

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS DEL CAMPO  
COLORADO (COL-55 Y COL-76) A TRAVÉS DE TÉCNICAS  
ESPECTROSCÓPICAS Y OXIDACIÓN CATALIZADA POR IONES RUTENIO  
(RICO).**

**KELLY ALEXANDRA GARAVITO JIMÉNEZ**

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

**2014**

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS DEL CAMPO  
COLORADO (COL-55 Y COL-76) A TRAVÉS DE TÉCNICAS  
ESPECTROSCÓPICAS Y OXIDACIÓN CATALIZADA POR IONES RUTENIO  
(RICO).**

**KELLY ALEXANDRA GARAVITO JIMÉNEZ**

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de  
QUÍMICA**

**Director**

**DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO**

**Químico Ph. D**

**Co-Director**

**EMILIANO ARIZA LEÓN**

**Ing. Petróleos M.Sc**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

## **DEDICATORIA**

*“a Dios primero, quien me da la fe y la confianza de alcanzar mis metas, a mi familia quien creyó en mis capacidades y a mi pareja quién ha sido incondicional y me ha dado aliento cuando me ha hecho falta”*

*KELLY ALEXANDRA GARAVITO JIMÉNEZ*

*Aunque tus pasos sean pequeños o tu progreso lento, continúa avanzado y pronto  
alcanzarás tu meta.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por permitirme llegar hasta este punto.

Al Dr. Daniel Molina, por haberme dado la oportunidad de trabajar en este proyecto.

Al profesor Emiliano Ariza por su apoyo y participación durante la realización de este proyecto.

A Mary Helena Torres del laboratorio de RMN-UIS quien me brindo su colaboración y apoyo en la realización de este proyecto.

A campo escuela colorado por permitirme trabajar con sus pozos.

A la Universidad Industrial de Santander por el conocimiento que adquirí en este claustro.

## CONTENIDO

Pág.

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>17</b>
<b>1. GENERALIDADES DE LOS ASFALTENOS.....</b>	<b>18</b>
1.1 DEFINICIÓN DE ASFALTENOS.....	18
1.2 OBTENCIÓN DE ASFALTENOS .....	19
1.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ASFALTENOS .....	20
1.4 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS.....	22
1.5 ESTUDIOS DE LOS ASFALTENOS.....	27
1.5.1 Fundamentos físicos de RMN.....	28
1.5.1.1 Resonancia magnética nuclear de protones <sup>1</sup> H.....	30
1.5.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup> C.....	32
1.5.2 Difracción de rayos X .....	34
1.5.2.1 Caracterización de fracciones pesadas del petróleo por DRX. ....	34
1.5.3 Espectroscopia Infrarroja .....	35
1.5.3.1 Caracterización de fracciones pesadas del petróleo por FT-IR.....	36
1.5.4 Espectroscopia RAMAN.....	36
1.5.4.1 Dispersión RAMAN .....	37
1.5.4.2 Líneas Stokes y anti-Stokes.....	38
1.5.4.3. Espectroscopia RAMAN en asfaltenos.....	40
1.5.5 Espectrometría de masas (MS).....	41
1.5.5.1 Espectrometría de masas MALDI .....	41
1.5.6 Oxidación catalizada por iones Rutenio (RICO).....	42
<b>2 GENERALIDADES DE CAMPO ESCUELA COLORADO.....</b>	<b>44</b>
2.1 Localización geográfica .....	44
2.2 Reseña histórica de campo colorado .....	45
2.4 Extracción de crudo de Campo Colorado .....	46
<b>3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>47</b>
3.1 Selección de asfaltenos.....	47

3.2	Caracterización espectroscópica .....	47
	Resonancia Magnética Nuclear .....	47
	Difracción de Rayos X .....	49
	Espectroscopia Infrarroja.....	51
	Espectroscopia Raman .....	52
	Espectrometría de masas .....	53
	Oxidación Catalizada por iones Rutenio (RICO) [26].....	54
4.	<b>RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
4.1	Caracterización estructural de los asfaltenos por RMN [27] .....	55
4.2	Relación C/H y número de insaturación (UN).....	59
4.3	Reporte de los valores de los parámetros moleculares promedio (AMP's).....	59
4.4	Cálculo de parámetros espectroscópicos por DRX.....	60
4.5	Análisis de los asfaltenos por espectroscopia infrarroja .....	63
4.6	Análisis por espectroscopia Raman .....	65
4.7	Determinación del peso molecular promedio a través de espectrometría de masas.....	67
4.8	Oxidación Catalizada por iones Rutenio (RICO) .....	67
5.	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
	<b>CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>70</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>73</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>74</b>

## LISTADO DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Desplazamiento químico de un protón el cual está determinado por su entorno.	19
<b>Tabla 2.</b> Valores aproximados de desplazamientos químicos en un espectro de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$	21
<b>Tabla 3.</b> Rangos de integración del espectro y tipo de protón	33
<b>Tabla 4.</b> Rangos de integración del espectro de $^{13}\text{C}$ y tipo de carbono.	34
<b>Tabla 5.</b> Distribución de los carbonos en los asfaltenos.	42
<b>Tabla 6.</b> Resultados análisis elemental, relación atómica, peso molecular promedio, relación C/H y número de insaturaciones de los asfaltenos de los pozos COL-55 y COL-76.	43
<b>Tabla 7.</b> AMP's principales de los cuatro asfaltenos.	43
<b>Tabla 8.</b> Parámetros de aromaticidad y cristalinidad para el C-55	45
<b>Tabla 9.</b> Parámetros de aromaticidad y cristalinidad para el C-76	45
<b>Tabla 10.</b> Asignación del tipo de vibraciones para las bandas de los asfaltenos.	48
<b>Tabla 11.</b> Relación $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ de cada uno de los asfaltenos.	50
<b>Tabla 12.</b> Diámetro de las láminas aromáticas de los cuatro asfaltenos.	52
<b>Tabla 13.</b> Masa molecular promedio de cada uno de los asfaltenos.	52

## LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Variación del porcentaje de asfaltenos precipitados en función del número de átomos de carbono del agente precipitante.	11
<b>Figura 2.</b> Estructura química de cuatro moléculas de asfaltenos de diferentes crudos	13
<b>Figura 3.</b> Estados de espín.	18
<b>Figura 4.</b> Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético	19
<b>Figura 5.</b> Bandas $\gamma$ y grafeno (002) asignado a materiales parafínicos y aromáticos.	24
<b>Figura 6.</b> Fenómeno de dispersión Raman. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.	26
<b>Figura 7.</b> Cambio de polarizabilidad en la molécula de $\text{CO}_2$ .	28
<b>Figura 8.</b> Localización de las bandas D1 y G en el espectro Raman típico de asfaltenos.	29
<b>Figura 9.</b> Diagrama de funcionamiento de un sistema MALDI MS.	31
<b>Figura 10.</b> Esquema general de la reacción RICO	32
<b>Figura 11.</b> Ubicación de campo Escuela colorado	33
<b>Figura 12.</b> Banda $\gamma$ y banda de grafeno de un espectro de DRX	38
<b>Figura 13.</b> Bandas típicas (D1 y G) de un espectro Raman de asfaltenos	40
<b>Figura 14.</b> Porcentaje de protones por RMN 1H del pozo COL-55 (depósito y crudo).	42
<b>Figura 15.</b> Porcentaje de protones por RMN 1H del crudo COL-76.	44
<b>Figura 16.</b> Descripción de la relajación T2 y su relación con la anchura de la banda.	45
<b>Figura 17.</b> Distribución del porcentaje de los carbonos presentes en los tres asfaltenos.	46

<b>Figura 18.</b> Espectro de DRX para el asfalteno D-55	49
<b>Figura 19.</b> Espectro de DRX para el asfalteno D-76	50
<b>Figura 20.</b> Espectro infrarrojo del asfalteno del C-55	51
<b>Figura 21.</b> Espectros infrarrojo de los asfaltenos del A)C-76 y B) D-76	52
<b>Figura 22.</b> Deconvolución del espectro IR del C-55	53
<b>Figura 23.</b> Deconvolución del espectro Raman del C-55	54

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ de C-55.....	74
<b>Anexo B.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ de D-55.....	74
<b>Anexo C.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ de C-76.....	75
<b>Anexo D.</b> Espectro RMN de $^1\text{H}$ de D-76.....	75
<b>Anexo E.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de C-55.....	76
<b>Anexo F.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de D-55.....	76
<b>Anexo G.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de C-76.....	77
<b>Anexo H.</b> Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de D-76.....	77
<b>Anexo I.</b> Espectro DRX de C-55.....	78
<b>Anexo J.</b> Espectro DRX de D-55.....	78
<b>Anexo K.</b> Espectro DRX de C-76.....	79
<b>Anexo L.</b> Espectro DRX de D-76.....	79
<b>Anexo M.</b> Espectro IR de C-55.....	80
<b>Anexo N.</b> Espectro IR de D-55.....	80
<b>Anexo O.</b> Espectro IR de C-76.....	81
<b>Anexo P.</b> Espectro IR de D-76.....	81
<b>Anexo Q.</b> Espectro Raman con deconvolución de C-55.....	82
<b>Anexo R.</b> Espectro Raman con deconvolución de D-55.....	82
<b>Anexo S.</b> Espectro Raman con deconvolución de C-76.....	83
<b>Anexo T.</b> Espectro de masas de C-55.....	83
<b>Anexo U.</b> Espectro de masas de D-55.....	84
<b>Anexo V.</b> Espectro de masas de C-76.....	84
<b>Anexo W.</b> Espectro de masas de D-76.....	85

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

°API	Gravedad API
AMP's	Parámetros Moleculares Promedio
ASTM	American Standard Testing Materials
°C	Grados centígrados
C <sub>T</sub>	Carbonos totales por molécula promedio
C <sub>ar</sub>	Carbonos aromáticos por molécula
C <sub>al</sub>	Carbonos alifáticos por molécula promedio
C <sub>par</sub>	Carbonos parafínicos por molécula promedio
C <sub>naft</sub>	Carbonos nafténicos por molécula promedio
C <sub>ar-p</sub>	Carbonos aromáticos periféricos
CDCL <sub>3</sub> -d	Cloroformo deuterado
Cr(acac) <sub>3</sub>	Acetil acetonato de cromo (III)
Ec.	Ecuación
ECOPETROL	Empresa Colombiana de Petróleos
ESR	Resonancia espín electrónico
GPC	Gel Permatation Chromatography
H <sub>T</sub>	Hidrógenos totales por molécula promedio
H <sub>ar</sub>	Hidrógenos aromáticos por molécula promedio
H <sub>al</sub>	Hidrógenos alifáticos por molécula promedio
ICP	Instituto Colombiano del Petróleo

IR	Infrarrojo
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
MW	<i>Molecular Weight</i>
n	Número de longitud de cadenas alquílicas por molécula promedio
n-C <sub>7</sub>	n-heptano
RA	Número de anillos Aromáticos
RN	Número de anillos Nafténicos
SA	Número de sistemas aromáticos
RICO	<i>Ruthenium Ion Catalized Oxidation</i>
RMN- <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
TMS	Tetrametil Silano
UIS	Universidad Industrial de Santander
Z	Deficiencia de Hidrogeno
%C <sub>ar</sub>	%Carbonos aromáticos
%C <sub>al</sub>	%Carbonos alifáticos
%C <sub>par</sub>	%Carbonos parafínicos
%C <sub>naft</sub>	%Carbonos nafténicos
%H <sub>ar</sub>	%Hidrógenos aromáticos
%H <sub>al</sub>	%Hidrógenos alifáticos

## RESUMEN

### TÍTULO:

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS DEL CAMPO COLORADO (COL-55 Y COL-76) A TRAVÉS DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y OXIDACIÓN CATALIZADA POR IONES RUTENIO (RICO)\*

### AUTORES:

GARAVITO JIMÉNEZ, KELLY ALEXANDRA\*\*

### PALABRAS CLAVES:

Asfaltenos, Caracterización estructural, RMN, oxidación RICO.

### DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se pretendió hacer una elucidación de las propiedades químicas de los asfaltenos de dos de los pozos de campo escuela colorado (COL-55 y COL-76), a través de técnicas espectroscópicas; como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectrometría de Masas (MS), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja (IR) y Espectroscopia Raman y la técnica de degradación química Oxidación Catalizada por Iones Rutenio (RICO).

Se trabajó con cuatro muestras de asfaltenos extraídos de crudos y depósitos de acuerdo con la norma ASTM D6560-12, de los pozos antes mencionados.

Con los datos de análisis elemental, resonancia magnética nuclear (de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y el peso molecular promedio de cada asfalteno se calcularon los AMP's (Parámetros Moleculares Promedio). A partir del uso de las diferentes técnicas espectroscópicas, se llegó a conocer una gran parte de las características estructurales de dichos asfaltenos.

Además se obtuvo suficiente información estructural de cada una de las muestras de asfaltenos por cada una de las técnicas mencionadas, de tal manera que se puede concluir que el objetivo principal fue alcanzado.

Se lograron caracterizar química y estructuralmente estos asfaltenos, llegando a decir que los que provienen de los depósitos tienen mayor parte alifática que los provenientes de los crudos.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco.

## ABSTRACT

### TITLE:

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COLORADO FARM ASPHALTENES (COL-55 AND COL-76) SPECTROSCOPIC TECHNIQUES THROUGH AND ION RUTHENIUM-CATALYZED OXIDATION (RICO)\*

### AUTHORS:

GARAVITO JIMÉNEZ, KELLY ALEXANDRA.\*\*

### KEY WORDS:

asphaltenes, structural characterization, RMN, oxidation RICO.

### DESCRIPTIONS:

In this work we tried to do an elucidation of the chemical properties of asphaltenes two wells colorado school field (COL-55 and COL-76), through spectroscopic techniques; As and Nuclear Magnetic Resonance (NMR), mass spectrometry (MS), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and Raman spectroscopy technique chemical degradation Catalyzed Oxidation Ions Ruthenium (RICO).

Worked with four samples taken from raw asphaltene deposits and according to ASTM D6560-12, of the aforementioned wells.

With data from elemental analysis, nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) and the average molecular weight of each asphaltene AMP's (Molecular Parameters average) were calculated. Through the use of various spectroscopic techniques, it became known a large part of the structural characteristics of the asphaltenes. Furthermore sufficient structural information of each of the samples was obtained asphaltene each of the above techniques, so that it can be concluded that the main objective was reached. Were achieved chemically and structurally characterize these asphaltenes, even said that the coming of the deposits are more than those from aliphatic portion of the crude.

---

\* Work Degree, Chemistry Thesis

\*\* Universidad Industrial de Santander. Faculty of Sciences. Department of Chemistry. Directed by: Daniel Ricardo Molina Velasco. Codirected by: Emiliano Ariza León..

## INTRODUCCIÓN

En los últimos 60 años un gran número de investigadores han estudiado la naturaleza de las fracciones pesadas del petróleo, y su mecanismo de asentamiento. Sin embargo, la compleja naturaleza de los compuestos involucrados ha hecho imposible encontrar una explicación completa a todos los fenómenos observados experimentalmente y en el campo industrial. Por tal motivo la investigación prosigue utilizando las técnicas más avanzadas disponibles [1].

En todas las fases de la industria petrolera se manifiesta en mayor o menor grado el fenómeno de la precipitación de asfaltenos. Durante la producción, transporte y procesamiento del crudo y sus derivados, la precipitación constituye un serio problema. Por ejemplo, en las refinerías los procesos de hidrotratamiento (HDT) de crudos pesados, los asfaltenos pueden llegar a depositarse sobre las superficies catalíticas produciendo la desactivación de los mismos. En la etapa de explotación de los pozos de crudo, el problema se presenta por la presencia de zonas de los yacimientos denominadas *Tar-Mats*, las cuales contienen petróleo enriquecido con asfaltenos (20-60%). Estas zonas presentan una interfase entre el crudo y las discontinuidades geológicas, donde los asfaltenos pueden precipitar, ocasionando el taponamiento del yacimiento.

Otra etapa de la producción petrolera donde la precipitación de asfaltenos es un factor crítico es durante el transporte. Los cambios de presión, velocidad, adición de solventes, entre otras, causan que los asfaltenos floculen y puedan precipitarse en las tuberías que conducen el crudo, pudiendo llegar a causar fallas en los sistemas de bombes, por eso es importante conocer los factores que puedan afectar la precipitación y evitar que se presenten [2].

Una de las estrategias para abordar este problema es, a partir del conocimiento de la estructura de los asfaltenos, ya que los asfaltenos se comportan de manera diferente en cada pozo que los contiene; por lo que se hace indispensable conocer las características del yacimiento y su interacción con los asfaltenos del mismo.

## **1. GENERALIDADES DE LOS ASFALTENOS**

### **1.1 DEFINICIÓN DE ASFALTENOS**

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis de dichos componentes de acuerdo a su complejidad.

El petróleo está constituido por cuatro grupos o fracciones orgánicas bien definidas; Saturados (S), Aromáticos (A), Resinas (R) y Asfaltenos (A), conjunto conocido como SARA.

Los asfaltenos son compuestos cuya estructura está compuesta por policíclicos y aromáticos condensados con cadenas lineales laterales, son polares debido a la presencia de hetero-átomos como oxígeno, nitrógeno y metales (Ni, Fe, V); son solubles en compuestos aromáticos como tolueno, xileno, entre otros; e insolubles en n-alcanos como n-pentano, n-hexano, n-heptano entre otros. No son solubles en el crudo pero permanecen en suspensión como coloides (partículas de mayor tamaño a 1 micra) a condiciones de presión y temperatura del yacimiento, y que al variar dichas condiciones pueden precipitar causando obstrucción y disminuyendo el nivel del caudal del crudo transportado.

### **1.2 ANTECEDENTES DE LOS ASFALTENOS**

Los asfaltenos han sido objeto de estudio desde hace mucho tiempo, los primeros trabajos publicados se remontan a la década de 1930 por parte de Nellensteyn, Pfeiffer y Saal en donde se discute la naturaleza coloidal de los asfaltenos (Alayon, 2004). Son muchas las investigaciones que en torno a estas sustancias se han realizado desde entonces.

El término se originó en 1837 cuando J.B. Boussingault definió a los asfaltenos como el residuo de la destilación del bitumen: insoluble en alcohol y soluble en trementina [3].

La definición que se utiliza actualmente es similar: insoluble en n-heptano, y soluble en tolueno. Los asfaltenos obtenidos de esta manera son sólidos friables, de color oscuro, con una densidad de aproximadamente 1.2 g/cm. Además son infusibles, lo que significa que no poseen un punto de fusión definido, pero se descomponen frente al calor, dejando un residuo carbonoso.

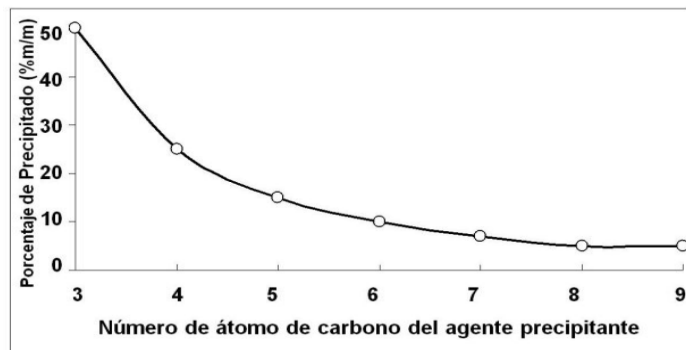
### **1.3 OBTENCIÓN DE ASFALTENOS**

Por definición los asfaltenos son la fracción del crudo que precipita con n-C7 y es soluble en tolueno. La metodología indicada en la norma ASTM D6560-12 es la utilizada para extraer asfaltenos a nivel de laboratorio.

De acuerdo con Ancheyta et. al., 2002 [4], los asfaltenos extraídos con n-C7 son de mayor peso molecular (determinado por VPO, Vapor Pressure Osmometry), factor de aromaticidad, número de anillos aromáticos y porcentajes de sustitución de anillos aromáticos, que los extraídos con n-C5.

Buckley en 1999 [11], considera la separación de los asfaltenos, a partir del crudo, como un fenómeno coloidal, es decir la agregación y separación de las moléculas depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares, en este caso fuerzas de van der Waals entre las especies no polares. Speight en 1991 [3], describió que la tendencia de los asfaltenos a precipitar a partir del crudo está relacionada con la aromaticidad y polaridad de los asfaltenos.

**Figura 1.** Variación del porcentaje de asfaltenos precipitados en función del número de átomos de carbono del agente precipitante.



De la Figura 1 puede verse como a medida que disminuye el número de átomos de carbono de los solventes alifáticos empleados como agente precipitante, se incrementa el porcentaje de asfalto obtenido, de manera que si desea realizar procesos drásticos de desasfaltación puede emplearse n-propano en “estado líquido” como agente precipitante, obtenido como un subproducto en la etapa de refinación del petróleo. Además puede observarse como no existe casi variación alguna del porcentaje de asfaltenos precipitados al emplear solventes con más de 7 átomos de carbono en su cadena lineal, por esta razón no es común utilizar solventes alifáticos como n-octano, n-nonano o n-decano como agentes precipitantes, además de que el valor comercial de estos hidrocarburos es mayor al de compuestos similares de menor masa molecular.

#### **1.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ASFALTENOS**

La estructura química de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. Se componen de condensados aromáticos polinucleares, pequeñas cantidades de hetero-átomos (S, N y O), y trazas de níquel, vanadio y otros elementos metálicos (SAYYAD J Amin, et al; 2009). El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos esta entre 40-60%, con una relación

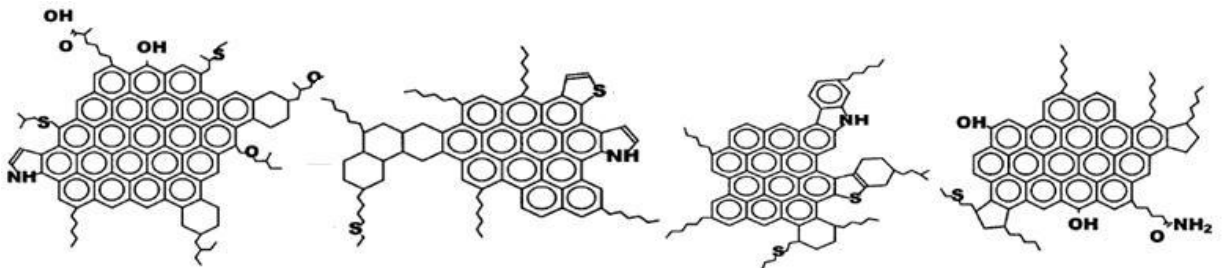
atómica H/C de 1-1.2, un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfáltenos presentan formas aplanadas (ALAYON Mario, 2004).

