

EXTRACCIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS DE CRUDOS PESADOS  
COLOMBIANOS POR MEDIO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

ANDRÉS FELIPE CÁRDENAS ALVAREZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2016

EXTRACCIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS DE CRUDOS PESADOS  
COLOMBIANOS POR MEDIO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

ANDRÉS FELIPE CÁRDENAS ALVAREZ

Trabajo de grado para optar por el título de:

Químico

Director

Juan Carlos Poveda Jaramillo, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2016

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	11
1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	15
2 JUSTIFICACIÓN .....	17
3 OBJETIVOS .....	18
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
4 MARCO REFERENCIAL .....	19
4.1 ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA.....	19
4.2 REFERENTE CONCEPTUAL .....	20
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	30
5 ESTADO DEL ARTE .....	39
6 PARTE EXPERIMENTAL.....	41
6.1 EXTRACCIÓN DE LOS ASFALTENOS .....	41
6.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS.....	42
6.3 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN .....	43
6.3.1 Análisis Elemental. ....	43
6.3.2 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR). ....	44
6.3.3 Espectroscopia Raman. ....	44
6.3.4 Espectrometría de masas MALDI-TOF. ....	44
6.3.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .....	45
7 ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	46
7.1 EXTRACCIÓN Y FRACCIONAMIENTO.....	46
7.2 ANÁLISIS ELEMENTAL .....	47
7.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR-FT).....	48
7.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	55
7.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI-TOF.....	58
7.6 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$ .....	61

7.6.1 Espectroscopia RMN de $^1\text{H}$ .....	61
7.6.2 Espectroscopia RMN de $^{13}\text{C}$ .....	64
7.6.3 Parámetros moleculares promedio AMP's .....	66
8 CONCLUSIONES.....	72
9 RECOMENDACIONES .....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	74
ANEXOS.....	80

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los crudos de acuerdo a su gravedad API. ....	21
<b>Tabla 2.</b> Proporción de solventes para la obtención de las fracciones. ....	43
<b>Tabla 3.</b> Parámetros de adquisición de los espectros de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ . ....	45
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje en peso de las fracciones obtenidas. ....	46
<b>Tabla 5.</b> Composición elemental (%) de las muestras analizadas y relación H/C. ....	47
<b>Tabla 6.</b> Áreas integradas de las bandas de estiramiento para la región C-H alifática de los espectros. ....	52
<b>Tabla 7.</b> Áreas integradas de las bandas de estiramiento para la región C-C de los espectros. ....	53
<b>Tabla 8.</b> Parámetros moleculares calculados a partir de los datos de IR. ....	54
<b>Tabla 9.</b> Áreas integradas de las bandas D1 y G de las fracciones. ....	56
<b>Tabla 10.</b> Diámetro de las láminas aromáticas de las fracciones de los asfaltenos ..... .....	57
<b>Tabla 11.</b> Distribución de peso molecular para las fracciones. ....	60
<b>Tabla 12.</b> Áreas para la integración en los espectros de $^1\text{H}$ . ....	61
<b>Tabla 13.</b> Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN $^1\text{H}$ ....	63
<b>Tabla 14.</b> Áreas para la integración en los espectros de $^{13}\text{C}$ . ....	64
<b>Tabla 15.</b> Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN $^{13}\text{C}$ ....	66
<b>Tabla 16.</b> Ecuaciones para el cálculo de los AMP's. ....	66
<b>Tabla 17.</b> AMP's obtenidos para la muestra de asfaltenos y sus fracciones. ....	67

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Evolución de las estructuras moleculares como función del punto de ebullición.....	22
<b>Figura 2.</b> Composición del crudo con respecto a sus diferencias de solubilidad. .	25
<b>Figura 3.</b> Precipitación y deposición de asfaltenos. ....	27
<b>Figura 4.</b> Esquema de (a) modelo continental y (b) modelo archipiélago. ....	29
<b>Figura 5.</b> Campo magnético creado por el movimiento del núcleo sobre su propio eje .....	32
<b>Figura 6.</b> Diferencia de energía entre los dos estados generados por el campo magnético .....	33
<b>Figura 7.</b> Metodología experimental.....	41
<b>Figura 8.</b> Procedimiento para el fraccionamiento de los asfaltenos .....	43
<b>Figura 9.</b> Espectro infrarrojo de la muestra de asfaltenos (F0) .....	49
<b>Figura 10.</b> Espectros infrarrojo de la muestra de asfaltenos y sus fracciones. ....	50
<b>Figura 11.</b> Deconvolución del espectro IR para la región C-H de la fracción F3...	51
<b>Figura 12.</b> Deconvolución del espectro de IR en la región C-C de la fracción F3.	52
<b>Figura 13.</b> Deconvolución espectro Raman de la fracción 4 de asfaltenos. ....	55
<b>Figura 14.</b> Espectro MALDI-TOF para la fracción F0.....	59
<b>Figura 15.</b> Espectro de $^1\text{H}$ de la muestra de asfaltenos (F0).....	62
<b>Figura 16.</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ de la muestra de asfaltenos (F0). ....	65

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F1. ....	80
<b>ANEXO B.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F2. ....	80
<b>ANEXO C.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F3. ....	81
<b>ANEXO D.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F4. ....	81
<b>ANEXO E.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F5.....	82
<b>ANEXO F.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F6.....	82
<b>ANEXO G.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F7. ....	83
<b>ANEXO H.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F8. ....	83
<b>ANEXO I.</b> Espectro Infrarrojo de la muestra F9.....	84
<b>ANEXO J.</b> Espectro Raman de la muestra F0.....	84
<b>ANEXO K.</b> Espectro Raman de la muestra F1. ....	85
<b>ANEXO L.</b> Espectro Raman de la muestra F2.....	85
<b>ANEXO M.</b> Espectro Raman de la muestra F3.....	86
<b>ANEXO N.</b> Espectro Raman de la muestra F5. ....	86
<b>ANEXO O.</b> Espectro Raman de la muestra F6.....	87
<b>ANEXO P.</b> Espectro Raman de la muestra F7. ....	87
<b>ANEXO Q.</b> Espectro Raman de la muestra F8.....	88
<b>ANEXO R.</b> Espectro Raman de la muestra F9. ....	88
<b>ANEXO S.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F1.....	89
<b>ANEXO T.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F2.....	89
<b>ANEXO U.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F3. ....	90
<b>ANEXO V.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F4.....	90
<b>ANEXO W.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F5.....	91
<b>ANEXO X.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F6.....	91
<b>ANEXO Y.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F7.....	92
<b>ANEXO Z.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F8.....	92

<b>ANEXO 1.</b> Espectro MALDI-TOF de la muestra F9.....	93
<b>ANEXO 2.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F1. ....	93
<b>ANEXO 3.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F2. ....	94
<b>ANEXO 4.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F3. ....	94
<b>ANEXO 5.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F4. ....	95
<b>ANEXO 6.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F5. ....	95
<b>ANEXO 7.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F6. ....	96
<b>ANEXO 8.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F7. ....	96
<b>ANEXO 9.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F8. ....	97
<b>ANEXO 10.</b> Espectro $^1\text{H}$ de la muestra F9. ....	97
<b>ANEXO 11.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F1.....	98
<b>ANEXO 12.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F2.....	98
<b>ANEXO 13.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F3.....	99
<b>ANEXO 14.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F4.....	99
<b>ANEXO 15.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F5.....	100
<b>ANEXO 16.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F6.....	100
<b>ANEXO 17.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F7.....	101
<b>ANEXO 18.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ de la muestra F9.....	101

## RESUMEN

**TITULO:** EXTRACCIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS DE CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS POR MEDIO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS\*

**AUTOR:** CARDENAS ALVAREZ, Andrés Felipe\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Asfaltenos, criterio de solubilidad, fraccionamiento, parámetros moleculares promedio.

La creciente dependencia en el uso de combustibles líquidos acompañada de la disminución de las reservas convencionales de petróleo, ha creado la necesidad de buscar distintas fuentes de combustibles, como bitúmenes y residuos de petróleo. Estas reservas son en su mayoría compuestas por crudos pesados, los cuales están directamente relacionadas con la alta presencia de resinas y asfaltenos. Los asfaltenos constituyen la fracción más compleja y pesada del petróleo, debido a esto muestra una tendencia natural a formar agregados que pueden flocular y precipitar causando diversos problemas en la industria. Se buscó estudiar una aproximación a la caracterización estructural de los asfaltenos por medio de la obtención de diversos parámetros moleculares promedio, por lo cual se propuso la extracción de la fracción de asfaltenos de un crudo pesado colombiano del campo Chichimene usando la norma ASTM D6560-12, con un posterior fraccionamiento usando el criterio de solubilidad en una mezcla heptano-tolueno (Hep-Tol) en diferentes proporciones. La muestra original y sus fracciones se estudiaron mediante el uso de técnicas como análisis elemental, espectroscopia infrarroja (IR-FT), espectroscopia Raman, espectrometría de masas MALDI y resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13. Los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de análisis mostraron que las fracciones precipitadas presentaron diferencias estructurales. El fraccionamiento propuesto mostró que las primeras fracciones presentaron un mayor contenido aromático, en comparación con las últimas fracciones, en las cuales se observan una disminución en la dimensión de la hoja aromática y en el peso molecular promedio. La RMN permitió obtener 22 parámetros moleculares promedio los cuales dieron una idea de la estructura del esqueleto carbonado de las fracciones.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo

## ABSTRACT

**TITLE:** EXTRACTION, FRACTIONATION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COLOMBIAN HEAVY OIL ASPHALTENES BY SPECTROSCOPIC TECHNIQUES\*

**AUTHOR:** CARDENAS ALVAREZ, Andrés Felipe\*\*

**KEY WORDS:** Asphaltenes, solubility criterion, fractionation, average molecular parameters.

The growing reliance on liquid fuels coupled with the decline in conventional oil reserves has created the need to look for different sources of fuel, such as bitumen and oil wastes. These reserves are mostly composed by heavy crudes, which are directly related to the high presence of resins and asphaltenes. Asphaltenes are the most complex and heavy fraction of petroleum, because they show a natural tendency to form aggregates that can flocculate and precipitate causing several problems in the industry. It was sought to study an approach to the structural characterization of asphaltenes by obtaining various average molecular parameters, which is why it was proposed to extract the asphaltene fraction from a Colombian heavy crude from the Chichimene field using ASTM D6560-12. With subsequent fractionation using the solubility criterion in a heptane-toluene (Hep-Tol) mixture in different proportions. The original sample and its fractions were studied using techniques such as elemental analysis, infrared spectroscopy (IR-FT), Raman spectroscopy, MALDI mass spectrometry and proton and carbon 13 nuclear magnetic resonance. The results obtained from the different analysis techniques showed that the precipitated fractions presented structural differences. The proposed fractionation showed that the first fractions had a higher aromatic content, compared to the last fractions, in which a decrease in the size of the aromatic sheet and the average molecular weight were observed. NMR allowed to obtain 22 average molecular parameters which gave an idea of the structure of the carbon skeleton of the fractions.

---

\*Bachelor Thesis

\*\*Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo

## INTRODUCCIÓN

La creciente dependencia en el uso de combustibles líquidos acompañada de la disminución de las reservas de petróleo, ha creado la necesidad de buscar que distintas fuentes de combustibles, como bitúmenes y residuos de petróleo, y alternativas tecnológicas que permitan su utilización. Debido a que las reservas mundiales de petróleo han disminuido y los crudos que se producen actualmente poseen características como mayor gravedad API, mayor punto de ebullición, menor solubilidad y materiales más ricos en heteroátomos; los retos tecnológicos aumentan para la producción y procesamiento efectivo de estos crudos.

Los crudos pesados tienen normalmente una gravedad API de menor de 20°, una muy alta viscosidad y densidad en comparación a fracciones livianas, además de un alto contenido de heteroátomos y metales. En Colombia, la mayoría de reservas son de crudo pesado, los cuales son un gran reto para la extracción, producción, transporte y procesamiento.

A medida que las reservas de crudo pesado aumentan se vuelven necesarios avances tecnológicos para entender el comportamiento y dar un mejor uso de dichas fracciones. Estas fracciones están relacionadas con la presencia de asfaltenos por lo cual conocer su estructura molecular es de vital importancia para abordar todas las dificultades mostradas actualmente. Los asfaltenos constituyen la fracción más compleja y pesada del petróleo, debido a esto muestra una tendencia natural a formar agregados que pueden flocular y precipitar causando diversos problemas en la industria. Su propiedad de floculación es una función intrínseca de su composición. Los asfaltenos son la fracción más polar del petróleo, se caracterizan porque precipitan cuando al crudo se adiciona un exceso de algún alcano lineal (nC5 o nC7) pero son solubles en compuestos aromáticos, como el tolueno. Los asfaltenos son una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos

policondensados unidos por cadenas alifáticas o anillos aromáticos de diversas longitudes y, en ocasiones, por algunos grupos funcionales; también variablemente sustituidos con heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno, y metales como níquel, vanadio, hierro, principalmente.

La alta tendencia de los asfaltenos a agregarse ocasiona dificultades y limitaciones al momento de plantear una aproximación a la estructura molecular promedio debido a que solo estructuras localizadas serían consideradas. Una forma más eficiente de estudiar los asfaltenos involucra el fraccionamiento de estos en un número de fracciones discretas, de las cuales los experimentos de caracterización podrían dar una información más detallada de su composición y estructura.

La caracterización estructural de los asfaltenos por medio de la obtención de los parámetros moleculares promedio se presenta como un estudio de gran interés en el tiempo actual, por lo cual el presente trabajo de investigación tiene como propósito la extracción de la fracción de asfaltenos de un crudo pesado colombiano usando la norma ASTM D6560-12, con un posterior fraccionamiento usando el criterio de solubilidad en una mezcla heptano-tolueno (Hep-Tol) en diferentes proporciones. Las muestras se estudian mediante el uso de técnicas como espectroscopia infrarroja (IR-FT), espectroscopia Raman, espectrometría de masas MALDI y resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13. Los resultados obtenidos de estos estudios permiten conocer una aproximación a la estructura molecular de las muestras de los asfaltenos y de sus fracciones.

## 1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El petróleo es una mezcla constituida por miles de componentes. Dichos compuestos son los que definen las propiedades fisicoquímicas del crudo como viscosidad, polaridad, solubilidad, etc. Las principales características físicas y químicas de los crudos pesados están directamente relacionadas con la presencia de resinas y asfaltenos, los cuales constituyen las fracciones de mayor peso molecular y además son las más polares. Su macroestructura es probablemente responsable de su alta viscosidad.

La floculación o la posible sedimentación de los asfaltenos en estos crudos pueden ocurrir durante la explotación de la reserva induciendo el taponamiento de los poros y reduciendo la permeabilidad de los pozos. Debido a la alta tasa de agregación de los asfaltenos se puede producir depósitos de estos mismos durante el almacenamiento o transporte de crudos pesados, ocasionando daños y taponamientos a la infraestructura de las refinerías. También durante el tratamiento del crudo se puede presentar desestabilizaciones que generen sedimentos, los cuales se ven principalmente formados por concentraciones altas de fracciones pesadas (asfaltenos y resinas). Los procesos de hidroconversión requieren el uso de catalizadores que permitan la remoción de metales, como níquel y vanadio, y la desulfuración del crudo; pero debido a la presencia de altas concentraciones de asfaltenos, se produce normalmente la desactivación de estos compuestos.

Una caracterización detallada de estos compuestos es difícil y el número de técnicas analíticas empleadas ha ido poco a poco en aumento. Ha sido posible la obtención de información estructural promedio pero ésta no puede considerarse representativa para toda la variedad de los compuestos químicos presentes en las diferentes matrices. En los asfaltenos, el estado de agregación también es un factor importante ya que en el momento de la medición cualquier variación en las

condiciones de operación puede ocasionar la obtención de diferentes resultados, por lo cual las técnicas analíticas van adquiriendo un mayor grado de complejidad con cada una de las muestras de asfaltenos que se pretende analizar.

La necesidad de una explotación más eficiente de depósitos de crudos pesados ha incrementado el interés en la elucidación de la estructura molecular de los asfaltenos. Debido a lo anterior, la caracterización estructural de los asfaltenos es una materia de gran interés ya que tener un mayor conocimiento sobre su estructura molecular promedio permitiría alcanzar un mejor entendimiento del comportamiento de estos crudos durante los procesos de conversión, procesos de transporte y en la recuperación del mismo. El previo fraccionamiento de los crudos en sus diversas fracciones por métodos convencionales como SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) ha permitido el uso de una amplia variedad de técnicas espectroscópicas (RMN, MS, IR, RAMAN, etc.) para hacer una aproximación a la caracterización molecular de los asfaltenos.

## 2 JUSTIFICACIÓN

Conociendo todos los problemas ocasionados por la fracción de los asfaltenos en los crudos pesados, la caracterización estructural de éstos es un tema de considerable interés ya que un mayor conocimiento de su estructura molecular puede ser una gran ayuda para la mejor comprensión del comportamiento micro y macromolecular durante los diversos procesos de producción y de recuperación. Numerosas técnicas analíticas son de gran ayuda para la elucidación de las características y parámetros estructurales y gracias a esto se han propuesto diferentes modelos aproximados que permiten describir sus estructuras.

El propósito de este proyecto de investigación es realizar el fraccionamiento de una muestra de asfaltenos previamente extraídos para la obtención de fracciones más discretas y de menor complejidad molecular, con el fin de una posterior caracterización estructural y una posible aproximación al modelo estructural haciendo uso de diversas técnicas analíticas. Para la caracterización química, la cual da información de la composición, de los grupos funcionales, del estado estructural de los metales y heteroátomos en las macromoléculas y diferentes parámetros moleculares, varias técnicas analíticas pueden ser usadas: resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia IR y espectroscopia Raman. Por otro lado, si se quiere conocer parámetros como el peso molecular y la masa de los agregados de los asfaltenos (caracterización coloidal), técnicas como la espectrometría de masas (MALDI-MS) pueden ser empleadas.

Los conocimientos adquiridos permitirán el mejoramiento de la investigación en el campo de los asfaltenos siendo posible implementarlos en el sector industrial, llevando a la mejor realización de los procesos de transporte, refinación, conversión y almacenamiento.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Hacer una aproximación a la estructura molecular de asfaltenos de crudos pesados colombianos, mediante el fraccionamiento por solubilidad en Hep-Tol, y su posterior caracterización fisicoquímica y con diferentes técnicas espectroscópicas como Infrarrojo, Raman, MALDI y RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Separar asfaltenos de crudos pesados colombianos mediante una modificación a las norma ASTM D6560-12.
- II. Fraccionar los asfaltenos por medio del criterio de solubilidad en mezclas heptano-tolueno en diferentes proporciones para la obtención de fracciones discretas.
- III. Caracterizar espectroscópicamente la muestra de asfaltenos y sus fracciones mediante diferentes técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear de protones y carbono 13 (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), espectrometría de masas MALDI, espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia Raman y análisis elemental.
- IV. Analizar el efecto del fraccionamiento con base en los criterios de solubilidad y correlacionarlo con las características estructurales obtenidas mediante las diferentes técnicas espectroscópicas.

## 4 MARCO REFERENCIAL

### 4.1 ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA

El amplio interés en los crudos pesados ha sido de vital importancia en las últimas décadas desde la crisis energética de los 70's y 80's. Las refinerías cada vez son más dependientes del crudo pesado como materia prima debido al agotamiento de las fuentes de crudo convencional.

El estudio de la estructura molecular del petróleo y de sus fracciones ha sido muy importante en el campo de la industria debido a que sus propiedades fisicoquímicas se encuentran relacionadas con su composición y estructura química. Algunos parámetros para ayudar a la caracterización de un crudo son la viscosidad, la gravedad API, análisis elemental, y el contenido de las fracciones SARA.

En Colombia, la producción de crudos nacionales se ha podido dividir en tres grandes áreas: los crudos livianos han tenido una participación promedio del 25% de la producción nacional, los crudos medianos del 35,3% y los crudos pesados han alcanzado una producción de alrededor del 39%. Debido a que la mayor reserva de combustibles fósiles en Colombia corresponden a los crudos pesados, los cuales poseen grandes cantidades de resinas y asfaltenos, se ha hecho indispensable tratar de entender estas fracciones desde el punto de vista molecular.

Los asfaltenos son la causa de un grupo de problemas asociados con el procesamiento térmico y catalítico de las fracciones pesadas del petróleo. En los procesos catalíticos, los asfaltenos afectan negativamente el porcentaje de hidrodesulfuración, actúan como precursores del coque, los cuales producen la desactivación de catalizadores; la tendencia de los asfaltenos de precipitar durante

la recuperación del petróleo crudo puede causar una disminución en el flujo del crudo e incluso provocar la obstrucción de las tuberías de transporte y en los campos de producción.

La tendencia de los asfaltenos a formar agregados es uno de los grandes problemas en el campo de la caracterización debido a que impide la separación de los asfaltenos en sus diversas especies químicas presentes.

En la industria del petróleo, una mejora en los procesos de producción, refinación y transporte se ha vuelto necesaria por lo cual se han desarrollado diversas técnicas analíticas más precisas y rápidas en conjunto con técnicas de extracción para las fracciones del petróleo. Gran número de técnicas analíticas han sido ampliamente usadas para el análisis del crudo y sus fracciones: cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescencia, espectroscopia IR, entre otras. Los resultados para la fracción asfáltica siempre presentan problemas para su análisis total y caracterización.

## **4.2 REFERENTE CONCEPTUAL**

**Gravedad API:** La gravedad API (American Petroleum Institute) es una medida de densidad que permite determinar qué tan pesado o liviano es el petróleo en comparación al agua. Dicha densidad aumenta con el incremento de hidrocarburos y productos pesados (resinas y asfaltenos), y disminuye con la temperatura.

La densidad viene dada en g/mL (gramos/mililitro), con su equivalencia en grados API:

- $1 \text{ g/mL} = 10 \text{ }^\circ\text{API}$

El petróleo se puede definir como una mezcla de compuestos hidrocarbonados gaseosos, líquidos y sólidos, con cantidades variables de azufre, nitrógeno, oxígeno y con trazas de constituyentes metálicos.

Cuando se produce petróleo en un depósito que permite que el crudo pueda ser recuperado por operaciones de bombeo como un flujo libre de un líquido oscuro a color claro se hace referencia a un petróleo convencional (crudos livianos). Los crudos pesados suelen ser mucho más difíciles de recuperar de los depósitos del subsuelo y su definición está basada en la gravedad API (Tabla 1) o en el valor de su viscosidad. Los crudos pesados presentan una mayor viscosidad lo cual dificulta el flujo de estos por los diferentes equipos en una refinería. Las moléculas que componen un crudo pesado, son generalmente menos saturadas, presentan más sistemas cíclicos y un mayor porcentaje en el contenido de heteroátomos.

**Tabla 1.** Clasificación de los crudos de acuerdo a su gravedad API.

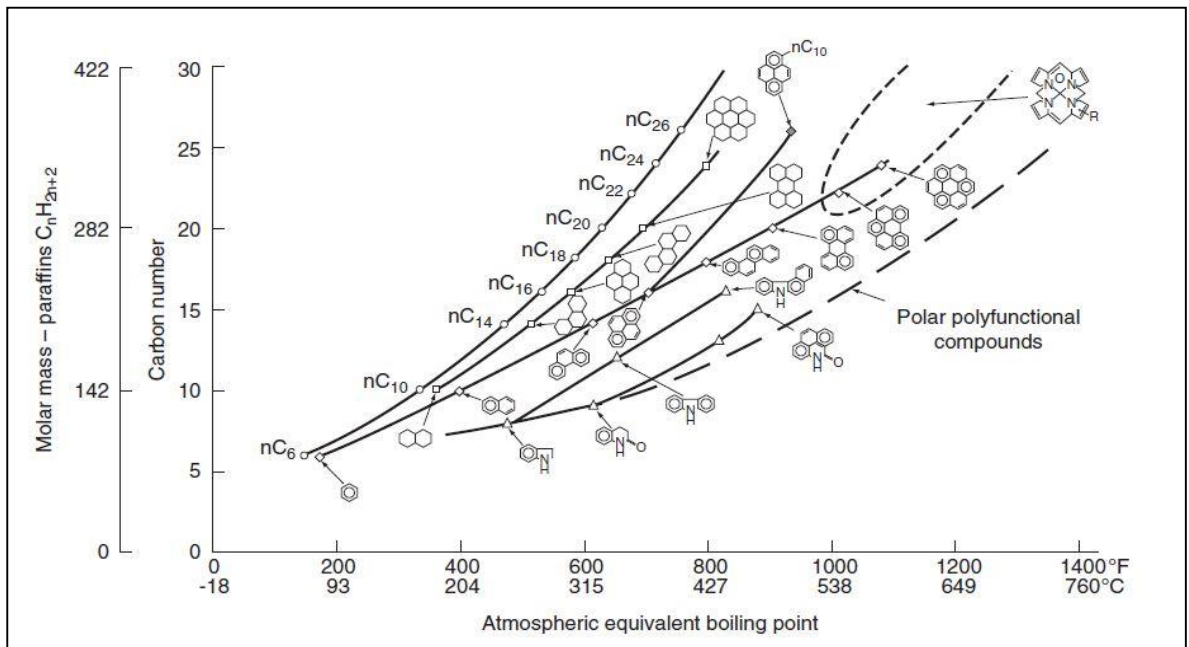
GRAVEDAD API	
CRUDO	GRAVEDAD API
<b>Crudo Liviano</b>	Superior a 31,1 °API
<b>Crudo Mediano</b>	22,3 – 31,1 °API
<b>Crudo Pesado</b>	10 – 22,3 °API
<b>Crudo Extrapesado</b>	Inferior a 10 °API

## Crudos pesados

Los productos de los crudos pesados corresponden a las fracciones que no pueden ser removidas por medio de destilación atmosférica. Usualmente presentan un punto de ebullición por encima de 350 °C con una gravedad API por debajo de 20.

Las fracciones pesadas, constituidas principalmente por moléculas que contienen más de 25 átomos de carbono, presentan una estructura compleja que incrementa a medida que aumenta el punto de ebullición (figura 1), así como el peso molecular, la densidad, la viscosidad y la polaridad. Estas fracciones se encuentran enriquecidas con compuestos altamente polares como las resinas y los asfaltenos, estos últimos constituidos por especies químicas de diferente aromaticidad, contenido de heteroátomos y su posible combinación con átomos metálicos.

**Figura 1.** Evolución de las estructuras moleculares como función del punto de ebullición.



Fuente: MERDRIGNAC, Isabelle y ESPINAT, Didier. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* 2007, 62 (1), 7–32.

## Composición química

- Hidrocarburos saturados y aromáticos: Las fracciones pesadas contienen estructuras nafténicas y aromáticas con más de 6 anillos con sustituciones alquílicas. Algunas olefinas pueden ser encontradas en una menor proporción. El punto de ebullición aumenta con el contenido de compuestos aromáticos, así como con el número de ciclos aromáticos en la estructura.
- Compuestos azufrados: Estos pueden ser divididos en cinco clases: tioles, sulfuros, disulfuros, sulfóxidos y tiofenos. Las cuatro primeras clases se pueden encontrar en estructuras cíclicas y acíclicas, también como en alquilos, arilos y alquil arilos. Los tiofenos son estructuras poliaromáticas condensadas. En las fracciones pesadas, las mayores especies azufradas son las tiofénicas y solo se pueden detectar pequeñas cantidades de sulfóxidos.
- Compuestos nitrogenados: Aunque el contenido de nitrógeno en estas fracciones es muy bajo, tienen una gran influencia en los procesos de hidrotratamiento ya que puede producir daños como el envenenamiento de catalizadores. Los compuestos nitrogenados pueden ser divididos en dos clases: los básicos y los neutros. La familia básica pueden ser encontrados en fracciones por encima de los 350 °C y son generalmente quinolinas que contienen de 2 a 4 ciclos aromáticos con diferentes configuraciones (pericondensada o catacondensada). Las estructuras neutras corresponden mayormente a carbazoles con diferentes grados de alquilación. . En las fracciones pesadas también se pueden detectar porfirinas, normalmente formando complejos con los iones níquel o vanadio.

