

**ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS COLOMBIANOS Y
DETERMINACIÓN DE SU PESO MOLECULAR PROMEDIO POR 1H -DOSY-NMR**

**RAÚL ARMANDO LÓPEZ PINZÓN
JUAN CARLOS OLIVEROS MUÑOZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011**

**ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS COLOMBIANOS Y
DETERMINACIÓN DE SU PESO MOLECULAR PROMEDIO POR ¹H-DOSY-NMR**

**RAÚL ARMANDO LÓPEZ PINZÓN
JUAN CARLOS OLIVEROS MUÑOZ**

Trabajo de grado presentado como
Requisito para optar al título de Químico

**Directores: DANIEL RICARDO MOLINA. Químico, Ph.D.
ALEXANDER GUZMÁN. Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011**

Estas palabras, puesto que son las ultimas y señalan la culminación del esfuerzo dedicado a este libro, son las que con más alegría y felicidad se escriben y es por esto que me gustaría dedicar este libro a todas las personas que hicieron parte del sinfín de aventuras q viví durante la universidad a lo largo de mi carrera, a todos ellos quiero dedicar este libro pero este trabajo está dedicado principalmente a dos de las personas más importantes en mi vida:

A Myriam mi madre, quien con total entrega y afecto me regaló, lo que a su parecer es el mejor obsequio que nadie me podrá quitar: el Conocimiento. A ella, por su ejemplo y motivación, por enseñarme los caminos correctos y por estar siempre conmigo inspirándome en el arte de soñar. A ella siempre estarán dedicados todos mis triunfos y aciertos.

Y a Eliza, quien me demostró que las cosas buenas vienen cuando menos las esperas, por hacer de mi día a día un momento memorable solo por el hecho de estar junto a mí, porque hace posible lo imposible y porque sencillamente mi vida no podría ser más perfecta. A ella toda mi admiración, mi gratitud, confianza, respeto y el más profundo amor.

Juan K

A mis padres por su cariño, sus consejos, su comprensión, por su paciente espera, por apoyarme en cada decisión tomada durante mi vida, en fin, por todo lo que soy. ¡Gracias!

A María Isabel que ha sido mi fuente de motivación e inspiración, por recorrer este camino junto a mí y mostrarme con una sonrisa que el amor de verdad puede existir.

Rgú!

AGRADECIMIENTOS

Queremos que las próximas líneas sirvan como reconocimiento a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis. A todos ellas, queremos agradecer de todo corazón por su colaboración.

La más sincera gratitud a los doctores Daniel Molina y Alexander Guzmán por la oportunidad brindada, por su guía, sus valiosos aportes y la confianza depositada en nosotros para llevar a término este trabajo.

También queremos agradecer a los Doctores Jairo Rene Martínez y Yajaira Combariza por sus aportes, conocimientos, el tiempo y la dedicación empleada en la revisión de este proyecto.

Al apoyo suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) mediante los convenios de cooperación tecnológica que sostiene con la Universidad Industrial de Santander.

A Mary Helena por su paciencia, consejos y la colaboración prestada para el desarrollo de este proyecto. A todos nuestros compañeros del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear que de una u otra forma estuvieron involucrados en el desarrollo de este trabajo.

A nuestras familias y amigos, por su compañía y apoyo incondicional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	19
1.1. PETRÓLEO	19
1.1.1 Generalidades	19
1.1.2 Clasificación del Petróleo	19
1.1.3 Composición del petróleo	21
1.1.4. Composición y estructura de los asfaltenos.....	22
1.1.5 Problemas causados por los asfaltenos.....	23
1.1.6 Agregación de asfaltenos.....	25
1.1.7 Caracterización de asfaltenos.....	26
1.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	28
1.2.1. Aspectos fundamentales.....	28
1.2.2. Resonancia Magnética de gradiente de campo pulsado (PFG).....	30
1.2.3. ¹ H-DOSY-NMR.....	33
2. METODOLOGÍA.....	41
2.1. MUESTRAS.....	41
2.2. DOSY.....	41
2.2.1. Instrumentación.....	41
2.2.2. Determinación experimental de parámetros DOSY.....	42
2.2.3. Efecto de la concentración, la temperatura y el tiempo de preparación de la muestra.....	44
2.2.4. Estudio de la agregación de asfaltenos.....	46

2.2.5. Determinación del Peso Molecular promedio.	46
2.2.6. Efecto de la temperatura en el comportamiento de la difusión.....	47
2.3. PROCESAMIENTO DE DATOS.....	47
2.3.1. Dosy Toolbox.....	49
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	51
3.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PARÁMETROS PARA LAS SOLUCIONES DE ASFALTENOS.....	51
3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROS Y DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.....	44
3.2.1. Espectros RMN- ¹ H.	44
3.2.2. Espectros DOSY.....	45
3.3 ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS.....	51
3.4 DETERMINACIÓN DEL RADIO HIDRODINÁMICO DE MOLÉCULAS DE ASFALTENOS.....	55
3.5 ESTIMACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO.....	57
4. CONCLUSIONES.....	64
5. RECOMENDACIONES.....	66
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	67
BIBLIOGRAFIA.....	72

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelos estructurales de asfaltenos (a) archipiélago, (b) continental.	23
Figura 2. Esquema de secuencia de pulsos Eco de espín.	32
Figura 3. Ejemplo de un espectro DOSY de una mezcla de proteína IB5, Galatato de Epigalocatequina (EGCG) y Etanol en una muestra de saliva humana a 297 K.	34
Figura 4. Espectrómetro y Sonda para la adquisición de espectros ¹ H-DOSY-NMR.	42
Figura 5. Secuencia de pulsos ledbpgp2s.	42
Figura 6. Decaimiento de la señal mediante el aumento secuencial de la fuerza del gradiente.	43
Figura 7. Efecto de la concentración de asfalteno en el coeficiente de difusión.	44
Figura 8. Efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión.	45
Figura 9. Efecto del tiempo de preparación de la muestra en el coeficiente de difusión.	46
Figura 10. Asfalteno del fondo de vacío caño limón 1%w procesado por CONTIN	48
Figura 11. Asfalteno del fondo de vacío caño limón 1%w procesado por MaxEnt	48
Figura 12. Intensidad de la señal normalizada contra la fuerza del gradiente, correspondiente a la señal 1,25 ppm del asfalteno.	50
Figura 13. Espectros de RMN ¹ H de asfalteno fondo vacío de Caño Limón al 7%w y CDCl ₃	45
Figura 14. Espectro de RMN ¹ H-DOSY de la solución de asfalteno Castilla al 0,1%w.	46

Figura 15. Espectro de RMN ^1H -DOSY de la solución de asfalteno Castilla al 1%w.	47
Figura 16. Espectro de RMN ^1H -DOSY de la solución de asfalteno Caño Limón al 0,1% w.	47
Figura 17. Espectro de RMN ^1H -DOSY de la solución de asfalteno Caño Limón al 1%w.	48
Figura 18. Espectro de RMN ^1H DOSY de la solución de asfalteno de Fondo Vacío de Caño Limón al 0,1%w.	48
Figura 19. Espectro de RMN ^1H DOSY de la solución de asfalteno de Fondo de Vacío Caño Limón al 1%w.	49
Figura 20. Tendencia de agregación para el asfalteno de Castilla.	53
Figura 21. Tendencia de agregación para el asfalteno de Caño Limón.	53
Figura 22. Tendencia de agregación para el asfalteno de fondo de vacío Caño Limón.	54
Figura 23. Curva de calibración al 0,1%w de PS para la determinación del peso molecular promedio de asfaltenos	58
Figura 24. Curva de calibración al 1%w de PS para la determinación del peso molecular promedio de agregados de asfaltenos.	58
Figura 25. Representación de los coeficientes de difusión relativa de los agregados del asfalteno FVCL 3,5%w en función de la temperatura.	62

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Especificaciones Generales de clasificación de Crudos	20
Tabla 2. Comparación de algunas técnicas empleadas para la caracterización de asfaltenos.	27
Tabla 3. Determinación experimental de parámetros para las soluciones de asfaltenos a 298 K	52
Tabla 4. Coeficientes de difusión (D) corregidos para las soluciones de asfalteno Castilla.	50
Tabla 5. Coeficientes de difusión (D) corregidos para las soluciones de asfalteno Caño Limón.	50
Tabla 6. Coeficientes de difusión (D) corregidos para las soluciones de asfalteno de fondo de vacío Caño Limón.	51
Tabla 7. Radios Hidrodinámicos calculados para las moléculas individuales de asfaltenos al 0,1%w.	56
Tabla 8. Radios Hidrodinámicos calculados para los nanoagregados de asfaltenos a 1%w.	57
Tabla 9. Pesos moleculares promedio de las moléculas individuales de asfalteno.	59
Tabla 10. Pesos moleculares promedio de los nanoagregados.	59
Tabla 11. Coeficientes de difusión corregidos (D) de los agregados del asfalteno FVCL 3,5%w obtenidos a diferentes temperaturas.	61

RESUMEN

TÍTULO

ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS COLOMBIANOS Y DETERMINACIÓN DE SU PESO MOLECULAR PROMEDIO POR $^1\text{H-DOSY-NMR}$

*

AUTORES

RAÚL ARMANDO LÓPEZ PINZÓN**

JUAN CARLOS OLIVEROS MUÑOZ**

PALABRAS CLAVES

ASFALTENOS, AGREGACIÓN, PESO MOLECULAR, DOSY

DESCRIPCIÓN

La Espectroscopia de Difusión Ordenada ($^1\text{H-DOSY-NMR}$) basada en secuencias de gradiente de campo pulsado (PFG), es una poderosa herramienta para analizar muestras polidispersas. Esta tiene como objetivo las medidas de los coeficientes de auto-difusión, los cuales pueden proveer información estructural y dinámica de mezclas complejas (tamaños moleculares y estados de agregación). La naturaleza coloidal de los asfaltenos tiene impacto en varias propiedades físicas del petróleo crudo y exhibe una serie de fenómenos de agregación.

Se ha evaluado el tamaño y el peso molecular de asfaltenos individuales y agregados de tres tipos de asfaltenos (Castilla, Caño Limón y Fondo de Vacío Caño limón) a partir de las medidas de difusión por $^1\text{H-DOSY-NMR}$. Se obtuvieron pesos moleculares promedio de 1966, 1699 y 1620 Da para las moléculas individuales de asfaltenos de Castilla, Caño Limón y Fondo de Vacío Caño Limón respectivamente.

Se encontró que los asfaltenos constituyen un sistema polidisperso. A bajas concentraciones, estos son un sistema polidisperso diluido, pero el incremento en la concentración de soluto conlleva a una distinción de agregados diferentes, presentando varios tamaños en una fase homogénea macroscópica. Cuando esta distinción ocurre, se presenta en la dimensión de difusión una clara separación entre dos familias de agregados de asfaltenos a concentraciones superiores a 1%. Para los tres tipos de asfaltenos fueron obtenidos radios hidrodinámicos entre 0.5 y 0.6 nm.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Daniel Ricardo Molina. Co director: Alexander Guzmán.

ABSTRACT

TITLE

STUDY OF THE AGGREGATION IN COLOMBIAN ASPHALTENES AND DETERMINATION OF THEIR AVERAGE MOLECULAR WEIGHT BY $^1\text{H-NMR}$ DOSY*.

AUTHORS

RAÚL ARMANDO LÓPEZ PINZÓN**.
JUAN CARLOS OLIVEROS MUÑOZ**.

KEYWORDS

ASPHALTENES, AGGREGATION, MOLECULAR WEIGHT, DOSY

DESCRIPTION

^1H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-DOSY-NMR}$), based on pulsed field gradient (PFG) sequences is a powerful tool to analyze polydisperse samples. It aims at measuring self-diffusion coefficients, which can provide structural and dynamic information in complex mixture (molecular size and also aggregation states). The colloidal nature of asphaltenes impacts various physical properties of crude oils and exhibits a series of aggregation phenomena.

The molecular size and molecular weight of the single asphaltenes and aggregates of three types of asphaltenes (Castilla, Caño Limon and Caño Limon feedstock) have been evaluated from diffusion measurements by $^1\text{H-DOSY-NMR}$. Average molecular weights of 2000, 1966 and 1620 Da was obtained for the single molecules of Castilla, Caño Limon and Caño Limon feedstock asphaltenes respectively.

It was found that asphaltenes are polydisperse system. At low concentrations, it is a polydisperse diluted system, but increasing the solute concentration induces a distinction of different aggregates, presenting various sizes in a macroscopic homogeneous phase. When the distinction occurs, a clear separation between two families of aggregates of asphaltenes is presented in the diffusion dimension for concentrations higher than 1 wt%. Hydrodynamics radius between 0.5 and 0.6 nm was obtained for the three types of asphaltenes.

* Work Degree

** Science Faculty. Chemistry School. Director: Daniel Ricardo Molina. Co director: Alexander Guzmán.

INTRODUCCIÓN

La elucidación de la estructura molecular de los asfaltenos derivados del petróleo es cada vez más importante para la industria petrolera colombiana porque tendrá que incorporar crudos más pesados a sus procesos de refinación debido a que los livianos se están agotando. Los crudos pesados se caracterizan por su alto contenido de asfaltenos, los cuales generan problemas en sus esquemas de explotación, transporte y refinación [1-3]. En el primer caso aumentan su viscosidad y reducen el flujo del crudo o incluso detienen el flujo, mientras que en el último caso, su precipitación no deseada presenta una alta tendencia a formar coque en los catalizadores, los desactiva y envenena debido a su contenido de níquel y vanadio [2]. Además, la utilización de esta fracción es también de interés en la industria petrolera, como productos de hidrocraqueo o como materia prima [1].

La reactividad de los asfaltenos está directamente asociada a su peso molecular y su tendencia a formar agregados; sin embargo, el peso molecular no está dado por un solo valor y es difícil de determinar por la asociación que se presenta entre las moléculas de estos [4,5]. La Espectroscopia de Difusión Ordenada por Resonancia Magnética Nuclear (1H -DOSY-NMR) surge como alternativa para el análisis de muestras complejas, porque aporta información sobre las propiedades fisicoquímicas tales como radio hidrodinámico, peso molecular, coeficiente de difusión y estado de agregación [6-9].

1H -DOSY-NMR es un experimento bidimensional en RMN, en el que la señal decae exponencialmente de acuerdo con el coeficiente de auto-difusión de las moléculas individuales [9-11]. Esto conlleva a las dos dimensiones: una tiene en cuenta el desplazamiento químico convencional y la otra el coeficiente de difusión. Debido a que el coeficiente de difusión se relaciona con las propiedades individuales de cada molécula como tamaño, forma, masa y carga, así como sus

alrededores, temperatura y estado de agregación. Entonces, cada componente en una mezcla puede ser pseudo-separado, basándose en su propio coeficiente de difusión [7,12].

La ventaja de DOSY es que puede ser utilizado como un método no invasivo para obtener tanto información física como química de una muestra compleja [9].

El objetivo de este estudio fue la caracterización fisicoquímica de los asfaltenos, concretamente, la determinación del peso molecular, el estado de agregación y el tamaño de los asfaltenos.

1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

1.1. PETRÓLEO

1.1.1 Generalidades. El petróleo es la energía primaria más importante del mundo, actualmente muchas actividades económicas se sustentan en el petróleo, representando alrededor del 40% de las necesidades energéticas mundiales. Las principales aplicaciones del petróleo son transporte, calefacción, plásticos, fibras textiles artificiales, pinturas, detergentes, explosivos, fertilizantes, asfaltos, etc. [13]

La apariencia y composición de un crudo varía ampliamente, aunque se considera que un crudo promedio contiene aproximadamente de 84 a 87 % de carbono, 11 a 14 % de hidrógeno, entre 1 a 3 % de azufre y menos del 1 % de nitrógeno, oxígeno, metales y sales. Estas diferencias en composición influyen de manera apreciable en los aspectos de diseño y localización de las plantas de refinación, en la determinación de los procesos de conversión, tratamiento requeridos y en la producción de los derivados de mayor demanda e importancia económica [14].

1.1.2 Clasificación del Petróleo. Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento. La clasificación más sencilla, pero no menos importante en cuanto a los resultados económicos, es la clasificación en crudos pesados y livianos. Al estar formado principalmente por moléculas hidrocarbonadas, la densidad de un crudo será tanto menor cuanto mayor sea la relación atómica H/C. La densidad de los crudos puede oscilar entre 0,7 y 1, expresándose con mucha frecuencia en grados API (American Petroleum Institute, ecuación 1) cuyo valor varía entre 70 y 5; esta variabilidad de la densidad es consecuencia de composiciones en familias químicas muy diferentes [15].

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{Densidad relativa a } 60^{\circ}F / 60^{\circ}} - 131,5$$

[Ecuación 1]

Los crudos están constituidos por mezclas de un número muy elevado de componentes, aumentando la dificultad de la descripción de las distintas fracciones. En términos de la densidad API, los crudos livianos o de baja gravedad específica presentan alto dicho valor. Los crudos con bajo contenido de carbono, alto contenido de hidrogeno y alta densidad API son generalmente ricos en hidrocarburos parafínicos y tienden a producir mayores cantidades de gasolina y productos ligeros; aquellos crudos con alto contenido de carbono, bajo contenido de hidrógeno y baja densidad API son ricos en hidrocarburos nafténicos y aromáticos. De acuerdo al contenido de compuestos con azufre, el crudo puede clasificarse como agrio si presenta cantidades apreciables de estos compuestos o como dulce si presenta cantidades muy pequeñas. Las especificaciones generales de la clasificación del crudo basándose en la densidad API se muestran en la tabla 1.

Tabla1. Especificaciones Generales de clasificación de Crudos

Aceite crudo	Densidad (g/cm3)	Gravedad API
Extrapesado	> 1.0	1
Pesado	1.0 - 0.92	10.0
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

Fuente: WAUQUIER, J. P. El refino del petróleo. Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación.

1.1.3 Composición del petróleo. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) saturados, b) aromáticos, c) resinas y d) asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA [3,15]. A continuación se da una pequeña descripción de la composición de estas fracciones.

1.1.3.1 Saturados. Son compuestos constituidos solo por átomos de carbono e hidrogeno unidos entre ellos únicamente por enlaces sencillos. Las cadenas de átomos de carbono pueden ser lineales o ramificadas, abiertas o cerradas. Generalmente son aceites blancos no polares. El rango de peso molecular medio está comprendido entre 300 y 2.000 Dalton.

1.1.3.2 Aromáticos. Los compuestos aromáticos consisten en cadenas cíclicas de carbono que presentan dobles enlaces conjugados, y que están presentes en una gran proporción en los crudos de petróleo. Son compuestos no polares y, por lo tanto, poseen una gran capacidad para disolver otros hidrocarburos de alto peso molecular. Los aromáticos incorporan uno o más anillos de seis átomos de Carbono y seis átomos de hidrógeno. El aromático más simple es el benceno C_6H_6 , pero también incluyen mono-aromáticos y aromáticos policíclicos. Los hidrocarburos aromáticos por lo general son líquidos viscosos de color marrón anaranjado.