Hace poco tiempo, se consideraba que los asfáltenos eran macromoléculas de peso molecular de varias decenas de miles y que poseían una estructura formada por una matriz aromática muy condensada, rodeada por anillos nafténicos y cadenas alifáticas, con incorporación de grupos multifuncionales, tales como: alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos, éteres, esterés, cetonas y conjuntos más complejos como las porfirinas (LUO Peng; 2010). Los últimos estudios, donde se presentan técnicas de análisis, tienden a presentar a los asfáltenos con un peso molecular mucho menor, entre 800 y 3000 y una matriz menos condensada, limitada a 4 ó 5 anillos bencénicos ligados por naftenos y prolongados por grupos alquil (ÖSTLUND Jenny A, 2004). La espectrofotometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y la difracción de rayos X, se han utilizado para determinar los detalles químicos de los hetero-átomos, determinación de grupos funcionales, y tipos de carbono e hidrogeno en los asfáltenos (BRANCO V, 2001; SABBAGHI S., et al, 2008).

Los hetero-átomos mayormente encontrados en asfáltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) (WILT Brian K, et al; 1998). El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico y éter; En algunos crudos se han determinado átomos metálicos, principalmente níquel (Ni) y vanadio (V) (BARKER K.M. 2007).

La estructura de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales y partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar apolar dándole propiedades interfaciales.(Figura 2).

**Figura 2.** Estructura química de cuatro moléculas de asfaltenos de diferentes crudos (SAYYAD J Amin, et al; 2011).



## 1.5 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS

Existen evidencias que la desestabilización de los asfaltenos, que causan la floculación y precipitación de asfaltenos, se deben a alteraciones del balance que mantiene a los coloides en solución. Las alteraciones se pueden dividir en varios tipos, termodinámico, químico, eléctrico, mecánicos entre otros. Los principales parámetros que controlan la estabilidad de los asfaltenos se componen de la presión, temperatura y la composición del crudo por lo tanto ante cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, en el proceso de producción, que modifique dichos parámetros se ocasiona la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo.

1.4.1 Factores Termodinámicos. Los cambios graduales en las variables operacionales durante el proceso de producción como la presión y la temperatura influyen la solubilidad de los asfaltenos.

- Efecto de la presión.

La presión [10] se considera uno de los factores más importantes que influyen en la precipitación de asfaltenos. Durante los procesos operacionales la caída de presión del crudo hasta su punto de burbuja provoca que los componentes más livianos como las cadenas de n-alcanos se expandan más que los componentes pesados. El incremento del volumen molar de los compuestos livianos continúa mientras que la presión del crudo descienda. A través de la despresurización por debajo del punto de burbuja las cadenas livianas abandonan el fluido en forma de gas y se provoca una disminución en el volumen molar de los compuestos livianos y el consecuente descenso en la concentración de los n-alcanos en el crudo.

La disminución [3] de la presión y del volumen molar de los compuestos livianos en el crudo se traduce en un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente disminución de la solubilidad de los asfaltenos. La separación entre moléculas de la fase líquida del crudo y las micelas de resina-asfalteno resulta mayor en densidades bajas cuando las interacciones resultan menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunas micelas de resina-asfalteno se agregan y forman grandes flóculos que pueden llegar a precipitarse.

El problema de los depósitos de asfaltenos por cambios de presión se produce cuando la presión natural del pozo se agota o cuando existe alguna modificación en las condiciones operacionales y se manifiesta tanto en el yacimiento como en el pozo y facilidades de superficie. La cara de la formación constituye la zona más afectada por la despresurización, la cual mostrará un daño de formación asociado a los depósitos orgánicos. Los depósitos [8] de asfaltenos se presentan en los chokes, en las líneas y en la tubería en forma de grumos o de esferas. Los grumos

se componen de pequeñas y delgadas escamas sin una alineación estructural particular.

- Efecto de la temperatura.

En general [8], la precipitación de asfaltenos se considera independiente de la temperatura sin embargo la temperatura puede afectar la solubilidad de los maltenos y las resinas o puede causar la precipitación de parafinas. Cuando la temperatura [10] de la formación aumenta, la solubilidad de las resinas en los n-alcános se aumenta también y provoca que los asfaltenos sean menos solubles en el crudo. Si el poder de solubilización de los componentes del petróleo disminuye, sin incluir a los asfaltenos, las micelas resina-asfaleno se desestabilizan y se agregan en entre ellas en forma de flóculos.

Cuando ocurre una disminución en la temperatura, se desencadena la precipitación de parafinas, las cuales atrapan a los asfaltenos durante su solidificación.

La temperatura [10] de la cara de la formación puede cambiar por la inyección de líquidos y gases como agua caliente, vapor, dióxido de carbono u operaciones en el pozo.

Los primeros estudios acerca del comportamiento de los asfaltenos con la temperatura corresponden a Hirschberg et al [5], que notaron que ante un incremento de temperatura, la solubilidad de las resinas en los n-alcános aumentan mientras que las solubilidad en asfaltenos disminuye. Burke et al realizaron trabajos experimentales sobre el efecto de la temperatura en la estabilidad de los asfaltenos y estableció que la solubilidad de los asfaltenos aumentan cuando decrece la temperatura.

1.4.2 Factores Químicos. Existen diferentes [3] formas a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo y

posterior floculación de los asfaltenos por alteración del equilibrio termodinámico del petróleo. Los distintos factores que producen la precipitación del asfaltenos se encuentran asociadas a los casos de contacto del petróleo con fluidos no involucrados en el proceso natural de producción, como en métodos de recobro mejorado [10], estimulación del pozo, inyección química y en otras operaciones como workover y control de arenas. Los factores más influyentes en la estabilidad de los asfaltenos se listan a continuación [8]:

- ❖ Inyección de dióxido de carbono: El dióxido de carbono es utilizado en procesos de recobro mejorado por su efecto positivo en la miscibilidad y en el hinchamiento del crudo. Sin embargo el  $\text{CO}_2$  representa una de las causas más comunes de floculación de asfaltenos en pozos productores. El  $\text{CO}_2$  produce una desestabilización en el equilibrio de la solución por disminución del pH, cambios de composición y formación de turbulencias.
- ❖ Inyección de gases ricos: La inyección de gases ricos desestabiliza a los asfaltenos porque disminuye la proporción de carbonos e hidrógenos. Los hidrocarburos livianos tienen una menor afinidad con las estructuras asfálticas comparado con el crudo que posee una proporción de carbono e hidrógeno alta. [11]
- ❖ Alteración del pH: los cambios en el pH se produce por la presencia de  $\text{CO}_2$ , ácido mineral o ácido orgánico ocasionado por bacterias. La alteración del equilibrio de la solución desencadenara los depósitos de asfaltenos.
- ❖ Procesos de estimulación: El contacto del crudo con aditivos de estimulación incompatibles como el alcohol isopropílico, alcohol metílico, acetona e incluso glicol o solventes duales a base de surfactantes, que no poseen componentes aromáticos, pueden causar la floculación de los asfaltenos a partir de la solución. En procesos de acidificación con ácidos minerales fuertes se causa cambios bruscos en el equilibrio químico local

por pH y por liberación de dióxido de carbono, como también se eleva la concentración de iones.

1.4.3 Factores Eléctricos. El estudio [3] de los depósitos orgánicos en el yacimiento ha mostrado que una de las principales causas de desestabilización de los asfaltenos constituye la presencia de un campo eléctrico que se generaba por el flujo de partículas cargadas dentro del medio poroso y de la tubería.

Los asfaltenos por su característica polar, poseen una carga eléctrica intrínseca, que se considera responsable en cierta forma de la estabilidad de la micela asfaltenos-resina, según el modelo coloidal. Las micelas se mantienen estabilizadas debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas de los núcleos cargados de igual signo. La generación de un potencial eléctrico debido al flujo de partículas cargadas o la aplicación de un potencial externo grande, puede llegar a neutralizar las cargas eléctricas, perturbar el balance de fuerzas entre las micelas y causar la floculación de asfaltenos.

1.4.4 Factores Mecánicos. Los factores mecánicos [3] incluyen los esfuerzos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo como bombas de varilla y bombas electrosumergible además de fuerzas de fricción y fuerzas de impacto entre partículas. Los esfuerzos se asocian a caídas de presión en el fondo del pozo y con el equipo de superficie.

1.4.5 Otros factores. Algunos sólidos suspendidos en el crudo como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Las pequeñas partículas suspendidas en el crudo pueden servir de núcleos que promueven la adhesión de los coloides de asfaltenos. Se forman así

grandes cadenas de moléculas que tienden a precipitarse más rápido de la solución. Este efecto ocurre a nivel de las perforaciones y a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan “sitios de nucleación” para los depósitos orgánicos. [3]

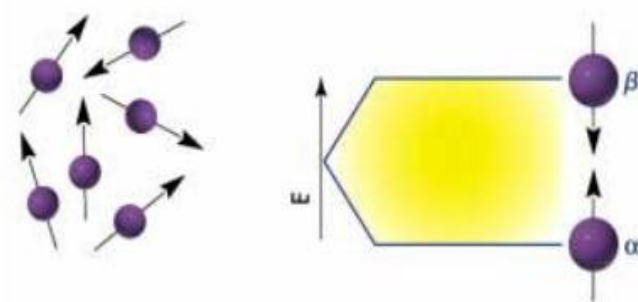
## **1.6 ESTUDIOS DE LOS ASFALTENOS**

A lo largo de los años los científicos que han dedicado su vida a estudiar la química del petróleo se han abocado en gran medida a estudiar la relación estructura-reactividad, para ello es necesario realizar la caracterización espectroscópica de las respectivas fracciones del crudo. La elucidación estructural puede realizarse basándose en diferentes técnicas espectroscópicas, las cuales permiten la interacción radiación materia, como la espectroscopia de absorción infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR), la cual ayuda a determinar grupos funcionales gracias a la frecuencia de vibración característica de ciertos grupos, una vez que la molécula es irradiada con radiación infrarroja; mientras que la resonancia magnética de protones ( $^1\text{H-RMN}$ ) y de carbono 13 ( $^{13}\text{C-RMN}$ ), permite ver el entorno magnético a los cuales son sometidos los protones y los carbonos de una molécula una vez que la muestra es sometida a un campo magnético, esto permite determinar la conectividad de los átomos en una molécula [9].

**1.5.1 Fundamentos físicos de RMN.** La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en átomos como  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$   $^{31}\text{P}$  y muchos más. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes (SIERRA; 2009).

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la figura 3, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$  (SIERRA; 2009).

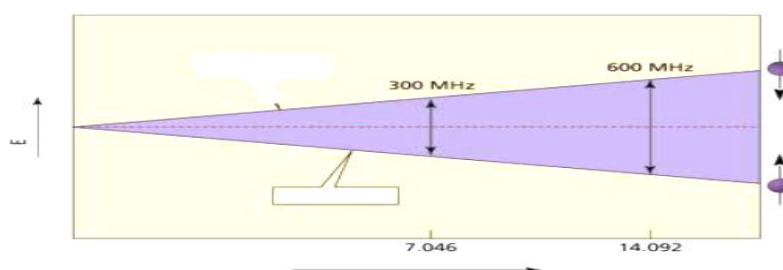
**Figura 3.** Estados de espín.



Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$  pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$

y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado ( $H_0$ ). Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la figura 4 se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético [12]

**Figura 4.** Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético



Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten energía cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. Si el espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Así por ejemplo, un campo magnético de 14.092 T requiere una

frecuencia de trabajo de 600 MHz. Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200, 300, 400, 500 600, 750, 800, 900 y 1000 MHz (SIERRA, 2009).

#### **1.5.1.1 Resonancia magnética nuclear de protones $^1\text{H}$ .**

**Apantallamiento o protección magnética por los electrones.** Hasta ahora se ha descrito el concepto de resonancia de un núcleo aislado dentro de un campo magnético, pero en realidad los núcleos, como pueden ser los protones o los carbonos que forman las moléculas orgánicas, no se encuentran aislados sino que están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo al que se ven sometidos. Los electrones se mueven generando un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo [13]

En cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento, que como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Este apantallamiento es muy importante desde el punto de vista experimental ya que el campo magnético efectivo ( $H_{\text{ef}}$ ) que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor. [14]

Si todos los protones ( $^1\text{H}$ ) de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético. Sin embargo, los protones se hallan dentro de

entornos electrónicos diferentes y, por tanto, se encuentran diferentemente protegidos o apantallados.

Por lo general, los efectos de protección, o apantallamiento, de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra. Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades TM ó ppm).

**Tabla 1.** Desplazamiento químico de un protón el cual esta está determinado por su entorno.

Región (ppm)	Tipo de protón
9.0-12.0 H <sub>1</sub>	Hidrógeno aldehídico y/o carboxílico
7.2-9.0 H <sub>2</sub>	Hidrógeno aromático unido a un carbono aromático de un anillo di o poliaromático
6.0-7.2 H <sub>3</sub>	Hidrógeno aromático unido a un anillo monoaromático
4.5-6.0 H <sub>4</sub>	Hidrógeno olefínico
2.0-4.5 H <sub>5</sub>	Hidrógeno parafínico y nafténico de tipo CH, CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> , unido a sistemas aromáticos en la posición $\alpha$ , otros grupos pueden aparecer en esta región (-OH y -SH)
1.5-2.0 H <sub>6</sub>	Hidrógeno nafténico de tipo CH <sub>2</sub> , de sistemas aromáticos $\beta$ .
1.0-1.5 H <sub>7</sub>	Hidrogeno parafínico unido a sistemas $\beta$ aromáticos
0.1-1.0 H <sub>8</sub>	Hidrogeno parafínico de tipo CH <sub>3</sub> unido a sistemas $\gamma$ aromáticos

**1.5.1.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ .** La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  es complementaria a la de  $^1\text{H}$ . Esta última técnica se utiliza para deducir la estructura del esqueleto carbonado observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que la espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  determina el entorno magnético de los átomos de carbono [15].

Aproximadamente el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo  $^{12}\text{C}$ . Este isótopo posee un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. El isótopo de  $^{13}\text{C}$  menos abundante tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un espín magnético de  $1/2$ , igual al del protón.

La RMN- $^{13}\text{C}$  es menos sensible que la de  $^1\text{H}$  debido a que sólo el 1% de los átomos de carbono posee espín y a que, además, la frecuencia de resonancia del  $^{13}\text{C}$ , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la RMN de  $^1\text{H}$  (PRETSCH BY E).

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien apantallantes o desapantallantes. Por ejemplo, el protón de un aldehído absorbe a 9.4 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  mientras que el carbono de carbonilo absorbe a 180 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}$ .

Las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamientos de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1% de los átomos de carbono entran en resonancia, y por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de  $^{13}\text{C}$  esté adyacente a otro núcleo de  $^{13}\text{C}$  (PRETSCH BY E).

**Tabla 2.** Valores aproximados de desplazamientos químicos en un espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$

Región (ppm)	Tipo de estructura
190,0-220,0 $\text{C}_1$	Carbonos aldehídicos y cetónicos
178,0-190,0 $\text{C}_2$	Carbonos quinolínicos
160,0-178,0 $\text{C}_3$	Carbonos carboxílicos
137,0-160,0 $\text{C}_4$	Carbonos aromáticos no protonados
154,0-157,0 $\text{C}_4^0$	Carbonos benzo o dibenzo aromático de tipo alfa con un átomo de oxígeno
137,0-140,5 $\text{C}_4^{5\text{N}}$	Estructuras de tipo dibenzotiofeno y benzopiridina, carbono alfa con un átomo de azufre o nitrógeno.
129,2-137,0 $\text{C}_5$	Carbonos aromáticos unidos a grupos metílicos y cabeza de puente entre anillos aromáticos
129,7-131,7 $\text{C}_5^1$	Carbonos solo aromáticos con cabeza de puente entre anillos aromáticos $\text{C}_{\text{AA}}$
85,0-129,2 $\text{C}_6$	Carbonos aromáticos protonados con olefina y carbonos en estructuras benzonafténicos y alquílicos.
60,0-78,0 $\text{C}_7$	Carbono alfa nafténico y parafínico unidos a OH
50,0-60,0 $\text{C}_8$	Carbonos terciario (CH) y cuaternario (C)
21,5-50,0 $\text{C}_9$	Carbonos nafténicos y parafínicos, de tipo $\text{CH}_2$ y CH
32,9 $\text{C}_9^0$	Carbonos metino (CH- $\text{CH}_3$ )
23,0 $\text{C}_9^1$	Alfa metileno ( $\text{CH}_2$ ) con terminales de cadenas metílicas y alquílicas
30,0 $\text{C}_9^2$	Carbonos metilénicos ( $\text{CH}_2$ ) en cadenas largas, tres o más carbonos en la cadena final.
32,0 $\text{C}_9^3$	Carbonos metilénicos, carbono terciario, átomo del final de la cadena beta en anillos aromáticos
37,0 $\text{C}_9^4$	Carbonos metinos unidos a sistemas aromáticos ( $\text{CH}_2$ bencilícos)
39,0-43,0 $\text{C}_9^5$	Carbonos metilenos en la posición alfa unidos a dos anillos aromáticos (puente biaromático)
18,5-21,5 $\text{C}_{10}$	Carbono metilo en la posición alfa en un anillo aromático
3,0-18,5 $\text{C}_{11}$	Átomos de carbono de tipo $\text{CH}_3$

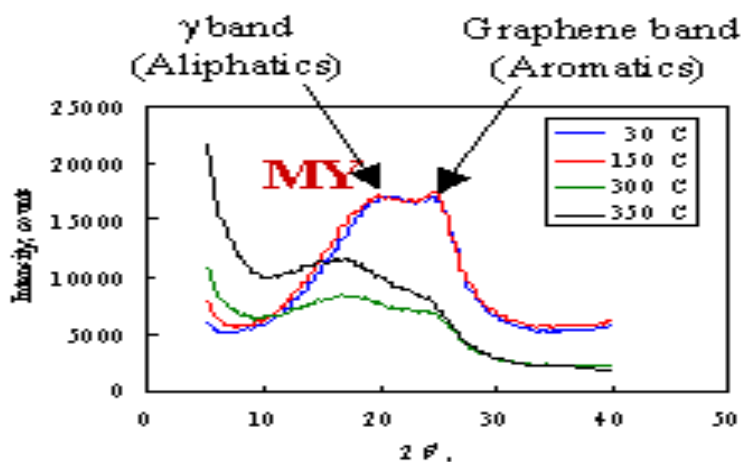
**1.5.2 Difracción de rayos X.** La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ , en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción [16]

**1.5.2.1 Caracterización de fracciones pesadas del petróleo por DRX.**

Difracción de rayos X es un método útil para obtener información estructural de los agregados de asfaltenos. DRX da información estructural interna, parámetros de cristal, con respecto a la configuración de las moléculas en los agregados. Con las mediciones proporcionadas por este método, se detectan y se prevén cambios en la estructura de los agregados de asfaltenos bajo las condiciones de transformación que se encuentran en una refinería (TANAKA; 2004; MULLINS; 2010).

Básicamente, dos características se encuentran en los patrones de difracción las cuales se refieren al pico  $\gamma$  el cual se asigna a los materiales parafínicos por el orden de cadenas de alquilo o porciones nafténicas y el pico 002 el cual está asignado a materiales aromáticos como se muestra en la figura 5. (ANDERSEN; 2005).

**Figura 5.** Bandas  $\gamma$  y grafeno (002) asignado a materiales parafínicos y aromáticos.



**1.5.3. Espectroscopia Infrarroja** La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibracional asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR debe estar asociado con cambios en el dipolo permanente (R. Chang, 1971).

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo CH<sub>2</sub>, encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano, y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (RODRIGUES; 2006).

### 1.5.3.1 Caracterización de fracciones pesadas del petróleo por FT-IR.

Numerosos estudios de Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier se han realizado para estudiar las propiedades funcionales y la composición de los asfaltenos como son las relación de los carbonos parafínicos y nafténicos presentes en la molécula de asfaltenos (YEN; 1984).

Las bandas típicas para hidrocarburos son las vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H aromáticos,  $\nu_{\text{CHAr}}$  ( $3057\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H alifáticos,  $\nu_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$  ( $2922\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$ ), bandas de deformación de los grupos metilo y metileno,  $\delta_{\text{CH}_3}$  ( $1375\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}$  ( $1460\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ ), las deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos,  $\gamma_{\text{CHAr1}}$  ( $870\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{CHAr2,3}}$  ( $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma_{\text{CHAr4}}$  ( $760\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ ) y la vibración de deformación de cuatro grupos metilo  $\gamma_{\text{CH}_{2,n}}$  ( $722\text{-}727\text{ cm}^{-1}$ ) (WILT BK;1998).

