

**Caracterización estructural de asfaltenos y subfracciones derivados de asfaltitas
provenientes de diferentes regiones geográficas de Colombia**

Sebastián Sepúlveda Ortega

Trabajo de grado para obtener el título de Químico

Director

Juan Carlos Poveda Jaramillo

Ph.D en Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A mi madre Piedad Ortega, por su apoyo incondicional, amor y comprensión. Mujer dedicada a su hogar y su trabajo, que a pesar de los obstáculos saca adelante a sus dos hijos. Estaré infinitamente agradecido.

“Soy el resultado de lo que una mujer quiso hacer de mí”

Thomas Edinson

A mi hermano Juan David Sepúlveda Ortega, que este logro sea un ejemplo para su vida, sigue adelante.

A mi madrina Teresita de Jesús Beltrán, por todo el amor y comprensión, eternamente agradecido por su ayuda. Gracias por ser mi segunda madre.

A mi nona Epifanía Bohórquez, el ser con el corazón más grande de la tierra, noble y sincero. Gracias por regalarme esa infancia, nunca olvidare las vacaciones en la granja y los diciembres rodeados de tías, tíos y primos.

A todas las mujeres que pasan por dificultades, a las madres cabeza de hogar, es posible salir a delante.

Agradecimientos

Al Doctor Juan Carlos Poveda Jaramillo, por permitir trabajar en este proyecto, por sus aportes y correcciones durante el desarrollo del trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander, a los directores de los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de Rayos X, Espectrometría de Masas, Espectroscopia RAMAN y laboratorio de análisis Instrumental, por la colaboración en la toma de medidas.

Al laboratorio de Investigación en Química Sostenible, Marisol Fernández Rojas, por su colaboración de manera desinteresada.

A todas las personas que participaron e hicieron aportes en este trabajo, a los laboratorios de posgrados, muchas gracias.

Contenido

	Pág.
Introducción	18
1. Objetivos	21
1.1 Objetivo General	21
1.2 Objetivos Específicos.....	21
2. Marco Teórico.....	22
2.1 Generalidades.....	22
2.2 Antecedentes	24
2.3 Hidrocarburos Sólidos	28
2.4 Asfaltitas	29
2.4.1 Composición de las asfaltitas.....	31
2.5 Asfaltenos	32
2.5.1 Precipitación de los Asfaltenos.....	34
2.6 Técnicas Analíticas	35
2.6.1 Aspectos fundamentales de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	35
2.6.1.1 Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C.	38
2.6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos.....	43
2.6.2 Aspectos fundamentales de Espectroscopía RAMAN.....	46
2.6.3 Aspectos fundamentales de Espectrometría de Masas.....	47

2.6.4 Aspectos fundamentales de Difracción de Rayos X (DRX).....	48
3. Metodología	51
3.1 Preparación y Extracción de la Muestra	52
3.2 Caracterización Estructural de los Asfaltenos	52
3.2.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	52
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	53
3.2.3 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR).....	53
3.2.4 Análisis Elemental.	54
3.2.5 Espectroscopia RAMAN.	54
3.2.6 Espectrometría de masas (MS).	54
4. Análisis e Interpretación de Resultados	55
4.1 Caracterización Estructural de los Asfaltenos	55
4.1.1 Caracterización IR-TF.	56
4.1.2 Caracterización Espectrometría de Masas	59
4.1.3 Caracterización Espectroscopía RAMAN	60
4.1.4 Caracterización DRX.....	61
4.1.5 Caracterización por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	63
4.1.6 Parámetros Moleculares Promedio.	68
4.2 Comparación Molecular de los Asfaltenos Extraídos de Asfaltitas con Datos Obtenidos para Asfaltenos de Crudo Pesado Colombiano.....	73
4.2.1 Comparación de los Asfaltenos con el Contenido y Análisis Elemental.....	74
4.2.2 Comparación de los Asfaltenos con los Resultados de nCH ₂ /mCH ₃	75
4.2.3. Comparación de los Asfaltenos por Espectrometría de Masas.	76

4.2.4. Comparación de los Asfaltenos por RAMAN	77
4.2.5. Comparación de los Asfaltenos por DRX.....	77
4.2.6 Comparación de los Asfaltenos por RMN.	78
4.3 Caracterización de las subfracciones	79
5. Conclusiones	85
Referencias Bibliográficas	87
Apéndices.....	94

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Clasificación del petróleo de acuerdo a su viscosidad y densidad; información proporcionada por UNITAR/UNDP.	23
<i>Figura 2.</i> Clasificación de hidrocarburos solidos (bitúmenes naturales)	29
<i>Figura 3.</i> Modelos estructurales propuestos para los asfaltenos; a) isla, b) archipiélago.	33
<i>Figura 4.</i> Procesos que se observan durante un experimento de RMN, a) Aplicación de B_0 ; b) Magnetización neta y aplicación de un pulso electromagnético; c) Magnetización transversal y precesión del espín.	36
<i>Figura 5.</i> Representación del experimento MAS para una muestra sólida.	45
<i>Figura 6.</i> Esquema de energías en una molécula y el fenómeno RAMAN.	47
<i>Figura 7.</i> Representación de los parámetros moleculares en los asfaltenos.	50
<i>Figura 8.</i> Diagrama de flujo del proceso experimental.	51
<i>Figura 9.</i> Espectro IR de asfaltenos (a) Muestra 1 y (b) Muestra 2.	57
<i>Figura 10.</i> Deconvolución de Asfaltenos (a) Muestra 1 y (b) Muestra 2 para la determinación de nCH_2/mCH_3	57
<i>Figura 11.</i> Espectro de masas de las muestras (a) Muestra 1 y (b) Muestra 2.	59
<i>Figura 12.</i> Espectros RAMAN (a) muestra 1 y (b) muestra 2.	60
<i>Figura 13.</i> Difractograma de los asfaltenos presentes en la (a) muestra 1 y (b) muestra 2.	62
<i>Figura 14.</i> Espectro de RMN 1H de la muestra 1.	64

<i>Figura 15.</i> Espectro RMN ^1H de la muestra 2.....	64
<i>Figura 16.</i> Espectro RMN ^{13}C de la muestra 1.....	66
<i>Figura 17.</i> Espectro RMN ^{13}C de la muestra 2.....	67
<i>Figura 18.</i> Ajuste de las bandas γ y 002 de los difractogramas (a) muestra 1 y (b) muestra 2. ..	71
<i>Figura 19.</i> Estructura representativa para los asfaltenos en la muestra 1.....	72
<i>Figura 20.</i> Estructura representativa para los asfaltenos en la muestra 2.....	73
<i>Figura 21.</i> Espectro de RMN ^1H maltenos muestra 1.	80
<i>Figura 22.</i> Espectro de RMN ^1H maltenos muestra 2.	80
<i>Figura 23.</i> Espectro de RMN ^{13}C maltenos muestra 1.	82
<i>Figura 24.</i> Espectro de RMN ^{13}C maltenos muestra 2.	83