1.1.3.2 Resinas. Son moléculas con un fuerte carácter aromático, al igual que los asfaltenos tienen una elevada proporción de hidrógeno y carbono, contienen pequeñas cantidades de Oxígeno, Azufre y Nitrógeno. Son sólidos negros, brillantes, quebradizos y su naturaleza es muy polar. Las resinas constituyen el componente polar no volátil del petróleo, que es soluble en n-alcanos e insoluble en propano líquido. [3,16]

1.1.3.3 Asfaltenos. En vista de que los asfaltenos son el objetivo principal de este estudio, se realizará una descripción más detallada de su estructura y composición, de los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión, del proceso de agregación de asfaltenos y de su caracterización por la técnica $^1\text{H-DOSY NMR}$.

El término asfalteno lo utilizó por primera vez J. Boussingault en 1837 para referirse al sólido obtenido del residuo de la destilación de algunos betunes que es insoluble en alcohol y es soluble en esencia de trementina. Los asfaltenos actualmente son definidos como la fracción del petróleo (o del fondo de vacío) que precipita con n-heptano y es soluble en tolueno [17]. Los asfaltenos, que constituyen la fracción pesada del crudo, son considerados generalmente como hidrocarburos aromáticos altamente polares de elevado peso molecular. [3,18-19].

1.1.4. Composición y estructura de los asfaltenos. Los asfaltenos son moléculas planas, polidispersas y policíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en estado de agregación o suspensión, y están rodeados y estabilizados por resinas. No son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se piensan que están polidispersos. Si se hace referencia a la definición de asfaltenos en cuanto a su solubilidad y no como una clase química, se observa un gran obstáculo en su estudio, más que los componentes livianos como los saturados y aromáticos.

En cuanto a la composición química de los asfaltenos se puede decir que son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos está entre 40-60%. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados a la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas.

Existen fundamentalmente dos diferentes visiones estructurales sobre las moléculas promedio que representan a una fracción de asfaltenos: las tipo archipiélago y las tipo pericondensadas (o continentales). La primera sugiere que los asfaltenos son pequeños grupos aromáticos unidos por cadenas alifáticas (figura 1a). La segunda, considera un núcleo aromático de varios anillos fusionados (de más de siete) con sustituciones periféricas de grupos alifáticos o alquílicos (figura 1b). [17]

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos como Azufre, Nitrógeno y Oxígeno. Sin embargo, el número y la disposición de estos últimos varía significativamente [19,20]. Los asfaltenos contienen heterociclos tiofénicos y piridínicos que contienen elevada polaridad. [3,18].

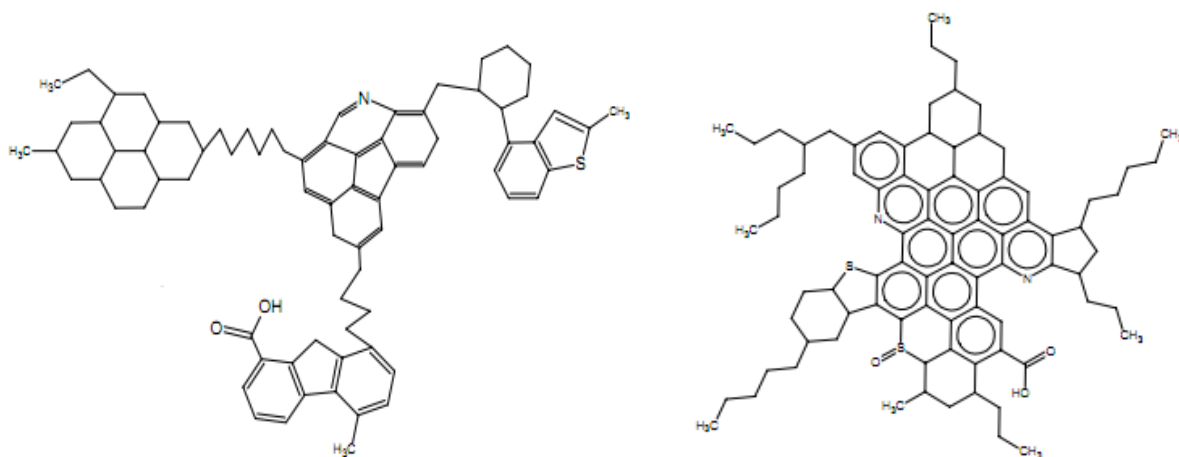


Figura 1. Modelos estructurales de asfaltenos (a) archipiélago, (b) continental.

Fuente: GAWRYS, Keith Loui. How asphaltenes aggregate: Role of chemistry and solvent.

1.1.5 Problemas causados por los asfaltenos. Es posible clasificar los problemas asociados a las parafinas y asfaltenos en cinco grupos generales: extracción, transporte, procesamiento, beneficio económico del crudo y contaminación ambientales.

1.1.5.1 Extracción del crudo. Con respecto a la extracción, las parafinas y asfaltenos tienen gran capacidad de bloquear los espacios porosos del depósito o yacimiento, provocando una reducción de la permeabilidad y una disminución notable del flujo de la salida del petróleo crudo [21-23].

1.1.5.2 Transporte del crudo. Al transportar el petróleo a través de tuberías y equipos metálicos en general, los asfaltenos pueden precipitar por la presencia de iones férricos en condiciones ácidas, provocando así la formación de un sólido conocido como "lodo asfáltico" que se deposita en los conductos, bloqueando y obstruyendo el flujo libre del petróleo. Cuando este tipo de lodo se desarrolla, solventes tales como Tolueno y Xileno son aplicados para disolverlos, este proceso incrementa los costos de producción y genera residuos de alto grado de toxicidad [1,3].

1.1.5.3 Procesamiento del crudo. En los procesos de separación, los asfaltenos afectan el proceso de refinación del petróleo, y la formación de lodos asfálticos con alto contenido de azufre desactivan la actividad catalítica disminuyendo la eficiencia del proceso de eliminación de azufre en el crudo [24].

1.1.5.4 Beneficio económico del crudo. Referente al beneficio económico, el crudo con alto contenido de asfaltenos (18-22%), es clasificado como pesado y sus productos de baja calidad, además presenta mayores dificultades en su extracción y refino, disminuyendo notablemente su beneficio económico [3].

1.1.5.5 Contaminación ambiental. Los derrames de crudo, y por ende de asfaltenos, pueden tener severas consecuencias en el medio ambiente. Por su complejidad molecular son difíciles de degradar mediante el uso de microorganismos [25].

1.1.6 Agregación de asfaltenos. El petróleo es un fluido molecular complejo con algunos agregados moleculares de diferentes tamaños y composiciones. Ha sido clasificado como una dispersión coloidal de un sólido en un solvente no acuoso que es solubilizado por las resinas. No hay datos experimentales que determinen de forma inequívoca si los asfaltenos en el petróleo crudo son parte de la dispersión de partículas sólidas o si forman agregados. La distribución casi continua de las moléculas pesadas presentes en el petróleo crudo sugiere que debe generar también una distribución en sus tipos de sus agregados moleculares [26,27].

Los asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano [23,24]. Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos conservando el sistema estable, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de van der Waals [3,21]. Por lo tanto, cuando dos moléculas de asfalto con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un agregado asfáltico de dos moléculas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentren en el aceite. A este fenómeno se le conoce como agregación [3,21].

En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las moléculas individuales o cúmulos de ellas se adhieren a otras o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan.

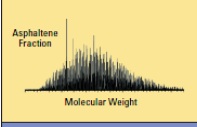
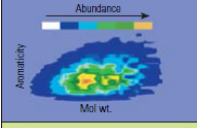
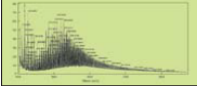
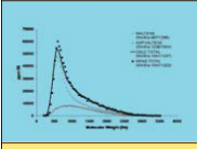
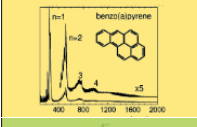
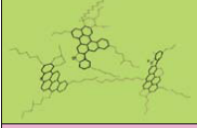
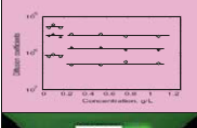
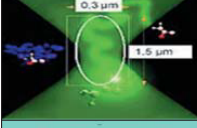
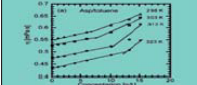
Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de moléculas y cúmulos asfálticos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Por otra parte elementos externos, tales como: la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las moléculas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse y pegarse a las paredes de las tuberías [25,28].

En un crudo, los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son la composición del mismo, la temperatura y la presión. La alteración de alguno de éstos provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido [29].

1.1.7 Caracterización de asfaltenos. Los métodos de laboratorio estándar como la cromatografía gaseosa, pueden caracterizar los componentes de los compuestos de hidrocarburos más simples, más livianos, con un número de carbono menor a 36 aproximadamente. Incluso los alcanos grandes pueden analizarse a través de métodos cromatográficos especiales. No obstante, para los asfaltenos, los métodos estándar a menudo no son aplicables, de manera que se requieren medidas extraordinarias para extraer información precisa sobre la estructura de los componentes.

El listado de técnicas que han sido utilizadas para estudiar los asfaltenos y otras fracciones pesadas abarca: Difracción de rayos X, Resonancia Magnética Nuclear, Absorción Óptica, Espectroscopia Molecular de Fluorescencia, Difracción de Neutrones a ángulos bajos, Espectrometría de Masas, Ultracentrifugación, Microscopía de sonda de barrido, Hidrogenación, Oxidación, Osmometría de presión de vapor y Cromatografía de permeación en gel entre otras [30]. Una comparación de los resultados obtenidos por diferentes técnicas, se presenta en la tabla 2; dado que estos métodos investigan diversos aspectos de los asfaltenos bajo diferentes condiciones, no es sorprendente que hayan producido modelos dispares de las moléculas de asfaltenos [31].

Tabla 2. Comparación de algunas técnicas empleadas para la caracterización de asfaltenos.

Ícono gráfico	Nombre del método	Descripción breve	Peso molecular o tamaño molecular	Referencia
	Espectrometría de masa por ionización de campo (FI-MS)	Se ionizan asfaltenos vaporizados en una probeta, atravesando un campo eléctrico de alta energía. Su relación de masa a carga se utiliza para generar un espectro de masa	800 g/mol	Boduszynski, referencia 4
	Espectrometría de masa con ionización por electrodispersión y resonancia de ciclotrones iónicos por transformada de Fourier (ESI FT-ICR MS)	Este método de ionización, que recibió el Premio Nobel, evapora el solvente a partir del soluto, permitiendo que las moléculas muy grandes pasen a la fase vapor	Mayormente entre 400 y 800 g/mol, con un rango que oscila entre 300 y 1,400 g/mol	Rodgers y Marshall, referencia 4
	Espectrometría de masa con fotoionización a presión atmosférica (APPI MS)	Las muestras nebulizadas en gas son ionizadas con luz para medir la relación de masa a carga de los asfaltenos	750 g/mol, con un rango que oscila entre 400 y 1,200 g/mol	Merdrignac et al, referencia 4
	Espectrometría de masa por desorción de campo/ionización de campo (FD-FI MS)	Una muestra de asfalto depositada sobre una superficie tipo aguja es desorbida e ionizada cuando se aplica calor y un alto campo eléctrico. Se utiliza la relación entre carga iónica y masa para generar el espectro de masas	~ 1,000 g/mol con una distribución general	Qian et al, referencia 4
	Ionización por desorción láser (LDI)	Un pulso de láser sobre una muestra de asfalto sólida crea una pluma convectiva de gas. Se requieren pulsos de láser de bajo poder y densidades de gas bajas para lograr precisión	800 a 1,000 g/mol	Hortal et al, referencia 4
	Despolarización de fluorescencia con resolución temporal (TRFD)	Las constantes de difusión rotacional de las moléculas de asfaltenos en solución se miden mediante la detección de la tasa de decaimiento de la polarización inducida	~ 2 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol con un rango que oscila entre 500 y 1,000 g/mol	Groezin y Mullins, referencia 5
	Difusión magnética nuclear	Las moléculas de asfaltenos se difunden en un campo de NMR. El tiempo de difusión está relacionado con el tamaño molecular	~ 2.6 nm de diámetro. Algunos dímeros, o pares de moléculas, arrojan el tamaño más grande	Freed et al, referencia 5
	Espectroscopía de correlación de fluorescencia (FCS)	Los coeficientes de difusión de traslación de las moléculas fluorescentes conducen a una escala de longitud, correspondiente a un radio hidrodinámico equivalente a una esfera	~ 2.4 nm de diámetro, correspondiente a 750 g/mol. Más pequeño para los asfaltenos contenidos en el carbón	Andrews et al, referencia 5
	Difusión por dispersión de Taylor	El coeficiente de difusión de traslación de las moléculas en el flujo laminar se relaciona con el tamaño molecular	~ 1.4 nm de diámetro, para los asfaltenos contenidos en el carbón (igual que Groezin y Mullins, referencia 5)	Wargadalam et al, referencia 5

Fuente: AKBARZADEH, Kamran. *et al.* Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. [31]

Actualmente, dos tipos de técnicas -espectrometría de masas y difusión por Resonancia Magnética Nuclear- generan la evidencia más consistente en cuanto a peso y tamaño molecular de los asfaltenos. Recientemente se ha encontrado que ¹H DOSY-NMR es una herramienta adecuada para el análisis de asfaltenos y se espera que proporcione información valiosa sobre las propiedades físicas y

químicas de estos, ya que es sensible al peso molecular y a la estructura química [2,18,25].

1.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

1.2.1. Aspectos fundamentales. El fenómeno de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se descubrió en 1946 y hoy en día es una de las más poderosas herramientas de la química instrumental para el análisis y la elucidación estructural de moléculas orgánicas complejas. Se basa en la absorción de ondas de radio por parte de ciertos núcleos cuando se encuentran bajo la acción de un campo magnético permanente.

Algunos núcleos se comportan como si estuvieran girando alrededor de un eje, por lo que tienen un momento magnético a causa de la carga eléctrica que los acompaña. De acuerdo con la teoría cuántica, estos núcleos se alinean en el campo magnético adoptando ciertas orientaciones particulares según su espín nuclear.

Cada orientación de los núcleos corresponde a diversos estados de energía, y la diferencia entre estos estados es proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado. Si dichos núcleos se someten a una radiación electromagnética de frecuencia exactamente equivalente a la separación entre tales estados de energía, se logrará inducir en los núcleos un cambio de un estado al otro. El efecto total será una absorción de energía por parte de los núcleos a la frecuencia denominada “de resonancia”.

Las intensidades de los campos magnéticos empleados son tales que la absorción se produce a las frecuencias de radio. Los núcleos más importantes que ofrecen la característica de ser observados mediante esta técnica son ^1H , ^{19}F y ^{31}P , todos ellos con un valor de espín nuclear igual a $\frac{1}{2}$. Otros núcleos tales como ^{13}C , ^{15}N ,

^{17}O y ^{11}B también pueden ser observados por esta técnica aunque la abundancia relativa de cada uno de ellos es muy pequeña. Algunos núcleos como ^{12}C y ^{16}O tienen espín nuclear cero y por tanto no dan señal de resonancia.

La importancia de la Resonancia Magnética Nuclear en el análisis químico radica en la existencia de una gama de frecuencias de absorción para cada isotopo, la cual depende del entorno químico de los núcleos. Estos experimentan un campo magnético que difiere ligeramente del campo aplicado a causa del apantallamiento creado por los electrones que lo rodean. Para compuestos diferentes, e incluso para núcleos situados en diferentes lugares de una misma molécula, se hallan distintas frecuencias de resonancia.

El área de cada una de las señales originadas en el espectro de RMN es proporcional al número de núcleos que intervienen en el proceso de absorción de radiofrecuencia. Otra característica de gran importancia es que las señales o frecuencias de absorción observadas en la región espectral pueden presentar ligeras inflexiones o desdoblamientos, provocados por la acción mutua entre núcleos vecinos en la molécula, lo que permite obtener información sobre el número y disposición de los núcleos cercanos.

Por métodos empíricos se han desarrollado tablas de corrimientos químicos de distintos tipos de núcleos que pueden presentarse en compuestos orgánicos. De este modo, por simple visualización del espectro de RMN se pueden distinguir los diferentes tipos de núcleos presentes en una molécula (alifáticos, aromáticos, etilénicos, etc.) y el ambiente químico que rodea a tales núcleos. [32,33]

El desarrollo de nuevas técnicas de Resonancia Magnética Nuclear, como ^1H DOSY-.NMR, un experimento bidimensional, en el que la señal decae exponencialmente de acuerdo con el coeficiente de auto-difusión de las moléculas individuales, ha contribuido al análisis de muestras complejas, entre ellas:

polímeros, proteínas y más recientemente análisis de fracciones de petróleo, [1,28] separando las señales de los distintos componentes de la mezcla.

1.2.2. Resonancia Magnética de gradiente de campo pulsado (PFG). Las moléculas en estado líquido o solución poseen movimiento traslacional conocido como movimiento molecular Browniano o autodifusión debido a la energía térmica del sistema. Este depende de muchos parámetros físicos como: tamaño, forma de las moléculas, temperatura y viscosidad. El coeficiente de difusión puede ser descrito por la ecuación modificada de Stokes-Einstein (Ecuación 2) [2].

$$D = \frac{k_B T}{c(R_{solv}, R_H) f_S a, b \pi \eta R_H} \quad [\text{Ecuacion 2}]$$

En donde K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, R_{solv} y R_H los radios hidrodinámicos del solvente y el soluto respectivamente, η es la viscosidad del solvente, f_S es una función que depende de la forma y el tamaño del soluto y c es factor de corrección que depende de la relación entre el radio del solvente y el radio del soluto y está definido por la ecuación 3.

$$c = \frac{6}{1 + 0.695 \left(R_{solv} / R_H \right)^{2.234}} \quad [\text{Ecuacion 3}]$$

Sin embargo para muestras complejas es imposible determinar con exactitud el factor f_S , suponiendo una forma esférica de las moléculas y un radio del soluto mucho mayor que el radio del solvente, el coeficiente de difusión D es descrito por la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 4). [2, 34-37]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad [\text{Ecuacion 4}]$$

La resonancia magnética de gradiente de campo pulsado puede ser usada para medir la difusión traslacional de moléculas. Por medio de un gradiente, las moléculas pueden ser espacialmente marcadas. Si estas moléculas se mueven después de esta codificación durante el posterior tiempo de difusión Δ , su nueva posición puede ser una vez más codificada por un segundo gradiente. La señal medida es la integral sobre el volumen de toda la muestra y la intensidad de la señal de resonancia es atenuada dependiendo del tiempo de difusión Δ y los parámetros del gradiente (g , δ) este cambio en la intensidad es descrito por la ecuación 5:

$$I = I_0 e^{-D \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)} \quad \text{[Ecuación 5]}$$

Donde I es la intensidad observada, I_0 la intensidad de referencia, D el coeficiente de difusión, γ el radio giromagnético de la molécula observada, g la fuerza del gradiente, δ la longitud del gradiente y Δ el tiempo de difusión. [38]

O de un modo más abreviado (ecuación 6):

$$I = I_0 e^{-D q^2 (\Delta - \delta/3)} \quad \text{[Ecuación 6]}$$

Donde $q^2 = g^2 \delta^2 \gamma^2$

El uso de RMN para la medida de autodifusión de moléculas en solución fue originalmente propuesto en 1965 por Stejskal y Tanner [40], El experimento de eco de espín de campo pulsado se ilustra en la figura 2.

