

**SEPARACIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE  
UN CRUDO PESADO COLOMBIANO MEDIANTE TÉCNICAS  
ESPECTROSCÓPICAS**

**DIANA MARCELA ARIZA MOLINA**

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

**2016**

**SEPARACIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE  
UN CRUDO PESADO COLOMBIANO MEDIANTE TÉCNICAS  
ESPECTROSCÓPICAS.**

**DIANA MARCELA ARIZA MOLINA**

**Trabajo de Grado para optar al título de Químico**

**Director**

**JUAN CARLOS POVEDA JARAMILLO**

**Químico, *Ph.D.***

**Co-Directora**

**LEIDY XIMENA CALDERÓN CASCAVITA**

**Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2016**

**DEDICADO A:**

*Ana Jesús, mi abuela, quien vio el principio pero no alcanzó a ver el final.*

*Yolanda, Myriam y Jaime, mis Padres, mi ejemplo a seguir, sencillamente tres  
diferentes amores que me acompañarán por siempre.*

*A mi Familia Ariza y Familia Moreno Ortíz por brindarme su apoyo y confianza  
cuando más lo necesitaba.*

*A mi esposo David e hija Gabriela por ser mi motivación, mi motor, mi polo a tierra  
y mi más grande inspiración. LOS AMO*

## AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos:

A Juan Carlos Poveda Jaramillo, Director de este proyecto de investigación, por sus correcciones y aportes.

A Leydi Ximena Calderón Cascavita, por su constante colaboración como Codirectora del presente trabajo y por ser una excelente compañera en el LEAM.

A la Universidad Industrial de Santander sede central y Parque Tecnológico Guatigará por la toma de los espectros IR-FT, RAMAN, MALDI-MS y RMN ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ).

A la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá por su colaboración desinteresada en el Análisis elemental de las muestras.

A mis compañeros del LEAM y RMN por sus aportes.

A mis amigos Químicos e Ingenieros Químicos, y a Dayan y Silvia por su amistad.

A mis compañeros del Laboratorio de estudios ambientales de la Universidad Pontificia Bolivariana, gracias por la experiencia de compartir y aprender al lado de personas tan excepcionales.

A mi familia por apoyarme incondicionalmente cuando decidí volver a empezar en muchos aspectos de mi vida y finalmente a él que de una u otra forma siempre ha estado y por siempre estará ahí.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	16
<b>1. MARCO DE REFERENCIA Y ANTECEDENTES</b>	18
1.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS	18
1.1.1 Petróleo.	18
1.1.2 Clasificación del petróleo.	18
1.1.2.1 Composición química.	18
1.1.2.2. Gravedad API y viscosidad	20
1.2 GENERALIDADES CRUDO RUBIALES	23
1.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS	24
1.4 RESINAS Y ASFALTENOS	25
1.5 ROL DE LAS RESINAS EN LA ESTABILIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS	28
1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	32
1.7 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE HIDROCARBUROS POR RMN.	39
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	41
<b>3. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN</b>	42
<b>4. OBJETIVOS</b>	43
4.1 OBJETIVO GENERAL	43
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
<b>5. PARTE EXPERIMENTAL</b>	44

5.1 OBTENCIÓN Y SEPARACIÓN DE FRACCIONES	44
5.1.1. Precipitación de los asfaltenos	44
5.1.2 Fraccionamiento de los maltenos	45
5.2 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN	46
5.2.1 Espectroscopia infrarroja (IR-TF).	46
5.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .	46
5.2.3 Análisis Elemental.	47
5.2.4 Espectroscopia RAMAN	48
5.2.5 Espectrometría de Masas MALDI.	48
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>50</b>
6.1 ANÁLISIS ELEMENTAL.	50
6.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI.	51
6.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR-TF).	54
6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.	59
6.5 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$	60
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>77</b>
<b>8. RECOMENDACIONES</b>	<b>79</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>80</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Relación entre la viscosidad y la temperatura de crudos pesados	22
Figura 2. Ubicación geográfica campo Rubiales	24
Figura 3. Fraccionamiento SARA	25
Figura 4. Modelos estructurales hipotéticos de asfaltenos (a) y resinas (b)	28
Figura 5. Relación resina/asfalteno. a) El efecto de resinas en asfaltenos, proporcionan repulsión estérica, protegiéndolos frente a la agregación y posterior precipitación. b) Asfaltenos desprotegidos generando agregación debido a una disminución en la fracción de resinas.	31
Figura 6. Localización de las bandas D1 y G en el espectro de Raman típico para asfaltenos	35
Figura 7. Efecto de la presencia del campo magnético sobre los núcleos de los átomos.	38
Figura 8. Composición elemental (%) resinas T y resinas SF-T	50
Figura 9. Espectro MALDI-TOF. (a) Resinas T. (b) resinas SF-T	52
Figura 10. Espectro IR-TF de resinas. a) Resinas T. b) Resinas SF-T	54
Figura 11. Deconvolución del espectro IR-TF de las resinas T. a) Región C-H. b) Región C-C. c) Región F.Plano	56
Figura 12. Deconvolución del espectro IR-TF de las resinas SF-T. a) Región C-H. b) Región C-C. c) Región F.Plano	57
Figura 13. Deconvolución Espectros Raman. a) Resinas T. b) Resinas SF-T	59
Figura 14. Espectro RMN- <sup>1</sup> H Resinas T	60
Figura 15. Espectro RMN- <sup>1</sup> H Resinas SF-T	61
Figura 16. Espectro RMN- <sup>13</sup> C Resinas T	63
Figura 17. Espectro RMN- <sup>13</sup> C Resinas SF-T	63

Figura 18. a) Relación <i>CparHpar</i> vs Número de carbonos. b) Diferencias valores calculados metodologías Abu-Dagga vs Poveda.	70
Figura 19. Estructura representativa para Resinas T	71
Figura 20. Estructura representativa para Resinas SF-T	72
Figura 21. Disposición 3D molécula Resina T. a) Representación Software HyperChem Professional 7.5 b) Representación Software Chem3D 15.0	74
Figura 22. Disposición 3D molécula Resina t. a) Representación Software HyperChem Professional 7.5 b) Representación Software Chem3D 15.0	75

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su composición química.	20
Tabla 2. Gravedad °API distintos crudos	21
Tabla 3. Características fisicoquímicas crudo Rubiales	24
Tabla 4. Valores reportados por Elsharkawy <i>et al.</i> , Buenrostro-Gonzalez <i>et al.</i> , Langhoff <i>et al.</i> , ,Christy <i>et al.</i> y Borrego <i>et al.</i> .	33
Tabla 5. Algunas características de los núcleos	37
Tabla 6. Parámetros instrumentales para la adquisición de espectros RMN- <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C de resinas T y SF-T	47
Tabla 7. Parámetros instrumentales para la adquisición de espectros RAMAN de resinas T y SF-T	48
Tabla 8. Distribución de peso molecular en las fracciones de resina	51
Tabla 9. Número promedio de átomos fracciones resinas.	53
Tabla 10. Señales características de los espectros de IR para las fracciones de resinas T y resinas SF-T	55
Tabla 11. Áreas integradas de las señales de interés de los espectros IR-TF	57
Tabla 12. Parámetros moleculares calculados a partir de las áreas IR	58
Tabla 13. Diámetro de las láminas aromáticas de las fracciones de resina	59
Tabla 14. Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN- <sup>1</sup> H para resinas T y SF-T	61
Tabla 15. Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN- <sup>13</sup> C para resinas T y SF-T	64
Tabla 16. AMP's calculados fracciones Resinas T y SF-T	65
Tabla 17. Propiedades físico-químicas Resinas T	71
Tabla 18. Propiedades físico-químicas Resinas SF-T	72

Tabla 19. Cálculos antes y después optimización de la geometría de la molécula.

76

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Áreas integradas normalizadas * 100 (RMN- <sup>1</sup> H).	88
Anexo B Áreas integradas normalizadas * 100 (RMN- <sup>13</sup> C).	90
Anexo C Áreas integradas normalizadas * 100 (RMN- <sup>13</sup> C).	91

## RESUMEN

**TÍTULO:** SEPARACIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS\*.

**AUTOR:** DIANA MARCELA ARIZA MOLINA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Asfaltenos, Resinas, EA, FT-IR, RAMAN, RMN-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C, MALDI-MS, crudo pesado, parámetros moleculares.

### DESCRIPCIÓN

Un crudo pesado colombiano fue fraccionado (SARA) usando las normas ASTM D6560-12<sup>1</sup> para la obtención de asfaltenos y D4124-01<sup>2</sup> para el fraccionamiento de maltenos. Las resinas Totales (T) fueron a su vez subfraccionadas usando cloroformo para obtener la fracción SF-T. Estas fracciones (RT y SF-T) fueron caracterizadas por análisis elemental (EA), espectrometría de masas tipo MALDI (MALDI-MS), y espectroscopias Raman (RS), infrarroja (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C.

Con base en la caracterización espectroscópica de las muestras, se propuso un conjunto de parámetros moleculares, que permitieron proponer un grupo hipotético de estructuras moleculares representativas de las muestras de resinas; en donde se evidenciaron anillos aromáticos policondensados y fusionados con heteroátomos tales como O y S. El contenido de nitrógeno se descartó dentro de la estructura debido a los bajos contenidos en porcentaje en el análisis elemental.

Se encontró que las resinas T son la fracción más aromática, conformada por un núcleo de condensación, seis anillos aromáticos que incluyen una estructura de tipo dibenzotiofeno, tres nafténicos, dos grupos cetónicos y dos grupos hidroxilo, aparte de tres cadenas laterales con aproximadamente cinco carbonos por cadena. Por otro lado, las resinas SF-T fueron la fracción menos aromática, con dos núcleos de condensación, cuatro anillos aromáticos y tres nafténicos, su contenido de oxígeno se encuentra representado en un grupo cetónico y un grupo hidroxilo, presenta además dos cadenas laterales con un promedio de cuatro carbonos por cadena y una estructura de tipo dibenzotiofeno

Finalmente se optimizó la geometría estructural de las moléculas promedio mediante el programa HyperChem Professional 15.0, observando una disminución en los valores de energía y gradiente para una de ellas.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo; Co-Directora: Leidy Ximena Calderón Cascavita

## SUMMARY

**TITLE:** BREAKING-UP, DIVISION AND CHARACTERIATION OF RESINS FROM A COLOMBIAN CRUDE PETROLEUM TROUGH SPECTROSCOPIC TECHNIQUES<sup>\*</sup>.

**AUTHOR:** DIANA MARCELA ARIZA MOLINA<sup>\*\*</sup>

**KEYWORDS:** Asphaltenes, Resins, EA, FT-IR, RAMAN, RMN-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C, MALDI-MS, crude petroleum, molecular parameters.

### DESCRIPTION

A Colombian crude petroleum was fractioned (SARA) using the ASTM D6560-121 standard, to obtain Asphaltenes and D4124-012, for the fractioning of malthene. The total resins (T) were in turn fractioned using chloroform to obtain the SF-T fraction. These fractions (RT and SF-T) were chracterized by elemental analysis (EA), mass spectrometry of MALDI type (MALDI-MS), and Raman Spectroscopy (RAMAN), Infrared (FT-IR) and nuclear magnetic resonance and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C.

With the spectroscopic characterization of the sampling, it was created a set of molecular parameters, that allowed to come up with a hypothetic representative group of molecular structures from the Resins sampling; in those structures were found fused and polycondensates aromatic rings with hetero-atoms such as O and S. The nitrogen content was discarded in the structure because of the lower percentage levels in the elemental analysis.

There was found that the resins T are the most aromatic fraction, conformed by a condensation nucleus, six aromatic rings wich included one dibenzothiophene structure, three naphthenic structure, two ketone groups and two hydroxyl groups, aside from three lateral chains with about five carbons per chain. Instead, the SF-T resins were the less aromatic fraction.

Finally, the molecular structural geometry of the average Molecules was optimized through the HyperChem Professional 15.0 appliction, watching a decline in the vaues of Energy and gradient for one of them.

---

<sup>\*</sup> Research work

<sup>\*\*</sup> Santander Industrial University. Science Faculty. Chemistry School. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo; Co-Director: Leidy Ximena Calderón Cascavita

## INTRODUCCIÓN

En Colombia, gran parte de las exportaciones y los ingresos de la nación están relacionados con la industria petrolera, por lo que resulta indispensable mantener la relación entre demanda y producción. Teniendo en cuenta lo anterior y analizando el panorama a nivel global, es necesario fortalecer el conocimiento acerca de los crudos pesados y sus fracciones; dando pautas a las grandes petroleras para plantear nuevas metodologías, que permitan un mayor aprovechamiento de los crudos no convencionales que actualmente se producen en el mundo.

Los crudos no convencionales, caracterizados por ser pesados y extrapesados son altamente viscosos y difíciles de explotar, transportar y refinar; aportando actualmente más del 85% de las reservas totales de petróleo a nivel mundial. Se caracterizan además, por estar compuestos en su mayoría por un considerable contenido de fracciones de resinas y asfaltenos, en donde se encuentran concentradas la mayor parte de los metales (Ni, V) y heteroátomos (S, N, O) presentes en los crudos.

A lo largo de los últimos treinta años, los asfaltenos han despertado un interés particular, debido a que son la parte más pesada y compleja en un crudo. Se estima además, que sus componentes se pueden agregar y precipitar en los sistemas de producción y transporte, lo cual tiene un impacto económico significativo, siendo objeto de diversas investigaciones. Sin embargo las resinas no han sido estudiadas tan extensivamente a pesar del reconocimiento general de que pueden estabilizar y/o desestabilizar los asfaltenos en el crudo.

En el presente trabajo de investigación se separaron las resinas (RT) y posterior subfracción SF-T de un crudo pesado colombiano mediante cromatografía en columna bajo condiciones de gradiente de polaridad. Finalmente la fracción RT y subfracción SF-T se caracterizaron molecularmente por medio de espectrometría de masas tipo MALDI, espectroscopias infrarrojo IR-FT, Raman, resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Finalmente se determinó el contenido de C, H, N, O y S mediante análisis elemental.

Este trabajo se basó en el artículo “***Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy***”<sup>1</sup>, para calcular los Parámetros Moleculares Promedio o AMP's de su abreviatura en inglés (Average Molecular Parameters). Parte de la importancia del trabajo citado radica en que a partir de la información obtenida es posible proponer un conjunto de parámetros que caractericen estructuralmente la fracción estudiada; contribuyendo a entender el comportamiento de las fracciones en estudio.

---

<sup>1</sup> POVEDA, J. C.; MOLINA, D. R. Average Molecular Parameters of Heavy Crude Oils and Their Fractions Using NMR Spectroscopy. J. Pet. Sci. Eng. 2012, 84-85, 1–7.

## 1. MARCO DE REFERENCIA Y ANTECEDENTES

### 1.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS

**1.1.1 Petróleo.** Mezcla compleja de hidrocarburos y compuestos orgánicos con la presencia de heteroátomos, de polaridad y peso molecular variable<sup>2</sup>. Está presente en la naturaleza como un líquido móvil de color amarillento, que puede llegar a tener el aspecto de un material semisólido de color negro<sup>3</sup>.

El petróleo y el gas se generaron, a partir de residuos de material orgánico (Bacterias, fitoplancton, zooplancton y plantas superiores), que a lo largo de miles de años sufrieron una transformación fisicoquímica, dando lugar a una acumulación en mantos de roca de porosidad variable, conocidos como yacimientos<sup>4</sup>.

**1.1.2 Clasificación del petróleo.** Los crudos se pueden clasificar de acuerdo a su composición química, gravedad API o su factor de caracterización K<sup>5</sup>.

**1.1.2.1 Composición química.** Los hidrocarburos se clasifican de acuerdo a tres tipos de estructuras moleculares.

**1. Parafinas.** Hidrocarburos saturados con cadenas lineales y ramificadas, que no presentan ningún anillo en su estructura. Tienen la fórmula  $C_nH_{(2n+2)}$  y se

---

<sup>2</sup> MORANTES PERICO, L. R. Estudio Estructural de Agregados de Asfaltos Empleando Técnicas de Dispersión de Radiación Y Espectroscopía Difusional, Universidad Industrial de Santander, 2014.

<sup>3</sup> CERUTTI, A. TOMO I. In La refinación del petróleo; Instituto Argentino de Petróleo y de Gas: Argentina, 2001; pp 5–30.

<sup>4</sup> ANADÓN, E. L.; CASALOTTI, V.; MASARIK, G. *El Abecé de Los Hidrocarburos En Reservorios No Convencionales (Shale Gas-Shale Oil-Tight Gas)*, 2a ed.; Buenos Aires, 2013.

<sup>5</sup> CERUTTI, A. Op. Cit.

caracterizan por ser sustancias químicamente inertes, es decir, poco reactivas al ataque de ácidos y bases. Las parafinas con cinco o menos átomos de carbono existen normalmente como un gas (metano, etano, propano, etc.). Cuando el número de carbonos oscila de seis a quince ( $C_6 - C_{15}$ ) son líquidas; cuando su tamaño molecular va de 16 a 25 átomos de carbono ( $C_{16}-C_{25}$ ) se presentan como ceras blandas y de 25 a 60 ( $C_{25}-C_{60}$ ) o más átomos de carbono como ceras cristalinas duras<sup>6</sup>. La cantidad de parafinas varía de 2-50% y forman la mayor parte de hidrocarburos convencionales. Tienden a ser un gran problema en las líneas de producción ya que tapan las tuberías de las corrientes de extracción y alimentación.

**2. Cicloparafinas (naftenos).** Hidrocarburos saturados que contienen uno o más anillos en su estructura, los cuales pueden estar sustituidos con cadenas parafínicas. Tienen la fórmula  $C_nH_{2n}$  y son compuestos relativamente estables. Los porcentajes de naftenos en crudos pueden variar de 25 a 75%.

**3. Aromáticos.** Hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos como benceno, naftaleno o fenantreno en su estructura, y pueden estar sustituidos con cadenas parafínicas y anillos nafténicos. En general la cantidad de compuestos aromáticos en un crudo aumenta con el incremento en el peso molecular de la fracción. Por su naturaleza química es la fracción más reactiva del petróleo. Su composición en el crudo varía de 15 a 50%<sup>7 8</sup>. En la Tabla 1 se puede observar la clasificación de los crudos según su composición química.

---

<sup>6</sup> MORANTES PERICO, L. R. Op. Cit.

<sup>7</sup> NAVARRO, L. C. Obtención, Caracterización Y Evaluación de Las Resinas Presentes En El Crudo Castilla, Universidad Industrial de Santander, 2004.

<sup>8</sup> SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed.; Heinemann, H., Ed.; Marcel Dekker, Inc: New York, 1999.

**Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su composición química.**

Clase de petróleo	Composición de las fracciones de 250-300 °C, wt. %				
	Parafínico	Nafténico	Aromático	Ceras	Asfaltenos
<b>Parafínico</b>	46-61	22-32	12-25	1,5-10	0,6-6
<b>Parafínico-Nafténico</b>	42-45	38-39	16-20	1-6	0,6-6
<b>Nafténico</b>	15-26	61-76	8-13	Trazas	0.6-6
<b>Parafínico-Nafténico-aromático</b>	27-35	36-47	26-33	0,5-1	0-10
<b>Aromático</b>	0-8	57-78	20-25	0-0.5	0-20

Fuente: SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. Classification and characterization of crude oil. In *Crude Oil Chemistry*. New York 2003

**1.1.2.2. Gravedad API y viscosidad** La propiedad que determina que tan fácilmente fluirá el petróleo dentro del pozo es la viscosidad mientras que la densidad que se define en términos de grados API (ec. 1) (generalmente obtenida de los procedimientos habituales establecidos por el Instituto Americano del Petróleo) como un indicador de los derivados de la destilación; y está relacionada con la gravedad específica de los crudos con respecto al agua. Por consiguiente índices superiores a 10 °API implican que son más livianos que el agua y, por ende, flotarían en ésta<sup>9 10</sup>. Su relación se resume en la tabla 2.

$$\text{°API} = \frac{141.5}{GE(15^{\circ}\text{C})} - 131.5 \quad (1)$$

<sup>9</sup> NAVARRO, L. C. Op. Cit.

