

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE ADITIVOS MEJORADORES DE FLUIDEZ A CRUDOS
PESADOS COLOMBIANOS**

JESÚS ANDRÉS OÑATE GUTIÉRREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE ADITIVOS MEJORADORES DE FLUIDEZ A CRUDOS
PESADOS COLOMBIANOS**

JESÚS ANDRÉS OÑATE GUTIÉRREZ

Trabajo de grado para optar el título de Químico

**Director del proyecto
Julio Roberto Pinzón Joya, Químico PhD**

**Codirector del proyecto
Cristian Blanco Tirado, Químico PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

DEDICATORIA

A Dios, quien en su eterna bondad me ha permitido alcanzar cada logro de mi vida, y a mi familia, porque en cada sacrificio me recordaron que valió la pena.

Autor

AGRADECIMIENTOS

Al eterno Dios, que por encima de que las condiciones termodinámicas y cinéticas favorecieran una reacción, fueron sus poderosas manos las que formaron cada compuesto. A la **Universidad Industrial de Santander**, por brindarme todos los espacios y las herramientas del saber, permitiéndome adquirir un conocimiento científico, crítico e integral. Al profesor **Julio Roberto Pinzón**, por su dirección en este proyecto de investigación contando siempre con su apoyo, confianza, y amistad. Al grupo de investigación en fisicoquímica teórica y experimental **GIFTEX**, a la profesora **Yajaira Combariza** y especialmente al profesor **Cristian Blanco**, por su esencial participación en la codirección de este proyecto y su ánimo de ofrecer los espacios y recursos necesarios para hacer investigación de calidad. A la entidad **Colciencias**, por incentivar económicamente la ejecución de este proyecto de investigación.

Al químico **Juan Sebastián Ramírez** por sus grandes aportes en el área sintética y en todo lo enseñado. Al laboratorio de RMN por la obtención de espectros y análisis realizados, especialmente al profesor **Daniel Molina** y a **María Elena**. Al laboratorio de reología encabezado por el profesor **Arlex Chaves**, y a los estudiantes **Ingrid, Janer** y **Daniela**. Al laboratorio de química instrumental. A la **Escuela de química**, al profesor **Arnold Romero** en su periodo de director de escuela por facilitar el uso de reactivos y equipos, y a sus secretarías por agilizar cada trámite y asunto administrativo. Al técnico **Manuel Fonseca** por su inogatable ayuda en el laboratorio y su amistad.

A la fuente de mi inspiración: Mi madre **Martha**, la luz de mi vida y mi padre **Jorge Luis**, a mis hermanos **Jose, María, Stefania, Daniela** y **Nicolas**. Finalmente a mis amigos de lucha, **Jose, Pipe** y **Wilmar** con quienes he comprendido que la amistad verdadera es una bendición. A mis amigas de laboratorio, **Juliana, Karen** y **Damaris** por todas las alegrías y los momentos compartidos en el laboratorio, por su ayuda desinteresada y su cariño, y a todos mis amigos en Cristo, que me recordaron que Dios siempre está caminando junto a mi, y que por su amor todo esto ha sido posible.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1 SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE ADITIVOS MEJORADORES DE FLUIDEZ A CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS	19
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
1.2 JUSTIFICACIÓN	20
1.3 OBJETIVOS	21
1.3.1 Objetivo general	21
1.3.2 Objetivos específicos	21
2 MARCO REFERENCIAL	22
2.1 MARCO TEÓRICO	22
2.1.1 Petróleo	22
2.1.2 Composición del petróleo	22
2.1.3 Clasificación del petróleo	24
2.1.4 Reservas de crudo en Colombia	25
2.1.5 Propiedades y comportamiento de los asfaltenos	26
2.1.6 Cicloadición 1,3-dipolar	28
2.1.7 Iluros de azometino	30
2.2 ANTECEDENTES	30
3 DISEÑO METODOLÓGICO	33
3.1 SÍNTESIS DE ÁCIDO YODOACÉTICO	33
3.2 SÍNTESIS DE <i>N</i> -HEXILGLICINA	33
3.3 SÍNTESIS DE HEXANAL	34
3.4 SÍNTESIS DE DODECANAL	34
3.5 SÍNTESIS DE HEXADECANAL	34
3.6 SÍNTESIS DE 1,3-BIS(OCTILOXI)BENCENO	35
3.7 SÍNTESIS DE 2,4-BIS(OCTILOXI)BENZALDEHÍDO	35
3.8 PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS SEGUN LA NORMA ASTM D6560-12	36
3.9 REACCIÓN DE PRATO	37
3.9.1 Reacción de Prato entre crudo pesado y precursores	37
3.9.2 Reacción de Prato entre asfaltenos precipitados, <i>N</i> -hexilglicina y dodecanal	38
3.10 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS E IDENTIFICACIÓN DE SEÑALES DE 1,3-CD POR ESPECTROSCOPIA RMN	39
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 EQUIPOS	40
4.2 REACTIVOS Y MATERIALES	40
4.3 SÍNTESIS DE <i>N</i> -HEXILGLICINA	40
4.4 SÍNTESIS DE ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS	46
4.5 SÍNTESIS DEL ALDEHÍDO AROMÁTICOS 2,4-BIS(OCTILOXI)BENZALDEHÍDO	49

4.6	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS E IDENTIFICACIÓN DE SEÑALES DE 1,3-CD POR ESPECTROSCOPIA RMN	53
4.7	MEDICIONES REOLÓGICAS	61
5	CONCLUSIONES	75
	BIBLIOGRAFÍA	79
	ANEXOS	84

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Estructuras de iluros de azometino formados <i>in situ</i> a partir de los precursores sintetizados vía Reacción de Prato	38
Tabla 2. Modos vibracionales	41
Tabla 3. Comparación de los desplazamientos químicos del ácido cloroacético y el ácido yodoacético	42
Tabla 4. Longitudes de onda de máxima absorción de los compuestos sintetizados	46
Tabla 5. Bandas de infrarrojo características de los aldehídos sintetizados	47
Tabla 6. Comparación de los desplazamientos químicos del dodecanal y el hexadecanal	48
Tabla 7. Tipos de hidrógenos y sus respectivas regiones espectrales en RMN- ¹ H	53
Tabla 8. Tipos de carbonos y sus respectivas regiones espectrales en RMN- ¹³ C	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Elementos de un sistema de petróleo	22
Figura 2. Ejemplos de hidrocarburos cíclicos	23
Figura 3. Ejemplos de compuestos con heteroátomos	24
Figura 4. Distribución de reservas mundiales en 2006	26
Figura 5. Posibles interacciones en agregados de asfaltenos	27
Figura 6. 1,3 - Dipolos importantes	28
Figura 7. Primeras fulleropirrolidinas reportadas por M. Prato	29
Figura 8. Formación de pirrolidinas a partir de iluros de azometino	30
Figura 9. Fulleropirrolidinas en función de la cadena alquílica	30
Figura 10. Viscosidad de crudos pesados en presencia de nanopartículas de SiO ₂ a diferentes concentraciones a 25°C	32
Figura 11. Metodología de precipitación de asfaltenos según ASTM D6560-12	37
Figura 12. Espectro IR del ácido yodoacético	42
Figura 13. Espectro IR <i>N</i> -hexilglicina	43
Figura 14. Espectro RMN de ¹ H de la <i>N</i> -hexilglicina	44
Figura 15. Espectro RMN de ¹³ C de la <i>N</i> -hexilglicina	44
Figura 16. Espectro UV-Vis de la <i>N</i> -hexilglicina tomado en CH ₂ Cl ₂	45
Figura 17. Comparación de espectros UV-Vis del dodecanal y el hexadecanal tomados en CH ₂ Cl ₂	49
Figura 18. Espectro RMN de ¹ H del 1,3-bis(octiloxi)benceno	50
Figura 19. Espectro RMN de ¹³ C del 1,3-bis(octiloxi)benceno	51
Figura 20. Espectro RMN de ¹ H del 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído	52
Figura 21. Comparación de espectros UV-Vis de los aldehídos alifáticos tomado en CH ₂ Cl ₂	52
Figura 22. Espectro RMN de ¹ H de los asfaltenos antes de la reacción de 1,3-CD	54
Figura 23. Espectro RMN de ¹ H de los asfaltenos después de la reacción de 1,3-CD	54
Figura 24. Comparación de espectros RMN de ¹ H de los asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD	56
Figura 25. Comparación de los % de tipos de ¹ H presentes en asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD	57
Figura 26. Espectro RMN de ¹³ C de los asfaltenos antes de la reacción de 1,3-CD	59
Figura 27. Espectro RMN de ¹³ C de los asfaltenos después de la reacción de 1,3-CD	59
Figura 28. Comparación de espectros RMN DEPT-135 de los asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD	60
Figura 29. Comparación de los % de tipos de carbono por RMN ¹³ C presentes en asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD	60
Figura 30. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 25 °C	61

Figura 31. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 25 °C	63
Figura 32. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 25 °C	64
Figura 33. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 compuestos sintetizados en concentración 15 % en peso a 25 °C	65
Figura 34. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 25 °C	66
Figura 35. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 25 °C	67
Figura 36. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 25 °C	68
Figura 37. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 40 °C	69
Figura 38. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 40 °C	70
Figura 39. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 40 °C	71
Figura 40. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 40 °C	72
Figura 41. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 40 °C	73
Figura 42. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 40 °C	74

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Obtención de ácido yodoacético	33
Esquema 2. Obtención de <i>N</i> -hexilglicina	33
Esquema 3. Obtención de hexanal	34
Esquema 4. Obtención de dodecanal	34
Esquema 5. Obtención de hexadecanal	35
Esquema 6. Obtención de 1,3-bis(octiloxi)benceno	35
Esquema 7. Obtención de 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Mecanismo de oxidación de alcoholes primarios a aldehídos con PCC	84
Anexo B. Mecanismo de formilación de Vilsmeier-Haack	84
Anexo C. Mecanismo de condensación descarboxilativa de α -aminoácidos N-sustituidos y compuestos carbonilos para formar iluros de azometino	85
Anexo D. Espectro IR del hexanal	85
Anexo E. Espectro IR del dodecanal	86
Anexo F. Espectro IR del hexadecanal	86
Anexo G. Espectro IR del 1,3-bis(octiloxi)benceno	87
Anexo H. Espectro IR del 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído	87
Anexo I. Espectro RMN de ^1H del ácido cloroacético	88
Anexo J. Espectro RMN de ^1H del ácido yodoacético	88
Anexo K. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexanal a 25 °C	89
Anexo L. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexanal a 40 °C	89
Anexo M. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 25 °C	90
Anexo N. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 40 °C	90
Anexo Ñ. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexadecanal a 25 °C	91
Anexo O. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexadecanal a 40 °C	91
Anexo P. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 25 °C	92
Anexo Q. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 40 °C	92
Anexo R. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con hexanal a 25 °C	93
Anexo S. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con hexanal a 40 °C	93
Anexo T. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 25 °C	94
Anexo U. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 40 °C	94
Anexo V. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con hexadecanal a 25 °C	95
Anexo W. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de veloci- dad con hexadecanal a 40 °C	95
Anexo X. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 25 °C	96

Anexo Y. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad
con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 40 °C

96

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ACS	(American Chemical Society) Sociedad estadounidense de química
ANH	Agencia nacional de hidrocarburos
ASTM	American Standard Testing materials
ATR	Attenuated total reflectance
°API	Gravedad API
1,3-CD	Cicloadición 1,3-dipolar
DMF	Dimetilformamida
Cr(acac) ₃	Trisacetilacetatonacromo (III)
FAR	(Fused aromatic rings) Anillos aromáticos fusionados
HPLC	(High performance liquid chromatography) Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia
IR	Espectroscopía Infrarroja
PAH _s	(Polycyclic aromatic Hydrocarbons) Hidrocarburos policíclicos aromáticos
PCC	Clorocromato de piridinio
POCl ₃	Cloruro de fosforilo
RMN	Resonancia Magnética nuclear
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono
S _N 2	Sustitución nucleofílica bimolecular
UV-VIS	Espectroscopía de ultravioleta visible

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE ADITIVOS MEJORADORES DE FLUIDEZ A CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS*

AUTOR: Jesús Andrés Oñate Gutiérrez**

PALABRAS CLAVE: Viscosidad, asfaltenos, iluros de azometino, anillos aromáticos fusionados, cicloadición 1,3-dipolar.

DESCRIPCIÓN:

La industria del petróleo representa uno de los mercados económicos más influyentes en Colombia. Debido a la creciente demanda energética mundial, dicha industria se interesa en la producción de yacimientos de petróleo pesado y extrapesado que componen la mayoría de las reservas actuales. No obstante, la alta viscosidad de este tipo de crudos genera problemas económicos y operacionales, que estimulan la investigación en nuevas tecnologías que mejoren las propiedades reológicas de estos crudos pesados, además de los métodos convencionales de dilución, calentamiento o emulsificación usados en la industria. Una de las fracciones componentes del crudo, los asfaltenos, poseen un gran interés, ya que estos a baja concentración forman nanoagregados y clusters por interacciones de π - π *stacking* entre sus núcleos policíclicos, que favorecen su precipitación y afectan la viscosidad del crudo. Para este comportamiento, es posible plantear soluciones desde la química orgánica con glicinas *N*-alquil sustituidas, las cuales, en presencia de aldehídos a alta temperatura pueden generar *in situ*, iluros de azometino que reaccionan con sistemas 2π presentes en macroestructuras como: PAHs, fullerenos, grafenos, o en este caso, anillos aromáticos fusionados (FAR) de asfaltenos impidiendo su agregación y mejorando su dispersión coloidalmente en el crudo. En este trabajo de investigación, se presenta la síntesis y caracterización de la *N*-hexilglicina y de 4 aldehídos, 3 de carácter alifático y uno de carácter aromático, posteriormente, se muestran las mediciones reológicas en donde se observó una reducción significativa de la viscosidad del crudo por causa de las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar (1,3-CD) entre los asfaltenos y los compuestos sintetizados, y las interacciones de la fracción de saturados con las cadenas parafínicas de estos mismos compuestos.

*Trabajo de grado

**Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Julio Roberto Pinzón Joya. Codirector: Cristian Blanco Tirado.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND APPLICATION OF FLUIDITY IMPROVING ADDITIVES TO COLOMBIAN HEAVY OILS*

AUTHOR: Jesús Andrés Oñate Gutiérrez**

KEYWORDS: Viscosity, asphaltenes, azomethine ylides, fused aromatics rings, 1,3-dipolar cycloaddition.

DESCRIPTION:

The oil industry represents one of the most influential economic markets in Colombia. Due to the growing global demand, this industry is interested in the production of heavy and extra-heavy oil deposits that constitute most of the current reserves. However, the high viscosity of these crudes generates economic and operational problems, which stimulate research into new technologies that improve the rheological properties of the heavy crude oils, in addition to conventional methods like: dilution, heating or emulsification used in the industry. One component fraction of the crude, the asphaltenes, has a particular interest, since these at low concentration, form nanoaggregates and clusters by interactions of π - π stacking between their polycyclic cores that favor their precipitation, and affect the viscosity of the crude oil. For this behavior, it is possible to propose solutions like the *N*-alkyl substituted glycines, which in the presence of aldehydes at high temperature, can form *in situ*, azomethine ylides that carry out reactions with 2π systems present in macrostructures such as: PAHs, fullerenes, graphenes, or in this case, fused aromatic rings (FAR) of asphaltenes, that prevent their aggregation and improving colloiddally their dispersion in the crude. In this study, we present the synthesis and characterization of *N*-hexylglycine and 4 aldehydes, 3 of aliphatic type and one of aromatic type, equally, are presented the rheological measurements of crude oil, that shows a reduction in the viscosity of crude oil due to the reactions of 1,3-dipolar cycloaddition (1,3-DC) between the asphaltenes and the synthesized compounds, and the interactions of the saturated fraction with the paraffinic chains of these compounds.

*Bachelor Thesis

**Universidad Industrial de Santander. Faculty of Sciences. School of chemistry. Director: Julio Roberto Pinzón Joya. Codirector: Cristian Blanco Tirado.

INTRODUCCIÓN

Uno de los sectores más importantes en términos económicos y energéticos en el país, es el sector petrolífero. En el ámbito económico, se destaca por ser el mayor generador de renta externa en el país por encima del café, además, son bien conocidos los aportes significativos que el sistema de regalías del petróleo realiza en diversos departamentos productores, impulsando así el desarrollo regional. En cuanto a la parte energética, Colombia es un país que depende en un 39 % de la energía provista por el petróleo y sus derivados; esto, junto con la producción de gasolinas y combustibles automotores y el amplio desarrollo petroquímico, permiten ubicar la industria del petróleo dentro de la columna vertebral de la economía nacional.

En la actualidad, la industria colombiana del petróleo se enfoca en la explotación de crudos pesados y crudos provenientes de yacimientos no convencionales, los cuales componen la oferta potencial de reservas que aún le restan al país. No obstante, en el transcurso de rentabilizar dichos crudos pesados, se deben implementar diversas alternativas para facilitar su transporte principalmente, y también su tratamiento. Tradicionalmente, en el país se ha utilizado el calentamiento, la dilución de crudo con disolventes y diluyentes, la emulsificación y el flujo anular.

Una de las alternativas más utilizadas para el mejoramiento del transporte y el tratamiento de crudos pesados es el empleo de agentes diluyentes, tales como: nafta, gasolina natural y crudos livianos, entre otros; esta alternativa es bastante atractiva porque no genera problemáticas ambientales posteriores, requiere gastos económicos accequibles y además impulsa la investigación y formulación de nuevos aditivos y disolventes que interactúen de mejor forma con algunas fracciones responsables de la alta viscosidad de estos crudos.

En ese orden de ideas, utilizar la síntesis orgánica podría ser una herramienta útil para la obtención de aditivos diluyentes de crudo. El desarrollo de reacciones de cicloadición dipolar 1,3 con las fracciones más influyentes en las propiedades reológicas de este tipo de crudos pesados (asfaltenos), son metodologías prometedoras e innovadoras que proponemos en este trabajo de investigación para remediar en cierta forma, la problemática de los crudos pesados.

1. SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE ADITIVOS MEJORADORES DE FLUIDEZ A CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria del petróleo representa una de las fuentes de mayor contribución al sistema de demanda energética global y además,¹ impulsa el desarrollo del sector petroquímico y de investigación en hidrocarburos y nuevos materiales.² No obstante, hoy se enfrentan diversos problemas asociados con la explotación de pozos petroleros con crudos de características fisicoquímicas desfavorables para la industria.³

Reportes del 2012, muestran que los crudos pesados representaron el 51 % de la producción nacional de crudos ese año,⁴ siguiendo con esa tendencia, la industria petrolífera en Colombia se ha enfocado en la exploración, explotación y producción de yacimientos de crudo pesado y de crudo no convencional, los cuales conforman la mayoría del tipo de crudo que se halla en reserva. La principal característica de estos crudos es su elevada viscosidad (10 °API – 21.9 °API), asociada a la presencia de compuestos de alto peso molecular como asfaltenos y resinas;⁵ dicha propiedad, representa un problema grave en la industria debido a los sobrecostos en las fases de transporte y refinación (e.g. desulfuración, deacidificación, cracking, pirolisis, entre otros) aumentando considerablemente el gasto energético y disminuyendo la rentabilidad en la producción del crudo.

Una visión más detallada de la problemática de la alta viscosidad de los crudos pesados, involucra la presencia de compuestos de gran peso molecular como los asfaltenos, los cuales poseen un alto índice de agregación debido a su planaridad y al tipo de interacciones π - π *stacking*. Por otra parte, la presencia de diversos tipos de ácidos orgánicos que forman fácilmente emulsiones, también afectan directamente la viscosidad del crudo.⁶ Cuando se varían las condiciones de operación del petróleo como los factores termodinámicos, químicos o mecánicos, se favorece la desestabilización de asfaltenos y su precipitación; lo que se traduce finalmente, en la alteración de las propiedades reológicas del crudo.⁷ Todos estos factores, obligan a la industria petrolera a realizar grandes esfuerzos en la investigación de nuevos compuestos que mejoren el factor reológico de los crudos pesados y a su vez disminuyan los costos energéticos y de transporte.

1.2. JUSTIFICACIÓN

En la industria petroquímica existen nuevas tecnologías aplicadas a la modificación de propiedades reológicas en crudos pesados. Actualmente, se emplean compuestos que mejoran dichas propiedades como los agentes quelantes (ácidos orgánicos, polifosfatos, fenoles, oximas, compuestos sulfúricos, compuestos macrocíclicos), las monoaminas y las poliaminas. No obstante, la investigación en este tipo de materiales aún carece de un resultado óptimo.

Las glicinas *N*-alquil sustituidas son moléculas orgánicas de gran interés, ya que estas pueden generar dipolos del tipo Iluros de azometino, y en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar (1,3-CD), pueden unirse a los enlaces olefínicos de macroestructuras como los anillos aromáticos fusionados de los asfaltenos en los crudos pesados, permitiendo así, estabilizar dicha fracción dentro del crudo pesado y solucionar notablemente el problema de la alta viscosidad.

Una ruta factible para la obtención de cicloaductos con asfaltenos, comienza con la síntesis de glicinas *N*-alquil sustituidas, que seguidamente, pueden reaccionar con aldehídos a altas temperaturas vía condensación descarboxilativa y generar *in situ* los dipolos que reaccionarán con los asfaltenos. Existen reportes de este tipo de reacciones con fullerenos,⁸ los cuales pasan a un estado líquido y disminuyen su punto de fusión y su viscosidad con el aumento de la cadena alquílica, y con grafenos,⁹ permitiendo funcionalizarlos para diversas aplicaciones.

En general, la eficiencia de la cicloadición 1,3 dipolar con macroestructuras análogas (fullerenos, grafenos, etc) indican que es muy probable la reacción con los asfaltenos, y por ende, la modificación de las propiedades reológicas de los crudos pesados.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

✓ Mejorar las propiedades reológicas de crudos pesados colombianos mediante reacciones de cicloadición 1,3-dipolar (reacción de Prato) entre los asfaltenos del crudo y compuestos obtenidos por síntesis orgánica.

1.3.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar y caracterizar 5 precursores de los 1,3-dipolos iluros de azometino
- ✓ Llevar a cabo reacciones de cicloadición 1,3-dipolar (reacción de Prato) entre los compuestos sintetizados y fracciones de crudo pesado.
- ✓ Medir las propiedades reológicas del crudo pesado antes y después de la reacción de cicloadición con los compuestos sintetizados.

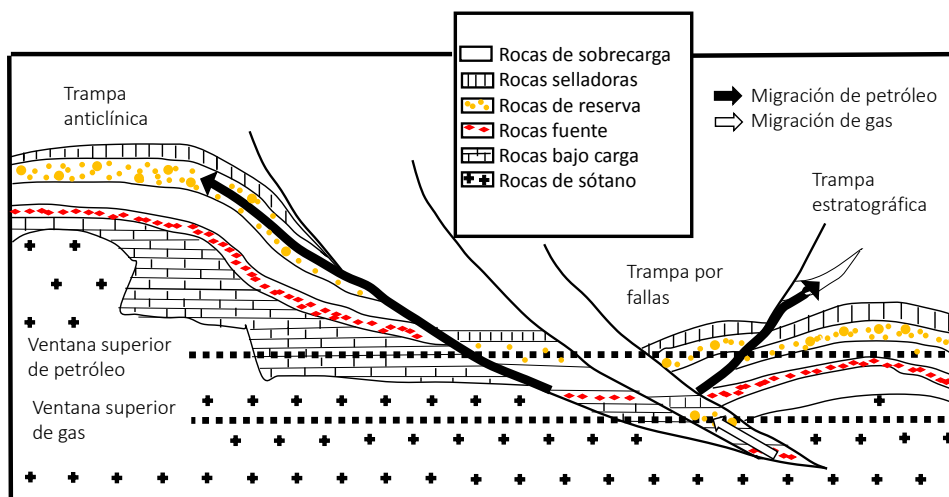
2. MARCO REFERENCIAL

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Petróleo. El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y compuestos con heteroátomos, los cuales son líquidos bajo las condiciones de presión y temperatura en la superficie y son generados como materiales subterráneos naturales.^{10,11}

Actualmente, se conoce como *sistema de petróleo* al conjunto de factores geoquímicos y topográficos necesarios para la obtención de crudo extraíble. El *sistema del petróleo* incluye inicialmente a las rocas fuente, las cuales están enterradas por rocas sobrecargadas, y al contener materia orgánica sedimentaria (kerogeno) a altas presiones y temperatura, se inducen transformaciones químicas del kerogeno permitiendo generar y expulsar el crudo. Una vez expulsado, el petróleo migra a través de fallas y estratos altamente permeables hasta acumularse en rocas de reservas, las cuales son estratos de alta porosidad que conservan el petróleo y previenen una nueva migración del mismo. Las trampas de depósito de petróleo se forman únicamente cuando resultan movimientos geológicos en topografías subsuperficiales (estructurales y estratigráficas) que bloquean la migración y, cuando las rocas de reserva están cubiertas por estratos de baja permeabilidad (rocas selladoras). Otro factor importante, es que las trampas deben estar disponibles en el tiempo de la expulsión del petróleo y deben preservar su integridad hasta la explotación.¹²

Figura 1. Elementos de un sistema de petróleo



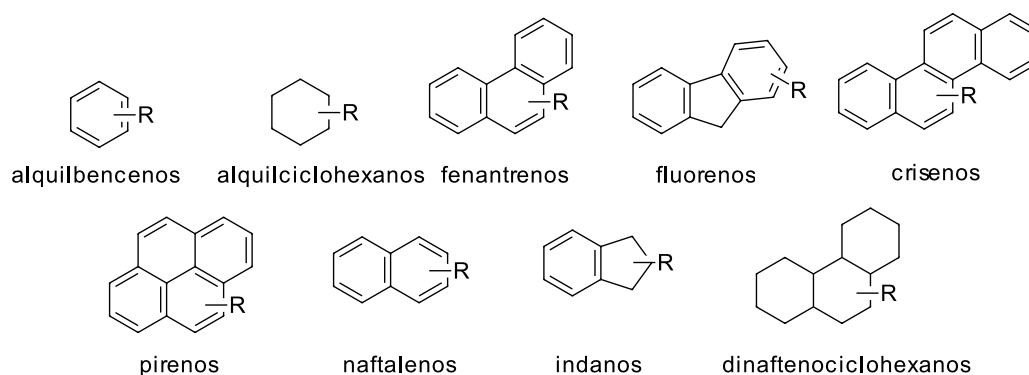
FUENTE: Adaptado de la referencia WALTERS, Clifford. The Origin of Petroleum. 2007 vol 1, pp. 79-101.

2.1.2. Composición del petróleo Básicamente, en el petróleo se identifica la presencia de hidrocarburos, componentes con heteroátomos y compuestos indefinidos químicamente

como las resinas y los asfaltenos. De igual forma, los crudos también contienen agua y sales minerales.^{13,14}

Los hidrocarburos constituyen los elementos esenciales del petróleo. Estos se encuentran como hidrocarburos alifáticos saturados (llamados alcanos o parafinas), por ejemplo: metano, etano, propano, *n*-pentano, etc, como hidrocarburos cíclicos saturados (llamados cicloalcanos o naftenos), que se hallan en el crudo formando ciclos de 5 y 6 átomos de carbonos, como hidrocarburos aromáticos, los cuales son materias primas en el área de la petroquímica (benceno, tolueno, etilbenceno, *o*-xileno), y como hidrocarburos alifáticos insaturados (llamados olefinas), que se encuentran en los productos de destilación o en los productos de los procesos térmicos y catalíticos que sufren las fracciones pesadas. Cabe resaltar que el petróleo también contiene otros hidrocarburos como diolefinas o hidrocarburos acetilénicos aunque a nivel de trazas.¹⁴

Figura 2. Ejemplos de hidrocarburos cíclicos



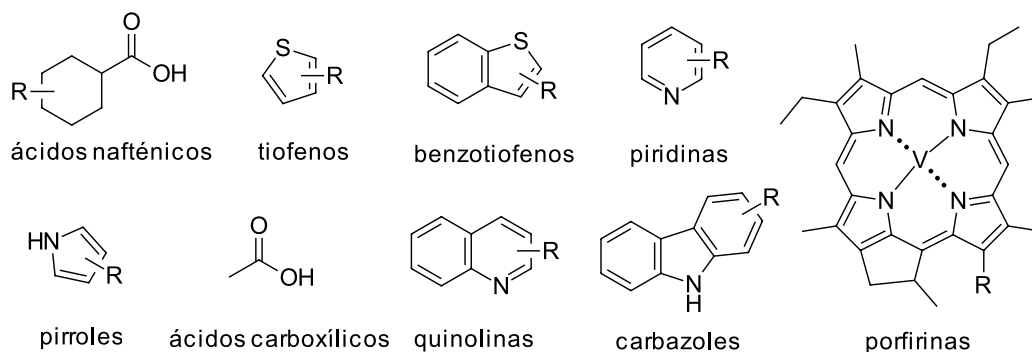
FUENTE: Adaptado de la referencia WAUQUIER, J. El refinado del petróleo. Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación. *Díaz de Santos*. 2004

Otro tipo de compuestos contenidos en el petróleo son aquellos que presentan heteroátomos en su estructura. El azufre, es el heteroátomo más abundante en los crudos. Su concentración puede variar entre 0,1 y más de 8% en peso y esta se relaciona en gran parte con la densidad del crudo y por ende, con su calidad. El azufre puede estar presente en forma inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico (H₂S) o sulfuro de carbonilo (COS), etc, o dentro de moléculas orgánicas como sulfuros lineales y cíclicos, disulfuros, mercaptanos, tiofenos y sus derivados.¹⁴

En general, los crudos contienen menos oxígeno que azufre, y la presencia de compuestos oxigenados es la responsable de la acidez del petróleo. Los compuestos con oxígeno encontrados han sido fenoles, furanos y benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres. En cuanto a los compuestos con nitrógeno, estos se hallan en las fracciones de punto de ebullición mayor a 250°C concentrándose en las resinas y los asfaltenos. El nitrógeno se encuentra bajo las formas de: Aminas, amidas, carbazoles y piridinas. En las fracciones más pesadas

(resinas y asfaltenos) se encuentran átomos de vanadio y níquel acomplejados por algunas familias de porfirinas.¹⁴

Figura 3. Ejemplos de compuestos con heteroátomos



FUENTE: Adaptado de la referencia WAUQUIER, J. El refinado del petróleo. Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación. *Díaz de Santos*. 2004

Por último, se encuentran las resinas y los asfaltenos que son las fracciones más pesadas del crudo y que se definen por un concepto puramente operativo y no por el aislamiento y la caracterización de sus moléculas. Los asfaltenos se obtienen en el laboratorio por precipitación con *n*-heptano según la norma ASTM D-6560.¹⁵ Estos se constituyen por una acumulación de láminas poliaromáticas condensadas unidas por cadenas saturadas. Son sólidos negros, brillantes y su peso molecular puede variar de 1.000 a 100.000.

La fracción del crudo que se solubiliza en *n*-heptano son los maltenos. Al someterlos a una cromatografía líquida, los productos separados con los disolventes más polares se denominan resinas. En general son moléculas con un fuerte carácter aromático, contienen heteroátomos (N, O y S y a veces Ni y V) y de masa molecular entre 500 y 1000.

2.1.3. Clasificación del petróleo Debido a la complejidad de la matriz que compone el petróleo y todos los aspectos energéticos, operacionales y económicos que involucra, el crudo posee diversos sistemas de clasificación mencionados a continuación:^{14,16}

- ✓ Clasificación como recurso de hidrocarburos: Los sedimentos orgánicos terrestres (considerando el petróleo como fuente de energía fósil) se encuentran en estado sólido (carbón y pizarra bituminosa), líquido (petróleo y alquitrán de arena) y gaseoso (gas natural)
- ✓ Clasificación por composición química: El petróleo se puede considerar parafínico, nafténico o aromático de acuerdo a un contenido mayoritario de parafinas, naftenos o compuestos aromáticos dentro del crudo, respectivamente.
- ✓ Clasificación por índice de correlación: Este índice de correlación (IC) relaciona dentro de una ecuación matemática el punto de ebullición promedio de una fracción de crudo y su gravedad específica. La escala de IC mide valores de 0 a 100 e indica que para valores

entre 0 – 15 predominan las parafinas en la fracción de crudo, entre 16 – 50 predominan los naftenos o mezclas de los 3 tipos de hidrocarburos, y entre 50 – 100 predominan los aromáticos.

- ✓ Clasificación por densidad: La densidad para crudos generalmente se expresa en grados API, y de acuerdo a este factor se pueden tener crudos ligeros (30 °API - 40 °API), medios (22 °API – 29.9 °API), pesados (10 °API – 21.9 °API) y extrapesados (menor a 9.9 °API).
- ✓ Clasificación por viscosidad: Crudos con una viscosidad menor a 10.000 cP son petróleo convencional y petróleo pesado, aquellos con una viscosidad mayor a 10.000 cP se consideran alquitrán bituminoso.
- ✓ Clasificación por factor de caracterización KUOP: Este factor permite caracterizar la cantidad de hidrocarburos contenidos (parafinas, naftenos y aromáticos). Por medio de una ecuación matemática que depende del punto de ebullición de un hidrocarburo puro y de su densidad relativa estándar se puede conocer el factor KUOP. En el caso del petróleo al ser una mezcla, se utiliza la misma relación matemática pero cambiando el punto de ebullición del hidrocarburo por la temperatura media ponderada del crudo o de la fracción de petróleo, y así, se puede comparar su factor KUOP con el de los hidrocarburos puros (parafinas 13, mezclas 12, naftenos 12 y aromáticos 10).
- ✓ Clasificación por contenido de azufre: Se consideran crudos ácidos si su contenido de azufre es mayor al 0,5%, y crudos dulces cuando es menor del 0,5%.¹⁷

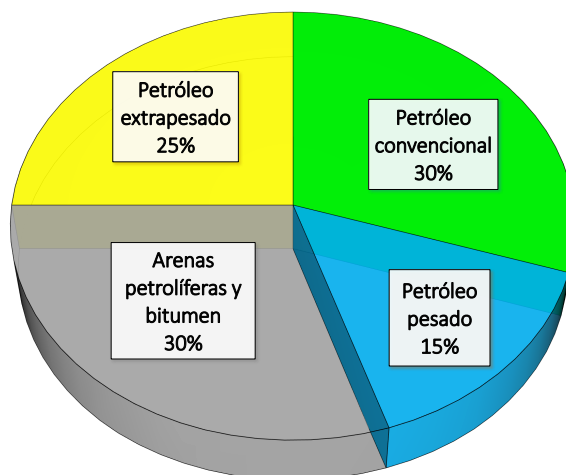
2.1.4. Reservas de crudo en Colombia Una reserva, es una fracción de volumen de crudo dentro de un yacimiento que garantiza una existencia en un alto grado de probabilidad permitiendo su explotación en una escala económica. Las reservas pueden ser de 3 tipos: Reservas probadas cuando poseen una probabilidad de extracción rentable mayor del 90% , reservas probables cuando la probabilidad de extracción rentable está entre el 50% y 90% y reservas posibles cuando la probabilidad de extracción rentable es menor del 50%.^{1,18}

Otra clasificación importante de las reservas existentes en términos de sus propiedades físicoquímicas y su composición es la de reservas convencionales y no convencionales. Las reservas convencionales son aquellas que poseen crudo de baja densidad y baja viscosidad y que permiten explotar el crudo de forma rentable utilizando técnicas de operación recurrentes. Las reservas no convencionales se caracterizan por su alta densidad y viscosidad, alto contenido de asfaltenos y fracciones pesadas de petróleo y porque su explotación requiere técnicas de mayor gasto energético y tecnología compleja para que sea rentable. En estas reservas se incluyen el petróleo pesado, petróleo extrapesado, carbón, arenas bituminosas, etc.