**1.5.4 Espectroscopia RAMAN** La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo [17].

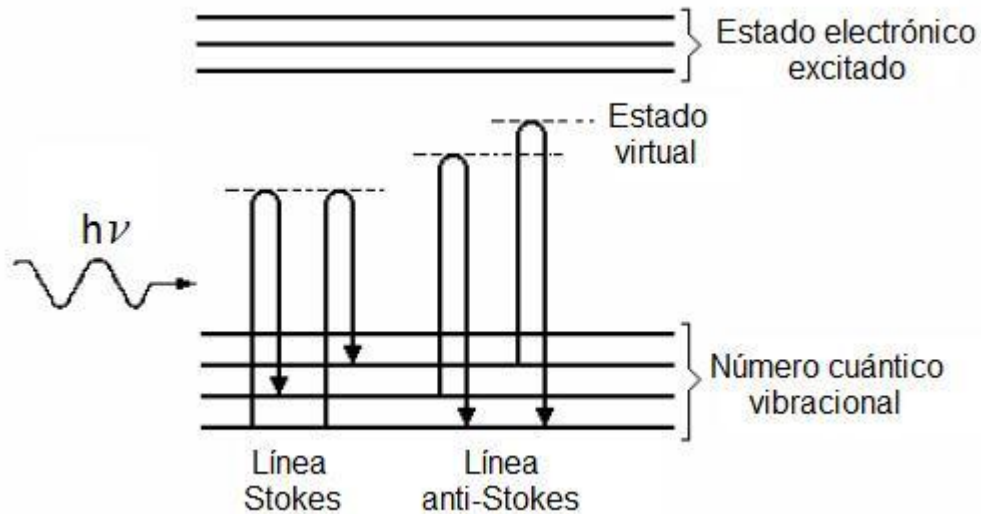
Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector.

La dispersión Raman espontánea es generalmente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectrometría Raman es separar la luz débil dispersada inelásticamente de la luz intensa láser por dispersión de Rayleigh. Históricamente, los espectrómetros Raman utilizaban rejillas de difracción holográfica y múltiples etapas de dispersión para lograr un alto grado de rechazo láser. En el pasado, los detectores de elección para las configuraciones de dispersión Raman eran los fotomultiplicadores, lo que daba lugar a largos tiempos de adquisición. Sin embargo, la instrumentación moderna en casi todo el mundo emplea filtros de muesca o borde para rechazar el láser, así como espectrógrafos y detectores CCD.

Hay diferentes tipos avanzados de espectrometría Raman, como la de superficie potenciada, la polarizada, la estimulada, la de transmisión, la compensada espacialmente y la híper-Raman.[18]

**1.5.4.1 Dispersión RAMAN** El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula.

**Figura 6.** Fenómeno de dispersión Raman. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.

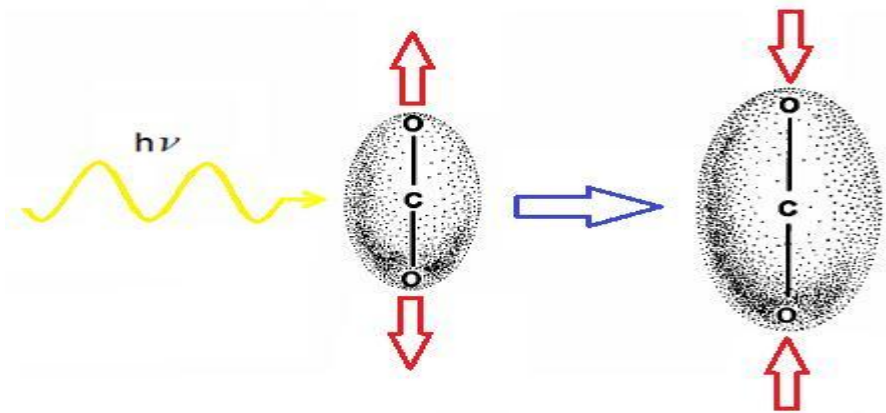


**1.5.4.2 Líneas Stokes y anti-Stokes.** Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio en la polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como un cambio en la forma de la nube electrónica (ver Figura 7).

La nube electrónica alrededor de la molécula de  $\text{CO}_2$  se alarga o encoge, alternativamente, en fase con la variación oscilante de la componente eléctrica de la onda electromagnética. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir

en varios modos de vibración de la molécula. La luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes, (ver Figura 195). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes.

**Figura 7.** Cambio de polarizabilidad en la molécula de CO<sub>2</sub>.



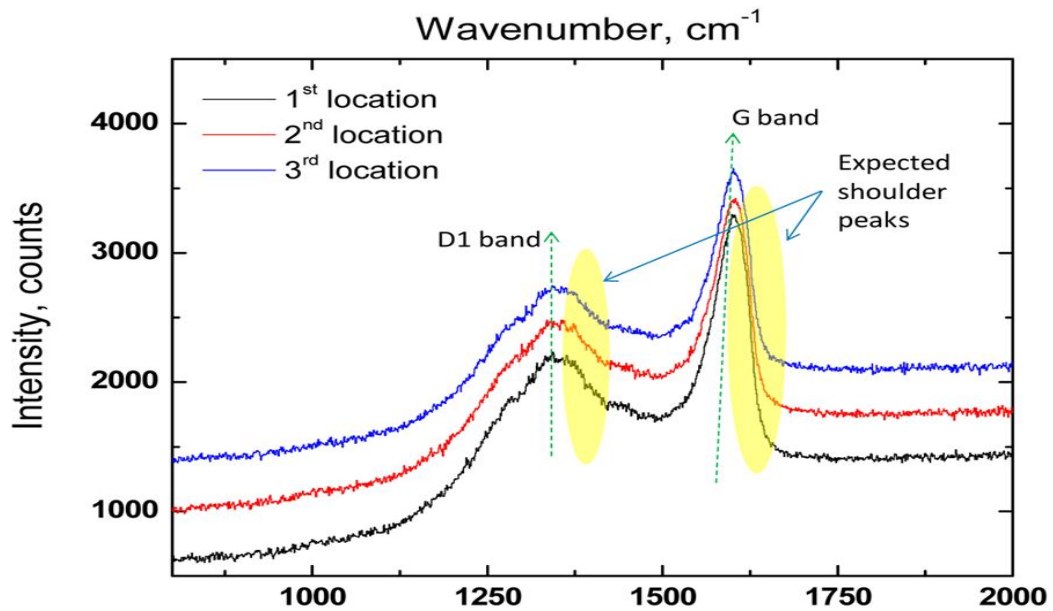
Sólo una pequeña fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, así que, por lo general, las líneas Raman son muy débiles (solamente  $10^{-6}$  de la intensidad de la línea Rayleigh). La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia (energía) que la de la luz incidente original, lo cual hace que la observación del efecto sea relativamente difícil. Sin embargo, el advenimiento de los láseres permitió iluminar con un haz monocromático de muy alta densidad de energía, facilitando con ello su observación.[18]

**1.5.4.3. Espectroscopia RAMAN en asfaltenos** El uso de la espectroscopia RAMAN en el estudio de los asfaltenos tiene como principio la relación de dos de las bandas del espectro, esto con el fin de encontrar el diámetro de la lámina aromática contenida dentro de los asfaltenos. Para ello se usa la siguiente ecuación:

$$LA = 4.4 \frac{I_G}{I_{D1}}$$

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 8.

**Figura 8.** Localización de las bandas D1 y G en el espectro Raman típico de asfaltenos.

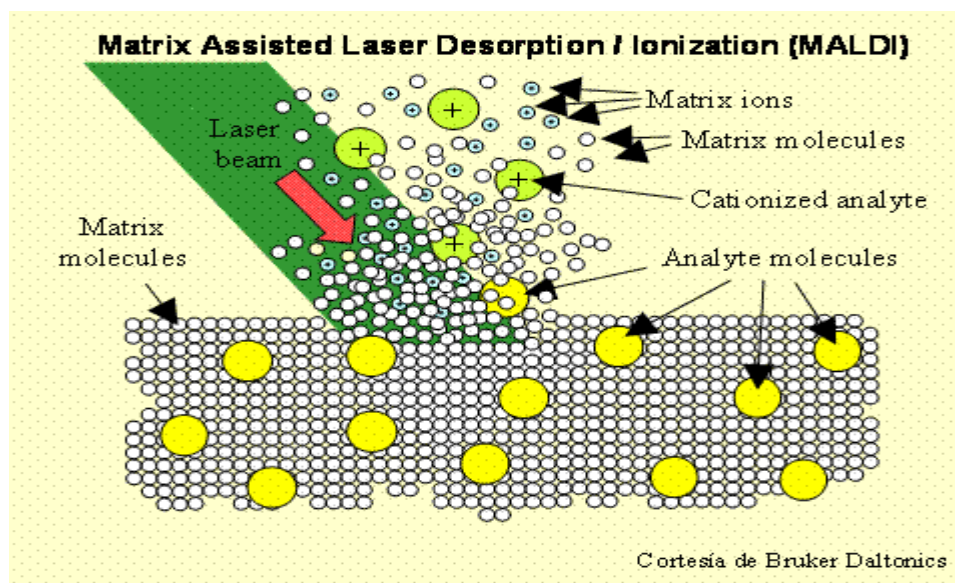


**1.5.5 Espectrometría de masas (MS)** La espectrometría de masas es una técnica de análisis que permite la medición de moléculas. El espectrómetro de masas es un artefacto que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación carga-masa ( $z/m$ ). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto. Con frecuencia se encuentra como detector de un cromatógrafo de gases, en una técnica híbrida conocida por sus iniciales en inglés, GC-MS.[19]

El espectrómetro de masas mide razones carga/masa de iones, calentando un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos, el haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto. En la industria es altamente utilizada en el análisis elemental de semiconductores, biosensores y cadenas poliméricas complejas. Drogas, fármacos, productos de síntesis química, pesticidas, plaguicidas, análisis forense, contaminación medioambiental, perfumes y todo tipo de analitos que sean susceptibles de pasar a fase vapor e ionizarse sin descomponerse.

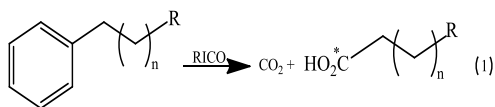
**1.5.5.1 Espectrometría de masas MALDI** Aquí la muestra se mezcla con la matriz en exceso sobre una superficie de metal de tal forma que ambas cocrystalizan cuando se evapora el solvente. Esta preparación es sometida a pulsos cortos de láser en alto vacío lo que provoca que la absorción de energía por parte de la matriz sea convertida en energía de excitación y en transferencia de  $H^+$  a la muestra (ionización) dando lugar, normalmente, a especies monocargadas. El área irradiada, de unas pocas micras, se calienta dando lugar a la desorción de los iones de fase sólida a fase gaseosa.

**Figura 9.** Diagrama de funcionamiento de un sistema MALDI MS.



**1.5.6 Oxidación catalizada por iones Rutenio (RICO)** Se usa particularmente para degradar asfaltenos de petróleos o de carbones. Se le atribuye alto rendimiento en la oxidación selectiva de carbonos en fragmentos aromáticos hasta  $\text{CO}_2$ ; se exceptúan los sustituidos con alquilo, que se oxidan hasta carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) y siguen unidos a la fracción alifática que permanece inalterada. En esta reacción, el ion peryodato ( $\text{IO}_4^-$ ) es el agente oxidante y los iones rutenio (III), el catalizador. La reacción se completa en 24 horas y ocurre a temperatura ambiente, en una mezcla ternaria de solventes (diclorometano, acetonitrilo, agua) Las transformaciones conocidas que ocurren en esa reacción se expresan en las siguientes ecuaciones químicas:

**Figura 10.** Esquema general de la reacción RICO [20]



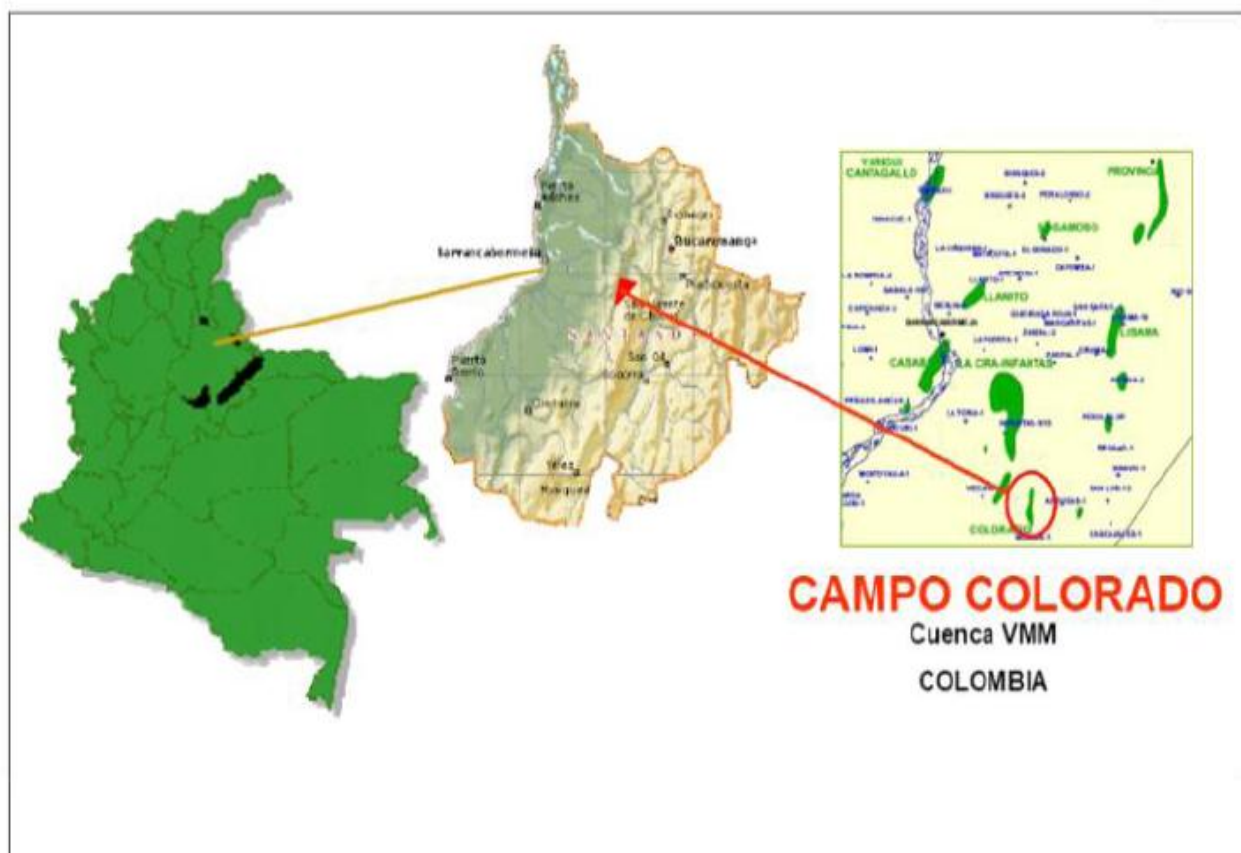


## 2 GENERALIDADES DE CAMPO ESCUELA COLORADO

### 2.1 Localización geográfica

El campo colorado se encuentra ubicado en la cuenca del valle del Magdalena medio (VMM) en la provincia estructural del piedemonte occidental de la cordillera oriental en inmediaciones del municipio de San Vicente de Chucurí, al sureste del municipio de Barrancabermeja (Santander) y al sur del campo La Cira- Infantas entre coordenadas X= 1'036.000 -1'040.000 y Y= 1'238.000 – 1'247.500 norte con origen Bogotá, en el área de la antigua concesión de Mares.

**Figura 11.** Ubicación de campo Escuela colorado (tomado de base de datos Campo Colorado. Convenio UIS-Ecopetrol)



## **2.2 Reseña histórica de campo colorado**

La exploración del campo colorado se realizó entre los años de 1923 a 1932 perforando 7 pozos, la mayoría presentando problemas mecánicos, en 1945 se empezó a perforar 8 pozos con los cuales se realizaron pruebas obteniendo resultados alentadores, entre los años de 1953 a 1964 Ecopetrol desarrolló completamente el campo, mediante la perforación de 60 pozos para un total de 75 pozos. [21]

Campo colorado, alcanzó un máximo de producción en noviembre de 1961 con 1765 BOPD, la complicada continuidad lateral del yacimiento y el poco espesor de las areniscas de la formación la mugrosa han ocasionado que la producción estimada de cada uno de los pozos sea reducida (por debajo de los 300.000 bl). También han jugado un importante papel en la historia de la producción el estado operacional de los pozos cuyas fallas más frecuentes obedecen a las fallas mecánicas y a la acumulación de parafinas en la tubería.

Desde Junio del 2006 el campo colorado fue entregado por Ecopetrol a la Universidad Industrial de Santander con el fin de proporcionar una oportunidad para la innovación, la investigación y el desarrollo tecnológico desde la academia.

Campo colorado se ha convertido en el espacio para la investigación de los campos maduros en la Universidad Industrial de Santander, la cual básicamente se ha encargado de desarrollar tesis de pregrado que van unidas en un plan de desarrollo para la recuperación del campo.

### **2.3 Extracción de crudo de Campo Colorado**

El petróleo de campo Colorado se extrae principalmente de la formación la Mugrosa (zona B y C) y de la formación de esmeraldas (zona D) de edad oligoceno- Mioceno inferior, depositada en un sistema fluvial meándrico, caracterizada por intercalaciones de depósitos de areniscas y lodolitas continentales.

La formación de la mugrosa tiene un espesor que varía entre los 1800 a 4500 pies y está compuesta por intercalaciones de areniscas de grano fino y de lodolitas varicoloreadas, acumulada dentro de un sistema de ríos meándricos.

### 3.METODOLOGÍA

#### 3.1 Selección de asfaltenos.

Se seleccionaron dos pozos Col-55 y Col-76, provenientes de la formación la mugrosa del campo escuela Colorado (crudos livianos), de los cuales se tomaron muestras de crudo y deposito; estos se extrajeron a nivel de laboratorio por medio de la norma ASTM D6560-12.

#### 3.2 Caracterización espectroscópica

El análisis elemental de los diferentes asfaltenos fue realizado en la Universidad Nacional de Colombia.El análisis espectroscópico RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de la fracción de los asfaltenos fueron realizadas en el laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander.

#### Resonancia Magnética Nuclear

Para la obtención de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los asfaltenos se prepararon soluciones de  $\text{CDCl}_3$  del 4% w y se utilizó el  $\text{CDCl}_3$  como referencia para asignación de la escala (sin relajante). Fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Avance 3 de 400MHz ultrashield. En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se utilizaron pulsos de  $30^\circ$  (Bruker, zg30 pulse sequence,  $9.6\mu\text{s}$ ). Los tiempos entre pulsos fueron de 1, 2, 4, 6 y 8 s. Se compararon las áreas de integración obtenidas a 10 s con las demás obtenidas a diferentes tiempos entre pulsos. Todas las áreas fueron iguales dentro del error experimental. Se escogió el tiempo entre pulsos de 10 segundos y 16 barridas para archivar los espectros. La fase y la línea base de los espectros fueron ajustados manualmente.

Las áreas de integración de los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se presentan en la **Tabla 3**, estos fueron divididos en ocho áreas de integración y las áreas de integración de

los espectros de RMN-<sup>13</sup>C en la **Tabla 4**, estos fueron divididos en 20 áreas de integración.

Los espectros fueron normalizados para las diferentes muestras. Para mayor precisión, las áreas finalmente utilizadas fueron el promedio de cinco integraciones de cada una de ellas y solamente se escogieron cuando la desviación estándar de cada área fue menor del 1%.

**Tabla 3.** Rangos de integración del espectro y tipo de protón.

(ppm)	Término	Tipo de Hidrógeno
0.5-1.0	<b>H8</b>	$\gamma$ -CH <sub>3</sub> , algunos CH nafténicos y CH <sub>2</sub>
1.0-2.0	<b>H7</b>	$\beta$ -CH <sub>2</sub> , algunos $\beta$ -CH, CH, CH <sub>2</sub> en posiciones $\beta$ y $\alpha$ -CH <sub>3</sub> en olefinas
2.0-3.0	<b>H6</b>	$\alpha$ -CH <sub>3</sub> en carbonos aromáticos, $\alpha$ -CH, CH <sub>2</sub> en carbonos aromáticos
3.0-6.0	<b>H5</b>	CH <sub>2</sub> puentes y Olefinas
6.0-6.85	<b>H4</b>	Mono-aromáticos
6.925-8.0	<b>H3</b>	Di-aromáticos y algunos tri-, tetra-aromáticos
8.0-9.0	<b>H2</b>	Algunos tri y tetra-aromáticos
9.0-10.5	<b>H1</b>	Algunos tetra-aromáticos

**Tabla 4.** Rangos de integración del espectro de <sup>13</sup>C y tipo de carbono.

Región (ppm)	Tipo de estructura
<b>190,0-220,0 C<sub>1</sub></b>	Carbonos aldehídicos y cetónicos
<b>178,0-190,0 C<sub>2</sub></b>	Carbonos quinolínicos
<b>160,0-178,0 C<sub>3</sub></b>	Carbonos carboxílicos
<b>137,0-160,0 C<sub>4</sub></b>	Carbonos aromáticos no protonados
<b>154,0-157,0 C<sub>4</sub><sup>0</sup></b>	Carbonos benzo o dibenzo aromático de tipo alfa con un átomo de oxígeno
<b>137,0-140,5 C<sub>4</sub><sup>5N</sup></b>	Estructuras de tipo dibenzotiofeno y benzopiridina, carbono alfa con un átomo de azufre o nitrógeno.
<b>129,2-137,0 C<sub>5</sub></b>	Carbonos aromáticos unidos a grupos metílicos y cabeza de puente entre anillos aromáticos
<b>129,7-131,7 C<sub>5</sub><sup>1</sup></b>	Carbonos solo aromáticos con cabeza de puente entre anillos aromáticos C <sub>AA</sub>
<b>85,0-129,2 C<sub>6</sub></b>	Carbonos aromáticos protonados con olefina y carbonos en estructuras benzonafténicos y alquílicos.