<sup>10</sup> CURTIS, C.; GUZMÁN-GARCÍA, A.; HUGGINS, C.; KNAUER, L.; MINNER, M.; ROUGH, H. Yacimientos de Petróleo Pesado. *Oilf. Rev.* **2003**, 32–55.

**Tabla 2. Gravedad °API distintos crudos**

<b>Tipos de Crudo</b>	<b>°API</b>
<b>Ligeros</b>	>31,1
<b>Medios</b>	21-31,1
<b>Pesados</b>	10-21
<b>Extrapesados</b>	< 10

Si bien la densidad es importante para evaluar el valor, rendimiento y costos de refinación del crudo, la propiedad del fluido que más afecta la producibilidad y recuperación es la viscosidad.

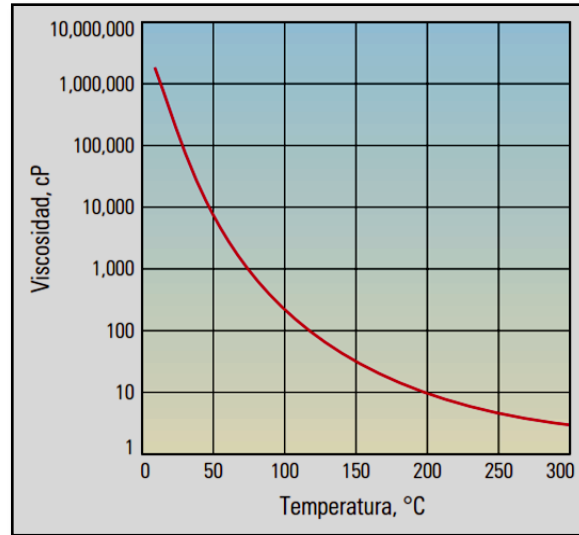
Cuánto más viscoso es el crudo, más difícil y costoso resulta producirlo. La viscosidad de crudos convencionales puede oscilar entre 1-10 centipoise (cP)

[0,001-0,01 Pa.s], los crudos pesados y extrapesados puede fluctuar entre menos de 20 cP y más de 1'000.000 cP [ $<0,02$  -  $>1.000$  Pa.s]. Cada crudo posee su propia relación de temperatura-viscosidad (figura 1), presentando una relación inversamente proporcional en donde la viscosidad aumenta o disminuye conforme varía la temperatura<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup> FELIX, J. J.; BREMNER, C.; BROUGH, B.; BAKER, A.; PATTISON, K.; BROWN, G.; HATHCOCK, R.; KOERNER, K.; HUGHES, T.; CÁRDENAS, J. L. De. La Importancia Del Petróleo Pesado. Oilf. Rev. 2006, 38–59.

**Figura 1. Relación entre la viscosidad y la temperatura de crudos pesados**



Fuente: SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed.; Heinemann, H., Ed.; Marcel Dekker, Inc: New York, 1999.

**1.1.2.3 Factor de caracterización K.** Índice que permite estimar la composición química del petróleo y sus fracciones. Su fundamento resulta de un estudio más profundo de las curvas de destilación. Un factor K (ec. 2) mayor a 12,2 representa crudos parafínicos, los crudos intermedios (Nafténicos) entre 11,45 y 12,2 y en los crudos pesados (Aromáticos) menores a 11,5.

$$K = \frac{1,216 \cdot TM^{1/3}}{d_{15}} \quad (2)$$

Donde **TM** es la temperatura media molar °K, **d<sub>15</sub>** densidad a 15 °C y **K** es el factor de caracterización<sup>12 13</sup>.

<sup>12</sup> SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. Classification and Characterization of Crude Oil. In *Crude Oil Chemistry*; Marcel Dekker, Inc: New York, 2003; pp 2–38.

<sup>13</sup> HE, L.; LI, X.; WU, G.; LIN, F.; SUI, H. Distribution of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltene Fractions in the Bituminous Layer of Athabasca Oil Sands. *Energy & Fuels* **2013**, 27 (8), 4677–4683.

## 1.2 GENERALIDADES CRUDO RUBIALES

En Colombia para el año 2000, aún se explotaba crudo liviano, una condición opuesta a lo que ocurre hoy, 16 años después. Para esa fecha dos campos producían el 90 % del petróleo Colombiano: Caño Limón, en el Departamento de Arauca, y Cusiana-Cupiagua, en el Departamento de Casanare, ambos en la cuenca hidrocarburífera de los Llanos Orientales con producción neta de hidrocarburos livianos, siendo por tanto poco rentable la producción de hidrocarburos pesados; como Rubiales, Castilla y Chichimene; sin embargo en años posteriores a 2000, se presentaron nuevas oportunidades de explotación que incidieron considerablemente en la tendencia de los precios de crudo pesado, favoreciéndolos de manera significativa<sup>14 15</sup>.

Campo Rubiales se encuentra en la zona sur de la cuenca de los Llanos Orientales, departamento del Meta; encontrándose bajo la jurisdicción del Municipio de Puerto Gaitán (figura 2).

La explotación petrolera en este municipio está a cargo de dos empresas socias operadoras: la canadiense Pacific Rubiales Energy, dueña de Meta Petroleum y la estatal empresa Colombiana de petróleos, ECOPETROL. Este campo produce crudo pesado (12,8 ° API) con alto corte de agua (entre 80-95 % volumen) en estado de emulsión. Presenta un flujo bifásico compuesto por crudo pesado y agua en producción (tabla 3).

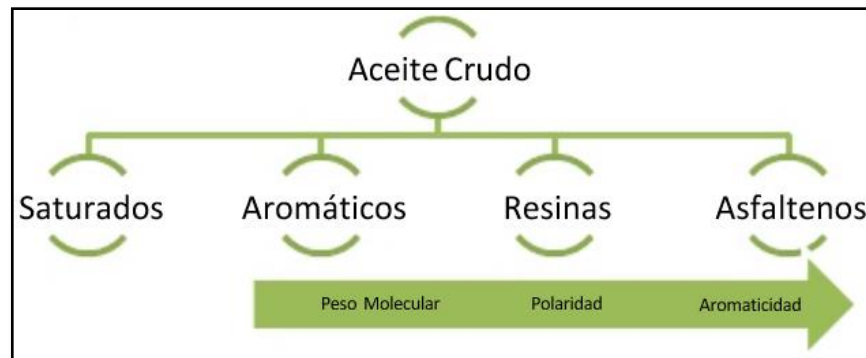
---

<sup>14</sup> CELY, J. C.; RODRIGUEZ, S. Estudio de La Factibilidad Técnica Y Económica Para La Selección de Un Sistema de Tratamiento de Residuos Aceitosos En Campo Rubiales, Universidad Industrial de Santander, 2012.

<sup>15</sup> NAVAS, L. Petróleo de Puerto Gaitán : Amazonas a la vista. Censat Agua Viva-Amigos la Tierra Colomb. 2011.



**Figura 3. Fraccionamiento SARA**



Fuente: WANG, J. *Asphaltene: A General Introduction*. New Mexico 2000

Existen varias normas que se aplican para el fraccionamiento de crudos, algunas de ellas son: ASTM D-2007, ASTM D- 4124, ASTM D-2549 y ASTM D-6560-12. <sup>20</sup>

<sup>21</sup> <sup>22</sup> <sup>23</sup> <sup>24</sup>

## 1.4 RESINAS Y ASFALTENOS

Dentro del fraccionamiento SARA, las dos últimas fracciones (Resinas y Asfaltenos) son las que presentan un mayor interés; todo esto es debido a que la deposición de asfaltenos genera un gran aumento en los costos operacionales para la industria petrolera. A pesar de esto, falta información sobre el origen y el mecanismo de deposición de estas fracciones. Es importante destacar que la

<sup>20</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude and Petroleum Products ASTM International.; 2013.

<sup>21</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions; ASTM D4124-01, 2001; Vol. 04.

<sup>22</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions 1*; ASTM D4124-09, 2014.

<sup>23</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method; ASTM D2007-03, 2008.

<sup>24</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography; ASTM D2549-02, 2012; Vol. 02.

información disponible en la literatura científica respecto a la caracterización de resinas es escasa, en comparación, por ejemplo, con el estudio de los asfaltenos.

Las moléculas de asfaltenos y resinas contienen un número significativo de anillos aromáticos, grupos alquilo ramificados y cicloalquilo, además de algunos átomos de S, N, O y metales como V y Ni. Speight *et al.*<sup>25</sup>, reporta resultados de análisis elemental para resinas y asfaltenos, con porcentajes de carbono ( $85\pm 3\%$ ) e hidrógeno ( $10,5\pm 1\%$ ) variando en un rango estrecho, al igual que oxígeno ( $1,0\pm 0,2\%$ ) y nitrógeno ( $0,5\pm 0,15\%$ ); sin embargo la cantidad de azufre en estas fracciones si varía en un rango más amplio ( $0,4\%-5,1\%$  en peso).

Esto quiere decir que las fracciones presentan características estructurales similares pero con pesos moleculares diferentes. En el caso de las resinas, ellas tienen un mayor contenido de fragmentos saturados y menor número de anillos fusionados, disminuyendo de esta manera su peso molecular<sup>26</sup>. Rogel *et al.*<sup>27</sup>, señala que las resinas presentan aproximadamente nueve anillos de benceno, mientras que en los asfaltenos el número de anillos condensados es cercano a veinte, hecho que no aprueba Speight *et al.*<sup>28</sup>, que considera que es poco probable que se presenten asfaltenos con más de diez anillos bencénicos a pesar de su frecuente y reciente aparición en la literatura. Por otro lado Murgich *et al.*<sup>29</sup>, propone que las resinas pueden contener entre dos y cuatro anillos aromáticos.

Con la intención de llegar a un consenso general respecto al número de anillos aromáticos presentes en las estructuras moleculares de asfaltenos y resinas, y

---

<sup>25</sup> TAYLOR, P.; ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Petroleum Science and Technology Petroleum Resins : separation , character , and role in PETROLEUM. **2007**, No. September 2013, 12–22.

<sup>26</sup> KHVOSTICHENKO, D. S.; ANDERSEN, S. I. Electrodeposition of Asphaltenes. 2. Effect of Resins and Additives. *Energy & Fuels* **2010**, *24* (4), 2327–2336.

<sup>27</sup> ROGEL, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels* **2000**, *14* (3), 566–574.

<sup>28</sup> TAYLOR, P.; ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Op. Cit.

<sup>29</sup> MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J.; ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels* **1996**, *10* (1), 68–76.

teniendo claro que la principal diferencia radica en la cantidad de anillos aromáticos conjugados, se combinaron distintas espectroscopias tales como Infrarrojo (FT-IR) y Ultravioleta visible (UV-Vis), en donde Guan & Zhu<sup>30</sup>, estudiaron la distribución de sistemas aromáticos en asfaltenos y resinas, concluyendo que para el caso de resinas el número de anillos sería inferior a cinco y para asfaltenos mayor a cinco anillos aromáticos.

Otros estudios realizados por Zhang *et al.*<sup>31</sup>, en el campo de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), establecieron que las resinas presentan entre cinco y seis anillos aromáticos en su estructura.

Basados por tanto en la información obtenida por RMN y otras técnicas, fue posible derivar estructuras hipotéticas promedio para moléculas de asfaltenos y resinas<sup>32</sup>, como se observa en la figura 4.

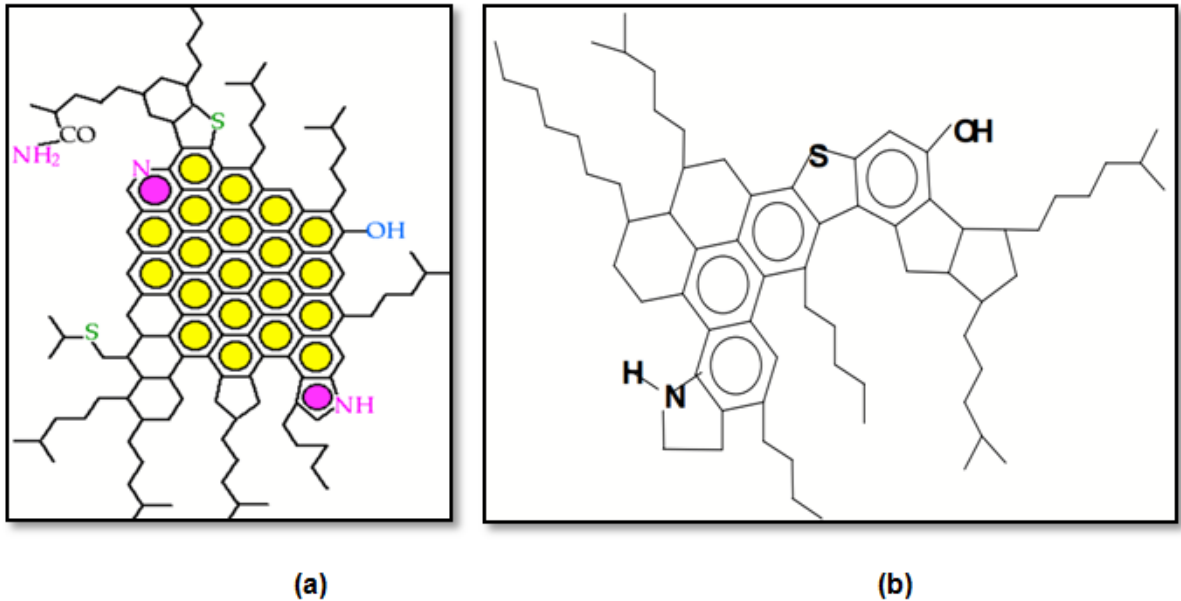
---

<sup>30</sup> ANCHEYTA, Jorge; TREJO, Fernando & RANA, M. Asphaltenes; Speight, J. G., Ed.; 2009; Vol. 19993763.

<sup>31</sup> *Ibíd.*

<sup>32</sup> *Ibíd.*

**Figura 4. Modelos estructurales hipotéticos de asfaltenos (a) y resinas (b)**



Fuente: Murgich, J.; Rodríguez, J.; Aray, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels* 1996, 10 (1), 68–76. [en línea] disponible en: <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule.html>

Por su naturaleza molecular, los asfaltenos se pueden precipitar por la adición de hidrocarburos parafínicos líquidos al crudo, tales como n-heptano; por el contrario las resinas son solubles en la mayoría de los líquidos que precipitan los asfaltenos y en la mayoría de solventes orgánicos con excepción de alcoholes de bajo peso molecular y acetona, los solventes más utilizados para separarlas de los crudos son: benceno, éteres, metanol y tolueno<sup>33</sup>.

## 1.5 ROL DE LAS RESINAS EN LA ESTABILIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS

El papel de las resinas como agentes estabilizantes de los asfaltenos es un tema de amplia discusión. Las fuerzas intermoleculares que dan lugar a la asociación de

<sup>33</sup> SEDGHI, M.; GOUAL, L. Role of Resins on Asphaltene Stability. *Energy & Fuels* 2010, 24 (4), 2275–2280.

asfaltenos es uno de los aspectos que menos se entiende y que se encuentra relacionado con su precipitación. De acuerdo a Rogel *et al.*<sup>34 35</sup>, enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals e interacciones de transferencia de carga están involucradas en la asociación de estas fracciones. Sin embargo, existe controversia acerca de la importancia relativa de cada una de estas interacciones en el proceso de asociación.

Algunos estudios han determinado que la precipitación de asfaltenos depende de la estabilidad coloidal del sistema, de acuerdo a Speight *et al.*<sup>36</sup>, y Andersen & Birdi.<sup>37</sup>, esta precipitación depende principalmente de la naturaleza del crudo, tiempo de contacto, temperatura, presión, tipo de solvente y la relación disolvente/crudo utilizado.

Enfocándonos un poco en la naturaleza del crudo y su relación resina/asfalteno, que según Hammami *et al.*<sup>38</sup>, tiene que ver con la estabilidad del crudo, Ancheyta *et al.*<sup>39</sup>, Rogel *et al.*<sup>40</sup>, Pereira *et al.*<sup>41</sup>, & Ortega-Rodríguez *et al.*<sup>42</sup>, proponen que la separación de las resinas en el crudo origina la precipitación de los asfaltenos,

---

<sup>34</sup> ROGEL, E. Op. Cit.

<sup>35</sup> LEO, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E.; DAMBAKLI, G.; ESPIDEL, J.; ACEVEDO, S. The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation. *Energy & Fuels* 2001, 15 (7), 1028–1032.

<sup>36</sup> SPEIGHT, J. G.; LONG, R. B.; TROWBRIDGE, T. D. Factors Influencing the Separation of Asphaltenes from Heavy Petroleum Feedstocks. *Fuel* 1984, 63 (5), 616–620.

<sup>37</sup> ANDERSEN, IVAN & BIRDI, K. Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry. *J. Colloid Interface Sci.* 1991, 142 (2), 497–502.

<sup>38</sup> HAMMAMI, A.; FERWORN, K. A.; NIGHSWANDER, J. A.; OVER°, S.; STANGE, E. Asphaltenic Crude Oil Characterization: An Experimental Investigation of the Effect of Resins on the Stability of Asphaltenes. *Pet. Sci. Technol.* 1998, 16 (3-4), 227–249.

<sup>39</sup> ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F.; MARROQUI, G.; GARCI, J. A.; TENORIO, E.; TORRES, A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. *Energy & Fuels* 2002, 16 (6), 1121–1127.

<sup>40</sup> LEO, O.; ROGEL, E.; ESPINEL, J.; TORRES, G. Asphaltenes : Structural Characterization , Self-Association , and Stability Behavior. *Energy & Fuels* 2000, 14 (8), 6–10.

<sup>41</sup> PEREIRA, J. C.; LO, I.; SALAS, R.; SILVA, F.; FERNA, C.; URBINA, C.; LO, J. C. Resins : The Molecules Responsible for the Stability / Instability Phenomena of Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2007, 21 (12), 1317–1321.

<sup>42</sup> ORTEGA-RODRIGUEZ, A.; CRUZ, S. .; GIL-VILLEGAS, A.; GUEVARA-RODRÍGUEZ, F.; LIRA-GALEANA, C. Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene - Resin Mixtures. *Energy & Fuels* 2003, 17 (11), 1100–1108.

en donde posiblemente esta fracción parece proporcionar una transición entre la mayoría de las fracciones polares y las no polares, siendo posible mantener a los asfaltenos en solución. Se ha propuesto además, que las resinas se unen a los agregados de asfaltenos, actuando como un dispersante dentro del crudo. De acuerdo a Hunt.<sup>43</sup>, la parte más polar de las resinas se orienta al núcleo de los asfaltenos y la parte alifática está en contacto con el crudo.

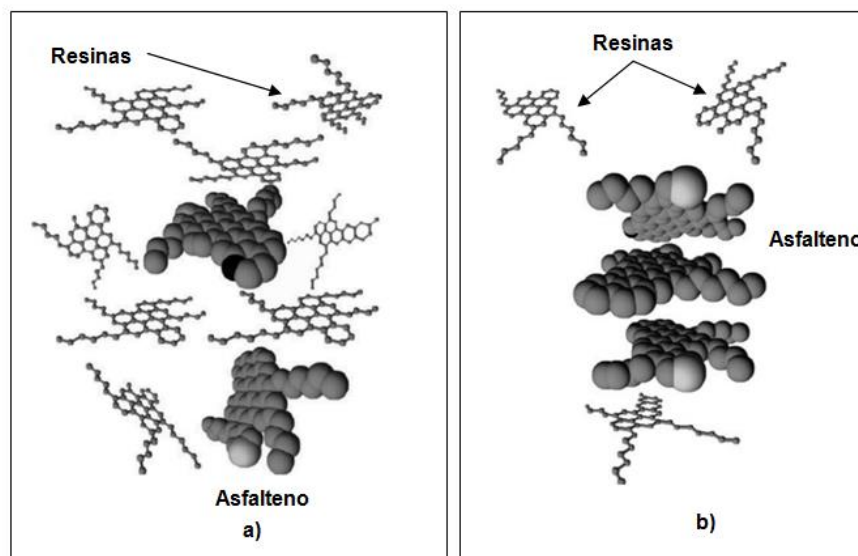
De alguna forma es fácil imaginar que las resinas rodean los agregados de moléculas de asfaltenos ejerciendo atracciones por medio de puentes de hidrógeno a través de heteroátomos e interacciones dipolo-dipolo entre los grupos polares presentes.