Anualmente, se publican reportes del número de reservas probadas mundiales en billones de barriles y en su distribución sobre las zonas de producción petrolera más importantes. En el último informe de la administración de información de energía de EE.UU se registró un aumento en el número de reservas mundiales probadas, un hecho que fue positivo frente a la dinámica de disminución de reservas que se venía presentando desde el 2014.¹⁹

Otro factor analizado a nivel mundial es la distribución de las reservas probadas en convencionales y en los diferentes tipos de reservas no convencionales como petróleo pesado, petróleo extrapesado, arenas bituminosas y otras más.²⁰

Figura 4. Distribución de reservas mundiales en 2006



FUENTE: Adaptado de la referencia ALBOUDWAREJ, Hussein., FELIX, Joao., TAYLOR, Shawn. La importancia del petróleo pesado. *En: Oilfield review*. 2006, 18 (2), pp. 38-59.

A nivel nacional, la ANH (agencia nacional de hidrocarburos) como ente gubernamental proporciona informes anuales de las reservas probadas de todo el país distribuidas por departamentos. El año 2017 cerró con un total aproximado de 1.782 millones de barriles estándar de petróleo,²¹ esta cifra cambió la tendencia de las reservas nacionales que desde el 2014 iban disminuyendo, pero con el aumento de la inversión en proyectos de exploración y explotación se logró este avance en tema de reservas para el país.²²

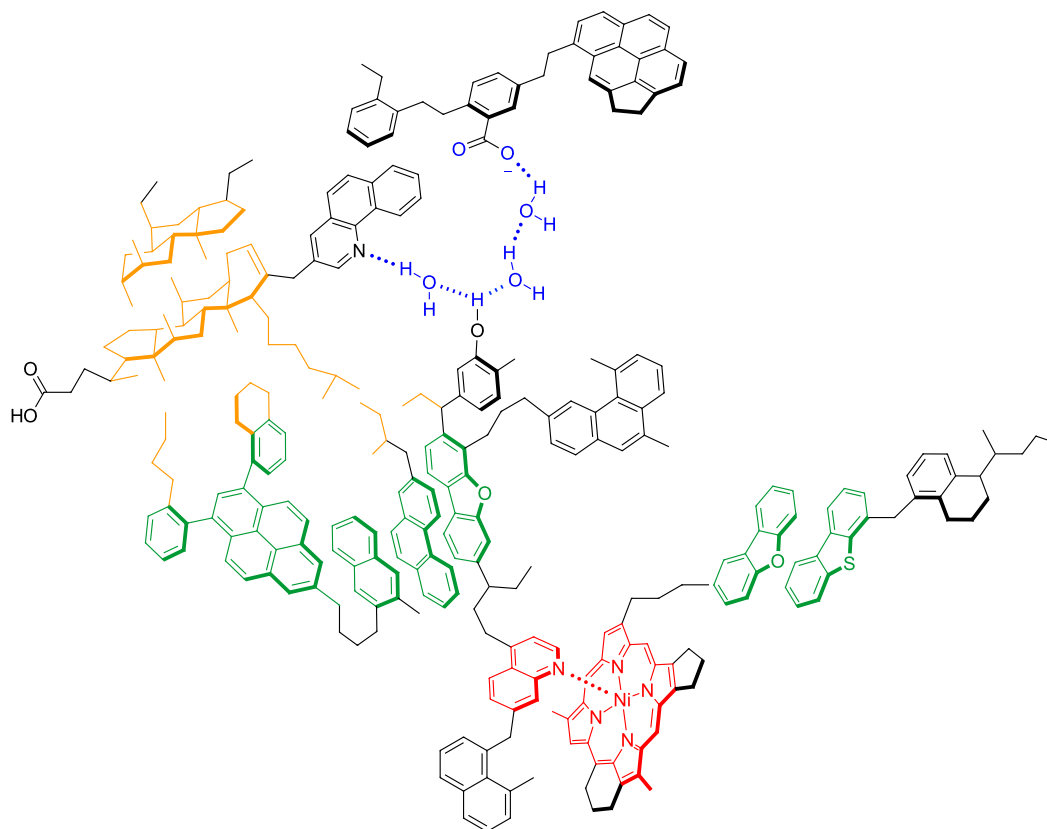
2.1.5. Propiedades y comportamiento de los asfaltenos Una definición más elaborada de los asfaltenos, permite describirlos como compuestos poliaromáticos con puntos de ebullición mayores a 500°C . Aunque no se han caracterizado completamente sus estructuras constituyentes, se ha reportado la presencia de estructuras policíclicas aromáticas con cadenas alquílicas adheridas de longitudes hasta de 30 carbonos, ácidos carboxílicos, fenoles, heterociclos como benzotiofenos y pirroles y algunas porfirinas con átomos centrales de vanadio y níquel. La presencia de un mayor número de grupos ácidos como ácidos carboxílicos, ácidos benzoicos y fenoles o de grupos básicos como aminas, piridinas, pirroles y carbazoles permite clasificar a los asfaltenos como ácidos o básicos.²³

Una característica importante de los asfaltenos dentro del crudo es que ellos se encuentran parcialmente solubilizados, y parcialmente suspendidos debido al efecto de las resinas, por lo cual se habla de un modelo de dispersión coloidal de asfaltenos dentro del petróleo. Las resinas, son estructuras que poseen cabezas polares capaces de formar puentes de hidrógeno e interacciones dipolares con las regiones de anillos aromáticos fusionados de

los asfaltenos (FAR), a su vez, ellas contienen colas alifáticas que interactúan con la fracción saturada del crudo permitiendo obtener una fracción de asfaltenos equilibradamente suspendidos/solubilizados en el crudo.²⁴

Al considerar el modelo coloidal de los asfaltenos, es razonable pensar en que pequeñas variaciones de temperatura, presión o composición química favorecen su precipitación y deposición en sistemas de oleoductos generando graves problemas en la industria. Una vista molecular, muestra que estos policiclos aromáticos de los asfaltenos con cadenas parafínicas periféricas interactúan por asociaciones moleculares fuertes y débiles para formar nanoagregados de 2 nm, y estos nanoagregados que contienen aproximadamente 6 moléculas de asfaltenos se pueden agrupar en *clusters* de 5 nm de tamaño.²⁵ Con el mismo objeto de estudio, existen reportes en donde simulan las posibles interacciones que permiten el agregamiento de asfaltenos en archipiélagos, interacciones de tipo: puente de hidrógeno, π - π *stacking*, interacciones hidrofóbicas, enlaces de coordinación, etc.²⁶

Figura 5. Posibles interacciones en agregados de asfaltenos

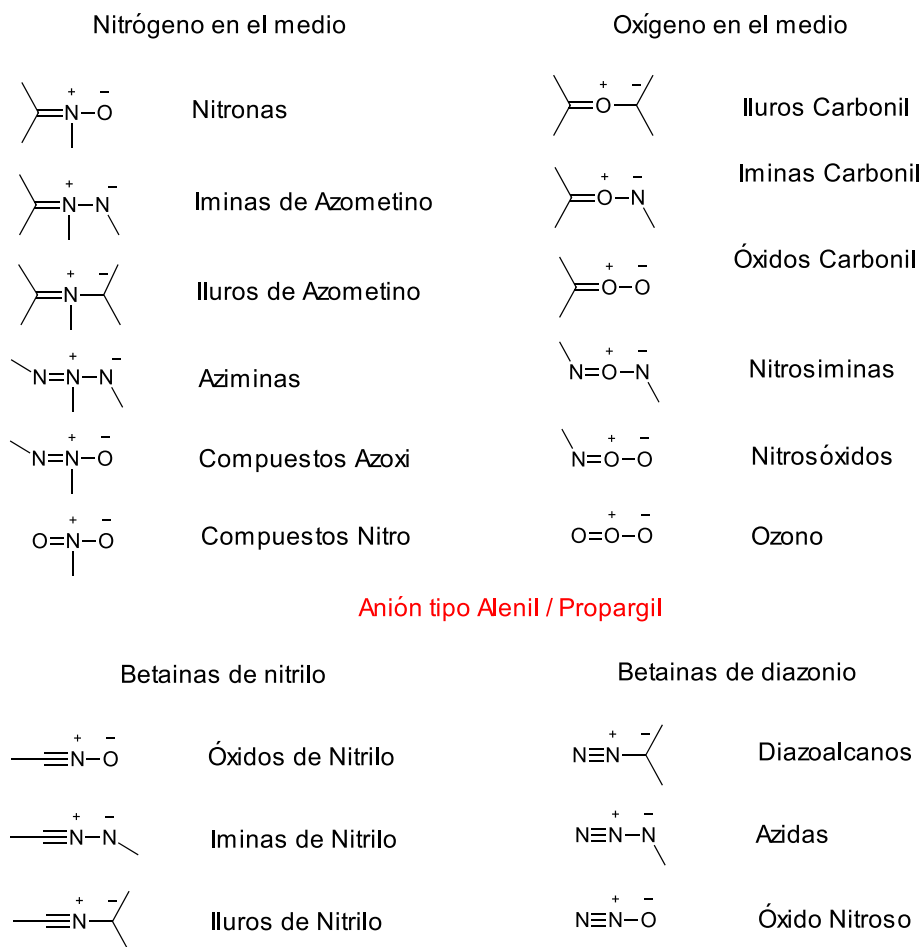


FUENTE: Adaptado de la referencia GRAY, Murray., TYKWINSKI, Rik., STRYKER, Jeffrey., TAN, Xiaoli. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. Energy & Fuels. 2011, 25 (7), pp. 3125-3134.

2.1.6. Cicloadición 1,3-dipolar Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar (1,3-CD) son aquellas en las que dos moléculas insaturadas se adicionan entre sí para generar un producto cíclico. Esta reacción, hace parte de las reacciones pericíclicas las cuales ocurren por un proceso concertado a través de un estado de transición cíclico sin intermediarios.²⁷

Los dipolos 1,3 son compuestos del tipo a-b-c descritos como estructuras de Lewis zwitteriónicas que pueden llevar a cabo cicloadiciones 1,3-dipolares con múltiples sistemas enlazados. En complemento, un sistema insaturado que lleva a cabo estas reacciones con los 1,3-dipolos es llamado dipolarófilo.²⁸

Figura 6. 1,3 - Dipolos importantes



FUENTE: Adaptado de la referencia GOTHELF, Kurt., JORGENSEN, Karl. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. *Chemical Reviews*. 1998, 98 (2), pp. 863-910.

Básicamente, los 1,3-dipolos pueden dividirse en dos categorías: Los de tipo anión alil y los de tipo anión propargil/alenil. Los de tipo anión alil se caracterizan por tener 4 e⁻ en

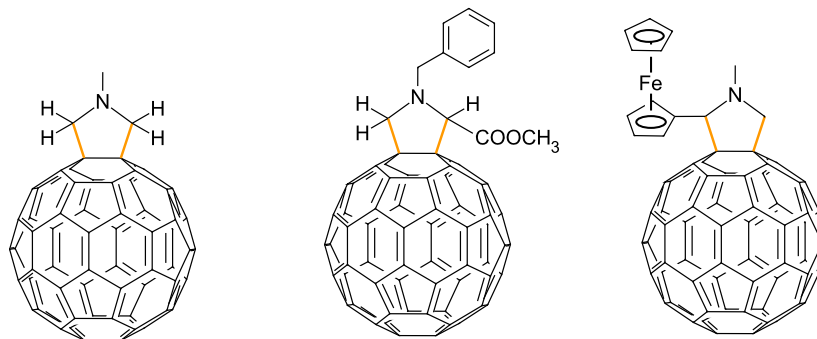
3 orbitales p_z paralelos y perpendiculares al plano del dipolo, y el átomo central b puede ser nitrógeno, oxígeno o azufre. Los de tipo anión propargil/alenil poseen un orbital π extra localizado en el plano ortogonal al orbital molecular tipo anión alenil, y el orbital formador no está involucrado en las estructuras de resonancia ni en las reacciones del dipolo.²⁹

Las cicloadiciones pueden tener lugar por rutas suprafaciales o antarafaciales. Por vía suprafacial, cuando hay interacción de enlace entre lóbulos terminales π en la misma cara de ambos reactivos, y por vía antarafacial cuando interactúan los lóbulos terminales π en la misma cara de un reactivo con los lóbulos en caras opuestas del otro reactivo.²⁷

La reacción de 1,3-CD de los 1,3-dipolos con alquenos y alquinos, involucra 4 electrones π del dipolo y 2 electrones π del alqueno. Si la 1,3-CD procede por vía mecanismo concertado, esta se lleva a cabo con temperatura y la reacción se describe como una [4 + 2] de acuerdo a las reglas de Woodward–Hoffmann. Esto significa que los 3 orbitales p_z del dipolo y los 2 orbitales p_z del alqueno se combinarán suprafacialmente. El estado de transición de la reacción 1,3-CD concertada es controlado por orbitales moleculares frontera (FMO por sus siglas en inglés) de los reactivos. El LUMO del dipolo puede interactuar con el orbital HOMO del alqueno y el HOMO del dipolo con el orbital LUMO del alqueno, esto permitiría clasificar las reacciones de 1,3-CD en tres tipos, con base en las energías FMO relativas del dipolo y el alqueno.²⁹

La reacción de Prato, es un ejemplo particular de 1,3-CD reportado por M. Prato en 1993, en el cual se hicieron reaccionar iluros de azometino con fullerenos como dipolarófilos. En este artículo, Prato generó iluros de azometino *in situ* en presencia de fullerenos de 3 formas: vía descarboxilativa, mezclando un α -aminoácido (*N*-metilglicina) con paraformaldehído, por apertura térmica de anillos de aziridina, y por descarboxilación de oxazolidinonas.³⁰ Cabe mencionar, que el mecanismo y la estereoquímica de la reacción de Prato ha sido extensivamente estudiada en los últimos años, y que a su vez, existen muchos reportes de aplicaciones y funcionalización de fullerenos y nanotubos de carbonos que se basan en esta metodología.³¹

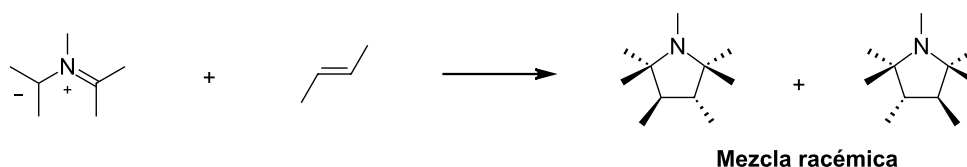
Figura 7. Primeras fulleropirrolidinas reportadas por M. Prato



FUENTE: Adaptado de la referencia MAGGINI, Michele., SCORRANO, Gianfranco., PRATO, Maurizio. Addition of azomethine ylides to C_{60} : synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115 (21), pp 9798–9799.

2.1.7. Iluros de azometino Los iluros de azometino son moléculas planares compuestas por un nitrógeno y dos carbonos terminales sp^2 . Al menos cuatro isómeros geométricos son posibles por estas moléculas. Estos se cicloadicionan a olefinas o dipolarófilos acetilenos para generar 2 enlaces sigma carbono-carbono y las pirrolidinas así obtenidas pueden hacer parte de diversas estructuras con aplicaciones de alcaloides u actividad en síntesis orgánica.³²

Figura 8. Formación de pirrolidinas a partir de iluros de azometino

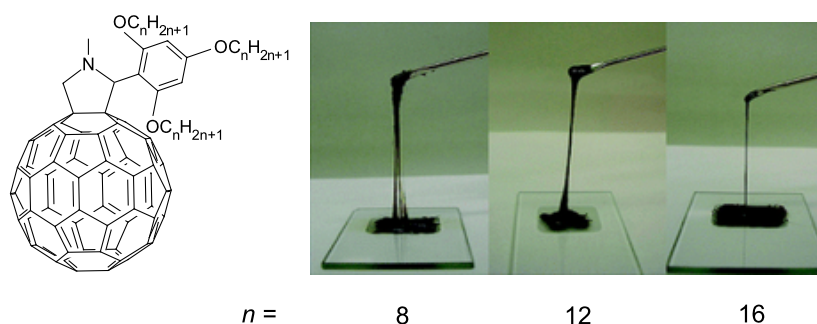


FUENTE: Adaptado de la referencia TSUGE, Otohiko., KANEMASA, Shuji. Recent Advances in Azomethine Ylide Chemistry. *Academic Press*. 1989, Vol 45. pp. 231 - 349.

Existen diversos mecanismos para generar los iluros de azometino que se basan en dos conceptos principales: El primero, la eliminación de un grupo cargado positivamente de la posición alfa de las sales de imina y el segundo, la tautomerización de isómeros de iluros de azometino. Las rutas de síntesis de iluros de azometina son: vía aziridina, vía desililación, tautomerización, descarboxilación, deprotonación, vía *N*-óxido, *N*-metalación, entre otras.

2.2. ANTECEDENTES

Figura 9. Fulleropirrolidinas en función de la cadena alquílica



FUENTE: Adaptado de la referencia MICHINOBU, Tsuyoshi., NAKANISHI, Takashi., HILL, Jonathan., FUNAHASHI, Masahiro., ARIGA, Katsuhiko. Room Temperature Liquid Fullerenes: An Uncommon Morphology of C₆₀ Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128 (32). pp 10384-10385.

Michinobu y colaboradores, en 2006, reportaron una metodología basada en la reacción de Prato con fullerenos. Una serie de fulleropirrolidinas fueron obtenidas a partir de fullerenos

(C₆₀,C₇₀), 2,4,6-tris(alquiloxi)benzaldehído y sarcosina en tolueno a reflujo. Variando las cadenas alquílicas con R = 8, R = 12, R = 16 y R = 20 se obtuvo un primer compuesto sólido de color marrón oscuro de bajo punto de ebullición (147 °C–148 °C) y otros 3 compuestos de color marrón oscuro líquidos a temperatura ambiente.³³

Roy y colaboradores, en 2007, reportaron la cicloadición 1,3 dipolar entre iluros de azometino no estabilizados generados por condensación descarboxilativa de aminoácidos *N*-sustituidos con formaldehído en reflujo con tolueno a altas temperaturas y 3-nitroindoles.³⁴

Briceño y colaboradores, en 2007, describieron una serie de compuestos que contienen aminas orgánicas primarias y agentes quelantes que pueden ser orgánicos o inorgánicos suspendidos en xileno. Estos compuestos logran reducir permanentemente la viscosidad de crudos pesados y extrapesados, no afectan los oleoductos, no interfieren con procesos de refinación, no poseen efectos secundarios y la reducción de la viscosidad es proporcional a la concentración de aditivo agregado.³⁵

Miadonye y MacDonald, en 2014, reportaron procesos de viscoreducción de crudos pesados inducidos por radiación microonda. En los experimentos, se utilizaron 3 tipos de crudos que se mezclaban con dietilamina, aditivos hidrocarbonados y sensibilizadores de microondas en varias concentraciones, y después se exponían a radiación microonda variando el tiempo de exposición. Al final, analizaron cambios de composición en las fracciones del crudo y las curvas reológicas del crudo.³⁶

Hao y colaboradores, en 2015, sintetizaron una serie de complejos de coordinación basados en la reacción de Mannich, los cuales se mezclaron con muestras de crudo pesado y se llevó a cabo una reacción de acuatermolisis por 24h a 180°C, obteniendo al final muestras de crudo con menor viscosidad.³⁷

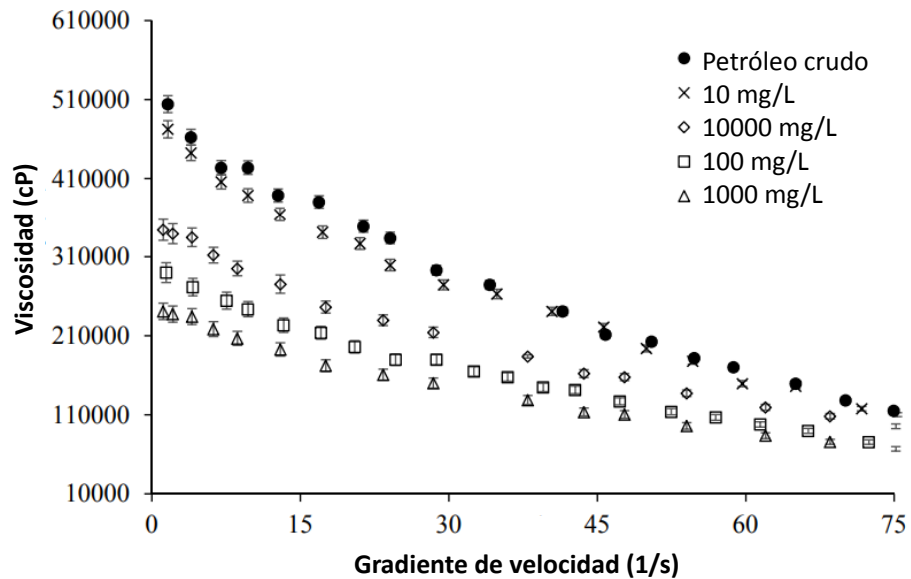
Afra y colaboradores, en 2016, publicaron el uso de solventes aromáticos (tolueno y xileno) para reducir la viscosidad de crudos pesados y extrapesados. A partir de muestras mexicanas de crudo pesado con gravedad específica API de 8,7 y 9,1 se agregaron varios volúmenes de tolueno y xileno con concentraciones de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 % p/p y se obtuvieron disminuciones exponenciales de la viscosidad de los crudos con respecto a la temperatura en las pruebas reológicas.³⁸

Zhanli y colaboradores, en 2017, reportaron una serie de agentes auxiliares para la producción de petróleo pesado frío los cuales consisten en una mezcla de: Emulsión de silicona de poliéter (8-10 partes), carbonato de amonio (6-7 partes), urea (1-2 partes), ácido clorhídrico (6-8 partes), sulfocarboxilatos (11-13 partes), sulfonatos de naftalenos (2-4 partes) y agua (34-38 partes). Los agentes auxiliares reducen la viscosidad del crudo pesado frío permitiendo una comunicación fluida de la reserva de crudo y reduciendo costos.³⁹

Taborda y colaboradores, en 2017, publicaron un estudio teórico y experimental de reducción de viscosidad de crudos pesados y extrapesados por la acción de nanopartículas. En este estudio analizaron el efecto de distintas variables como: naturaleza química de las nanopartículas (SiO₂, Fe₃O₄ y Al₂O₃), tamaño de partícula, superficie de acidez y concentración

sobre la viscoreducción en los crudos tratados.⁴⁰

Figura 10. Viscosidad de crudos pesados en presencia de nanopartículas de SiO₂ a diferentes concentraciones a 25°C

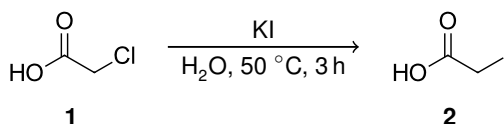


FUENTE: Adaptado de la referencia TABORDA, Esteban., FRANCO, Camilo., RUIZ, Marco Antonio., ALVARADO, Vladimir., Cortés, Farid. Experimental and Theoretical Study of Viscosity Reduction in Heavy Crude Oils by Addition of Nanoparticles. Energy & Fuels. 2017. 33pp.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. SÍNTESIS DE ÁCIDO YODOACÉTICO

Esquema 1. Obtención de ácido yodoacético

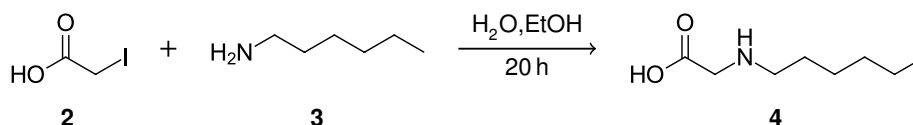


En un balón fondo redondo de 250 mL se agregaron 5,67 g (60 mmol) de ácido cloroacético comercial **1**, y 9,96 g (60 mmol) de yoduro de potasio (KI) con 50 mL de agua, el sistema se acopló a un condensador con refrigeración y la mezcla de reacción se calentó a 50 °C con agitación constante por 3 h. Terminada la reacción, se decoloró la mezcla con solución saturada de bisulfito de sodio (NaHSO₃) para eliminar el yodo residual y se extrajo la fase acuosa con 3 porciones de 20 mL de diclorometano (CH₂Cl₂), secando la fase orgánica con sulfato de magnesio (MgSO₄) y rotovaporando el solvente.

Se obtuvieron cristales incoloros (4,016 g, 21,6 mmol) con un rendimiento de reacción del 36 %. IR [$\bar{\nu}(cm^{-1})$] = 2200 - 2800 (Estiramiento O–H) 2974, (ν asimétrica, -CH₂-), 2887 (ν simétrica, -CH₂-), 1676 (ν , (C=O)), 1386 y 1238 (δ en el plano), 879 (γ , flexión fuera del plano del –COOH). RMN ¹H (400 Hz, CDCl₃), δ (ppm): 3,74 (d, 2H).

3.2. SÍNTESIS DE N-HEXILGLICINA

Esquema 2. Obtención de N-hexilglicina

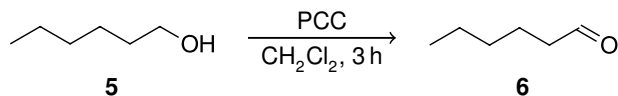


En un balón Schlenk de 100 mL se agregaron 5,707 g (56,4 mmol) de hexilamina **3**, 20 mL de agua y 35 mL de etanol (EtOH), la mezcla se enfrió a 0 °C y se procedió a añadir el ácido yodoacético **2** (2,623 g, 14,1 mmol) lentamente. La reacción fue agitada por 20 h permitiendo alcanzar la temperatura ambiente. Terminada la reacción, se colocó la mezcla dentro de una caja petri de 100 mL favoreciendo la evaporación de los solventes, y después se vertió en 500 mL de acetona por porciones hasta obtener un precipitado blanco. El precipitado fue filtrado, lavado con acetona y secado en vacío.

Se obtuvieron cristales blancos (0,727 g, 4,57 mmol) con un rendimiento del 32.4 %. IR [$\bar{\nu}(cm^{-1})$] = 1600-1900 (sobretonos, ν), 1385 [ν (–C=C) del anillo aromático], 439 [ν (C–I)]. RMN ¹H (400 Hz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 3,13 (s, 2H), 2,77 (t, 2H), 1,54 (m, 2H), 1,25 (m, 6H), 0,86 (t, 3H); RMN ¹³C (400 Hz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 166,40, 49,56, 46,54, 39,52, 30,58, 25,49, 25,30, 21,75, 13,71.

3.3. SÍNTESIS DE HEXANAL

Esquema 3. Obtención de hexanal

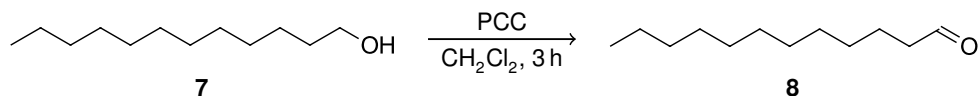


En un balón fondo plano de 100 mL se preparó una solución de 1-hexanol **5** (2 g, 19,57 mmol) en 30 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y se le agregaron 6,32 g (29,35 mmol) de clorocromato de piridinio (PCC). La reacción se dejó en agitación constante por 3 h a temperatura ambiente, después se purificó por cromatografía flash con una relación (heptano:acetato de etilo, 90:10).

Se obtuvo un aceite (1,33 g, 13,01 mmol) con un rendimiento de reacción del 66.5%. IR [$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] = 2957 (ν asimétrica, $-\text{CH}_3$), 2926 (ν asimétrica, $-\text{CH}_2-$), 2859 (ν simétrica, $-\text{CH}_2-$), 1702 (ν , $\text{C}=\text{O}$), 1462 (δ asimétrica, $-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}_2-$), 735 (balanceo, $-(\text{CH}_2)_n-$).

3.4. SÍNTESIS DE DODECANAL

Esquema 4. Obtención de dodecanal



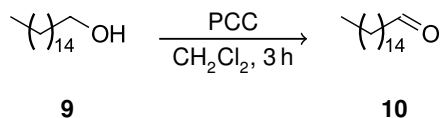
En un balón fondo plano de 100 mL se preparó una solución de 1-dodecanol **7** (2,236 g, 12 mmol) en 30 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y se le agregaron 3,87 g (18 mmol) de clorocromato de piridinio (PCC) por porciones. La reacción se dejó en agitación constante por 3 h a temperatura ambiente, después se purificó por cromatografía flash con una relación (heptano:acetato de etilo, 90:10).

Se obtuvo un aceite (1,4903 g, 8,08 mmol) con rendimiento de reacción del 67.38%. IR [$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] = 2923 (ν asimétrica, $-\text{CH}_2-$), 2853 (ν simétrica, $-\text{CH}_2-$), 1723 (ν , $\text{C}=\text{O}$), 1466 (δ asimétrica, $-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}_2-$), 740 (balanceo, $-(\text{CH}_2)_n-$). RMN ^1H (400 Hz, CDCl_3), δ (ppm): 9,78 (t,1H), 2,43 (td,2H), 1,54 (m,2H), 1,26 (m,16H), 0,88 (t,3H); RMN ^{13}C (400 Hz, CDCl_3) δ (ppm): 203,01, 43,89, 31,91, 31,88, 29,65, 29,59, 29,47, 29,35, 29,28, 29,17, 22,09, 14,10.

3.5. SÍNTESIS DE HEXADECANAL

En un balón fondo plano de 100 mL se preparó una solución de 1-hexadecanol **9** (3 g, 12,37 mmol) en 30 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) y se le agregaron 3,98 g (18,55 mmol) de clorocromato de piridinio (PCC) por porciones. La reacción se dejó en agitación constante por 3 h a temperatura ambiente, después se purificó por cromatografía flash con una relación (heptano:acetato de etilo, 90:10).

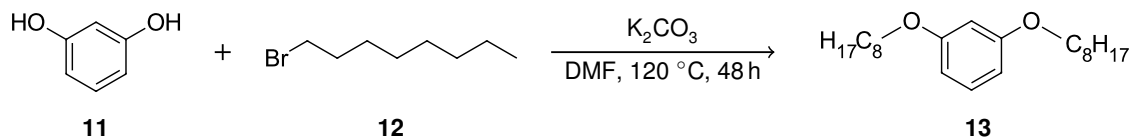
Esquema 5. Obtención de hexadecanal



Se obtuvo un aceite (1,974 g, 8,2136 mmol) con rendimiento de reacción del 66.4%. **IR** [$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] = 2923 (ν asimétrica, $-\text{CH}_2-$), 2853 (ν simétrica, $-\text{CH}_2-$), 1724 (ν , $(\text{C}=\text{O})$), 1467 (δ asimétrica, $-\text{CH}_3$ o $-\text{CH}_2-$), 735 (balanceo, $-(\text{CH}_2)_n-$). **RMN ^1H** (400 Hz, CDCl_3), δ (ppm): 9,78 (t, 1H), 2,42 (td, 2H), 1,55 (m, 4H), 1,26 (m, 22H), 0,88 (t, 3H); **RMN ^{13}C** (400 Hz, CDCl_3) δ (ppm): 203,02, 43,93, 31,93, 31,88, 29,70, 29,69, 29,66, 29,66, 29,64, 29,43, 29,36, 29,17, 29,02, 22,69, 22,69, 14,11.

3.6. SÍNTESIS DE 1,3-BIS(OCTILOXI)BENCENO

Esquema 6. Obtención de 1,3-bis(octiloxi)benceno



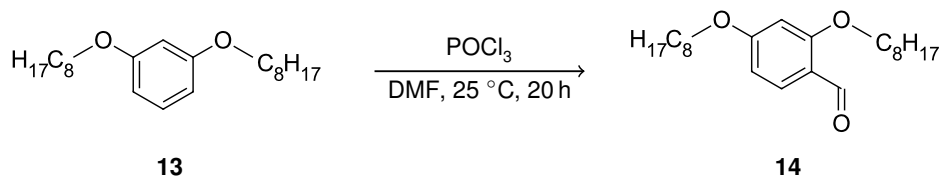
En un balón fondo plano de 2 bocas de 100 mL se agregó DMF, resorcinol (2 g, 18,16 mmol) y carbonato de potasio (7,52 g, 54,48 mmol) y se calentó a 120 °C por 2 h en atmósfera inerte. Después se añadió *n*-bromooctano (14 g, 72,64 mmol) y se dejó la mezcla reaccionando en agitación a 130 °C por 48 h, haciendo control por capa fina. Al terminar la reacción, se vertieron 60 mL de agua y se hizo extracción con 3 porciones de 20 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). Se realizaron 2 lavados más para eliminar la DMF residual y se purificó por cromatografía flash.

Se obtuvo un aceite (4,8395 g, 14,46 mmol) con rendimiento de reacción del 79.62%. **IR** [$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] = 3090 (ν , $(\text{C}-\text{H})$), 2954 (ν asimétrica, $-\text{CH}_3$), 2918 (ν asimétrica, $-\text{CH}_2-$), 2849 (ν simétrica, $-\text{CH}_2-$), 1724, 1460 (δ asimétrica, $-\text{CH}_3$), 762 y 722 (δ fuera del plano, benceno meta-disustituido). **RMN ^1H** (400 Hz, CDCl_3), δ (ppm): 7,14 (t, 1H), 6,46 (m, 3H), 3,92 (t, 4H), 1,76 (q, 4H), 1,44 (m, 4H), 1,28 (m, 16H), 0,88 (t, 3H); **RMN ^{13}C** (400 Hz, CDCl_3) δ (ppm): 160,39, 129,73, 106,64, 101,44, 67,99, 31,83, 29,37, 29,29, 29,25, 26,07, 22,66, 14,10.