Continuación tabla 4.	
60,0-78,0 C <sub>7</sub>	Carbono alfa nafténico y parafínico unidos a OH
50,0-60,0 C <sub>8</sub>	Carbonos terciario (CH) y cuaternario (C)
21,5-50,0 C <sub>9</sub>	Carbonos nafténicos y parafínicos, de tipo CH <sub>2</sub> y CH
32,9 C <sub>9</sub> <sup>0</sup>	Carbonos metino ( CH-CH <sub>3</sub> )
23,0 C <sub>9</sub> <sup>1</sup>	Alfa metileno (CH <sub>2</sub> ) con terminales de cadenas metílicas y alquílicas
30,0 C <sub>9</sub> <sup>2</sup>	Carbonos metilénicos (CH <sub>2</sub> ) en cadenas largas, tres o más carbonos en la cadena final.
32,0 C <sub>9</sub> <sup>3</sup>	Carbonos metilénicos, carbono terciario, átomo del final de la cadena beta en anillos aromáticos
37,0 C <sub>9</sub> <sup>4</sup>	Carbonos metinos unidos a sistemas aromáticos (CH <sub>2</sub> bencilicos)
39,0-43,0 C <sub>9</sub> <sup>5</sup>	Carbonos metilenos en la posición alfa unidos a dos anillos aromáticos (puente biaromático)
18,5-21,5 C <sub>10</sub>	Carbono metilo en la posición alfa en un anillo aromático
3,0-18,5 C <sub>11</sub>	Átomos de carbono de tipo CH <sub>3</sub>

Una vez obtenidos los datos de estos espectros se realizaron los diferentes cálculos de los AMP's. Para cual se tuvo en cuenta las diferentes ecuaciones reportadas en el artículo "***Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy***" (reportado por D. Molina 2012).

### Difracción de Rayos X [23]

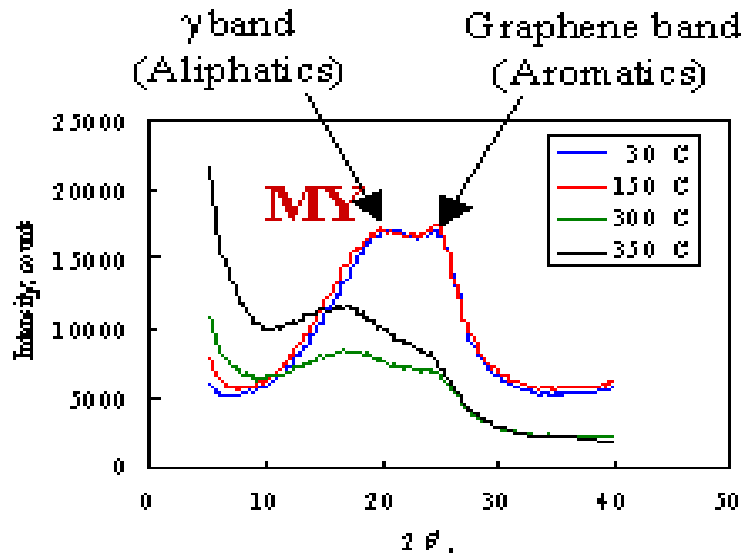
La caracterización por esta técnica se llevó a cabo en el laboratorio de Rayos X de la universidad Industrial de Santander sede Guatiguará. La difracción de rayos X se hizo en el equipo Bruker modelo D8ADVANCE con geometría DaVinci y un detector Lineal (LynxEye); rendija de Divergencia de 0.6mm, rendijas Soller Primario de 2.5°, muestreo de 0.01526° 2-theta, el rango de Medición de 5-90° 2-theta, radiación CuKα1 a 40 (kV), 30 (mA) filtro de Níquel, con un tipo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 0.5 segundos. El análisis de datos, corrección

de la línea base y la deconvolución de las bandas de interés se realizaron en el software Microcal Origin versión Originpro9.

De los datos obtenidos de la deconvolución de los difractogramas se obtuvieron los resultados de Factor de Aromaticidad ( $f_a$ ), distancia entre láminas aromáticas (máximo del grafeno) ( $d_m$ ), distancia entre las porciones saturadas ( $d_\gamma$ ), diámetro promedio de las láminas aromáticas ( $L_a$ ), altura promedio de la pila de láminas aromáticas ( $L_c$ ) y número de hojas aromáticas en un “cluster” ( $M$ ).

Las ecuaciones para la obtención de estos resultados fueron extraídas del artículo titulado “**Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction**” (Shirokoff 1997).

**Figura 12.** Banda  $\gamma$  y banda de grafeno de un espectro de DRX



El factor de aromaticidad se define matemáticamente como la división del área de la banda del grafeno en la suma total de las dos bandas.

$$f_a = \frac{A_{grafeno}}{(A_{grafeno} + A_\gamma)} \text{ ec. (1)}$$

La distancia entre láminas aromáticas desde el máximo de la banda del grafeno se calcula a partir de la relación de Bragg.

$$dm = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad ec. (2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación  $K\alpha$  del cobre y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

La distancia entre porciones saturadas está dada por la relación:

$$d\gamma = \frac{5\lambda}{8\sin\theta} \quad ec. (3)$$

El diámetro promedio de las láminas aromáticas, está basado en el tamaño de los cristales de Scherrer.

$$La = \frac{1,84\lambda}{w\cos\theta} = 0,92/B_{1/2} \quad ec. (4)$$

Donde  $B_{1/2}$  es el ancho en la mitad del máximo y  $w$  es el ancho de la banda.

La altura promedio de la pila de láminas aromáticas fue calculada a partir de la ecuación:

$$Lc = \frac{0,45}{B_{1/2}} \quad ec. (5)$$

Y finalmente el número de hojas en un cluster fue calculado desde los valores de  $Lc$  y  $dm$  de la siguiente forma:

$$M = (Lc + dm) + 1 \quad ec. (6)$$

## **Espectroscopia Infrarroja**

Tensor 27 con un rango espectral desde 370 hasta 7500  $\text{cm}^{-1}$ . La radiación infrarroja se medirá con un detector DLATGS (Deuterated L- $\alpha$ -Alanine doped TriGlycine Sulphate) de bajo nivel de ruido, se usará una celda de muestra Bruker

ATR A225 equipada con un cristal de diamante con un área cuadrada de 2x2 mm, que incluye la totalidad del rango espectral del infrarrojo cercano al infrarrojo lejano: 1000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . El espectrómetro FT-IR usa un software de control OPUS, el análisis de datos, corrección de la línea base y la deconvolución de las bandas de interés se llevó a cabo en el software Microcal Origin versión Originpro9.

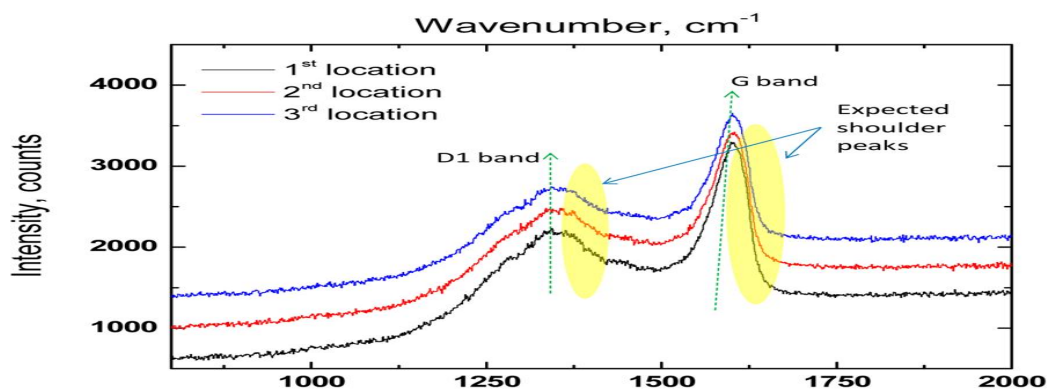
Una vez obtenidos los espectros de infrarrojo, se procesaron en el rango de 3100 a 2700  $\text{cm}^{-1}$ , ya que en dicho rango se tienen las vibraciones de los  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$ ; y dando como resultado la relación de áreas de la combinación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ .

### **Espectroscopia Raman [24]**

El análisis para obtener el espectro fue realizado en el espectrómetro Raman y MicroRaman Advanced localizado en el edificio de investigaciones del parque tecnológico Guatiguará. Este análisis se hizo en un rango espectral de 450 a 3000 $\text{cm}^{-1}$ , se usó el láser azul, objetivo de 50X con una energía de 25%, 5 acumulaciones, 15 segundos, 50 integraciones y 60 de gradilla. Al espectro obtenido se le hizo una deconvolución con el software Originpro9.

A partir de los resultados arrojados por el software se halló el diámetro promedio de láminas aromáticas (La), los cuales se compararon con los obtenidos por la técnica de DRX. Los cálculos realizados para esta técnica fueron tomados del artículo "***Raman Spectrum of Asphaltene***" (Abdallah 2012).

**Figura 13.** Bandas típicas (D1 y G) de un espectro Raman de asfaltenos



De acuerdo con la figura anterior, donde se muestran las bandas D1 y G de un espectro Raman se puede obtener la relación entre dichas bandas, lo cual da como resultado el valor del diámetro promedio de las láminas aromáticas, de la siguiente manera;

$$La = 4.4 \frac{I_G}{I_{D1}} \quad ec. (7)$$

Donde  $I_G$  e  $I_{D1}$  representan las áreas arrojadas por la deconvolución de estas bandas.

### **Espectrometría de masas [25]**

El análisis se llevó a cabo en el laboratorio de espectrometría de masas ubicado en el edificio de investigaciones ubicado en el parque tecnológico Guatiguará, el equipo usado fue el Bruker Ultraflex Extreme MALDI Tandem TOF, que tiene una resolución de 40000, una precisión de hasta 1ppm, tiene un análisis de alto rendimiento con láser de 1 KHz. El tratamiento de los datos obtenidos por esta técnica se hizo a través del software Mmass 5.5.0.

De acuerdo con el artículo “***Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions***”, se extrajeron

los datos de masa e intensidad de la deconvolución de los espectros de masas, a dichos datos se les aplicó la siguiente ecuación;

$$M_W = \frac{\sum I_i M_i^2}{\sum I_i M_i} \quad \text{ec. (8)}$$

Donde  $M_W$  es la masa molecular promedio de los asfaltenos.

### **Oxidación Catalizada por iones Rutenio (RICO) [26]**

Esta degradación se hace con el fin de cuantificar la fracción alifática de los asfaltenos, provocando la oxidación a ácidos carboxílicos.

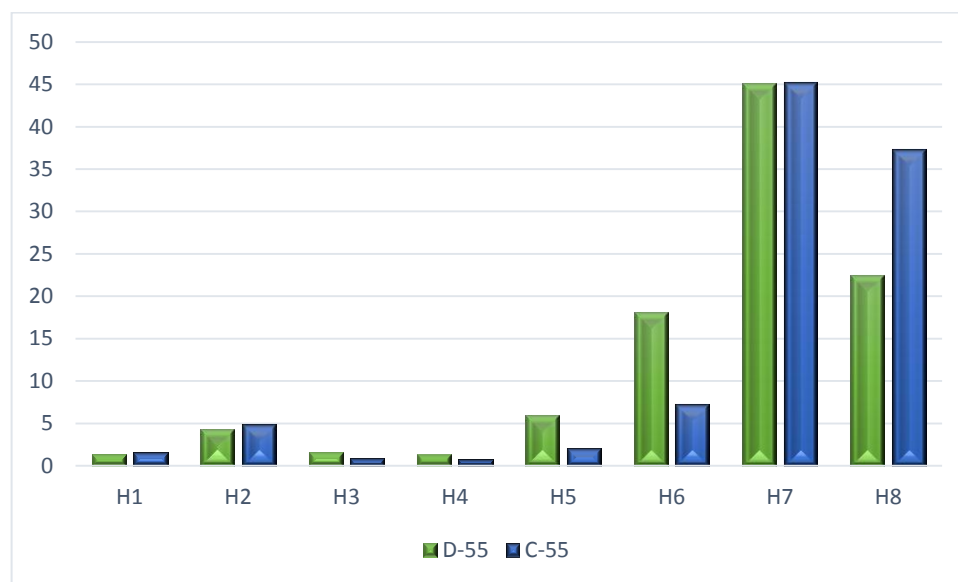
Se procedió de la siguiente manera; se añadió 250 mg asfalteno, 50 mg de cloruro de rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y aproximadamente 1 g de metaperiodato de sodio ( $\text{NaIO}_4$ ). Posteriormente se adicionaron 5 mL de triclorometano ( $\text{CHCl}_3$ ), 5 mL de acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) y 7,5 mL de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La mezcla fue agitada por 24 horas a una temperatura aproximada de  $50^\circ\text{C}$ . Al completar la reacción, la solución resultante se filtró por gravedad y se realizó lavado con diclorometano (4 lavados x10 mL C/u). Una vez seco el papel filtro, se pesó para conocer la cantidad de asfalteno que no reaccionó. Posteriormente se realizó una extracción con diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) del filtrado. La solución obtenida se concentró por rotoevaporación para finalmente obtener las respectivas sales sódicas.

## 4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Caracterización estructural de los asfaltenos por RMN [27]

Se utilizó la asignación de las tablas 1 y 2 para estudiar estructuralmente los asfaltenos por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. En la Figura 14 se muestra el % Hidrógenos de los asfaltenos extraídos de los asfaltenos seleccionados.

**Figura 14.** Porcentaje de protones por RMN  $^1\text{H}$  del pozo COL-55 (depósito y crudo).



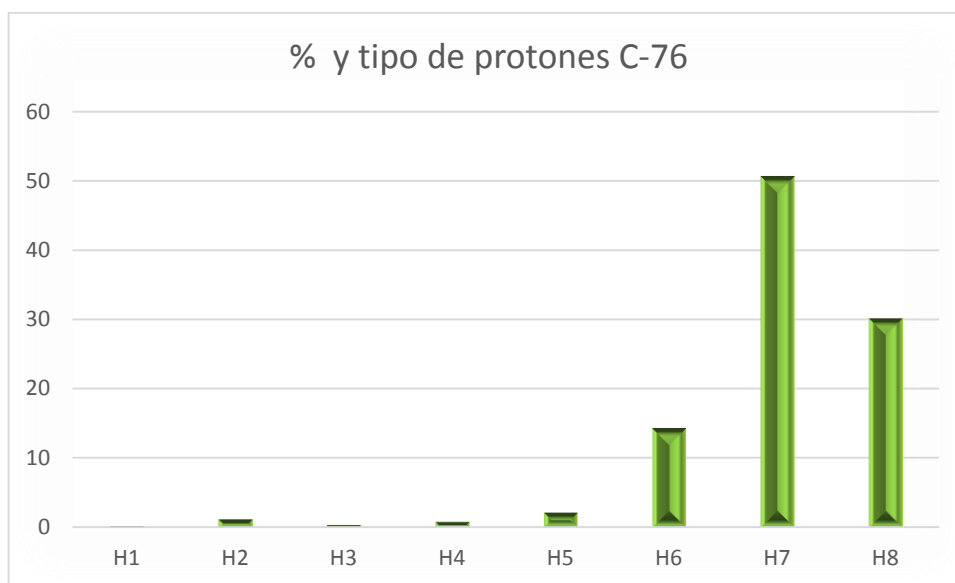
De la figura anterior se puede decir que el porcentaje de protones H7, es igual tanto en el crudo como en el depósito, y que las diferencias más marcadas se presentan en los hidrógenos H5 y H6 donde el porcentaje se hace mayor en el depósito, y en el H8 donde se hace mayor en el crudo.

Lo cual significa según la tabla 1, que tanto el crudo como en el depósito se existe una marcada cantidad de hidrógeno de tipo parafínico, de igual forma se puede observar que las dos muestras poseen una gran proporción de hidrógenos

nafténicos unidos a sistemas aromáticos, esto se visualiza por la cantidad de H5, H6 y H8.

Ahora se mostrarán en la figura 15 los resultados para el pozo COL-76, cabe resaltar que en el caso de este pozo, sólo se pudo realizar el estudio de RMN  $^1\text{H}$  al correspondiente crudo y no al depósito, esto debido a que presentó un alto grado de relajación T2 a la hora de realizar el respectivo análisis.

**Figura 15.** Porcentaje de protones por RMN  $^1\text{H}$  del crudo COL-76.



A partir de la figura 15 se puede observar que el crudo COL-76 tiene un gran porcentaje de Hidrógenos parafínicos, al igual que los asfaltenos del pozo COL-55, esto correspondiente al hidrógeno H7.

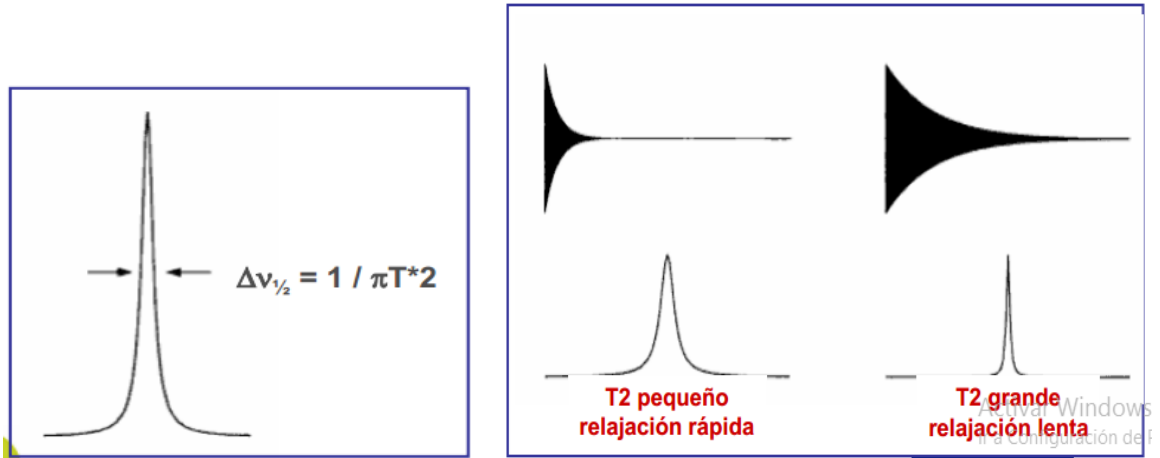
- ✚ Relajación T2 para el depósito; Cada proceso de relajación ocurre en un periodo de tiempo determinado, denominados tiempo de relajación longitudinal y tiempo de relajación transversal, T1 y T2, respectivamente (o

sus recíprocos, las velocidades específicas de relajación longitudinal y transversal R1 y R2).[28]

Los procesos de relajación determinan la anchura de la señal. El principio de incertidumbre de Heissenberg demuestra que la anchura natural de una banda es inversamente proporcional al tiempo medio que el sistema permanece en el estado excitado.

Desde un punto de vista operativo, la velocidad de relajación determina el tiempo que tenemos que esperar para que dos medidas consecutivas realizadas sobre el mismo sistema sean realmente idénticas o la intensidad y la velocidad de repetición máximas de los pulsos que no cause saturación.

**Figura 16.** Descripción de la relajación T2 y su relación con la anchura de la banda.



En la figura 16 se muestra que la relajación transversal T2 está relacionada con la resolución de la banda, en el caso del depósito del COL-76, no se pudo observar ninguna banda claramente, esto debido a que el tiempo de relajación fue muy corto y no se produjo señal alguna, lo cual no permitió su análisis.

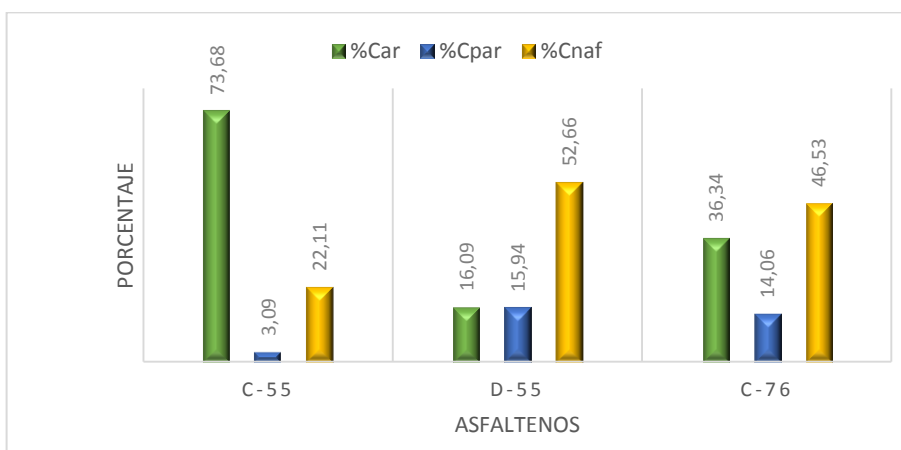
De acuerdo con los datos obtenidos del análisis de  $^{13}\text{C}$ , se integraron 5 veces en las áreas mostradas en la tabla 2, y de acuerdo con las ecuaciones presentadas en el artículo “*Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy*”, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 5.

**Tabla 5.** Distribución de los carbonos en los asfaltenos

ASF	n	%Car	%Cal		C (C=O)
			%Cpar	%Cnaf	
<b>C-55</b>	1,17	73,68	3,09	22,11	19,95
<b>D-55</b>	3,43	16,09	15,94	52,66	23,34
<b>C-76</b>	0,32	36,34	14,06	46,53	9,7

ASF: Asfalteno, %Car: Porcentaje de carbonos aromáticos, %Cnaf: porcentaje de carbonos nafténicos y %Cpar : porcentaje de carbonos parafínicos, n: número y longitud de cadenas alquílicas

**Figura 17.** Distribución del porcentaje de los carbonos presentes en los tres asfaltenos.



#### 4.2 Relación C/H y número de insaturación (UN).

Para los asfaltenos de los diferentes crudos y depósitos, en la Tabla 6 se encuentran sus respectivos análisis elementales, la relación atómica, y el peso molecular promedio obtenido por el procesamiento de los espectros de masas.

**Tabla 6.** Resultados análisis elemental, relación atómica, peso molecular promedio, relación C/H y número de insaturaciones de los asfaltenos de los pozos COL-55 y COL-76.

ASF	% Peso					C/H	PM g/mol	# átomos/molécula promedio					UN
	C	H	N	S	O			C	H	N	S	O	
C-55	83,43	8,04	1,07	1,42	2,80	0,86	636,78	44,27	51,20	0,49	0,28	1,11	19,78
D-55	81,01	8,17	1,02	1,34	4,00	0,83	589,34	39,78	48,15	0,43	0,25	1,47	16,79
C-76	84,16	8,27	1,01	1,40	1,95	0,85	759,78	53,28	62,83	0,55	0,33	0,93	22,97
D-76	68,47	7,22	0,9	1,42	11,04	0,79	746,92	42,62	53,93	0,48	0,33	5,15	16,73

#### 4.3 Reporte de los valores de los parámetros moleculares promedio (AMP's)

A partir de los valores del análisis elemental, el peso molecular promedio y las relaciones reportadas por los espectros de  $^{13}\text{C}$ , de cada uno de los asfaltenos de los pozos COL-55 y COL-76, se calcularon los valores de los AMP's de acuerdo con el artículo *Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy*". Para lo cual se construyó la tabla 8.