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Características fisicoquímicas de las asfaltitas.	30
Tabla 2. Corrimiento químico para ^1H y ^{13}C de acuerdo a su entorno electro magnetico o grupos funcionales.	40
Tabla 3. Parámetros Moleculares determinadas con la técnica RMN.	43
Tabla 4. Parámetros de aromaticidad y cristalinidad determinados con la técnica DRX.	50
Tabla 5. Composición elemental de los asfaltenos muestras 1 y 2.	56
Tabla 6. Datos obtenidos para la muestras 1 y 2.	58
Tabla 7. Relación nCH ₂ /mCH ₃ de los asfaltenos 1 y 2.	58
Tabla 8. Masa molecular y número de átomos promedio para muestras 1 y 2.	60
Tabla 9. Diámetro de la hoja aromática muestras 1 y 2.	61
Tabla 10. Parámetros moleculares de muestra 1 y 2.	62
Tabla 11. Parámetros moleculares promedio RHM ^1H de asfaltenos bituminosos.	65
Tabla 12. Parámetros moleculares promedio RMN ^{13}C de los asfaltenos bituminosos.	68
Tabla 13. Parámetros moleculares promedio de asfaltenos bituminosos.	69
Tabla 14. Contenido de asfaltenos en crudos pesados colombianos y Asfaltitas.	74
Tabla 15. Comparación del análisis elemental.	75
Tabla 16. Comparación de la relación nCH ₂ /mCH ₃	75
Tabla 17. Comparación de los asfaltenos por Espectrometría de Masas.	76

Tabla 18. Comparación de asfaltenos por RAMAN.....	77
Tabla 19. Comparación de los Asfaltenos por DRX.....	78
Tabla 20. Comparación de los asfaltenos por RMN.....	78
Tabla 21. Áreas normalizadas de las regiones RMN ¹ H.....	81
Tabla 22. Áreas normalizadas de las regiones RMN ¹³ C.....	83

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Datos y espectro obtenidos por microfluorescencia para la fracción insoluble en heptano y tolueno de la muestra 1.....	94
Apéndice B. Datos y espectro obtenidos por microfluorescencia para la fracción insoluble en heptano y tolueno de la muestra 2.....	96

Lista de Abreviaturas y Acrónimos

FT-IR	Infrarrojo-Transformada de Fourier
DRX	Difracción de rayos X
MS	Espectrometría de masas
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protones
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono
ASTM	American Standard Testing Materials
°API	Gravedad API
Pa.s	Pascal-segundo
DP/MAS	Direct polarization/magic angle spinning
CP/TOSS	Cross polarization/Total sideband suppression
AE	Análisis elemental
H.S.	Hidrocarburos Sólidos
HAP's	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
B ₀	Campo magnético externo
M _Z	Momento magnético longitudinal
M _{XY}	Momento magnético transversal
J	Constante de acoplamiento
CPD	Composite Pulse Decoupling
NOE	Nuclear Overhauser Effect

AMP's	Parámetros Moleculares Promedios
M_n	Masa Molecular Promedio en Número
M_w	Masa Molecular Promedio en Peso
MAS	Magic Angle Spinning
La	Diámetro Promedio de la Lámina Aromática
$B_{1/2}$	Ancho de la Banda a la Mitad de su Altura Máxima
FSF	Formación San Fernando
CCH	Campo Chichimene

Resumen

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS Y SUBFRACCIONES DERIVADOS DE ASFALTITAS PROVENIENTES DE DIFERENTES REGIONES GEOGRÁFICAS DE COLOMBIA *

AUTOR: SEBASTIÁN SEPÚLVEDA ORTEGA **

PALABRAS CLAVES: ASFALTITA, ASFALTENOS, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL, BITUMEN, PARAMETROS MOLECULARES PROMEDIO.

DESCRIPCIÓN:

Las asphaltitas son un material bituminoso derivado del petróleo, por su aspecto físico se denomina hidrocarburo sólido, de origen natural, color oscuro y contiene un gran poder calorífico. Su origen se atribuye a procesos de evaporación, oxidación, sulfuración, polimerización, entre otros. Su composición elemental es variada y depende del lugar de origen. Este bitumen se caracteriza por tener un alto porcentaje de materia orgánica que desde el punto de vista molecular está constituido principalmente por sistemas aromáticos y cicloalcanos sustituidos por largas cadenas alifáticas. La reducción de las reservas de petróleo convencionales en el mundo llevaría a una crisis económica debido a la falta de combustible. Teniendo en cuenta las características fisicoquímicas de las asphaltitas, el análisis de asfaltenos derivados de materiales bituminosos y sus subfracciones pueden proporcionar información sobre la conversión de hidrocarburos sólidos en combustibles líquidos.

En este trabajo, se estudiaron los asfaltenos de dos muestras de asphaltitas de diferentes formaciones geológicas del territorio colombiano, los asfaltenos se caracterizaron por análisis elemental, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia RAMAN e infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas (MS)

Los análisis permitieron determinar los parámetros moleculares promedio (AMP's), que fueron implementados para proponer estructuras modelo, donde se determinaron que los asfaltenos poseen un alto peso molecular, están conformados por anillos aromáticos condensados con presencia de O, N, S; cadenas alifáticas y poseen una conformación isla con un promedio de 15 anillos aromáticos condensados. Se determinó que el estudio de hojas aromáticas policondensadas con una estructura cristalina no definida puede afectar las medidas por DRX. La comparación de los AMP's de los asfaltenos bituminosos y de los asfaltenos de crudos pesados indica que presentan similitudes estructurales.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo

Summary

TITLE: STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ASPHALTENES AND SUBFRACTIONS DERIVED FROM ASPHALTITES FROM DIFFERENT GEOGRAPHICAL REGIONS OF COLOMBIA *

AUTHOR: SEBASTIÁN SEPÚLVEDA ORTEGA **

KEYWORDS: ASPHALTITE, ASPHALTENES, STRUCTURAL CHARACTERIZATION, BITUMEN, AVERAGE MOLECULAR PARAMETERS.