3.7. SÍNTESIS DE 2,4-BIS(OCTILOXI)BENZALDEHÍDO

En un balón Shlenck de 100 mL se agregaron 30 mL de DMF seca y POCl_3 (1,82 g, 11,92 mmol), se dejó en agitación por media hora hasta observar la solución de color naranja intenso, después se añadió el 1,3-bis(octiloxi)benceno **13** (0,9987 g, 2,98 mmol) y la mezcla se sometió a agitación por 20 h a temperatura ambiente. Terminada la reacción, se hizo una extracción

Esquema 7. Obtención de 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído



con diclorometano (CH₂Cl₂), 3 fracciones de 20 mL y se el compuesto se purificó por cromatografía flash con una relación (diclorometano:heptano, 80:20).

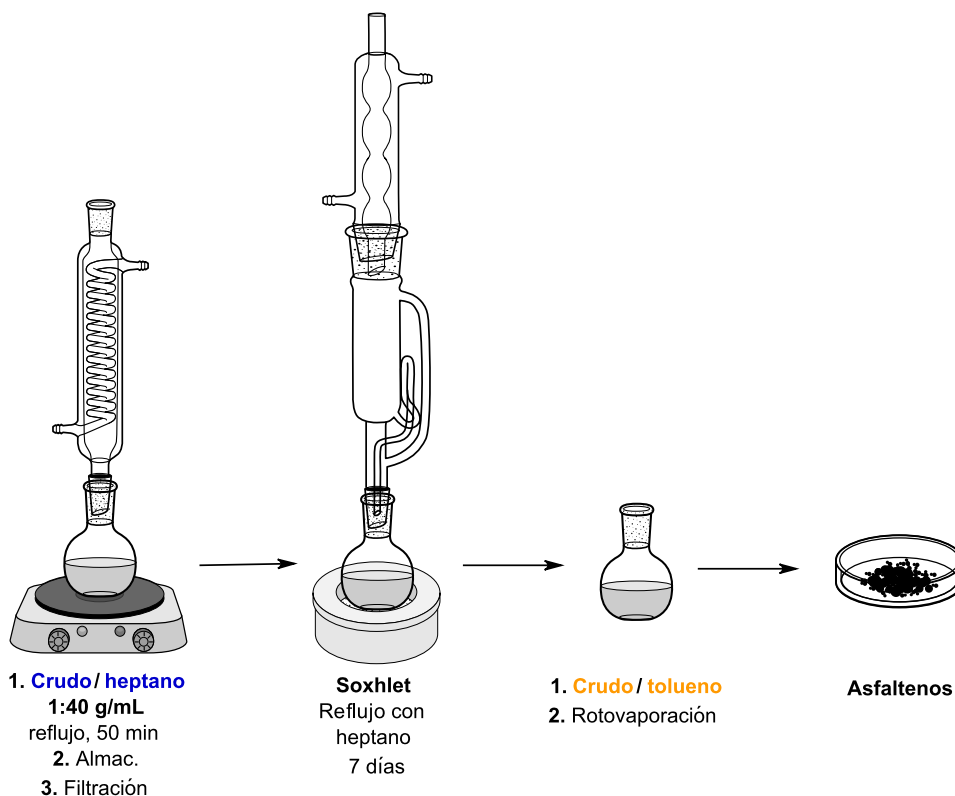
Se obtuvo un aceite de color naranja (0,698 g, mmol) con un rendimiento del 64.6%. **IR** [$\bar{\nu}$ (cm⁻¹)] = 2921 (ν asimétrica, -CH₂-), 2851 (ν simétrica, -CH₂-), 1680 (ν , (C=O)), 1161, 1105 y 1022 (δ en el plano), 849 y 750 (δ fuera del plano, benceno tri-disustituido modo 1:2:4-). **RMN** ¹H (400 Hz, CDCl₃), δ (ppm): 10,35 (s, 1H), 7,80 (d, 1H), 6,51 (dd, 1H), 6,42 (d, 1H), 4,01 (t, 2H), 1,81 (m, 4H), 1,45 (m, 4H), 1,29 (m, 16H), 0,89 (s, 6H).

3.8. PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS SEGUN LA NORMA ASTM D6560-12

A partir de una muestra de crudo pesado colombiano suministrado al laboratorio, se precipitaron asfaltenos de acuerdo a la norma ASTM D6560-12.¹⁵

En un balón fondo redondo de 250 mL se agregaron 5 g de crudo pesado y 200 mL de heptano, después, el balón se acopló a un condensador con refrigeración y se dejó en reflujo por 50 minutos. La mezcla se almacenó en la oscuridad toda la noche y los asfaltenos precipitados fueron recolectados por filtración a gravedad. La limpieza de los asfaltenos se realizó por medio de un sistema Soxhlet con heptano durante 7 días. Posteriormente, los asfaltenos fueron redissueltos en tolueno caliente y se rotovaporó el solvente para obtener los asfaltenos puros. El porcentaje en peso de los asfaltenos en la muestra de crudo fue del 8,21 ± 0,28 %. Este procedimiento se hizo por duplicado.

Figura 11. Metodología de precipitación de asfaltenos según ASTM D6560-12

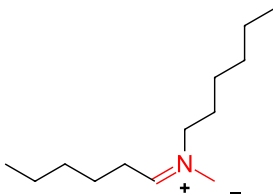
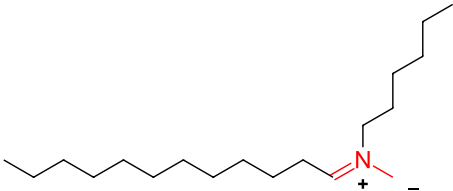
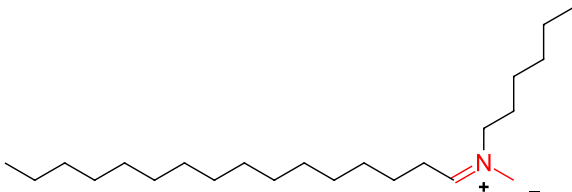
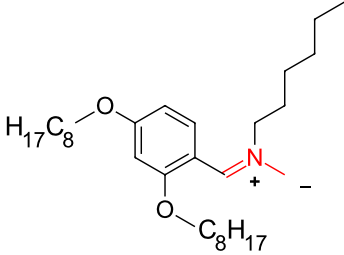


3.9. REACCIÓN DE PRATO

3.9.1. Reacción de Prato entre crudo pesado y precursores Con la misma muestra inicial usada para la precipitación de asfaltenos, se realizaron las reacciones de cicloadición 1,3 dipolar (reacción de Prato) junto con los precursores sintetizados. Inicialmente, se tomaron viales de vidrio de 20 mL y se agregaron en cada vial 5 g de crudo, separando uno el cual se tomó como blanco. Después se tomaron 12 viales con crudo y se repartieron en 4 grupos: En el primer grupo de 3 viales se utilizó la mezcla de precursores *N*-hexilglicina:hexanal, esta mezcla se agregó a cada vial en cantidades equimolares de reactivos, y a su vez representaba el 1%, 5% y 15% del peso del crudo; con el segundo, tercero y cuarto grupo de 3 viales se hizo lo mismo, pero utilizando las mezclas *N*-hexilglicina:dodecanal, *N*-hexilglicina:hexadecanal y *N*-hexilglicina:2,4-bis(octiloxi)benzaldehído respectivamente. Por otra parte, se tomaron 4 viales con crudo y se agregaron en uno, 0,45 g de *N*-hexilglicina, en otro 0,45 g de hexanal, en otro 0,45 g de dodecanal y en otro 0,45 g de hexadecanal.

Preparado cada vial y previamente homogeneizados sus componentes, se colocaron los viales en reactores autoclaves de acero inoxidable de 400 mL resistentes a altas presiones y temperaturas, se sellaron y se colocaron dentro de un horno a 120 °C por 3 h. A continuación, se muestran en la tabla 1 las estructuras de los iluros de azometino que se forman *in situ* en la mezcla crudo:precursores.

Tabla 1. Estructuras de iluro de azometino formados *in situ* a partir de los precursores sintetizados vía Reacción de Prato

Iluro de azometino	Precusores
 <p>15</p>	<p><i>N</i>-hexilglicina hexanal</p>
 <p>16</p>	<p><i>N</i>-hexilglicina dodecanal</p>
 <p>17</p>	<p><i>N</i>-hexilglicina hexadecanal</p>
 <p>18</p>	<p><i>N</i>-hexilglicina 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído</p>

3.9.2. Reacción de Prato entre asfaltenos precipitados, *N*-hexilglicina y dodecanal Al igual que en el procedimiento anterior, se llevó a cabo la reacción de cicloadición 1,3 dipolar entre los asfaltenos precipitados del crudo en estudio y la mezcla *N*-hexilglicina:dodecanal. En 2 viales se pesaron 200 mg de asfaltenos, uno se apartó tomándose como blanco, y al otro se le agregaron 32 mg de dodecanal y 28 mg de *N*-hexilglicina, después se continuó con el mismo procedimiento que con el crudo.

3.10. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS E IDENTIFICACIÓN DE SEÑALES DE 1,3-CD POR ESPECTROSCOPIA RMN

A partir de la muestra de crudo pesado colombiano suministrado al laboratorio, se obtuvieron los respectivos asfaltenos precipitados según el procedimiento de la sección 3.8, esto se hizo con el fin de desarrollar una cicloadición 1,3 dipolar (reacción de Prato) con ellos e identificar por RMN de ^1H y ^{13}C señales características que indiquen que efectivamente la reacción haya ocurrido.

Con las muestras de asfaltenos (asfaltenos puros y asfaltenos sometidos a 1,3-CD con *N*-hexilglicina y dodecanal) se prepararon soluciones del 4 % en peso utilizando como disolvente CDCl_3 estabilizado con TMS. Adicionalmente, para obtener los espectros de ^{13}C se usó el complejo $\text{Cr}(\text{acac})_3$ como agente de relajación paramagnética en concentración 0,05 M. Para los espectros de ^1H se utilizaron pulsos de 30° (Bruker, secuencia de pulsos zgig30), la anchura de barrido fue 4900 Hz y el tiempo de retraso de 2 segundos, a su vez, para los espectros de ^{13}C la anchura de barrido fue de 22400 Hz y el tiempo de retraso de 20 segundos. Para el registro espectral de cada experimento se utilizó una sonda de 5 mm con tiempo de espera entre scans de 10 Hz y a una temperatura de 298.15K.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. EQUIPOS

Resonancia magnética nuclear: Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos a partir de un espectrómetro BRUKER AVANCE III de 400 MHz, empleando cloroformo y dimetilsulfóxido deuterado; ambos con TMS como estándar de referencia.

Espectroscopía infrarroja: Los espectros IR de cada uno de los compuestos sintetizados se obtuvieron a partir de un espectrómetro BRUKER TENSOR 27 con módulo de platino ATR para muestras sólidas y líquidas.

Espectroscopía ultravioleta: Cada uno de los espectros ultravioleta se midieron en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific GENESYS 10S UV-Vis de doble haz, con lámpara flash de Xenón, detector de fotodiodos duales de silicio y celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

Cromatografía flash: Para la purificación primaria de los compuestos, se empleó un equipo de cromatografía flash con detector de luz LED UV, REACH Devices RD2 con longitudes de onda de detección de 250 nm y 280 nm y rango de detección de 0.001-100 AU. Se empleó sílica esférica para cromatografía flash, con un tamaño de partícula entre 40-70 μm y tamaño de poro de 70 angstrom marca Sorbent Technologies.

Reometría: Las pruebas reológicas de cada una de las muestras de crudo se realizaron en un reómetro Anton Paar MCR 302 con geometría de planos paralelos de 50 mm de diámetro. El reómetro cuenta con un baño térmico JULABO F32 para control de temperatura.

4.2. REACTIVOS Y MATERIALES

Cada uno de los compuestos químicos empleados fueron grado analítico (99,5 %), adquiridos de las marcas: Sigma Aldrich, Merck y Alfa Aesar. Los distintos disolventes utilizados para hacer control de reacción (*n*-heptano (*n*-C₇), diclorometano (DCM), acetato de etilo) y purificar los compuestos sintetizados (tolueno (Tol)), fueron de marca J. T. Baker. Los dos disolventes deuterados empleados para la toma de espectros de RMN se obtuvieron de Merck, ambos con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno: CDCl₃ y DMSO-*d*₆.

4.3. SÍNTESIS DE N-HEXILGLICINA

Para la obtención de la *N*-hexilglicina **4**, inicialmente se preparó uno de sus reactivos precursores, el ácido yodoacético, del cual se comentarán a continuación detalles de reacción y elucidación estructural.

El Esquema 1, muestra la obtención del ácido yodoacético a partir del ácido cloroacético comercial vía mecanismo S_N2. Para comprobar la estructura del ácido yodoacético, así como la del resto de compuestos sintetizados, se utilizaron las técnicas de espectroscopía

infrarroja (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , además se utilizó la espectroscopía ultravioleta y visible (UV-Vis) para identificar máximos de absorción de cada uno de los compuestos en este rango del espectro.

La tabla 2 describe las principales señales vibracionales que registran los espectros IR junto con sus intensidades y denotaciones.⁴¹

Tabla 2. Modos vibracionales

Vibración	Denotación	Intensidad	Denotación
Estiramiento	ν	Muy fuerte (81 - 100 %)	vs
Tensión en el plano	δ	Fuerte (61 - 80)	s
Flexión fuera del plano	γ	Media (41 - 60)	m
-	-	Baja (21 - 40)	w
-	-	Muy Baja (0 - 20)	vw

En la figura 12 se observa el espectro IR del ácido yodoacético, en el espectro, se muestra una señal ancha que va desde los 2100 cm^{-1} hasta los 3400 cm^{-1} , pero estas son el solapamiento de distintas señales. La región de 2200 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} corresponde al estiramiento O—H el cual forma puentes de hidrógeno y viene acompañada con sobretonos; también se pueden apreciar dos picos, uno en 2974 cm^{-1} y otro en 2887 cm^{-1} que se relacionan con la tensión asimétrica (ν_{as}) y simétrica (ν_{s}) de los metilos ($-\text{CH}_3$) respectivamente. En 1676 cm^{-1} aparece la vibración de estiramiento (ν) del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), seguidamente, se muestran 2 señales de flexión dentro del plano del carboxilo, una de mediana intensidad en 1386 cm^{-1} y la segunda de mayor intensidad en 1238 cm^{-1} . Finalmente, quedó registrada la flexión fuera del plano (γ) del $-\text{COOH}$ en 879 cm^{-1} .

Aunque el espectro IR brinda información pertinente, ya que muestra las vibraciones del metileno, y del carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y el (O—H) del grupo carboxilo, es difícil garantizar solo por esta técnica que el enlace ($\text{C}-\text{I}$) se haya formado y no que se continúe viendo el enlace $\text{C}-\text{Cl}$. La formación del nuevo enlace se puede comprobar por los espectros de RMN de ^1H del ácido cloroacético y del ácido yodoacético (ver anexos I y J) mostrados en la tabla 3, en los cuales se observan distintos valores de desplazamiento químico para los 2 protones del metileno unidos al halógeno confirmando la sustitución del halógeno, además, se muestra la señal del protón del grupo carboxilo del ácido cloroacético, para el ácido yodoacético no está registrada posiblemente porque el grupo carboxilo estaba en su forma deprotonada.

Figura 12. Espectro IR del ácido yodoacético

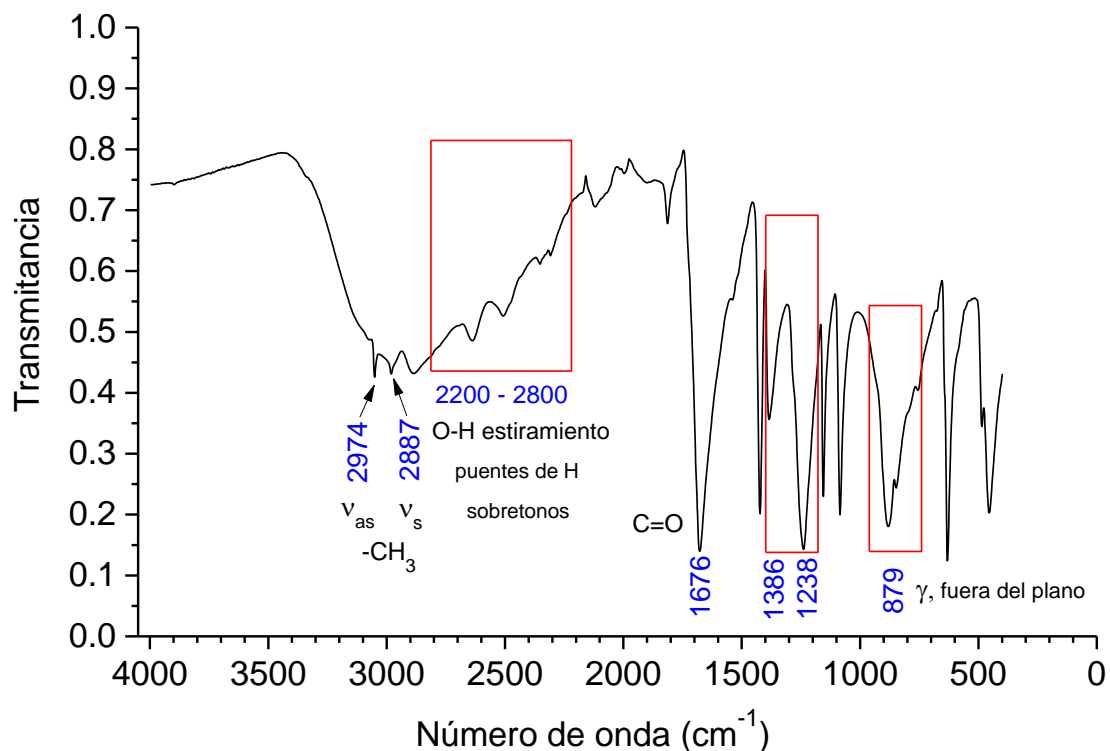


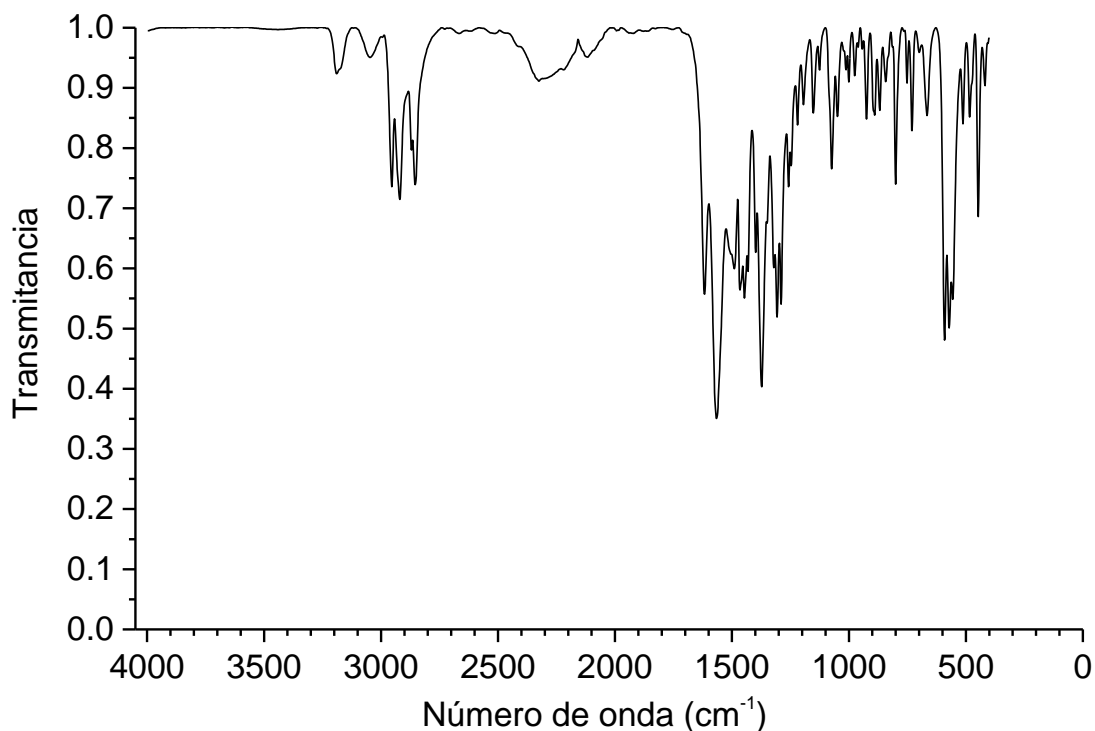
Tabla 3. Comparación de los desplazamientos químicos del ácido cloroacético y el ácido yodoacético

Compuesto	Señal ^1H	Región (ppm)
<chem>ClCC(=O)O</chem> 1	H (-CH ₂ -)	4.15
	H (O-H)	10.52
<chem>ICCC(=O)O</chem> 2	H (-CH ₂ -)	3.74
	H (O-H)	-

Una vez sintetizado y caracterizado el ácido yodoacético, se llevó a cabo la reacción mostrada en el Esquema 2 siguiendo la metodología de síntesis de un compuesto análogo reportado.⁴² El espectro IR de la *N*-hexilglicina (ver figura 13), muestra 2 picos en 2953 cm⁻¹ y 2920 cm⁻¹ correspondientes a las tensiones asimétricas de los -CH₃ y -CH₂- respectivamente, y 2 picos en 2868 cm⁻¹ y 2853 cm⁻¹ correspondientes a las tensiones simétricas de los mismos grupos, estas vibraciones sugieren que efectivamente se agregó una cadena al-

química a la estructura. Por otra parte, se observa una señal de intensidad media relacionada con el estiramiento O—H en el grupo carboxilo en 3189 cm^{-1} y la señal del carbonilo, que en el espectro IR del ácido yodoacético aparecía en 1676 cm^{-1} pero después de reaccionar con la hexilamina se desplazó a 1617 cm^{-1} .

Figura 13. Espectro IR *N*-hexilglicina



Por otra parte, los espectros de ^1H y ^{13}C son útiles para confirmar la estructura del compuesto. En el espectro de protón mostrado en la figura 14 se observa un singlete con integral 2 perteneciente al metileno unido al átomo de nitrógeno y al grupo carboxilo, esta es probablemente la señal más importante ya que garantiza la formación de la glicina; las señales de la sustitución alquílica (**b** - **e**) también se muestran en el espectro. Del espectro de carbono se pueden distinguir principalmente la señal del carbonilo en $166,98\text{ ppm}$, la señal del metileno en $50,14\text{ ppm}$ y del metileno de la cadena de C6 unido directamente al átomo de nitrógeno en $47,12\text{ ppm}$, el resto de señales se hallan asignadas en el espectro.⁴³

Figura 14. Espectro RMN de ^1H de la *N*-hexilglicina

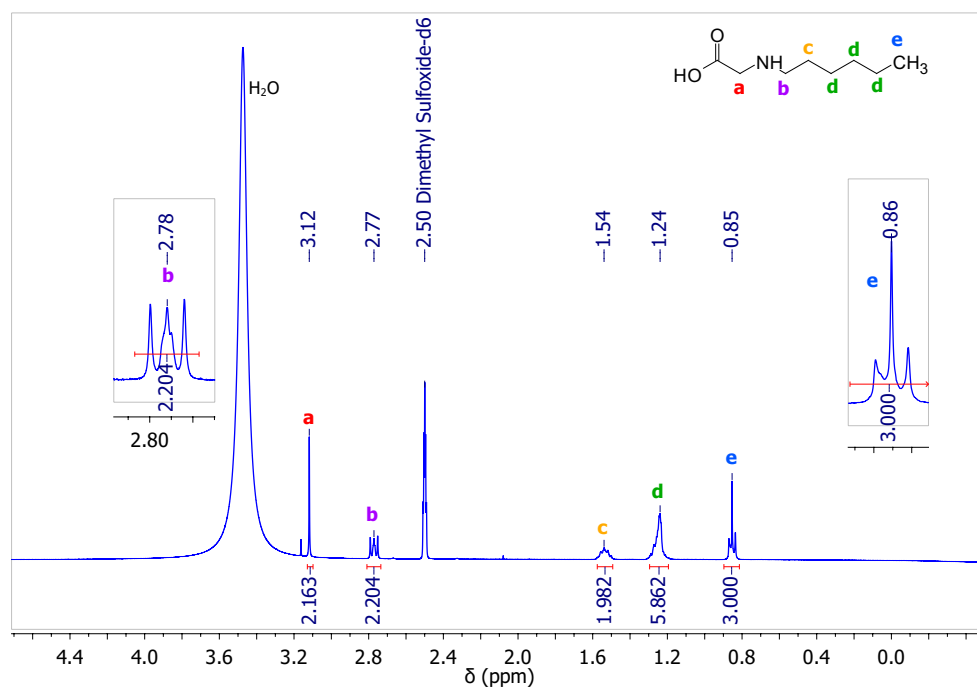
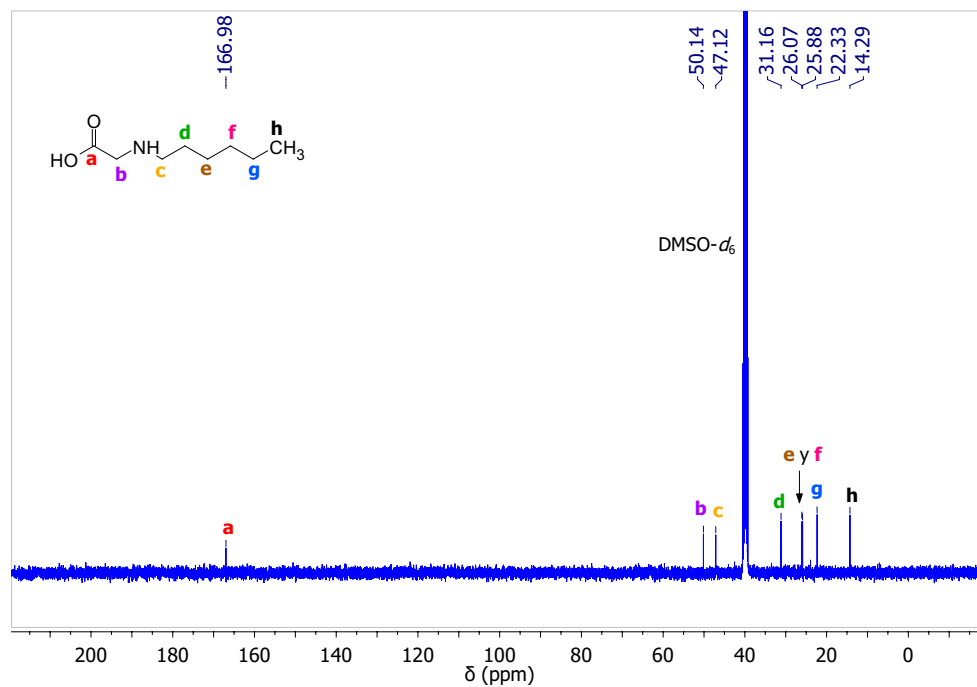


Figura 15. Espectro RMN de ^{13}C de la *N*-hexilglicina



A través de la espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-Vis), se pueden analizar fenómenos de absorción electrónica de compuestos químicos, debido a la presencia de grupos cromofóricos dentro de su estructura que logran absorber radiación electromagnética en esta región del espectro y así causar diversas transiciones registradas como máximos de absorción en los espectros.⁴⁴ Con un fin únicamente cualitativo, se tomaron espectros UV-Vis de cada uno de los compuestos sintetizados para relacionar las bandas de absorción de sus espectros con los tipos de transiciones permitidas de acuerdo a la teoría de orbital molecular para cada compuesto según su estructura.

En la figura 16 se observa el espectro UV-Vis de la *N*-hexilglicina, allí se observan 2 máximos de absorción, uno en 229 nm de mayor energía y uno en 277 de menor energía. El pico en 277 nm puede asociarse con transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$ de baja energía que puede realizar el grupo carbonilo presente en la molécula, por otra parte, el grupo carbonilo puede presentar también transiciones de tipo $n \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$, pero está última es generalmente de hasta 10 veces mayor intensidad que las de tipo $n \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \sigma^*$ por lo cual se podría decir que el máximo encontrado en 229 nm se debe a este tipo de transición electrónica. (Los longitudes de onda de máxima absorción de los compuestos sintetizados de muestran en la tabla 4).

Figura 16. Espectro UV-Vis de la *N*-hexilglicina tomado en CH_2Cl_2

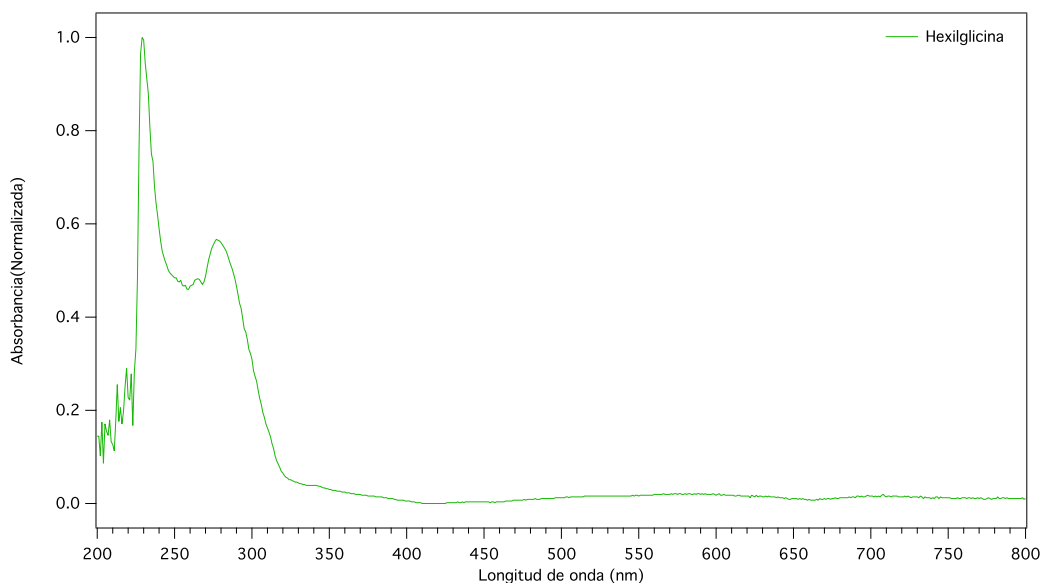


Tabla 4. Longitudes de onda de máxima absorción de los compuestos sintetizados

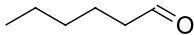
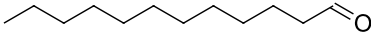
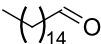
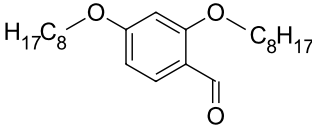
Compuesto	Máximos de absorción (nm)		
	λ_1	λ_2	λ_3
<i>N</i> -hexilglicina	229	277	
Hexanal	230	290	
Dodecanal	230	291	
Hexadecanal	229	290	
1,3-bis(octiloxi)benceno	233	276	
2,4-bis(octiloxi)benzaldehído	233	276	315

4.4. SÍNTESIS DE ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS

La síntesis de los 3 aldehídos alifáticos se basó en la ruta metodológica reportada en la literatura.⁴⁵ Para la caracterización de los aldehídos alifáticos, la espectroscopía IR es una herramienta útil, ya que permite observar la modificación en intensidad o el corrimiento de señales características de esta familia de compuestos. En la tabla 5 se resumen las principales señales de los 3 aldehídos junto con el aldehído aromático 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído que será analizado en la siguiente sección.

Las primeras señales características son las tensiones asimétricas (ν_{as}) y simétricas (ν_s) que aparecen en las regiones de $2920-2930\text{ cm}^{-1}$ y $2850-2860\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, las cuales aumentan su intensidad (ver anexos D, E y F) a medida que aumenta la cadena alquílica; la señal más importante para la identificación de los aldehídos es la vibración de estiramiento del carbonilo (C=O) la cual aparece en la zona $1700-1725\text{ cm}^{-1}$ en cada uno de los 3 espectros, esto indica la obtención de aldehídos y por la ausencia de bandas anchas del estiramiento O–H de los alcoholes se confirma que no quedó material de partida y que la oxidación utilizando PCC fue completa, también se puede decir que el aumento de la cadena alquílica no afecta directamente la ubicación o intensidad de la banda. Finalmente, se observa la señal de balanceo de metilenos de la cadena alquílica fuera del plano (γ) en 735 ppm, esta señal si aumenta su intensidad a medida que incrementa la cadena alquílica y también se desplaza a menores valores de número de onda.