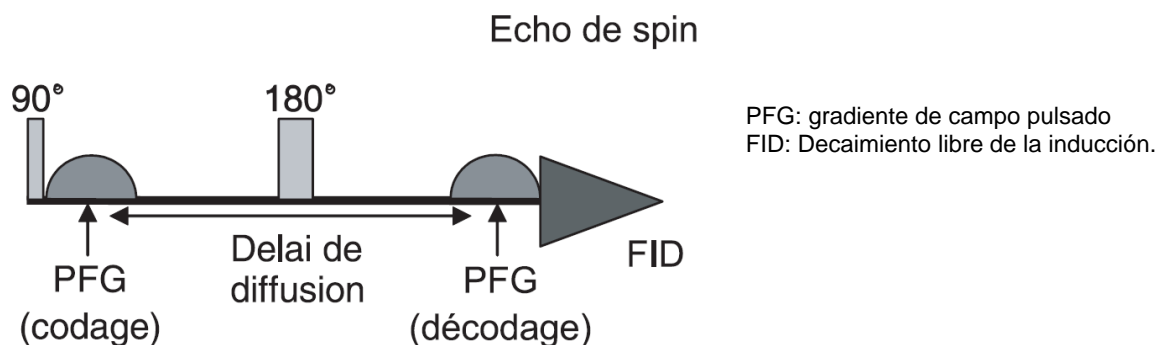


Figura 2. Esquema de secuencia de pulsos Echo de espín.

Fuente: GOSTAN, Thierry et al. L'expérience DOSY, une puissante méthode RMN pour l'analyse de mélanges complexes et la détection de traces

Después de un pulso de excitación de 90° , un gradiente de campo pulsado (PFG) de valor δ , aplicado durante el primer periodo del experimento, introduce un cambio de fase a la magnetización global relacionada con la fase de codificación espacial de los espines de acuerdo con su posición a lo largo del eje del PFG aplicado. El pulso de 180° reenfoca e invierte los cambios relacionados en la precesión de los desplazamientos químicos, un segundo PFG idéntico al primero codifica el espacio de fases antes de grabar el eco de espín en tiempo TE.

En general la adquisición del experimento consiste en la recolección de espectros 1D de spin eco de gradiente de campo pulsado (PFG-SE) mediante la variación sistemática de la amplitud de los pulsos de gradiente y manteniendo el tiempo de difusión Δ constante. La intensidad de las señales recogidas para cada especie molecular de la muestra se atenúa de acuerdo con un decaimiento exponencial ($-q^2$) el cual es directamente proporcional a la intensidad de los gradientes utilizados. [7,34,39]

El objetivo del análisis de mezclas por PFG, es obtener un conjunto de espectros de los componentes puros con sus respectivos coeficientes de difusión.

Dependiendo del método de análisis, hay básicamente dos maneras de representar o mostrar los datos: una gráfica de 2 dimensiones, con la frecuencia en una dimensión y el coeficiente de difusión en la otra (univariado), y un conjunto de espectros puros resueltos con sus respectivos coeficientes de difusión (multivariado). En general los métodos que producen los primeros se denominan espectroscopia de difusión ordenada (DOSY), y los últimos, resolución de curvas. La elección dependerá de la naturaleza exacta del problema. Aunque DOSY, es en rigor un método de procesamiento y visualización para los datos de difusión de resonancia magnética de gradiente de campo pulsado (PFG), es el esquema más común y ampliamente utilizado.

1.2.3. $^1\text{H-DOSY-NMR}$. En un espectro DOSY, los desplazamientos químicos aparecen en el eje x, mientras que los coeficientes de difusión molecular son mostrados en el eje y (Figura 3). Esta técnica puede detectar cualquier sustancia que presente núcleos activos en RMN. En virtud de su habilidad para resolver mezclas complejas y permitir simultáneamente la identificación de los compuestos, la técnica DOSY ha sido también llamada cromatografía de spin [7,9,37].

Debido a que el coeficiente de difusión se relaciona con las propiedades individuales de cada molécula como tamaño, forma, masa y carga, así como su interacción con el medio, temperatura y estado de agregación, cada componente en una mezcla puede ser pseudo-separado basándose en su propio coeficiente de difusión.

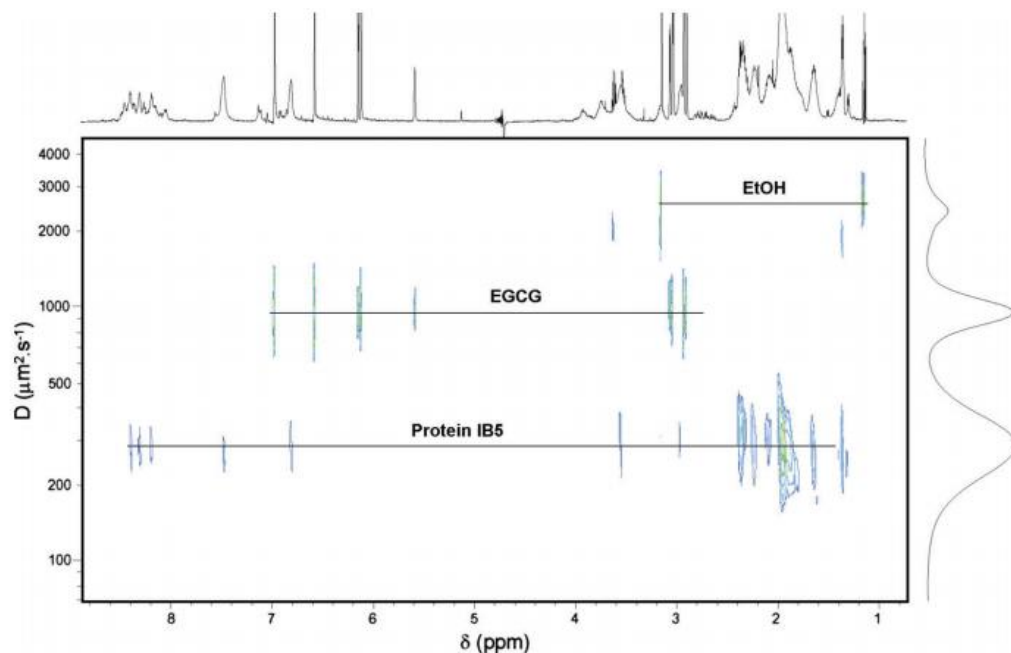


Figura 3. Ejemplo de un espectro DOSY de una mezcla de proteína IB5, Galatato de Epigalocatequina (EGCG) y Etanol en una muestra de saliva humana a 297 K.

Fuente: BALAYSSA, Stéphane et al. Two-dimensional DOSY experiment with Excitation Sculpting water suppression for the analysis of natural and biological media.

Entre las ventajas encontradas para DOSY se tienen [7]:

- Proporciona un vistazo global de la dinámica traslacional de los constituyentes de una mezcla, incluyendo moléculas pequeñas, macromoléculas, complejos o agregados moleculares.
- Las impurezas pueden ser detectadas sin ninguna interferencia.
- Especies de interés pueden ser seleccionadas para análisis.
- Los componentes pueden ser analizados sin dificultad.
- Puede ser utilizado como un método no invasivo para obtener tanto la información física como química.

Las limitaciones de la técnica DOSY son aquellas inherentes a la RMN, por ejemplo, la baja sensibilidad del núcleo analizado y la necesidad de disponer de un espectrómetro de RMN con gradientes de campo magnético pulsado [10,12].

Cada problema en el análisis de mezclas por PFG-SE ocasionará errores significativos en el análisis de la difusión concernientes a la diferenciación de las resonancias y limitará la capacidad de diferenciar los diferentes coeficientes de difusión de los componentes. Esto incluye el análisis basado en el tamaño molecular sobre la razón de decaimiento de las señales en la frecuencia establecida.

La calidad de los datos DOSY se puede mejorar considerablemente con técnicas de pre procesamiento. La desviación de la línea base, los corrimientos de los picos y los corrimientos de fase perjudican seriamente el análisis de los datos y se deben minimizar lo más posible. Para la obtención de buenos resultados es necesario que la línea base, la frecuencia y la fase de cada espectro sean más o menos consistentes. Sin embargo este no suele ser el caso. En una serie de espectros de RMN, los desplazamientos de la línea base, la posición (frecuencia) y la fase de los picos de resonancia casi nunca son idénticos debido a las variaciones experimentales. Esto puede afectar significativamente el rendimiento del método de análisis para encontrar los coeficientes de difusión de los componentes puros [40].

1.2.3.1 Pre-procesamiento de espectros. Es necesario corregir las secuencias de datos DOSY para minimizar la desviación de la línea base, el corrimiento de la frecuencia y los corrimientos de la fase para obtener los mejores resultados.

- **Corrección de fase**

Las correcciones de fase se hacen necesarias porque al inicio de la adquisición todos los vectores que representan las coherencias de los diferentes núcleos no se hallan sobre el eje y. El error en las fases puede eliminarse mezclando las componentes real e imaginaria. La corrección de fase tiene dos componentes:

- El primero se refiere como corrección de fase de orden cero, corresponde a desajustes en la frecuencia de referencia del emisor, y es igual para todos los vectores de magnetización e independiente de las frecuencias de resonancia.

- El segundo componente, denominado corrección de fase de primer orden, es dependiente de la frecuencia de la señal y se debe a la necesidad de incluir un tiempo de espera entre la terminación del pulso de excitación y el comienzo de la adquisición del FID.

- **Apodización**

Cuando se aplica una función de apodización, es necesario buscar un balance entre la maximización de la relación señal/ ruido (S/N) y la disminución del solapamiento espectral. La elección óptima depende del método de procesamiento a utilizar. Para métodos de alta resolución, es vital reducir al mínimo el solapamiento espectral y mejorar la resolución, una elección adecuada es una combinación de funciones lorentziana y gaussiana.

- **Corrección de la línea base**

La corrección de la línea base es un tipo de pre-tratamiento que intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta el ruido a la señal. Existen varios tipos de corrección de línea base según el efecto que se desea corregir. Un tipo de corrección es el que modela la línea base como una función simple de longitud de onda y sustrae esta función a todos los datos espectrales. Debe usarse normalmente debido a que la mayoría de los esquemas de procesamiento de datos DOSY consideran que la señal decae a cero y no a un valor constante y que la línea base varía con la amplitud del gradiente.

- **Deconvolución de la referencia**

Todos los experimentos son imperfectos, pero en la RMN la gran mayoría de las imperfecciones del instrumental afectan a todas las señales por igual. Esto significa que si para una señal (por ejemplo, de un material de referencia como TMS) se pueden identificar la forma teórica conocida, entonces las discrepancias entre la teoría y el experimento pueden ser utilizadas para el cálculo de la corrección de errores sistemáticos en los datos que no sólo restaura la señal de referencia sino todas las señales en el espectro, a su forma correcta [41].

1.2.3.2. Métodos de procesamiento de datos. Existen varios métodos DOSY reportados [42]. Todos involucran el análisis por etapas de valores únicos de frecuencia o de pequeños grupo de valores de frecuencia. El método más sencillo para el análisis de los datos obtenidos es el ajuste de los parámetros de una función exponencial en los datos experimentales. Este enfoque simple y directo es eficaz para resolver así los picos y eliminar el solapamiento en el espectro. Sin embargo el análisis por ajuste siempre falla cuando las señales de varios compuestos con coeficientes de difusión diferentes se superponen. Esta situación ocurre a menudo cuando se analizan mezclas y se complica aún más por la presencia de resonancias intensas de solventes que a menudo van acompañando la muestra, de esta manera, el enfoque más adecuado para el análisis de mezclas implica el tratamiento por transformada inversa de Laplace. [35] Los métodos más utilizados para este tipo de tratamiento son: CONTIN Y MaxEnt, los cuales cuentan con varias ventajas como: no requieren conocimiento previo acerca de la muestra, no hay límite en el número de componentes resueltos y han demostrado gran precisión en la medida de la difusión con diferencias aproximadas del 1% [43].

- **Método de Distribución exponencial continua (CONTIN)**

Existen dos clases de difusión: Difusión discreta y continua. Las muestras discretas se definen como aquellas sometidas a un decaimiento exponencial y sus correspondientes coeficientes de difusión pueden ser expresados por valores individuales. Por otra parte las muestras polidispersas tales como polímeros y agregados, son descritas por distribuciones continuas de los coeficientes de difusión. Para una frecuencia específica de datos de un sistema polidisperso la señal puede ser descrita por la ecuación 7:

$$I(v, s) = \int_{\min.\lambda}^{\max.\lambda} g(\lambda) \exp(-\lambda s) d\lambda + E \quad \text{[Ecuación 7]}$$

$g(\lambda)$ representa el espectro de los coeficientes de difusión, y puede ser obtenido por la transformada inversa de Laplace .

CONTIN es un método de procesamiento de datos univariado basado en un programa de regularización limitada, que intenta resolver la transformada inversa de Laplace y obtener el espectro de los coeficientes de difusión. Las restricciones se basan en la no-negatividad de la señal y el decaimiento constante, conocimientos estadísticos previos utilizados para resolver problemas mal formulados. Por lo general se selecciona la señal con mayor suavizado y menor número de picos. No es necesario proporcionar el número de componentes, solo el valor umbral como entrada del programa. Una ventaja de CONTIN es que permite distribuciones amplias y estrechas, y por lo tanto puede utilizarse para analizar sistemas desconocidos, sin ningún conocimiento de si el coeficiente de difusión sigue una distribución discreta o continua.

El principal problema es causado esencialmente por las características del suavizado que producen una ampliación en los picos, incluso en componentes monodispersos. Este problema puede ocasionar que dos componentes

monodispersos sean descritos como un coeficiente de difusión continua. Por lo tanto CONTIN a menudo presenta un número incorrecto de componentes debido a un suavizado excesivo. Otra limitación de CONTIN es el requerimiento de una relación S/N alta en los datos [40].

- **Máxima entropía (MaxEnt)**

En la aproximación de máxima entropía (MaxEnt) la transformada inversa de Laplace es implementada como un algoritmo iterativo que comienza con una estimación inicial del espectro (generalmente se toma como un espectro plano con intensidad diferente de cero) y converge hacia la solución por la modificación iterativa de la estimación previa. Por lo tanto la estimación actual del espectro de Laplace (en el dominio D) se utiliza para calcular a través de la transformada de Laplace una curva de decaimiento teórico que se compara con los datos experimentales. La diferencia o distancia matemática entre las curvas de decaimiento medida y calculada, se procesa por análisis de la primera derivada, se obtiene el error del gradiente que se utiliza para generar la próxima estimación del espectro de Laplace. El algoritmo repite este procedimiento hasta que la diferencia en el decaimiento de las curvas medida y calculada sea menor al ruido registrado.

Debido a la naturaleza de la transformada de Laplace hay una infinidad de posibles soluciones. La idea es entre todas las soluciones posibles elegir la que tenga la mayor entropía en el sentido de la teoría de la información, en otras palabras el espectro resultante debe contener solo aquellas características (valores de D) necesarias para ajustar los datos experimentales. Esta estrategia también estabiliza de manera eficiente la convergencia del algoritmo iterativo, que sin esta restricción, tiende a ser inestable. Por último, ya que el ruido es manejado explícitamente en este enfoque, la información disponible en el conjunto de datos original se extrae de manera eficaz y eficiente [44].

Por último, la resolución en la difusión de un espectro DOSY 2D solo depende de la calidad de la medición. Los factores importantes son la relación S/N, la resolución digital, la resolución de los datos adquiridos, el número de los valores de gradiente utilizados, el método de incrementación y la estabilidad del espectrómetro en general.

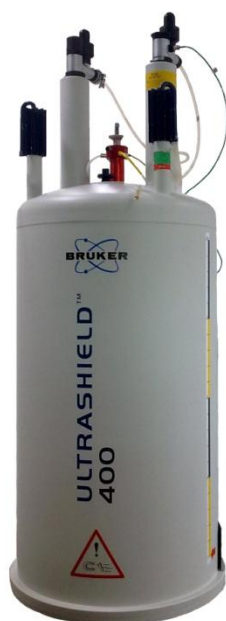
2. METODOLOGÍA

2.1. MUESTRAS

Se estudiaron 3 tipos de asfaltenos provenientes del crudo Caño Limón, crudo Castilla y fondo de vacío Caño Limón suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), obtenidos según la norma ASTM D-3279. Para cada uno de estos asfaltenos se prepararon soluciones en cloroformo deuterado (Merck, CDCl_3 con TMS, 0,03 vol.%, grado de deuteración mín. 99,8%, estabilizado con plata) a diferentes concentraciones (%w) y se adicionaron en tubos para RMN de 5 mm de diámetro para su posterior análisis.

2.2. DOSY

2.2.1. Instrumentación. Los espectros del experimento ^1H -DOSY-NMR, para cada una de las muestras de asfaltenos, se obtuvieron en un espectrómetro BRUKER AVANCE III de 400 MHz (figura 4a), equipado con una sonda multinuclear directa de banda ancha de 5mm BBO $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$ NMR con gradiente z (figura 4b) capaz de generar una fuerza de gradiente de 60 G/cm. Para la medida de la difusión se utilizó la secuencia de pulsos ledbpgp2S (LED with bipolar gradient pulse pair, 2 spoil gradient) que se muestra en la figura 5. La adquisición de los espectros se llevó a cabo mediante la aplicación TopSpin™ 3.0 y el procesamiento de datos con los programas DOSYToolbox 0.9 y MestreNova 6.0.2.



a. Espectrómetro BRUKER AVANCE III de 400 MHz



b. Sonda BBO $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$ NMR de 5mm

Figura 4. Espectrómetro y Sonda para la adquisición de espectros ^1H -DOSY-NMR.

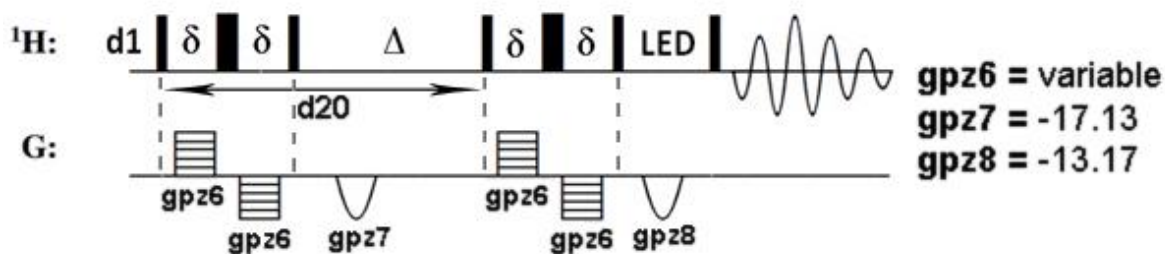


Figura 5. Secuencia de pulsos ledbpgp2s.

2.2.2. Determinación experimental de parámetros DOSY.

2.2.2.1. Determinación de Δ y δ . Con el fin de mantener la sincronización constante durante todo el experimento se estableció la fuerza del gradiente ($gpz6$) como el parámetro variable, mientras que el tiempo de difusión (Δ) y la duración

del gradiente de difusión (δ) se mantuvieron constantes. La fuerza del gradiente se incrementó en 32 etapas lineales desde el 2 al 95% (figura 6). La duración del gradiente de difusión (δ) y del tiempo de difusión (Δ) se determinaron experimentalmente para cada una de las soluciones, de modo que permitieran observar un apropiado decaimiento de la señal, hasta conseguir una atenuación en la intensidad de resonancia del 95%.