DESCRIPTION:

Asphaltites are a bituminous material derived from petroleum, for its physical aspect it is denominated as a solid hydrocarbon, of natural origin, dark color and contains a great calorific potential. Its origin is attributed to processes of evaporation, oxidation, sulfuration, polymerization, among others. Its elemental composition is varied and depends on the place of origin. This bitumen is characterized by having a high percentage of organic matter that from the molecular point of view is constituted mainly by aromatic systems and cycloalkanes substituted by long aliphatic chains. The reduction of conventional oil reserves in the world would lead to an economic crisis due to lack of fuel. Taking into account the qualities of asphaltite, the analysis of asphaltenes derived from bituminous materials and their subfractions can provide information on the conversion of solid hydrocarbons to liquid fuels.

In this work, asphaltenes were extracted from two Colombian asphaltite samples of different geological formations, using the ASTM D6560-12 standard; asphaltenes were characterized by elemental analysis, X-ray diffraction (XRD), RAMAN and infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and mass spectrometry (MS); and the characterization of its subfractions by ¹H and ¹³C NMR.

The analysis allowed to determine the average molecular parameters (AMP's), which were implemented to propose structures model, determined that asphaltenes have a high molecular weight, are conformed by condensed aromatic rings with the presence of O, N, S; aliphatic chains and have an island conformation with an average of 15 condensed aromatic rings. It was determined that the study of polycondensate aromatic leaves with an undefined crystal structure can affect the measurements by XRD. The comparison between the AMP's of the bituminous asphaltenes and the asphaltenes of heavy crude indicates that they present structural similarities.

* Work Degree

** Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo

Introducción

El petróleo es una mezcla constituida por miles de componentes de diferente naturaleza química y diferentes propiedades fisicoquímicas, las cuales son agrupadas de acuerdo a composición en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Se cree que la formación del petróleo se debe a la acumulación de restos de animales y plantas acuáticas (algas microscópicas) en depósitos que se descompusieron; esta materia orgánica durante millones de años se cubrió con capas de sedimento, en las condiciones adecuadas de temperatura y presión dando origen a lo que hoy en día conocemos como petróleo crudo.

Estos procesos geoquímicos no solo favorecen la formación de crudo con diferentes estados de maduración sino además otro tipo de material orgánico como el gas natural, bitúmenes con textura semisólida o bitúmenes sólidos como las asphaltitas (Riazi, 2005). Teniendo en cuenta la formación del petróleo y los procesos a los que está sometido, materiales como el betún, las ceras y las asphaltitas son considerados derivados naturales del petróleo o materiales bituminosos, y por ende, resultan de gran interés para la industria relacionada con la conversión de hidrocarburos no convencionales (sólidos) a combustibles aptos para obtención de energía y derivados químicos.

Los materiales bituminosos están constituidos en un gran porcentaje por moléculas a base de carbono e hidrógeno, de alto peso molecular y de conformación variada como los asfaltenos. La mayoría de los estudios sobre los asfaltenos están relacionados con el petróleo y se sabe que estas moléculas en la destilación al vacío (un proceso físico de refinamiento del petróleo) quedan en el fondo, además en su conformación estructural es posible encontrar largas cadenas de alcanos,

cicloalcanos y compuestos aromáticos, que los hacen importantes para la obtención de más fracciones con potencial energético.

El consumo acelerado que presenta hoy en día el petróleo y otros tipos de hidrocarburos (gas natural y carbón) ha provocado el agotamiento del recurso, motivando a la humanidad a impulsar una búsqueda de nuevas fuentes energéticas de fácil extracción y a optimizar los procesos de conversión de los hidrocarburos para la obtención de nuevos productos.

En Colombia, la industria del petróleo conformada por refinerías y por empresas petroquímicas, son las responsables de generar el mayor porcentaje de ingresos del sector productivo. Por lo tanto, la reducción de las reservas de petróleo convencional en el país llevaría a una crisis económica que afectaría no sólo a las empresas encargadas de procesar el petróleo, sino también a aquellas que requieren de los productos petroquímicos; esto hace necesario la búsqueda de nuevos materiales de tipo no convencional que puedan ser utilizados en la producción de combustibles y productos petroquímicos.

Los asfaltenos son un tipo de hidrocarburo y un ejemplo de sistema molecular complejo lo que dificulta proponer una descripción completa de su composición y estructura; poniendo en discusión la posibilidad de hacer una caracterización teniendo como base la información espectroscópica y el cálculo de parámetros moleculares promedio.

La complejidad estructural de los asfaltenos hace difícil el desarrollo de un método capaz de craquearlos (rompimiento molecular) a sustancias de menor peso; por ende, la utilización de las asfaltitas para la generación de combustible puede estar limitada; lo anterior exige más estudios sobre la composición y estructura de los asfaltenos obtenidos de asfaltitas y las subfracciones en general.

Teniendo en cuenta que en Colombia la aplicación de hidrocarburos sólidos como las asfaltitas, está muy limitada debido a que no se cuenta con muchos estudios que detallen sus propiedades y que permitan su utilización más allá del mantenimiento vial, que existen varias zonas en donde se pueden extraer bitúmenes tipo asfaltitas, que los reportes técnicos sobre la caracterización de estas y sus subfracciones son inexistentes en Colombia, es necesario un análisis químico comprensivo sobre este tipo de muestras con el fin de viabilizar la utilización de bitúmenes como fuente de energía y materia prima en la industria petroquímica, o posible aplicaciones. Por ende, resulta pertinente la caracterización de los asfaltenos derivados de asfaltitas y de las subfracciones con el fin de ampliar el conocimiento de sus propiedades, de tal manera que los resultados obtenidos puedan contribuir a futuros estudios relacionados con el fraccionamiento de las asfaltitas para la obtención de fracciones potencialmente energéticas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Caracterizar y comparar estructuralmente los asfaltenos y subfracciones presentes en dos muestras de material bituminoso colombiano mediante el uso de parámetros moleculares promedio.

1.2 Objetivos Específicos

- Obtener muestras de asfaltenos a partir de asfaltitas colombianas extraídas mediante normas estándar (ASTM D6560-12) o modificación de las mismas.
- Hacer una aproximación de la composición química de asfaltitas colombianas mediante la utilización de diversas técnicas espectroscópicas dando especial atención a la fracción de asfaltenos.
- Proponer una estructura promedio para asfaltenos obtenidos a partir de asfaltitas mediante la utilización de parámetros moleculares promedio.
- Analizar comparativamente desde el punto de vista molecular asfaltenos obtenidos a partir de asfaltitas colombianas y aquellos obtenidos a partir de crudos pesados colombianos.

2. Marco Teórico

2.1 Generalidades

El petróleo crudo es una mezcla multicomponente y de acuerdo al origen sus características fisicoquímicas varían (Wauquier, 2004). Las sustancias presentes en el petróleo están conformadas en un gran porcentaje de su masa por átomos de carbono e hidrógeno, por tal motivo son conocidas como hidrocarburos; éstos pueden estar en una fase sólida, líquida o gaseosa y en ciertas estructuras es posible encontrar pequeñas concentraciones de heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales como vanadio, níquel, hierro y cobre (Ramos Carpio, 1997).