En la figura 5, se ilustra la relación resina/asfaleno en el crudo, en este caso se han omitido otros factores que puedan estabilizar y/o desestabilizar el sistema coloidal.

---

<sup>43</sup> ANCHEYTA, Jorge; TREJO, Fernando & RANA, M.

**Figura 5. Relación resina/asfalteno. a) El efecto de resinas en asfaltenos, proporcionan repulsión estérica, protegiéndolos frente a la agregación y posterior precipitación. b) Asfaltenos desprotegidos generando agregación debido a una disminución en la fracción de resinas.**



Fuente: ANCHEYTA, Jorge; TREJO, Fernando & RANA, M. *Asphaltenes*; Speight, J. G., Ed.; 2009; Vol. 19993763., pp 1-86.

Actualmente se acepta que los crudos son sistemas coloidales, donde los asfaltenos y resinas componen la fase dispersa y el resto de fracciones la fase continua<sup>44 45 46</sup>. Sin embargo, no es conveniente ignorar las otras fracciones. Buenrostro-González *et al.*<sup>47</sup>, reportaron que la estabilidad de un crudo también se puede ver afectado por el contenido de saturados, y no únicamente por la relación resina/asfaltenos.

<sup>44</sup> LEO, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E.; DAMBAKLI, G. Op. Cit.

<sup>45</sup> MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J.; ARAY, Y. Op. Cit.

<sup>46</sup> CHO, Y.; NA, J.-G.; NHO, N.-S.; KIM, S.; KIM, S. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy & Fuels* **2012**, 26 (5), 2558–2565.

<sup>47</sup> BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; GROENZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. The Overriding Chemical Principles That Define Asphaltenes. *Energy & Fuels* **2001**, 15 (13), 972–978.

## 1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Teniendo en cuenta la naturaleza compleja de las resinas, es necesario llevar a cabo distintos análisis de caracterización con el fin de tener una mejor idea de su estructura molecular. Algunas de esas técnicas se presentan a continuación.

**1. Análisis Elemental.** El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en las muestras, ya sean de naturaleza orgánica e inorgánica y tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

### **2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).**

Esta técnica se basa en la medición de la absorción de la radiación electromagnética que surge de la alteración de los niveles de energía vibracional de las moléculas. Una parte de la radiación IR es absorbida y otra es transmitida, generando un espectro que representa la absorción molecular y la transmisión.<sup>48</sup>

En la tabla 4 se resumen las señales más representativas para hidrocarburos previamente reportadas por algunos autores.

---

<sup>48</sup> SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. Modern Characterization and Analysis Techniques for Crude Oil. In *Crude Oil Chemistry*; Marcel Dekker, Inc: New York, 2000; pp 1–98.

**Tabla 4. Valores reportados por Elsharkawy et al.<sup>49</sup>, Buenrostro-Gonzalez et al.<sup>50</sup>, Langhoff et al.<sup>51</sup>, Christy et al.<sup>52</sup> y Borrego et al.<sup>53</sup>.**

Asignación	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
Hidrógenos unidos a fenoles	3100-3300
C-S-C	Ausencia de bandas en 2500
bandas de alargamiento simétricas y asimétricas de enlaces C-H aromáticos ( $\nu\text{CH}_{\text{AR}}$ )	3057 a 3000
enlaces alifáticos C-H ( $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$ )	2922 a 2852
bandas de deformación de grupos metilo ( $\delta\text{CH}_3$ )	1375 a 1365
grupos metileno ( $\gamma\text{CH}_3\text{-CH}_2$ )	1460 a 1440
flexión de aromáticos mono-sustituidos ( $\gamma\text{CH}_{\text{AR}1}$ )	870 a 860
flexión de aromáticos mono-sustituidos di y tri-sustituidos ( $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2,3}$ )	810 a 800
flexión de aromáticos tetra-sustituidos ( $\delta\text{CH}_{\text{AR}4}$ )	760 a 740
alargamiento de cuatro grupos metileno ( $\text{CH}_{2,n}$ )	727 a 722
grupos oxigenados	3585
grupos aromáticos C=C	1609 a 1580

**3. Espectroscopia RAMAN.** Cuando un haz de luz incide sobre una muestra provoca oscilaciones de los electrones en las moléculas convirtiéndolos en fuentes reemisoras de radiación en todas las direcciones, es decir en fuentes dispersoras de luz. En el caso concreto de la espectroscopia Raman, se hace referencia a la dispersión inelástica de luz monocromática (fuente láser)<sup>54</sup>. Dentro de la dispersión

<sup>49</sup> ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHAF, T. A.; FAHIM, M. A. Characterization of Asphaltenes and Resins Separated from Water-in-Oil Emulsions. *Pet. Sci. Technol.* **2008**, 26 (2), 153–169.

<sup>50</sup> BUENROSTRO-GONZALEZ E., ANDERSEN S.I., J. A. G.-M. y SOLUBILITY C. L.-G. / Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media. *Energy & Fuels* 2002, 16 (22), 732–741.

<sup>51</sup> LANGHOFF, S. R.; BAUSCHLICHER, C. W.; HUDGINS, D. M.; SANDFORD, S. A.; ALLAMANDOLA, L. J. Infrared Spectra of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102 (97), 1632–1646.

<sup>52</sup> CHRISTY, A.; KVALHEIM, O. M. Structural Features of Resins, Asphaltenes and Kerogen Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Fuel* **1989**, 68, 430–435.

<sup>53</sup> BORREGO, A., BLANCO, C., PRADO, J. D. C. y G. M. 1H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selected Spanish Oil Shales. *Energy & Fuels* **1996**, 10, 77–84.

<sup>54</sup> ABDALLAH, W. A.; YANG, Y. Raman Spectrum of Asphaltene. *Energy and Fuels* **2012**, 26 (11), 6888–6896.

inelástica existen dos tipos, en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente y el efecto se llama **dispersión Raman Stokes**. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la radiación incidente, y se llama **dispersión Raman anti-Stokes**. En la **dispersión Rayleigh**, no hay cambio en la energía de la luz incidente<sup>55</sup>.

El uso de la espectroscopia RAMAN en el estudio de fracciones pesadas de petróleo tiene como principio la relación de la banda G a una frecuencia de 1580  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de tensión de átomos de carbono  $\text{sp}_2$  presentes en la hoja hexagonal aromática o en diferentes cadenas de sustituyentes; y la banda D1 a una frecuencia de 1350  $\text{cm}^{-1}$  que indica el grado de orden presente en la estructura de la molécula y que se ilustran en la figura 6.

Siguiendo un modelo cuantitativo propuesto por Tuinstra y Koenig,<sup>56</sup> que relaciona el tamaño del material de grafito con las bandas D1 y G, es posible calcular por medio de la ecuación 3, el tamaño de la hoja aromática de las fracciones de resinas siempre y cuando la banda G se encuentre dentro del rango de 1575-1610  $\text{cm}^{-1}$ ,

$$\text{Diámetro, } La(\text{nm}) = 4,4 \frac{I_G}{I_{D1}} \quad (3)$$

Donde  $I_G$  e  $I_{D1}$  corresponden a las áreas de las bandas entre 1565  $\text{cm}^{-1}$  y 1355  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, como se muestra en la figura 6<sup>57</sup>.

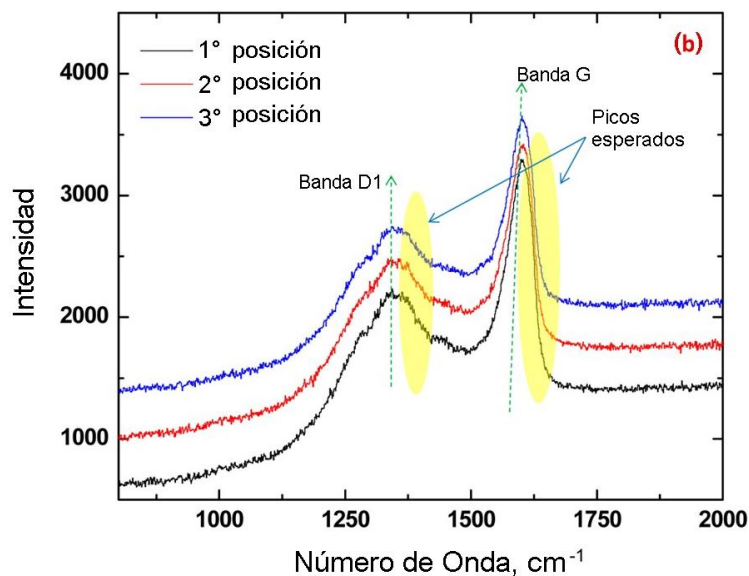
---

<sup>55</sup> PÉREZ, J.; MURILLO, R.; GÓMEZ, R. *Espectroscopías Infrarroja Y Raman*.

<sup>56</sup> TUINSTR, F.; KOENIG, J. L. RAMAN Spectrum of Graphite Raman Spectrum of Graphite. **1970**, 1126.

<sup>57</sup> ABDALLAH, W. A.; YANG, Y. Op. Cit.

**Figura 6. Localización de las bandas D1 y G en el espectro de Raman típico para asfaltenos**



Fuente: ABDALLAH, W & YANG, Y. *Espectro Raman de asfaltenos*. Energy & Fuels; 2012, pp 6888-6896.

**4. Espectrometría de Masas MALDI (Ionización-desorción por láser asistida con matriz).** La espectrometría de masas desempeña un papel clave en la identificación de los componentes de materias primas y productos.<sup>58</sup>

MALDI es una técnica que se caracteriza por una escasa fragmentación de los analitos analizados, convirtiéndola en una técnica suave porque la matriz dispersa el calor creado por el haz del láser y se distribuye evitando la fragmentación de la muestra<sup>59</sup>. En esta técnica, los posibles mecanismos de ionización se pueden dividir en dos categorías: primaria y secundaria. La ionización primaria se refiere a la generación de los primeros iones a partir de moléculas neutras en una muestra,

<sup>58</sup> SPEIGHT, J. G. Op. Cit.

<sup>59</sup> ANCHEYTA, Jorge; TREJO, Fernando & RANA, M. Op. Cit.

especies comúnmente derivadas de la matriz; y la ionización secundaria es la que conduce a la formación de iones procedentes del analito<sup>60</sup>.

La técnica **MALDI-MS** es adecuada para el estudio de moléculas de elevado peso molecular y baja volatilidad, permitiendo determinar masas superiores a 200.000 Daltons (200 kDa), mediante la ionización y vaporización sin degradación de grandes biomoléculas y polímeros sintéticos<sup>61</sup>, representando una valiosa herramienta en la caracterización a nivel molecular de los constituyentes del petróleo.

Esta técnica permite calcular el número promedio ( $M_n$ ) y peso molecular promedio ( $M_w$ ) de la fracción en estudio usando las ecuaciones 4 y 5 respectivamente<sup>62</sup>:

$$M_n = \sum I_i M_i / \sum I_i \quad (4)$$

$$M_w = \sum I_i M_i^2 / \sum I_i M_i \quad (5)$$

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

**5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.** Es una técnica espectroscópica no destructiva, la cual consiste en la absorción de energía por parte de los núcleos de algunos átomos, cuando se colocan en un campo magnético intenso y de alta homogeneidad.

---

<sup>60</sup> SILVIA, V. Análisis de resinas de un crudo pesado colombiano mediante espectrometría de masas, Universidad Industrial de Santander, 2015.

<sup>61</sup> POMILIO, A. B.; BERNATENÉ, E. A.; VITALE, A. A. Espectrometría de Masas En Condiciones Ambientales Con Ionización Por Desorción Con Electro spray. *Acta Bioquímica Clínica Latinoam.* **2011**, *45* (1), 1–33.

<sup>62</sup> QIAN, K.; EDWARDS, K. E.; SISKIN, M.; OLMSTEAD, W. N.; MENNITO, A. S.; DECHERT, G. J.; HOOSAIN, N. E. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. *Energy & Fuels* 2007, *21* (12), 1042–1047.

Para que el fenómeno de la RMN tenga lugar es necesario revisar las propiedades de los núcleos de los elementos relacionados con **fenómenos mecánicos** y **fenómenos eléctricos**.

Dentro de los fenómenos mecánicos, se tiene el momento angular y el espín nuclear (*I*), ocasionados por el movimiento rotacional de las partículas y núcleos respectivamente, respecto a un eje imaginario.

Este espín varía dependiendo de las características masa-carga de los átomos, de tal forma que los núcleos de los isótopos pueden o no tener momento magnético nuclear basados en las reglas que se encuentran resumidas en la tabla 5<sup>63</sup>.

**Tabla 5. Algunas características de los núcleos**

Número de masa	Número de carga	Señal
Impar	Impar	Sí
Impar	Par	Sí
Par	Par	No
Par	Impar	Sí

Dentro de los fenómenos eléctricos, se tiene la carga eléctrica del núcleo (+), el momento magnético ocasionado por el movimiento rotacional de un núcleo cargado y el momento eléctrico cuadrupolar, en donde una carga puede distribuirse uniforme o no uniformemente en una superficie dada, y contribuye al ensanchamiento de las señales de resonancia.

Es por tanto requisito indispensable, para que exista la RMN, que un núcleo tenga espín nuclear, y como resultado de éste, un momento magnético.

---

<sup>63</sup> SINORG Tema 10. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear . In *Fundamentos de Química Orgánica*; pp 193–207. [en línea] disponible en: [www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf](http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf).

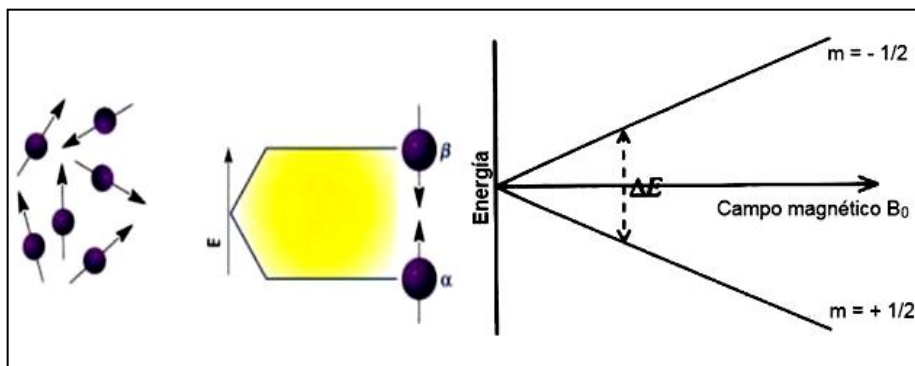
Es necesario, también, someter estos núcleos a la presencia de un campo magnético  $B_0$  como se observa en la figura 7, debido a que en ausencia de este, los espines se orientan al azar. En este caso los núcleos dan lugar a dos posibles estados:  $+1/2$  y  $-1/2$  y la diferencia de energía estará dada por:

$$\Delta E = \gamma B_0 h/2\pi \quad (6)$$

Donde  $\gamma$  es la constante giromagnética característica de cada núcleo,  $B_0$  es el campo magnético externo y  $h$  es la constante de Planck.

De acuerdo a la figura 7, si la constante giromagnética es positiva, el estado de menor energía es  $+1/2$  ( $\alpha$ ), y los núcleos se encontrarán orientados en la misma dirección de campo magnético; pero si la constante giromagnética es negativa, los núcleos se orientarán en dirección opuesta a  $B_0$  en un estado de mayor energía ( $\beta$ ); presentándose un  $\Delta E$  entre los dos estados de espín  $I=1/2$  que será proporcional a la fuerza del campo magnético externo (efecto Zeeman).

**Figura 7. Efecto de la presencia del campo magnético sobre los núcleos de los átomos.**



Sobra decir, que la RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , son técnicas complementarias que permiten la identificación de diferentes componentes de una muestra. La RMN- $^1\text{H}$  se viene usando extensivamente para cuantificar el hidrógeno total o parcial y,

eventualmente complementada con RMN-<sup>13</sup>C, para caracterizar estructuralmente los crudos.

La importancia del estudio del entorno químico de un núcleo, se enfoca en los efectos de apantallamiento que estos puedan presentar sobre un núcleo observado, experimentándose como una ligera diferencia entre el campo magnético experimentado y el campo magnético aplicado, causando el llamado **desplazamiento químico**, que es la separación entre una señal de resonancia de interés y otra señal escogida arbitrariamente como término de referencia.

## 1.7 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE HIDROCARBUROS POR RMN.

La caracterización detallada de la composición de fracciones de petróleo es un trabajo de suma importancia<sup>64</sup>; razón por la cual algunas espectroscopias juegan un papel fundamental en términos de parámetros moleculares promedio (AMP's).

La RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se puede utilizar para caracterizar fracciones de crudos, permitiendo obtener una relación estructural de los hidrógenos y el esqueleto carbonado de las moléculas<sup>65</sup>. Específicamente la RMN-<sup>1</sup>H, se utiliza para realizar una caracterización detallada de las fracciones, proporcionando una correlación apropiada entre los H y los átomos de carbono del esqueleto. Por otro lado, la RMN-<sup>13</sup>C proporciona información del esqueleto carbonado, y por medio de las áreas integradas de las señales correspondientes a los diferentes tipos de carbonos e hidrógenos, es posible proponer un grupo de parámetros para clasificar todos los posibles grupos de fragmentos presentes en fracciones de

---

<sup>64</sup> CLUTTER, D.; PETRAKIS, L.; STENGER, R.; JENSEN, R. Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters. *Anal. Chem.* **1972**, *44* (8), 1395–1405.

<sup>65</sup> CARLOS, J.; JARAMILLO, P. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas Del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas, 2003.

petróleo<sup>66</sup>. Básicamente las asignaciones estructurales de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se usan para calcular los AMP's que se obtienen directamente de la normalización de las áreas.

Poveda<sup>67</sup> menciona varios aspectos que se deben tener en cuenta para llevar a cabo esta caracterización estructural, dentro de ellas se resaltan la preparación y medición de las muestras, manipulación de la información y selección del método adecuado para obtener los AMP's. Además para la derivación de estos parámetros moleculares se requiere conocer el peso molecular promedio y la composición elemental de la muestra %C, %H, %N, %S, y %O.

---

<sup>66</sup> CLUTTER, D.; PETRAKIS, L.; STENGER, R.; JENSEN, R. Op. Cit.

<sup>67</sup> CARLOS, J.; JARAMILLO, P. Op. Cit.

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Recientemente se ha generado un gran interés sobre el estudio de la composición y estructura de las resinas y su efecto en la estabilidad de los asfaltenos en el crudo. Esto se debe a que los agregados de asfaltenos se precipitan dentro de las tuberías, provocando deterioro en la producción y/o daño a la formación, por lo que resulta indispensable estabilizar los hidrocarburos pesados para asegurar el flujo continuo de crudo dentro del sistema, logrando de esta forma la máxima producción y el mayor factor de recobro del yacimiento.

### **3. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

A nivel mundial se han realizado estudios correspondientes a composición, propiedades y estructura de los asfaltenos, sin embargo, a pesar de que se consideran a las resinas como las fracciones responsables de la estabilización de este sistema coloidal, no se han realizado estudios rigurosos sobre la estructura molecular de dicha fracción que permita entender los fenómenos relacionados con la interacción resinas-asfaltenos.

Es por esta razón, que las diferentes técnicas de caracterización estructural, permiten caracterizar cualquier crudo o fracción de crudo, representando una excelente alternativa para entender los fenómenos de agregación que se presentan en diferentes crudos, despertando el interés de profesionales del sector petrolero en nuevas y mejores formulaciones de aditivos para crudo.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GENERAL

Separación, fraccionamiento y caracterización de resinas de un crudo pesado colombiano mediante técnicas espectroscópicas y cálculos de parámetros moleculares promedio de resinas y sus fracciones.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fraccionar un crudo pesado colombiano en sus componentes SARA utilizando las normas ASTM-D6560-12<sup>68</sup> y D4124-01<sup>69</sup>.
- Fraccionamiento de las resinas.
- Caracterización espectroscópica de las fracciones de Resinas T y Resinas SF-T mediante técnicas como FT-IR, Raman, Espectrometría de masas-MALDI y RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.
- Calcular los AMPs de las fracciones de resinas T y SF-T y proponer modelos estructurales que sean molecularmente representativos de las muestras y termodinámicamente estables.