- Compuestos oxigenados: Principalmente concentrados en fracciones con punto de ebullición superior a los 350 °C en diferentes especies químicas como: compuestos fenólicos, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, amidas y sulfóxidos.
- Compuestos organometálicos: En estas fracciones, se encuentran átomos metálicos como el níquel y el vanadio, principalmente haciendo parte de las porfirinas.

## **Asfaltenos**

### Definición

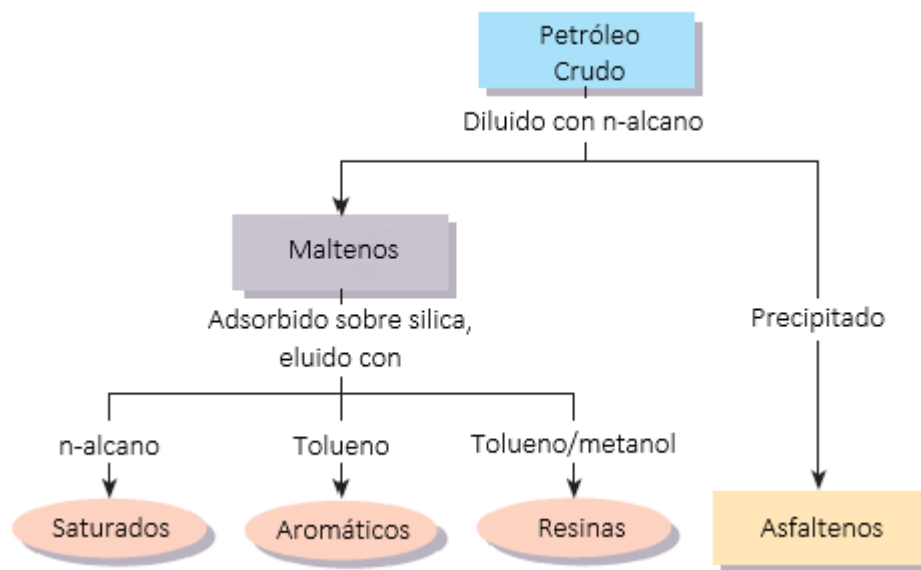
Los asfaltenos se definen como la fracción del crudo pesado insoluble en n – alcanos (n – heptano o n – pentano) pero soluble en solventes aromáticos (benceno, tolueno o xileno). La cantidad, la composición química, el peso molecular y su solubilidad varían significativamente con la fuente del depósito del crudo y con el método de precipitación. Los asfaltenos comprenden la fracción más polar de los crudos, normalmente están formados por anillos aromáticos policondensados con cadenas alifáticas y grupos funcionales que contienen heteroátomos y por diversas trazas de metales (Ni, V, Fe). La composición del crudo puede ser definida en términos de criterios de solubilidad por afinidad química con diferentes solventes (figura 2).

### Comparación con los maltenos

Basados en las diferencias de solubilidad en solventes parafínicos, el crudo puede ser separado en maltenos (fracción soluble) y los asfaltenos (fracción no soluble). Una comparación de la composición elemental de las dos fracciones indica que los

asfaltenos son más aromáticos y contienen más heteroátomos (S, N y O). Por ejemplo, la proporción H/C de los asfaltenos corresponde a un valor entre 1,1 – 1,2 mientras que para los maltenos varía entre 1,5 – 1,8. De acuerdo con el menor contenido de hidrogeno, la fracción de carbonos aromáticos de los asfaltenos es mayor que en los maltenos, 0,4 – 0,5 y 0,2 – 0,3, respectivamente. Aunque los niveles de heteroátomos es muy bajo en las dos fracciones, en los asfaltenos se encuentra un mayor porcentaje de estos, por ejemplo, el nivel de azufre en los asfaltenos está alrededor de 6 – 8% y para los maltenos entre 3 – 5 %.

**Figura 2.** Composición del crudo con respecto a sus diferencias de solubilidad.



### Estabilidad

La tendencia de los asfaltenos para formar agregados puede causar problemas significativos durante la producción, recuperación, transporte y refinamiento. Por ejemplo, la precipitación de asfaltenos puede originar problemas de obstrucción y de caídas de presión en la industria del petróleo. Los asfaltenos pueden precipitar

sobre la superficie de la roca y dañar la formación, reduciendo la permeabilidad y la porosidad de la roca. Puede producir alteraciones en propiedades como la humectabilidad del depósito y reducir la recuperación y la productividad debido al aumento de la viscosidad del fluido y a la precipitación.

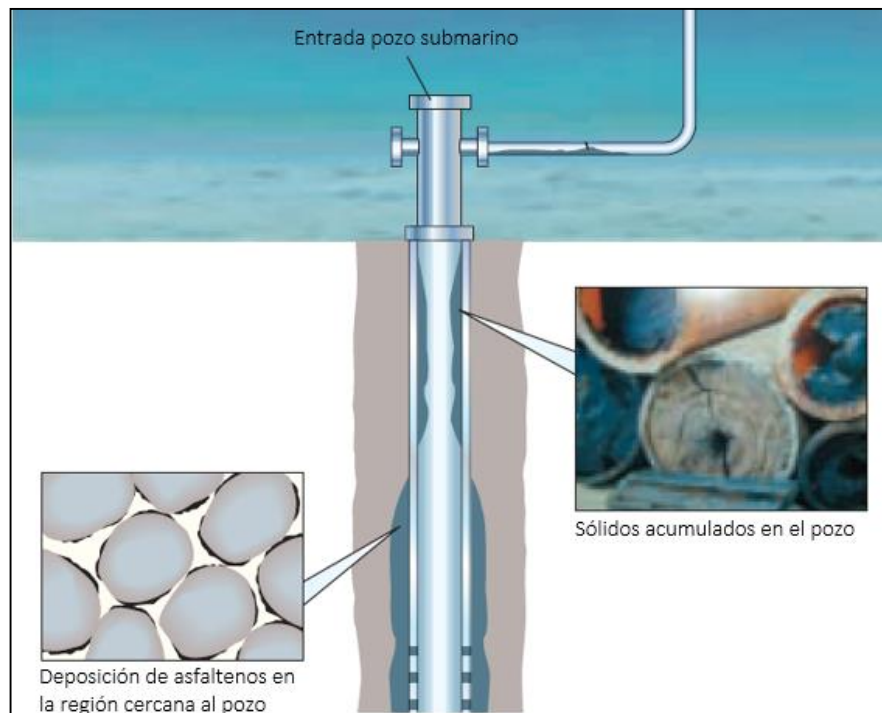
Se ha establecido que los asfaltenos están estabilizados naturalmente por las resinas (agentes surfactantes). Las resinas presentan estructuras menos condensadas y menor peso molecular. Debido a su constitución molecular, los asfaltenos y las resinas tienen un efecto mutuo intrínseco en la estabilidad molecular, ya sea en la forma de una asociación asfalteno – resina (promueve la re-dispersión) o en forma asfalteno – asfalteno (origina precipitación).

La estabilidad de los asfaltenos depende de varios factores incluyendo la composición química del fluido que los rodea, la presión y la temperatura. La adición de compuestos parafínicos cambia la solubilidad de los asfaltenos en el crudo ya que afecta la interacción entre los asfaltenos y las resinas. Si el compuesto es un buen solvente para la fracción de las resinas, a medida que el volumen de dicho solvente incrementa, la interacción entre resinas y asfaltenos y la capacidad del primero para estabilizar a los asfaltenos como pequeños agregados disminuye, causando la precipitación de los asfaltenos. Para estudiar la precipitación de los asfaltenos, se debe tener en cuenta la cantidad de antisolvente para remover las resinas de la superficie de las moléculas de asfaltenos, para este fin se usa el criterio Heptol (heptano – tolueno) como una mezcla de solvente y antisolvente.

La disminución de la presión puede precipitar los asfaltenos y es la principal razón para la deposición de estos en las tuberías y equipos de refinería. A medida que la densidad del crudo disminuye (debido a la despresurización), el efecto de apantallamiento de las interacciones de los asfaltenos que surgen con los demás componentes del crudo disminuye, causando una mayor interacción entre asfaltenos, lo cual induce a una precipitación. Los efectos de la temperatura a la

estabilidad de los asfaltenos son de muy baja influencia en comparación a los demás factores.

**Figura 3.** Precipitación y deposición de asfaltenos.



**Fuente:** ZHANG, Dan, et al. Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilf. Rev.* 22–43.

### Estructura Molecular

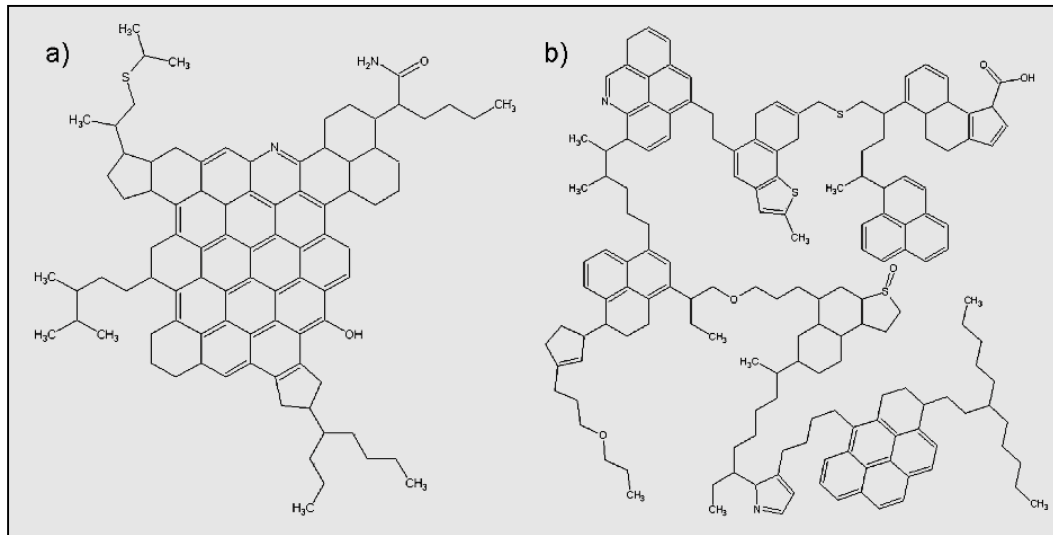
Como se mencionó en la sección anterior, la estabilidad de los asfaltenos es dependiente de diversos factores: temperatura, presión, composición química y también su concentración. Los asfaltenos forman nanoagregados a bajas concentraciones, cuando se presenta un incremento de la concentración, los asfaltenos pasan de entidades monoméricas a nanoagregados, los cuales posteriormente pueden agruparse para formar especies más grandes o incluso

flocular. Normalmente con concentraciones menores a 200 mg/L se puede dar la formación de nanoagregados.

La estructura molecular de los asfaltenos es la menos definida de todas las fracciones del crudo debido a que es dependiente del origen del depósito y del método de recuperación. Dos diferentes aproximaciones de modelos estructurales se han propuesto para los asfaltenos.

- Modelo continental o modelo isla: Los asfaltenos se encuentran en forma de una molécula aromática condensada. Estos están compuestos por uno o dos sistemas de anillos fusionados (hidrocarburos aromáticos policíclicos) que pueden estar sustituidos por diferentes cadenas alquílicas. Este modelo sostiene que la atracción entre las moléculas de asfaltenos es impulsada por las interacciones entre las hojas poliaromáticas y es limitada por las repulsiones estéricas entre las cadenas alifáticas que rodean al núcleo aromático, figura 4a. En este modelo se favorece la agregación de los asfaltenos por medio del mecanismo de pi – pi stacking, debido a que el core aromático es de mayor tamaño permitiendo una mejor interacción no covalente entre los anillos aromáticos.
- Modelo archipiélago: Este modelo representa los asfaltenos por medio de pequeños sistemas de anillos fusionados unidos por cadenas alquílicas y puentes tioéter. Aunque las interacciones anillo – anillo no están favorecidas debido a consideraciones estéricas, la agregación de los asfaltenos ocurre debido a los puentes de hidrógeno, figura 4b.

**Figura 4.** Esquema de (a) modelo continental y (b) modelo archipiélago.



Fuente: DURAND, Emmanuelle, et al. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy & Fuels*. 2010, 24 (2), 1051 – 1062.

### Peso Molecular

La determinación del peso molecular promedio de los asfaltenos siempre ha sido tema de gran controversia debido a que incluso en soluciones muy diluidas de esta fracción, los asfaltenos tienden a formar clústers y posteriormente nanoagregados, haciendo presente una gran variación en los resultados de los pesos moleculares. Hasta el momento, el peso molecular de los asfaltenos permanece incierto, por ejemplo, Tissot y Welte (1984) propusieron que el peso molecular podía variar entre 4000 g/mol hasta 7000 g/mol; aunque Wilhelms and Larter (1994) sugirieron que los asfaltenos pueden llegar a tener pesos moleculares hasta 1000 g/mol.

Diferentes técnicas han sido usadas para determinar el peso molecular promedio, Boduszynski et al. estipularon un peso molecular promedio de 800 g/mol usando espectrometría de masas con ionización por desorción con campo (FD). Diversas mediciones de peso molecular de asfaltenos mediante técnicas de difusión

proponen un peso molecular promedio entre 700 – 800 g/mol. Dichos resultados también concuerdan con resultados mostrados por espectrometría de masas usando desorción/ionización con láser (LDI) y con mediciones por espectrometría de masas de resonancia ión-ciclotrón con transformada de Fourier con ionización por electrospray (ESI FT-ICR-MS).

Mullins usando técnicas de fluorescencia de depolarización con resolución temporal (TRFD) determinó una distribución del peso entre 500 – 1000 g/mol, asumiendo un peso molecular promedio de 750 g/mol.

### **4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

#### **– Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)**

En la espectroscopia infrarroja la radiación no es lo suficientemente energética para producir una transición electrónica, por lo tanto esta técnica se limita a promover transiciones entre los niveles vibracionales del estado electrónico basal de especies moleculares con un momento dipolar de transición. Cuando la energía de la radiación incidente es igual a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales se producirá una absorción, aunque no en todos los casos se presentará una absorción total de la radiación.

Para absorber radiación en la región del infrarrojo, la muestra debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de rotación o de vibración, por lo cual si la frecuencia incidente coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula se presenta una transferencia de energía neta produciendo un cambio en la amplitud de la vibración molecular, dando como resultado la absorción de la radiación. Una parte de la radiación IR puede ser

absorbida y la otra transmitida, dando origen a los espectros de absorción y de transmisión.

Esta técnica espectroscópica permite obtener información sobre la distribución de los grupos funcionales en la muestra (fracción asfáltica), como por ejemplo:  $\text{CH}_n$ , OH, NH y varios grupos CO. Los asfaltenos pueden ser caracterizados en términos de oxidación, aromaticidad, alifaticidad, grado de ramificación alquílica, longitud de las cadenas alquílicas y grado de sustitución aromática. Otro factor a tener en cuenta es la elección del solvente para los análisis debido a que este puede favorecer el aumento o disminución del estado de agregación de las moléculas.

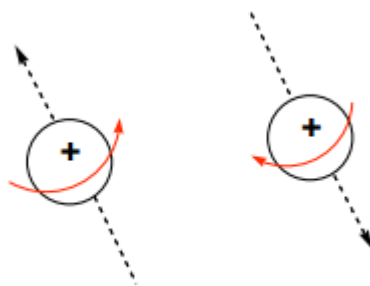
#### – Resonancia Magnética Nuclear $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica que se basa en la detección de la energía absorbida por los cambios en el estado del spin nuclear. La resonancia magnética es un fenómeno que se presenta en núcleos de átomos que posean momento magnético y momento angular, cuando un campo de radiofrecuencia aplicado entra en resonancia con la frecuencia de precesión del momento magnético de los núcleos, orientada previamente por el campo magnético externo.

En todas las espectroscopias es necesario tener 2 o más estados de energía diferentes, en la RMN, las energías de los estados se producen por la interacción del momento magnético nuclear del núcleo con un campo magnético externo (efecto Zeeman), dicho momento magnético es generado por el momento angular del spin de los núcleos. Todos los núcleos con número de masa impar tienen momento angular de spin porque tienen un protón desapareado ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) y los núcleos que presentan número de masa par y número de carga impar también presentan dicho momento ( $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ).

Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen spin, al igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como pequeños imanes, generando un pequeño campo magnético (Figura 5).

**Figura 5.** Campo magnético creado por el movimiento del núcleo sobre su propio eje



Fuente: Tema 10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. *Fundam. Química Orgánica* **2011**, 193–207.

Cuando no hay presencia de un campo magnético externo los dipolos magnéticos pueden presentar orientaciones aleatorias, sin embargo, una vez que los espines interactúan con un campo magnético externo  $B_0$ , la dirección del eje z se define por la dirección del campo y el momento magnético de los espines puede asumir diferentes orientaciones, ya sea a favor o en dirección opuesta al campo magnético.

Cuando un campo magnético se aplica a un conjunto de núcleos, estos presentarán un movimiento de precesión alrededor del campo  $B_0$ . La frecuencia que adquieren dichos núcleos se denomina frecuencia de Larmor y está dada por la ecuación 1:

$$\nu = \frac{\gamma^* B_0}{2\pi} \quad (1)$$

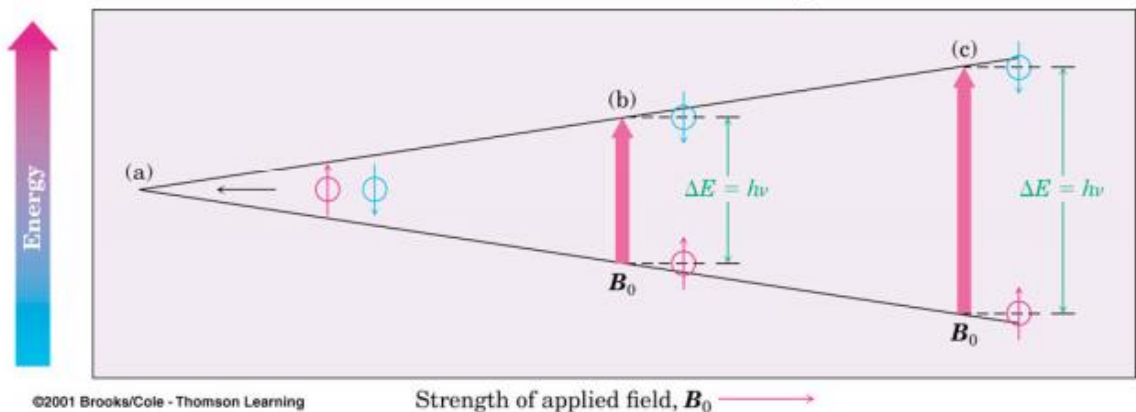
Siendo  $\gamma$  la constante giromagnética, una propiedad intrínseca de cada núcleo, es decir, cada núcleo tiene diferente frecuencia de Larmor.

Cuando el eje de precesión del núcleo se orienta de forma paralela a  $B_0$ , el núcleo se encontrará en un estado de menor energía  $+1/2$  ( $\alpha$ ); por el contrario, si el eje se encuentra en dirección opuesta al campo, los núcleos adquieren un estado de mayor energía  $-1/2$  ( $\beta$ ). En una muestra, el número de núcleos presentes es muy grande por lo cual se presentara una división de la distribución de los núcleos en los dos estados posibles, generando una diferencia de energía  $\Delta E$  entre los dos estados (Figura 6), dada por la ecuación 2:

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 \quad (2)$$

Dicha diferencia de energía generada por los núcleos en cada uno de los estados posibles es lo que llega a generar una magnetización que provee la señal medible por los equipos de RMN.

**Figura 6.** Diferencia de energía entre los dos estados generados por el campo magnético



Fuente: RODRÍGUEZ PARADA, Carlos Javier.; ROZO PÁEZ, Leydi Yohana. Evaluación De La Porosidad En "Shales" Usando Tecnicas De Resonancia Magnetica Nuclear: Aplicación Al Campo Floyd (Alabama - Usa). **2009**, 136.

La RMN se ha usado para un estudio general de la composición y análisis estructural de las fracciones del petróleo. La RMN puede medir directamente la distribución de hidrogeno ( $^1\text{H}$ ), identificando principalmente tres tipos:

- Protones aromáticos ( $\text{H}_{\text{aro}}$ )
- Protones localizados en posición  $\alpha$  ( $\text{H}_{\alpha}$ ) de un anillo aromático
- Protones localizados en posición  $\beta$  y  $\gamma$  de un anillo aromático

Mediante RMN  $^{13}\text{C}$  se puede medir la relación entre los carbonos aromáticos y alifáticos de la muestra. Algunos parámetros que se pueden obtener son:

- Cuantificación de carbonos alifáticos:  $\text{C}_{\text{quat}}$ , CH,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$
- Cuantificación de carbonos aromáticos
- Relación entre C/H alifáticos y C/H aromáticos
- Factor de aromaticidad ( $f_a$ )
- Índice de condensación ( $\phi$ )

Los espectros de carbono 13 se hacen difíciles de obtener debido a los largos tiempos de relajación  $T_1$ , por lo cual se usan agentes paramagnéticos con el fin de reducir el tiempo de relajación, evitar la saturación de las señales aromáticas y no perder información de carácter cuantitativo. La RMN  $^{13}\text{C}$  se usa para determinar el grado de condensación y de sustitución alquílica en los anillos aromáticos, para establecer el número de anillos condensados y para el cálculo de diversos parámetros moleculares.

- Espectrometría de masas – Desorción/Ionización por láser asistida por matriz (MALDI-MS)

La espectrometría de masas es una técnica ideal para el análisis de compuestos puros o una mezcla compleja y de alto punto de ebullición como el petróleo y sus asfaltenos. Los análisis cuantitativos se convierten en un reto debido a la baja volatilidad, a la solubilidad de los analitos, a la alta polidispersidad en la distribución de peso molecular y en las variaciones en la eficiencia de ionización de compuestos de alta complejidad química.

MALDI es una técnica que se caracteriza por una escasa fragmentación de la muestra. MALDI se puede lograr en dos pasos: en el primer paso la muestra a analizar es disuelta en una solución con pequeñas moléculas orgánicas, llamada matriz, estas presentan una fuerte absorción a la longitud de onda de la fuente. Esta mezcla se seca y cualquier solvente usado en la preparación es removido generando una “solución sólida” compuesta por moléculas de analito dopadas con cristales de matriz. El segundo paso ocurre en condiciones de vacío dentro de la fuente del espectrómetro de masas, en donde se realiza una irradiación con pulsos de laser de corta duración produciendo una ablación de la “solución sólida”, en donde las moléculas de analito se subliman e ionizan posteriormente.

La ionización se puede dividir en dos mecanismos: primario y secundario. La ionización primaria corresponde la generación de los primeros iones de las moléculas neutras de la muestra, estos son iones de las especies presentes en la matriz. La ionización secundaria presenta formación de iones provenientes del analito.

MALDI-MS ha sido usada ampliamente en análisis cualitativos y en el caso de estudios cuantitativos también ha mostrado un avance para las fracciones pesadas;

pero para resultados de moléculas complejas con pesos mayores a 3000 g/mol esta técnica no permite fácilmente su cuantificación.

MALDI permite calcular el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) usando las siguientes ecuaciones 3 y 4:

$$M_n = \sum I_i M_i / \sum I_i \quad (3)$$

$$M_w = \sum I_i M_i^2 / \sum I_i M_i \quad (4)$$

Donde,  $I_i$  es la intensidad relativa de la masa  $M_i$

#### – Espectroscopia Raman

En la espectroscopia Raman, una muestra es irradiada con una fuente de luz monocromática intensa, usualmente un láser. La mayor parte de la radiación es dispersada por la muestra a la misma longitud de onda proveniente de la luz incidente, proceso conocido como dispersión Rayleigh; sin embargo, una pequeña cantidad se dispersará a una longitud de onda diferente a la inicial. En la dispersión Raman, la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico excitado, por lo cual su resultado es cambiar el estado vibracional de la molécula.

Para que una molécula presente el efecto Raman, el campo eléctrico de la radiación del láser debe producir un aumento de energía por medio de la polarización del sistema. La condición de polarización no se refiere a un estado electrónico verdadero sino a un “estado virtual”. Si la relajación desde dicho estado se produce a un nivel vibracional excitado la radiación dispersada presentará menor energía, es decir, ocurrirá un cambio a longitudes de onda mayores (Efecto Raman Stokes).

Por el contrario si la molécula se encontraba inicialmente en un estado vibracional excitado es posible que se presente una relajación al estado basal produciendo una dispersión de mayor energía y menores longitudes de onda (Efecto Raman Anti-Stokes).

La espectroscopia Raman muestra evidencia de las vibraciones de los enlaces moleculares, los cuales se ven regulados por las interacciones inter e intra moleculares. En compuestos aromáticos, la dispersión Raman da a conocer información de la cristalinidad o la dimensión del dominio cristalino, por lo cual permite caracterizar las dimensiones promedio de la hoja aromática de los asfaltenos.

Los espectros Raman de los asfaltenos se asemejan a los espectros de los materiales de tipo grafito debido a la presencia de estructuras aromáticas policondensadas, por lo cual se presentan dos bandas características: banda G y D1. La banda G corresponde a las vibraciones de tensión de los átomos de carbono  $sp^2$  presentes en la hoja aromática y/o en las cadenas alifáticas y la banda D1 es ocasionada por los modos vibracionales de los carbonos  $sp^2$  del anillo aromático alterados por los heteroátomos presentes y por los defectos en el plano, es decir, refleja las condiciones límite de una estructura cristalina.

La ecuación de Tuinstra y Koenig muestra que las intensidades integradas (áreas) de las bandas G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) y D1 ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) son sensibles al tamaño microcristalino planar, por lo cual, permite determinar un tamaño aproximado de la dimensión de la hoja aromática de los asfaltenos por medio de la ecuación 5:

$$La\ (nm) = 4,4 \frac{I_G}{I_{D1}} \quad (5)$$

$I_G$  y  $I_{D1}$  son las intensidades de los señales integradas de las bandas G y D<sub>1</sub>, respectivamente. La espectroscopia Raman normalmente es usada para estudiar sistemas aromáticos policíclicos (PAHs) tipo grafito o tipo diamante, pero su aplicación se ha extendido para el estudio de las moléculas de asfaltenos con el fin de caracterizar sus dimensiones moleculares promedio. Bouhadda et al. encontraron que las dimensiones de las hojas moleculares de los asfaltenos varían en un rango entre 11 – 17 Å. En otros estudios se encontraron resultados similares, Abdallah et al. confirmaron que el tamaño molecular de las hojas aromáticas de los asfaltenos estaba comprendido entre 15,2 – 18,8 Å. Aunque la estructura y el tamaño molecular sean aún inciertos, por medio de esta técnica se ha mostrado que el tamaño de la hoja aromática puede ser determinado sin importar el origen del crudo.

## 5 ESTADO DEL ARTE

A la fecha se han reportado un gran número de resultados acerca de la elucidación de la estructura y del peso molecular promedio de la fracción de asfaltenos. A pesar de la gran controversia acerca de cuál es el peso promedio de los asfaltenos, por ejemplo, Wiehe et al. ratificaron que el peso molecular promedio es de alrededor 3000 g/mol y que su estructura está basada en múltiples islas aromáticas polinucleares de cuatro o más anillos. Por otra parte, Mullins propone que el peso molecular es de alrededor 700 g/mol con sólo un anillo aromático polinuclear por molécula. Otros resultados muestran que las moléculas de asfaltenos contienen entre 5 y 9 unidades aromáticas policondensadas, las cuales se encuentran unidas por cadenas alquílicas con o sin heteroátomos.