La clasificación del petróleo crudo de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas, ha llevado a realizar definiciones como la viscosidad, gravedad API (medida de densidad - °API), relación atómica H/C, relación atómica O/C, reflectividad óptica, volátiles y composición. Estos criterios permiten definir las características del crudo y comprender la relación que existe entre el petróleo crudo y los materiales bituminosos (Cornelius, 1987). La viscosidad es un criterio fundamental en la clasificación del petróleo desgasificado. A una cierta temperatura y presión del depósito, un crudo con viscosidad menor de 10 Pa.s se puede considerar como petróleo crudo y a una viscosidad mayor a 10 Pa.s se define como bitumen, material bituminoso o betún; la clasificación del crudo desgasificado se puede observar en la Figura 1 (Danyluk, Galbraith y Omana, 1984).

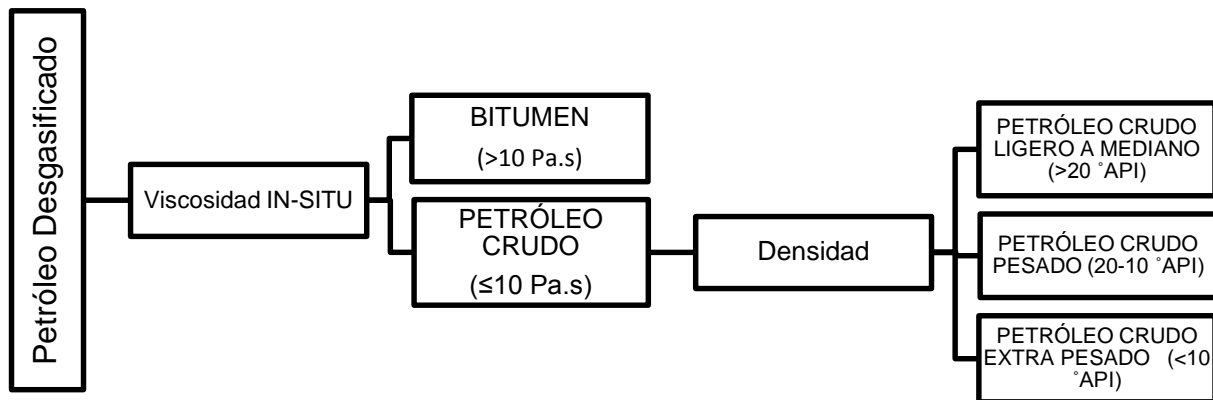


Figura 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su viscosidad y densidad; información proporcionada por UNITAR/UNDP.

Adaptado de Cornelius, C. D. (1987). Classification of Natural Bitumen: A Physical and Chemical Approach: Section II. Characterization, Maturation, and Degradation. In R. F. Meyer (Ed.), Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen (pp. 165-174). American Association of Petroleum Geologists.

Los materiales bituminosos son hidrocarburos semisólidos o sólidos generados por pirólisis (pirobitumen) o de manera natural (asfaltos) y comparten características como origen, composición, solubilidad y propiedades físicas (color, dureza, estructura); de acuerdo con esto, el material bituminoso o bitumen es una sustancia orgánica de alto peso molecular que a temperatura ambiente y presión atmosférica se caracteriza por un estado sólido de aspecto oscuro, marrón o negro (Abraham H. , 1938; Abraham H. , 1913), y su consistencia se ve afectada por el calor. Dos tipos de materiales bituminosos son el alquitrán y los betunes, utilizados en la industria para impermeabilizar los techos y para el pavimento de carreteras (Martín-Alfonso, Partal, Navarro, García-Morales y Gallegos, 2008). La formación natural del bitumen sólido o hidrocarburo sólido inicia con el petróleo; en el lugar geológico donde está depositado el crudo se puede presentar una falla o fracturación del terreno que permite la migración del crudo a lugares con menor presión o

con más contacto atmosférico, el lavado del crudo con agua, la degradación bacteriana o la evaporación. Estos procesos naturales provocan la pérdida de fracciones más volátiles presentes en el petróleo quedando moléculas asfálticas (Wu, Peng, Fu, Sheng y Liu, 2000; Meyer, Attanas y Freeman, 2007).

La transformación del crudo en diferentes materiales de forma natural es conocida como un proceso de metamorfismo. El metamorfismo es generado por un tiempo de maduración bajo variaciones en presión, temperatura o cualquier otra condición nombrada anteriormente que origina cambios en la composición elemental (Orhun, 1969). En este proceso el crudo pierde los componentes livianos, mientras que los componentes pesados (asfaltenos) se aglomeran o polimerizan formando estructuras con diferentes características. Entre los compuestos bituminosos están el pirobitúmen como la impsanita, y bitúmenes como la ozoquerita y la asfaltita (Cornelius, 1987).

2.2 Antecedentes

El estudio molecular de los asfaltenos se debe principalmente a la necesidad de la industria petrolera de lograr un conocimiento más profundo de la relación entre las características estructurales y el comportamiento fisicoquímico de estos compuestos para lograr un aprovechamiento más eficiente de los crudos. Los asfaltenos son reconocidos en la industria por los problemas relacionados con la producción, transporte y refinamiento del petróleo. Por otro lado, la sobre-explotación debido al crecimiento de una sociedad dependiente del preciado crudo generó la reducción de las reservas de petróleo; la mayoría de petróleo que hay en todo el mundo es de alta densidad y se caracteriza por un alto porcentaje de asfaltenos, además, el agotamiento

total del petróleo para un futuro llevó a la necesidad de estudiar y aprovechar los materiales bituminosos en la producción de combustibles y derivados del petróleo. Bajo esta circunstancia la mayoría de los análisis de asfaltenos realizados actualmente son provenientes del petróleo crudo o muerto y la información relacionada con los asfaltenos presentes en el bitumen asfaltita es muy escasa; sin embargo, los análisis de los primeros pueden brindar una ayuda significativa en el estudio de los asfaltenos de materiales bituminosos, sin olvidar la complejidad y las variaciones en su composición molecular que puede introducir el metamorfismo.