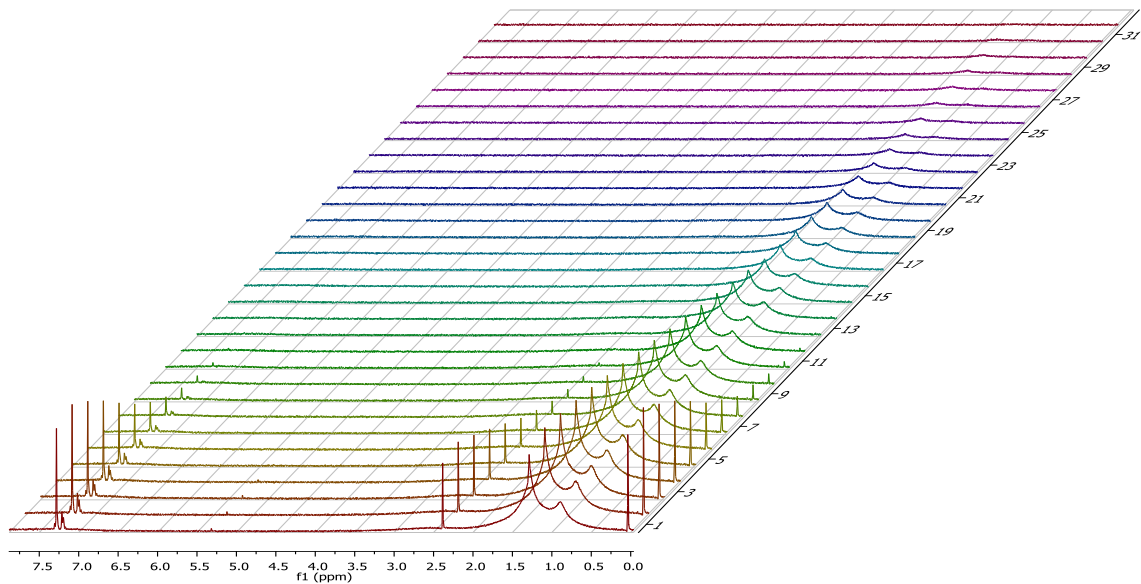


Figura 6. Decaimiento de la señal mediante el aumento secuencial de la fuerza del gradiente.

2.2.2.2 Calibración de la fuerza del gradiente. Antes de determinar los coeficientes de difusión fue necesario realizar una calibración de la fuerza del gradiente de acuerdo al procedimiento recomendado por Price [45] mediante el uso de una muestra estándar de coeficiente de difusión conocida. Para los experimentos realizados se calibró el gradiente contra la constante de difusión del agua deuterada a 298 K HOD ($19 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

2.2.3. Efecto de la concentración, la temperatura y el tiempo de preparación de la muestra. Adicionalmente, se realizó una serie de pruebas preliminares en las que se analizó el efecto de la concentración, la temperatura y el tiempo de preparación de la muestra en los coeficientes de difusión. En la figura 7 se muestra una comparación de los coeficientes de difusión del asfalteno del Fondo de Vacío Caño Limón al 1 y 10%w a 298 K. Se observó que para una concentración mayor, en este caso 10%w (contorno rojo) el coeficiente de difusión era menor que para la concentración de 1%w, como se muestra en la Ecuación 4 esta disminución en la difusión del asfalteno está relacionada con un aumento de su radio hidrodinámico.

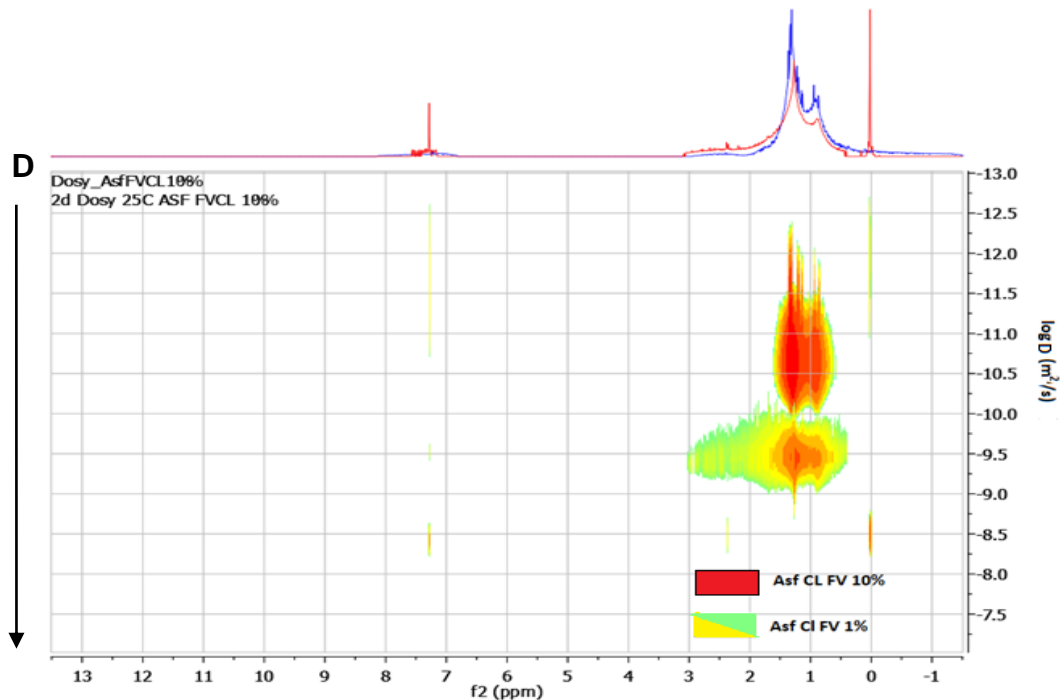


Figura 7. Efecto de la concentración de asfalteno en el coeficiente de difusión.

La influencia de la temperatura en la medida de la difusión se analizó realizando una comparación de los coeficientes de difusión del asfalteno del crudo Castilla al 2.4%w a 298 y 308 K (figura 8). Se observó que para una temperatura de 298 K, (contorno verde) el coeficiente de difusión era menor que para 308 K, de esta

forma un incremento en la temperatura se vio reflejado en un aumento en el coeficiente de difusión del asfalteno, debido a una disminución de la viscosidad del medio (Ecuación 4).

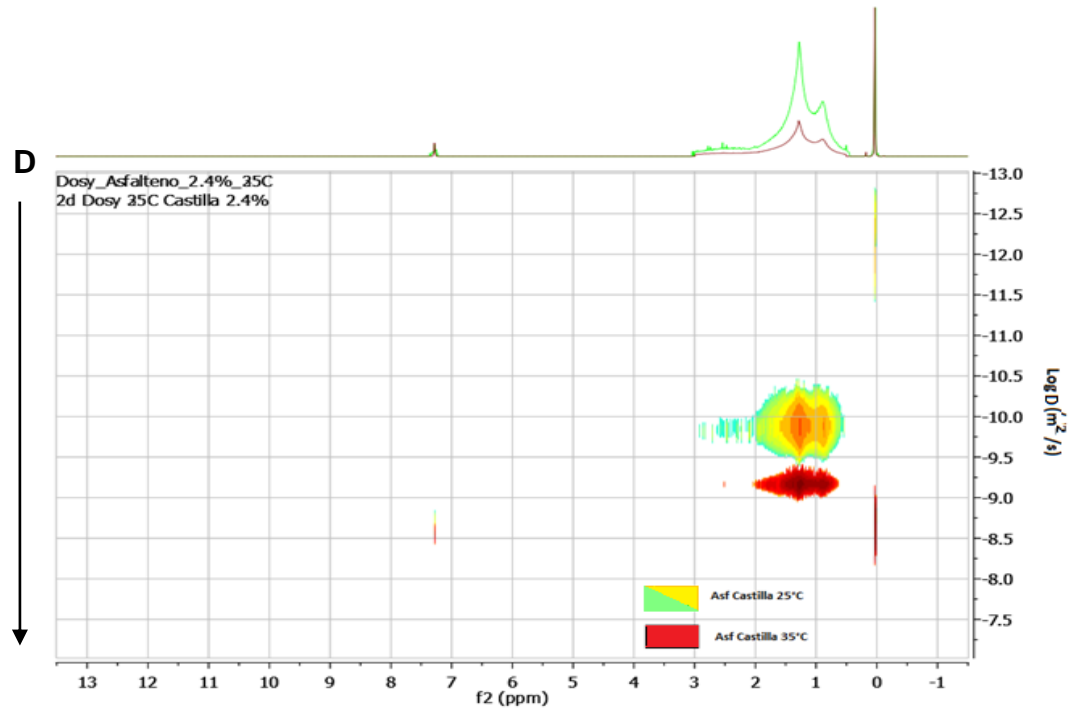


Figura 8. Efecto de la temperatura en el coeficiente de difusión.

Por último se realizó una comparación de los coeficientes de difusión del asfalteno del crudo Caño Limón al 1.15%w después de 1 y 3 semanas de preparada (figura 9). Se encontró que para un tiempo de 3 semanas de preparada la solución (contorno verde) disminuyó el coeficiente de difusión, ya que el proceso de agregación transcurre en el tiempo, de esta forma el número de partículas individuales disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados [3].

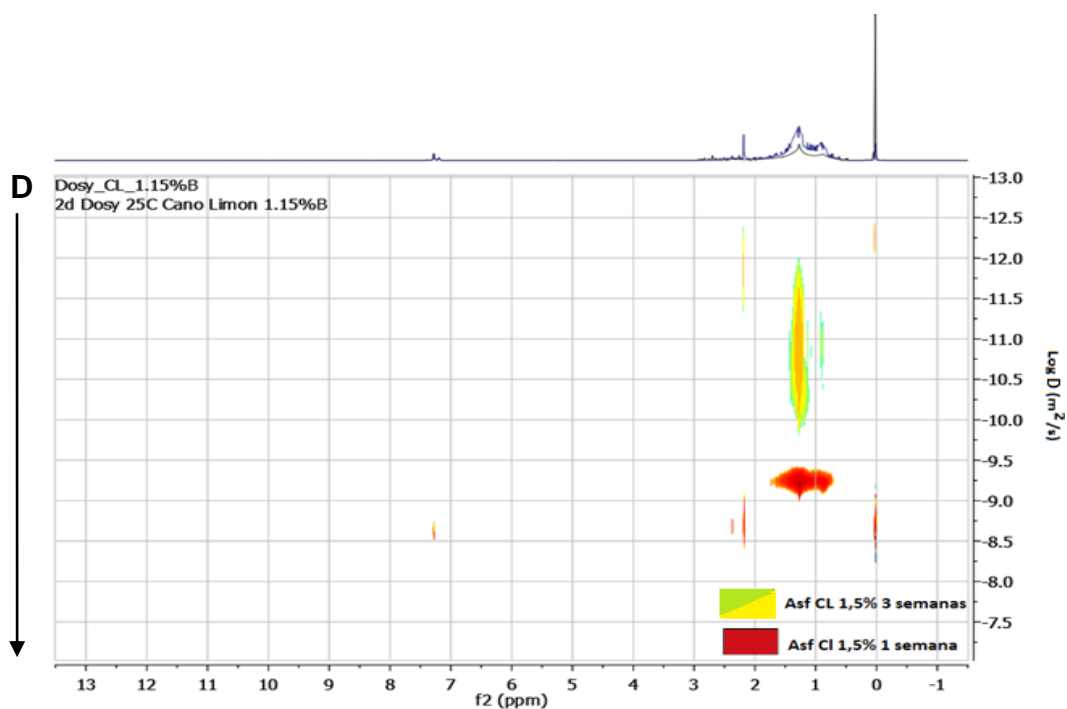


Figura 9. Efecto del tiempo de preparación de la muestra en el coeficiente de difusión.

Con base en estas pruebas preliminares se establecieron como parámetros para la adquisición de los espectros ^1H -DOSY-NMR una temperatura de 298 K y un tiempo de 20 minutos entre la preparación de la solución y su posterior análisis.

2.2.4. Estudio de la agregación de asfaltenos. El comportamiento dinámico de los asfaltenos se estudió analizando cuarenta soluciones en el rango de 0,01 a 5%w para los asfaltenos procedentes del crudo Castilla, de 0,01 a 12%w para los asfaltenos del Fondo de vacío Caño Limón y de 0,01 a 15%w para asfaltenos del crudo Caño Limón a 298 K. Los intervalos de concentración se definieron de acuerdo a la cantidad de muestra de la que se disponía para cada asfalteno.

2.2.5. Determinación del Peso Molecular promedio. Para estimar el peso molecular promedio de los asfaltenos y sus agregados, se obtuvieron dos curvas de calibración con patrones de poliestireno (PS) proporcionados por el Instituto

Colombiano de Petróleo en un rango de pesos moleculares promedio de 456 a 7000 Dalton, al 0.1 y 1%w, para establecer la relación entre los coeficientes de difusión obtenidos y el peso molecular promedio de las muestras de asfaltenos.

2.2.6. Efecto de la temperatura en el comportamiento de la difusión. Se realizaron medidas de la difusión del asfalteno del fondo de vacío Caño Limón al 3.5%w a 298, 303, 308, 313, 318 y 323 k, con el fin de analizar su comportamiento e incorporar este conocimiento en los esquemas de refinación. Los resultados se reportaran en el numeral 3.6.

2.3. PROCESAMIENTO DE DATOS

Para el análisis de los resultados, se ensayaron diferentes programas de procesamiento de datos con el fin de obtener la mejor resolución de las distribuciones de difusión para cada muestra polidispersa de asfaltenos, mediante el uso de dos diferentes métodos de procesamiento univariado: Distribución continua exponencial (CONTIN) y Máxima Entropía (MAXENT).

El método CONTIN utilizado para el análisis de difusión de asfaltenos (figura 10), no mostró una resolución suficiente para permitir la separación de las especies de tamaño similar en la mezcla, posiblemente debido a un alisamiento excesivo del espectro.

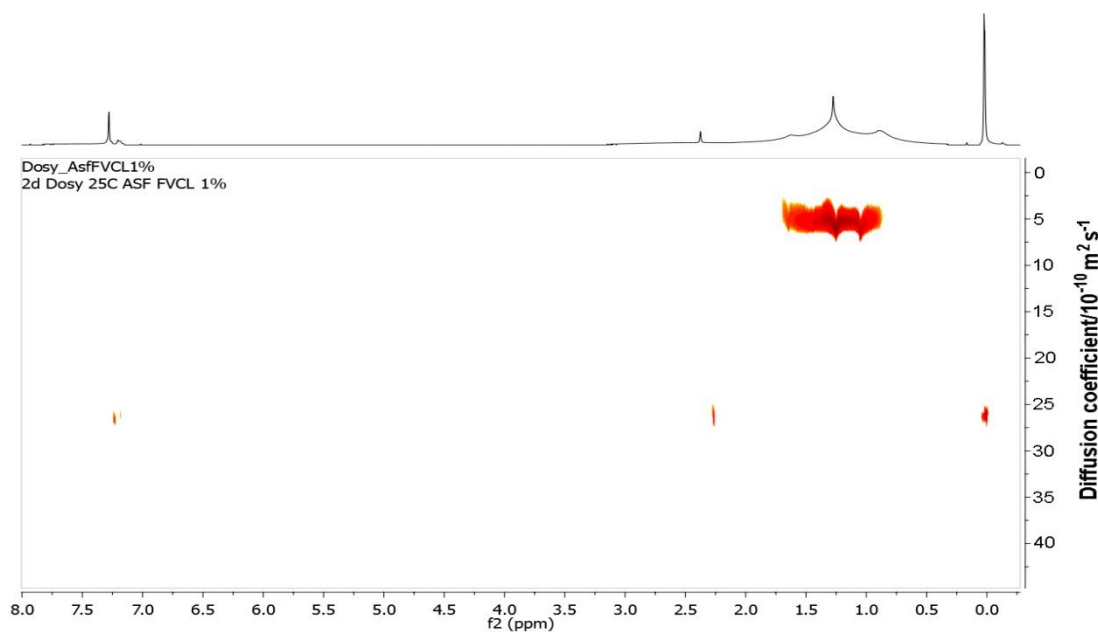


Figura 10. Asfalteno del fondo de vacío caño limón 1%w procesado por CONTIN

Por otra parte el procesamiento de datos DOSY de asfaltenos por MaxEnt (figura 11) permitió obtener un espectro de mayor resolución, el cual permitió identificar dos zonas de difusión para la señal del asfalteno.

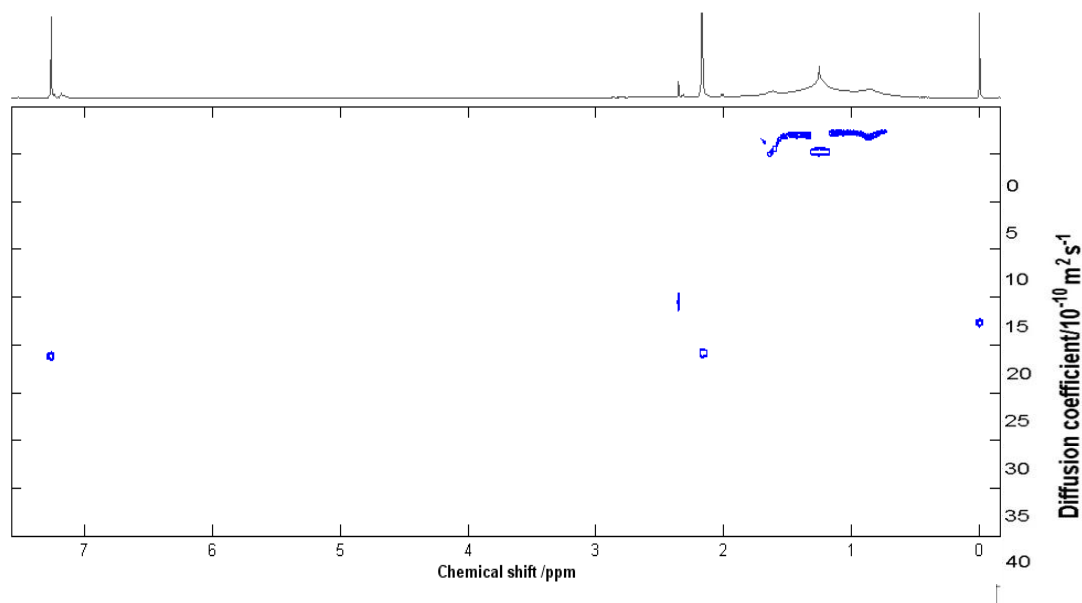


Figura 11. Asfalteno del fondo de vacío caño limón 1%w procesado por MaxEnt

El tratamiento de datos DOSY de asfaltenos por MaxEnt en comparación con los otros enfoques reportados actualmente en la literatura [2,18,40], demostró ser el método de transformada inversa de Laplace que permite una separación más eficaz de las especies presentes según su coeficiente de difusión y una mejor evaluación de los componentes con señales más débiles. Como resultado de esto, los datos fueron procesados con el módulo DOSY (MaxEnt) del programa DOSY Toolbox.

2.3.1. Dosy Toolbox. Los datos espectroscópicos obtenidos fueron analizados con el programa DOSY Toolbox [42], una aplicación gratuita, de código abierto para el procesamiento de datos de difusión por RMN de gradiente de campo pulsado, donde inicialmente se les realizó un tratamiento para disminuir la fuente de variabilidad de los espectros por efectos del ruido, movimiento de la línea base, diferencias de escala, entre otros. Debido a que el programa DOSY Toolbox presenta diversas opciones para el pre-procesamiento de los datos, como primera medida se realizó un análisis exploratorio de los datos espectrales determinando las mejores condiciones en cada uno de los módulos con el fin de obtener un espectro de difusión de buena calidad.