El uso de diversas técnicas analíticas ha permitido obtener conocimientos para el mejor entendimiento de la compleja estructura molecular de los asfaltenos. En el caso de la resonancia magnética nuclear (RMN) varias conclusiones se han alcanzado. Por ejemplo, Scotti et al. propusieron que la estructura molecular de los asfaltenos se basa en anillos aromáticos policíclicos (PAHs) con un número de 7 anillos fusionados. Andrews et al. también acordaron que el número promedio de anillos es alrededor de 7 para los asfaltenos del petróleo y para los derivados del carbón son aproximadamente 6. Sin embargo, otros resultados diferentes se han obtenido, Sheremata et al. usaron RMN  $^{13}\text{C}$ , en el cual se observó que el número de carbonos puentes en los ciclos aromáticos solo correspondían a una pequeña fracción del número total de carbonos, concluyendo que los asfaltenos solo contenían PAHs de dos a cuatro anillos fusionados.

Daaou et al. propusieron que el peso molar correspondiente a la molécula de asfalteno era de 550 g/mol, este peso coincidía con uno de los dos valores más pequeños determinado por espectrometría de masas. Mediante esta técnica también se encontró un valor de 1100 g/mol, lo cual confirmaba la capacidad de las

moléculas para formar clústeres, en este caso, un dímero. En este mismo estudio, la presencia de átomos como oxígeno, nitrógeno y azufre se hizo evidente, el oxígeno se presentó como cetonas, aldehídos y enlaces C – O alcanzando un porcentaje en masa del 7% (w/w), es decir, dos átomos de oxígeno por molécula de asfalteno; en el caso del nitrógeno y azufre se encontraron en enlaces C – N y C – S.

Daaou et al. también reportaron por medio de espectroscopia infrarroja (IR) que las bandas de estiramiento alifáticas se presenciaban entre 2800 y 2900  $\text{cm}^{-1}$ . La banda con mayor intensidad correspondía a los enlaces C=C asociados a los grupos poliaromáticos alrededor de los 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Se observó una señal alrededor de 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones del enlace C=O sugiriendo la presencia de cetonas o aldehídos, confirmando cantidades significativas de oxígeno en las moléculas de asfaltenos.

## 6 PARTE EXPERIMENTAL

La figura 7 muestra el esquema general del procedimiento utilizado para la extracción y fraccionamiento de los asfaltenos a partir de la muestra de crudo Chichimene.

**Figura 7.** Metodología experimental



### 6.1 EXTRACCIÓN DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos fueron obtenidos por precipitación con n-heptano (basado en el método estándar ASTM D6560-12). Se usó una relación 1:20 en una mezcla de asfalteno con n-heptano, se llevó a reflujo durante 2 horas y se dejó en reposo durante toda la noche obteniendo una primera precipitación. Se realizó el mismo procedimiento para obtener una segunda y tercera precipitación; posteriormente se transfirió todo el contenido a un montaje Soxhlet usando un dedal de celulosa como filtro.

Se realizó un lavado con n-heptano por dos semanas para asegurar la remoción de las resinas y ceras, luego se cambió el solvente a tolueno para la separación y

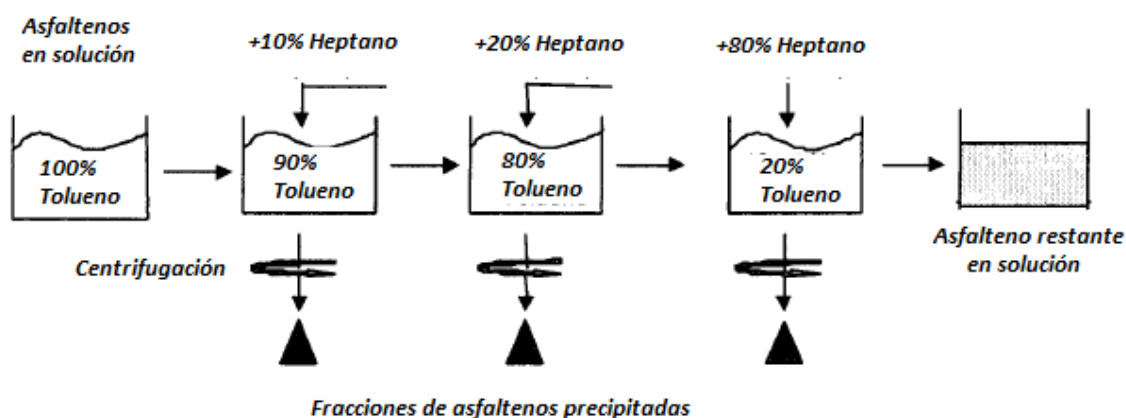
obtención de los asfaltenos en disolución. Finalmente, el solvente fue rotoevaporado y los asfaltenos se secaron al vacío a temperatura ambiente durante 2 días.

## **6.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS**

El fraccionamiento de los asfaltenos se realizó en base a la metodología reportada por Buenrostro et al. Inicialmente, se disolvieron los asfaltenos en tolueno y se adicionó un volumen necesario de heptano para llevar la solución a la relación 90% tolueno y 10% heptano (90T-10H). El sistema se llevó a ultrasonido a temperatura ambiente durante 15 min y se dejó en oscuridad durante 24 horas.

Posteriormente, se llevó a centrifugación a 4000 rpm durante 1 hora en una centrífuga Hettich Zentrifugen Rotofix 32, el precipitado separado, fracción 1 (F1), y el sobrenadante se llevó a un tubo limpio de centrífuga. Al sobrenadante se adicionó posteriormente más n-heptano hasta obtener una relación Hep-Tol 20-80%, los asfaltenos precipitados fueron separados como se describió anteriormente. Nuevas fracciones fueron obtenidas por la adición de heptano como se muestra en el a Figura 8. Se realizó el mismo procedimiento para la obtención de todas las fracciones aumentando en cada una de ellas el volumen de n-heptano hasta alcanzar una relación 20% tolueno – 80% heptano. En la figura 8 se muestra el esquema del procedimiento. Por último, todas las fracciones de asfaltenos se secaron al vacío a temperatura ambiente para eliminar el solvente.

**Figura 8.** Procedimiento para el fraccionamiento de los asfaltenos



**Tabla 2.** Proporción de solventes para la obtención de las fracciones.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
% tolueno	90	80	70	60	50	40	30	20
% n-heptano	10	20	30	40	50	60	70	80

La fracción F0 corresponde a la muestra de asfaltenos previa al fraccionamiento y la fracción F9 corresponde a los asfaltenos en el sobrenadante con 80% de heptano.

### 6.3 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

**6.3.1 Análisis Elemental.** El análisis elemental se realizó en un analizador CHNS/O Flash 2000 de Thermoscientific del departamento de química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Se realizó la medición usando proceso de combustión para la determinación de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre.

**6.3.2 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).** Los espectros IR fueron medidos en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker Tensor 27 con un rango espectral entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , equipado con un módulo Bruker Platinum ATR con celda de diamante. La resolución fue de 4  $\text{cm}^{-1}$  y el número de scans de 16. Para el cálculo de los parámetros moleculares promedio se identificaron las señales de interés, la deconvolución e integración de las señales se realizó usando el software OriginPro 8.5.

**6.3.3 Espectroscopia Raman.** Los espectros Raman se midieron en un espectrómetro Labram HR Evolution marca Horiba Scientific en el rango espectral desde 500 hasta 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Los parámetros establecidos fueron: láser con longitud de onda de 532 nm, potencia del láser de 2,5%, tiempo de adquisición de 10 s con 5 acumulaciones, objetivo del microscopio de 100x y grating de 600  $\text{g/mm}$ . Para el tratamiento de los datos se usó el software OriginPro 8.5.

**6.3.4 Espectrometría de masas MALDI-TOF.** Los espectros de MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time of Flight) de los asfaltenos se midieron en un espectrómetro de masas Bruker MALDI-TOF-TOF UltrafleXtreme en modo reflectrón y detección de iones positivos. Como fuente de radiación se usó un láser Nd:YAG (355 nm) con una potencia del 85% del láser, en la escala del equipo. El modo de toma de espectros fue aleatoria y el número de espectros acumulados fue de 2000 en bloques de 500.

Para la preparación de la muestra se pesó 1 mg de cada una de las fracciones y se adicionó 1 mL de antraceno como matriz. Se llevó durante 10 min a ultrasonido y finalmente se depositó 4  $\mu\text{L}$  de solución por pozo en el portamuestras. Para el tratamiento y obtención de los espectros se usó el software Bruker Daltonics Flex Analysis 3.3.80.0.

**6.3.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .** Los espectros de protones y carbono 13 se adquirieron en el espectrómetro Bruker Avance III a 9.4 Tesla, con frecuencias de resonancia de hidrógeno y carbono a 400,130 MHz y 100,613 MHz, respectivamente. El solvente usado en ambos casos fue cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y su señal fue establecida como referencia para la calibración de la escala del espectro. El tratamiento de los espectros se realizó en el software MestreNova haciendo una corrección de fase, corrección de línea base, selección de regiones e integración. Este procedimiento se realizó 6 veces para cada una de las muestras. En la siguiente tabla se enuncian los parámetros de adquisición de los espectros.

**Tabla 3.** Parámetros de adquisición de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Parámetro	RMN $^1\text{H}$	RMN $^{13}\text{C}$
Solvente	$\text{CDCl}_3$	$\text{CDCl}_3$
Número de scans	32	4000
Ancho ventana espectral	15.0179 ppm	258.78 ppm
Tiempo de espera d1	10 s	20 s
Secuencia de pulsos	Zg30	Zgig30
Tubos	5mm	5mm
Reactivos de relajación paramagnética	No	Sí

## 7 ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 7.1 EXTRACCIÓN Y FRACCIONAMIENTO

Los asfaltenos estudiados fueron extraídos del crudo pesado colombiano del campo Chichimene; este crudo presenta una gravedad API de 12. Luego del procedimiento de extracción se recuperó un 13.4% de asfaltenos.

Una muestra de 6 gramos de asfaltenos extraídos se usó para la obtención de las 9 fracciones. En la tabla 4 se muestra el % en peso de cada una de ellas.

**Tabla 4.** Porcentaje en peso de las fracciones obtenidas.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
% en peso	10,38	3,48	19,50	45,87	9,33	5,57	2,30	1,32	2,25

En la tabla anterior se evidencia que el mayor porcentaje de precipitación se presentó entre las fracciones F3 y F4, dando a entender que los asfaltenos presentan una mayor proporción de estructuras de tipo aromática ya que en las primeras fracciones el volumen de tolueno se encuentra en mayor cantidad que el volumen de heptano.

## 7.2 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental se usó para determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre. Con estos resultados se pudo determinar la relación hidrógeno/carbono (H/C). Estos valores se registran en la tabla 5

**Tabla 5.** Composición elemental (%) de las muestras analizadas y relación H/C.

Fracción	Elementos				H/C
	C	H	S	N	
F0	85,65	7,83	4,70	1,82	1,09
F1	85,74	7,76	4,64	1,85	1,09
F2	85,72	8,02	4,70	1,56	1,12
F3	85,76	7,95	4,78	1,52	1,11
F4	91,47	8,53	0,00	0,00	1,12
F5	91,41	8,59	0,00	0,00	1,13
F6	86,02	7,85	4,56	1,58	1,12
F7	85,74	8,03	4,43	1,80	1,12
F8	85,69	8,08	4,46	1,77	1,13
F9	86,00	8,64	3,96	1,40	1,21

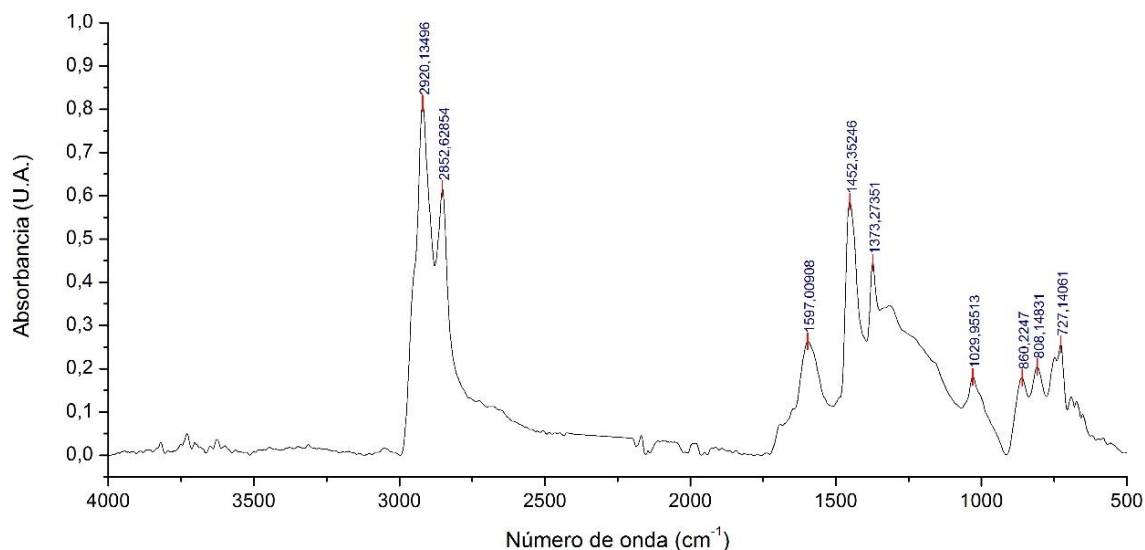
El análisis elemental permite observar que todas las fracciones de los asfaltenos son altamente polares por la presencia de heteroátomos como nitrógeno y azufre; sin embargo, en las fracciones F4 y F5 los porcentajes de estos elementos se presentan en una mínima cantidad, siendo no posible su medición durante el análisis. La presencia de heteroátomos confiere a los asfaltenos una mayor tendencia a flocular y precipitar. La relación H/C en todas las fracciones no muestra

gran diferencia en sus valores, con excepción de la fracción F9 en donde su relación aumenta a 1,21. El radio H/C se relaciona con la aromaticidad de una muestra en forma inversamente proporcional, es decir, a menor H/C implica una mayor aromaticidad. La diferencia más notable se presenta en esta última fracción mostrando el valor más alto, indicando un menor grado de insaturación.

### 7.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR-FT)

La espectroscopia infrarroja fue usada para obtener información sobre la presencia de grupos funcionales específicos en la muestra de asfaltenos y de sus fracciones. En la figura 9 se muestra el espectro infrarrojo de la muestra de asfaltenos (F0) con sus bandas más representativas. El espectro es dominado por las bandas de estiramiento simétricas y asimétricas de los enlaces C-H alifáticos  $\nu(\text{CH}_3 + \text{CH}_2)$  a 2920 y 2852  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas de deformación del metilo  $\delta\text{CH}_3$  (1373  $\text{cm}^{-1}$ ) y de los grupos metilo y metileno  $\delta(\text{CH}_3 + \text{CH}_2)$ , 1473  $\text{cm}^{-1}$ . También se muestra una banda a 1597  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C=C asociado a grupos poliaromáticos y una banda a 1029  $\text{cm}^{-1}$  característica de los grupos sulfóxido ( $\text{C}_2\text{S}=\text{O}$ ). En la región entre 900 y 700  $\text{cm}^{-1}$  se identificaron las bandas de deformación de sustitución de los anillos aromáticos: monosustituido  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}1}$  (860  $\text{cm}^{-1}$ ), di y tri-sustituido  $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2,3}$  (808  $\text{cm}^{-1}$ ) y la banda correspondiente a la vibración de deformación de grupos metileno en una cadena alifática ( $\gamma(\text{CH}_2)_n$   $n \geq 4$ , 727  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Figura 9.** Espectro infrarrojo de la muestra de asfaltenos (F0)

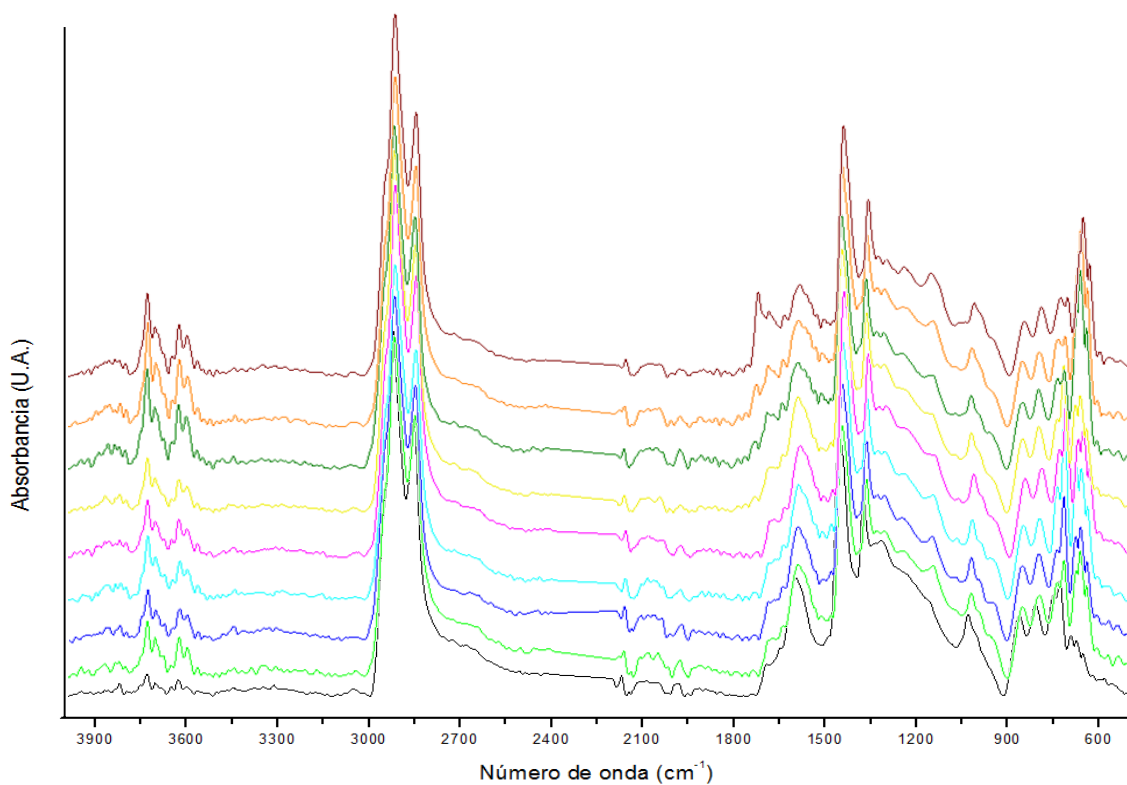


En la figura 10 se muestran todos los espectros obtenidos por esta técnica. Se puede evidenciar que se presentan algunas diferencias entre las fracciones y la presencia de los grupos funcionales identificados en la figura 9 se mantiene en todas las fracciones. Los espectros están ordenados desde la muestra F0 (color negro) ascendiendo hasta la fracción F9 (color morado).

En la figura 10 se evidencia un cambio en las intensidades de las señales entre 600 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , en donde se muestra una tendencia creciente desde la fracción F0 hasta la F9. Según Borrego et al, en esta región se propone una aproximación de la sustitución aromática en cada molécula, la señal cercana a los 720  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los grupos metilenos en las cadenas alifáticas con un  $n \geq 4$ . La intensidad creciente puede sugerir un aumento en la cantidad de carbonos presentes en esta categoría, por lo cual en las fracciones más livianas (F7, F8, F9) se podría contener más carbonos para la formación de un mayor número de cadenas alquílicas. La señal observada alrededor de los 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces C=C aromáticos asociados a los grupos poliaromáticos, como se observa en la figura se presenta una disminución en la intensidad de esta señal

desde la fracción F0 hasta la F9. Esto puede sugerir que en las primeras fracciones el número de carbonos aromáticos se encuentra en una mayor proporción en comparación con las últimas fracciones, es decir, la fracción aromática (número de anillos aromáticos policondensados) es de mayor tamaño en las fracciones iniciales. Principalmente en la fracción F9 se observa un aumento en la intensidad de la señal alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  sugiriendo una presencia de algún grupo oxigenado (cetona o aldehído).

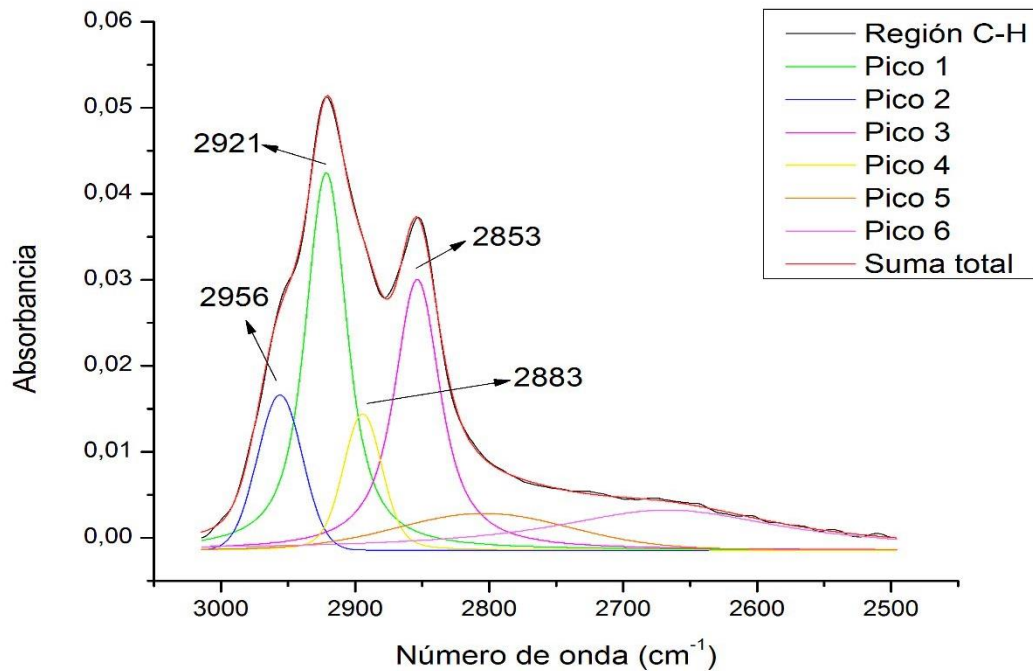
**Figura 10.** Espectros infrarrojo de la muestra de asfaltenos y sus fracciones.



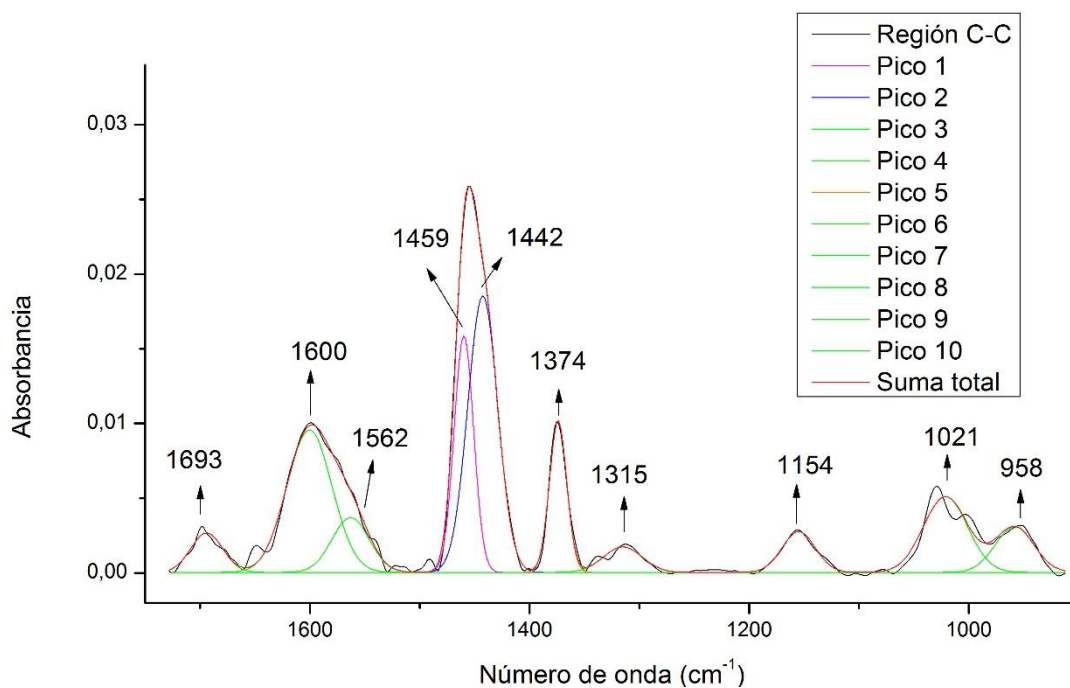
Para el cálculo de los parámetros moleculares se realizó la deconvolución de las áreas de las señales de los grupos funcionales de interés presentes en dos regiones

del espectro: la región de C-H alifáticos y la región C-C. En las figuras 11 y 12 se presentan las deconvoluciones realizadas para las dos regiones del espectro de la fracción F3 y los resultados de la integración en las tablas 6 y 7, respectivamente.

**Figura 11.** Deconvolución del espectro IR para la región C-H de la fracción F3



**Figura 12.** Deconvolución del espectro de IR en la región C-C de la fracción F3



Para el cálculo de los parámetros de la espectroscopia IR solo se reportan las áreas integradas de los picos reportados en las siguientes tablas.

**Tabla 6.** Áreas integradas de las bandas de estiramiento para la región C-H alifática de los espectros.

Fracción	Grupo químico							
	CH <sub>3</sub> est. asim.		CH <sub>2</sub> est. asim.		CH <sub>2</sub> est. sim.		CH <sub>3</sub> est. sim.	
	Área	cm <sup>-1</sup>	Área	cm <sup>-1</sup>	Área	cm <sup>-1</sup>	Área	cm <sup>-1</sup>
F0	0,7183	2952,9	3,5186	2919,6	3,4274	2851,9	0,6786	2886,3
F1	0,5285	2954,4	2,8152	2920,5	1,8438	2851,8	0,7484	2889,2
F2	0,4719	2957,7	1,8555	2920,5	1,7527	2850,5	0,5902	2888,0
F3	0,7558	2956,1	2,3075	2921,5	1,8876	2853,6	0,6337	2894,3

F4	0,6027	2957,2	2,5891	2921,2	2,0871	2852,8	0,6194	2894,4
F5	1,0466	2956,8	2,5719	2920,7	3,0547	2853,3	0,6994	2891,1
F6	0,8248	2956,0	3,2326	2921,4	3,3540	2853,0	1,0330	2894,0
F7	0,5930	2956,4	2,3421	2922,4	2,0283	2853,0	0,6270	2896,9
F8	0,6307	2957,1	2,6604	2921,9	2,4035	2852,6	0,8240	2894,9
F9	1,0416	2956,9	3,9305	2923,2	3,4421	2853,3	1,0694	2897,5

**Tabla 7.** Áreas integradas de las bandas de estiramiento para la región C-C de los espectros.

Fracción	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> flex		CH <sub>3</sub> flex	
	Área	cm <sup>-1</sup>	Área	cm <sup>-1</sup>
F0	0,4651	1458,9	0,2873	1373,4
F1	0,3461	1460,0	0,1885	1373,8
F2	0,3050	1459,1	0,1500	1373,4
F3	0,3493	1459,8	0,2007	1374,0
F4	0,3651	1459,4	0,1766	1373,8
F5	0,4727	1459,6	0,2434	1373,6
F6	0,5311	1459,5	0,2737	1373,6
F7	0,4028	1459,2	0,1948	1373,9
F8	0,4586	1459,4	0,2211	1373,7
F9	0,6259	1459,9	0,3135	1374,2

El análisis en la región de 2800 – 3000 cm<sup>-1</sup> permitió cuantificar la relación nCH<sub>2</sub>/mCH<sub>3</sub> teniendo en cuenta los modos vibracionales de los grupos CH<sub>3</sub> est. asim, CH<sub>2</sub> est. asim, CH<sub>2</sub> est. sim y CH<sub>3</sub> est. sim; usando la expresión  $(A_{CH_2 \text{ sim} + \text{ asim}} / A_{CH_3 \text{ sim} + \text{ asim}})$

asim).<sup>32</sup> La relación  $\delta\text{CH}_3/\delta(\text{CH}_3 + \text{CH}_2)$  es una medida de la longitud de las cadenas alifáticas la cual se puede obtener a partir de las áreas calculadas para las señales de  $\text{CH}_3_{\text{flex}}$  y  $\text{CH}_3\text{-CH}_2_{\text{flex}}$ , por lo cual, entre mayor sea la relación posiblemente se presente una cadena más larga. Los resultados se presentan en la tabla 8.