La asfaltita es considerada un hidrocarburo sólido y en ciertos países como Turquía, se han realizado estudios sobre este mineral con el interés de implementarlos como una alternativa en combustibles y para la posible extracción de productos químicos (Kavak O. , 2011). La búsqueda de un mayor conocimiento sobre la composición elemental y la distribución estructural de las asfaltitas en Argentina, llevó a Savel'ev, Golovko, Gorbunova, Kam'yanov, y Galvalizi (2007) analizar muestras de asfaltitas de las áreas Rafaelita y Toribia, ubicadas en Mendoza y Neuquén, en el Piamonte de los Andes (Argentina), caracterizadas por su alto contenido de azufre. En este estudio emplearon fluorescencia de rayos X, infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protón, para determinar la composición del bitumen; en los resultados obtenidos para las fracciones encontraron una gran variedad en la composición de las muestras y determinaron la presencia de azufre, oxígeno, nitrógeno, vanadio, níquel e hierro. En este trabajo concluyeron la presencia de estructuras en forma de núcleos aromáticos fusionados tetra- y pentacíclicos, donde aproximadamente la mitad se encuentran como partículas apiladas o aglomeradas y/o parafinas desarrolladas que se conforman con hasta 6 anillos condensados y saturados o hasta 40 átomos de carbono en cadenas alifáticas débilmente ramificadas, respectivamente. Adicionalmente, determinaron que los átomos de azufre y oxígeno se encuentran en heterociclos de tiofeno y furano

(respectivamente), y también formando puentes de sulfuro y éster que permiten la unión de bloques estructurales, por último concluyeron que de acuerdo con la cantidad de fragmentos moleculares orientados espacialmente en las asfaltitas, los cuales se encuentran conformados aproximadamente en un 60% por átomos de carbono, este bitumen puede ser utilizado para la producción de combustible líquido de motor.

Saltoğlu, Akyüz, y Alparslan (1977) hicieron uso de las asfaltitas y cenizas de asfaltitas para determinar cuantitativamente la presencia de molibdeno, níquel, vanadio y titanio, utilizando espectroscopia de FRX. En estos análisis se implementaron muestras provenientes del sudeste de Turquía y como estándares internos los elementos Nb, Co, Ce y La; los porcentajes obtenidos para las asfaltitas en el estudio fueron 0.13% de Mo, 0.15% de Ni, 0.15% de V y 0,14% de Ti; y en las cenizas de asfaltitas los porcentajes fueron de 0.29 % para Mo, 0.33% para Ni, 0.35% para V y 0.33% para Ti.

Nciri, Song, Kim y Cho (2014) caracterizaron químicamente muestras de gilsonita de las minas de Uintah Basin ubicadas en el noreste de Utah, Estados Unidos; el objetivo de los análisis era obtener nueva información sobre la composición química de la gilsonita. Para este trabajo implementaron análisis elemental (AE), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protones (RMN-¹H) y cromatografía de capa fina con detector de ionización de llama (TLC-FID). La toma de medidas en los diferentes equipos les permitió determinar que la gilsonita se encuentra conformada principalmente por 84,36% de carbono y 10,05% de hidrógeno, además, registraron una baja presencia de oxígeno (1,36%) y de azufre (0,27%), y una concentración de 3,25% de nitrógeno, la baja relación atómica H/C (1,44) indicó el carácter aromático de la gilsonita; TLC-FID determinó la presencia de asfaltenos en un 79,7% de su peso y de resinas en un 18.7% de su peso; con FT-IR dedujeron un carácter más

alifático y con ^1H -RMN concluyeron que la cantidad de hidrógeno alifático fue aproximadamente de 95,38% y de hidrógeno aromático fue de 4,62% aproximadamente.

Helmsa et al. (2012) estudiaron estructuralmente el bitumen gilsonita y su caracterización la llevaron a cabo con la aplicación de resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones de ^1H , ^{13}C y ^{15}N en estado sólido y líquido, y con la implementación de espectrometría de masas acoplada a un analizador tipo ion ciclotrón, empleando ionización por electrospray (ESI-FT-ICR-MS por sus siglas en inglés). El objetivo de la investigación era proponer un modelo estructural para la gilsonita de la cuenca Uinta ubicada cerca de la ciudad de Bonanza, Utah, Estados Unidos. Con estos análisis concluyeron por medio de RMN- ^{13}C de estado sólido que el 70% de los núcleos de carbono en la gilsonita están presentes en grupos alquilo y el 27% en compuestos aromáticos, los datos obtenidos en RMN y MS indican que la gilsonita es principalmente alifática; con RMN- ^{13}C y ^{15}N determinaron que la mayor parte del nitrógeno orgánico está presente como anillos pirrólicos de cinco miembros, con la técnica de RMN de estado sólido determinaron los grupos CCH_3 , CCH_2 y $\text{C}=\text{CH}_2$ (exometileno), los iones generados por ESI en la técnica FT-ICR-MS indicaron que el 64% de las fórmulas calculadas eran alifáticas y sólo del 0,8-2,5% eran fórmulas con posibles anillos aromáticos; bajo estos resultado propusieron un modelo estructural conformado por una mezcla de anillos aromáticos pirrólicos y algunos anillos aromáticos condensados, altamente sustituidos y conectados por cadenas alifáticas móviles.

Tanaka, Sato, Takanohashi, Hunt y Winans (2004) implementaron la técnica de espectrometría de masas con desorción láser (LD-MS por sus siglas en inglés) para determinar la distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio de los asfaltenos provenientes del petróleo. Los análisis fueron realizados a tres muestras de asfaltenos extraídas del crudo Maya (crudo pesado), del crudo Khafji (crudo pesado) y del crudo Luz Iraní (un crudo intermedio). En la caracterización

de los asfaltenos implementaron cromatografía por permeación en gel (o de exclusión) para subfraccionar cada muestra en seis partes. Los pesos moleculares promedios de cada asfalteno se calcularon a partir de promedio ponderado del peso molecular promedio de cada una de las seis sub-fracciones. Como conclusión, obtuvieron un peso molecular promedio para los asfaltenos Maya, Khafji y Luz Iraní de 1657, 1628 y 1462 uma, respectivamente.

Bouhadda et al. (2007) realizaron un estudio de los asfaltenos de petróleo Argelino por medio de espectrometría Raman y difracción de rayos X, con el fin de determinar su estructura molecular promedio en estado sólido. Para realizar este estudio utilizaron tres muestras argelinas de Hassi-Messaoud. Los datos obtenidos de intensidades de las bandas G y D1 fueron empleados para calcular el diámetro de las láminas aromáticas de las moléculas de asfaltenos. Durante los análisis determinaron que las bandas se ajustan de manera autoconsistente con funciones híbridas Gaussianas, Lorentzianas y Gaussianas/Lorentzianas. Como conclusiones obtuvieron que el diámetro de la lámina aromática para las muestras estudiadas presentan un rango comprendido entre 11–17 Å y a partir de la difracción de rayos X se estimó un apilamiento de ocho láminas moleculares.

