para la identificación fiable de muestras.
- Exposición y enfoque automático para una espectroscopia Raman verdaderamente basada en “apuntar y disparar”.
- Regulador de potencia del láser que garantiza la potencia del láser en la muestra.
- Disponibilidad de sustitución inmediata de, accesorios de muestreo inteligente y cabezales porta-herramienta dedicados para una gama completa de muestras.

5.2.4 Espectros UV

El espectrofotómetro Hitachi U-1900 utilizado es un espectrofotómetro de haz simple controlado por una computadora. Trabaja tanto en absorbancia como en transmitancia, sus mediciones son altamente reproducibles.

Sus especificaciones técnicas se adjuntan en la tabla:

Tabla 3. Especificaciones técnicas espectrofotómetro Hitachi U1900.

Rango de longitud de onda	190 a 1100 nm
Ancho de banda	4 nm
laser	0.05% o menos, 220nm para NaI.
Exactitud de longitud de onda	±0.5 nm
Rango fotométrico	-3 a 3 Abs
	0 a 300%T
	Conc: 0.000 a 9.999
Exactitud fotométrica	±0.001 Abs (0 a 0.5abs)
	±0.002 Abs (0.5 a 1abs)
	±0.3% T
Velocidad de escaneo de longitud de onda	10, 100, 200, 400, 800, 1200, 2400, 3600 nm/min
Estabilidad de la base línea	0.0004 Abs/h



Figura 167. Espectrofotómetro Hitachi U-1900.

Se utilizó una cubeta de cuarzo. Una celda o cubeta es un dispositivo óptico, insertada en el instrumento y es parte del sistema y debe cuidarse ya que el instrumento responde a los impedimentos de la luz como ser burbujas, marcas de dedos, pelusas, etc. que introducen error.

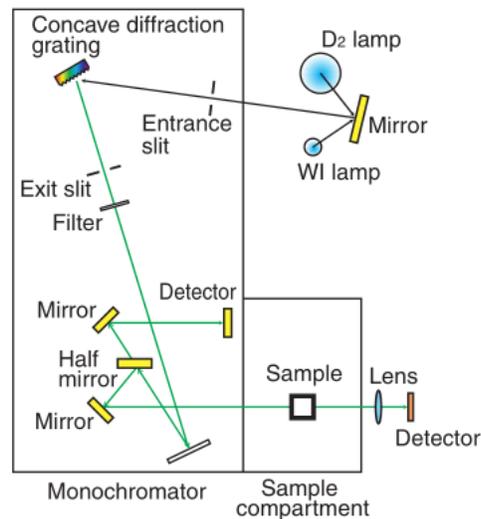


Figura 17. Camino óptico utilizado por el espectrofotómetro Hitachi U-1900.

Debe tomarse las siguientes precauciones:

- proteger las cubetas de las ralladuras;
- limpiarlas cuidadosamente y enjuagar con una porción de muestra antes de hacer una lectura;
- secar las superficies expuestas de la celda y tomarlas siempre de la parte esmerilada o superior;
- asegurarse que no haya burbujas; y
- estandarizar y medir con cubetas de la misma clase.

El equipo cuenta con un sistema donde pueden colocarse hasta cinco muestras; una vez cerrado el equipo solo debe correrse una palanca para seleccionar la muestra a medir.

Se cuenta con una computadora, donde pueden observarse los espectros que se están barriendo, y pueden hacerse modificaciones necesarias.

Una vez encendido el equipo y la computadora debe esperarse un tiempo para que se caliente la lámpara y la corrección automática de la línea de base.

5.2.5 Espectros IR

Los espectros IR fueron registrados en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR, la zona de trabajo fue: 4000 a 400 cm^{-1} ; Resolución: 1 cm^{-1} . Celda SELLADA de KBr con camino óptico 0.5 mm.



Figura 189. Espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR.

El registro puede hacerse tanto en %T (por ciento de transmitancia) como en absorbancia, poseyendo una resolución variable de acuerdo al tiempo de barrido (scan time)

Los componentes básicos de un espectrofotómetro son:

- Fuentes de radiación
- Selectores de longitud de onda. Es la parte más importante del equipo, determinando en gran parte su calidad. Son dispositivos que filtran el espectro producido por la fuente, dejando "pasar" sólo radiaciones en un rango de longitud de onda determinada.
- Recipientes para la muestra: Las celdas que contienen la muestra deben fabricarse de un material que no interfiera con la radiación que estamos utilizando.
- Detector de radiación y procesador de señales: El detector es un transductor que convierte la energía radiante en una señal eléctrica. El procesador es un dispositivo que amplifica la señal electrónica que recibe del detector. Algunos pueden realizar operaciones matemáticas con la señal, tales como diferenciar, integrar o convertir en logaritmo.

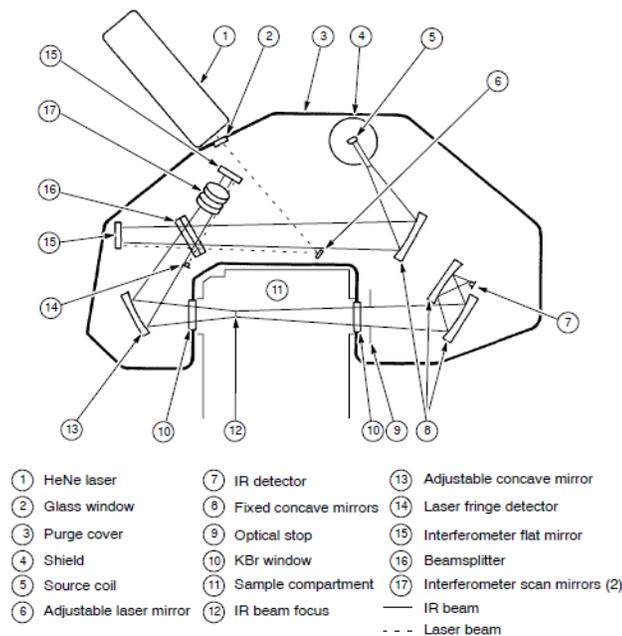


Figura 190. Diagrama típico de un Espectrofotómetro, Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR.

5.2.6. Equilibrio líquido-vapor

La determinación del equilibrio líquido- vapor se efectuó con un Fischer Labodest, modelo 602-S, que es un ebullición de recirculación cuyo diseño original s debido a Dvorak Boublik⁶ y modificado por Benson y Boublik⁷: Incerteza en presión: 0,01KPa y en temperatura: 0,01K. La temperatura de equilibrio fue medida con un termómetro digital temperaturmeßtechnik Geraberg GmbH, Germany, modelo DTM5080 con un sensor de temperatura Pt-100 e incerteza de 0,02K, mientras que la presión total fue medida con un medidor de presión Wika modelo P-10 con incerteza de 0,01KPa, ambos conectados al equipo ELV, más una unidad de vacío. El equipo se muestra en la figura 23.



Figura 201. Equipo para la determinación del ELV

El procedimiento fue el siguiente: se colocó una muestra de nafta pura en el ebullición, se evacuó hasta llegar a la presión pre-establecida, se entrega energía con un calentador y cuando llega a la ebullición una mezcla de líquido y vapor asciende por la bomba de Cotrel hasta el separador de fases donde

se fracciona la fase vapor y la fase líquida, las cuales llegan a los recipientes (izquierda para líquido y derecha para vapor) y descargan nuevamente en el ebullidor. Una vez que la presión se mantiene constante y las temperaturas del vapor y del líquido son iguales dentro del error, tomamos estos valores para realizar una curva de P vs. T.

6. RESULTADOS Y DISCUCION

Se determinó la densidad, viscosidad e índice de refracción de las muestras puras NS1 a distintas temperaturas en función del tiempo, no se puede comparar con valores bibliográficos, debido a la inexistencia de estos. Ver tablas 4.

Tabla 4. Densidad, viscosidad e índice de refracción de muestra NS1 a diferentes temperaturas y en función del tiempo.