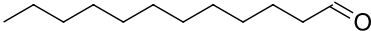
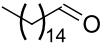
Tabla 5. Bandas de infrarrojo características de los aldehídos sintetizados

Compuesto	Banda	Región (cm^{-1})	Tipo
 6	C-H	2926	ν (m)
	C-H	2859	δ (s)
	C=O	1702	δ (s)
	-CH ₂ -	735	γ (s)
 8	C-H	2923	ν_{as} (m o s)
	C-H	2853	ν_{s} (m)
	C=O	1723	ν (m)
	-CH ₂ -	740	γ (s)
 10	C-H	2923	ν_{as} (s)
	C-H	2853	ν_{s} (m)
	C=O	1724	ν (m)
	-CH ₂ -	735	γ (s)
 14	C-H	2921	ν_{as} (m)
	C-H	2851	ν_{s} (m)
	C=O	1680	ν (s)
	C-H	1161-1022	δ (w)

El RMN como técnica espectroscópica, también fue empleada para el análisis estructural del dodecanal y el hexadecanal. En la tabla 6 se registran las principales señales de ambos compuestos. En el caso de los espectros de ^1H , inicialmente se observa un desplazamiento químico de 9.78 ppm para ambos compuestos, esta señal corresponde al hidrógeno del grupo carbonilo, el cual acopla con 2 hidrógenos unidos al carbono α de la estructura, generando un triplete como señal. Se conocen como carbonos α -, β -, y γ -, a los carbonos unidos a uno, dos y tres enlaces de distancia del carbono carbonílico respectivamente; con esta información, podemos analizar que los hidrógenos de la posición α -, acoplan con el H del carbonilo y con los hidrógenos de β -, formando un triplete de dobletes. Los demás hidrógenos metilénicos, se ven como multipletes a los desplazamientos que muestra la tabla, y por último, los tripletes que generan los metilos terminales de las dos estructuras se

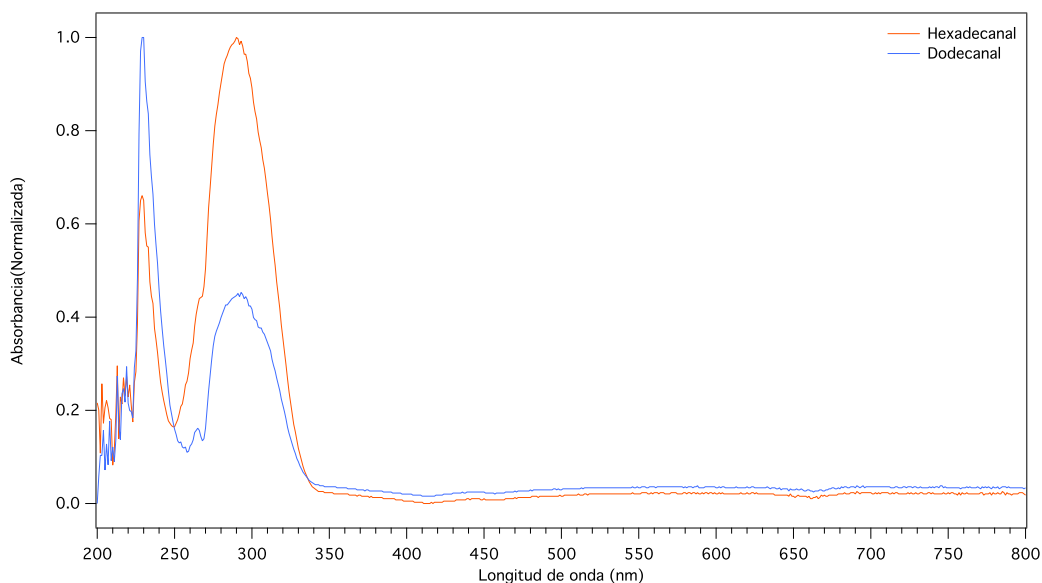
aprecian en 0.90 ppm aproximadamente.

Tabla 6. Comparación de los desplazamientos químicos del dodecanal y el hexadecanal

Compuesto	Señal ^1H	Región (ppm)	Señal ^{13}C	Región (ppm)
 8	H (C=O)	9.78	C (C=O)	203.1
	2H, α -	2.43	C, α -	43.89
	2H, β -	1.54	C, β -	31.91
	16H	1.26	C, γ -	31.88
	3H	0.88	-CH ₃	14.10
 10	H (C=O)	9.78	C (C=O)	203.2
	2H, α -	2.42	C, α -	43.93
	4H, β - y γ -	1.55	C, β -	31.93
	22H	1.26	C, γ -	31.88
	3H	0.90	-CH ₃	14.11

De forma análoga, se registran en la tabla las señales características de los carbonos en ambas estructuras. Se observan inicialmente las señales de 203.1 y 203.2 ppm que corresponden a los carbonos que constituyen los carbonilos del dodecanal y hexadecanal, respectivamente. La señal cerca a 43.90 ppm para ambos compuestos se relaciona con el carbono α - de cada aldehído el cual es adyacente al carbonilo, los carbonos que le siguen (β - y γ -) se encuentran a campos más altos por los 31 ppm como se observa en la tabla. El resto de carbonos -CH₂- para uno de los compuestos se ubica en la región entre 29.10-29.80 ppm, y los metilos se observan en 14.11 ppm. Esto prueba que efectivamente los alcoholes se oxidaron de forma completa.

Figura 17. Comparación de espectros UV-Vis del dodecanal y el hexadecanal tomados en CH_2Cl_2



La figura 17 muestra la comparación de espectros UV-Vis del dodecanal y el hexadecanal. En estos, se observa que efectivamente los 2 compuestos poseen los mismos 2 picos en 230 nm y 290 nm por lo que el grupo cromofórico responsable de estas absorciones (grupo carbonilo) se encuentra presente en todas las estructuras. La diferencia en unidades de absorbancia de los 2 máximos de absorción, puede relacionarse con el cambio de cadena alquílica en los compuestos, que ocasionará un cambio de la intensidad con la que ocurren las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$.

4.5. SÍNTESIS DEL ALDEHÍDO AROMÁTICOS 2,4-BIS(OCTILOXI)BENZALDEHÍDO

Para obtener el aldehído aromático final, primero se sintetizó el compuesto 1,3-bis(octiloxi) benceno de acuerdo a reportado en la literatura.⁴⁶

Al analizar por espectroscopía IR el 1,3-bis(octiloxi)benceno **13** (ver anexo G) se observa en su espectro una señal de intensidad media en 2954 cm^{-1} correspondiente a la tensión asimétrica del $-\text{CH}_3$ y 2 señales de alta intensidad ubicados en 2918 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} que corresponden a la tensión asimétrica y simétrica de los metilenos respectivamente. A su vez, se aprecia una señal muy débil en 3090 cm^{-1} que se relaciona con el estiramiento C—H del anillo aromático. Dentro de la región de la huella dactilar del IR, se registra una señal en 1460 cm^{-1} la cual corresponde a la flexión asimétrica (δ_{as}) dentro del plano de los metilenos, y dos señales ubicadas en 762 cm^{-1} y 720 cm^{-1} que se relacionan con flexiones fuera del plano (γ) de un benceno meta-disustituido.

El análisis por RMN permite observar con gran detalle señales aromáticas que confirman la disustitución tipo -meta, y señales asociadas a las cadenas alquílicas agregadas al sistema

molecular. El espectro RMN de ^1H registrado en la figura 18 muestra un triplete en 7,15 ppm con integral 1 que corresponde al protón aromático en posición α con respecto a ambas cadenas alquílicas y dos multipletes cuya integración completa es de 3H y que están designados como b y c en la estructura del compuesto dentro del espectro. Quizás la señal más importante en la del triplete que se ve en 3,93 con integral 4H, ya que esto determina que los átomos de oxígeno si reaccionaron con el bromooctano alquilando la estructura. El resto de señales de hidrógenos de las cadenas alquílicas se registran en el espectro. De forma análoga, se analizó el espectro de ^{13}C del compuesto y se identificaron las señales de cada uno de los carbonos de la estructura.⁴⁶ (ver figura 19).

Figura 18. Espectro RMN de ^1H del 1,3-bis(octiloxi)benceno

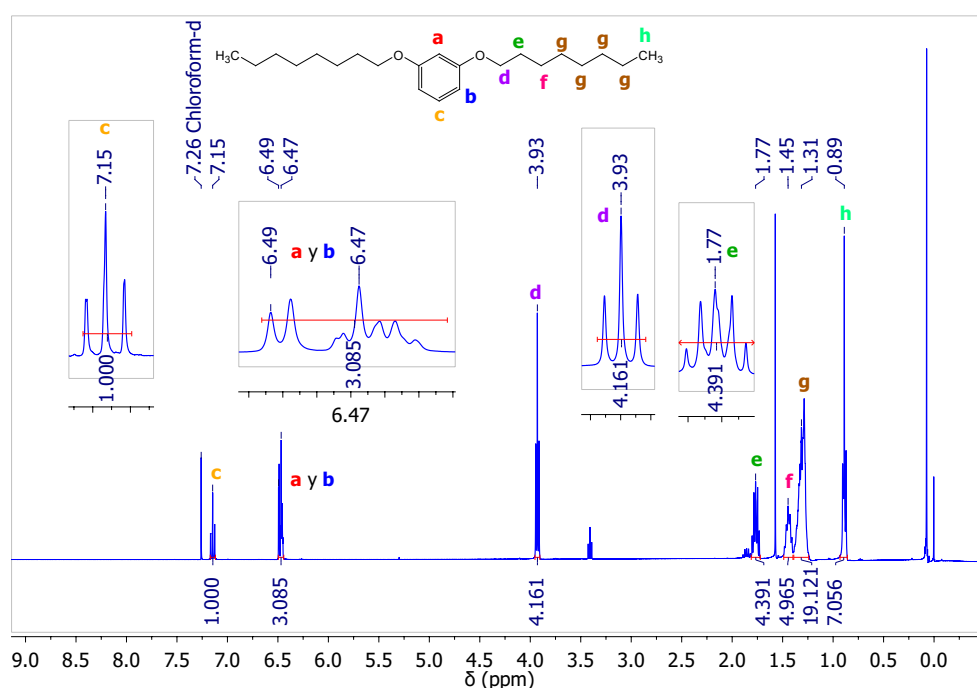
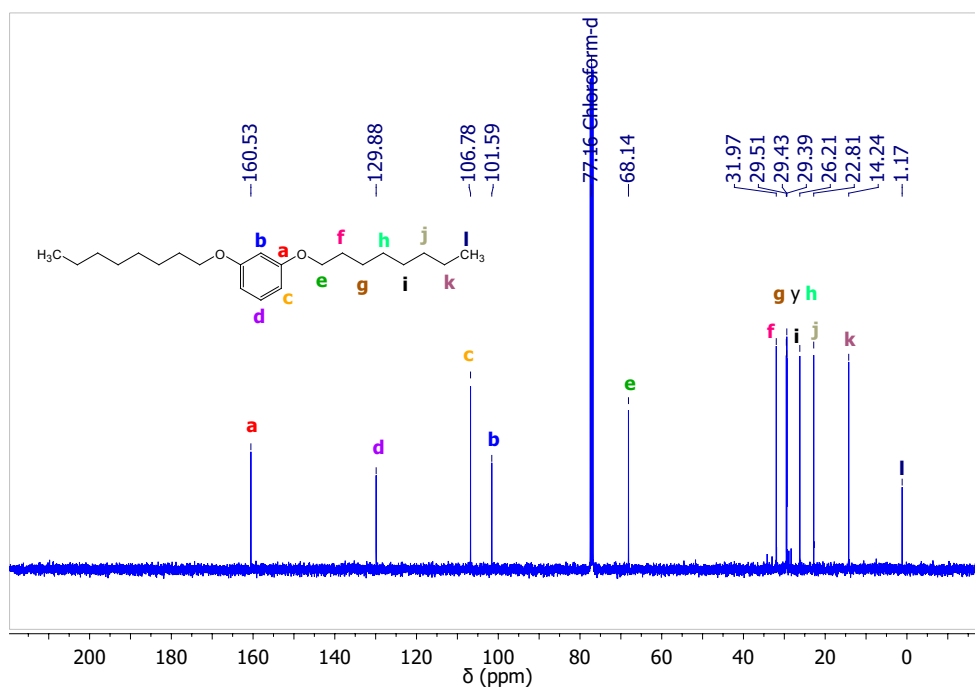


Figura 19. Espectro RMN de ^{13}C del 1,3-bis(octiloxi)benceno



Continuando con la metodología, se realizó la formilación del compuesto anterior (ver anexo H) de acuerdo a lo reportado por.⁸ Las señales características del 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído se muestran en la tabla 5, allí se observan las tensiones asimétricas (ν_{as}) y simétricas (ν_s) de los metilenos que constituyen las cadenas alquílicas, la vibración de estiramiento del carbonilo que confirma en efecto la estructura del aldehído, y 3 señales entre 1022 - 1161 dentro del plano relacionadas con la trisustitución en del anillo aromático del tipo 1:2:4. El espectro IR del compuesto se muestra en el anexo H.

El espectro de ^1H del 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído (figura 20) permite confirmar no solo la presencia del carbonilo del grupo aldehídico sino también que la estructura del anillo aromático trisustituido sea de la forma 1:2:4. Allí se registra un singlete de integral 1H en 10.32 ppm correspondiente al hidrógeno del carbonilo aldehídico, también se registra la señal del protón **d** (hidrógeno unido al carbono número 5 del anillo) que es orto- y para- con respecto a los grupos octiloxi- y meta con respecto al carbonilo, en esa posición este hidrógeno acopla con el hidrógeno adyacente **c** y el hidrógeno **b** viéndose como un doblete de dobletes, los hidrógenos **b** y **c** acoplan cada uno solo con **d** registrados como dobletes en 6,42 ppm y 6,52 ppm respectivamente.

Figura 20. Espectro RMN de ^1H del 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído

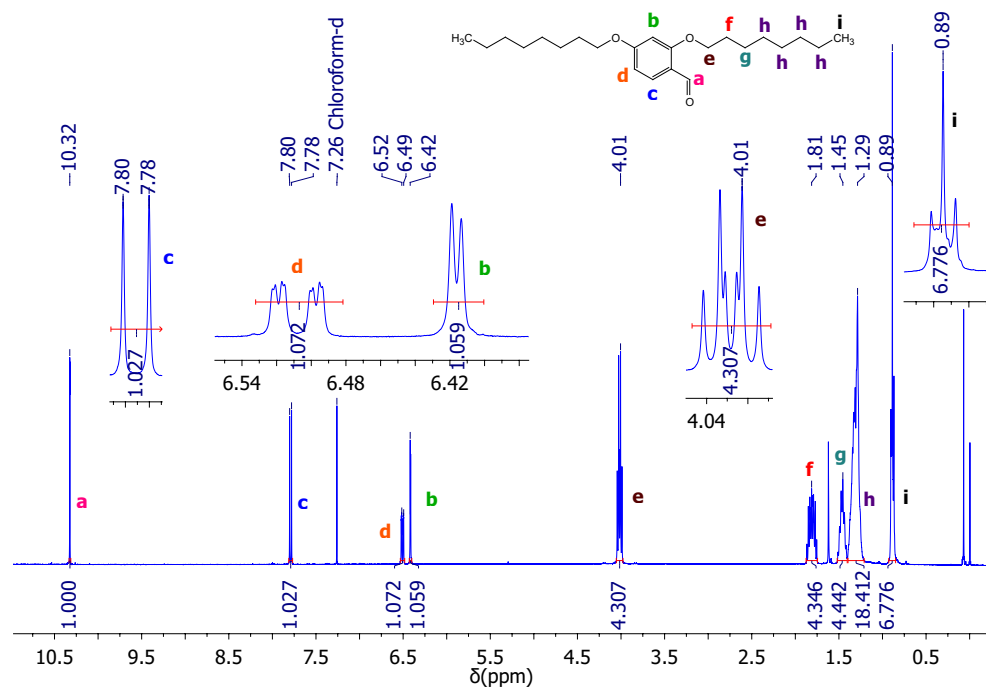
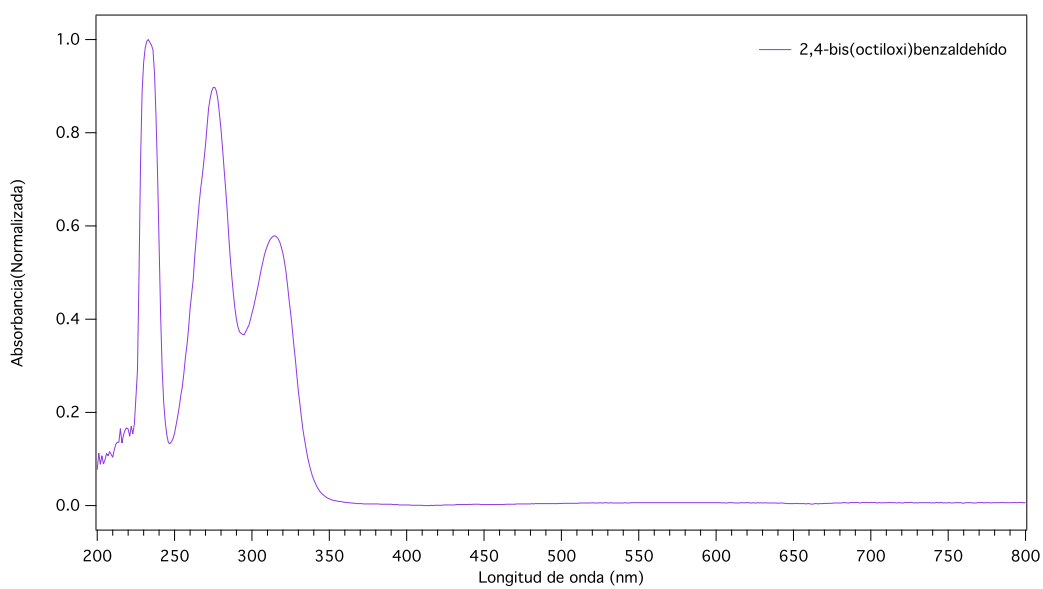


Figura 21. Comparación de espectros UV-Vis de los aldehídos alifáticos tomado en CH_2Cl_2



4.6. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS E IDENTIFICACIÓN DE SEÑALES DE 1,3-CD POR ESPECTROSCOPIA RMN

Inicialmente, discutiremos los espectros de ^1H de los asfaltenos antes y después de reaccionar. Para procesar estos espectros se tomaron 8 regiones de integración de protones perteneciendo cada zona de integración a una tipología química específica de protones. Los rangos de desplazamiento químico (δ (ppm)) así como los tipos de hidrógeno son presentados en la tabla 7.⁴⁷

Tabla 7. Tipos de hidrógenos y sus respectivas regiones espectrales en RMN- ^1H

δ (ppm)	Término	Tipo de Hidrógeno
9.0 - 12.0	H ₁	Hidrógenos aldehídicos y carboxílicos
7.2 - 9.0	H ₂	Hidrógenos aromáticos unidos a carbonos aromáticos en anillos di- o poliaromáticos
6.0 - 7.2	H ₃	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos
4.5 - 6.0	H ₄	Hidrógenos olefínicos
2.0 - 4.5	H ₅	Hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo CH, -CH ₂ - y -CH ₃ , unidos a sistemas aromáticos en posición α . También pueden aparecer los grupos -OH y -SH
1.5 - 2.0	H ₆	Hidrógenos nafténicos tipo -CH ₂ -, β a sistemas aromáticos
1.0 - 1.5	H ₇	Hidrógenos parafínicos, β a sistemas aromáticos, terminación alquilo
0.1 - 1.0	H ₈	Hidrógenos parafínicos tipo -CH ₃

Figura 22. Espectro RMN de ^1H de los asfaltenos antes de la reacción de 1,3-CD

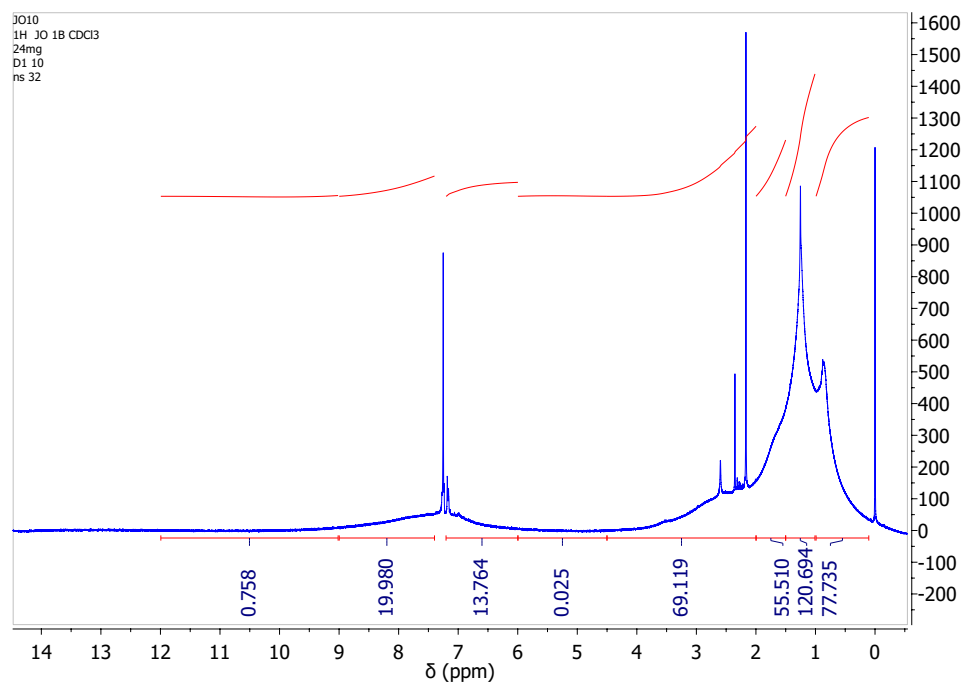
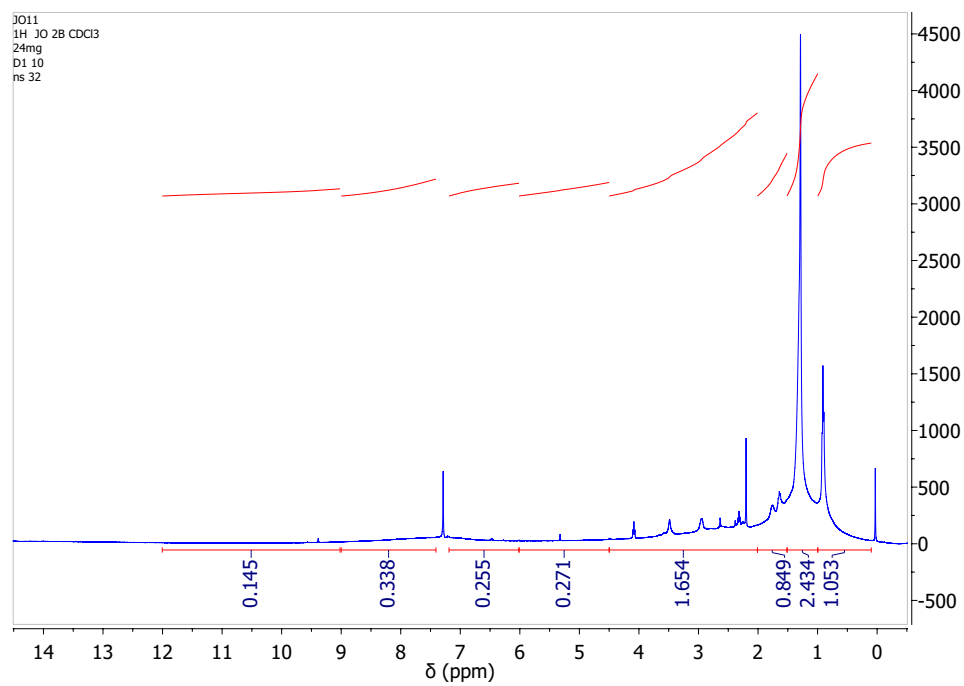


Figura 23. Espectro RMN de ^1H de los asfaltenos después de la reacción de 1,3-CD



En las figuras 22 y 23 se muestran los espectros de ^1H ya procesados de los asfaltenos antes y después de reaccionar. En cada uno de los espectros se integraron las regiones de los 8 tipos de hidrógeno y se calcularon sus composiciones porcentuales tal como se muestra en la figura 25. Al superponer ambos espectros (ver figura 24) se observa un aumento de señales en la región de 2,0 - 5,5 la cual corresponde a hidrógenos nafténicos que para este caso de 1,3-CD correspondería a los $-\text{CH}_2-$ de los anillos pirrolidínicos formados. En la literatura existen reportes de fulleropirrolidinas, grafenos y PAHs que presentan señales características de estos mismos sistemas pirrolidínicos en esta zona.^{8,48,49}

Por otra parte, la figura 25 muestra un incremento en el porcentaje de protones H_4 y H_5 los cuales cubren la región discutida de las señales de este tipo de $-\text{CH}_2-$, esto también indica que la reacción de cicloadición 1,3-dipolar (reacción de Prato) efectivamente ocurrió. La disminución en H_8 y el incremento en H_7 puede representar un desplazamiento químico a campos bajos debido al efecto que ejerce el átomo de nitrógeno sobre los grupos alquílicos (cadena de 6C unida al nitrógeno aportada por la *N*-hexilglicina y cadena de 12C aportada por el dodecanal) presentes en la estructura pirrolidínica formada. También se registra una disminución en el porcentaje de hidrógenos aromáticos (H_2 y H_3), esto probablemente ocurre por la nueva distribución porcentual de las 8 regiones de hidrógenos generada por la adición de la *N*-hexilglicina y el dodecanal, a su vez, cuando la reacción tiene lugar, los carbonos de los dipolarófilos aportados por los asfaltenos adquieren una nueva hibridación sp^3 por lo cual los hidrógenos unidos a esos carbonos, ya no aparecerán en la zona aromática sino que se desplazarán a zonas alifáticas.

Tal como se observa, hay un aumento en el porcentaje de carbonos nafténicos (amarillo) y parafínicos (gris) debido a los cicloaductos pirrolidínicos formados con los anillos aromáticos fusionados de los asfaltenos y a las cadenas alquílicas de C6 y C12 de los precursores respectivamente. Este aumento porcentual para ambas regiones se suma a las demás evidencias que indican el curso de la reacción planteada.

Figura 24. Comparación de espectros RMN de ^1H de los asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD

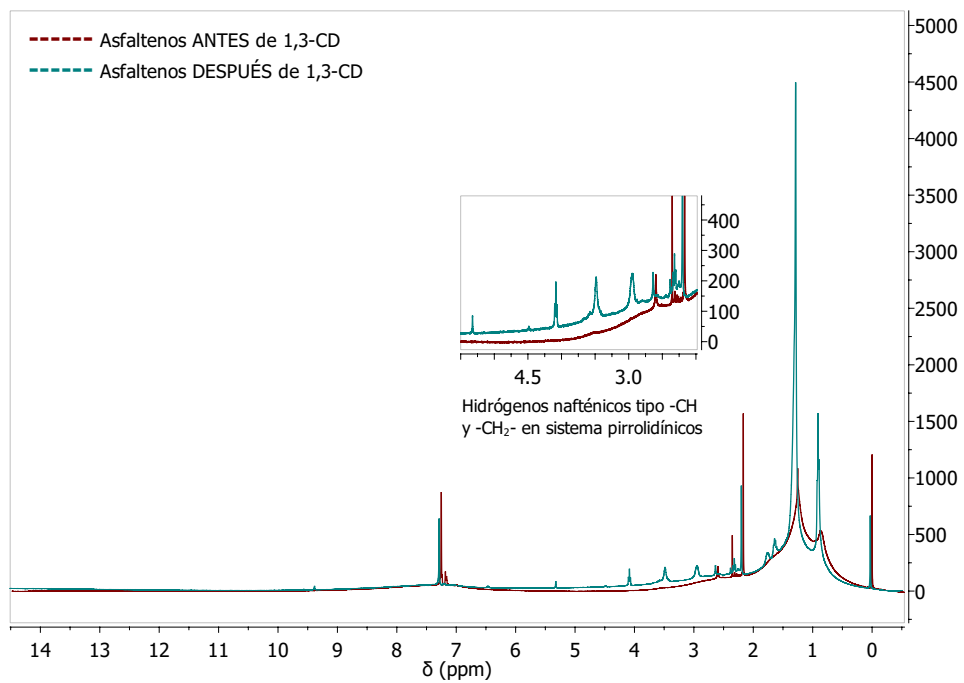
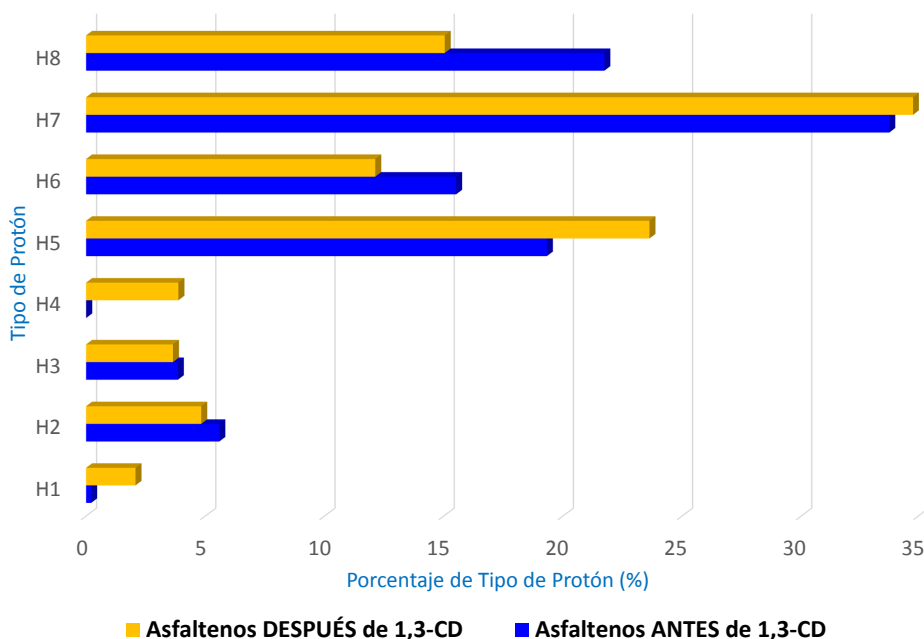


Figura 25. Comparación de los % de tipos de ^1H presentes en asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD



Al igual que los espectros de protón, los espectros de ^{13}C (ver figuras 26 y 27) de los asfaltenos antes y después de reaccionar fueron procesados integrando regiones de 11 tipos de carbonos como se registra en la tabla 8.⁴⁷ Los experimentos de RMN DEPT 135 permiten observar señales de CH y CH_3 por encima del eje x (desplazamiento químico) y señales de CH_2 por debajo del eje. En la figura 28 se superponen los espectros DEPT 135 de los asfaltenos antes y después de la reacción, allí se observa un aumento en las señales de $-\text{CH}_2-$ (por debajo del eje x) dentro de la zona de 45 a 75 ppm que caen dentro del rango de los metilenos pirrolidínicos de fullerenos, grafenos y PAHs. Las nuevas señales que aparecen entre 18 y 27 ppm (debajo del eje x) corresponden a los grupos alquílicos de las cadenas de C6 y C12 presentes en las estructuras pirrolidínicas. A su vez, en el cuadrante de valores positivos de intensidad (por encima del eje x) se observa un aumento considerable en la señal de 14 ppm relacionada con los $-\text{CH}_3$ de las cadenas alquílicas. Estas diferencias en los espectros DEPT 135 de los asfaltenos permiten confiar con una alta probabilidad que la reacción de Prato entre la *N*-hexilglicina, el dodecanal y los asfaltenos se está llevando a cabo.