**Tabla 8.** Parámetros moleculares calculados a partir de los datos de IR.

Fracción	$n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$	$\delta\text{CH}_3/\delta(\text{CH}_3 + \text{CH}_2)$
F0	4,97	0,62
F1	3,65	0,54
F2	3,40	0,49
F3	3,47	0,50
F4	3,83	0,48
F5	3,22	0,51
F6	3,55	0,52
F7	3,58	0,48
F8	3,48	0,48
F9	3,49	0,50

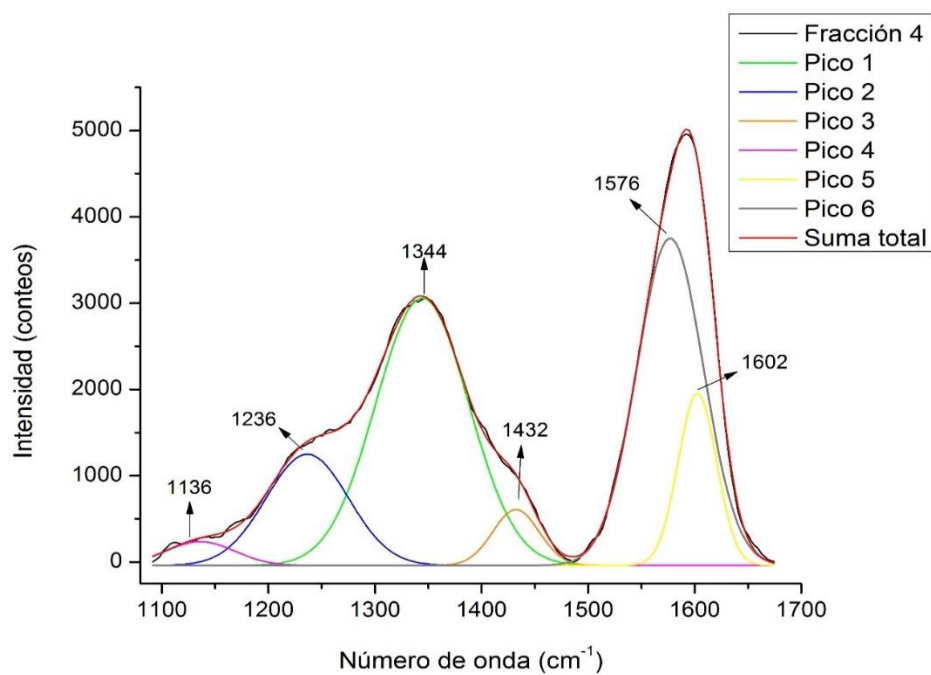
El análisis de los datos reportados en la tabla 8 permite visualizar que la muestra de asfaltenos (F0) posiblemente presente cadenas alifáticas lineales un poco más largas y que podría estar comprendido en promedio por 5 grupos (-CH<sub>2</sub>) por cada grupo (-CH<sub>3</sub>) terminal. Por el contrario, en las fracciones se observan valores de la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  más pequeños que en la muestra original, mostrando posiblemente que sus cadenas sean más cortas, pero se observa que dichos

valores son semejantes entre las 9 fracciones indicando que sus cadenas pueden presentar una longitud similar.

## 7.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Esta técnica fue usada para la determinación y cálculo del diámetro de la lámina aromática de los asfaltenos, usando el programa Origin 8.5 se realizó la deconvolución de los espectros obtenidos para la muestra original de asfaltenos (F0) y sus 9 fracciones (F1 – F9). En la figura 13 se muestra la deconvolución realizada para la fracción 4 (F4), en la cual se usó 6 picos de función Gaussiana, el mismo procedimiento se realizó para todas las fracciones.

**Figura 13.** Deconvolución espectro Raman de la fracción 4 de asfaltenos.



Para el cálculo del diámetro de las láminas aromáticas se obtuvo el área de las dos señales de interés D1 (1340-1345  $\text{cm}^{-1}$ ) y G (1590-1565  $\text{cm}^{-1}$ ). En la tabla 9 se muestran dichos valores para todas las fracciones.

**Tabla 9.** Áreas integradas de las bandas D1 y G de las fracciones.

Fracción	Banda			
	G		D1	
	Área	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Área	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
F0	286331,86	1595,58	322377,87	1345,86
F1	268822,10	1576,34	330566,63	1344,90
F2	308334,58	1577,09	353215,90	1343,69
F3	309236,41	1576,41	343211,17	1344,24
F4	296754,84	1576,92	338580,11	1344,34
F5	282299,82	1575,75	371829,98	1344,18
F6	289568,60	1576,97	386433,73	1343,29
F7	295667,45	1575,44	440073,04	1342,88
F8	146510,63	1564,83	247641,71	1349,12
F9	112495,83	1565,51	213263,78	1340,14

Usando la ecuación de Tuinstra y Koenig se determina el valor del diámetro de las láminas aromáticas ( $L_a$ ) de los asfaltenos en nanómetros. Los resultados se presentan en la tabla 10.

**Tabla 10.** Diámetro de las láminas aromáticas de las fracciones de los asfaltenos

Fracción	$L_a$ (nm)
F0	3,91
F1	3,88
F2	3,84
F3	3,96
F4	3,86
F5	3,34
F6	3,30
F7	2,96
F8	2,60
F9	2,32

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla 10 se puede observar que el rango de los diámetros varía entre 3,96 – 2,32 nm. Cabe resaltar que entre las fracciones F0 hasta la F4 la variación del diámetro no es significativa, dando a suponer que el *core* aromático de estas fracciones no presenta un gran cambio posterior al procedimiento del fraccionamiento; esto puede indicar que el número de anillos aromáticos condensados se mantenga en el mismo rango.

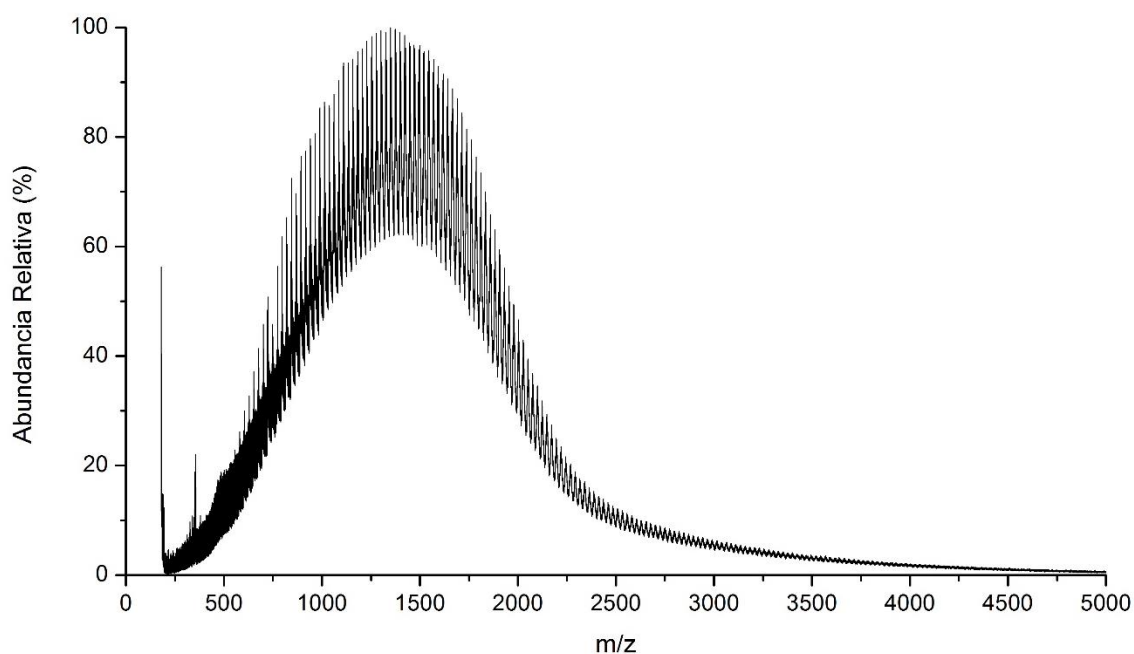
Los valores mayores de  $L_a$  indican que dichos asfaltenos pueden presentar núcleos aromáticos más grandes, es decir, un mayor contenido de estructuras aromáticas. También se conoce que el valor del diámetro puede estar asociado a la estabilidad de los asfaltenos, por lo cual grandes valores de  $L_a$  se atribuyen a una baja estabilidad de los mismos ya que al presentar un mayor número de anillos aromáticos fusionados en el núcleo, estos promueven un comportamiento de auto-asociación presentando un aumento en la tasa de precipitación.

Abdallah reporta que los asfaltenos son especies complejas y su misma complejidad precede de su propia estructura, sin embargo, en ese estudio concluyen que el tamaño de la lámina aromática de los asfaltenos permanece constante sin importar el origen del crudo. Luego de obtener los resultados del análisis Raman para los asfaltenos de Chichimene y sus fracciones, se puede observar que al realizar un fraccionamiento a una muestra de asfaltenos el diámetro de la lámina aromática no varía en las primeras fracciones pero cuando se continua adicionando más heptano en la solución heptol, el diámetro  $L_a$  presenta una disminución significativa, concluyendo que se puede presentar una disminución en el número de anillos aromáticos fusionados en el *core* de la lámina.

## **7.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI-TOF**

Las muestras de origen petroquímico presentan una alta complejidad en su composición, por lo cual la espectrometría de masas MALDI-TOF permite solo el estudio de las distribuciones de peso moleculares. Por medio de esta técnica se determinó la distribución de peso molecular promedio en número  $M_n$  y peso molecular promedio en peso  $M_w$ . En la figura 14 se presenta el espectro de la fracción F0.

**Figura 14.** Espectro MALDI-TOF para la fracción F0.



En la figura 14 se puede observar la distribución de pesos moleculares para la fracción F0. Las demás fracciones presentan una distribución muy similar (ver anexos) a la muestra original mostrando una distribución gaussiana con un centro que varía entre m/z de 1200 a 1400. La distribución abarca desde m/z de 180 a m/z de 3600 principalmente para las fracciones desde F0 hasta la F6, se presenta una pequeña diferencia en las últimas tres fracciones mostrando su distribución hasta aproximadamente m/z de 3300. Esto puede sugerir que dichas fracciones podrían consistir en moléculas de menor tamaño en comparación a las demás fracciones. En la tabla 11 se presenta los valores  $M_n$  y  $M_w$  para todas las fracciones.

**Tabla 11.** Distribución de peso molecular para las fracciones

Fracción	M <sub>n</sub> (Da)	M <sub>w</sub> (Da)
F0	1370,77	1557,72
F1	1378,32	1547,07
F2	1409,01	1581,68
F3	1411,59	1588,31
F4	1363,43	1538,63
F5	1350,32	1553,89
F6	1351,41	1551,32
F7	1248,82	1456,71
F8	1235,62	1434,52
F9	1130,36	1371,18

En la tabla se puede observar los valores de los pesos moleculares promedio, es notable que para las fracciones F0 hasta la F6 dichos valores no varían significativamente, suponiendo que el fraccionamiento no cambia en gran medida el peso promedio de los asfaltenos. Para las fracciones F7, F8 y F9 se muestra un cambio hacia valores de pesos más pequeños sugiriendo una composición estructural de menor tamaño.

El peso molecular promedio obtenido por espectrometría de masas en conjunto con el conocimiento del diámetro de las láminas aromáticas sugiere que a mayor diámetro laminar el peso de la fracción aumenta, confirmando que el núcleo aromático representa la mayor parte de la estructura de los asfaltenos. Las fracciones más livianas en peso presentan una estructura aromática de menor dimensión.

## 7.6 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$

Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  permiten la estimación de los parámetros de compuestos aromáticos policíclicos, en este caso, una muestra de asfaltenos y sus fracciones. Este tipo de técnica permite conocer el número de anillos aromáticos, determinar diferentes tipos de carbonos e hidrógenos y conocer parámetros como el índice de condensación, el índice de aromaticidad, entre otros. Para calcular los parámetros moleculares se siguió el procedimiento reportado por Li Rongbao.

**7.6.1 Espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$**  El espectro de protones de la fracción F0 se muestra en la figura 15, los demás espectros se encuentran en la sección de los anexos.

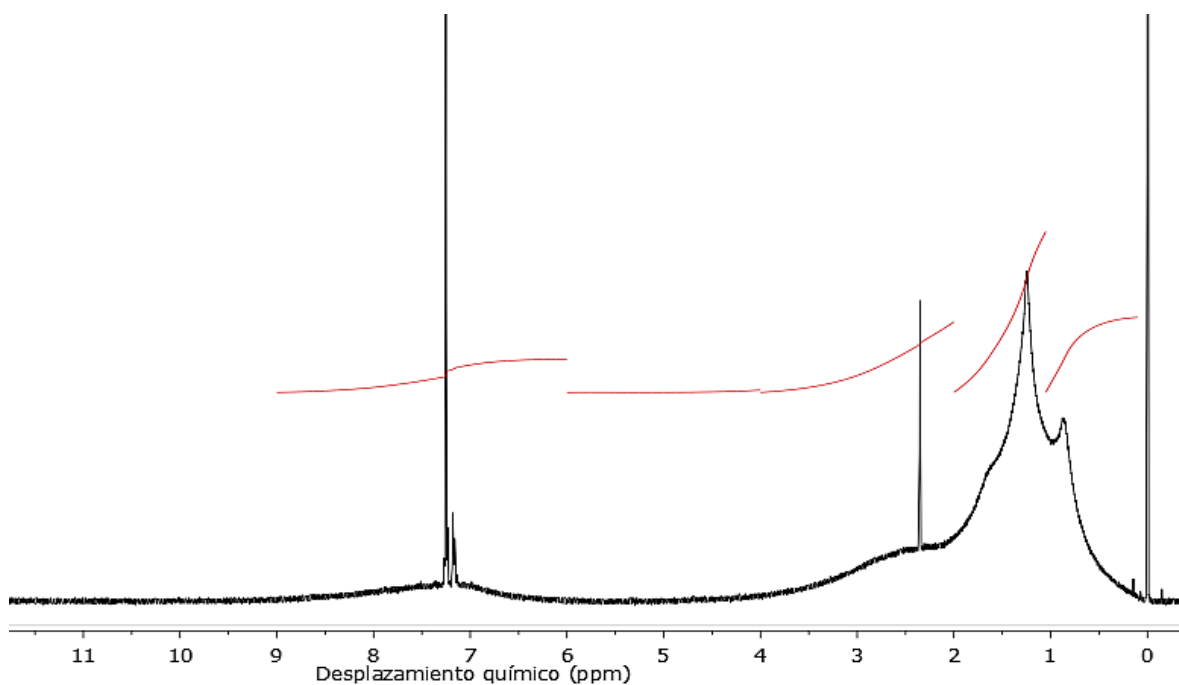
Para el cálculo de los parámetros moleculares de los espectros de protones, se definieron 4 áreas de integración propuestas por Rongbao. Cada uno de los tratamientos de los espectros para las diferentes fracciones se realizó 6 veces para obtener un promedio en las áreas integradas normalizadas. Las áreas de integración se reportan en la tabla 12.

**Tabla 12.** Áreas para la integración en los espectros de  $^1\text{H}$ .

Asignación	Rango espectral (ppm)	Grupo químico
a <sub>1</sub>	0,1 – 1,05	Hidrógenos en grupos saturados y a anillos aromáticos
a <sub>2</sub>	1,05 – 2,0	Hidrógenos en grupos saturados $\beta$ a anillos aromáticos

a <sub>3</sub>	2,0 – 4,0	Hidrógenos en grupos saturados $\alpha$ a anillos aromáticos
a <sub>4</sub>	6,0 – 9,5	Hidrógenos aromáticos

**Figura 15.** Espectro de  $^1\text{H}$  de la muestra de asfaltenos (F0).



En el espectro anterior, las intensidades de las señales entre 6,0 – 9,5 ppm corresponden a hidrógenos aromáticos. La región entre 4,0 – 6,0 ppm pertenece a la absorción de hidrógenos olefínicos pero, generalmente en las muestras de crudos, son señales con muy poca o nula intensidad por lo que no son estudiadas.

En la tabla 13 se muestran los resultados normalizados para la integración de los espectros de hidrógeno de todas las fracciones. Puede observarse que las muestras contienen aproximadamente un 7% de hidrógenos aromáticos en todas las fracciones, lo que indica que éstos posiblemente estén constituidos en su mayoría por moléculas aromáticas altamente condensadas.

**Tabla 13.** Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN  $^1\text{H}$

Fracción	Asignación (%)			
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>
F0	22,58	49,19	20,63	7,01
F1	23,31	48,86	20,21	6,99
F2	22,59	48,65	21,09	6,90
F3	22,95	48,66	20,89	6,71
F4	22,79	48,46	20,95	7,05
F5	22,54	48,79	21,00	6,92
F6	22,22	49,13	20,82	7,12
F7	22,22	49,51	20,49	7,09
F8	22,10	50,25	19,80	7,22
F9	21,91	50,90	19,11	7,18

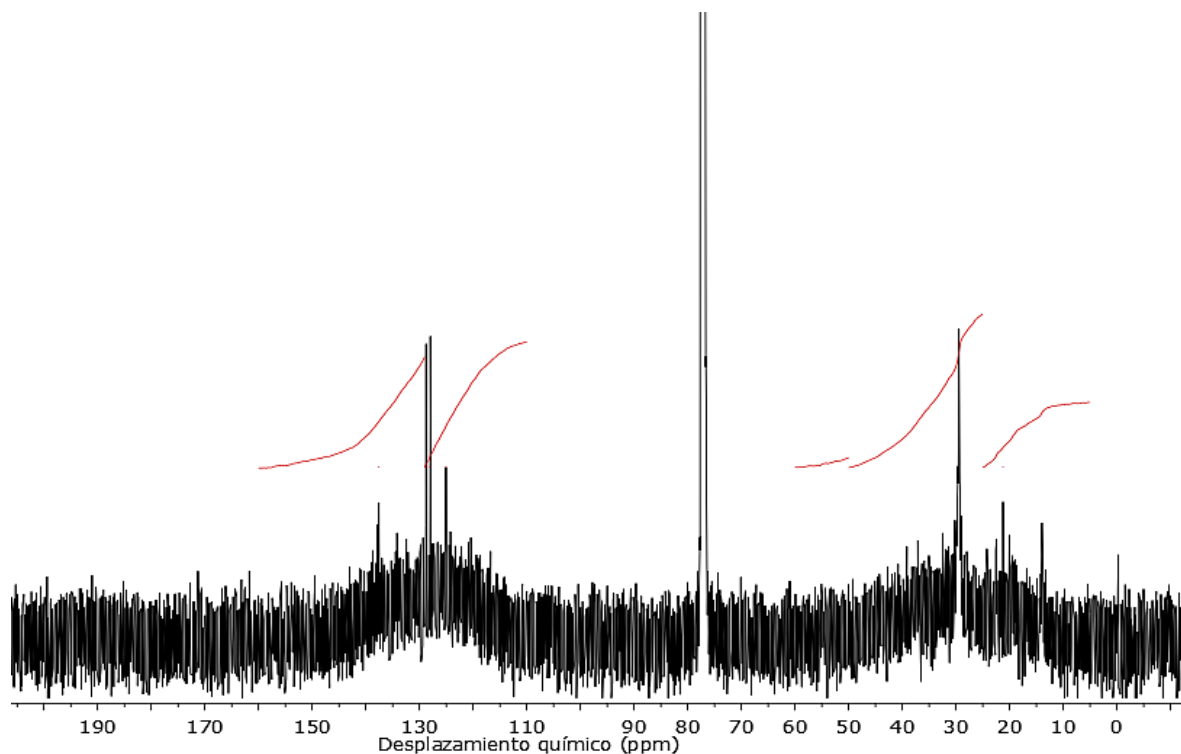
**7.6.2 Espectroscopia RMN de  $^{13}\text{C}$ .** El espectro de carbono 13 se muestra en la figura 16, los demás espectros se disponen en la sección de anexos. Cabe resaltar que en la mayoría de los espectros obtenidos de carbono 13 se presencia señales generadas por contaminantes (señales presentes alrededor de los 130 ppm y 20 ppm), en este caso, son señales provenientes del solvente usado durante el fraccionamiento (tolueno); en las diferentes fracciones dichas señales pueden presentar pequeñas variaciones en el corrimiento químico debido al entorno químico en las que se encuentran. Para realizar los cálculos de los parámetros se realiza la resta de estas señales de las áreas de integración.

Como en los espectros de hidrógeno, para los de carbono 13 se establecieron 4 regiones para la integración y se realizó 6 veces el tratamiento para la obtención de las áreas integradas normalizadas promedio. Las áreas de integración se reportan en la tabla 14.

**Tabla 14.** Áreas para la integración en los espectros de  $^{13}\text{C}$ .

Asignación	Rango espectral (ppm)	Grupo químico
A <sub>1</sub>	5 – 60	Carbonos saturados
A <sub>2</sub>	25 – 50	Carbonos nafténicos
A <sub>3</sub>	110 – 129	Carbonos aromáticos protonados
A <sub>4</sub>	129 – 160	Carbonos aromáticos cuaternarios (no protonados)

**Figura 16.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  de la muestra de asfaltenos (F0).



Generalmente las regiones de carbonos para los asfaltenos pueden dividirse en los carbonos saturados y los carbonos aromáticos, 5 – 60 ppm y 110 – 160 ppm, respectivamente. La división que se presenta en los carbonos aromáticos, según Rongbao, se puede entender como los carbonos aromáticos protonados (110 – 129 ppm) y los carbonos aromáticos no protonados o cuaternarios (129 – 160 ppm)

En la tabla 15 se muestran los resultados normalizados para la integración de los espectros de hidrógeno de todas las fracciones.

**Tabla 15.** Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN <sup>13</sup>C

Fracción	Asignación (%)			
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
F0	49,79	33,30	25,97	24,24
F1	41,12	27,32	30,61	28,27
F2	50,14	30,18	21,70	28,15
F3	43,64	30,91	27,79	28,56
F4	44,06	29,31	28,35	27,58
F5	40,77	27,35	26,72	32,51
F6	42,58	27,92	25,38	32,04
F7	45,30	30,55	26,86	27,84
F8				
F9	59,33	37,54	21,75	18,93

**7.6.3 Parámetros moleculares promedio AMP's.** Para el cálculo de los parámetros moleculares promedio propuestos según Rongbao se debe contar con los resultados porcentuales del análisis elemental, el peso molecular promedio ( $M_n$ ) y la información obtenida por resonancia magnética nuclear. En la tabla 16 se muestran los AMP's y las ecuaciones usadas para su cálculo.

**Tabla 16.** Ecuaciones para el cálculo de los AMP's.

AMP	Definición	Ecuación
H	Hidrógenos totales por molécula	$H\% \cdot M_n / 1,008$
C	Carbonos totales por molécula	$C\% \cdot M_n / 12,01$
H <sub>α</sub>	Hidrógenos en grupos saturados α a anillos aromáticos	$a_3 \cdot H$
H <sub>β</sub>	Hidrógenos en grupos saturados β a anillos aromáticos	$a_2 \cdot H$
H <sub>γ</sub>	Hidrógenos en grupos saturados γ a anillos aromáticos	$a_1 \cdot H$

$H_{ar}$	Hidrógenos aromáticos	$a_4 * H$
$n$	Carbonos por cadena alquílica incluyendo grupos nafténicos	$(H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}) / H_{ar}$
$C_{ar}$	Carbonos aromáticos	$(A_3 + A_4) * C$
$C_s$	Carbonos saturados	$A_1 * C$
$C_n$	Carbonos nafténicos	$A_2 * C$
$C_{al}$	Carbonos alquílicos en cadenas lineales	$C_s - C_n$
$C_{ar}^{us}$	Carbonos aromáticos no sustituidos o protonados	$H_{ar}$
$C_{ar}^s$	Carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados	$C_s / n$
$C_{ar}^p$	Carbonos periféricos de clústers de anillos aromáticos	$C_{ar}^{us} + C_{ar}^s$
$C_{ar}^{pc}$	Carbonos aromáticos pericondensados	$A_3 * C - H_{ar}$
$C_{ar}^{as}$	Carbonos aromáticos sustituidos por grupos aromáticos	$Q - 6m$
$C_{ar}^{cc}$	Carbonos aromáticos catacondensados	$A_4 * C - C_{ar}^{as} - C_{ar}^s$
$R_A$	Anillos aromáticos por molécula	$(C_{ar} - C_{ar}^p) / 2 + m$
$R_N$	Anillos nafténicos por molécula	$R_{Tot} - R_A$
$R_{Tot}$	Anillos totales por molécula	$(2C - H - C_{ar}) / 2 + 1$
$f_a$	Índice de aromaticidad	$C_{ar} / C$
$\phi$	Índice de condensación	$(C_{ar} - C_{ar}^p) / C_{ar}$

En la tabla 17 se resumen los valores obtenidos de los AMP's para todas las fracciones estudiadas.

**Tabla 17.** AMP's obtenidos para la muestra de asfaltenos y sus fracciones.

AMP	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8*	F9
H	106,47	106,13	112,04	111,32	115,44	118,48	105,19	99,45		96,85
C	97,76	98,40	100,57	100,79	103,84	105,82	96,79	89,15		80,94
$H_{\alpha}$	22,09	21,59	23,81	23,44	24,37	25,07	22,05	20,52		18,68

H <sub>β</sub>	52,69	52,18	54,94	54,60	56,37	58,24	52,05	49,58		49,74
H <sub>γ</sub>	24,18	24,90	25,50	25,75	26,50	26,90	23,54	22,25		21,41
H <sub>ar</sub>	7,50	7,46	7,73	7,53	8,20	8,26	7,55	7,10		7,01
n	4,48	4,57	4,38	4,43	4,40	4,40	4,43	4,50		4,81
C <sub>ar</sub>	49,09	57,94	50,14	56,80	58,08	55,97	55,57	48,76		32,92
C <sub>s</sub>	48,67	40,46	50,43	43,99	45,76	43,14	41,22	40,39		48,02
C <sub>n</sub>	32,55	26,88	30,35	31,16	30,43	28,94	27,02	27,24		30,38
C <sub>al</sub>	16,12	13,58	20,07	12,83	15,32	14,20	14,19	13,15		17,64
C <sup>us</sup> <sub>ar</sub>	7,50	7,46	7,73	7,53	8,20	8,26	7,55	7,10		7,01
C <sup>s</sup> <sub>ar</sub>	10,86	8,85	11,52	9,93	10,40	9,81	9,31	8,97		9,98
C <sup>p</sup> <sub>ar</sub>	18,37	16,31	19,25	17,47	18,60	18,08	16,85	16,08		16,99
C <sup>pc</sup> <sub>ar</sub>	17,89	22,66	14,09	20,48	21,24	20,01	17,02	16,84		10,59
C <sup>as</sup> <sub>ar</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
C <sup>cc</sup> <sub>ar</sub>	12,83	18,97	16,80	18,86	18,24	24,59	21,70	15,84		5,34
R <sub>A</sub>	16,36	21,81	16,45	20,67	20,74	19,95	20,36	17,34		8,96
R <sub>N</sub>	4,62	-3,44	4,04	-1,94	-2,66	-0,36	-2,95	-1,30		8,09
R <sub>Tot</sub>	20,98	18,37	20,48	18,73	18,08	19,59	17,41	17,04		17,05
f <sub>a</sub>	0,50	0,59	0,50	0,56	0,56	0,53	0,57	0,55		0,41
φ	0,63	0,72	0,62	0,69	0,68	0,68	0,70	0,67		0,48

\*Para la fracción F8 no fue posible aplicar la técnica de RMN <sup>13</sup>C debido a que la cantidad de muestra no fue suficiente para realizar el análisis.