2.3 Hidrocarburos Sólidos

Los hidrocarburos sólidos (H.S.) igualmente denominados como betún sólido, asfalto, petróleo muerto, migrabitúmen o pirrobitúmen, son una concentración de petróleo en fase sólida (Landis y Castaño, 1995) que se dispersan en estado líquido o semifluido a través de las rocas adquiriendo la forma de la cavidad que los contiene; son materiales amorfos, es decir, carecen de una estructura ordenada (Jacob, 1989). Los H.S. se originan por un proceso de maduración de los crudos tipo

nafténicos, asfálticos o parafínicos; y de acuerdo con el tiempo de metamorfismo adquieren ciertas características que los identifican (Jacob, 1989).

La variedad de H.S. llevó a realizar estudios físicos como color, reflectancia, intensidad de fluorescencia, microsolubilidad, isotropía/anisotropía, solubilidad, punto de reblandecimiento o determinación de la densidad; y estudios químicos como contenido de material volátil, tipos de hidrocarburos o contenido de oxígeno, para clasificarlos adecuadamente (Jacob, 1989). Estos parámetros permiten realizar una clasificación de los materiales bituminosos como se observa en la figura 2 (Hunt , 1979).

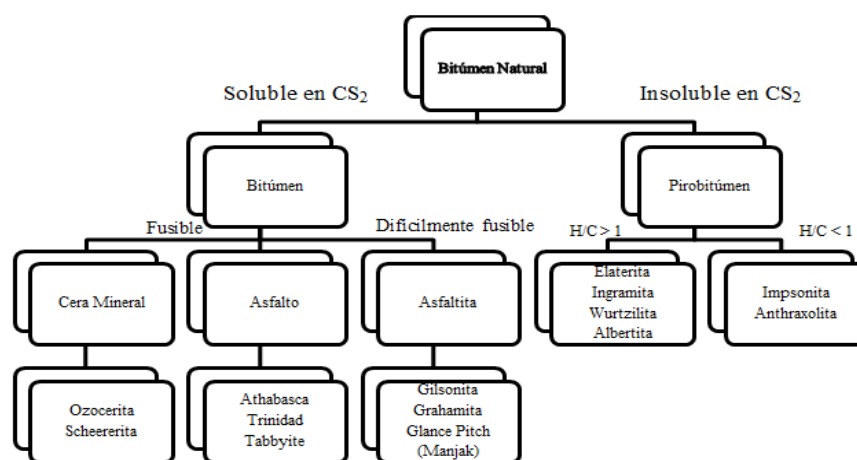


Figura 2. Clasificación de hidrocarburos solidos (bitúmenes naturales)

Fuente: Adaptado de Hunt , J. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: Freeman.

2.4 Asfaltitas

Las asfaltitas es un derivado natural del petróleo, por su aspecto físico es denominada como un hidrocarburo sólido, de origen natural, color oscuro y contiene un gran potencial calorífico

(Ábrego, 2000). Su origen es atribuido a procesos de evaporación, oxidación, sulfuración, polimerización, entre otros; su composición elemental, es variada y depende del lugar de procedencia. Este bitumen se puede encontrar impregnado en caliza mezclada con arena o en una emulsión conformada por agua, arena y arcilla. La asphaltita se extrae de yacimientos ubicados bajo tierra donde ocupa los intersticios formados por fenómenos geológicos (Bonilla y Fajardo, 1978), es un H.S. con muy baja presencia de oxígeno en su estructura. Los tipos de asphaltitas son: gilsonita, glance pitch, manjak y grahamita (Eschrich, 1980; Hellmuth, 1989). La variación o metamorfismo de la asphaltita contribuye a la formación de este material con un porcentaje de carbono fijo (%C fijo), dureza, coloración y volatilidad diferente, de esta manera se diferencian por: la gilsonita presenta un %C fijo de 10-20 y color marrón, la glance pitch tiene un %C fijo de 20-30 y color marrón oscuro a negro, la manjak posee un %C fijo de 30-40 y la grahamita con un %C fijo de 40-50; estas dos últimas tienen un color negro (Abraham H. , 1913). En la tabla 1 se observa algunas características de las asphaltitas (Yen T. F., 1973).

Tabla 1.

Características fisicoquímicas de las asphaltitas.

Propiedad	Gilsonita	Glance pitch	Grahamita
Gravedad específica (77 °F)	1.03-1.10	1.10-1.15	1.15-1.20
Punto de Fusión (°F) (método del anillo y la bola)	270-375	270-375	375-625
Color	Marrón	Negro	Negro
Carbono fijo (wt%)	10 a 20	20 a 35	35-55
Materia mineral (wt%)	<1	0.3	>50
Bitumen (soluble en CS2)	98	99	45-100
Análisis principal (wt%)			
Carbono	85.5	-	86.6
Hidrógeno	10.0	-	8.7

Propiedad	Gilsonita	Glance pitch	Grahamita
Azufre	0.3	-	1.8
Nitrógeno	2.5	-	2.2
Oxígeno	1.5	-	0.7 (por diferencia)

Nota: Adaptado de Yen, T. F. (1973). Chemical aspects of interfuel conversion. Energy Sources, 1(1), 117-136.

El aprovechamiento del bitumen en la industria petroquímica se realiza por medio de la pirólisis; este proceso permite transformar las asfaltitas en hidrocarburos ligeros (gas) y alquitrán (Kavak, Connan, Erik, y Yalçin, 2010). Entre otras, en sus aplicaciones se tiene en cuenta su alto porcentaje de carbono para ser utilizadas como precursores en la fabricación de carbón activado, espuma de carbón, fibras de carbón y para la extracción de metales trazas (Tsyntsarski, Marinov, Budinova, Ferhat, y Petrov, 2013).

2.4.1 Composición de las asfaltitas. Las asfaltitas tiene un punto de fusión entre 200-315 °C (aproximadamente) y están conformadas por petróleo sólido, por tal motivo en su composición molecular presenta hidrocarburos, compuestos volátiles y rara vez se determinan compuestos oxigenados. La materia orgánica total en un bitumen tipo asfaltita comprende un rango de 12 a 73%, constituida por un porcentaje en peso de 4.1-6.4% de azufre, 24-40% de materia volátil, 47-59% de carbono fijo y 3.2-5.6% de hidrógeno (Kavak, Connan, Erik, y Yalçin, 2010; Tsyntsarski, Marinov, Budinova, Ferhat, y Petrov, 2013; Karayigit y Querol, 2002).

En este material se ha determinado minerales como: pirita, calcita, dolomita, cuarzo, feldespato, arcilla y yeso; es frecuente su asociación con elementos traza como V, Ni, Ti, Al, Si, Fe, Cu, Ca, Mo, Zn, Sb, Cd, Cr, entre otros (Karayigit y Querol, 2002; Saltoğlu, Akyüz, y Alparslan, 1977;

Aydin , Aydin, Kilinc, y Hamamci, 2010). La utilización de las asfaltitas como combustible se limita por la alta concentración de azufre que puede originar una fuerte contaminación ambiental, además, es posible la generación de gases tóxicos con presencia de material particulado (Tsyntsarski, Marinov, Budinova, Ferhat, y Petrov, 2013).