Tabla 8. Tipos de carbonos y sus respectivas regiones espectrales en RMN-¹³C

δ (ppm)	Término	Tipo de Carbono
190.0 - 220.0	C ₁	Carbonos aldehídicos y cetónicos
178.0 - 190.0	C ₂	Carbonos quinolínicos
160.0 - 178.0	C ₃	Carbonos carboxílicos
137.0 - 160.0	C ₄	Carbonos aromáticos no protonados
129.2 - 137	C ₅	Carbonos aromáticos ligados a grupos metílicos y puentes entre anillos aromáticos
79.0 - 129.2	C ₆	Carbonos aromáticos olefínicos protonados en sistemas benzonafténicos y alquílicos, y carbonos aromáticos con puentes de tres anillos aromáticos
60.0 - 75.0	C ₇	Carbonos nafténicos y parafínicos α a OH
50.0 - 60.0	C ₈	Carbonos parafínicos terciarios -(CH) y cuaternarios (C)
21.5 - 50.0	C ₉	Carbonos parafínicos y nafténicos de tipo CH ₂ y CH
18.5 - 21.5	C ₁₀	Carbonos metilo en posición α a anillos aromáticos
3.0 - 18.5	C ₁₁	Carbonos tipo CH ₃

Figura 26. Espectro RMN de ^{13}C de los asfaltenos antes de la reacción de 1,3-CD

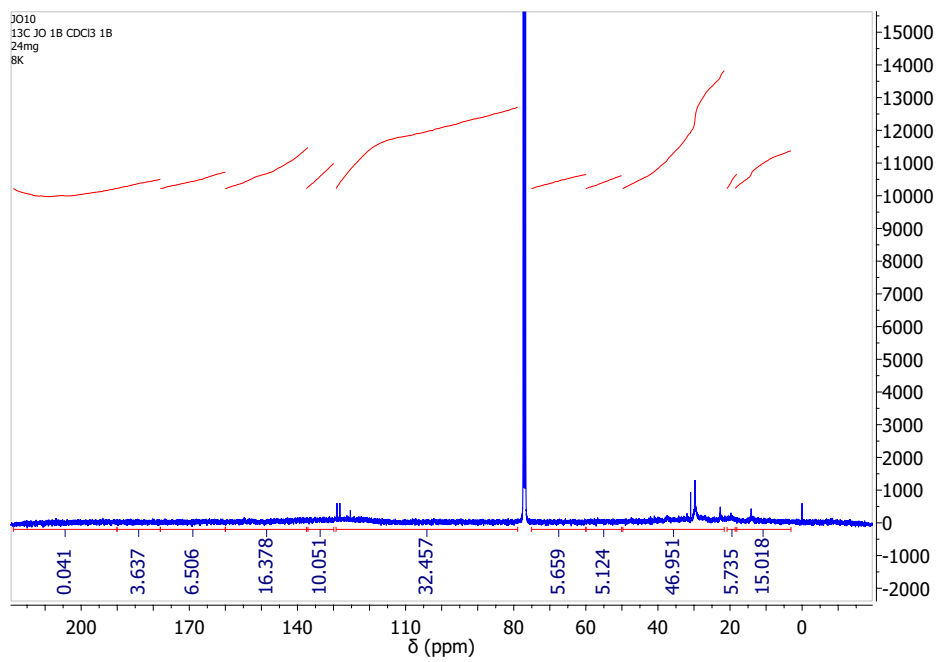


Figura 27. Espectro RMN de ^{13}C de los asfaltenos después de la reacción de 1,3-CD

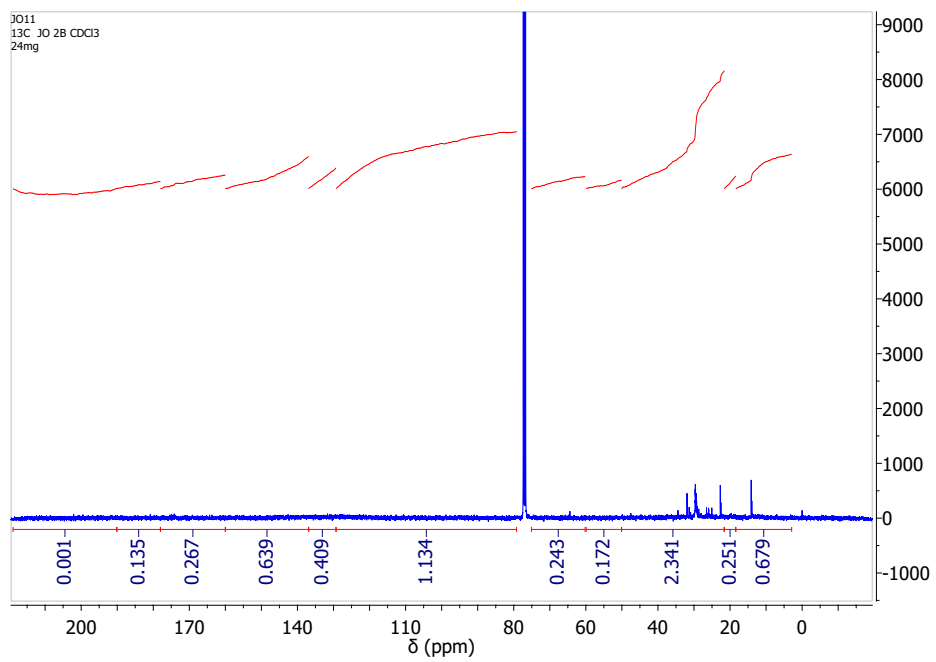


Figura 28. Comparación de espectros RMN DEPT-135 de los asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD

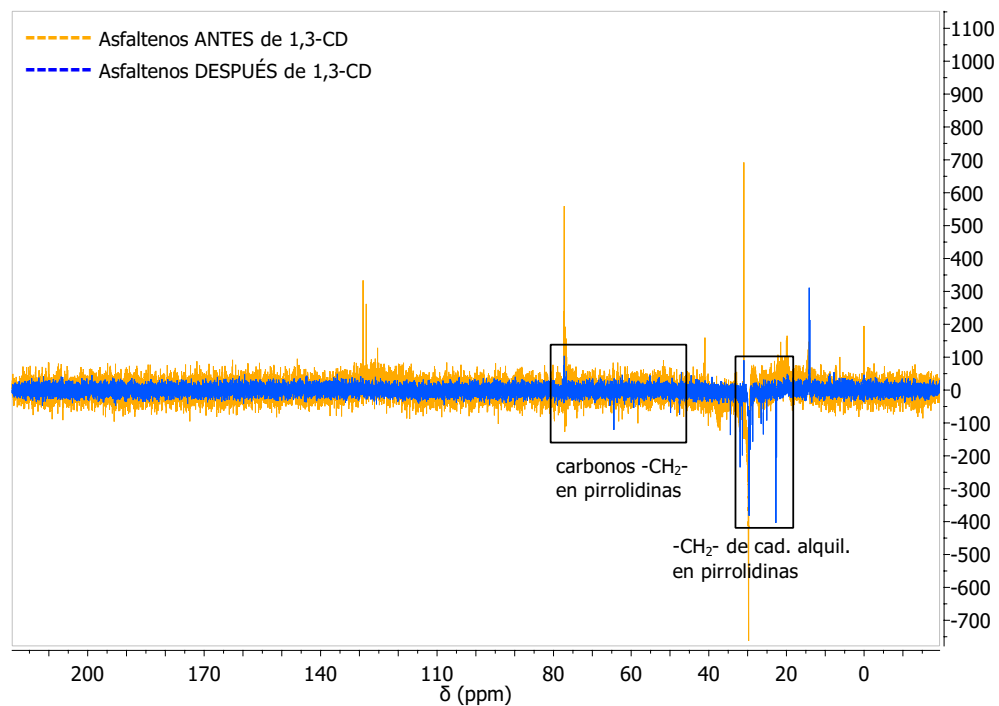
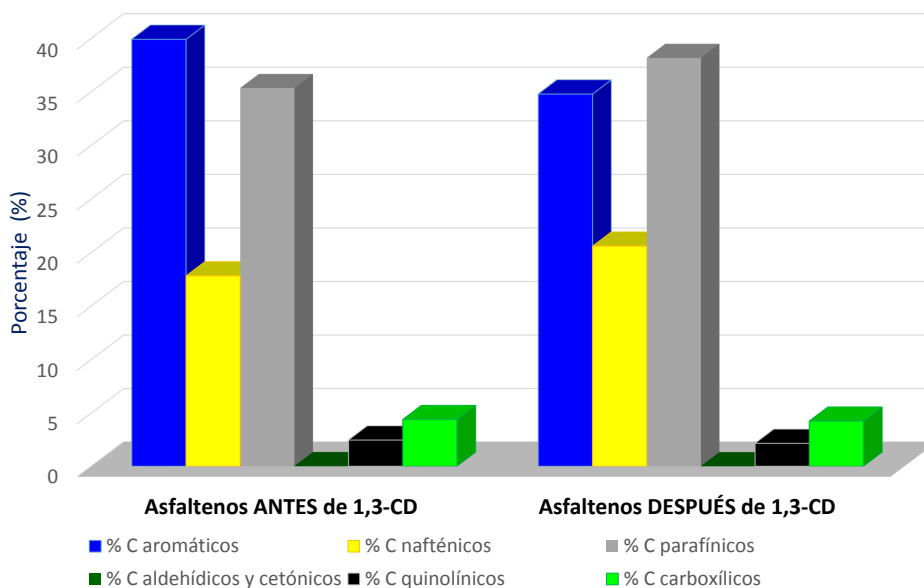


Figura 29. Comparación de los % de tipos de carbono por RMN ^{13}C presentes en asfaltenos antes y después de la reacción de 1,3-CD

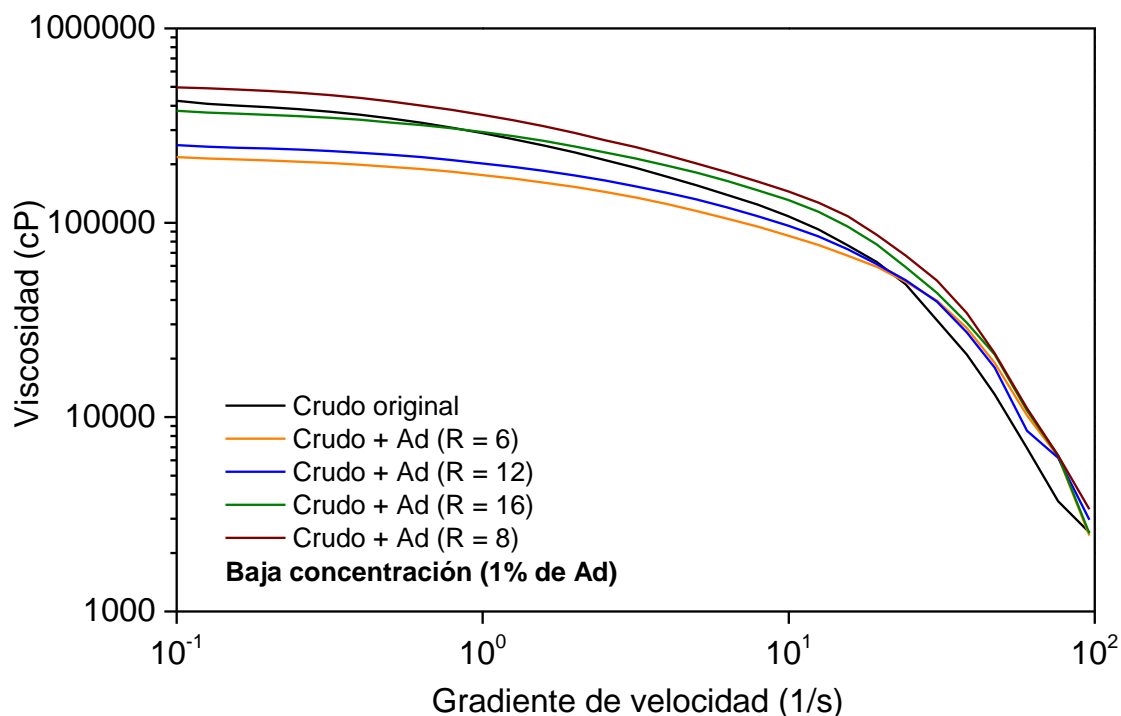


Con respecto a las regiones de integración de los tipos de carbono, para agrupar de forma más general los tipos de carbono se hicieron las siguientes relaciones: Los carbonos C_1 se asignaron como carbonos aldehídicos y cetónicos, los carbonos C_2 se asignaron como carbonos quinolínicos, los carbonos C_3 se asignaron como carbonos carboxílicos, los carbonos C_4 , C_5 y C_6 se agruparon como carbonos aromáticos, la mitad de los carbonos C_7 y C_9 se agruparon como carbonos nafténicos y los carbonos C_8 , C_{10} , C_{11} más la otra mitad de los carbonos C_7 y C_9 se agruparon como carbonos parafínicos. Esta nueva distribución de tipos de carbonos para los asfaltenos antes y después de reaccionar se registra en la figura 28.

4.7. MEDICIONES REOLÓGICAS

La reología resulta ser una gran herramienta en este trabajo de investigación, ya que permite analizar la capacidad viscoreductora de las moléculas sintetizadas sobre un fluido tan particular como lo es el crudo, especialmente el crudo pesado. A continuación, se discutirán los datos de mediciones reológicas obtenidos para el conjunto de muestras de crudo sometidas a cicloadición 1,3 dipolar (reacción de Prato) con distintas combinaciones de precursores y a distintas concentraciones de los mismos.

Figura 30. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 25 °C

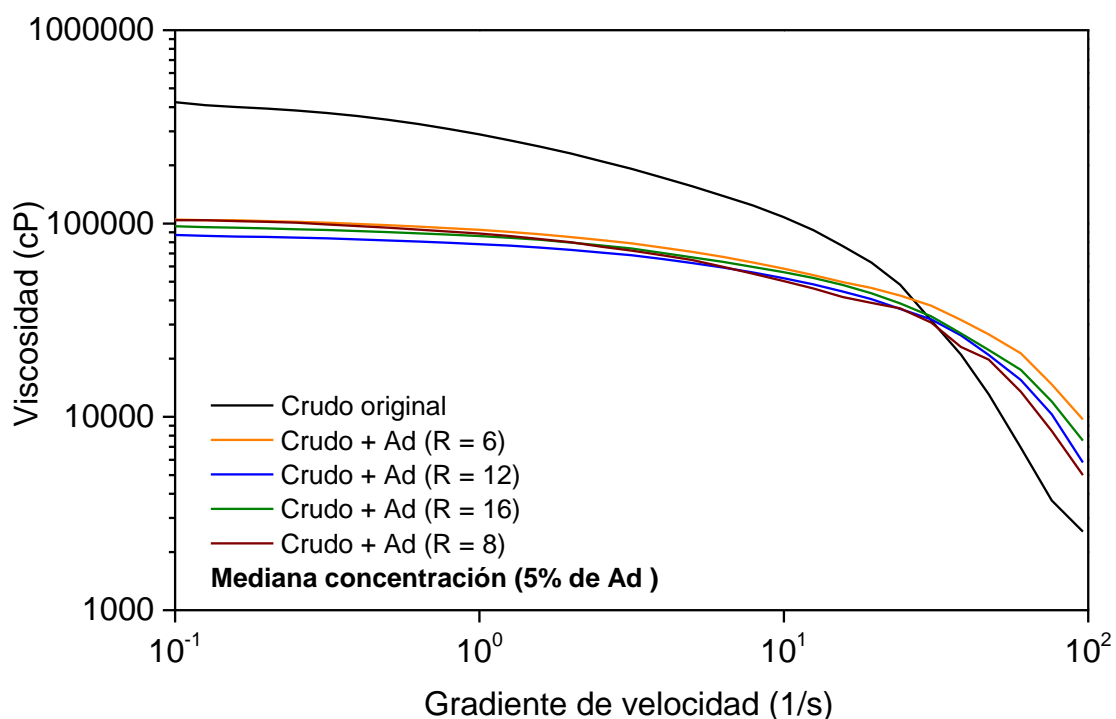


En la figura 30, se observa el comportamiento curvo del crudo original (línea negra) y de las 4 muestras de crudos con las 4 combinaciones de precursores ya definidas, todas a una concentración de 1 % en peso; se puede observar que al aumentar el gradiente de veloci-

dad disminuye la viscosidad del material petrolífero en una forma exponencial, esto permite clasificar las muestras de crudo como fluidos no newtonianos, independientes del tiempo, y de tipo pseudoplástico el cual exhibe esta propiedad.⁵⁰ A su vez, se puede apreciar que la muestra de crudo con la combinación (*N*-hexilglicina:hexanal) logró disminuir más la viscosidad del crudo original que las demás, esto pudo darse debido a que a esta concentración relativamente baja, la reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre la *N*-hexilglicina y los aldehídos aunque se llevó a cabo, no logró un efecto notable de viscoreducción en el crudo, por lo cual relacionamos los resultados de cada curva con la estructura de cada uno de los compuestos por separado.

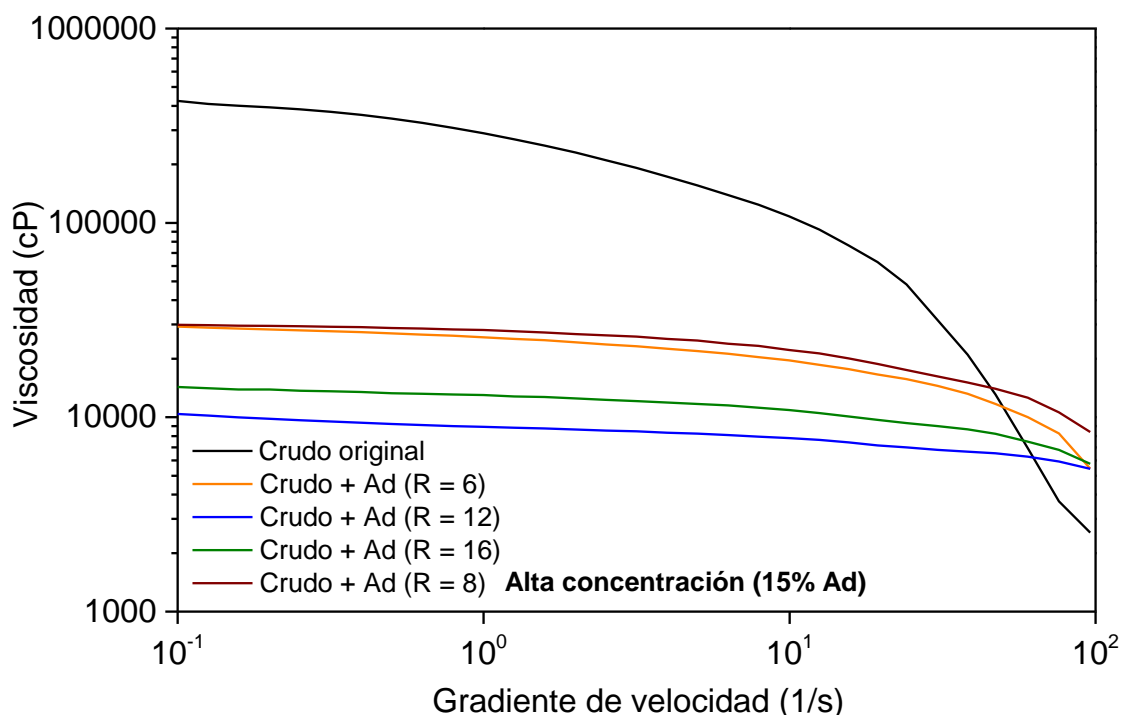
Por una parte, la *N*-hexilglicina posee dentro de su estructura una cabeza polar ($-\text{COOH}$) y una cola apolar de 6 carbonos, capaces de establecer interacciones polares con la fracción de los asfaltenos e interacciones hidrofóbicas con las cadenas alquílicas de los saturados respectivamente, no obstante, tal efecto es en cierta forma muy débil y prácticamente constante para todas las muestras, por otra parte, el orden de viscoreducción de las muestras con hexanal (línea naranja), dodecanal (línea azul) y hexadecanal (línea verde) se puede relacionar directamente con la longitud de la cadena alquílica. Los métodos convencionales de dilución utilizan con mucha frecuencia nafta, la cual es un mezcla líquida de compuestos de la serie de los alcanos (generalmente pentano, isopentano, hexano, heptano, etc) y que en gran medida se utiliza en los crudos pesados;⁵¹ estableciendo una analogía con la nafta, la muestra de crudo que contiene una cadena alquílica de 6 carbonos aportados por el hexanal disminuye más la viscosidad por su similitud estructural a la nafta, a medida que esta cadena aumenta como en el caso de la cadena alquílica de 12 y 16, estas estructuras logran un solapamiento hidrofóbico más efectivo con las cadenas saturadas presentes en el crudo y por ende, se aumenta la cohesión molecular ejerciendo una mayor resistencia a fluir, es decir, aumentado su viscosidad.

Figura 31. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 25 °C



En esta segunda gráfica, al aumentar la concentración de aditivos dentro del crudo, se observa un mayor efecto de viscoreducción por parte de cada una de las mezclas de aditivos en el crudo; en este punto, se aprecia un mayor efecto de viscoreducción debido a que la *N*-hexilglicina y los aldehídos generan vía condensación descarboxilativa (ver anexo C) iluros de azometino (ver tabla 1), que posteriormente, llevan a cabo la reacción de cicloadición 1,3-dipolar (reacción de Prato) con una parte de los anillos aromáticos fusionados (FAR, *Fused Aromatic Rings*) de los asfaltenos, permitiendo así, inhibir la fracción de asfaltenos dentro del crudo lo cual se refleja en la disminución de la viscosidad. Al detallar la inclinación de estas nuevas curvas con respecto a sus análogas en el experimento anterior, se puede apreciar una variación en la tipología del crudo ya que éstas líneas tienden a ser un poco más rectas, eso permite deducir que la organización molecular del crudo está comenzando a cambiar y lo podemos percibir por cambios en la propiedad macroscópica de la viscosidad.

Figura 32. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 25 °C

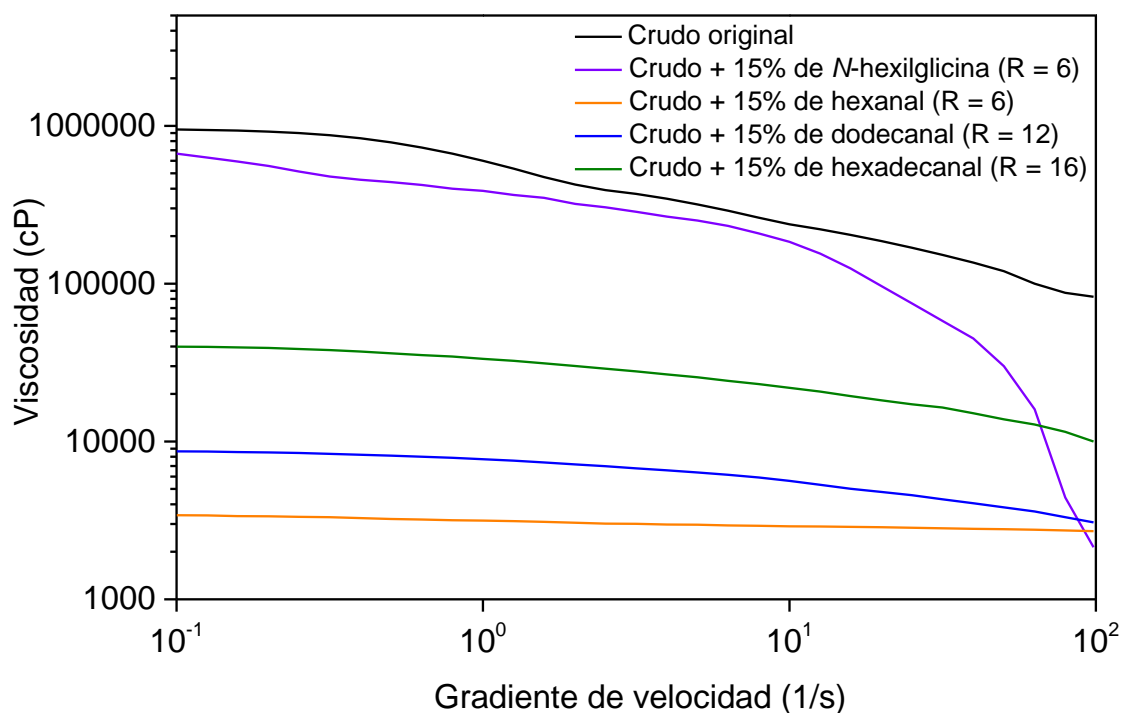


Al analizar los últimos resultados del comportamiento reológico de las muestras de crudo a alta concentración de aditivos y 25°C (ver figura 32), se vuelve evidente un mayor efecto de viscoreducción logrado por cada una de las mezclas utilizadas, y una mayor separación entre las curvas por el efecto que cada combinación ejerce sobre el crudo. En este caso, podemos observar plenamente el efecto de la reacción sobre la viscosidad de las muestras de crudo. Se puede confiar en que se llevó a cabo la reacción de Prato en el crudo, ya que este posee una fracción aromática que sirve como disolvente de los precursores sintetizados y permite con la alta temperatura a la que estaban expuestos los reactores, que los iluros generados reaccionen con cualquier olefina o dipolo tipo 2π (dipolarófilos) presente en el crudo. Cabe mencionar, que los asfaltenos no son las únicas especies dentro del crudo que poseen sistemas olefínicos o tipo 2π capaces de reaccionar con los iluros de azometino, estos dipolarófilos también se pueden encontrar en la fracción de las resinas o los aromáticos, pero la reducción de viscosidad del crudo se puede atribuir principalmente a la reacción lograda con los asfaltenos.

Es importante recordar que los asfaltenos son policiclos aromáticos condensados que poseen ramificaciones de cadenas alquílicas a su alrededor, y que de estos no se puede asumir un modelo de solubilidad dentro de la mezcla del petróleo sino uno de dispersión coloidal debido al efecto de las resinas.²⁴ Es posible establecer una similitud entre las resinas y los iluros de azometino, porque ambos poseen cabezas polares con heteroátomos, que forman puentes de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo con las regiones FAR de los asfaltenos permitiendo estabilizarlos dentro del crudo, pero difieren, en que los iluros forman enlaces

covalentes permanentes con los anillos aromáticos fusionados (FAR) de los asfaltenos e impiden la formación de π - π *stacking* entre estos, y su subsecuente agregación y precipitación. Con respecto al orden en el cual disminuyen la viscosidad cada una de las mezclas, se puede comentar la influencia de la cadena alquílica adicionada en los asfaltenos, y su interacción con la fracción saturada del crudo; a medida que cada mezcla de precursores va reaccionando, va disminuyendo significativamente la viscosidad iniciando esta tendencia la mezcla *N*-hexilglicina:hexanal, al aumentar la longitud de la cadena se logran separar de mejor forma las micelas de los asfaltenos hasta llegar a un punto de viscosidad mínima logrado por la mezcla *N*-hexilglicina:dodecanal, después, el uso de cadenas alquílicas mayores a R=12 también logra una separación efectiva de las micelas de los asfaltenos, pero estas cadenas se solapan con mayor efectividad con cadenas parafínicas del crudo disminuyendo menos la viscosidad.

Figura 33. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 compuestos sintetizados en concentración 15 % en peso a 25 °C

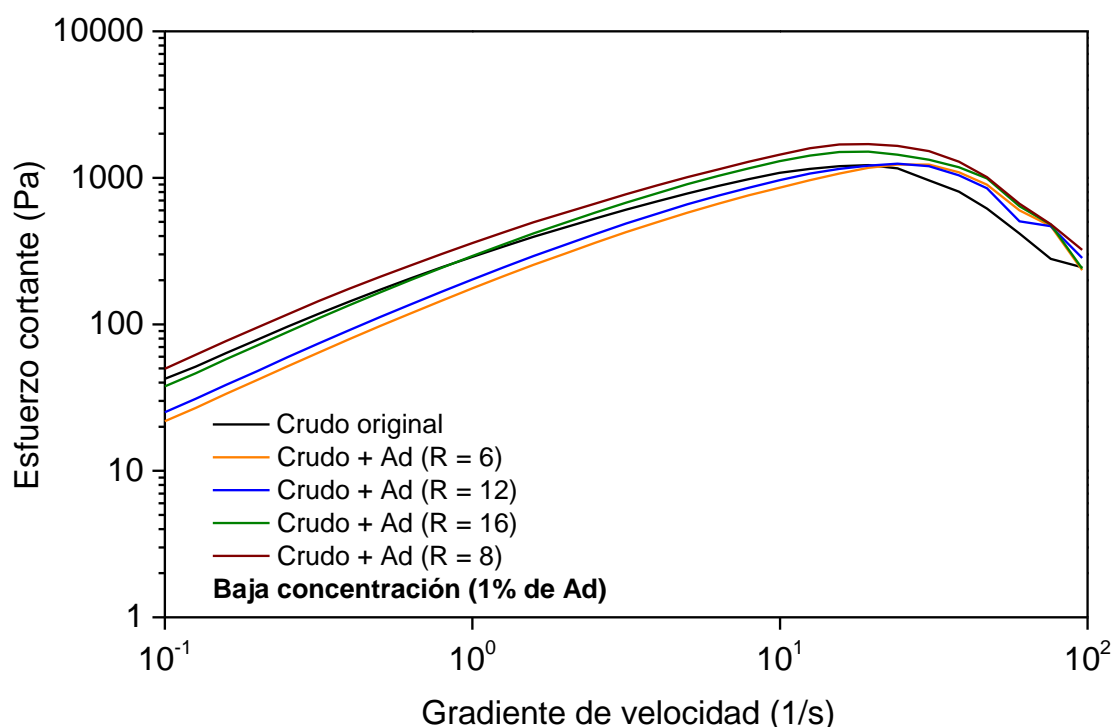


Un argumento que también puede justificar, la significativa reducción de viscosidad de las muestras de crudo a alta concentración de aditivos por el efecto de la 1,3-CD, son los datos proporcionados por la figura 33. En este experimento, 4 muestras de crudo se hicieron reaccionar con *N*-hexilglicina, hexanal, dodecanal y hexadecanal por separado al 15 %, para evaluar su efecto bajo las mismas condiciones de reacción, En la gráfica, se observa que el aditivo que más redujo la viscosidad del crudo fue el hexanal, que se registra como una línea recta (línea naranja) característica de fluidos newtonianos cuya viscosidad permanece constante con respecto al gradiente de velocidad, después por orden de viscoreducción le

siguen el dodecanal, el hexadecanal y la *N*-hexilglicina. Estos resultados pueden explicarse debido al efecto que ejerce en el caso de los aldehídos la cadena alquílica; el hexanal, al ser un compuesto líquido con una cadena de 6C posee cierta similitud a la nafta, por lo que a esa concentración (15 %) las cadenas parafínicas interactúan muy bien con la fracción de saturados del crudo haciendo que este sea más fluido, por su parte, el grupo carbonilo es capaz de realizar puentes de hidrógeno e interacciones dipolares con algunas especies del crudo, pero estas interacciones no influyen en la reducción de la viscosidad; de forma análoga, podemos explicar los resultados con el dodecanal y el hexadecanal, ya que al aumentar el número de carbonos las interacciones hidrofóbicas se hacen más fuertes y la viscosidad no disminuye tanto como con el hexanal.

Por último, podemos comentar el efecto de la *N*-hexilglicina sobre la viscosidad del crudo. La *N*-hexilglicina es un compuesto sólido cristalino con una cabeza polar que contiene un grupo carboxilo y un átomo de nitrógeno, y una cola alifática de seis carbonos, esta estructura es parecida a la de un agente surfactante, ya que se observó la formación de una pequeña capa de agua debajo de la fase del crudo. Partiendo de tal similitud, los agentes surfactantes, son capaces de demulsificar el crudo disminuyendo ligeramente su viscosidad y estabilizar la nueva interfase crudo-agua formada, no obstante, estos agentes no influyen sustancialmente sobre la propiedad de viscosidad del crudo, que es lo que ocurre en este caso.

Figura 34. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 25 °C

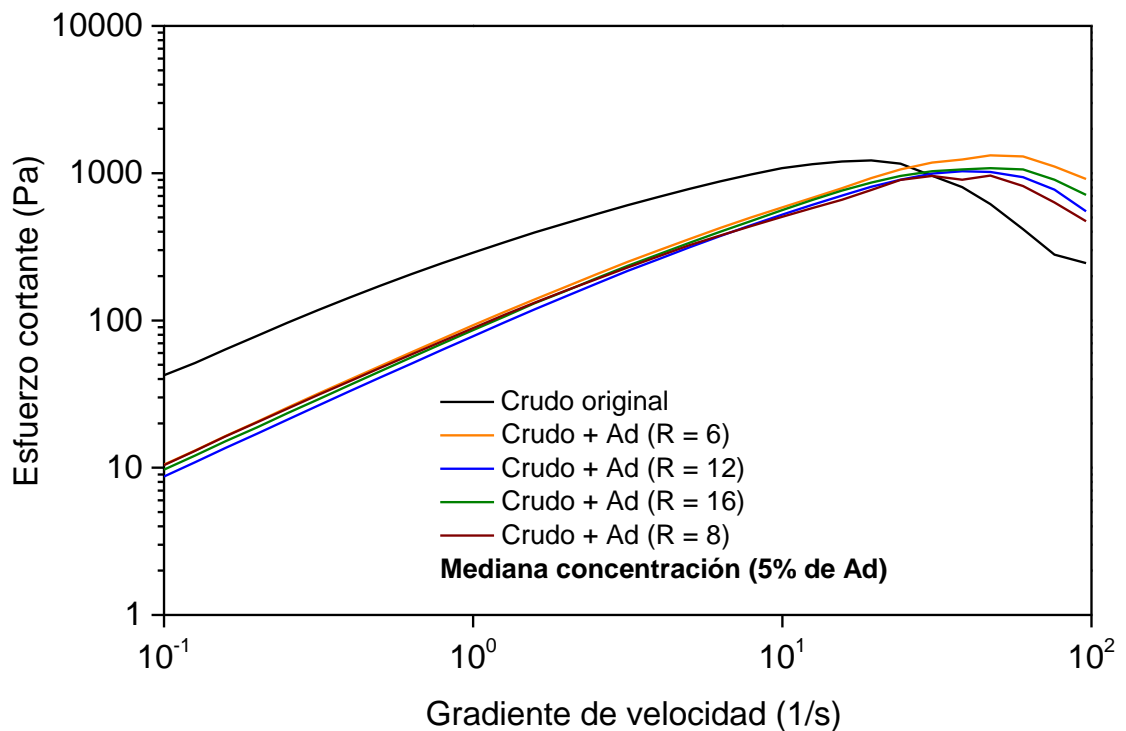


Otras gráficas que se pueden obtener a partir de los datos de reología son las de esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad. Para una mejor comprensión de estas variables se muestra la ley de Newton de la viscosidad:

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (1)$$

Donde τ es la tensión de cizalla o esfuerzo cortante medido en unidades de presión (Pa), μ es la viscosidad dinámica o absoluta medida en (centiPoise, cP) y γ es el gradiente de velocidad medido en s^{-1} .⁵² En la figura 34 se observa el crudo original (línea negra) y las 4 muestras con las 4 mezclas de precursores al 1 % (línea naranja, azul, verde y vinotinto). Se puede apreciar un comportamiento curvo en cada una de las líneas a esta concentración, porque tanto el crudo como las muestras con los aditivos poseen un comportamiento de fluido pseudoplástico como se había comentado anteriormente. Ya que la relación entre el esfuerzo cortante (τ) y el gradiente de velocidad (γ) no es directamente lineal pero si proporcional, se puede entender que cada una de las rectas pendientes a una curva conformarán el perfil de viscosidades para esa respectiva curva, y efectivamente, los valores de las rectas pendientes van disminuyendo a medida que aumenta el gradiente de velocidad tal como se ve en la figura 30. La explicación más probable acerca del orden de viscoreducción de cada una de las muestras se dio anteriormente.