RMN ha sido usada para estudiar el efecto de la relación entre los aspectos aromáticos y alifáticos de las estructuras de los asfaltenos, por medio del cálculo de diferentes parámetros moleculares promedio.

En la Tabla 17 se muestra el número de átomos de carbono e hidrógeno determinados para todas las fracciones. Se observa que el contenido de hidrógeno es mayor que el de carbono comprobando que la relación H/C hallada por los resultados de análisis elemental se mantiene. Aunque el número de átomos en las

fracciones presenta variaciones, especialmente en las fracciones F4 y F5 en donde aumentan sus valores, la relación H/C se mantiene constante con los resultados obtenidos por el análisis elemental, sólo mostrando una gran diferencia en la fracción F9, en donde aumenta hasta 1,20.

En los resultados se observan dos tipos de hidrógenos: aromáticos ( $H_{ar}$ ) y alifáticos ( $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ ). De forma general no se muestra una gran variación en estos valores, dando a suponer que los hidrógenos se distribuyen de forma similar en todas las fracciones. Cabe resaltar que para las dos últimas fracciones (F8 y F9) se presenta una ligera disminución en todos los tipos de hidrógeno.

El parámetro  $n$  calculado mide el número de carbonos por cadena alquílica. Estos resultados no presentan variación significativa mostrando un número de carbonos entre 4 y 5 por cadena, lo cual concuerda con los resultados mostrados por espectroscopia IR en donde se reporta que cadena alquílica puede comprender entre 3 y 4  $CH_2$  por cada  $CH_3$ , es decir, entre 4 y 5 por cadena.

$^{13}C$  RMN permitió cuantificar y clasificar los tipos de carbonos presentes en la muestra: carbonos aromáticos ( $C_{ar}$ ) y carbonos saturados ( $C_s$ ), en donde los últimos comprende los carbonos nafténicos ( $C_n$ ) y carbonos alquílicos en cadenas lineales ( $C_{al}$ ). En la fracción F0 se muestra que el número de carbonos aromáticos y saturados es similar; por el contrario, entre las fracciones F1 a la F6 se presenta un mayor contenido de carbonos aromáticos y menor de carbonos saturados, indicando que en estas fracciones puede haber una mayor proporción de anillos aromáticos en comparación a grupos saturados. Aunque en la fracción F7 se mantenga la tendencia de las fracciones anteriores, el número de carbonos aromáticos y saturados disminuye, sugiriendo aún la presencia de estructuras aromáticas pero en menor cantidad.

Para la fracción F8 se esperarían resultados similares a la fracción anterior, debido a que la relación tolueno/heptano usada para la precipitación, el peso molecular promedio y el número de átomos de carbono e hidrógeno son semejantes, es decir,

una fracción de contenido aromático menor y cadenas alifáticas. Por el contrario, la última fracción F9 muestra un cambio significativo ya que presenta una mayor cantidad de carbonos saturados en comparación a los aromáticos, sugiriendo que el core aromático es más pequeño con mayor cantidad de cadenas laterales.

En la Tabla 17 se registra el parámetro  $R_{tot}$  que corresponde a la suma de los anillos aromáticos ( $R_A$ ) y los anillos nafténicos ( $R_N$ ). La fracción F0 es la que presenta mayor número de anillos totales (divididos entre en  $R_A$  y  $R_N$ ), es decir, que aunque no contenga la mayor cantidad de carbonos aromáticos (por ende anillos aromáticos), sí muestra una mayor proporción de anillos nafténicos en su estructura, debido al gran número de carbonos saturados de tipo nafténico. De la fracción F1 a F7, el parámetro  $R_N$  toma valores negativos (con excepción de la fracción F2), lo cual se asume como si la molécula de asfaltenos no presentara anillos de tipo nafténico. El valor de anillos totales varía entre 21 y 17 anillos, con la presencia de menos anillos aromáticos en la fracción F9, concordando con la idea de que es la fracción más alifática.

Los anillos totales representan la mayor proporción en las moléculas de los asfaltenos (región aromática). La variación entre la fracción F0 a la fracción F6 no es muy significativa, concordando con los resultados obtenidos por espectrometría de masas y espectroscopia Raman, ya que las diferencias de peso molecular promedio y del diámetro de la lámina aromática no se hacen muy evidentes. La idea anterior demuestra también que las fracciones más livianas (F7 a F9) tienen una menor cantidad de anillos condensados, por ende, un menor peso molecular promedio y una disminución en el diámetro  $L_a$ .

El factor de aromaticidad  $f_a$  es un parámetro que mide la relación de carbono aromático y carbono total de la muestra. El índice de condensación  $\phi$  caracteriza el esqueleto carbonado aromático. Estos dos parámetros permiten elucidar el grado de condensación que pueda presentar una molécula, por lo cual, al contener una mayor cantidad de carbonos aromáticos, el valor de  $f_a$  aumenta. Observándolo de otra forma, al presentar una gran cantidad de carbonos aromáticos, estos se ven

reflejados en un gran número de anillos aromáticos aumentando el grado de condensación de la estructura, es decir,  $\phi$ .

Trejo y Ancheyta reportan que la fracción precipitada con una mayor proporción tolueno/heptano presenta una distribución de peso molecular promedio hacia valores de masas mayores y que, al cambiar la relación usada inicialmente, estos valores pueden pasar a una distribución promedio de menor peso molecular. Los pesos promedio de los asfaltenos en este trabajo concuerdan con resultados reportados por Trejo et al, con valores entre 1500 – 1200 Da.

## 8 CONCLUSIONES

El fraccionamiento realizado en la presente investigación permitió la separación de la fracción original de los asfaltenos, provenientes del campo de extracción Chichimene y Castilla, en fracciones más discretas basadas en el criterio heptol. La precipitación de las fracciones no mostró ninguna tendencia en el porcentaje en peso. Para la fracción F8 el porcentaje de precipitación fue muy bajo por lo cual no pudo ser analizada por espectroscopia RMN  $^{13}\text{C}$ .

Las técnicas de caracterización: espectroscopia IR, espectroscopia Raman, espectrometría de masas (MALDI-TOF) y espectroscopia RMN, en conjunto con análisis elemental permitieron caracterizar y adquirir información de la composición de la muestra de asfaltenos y de las fracciones obtenidas. Con los resultados determinados por las diversas técnicas se calcularon diferentes parámetros moleculares promedio que dieron una idea de las características estructurales de los asfaltenos para lograr una aproximación de la estructura molecular.

El análisis de los asfaltenos mediante la espectroscopia IR determinó la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  con la que se dio una idea de la longitud de sus cadenas alquílicas. La espectroscopia Raman permitió calcular el diámetro de las láminas aromáticas ( $L_a$ ) y con la espectrometría de masas (MALDI-TOF) se obtuvieron las distribuciones de peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ). Los parámetros determinados con estas técnicas concuerdan con los resultados reportados en la literatura para asfaltenos de diferentes orígenes.

La espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  permitió calcular 22 parámetros moleculares promedio (AMP's) para tener una aproximación al esqueleto carbonado de las moléculas de asfaltenos. Estos resultados demuestran, que en promedio, todas las fracciones de asfaltenos presentan estructuras aromáticas con sistemas altamente condesados. Adicionalmente, con los AMP's calculados se corroboró la información obtenida mediante las técnicas analíticas mencionadas anteriormente.

## 9 RECOMENDACIONES

En una futura investigación se recomienda realizar el fraccionamiento con otros tipos de solventes, que presenten diferentes valores de polaridad para conocer si este criterio muestra una mayor diferenciación en la caracterización de las fracciones obtenidas.

La presencia de contaminantes como el tolueno en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dificulta su cuantificación por lo cual es recomendable realizar un secado al vacío más eficiente, posiblemente con la maceración de los asfaltenos durante dicho procedimiento para una más fácil eliminación del solvente.

## BIBLIOGRAFÍA

ABDALLAH, Wael A y YANG, Yang. Raman Spectrum of Asphaltene. *Energy & Fuels* 2012, 26, 6888–6896

ANDREWS, A. Ballard, et al. Comparison of Coal-Derived and Petroleum Asphaltenes by <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance, DEPT, and XRS. *Energy & Fuels* 2011, 25 (7), 3068–3076

AVID, Budeebazar, et al. Characterization of Asphaltenes From Brazilian Vacuum Residue Using Heptane Toluene Mixture. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* 2004, 49 (1), 1792–1797.

BODUSZYNSKI, M. Chemistry of Asphaltenes. In *Chemistry of Asphaltenes*; Bunger, J., Li, N., Eds.; American Chemical Society: Washington D.C., 1984.

BORREGO, A. G. <sup>1</sup>H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selected Spanish Oil Shales. *Energy & Fuels*. 1996, 10, 77 – 84.

BOUHADDA, Y, et al. Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction. *Fuel* 2007, 86 (12-13), 1855–1864

BUENROSTRO-GONZALEZ, E, et al. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. *AIChE J.* 2004, 50 (10), 2552–2570.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E, et al. Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media. *Energy and Fuels* 2002, 16 (3), 732–741.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E, et al. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2001, 15 (4), 972–978

CALEMMA, V, et al. Characterization of Asphaltenes Molecular Structure. *Energy & Fuels* 1998, 12 (2), 422–428

CALEMMA, V, et al. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy & Fuels* 1995, 9 (2), 225–230

CÁMARA COLOMBIANA DE SERVICIOS PETROLEROS - CAMPETROL. *La Producción de los Distintos Tipos de Crudo en Colombia*; 2009.

DAAOU, M, et al. Characterization of the Nonstable Fraction of Hassi - Messaoud Asphaltenes. *Energy and fuels*. 2008, No. 13, 3134–3142.

DAAOU, M, et al. Explaining the flocculation of hassi messaoud asphaltenes in terms of structural characteristics of monomers and aggregates. *Energy and Fuels* 2009, 23 (11), 5556–5563

DURAND, Emmanuelle, et al. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy & Fuels* 2010, 24 (2), 1051–1062

FREED, D, et al. Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics. In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshal, A., Eds.; Springer: New York, 2007.

GAWRYS, Keith L; BLANKENSHIP, George A y KILPATRICK, Peter K. On the Distribution of Chemical Properties and Aggregation of Solubility Fractions in Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2006, 20 (2), 705–714.

HOFFMANN, Edmond De y STROOBANT, V. *Mass Spectrometry - Principles and Applications.*;Eds; Wiley 2007; Vol. 29.

IBRAHIM, Yehia A, et al. Structural Characterization of Different Asphaltenes of Kuwaiti Origin. *Pet. Sci. Technol.* 2003, 21 (5-6), 825–837.

KHOSHANDAM, Ali y ALAMDARI, Abdolmohammad. Kinetics of Asphaltene Precipitation in a Heptane–Toluene Mixture. *Energy & Fuels* 2010, 24 (3), 1917–1924.

MARQUES, J, et al. Asphaltenes Size Polydispersity Reduction by Nano- and Ultrafiltration Separation Methods – Comparison with the Flocculation Method. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* 2008, 63 (1), 139–149.

MARTÍNEZ-HAYA, Bruno, et al. Laser desorption/ionization determination of molecular weight distributions of polyaromatic carbonaceous compounds and their aggregates. *J. Mass Spectrom.* 2007, 42 (6), 701–713.

MERDRIGNAC, I y ESPINAT, D. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* 2007, 62 (1), 7–32.

MILLER, J. T, et al. Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene. *Energy & Fuels* 1998, 12 (6), 1290–1298.

MULLINS, Oliver C. The Modified Yen Model †. *Energy & Fuels* 2010, 24 (4), 2179–2207.

ORGÂNICA, G. D. S. Tema 10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. *Fundam. Química Orgánica* 2011, 193–207.

ORTEGA-RODRÍGUEZ, A, et al. Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene–Resin Mixtures. *Energy & Fuels* 2003, 17 (4), 1100–1108.

PACHÓN CONTRERAS, Zarith. Determinación de las Propiedades Petrofísicas de Rocas de Yacimientos Petrolíferos Colombianos por Métodos de Relajación de Resonancia Magnética Nuclear. 2005, 187.

PAN, Changchun, et al. Geochemical characterization of free versus asphaltene-sorbed hydrocarbons in crude oils: implications for migration-related compositional fractionations. *Mar. Pet. Geol.* 2002, 19 (5), 619–632.

PASQUINI, Celio. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14 (2), 198–219.

PEREZ, Jose Luis, MURILLO, Rogelio y GOMEZ, Raul. ESPECTROSCOPÍAS INFRARROJA Y RAMAN.

QIAN, Kuangnan, et al. Desorption and ionization of heavy petroleum molecules and measurement of molecular weight distributions. *Energy and Fuels* 2007, 21 (2), 1042–1047.

RAKOTONDRADANY, Felaniaina, et al. Hexabenzocoronene Model Compounds for Asphaltene Fractions: Synthesis & Characterization. *Energy & Fuels* 2006, 20 (6), 2439–2447.

RIEDEMANN, James S, et al. Characterization of Asphaltene Deposits by Using Mass Spectrometry and Raman Spectroscopy. 2016, 805–809.

RODGERS, Ryan P y MARSHALL, Alan. G. Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics. In *Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics*; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshall, A., Eds.; Springer: New York, 2007.

RODRÍGUEZ PARADA, Carlos Javier y ROZO PÁEZ, Leidy Yohana. Evaluación De La Porosidad En “Shales” Usando Tecnicas De Resonancia Magnetica Nuclear: Aplicación Al Campo Floyd (Alabama - Usa). 2009, 136.

ROLDÁN VILORIA, José. *Fuentes de Energía, Editorial Learning Paraninfo*; España, 2008.

RONGBAO, Li; ZENGMIN, Shen y BAILING, Li. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$ -n.m.r. spectroscopy. *Fuel* 1988, 67 (4), 565–569.

SABBAH, Hassan, et al. Comparing Laser Desorption/Laser Ionization Mass Spectra of Asphaltenes and Model Compounds. *Energy & Fuels* 2010, 24 (6), 3589–3594.

SCOTTI, R y MONTANARI, L. Asphaltenes Characterization. In *Structures and Dynamics of Asphaltenes*; Mullins, O. C., Sheu, E., Eds.; Plenum Press: New York, 2005; pp 79–114.

SHEREMATA, Jeff M, et al. Quantitative Molecular Representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2004, 18 (5), 1377–1384.

SKOOG, Douglas A; HOLLER, F. James y NIEMAN, Timothy A. Química electroanalítica. *Principios de Análisis Instrumental*. 2001, pp 607–843.

SPEIGHT, James G. *Environmental Analysis and Technology for the Refining Industry*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005.

SUELVES, I, et al. Chromatographic separations enabling the structural characterisation of heavy petroleum residues. *Fuel* 2003, 82 (1), 1–14.

TREJO, Fernando y ANCHEYTA, Jorge. Characterization of asphaltene fractions from hydrotreated maya crude oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46 (23), 7571–7579.

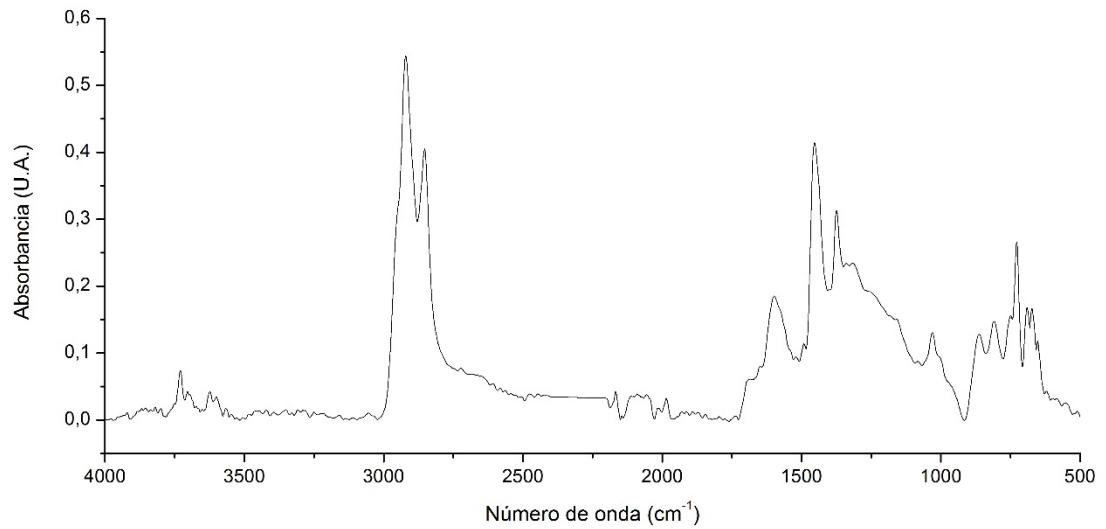
WIEHE, Irwin. Characterization of Petroleum Macromolecules 2.1. In *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*; CRC Press: Florida, 2008.

ZENOBI, Renato y KNOCHENMUSS, Richard. Ion formation in MALDI mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* 1998, 17 (5), 337–366.

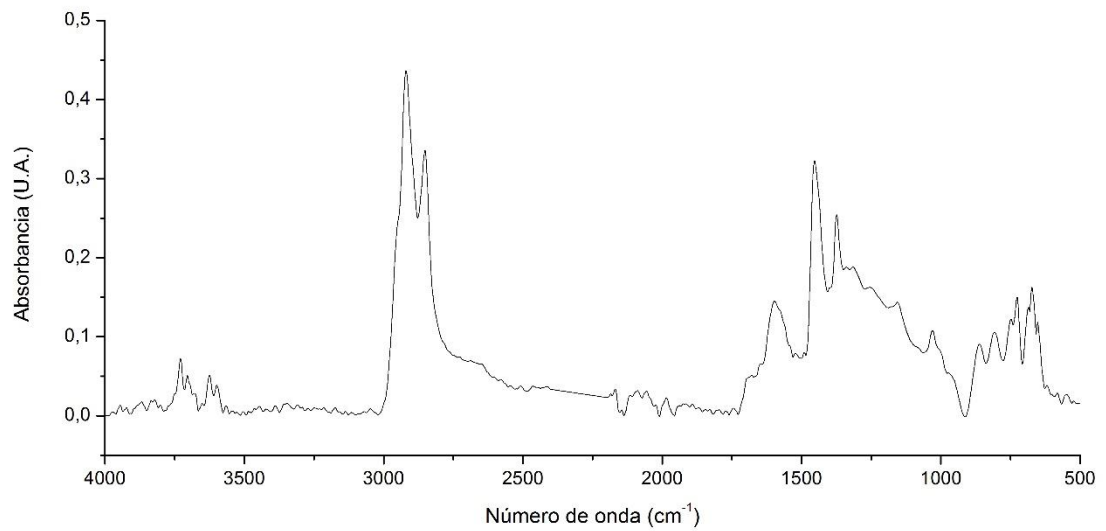
ZHANG, Dan, et al. Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilf. Rev.* 22–43.

## ANEXOS

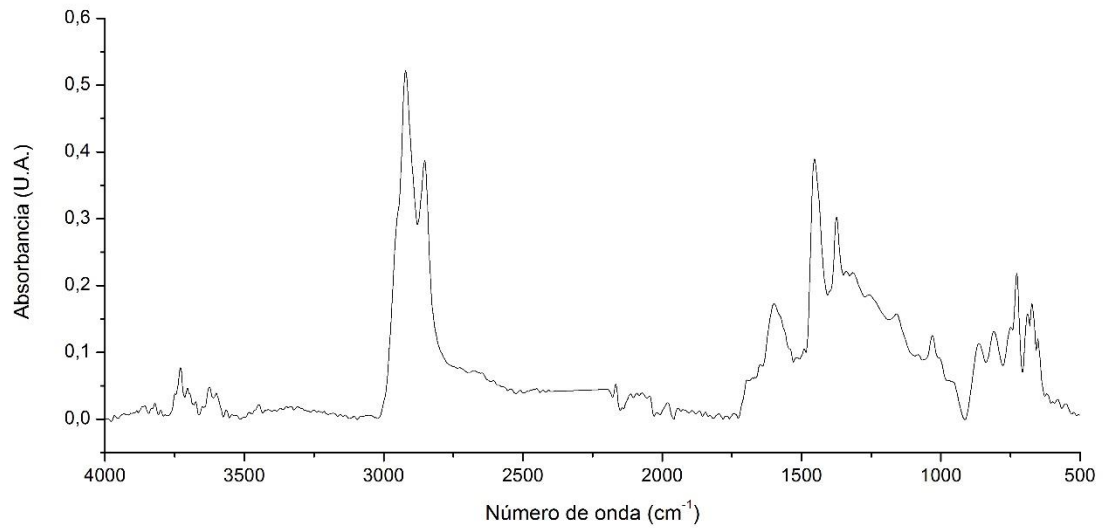
### ANEXO A. Espectro Infrarrojo de la muestra F1.



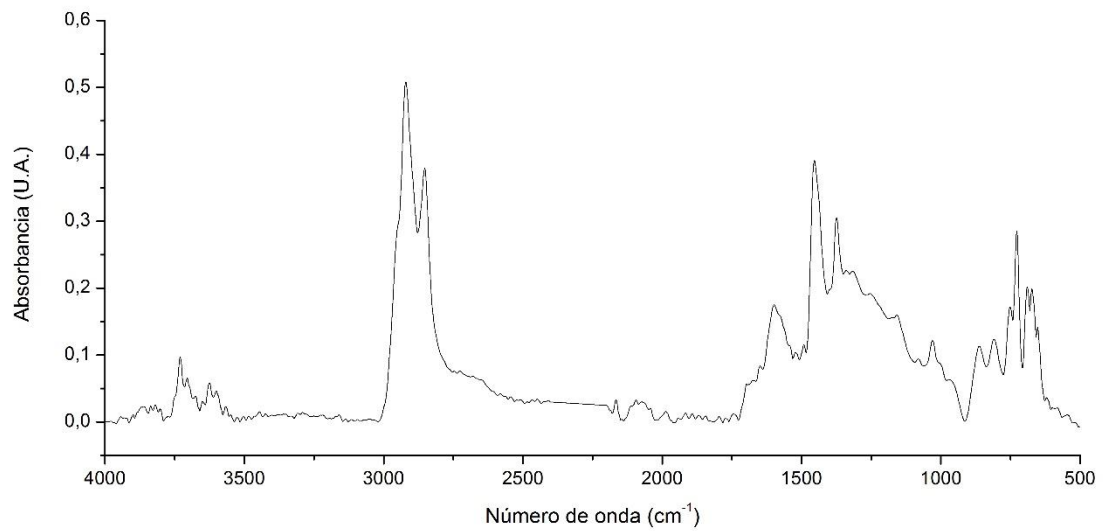
### ANEXO B. Espectro Infrarrojo de la muestra F2.



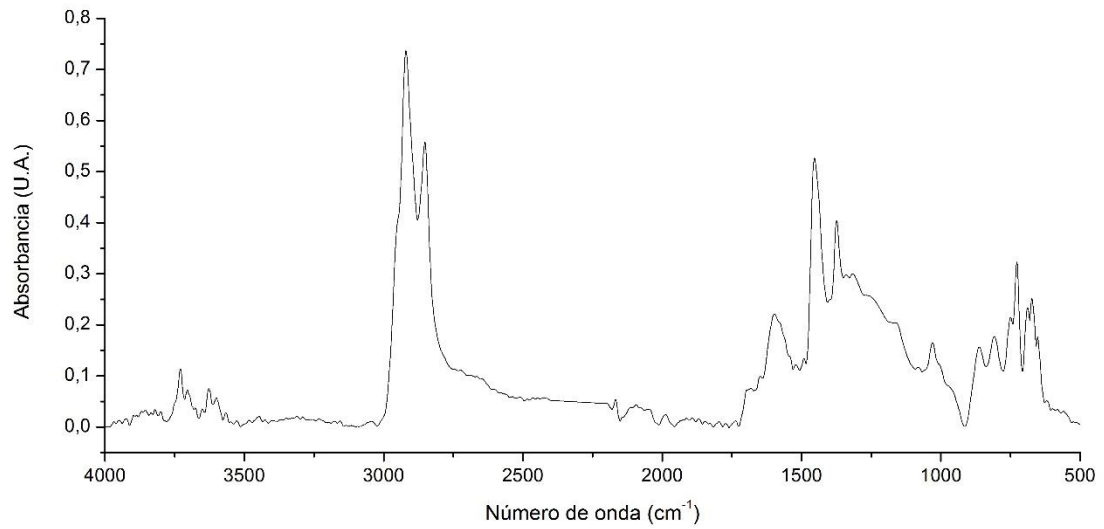
**ANEXO C. Espectro Infrarrojo de la muestra F3.**



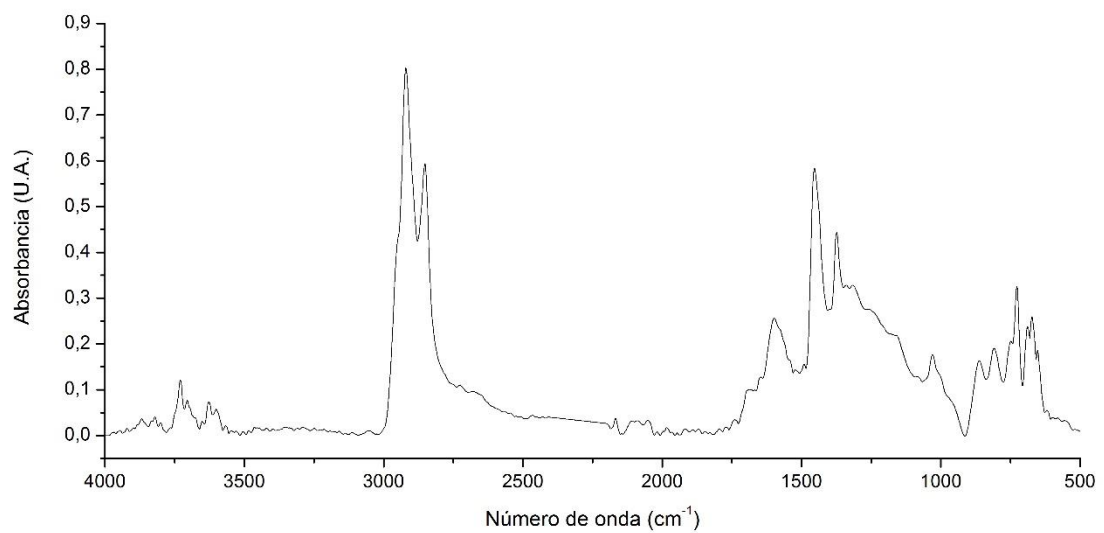
**ANEXO D. Espectro Infrarrojo de la muestra F4.**