El ajuste de la fase se llevó a cabo de forma manual. La corrección de la línea base se realizó restando un polinomio ajustado a las regiones libres de señal del espectro. Se aplicó la deconvolución de la referencia para remover errores sistemáticos que afectarían todos los picos del espectro de la misma forma (e.g. forma, errores de fase y errores de desplazamiento), tomando el TMS como pico de referencia. El procesamiento de los datos de difusión se llevó a cabo con el módulo DOSY, donde se definió el límite de la señal del ruido y se estableció un número de 20000 iteraciones para el ajuste de cada señal.

Durante este estudio, el decaimiento de las señales de los asfaltenos en función de la fuerza del gradiente mostró un comportamiento mono-exponencial. Un

ejemplo de las curvas obtenidas donde se aprecia la concordancia entre los datos medidos y el tratamiento por MaxEnt se puede observar en la figura 12.

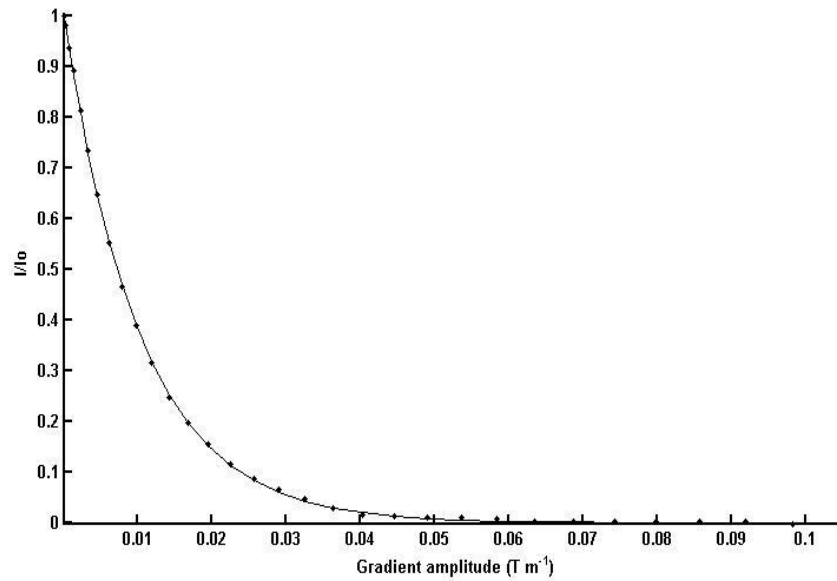


Figura 12. Intensidad de la señal normalizada contra la fuerza del gradiente, correspondiente a la señal 1,25 ppm del asfalto.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PARÁMETROS PARA LAS SOLUCIONES DE ASFALTENOS.

La selección de los valores correctos para Δ y δ es importante para conseguir una buena constante de difusión con el mínimo error posible, estos se determinaron experimentalmente analizando las soluciones de asfalto mencionadas en el numeral 2.2.4, para las cuales se obtuvo los valores mostrados en la tabla 3.

Para cada solución de asfalto analizada se obtuvo un conjunto de valores Δ y δ específico. Se observó que al aumentar la concentración de asfalto se requirieron valores mayores de δ y Δ para conseguir una buena atenuación de la señal, dado que la intensidad de la señal de RMN es proporcional a la concentración de núcleos presentes en la muestra. Se decidió en primer lugar incrementar δ porque según la ecuación 5 su efecto sobre la atenuación de la señal es mayor. Se encontraron los valores óptimos para δ entre 2 y 9 ms, y para Δ , que solo afecta el decaimiento de forma lineal, entre 50 y 95 ms.

Tabla 3. Determinación experimental de parámetros para las soluciones de asfaltenos a 298 K

Muestra Asfalteno	[] (%w)	P30: δ (ms)	D20: Δ (ms)	gpz6: (%)	Muestra Asfalteno	[] (%w)	P30: δ (ms)	D20: Δ (ms)	gpz6: (%)
AsfCast.	0,01	2	50	95	AsfCL.	10,0	9	95	95
AsfCast.	0,10	2	50	95	AsfCL.	14,9	9	80	95
AsfCast.	0,25	6	50	95	AsfFVCL.	0,01	4	50	95
AsfCast.	0,41	7	50	95	AsfFVCL.	0,10	4	50	95
AsfCast.	1,00	8	50	95	AsfFVCL.	0,49	4	50	95
AsfCast.	1,26	8	65	95	AsfFVCL.	1,00	5	50	95
AsfCast.	2,40	8	60	95	AsfFVCL.	1,47	4,4	50	95
AsfCast.	4,94	5	65	95	AsfFVCL.	1,96	7	50	95
AsfCL.	0,01	4,4	50	95	AsfFVCL.	2,54	5,4	50	95
AsfCL.	0,10	4	50	95	AsfFVCL.	2,96	4,4	50	95
AsfCL.	0,25	4,2	50	95	AsfFVCL.	3,54	4,4	50	95
AsfCL.	0,35	6	50	95	AsfFVCL.	4,05	5,4	50	95
AsfCL.	0,53	8	50	95	AsfFVCL.	4,46	8	70	95
AsfCL.	0,80	8	50	95	AsfFVCL.	4,90	8	70	95
AsfCL.	1,00	8	50	95	AsfFVCL.	5,88	8	70	95
AsfCL.	1,14	8	55	95	AsfFVCL.	7,10	8	70	95
AsfCL.	1,91	5	50	95	AsfFVCL.	7,70	9	50	95
AsfCL.	2,40	9	60	95	AsfFVCL.	9,04	9	90	95
AsfCL.	4,00	8	50	95	AsfFVCL.	9,83	9	90	95
AsfCL.	4,94	9	60	95	AsfFVCL.	12,29	9	90	95

AsfCast: Asfalteno del crudo Castilla

AsfCL: Asfalteno del crudo Caño Limón

AsfFVCL: Asfalteno del fondo de vacío Caño Limón

3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROS Y DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

3.2.1. Espectros RMN-¹H. Para estudiar los desplazamientos químicos se tomará como ejemplo el espectro de RMN ¹H de la solución de asfalteno fondo vacío Caño Limón a una concentración de 7%w, usando como solvente cloroformo deuterado (CDCl₃) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna (figura 13). El pico a 7.23 ppm corresponde al CHCl₃ residual del solvente deuterado y los picos a 1.60 y 2.19 ppm se atribuyen a impurezas en el solvente, posiblemente agua y acetona, respectivamente [46]. Esto se puede observar en la comparación con el espectro del CDCl₃ de la figura 13 que aparece en verde. La región del espectro comprendida entre aproximadamente 0.50 y 2.10 ppm no existe en el espectro del solvente, por lo tanto, es relacionada a la muestra de asfalteno. De acuerdo al corrimiento químico, esta región representa los protones alifáticos.

En la región comprendida entre 6.7 y 8 ppm se registran las señales debidas a protones en estructuras aromáticas; en la región de 2.1 - 2.5 ppm aparecen las señales debidas a sustituyentes en posición α de grupos aromáticos las cuales son asignadas a protones de grupos CH₃. La región comprendida entre 0.50 y 2.10 ppm se encuentra altamente solapada debido a la presencia de estructuras nafténicas, isoparafinas y protones en posición α y β de dobles enlaces [14]. Los picos que aparece en 2.34 ppm y en la zona aromática, en 7.15 ppm son debidos a los protones del tolueno, el cual está presente en la solución como remanente en el método de extracción del asfalteno en el laboratorio.

Las señales debidas a los protones aromáticos de los asfaltenos deberían estar cerca de 7 ppm pero al ser tan pequeñas no pueden ser distinguidas de los largos picos del solvente y de los picos del tolueno presente en los asfaltenos, debido a que estos protones en su mayoría se encuentran altamente sustituidos.

Los espectros de RMN-¹H de las demás soluciones presentaron características similares con pequeñas variaciones en las intensidades de los picos.

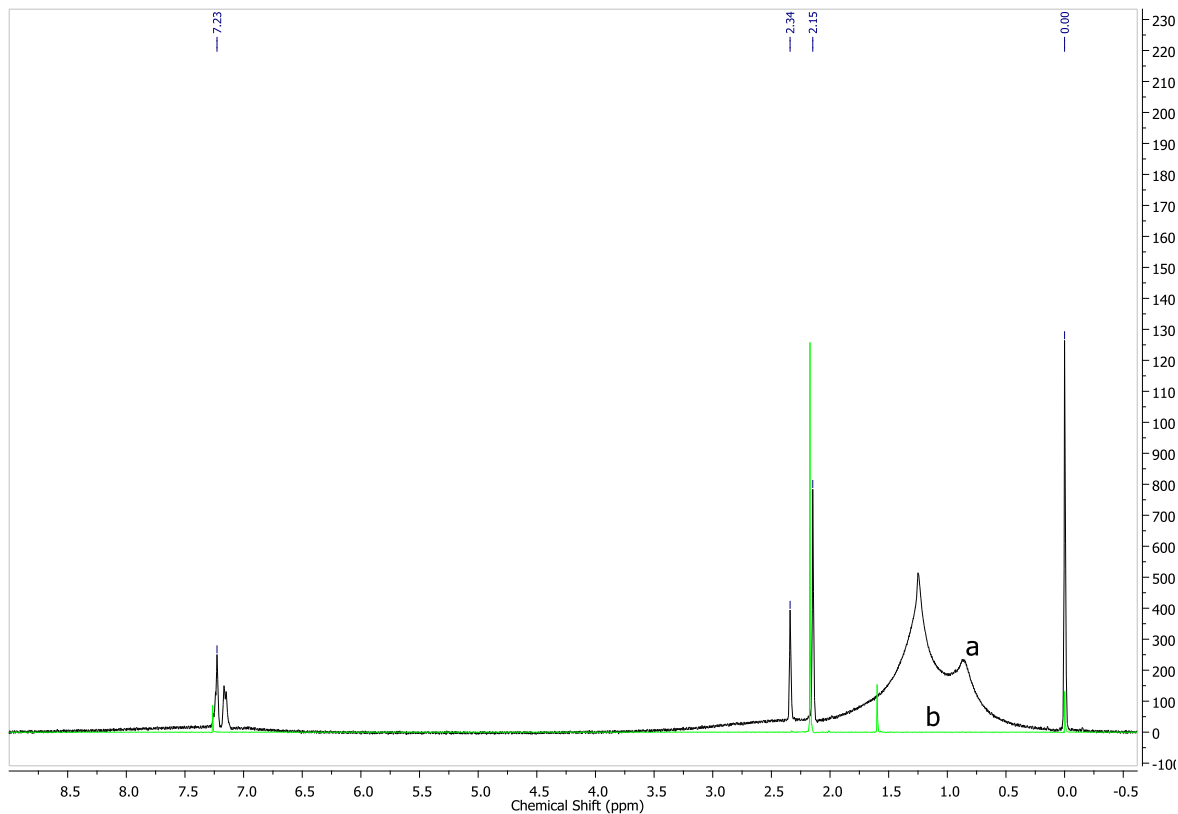


Figura 13. Espectros de RMN ¹H: a) asfalteno fondo vacío de Caño Limón al 7%w, b) CDCl₃

3.2.2. Espectros DOSY. En los diferentes espectros de RMN ¹H-DOSY se consiguió una correcta separación entre las zonas de difusión correspondientes a los asfaltenos y el solvente como se muestra en las Figuras 14 a 19 para los tres tipos de asfaltenos Castilla, Caño Limón y fondo de vacío Caño Limón a concentraciones de 0,1 y 1%^w/_w. En estos espectros se hizo la asignación de las señales, teniendo en cuenta el perfil obtenido por RMN ¹H, las cuales corresponden a la zona de difusión del asfalteno y a la del solvente CDCl₃, como se observa claramente en el espectro de RMN ¹H DOSY de la solución de asfalteno de Caño Limón al 1%w, mostrado en la Figura 17, La interpretación de

los espectros tomados para las soluciones a diferentes concentraciones de asfaltenos sigue el mismo principio.

3.2.2.1 Efecto de la concentración. Se observó que al aumentar la concentración de asfalteno, en los desplazamientos químicos correspondientes al asfalteno se presentaron dos nuevas zonas correspondientes a dos diferentes clases de agregados, se observó una zona de baja y otra de alta difusión, designadas como **D1** y **D2** respectivamente, como se muestra en los espectro de DOSY de los asfaltenos de Castilla, Caño Limón y fondo de vacío Caño Limón a concentraciones de 1%w, Figuras 15, 17 y 19 respectivamente.

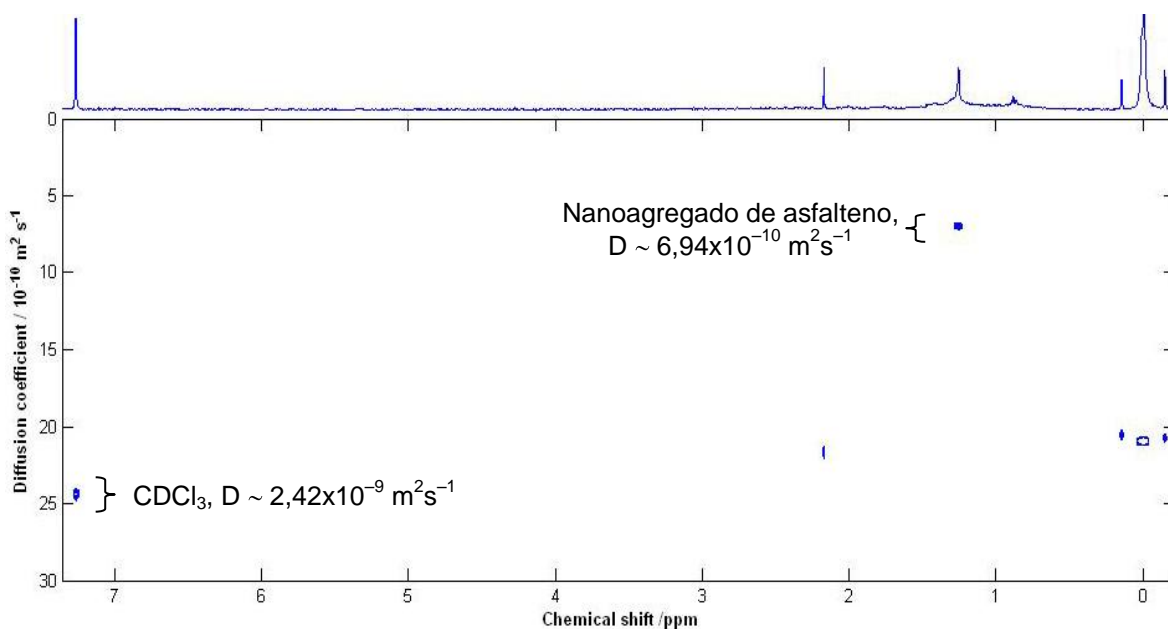


Figura 14. Espectro de RMN ^1H -DOSY de la solución de asfalteno Castilla al 0,1%w.

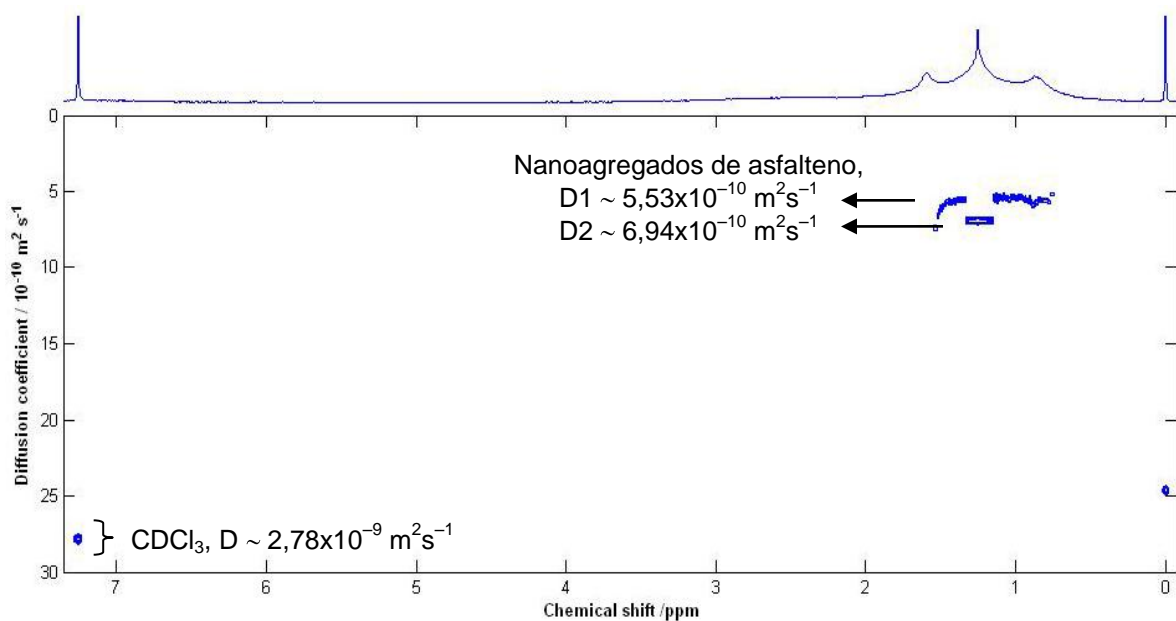


Figura 15. Espectro de RMN ^1H -DOSY de la solución de asfalto Castilla al 1%w.

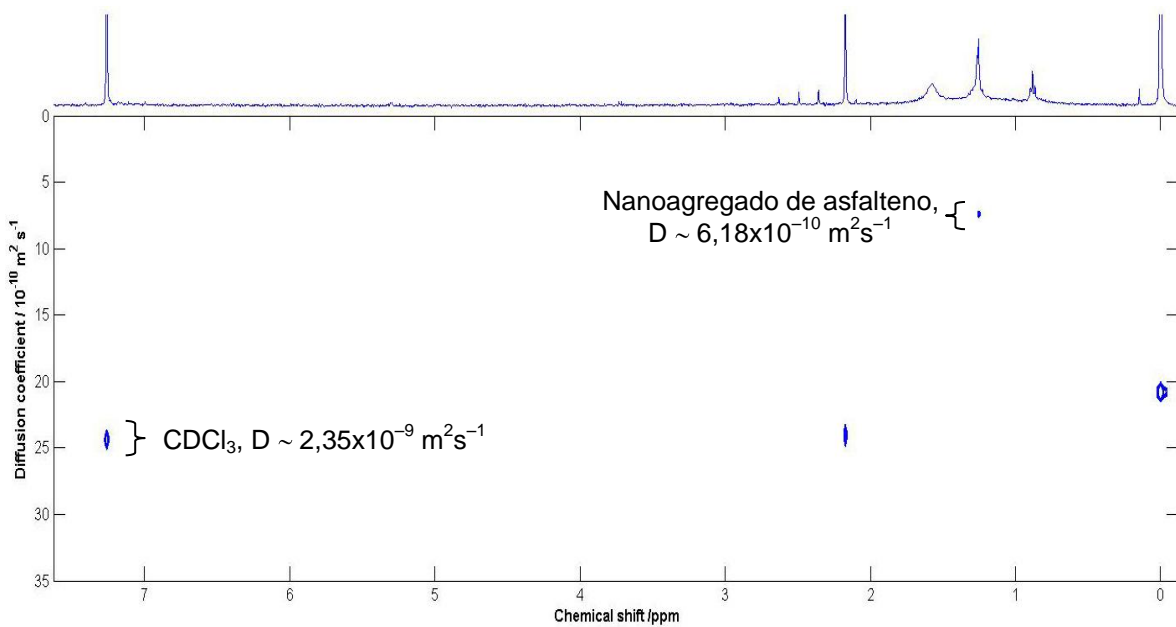


Figura 16. Espectro de RMN ^1H -DOSY de la solución de asfalto Caño Limón al 0,1% w.