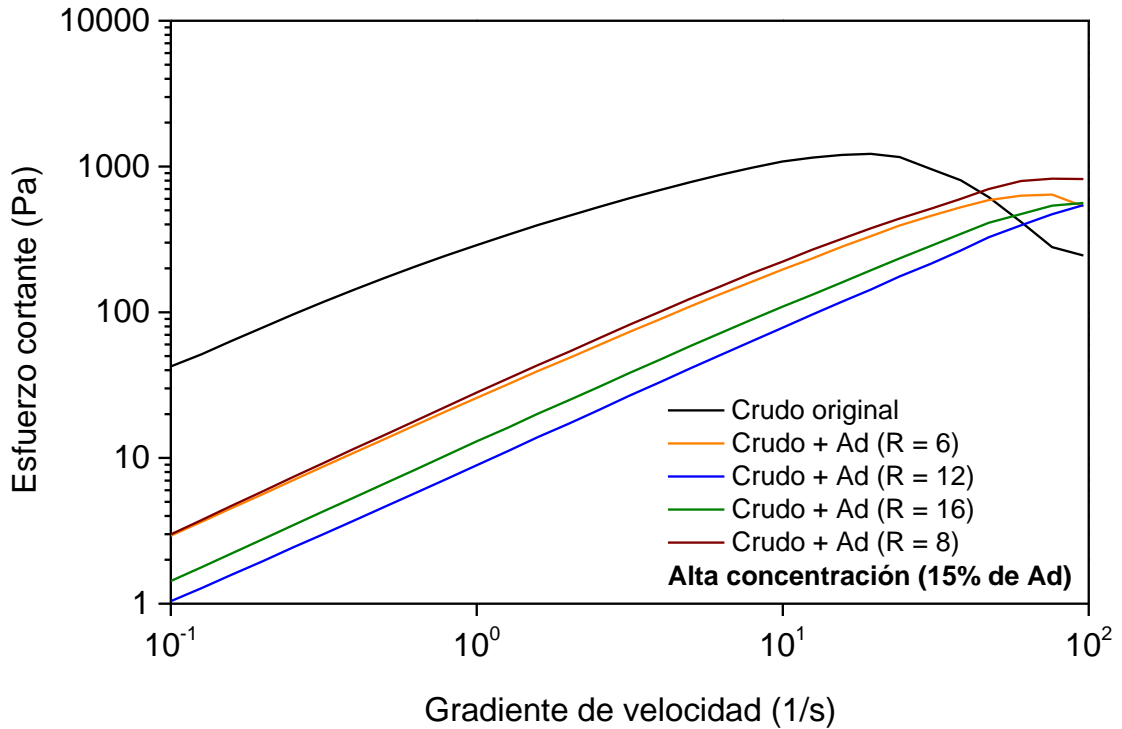
Figura 35. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 25 °C



En la figura 35 se observan los resultados del crudo original y cada una de las muestras de crudo con aditivos al 5 %. Es evidente, que las 4 curvas con las 4 mezclas de precursores

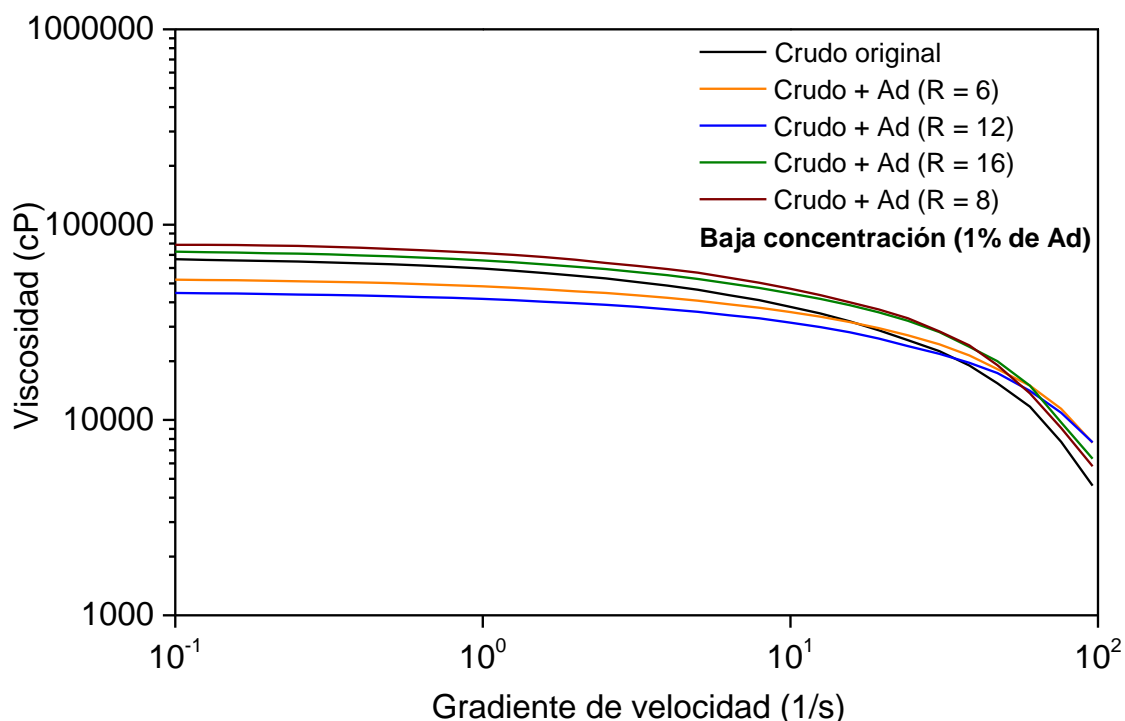
se desplazan verticalmente hacia abajo y se vuelven un poco más lineales, esto indica que a medida que aumenta la concentración de aditivos dentro del crudo, disminuyen los valores de esfuerzo cortante y los valores de viscosidad (curvas más lineales) respectivamente. En estas gráficas se conserva el mismo orden de las curvas que en las gráficas de viscosidad vs gradiente de velocidad.

Figura 36. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 25 °C



En esta última figura a 25°C se resalta la tendencia prácticamente lineal en cada una de las 4 muestras descartando los valores de esfuerzo cortante mayores a 500 Pa. Este comportamiento lineal significa que las muestras de crudo con alta concentración de aditivos (15%) ya no se comportan como fluidos pseudoplásticos sino como líquidos newtonianos, los cuales se caracterizan por tener una relación lineal entre esfuerzo cortante y gradiente de velocidad. Esto a su vez significa, que la variable viscosidad permanece constante con el gradiente de velocidad, y eso es lo que se refleja en la figura 32 donde la línea azul y verde (mezclas *N*-hexilglicina:hexanal, *N*-hexilglicina:dodecanal resp.) son casi 2 líneas rectas.

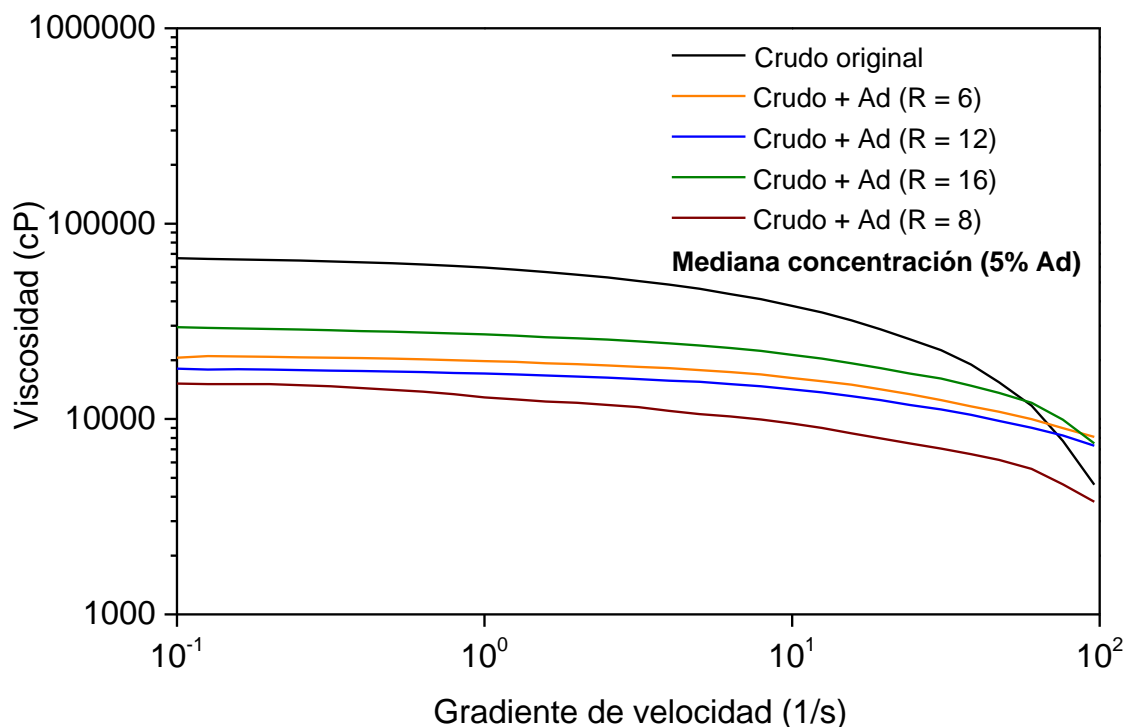
Figura 37. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 40 °C



La viscosidad es una propiedad que depende de la temperatura y que en este caso se relacionan de forma inversa y exponencial. Esto se puede comprobar en la figura 37 donde tanto el crudo original (línea negra) como las muestras con las 4 combinaciones de precursores (línea naranja, línea azul, línea verde y línea vinotinto) disminuyeron su viscosidad exponencialmente a 40 °C en comparación con las curvas análogas a 25 °C (figura 30)

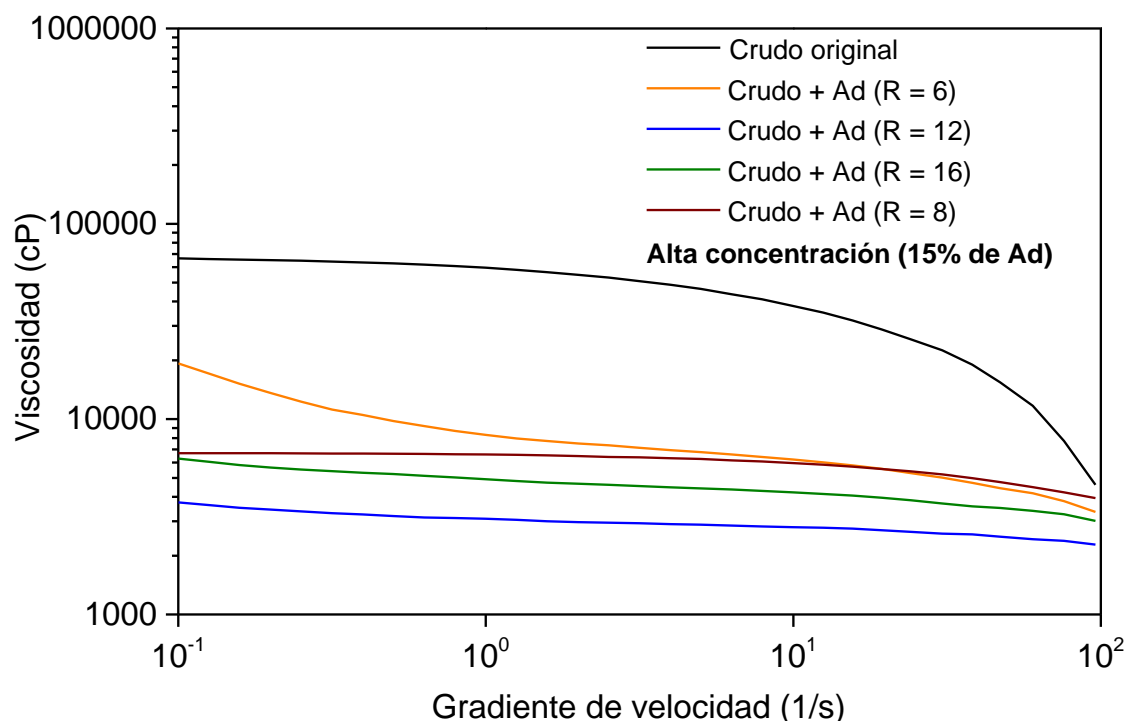
Básicamente, se puede observar el mismo comportamiento de las muestras de crudo con aditivos que a 25 °C, con la diferencia de que a 40 °C la menor viscosidad la logra la mezcla *N*-hexilglicina:dodecanal y no *N*-hexilglicina:hexanal. Al aumentar la temperatura dentro del sistema del crudo junto con los aditivos, se puede decir que se aumenta la energía cinética promedio de las moléculas, por lo cual, el iluro de azometino que contiene la cadena de 12C disminuye su efecto hidrofóbico por lo cual se mejora la fluidez de todo el crudo. Se debe tener en cuenta, que las consideraciones moleculares que se han hecho sobre el porqué una mezcla de precursores mejora o empeora más la viscosidad del crudo que otra, aunque son coherentes con la teoría y los resultados experimentales, no son premisas de absoluta certeza ya que se está trabajando con una mezcla compleja como el crudo, y cuyo comportamiento cambia con pequeñas variaciones de temperatura o presión.

Figura 38. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 40 °C



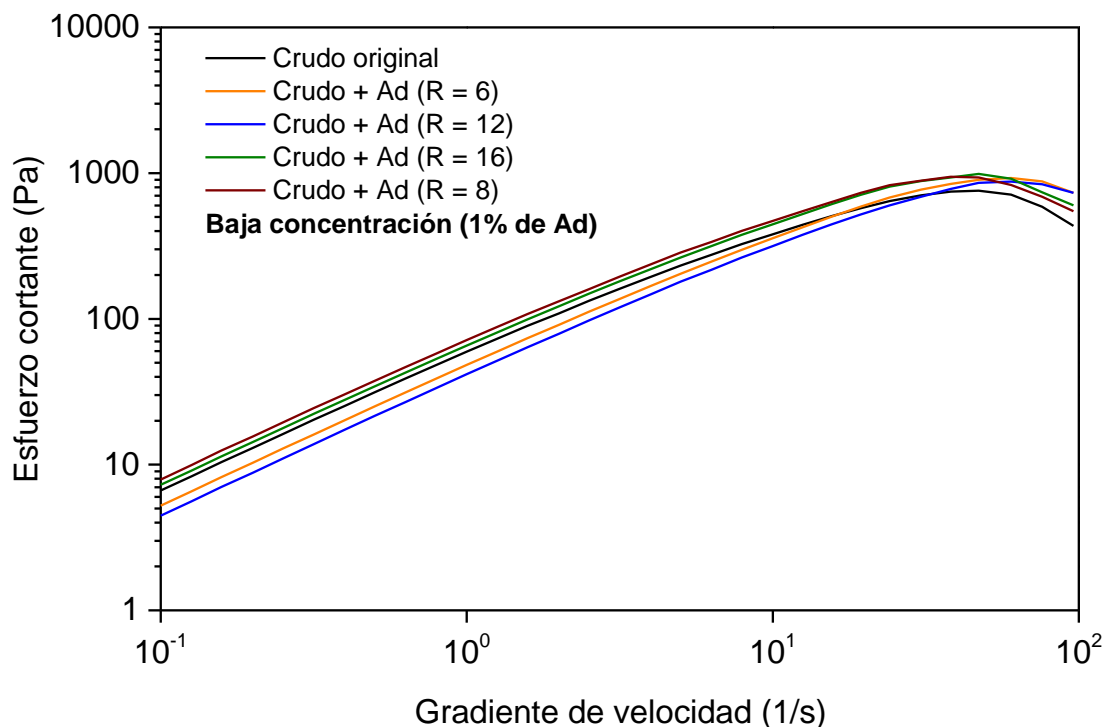
En la figura 38, se registra que las curvas de las muestras de crudo con las 4 combinaciones de precursores se han desplazado verticalmente hacia abajo y han alternado su orden, es decir, su efecto de viscoreducción sobre el crudo comparado con el experimento análogo a 25 °C en la figura 31. No es posible suministrar una explicación exacta de la variación de estos resultados, pero se puede intuir, que a esas condiciones de temperatura y concentración de aditivos, en la reacción de Prato que se está llevando a cabo el fragmento aromático del iluro de azometino aportado por la mezcla *N*-hexilglicina:2,4-bis(octiloxi)benzaldehído establece una mejor interacción con los asfaltenos o con otras fracciones del crudo permitiendo reducir en mayor grado la viscosidad.

Figura 39. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 40 °C



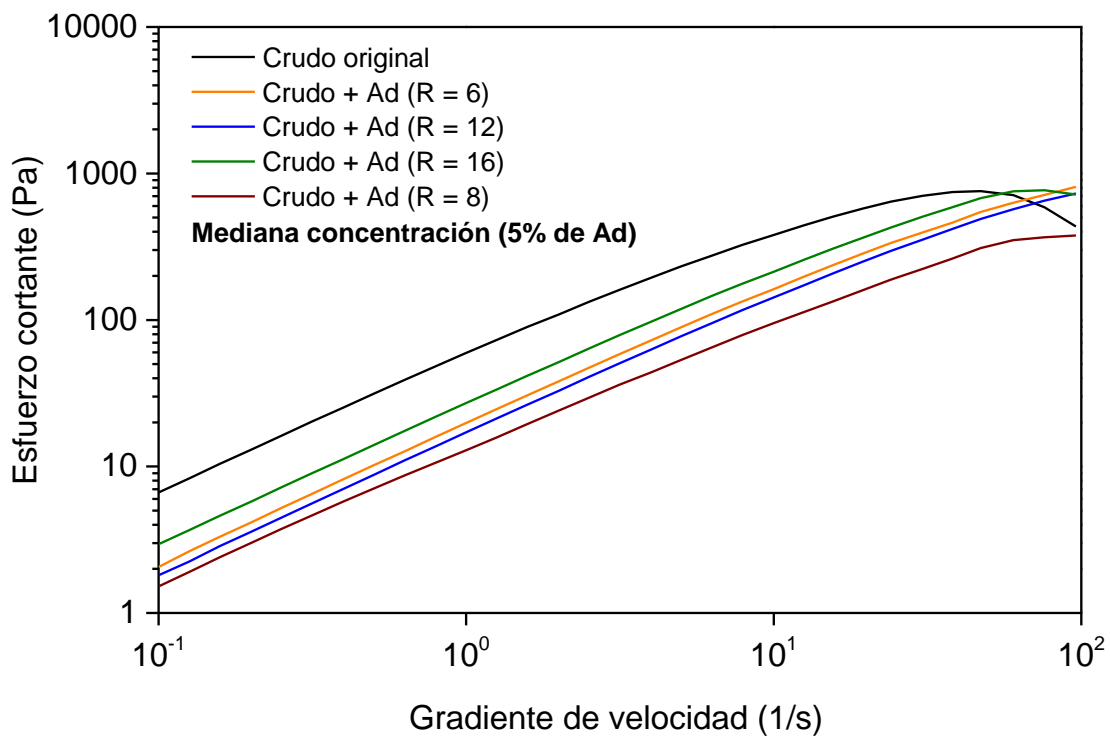
Finalmente, a altas concentraciones (15%) las 4 muestras con mezclas de precursores lograron disminuir sustancialmente la viscosidad del crudo al igual que en su experimento análogo a 25 °C. De la misma forma, la mezcla *N*-hexilglicina:dodecanal logró las viscosidades más bajas del petróleo, seguida por la mezcla *N*-hexilglicina:hexadecanal, *N*-hexilglicina:2,4-bis(octiloxi)benzaldehído y por último *N*-hexilglicina:hexanal. Es posible establecer los mismos argumentos comentados en la figura 32, las cabezas polares de los iluros de azometino reaccionan con los anillos aromáticos fusionados de los asfaltenos mientras sus colas alifáticas impiden los fenómenos de $\pi - \pi$ *stacking* o de formación de nanoagregados entre estos. A medida que la longitud de la cadena alifática aumenta, el efecto de estabilización coloidal de los asfaltenos reflejado en una menor viscosidad, se logra percibir hasta un valor de R=12 donde se minimiza la viscosidad del crudo, después, esta comienza a aumentar con cadenas alquílicas mayores de 12C como en el caso de la mezcla *N*-hexilglicina:hexadecanal. Estos resultados de viscosidad con puntos mínimos a determinada longitud alquílica, se ha reportado para fulleropirrolidinas líquidas que logran una viscosidad y punto de fusión mínimos a un determinado de R y aumentan los valores de estas propiedades a mayores y menores longitudes de cadena alquílica R.⁸

Figura 40. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 1 % en peso a 40 °C



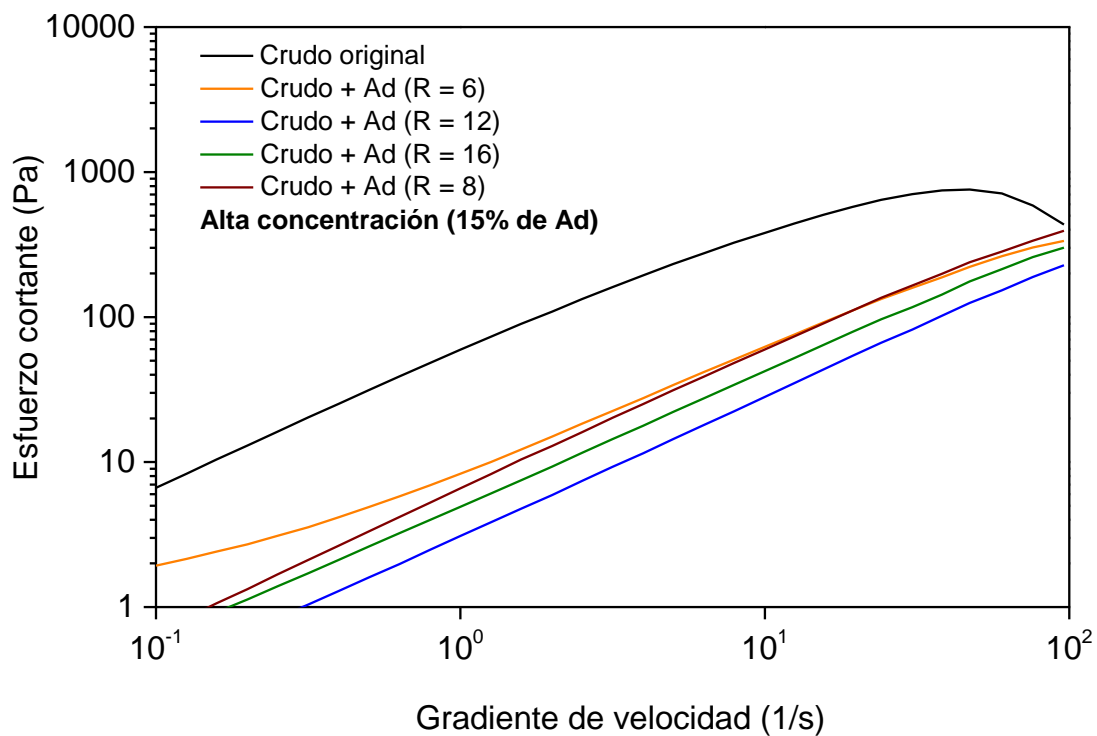
A continuación se comentarán las gráficas de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad a 40 °C. A baja concentración (1 %) se aprecia dentro de la figura 40 que las curvas de las 4 muestras de crudos con aditivos son más lineales que en la figura 34, esto se debe a que al aumentar la temperatura, eventualmente la viscosidad del crudo disminuye sin contar el efecto de los aditivos, por lo cual a 40 °C el comportamiento del crudo no es tanto como el de un fluido pseudoplástico sino que ya comienza a parecerse a un líquido newtoniano.

Figura 41. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 5 % en peso a 40 °C



En la figura 41 se muestran los resultados de mediana concentración (5 %) a 40 °C. Anteriormente, fueron expuestas algunas razones que explican el orden en el cual salen las líneas de las muestras de crudo con las distintas mezclas de compuestos. Es evidente que todas las curvas se trasladan verticalmente hacia abajo por efecto del aumento de concentración de aditivos, por otra parte, las curvas azul y naranja son las que se exhiben más rectas, en comparación y a la línea verde y especialmente a la línea vino tinto, la cual a valores medios y altos de gradiente de velocidad pierde su linealidad.

Figura 42. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad de crudo pesado con 4 tipos de aditivos en concentración 15 % en peso a 40 °C



En esta última figura, se puede apreciar la forma lineal de las curvas con las mezclas *N*-hexilglicina:dodecanal, *N*-hexilglicina:hexadecanal y *N*-hexilglicina:2,4-bis(octiloxi)benzaldehído. La linealidad para estas muestras denota que en estas el crudo posee un comportamiento de fluido Newtoniano en todo el rango de valores del gradiente de velocidad, y que a su vez se puede comprobar con la tendencia de la viscosidad de estas 3 muestras a ser un valor constante en la figura 39.

5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron la *N*-hexilglicina y 4 aldehídos, 3 de tipo alifático con cadenas de 6C, 12C y 16C, y uno aromático con estructura 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído, todos como precursores de iluros de azometino de acuerdo a lo reportado en la literatura, obteniendo un buen rendimiento de reacción para cada uno de los compuestos menos para la *N*-hexilglicina.

La caracterización estructural de los compuestos sintetizados utilizó la espectroscopía IR, resonancia magnética nuclear y espectroscopía UV-Vis, permitiendo identificar señales características en los espectros que confirman la estructura de cada compuesto.

Las mediciones reológicas muestran una significativa reducción de la viscosidad del crudo por causa de las reacciones de 1,3-CD desarrollada entre los policiclos aromáticos de los asfaltenos y los iluros de azometino generados *in situ* y las interacciones de las cadenas parafínicas de los precursores con la fracción saturada del crudo. También se concluye, que el efecto de viscoreducción es afectado directamente por la longitud de la cadena alquílica proporcionada por el iluro sintetizado, la concentración de aditivos reactantes y la temperatura.

A través de experimentos de resonancia magnética nuclear, se integraron zonas específicas de ^1H y ^{13}C , y se identificaron diferencias en espectros de asfaltenos sin reaccionar y después de reaccionar con condiciones de 1,3-CD que indican que los asfaltenos llevaron a cabo la reacción en cuestión. Esta evidencia experimental soporta que la reacción entre los asfaltenos y los compuestos sintetizados tenga lugar en el crudo y sea responsable de la reducción de viscosidad del mismo.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BP statistical Review of World energy. *BP.*, 67 Ed. 2018, págs. 9-10.
2. ALONSO-GISPert, Tatiana. Oferta potencial de petróleo: cuánto recorrido queda hasta el cénit. En: *BBVA Bank, Economic Research Department*. Enero, 2009. p. 1-11.
3. LELOUX, Jonathan. El pico del petróleo. Entenderlo. Asumirlo. Superarlo. En: *Acontecimiento*. Abril, 2011. p. 33-36.
4. Hidrocarburos. *Ministerio de Minas y Energía*, 2012. p. 1-56.
5. FERREIRA, Silas., OLIVEIRA, Antonio., PUCCIARELLI, Nicolas., TOOGE, Carlos., SOUZA, Richard. Green Products for Reducing the Viscosity of Heavy Oil. En: *Society of Petroleum Engineers*. Septiembre, 2014. pp. 1-6.
6. ABDEL-RAOUF, Manar. Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization. Croacia.: *InTech*, 2012.
7. ABARCA, Alex. Estudio del efecto de reductores de viscosidad en crudo pesado., Tesis de maestría. Quito. *Escuela Politécnica Nacional*. 2016.
8. MICHINOBU, Tsuyoshi., OKOSHI, Kensuke., MURAKAMI, Yoshihiko., SHIGEHARA, Kiyotaka., ARIGA, Katsuhiko., NAKANISHI, Takashi. Structural Requirements for Producing Solvent-Free Room Temperature Liquid Fullerenes. En: *Langmuir* 2013, 29 (17), pp. 5337-5344.
9. QUINTANA, Mildred., SPYROU, Konstantinos., GRZELCZAK, Marek., BROWNE, Wesley RUDOLF, Petra., PRATO, Maurizio. Functionalization of Graphene via 1,3-Dipolar Cycloaddition. En: *ACS Nano*. 2011, 4 (6), pp. 3527-3533.
10. KOSINOWSKI M. 2.2 Oil exploitation technologies. En: Heinloth K. (eds) *Fossil Energy Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, vol 3A. Springer, Berlin, Heidelberg.
11. SPEIGHT, James. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1999, 22 (1), pp. 3-15.
12. WALTERS, Clifford. The Origin of Petroleum. 2007 vol 1, pp. 79-101.
13. ROBINSON, Paul., HSU, Chang. Petroleum and Its Products. Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. *Springer*. 2017. pp. 13-106.
14. WAUQUIER, J. El refino del petróleo. Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación. *Díaz de Santos*. 2004.
15. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. *ASTM*. D6560-12, 2012.
16. SPEIGHT, J. The Chemistry and Technology of Petroleum. *CRC Press*. Ed 4, 2006.
17. GARY, James., HANDWERK, Glenn., Refino de petróleo: tecnología y economía. *Editorial Reverté*. Barcelona, 2003.

18. ESCOBAR, Freddy. Fundamentos de ingeniería de yacimientos. *Editorial Universidad Surcolombiana*. 2012.
19. BARRON, Jeff. Oil company additions to proved reserves in 2017 were the highest since 2013. *U.S. eia*. 2018.
20. ALBOUDWAREJ, Hussein., FELIX, Joao., TAYLOR, Shawn. La importancia del petróleo pesado. *En: Oilfield review*. 2006, 18 (2), pp. 38-59.
21. Informe de recursos y reservas - IRR 2017. *anh*. 2018.
22. Histórico de reservas probadas petróleo. *anh*. 2017.
23. ANCHEYTA, Jorge., TREJO, Fernando., RANA, Mohan Singh. Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. *CRC Press*. 2009.
24. MULLINS, Oliver., SHEU, Eric., HAMMAMI, Ahmed., MARSHALL, Alan., Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. *Springer*. 2007. pp. 270.
25. MULLINS, Oliver. The asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2011, 4. pp. 393–418.
26. GRAY, Murray., TYKWINSKI, Rik., STRYKER, Jeffrey., TAN, Xiaoli. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*. 2011, 25 (7), pp. 3125-3134.
27. MCMURRY, John. Química Orgánica. *Cengage Learning*. 7a Ed. 2008.
28. BRUCKNER, Reinhard. Organic Mechanisms: Reactions, Stereochemistry and Synthesis. *Springer*. Berlin, Heidelberg, 2010.
29. GOTHELF, Kurt., JORGENSEN, Karl. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. *Chemical Reviews*. 1998, 98 (2), pp. 863-910.
30. MAGGINI, Michele., SCORRANO, Gianfranco., PRATO, Maurizio. Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115 (21), pp 9798–9799.
31. POPOV, Alexey. Endohedral Fullerenes. Electron Transfer and Spin. Nanostructure Science and Technology. *Springer*. 2017. 328pp.
32. TSUGE, Otohiko., KANEMASA, Shuji. Recent Advances in Azomethine Ylide Chemistry. *Academic Press*. 1989, Vol 45. pp. 231 - 349.
33. MICHINOBU, Tsuyoshi., NAKANISHI, Takashi., HILL, Jonathan., FUNAHASHI, Masahiro., ARIGA, Katsuhiko. Room Temperature Liquid Fullerenes: An Uncommon Morphology of C₆₀ Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128 (32). pp 10384-10385.
34. ROY, Sujata., KISHBAUGH, Tara., JASINSKI, Jerry. GRIBBLE, Gordon. 1,3-Dipolar cycloaddition of 2- and 3-nitroindoles with azomethine ylides. A new approach to pyrrolo[3,4-b]indoles. *Tetrahedron Letters*. 2007, 48 (8). pp 1313 - 1316.

35. BRICEÑO, Mariheli. Evaluación de los reductores de viscosidad en crudos pesados de Occidente. Tesis de pregrado de ingeniería química. *Universidad Rafael Urdaneta*. Maracaibo, 2007.
36. MIADONYE, Adango., MACDONALD, Brittany. Microwave Radiation Induced Visbreaking of Heavy Crude Oil. *Journal of Petroleum Science Research*. Vol 3. 2014.
37. HAO, Hua-rui., SU, Hui-jun., CHEN, Gang., ZHAO, Jing-rui., HONG, Li. Viscosity Reduction of Heavy Oil by Aquathermolysis with Coordination Complex at Low Temperature. *The Open Fuels & Energy Science Journal*. 2015, Vol 8. pp. 93-98.
38. AFRA, Salar., NASR-EL-DIN, Hisham., SOCCI, Dan., CUI, Zheng. A Novel Viscosity Reduction Plant-Based Diluent for Heavy and Extra-Heavy Oil. *Society of Petroleum Engineers*. 2016.
39. XIA, Zhanli., LI, Yueling., LIU, Ting. Heavy oil cold production auxiliary agents. Faming Zhuanli Shenqing. 2017. 5pp.
40. TABORDA, Esteban., FRANCO, Camilo., RUIZ, Marco Antonio., ALVARADO, Vladimir., Cortés, Farid. Experimental and Theoretical Study of Viscosity Reduction in Heavy Crude Oils by Addition of Nanoparticles. *Energy & Fuels*. 2017. 33pp.
41. LARKIN, Peter. Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. *Elsevier*. 2011. 228pp.
42. WESSENDORF, Florian., GRIMM, Bruno., GULDI, Dirk., HIRSCH, Andreas. Pairing Fullerenes and Porphyrins: Supramolecular Wires That Exhibit Charge Transfer Activity. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (31). pp. 10786-10795.
43. FERRER-CASAL, Mariana ., LI, Catherine., GALIZZI, Melina., STORTZ, Carlos., SZAJNMAN, Sergio., DOCAMPO, Roberto., MORENO, Silvia., RODRIGUEZ, Juan. New insights into molecular recognition of 1,1-bisphosphonic acids by farnesyl diphosphate synthase. *Bioorganic Medicinal Chemistry*. 2014 Vol 22. pp 398-405.
44. WARDLE, Bryan. Principles of applications of Photochemistry. *Wiley*. 2009.
45. VENTAKATARAMASUBRAMANIA, V., SENTHTL KUMAR, B., SUDALAI, Arumugam. Enantioselective synthesis of guggultetrol and D-ribo-phytosphingosine tetraacetate via L-proline catalyzed sequential α -aminooxylation/Horner–Wardsworth–Emmons olefination–Sharpless asymmetric dihydroxylation strategy. *Tetrahedron: Asymmetry* 2015, Vol 26. pp. 571-576.
46. CHEN, Jiangzhao., KO, Songguk., LIU, Linfeng., SHENG, Yusong., HAN, Hongwei., LI, Xiong. The effect of different alkyl chains on the photovoltaic performance of D- π -A porphyrin-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*. 2015, 39 (5). pp. 3736-3746.
47. CADENA, Andrea. Caracterización y Comparación estructural de asfaltenos del Campo Colorado, Col-59 y Col-25. Tesis de pregrado de Química. *Universidad Industrial de Santander*. Bucaramanga. 2014.

48. PARVEEN, Abdulrazack., SUGHANYAA, Venkatesan., NAGARAJAN, Samuthira. Efficient synthesis of highly soluble and functionalized fulleropyrrolidines. *RSC Adv.* 2015 Vol 5. pp. 20351-20356.
49. CORSARO, Antonino., LIBRANDO, Vito., CHIACCHIO, Ugo., PISTARA, Venerando. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with 3,5-Dichloro-2,4,6-trimethyl- and 2,4,6-Trimethylbenzotrile Oxide. *Tetrahedron.* 1996, 52 (40). pp. 13027-13034.
50. RAMÍREZ, Juan. Introducción a la Reología de Alimentos. *Universidad del Valle.* Cali. 2006.
51. ASH, michael., ASH, Irene. Handbook of fillers, extenders and diluents. *Synapse Information Resources.* 2da Ed. 2007.
52. BARNES, Howard., FLETCHER HUTTON, John., WALTERS, Kenneth. An Introduction to Rheology. *Elsevier.* 1989. 199pp.

BIBLIOGRAFÍA

ABARCA, Alex. Estudio del efecto de reductores de viscosidad en crudo pesado., Tesis de maestría. Quito. *Escuela Politécnica Nacional*. 2016.

ABDEL-RAOUF, Manar. Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization. Croacia.: *InTech*, 2012.

AFRA, Salar., NASR-EL-DIN, Hisham., SOCCI, Dan., CUI, Zheng. A Novel Viscosity Reduction Plant-Based Diluent for Heavy and Extra-Heavy Oil. *Society of Petroleum Engineers*. 2016.

ALBOUDWAREJ, Hussein., FELIX, Joao., TAYLOR, Shawn. La importancia del petróleo pesado. *En: Oilfield review*. 2006, 18 (2), pp. 38-59.

ALONSO-GISPERS, Tatiana. Oferta potencial de petróleo: cuánto recorrido queda hasta el cénit. *En: BBVA Bank, Economic Research Department*. Enero, 2009. p. 1-11.

ANCHEYTA, Jorge., TREJO, Fernando., RANA, Mohan Singh. Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. *CRC Press*. 2009.

ASH, michael., ASH, Irene. Handbook of fillers, extenders and diluents. *Synapse Information Resources*. 2da Ed. 2007.

BARNES, Howard., FLETCHER HUTTON, John., WALTERS, Kenneth. An Introduction to Rheology. *Elsevier*. 1989. 199pp.