Tiempo	$T - K$	ρ $Kg.m^{-3}$		η $mPa.s$		n
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
1	283.15	770.4	770.3	0.5093	0.5059	1.466*
	288.15	766.1	776.1	0.4804	0.4803	1.464*
	293.15	762.0	761.9	0.4480	0.4546	1.465*
	298.15	757.6	757.7	0.4283	0.4290	1.458*
	303.15	753.3	753.4	0.4035	0.4033	1.450*
	308.15	749.3	749.2	0.3741	0.3777	1.440*
	313.15	745.1	745.0	0.3563	0.3520	1.430*
2	283.15	779.4	779.4	0.5546	0.5493	1,4447*
	288.15	774.9	775.0	0.5193	0.5206	1,4375*
	293.15	770.5	770.5	0.4876	0.4920	1,4337*

298.15	766.0	766.1	0.4586	0.4633	1,4331*
303.15	761.9	761.7	0.4363	0.4347	1,4358*
308.15	757.4	757.3	0.4081	0.4060	1,4419*
313.15	752.7	752.9	0.3771	0.3774	1,4512*

Donde en la primera columna los números representan las mediciones realizadas el día: 1 14/11/2015 y 1* 30/10/2015; 2 17/03/2016 y 2* 10/03/2016.

Los resultados experimentales de densidad y viscosidad fueron graficados como función de la temperatura para cada tiempo. Con el objeto de obtener ecuaciones empíricas que permitan dar valores de la propiedad en todo el rango de temperatura estudiado, se realizó un fiteo de la ecuación usando un método de regresión lineal basado en el algoritmo Levenberg-Marquardt⁸ asignando a todos los puntos igual peso.

$$Y(T) = \sum_{i=1}^k a_i \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{i-1} \quad (14)$$

donde Y representa la propiedad, T la temperatura en Kelvin y a_i los parámetros ajustables. El número de ellos se selecciona de modo tal que la desviación Standard sea del mismo orden del error experimental. El número de dígitos se selecciona de acuerdo al error.

Se obtiene que para ambas muestras NS1 y NS2, la densidad y la viscosidad tiene una dependencia lineal con la temperatura, que se mantiene con el tiempo. En la tabla 6 se resumen dichas ecuaciones con sus correspondientes desviaciones.

La desviación estándar σ se calcula según la ecuación:

$$\sigma = \left[\frac{\sum (P_{exp} - P_{calc})^2}{n - p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

donde P representa la densidad ρ o la viscosidad η , n es el número de puntos experimentales y p el número de parámetros del polinomio.

En las figuras 22-29 se muestran las representaciones gráficas de los valores experimentales de la viscosidad y densidad en función de la temperatura para las muestras NS1, en los distintos tiempos. Todos los valores experimentales graficados se acotan con el error experimental y el

error cuadrático medio. Las barras de error son más pequeñas que el tamaño del símbolo.

Tabla 5. Ecuaciones y desviación estándar, para la viscosidad y densidad de NS1.

MUESTRA	TIEMPO	ECUACIÓN	σ
NS1	1	$\left(\frac{\rho}{Kg} \cdot m^{-3}\right) = 1009.4 - \left(0.8440 * \left(\frac{T}{K}\right)\right)$	0,1 Kg.m ⁻³
		$\left(\frac{\eta}{mPa} \cdot s\right) = 1.958 - \left(0.00513 * \left(\frac{T}{K}\right)\right)$	0,002 mPa.s
	2	$(\rho/Kg \cdot m^{\dagger(-3)}) = 1029.6 - (0.8837 * (T/K))$	0,1 Kg.m ⁻³
		$\left(\frac{\eta}{mPa} \cdot s\right) = 2.172 - \left(0.00573 * \left(\frac{T}{K}\right)\right)$	0,0001 mPa.s

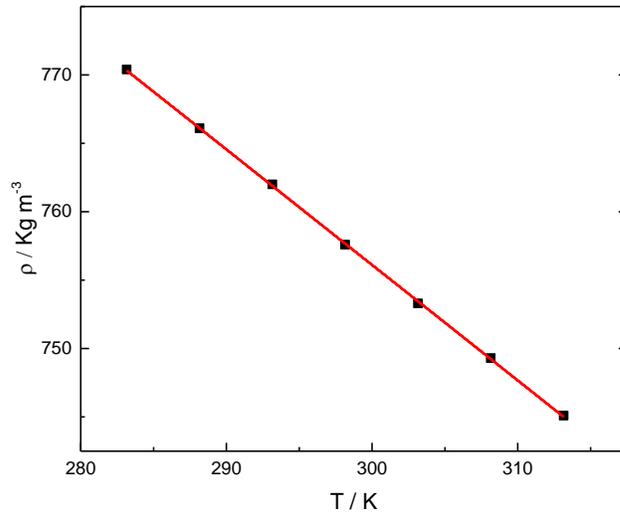


Figura 22. Densidad versus temperatura del NS1 medidas el 14/11/2015.

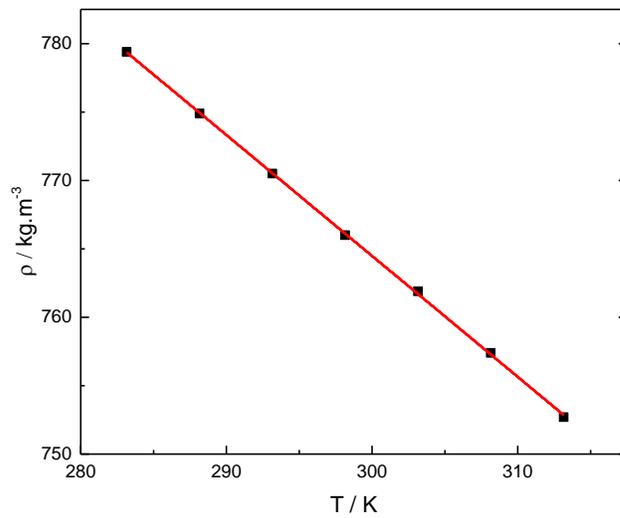


Figura 21. Densidad versus temperatura del NS1 medidas el 17/03/2016.

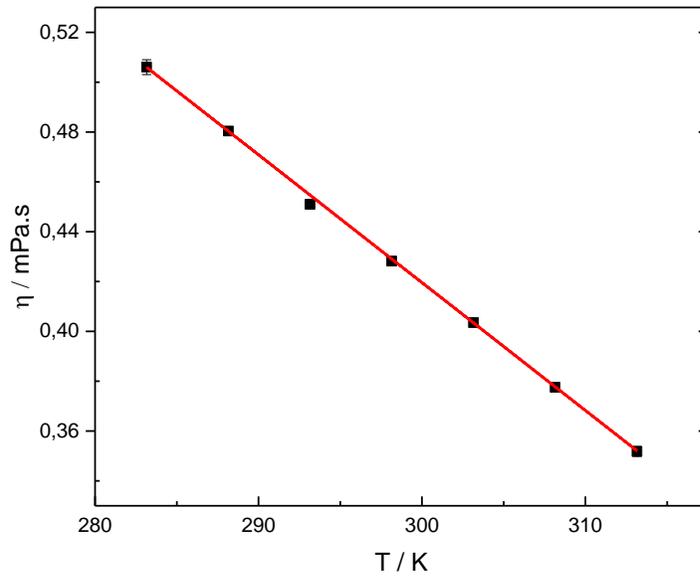


Figura 22. Viscosidad versus temperatura para NS1 medidas el 14/11/2015.

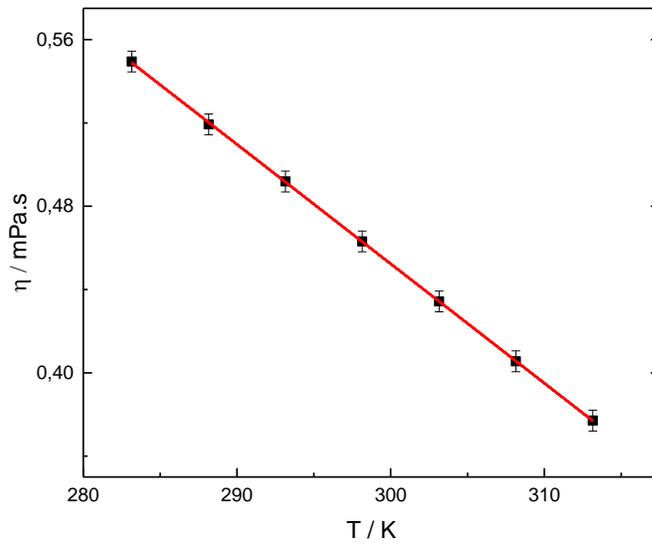


Figura 23. Viscosidad versus temperatura para NS1 medidas el 17/03/2016.

En las figuras 26 y 27 se muestran la viscosidad y densidad para la muestra NS1 a diferentes tiempos, respectivamente.