---

<sup>68</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude and Petroleum Products ASTM International.; 2013.

<sup>69</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions; ASTM D4124-01, 2001; Vol. 04.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los métodos y procedimientos empleados para la obtención y separación de las fracciones junto con las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización química y molecular de las fracciones de resinas de un crudo pesado colombiano.

### 5.1 OBTENCIÓN Y SEPARACIÓN DE FRACCIONES

El ensayo de fraccionamiento SARA se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander. Todos los reactivos empleados fueron de la marca J.T.Baker.

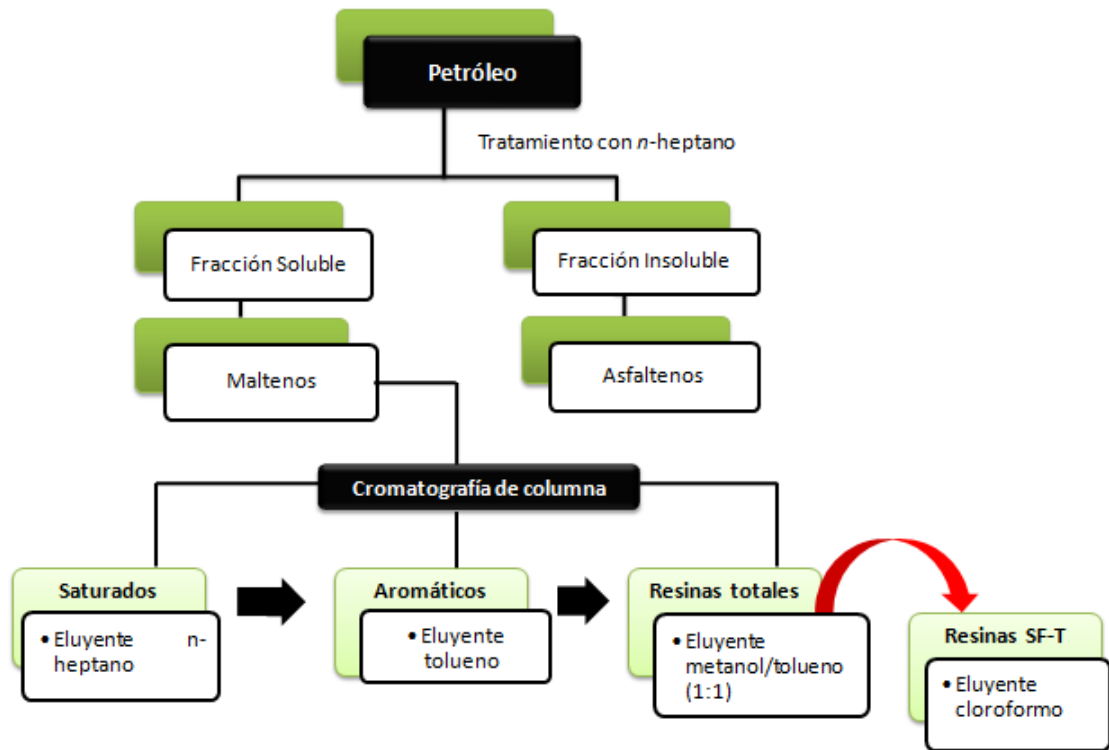
El método estándar para la precipitación de asfaltenos corresponde a la norma ASTM D-6560-12 y para el fraccionamiento de maltenos la norma ASTM D4124-01 (ver esquema 1).

Finalmente la concentración de las fracciones obtenidas, se realizó en un rotavaporador marca BÜCHI R-200, a presión reducida. Procedimiento llevado a cabo a temperatura ambiente ( $\approx 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**5.1.1. Precipitación de los asfaltenos** Los asfaltenos fueron extraídos de un crudo pesado colombiano por precipitación con *n*-heptano (de acuerdo al método estándar ASTM D-6560-12). Inicialmente, se mezcló la muestra de crudo con *n*-heptano (relación 1:30) y se calentó a reflujo durante  $60 \pm 5$  minutos, luego se filtró la mezcla quedando sobre el filtro los precipitados de asfaltenos, ceras y material inorgánico. Las ceras fueron removidas lavando el filtro con *n*-heptano caliente en

un extractor. Los asfaltenos fueron separados del material inorgánico por disolución en tolueno caliente. Finalmente, el solvente fue rotovaporado y los asfaltenos secados a vacío a temperatura ambiente por 24 horas

**Esquema 1. Método estándar ASTM-D-6560-12 y D4124-01**



\*Procedimiento a temperatura ambiente ( $\approx 23^{\circ} \text{C}$ )

**5.1.2 Fraccionamiento de los maltenos** El fraccionamiento de saturados, aromáticos y resinas se realizó por cromatografía de columna en condiciones de gradiente de polaridad. El método estándar corresponde a la norma ASTM D-4124-01.

Las tres fracciones (maltenos), correspondientes a 2 g de muestra en la columna, fueron eluidas usando *n*-heptano (150 mL) seguido por tolueno (100 mL), para separar las fracciones de saturados y aromáticos, respectivamente. Finalmente, la

fracción de resinas totales fue eluida con 100 mL de una mezcla metanol y tolueno (1:1, v/v).

La subfracción de resinas SF-T se eluyó a partir de 0,5 gramos de resinas totales por cromatografía de columna abierta empleando 100 mL de cloroformo. El solvente fue eliminado por medio de un rotavaporador.

## **5.2 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN**

**5.2.1 Espectroscopia infrarroja (IR-TF).** Los análisis de IR-TF para las sustancias líquidas y sólidas, se realizaron en un espectrómetro BRUKER TENSOR 27, equipado de un módulo Brucker Platinum ATR con celda de diamante, en la región de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , número de scans y background igual a 16 y resolución  $4\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la Universidad Industrial de Santander. Las áreas e intensidades de las señales de interés en el espectro IR-TF para el cálculo de los parámetros moleculares promedio, fueron determinados usando el software OriginPro 9.0, siguiendo las etapas de ajuste de línea base, suavizado, asignación de las señales más representativas en unidades de  $\text{cm}^{-1}$  y finalmente deconvolución de las bandas de interés.

**5.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .** Los espectros fueron obtenidos en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear en el Parque Tecnológico de Guatigará de la Universidad industrial de Santander, en el espectrómetro Bruker Avance III-400, operando a 400 MHz y 100 MHz, en los canales de hidrógeno y carbono, respectivamente; se utilizó cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente y su señal como referencia para la calibración de la escala. Los espectros obtenidos se procesaron usando el software MestreNova, siguiendo las etapas de apodización, zero-filling, transformación de Fourier, ajuste de fase manual, ajuste de línea base usando el método polinomial de tercer orden,

referenciado, selección de regiones, y finalmente integración. Para propósitos estadísticos el procedimiento se repitió seis veces y solamente se escogieron las integrales cuando la desviación estándar de cada área fue menor del 1%.

En la tabla 6 se detallan los parámetros instrumentales de adquisición de los espectros.

**Tabla 6. Parámetros instrumentales para la adquisición de espectros RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de resinas T y SF-T**

Parámetro	RMN - <sup>1</sup> H		RMN - <sup>13</sup> C	
	RT	SF-T	RT	SF-T
Ancho ventana espectral	15,02 ppm		258,8 ppm	
Tiempo de espera entre pulsos d1	50 s			
Secuencia de pulso	Zg30-Secuencia 1D con pulsos de 30°		Zgig30-Secuencia 1D con desacoplamiento inverso- con pulsos de 30°	
Tubos	5 mm			
Reactivos de relajación	Sin relajación paramagnética			
Solvente	CDCl <sub>3</sub>			
Número de Puntos	32768			
Número de Scans	32		1024	
Resolución FID (Hz)	0,18		0,79	
Tamaño de la FID	65536			
Modo de Adquisición	DQD			
Tiempo de Adquisición (s)	5,45		1,26	

\* RT: Resinas Totales \* SF-T: Subfracción resinas totales \*s: Segundos

**5.2.3 Análisis Elemental.** Se determinaron los porcentajes (%) de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azúfre (S) y oxígeno (O), utilizando un analizador

CHNSO, Flash 2000 de Thermoscientific perteneciente a la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Los resultados se reportan en la figura 8.

**5.2.4 Espectroscopia RAMAN.** Para la adquisición de los espectros RAMAN se empleó el espectrómetro Labram HR Evolution marca Horiba Scientific en el Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad industrial de Santander, bajo los parámetros de adquisición expuestos en la tabla 7.

**Tabla 7. Parámetros instrumentales para la adquisición de espectros RAMAN de resinas T y SF-T**

Labram HR Evolution Horiba Scientific	Resinas T	Resinas SF-T
<b>Grating</b>	600 g/mm	600 g/mm
<b>Láser usado</b>	473 nm	473 nm
<b>Tiempo de adquisición</b>	10 s	10 s
<b>Tiempo de acumulación</b>	10 sc	10 sc
<b>Objetivo del microscopio</b>	10x	50x
<b>Filtro del Láser</b>	2,5 %	1 %
<b>Rango</b>	400-1800 $\text{cm}^{-1}$	400-1800 $\text{cm}^{-1}$

**5.2.5 Espectrometría de Masas MALDI.** La adquisición de espectros fueron medidos en el Laboratorio de Espectrometría de Masas, en el Parque Tecnológico de Guatiguará, de la Universidad industrial de Santander en un instrumento MALDI TOF/TOF marca UltrafleXtreme (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany). Para éste análisis se utilizó un láser Smartbeam II de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd: YAG, 355 nm) y con anchos de pulso del orden de nanosegundos. Este instrumento cuenta con un software (FlexControl 3.4.127.0) con el que se obtienen los espectros, permitiendo variar los parámetros de tal forma que se puede obtener un espectro de masa con una resolución de 40.000, precisión de una parte por millón (1 ppm) y análisis de alto rendimiento con láser de 1 KHz. Se utilizó un voltaje de extracción de 2200 voltios, potencia de

láser de 40% en la escala del equipo y se opero en modo reflectron modo positivo, debido a que en este modo se cuenta con mayor resolución y sensibilidad hacia masas con pesos por debajo de los 10 KDa.

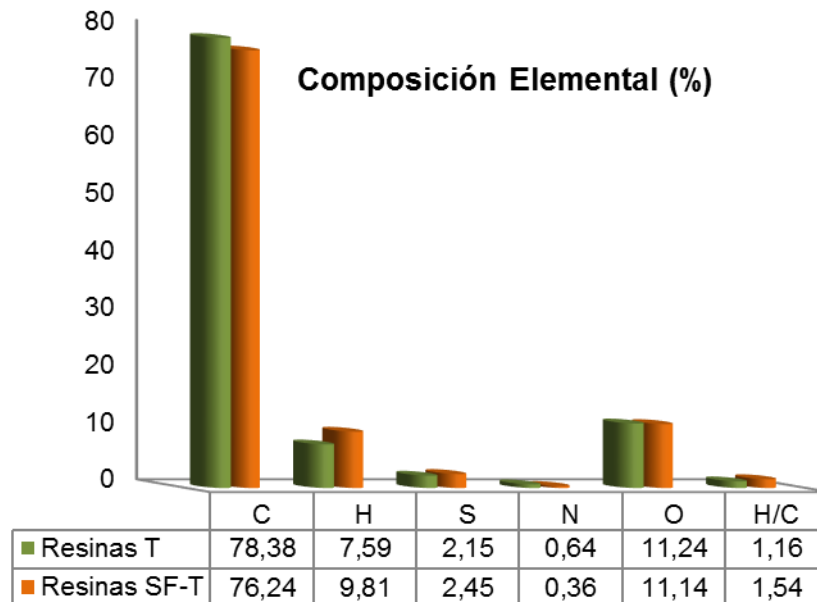
La preparación de las muestras para la toma de los espectros se llevó a cabo diluyendo 0,5 miligramos de cada fracción en 1 mL de Tolueno.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 ANÁLISIS ELEMENTAL.

Las resinas estudiadas se extrajeron de una muestra de crudo pesado colombiano de la formación Rubiales. El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno se determinó por medio de análisis elemental (EA). Los resultados son presentados en la figura 8.

**Figura 8. Composición elemental (%) resinas T y resinas SF-T**



Partiendo del concepto de que las resinas son la segunda fracción más polar del crudo luego de los alfateno, los resultados de análisis elemental permiten confirmar la polaridad de las fracciones en estudio, debido a la presencia de algunos heteroátomos tales como azufre y oxígeno.

El porcentaje de nitrógeno es relativamente bajo en la resina T y posterior subfracción. Es posible descartar por tanto estructuras tipo pirrol, piridina, indol, quinoleína, carbazol y demás compuestos nitrogenados.

Con respecto a la relación H/C, las resinas T presentan un valor más bajo con respecto a la resinas SF-T, lo cual indica su mayor grado de insaturación.

## 6.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI.

La figura 9 muestra los espectros MALDI para las fracciones analizadas. Los datos de los espectros fueron procesados con el software FlexAnalysis para la determinación del peso molecular promedio en número  $M_n$  y peso molecular promedio en peso  $M_w$  de acuerdo al artículo: ***“Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions”***<sup>70</sup>. Los resultados obtenidos se observan en la tabla 8.

**Tabla 8. Distribución de peso molecular en las fracciones de resina**

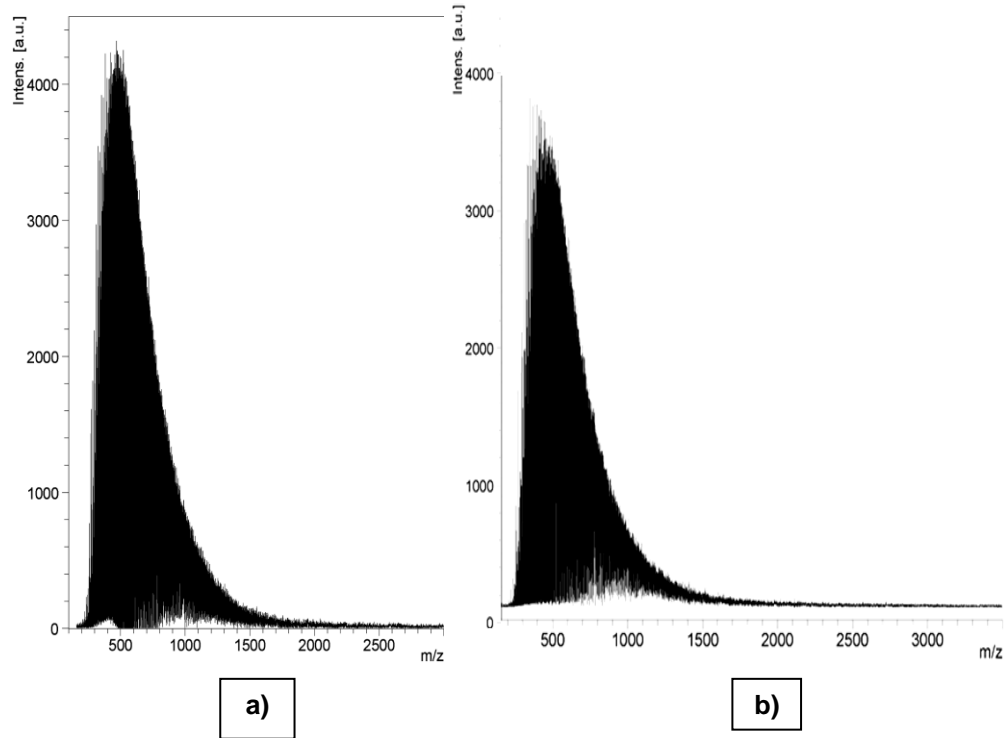
PM promedio (Daltons)	$M_n$	$M_w$	$M_p$
Resinas T	624,40	683,27	653,84
Resinas SF-T	524,10	597,42	560,76

$M_n$  es afectado principalmente por las moléculas de bajos pesos moleculares de la muestra y  $M_w$  por las moléculas de altos pesos moleculares en la muestra. El peso molecular promedio,  $M_p$ , se calcula de promediar los resultados de  $M_n$  y  $M_w$  para las dos fracciones en estudio  $[(M_n + M_w)/2]$

<sup>70</sup> QIAN, K.; EDWARDS, K. E.; SISKIN, M.; OLMSTEAD, W. N.; MENNITO, A. S.; DECHERT, G. J.; HOOSAIN, N. E. Op. Cit.

El peso molecular promedio para las resinas T oscila aproximadamente en 654 Daltons y para las resinas SF-T en 561 Daltons

**Figura 9. Espectro MALDI-TOF. (a) Resinas T. (b) resinas SF-T**



A partir de los datos de análisis elemental (%C, %H, %S, %N, %O) y peso molecular promedio, fue posible calcular el contenido promedio de átomos de los elementos presentes en las dos fracciones de resinas de acuerdo a la ecuación 7.

$$A = MW * \% A * \frac{1}{100} * \frac{1}{p.a.e} \quad (7)$$

Donde A, representa el número promedio de átomos del elemento (C, H, O, S, o N), MW, el peso molecular promedio de la muestra en  $\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ , % A, el porcentaje en peso del elemento de interés A, y *p.a.e* el peso atómico del elemento dado en  $\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Finalmente la formula molecular condensada promedio para cada una de las muestras será:  $C_C H_H N_N O_O S_S$ , donde los subíndices corresponden al número promedio de átomos.

En la tabla 9, es posible observar el número promedio de átomos para las fracciones de resinas.

**Tabla 9. Número promedio de átomos fracciones resinas.**

		Resinas T	Resinas SF-T
Número promedio de átomos	nC	42,67	35,59
	nH	49,24	54,58
	nN	0,30	0,14
	nO	4,59	3,90
	nS	0,44	0,43

Basados en los resultados de número promedio de átomos y análisis elemental, se estima que las posibles estructuras para las fracciones de resinas están constituidas por átomos de C, H, O y S.

Con respecto al porcentaje de nitrógeno para las fracciones (%0,64 RT y 0,36 SF-T) y número promedio de átomos (0,30 RT y 0,14 SF-T), es posible suponer la ausencia de compuestos nitrogenados. Estos contenidos tan bajos de nitrógeno son característicos de procesos eficientes de precipitación de asfaltenos, que conllevan a una fracción de maltenos que se caracteriza por presentar mejores propiedades fisicoquímicas, como por ejemplo los bajos contenidos de átomos tales como nitrógeno y azufre.

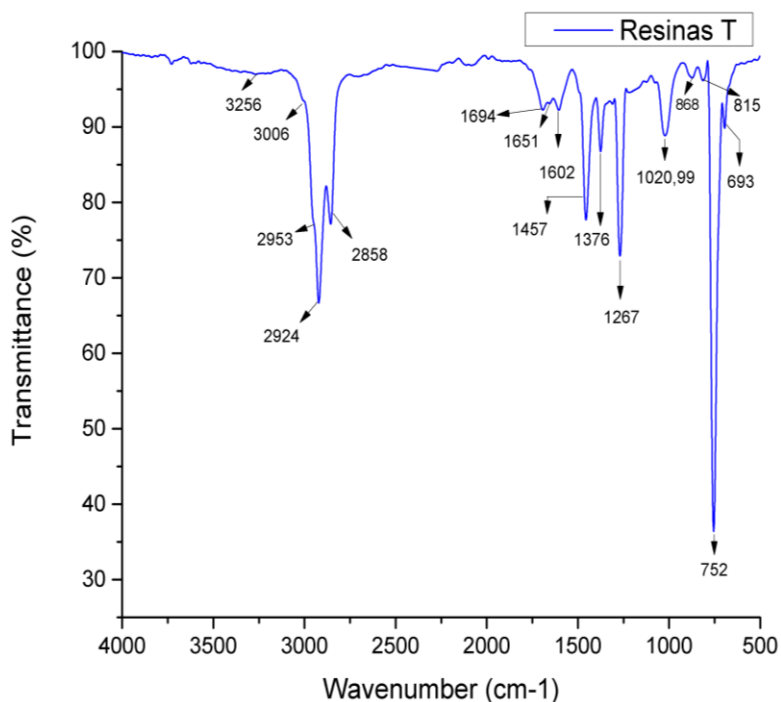
Se debe resaltar que hasta este punto no es posible predecir a qué tipo de función hacen parte los heteroátomos presentes (funciones carboxílicas, aldehídicas, cetónicas, grupos OH, estructuras de tipo benzo-dibenzo y demás), ni como se encuentran organizados los átomos de carbono e hidrógeno.