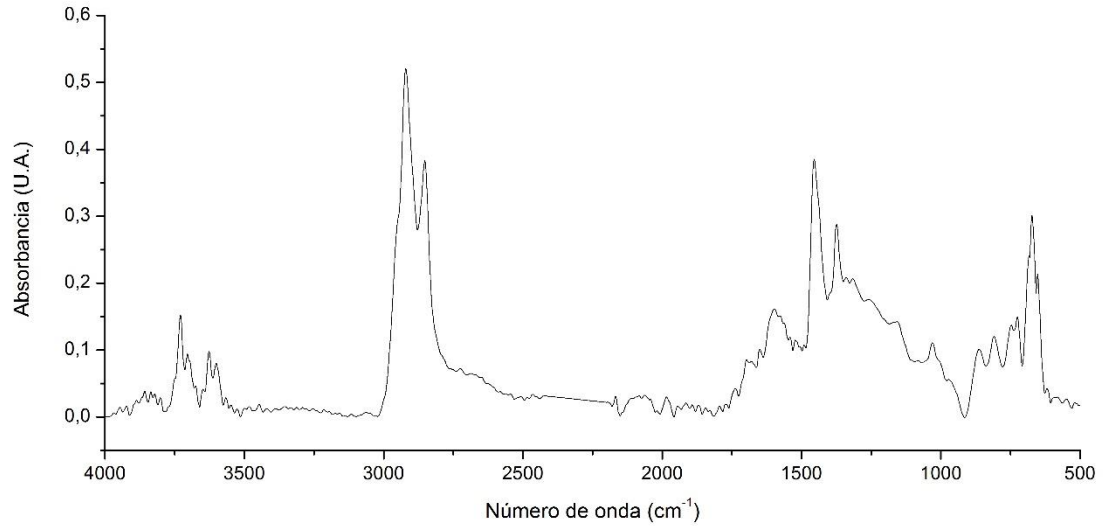
**ANEXO E. Espectro Infrarrojo de la muestra F5.**



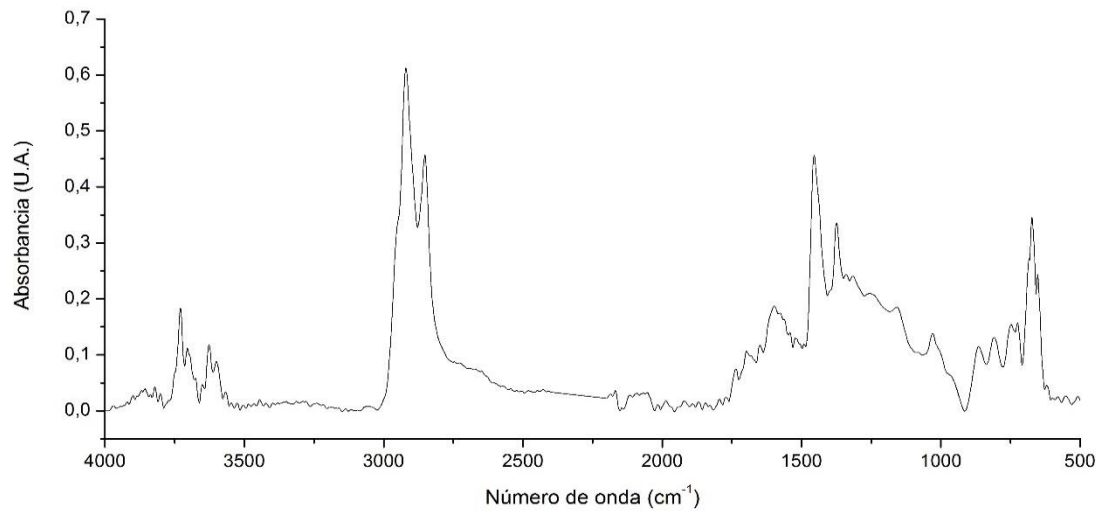
**ANEXO F. Espectro Infrarrojo de la muestra F6.**



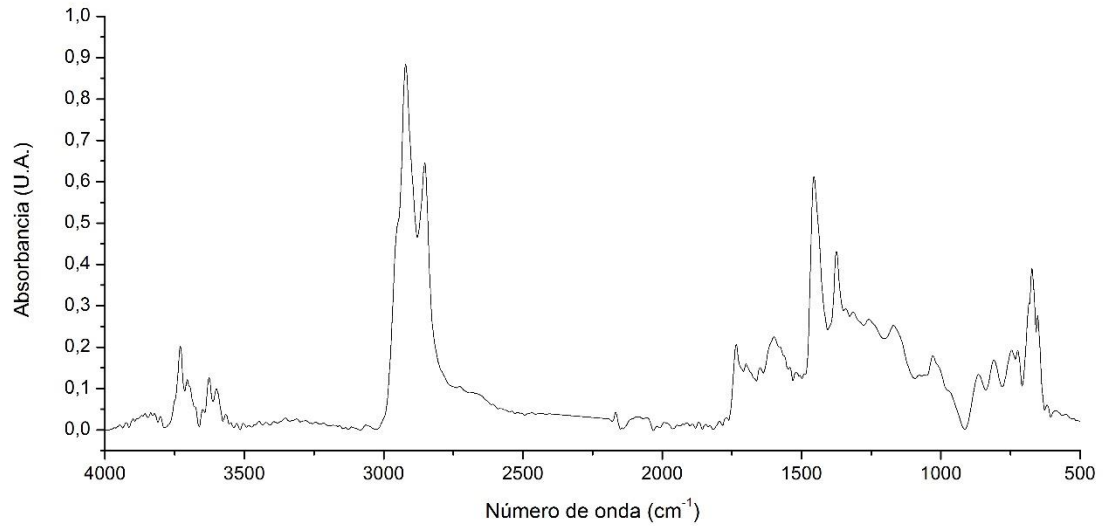
**ANEXO G. Espectro Infrarrojo de la muestra F7.**



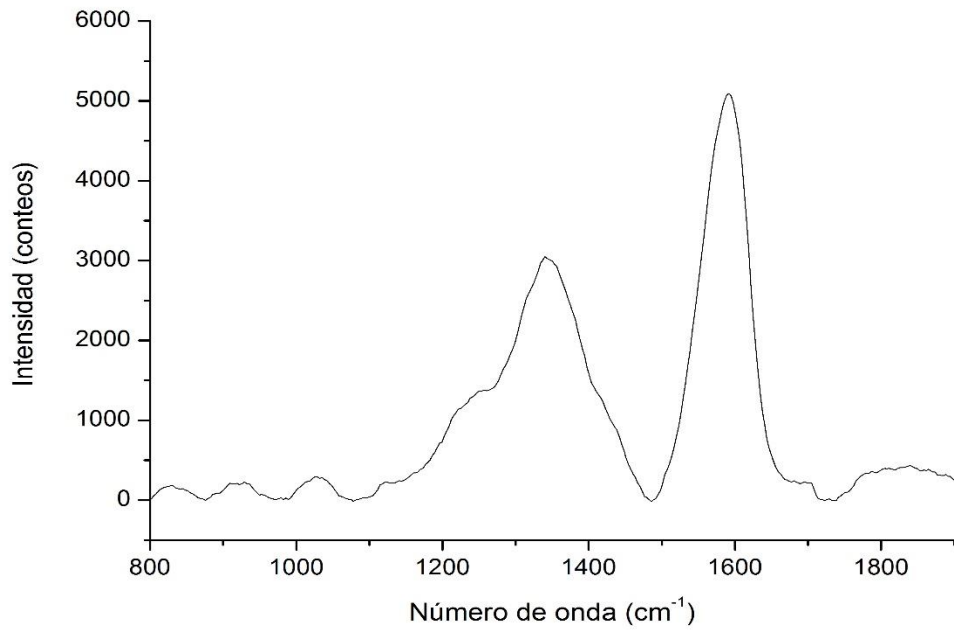
**ANEXO H. Espectro Infrarrojo de la muestra F8.**



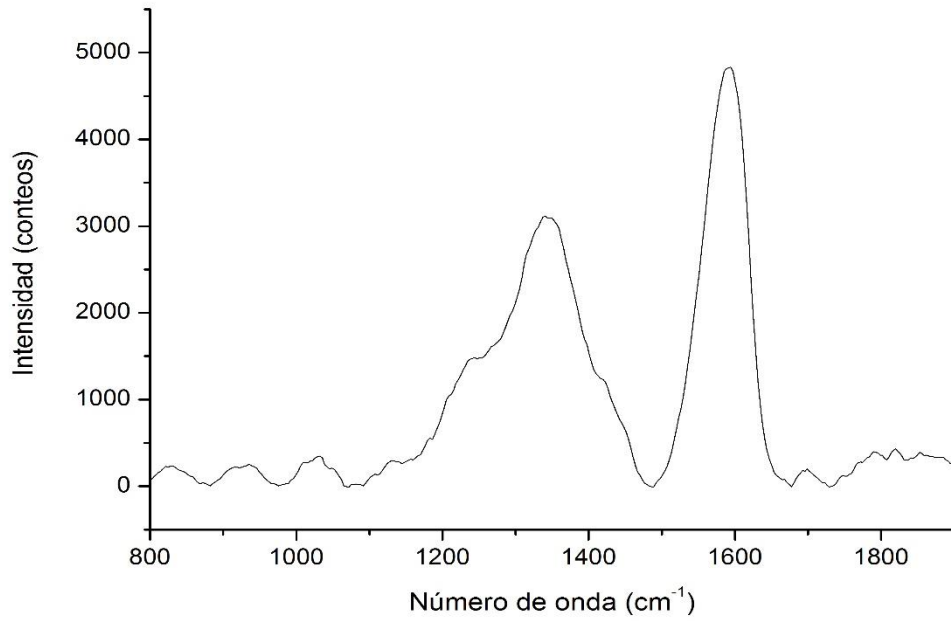
**ANEXO I. Espectro Infrarrojo de la muestra F9.**



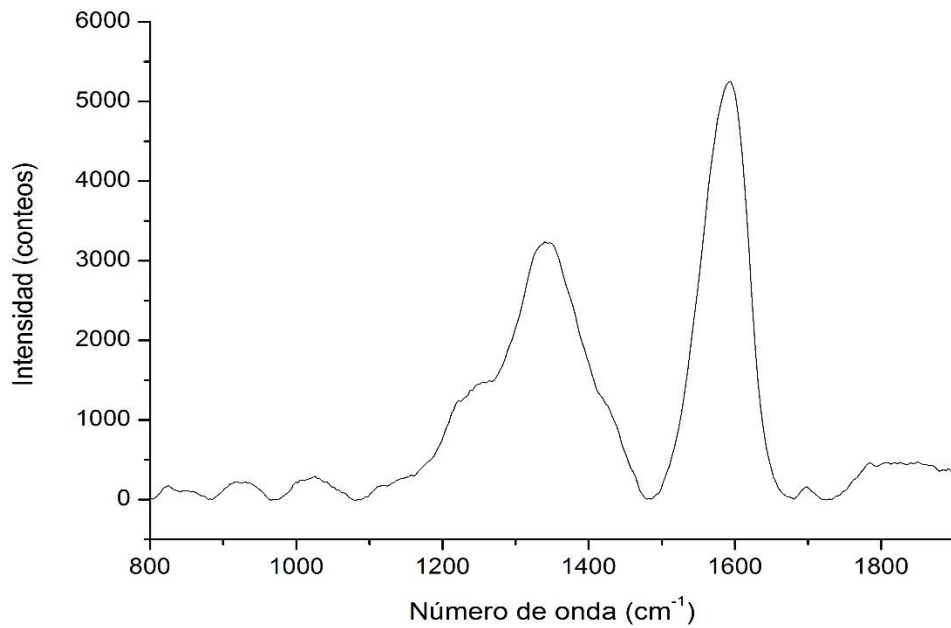
**ANEXO J. Espectro Raman de la muestra F0.**



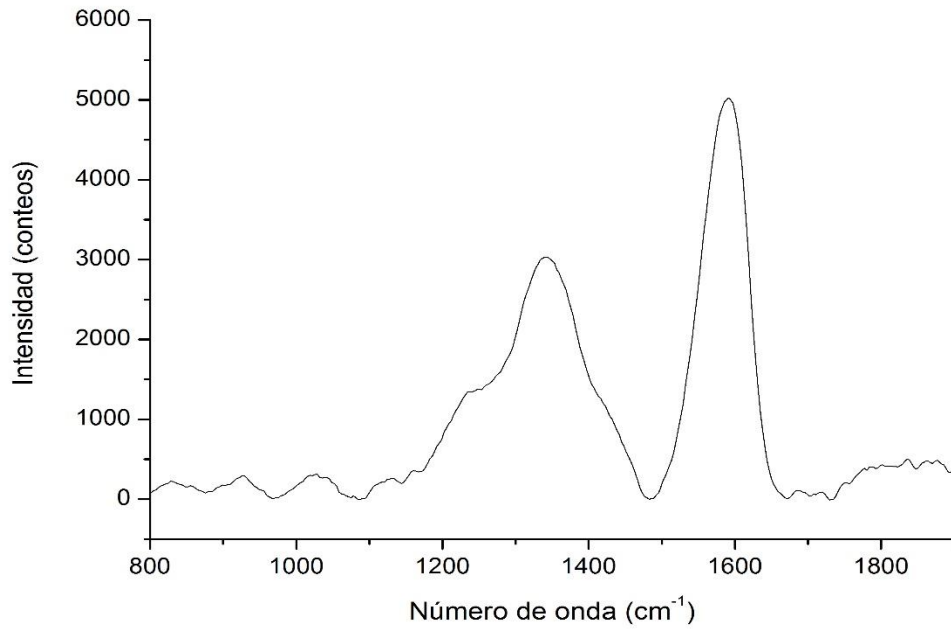
**ANEXO K. Espectro Raman de la muestra F1.**



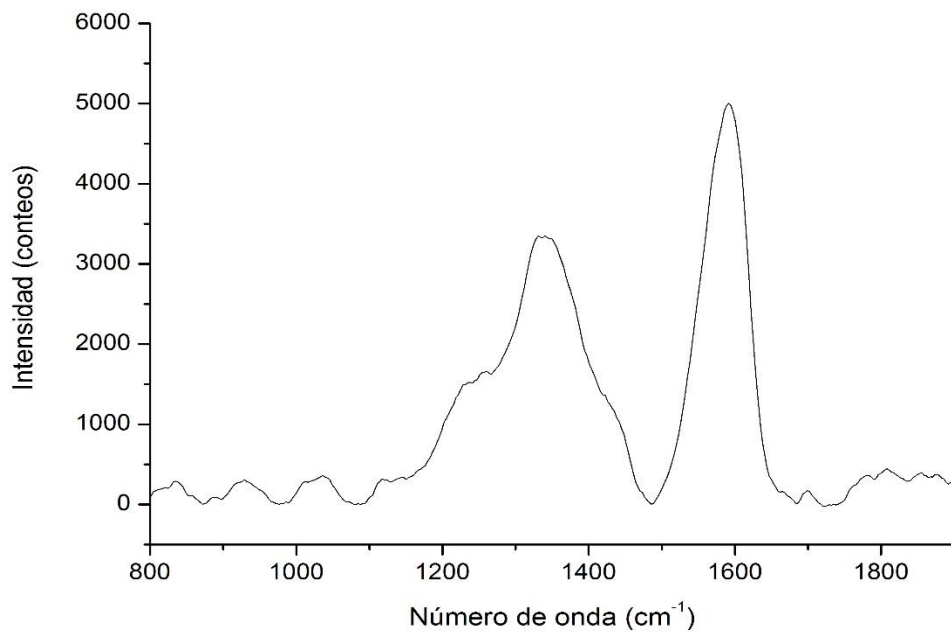
**ANEXO L. Espectro Raman de la muestra F2.**



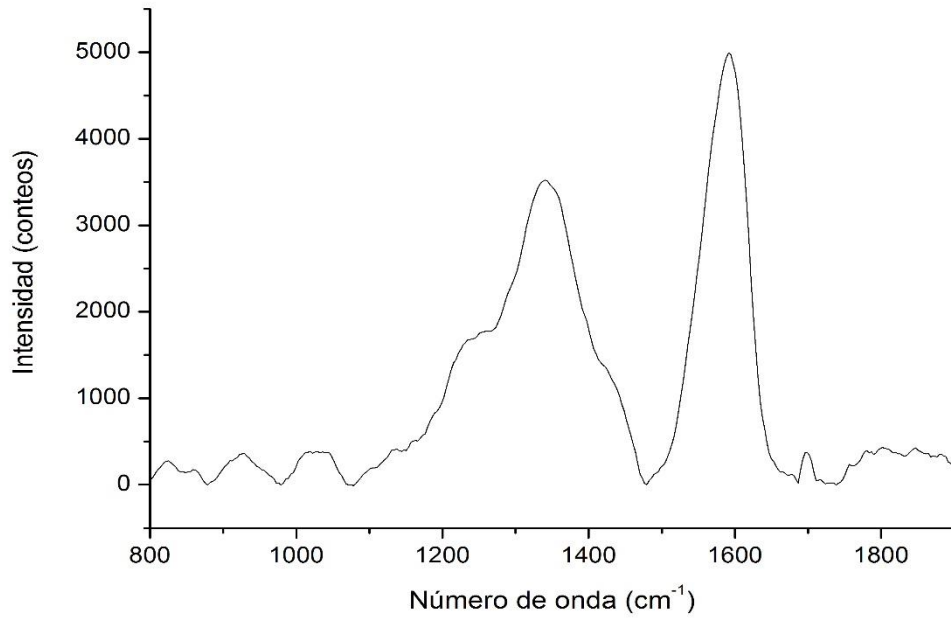
**ANEXO M.** Espectro Raman de la muestra F3.



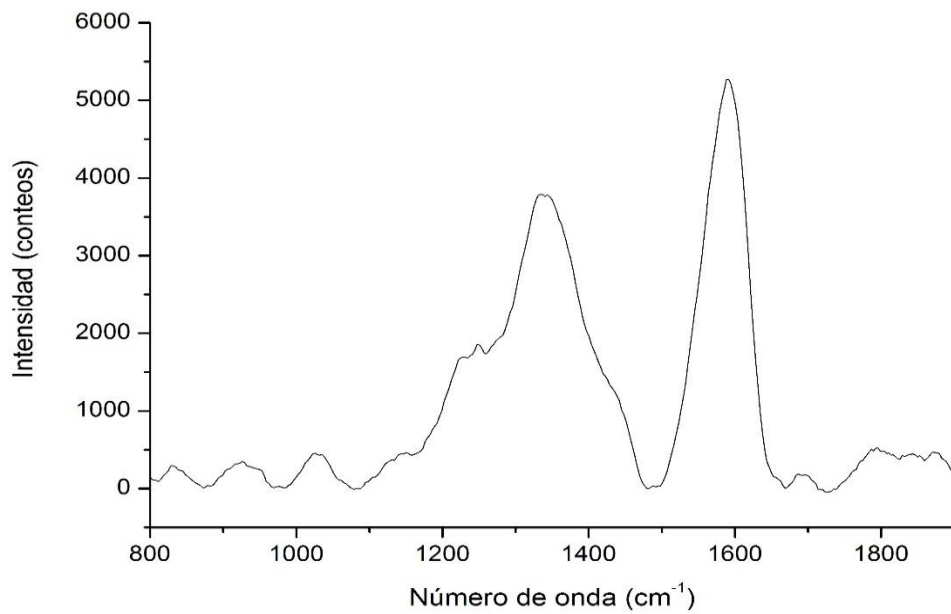
**ANEXO N.** Espectro Raman de la muestra F5.



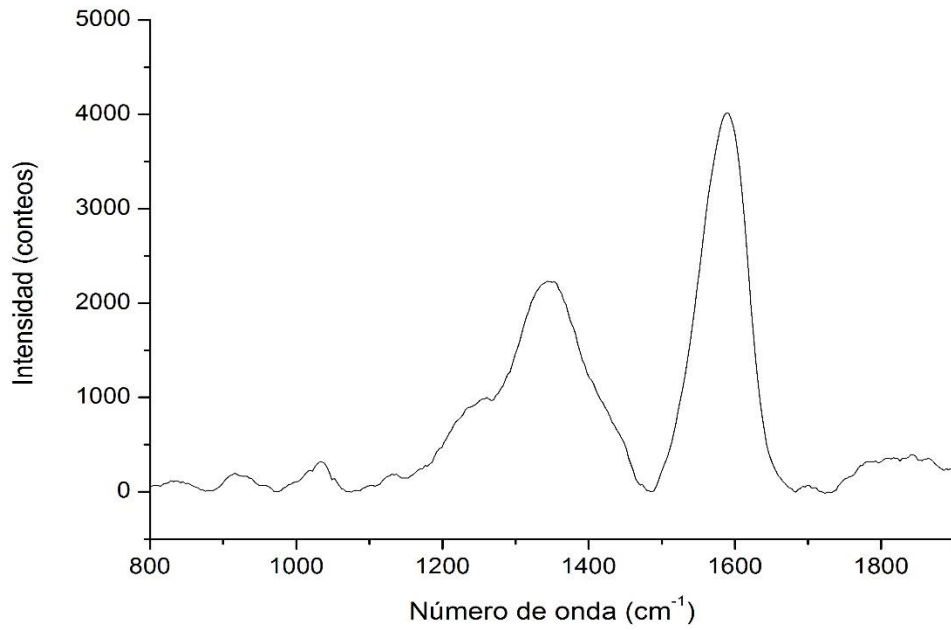
**ANEXO O.** Espectro Raman de la muestra F6.



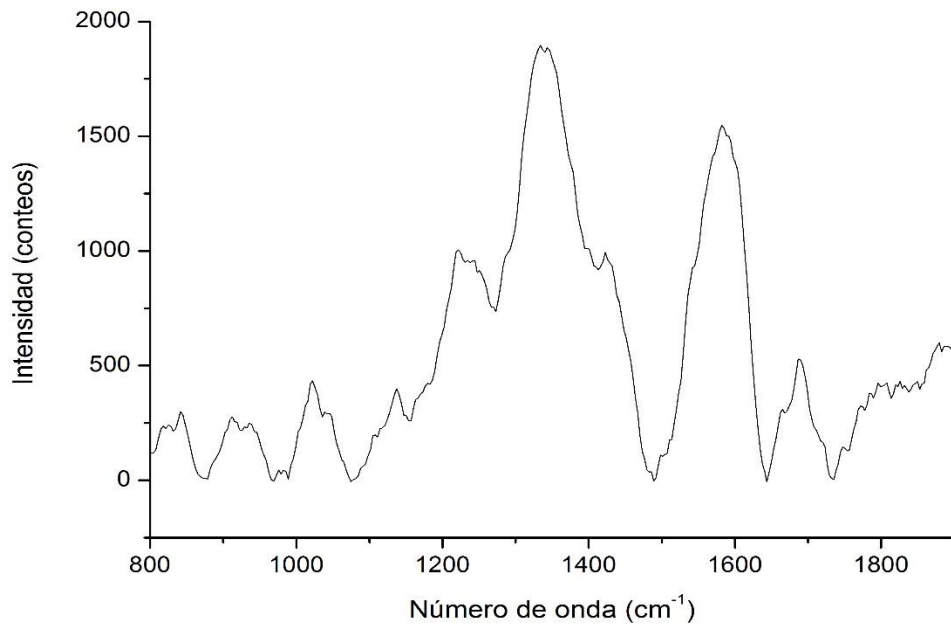
**ANEXO P.** Espectro Raman de la muestra F7.



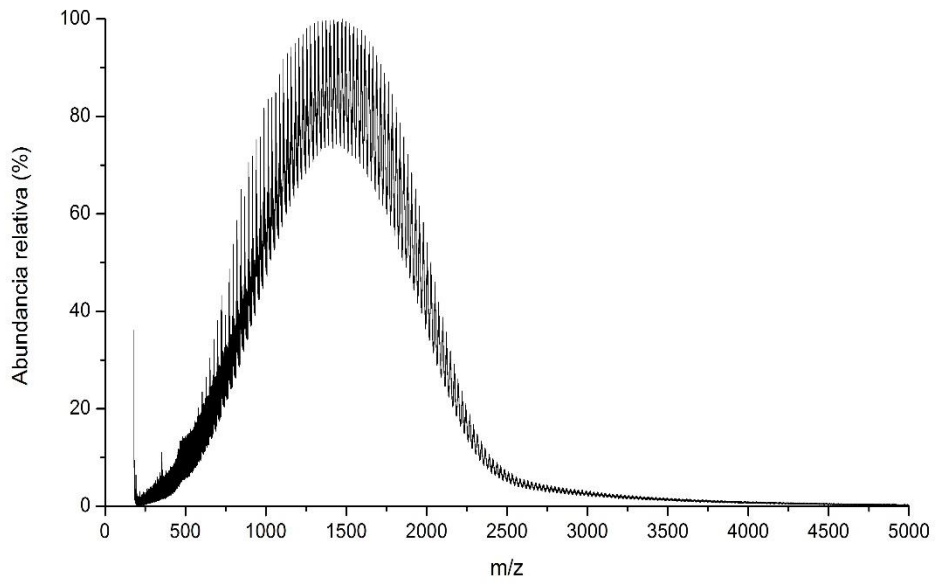
**ANEXO Q.** Espectro Raman de la muestra F8.



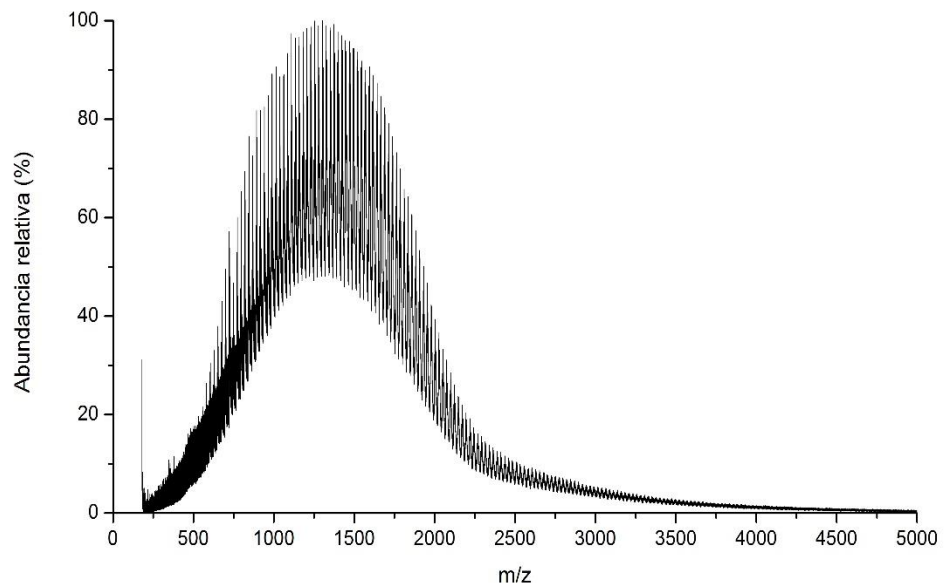
**ANEXO R.** Espectro Raman de la muestra F9.



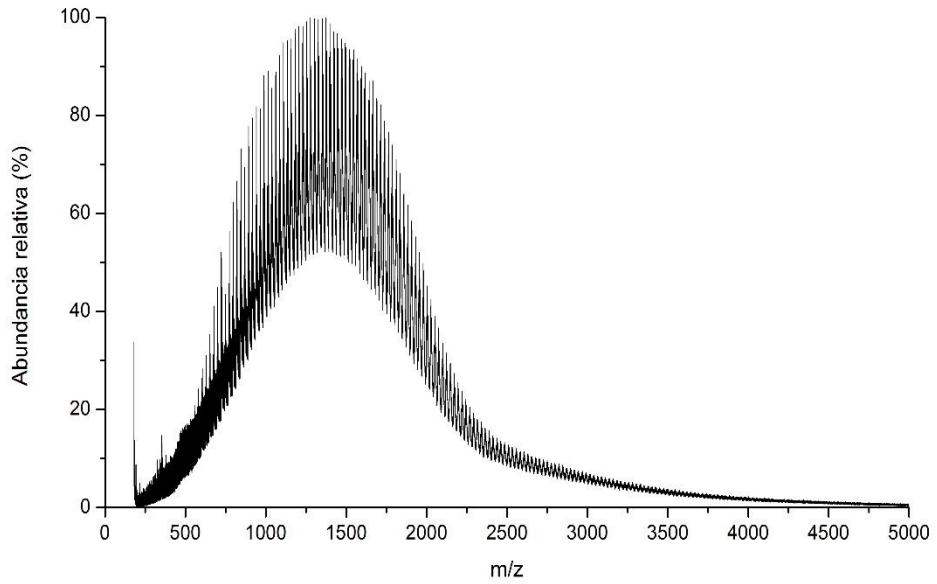
**ANEXO S.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F1.