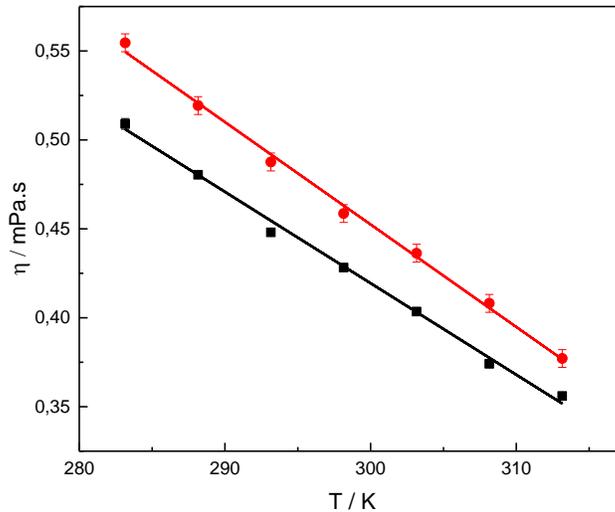


Figura 26. Viscosidad en función de la temperatura para NS1 para diferentes tiempos. (-) 14/11/15 y (-) 17/03/16.

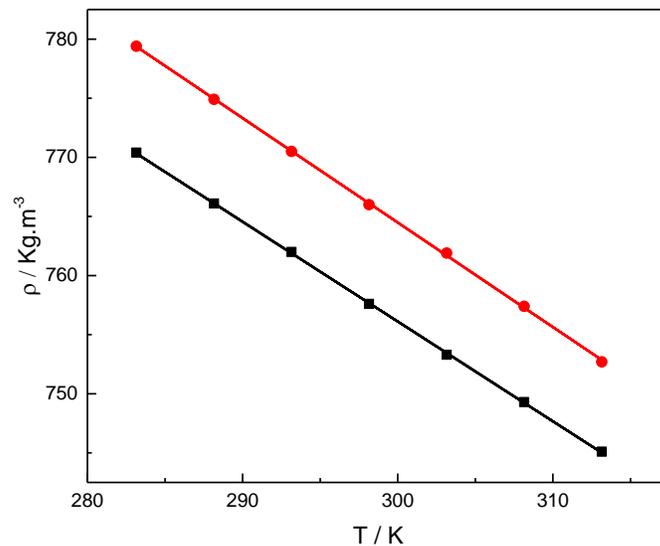


Figura 24. Densidad en función de la temperatura para NS1 para diferentes tiempos. (-) 14/11/15 y (-) 17/03/16.

Llama la atención el comportamiento del índice de refracción a bajas temperaturas, que se conserva en función del tiempo; se observa una tendencia lineal a bajas temperaturas, a 293,15 K un cambio brusco y por último una dependencia cuadrática descendente para el resto de las temperaturas. Se pueden aproximar las siguientes curvas.

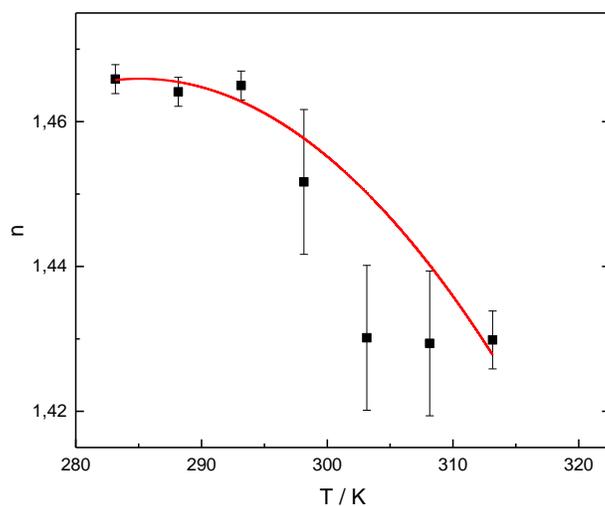


Figura 28. Variación del índice de refracción con respecto a la temperatura de la muestra NS1, mediciones realizadas el día 30/10/2015.

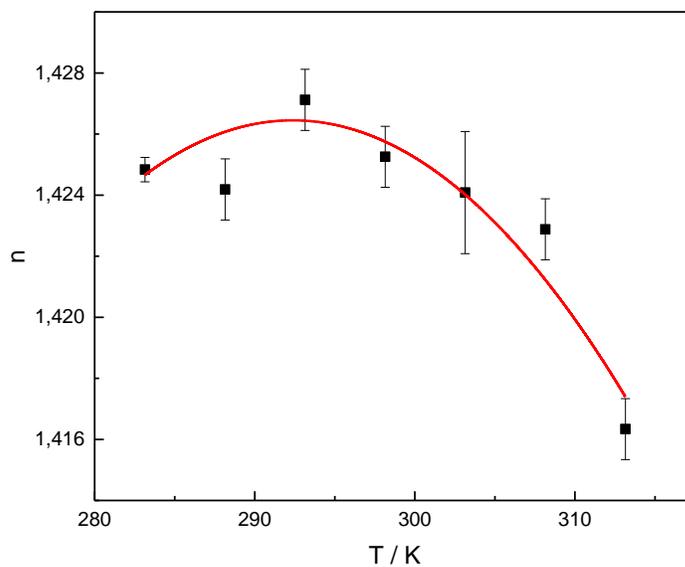


Figura 25. Variación del índice de refracción con respecto a la temperatura de la muestra NS1, mediciones realizadas el día 09/03/2016.

En los gráficos puede observarse como el error cuadrático medio de las mediciones disminuye en función del tiempo.

Mientras se realizaban las mediciones del índice de refracción, se colocaba la muestra dentro del termostato, para que el sistema llegue lo más rápido posible a la temperatura de medición, durante este proceso se observó que la nafta cambia color y transparencia, y esto da indicios de que algo está cambiando en la nafta a bajas temperaturas.

Cabe resaltar, que el cambio a bajas temperaturas solo se observa en las mediciones del índice de refracción, y esto se debe que al cambiar algún entorno molecular o un reordenamiento al cambiar de estructura en la molécula hay un reordenamiento de la nube electrónica lo que cambia el índice de refracción. Para confirmar esto se realizó espectros Raman a baja temperatura como se verá en la sección de espectros Raman.

Se realizó la puesta a punto del equipo de equilibrio Líquido-Vapor instrumento. Se colocó y recortó la varilla, para evitar pérdidas se selló el equipo, se limpió, una vez que el funcionamiento fue óptimo para un compuesto puro y para sistema binario, se procedió a utilizar el equipo con la muestra NS1.

En la figura 30 se muestra el diagrama de equilibrio líquido vapor para una muestra de nafta súper NS1. En las abscisas se representa la presión y en la ordenada la temperatura (primer valor estable)

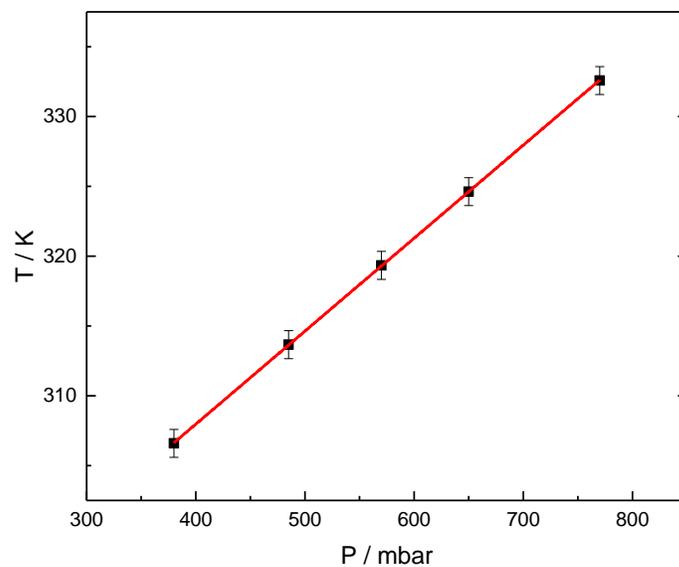


Figura 30. ELV para muestra NS1.

Se realizó espectros UV de la muestra NS1 , usándose como blanco tetracloruro o hexano y los resultados se pueden ver en lasj figura 31.