**Tabla 7.** AMP's principales de los cuatro asfaltenos.

AMP's	Símbolo	Valor			
		C-55	D-55	C-76	D-76
Número de insaturación	UN	19,78	16,79	22,97	16,73
Número de carbonos total	C	44,27	39,78	53,28	42,62

Número de hidrógenos total	H	51,20	48,15	62,83	53,93
Número de carbonos aromáticos	C <sub>ar</sub>	22,65	21,8	15,14	--
Número de hidrógenos aromáticos	H <sub>ar</sub>	2,97	19,42	19,23	--
Número de carbonos alifáticos	C <sub>al</sub>	22,18	19,15	23,45	--
Numero de hidrógenos alifáticos	H <sub>al</sub>	6,92	20,91	22,09	--
Numero de C=O	CO	8,83	9,28	5,17	--
Número y longitud de cadenas alquílicas	n	1,17	3,43	1,08	--
Factor de aromaticidad	fa	0,63	0,088	0,32	--

#### 4.4 Cálculo de parámetros espectroscópicos por DRX

Para el análisis por DRX, se tomaron los espectros y se les hizo una deconvolucion gaussiana en el programa originpro9. Que arrojaron los siguientes resultados. [30]

**Tabla 8.** Parámetros de aromaticidad y cristalinidad para el C-55

PARÁMETROS DE AROMATICIDAD Y CRISTALINIDAD	SÍMBOLO	FORMULA	VALOR
Factor de aromaticidad	fa	Agrafeno/(Agrafeno+Aγ)	0,11
Distancia entra las láminas aromáticas (maximo del grafeno)	Dm, A	$\lambda/(2\sin\theta)$	3,495
Distancia entra las porciones saturadas	Dγ, A	$5\lambda/(8\sin\theta)$	5,765
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	La, A	$0,92/B1/2$	46,998

Altura promedio de la pila de láminas aromáticas	Lc, A	$0,45/B1/2$	8,507
Número de hojas aromáticas en un "cluster"	M	$(Lc/dm)+1$	3,434

**Tabla 9.** Parámetros de aromaticidad y cristalinidad para el C-76

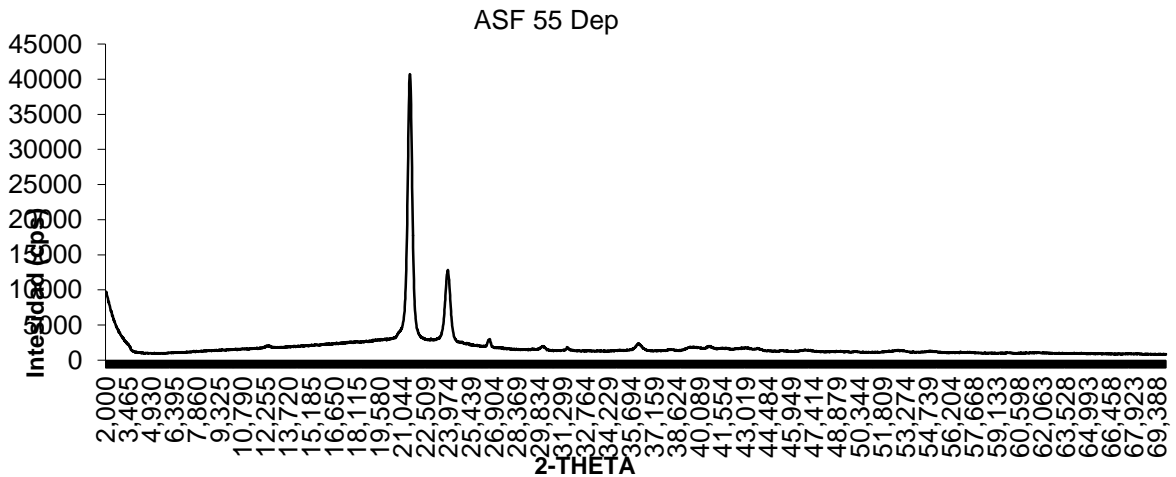
PARÁMETROS DE AROMATICIDAD Y CRISTALINIDAD	SÍMBOLO	FORMULA	VALOR
Factor de aromaticidad	fa	$Agrafeno/(Agrafeno+A\gamma)$	0,08
Distancia entra las láminas aromáticas (maximo del grafeno)	Dm, A	$\lambda/(2\sin\theta)$	3,524
Distancia entra las porciones saturadas	D $\gamma$ , A	$5\lambda/(8\sin\theta)$	5,877
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	La, A	$0,92/B1/2$	41,961
Altura promedio de la pila de láminas aromáticas	Lc, A	$0,45/B1/2$	8,469
Número de hojas aromáticas en un "cluster"	M	$(Lc/dm)+1$	3,403

Desde el punto de vista químico la mayor diferencia que se puede observar en estos dos crudos es el cambio en el factor de aromaticidad, esto se debe a que el C-55 posee una mayor cantidad de carbonos aromáticos frente al C-76, algo que se puede destacar en la tabla 8. También se puede observar que dicho factor de aromaticidad es diferente al predicho con los AMP's, esto debido a que en

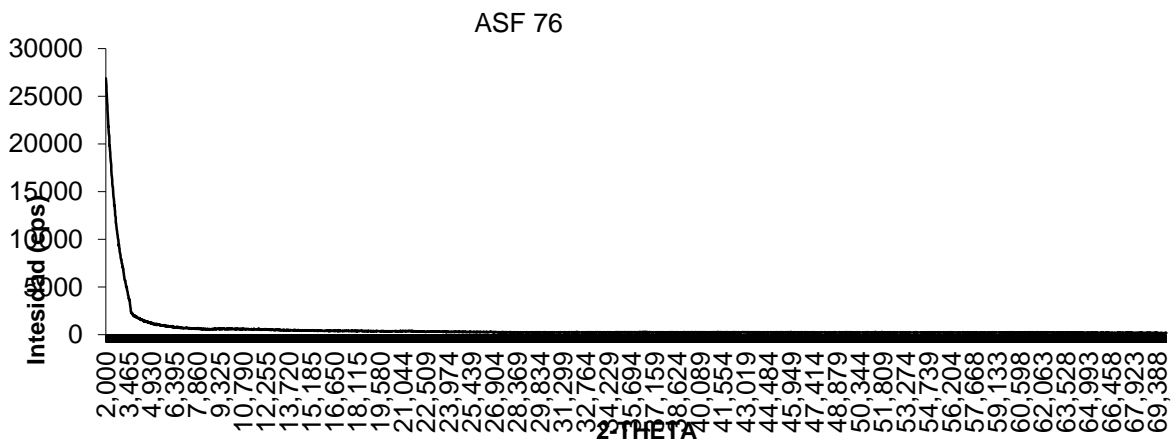
difracción de rayos X solo mide la parte cristalina de los asfaltenos, por lo que se podría decir que es más impreciso. [31]

Es importante mencionar que también se les realizó el análisis a los depósitos de los respectivos crudos, pero no se pudieron procesar los datos pues los espectros mostraban contaminaciones con posibles parafinas, como se muestra en las figuras 18 y 19.

**Figura 18.** Espectro de DRX para el asfalteno D-55

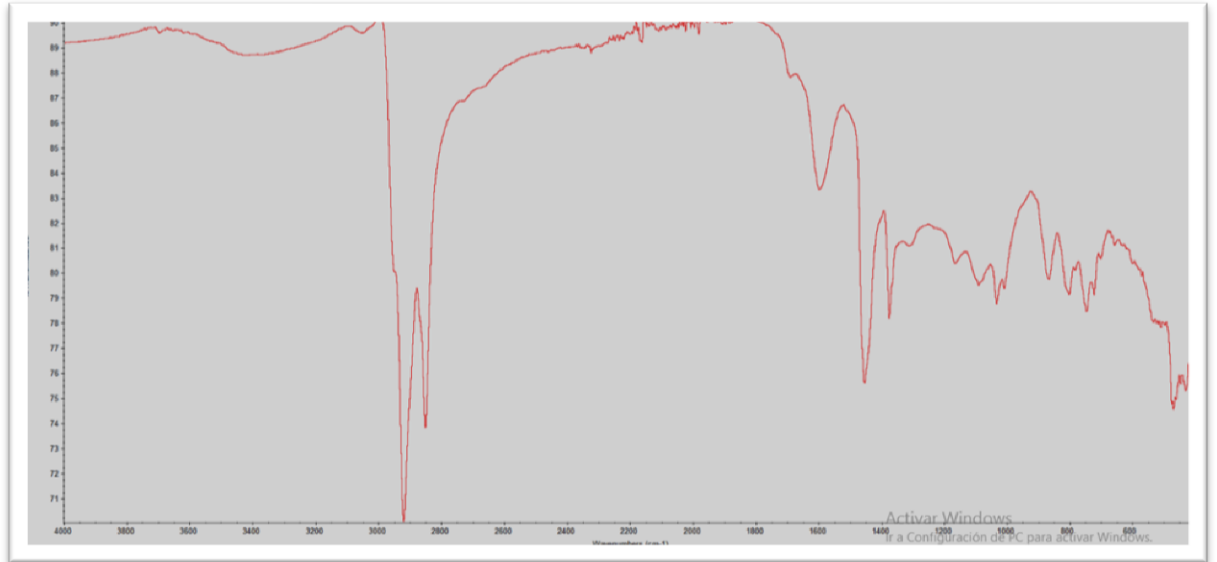


**Figura 19.** Espectro de DRX para el asfalteno D-76

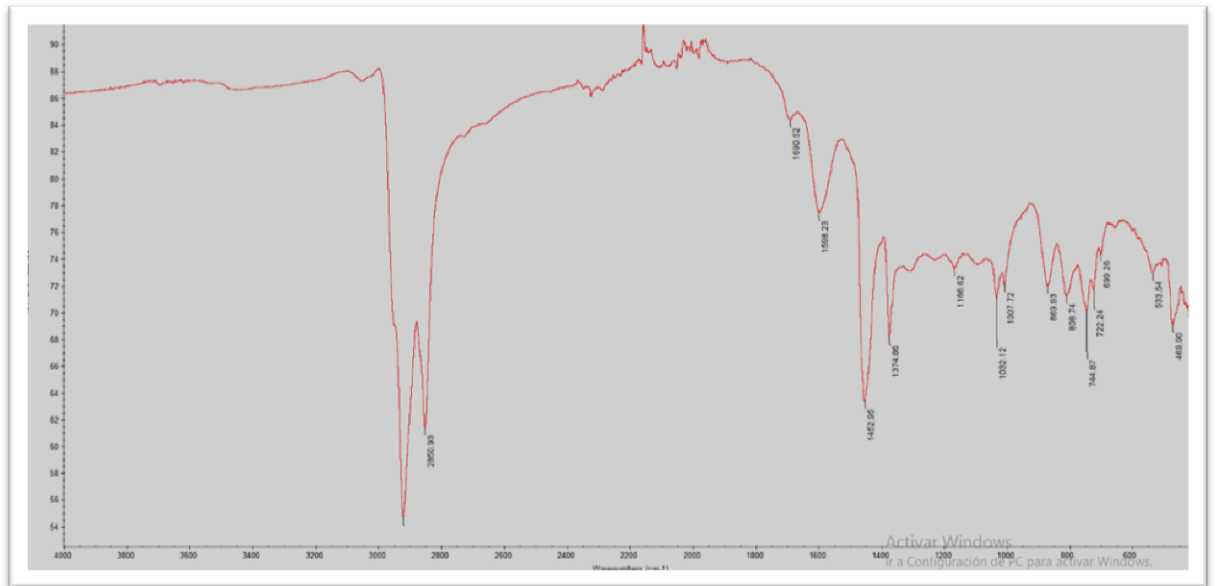


## 4.5 Análisis de los asfaltenos por espectroscopia infrarroja

**Figura 20.** Espectro infrarrojo del asfalteno del C-55



**Figura 21.** Espectro infrarrojo del asfalteno del D-55



De acuerdo con las vibraciones típicas de los asfaltenos, las principales bandas aparecen en las frecuencias mostradas en la tabla 10.

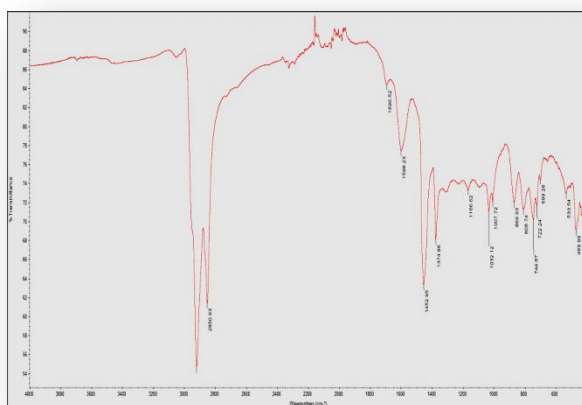
**Tabla 10.** Asignación del tipo de vibraciones para las bandas de los asfaltenos.

$V \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	<b>Asignación</b>
3400-3200	Estiramiento de los grupos carboxílicos, -OH y -NH
1600-1500	Flexión N-H en grupos amida
2917 y 2849 1375 y 1454	Estiramiento de los grupos alifáticos metil y metileno
1000 y 500	Flexión C-H fuera del plano en anillos aromáticos
1031 y 1161	Estiramiento C-O

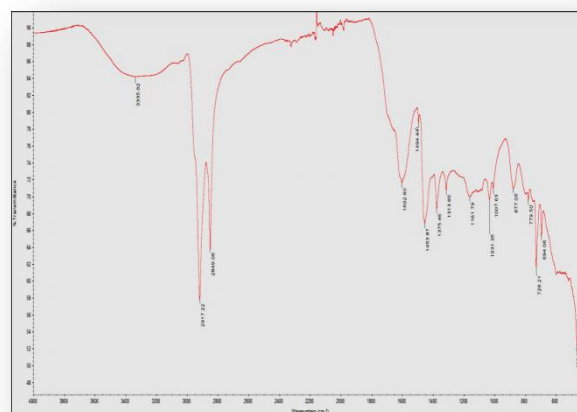
Lo mismo sucede con los espectros del C-76 y D-76, los cuales se muestran en la figura 22, donde también se hacen presentes este tipo de bandas, para estos asfaltenos.

**Figura 22.** Espectros infrarrojos de los asfaltenos del A) C-76 y B) D-76

A)



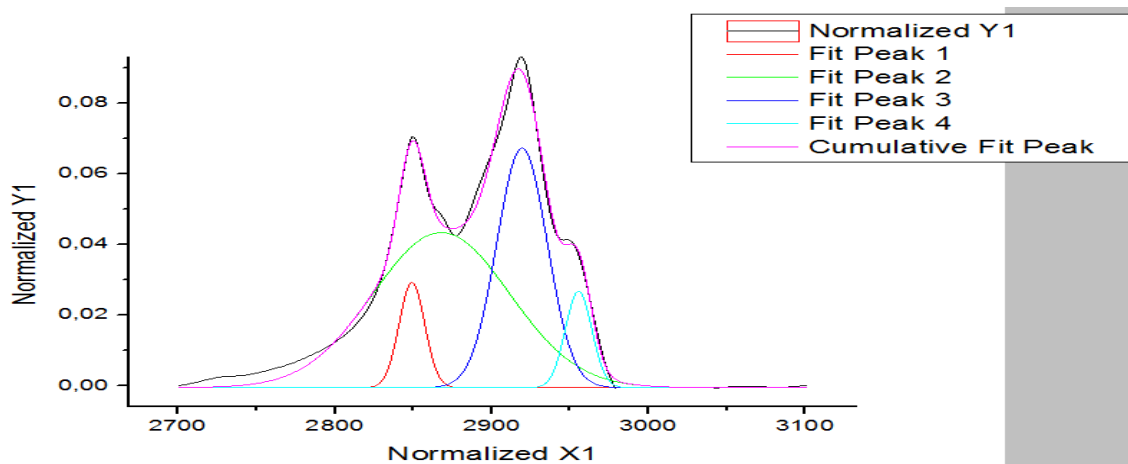
B)



Además de corroborar que los espectros de los cuatro asfaltenos, tienen las bandas características, se realizó la deconvolución de cada uno de los espectros a

través del software originpro9; en el rango de 2700 a 3100cm<sup>-1</sup> como se muestra en la figura 22, esto con el fin de hallar la relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, para cada uno de los asfaltenos.

**Figura 23.** Deconvolución del espectro IR del C-55



Los datos arrojados por este proceso se muestran en la tabla 11.

**Tabla 11.** Relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> de cada uno de los asfaltenos.

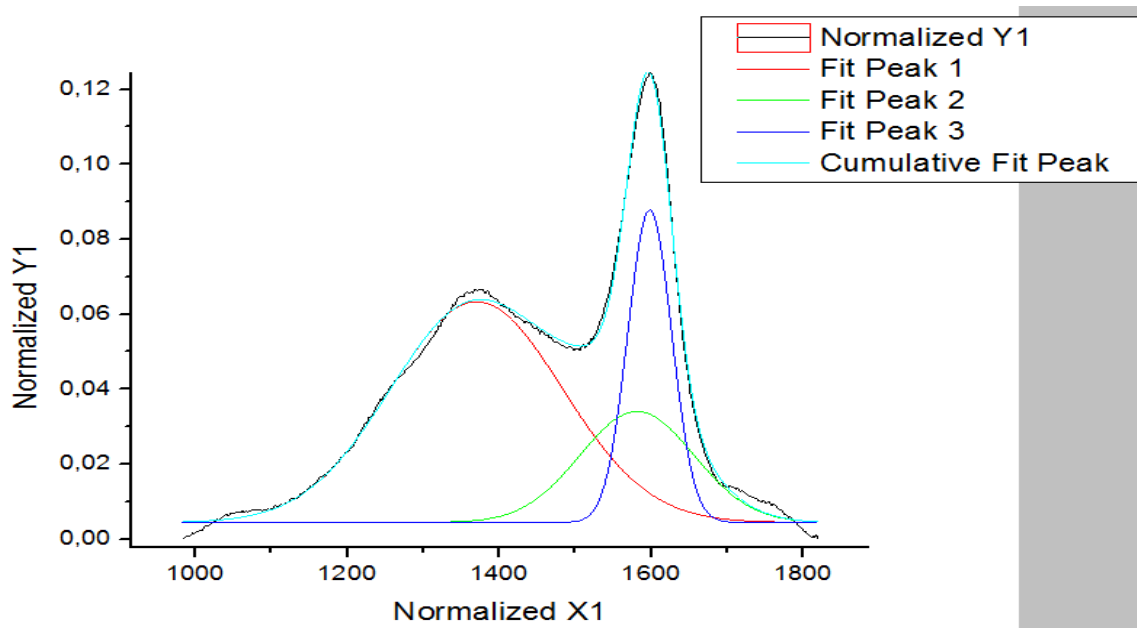
ASFALTENO	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
C-55	4,49
D-55	6,20
C-76	4,15
D-76	7,13

Como se puede observar en la tabla anterior, la relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> es mayor en los depósitos que en los crudos, esto podría deberse a que en el crudo los asfaltenos tienen una mayor sustitución, que en los depósitos.

#### 4.6 Análisis por espectroscopia Raman

De acuerdo con lo descrito en la metodología, a partir de estos datos se extrae el diámetro de láminas aromáticas, luego de una deconvolución de con el programa originpro9, como se muestra en la figura 23.

**Figura 24.** Deconvolución del espectro Raman del C-55



Los resultados de estas deconvoluciones se presentan en la tabla 12.

**Tabla 12.** Diámetro de las láminas aromáticas de los cuatro asfaltenos.

MUESTRA	Diámetro de láminas aromáticas (nm)
C-55	1,47
D-55	1,43
C-76	1,36
D-76	1,70

Comparando los datos presentados con la técnica de DRX para los dos crudos (tabla 9 y 10), se puede observar que son totalmente diferentes, esto se puede

deber al hecho que en DRX se puede ver sólo la parte cristalina, mientras que Raman discrimina esta naturaleza.

El hecho que el depósito COL-55, COL-76 y el crudo COL-76, tenga un menor diámetro de láminas aromáticas se le atribuye a que estos sistemas poseen una mayor proporción de carbonos nafténicos como se observan en las figura 17.

#### **4.7 Determinación del peso molecular promedio a través de espectrometría de masas.**

Con los datos obtenidos en este análisis, se realizaron las respectivas deconvoluciones en el programa Mmass, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 13.

**Tabla 13.** Masa molecular promedio de cada uno de los asfaltenos.

<b>ASFALTENO</b>	<b>Masa molecular promedio(g/mol)</b>
C-55	636,78
D-55	589,34
C-76	759,78
D-76	746,92

#### **4.8 Oxidación Catalizada por iones Rutenio (RICO)**

De acuerdo con la realización del proyecto, se propuso hacer una degradación química que posteriormente sería estudiada por la técnica de espectrometría de masas, este estudio no se llevó a cabo, debido a que no existe una metodología desarrollada para su cumplimiento, por tanto no se pudo apreciar el peso molecular de las cadenas alifáticas, que era el objetivo a alcanzar con este análisis.