Para llegar a ese punto es indispensable correlacionar la información con resultados de Resonancia Magnética Nuclear y cálculos de parámetros moleculares promedio AMP's.

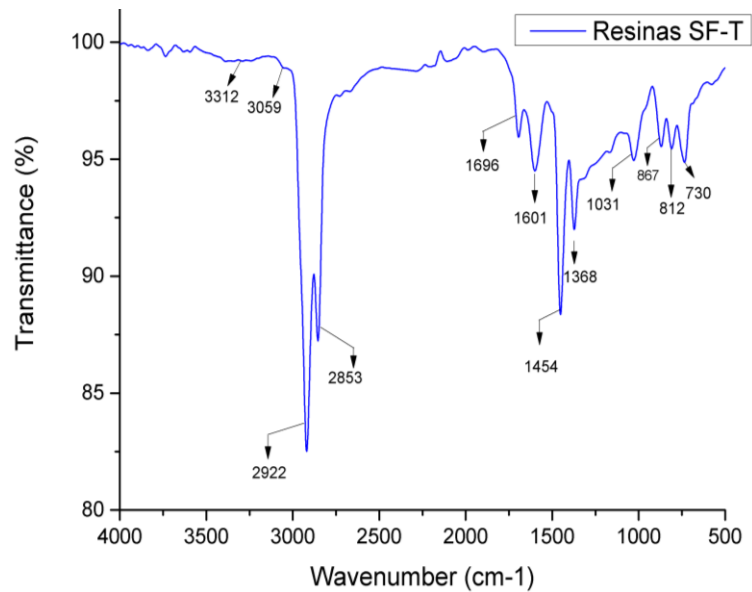
### 6.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR-TF).

Esta técnica fue usada para la determinación de los principales grupos químicos de las resinas T y SF-T. En los espectros IR-TF (Figura 10) se observan las bandas de absorción más representativas de las muestras y en la tabla 10 se presenta la asignación detallada de las mismas.

**Figura 10. Espectro IR-TF de resinas. a) Resinas T. b) Resinas SF-T**



a)



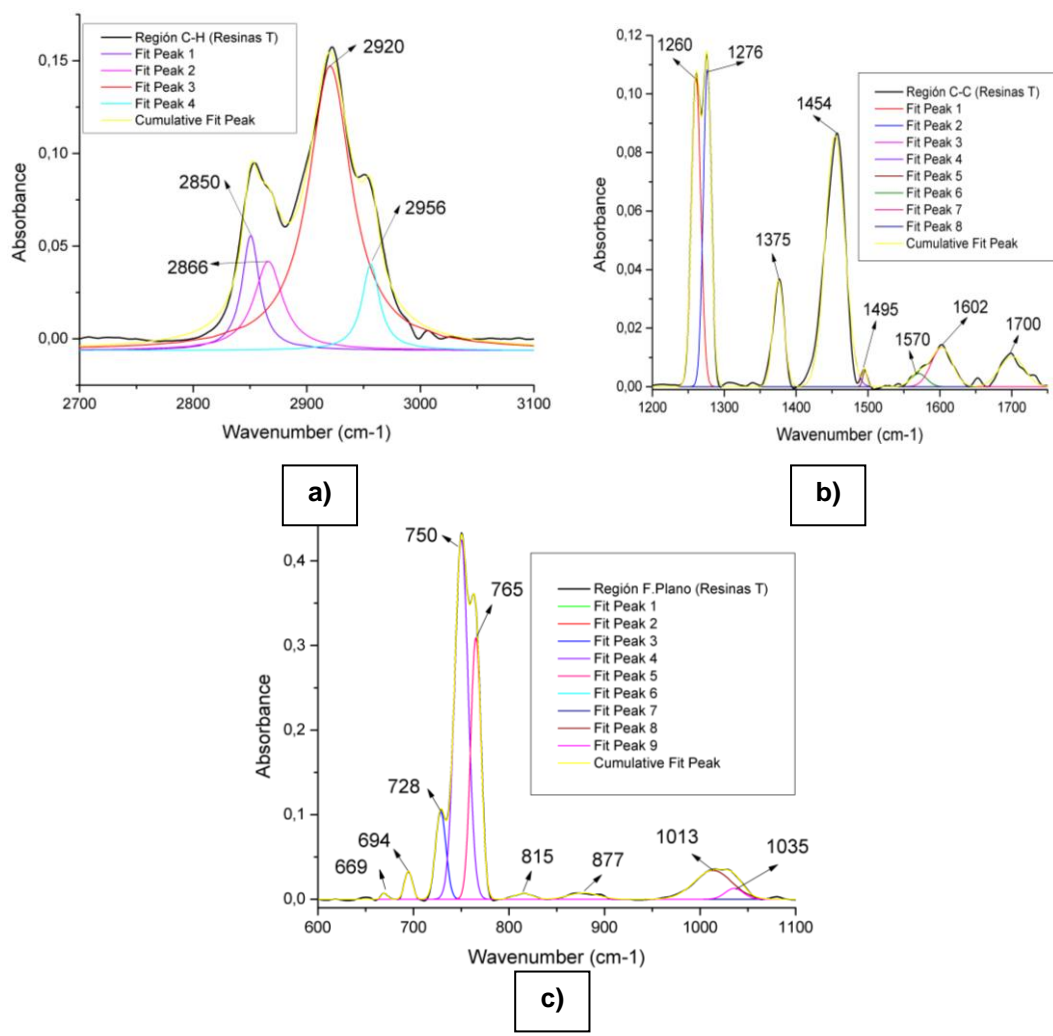
b)

**Tabla 10. Señales características de los espectros de IR para las fracciones de resinas T y resinas SF-T**

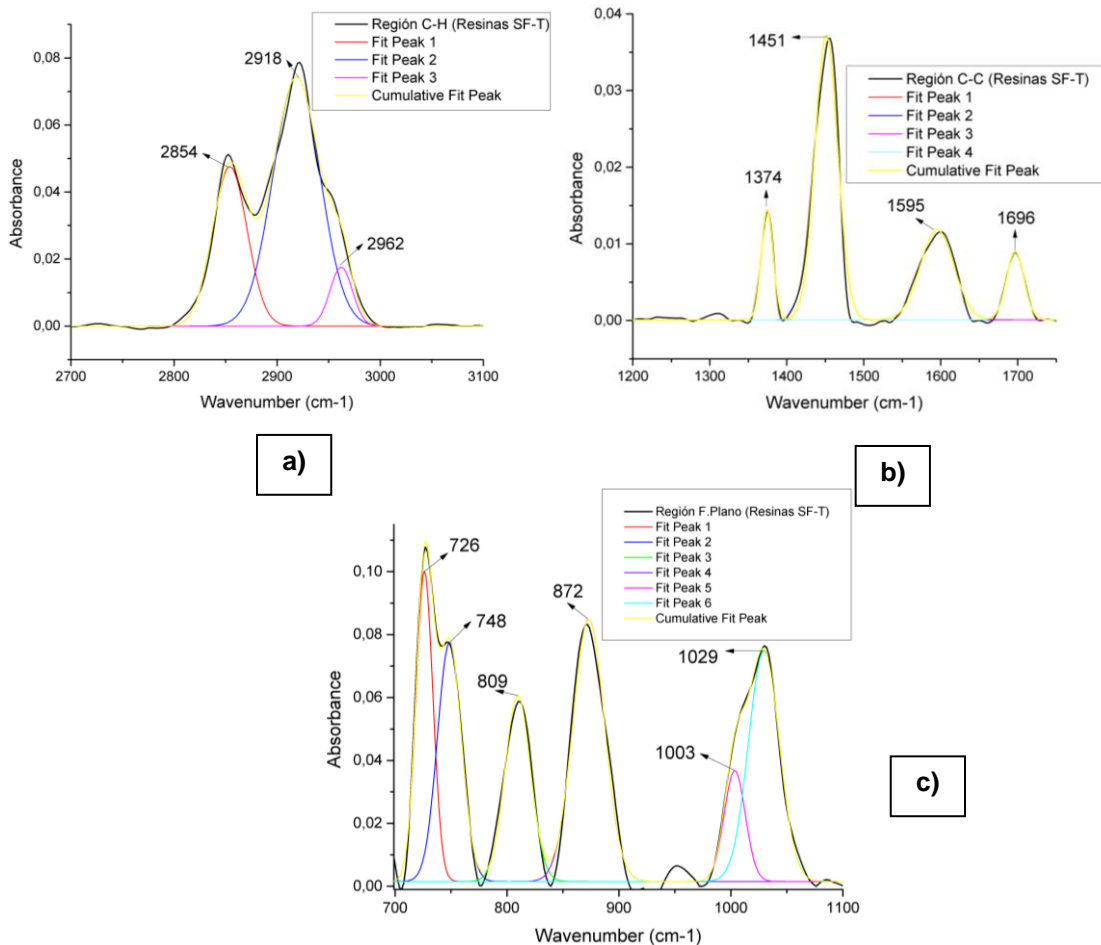
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )		Asignación
Resinas T	Resinas SF-T	
2956-2920-2866-2850	2854-2918-2962	Tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica C-H alifáticos ( $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$ )
1700	1696	Bandas absorción ácidos carboxílicos, cetonas y amidas (C=O)
1602	1595	Vibraciones de estiramiento carbonos aromáticos (C=C)
1454	1451	Bandas deformación grupos metileno ( $\gamma\text{CH}_3\text{-CH}_2$ )
1375	1374	Banda deformación grupos metilo ( $\delta\text{CH}_3$ )
877	872	Flexión de aromáticos mono-sustituidos ( $\gamma\text{CH}_{\text{AR}1}$ )
815	809	Flexión de anillos aromáticos di y tri-sustituidos ( $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2,3}$ )
750	748	Flexión de anillos aromáticos tetra-sustituidos ( $\delta\text{CH}_{\text{AR}4}$ )
728	726	Vibración de deformación de cuatro grupos metileno ( $\gamma\text{CH}_{2,n}$ )

Para el cálculo de los parámetros moleculares a partir de la información de IR, se calcularon las áreas de las señales de los grupos químicos de interés (Tabla 11) haciendo deconvolución de diferentes regiones del espectro IR-TF (figuras 11 y 12), utilizando el programa origin pro 9; para ello se ajustó la línea base, se removió el ruido de las señales (*smooth*) y se seleccionaron los picos más representativos por región para cada uno de los espectros. Los resultados de presentan en la tabla 12.

**Figura 11. Deconvolución del espectro IR-TF de las resinas T. a) Región C-H. b) Región C-C. c) Región F.Plano**



**Figura 12. Deconvolución del espectro IR-TF de las resinas SF-T. a) Región C-H. b) Región C-C. c) Región F.Plano**



**Tabla 11. Áreas integradas de las señales de interés de los espectros IR-TF**

Grupo químico	RESINAS T		RESINAS SF-T	
	cm <sup>-1</sup>	Área	cm <sup>-1</sup>	Área
CH <sub>3</sub> flex sim	1375,70	0,69	1374,51	0,27
CH <sub>2</sub> flex + CH <sub>3</sub> flex sim	1454,34	2,90	1451,29	1,38
CH <sub>2</sub> esti sim	2850,67	1,82	2854,15	2,0
CH <sub>2</sub> esti asim	2920,51	3,02	2918,86	3,06
CH <sub>3</sub> esti sim	2956,41	1,27	2962,12	1,68

La relación  $mCH_3 / (nCH_2 + mCH_3)$  fue usada para calcular la correlación de

grupos metilo/metileno a partir de las áreas de las señales a 1375,70 y 1454,34  $\text{cm}^{-1}$  para resinas T y 1374,51 y 1451,29  $\text{cm}^{-1}$  para resinas SF-T. El análisis de las señales en la región comprendida entre 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$  permitió cuantificar la relación  $n\text{CH}_2 / m\text{CH}_3$ <sup>71</sup> para los modos vibracionales de los grupos  $\text{CH}_3(\text{asim})$ ,  $\text{CH}_2(\text{asim})$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{sim})$  y  $\text{CH}_2(\text{sim})$  a partir de las áreas calculadas para las señales a 2850,67- 2920,51 y 2956,41  $\text{cm}^{-1}$  para resinas T y 2854.15, 2918.86 y 2962.12  $\text{cm}^{-1}$  para SF-T con base a las expresiones  $(A_{2850,67} + A_{2920,51} / A_{2956,8})$  y  $(A_{2854,15} + A_{2918,86} / A_{2962,12})$ ; esta relación es una medida de la longitud por número de las cadenas alquílicas, por lo cual, entre mayor sea la relación, más larga será la cadena. La relación de  $H_{\text{met}}$  (número de átomos de hidrógeno en grupos metilo) a  $H_{\text{sat}}$  (número de átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono saturado) se determinó usando la ecuación  $H_{\text{met}} / H_{\text{sat}} = K' (A_{1375,70} / A_{2920,51})$  para resinas T y  $K' (A_{1374,51} / A_{2918,86})$  para SF-T, donde  $K'$  es una constante igual a 2,4<sup>72</sup>. Los parámetros calculados son presentados en la tabla 12.

**Tabla 12. Parámetros moleculares calculados a partir de las áreas IR**

Parámetro	RT	SF-T
$m\text{CH}_3 / (n\text{CH}_2 + m\text{CH}_3)$	0,24	0,20
$n\text{CH}_2 / m\text{CH}_3$	3,80	3,01
$H_{\text{met}} / H_{\text{sat}}$	0,55	0,22

El análisis de los datos reportados en la tabla 12 permitió determinar que la longitud de las cadenas alquílicas está comprendida en promedio por cuatro grupos ( $-\text{CH}_2$ ) para resinas T y tres grupos ( $-\text{CH}_2$ ) para resinas SF-T por cada grupo ( $-\text{CH}_3$ ) terminal.

<sup>71</sup> CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L.; ENIRICERCHE, S. P. A.; MILANESE, S. D. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Fuel Energy Abstr.* **1995**, 36 (3), 192.

<sup>72</sup> YEN, T. F.; WU, W. H.; CHILINGAR, G. V; YEN, T. F.; WU, W. H.; GEORGE, V. A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy; 2010.

## 6.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

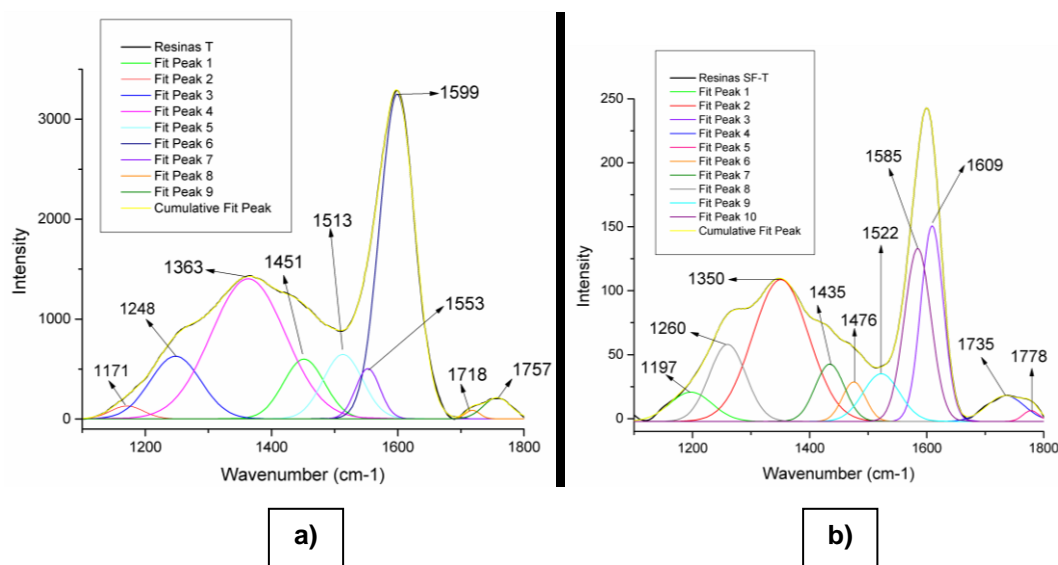
A partir de los datos de los espectros Raman, se realizó una deconvolución utilizando el programa OriginPro 9 (figura 13) y se calculó el diámetro de las láminas aromáticas para Resinas T y SF-T de acuerdo a las ecuaciones planteadas en el artículo: *“Raman Spectrum of Asphaltene”*.<sup>73</sup> (Ver ecuación 3 en marco teórico).

Los resultados se presentan en la tabla 13.

**Tabla 13. Diámetro de las láminas aromáticas de las fracciones de resina**

Muestra	Diámetro promedio de láminas aromáticas (nm)
Resinas T	1,67
Resinas SF-T	1,08

**Figura 13. Deconvolución Espectros Raman. a) Resinas T. b) Resinas SF-T**



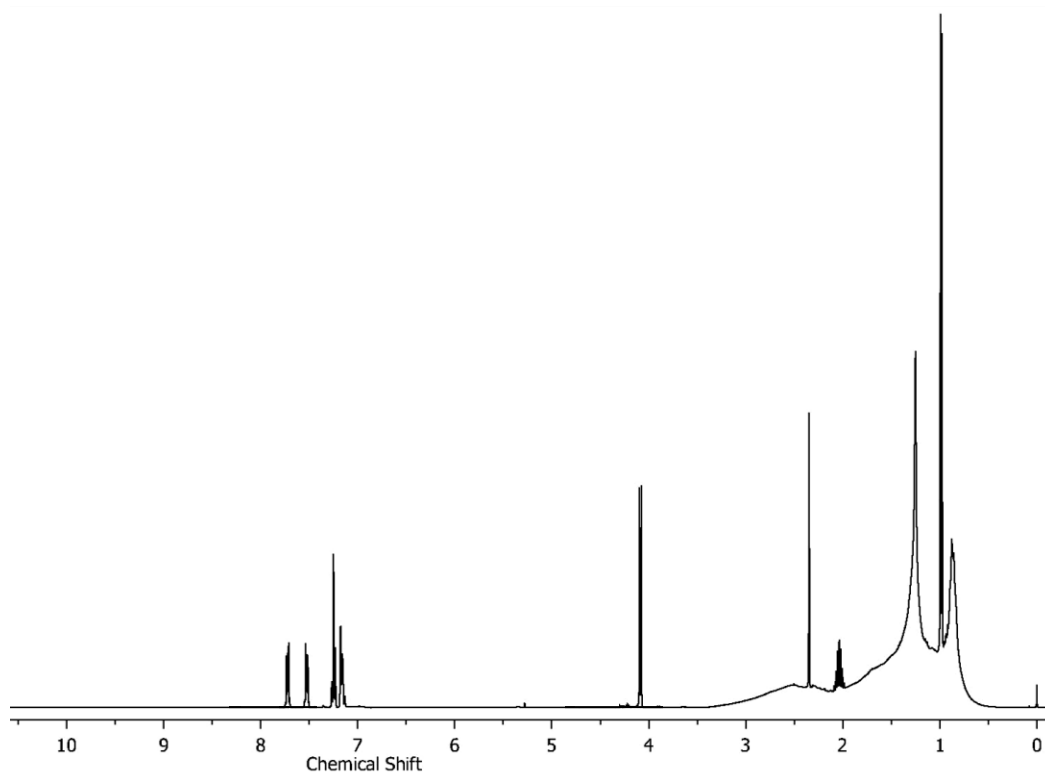
<sup>73</sup> ABDALLAH, W. A.; YANG, Y. RAMAN Op. Cit.

El diámetro de las láminas aromáticas es mayor en la fracción resinas T, esto indica un mayor número de anillos aromáticos en su estructura.