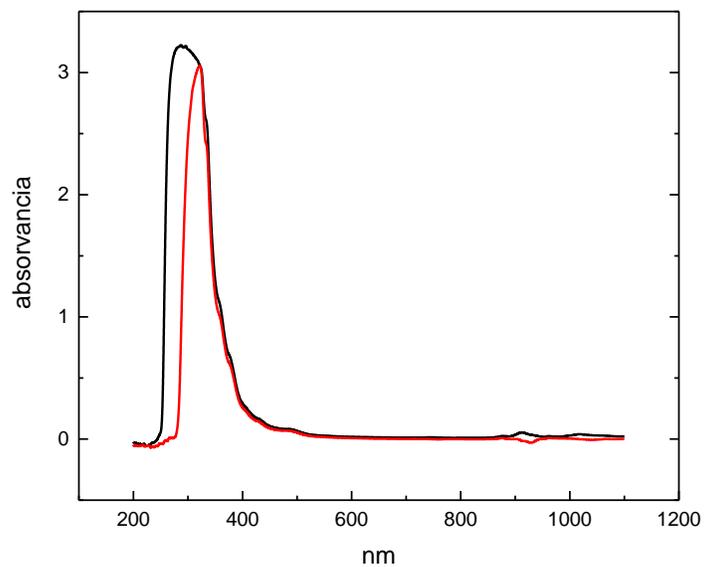


Figura31. Espectro UV de NS1 utilizando como base (-) tetracloruro y (-) hexano.

Como los Alcanos tienen bandas de absorción debidas a transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de enlaces C-C y C-H. Estas transiciones son de elevada energía y tienen lugar a longitudes de onda próximas a los 150 nm. Esta característica permite utilizarlos en muchas aplicaciones como disolventes de la muestra a analizar, ya que no interfieren con las señales de los demás analitos, pero no en el caso de las naftas donde hay una proporción significativa de alcanos.

Los alquenos y alquinos presentan bandas de absorción debidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del enlace C-C. Esta transición es de menor energía que en el caso de los alcanos y aparece a longitudes de onda mayores (alquenos: 175 nm; alquinos: 170 nm). El doble y triple enlace son los grupos cromóforos de estas moléculas. El espectro de absorción del benceno consta de tres bandas a 184, 204 y 256 nm, que en el caso de los espectros de las naftas no pueden ser separados. La conjugación con otros anillos aromáticos y con sustituyentes que poseen enlaces dobles o pares solitarios produce un desplazamiento batocrómico en la bandas y la forma de las bandas es amplia debido a su estructura vibracional. Debido a la dificultad de separar y observar bandas separadas de las especies presentes se descarta la espectroscopia UV para evaluar los porcentuales totales de cada familia y la evaluación temporal.

Se realizó también espectros IR de la muestra NS1, usándose Celda SELLADA de KBr con camino óptico 0.5 mm. Los resultados se pueden ver en la figura 32

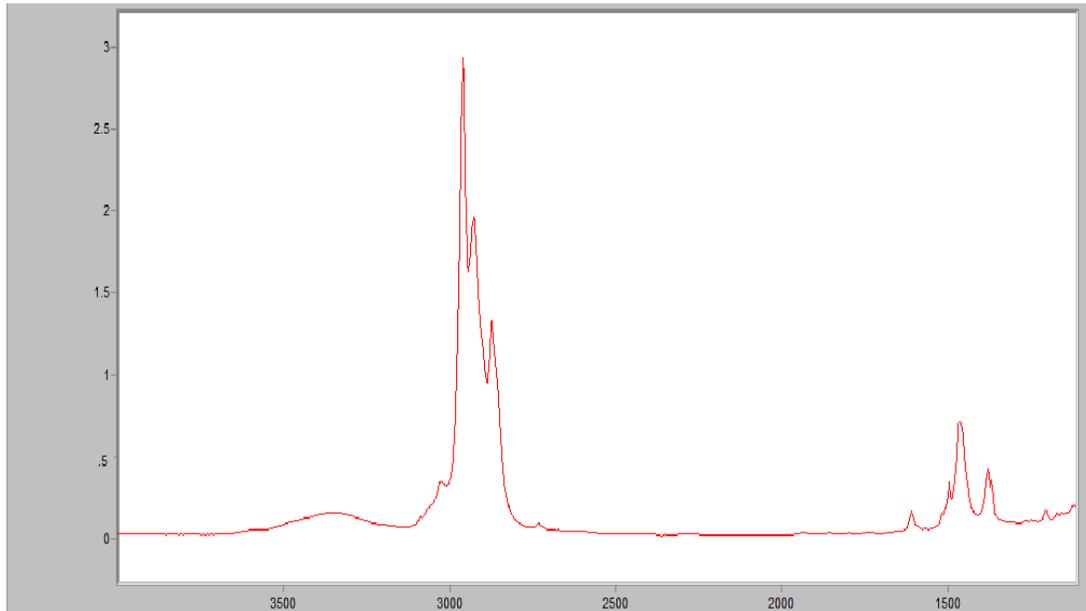


Figura32. Espectro IR de NS1

Si bien se observa un espectro definido, con bandas de cada especie que podían seguirse a distintas composiciones o sea que es posible realizar curvas de calibración y determinaciones cuantitativas, debido a que en cada caso hay que realizar diluciones idénticas de cada especie y de la nafta a evaluar, se decide no utilizarla en estas condiciones como método de evaluación de porcentuales totales.

Al comienzo del trabajo se propuso medir con este tipo de espectroscopia, se contaba con una celda propia de paso fijo (ideal para realizar cuantificaciones), pero al realizarse los espectros, algunas bandas saturaban, ósea que para utilizar esa celda debíamos diluir la nafta en un compuesto que no estuviese presente y en la que esta sea soluble. Se utilizaron otras celdas con espaciadores, pero el problema que presentaban estas es que cada vez que se realizará la medición con la celda debe realizarse un patrón de difracción sobre el espaciado, para obtener el paso óptico correcto debido a que las mediciones son para cuantificar. Finalmente se decidió utilizar espectroscopia Raman durante este trabajo.

Con el objeto de obtener un método sencillo, efectivo, reproducible y económico de medir los porcentuales de los elementos representativos se

realizaron los espectros Raman de las muestras de naftas, de elementos representativos de cada familia, benceno, ciclohexano y hexano y de mezclas de estos últimos de composición conocida.

Al superponer los espectros de los componentes puros y de las naftas se pudo hallar las bandas de cada componente puro que se encontraba aislada de los otros elementos y con los valores de composición y absorbancia se pudo construir curvas de calibración que permitieron luego determinar los porcentuales de cada grupo.

Se presentan los espectros realizados con espectroscopia Raman para la muestra de NS1, hexano, benceno, ciclohexano.

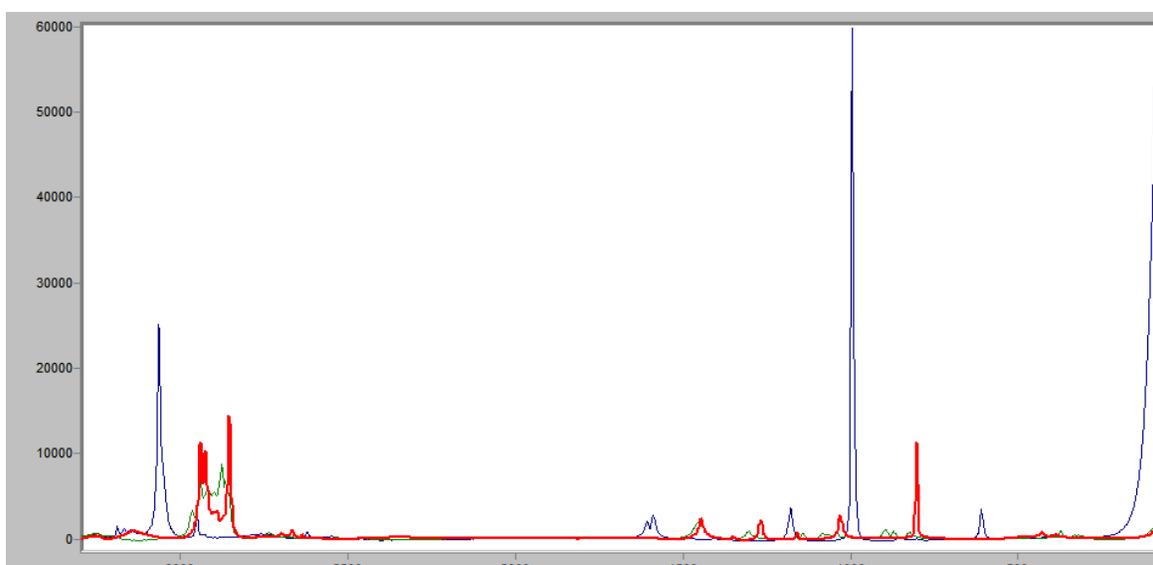


Figura 33. Espectros Raman de (-) benceno, (-) ciclohexano y (-) hexano.