## 5 CONCLUSIONES

- De acuerdo con el análisis RMN de  $^1\text{H}$  se determinó que en los tres asfaltenos (C-55, D-55 y C-76) hubo una mayor proporción en H7, que son de tipo parafínico, hidrógenos  $\beta$  aromáticos y terminaciones alquílicas.
- Se observó que el D-76 presentaba contaminantes que impidieron su análisis por las técnicas de DRX y RMN tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$ , por tanto fue muy poca información la que se pudo obtener de este asfaleno.
- A partir del análisis elemental realizado a los cuatro asfaltenos, se puede concluir que el heteroátomo que presentan en mayor abundancia es el oxígeno.
- De acuerdo con el factor de aromaticidad reportado por los AMP's se puede decir que los tres asfaltenos (C-55, D-55 y C-76) son principalmente contenidos por cadenas alquílicas, ya que este valor es suficientemente bajo como para hacer dicha suposición, además de observar un valor mucho mayor para la longitud de las cadenas alquílicas, lo que hace pensar que esta afirmación es cierta.
- Las diferencias de los mismos parámetros, con diferentes técnicas en este caso, el factor de aromaticidad y el diámetro promedio de hojas aromáticas, radica en el estudio que hace cada una de las técnicas, en el caso de la difracción de rayos X, estudia principalmente la forma cristalina, esta información no hace referencia a toda la estructura, como si es el caso de RMN y espectroscopia Raman.
- En el análisis espectroscópico por Raman, se tienen los diferentes diámetros de las láminas aromáticas, según la literatura esto hace referencia a los carbonos nafténicos presentes en la muestra, por tal razón,

se hace menor para el D-55 y C-76, que como se puede observar en la figura 17.

- Observando la masa promedio para cada uno de los asfaltenos, se puede concluir que pertenecen, a cadenas y no ha condensaciones, ya que este valor es pequeño comparado con los reportados en la literatura.
- De los espectros de infrarrojo se puede hablar de una correcta extracción de los asfaltenos, ya que estos presentaron las bandas vibracionales típicas de estos compuestos.
- Se propone como modelo estructural de estos asfaltenos, el modelo archipiélago, ya que presentan una mayor cantidad de parte alifática y un bajo factor de aromaticidad, además de un bajo peso molecular promedio.
- La metodología propuesta en este trabajo fue buena, ya que se obtuvieron los resultados esperados.
- Se logró caracterizar los diferentes asfaltenos a través de técnicas espectroscópicas y determinar un modelo ajustable a los resultados que dichas técnicas mostraron.
- Se reconoció la importancia de tener siempre presente las metodologías propuestas anteriormente y los resultados que arrojaron, para aplicarlos a nuevos estudios.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

**[1]** Speight J., “Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues,” Symposium international, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.

**[2]** Heinemann J., “Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils,” pp. 22-39, Marcel Dekker, INC, New York, 1994.

**[3]** Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R., Ind. Eng. Chem. Res., 39, 8 (2000), 2916.

**[4]** Dávila A., “Floculación de Asfaltenos Parte III”, Tesis de Pregrado, Universidad de Los Andes, 1997.

**[5]** Speight J. G., “The Chemistry and Technology of Petroleum,” Marcel Dekker, pp. 401 – 471, New York, 1980.

**[6]** Binger J. W., “Chemistry of Asphaltenes,” American Chemical Society, pp. 17 – 27, Washington DC, 1984.

**[7]** Branco V., Mansoori G., De Almeida X. L., Park S., Manafi H., Journal of Petroleum Science and Engineering, 32 ( 2001), 217.

**[8]** Molina Daniel R. Composición Molecular Promedio de Crudos Colombianos y sus Fondos de Vacío y Asfaltenos y su Aplicación en el Desarrollo de un Modelo para Optimizar una Unidad de Desasfaltado. Tesis Ph.D. en Química, UIS, 2008.

**[9]** Poveda Juan Carlos. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas. Trabajo de grado M.Sc. en Química, UIS, 2003.

**[10]** Groenzin, H.; Mullins, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes From Various Sources. *Energy & Fuels* 2000, 14, 677-684.

**[11]** Strausz O., Safarik, I., Lown E., and Morales-Izquierdo. A., A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Polarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture. *Energy & Fuels*, 2008, 22, 1156-1166.

**[12]** Ralston C. Y., Mitra-Kirtley S. and Mullins O. C., Small Population of One to Three Fused-Aromatic Ring Moieties in Asphaltenes, *Energy & Fuels* 1996, 10, 623-630.

**[13]** Groenzin, H.; Mullins, O. C., Asphaltenes Molecular Size and Structure. *J. Phys. Chem. A*. 1999, 103, 11237-11245.

**[14]** Groenzin, H., Mullins, O. C., Eser S., Mathews J., Yang M.G., Jones D., "Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions", *Energy & Fuel* 2003, 17, 498-503.

**[15]** Kaminski Thomas, et al. Classification of Asphaltenes via Fractionation and Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. *Energy & Fuels* 2000, 14, 25-30.

**[16]** Zhang Yan, et al. Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents. *Energy & Fuels*, 2003, 17, 101-106.

**[17]** Gillet, S., Delpuech, J. -J., Valentin, P., and Escalier, J.-C. Optimum Conditions for Crude Oil and petroleum Product Analysis by Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1980, 52, 813-817.

**[18]** Gillet, S., Rubini, P., Delpuech, J.J., Escalier, J-C., and Valentin, P. Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. I. Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters. *Fuel*, 1981, 60, 221-225.

**[19]** Williams, R. B., "Symposium on composition of petroleum Oil, Determination and evaluation", ASTM Spec. Tech. Publ., 1958, 224, 168-94.

**[20]** Hirsch, E., and Altgelt, K. H. Integrated structural analysis. Method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends. *Anal. Chem.*, 1970, 42, 1330-1339.

**[21]** Clutter D.R., Petrakis L., Stenger R.L. and Jensen R. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters. *Anal. Chem.* 1972, 44, 1395-1405.

**[22]** Ladner, W.R., Snape C. Application of Quantitative <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy to coal derived materials. *Fuel*, 1978, 57, 658-662.

**[23]** Kiet, H., Malthotra, S.L., and Blanchard, L-P. Structure parameter analyses of asphalt fractions by a modified mathematical approach. *Anal. Chem.*, 1978, 50, 1212-1218.

**[24]** Yoshida, T., Maekawa, Y., Uchino, H., and Yokoyama, S., Derivation of Structural Parameters for Coal-Derived Oil by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1980, 52, 817-820.

**[25]** Qian, S.-A., Li, C.-F., and Zhang P.Z., Study of structural parameters on some petroleum aromatic fraction by <sup>1</sup>H n.m.r./i.r. and <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 1984, 63, 268.

**[26]** Delpuech, J-J., Nicole, D., Daubenfeld, J-M., and Boudel, J-C., Method to evaluate benzonaphthenic carbons and donatable hydrogens in fossil fuels. *Fuel*, 1985, 64, 325-334.

**[27]** Rongbao, L., Zengmin, S., and Bailing, L., Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy. *Fuel*. 1988, 67, 565-569.

**[28]** Brown, J. K., and Lander, W. R. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy I- the measurement and interpretation of the spectra. *Fuel* 1960, 36, 79-86.

**[29]** Sheremata J. M., et al. Quantitative Molecular representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltene. *Energy & Fuels*, 2004, 18, 1377-1384.

**[30]** Petrakis Leonidas, et al. Analysis of synthetic Fuels for Functional Group Determination. *Anal.Chem.*, 1983, 55,.1557-1564.

**[31]** Altgelt Klaus H., Boduszynski Mieczyslaw M., Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994, 333-359

## BIBLIOGRAFÍA

KAMINSKI, Thomas, et al. Classification of Asphaltenes via Fractionation and Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. En: Energy & Fuels 2000, Vol. 14. P. 25-30.

MOLINA, Daniel. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. En: Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012. P. 1-7

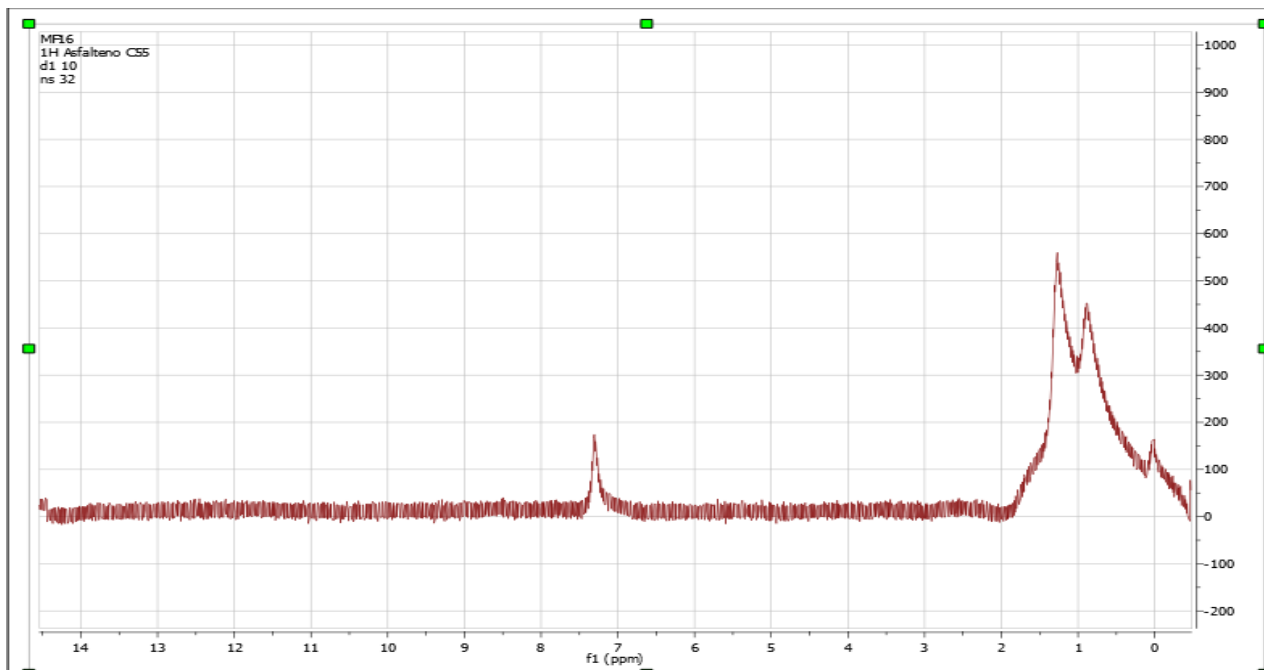
POVEDA, Juan. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas. Trabajo de grado M.Sc. en ciencias, en Química, UIS, 2003

SPEIGHT, Jhon. Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues, Symposium international, En: Éditions Technip, Paris, 1984. P. 85-90

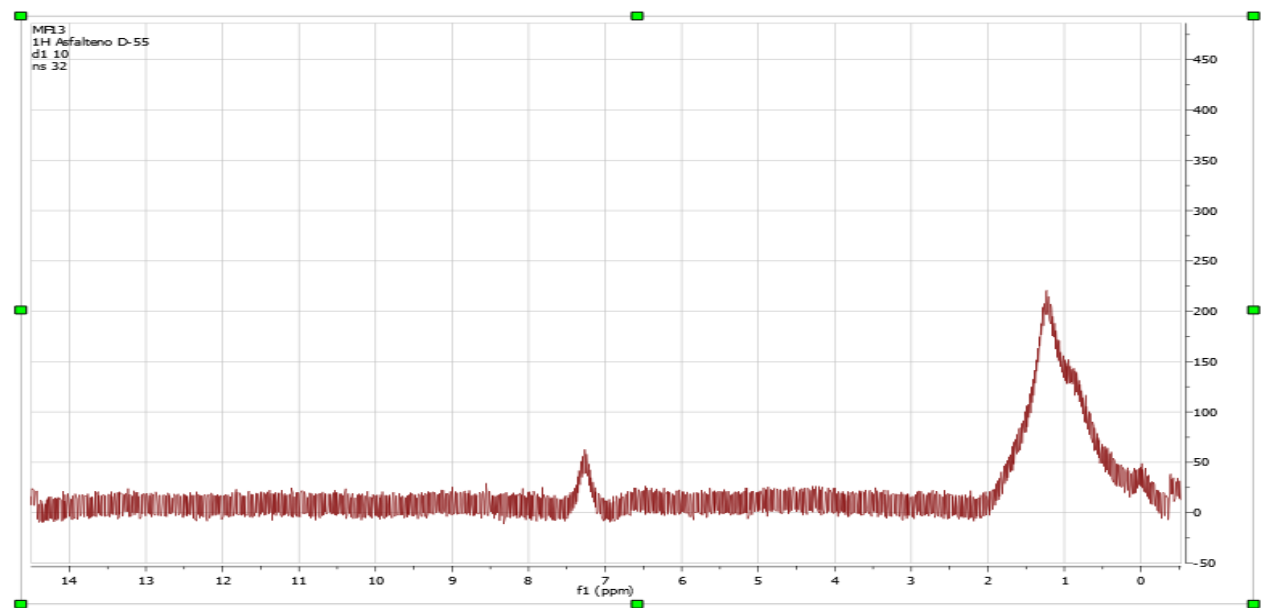
ZHANG, Yan, et al. Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents. En: Energy & Fuels, 2003, Vol. 17, p.101-106.

## ANEXOS

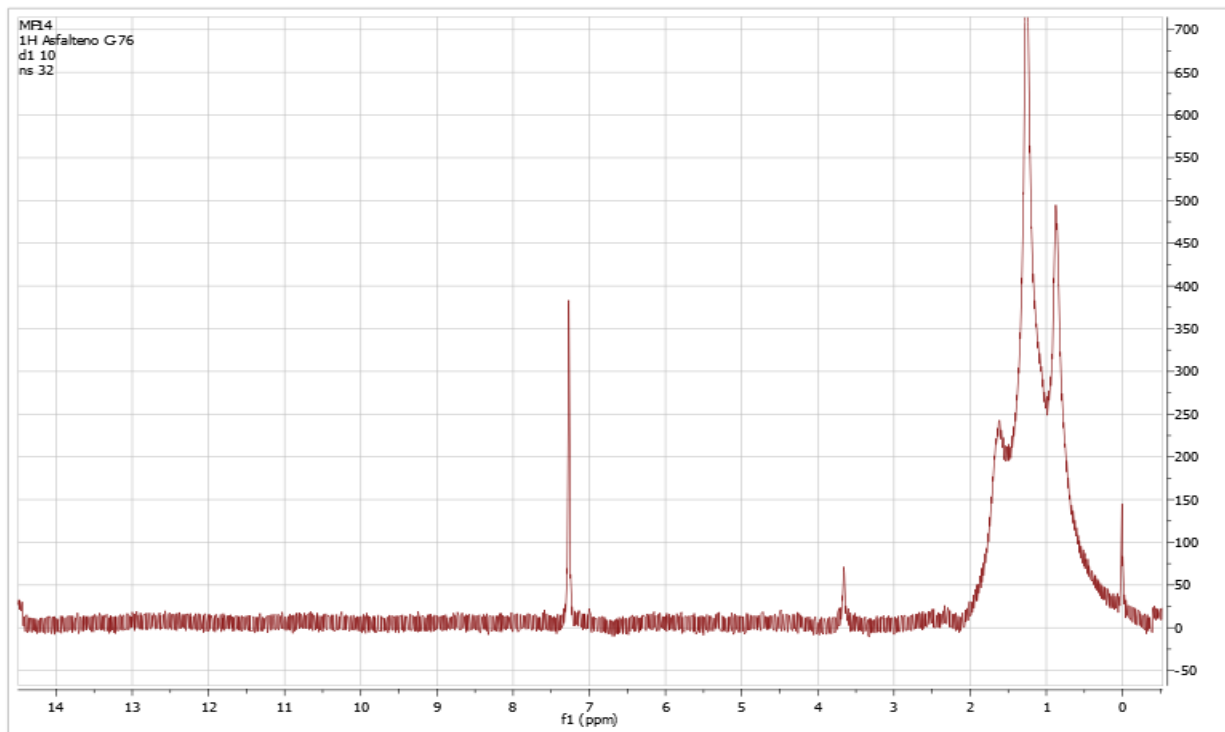
### Anexo A. Espectro RMN de $^1\text{H}$ de C-55



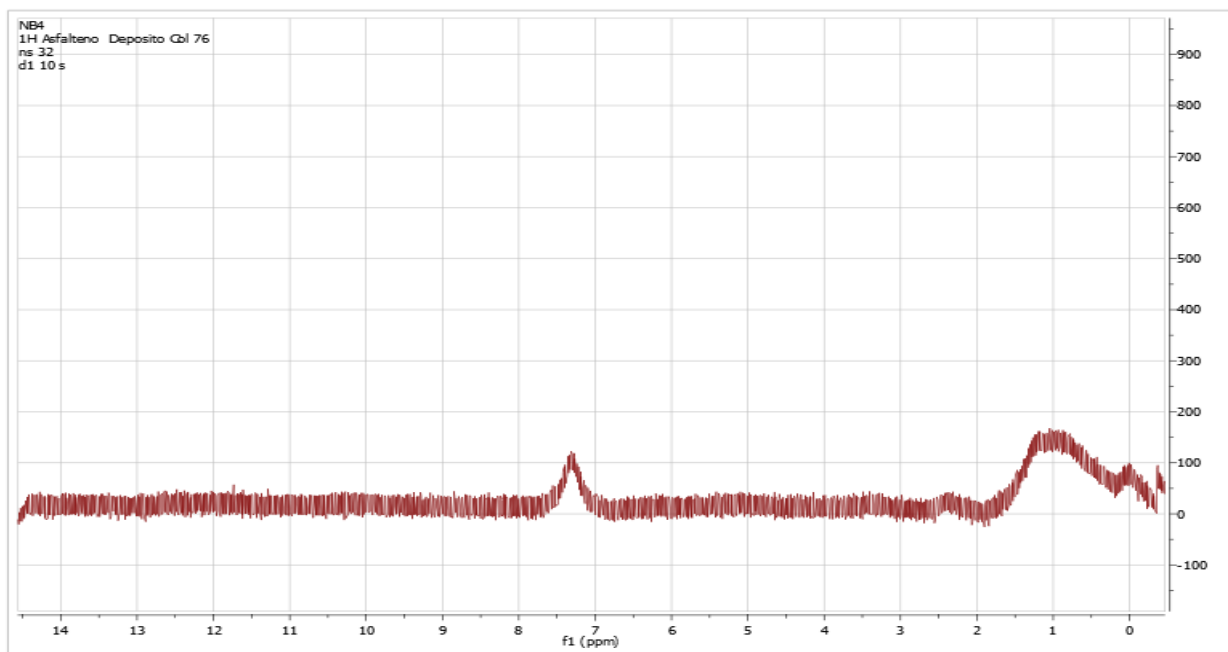
### Anexo B. Espectro RMN de $^1\text{H}$ de D-55



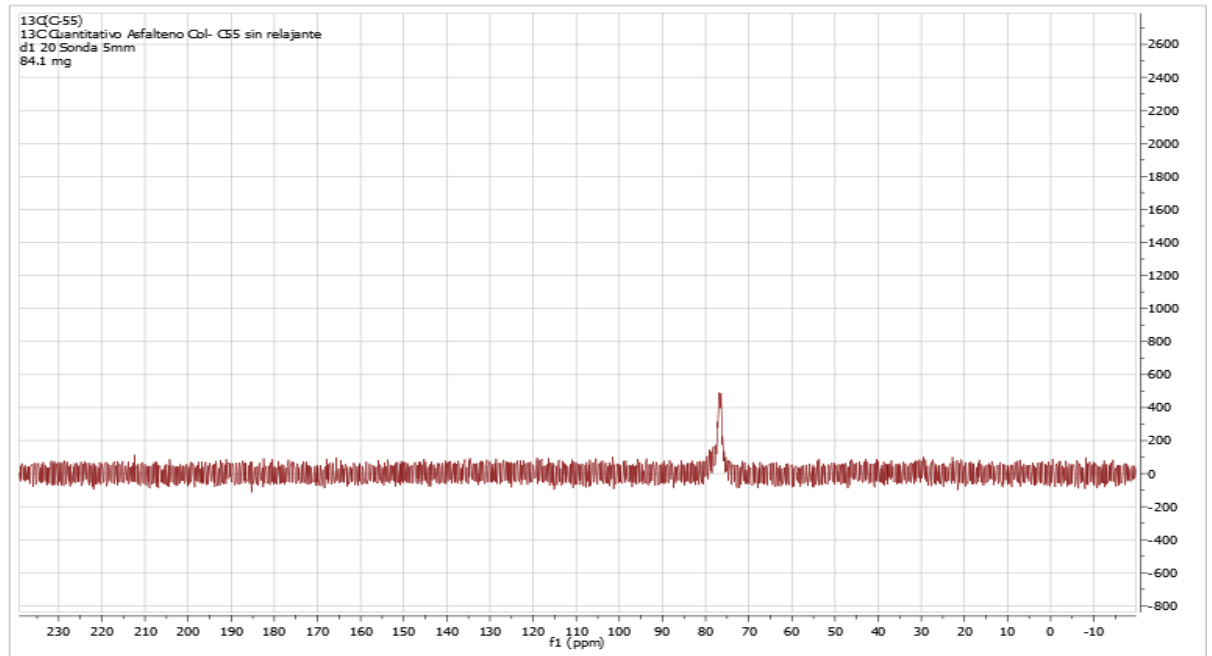
### Anexo C. Espectro RMN de $^1\text{H}$ de C-76