BARRON, Jeff. Oil company additions to proved reserves in 2017 were the highest since 2013. *U.S. eia*. 2018.

BP statistical Review of World energy. *BP*, 67 Ed. 2018, págs. 9-10.

BRICEÑO, Mariheli. Evaluación de los reductores de viscosidad en crudos pesados de Occidente. Tesis de pregrado de ingeniería química. *Universidad Rafael Urdaneta*. Maracaibo, 2007.

BRUCKNER, Reinhard. Organic Mechanisms: Reactions, Stereochemistry and Synthesis. *Springer*. Berlin, Heidelberg, 2010.

CADENA, Andrea. Caracterización y Comparación estructural de asfaltenos del Campo Colorado, Col-59 y Col-25. Tesis de pregrado de Química. *Universidad Industrial de Santander*. Bucaramanga. 2014.

CHEN, Jiangzhao., KO, Songguk., LIU, Linfeng., SHENG, Yusong., HAN, Hongwei., LI, Xiong. The effect of different alkyl chains on the photovoltaic performance of D- π -A porphyrin-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*. 2015, 39 (5). pp. 3736-3746.

CORSARO, Antonino., LIBRANDO, Vito., CHIACCHIO, Ugo., PISTARA, Venerando. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with 3,5-Dichloro-2,4,6-trimethyl- and 2,4,6-Trimethylbenzotrile Oxide. *Tetrahedron*. 1996, 52 (40). pp. 13027-13034.

ESCOBAR, Freddy. Fundamentos de ingeniería de yacimientos. *Editorial Universidad Surcolombiana*. 2012.

FERREIRA, Silas., OLIVEIRA, Antonio., PUCCIARELLI, Nicolas., TOOGE, Carlos., SOUZA, Richard. Green Products for Reducing the Viscosity of Heavy Oil. En: *Society of Petroleum Engineers*. Septiembre, 2014. pp. 1-6.

FERRER-CASAL, Mariana ., LI, Catherine., GALIZZI, Melina., STORTZ, Carlos., SZAJNMAN, Sergio., DOCAMPO, Roberto., MORENO, Silvia., RODRIGUEZ, Juan. New insights into molecular recognition of 1,1-bisphosphonic acids by farnesyl diphosphate synthase. *Bioorganic Medicinal Chemistry*. 2014 Vol 22. pp 398-405.

GARY, James., HANDWERK, Glenn., Refino de petróleo: tecnología y economía. *Editorial Reverté*. Barcelona, 2003.

GOTHELF, Kurt., JORGENSEN, Karl. Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions. *Chemical Reviews*. 1998, 98 (2), pp. 863-910.

GRAY, Murray., TYKWINSKI, Rik., STRYKER, Jeffrey., TAN, Xiaoli. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*. 2011, 25 (7), pp. 3125-3134.

HAO, Hua-rui., SU, Hui-jun., CHEN, Gang., ZHAO, Jing-rui., HONG, Li. Viscosity Reduction of Heavy Oil by Aquathermolysis with Coordination Complex at Low Temperature. *The Open Fuels & Energy Science Journal*. 2015, Vol 8. pp. 93-98.

Hidrocarburos. *Ministerio de Minas y Energía*, 2012. p. 1-56.

Histórico de reservas probadas petróleo. *anh*. 2017.

Informe de recursos y reservas - IRR 2017. *anh*. 2018.

KOSINOWSKI M. 2.2 Oil exploitation technologies. En: Heinloth K. (eds) *Fossil Energy Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology)*, vol 3A. Springer, Berlin, Heidelberg.

LARKIN, Peter. Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation. *Elsevier*. 2011. 228pp.

LELOUX, Jonathan. El pico del petróleo. Entenderlo. Asumirlo. Superarlo. En: *Acontecimiento*. Abril, 2011. p. 33-36.

MAGGINI, Michele., SCORRANO, Gianfranco., PRATO, Maurizio. Addition of azomethine ylides to C₆₀: synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115 (21), pp 9798–9799.

MCMURRY, John. Química Orgánica. *Cengage Learning*. 7a Ed. 2008.

MIADONYE, Adango., MACDONALD, Brittany. Microwave Radiation Induced Visbreaking of Heavy Crude Oil. *Journal of Petroleum Science Research*. Vol 3. 2014.

MICHINOBU, Tsuyoshi., NAKANISHI, Takashi., HILL, Jonathan., FUNAHASHI, Masahiro., ARIGA, Katsuhiko. Room Temperature Liquid Fullerenes: An Uncommon Morphology of C₆₀ Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128 (32). pp 10384-10385.

MICHINOBU, Tsuyoshi., OKOSHI, Kensuke., MURAKAMI, Yoshihiko., SHIGEHARA, Kiyotaka., ARIGA, Katsuhiko., NAKANISHI, Takashi. Structural Requirements for Producing Solvent-Free Room Temperature Liquid Fullerenes. *En: Langmuir* 2013, 29 (17), pp. 5337-5344.

MULLINS, Oliver., SHEU, Eric., HAMMAMI, Ahmed., MARSHALL, Alan., Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. *Springer*. 2007. pp. 270.

MULLINS, Oliver. The asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2011, 4. pp. 393–418.

PARVEEN, Abdulrazack., SUGHANYAA, Venkatesan., NAGARAJAN, Samuthira. Efficient synthesis of highly soluble and functionalized fulleropyrrolidines. *RSC Adv.* 2015 Vol 5. pp. 20351-20356.

POPOV, Alexey. Endohedral Fullerenes. Electron Transfer and Spin. *Nanostructure Science and Technology*. *Springer*. 2017. 328pp.

QUINTANA, Mildred., SPYROU, Konstantinos., GRZELCZAK, Marek., BROWNE, Wesley RUDOLF, Petra., PRATO, Maurizio. Functionalization of Graphene via 1,3-Dipolar Cycloaddition. *En: ACS Nano*. 2011, 4 (6), pp. 3527-3533.

RAMÍREZ, Juan. Introducción a la Reología de Alimentos. *Universidad del Valle*. Cali. 2006.

ROY, Sujata., KISHBAUGH, Tara., JASINSKI, Jerry. GRIBBLE, Gordon. 1,3-Dipolar cycloaddition of 2- and 3-nitroindoles with azomethine ylides. A new approach to pyrrolo[3,4-b]indoles. *Tetrahedron Letters*. 2007, 48 (8). pp 1313 - 1316.

SPEIGHT, James. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *En: Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1999, 22 (1), pp. 3-15.

SPEIGHT, J. The Chemistry and Technology of Petroleum. *CRC Press*. Ed 4, 2006.

Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. *ASTM*. D6560-12, 2012.

TABORDA, Esteban., FRANCO, Camilo., RUIZ, Marco Antonio., ALVARADO, Vladimir., Cortés, Farid. Experimental and Theoretical Study of Viscosity Reduction in Heavy Crude Oils by Addition of Nanoparticles. *Energy & Fuels*. 2017. 33pp.

TSUGE, Otohiko., KANEMASA, Shuji. Recent Advances in Azomethine Ylide Chemistry. *Academic Press*. 1989, Vol 45. pp. 231 - 349.

VENTAKATARAMASUBRAMANIA, V., SENTHTL KUMAR, B., SUDALAI, Arumugam. Enantioselective synthesis of guggultetrol and D-ribo-phytosphingosine tetraacetate via L-proline catalyzed sequential α -aminoxylation/Horner–Wardsworth–Emmons olefination–Sharpless asymmetric dihydroxylation strategy. *Tetrahedron: Asymmetry* 2015, Vol 26. pp. 571-576.

WALTERS, Clifford. The Origin of Petroleum. 2007 vol 1, pp. 79-101.

WARDLE, Bryan. Principles of applications of Photochemistry. *Wiley*. 2009.

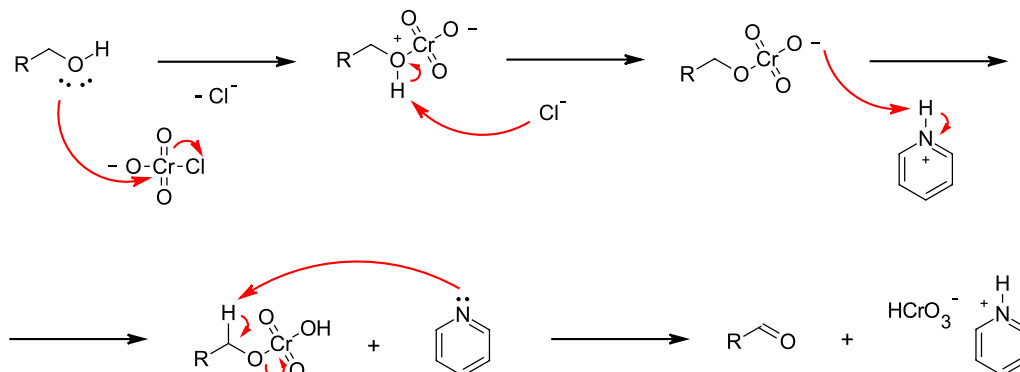
WAUQUIER, J. El refino del petroleo. Petroleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación. *Díaz de Santos*. 2004.

WESSENDORF, Florian., GRIMM, Bruno., GULDI, Dirk., HIRSCH, Andreas. Pairing Fullerenes and Porphyrins: Supramolecular Wires That Exhibit Charge Transfer Activity. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (31). pp. 10786-10795.

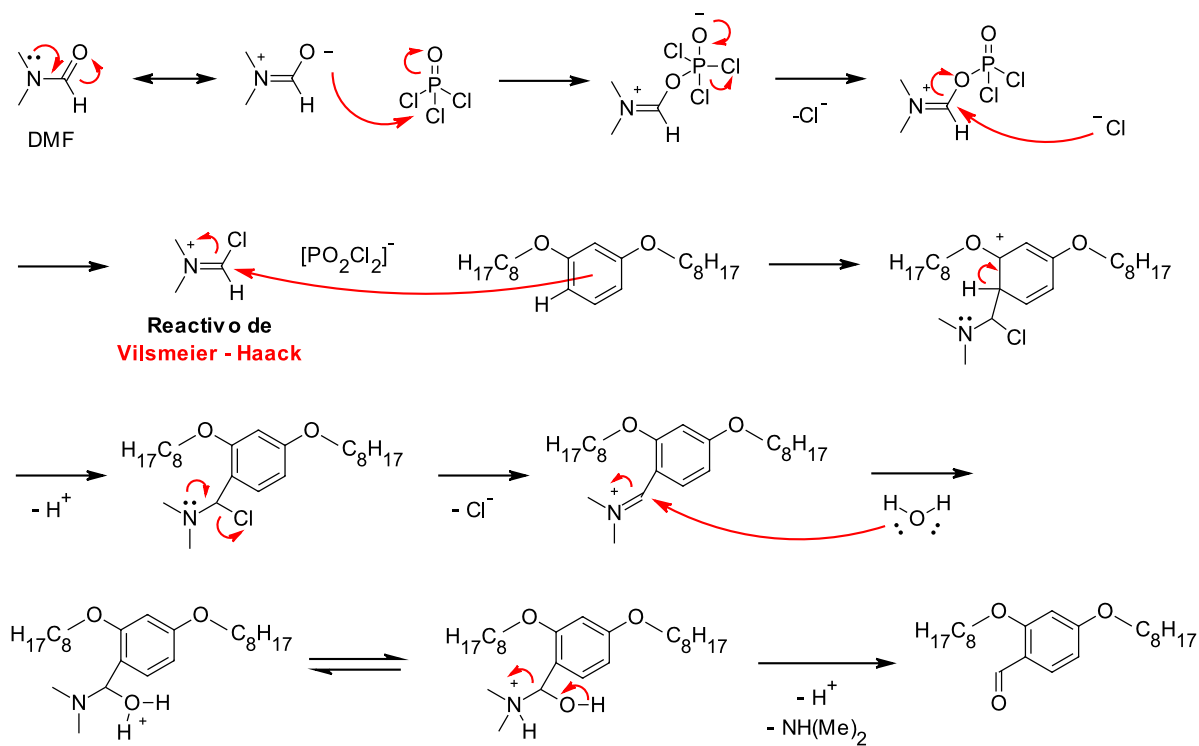
XIA, Zhanli., LI, Yueling., LIU, Ting. Heavy oil cold production auxiliary agents. Faming Zhuanli Shenqing. 2017. 5pp.

ANEXOS

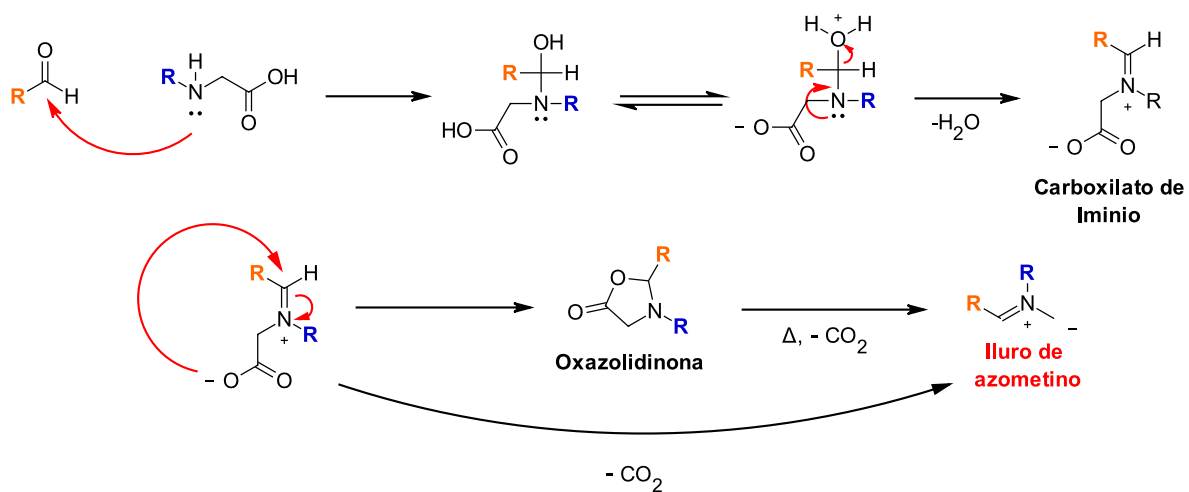
Anexo A. Mecanismo de oxidación de alcoholes primarios a aldehídos con PCC



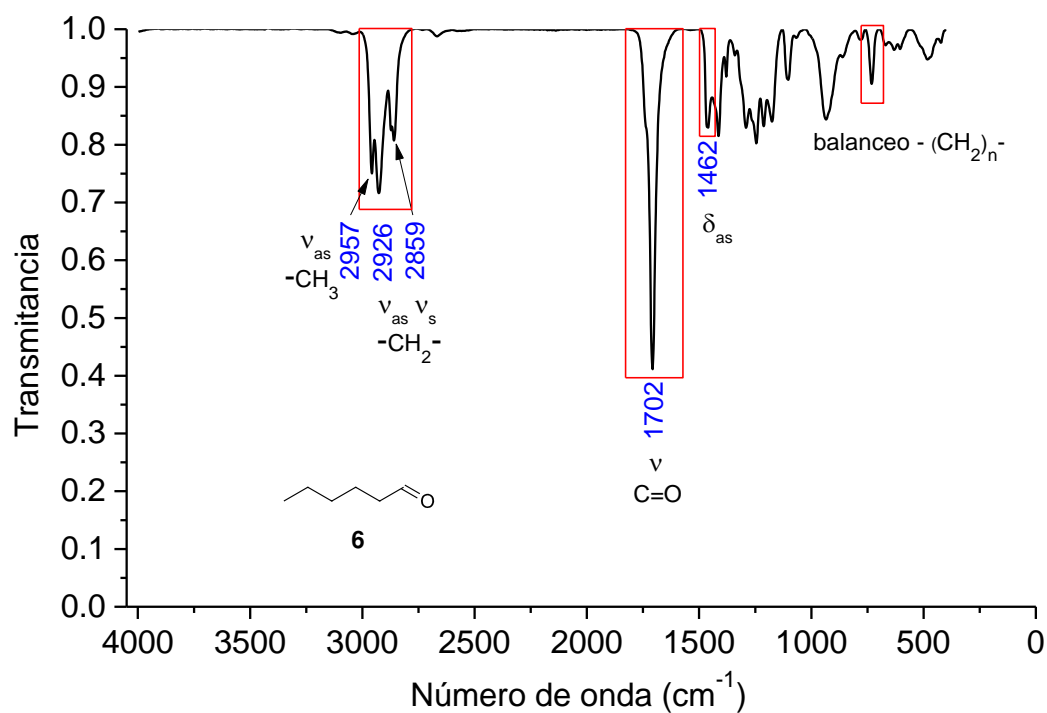
Anexo B. Mecanismo de formilación de Vilsmeier-Haack



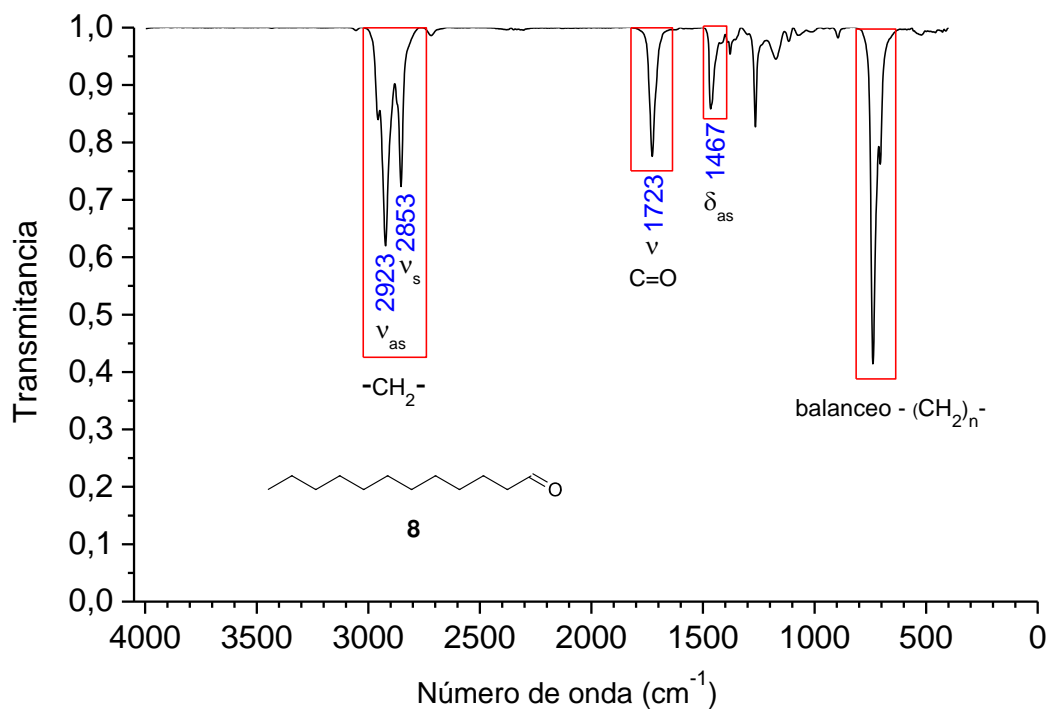
Anexo C. Mecanismo de condensación descarboxilativa de α -aminoácidos *N*-sustituídos y compuestos carbonilos para formar iluros de azometino



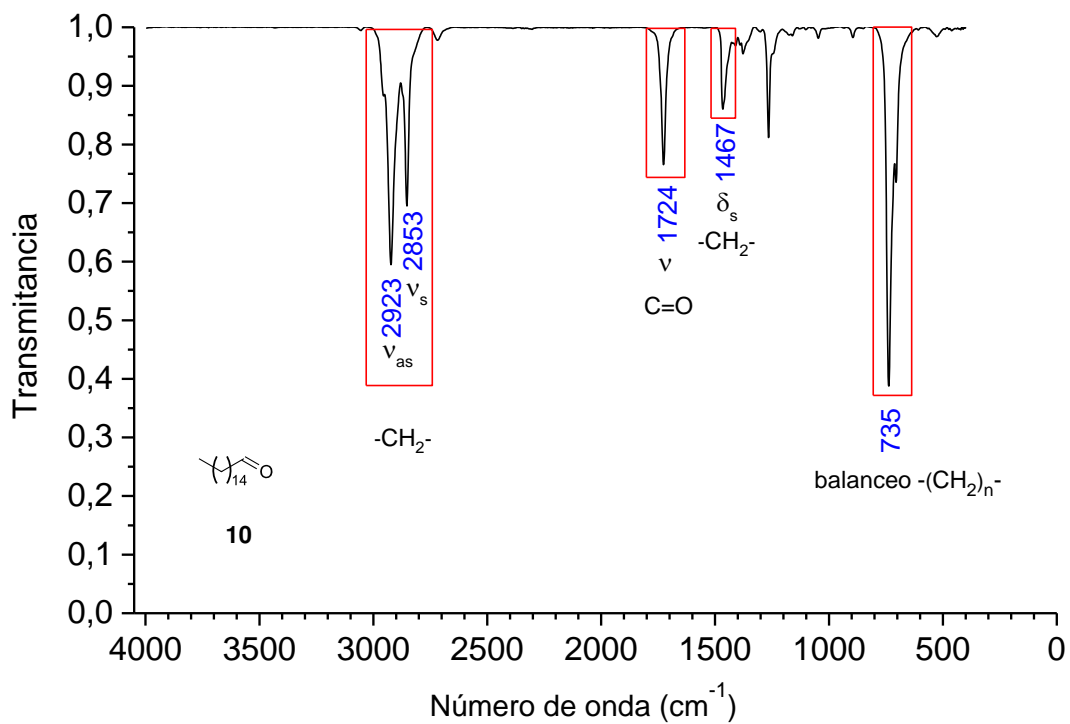
Anexo D. Espectro IR del hexanal



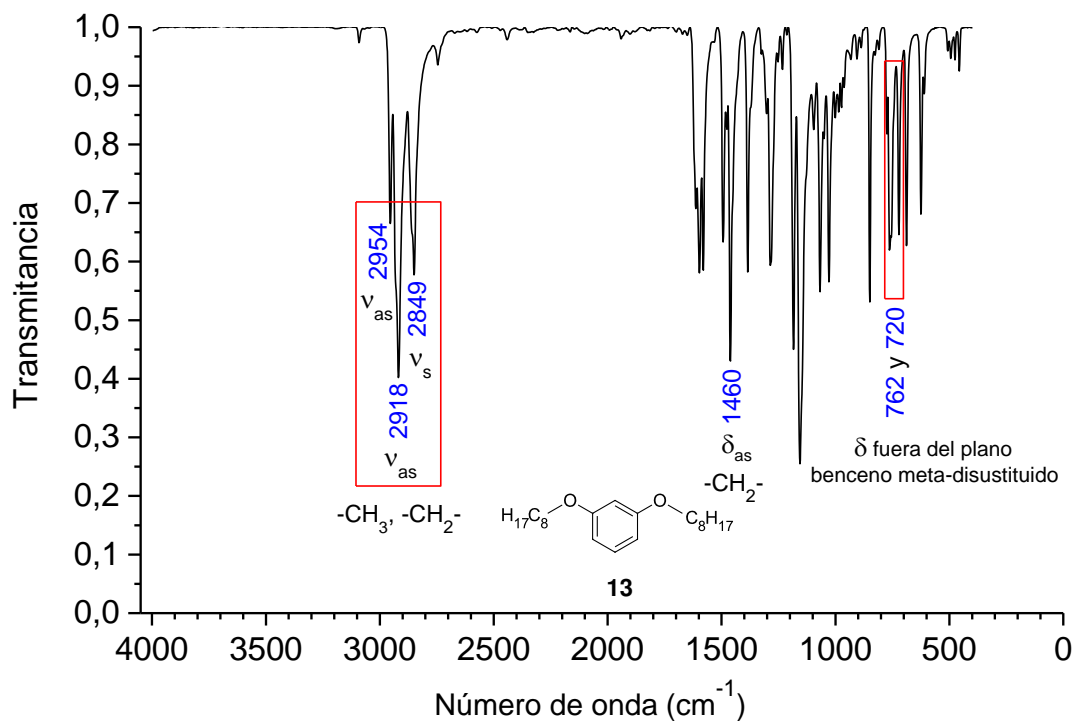
Anexo E. Espectro IR del dodecanal



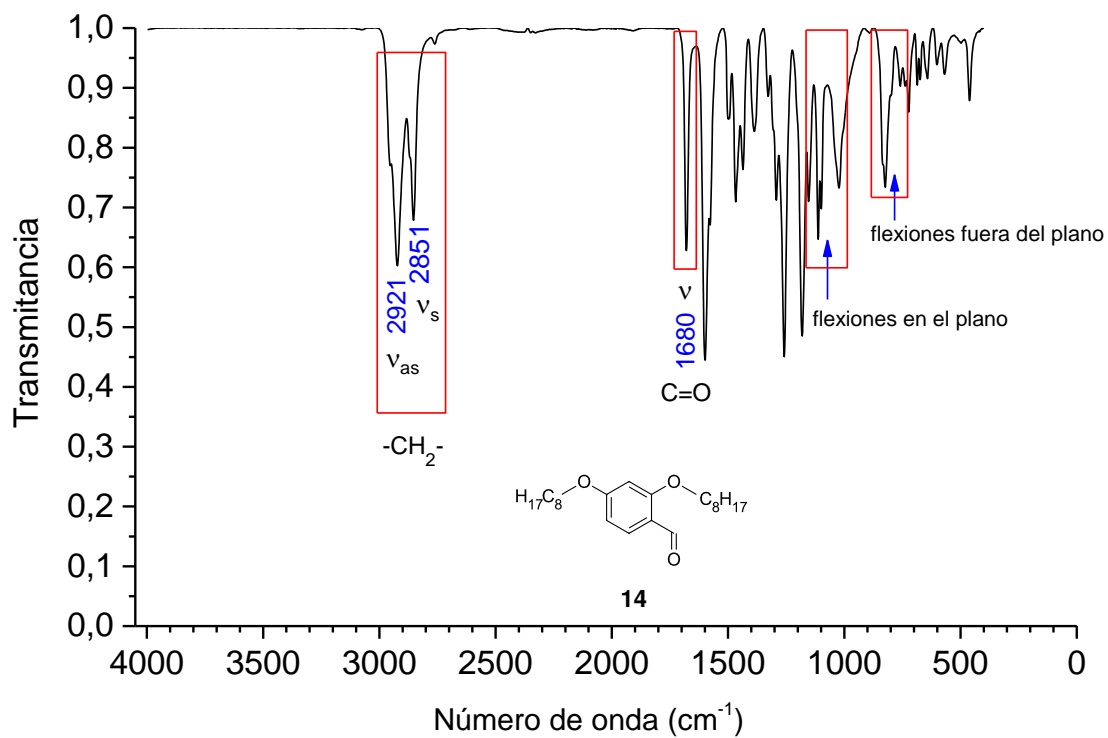
Anexo F. Espectro IR del hexadecanal



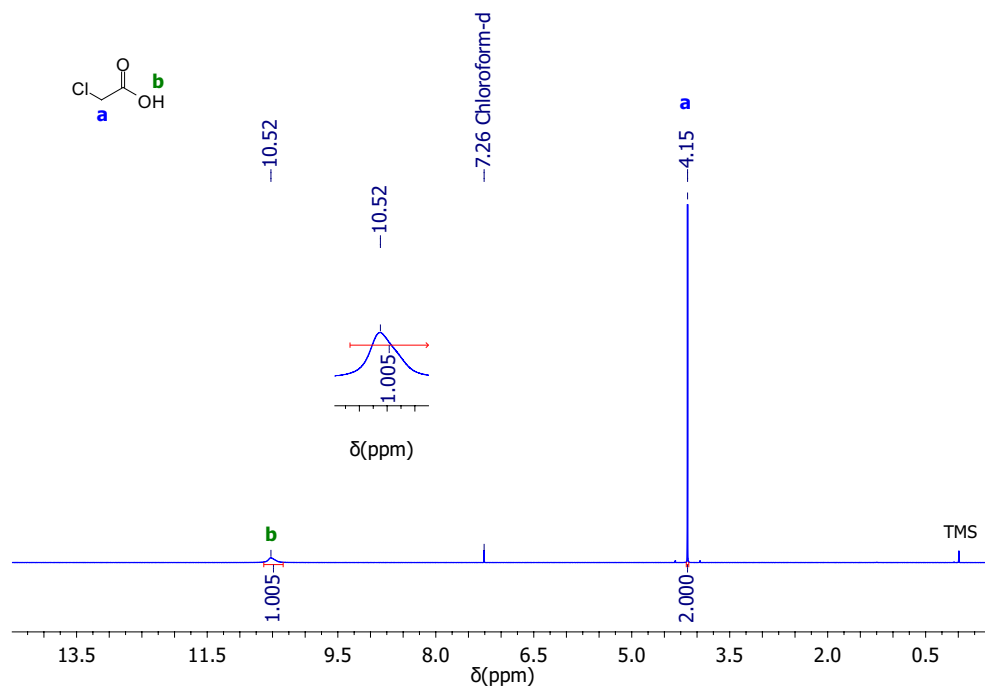
Anexo G. Espectro IR del 1,3-bis(octiloxi)benzeno



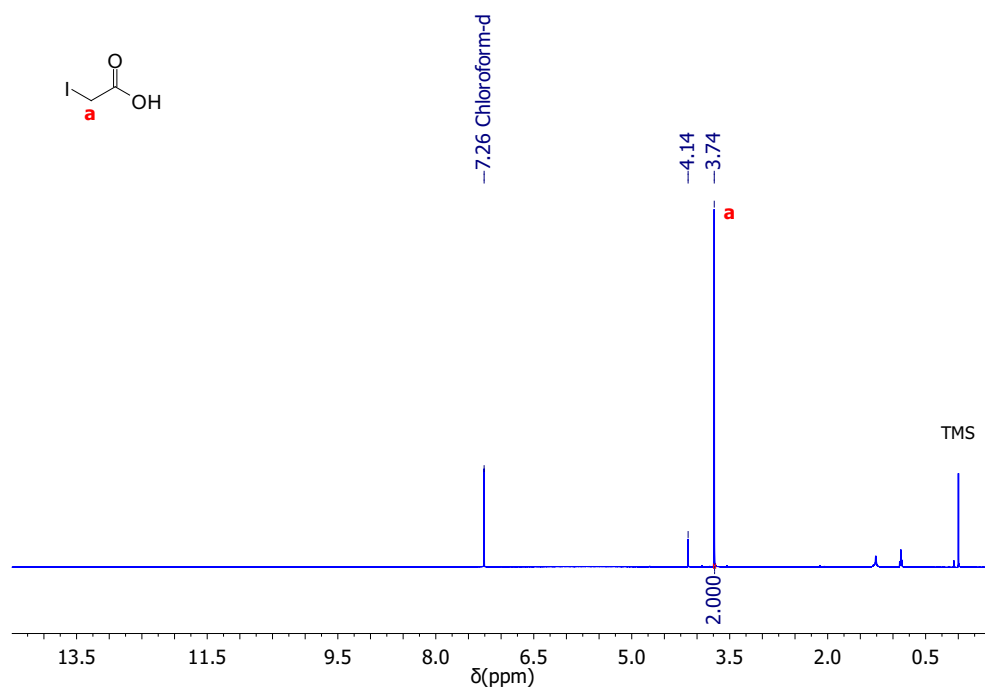
Anexo H. Espectro IR del 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído



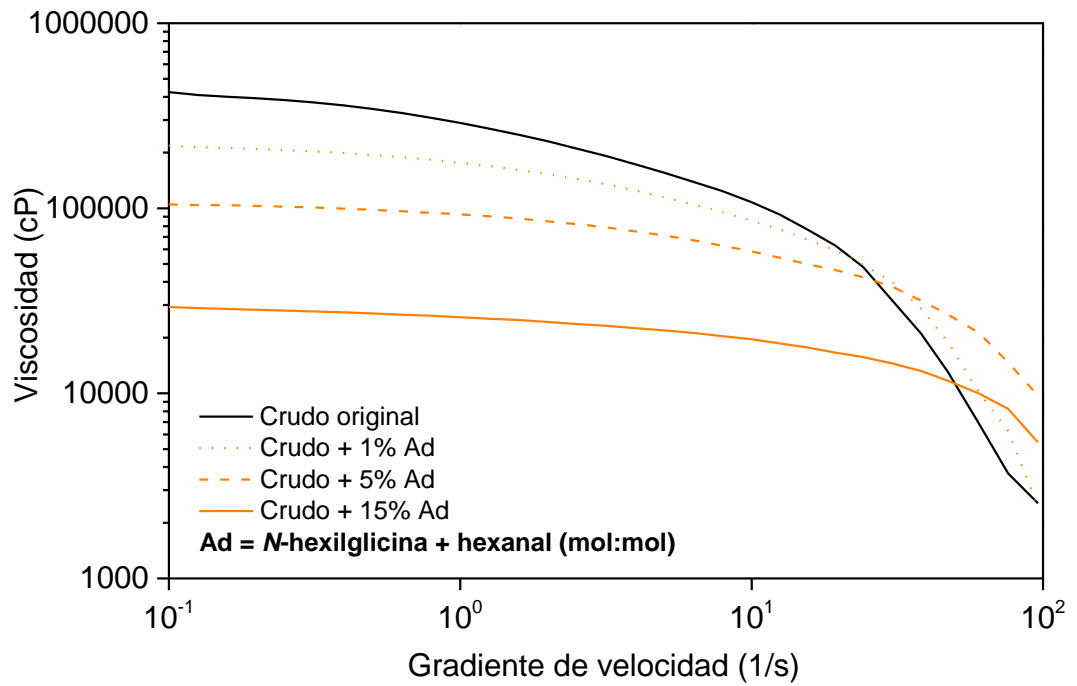
Anexo I. Espectro RMN de ^1H del ácido cloroacético