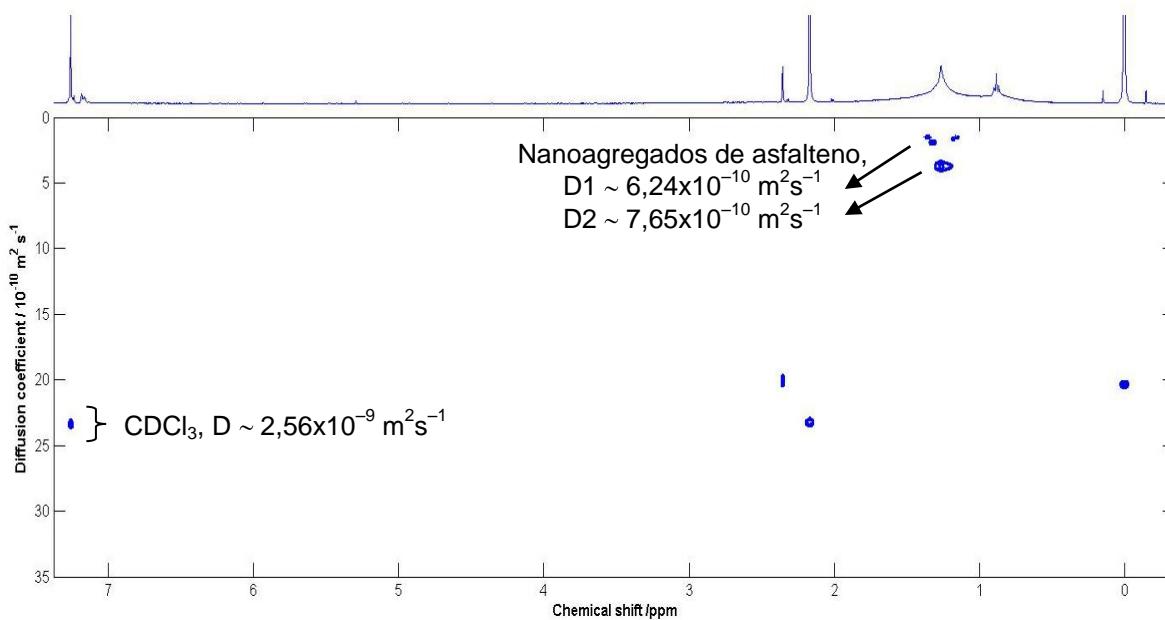


Figura 17. Espectro de RMN ¹H-DOSY de la solución de asfalteno Caño Limón al 1%w.

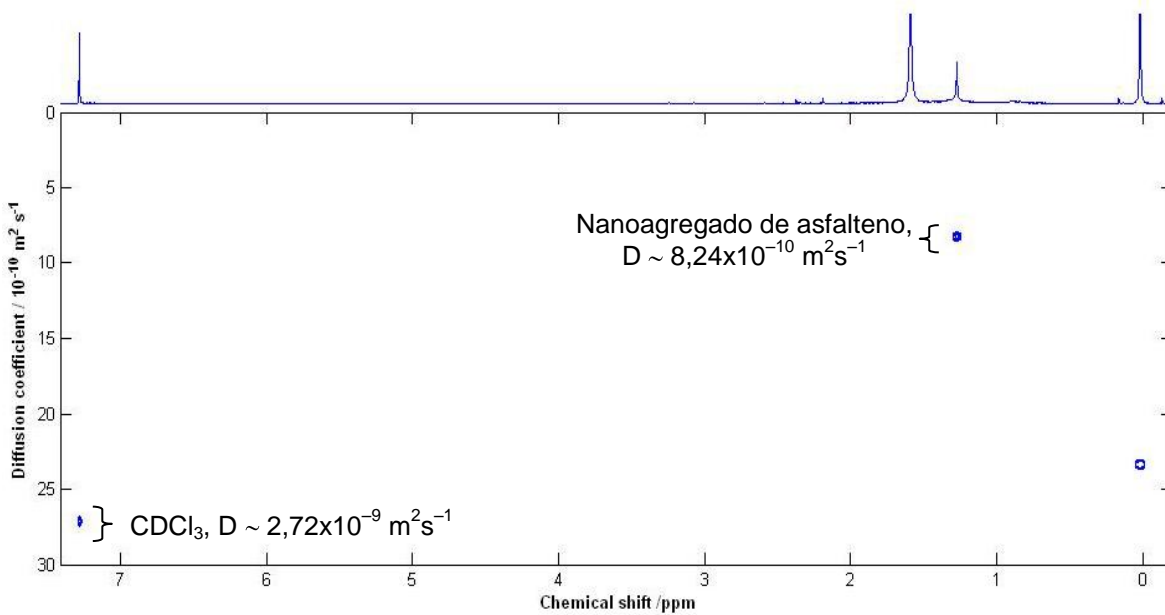


Figura 18. Espectro de RMN ¹H DOSY de la solución de asfalteno de Fondo Vacío de Caño Limón al 0,1%w.

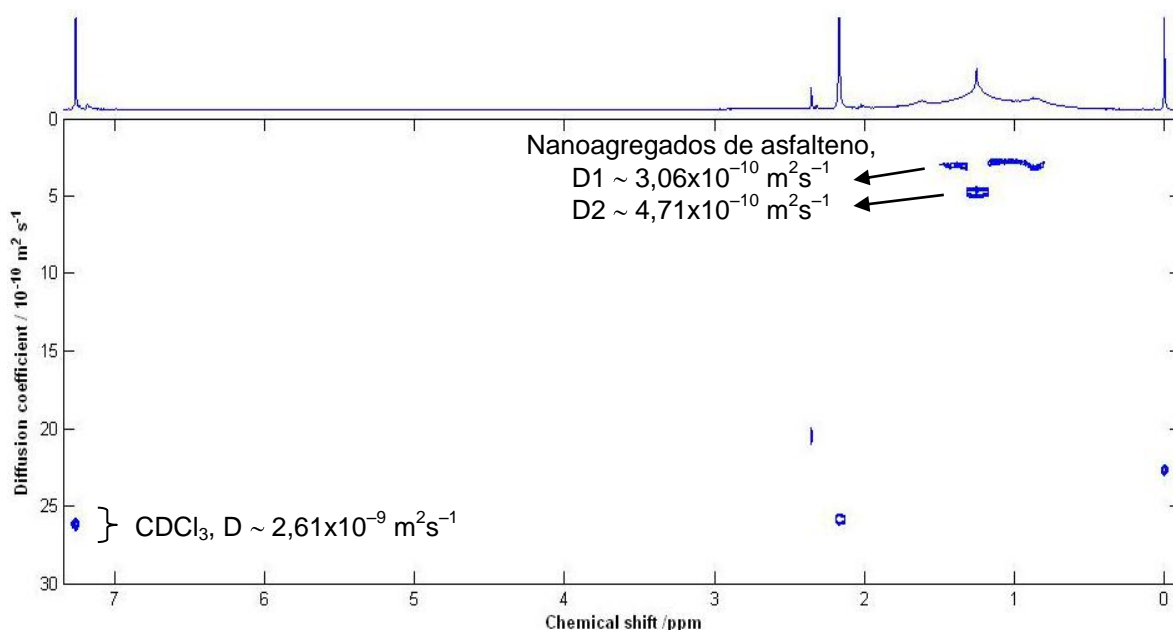


Figura 19. Espectro de RMN ¹H DOSY de la solución de asfalteno de Fondo de Vacío Caño Limón al 1%w.

A partir de los espectros obtenidos por RMN ¹H DOSY se determinaron los coeficientes de difusión tanto del solvente y como de los asfaltenos, estos valores correspondieron al punto de mayor intensidad de la distribución de la difusión registrado. Para la correcta medida del coeficiente de difusión se realizó una calibración del campo gradiente por medio de la ecuación 5, para ello se midió el coeficiente de difusión del agua deuterada a 298K y se comparó con el valor teórico reportado (Sección 2.2.2), de esta forma la corrección del gradiente se realizó empleando la Ecuación 8:

$$G_{Corregida} = G_{Calibrada} \times \sqrt{\frac{D_{Leida}}{D_{Conocida}}} \quad \text{[Ecuación 8]}$$

Este ajuste permitió obtener los valores de coeficiente de difusión corregidos para todos los experimentos, cada vez que se reporte un valor de difusión en este trabajo se entenderá que se trata del valor corregido.

Los resultados de difusión para todos las soluciones de asfaltenos medidas se reportan en la Tabla 4 para los asfaltenos de castilla, en la Tabla 5 para los de Caño Limón y en la Tabla 6 para los de fondo vacío Caño Limón.

Tabla 4. Coeficientes de difusión (D) corregidos para las soluciones de asfalto de Castilla.

Concentración (% w.)	D _{Solvente} (m ² s ⁻¹)	D _{Asfalto} (m ² s ⁻¹)	D _{Asfalto'} (m ² s ⁻¹)
0,01	2,50x10 ⁻⁹	7,52x10 ⁻¹⁰	-
0,10	2,37x10 ⁻⁹	7,02x10 ⁻¹⁰	-
0,25	2,33x10 ⁻⁹	5,29x10 ⁻¹⁰	-
0,50	2,95x10 ⁻⁹	4,06x10 ⁻¹⁰	7,00x10 ⁻¹⁰
1,25	2,30x10 ⁻⁹	1,96x10 ⁻¹⁰	3,36x10 ⁻¹⁰
2,40	2,39x10 ⁻⁹	1,54x10 ⁻¹⁰	2,10x10 ⁻¹⁰
5,00	3,98x10 ⁻⁹	2,10x10 ⁻¹⁰	2,38x10 ⁻¹⁰

Tabla 5. Coeficientes de difusión (D) corregidos para las soluciones de asfalto Caño Limón.

Concentración (% w.)	D _{Solvente} (m ² s ⁻¹)	D _{Asfalto} (m ² s ⁻¹)	D _{Asfalto'} (m ² s ⁻¹)
0,01	2,76x10 ⁻⁹	7,70x10 ⁻¹⁰	-
0,10	2,56x10 ⁻⁹	6,30x10 ⁻¹⁰	-
0,25	2,34x10 ⁻⁹	4,48x10 ⁻¹⁰	-
0,35	2,31x10 ⁻⁹	4,34x10 ⁻¹⁰	-
0,53	2,60x10 ⁻⁹	3,06x10 ⁻¹⁰	5,88x10 ⁻¹⁰
0,80	2,34x10 ⁻⁹	1,80x10 ⁻¹⁰	2,88x10 ⁻¹⁰
2,40	2,25x10 ⁻⁹	1,26x10 ⁻¹⁰	1,96x10 ⁻¹⁰
5,00	2,05x10 ⁻⁹	1,08x10 ⁻¹⁰	1,56x10 ⁻¹⁰
10,0	1,53x10 ⁻⁹	3,60x10 ⁻¹¹	7,20x10 ⁻¹¹
15,0	1,48x10 ⁻⁹	2,40x10 ⁻¹¹	4,80x10 ⁻¹¹

Tabla 6. Coeficientes de difusión (D) corregidos para las soluciones de asfalto de fondo de vacío Caño Limón.

Concentración (% w.)	D _{Solvente} (m ² s ⁻¹)	D _{Asfalto} (m ² s ⁻¹)	D _{Asfalto'} (m ² s ⁻¹)
0,01	2,58x10 ⁻⁹	7,68x10 ⁻¹⁰	-
0,10	2,70x10 ⁻⁹	8,16x10 ⁻¹⁰	-
0,49	2,66x10 ⁻⁹	4,92x10 ⁻¹⁰	-
1,00	2,74x10 ⁻⁹	2,76x10 ⁻¹⁰	5,04x10 ⁻¹⁰
1,96	2,51x10 ⁻⁹	2,16x10 ⁻¹⁰	3,02x10 ⁻¹⁰
2,96	2,28x10 ⁻⁹	1,80x10 ⁻¹⁰	2,80x10 ⁻¹⁰
4,46	1,82x10 ⁻⁹	1,36x10 ⁻¹⁰	1,84x10 ⁻¹⁰
4,90	1,98x10 ⁻⁹	1,20x10 ⁻¹⁰	1,60x10 ⁻¹⁰
5,88	2,16x10 ⁻⁹	1,36x10 ⁻¹⁰	1,76x10 ⁻¹⁰
7,10	1,86x10 ⁻⁹	8,00x10 ⁻¹¹	9,60x10 ⁻¹¹
7,70	2,04x10 ⁻⁹	5,60x10 ⁻¹¹	6,81x10 ⁻¹¹
9,04	1,77x10 ⁻⁹	5,60x10 ⁻¹¹	7,20x10 ⁻¹¹
9,83	1,73x10 ⁻⁹	3,18x10 ⁻¹¹	5,60x10 ⁻¹¹
12,29	1,58x10 ⁻⁹	2,40x10 ⁻¹¹	3,20x10 ⁻¹¹

3.3 ESTUDIO DE LA AGREGACIÓN DE ASFALTENOS.

El mecanismo de agregación de los asfaltos se rige fundamentalmente por las interacciones de dispersión Van der Waals, interacciones electrostáticas entre las cargas moleculares, puentes de hidrogeno de grupos funcionales polares, e interacciones de repulsión estérica, con menores contribuciones derivadas de la transferencia de carga e interacciones débiles inductivas.[47] Una propuesta reciente basada en una revisión de la literatura sugiere que las fuerzas fuertes específicas como las interacciones polares entre heteroátomos o enlaces π entre grupos aromáticos determinan la agregación de los asfaltos. [48]

Las moléculas de asfaltos se aglutinan para formar nanoagregados o partículas de tamaño nanométrico. Estos Nanoagregados se dispersan en el fluido, lo que significa que los sólidos asfálticos de tamaño nanométrico quedan suspendidos

en forma estable en la fase líquida. Las medidas del coeficiente de difusión a diferentes concentraciones de asfalteno pueden proveer información sobre la agregación de estas moléculas.

Los coeficientes de difusión de la muestra y del solvente dependen fuertemente de la concentración de asfaltenos. Para este estudio se usó como referencia interna el solvente con el fin de reducir el impacto de la viscosidad o de cualquier variación de la temperatura y de esta forma obtener datos más robustos, para ellos se calculó la difusión relativa (D_{rel}) definida en la ecuación 9 como:

$$D_{rel} = \frac{D_{Asfalteno}}{D_{Solvente}} \quad \text{[Ecuación 9]}$$

Con los datos del coeficiente de difusión (Tablas 4-6) se calcularon los valores de difusión relativa definida empleando la ecuación 8. Con base a estos coeficientes de difusión relativa, se realizaron gráficas para analizar las tendencias de los valores de difusión en función de la concentración de asfaltenos. La Figura 20 muestra dicha representación para los asfaltenos de Castilla, la Figura 21 para los asfaltenos de Caño Limón y la Figura 22 para los de fondo vacío Caño Limón.

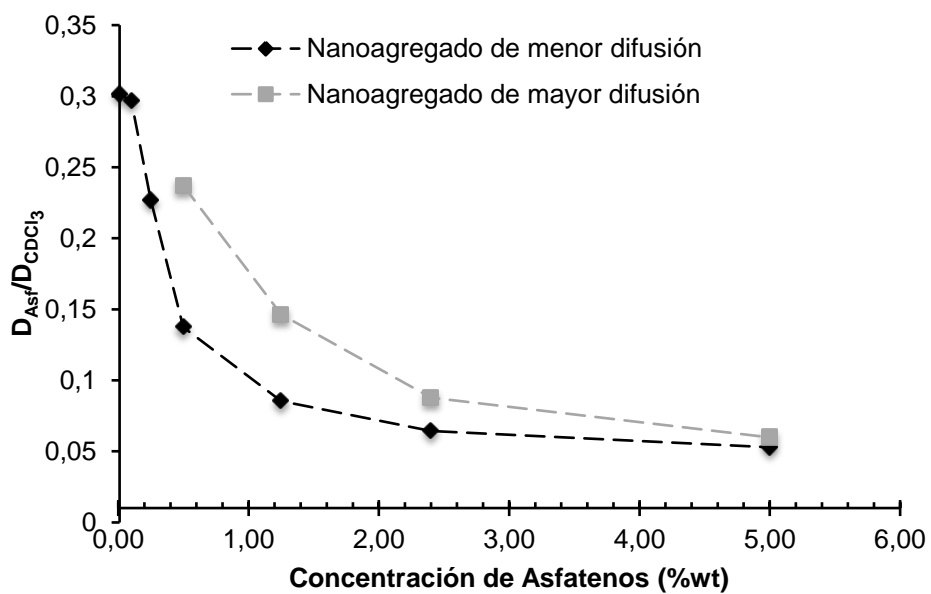


Figura 20. Tendencia de agregación para el asfalto de Castilla.

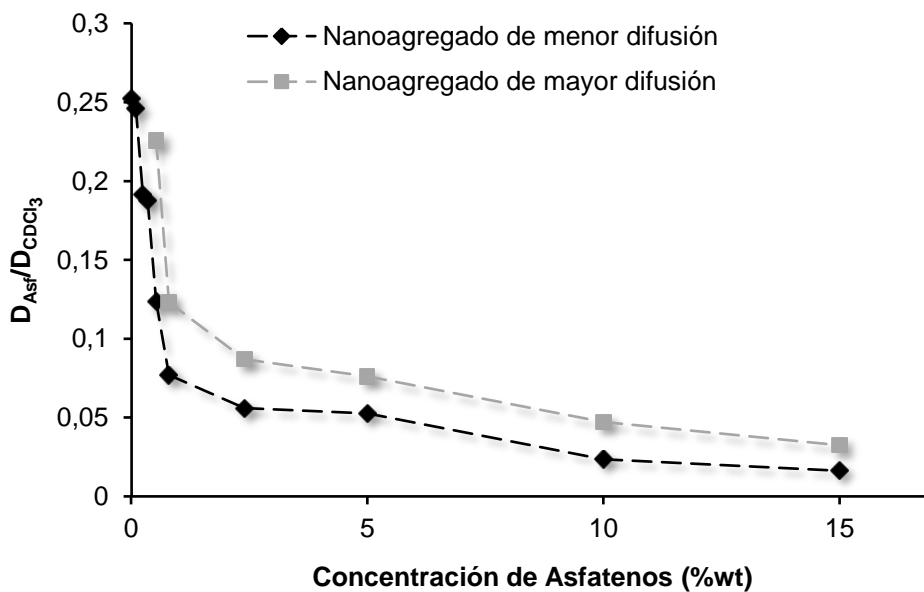


Figura 21. Tendencia de agregación para el asfalto de Caño Limón.