De manera general, un material bituminoso está constituido principalmente por hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas, compuestos heterocíclicos y asfaltenos de muy alto peso molecular. El estudio de los asfaltenos de origen bituminoso es escaso y es importante tener información relacionada con estas moléculas polares para prevenir posibles problemas en procesos industriales y aprovechar al máximo todos los componentes presentes en las asfaltitas.

2.5 Asfaltenos

Históricamente, J.B. Boussingault (1837) utilizó por primera vez el término asfalteno y lo definió como el residuo de la destilación del bitumen insoluble en alcohol y soluble en trementina (Akbarzadeh, Hammami, Kharrat, y Zhang). Hoy en día los asfaltenos son reconocidos como hidrocarburos con un alto peso molecular y se definen por su solubilidad como compuestos insolubles en *n*-alcanos ligeros como *n*-heptano y solubles en aromáticos como tolueno. Debido a su complejidad estructural, actualmente no se les designa una composición química que los caracterice con exactitud (Groenzin y Mullins, Asphaltene Molecular Size and Structure, 1999). Estos hidrocarburos con un estado físico sólido amorfo presentan un color negro, son brillantes y friables, en su estructura se ha determinado una condensación de anillos aromáticos que experimentalmente reaccionan con ácido sulfúrico (formación de ácidos sulfónicos) (Cadena Caicedo, 2014; Bohorquez Toledo, 2010).

Los cambios en la estructura de los asfaltenos se dan durante la formación de los materiales bituminosos que tiene como origen el petróleo. En esta etapa los asfaltenos disponen de mayor movilidad (menor viscosidad) permitiéndoles una constante organización y se van agrupando hasta formar agregados; éstos presentan diferencias en su peso molecular y composición química y además, su estructura también varía dependiendo del lugar de procedencia y del método de extracción implementado (Durand et al., 2010). Debido a lo anterior, el análisis para la determinación de una estructura molecular es una labor bastante tediosa. Por tal motivo, algunos científicos han implementado la mecánica molecular o el cálculo de los orbitales moleculares con el fin de buscar una conformación estructural con mayor estabilidad (menor energía) (Ruiz Morales y Mullins, 2007; Murgich, Abanero, y Strausz, 1999).

Las estructuras moleculares tipo propuestas para los asfaltenos son el modelo isla y el modelo archipiélago que se observan en la Figura 3 (Durand, Clemancey, Lancelin, Verstraete, Espinat, y Quoineaud, 2010).

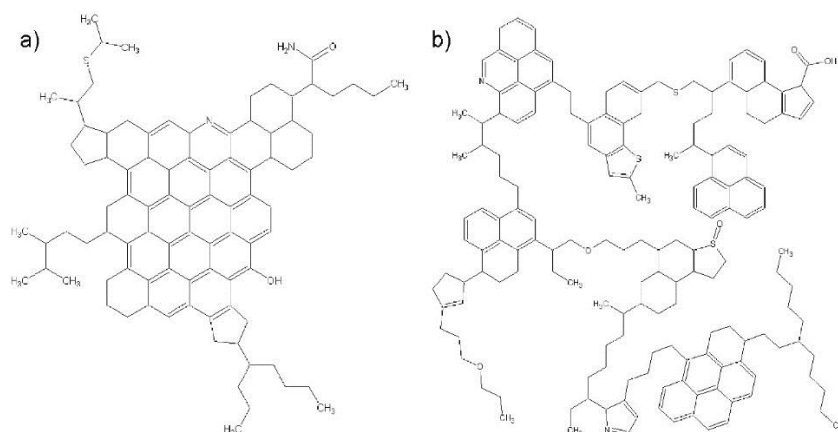


Figura 3. Modelos estructurales propuestos para los asfaltenos; a) isla, b) archipiélago.

Nota. Tomado de Durand, E., Clemancey, M., Lancelin, J., Verstraete, J., Espinat, D., y Quoineaud, A. (2010). Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy Fuels*, 24 (2), 1051–1062

El modelo isla consiste en un sistema condensado de anillos aromáticos y ciclo alcanos, conformado por uno o dos hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) los cuales presentan posibles sustituciones de cadenas alquílicas. De acuerdo con su estructura en este modelo se presume que las atracciones se den por interacciones entre los núcleos aromáticos y las repulsiones sean originadas por las cadenas alifáticas (repulsiones estéricas). El modelo archipiélago es un sistema conformado por pequeños grupos de anillos unidos por medio de cadenas alifáticas y puentes de tioéter; las interacciones entre los asfaltenos con este modelo se dan por medio de puentes de hidrógeno (Cadena Caicedo, 2014; Bohorquez Toledo, 2010; Durand, Clemancey, Lancelin, Verstraete, Espinat, y Quoineaud, 2010).

En los asfaltenos se ha encontrado la presencia de metales en muy pequeñas y variadas concentraciones como Fe, Al, Na, Ca, Mg y en mayor concentración se ha determinado V y Ni (responsables del envenenamiento de catalizadores) (Eraso y Suárez, 2014).

2.5.1 Precipitación de los Asfaltenos. Para la extracción de los asfaltenos se tiene en cuenta diferentes parámetros físicos y químicos que permiten disolverlos y precipitarlos, por ende, cambios en la temperatura, presión y composición del bitumen (asfaltita) generan una inestabilidad del sistema que se traduce en una separación de los asfaltenos. Las principales variaciones en el sistema que generan un desequilibrio de las fases en H.S. son (Padilla Grey y Watt Ayola, s.f.):

- **Temperatura:** el cambio de la temperatura modifica la solubilidad de ciertos maltenos afectando la estabilidad de sistema. El aumento de la temperatura genera un aumento de la solubilidad de las resinas en los n-alcanos (Takhar, Ravenscroft, y Nicoll , 1995), por lo tanto, las interacciones entre resina-asfalteno se desestabilizan y aumenta la posibilidad de interacciones entre asfaltenos, provocando la precipitación de estos. La disminución de la

temperatura hace que se precipiten las parafinas y estas pueden atrapar asfaltenos a medida que solubilizan (Ju, Luan, Wu, y Lu, 2001).