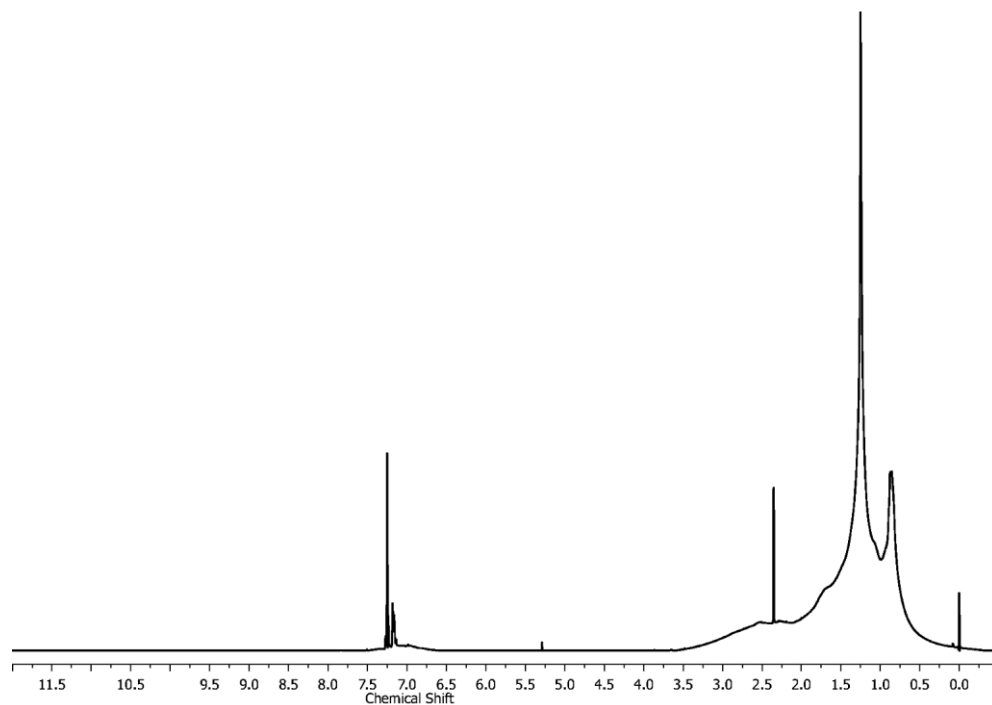
## 6.5 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$

Los espectros de RMN de protones ( $^1\text{H}$ ) (figuras 14 y 15) y carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ) (figuras 16 y 17), permitieron obtener información acerca de la disposición de carbonos e hidrógenos en la fracción y subfracción de resinas. Las áreas de integración normalizadas de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se presentan en la tabla 14, estos fueron divididos en ocho áreas de integración. Para mayor precisión, las áreas finalmente utilizadas para el cálculo de parámetros fueron el promedio de seis integraciones de cada una de ellas y solamente se escogieron cuando la desviación estándar de cada área fue menor al 1%. (Ver anexo A)

**Figura 14. Espectro RMN- $^1\text{H}$  Resinas T**



**Figura 15. Espectro RMN-<sup>1</sup>H Resinas SF-T**



**Tabla 14. Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H para resinas T y SF-T**

	<b>Rango espectral (ppm)</b>	<b>Grupo químico</b>	<b>Promedio Resinas T (%)</b>	<b>Promedio Resinas SF-T (%)</b>
<b>H<sub>8</sub></b>	0.1- 1.0	Hidrógenos parafínicos tipo CH <sub>3</sub> , lejanos a sistemas aromáticos.	11,00	8,17
<b>H<sub>7</sub></b>	1.0 1.5	Hidrógenos parafínicos, en posición β a sistemas aromáticos, terminación alquilo.	23,90	13,85
<b>H<sub>6</sub></b>	1.5 - 2.0	Hidrógenos nafténicos, tipo CH <sub>2</sub> , en posición β a sistemas aromáticos.	22,86	13,99

Rango espectral (ppm)		Grupo químico	Promedio Resinas T (%)	Promedio Resinas SF-T (%)
H <sub>5</sub>	2.0 – 4.5	Hidrógenos parafínicos y nafténicos en posición alfa a un sistema aromático, tipo CH, CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> , otros grupos que pueden aparecer en esta región son -OH, -SH, sobre cadenas parafínicas.	27,35	47,24
H <sub>4</sub>	4.5 – 6.0	Hidrógenos olefínicos.	0,28	0,17
H <sub>3</sub>	6.0 – 7.2	Hidrógenos aromáticos, enlazados a anillos monoromáticos.	3,25	4,69
H <sub>2</sub>	7.8 – 9.0	Hidrógenos aromáticos, enlazados a un carbono de un anillo di o poliaromáticos	11,35	11,87
H <sub>1</sub>	9.0 – 12.0	Hidrógenos aldehídicos y carboxílicos	0,01	0,01

Por otra parte, los espectros de RMN-<sup>13</sup>C se usaron para cuantificar los diferentes tipos de carbonos presentes en la muestra. En la tabla 15 se observan veinte áreas integradas normalizadas para Resinas T y SF-T. Al igual que los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, el cálculo de parámetros se llevo a cabo a partir del promedio de seis integraciones con desviación estándar de cada área menor al 1%. (Ver anexos B y C).

En las integraciones se tuvo en cuenta las señales correspondientes a los solventes considerados contaminantes; dichas señales se restaron de las integrales de las regiones, previamente establecidas para el cálculo final de los parámetros moleculares promedio a partir de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C.

Figura 16. Espectro RMN-<sup>13</sup>C Resinas T

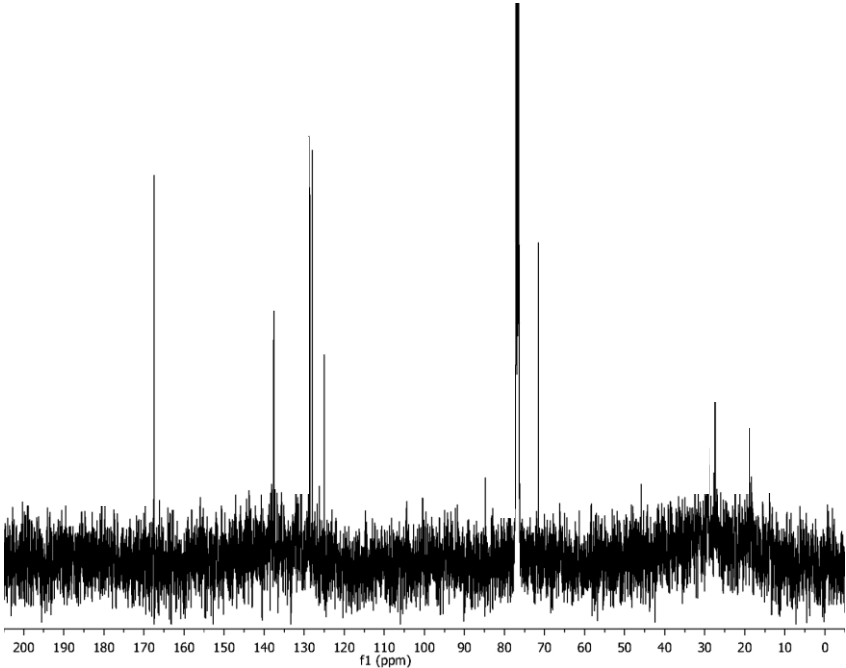
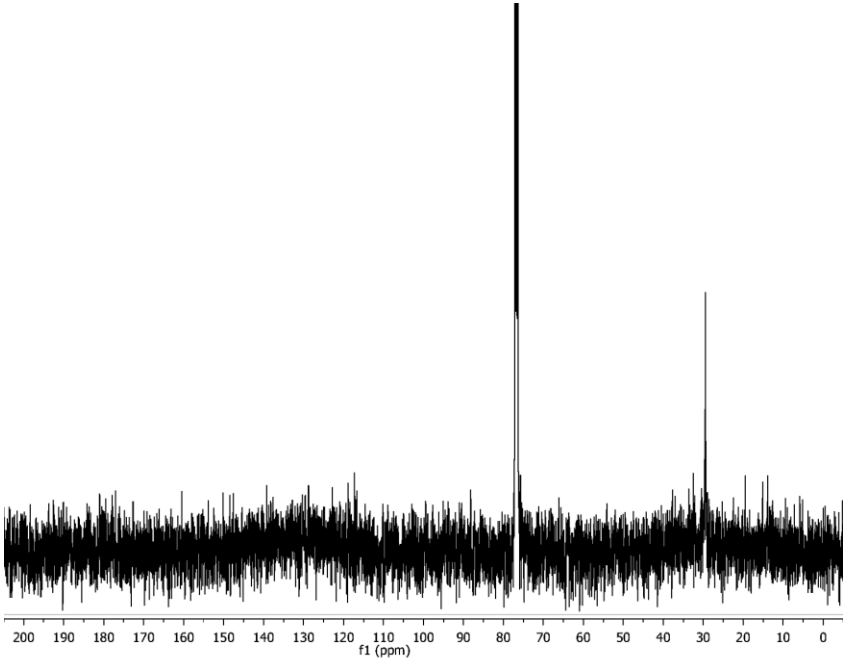


Figura 17. Espectro RMN-<sup>13</sup>C Resinas SF-T



**Tabla 15. Áreas integradas normalizadas de los espectros de RMN-<sup>13</sup>C para resinas T y SF-T**

Rango espectral (ppm)		Grupo químico	Promedio Resinas T (%)	Promedio Resinas SF-T (%)
<b>C<sub>1</sub></b>	190-220	Carbonos aldehídicos y cetónicos	3,75	2,60
<b>C<sub>2</sub></b>	178-190	Carbonos quinólicicos	1,46	1,41
<b>C<sub>3</sub></b>	160-178	Carbonos carboxílicos	1,12	0,63
<b>C<sub>4</sub></b>	137-160	Carbonos aromáticos no protonados	13,18	12,84
<b>C<sub>4</sub><sup>0</sup></b>	154-157	Carbonos aromáticos tipo benzo o dibenzo en posición alfa al átomo de oxígeno	1,25	1,18
<b>C<sub>4</sub><sup>S</sup><sub>N</sub></b>	137-140.5	Estructuras de tipo dibenzotiofeno y benzopiridina, en posición alfa a heteroátomos de azúfre o nitrógeno	2,54	4,36
<b>C<sub>5</sub></b>	129.2-137	Carbonos aromáticos unidos a grupos metílicos y cabeza de puente entre dos anillos aromáticos	13,06	11,78
<b>C<sub>5</sub><sup>1</sup></b>	129.7-131.7	Único carbono aromático con cabeza de puente entre anillos aromáticos C <sub>AA</sub>	10,54	8,23
<b>C<sub>6</sub></b>	85-129.2	Carbonos aromáticos protonados, carbonos olefínicos en anillos benzonafténicos cadenas alquílicas, carbonos puente de tres anillos aromáticos.	28,06	28,06
<b>C<sub>7</sub></b>	60-78	Carbonos nafténico o parafínicos alfa a un grupo OH	3,34	1,92
<b>C<sub>8</sub></b>	50-60	Carbonos parafínicos terciarios (CH) y cuaternarios (C)	1,64	1,46
<b>C<sub>9</sub></b>	21.5-50	Carbonos nafténicos y parafínicos de tipo CH y CH <sub>2</sub>	28,47	35,66
<b>C<sub>9</sub><sup>0</sup></b>	32.9	Carbonos metínicos (CH-CH <sub>3</sub> )	0,63	0,31
<b>C<sub>9</sub><sup>1</sup></b>	23	Metileno (CH <sub>2</sub> ) unido a un metilo terminal en cadenas alquílicas	0,47	0,36
<b>C<sub>9</sub><sup>2</sup></b>	30	Metileno (CH <sub>2</sub> ) en cadenas largas,	0,10	0,10

Rango espectral (ppm)		Grupo químico	Promedio Resinas T (%)	Promedio Resinas SF-T (%)
		tres o más carbonos al final de la cadena.		
<b>C<sub>9</sub><sup>3</sup></b>	32	Metileno, tercer átomo de carbono desde el final de la cadena o beta en sistemas aromáticos	0,07	0,06
<b>C<sub>9</sub><sup>4</sup></b>	37	Carbonos metinos unidos a sistemas aromáticos (CH <sub>2</sub> bencílicos)	0,05	0,09
<b>C<sub>9</sub><sup>5</sup></b>	39-43	Carbonos metilenos en posición alfa con respecto a dos anillos aromáticos (puente biaromático)	2,50	1,43
<b>C<sub>10</sub></b>	18.5-21.5	Carbonos metílicos en posición alfa en anillos aromáticos	1,81	2,12
<b>C<sub>11</sub></b>	3-18.5	Átomos de carbono tipo CH <sub>3</sub>	4,12	1,53

A partir de los resultados de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C, peso molecular promedio y análisis elemental, fue posible calcular un grupo de parámetros moleculares (ver tabla 16) que permitieron proponer dos estructuras representativas para las fracciones Resinas T y SF-T.

Para esto se descartó la presencia de compuestos organometálicos tipo porfirinas, dado que el procedimiento de obtención por cromatografía de columna CC elimina la presencia de metales, los cuales quedan retenidos dentro de la fase estacionaria.

**Tabla 16. AMP's calculados fracciones Resinas T y SF-T**

AMP's	Definición	Resinas T	Resinas SF-T
<b>C</b>	Número de átomos de carbono por molécula promedio	42,67	35,59

AMP's	Definición	Resinas T	Resinas SF-T
$H$	Número de átomos de hidrógeno por molécula promedio	49,24	54,58
$N$	Número de átomos de nitrógeno por molécula promedio	0,30	0,14
$O$	Número de átomos de oxígeno por molécula promedio	4,59	3,90
$S$	Número de átomos de azúfre por molécula promedio	0,44	0,43
$H_{Ar}^{ma}$	Hidrógenos sobre sistemas monoaromáticos	1,60	2,56
$H_{Ar}^{pa}$	Hidrógenos sobre sistemas bi o poliaromáticos	5,59	6,48
$H_{Ar}^{total}$	Hidrógenos aromáticos totales	7,19	9,04
$H_{olef}$	Hidrógenos olefínicos	0,14	0,09
$S_{SH}$	Azúfre tipo mercaptano	0,01	-0,34
$H_{Naf}^{\beta-Ar}$	Hidrógenos nafténicos, tipo CH <sub>2</sub> , beta a un sistema aromático	11,26	7,63
$H_{CH_3}^{\beta-Ar}$	Hidrógenos parafínicos, beta a un sistema aromático	11,77	7,26
$H_{CH_3}^{\gamma-Ar}$	Hidrógenos parafínicos en posición gamma o más a un sistema aromático	5,42	4,46
$C_o$	Carbonos olefínicos	0,14	0,09
$G.O$	Número de grupos olefínicos (en sistemas nafténicos)	0,07	0,05
$C_{CO}$	Carbonos tipo carbonílico (aldehídico o cetónico)	1,60	0,92
$C_{Quin}$	Carbonos en grupos quinolínicos	0,62	0,50
$C_{Carb}$	Carbonos en grupos carboxílicos	0,48	0,22
$C_{Ar}^{\alpha-O}$	Carbonos aromáticos tipo benzo o dibenzo en posición alfa a un átomo de oxígeno	0,53	0,42
$C_{Ar}^{\alpha-S,N}$	Carbonos aromáticos en posición alfa a un átomo de azúfre o nitrógeno. Estructuras tipo	1,09	1,55

AMP's	Definición	Resinas T	Resinas SF-T
	dibenzotiofeno y benzopiridina		
$C_{Ar}^{\alpha-CH_3}$	Carbonos aromáticos unidos a un grupo metilo en posición alfa	1,26	1,07
$C_{Ar}^{AA}$	Carbonos aromáticos puente de dos anillos aromáticos o pericondensados	4,50	2,93
$C_{par}^{CH_2}$	Carbonos parafínicos tipo CH <sub>2</sub>	0,29	0,22
$C_{par}^{\alpha-OH}$	Carbonos nafténicos o parafínicos unidos a un grupo hidroxilo	1,42	0,68
$C_{CH_3}^{\alpha-Ar}$	Carbonos metílicos en posición alfa a un sistema aromático	0,77	0,75
$C_{CH_3}^{\beta-Ar}$	Carbonos metílicos en posición beta a un sistema aromático	1,76	0,54
$C_{CH_3}^{Total}$	Grupos metilo totales	2,53	1,30
$C_{cet}$	Número de Carbonos cetónicos	2,07	1,14
$C_{Ar}^{Sat}$	Carbonos aromáticos saturados	4,01	2,60
$C_{Ar}^H$	# Carbonos aromáticos protonados	7,19	9,04
$C_{Ar}^{AAA}$	Carbonos aromáticos puente de tres anillos aromáticos o catacondensados	3,68	0,04
$C_{Ar}^{\alpha,\beta-S}$	Carbonos alfa-beta a un átomo de azufre en sistemas tiofénicos	0,65	1,16
$C_{par}^{CH,C}$	Carbonos parafínicos totales terciarios (CH) y cuaternarios (C)	0,97	0,63
$C_{Ar-BT}^{\alpha-S,BT}$	# Carbonos alfa a especies benzotiofeno	0,22	0,39
$C_{Ar-DBT}^{\alpha-S,DBT}$	# Carbonos alfa a especies dibenzotiofeno	0,43	0,77
$C_{naf}^{CH_2,CH}$	Carbonos nafténicos tipo CH <sub>2</sub> y CH	11,58	12,37
$n_{Alq}$	Longitud de cadena promedio por grupo alquílico	4,96	2,86
$n_{CH_3}$	Longitud de cadenas promedio por grupo metilo terminal	3,79	2,48

AMP's	Definición	Resinas T	Resinas SF-T
$f_a$	Factor de aromaticidad	0,59	0,50
$C_{Ar}/H_{Ar}$	Relación atómica C/H aromática (>1)	3,22	2,07
$C_{par}/H_{par}$	Relación atómica C/H parafínica (<1)	0,45	0,44
$n$	Longitud de cadena parafínica promedio = # carbonos por grupos parafínicos	4,29	3,44
$R_n$	Número de anillos nafténicos	2,66	2,96
$R_A$	Número de anillos aromáticos	6,99	4,55
$R_T$	Número de anillos totales	9,65	7,52
$\eta$	Número de núcleos de condensación	1,51	2,06
$\varphi$	Índice de condensación aromática	0,38	0,21
$\xi$	Grado de condensación aromática	0,82	0,01
$\zeta$	Grado de ramificación alquílica	0,04	0,06

En el presente trabajo se propusieron cuatro estructuras por fracción y finalmente se escogieron las dos que más reflejaron los valores de los AMP's. Para esto se usó el programa ChemDraw Professional 15.0, la cual es una completa herramienta de dibujo diseñada para construir estructuras químicas con facilidad y rapidez.

Las figuras 19 y 20 muestran las estructuras químicas elegidas para la fracción resinas T y SF-T. Las tablas 17 y 18 indican algunas de sus propiedades físico-químicas.

De acuerdo al cálculo de:

**Relación  $C_{par}/H_{par}$**  = Trabajos anteriores por Abu-Dagga<sup>74</sup> proponen derivar  $n$  a partir de la forma general condensada para saturados ( $C_nH_{2n+2}$ ), de modo que la relación  $C_{par}/H_{par}$  en sistemas parafínicos se escribiría como:

$$C_{par}/H_{par} = n/(2n + 2) \quad (8)$$

Tomando valores desde 0,25 para metano hasta cercanos a 0,50 para alcanos de mayor longitud, incluyendo cicloalcanos.

En el presente trabajo siguiendo la metodología propuesta por Poveda *et al*<sup>75</sup>; en donde las cadenas son de tipo alquílico, la ecuación se reescribió de la siguiente forma:

$$C_{par}/H_{par} = n/(2n + 1) \quad (9)$$

Con valores desde 0,33 hasta aproximadamente 0,5.

La corrección introducida tiene efecto para cadenas parafínicas de longitud corta y media ( $C_{16}$ ), donde las diferencias entre los valores calculados son mayores al 3%. Por encima de  $C_{16}$ , los dos métodos pueden ser utilizados sin obtener cambios significativos en la estructura promedio. A partir de  $C_{49}$  no se presenta ningún cambio.

Cabe destacar que las dos metodologías son una forma alterna para evaluar la longitud de la cadena promedio de sistemas parafínicos.