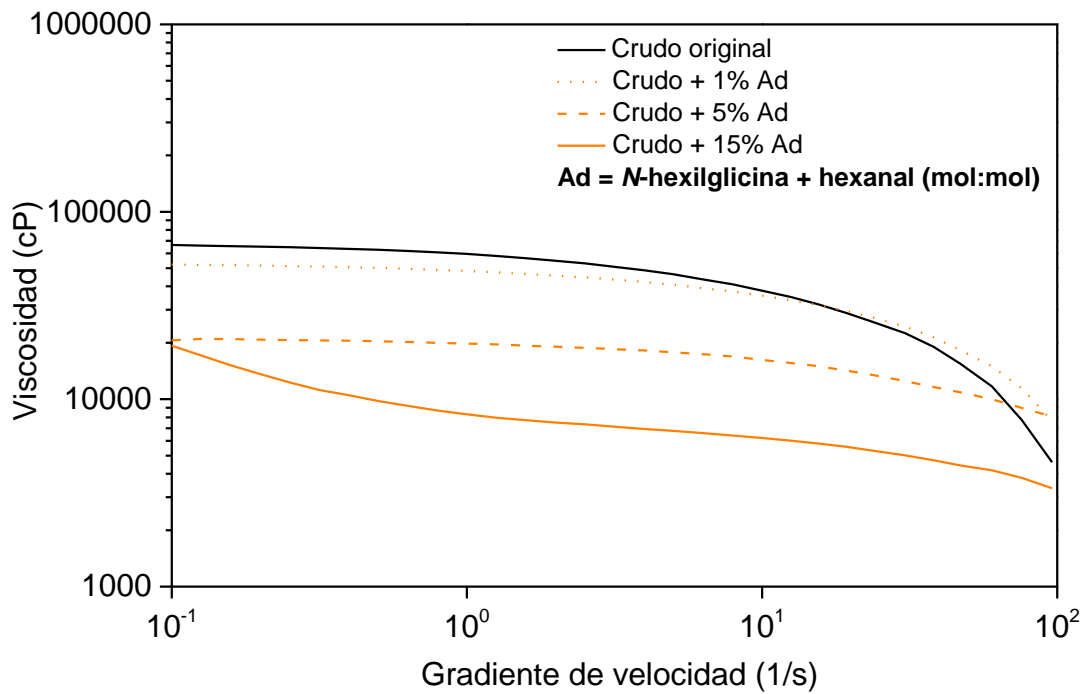
Anexo J. Espectro RMN de ^1H del ácido yodoacético



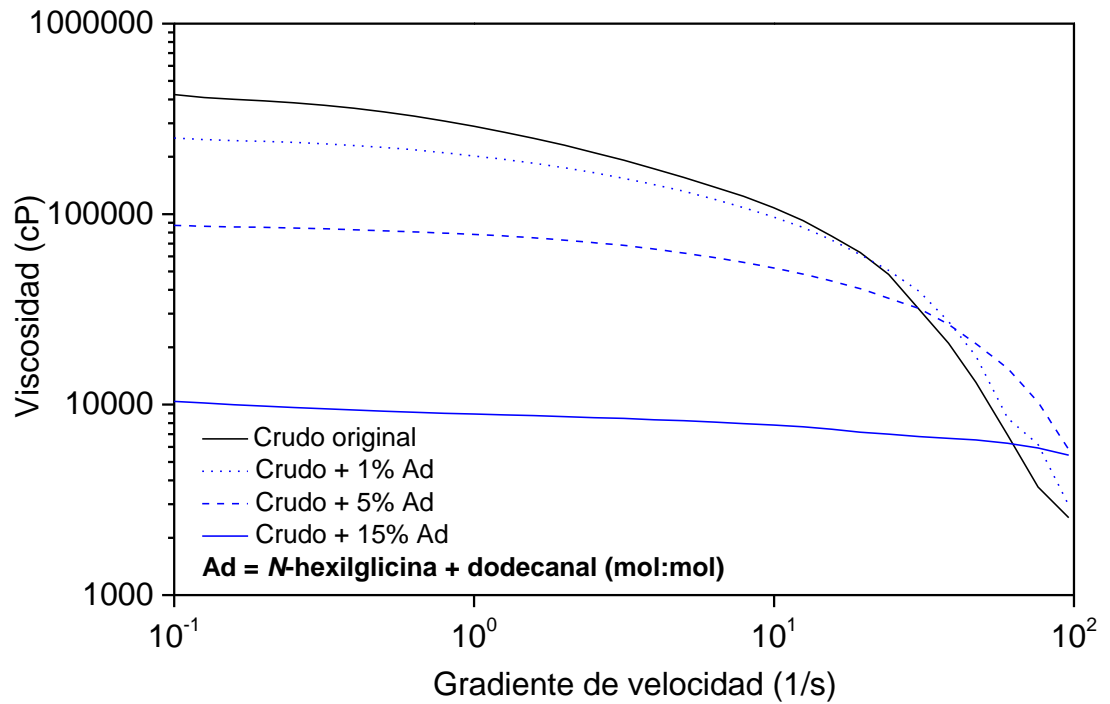
Anexo K. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexanal a 25 °C



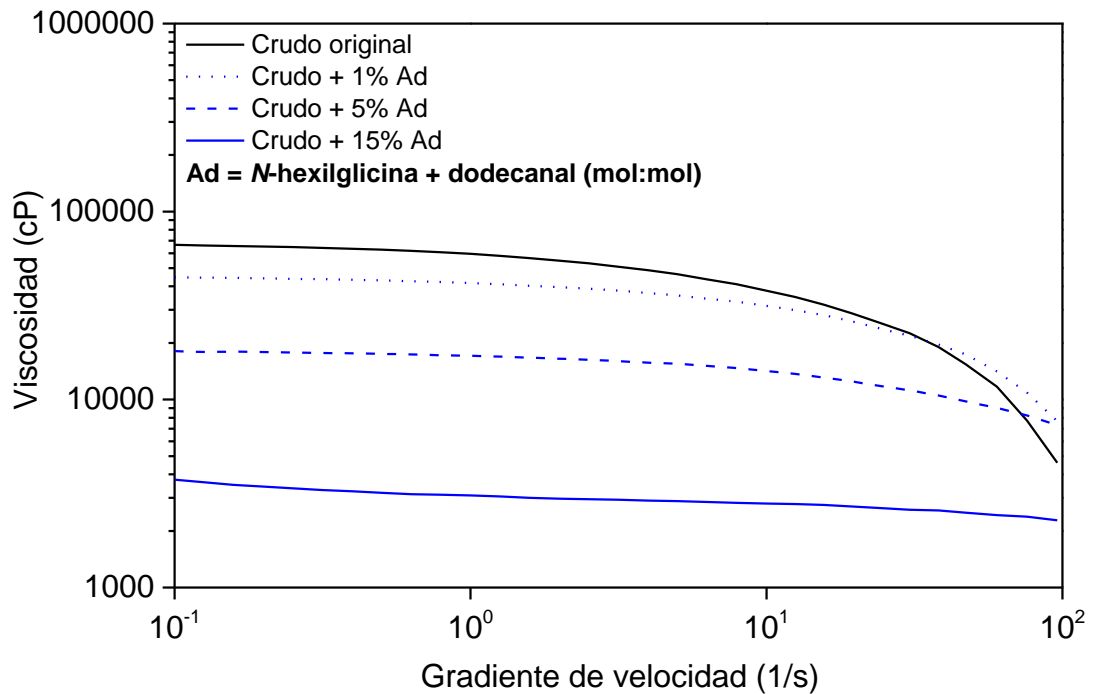
Anexo L. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexanal a 40 °C



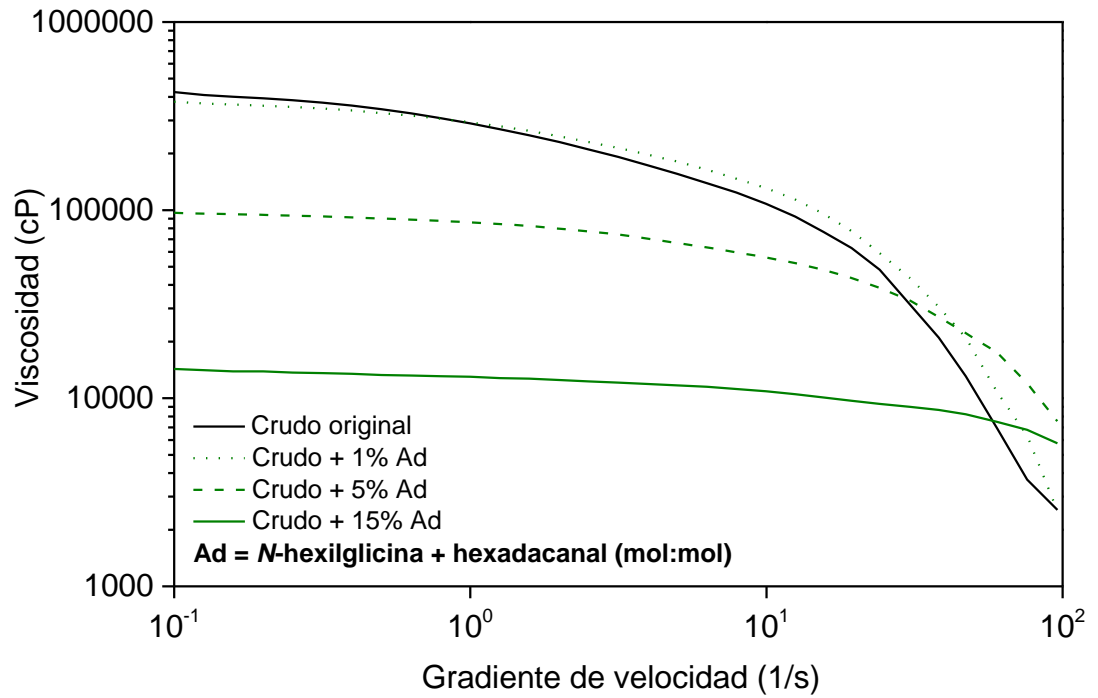
Anexo M. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 25 °C



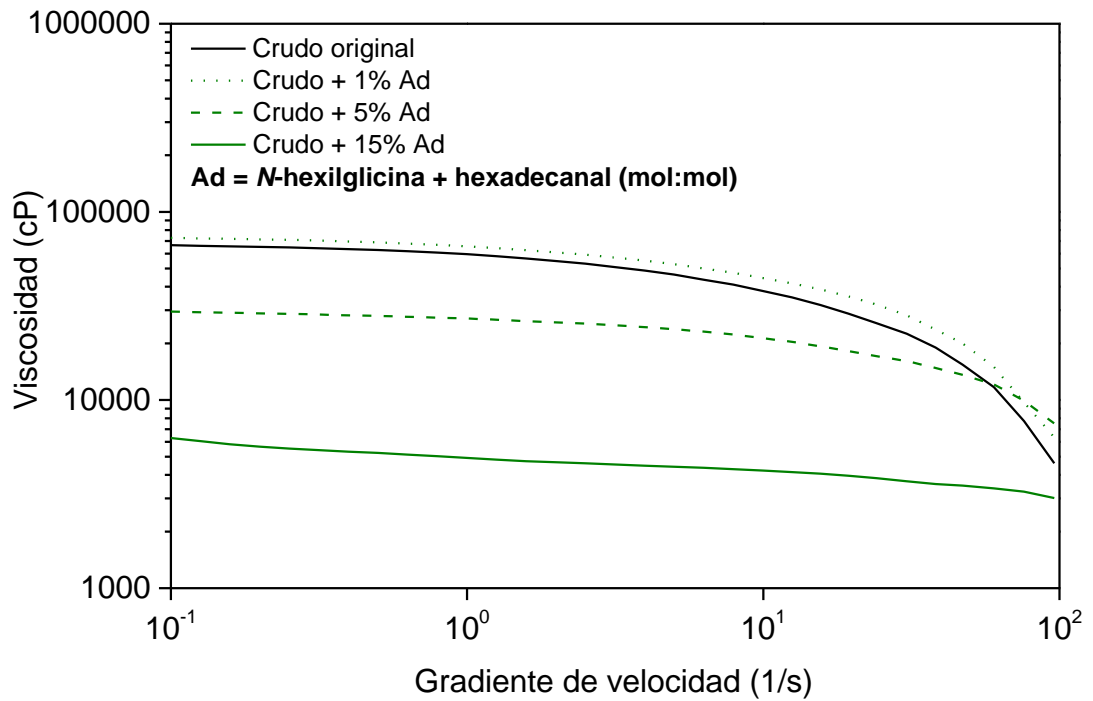
Anexo N. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 40 °C



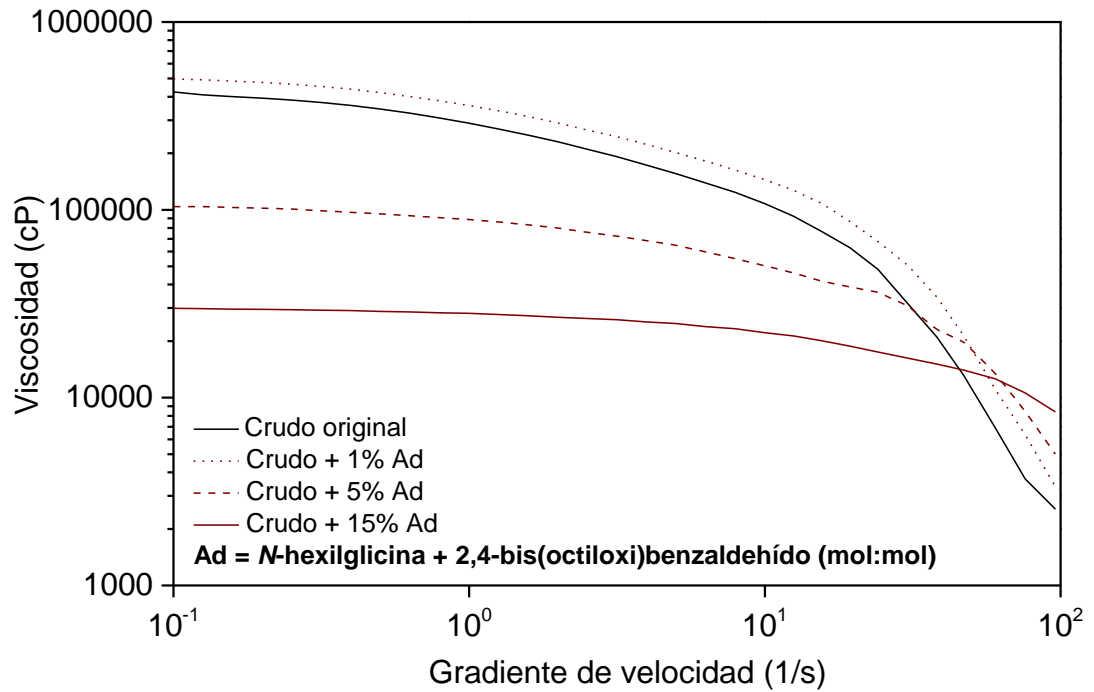
Anexo Ñ. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexadecanal a 25 °C



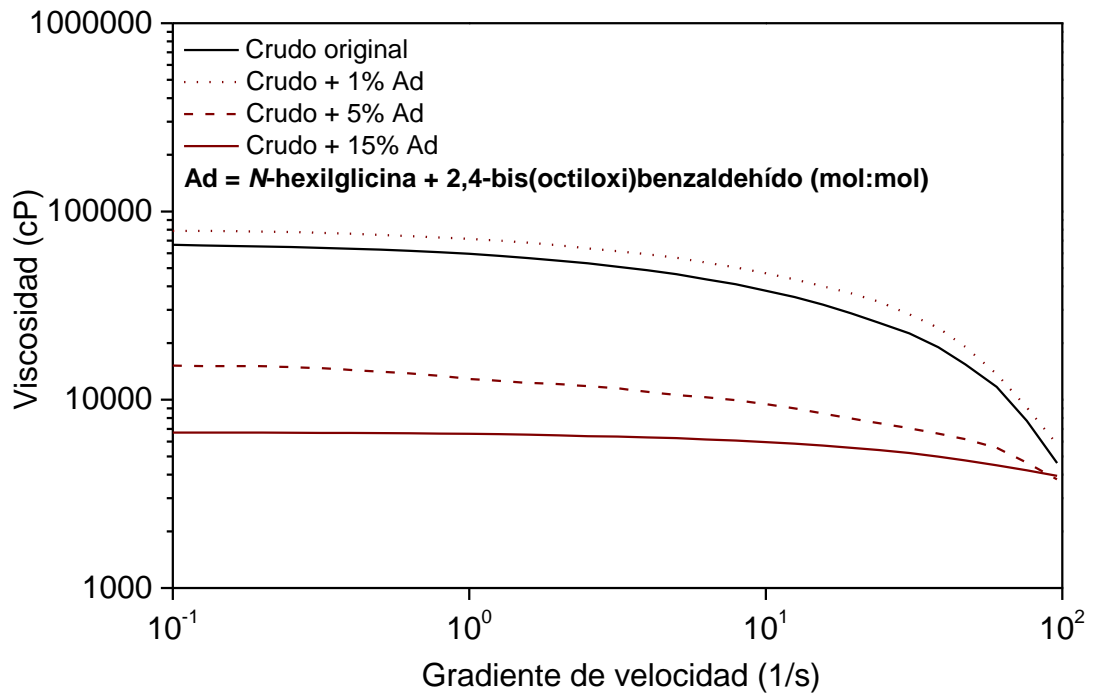
Anexo O. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con hexadecanal a 40 °C



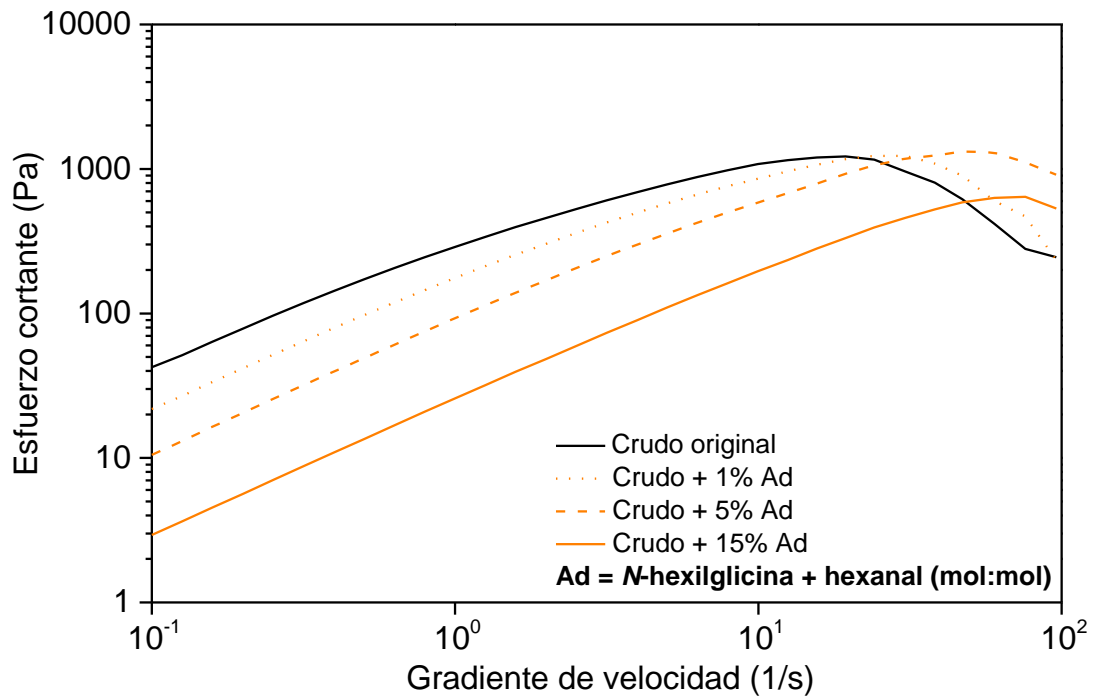
Anexo P. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 25 °C



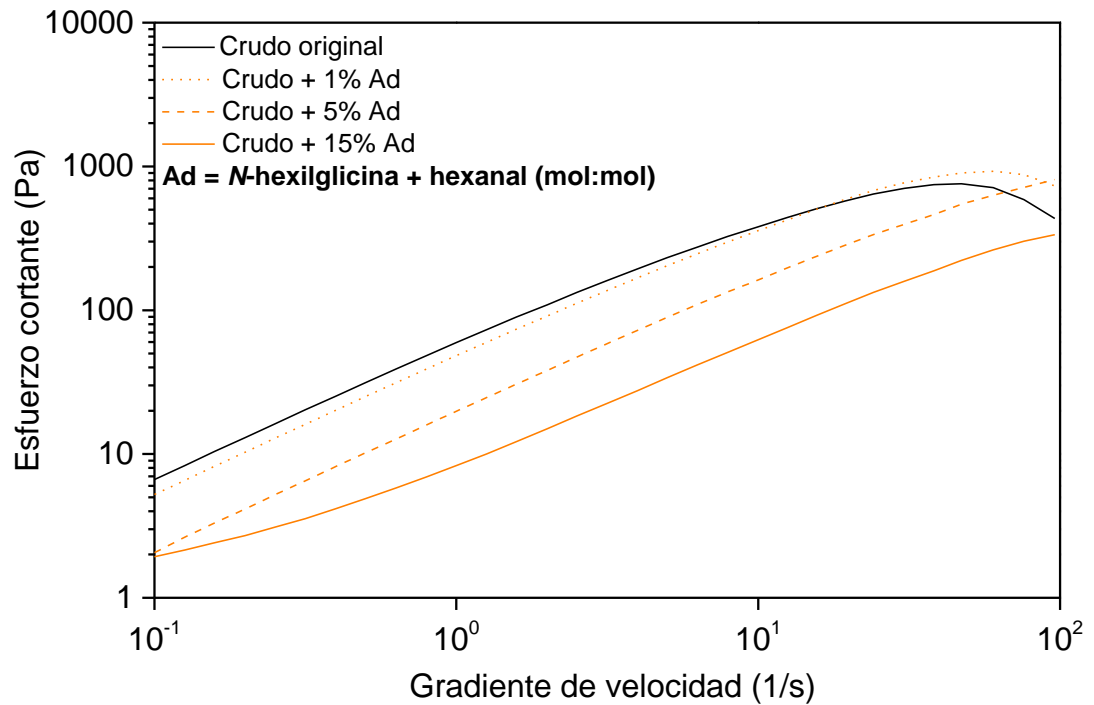
Anexo Q. Diagrama reológico de viscosidad vs. gradiente de velocidad con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 40 °C



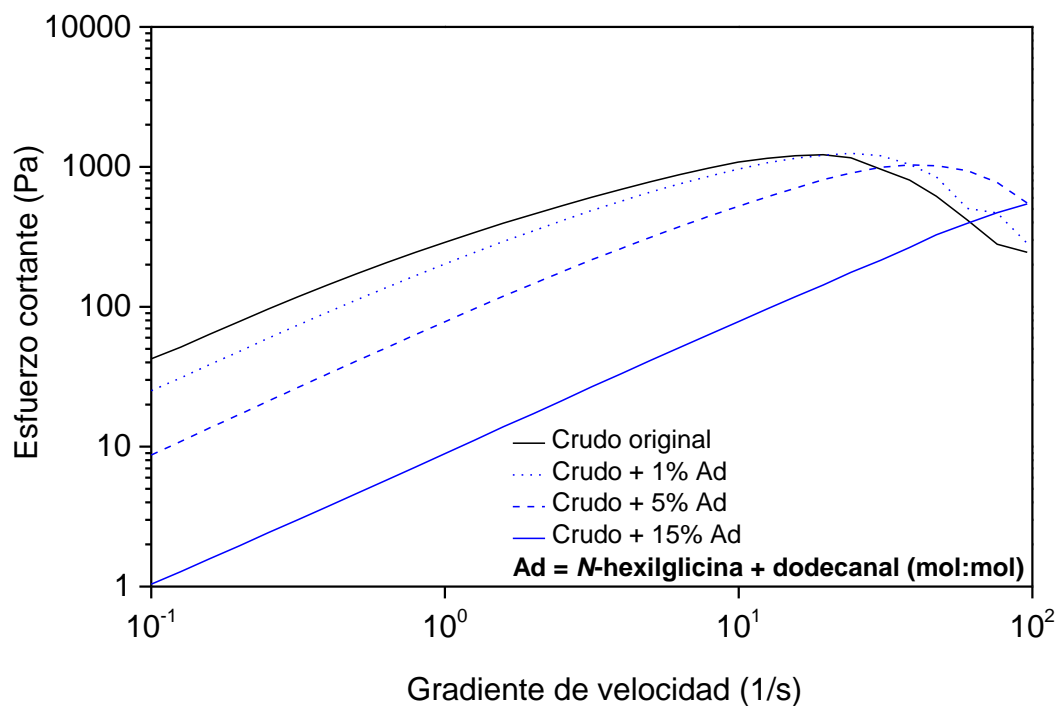
Anexo R. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con hexanal a 25 °C



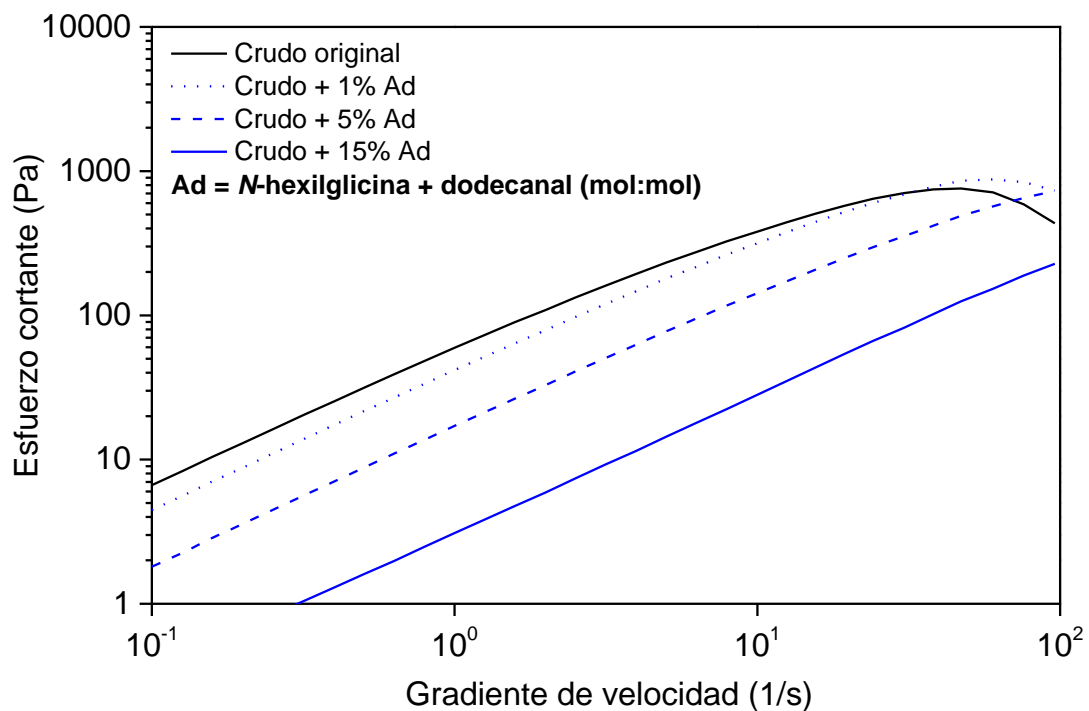
Anexo S. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con hexanal a 40 °C



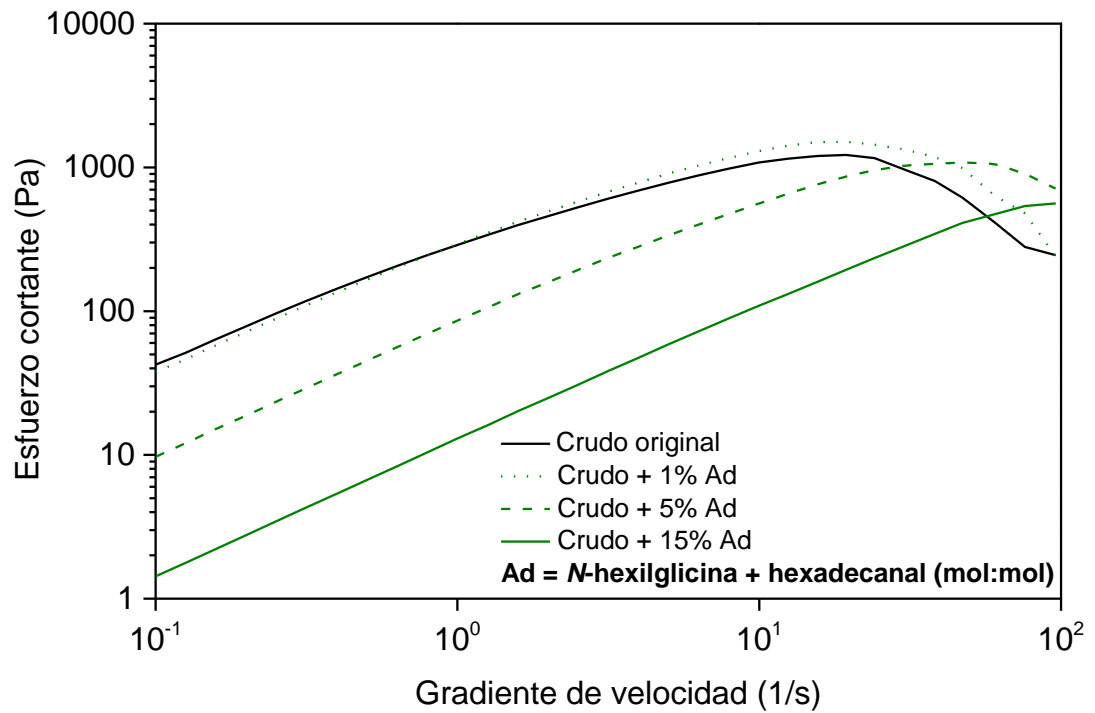
Anexo T. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 25 °C



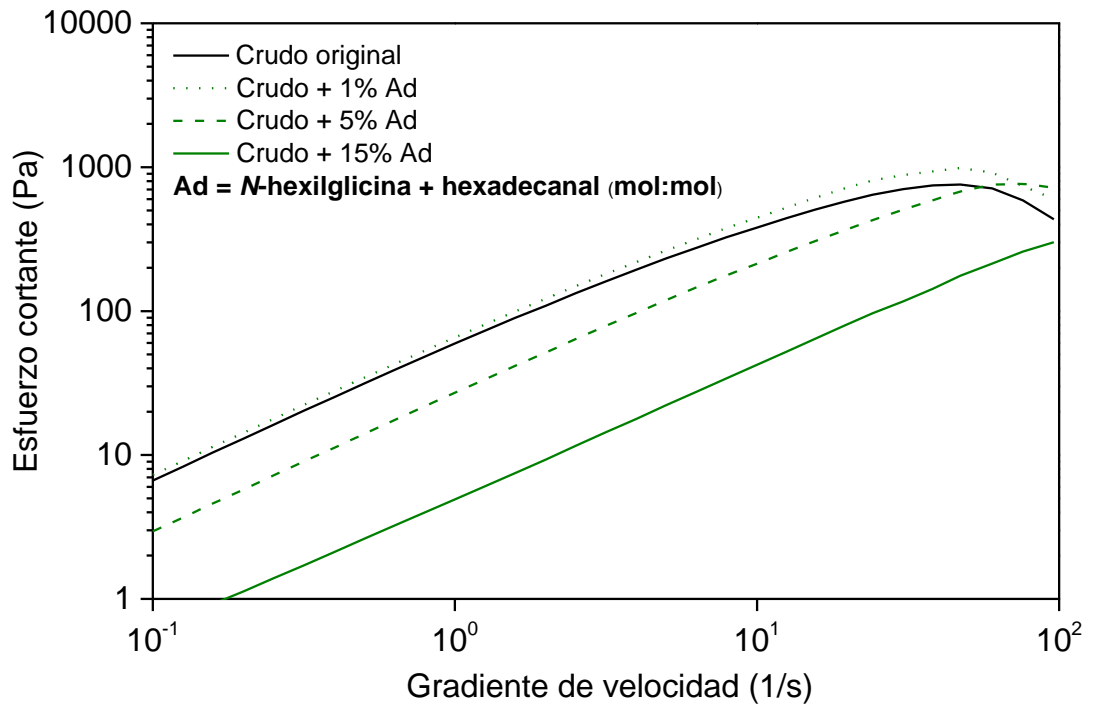
Anexo U. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con dodecanal a 40 °C



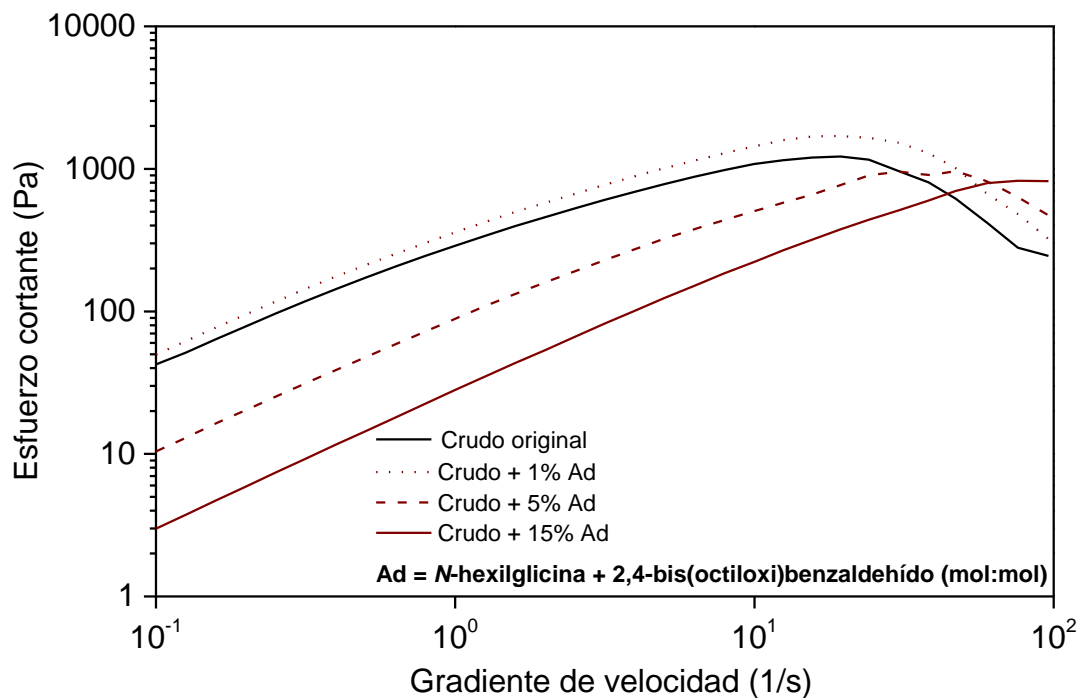
Anexo V. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con hexadecanal a 25 °C



Anexo W. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con hexadecanal a 40 °C



Anexo X. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 25 °C



Anexo Y. Diagrama reológico de esfuerzo cortante vs. gradiente de velocidad con 2,4-bis(octiloxi)benzaldehído a 40 °C