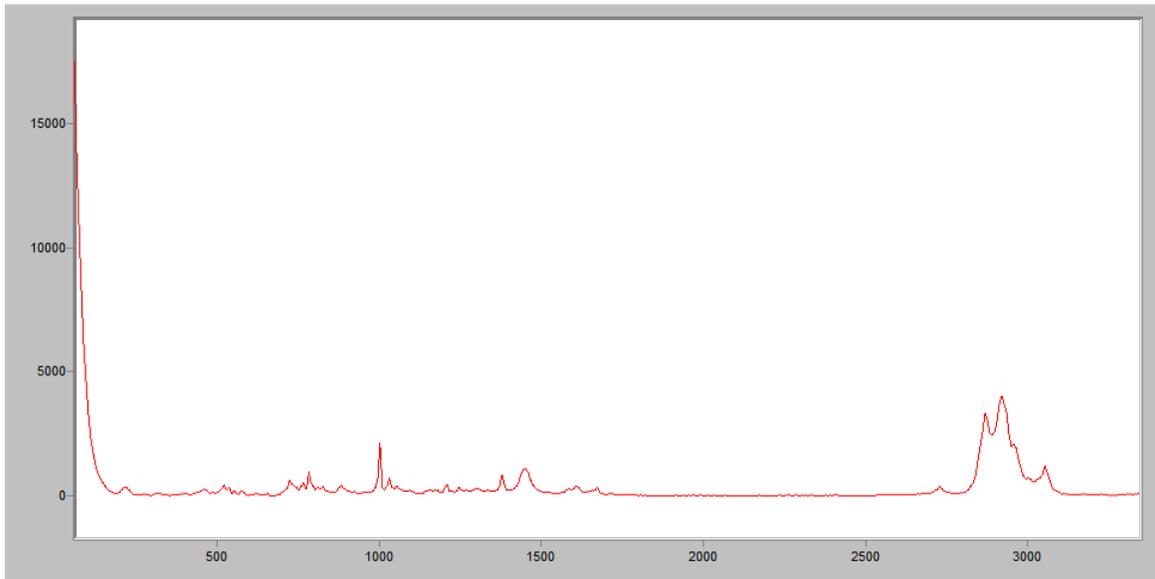


Figura 34. Espectros Raman de (-) NS1.

Para realizar un análisis PONA (Parafínico, Oleofínico, Nafténico y Aromático) presentes en la muestra se tomaron los espectros representativos de cada grupo; para representar las parafinas, se utilizó hexano, para los Nafténicos ciclohexano y para los aromáticos se usó benceno, no se dispuso de un compuesto representativo del grupo oleofínico. Todos estos compuestos son venenosos por lo que mientras se los manipula se trabajaba bajo campana. Se realizaron sus espectros, bajo las mismas normas, condiciones y parámetros que la nafta, para realizar una cuantificación.

Se empalman los espectros de las muestras puras de hexano, ciclohexano, benceno y tres mezclas con distintas proporciones de cada compuesto. A partir de esto se realiza una gráfica y se obtiene una curva de calibración que es una relación área de pico versus porcentual de compuesto.

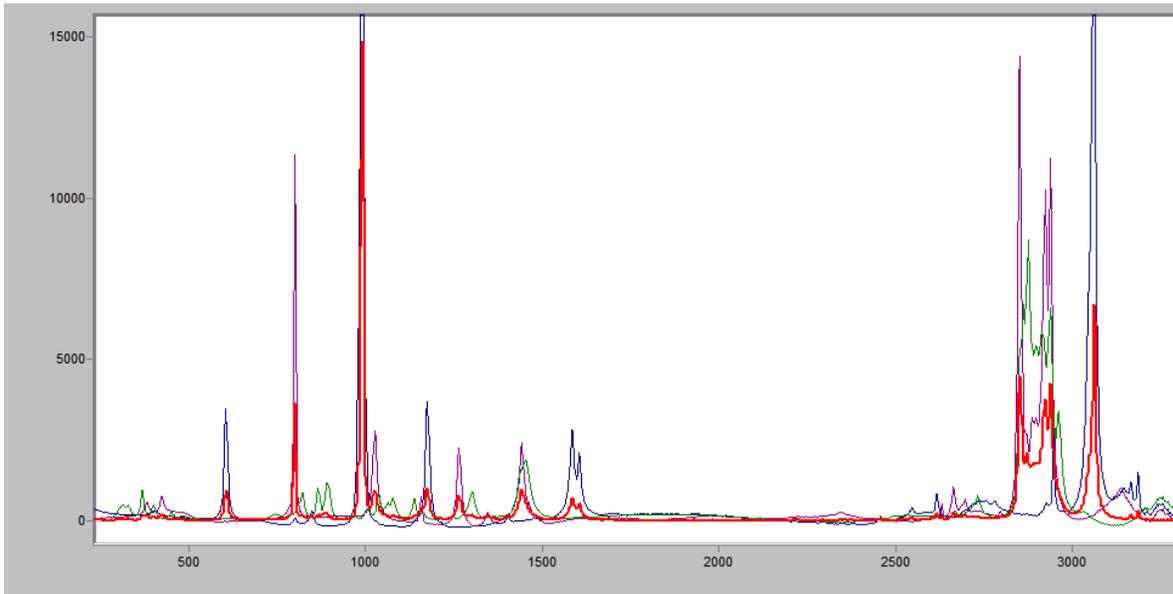


Figura35. Espectros Raman (-) benceno, (-) hexano, (-) ciclohexano y (-) mezcla de los puros.

Con este modelo, se puede conocer la proporción del compuesto en la muestra solamente midiendo la espectroscopia Raman.

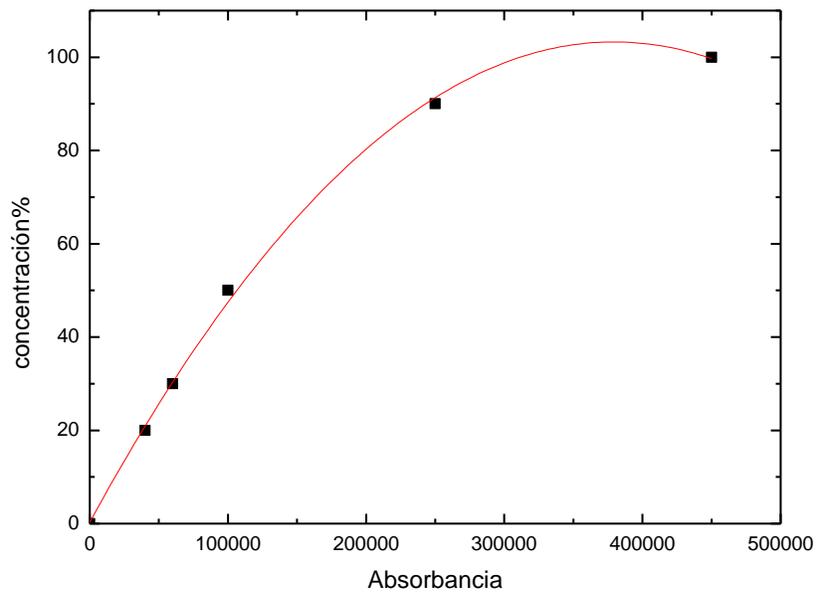


Figura 36. Curva de calibración del benceno para la banda de 3058 cm^{-1} . Concentración % v/v en función de la absorbancia.

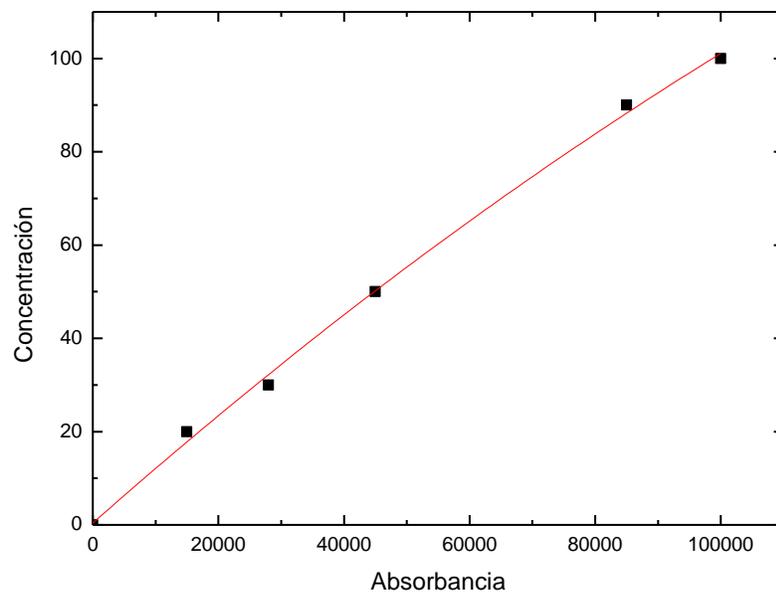


Figura 37. Curva de calibración del ciclohexano para la banda de $804,16\text{ cm}^{-1}$. Concentración % v/v en función de la absorbancia.