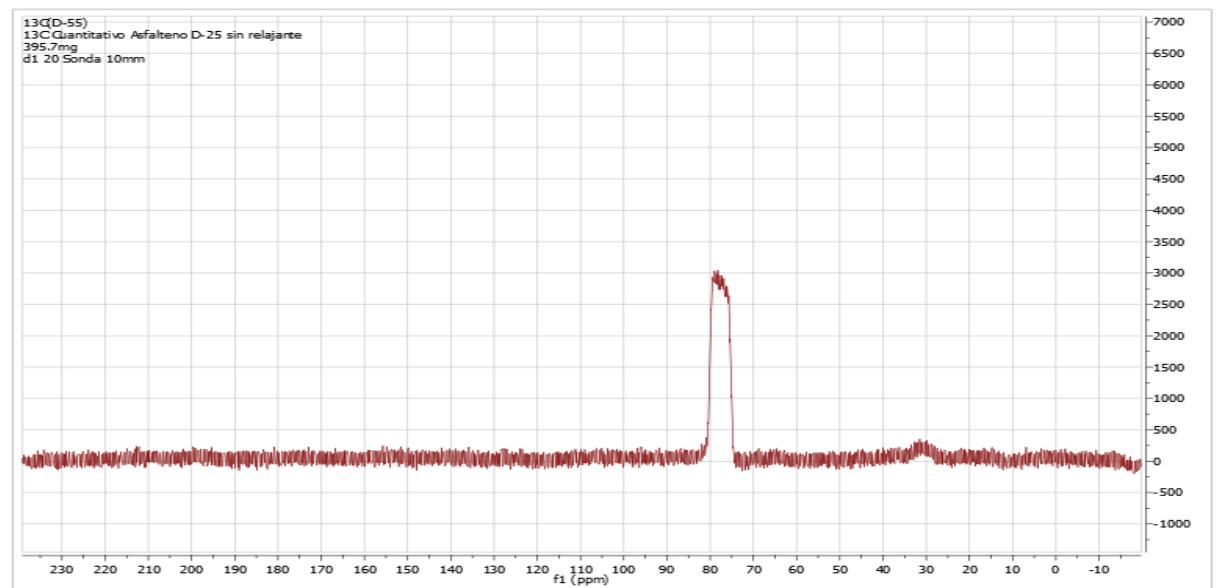
### Anexo D. Espectro RMN de $^1\text{H}$ de D-76



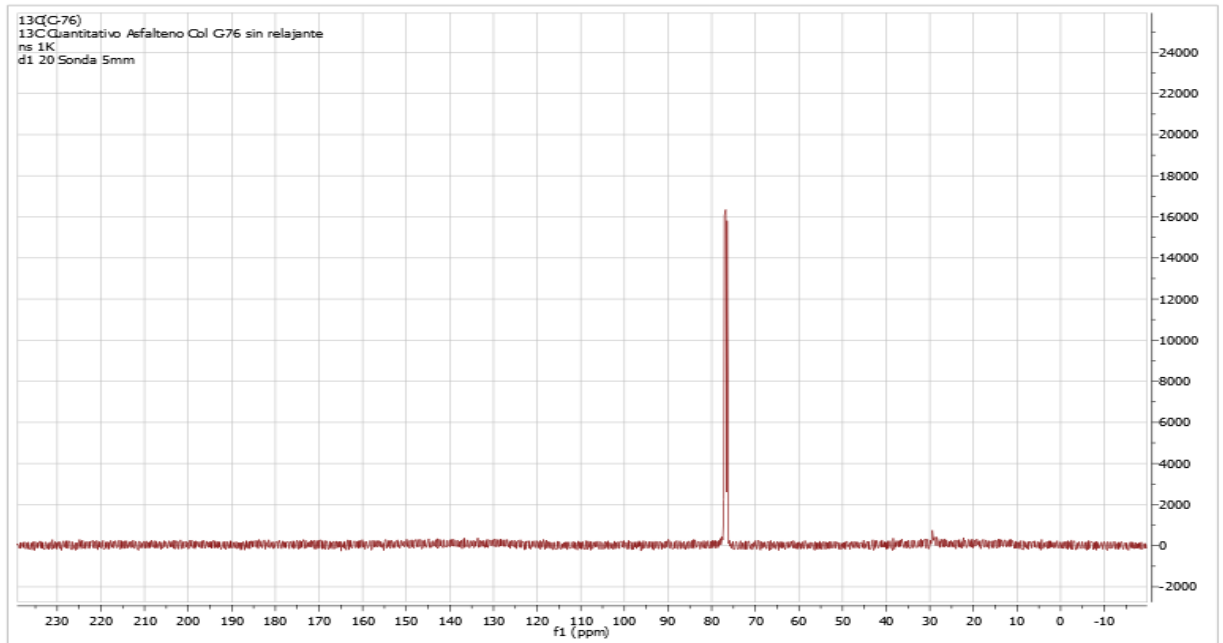
## Anexo E. Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de C-55



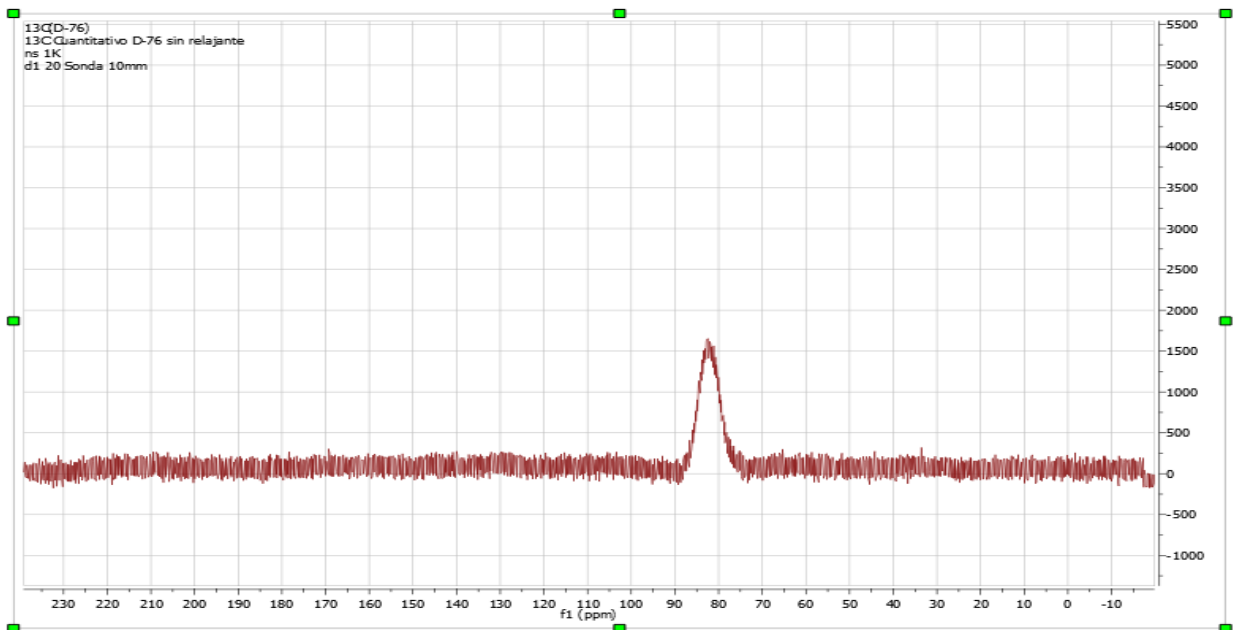
## Anexo F. Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de D-55



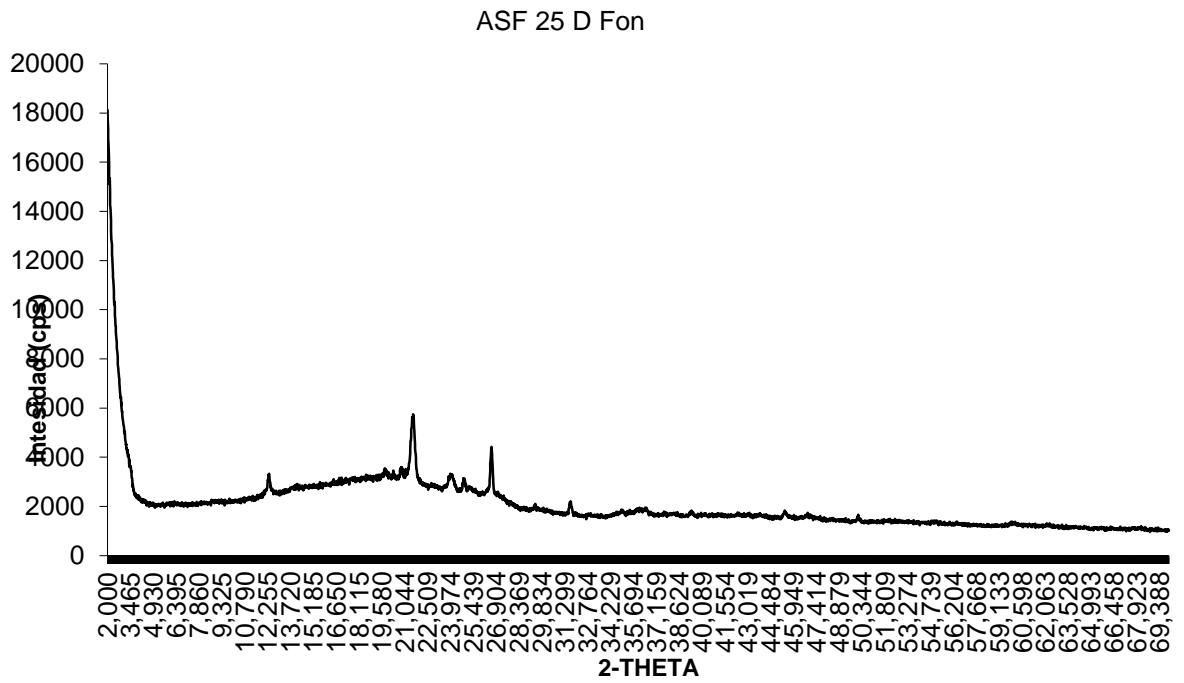
## Anexo G. Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de C-76



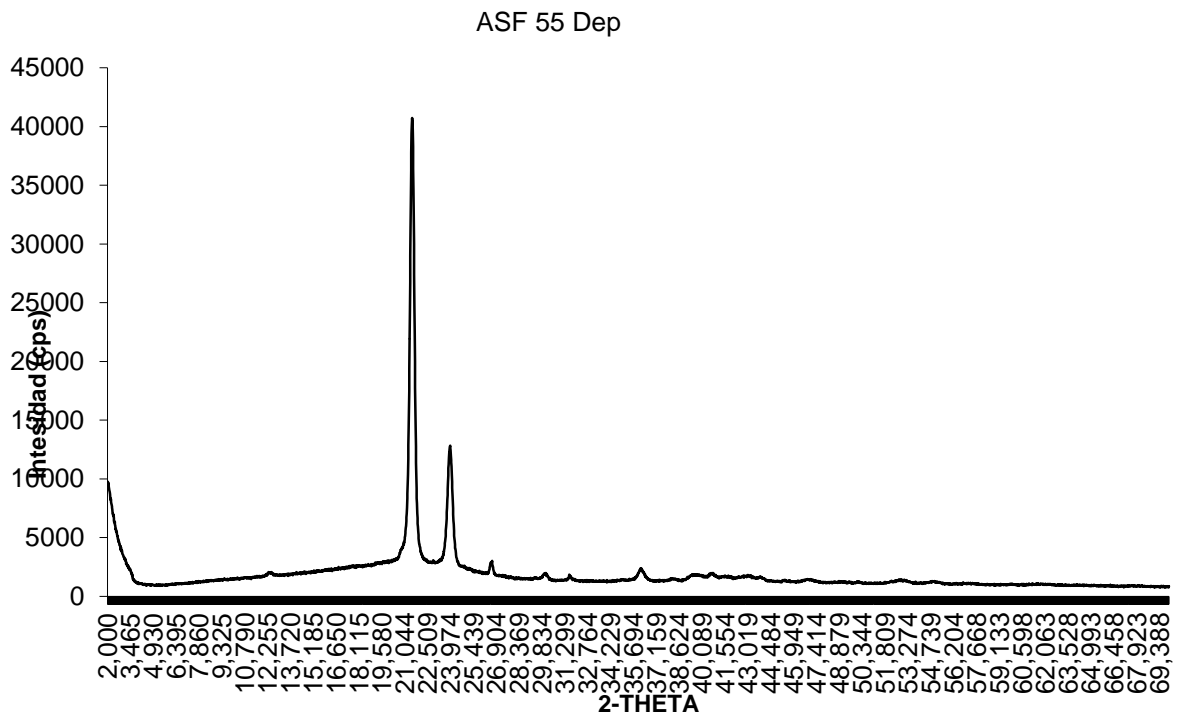
## Anexo H. Espectro RMN de $^{13}\text{C}$ de D-76