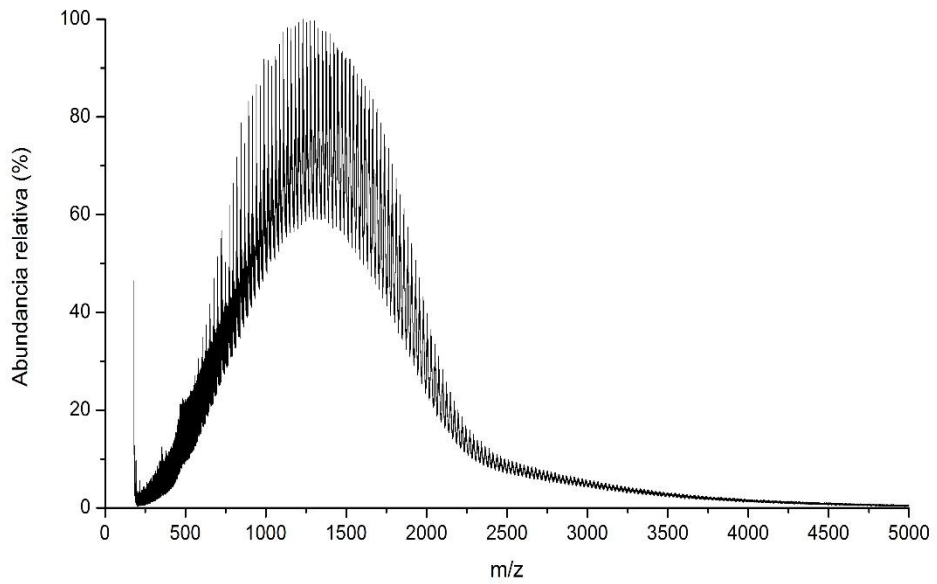
**ANEXO T.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F2.



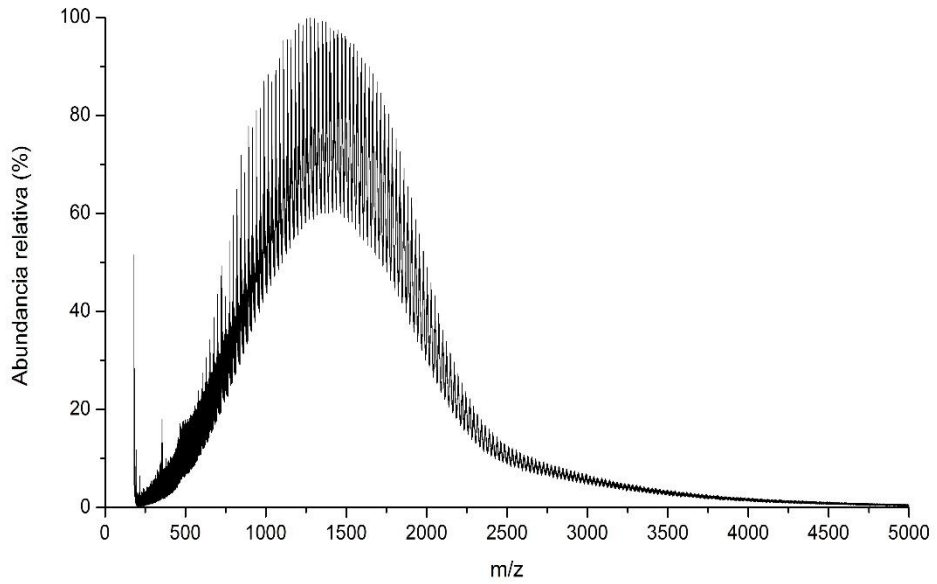
**ANEXO U.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F3.



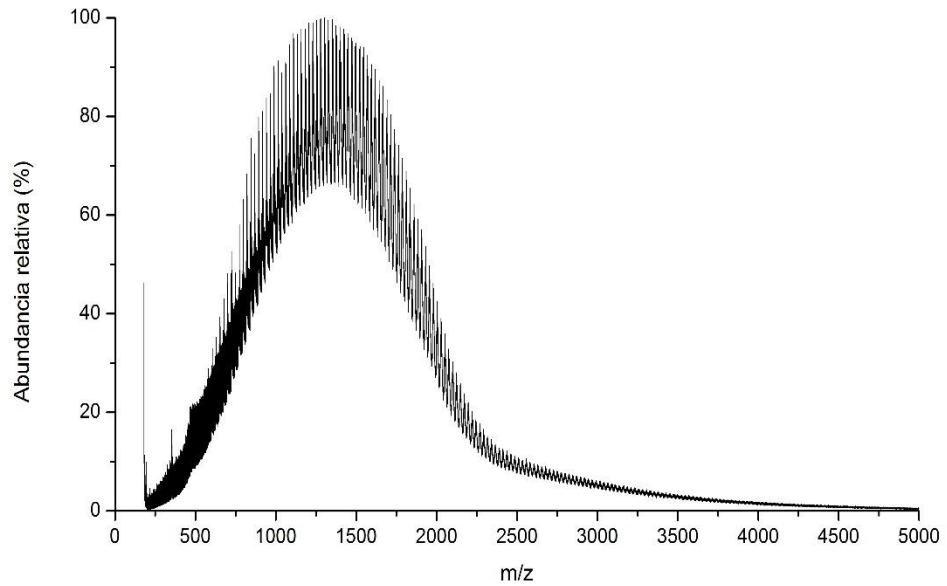
**ANEXO V.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F4.



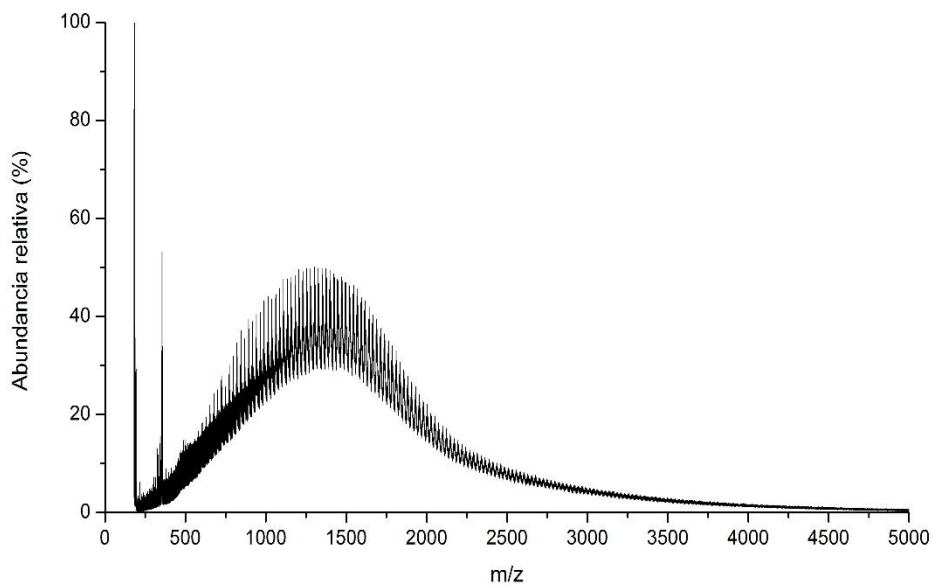
**ANEXO W.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F5.



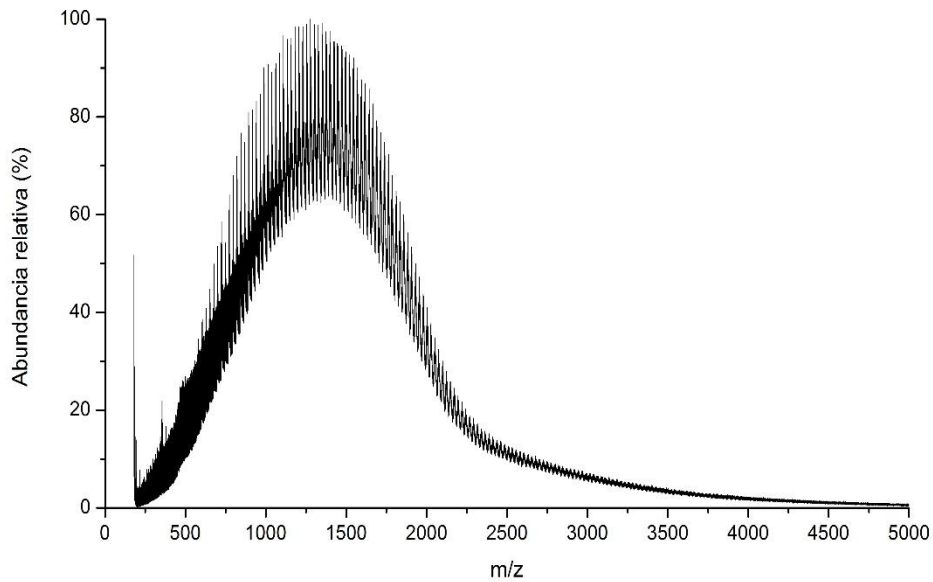
**ANEXO X.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F6.



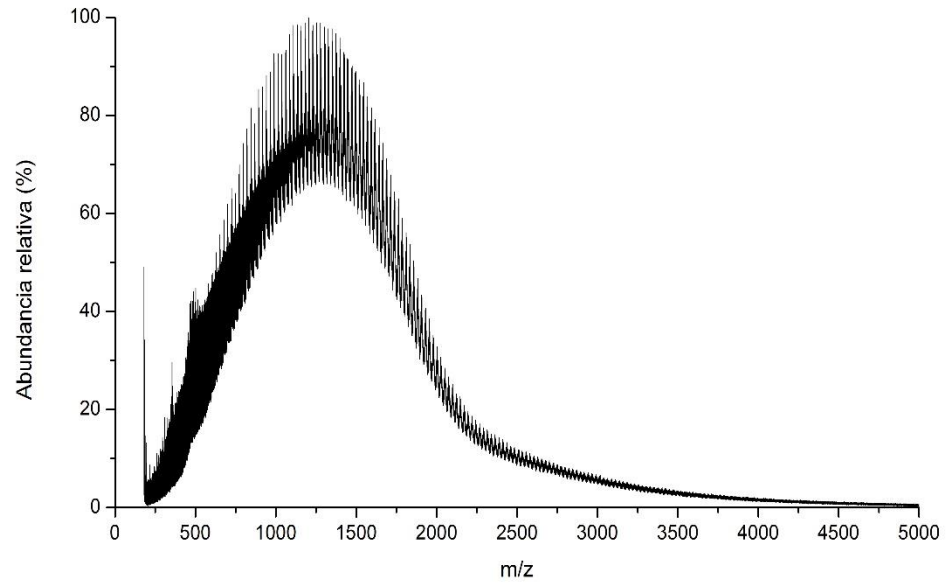
**ANEXO Y.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F7.



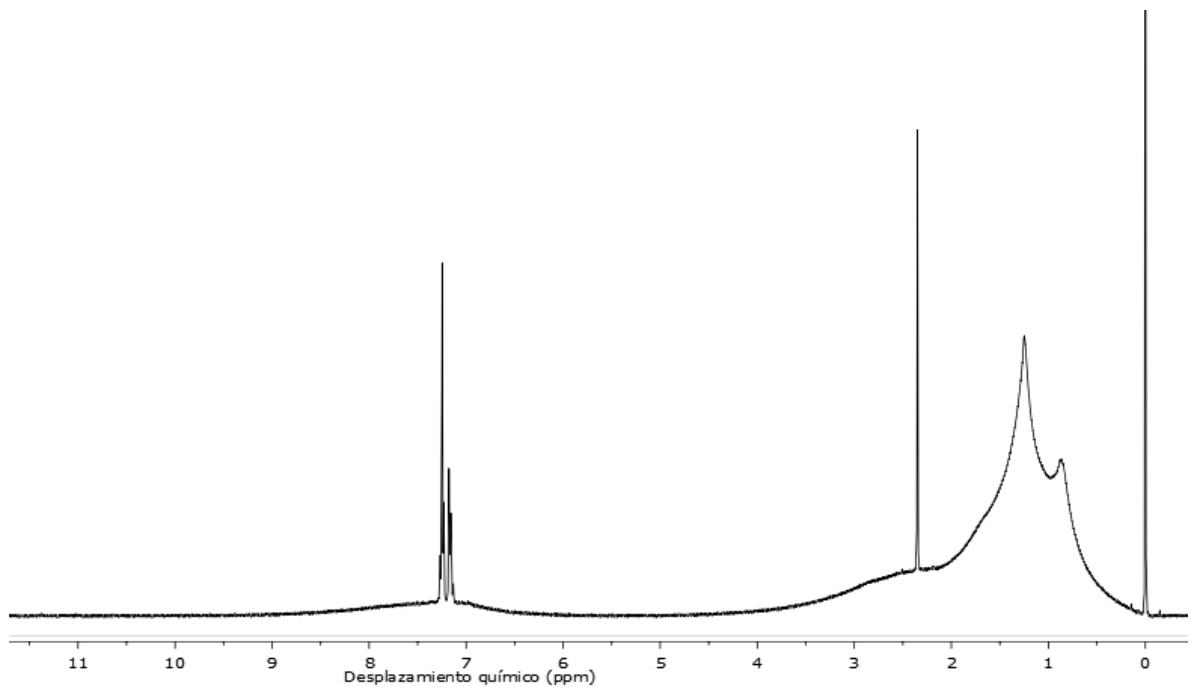
**ANEXO Z.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F8.



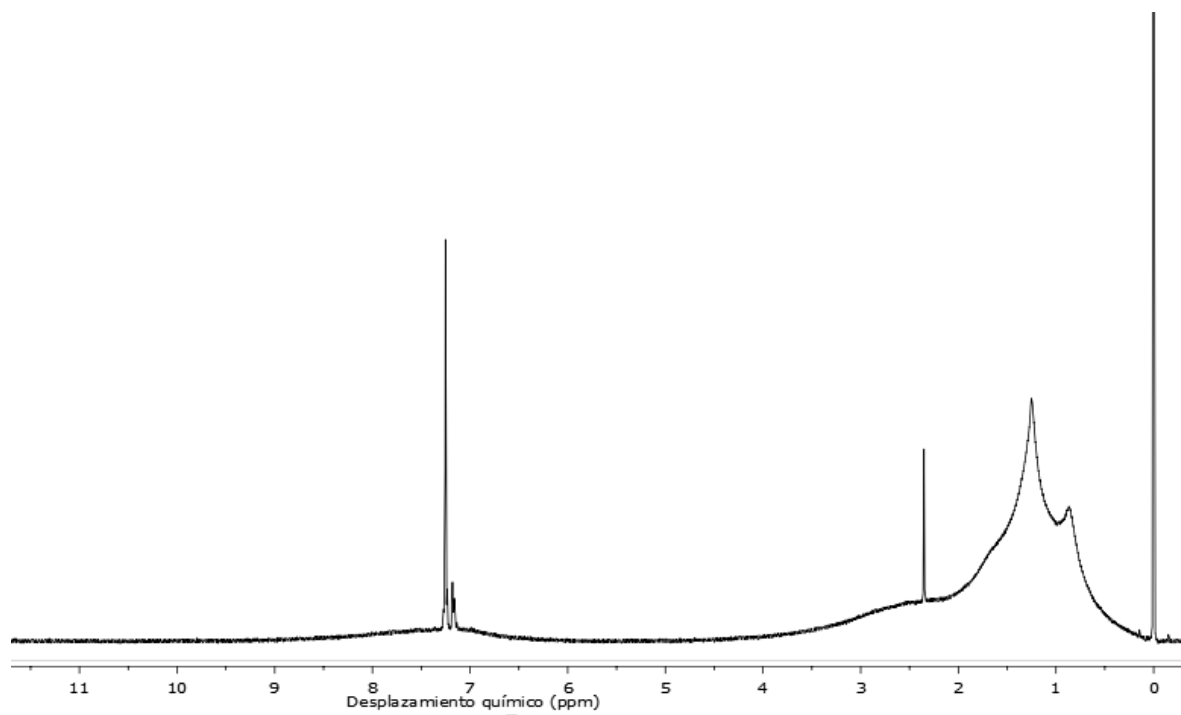
**ANEXO 1.** Espectro MALDI-TOF de la muestra F9.



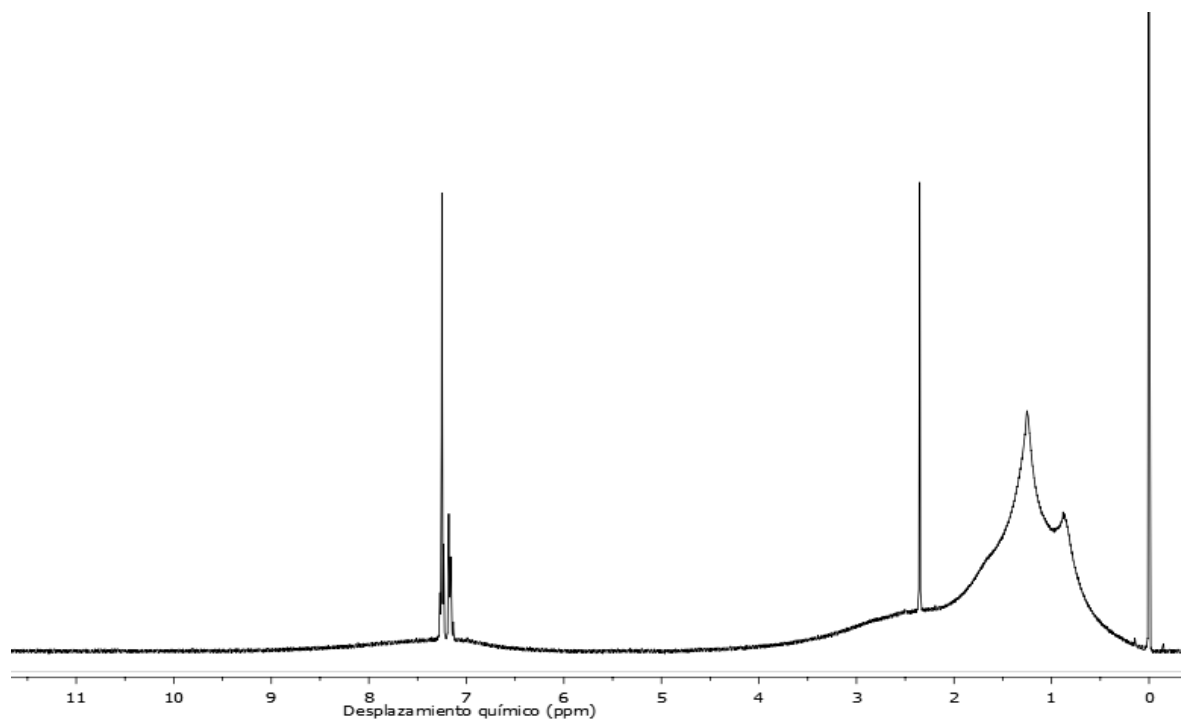
**ANEXO 2.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F1.



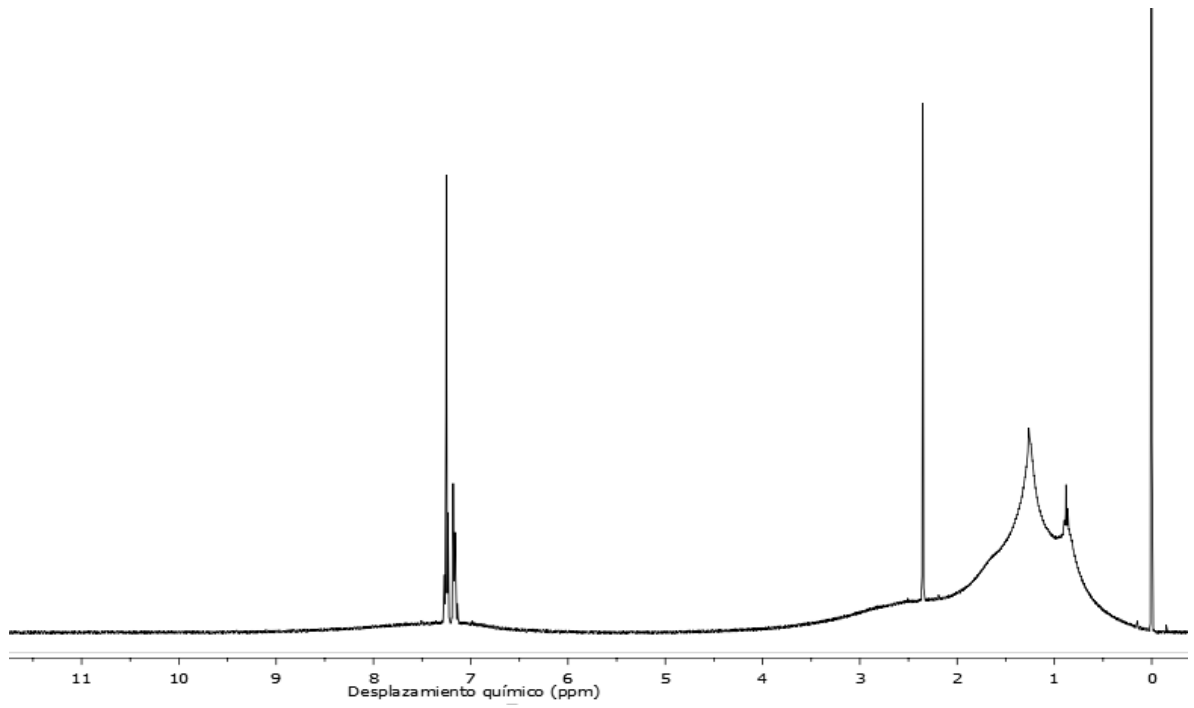
**ANEXO 3.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F2.



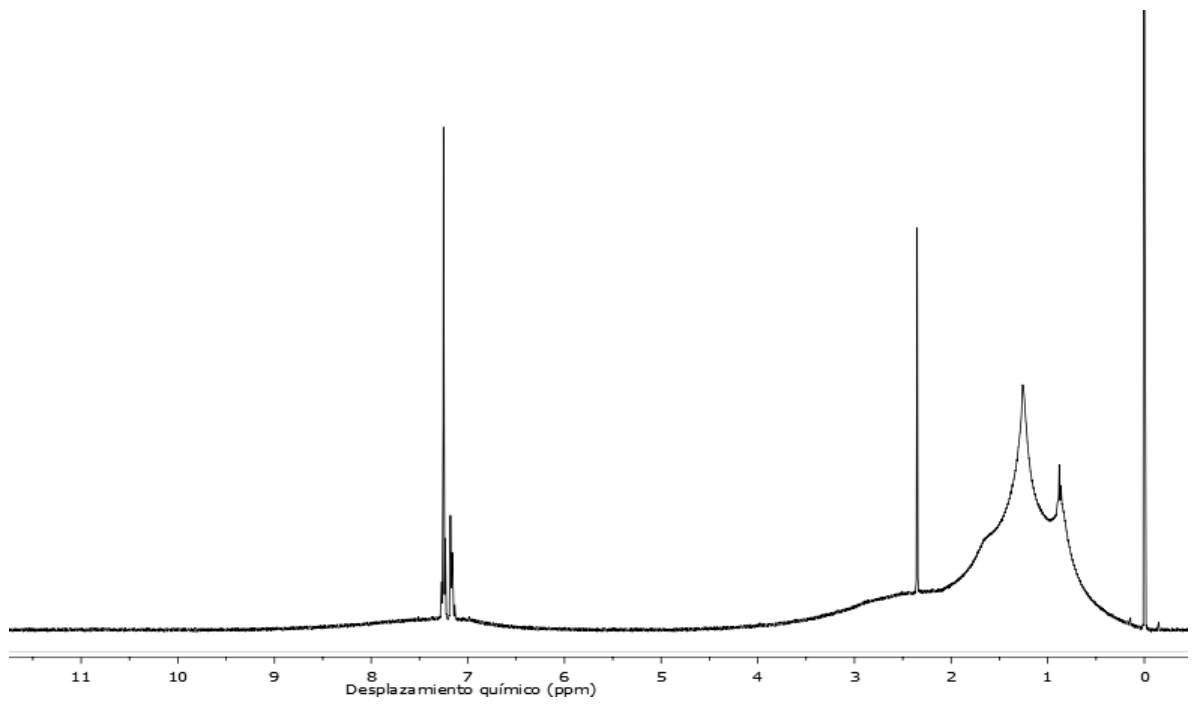
**ANEXO 4.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F3.



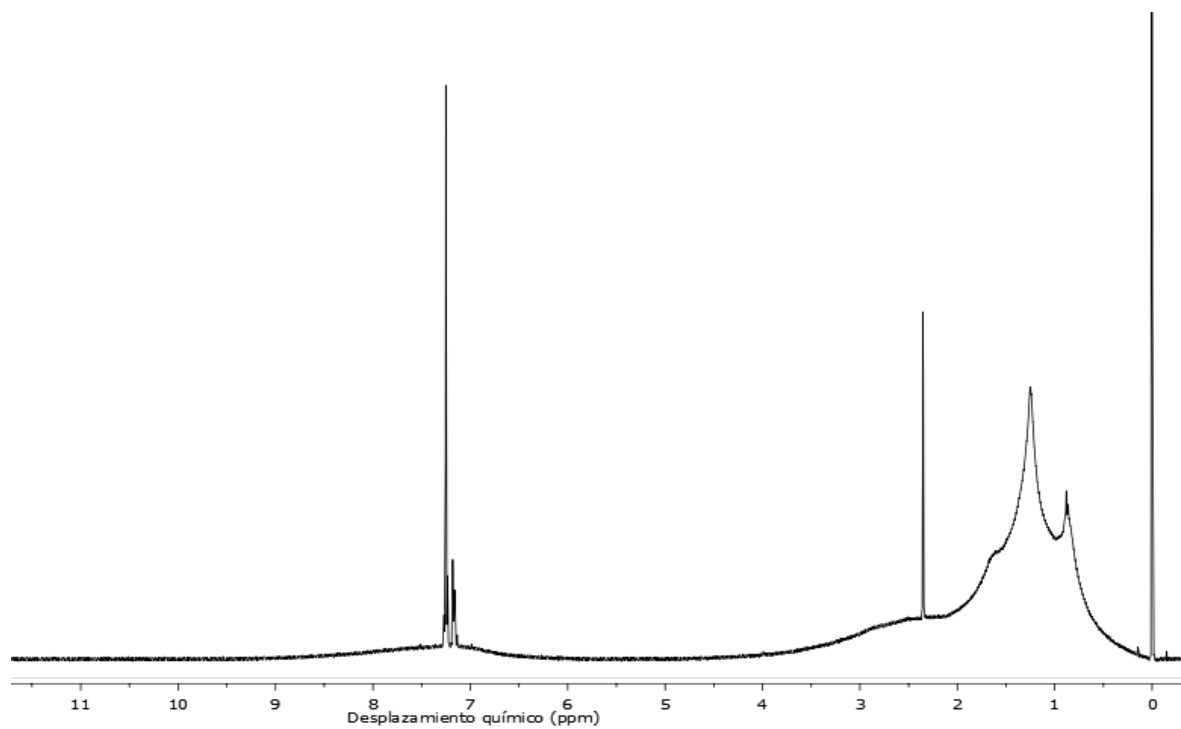
**ANEXO 5.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F4.