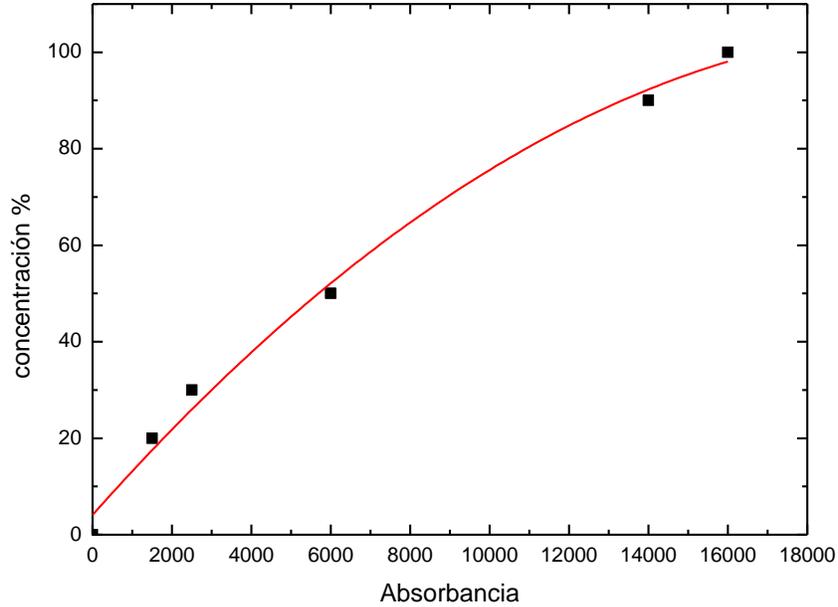


Figura 2638. Curva de calibración del hexano para la banda de 860 cm^{-1} . Concentración % v/v en función de la absorbancia

Se obtiene que la concentración (Y) depende cuadráticamente de la absorbancia (X). Sus respectivas ecuaciones son:

Tabla 6. Ecuaciones para curvas de calibración de benceno, ciclohexano y hexano.

COMPUESTO	BANDA / cm^{-1}	ECUACIÓN
BENCENO	3058	$Y = 0.3 + 5.4 \cdot 10^{-4} \cdot X - 7.2 \cdot 10^{-10} \cdot X^2$
CICLOHEXANO	805	$Y = 0.4 + 1.2 \cdot 10^{-3} \cdot X - 1.8 \cdot 10^{-9} \cdot X^2$
HEXANO	860	$Y = 7 + 9 \cdot 10^{-3} \cdot X - 2 \cdot 10^{-7} \cdot X^2$

En la figura 39 se observan los espectros superpuestos de la muestra NS1 en función del tiempo, en el espectro correspondiente al mes de mayo se observan la presencia de un pico en la zona de los OH, lo que nos indica la presencia de agua en la muestra.

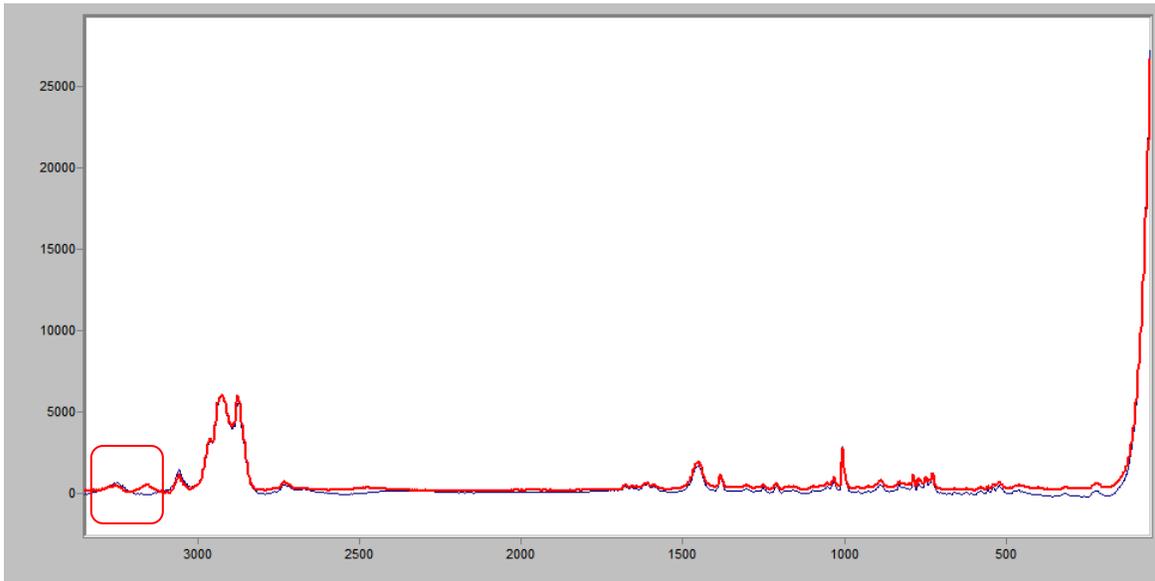


Figura 39. Espectros Raman de muestra NS1 en (-) marzo y en (-) mayo.

En la figura 40 se observan los espectros Raman realizados de las muestras recolectadas del equilibrio líquido vapor, para la fase líquida y vapor, de NS1.

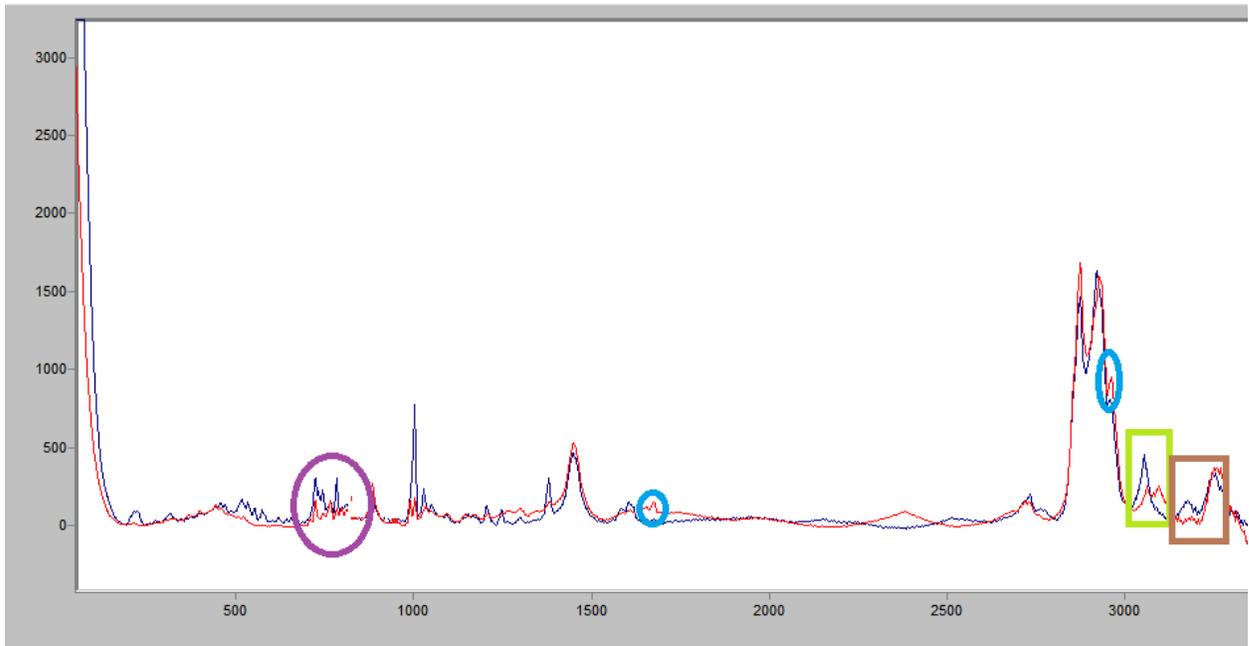


Figura 40. Espectro Raman de (-) fase vapor y (-) fase líquida.