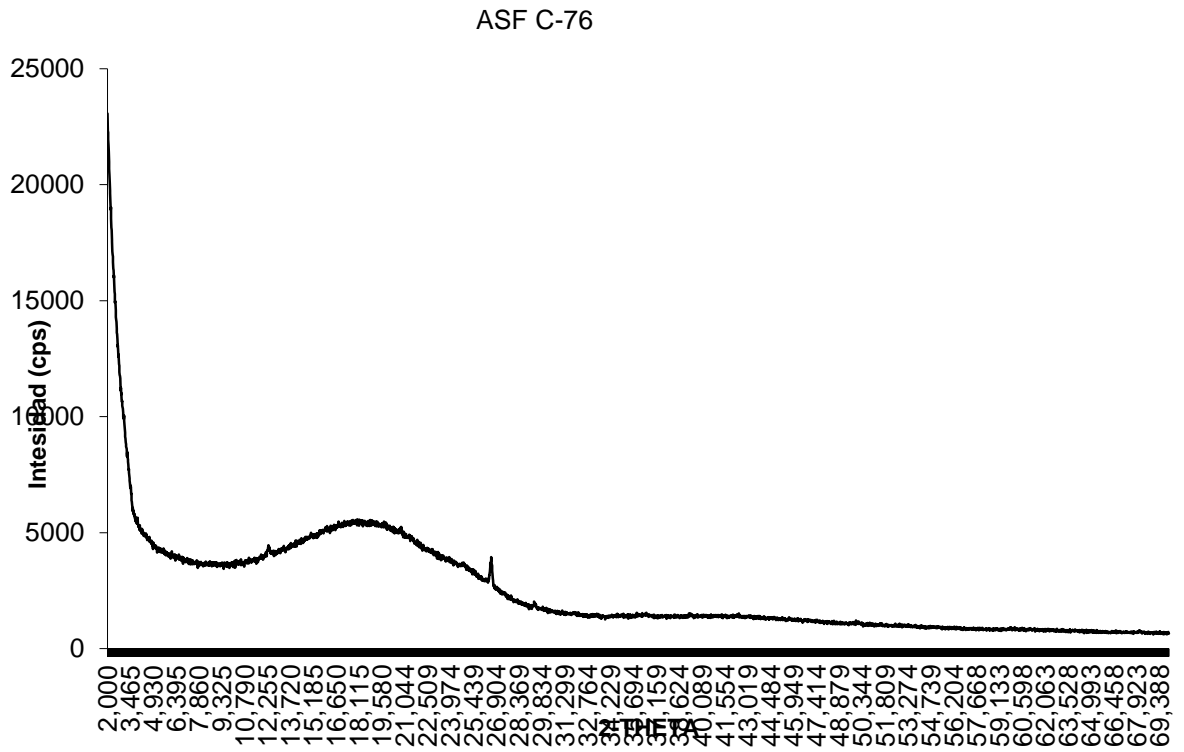
### Anexo I. Espectro DRX de C-55



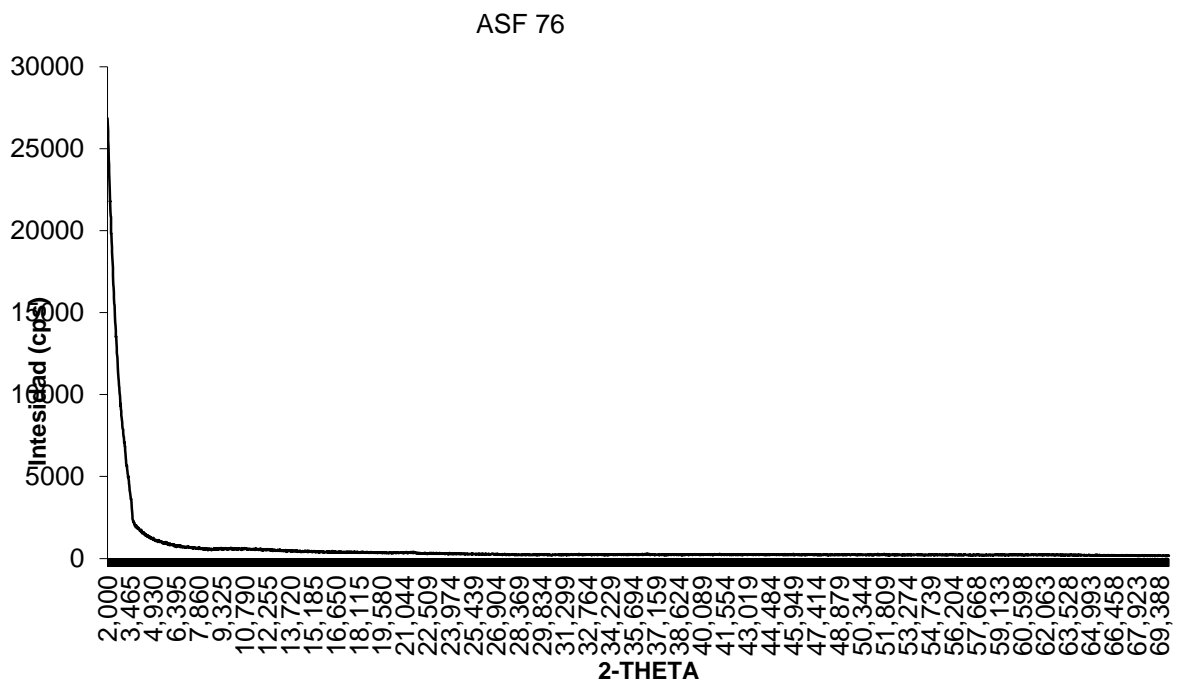
### Anexo J. Espectro DRX de D-55



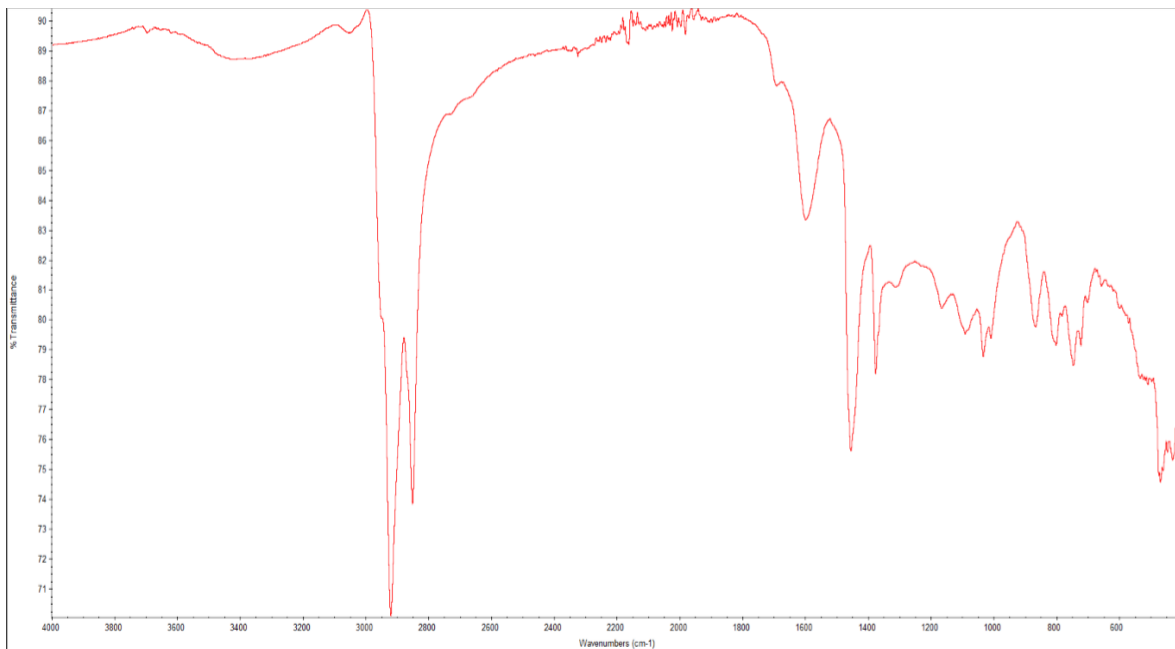
### Anexo K. Espectro DRX de C-76



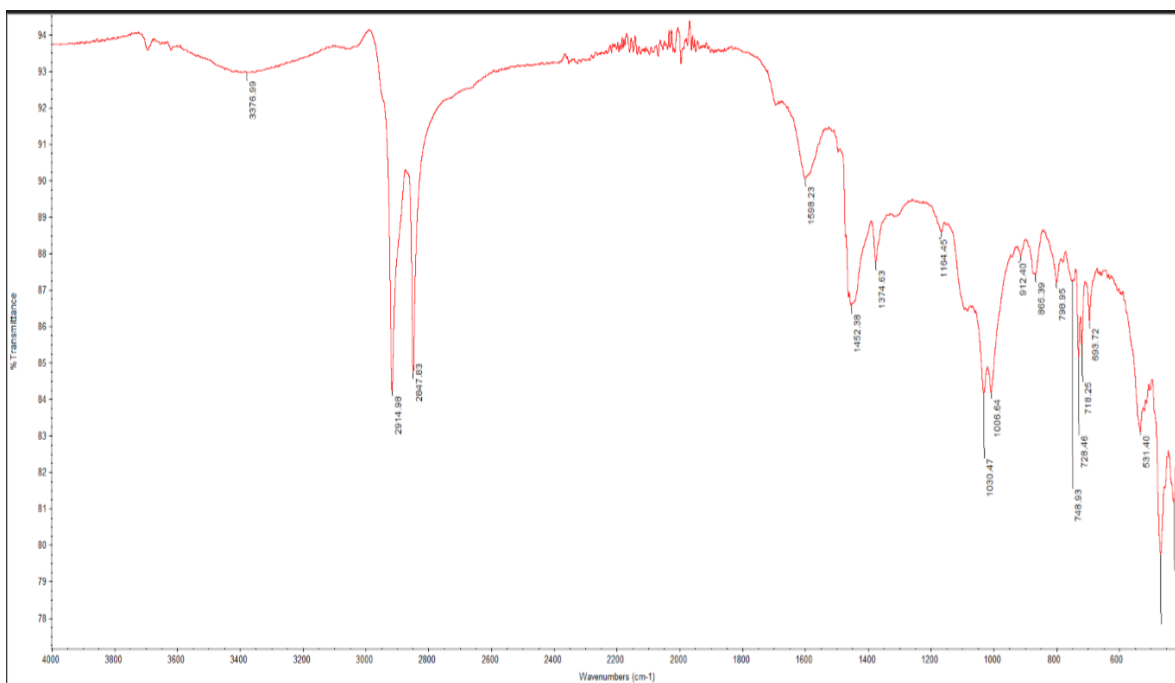
### Anexo L. Espectro DRX de D-76



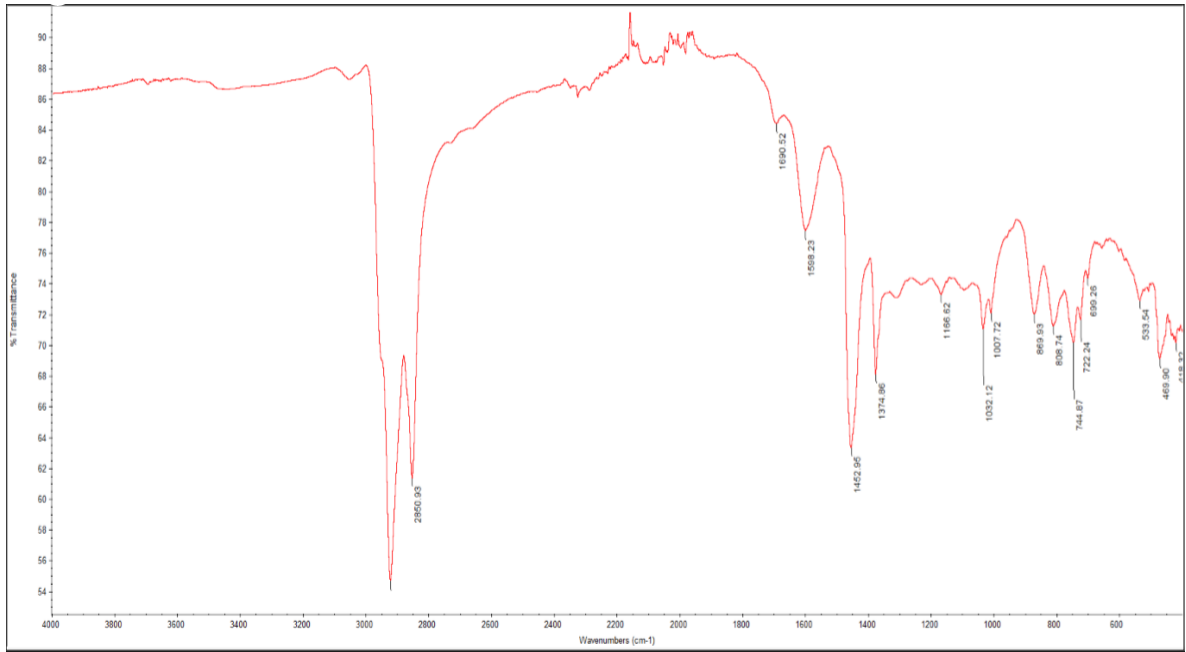
### Anexo M. Espectro IR de C-55



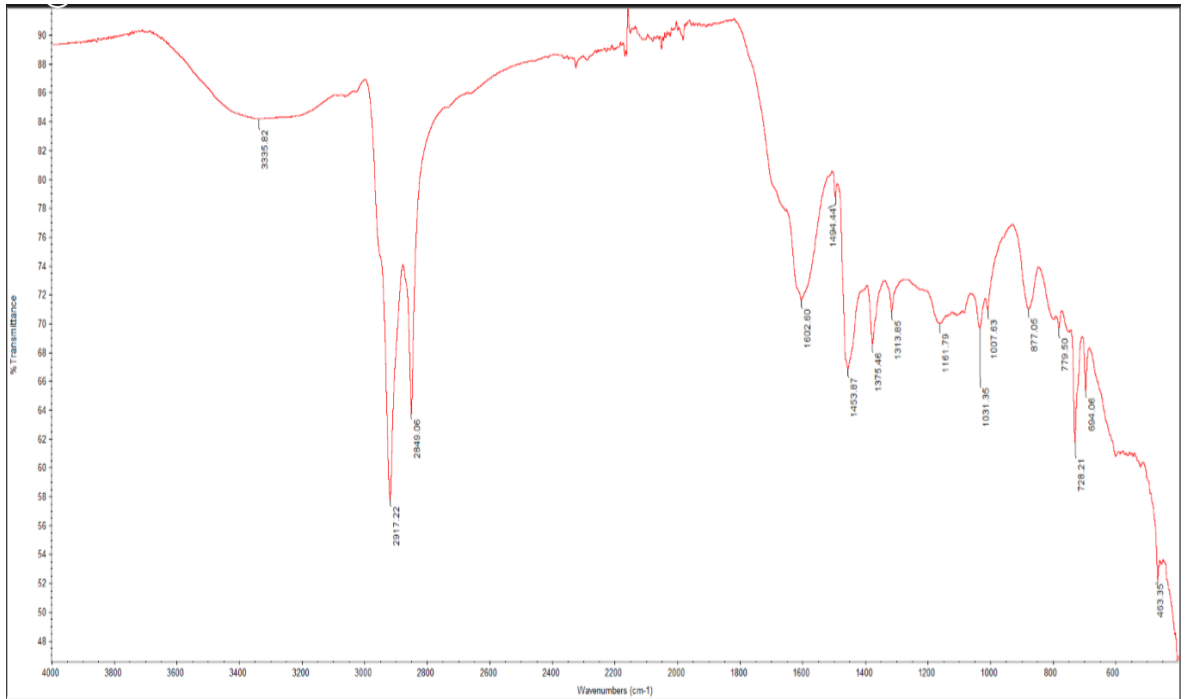
### Anexo N. Espectro IR de D-55



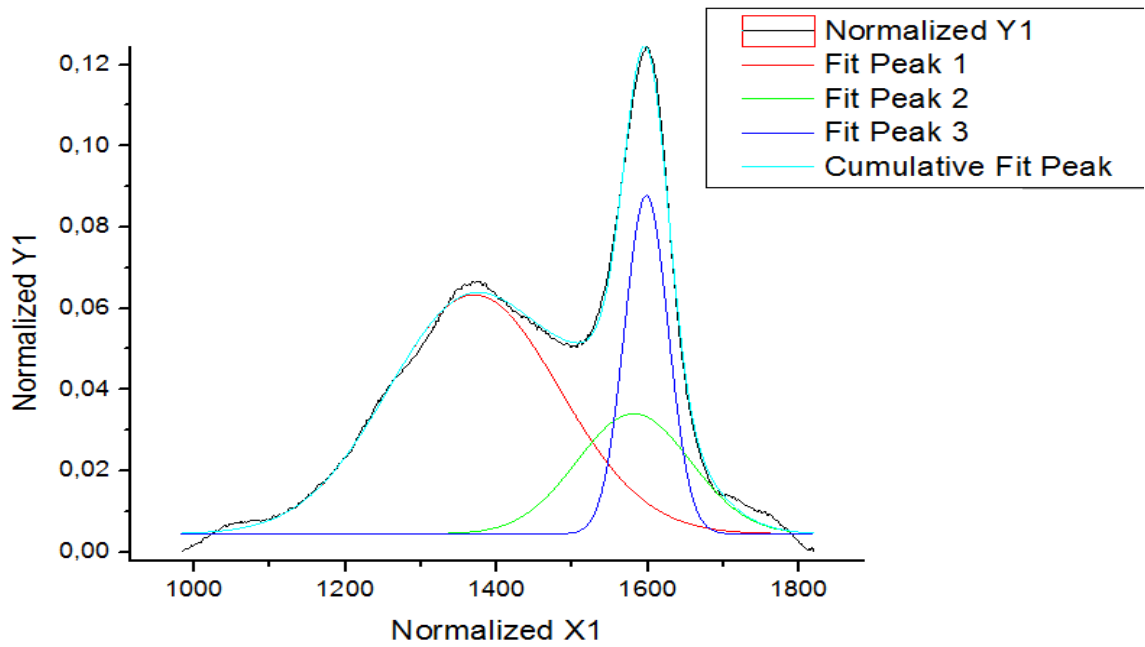
### Anexo O. Espectro IR de C-76



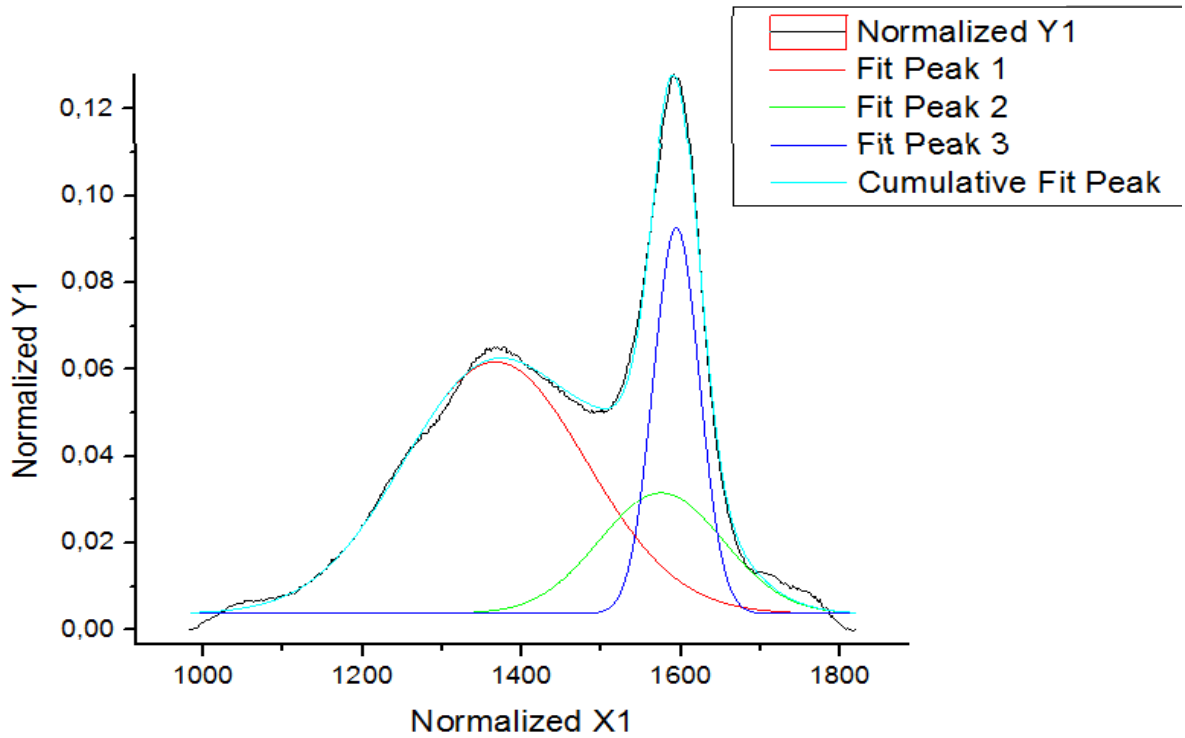
### Anexo P. Espectro IR de D-76



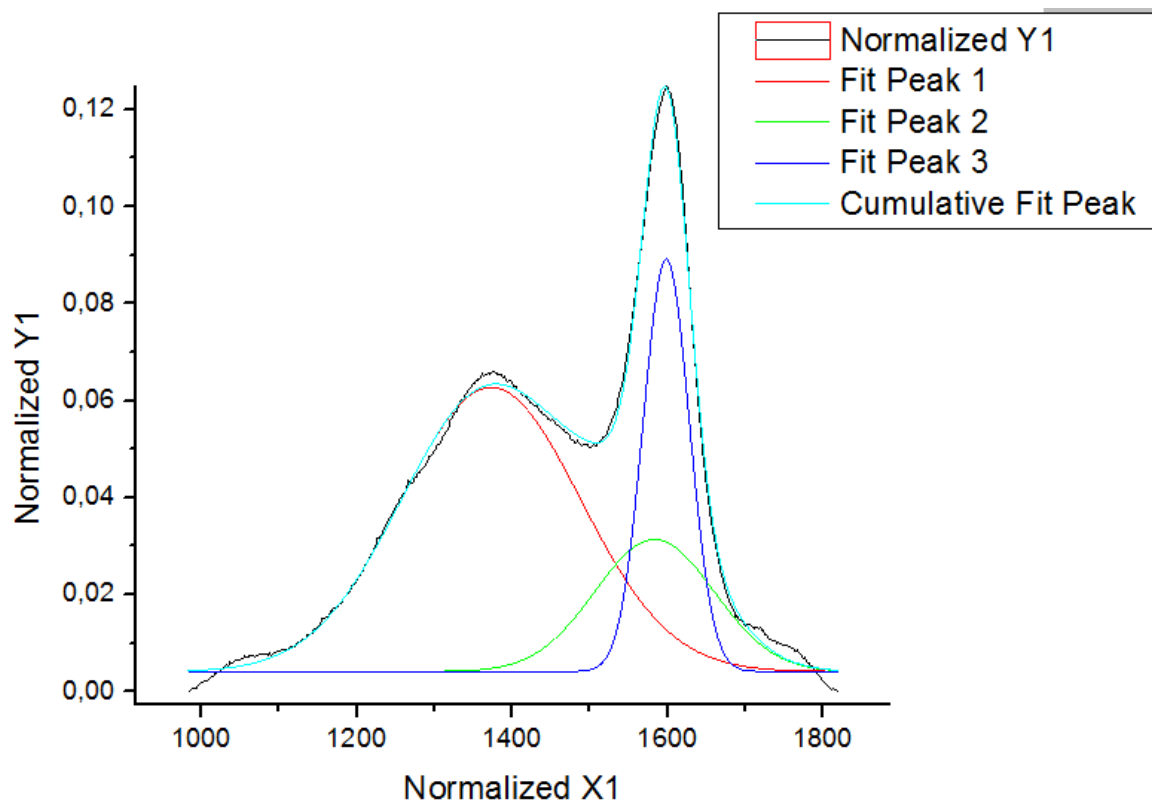
**Anexo Q.** Espectro Raman con deconvolución de C-55



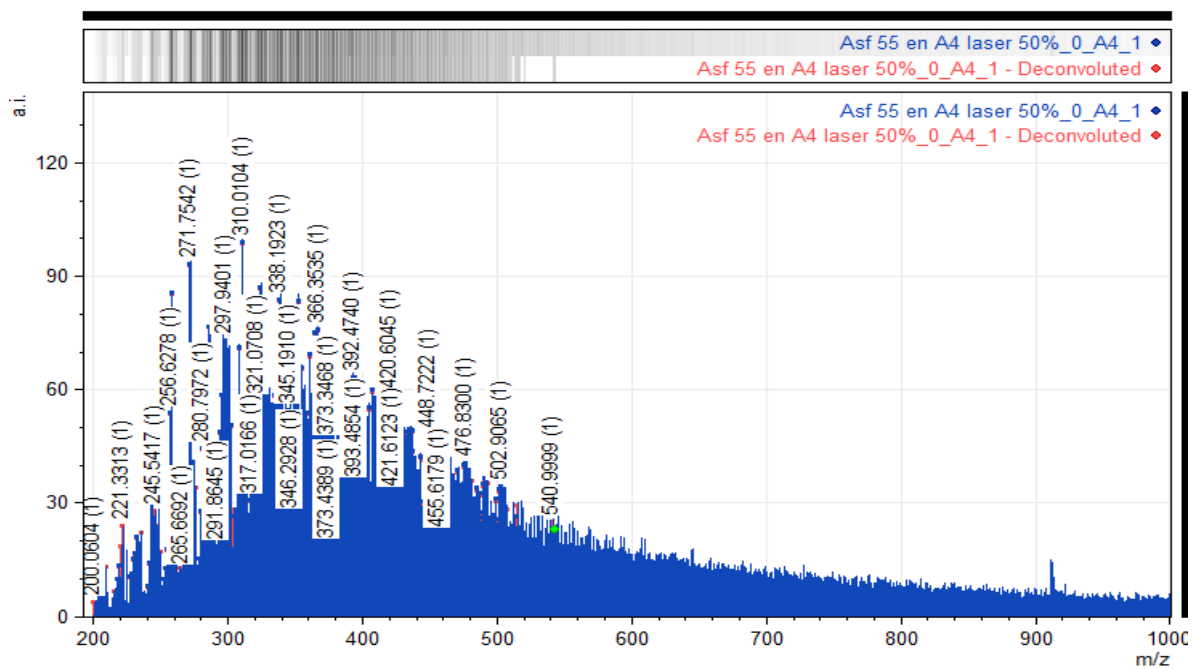
**Anexo R.** Espectro Raman con deconvolución de D-55



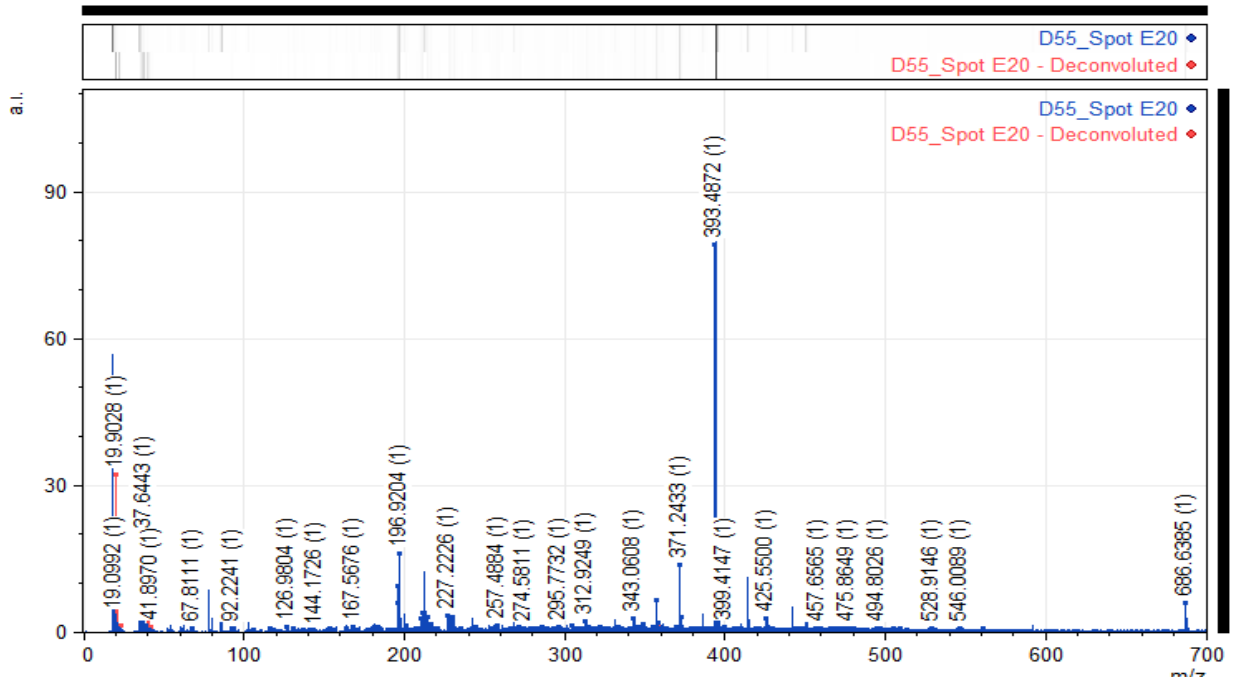
### Anexo S. Espectro Raman con deconvolución de C-76



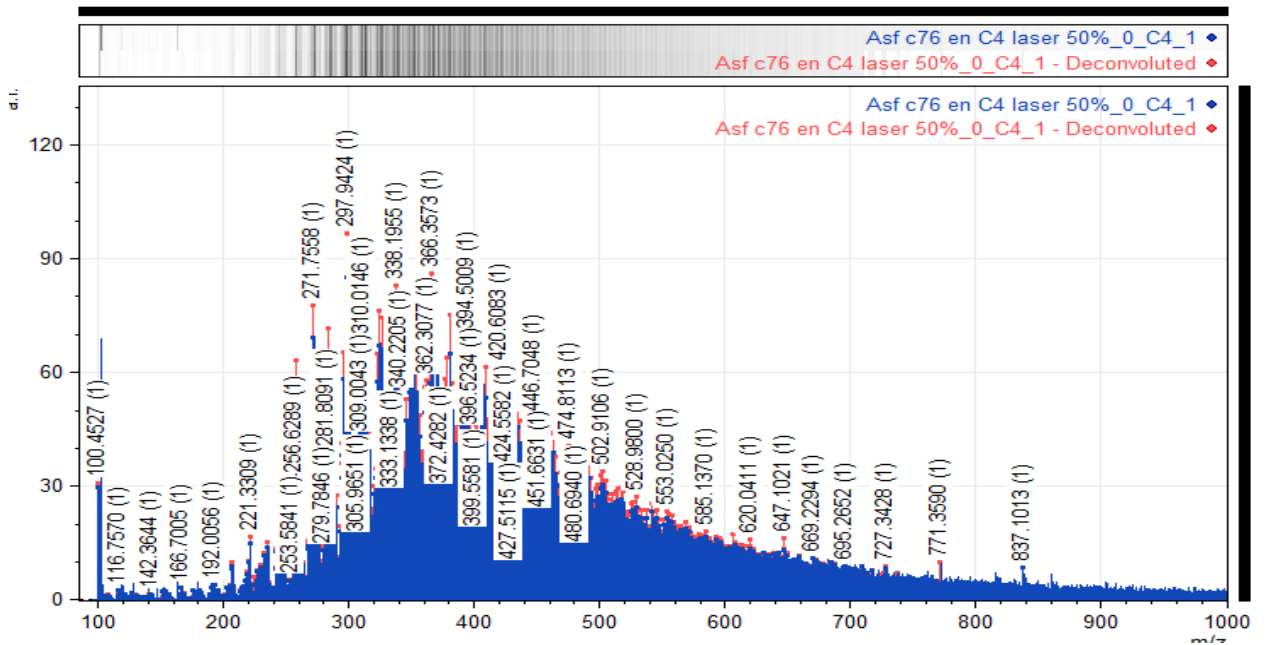
### Anexo T. Espectro de masas de C-55



## Anexo U. Espectro de masas de D-55



## Anexo V. Espectro de masas de C-76



# Anexo W. Espectro de masas de D-76