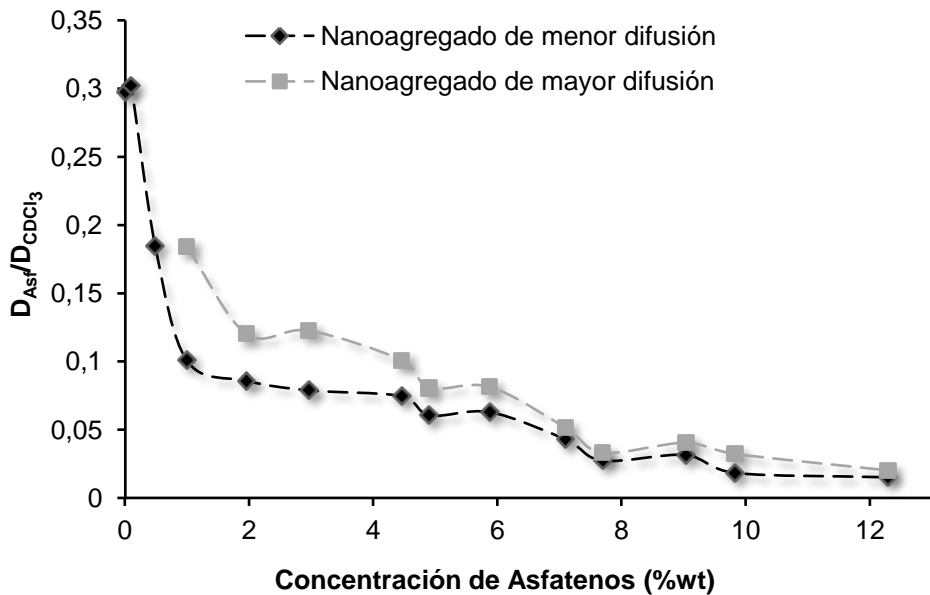


Figura 22. Tendencia de agregación para el asfalto de fondo de vacío Caño Limón.

Para los tres asfentos se observó que a bajas concentraciones (0,01 - 0,1%w), las moléculas de asfalto se encuentran lo suficientemente separadas para no ser influenciadas por otras moléculas. En este rango de concentraciones las interacciones soluto-solvente predominan y determinan el coeficiente de difusión, por tal motivo el coeficiente de difusión se mantienen aproximadamente constante.

En estudios similares realizados por Lisitza *et. al.* [28] y Östlund *et. al.* [49], se reportó que a bajas concentraciones se tienen moléculas de asfentos libres y el incremento de la concentración conlleva a la formación de agregados moleculares, lo que se ve reflejado en el cambio del tamaño molecular y, por tanto, en la constante de difusión registrada para las moléculas de asfalto. En este estudio, se observó un cambio significativo y repentino en el coeficiente de difusión a concentraciones por encima del 0,1%w, el cual puede ser atribuido al inicio de la formación de agregados asfálticos.

Como se puede observar en el comportamiento del asfalteno de Caño Limón y fondo vacío Caño Limón, incrementos en la concentración superiores al 7% no tienen cambio significativos en la constante de difusión, esto puede indicar que las moléculas de agregado son estables en este rango de concentración y que el aumento en la concentración de asfalteno resulta en un incremento en el número de agregados en la solución sin cambios considerables en la dinámica molecular del agregado formado. No se pudo determinar si los asfaltenos de Castilla presentan el mismo comportamiento a altas concentraciones, puesto que para este crudo solo se trabajó hasta una concentración de 5% debido a la cantidad de muestra suministrada.

En todos los experimentos se observó una disminución en el coeficiente de difusión del cloroformo deuterado, esto se debe a que a medida que aumenta la concentración, las grandes y casi estacionarias moléculas de asfaltenos (comparadas con el movimiento Browniano del solvente), obstruyen el paso de las moléculas del solvente lo que influye en la capacidad de difusión de las moléculas de solvente, este efecto es llamado “efecto de obstrucción”.

3.4 DETERMINACIÓN DEL RADIO HIDRODINÁMICO DE MOLÉCULAS DE ASFALTENOS.

La determinación del radio hidrodinámico se llevó a cabo por medio de la ecuación 2, tomando las siguientes consideraciones: la relación $R_{\text{SolV}}/R_{\text{H}}$ tiende a cero debido a que el tamaño de las moléculas de asfalteno es mucho mayor que el de las moléculas de solvente. La forma de las moléculas se tomó como esférica, por tanto la función f_s se vuelve 1. Por lo tanto, a partir de la ecuación 2 se obtiene la ecuación 10:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{CDCl_3} D} \quad [\text{Ecuación 10}]$$

Por medio de esta ecuación se calcularon los radios hidrodinámicos para las concentraciones de 0,1 y 1%w de los tres tipos de asfaltenos, reemplazando los correspondientes datos de difusión D obtenidos y reemplazando los valores de $K_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, $T = 298$ K, $\eta = 5,3 \times 10^{-4}$ Pa s. Los resultados se muestran en la Tabla 7 para los asfaltenos de 0,1%w y en la Tabla 8 para los de 1%w.

Es importante resaltar que, estas concentraciones fueron elegidas debido a que la difusión de las moléculas individuales de asfalto en el régimen diluido de 0,01 a 0,1% permanece constante, se puede decir que en este rango de concentración la difusión corresponde a la de las moléculas individuales de asfaltenos. Con el fin de realizar una comparación de los tres tipos de asfaltenos se eligió una concentración de 1% debido esta es una concentración mínima a la cual los asfaltenos presentan dos zonas de difusión que se pueden discernir mejor debido a la mayor diferencia en los coeficientes de difusión.

Tabla 7. Radios Hidrodinámicos calculados para las moléculas individuales de asfaltenos al 0,1%w.

Asfalto	D_{Solvente} (m^2s^{-1})	D_{Asfalto} (m^2s^{-1})	Radio Hidrodinámico (nm)
Castilla	$2,47 \times 10^{-9}$	$7,08 \times 10^{-10}$	0,58
Fondo de Vacío Caño Limón	$2,77 \times 10^{-9}$	$8,40 \times 10^{-10}$	0,49
Caño Limón	$2,56 \times 10^{-9}$	$7,65 \times 10^{-10}$	0,54

Tabla 8. Radios Hidrodinámicos calculados para los nanoagregados de asfaltenos a 1%w.

Asfalteno	D_{Solvente} (m^2s^{-1})	$D_{\text{Asfalteno}}$ (m^2s^{-1})	Radio Hidrodinámico (nm)
Castilla	$2,83 \times 10^{-9}$	$5,64 \times 10^{-10}$	0,73
		$7,08 \times 10^{-10}$	0,58
Fondo de Vacío Caño Limón	$2,66 \times 10^{-9}$	$3,12 \times 10^{-10}$	1,32
		$4,80 \times 10^{-10}$	0,86
Caño Limón	$2,32 \times 10^{-9}$	$2,71 \times 10^{-10}$	1,52
		$4,00 \times 10^{-10}$	1,03

Los radios obtenidos para los tres asfaltenos concuerdan con el rango de radios reportados por Groenzin y Mullins [50], quienes encontraron rangos de diámetro molecular de asfaltenos de 1 a 2 nm. De igual forma, Akbarzadeh *et al.* [31] encontraron que para suspensiones de asfaltenos en solventes orgánicos, cuando empieza el fenómeno de nanoagregación, los agregados presentan un tamaño de partícula entre 2 y 4 nm. El radio hidrodinámico va aumentando a medida que aumenta la concentración, puesto que las moléculas de asfalteno se asocian, primero en pares y luego en números mayores hasta formar agregados de mayor tamaño. En este estudio se comprobó que a una concentración de 1%w los resultados obtenidos de radio hidrodinámico para los agregados de Caño Limón y fondo vacío Caño Limón son congruentes con el reporte, puesto que los valores encontrados están entre 2 y 4 nm, a la vez que se comprobó el comportamiento de aumento del tamaño de los nanoagregados con el incremento en la concentración.

3.5 ESTIMACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO

Las curvas de calibración realizadas para estimar el peso molecular promedio tanto de los agregados como de los asfaltenos se muestran en las Figuras 23 y 24, realizadas a concentraciones de 0,1 y 1%w de poliestireno, respectivamente.

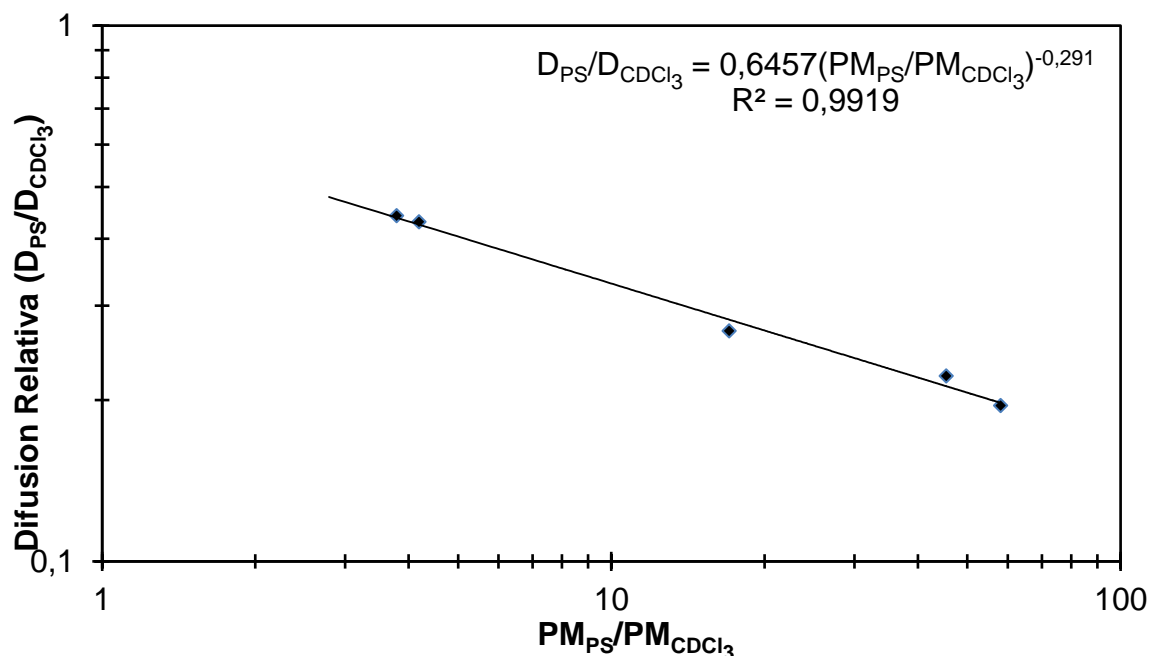


Figura 23. Curva de calibración al 0,1%w de PS para la determinación del peso molecular promedio de asfaltenos

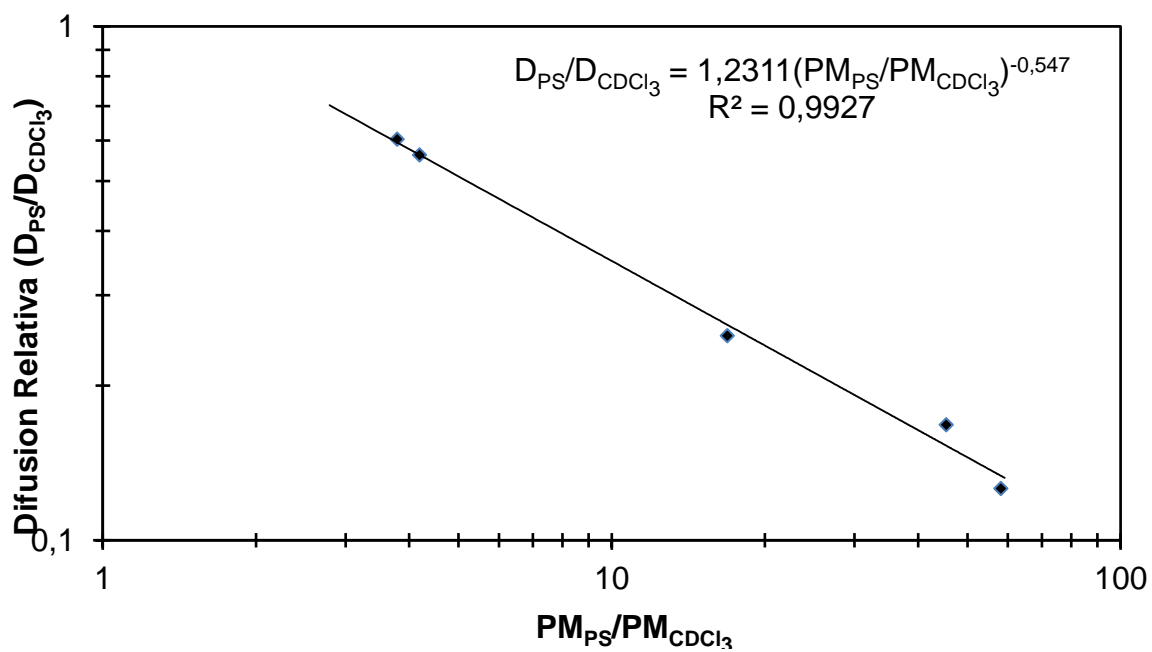


Figura 24. Curva de calibración al 1%w de PS para la determinación del peso molecular promedio de agregados de asfaltenos.

Para calcular el peso molecular promedio se tomaron los valores de difusión relativa de soluciones de asfaltenos preparadas a las concentraciones 0,1 y 1%w. Los datos fueron reemplazados en las ecuaciones obtenidas mostradas en las Figuras 23 y 24 y de esta forma se obtuvo el peso del asfalteno en equivalentes de poliestireno. Las Tabla 9 y 10 muestran los valores de los pesos moleculares para moléculas individuales de asfalteno y nanoagregados, respectivamente.

Tabla 9. Pesos moleculares promedio de las moléculas individuales de asfalteno.

Asfalteno	D_{asf}/D_{ste}	PM (Da)
Castilla	$2,86 \times 10^{-1}$	1966,83
Fondo Vacío Caño Limón	$3,03 \times 10^{-1}$	1620,22
Caño Limón	$2,99 \times 10^{-1}$	1699,87

Tabla 10. Pesos moleculares promedio de los nanoagregados.

Asfalteno	D_{asf}/D_{ste}	PM (Da)
Castilla	$1,99 \times 10^{-1}$	3363,71
Castilla	$2,50 \times 10^{-1}$	2219,61
Fondo Vacío Caño Limón	$1,17 \times 10^{-1}$	8878,31
Caño Limón	$1,80 \times 10^{-1}$	4039,23
Caño Limón	$1,17 \times 10^{-1}$	8920,88
Caño Limón	$1,72 \times 10^{-1}$	4378,09

Se encontró que el peso molecular para la zona de mayor difusión del agregado del asfalteno de Castilla (2219 Da, Tabla 10) es muy cercano al peso molecular reportado para las moléculas individuales de asfalteno (1966 Da, Tabla 9), esto

posiblemente se debe a que a una concentración del 1%, cuando el fenómeno de agregación está comenzando, aún existen moléculas individuales de asfalto. De esta forma, la zona de menor difusión puede corresponder al nanoagregado que empieza a formarse. La concordancia entre los datos de radio hidrodinámico obtenidos para moléculas individuales de asfalto Castilla a 0,1%w y para la zona de mayor difusión encontrada del asfalto Castilla a 1% w, pueden llevar a corroborar parte de esta hipótesis.

El peso molecular promedio obtenido en esta investigación por el método DOSY para el asfalto Castilla es congruente con el valor de 2008 Da, reportado en la literatura por Navarro et al, [21], obtenido a partir de la técnica de cromatografía de exclusión de tamaño (SEC).

El peso molecular registrado para el asfalto de fondo de vacío Caño Limón fue aproximadamente el mismo que el obtenido para el asfalto de Caño Limón, sin embargo hay un ligero cambio en el radio hidrodinámico. Esta diferencia se debe probablemente a que existe un rompimiento de cadenas alifáticas externas al incrementarse la temperatura, durante los dos procesos de destilación a los que es sometido el crudo para obtener el fondo de vacío, sin modificarse el esqueleto estructural de la molécula del asfalto en forma importante.

Debido a que los patrones suministrados para realizar las curvas de calibración abarcan el rango comprendido entre 456 a 7000 Da, los valores de peso molecular promedio obtenidos que estuvieron por fuera de este rango se calcularon por medio de la ecuación de la curva de calibración, suponiendo que el comportamiento de la curva para pesos moleculares ligeramente mayores, sigue la misma tendencia.

3.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DIFUSIÓN.

A partir de experimentos para medir el coeficiente de difusión de los agregados de asfalto fondo de vacío Caño Limón, los cuales se realizaron manteniendo la concentración constante (3,5%w) y variando las temperaturas de medición, se logró evaluar el comportamiento que presentan los agregados cuando las condiciones de temperatura aumentan. Los datos obtenidos por la técnica DOSY se muestran en la Tabla 11 y se representan en la Figura 25 con el fin de observar su comportamiento.

Tabla 11. Coeficientes de difusión corregidos (D) de los agregados del asfalto FVCL 3,5%w obtenidos a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	D _{Ste}	D _{Asf1}	D _{Asf2}	D _{Rel1}	D _{Rel2}
25	2,40x10 ⁻⁹	2,82x10 ⁻¹⁰	3,53x10 ⁻¹⁰	1,18x10 ⁻¹	1,47x10 ⁻¹
30	3,07x10 ⁻⁹	9,61x10 ⁻¹⁰	1,04x10 ⁻⁹	3,12x10 ⁻¹	3,39x10 ⁻¹
35	4,47x10 ⁻⁹	2,29x10 ⁻⁹	2,41x10 ⁻⁹	5,13x10 ⁻¹	5,39x10 ⁻¹
40	7,29x10 ⁻⁹	5,37x10 ⁻⁹	-	7,37x10 ⁻¹	-
45	1,22x10 ⁻⁸	1,01x10 ⁻⁸	-	8,27x10 ⁻¹	-
50	2,01x10 ⁻⁸	1,73x10 ⁻⁸	-	8,60x10 ⁻¹	-

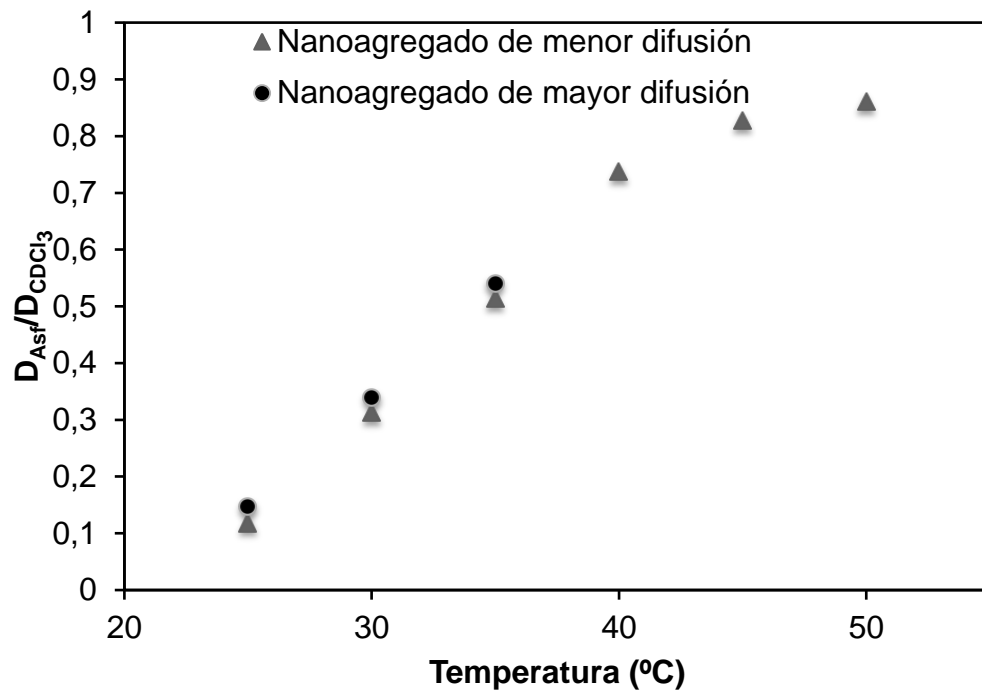


Figura 25. Representación de los coeficientes de difusión relativa de los agregados del asfalto FVCL 3,5%w en función de la temperatura.