Se observa que la ausencia/disminución de bandas en las fases. Así en la fase vapor hay una proporción menor de alcanos, cicloalcanos y

aromáticos, como se observa cualitativamente en la figura. También se observa un mayor porcentaje de agua en la fase líquida.

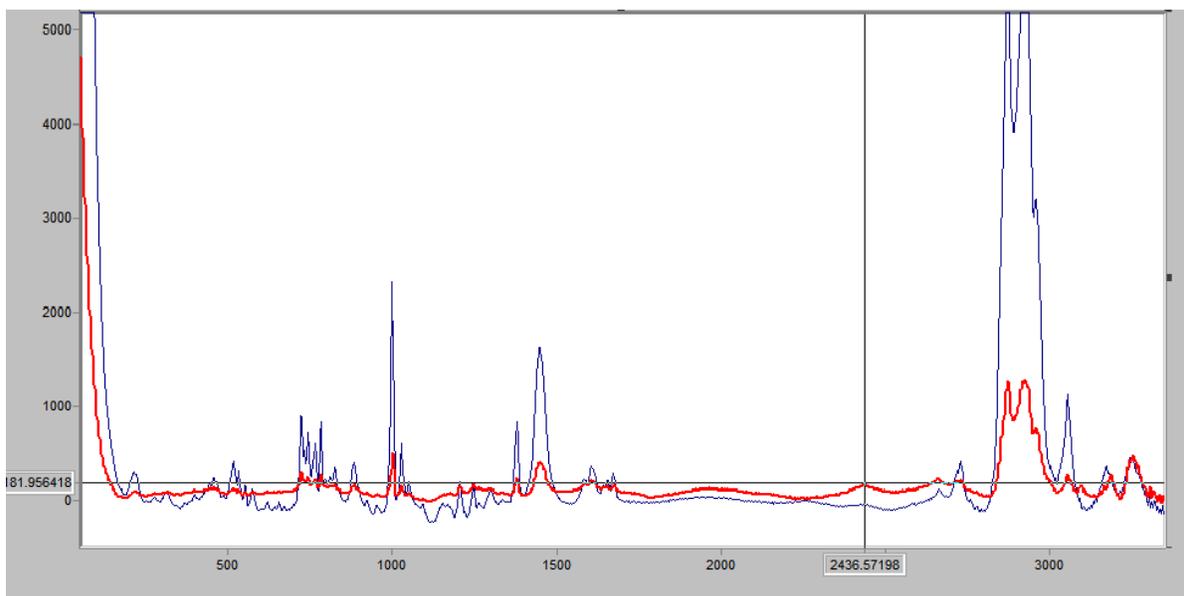


Figura 2741. Espectro Raman nafta NS1 a (-) temperatura ambiente y (-) refrigerada.

Se observa en la figura una disminución considerable de la intensidad de las bandas, como también un corrimiento que evidencia un cambio espectral resultado de algún cambio estructural.

Es claro que es posible avanzar mucho más aún en el análisis de los resultados y que también se podrían haber realizado otras determinaciones adicionales, las cuales escapan a la disponibilidad instrumental y a los objetivos y tiempos de este trabajo.

Tabla 9. Comparación de porcentajes totales (en % v/v) con distintas técnicas

Componente	Parafinas e isoparafinas	Oleofinas	Nafténicos	Aromáticos (con benceno)
NS1 (cromatográfica-)	34.80	17.76	4.29	30.30
NS1 (Raman)	36	19	4	30

CONCLUSIONES

Las propiedades viscosidad, densidad e índice de refracción fueron medidas para las muestras NS1 en función del tiempo. Pudo obtenerse una correlación experimental de la viscosidad y de la densidad con respecto a la temperatura (dependencia lineal) que se mantiene con respecto al tiempo. La densidad y la viscosidad disminuyen con la temperatura y aumentan con el tiempo transcurrido. Debido a la naturaleza de los componentes de la mezcla, no se puede ajustar una correlación experimental del índice de refracción con respecto a la temperatura. Se observa un cambio brusco y marcado a partir de los 293,15 K que marca una barrera entre dos comportamientos, pueden observarse esta diferencia en los espectros Raman realizados. Esta apreciación lleva a pensar también si este cambio molecular es deseado o no, y si podría ser aplicado en otro sistema de manera beneficiosa.

El método propuesto de evaluación de porcentuales totales de elementos representativos con espectroscopía Raman, se presenta como muy prometedor ya que los valores obtenidos con este método coinciden dentro del error con los obtenidos por cromatografía, como se observa en la tabla 9

El acondicionamiento y la puesta a punto del equipo de ELV se efectuaron de manera sencilla y rápida, se aseguró el correcto funcionamiento del mismo, se pudo elaborar un diagrama P-T de la muestra NS1.

Se realizaron también espectros Raman de las muestras de vapor y líquido, y en ellos se observa claramente la diferencia cualitativa en la cantidad de algunos compuestos en cada fase, lo que permitiría utilizar esta técnica para evaluar las composiciones de cada fase.

Se obtuvo así el comportamiento de variables macroscópicas, como densidad, viscosidad e índice de refracción en función de la temperatura y del tiempo y los espectros UV, IR y raman de muestra de nafta comercial YPF.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1) Lamus C., Guzman A., Murcia B., Cabanzo R, Mejía-Ospino E.; *“Uso de Análisis Multivariado En La Determinación SARA De Crudos Por espectroscopia NIR”*, Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. Instituto Colombiano del Petróleo ICP. Piedecuesta. Colombia.
- 2) Gómez Marigliano, Ana C.; Moreno Maldonado, Ana C.; Nuñez, J.M.; *Caracterización de nafta super comercial por espectroscopia infrarroja. Análisis de los componentes especiales*. 100° Reunión Nacional de Físicos Argentinos, 2015.
- 3) Atkins, P.W.; *Físicoquímica, 3 ed.*; Addison Wesley Iberoamericana.
- 4) Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. 4th ed.; John Wiley: New York, 1986.
- 5) Macho Aparicio, S.; *Metodologías analíticas basadas en espectrometría de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica*.
- 6) Dvorak, K. and Boublik, T., Coll. Czech Chem. Commun., 1963, 28, 1249.
- 7) Boublik, T. and Benson, G. C., Can. J. Chem., 1969, 47, 539.
- 8) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. *Numerical Recipes in C*. 2nd ed.; Cambridge University Press, 1992
- 9) FAMAFA, *Medición de viscosidad en líquidos*, 2011.
- 10) Hitachi High-Technology, *Hitachi Ratio beam spectrophotometer 1900*.
- 11) <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-visible-ultravioleta/736-espectros-vis-uv-en-compuestos-organicos.html>
- 12) <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-visible-ultravioleta/740-espectros-uv-en-compuestos-aromaticos.html>
- 13) <http://campus.usal.es/~licesio/1415TifG1/1415TifD03.pdf>

9. Anexo

COMBUSTIBLES

Resolución 478/2009

Modifícanse los plazos de entrada en vigencia establecidos en la Resolución Nº 1283/06, en relación con las especificaciones para los combustibles que se comercialicen para consumo en el Territorio Nacional.

Bs. As., 2/6/2009

VISTO el Expediente Nº 751.505/1994 del Registro del ex MINISTERIO DE ECONOMIA Y OBRAS Y SERVICIOS PUBLICOS, y

CONSIDERANDO:

Que la SECRETARIA DE ENERGIA, del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, en ejercicio de las facultades otorgadas por la Ley Nº 17.319 dictó la Resolución Nº 1283 de fecha 6 de septiembre de 2006, la cual estableció las especificaciones que deberán cumplir los combustibles que se comercialicen para consumo en el Territorio Nacional hasta el año 2016.

Que la citada resolución determina la cantidad máxima de azufre que deben contener los diferentes tipos de gasoil y de naftas en las zonas de alta y baja densidad urbana hasta el año 2016.

Que la capacidad de refinación está al máximo técnico alcanzable maximizando inclusive la producción de gasoil.

Que podría conseguirse un aumento en la producción de gasoil modificando las especificaciones de punto de inflamación y curva de destilación a valores similares a los que hoy ostentan otros países.

Que la tecnología para la remoción de azufre del combustible ocasiona una pérdida de rendimiento másico del propio gasoil tratado con la consiguiente disminución en la producción.