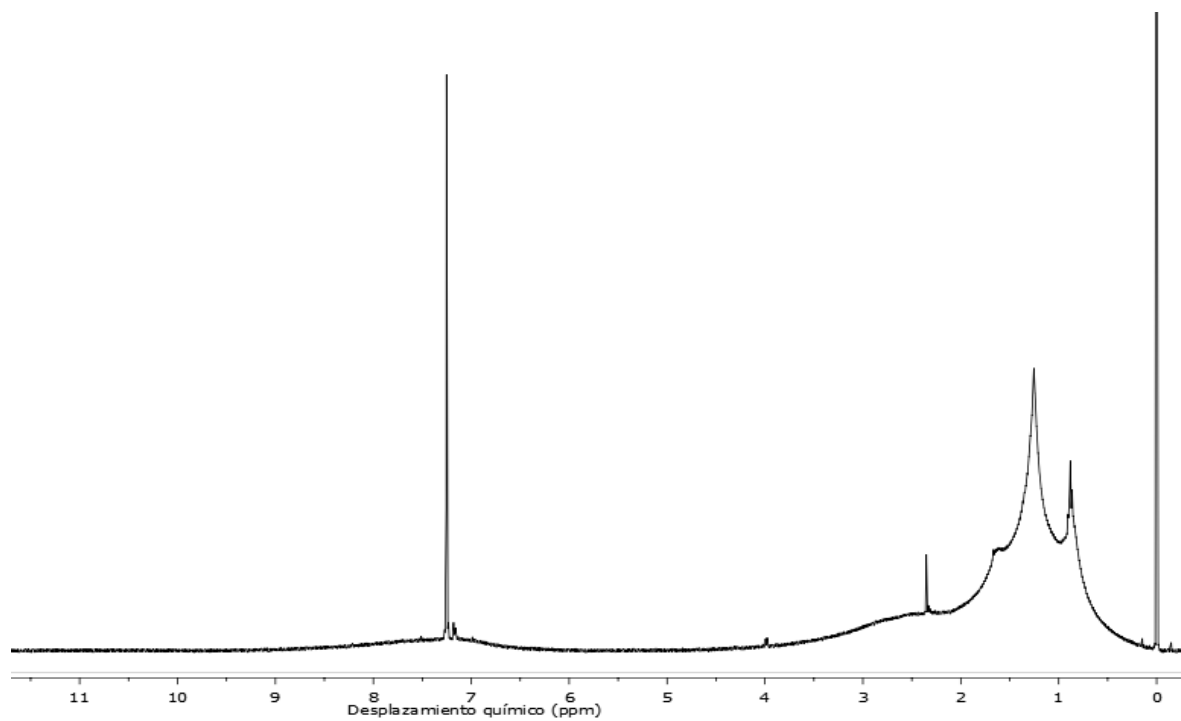
**ANEXO 6.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F5.



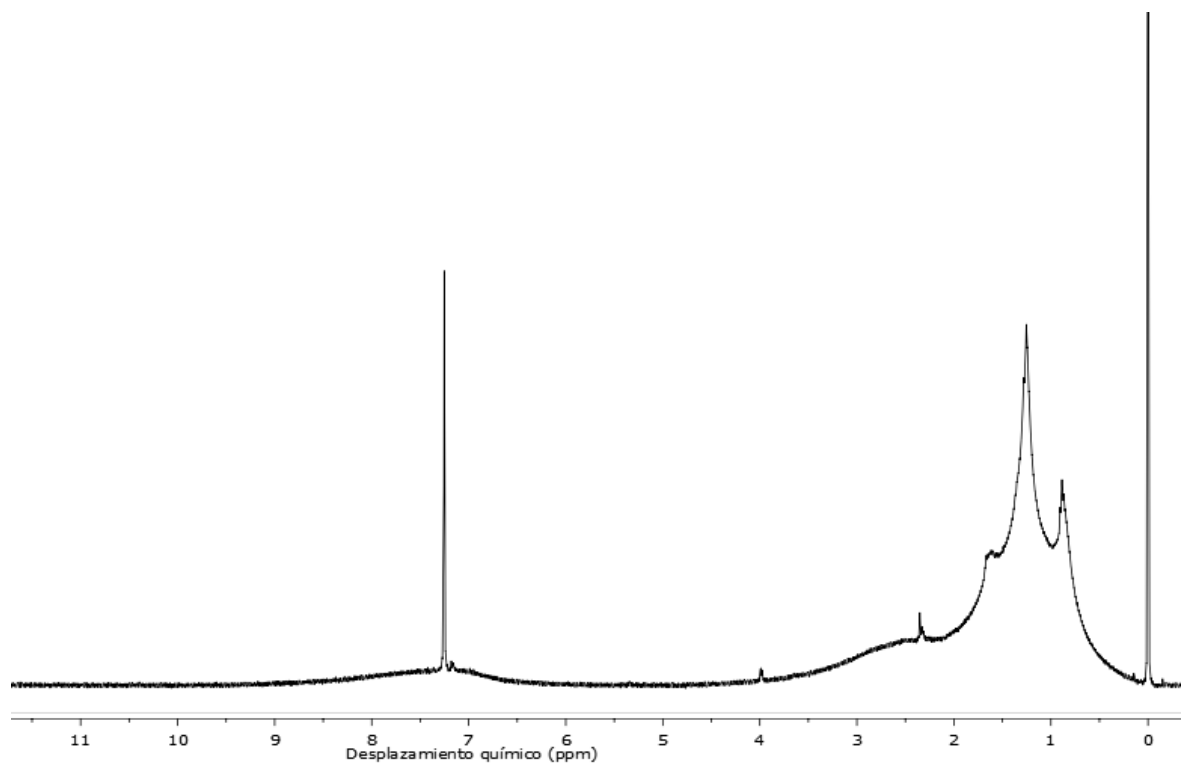
**ANEXO 7.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F6.



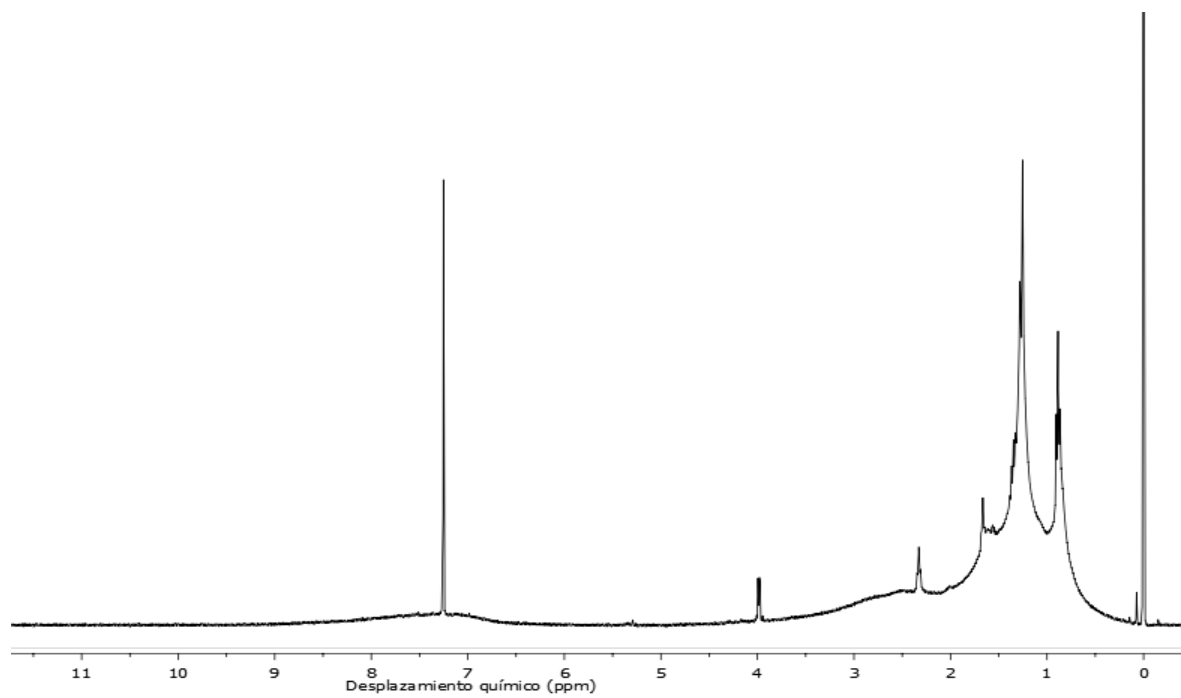
**ANEXO 8.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F7.



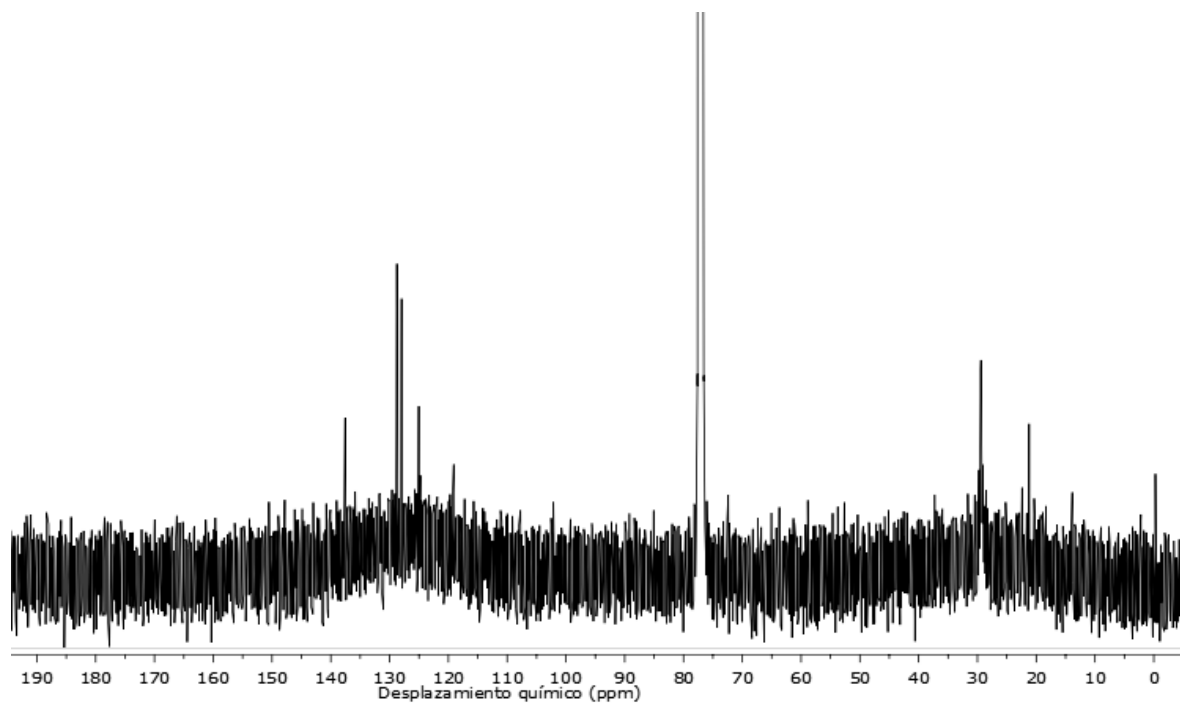
**ANEXO 9.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F8.



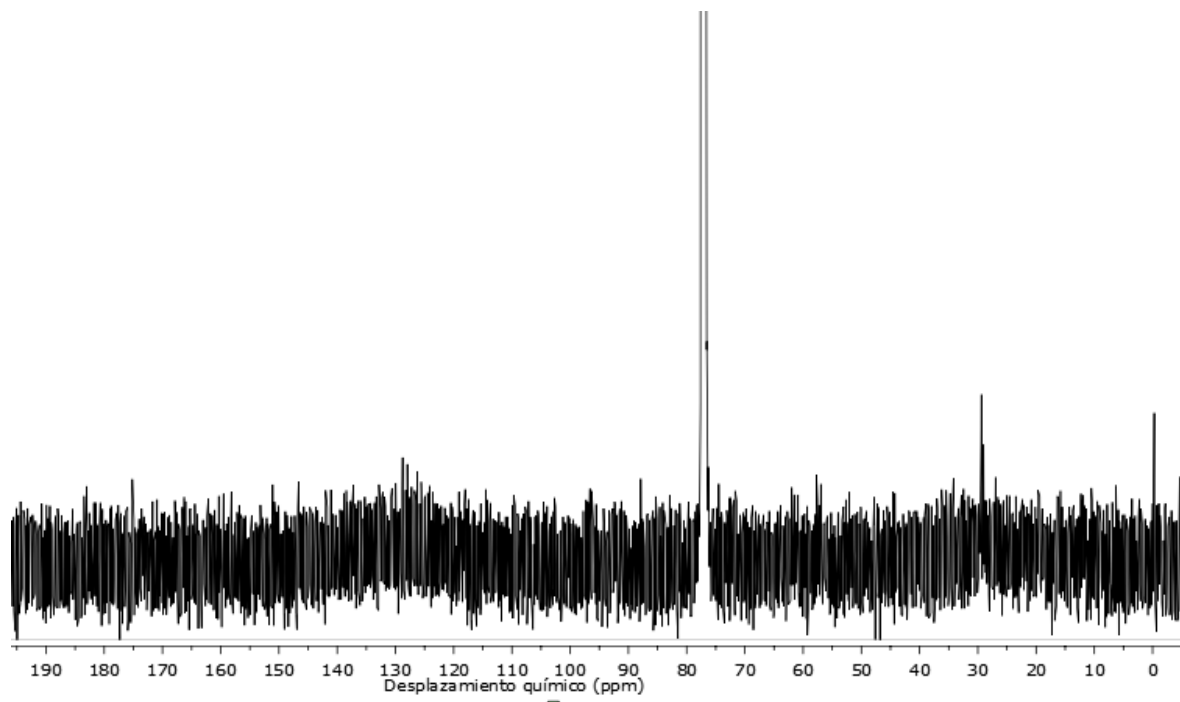
**ANEXO 10.** Espectro  $^1\text{H}$  de la muestra F9.



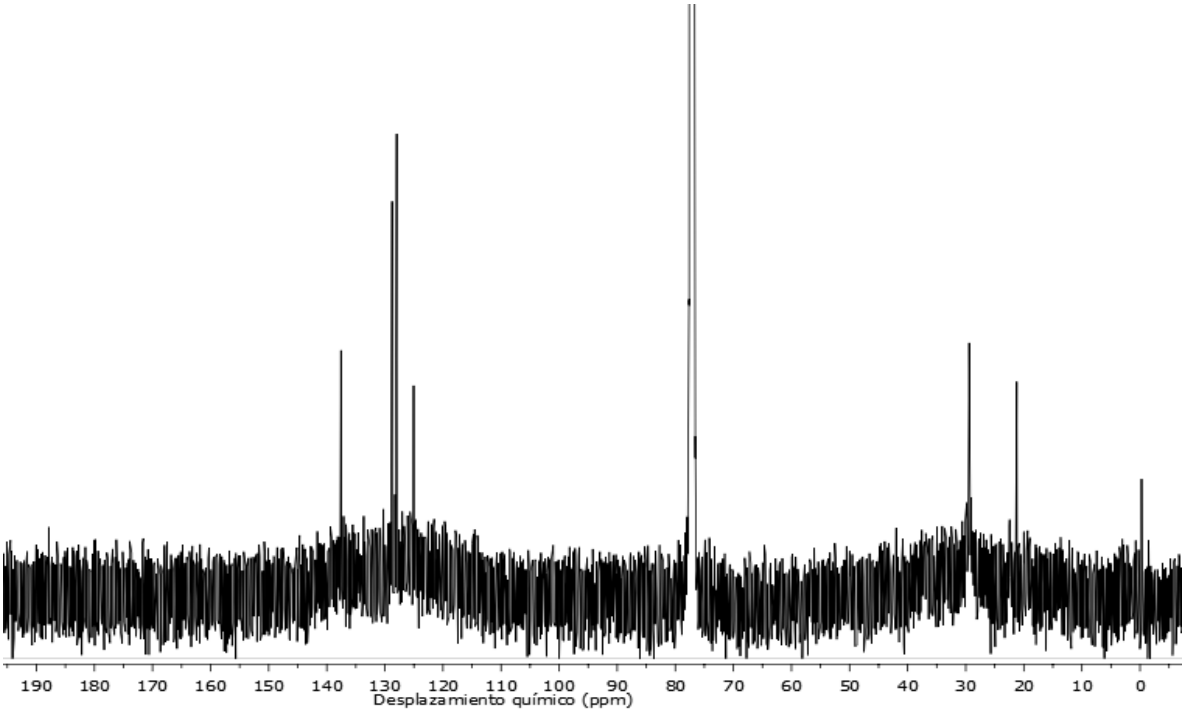
**ANEXO 11.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra F1.



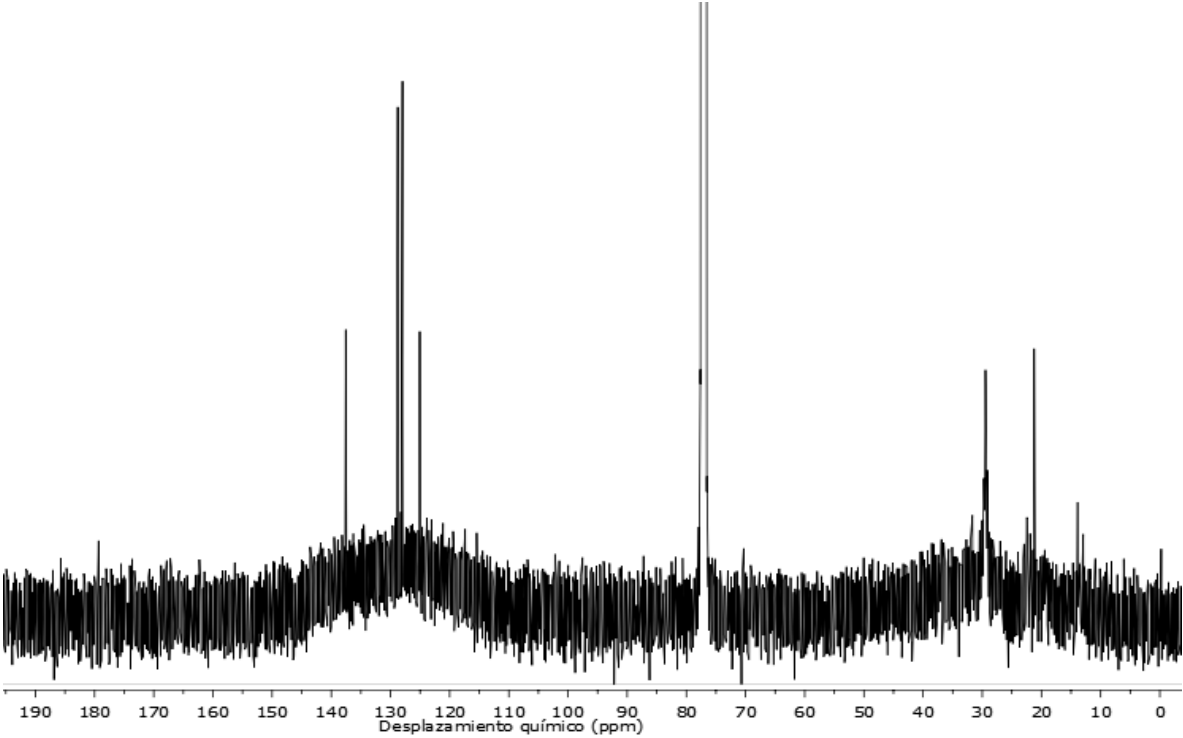
**ANEXO 12.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra F2.



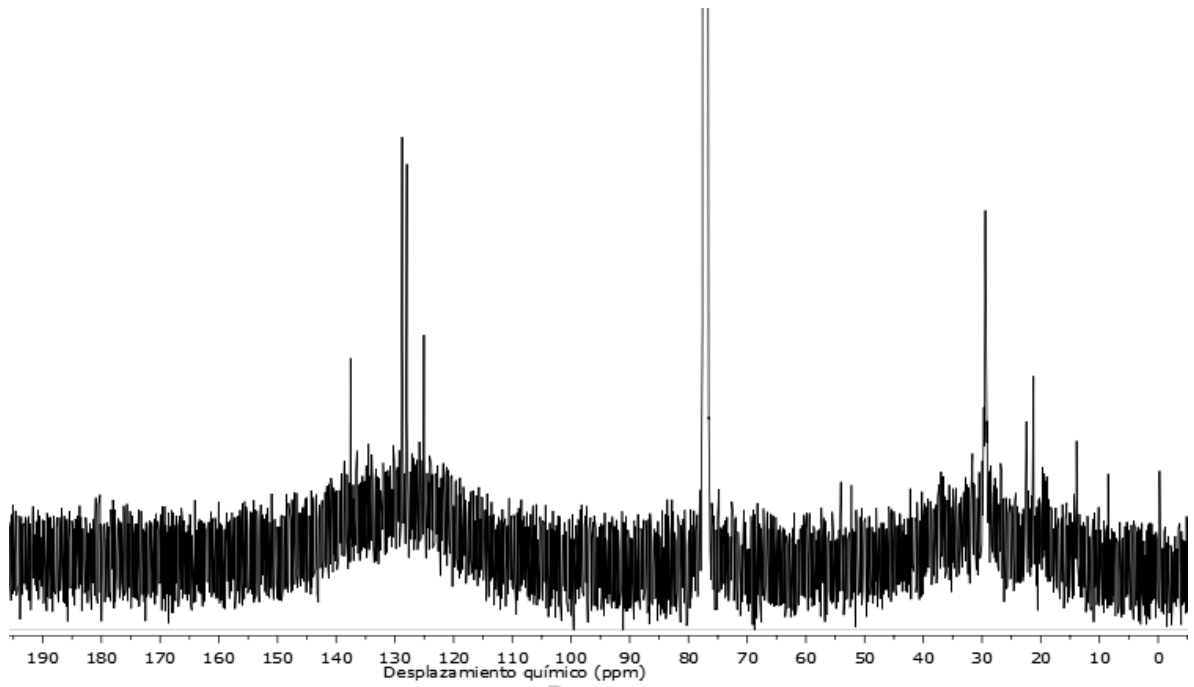
**ANEXO 13.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra F3.



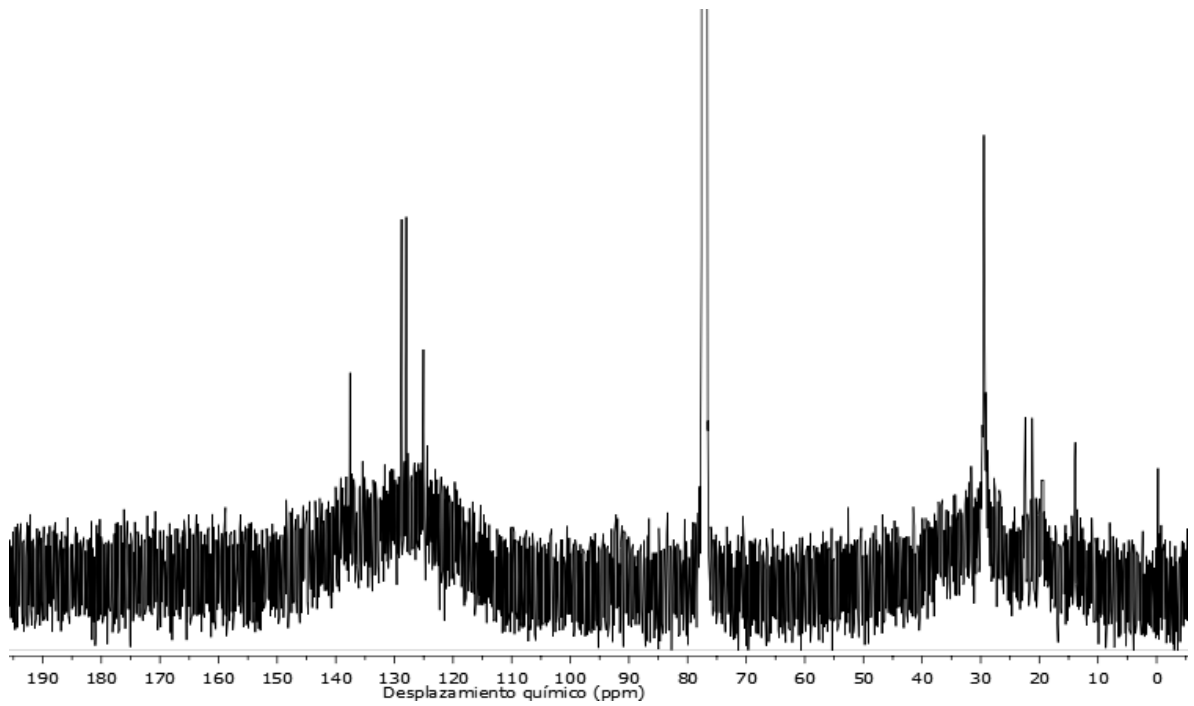
**ANEXO 14.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra de F4.



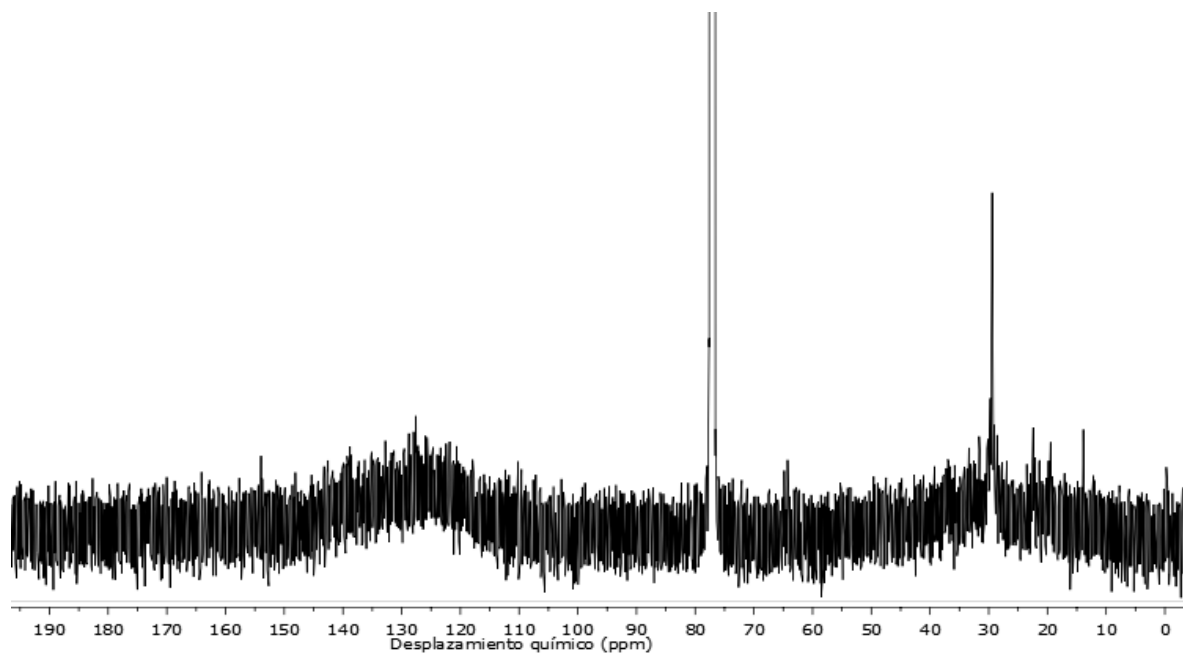
**ANEXO 15.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra F5.



**ANEXO 16.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra F6.



**ANEXO 17.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra F7.



**ANEXO 18.** Espectro  $^{13}\text{C}$  de la muestra F9.