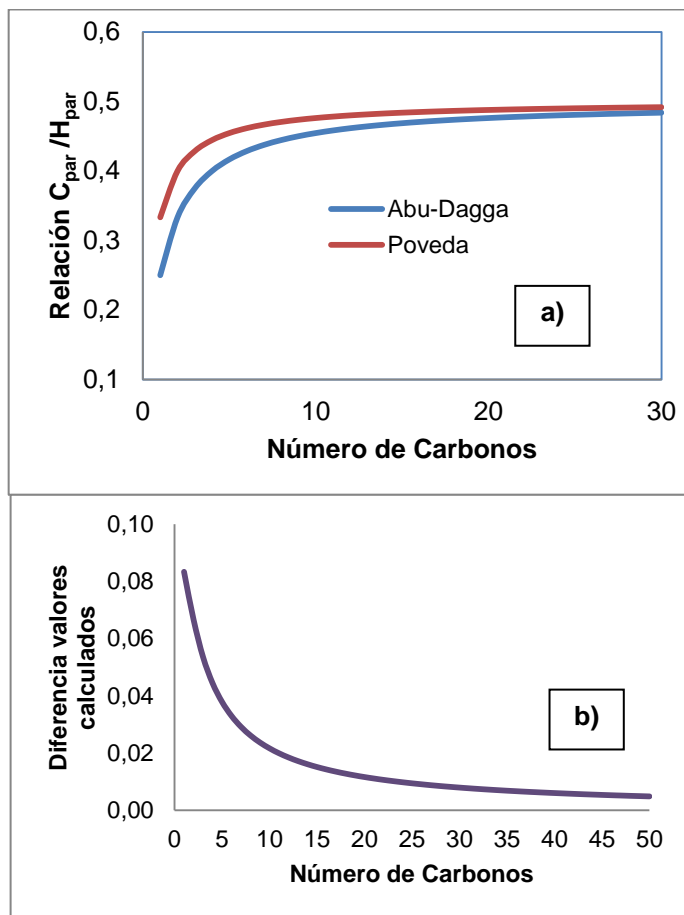
---

<sup>74</sup> ABU-DAGGA, F. Evaluation of Low Boiling Crude Oil Fractions by N . M . R . Spectroscopy. 1988, 67, 1255–1262.

<sup>75</sup> CARLOS, J.; JARAMILLO, P. Op. Cit.

En la figura 18, **a)** se muestra la relación entre el parámetro  $C_{par}/H_{par}$  y el número de carbonos presentes en la cadena alquílica y **b)** las diferencias entre los valores calculados mediante las metodologías expuestas.

**Figura 18.** a) Relación  $C_{par}/H_{par}$  vs Número de carbonos. b) Diferencias valores calculados metodologías Abu-Dagga<sup>76</sup> vs Poveda<sup>77</sup>.



De acuerdo a los resultados obtenidos,  $C_{par}/H_{par} = 0,45$  para resinas T y **0,44** para resinas SF-T, Abu-Dagga<sup>78</sup> predice cadenas alquílicas entre 9 y 10 átomos de carbono para la primera fracción y entre 7 y 8 para la segunda fracción.

<sup>76</sup> ABU-DAGGA, F. Op. Cit.

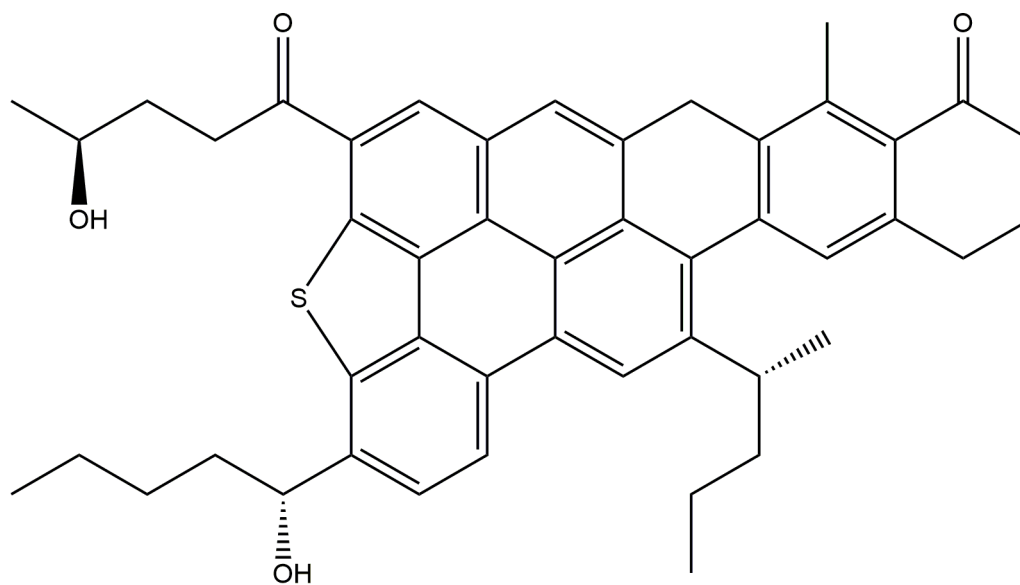
<sup>77</sup> CARLOS, J.; JARAMILLO, P. Op. Cit.

<sup>78</sup> ABU-DAGGA, F. Op. Cit.

Según cálculos de Poveda<sup>79</sup>, la primera fracción presentaría en su estructura cadenas alquílicas con 5 átomos de carbono y para la segunda fracción 4 átomos de carbono.

Correlacionando estos resultados con los obtenidos por IR-TF (ver tabla 13) y con los parámetros longitud de cadena promedio por grupo alquílico, longitud de cadenas promedio por grupo metilo terminal y longitud de cadena parafínica promedio (ver tabla 16), se evidencia que la relación  $C_{par}/H_{par}$  que mejor predice el número de carbonos por cadena alquílica es el presentado por Poveda.

**Figura 19. Estructura representativa para Resinas T**

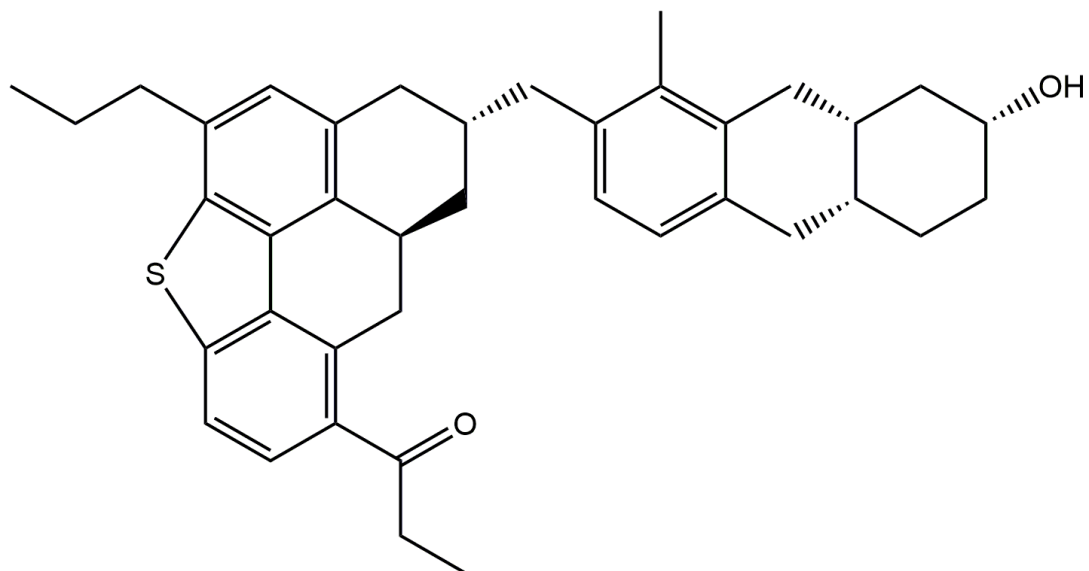


**Tabla 17. Propiedades físico-químicas Resinas T**

<b>Fórmula Química</b>	<b>C<sub>47</sub> H<sub>48</sub> O<sub>4</sub> S</b>
<b>Masa Exacta</b>	708,33
<b>Peso Molecular</b>	708,96

<sup>79</sup> CARLOS, J.; JARAMILLO, P. Op. Cit.

**Figura 20. Estructura representativa para Resinas SF-T**



**Tabla 18. Propiedades físico-químicas Resinas SF-T**

<b>Fórmula Química</b>	<b>C<sub>39</sub> H<sub>44</sub> O<sub>2</sub> S</b>
<b>Masa Exacta</b>	576,31
<b>Peso Molecular</b>	576,84

Las estructuras obtenidas para las dos fracciones indican la polaridad de las moléculas debido a la presencia de heteroátomos tales como O y S. El contenido de oxígeno se encuentra formando parte de grupos cetónicos y OH y el contenido de azúfre hace parte de estructuras de tipo dibenzotiofeno únicamente. Se descartó la presencia de estructuras tipo mercaptano.

Las resinas T presentan además un centro de agregación, conformado por seis anillos aromáticos y tres nafténicos, que se reflejan en una estructura plana, favoreciendo posiblemente su interacción con moléculas de asfaltenos. La estructura presenta tres cadenas laterales con un promedio de cinco carbonos por cadena, resultado que coincide con el encontrado por espectroscopia infrarroja.

Por otro lado las resinas SF-T presentan dos centros de agregación. Su estructura general está conformada por cuatro anillos aromáticos y tres anillos nafténicos. La estructura presenta dos cadenas laterales con un promedio de cuatro carbonos por cadena.

Las estructuras propuestas concuerdan con algunas reportadas en la literatura, en cuanto al número de anillos aromáticos, pues algunos autores<sup>80, 81 82</sup> reportan estructuras de resinas, con un número máximo de 4-6 anillos aromáticos.

Finalmente se optimizó la geometría estructural de las moléculas promedio mediante mecánica molecular.

Las figuras 21 y 22 muestran la disposición 3D de los agregados moleculares de las fracciones de resinas, resultado de la información estructural obtenida por Resonancia Magnética Nuclear. La geometría molecular y disposición de los agregados fue optimizada sobre el software HyperChem Professional 7.5 y las imágenes fueron obtenidas en formato gráfico mediante el programa Chem3D 15.0.

---

<sup>80</sup> MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J.; ARAY, Y. *OP. Cit.*

<sup>81</sup> MURGICH, J.; STRAUZ, O. P. Molecular Mechanics of Aggregates of Asphaltenes and Resins of the Athabasca Oil. *Pet. Sci. Technol.* **2007**, 19 (1-2), 231–243.

<sup>82</sup> YEN, T. F.; WU, W. H.; CHILINGAR, G. V; YEN, T. F.; WU, W. H.; George, V. *OP. Cit.*

Figura 21. Disposición 3D molécula Resina T. a) Representación Software HyperChem Professional 7.5 b) Representación Software Chem3D 15.0

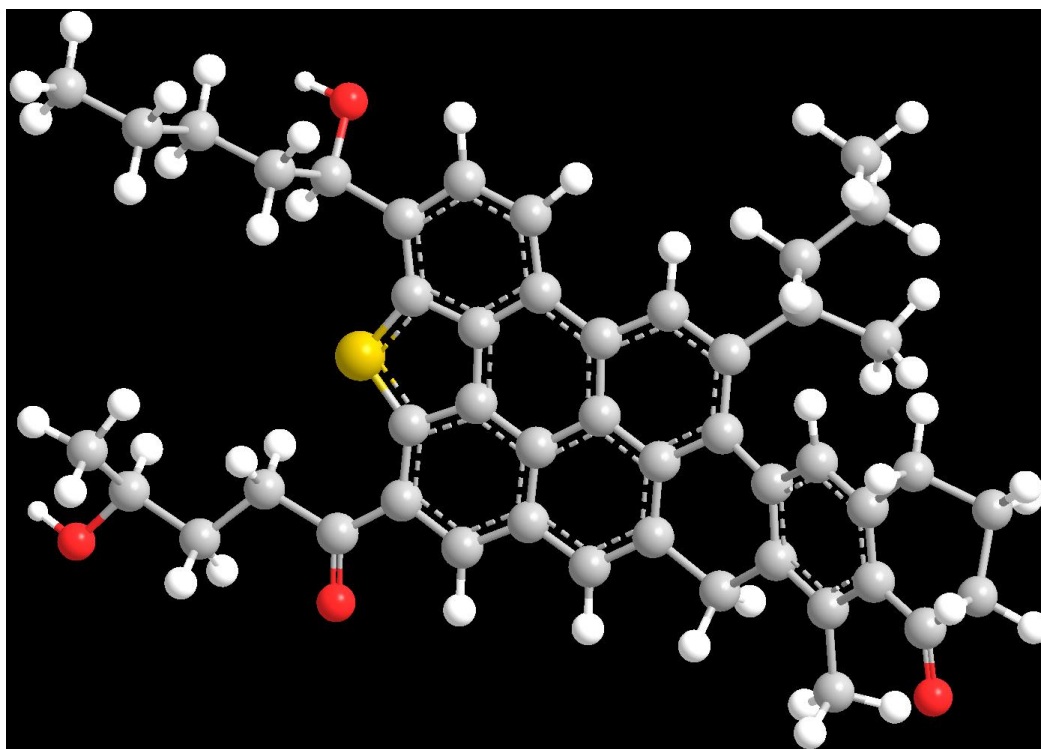
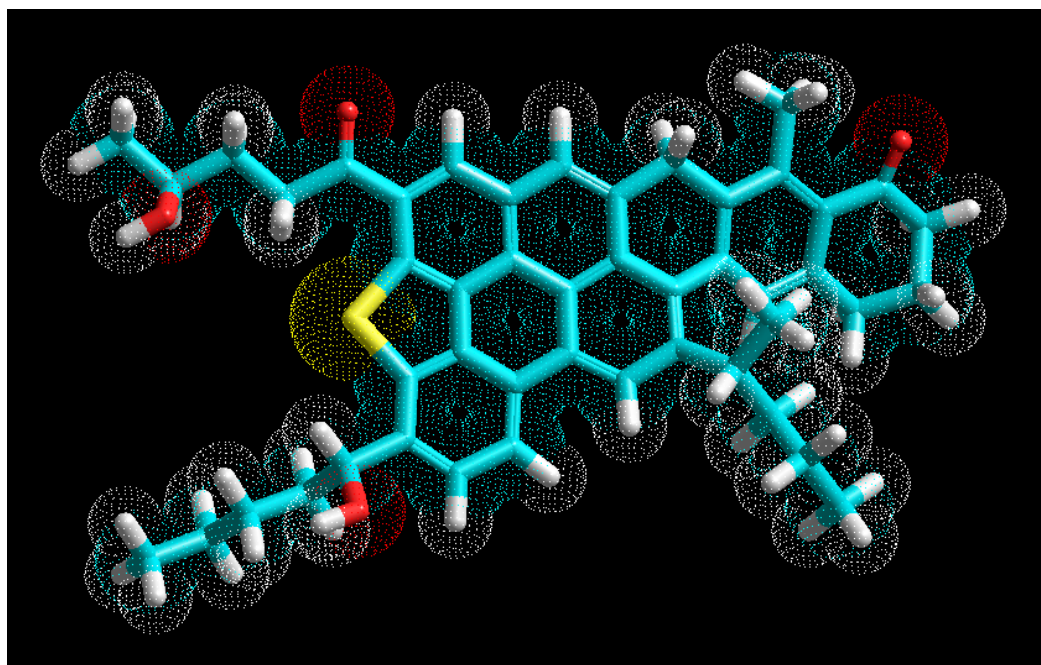
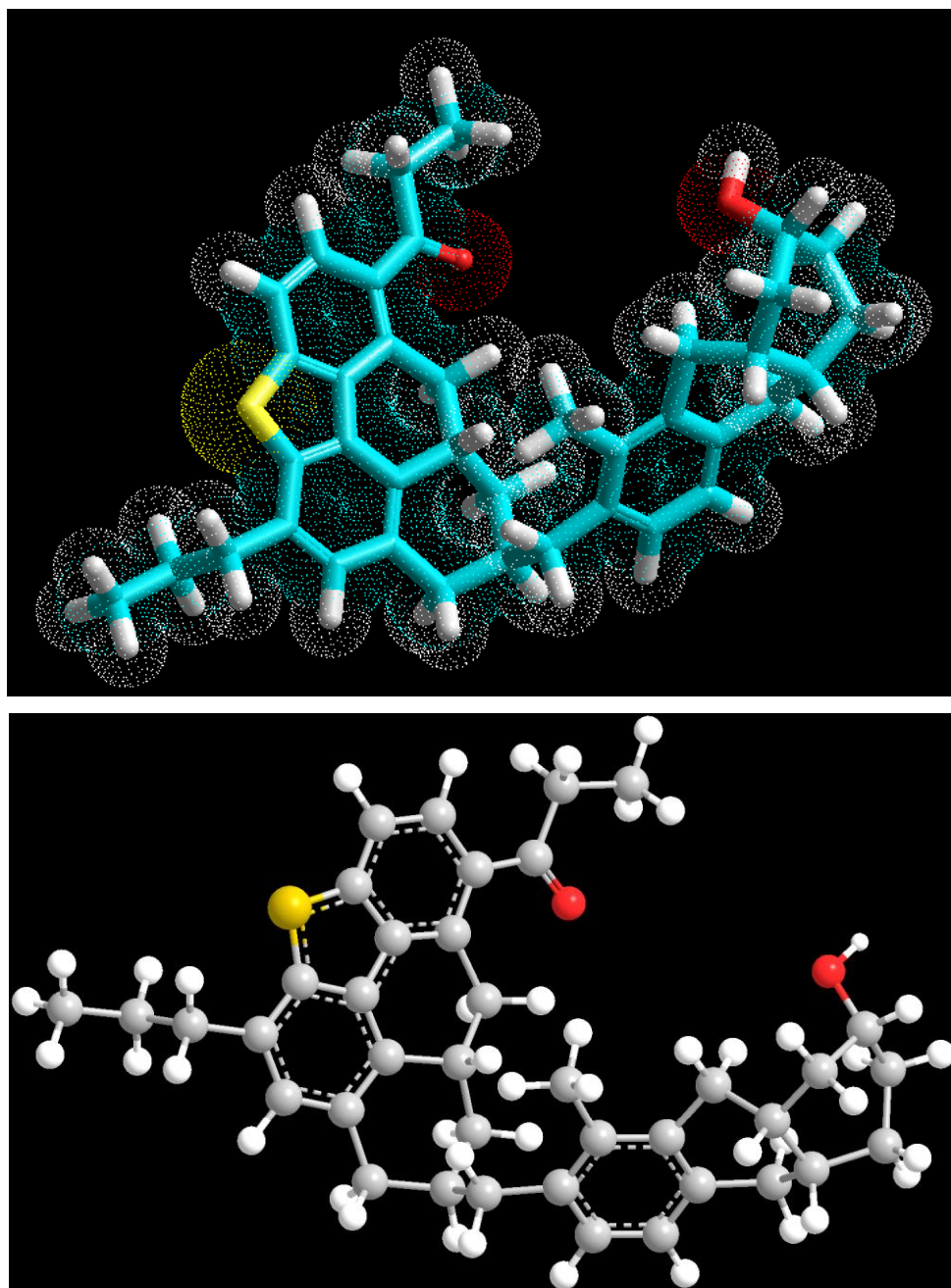


Figura 22. Disposición 3D molécula Resina t. a) Representación Software HyperChem Professional 7.5 b) Representación Software Chem3D 15.0



HyperChem es un modelador molecular versátil de gran alcance que ofrece muchos tipos de cálculos de Mecánica cuántica y Molecular, que es la de nuestro interés.

Las herramientas de análisis de HyperChem ayudan a entender el comportamiento molecular y la interacción de los átomos en la estructura.

La minimización de la Energía altera la geometría molecular disminuyendo la energía del sistema al generar una conformación más estable.

Esto ocurre a medida que avanza la minimización, ya que se busca una estructura en la que la energía no se altere con cambios infinitesimales en su geometría.

Esto significa que la derivada de la Energía con respecto a todas las coordenadas cartesianas (gradiente), es cercano a cero, por lo tanto el gradiente final debe ser menor que el obtenido inicialmente.

En la tabla 19 se muestran los valores de energía y gradiente antes y después de la optimización de la geometría de la molécula.