Que la demanda de gasoil aumentará en los próximos años, por lo cual se deberá atender parte de la mayor demanda con productos de importación.

Que en las actuales circunstancias existe una diferencia de precios entre los combustibles importados y los producidos localmente, por lo que la importación de los combustibles de mayor consumo podría tener un impacto sobre los precios internos.

Que las especificaciones de los combustibles deben estar alineadas con las necesidades de las normas de fabricación de los vehículos que los utilizan, readecuando las fechas de entrada en vigencia en coincidencia con las normas ambientales.

Que el volumen de GASOIL GRADO TRES (3) de bajo contenido de azufre para satisfacer la demanda de los vehículos de alta gama con motores EURO IV será muy bajo durante los primeros años de producción y no tendrá ninguna influencia sobre el resto de los vehículos que constituyen el grueso del parque automotor.

Que es necesario controlar el programa de inversiones de las empresas petroleras con el objeto de alcanzar los objetivos establecidos por la SECRETARIA DE ENERGIA en los plazos establecidos.

Que las adecuaciones en los métodos de análisis de las especificaciones técnicas de los combustibles que se establecen en virtud de la presente, resultan congruentes con las tecnologías más recientemente aprobadas por los Institutos de Normalización, Nacionales y Extranjeros, y con el instrumental disponible en el país, para su utilización.

Que la DIRECCION GENERAL DE ASUNTOS JURIDICOS dependiente de la SUBSECRETARIA LEGAL del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS ha tomado la intervención de su competencia.

Que el suscripto es competente para el dictado de la presente resolución en virtud de lo dispuesto por el Artículo 97 de la Ley N° 17.319, el Artículo 3° de la Ley de Procedimiento Administrativo N° 19.549 y el Artículo 5° de la Ley N° 26.022.

Por ello,
EL SECRETARIO
DE ENERGIA
RESUELVE:

Artículo 1º — Modifícanse los plazos de entrada en vigencia de las especificaciones de los combustibles del Anexo II de la Resolución Nº 1.283 de fecha 6 de septiembre de 2006 de la SECRETARIA DE ENERGIA dependiente del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS de acuerdo a lo expresado en los artículos 2º a 6º de la presente. Entiéndase que hasta tanto se cumplan los nuevos plazos, continuarán vigentes las especificaciones establecidas en la mencionada normativa al 31 de mayo de 2008.

Art. 2º — Establécese que a partir del 1º de julio de 2009 la NAFTA o ALCONAFTA GRADO TRES (3) deberá tener un contenido máximo de azufre de CIENTO CINCUENTA (150) partes por millón en peso (mg/kg) en todo el país.

Art. 3º — Establécese que a partir del 1º de julio de 2012 la NAFTA o ALCONAFTA GRADO TRES (3) deberá tener un contenido máximo de azufre de CINCUENTA (50) partes por millón en peso (mg/kg) y NAFTA o ALCONAFTA GRADO DOS (2) deberá tener un contenido máximo de azufre de CIENTO CINCUENTA (150) partes por millón en peso (mg/kg) en todo el país y ambas naftas deberán tener un contenido máximo de benceno medido como porcentaje en volumen (ml/100ml) de UNO (1).

Art. 4º — Establécese que a partir del 1º de julio de 2012 el GASOIL o GASOILBIO GRADO DOS (2) deberá tener un contenido máximo de azufre de QUINIENTAS (500) partes por millón en peso (mg/kg) en la zona de alta densidad definida con anterioridad a la fecha del 1º de junio de 2008, según el texto del Anexo II, de la Resolución Nº 1.283 de fecha 6 de septiembre de 2006 de la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS y en todas las capitales provinciales, y las ciudades de MAR DEL PLATA y BAHIA BLANCA de la Provincia de BUENOS AIRES, con la excepción de USHUAIA de la Provincia de TIERRA DEL FUEGO, ANTARTIDA E ISLAS DEL ATLANTICO SUR, RIO GALLEGOS de la Provincia de SANTA CRUZ y RAWSON de la Provincia DEL CHUBUT y para

el resto del país un contenido máximo de azufre de MIL QUINIENTAS (1500) partes por millón en peso (mg/kg).

Art. 5º — Establécese a partir del 1º de junio de 2009 la comercialización obligatoria en todo el Territorio Nacional de GASOILBIO o GASOIL GRADO TRES (3) con un contenido máximo de azufre de CINCUENTA (50) partes por millón en peso (mg/kg) y un mínimo índice de cetano de CUARENTA Y OCHO (48) o un mínimo número de cetano de CINCUENTA Y UNO (51), y una lubricidad según norma ASTM D 6079 o ISO 12156-1 máxima de CUATROCIENTOS SESENTA MICROMETROS (460 μm) a SESENTA GRADOS CELSIUS (60 °C).

Art. 6º — Modifícanse a partir de la fecha de publicación de la presente resolución los parámetros de las especificaciones de todos los GASOIL y GASOILBIO de acuerdo a los siguientes valores:

a) Punto de inflamación determinado según norma IRAM - IAP 6539 o ASTM D 93, mínimo de TREINTA Y OCHO GRADOS CELSIUS (38 °C).

Las empresas refinadoras que lleven a cabo esta modificación deberán realizar una campaña de concientización de los nuevos parámetros del producto a toda su cadena de comercialización, antes de comenzar la comercialización.

b) Curva de destilación según norma ASTM D 86, como temperatura máxima para cada porcentaje; indicados en el ANEXO que forma parte integrante de la presente resolución.

Art. 7º — Las empresas petroleras deberán presentar a la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, en un plazo no mayor a los TREINTA (30) días de publicada la presente, un cronograma detallado del Programa de Inversiones a realizar en los próximos TRES (3) años para alcanzar los objetivos planteados en la presente norma.

Asimismo, deberán entregar trimestralmente un Informe ante la SUBSECRETARIA DE COMBUSTIBLES de la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, detallando los trabajos e inversiones que han efectuado en cada período de tiempo y en cada refinería, en cumplimiento del Programa de Inversiones presentado, asignando dentro de la descripción el grado de avance que ello implica dentro de los trabajos completos requeridos para alcanzar la capacidad de producción local bajo las nuevas especificaciones.

Si transcurridos DIECIOCHO (18) meses desde la publicación de la presente, la SUBSECRETARIA DE COMBUSTIBLES de la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, verificara el apartamiento del cumplimiento de los hitos previstos hasta ese momento, propondrá a la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, la aplicación de sanciones de acuerdo a la reglamentación vigente. Dichas sanciones podrán ser acumuladas en función a que, durante los trimestres posteriores, no pueda verificarse un acercamiento al cumplimiento de los mencionados hitos. Asimismo, las sanciones podrán ser condonadas, en caso que se produjera la entrada en producción de las inversiones comprometidas, cumpliendo con los plazos y especificaciones establecidos en la presente resolución.

Art. 8º — Sustitúyase en su parte pertinente, el Anexo II de la Resolución N° 1283 de fecha 6 de septiembre de 2006 de la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, donde dice: “TODAS LAS NAFTAS O ALCONAFTAS Contenido de compuestos oxigenados, medidos como porcentaje en volumen según norma ASTM D 48”, debe decir: “TODAS LAS NAFTAS O ALCONAFTAS Contenido de compuestos oxigenados, medidos como porcentaje en volumen según norma ASTM D 4.815”.

Art. 9º — Sustitúyase el Anexo II de la Resolución N° 1283 de fecha 6 de septiembre de 2006 de la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, cada vez que se cite la norma “ASTM D 4294” para la determinación de contenido de azufre en combustibles con especificaciones menores a CIENTO CINCUENTA (150) partes por millón en peso: por la norma “ASTM D 5.453”. Agrégase para la determinación de la tensión de vapor en naftas con contenido de compuestos oxigenados: las normas “ASTM D 5.191 y ASTM D 4.953”.

Art. 10. — Sustitúyase el Anexo II de la Resolución N° 1.283 de fecha 6 de septiembre de 2006 de la SECRETARIA DE ENERGIA del MINISTERIO DE PLANIFICACION FEDERAL, INVERSION PUBLICA Y SERVICIOS, en todos los casos, donde dice “norma ASTM D 967”, debe decir “norma ASTM D 976 o norma ASTM D 6890” y donde dice “norma ASTM D 1298”, debe decir “norma ASTM D 1298 o norma ASTM D 4052”.

Art. 11. — Comuníquese, publíquese, dése a la Dirección Nacional del Registro Oficial y archívese. — Daniel O. Cameron.