Como se puede observar en la Figura 25, un aumento en la temperatura conlleva a un aumento en la difusión relativa tanto del asfalto como del cloroformo deuterado. Este comportamiento proporcional puede deberse a que un aumento de la temperatura involucra un incremento en la energía de las moléculas y por lo tanto mayor movimiento y desplazamientos más rápidos. Además, la temperatura también puede ocasionar un efecto de “desagregación” que ocurre cuando disminuyen las interacciones entre las moléculas de asfaltenos y estos tienden a separarse, esto puede afirmarse debido a que, a altas temperaturas, los espectros no presentan las señales correspondientes a los agregados obteniendo mayores valores de coeficiente de difusión.

Se observó que, a las temperaturas trabajadas, a valores entre 25°C y 40°C la difusión mantiene una tendencia lineal, sin embargo, por encima de 45°C la linealidad se pierde al obtener valores de difusión menores de los esperados. Esta

disminución en los coeficientes de difusión puede ser atribuida a fenómenos de convección dentro de la solución. En la convección el solvente se evapora y se condensa en la parte superior del tubo que contiene la muestra y se desliza por las paredes de este de vuelta a la solución, este reflujo introduce un flujo que transporta calor entre zonas de diferentes temperaturas y circula debido a las diferencias de densidades que resultan del gradiente de temperaturas en el fluido. Al variar las densidades y temperaturas por causa de este fenómeno se alteran las medidas de difusión.

Por otra parte, cuando las temperaturas de trabajo están muy cercanas al punto de ebullición del solvente este puede evaporarse provocando un aumento en la concentración de la solución de asfalto involucrando lecturas erróneas de bajos coeficientes de difusión.

4. CONCLUSIONES

- Por medio de la técnica de RMN ^1H DOSY se logró identificar la presencia de asfaltenos, agregados de asfaltenos, el disolvente, y compuestos que se encuentran como remanentes del proceso de extracción, separados a partir de sus diferentes coeficientes de difusión.
- Se observó que los coeficientes de difusión del solvente y los asfaltenos dependen fuertemente de la concentración en la que estos fueron preparados. Así, el incremento en la concentración conlleva a la formación de nanoagregados de asfaltenos de mayor peso molecular que presentan decrecimiento en las constantes de difusión.
- En los diferentes espectros de RMN ^1H -DOSY de los tres tipos de asfaltenos: Castilla, Caño Limón y fondo de vacío Caño Limón, se observó que, a bajas concentraciones (0,01 - 0,1%w), los asfaltenos forman un sistema polidisperso constituido por moléculas individuales de asfalteno, mientras que, al aumentar la concentración se generan dos tipos de nanoagregados de asfaltenos, uno de mayor y otro de menor difusión. Una separación clara en la difusión entre las dos clases de nanoagregados fue observada a concentraciones de 1% w en adelante, reflejando el comienzo de la agregación.
- Se encontró que, a baja concentración de asfaltenos, los coeficientes de difusión permanecen constantes porque solo las interacciones soluto-solvente determinan la difusión. Sin embargo, en las muestras de mayor concentración (superiores a 1%w en CDCl_3), las interacciones soluto-soluto predominan conllevando al proceso de agregación, esto involucra una caída del coeficiente de difusión tanto del soluto como del solvente debido al “efecto de obstrucción”.

- A partir de los valores de coeficiente de difusión se logró estimar el radio hidrodinámico de las moléculas individuales de asfaltenos y nanoagregados. Se encontró que las moléculas de asfaltenos se asocian para formar agregados de tamaño nanométrico. El radio hidrodinámico va aumentando a medida que aumenta la concentración para los tres tipos de asfaltenos. Se obtuvieron moléculas de asfalteno de diámetros entre 1 y 2 nm y agregados entre 1.5 y 3 nm, resultados que concuerdan con los reportados en la literatura.
- A partir de las curvas de calibración con patrones de poliestireno, se estimó que las moléculas de asfalteno Castilla presentan mayor peso molecular (1966 Da) lo que fue coherente con el peso reportado en la literatura de 2008 Da, mientras que los asfaltenos Caño Limón y fondo de vacío Caño Limón presentan pesos moleculares similares (1620 y 1699 Da respectivamente). Adicionalmente, se encontró que el peso molecular para la zona de mayor difusión del agregado del asfalteno Castilla es muy cercano al peso molecular reportado para las moléculas individuales de este, lo que podría indicar que a una concentración del 1%w para este asfalteno el fenómeno de agregación se encuentra en su etapa inicial.
- Se obtuvo que el comportamiento de difusión que presentan los agregados del asfalteno de fondo de vacío Caño Limón al 3.5%w es directamente proporcional a la temperatura, lo cual se explica en el incremento de energía y por ende de movilidad de las moléculas. La temperatura también puede ocasionar un efecto de “desagregación”. A temperaturas superiores a 45°C la disminución en los coeficientes de difusión fue atribuida a fenómenos de convección dentro de la solución.

5. RECOMENDACIONES

Los resultados del estudio anteriormente presentado muestran el gran potencial de RMN ¹H-DOSY para la determinación de tamaño molecular y peso molecular promedio de moléculas de asfaltenos Colombianos y sus nanoagregados. Aunque los resultados de las curvas de calibración muestran un buen factor de correlación, se recomienda que estas sean evaluadas y ampliar el rango de peso molecular al que fueron realizadas con el fin de determinar con mayor precisión el peso molecular de los agregados de menor difusión de asfaltenos de Caño Limón y de Fondo de vacío Caño Limón.

Es necesario realizar un estudio de mayor profundidad para comprender el mecanismo de agregación a partir de las interacciones estructurales, así como el estudio de la difusión en solventes con mayor punto de ebullición que permitirán determinar más a fondo el comportamiento de la difusión de asfaltenos al incrementar la temperatura.

Debido a la baja disponibilidad de asfalteno Castilla se recomienda en estudios posteriores aumentar el rango de concentración evaluado, con el fin de estudiar el comportamiento de agregación de dicho asfalteno en forma más detallada.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. DURAND, Emmanuelle. et al. “¹H DOSY NMR: An effective technique to investigate asphaltenes behavior” EUROMAR 2008. Poster: AC-14
2. DURAND, Emmanuelle. et al. “Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance”. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) pp: 16266-16276
3. DELGADO, José G. “ASFALTENOS Composición, Agregación. Precipitación”. Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela 2006. pp: 3-12
4. ACEVEDO, Sócrates; ESCOBAR, Gastón; RANAUDO, María; RIZZO, Aniello. “Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes”. *Fuel* 77 (1998) pp: 853-858
5. ROMERO, Carmen; GOMEZ, Alberto. “Determinación del peso molecular de asfaltenos”. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 26 (1999) pp: 279-284
6. COBAS, J.; MARTIN-PASTOR, M. “A homodecoupled diffusion experiment for the analysis of complex mixtures by NMR”. *Journal of Magnetic Resonance* 171 (2004) pp: 20-24
7. ARAUJO DE SOUZA, Alexandre; LAVERDE JR., Antonio. “Aplicacao da Espectroscopia de Ressonancia Magnetica Nuclear para estudos de Difusao Molecular em liquidos: a tecnica DOSY”. *Quim. Nova* 25 (2002) pp: 1022-1026
8. OVENDEN, Simon; BOURNE, David. “The Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY) Pulse Sequence and Defence Applications”. Human Protection and Performance Division Defence Science and Technology Organisation (2008) pp: 3-18
9. JOHNSON Jr, C. “Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications”. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 34 pp: 203-256
10. HUO, R.; WEHRENS, R.; VAN DUYNHOVEN, J.; BUYDENS, L. “Assessment of techniques for DOSY NMR data processing”. *Analytica Chimica Acta* 490 (2003) pp: 231-251

11. SILVA, R.; SEIDL, P.; MENEZES, S.; TAIXEIRA, M. "¹H and ¹³C NMR for Determining Average Molecular Parameters of Asphaltenes from Vacuum Residue Distillation". *Ann. Magn. Reson.* 3 (2004) pp: 63–67
12. NILSSON, Mathias. "The DOSY Toolbox: A new tool for processing PFG NMR diffusion data". *Journal of Magnetic Resonance* 200 (2009) pp: 296-302
13. KLAUS, Altgelt. MIECZYSLAW, Boduszynski. "Composition and analysis of heavy petroleum fractions"
14. BUENO, A; GUIZA, G. "Determinación del número de octano en gasolinas colombianas por RMN-¹H" Tesis Pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander 2001 pp: 24-35
15. MELÉNDEZ, L.; LACHE, A. "Predicción del Análisis SARA De Crudos Colombianos Aplicando Espectroscopia FTIR-ATR y Métodos Quimiométricos" Tesis Pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander 2010 pp: 24-28
16. HOFFMAN, R. V. Organic Chemistry: An intermediate text. 2nd Edition. *Wiley Interscience. New Jersey* (2004), 489 p.
17. MOLINA, Daniel. "Composición Molecular promedio de crudos Colombianos y sus fondos de vacío y asfaltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado" Tesis Doctorado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander (2008) pp: 23-35
18. DURAND, Emmanuelle. et al. "Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation". *Energy & Fuels* 24 (2010) pp: 1051-1062
19. MULLINS, Oliver. "The Modified Yen Model". *Energy & Fuels* 24 (2010) pp: 2179–2207
20. CARBOGNANI, Lante; ROGEL, Estrella. "Solid Petroleum Asphaltenes Seem Surrounded by Alkyl Layers". *Rev. Petroleum Science and Technology Vol. 21* (2003) pp. 537-556.
21. NAVARRO, Lina; ALVAREZ, Mario; GROSSO Luis; NAVARRO Uriel. "Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular". *Rev. CT&F Ciencia Tecnología y Futuro Vol 2* (2004) pp: 53-67
22. ÖSTLUND, Jenny-Ann; ANDERSSON, Sven-Ingvar; NYDEN, Magnus. "Studies of asphaltenes by the use of pulsed-field gradient spin echo NMR". *Fuel* 80 (2001) pp: 1529-1533

- 23.** ROGEL, Estrella. "Asphaltene Aggregation: A Molecular Thermodynamic Approach". *Lagmuir*, Vol. 18 (2002) pp: 1928-1937
- 24.** MULLINS, Oliver C. "Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics". *SPE Journal* (2008)
- 25.** DURAND, Emmanuelle. et al. "¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes". *Energy & Fuels* 22 (2008) pp: 2604-2610
- 26.** MURGICH, Juan; STRAUSZ, Otto. "Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the athabasca oil". *Rev. Petroleum science and technology vol. 19* (2001) pp: 231-243
- 27.** MULLINS Oliver C, SHEU Eric Y. "Structure and dynamics of asphaltenes". Plenum Press, New York (1998). pp. 1-20
- 28.** LISITZA, Natalia; FREED, Denise; SEN, Pabitra; SONG, Yi-Qiao. "Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR)". *Energy & Fuels* 23 (2009); pp: 1189-1193
- 29.** CAILLOL, Noémie; VERSTRAETE, Jan; BARRÉ, Loïc; QUOINEAUD, Anne-Agathe "A fuller characterisation for a better understanding of instability risks of heavy petroleum products". *11th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling* (2010). Poster: P1-5.
- 30.** SHARMA B. K et al. "Structural Characterization of Asphaltenes and Ethyl Acetate Insoluble Fractions of Petroleum Vacuum Residues". *Petroleum Science and technology* 25 (2007). pp: 121-139
- 31.** AKBARZADEH, Kamran et al. "Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial". *Oilfield Review* 19 (2007). pp: 24-47
- 32.** MARTINEZ, Juan Crisostomo. "Cincuenta años de resonancia Magnética Nuclear". *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 21 (1997) pp: 335-345
- 33.** POVEDA, Juan. "Caracterización Estructural De Fracciones Pesadas Del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas" Tesis Pregrado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander (2000) 88p
- 34.** DELSUC, Marc et al. "L'expérience DOSY, une puissante méthode RMN pour l'analyse de mélanges complexes et la détection de traces" *Spectra Analyse No 240* (2004)pp: 25-32

- 35.** SHROT, Yoav; FRYDMAN, Lucio. "Single-scan 2D DOSY NMR spectroscopy". *Journal of Magnetic Resonance* 195 (2008) pp: 226-231
- 36.** SEBASTIAO, Rita; PACHECO, Carlos; BRAGA, J.; PILÓ-VELOSO, Dorila. "Diffusion coefficient distribution from NMR-DOSY experiments using Hopfield neural network". *Journal of Magnetic Resonance* 182 (2006) pp: 22-28
- 37.** WEIBIN, Li. et al. "Physically Separated References for Diffusion Coefficient-Formula Weight (D-FW) Analysis of Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy (DOSY) in Water". *Organic Letters* 12 (2010) pp: 2698-2701
- 38.** KERSSEBAU, Raine. "DOSY and diffusion by NMR". *A tutorial for TopSpin 2.0 Version 2.0* (2004) pp: 4-31
- 39.** PRICE, William. "Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects". *Concepts Magn. Reson.* 10 pp: 197-237
- 40.** HUO, Ruifen "Processing DOSY NMR data by chemometric methods". PhD Thesis. Nijmegen (2006) pp: 2-30
- 41.** MORRIS, G.A. Reference Deconvolution, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Eds.), *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Chichester, John Wiley & Sons Ltd, (2002): pp. 125-131.
- 42.** NILSSON, Mathias. "The DOSY Toolbox: A new tool for processing PFG NMR diffusion data". *Journal of Magnetic Resonance* 200 (2009) pp: 296–302.
- 43.** ANTALEK, Brian. "Using Pulsed Gradient Spin Echo NMR for Chemical Mixture Analysis: How to Obtain Optimum Results". *Concepts in Magnetic Resonance* 14 (2002) pp: 225-258
- 44.** DELSUC, M.; MALLIAVIN, T. "Maximum Entropy Processing of Dosy NMR Spectra". *Anal. Chem.* 70 (1998) pp: 2146-2148
- 45.** PRICE, William. "Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects." *Concepts in Magnetic Resonance* 10 (1998) pp: 197-237
- 46.** GOTTLIEB, H.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. "NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities" *J. Org. Chem.* 62 (1997) pp: 7512-7515
- 47.** MURGICH, J. "Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins" *Petroleum Science and Technology.* 20 (2002) pp: 983-997.

- 48.** PORTE, G.; ZHOU, G.; LAZZERI, V. "Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation," *Langmuir*. 19 (2003): pp: 40-47.
- 49.** ÖSTLUND, J.; LÖFROTH, J.; HOLMBERG, K.; NYDEN, M. "Flocculation Behavior of Asphaltenes in Solvent/Nonsolvent Systems". *Journal of Colloid and Interface Science* 253 (2002) pp: 150-158
- 50.** GROENZIN, Henning; MULLINS, Oliver. "Asphaltene Molecular Size and Structure". *J. Phys. Chem. A*. 103 (1999) pp: 11237-11245

BIBLIOGRAFIA

ACEVEDO, Sócrates; ESCOBAR, Gastón; RANAUDO, María; RIZZO, Aniello. "Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes". *Fuel* 77 (1998) pp: 853-858

ANTALEK, Brian. "Using Pulsed Gradient Spin Echo NMR for Chemical Mixture Analysis: How to Obtain Optimum Results". *Concepts in Magnetic Resonance* 14 (2002) pp: 225-258

ARAUJO DE SOUZA, Alexandre; LAVERDE JR., Antonio. "Aplicacao da Espectroscopia de Ressonancia Magnetica Nuclear para estudos de Difusao Molecular em liquidos: a tecnica DOSY". *Quim. Nova* 25 (2002) pp: 1022-1026

DELGADO, José G. "ASFALTENOS Composición, Agregación. Precipitación". Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela 2006. pp: 3-12

DELSUC, Marc et al. "L'expérience DOSY, une puissante méthode RMN pour l'analyse de mélanges complexes et la détection de traces" *Spectra Analyse No 240* (2004)pp: 25-32

DELSUC, Marc.; MALLIAVIN, T. "Maximum Entropy Processing of Dosy NMR Spectra". *Anal. Chem.* 70 (1998) pp: 2146-2148

DURAND, Emmanuelle. et al. "¹H DOSY NMR: An effective technique to investigate asphaltenes behavior" EUROMAR 2008. Poster: AC-14

DURAND, Emmanuelle. et al. "Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by 1H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance". *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) pp: 16266-16276

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

GROENZIN, Henning; MULLINS, Oliver. "Asphaltene Molecular Size and Structure". *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) pp: 11237-11245

KERSSEBAU, Raine. "DOSY and diffusion by NMR". *A tutorial for TopSpin 2.0 Version 2.0* (2004) pp: 4-31

LISITZA, Natalia; FREED, Denise; SEN, Pabitra; SONG, Yi-Qiao. "Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR)". *Energy & Fuels* 23 (2009); pp: 1189-1193

MOLINA, Daniel. "Composición Molecular promedio de crudos Colombianos y sus fondos de vacío y asfaltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado" Tesis Doctorado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander (2008) pp: 23-35

MULLINS Oliver C, SHEU Eric Y. "Structure and dynamics of asphaltenes". Plenum Press, New York (1998). pp. 1-20

MULLINS, Oliver C. "Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics". *SPE Journal* (2008)

MULLINS, Oliver. "The Modified Yen Model". *Energy & Fuels* 24 (2010) pp: 2179–2207

MURGICH, J. "Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins" *Petroleum Science and Technology*. 20 (2002) pp: 983-997.

NAVARRO, Lina; ALVAREZ, Mario; GROSSO Luis; NAVARRO Uriel. "Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular". *Rev. CT&F Ciencia Tecnología y Futuro Vol 2* (2004) pp: 53-67

NILSSON, Mathias. "The DOSY Toolbox: A new tool for processing PFG NMR diffusion data". *Journal of Magnetic Resonance* 200 (2009) pp: 296-302

ÖSTLUND, Jenny-Ann; ANDERSSON, Sven-Ingvar; NYDEN, Magnus. "Studies of asphaltenes by the use of pulsed-field gradient spin echo NMR". *Fuel* 80 (2001) pp: 1529-1533

PRICE, William. "Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part II. Experimental Aspects." *Concepts in Magnetic Resonance* 10 (1998) pp: 197-237

ROMERO, Carmen; GOMEZ, Alberto. "Determinación del peso molecular de asfaltenos". *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 26 (1999) pp: 279-284