**Tabla 19. Cálculos antes y después optimización de la geometría de la molécula.**

Parámetros	Antes Optimización		Después optimización	
	Resina T	Resinas SF-T	Resina T	Resinas SF-T
<b>Energía</b>	1605,391113	423,044525	62,677864	53,698391
<b>Gradiente</b>	114,995804	41,479374	0,097309	0,097362

## 7. CONCLUSIONES

A partir del análisis de la información obtenida en el presente trabajo es posible concluir que:

La metodología llevada a cabo permite caracterizar fracciones pesadas de crudo, a partir del cálculo de 44 parámetros estructurales, basados únicamente en la información procedente de ensayos de análisis elemental, peso molecular promedio y resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Los AMP's ofrecen una opción para conocer más detalles de la estructura molecular de fracciones de crudos. Estas nuevas características estructurales pueden ser utilizadas en el desarrollo de modelos matemáticos para el estudio y optimización de procesos en las plantas de procesamiento y refinado; además de obtener propiedades fisicoquímicas como: calores de formación, capacidades caloríficas, perfiles de distribución de puntos de ebullición, entre otros.

Se propone una estructura plana para Resinas T, con un núcleo de condensación, y una estructura menos condensada y menos aromática para las Resinas SF-T.

Se encontró una relación directa entre las variables estructurales determinadas por RMN e IR. Esto demostró que IR es una técnica confiable para la determinación de la longitud de las cadenas alquílicas.

La Mecánica Molecular demostró ser una herramienta útil para comprender el comportamiento estructural de sistemas moleculares complejos, en el presente trabajo se utilizó solamente para simular la geometría tridimensional, pero puede

ser utilizada para evaluar características estructurales, basadas en el cálculo de la energía conformacional de estos sistemas.

## 8. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos se recomienda:

1. Teniendo en cuenta la amplia distribución de pesos moleculares presentes en fracciones pesadas de crudo, se recomienda realizar un mayor fraccionamiento de las resinas T, con el fin de ampliar el conocimiento del comportamiento físico-químico de la fracción y su posible interacción con otras fracciones de crudo.
2. Realizar estudios que permitan establecer relaciones entre las variables que caracterizan estructuralmente las muestras (AMP's) y las propiedades fisicoquímicas de las mismas. Esto permitirá en un futuro el desarrollo de modelos que pueden servir para el control de las variables involucradas en las plantas de procesamiento y refinado.

## BIBLIOGRAFÍA

ABDALLAH, W. A.; YANG, Y. Raman Spectrum of Asphaltene. *Energy and Fuels* 2012, 26 (11), 6888–6896.

ABU-DAGGA, F. Evaluation of Low Boiling Crude Oil Fractions by N . M . R . Spectroscopy. 1988, 67, 1255–1262.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude and Petroleum Products ASTM International.; 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions 1; ASTM D4124-09, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method; ASTM D2007-03, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography; ASTM D2549-02, 2012; Vol. 02.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions; ASTM D4124-01, 2001; Vol. 04.

ANADÓN, E. L.; CASALOTTI, V.; MASARIK, G. El Abecé de Los Hidrocarburos En Reservorios No Convencionales (Shale Gas-Shale Oil-Tight Gas), 2a ed.; Buenos Aires, 2013.

ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F.; MARROQUI, G.; GARCI, J. A.; TENORIO, E.; TORRES, A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. *Energy & Fuels* 2002, 16 (6), 1121–1127.

ANCHEYTA, Jorge; TREJO, Fernando & RANA, M. Asphaltenes; Speight, J. G., Ed.; 2009; Vol. 19993763.

ANDERSEN, IVAN & BIRDI, K. Aggregation of Asphaltenes as Determined by Calorimetry. *J. Colloid Interface Sci.* 1991, 142 (2), 497–502.

BORREGO.A, BLANCO. C, PRADO. J, D. C. y G. M. 1H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selecte Spanish Oil Shales. *Energy & Fuels* 1996, 10, 77–84.

BUENROSTRO-GONZALEZ E., ANDERSEN S.I., J. A. G.-M. y SOLUBILITY C. L.-G. / Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media. *Energy & Fuels* 2002, 16 (22), 732–741.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; GROENZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. The Overriding Chemical Principles That Define Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2001, 15 (13), 972–978.

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L.; ENIRICERCHE, S. P. A.; MILANESE, S. D. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Fuel Energy Abstr.* 1995, 36 (3), 192.

CARLOS, J.; JARAMILLO, P. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas Del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas, 2003.

CASTELLANO, O.; GIMON, R.; CANELON, C.; ARAY, Y.; SOSGUN, H. Molecular Interactions between Orinoco Belt Resins. *Energy & Fuels* 2012, 26 (5), 2711–2720.

CELY, J. C.; RODRIGUEZ, S. Estudio de La Factibilidad Técnica Y Económica Para La Selección de Un Sistema de Tratamiento de Residuos Aceitosos En Campo Rubiales, Universidad Industrial de Santander, 2012.

CERUTTI, A. TOMO I. In *La refinación del petróleo*; Instituto Argentino de Petróleo y de Gas: Argentina, 2001; pp 5–30.

CHO, Y.; NA, J.-G.; NHO, N.-S.; KIM, S.; KIM, S. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy & Fuels* 2012, 26 (5), 2558–2565.

CHRISTY, A.; KVALHEIM, O. M. Structural Features of Resins , Asphaltenes and Kerogen Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Fuel* 1989, 68, 430–435.

CLUTTER, D.; PETRAKIS, L.; STENGER, R.; JENSEN, R. Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters. *Anal. Chem.* 1972, 44 (8), 1395–1405.

CRISTANCHO, D. M.; HOYOS, J. M. Procedimientos Metodológicos Para La Caracterización de Fluidos de Campos Maduros. Aplicación a Los Fluidos Del Campo Colorado, Universidad Industrial de Santander, 2008.

CURTIS, C.; GUZMÁN-GARCÍA, A.; HUGGINS, C.; KNAUER, L.; MINNER, M.; ROUGH, H. Yacimientos de Petróleo Pesado. Oilf. Rev. 2003, 32–55.

ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A. Characterization of Asphaltenes and Resins Separated from Water-in-Oil Emulsions. Pet. Sci. Technol. 2008, 26 (2), 153–169.

FELIX, J. J.; BREMNER, C.; BROUGH, B.; BAKER, A.; PATTISON, K.; BROWN, G.; HATHCOCK, R.; KOERNER, K.; HUGHES, T.; CÁRDENAS, J. L. De. La Importancia Del Petróleo Pesado. Oilf. Rev. 2006, 38–59.

HAMMAMI, A.; FERWORN, K. A.; NIGHSWANDER, J. A.; OVER°, S.; STANGE, E. Asphaltenic Crude Oil Characterization: An Experimental Investigation of the Effect of Resins on the Stability of Asphaltenes. Pet. Sci. Technol. 1998, 16 (3-4), 227–249.

HE, L.; LI, X.; WU, G.; LIN, F.; SUI, H. Distribution of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Fractions in the Bituminous Layer of Athabasca Oil Sands. Energy & Fuels 2013, 27 (8), 4677–4683.

KHVOSTICHENKO, D. S.; ANDERSEN, S. I. Electrodeposition of Asphaltenes. 2. Effect of Resins and Additives. Energy & Fuels 2010, 24 (4), 2327–2336.

LANGHOFF, S. R.; BAUSCHLICHER, C. W.; HUDGINS, D. M.; SANDFORD, S. A.; ALLAMANDOLA, L. J. Infrared Spectra of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. J. Phys. Chem. A 1998, 102 (97), 1632–1646.

LEO, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E.; Dambakli, G. Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles : A Correlation between Adsorption and Activity. *Langmuir* 2002, 18 (15), 5106–5112.

LEO, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E.; DAMBAKLI, G.; ESPIDEL, J.; ACEVEDO, S. The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation. *Energy & Fuels* 2001, 15 (7), 1028–1032.

LEO, O.; ROGEL, E.; ESPINEL, J.; TORRES, G. Asphaltenes: Structural Characterization , Self-Association , and Stability Behavior. *Energy & Fuels* 2000, 14 (8), 6–10.

MORANTES PERICO, L. R. Estudio Estructural de Agregados de Asfaltenos Empleando Técnicas de Dispersión de Radiación Y Espectroscopía Difusional, Universidad Industrial de Santander, 2014.

MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J.; ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels* 1996, 10 (1), 68–76.

MURGICH, J.; STRAUSZ, O. P. Molecular Mechanics of Aggregates of Asphaltenes and Resins of the Athabasca Oil. *Pet. Sci. Technol.* 2007, 19 (1-2), 231–243.

NAVARRO, L. C. Obtención, Caracterización Y Evaluación de Las Resinas Presentes En El Crudo Castilla, Universidad Industrial de Santander, 2004.

NAVAS, L. Petróleo de Puerto Gaitán : Amazonas a la vista. *Censat Agua Viva- Amigos la Tierra Colomb.* 2011.

ORTEGA-RODRIGUEZ, A.; CRUZ, S. .; GIL-VILLEGAS, A.; GUEVARA-RODRÍGUEZ, F.; LIRA-GALEANA, C. Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene - Resin Mixtures. *Energy & Fuels* 2003, 17 (11), 1100–1108.

PEREIRA, J. C.; LO, I.; SALAS, R.; SILVA, F.; FERNA, C.; URBINA, C.; LO, J. C. Resins: The Molecules Responsible for the Stability / Instability Phenomena of Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2007, 21 (12), 1317–1321.

PÉREZ, J.; MURILLO, R.; GÓMEZ, R. Espectroscopías Infrarroja Y Raman.

PINZÓN, S.; ROJAS, J. Evaluación de Métodos Convencionales Y No Convencionales Para La Remediación Einhibición de La Precipitación de Parafinas En Pozos de Petróleo, Universidad Industrial de Santander, 2006.

POMILIO, A. B.; BERNATENÉ, E. A.; VITALE, A. A. Espectrometría de Masas En Condiciones Ambientales Con Ionización Por Desorción Con Electrospray. *Acta Bioquímica Clínica Latinoam.* 2011, 45 (1), 1–33.

POVEDA, J. C.; MOLINA, D. R. Average Molecular Parameters of Heavy Crude Oils and Their Fractions Using NMR Spectroscopy. *J. Pet. Sci. Eng.* 2012, 84-85, 1–7.

QIAN, K.; EDWARDS, K. E.; SISKIN, M.; OLMSTEAD, W. N.; MENNITO, A. S.; DECHERT, G. J.; HOOSAIN, N. E. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. *Energy & Fuels* 2007, 21 (12), 1042–1047.

ROGEL, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels* 2000, 14 (3), 566–574.

SEDGHI, M.; GOUAL, L. Role of Resins on Asphaltene Stability. *Energy & Fuels* 2010, 24 (4), 2275–2280.

SILVIA, V. Análisis de resinas de un crudo pesado colombiano mediante espectrometría de masas, Universidad Industrial de Santander, 2015.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. Classification and Characterization of Crude Oil. In *Crude Oil Chemistry*; Marcel Dekker, Inc: New York, 2003; pp 2–38.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. Modern Characterization and Analysis Techniques for Crude Oil. In *Crude Oil Chemistry*; Marcel Dekker, Inc: New York, 2000; pp 1–98.

SINORG Tema 10. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear . In *Fundamentos de Química Orgánica*; pp 193–207. [en línea] disponible en: [www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf](http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA10FQO.pdf).

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed.; Heinemann, H., Ed.; Marcel Dekker, Inc: New York, 1999.

SPEIGHT, J. G.; LONG, R. B.; TROWBRIDGE, T. D. Factors Influencing the Separation of Asphaltenes from Heavy Petroleum Feedstocks. *Fuel* 1984, 63 (5), 616–620.

TAYLOR, P.; ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. *Petroleum Science and Technology Petroleum Resins: separation, character, and role in PETROLEUM*. 2007, No. September 2013, 12–22.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. RAMAN Spectrum of Graphite Raman Spectrum of Graphite. 1970, 1126.

YEN, T. F.; WU, W. H.; CHILINGAR, G. V; YEN, T. F.; WU, W. H.; GEORGE, V. A  
Study of the Structure of Petroleum Asphaltene and Related Substances by  
Infrared Spectroscopy A Study of the Structure of Petroleum Asphaltene and  
Related Substances by Infrared Spectroscopy; 2010.

## ANEXOS

### Anexo A. Áreas integradas normalizadas \* 100 (RMN-<sup>1</sup>H).

#### RESINAS T

Región	1	2	3	4	5	6	Promedio	Desviación Estándar
H <sub>1</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>
H <sub>2</sub>	11,37	11,28	11,31	11,39	11,40	11,33	<b>11,35</b>	<b>0,05</b>
H <sub>3</sub>	3,25	3,21	3,26	3,24	3,28	3,26	<b>3,25</b>	<b>0,02</b>
H <sub>4</sub>	0,28	0,27	0,28	0,28	0,27	0,28	<b>0,28</b>	<b>0,00</b>
H <sub>5</sub>	26,95	27,53	27,78	26,89	27,39	27,55	<b>27,35</b>	<b>0,36</b>
H <sub>6</sub>	23,11	22,73	22,56	23,17	22,86	22,73	<b>22,86</b>	<b>0,24</b>
H <sub>7</sub>	23,82	24,13	23,67	23,86	23,94	24,01	<b>23,90</b>	<b>0,16</b>
H <sub>8</sub>	11,21	10,84	11,13	11,16	10,86	10,82	<b>11,00</b>	<b>0,18</b>
	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	

### RESINAS SF-T

Región	1	2	3	4	5	6	Promedio	Desviación Estándar
H <sub>1</sub>	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>
H <sub>2</sub>	12,08	11,87	11,92	11,84	11,75	11,78	<b>11,87</b>	<b>0,12</b>
H <sub>3</sub>	4,60	4,72	4,70	4,61	4,75	4,79	<b>4,69</b>	<b>0,07</b>
H <sub>4</sub>	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	<b>0,17</b>	<b>0,00</b>
H <sub>5</sub>	46,25	46,87	47,15	47,70	47,55	47,93	<b>47,24</b>	<b>0,62</b>
H <sub>6</sub>	14,26	13,93	14,11	13,90	13,77	13,95	<b>13,99</b>	<b>0,17</b>
H <sub>7</sub>	14,36	13,66	13,93	13,81	13,60	13,74	<b>13,85</b>	<b>0,28</b>
H <sub>8</sub>	8,26	8,77	8,02	7,95	8,40	7,63	<b>8,17</b>	<b>0,40</b>
	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	

Anexo B Áreas integradas normalizadas \* 100 (RMN-<sup>13</sup>C).

Región	Resinas T						Promedio	Desviación estándar
	1	2	3	4	5	6		
<b>C<sub>1</sub></b>	3,83	3,80	3,79	3,77	3,69	3,59	<b>3,75</b>	0,09
<b>C<sub>2</sub></b>	1,46	1,43	1,43	1,48	1,48	1,50	<b>1,46</b>	0,03
<b>C<sub>3</sub></b>	1,14	1,12	1,10	1,10	1,12	1,10	<b>1,12</b>	0,02
<b>C<sub>4</sub></b>	13,15	13,25	13,09	13,14	13,24	13,21	<b>13,18</b>	0,06
<b>C<sub>4</sub><sup>0</sup></b>	1,25	1,25	1,21	1,26	1,26	1,27	<b>1,25</b>	0,02
<b>C<sub>4</sub><sup>SN</sup></b>	2,57	2,48	2,49	2,56	2,58	2,58	<b>2,54</b>	0,05
<b>C<sub>5</sub></b>	13,02	13,14	13,04	13,06	13,02	13,06	<b>13,06</b>	0,04
<b>C<sub>5</sub><sup>1</sup></b>	10,53	10,58	10,49	10,53	10,57	10,55	<b>10,54</b>	0,03
<b>C<sub>6</sub></b>	27,92	27,86	28,35	28,07	28,05	28,11	<b>28,06</b>	0,17
<b>C<sub>7</sub></b>	3,44	3,26	3,31	3,30	3,35	3,37	<b>3,34</b>	0,06
<b>C<sub>8</sub></b>	1,61	1,64	1,66	1,64	1,68	1,62	<b>1,64</b>	0,03
<b>C<sub>9</sub></b>	28,45	28,53	28,33	28,50	28,50	28,50	<b>28,47</b>	0,07
<b>C<sub>9</sub><sup>0</sup></b>	0,63	0,63	0,63	0,63	0,65	0,63	<b>0,63</b>	0,01
<b>C<sub>9</sub><sup>1</sup></b>	0,45	0,49	0,50	0,46	0,45	0,48	<b>0,47</b>	0,02
<b>C<sub>9</sub><sup>2</sup></b>	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	<b>0,10</b>	0,00
<b>C<sub>9</sub><sup>3</sup></b>	0,08	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07	0,01
<b>C<sub>9</sub><sup>4</sup></b>	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	<b>0,05</b>	0,00
<b>C<sub>9</sub><sup>5</sup></b>	2,49	2,51	2,50	2,50	2,49	2,47	<b>2,50</b>	0,01
<b>C<sub>10</sub></b>	1,88	1,81	1,82	1,80	1,73	1,80	<b>1,81</b>	0,05
<b>C<sub>11</sub></b>	4,10	4,15	4,07	4,14	4,12	4,13	<b>4,12</b>	0,03
	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	

\*Áreas integradas normalizadas \*100 (C1+C2+C3+C4+C5+C6+C7+C8+C9+C10+C11)

**Anexo C Áreas integradas normalizadas \* 100 (RMN-<sup>13</sup>C).**

Región	Resinas SF-T						Promedio	Desviación estándar
	1	2	3	4	5	6		
<b>C<sub>1</sub></b>	2,56	2,68	2,67	2,56	2,56	2,56	<b>2,60</b>	0,06
<b>C<sub>2</sub></b>	1,40	1,41	1,45	1,41	1,41	1,40	<b>1,41</b>	0,02
<b>C<sub>3</sub></b>	0,63	0,64	0,62	0,63	0,60	0,65	<b>0,63</b>	0,02
<b>C<sub>4</sub></b>	12,80	12,89	12,79	12,78	12,87	12,89	<b>12,84</b>	0,05
<b>C<sub>4</sub><sup>0</sup></b>	1,16	1,21	1,20	1,21	1,15	1,16	<b>1,18</b>	0,72
<b>C<sub>4</sub><sup>SN</sup></b>	4,33	4,38	4,36	4,37	4,35	4,34	<b>4,36</b>	0,05
<b>C<sub>5</sub></b>	11,82	11,70	11,77	11,80	11,77	11,80	<b>11,78</b>	0,04
<b>C<sub>5</sub><sup>1</sup></b>	8,21	8,22	8,25	8,21	8,24	8,26	<b>8,23</b>	0,18
<b>C<sub>6</sub></b>	28,06	28,03	28,01	28,22	28,12	27,93	<b>28,06</b>	0,10
<b>C<sub>7</sub></b>	1,94	1,94	1,92	1,91	1,93	1,90	<b>1,92</b>	0,01
<b>C<sub>8</sub></b>	1,47	1,46	1,45	1,46	1,45	1,46	<b>1,46</b>	0,00
<b>C<sub>9</sub></b>	35,71	35,64	35,62	35,62	35,66	35,73	<b>35,66</b>	0,05
<b>C<sub>9</sub><sup>0</sup></b>	0,34	0,31	0,32	0,31	0,29	0,30	<b>0,31</b>	0,38
<b>C<sub>9</sub><sup>1</sup></b>	0,28	0,37	0,37	0,37	0,40	0,38	<b>0,36</b>	0,21
<b>C<sub>9</sub><sup>2</sup></b>	0,10	0,09	0,09	0,11	0,11	0,11	<b>0,10</b>	0,44
<b>C<sub>9</sub><sup>3</sup></b>	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	<b>0,06</b>	0,09
<b>C<sub>9</sub><sup>4</sup></b>	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,09	<b>0,09</b>	0,35
<b>C<sub>9</sub><sup>5</sup></b>	1,42	1,49	1,40	1,49	1,38	1,43	<b>1,43</b>	0,99
<b>C<sub>10</sub></b>	2,09	2,08	2,17	2,08	2,12	2,15	<b>2,12</b>	0,20
<b>C<sub>11</sub></b>	1,51	1,53	1,53	1,53	1,52	1,52	<b>1,53</b>	0,26
	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	

\*Áreas integradas normalizadas \*100 (C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub>+C<sub>6</sub>+C<sub>7</sub>+C<sub>8</sub>+C<sub>9</sub>+C<sub>10</sub>+C<sub>11</sub>)