- Presión: la disminución de la presión en una solución permite la expansión de los componentes más livianos (n-alcanos) hasta el punto que abandonan la mezcla en forma de gas (disminuye la concentración de los n-alcanos en solución), esto origina un descenso en la densidad de la mezcla favoreciendo la precipitación de asfaltenos debido a que las interacciones entre la fase líquida y los agregados de resina-asfalteno son menos atractivas (Ju, Luan, Wu, y Lu, 2001).
- Composición: variar la composición de H.S., crudo o cualquier bitumen permiten la desestabilización del sistema termodinámicamente generando la precipitación de los asfaltenos. La precipitación se puede causar por diluyentes, incorporación de CO₂ o gas natural, alteración del pH; la variación de la mezcla ocasiona la pérdida de los componentes livianos y el aumento de la densidad (precipitación de los asfaltenos) (Gafanhao, Iglesias, y Delgado, 2008).

2.6 Técnicas Analíticas

2.6.1 Aspectos fundamentales de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). RMN es una técnica espectroscópica desarrollada para el estudio de la estructura molecular a partir de las transiciones entre los niveles de energía de los núcleos que poseen espín. La técnica espectroscópica se basa en diferenciar los niveles de energía de un núcleo usando un campo magnético externo, posteriormente el sistema es perturbado mediante la aplicación de un pulso de radiación electromagnética. Los núcleos magnéticamente activos en RMN son los que están en

isótopos con número de masa impar (un protón desapareado) y poseen número de espín nuclear semientero como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P ; también son activos los isótopos con número de masa par y carga impar como ^2H y ^{14}N (poseen número de espín entero), los anteriores isótopos presentan momento angular de espín. No son magnéticamente activos los isótopos con número másico y carga par debido a que tiene número de espín igual a cero como ^{12}C y ^{16}O (Poveda Jaramillo, 2003).

La propiedad magnética en un núcleo atómico se debe a la presencia de una carga positiva y al movimiento rotacional sobre un eje (espín nuclear), que forman un pequeño campo magnético (el núcleo se comporta como un imán).

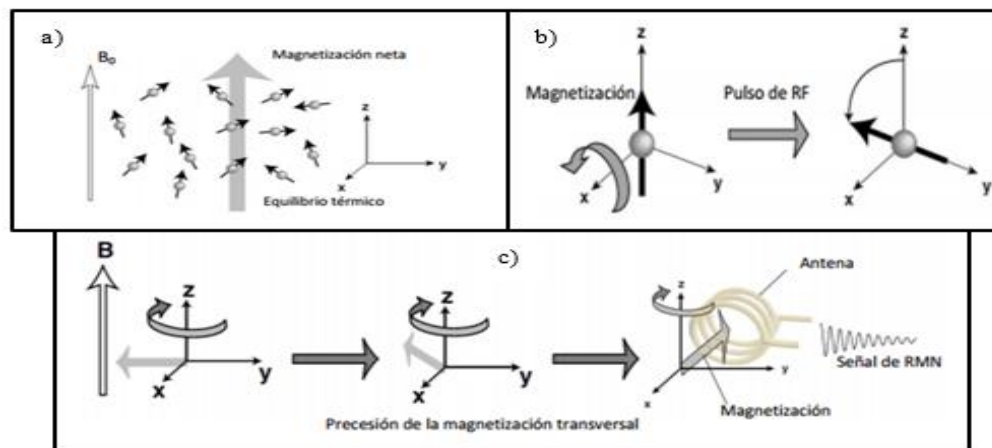


Figura 4. Procesos que se observan durante un experimento de RMN, a) Aplicación de B_0 ; b) Magnetización neta y aplicación de un pulso electromagnético; c) Magnetización trasversal y precesión del espín.

Nota. Tomado de Polacov, F. D. (2013). NMR_CORE: Un modelo de datos para representar experimentos de resonancia magnética nuclear de baja resolución. Recuperado el 30 de Enero de 2018, de <http://www2.famaf.unc.edu.ar/institucional/biblioteca/trabajos/638/17029.pdf>

La aplicación de un campo magnético externo B_0 , sobre un grupo de núcleos con momento magnético nuclear o espín, origina un movimiento de precesión alrededor de B_0 (debido a que todos los núcleos no reciben la misma intensidad de B_0) y hace que estos se orienten en dos niveles de energía, uno a favor de B_0 (baja energía) $+1/2$ (α) y otro en contra de B_0 (alta energía) $-1/2$ (β), formándose un momento magnético longitudinal (M_Z) paralelo a B_0 . La diferencia poblacional entre los niveles de energía permite a RMN captar la transición del espín cuando se perturba el sistema con un pulso electromagnético, generando un momento magnético transversal (M_{XY}). Durante el proceso de transición de un estado de mayor energía a uno de menor se originan dos tiempos de relajación, T_1 o constante de tiempo de relajación espín-red y T_2 o constante de relajación espín-espín que describen la magnetización longitudinal y transversal (respectivamente), el experimento de RMN se observa en la figura 4 (Polacov, 2013).

La denominación de RMN es debido a la respuesta que tienen los núcleos en el momento de aplicar un pulso de radiofrecuencia, entran en resonancia con dicha radiación y pasan de un estado de espín a otro (Garavito Jimenez, 2014).

Los análisis RMN de protones son posibles debido al grado de protección que pueden generar los electrones alrededor de un núcleo, es decir, se originan diferentes entornos magnéticos respecto a cada núcleo analizado, fenómeno conocido como desplazamiento químico. El desplazamiento químico consiste en la alteración de B_0 por:

- Efectos inductivos, donde se da un apantallamiento en el núcleo por parte de los electrones debido a una corriente inducida por B_0 (genera un campo magnético secundario que se opone al permanente, protegiendo al núcleo); también, se puede presentar la disminución de la densidad electrónica alrededor del núcleo por presencia de grupos electronegativos (desprotección del núcleo).

- Efectos anisotrópicos, la molécula puede presentar un campo magnético no uniforme, como es el caso de ciclohexano que le da un campo no homogéneo al enlace sencillo protegiendo al protón axial y desprotegiendo al protón ecuatorial. La anisotropía también se observa en dobles, triples enlaces y aromáticos.
- Efectos electrónicos, generado por la conjugación de enlaces que permite la formación de cargas parciales en los átomos dando sitios desprotegidos y protegidos.

Bajo estos efectos es posible la identificación de los grupos funcionales y hallar la estructura de una molécula. De igual forma, la diferencia de entornos magnéticos en los núcleos hace que la cercanía entre protones no equivalentes altera el campo magnético uno del otro, este efecto se observa cuando la distancia entre los núcleos es menor o igual a tres enlaces y se denomina como acoplamiento espín-espín. Este acoplamiento genera el desdoblamiento de las señales a una distancia conocida como constante J (constante de acoplamiento) y permite determinar el número de núcleos enlazados químicamente al núcleo observado.

2.6.1.1 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C . Los análisis de ^{13}C son posibles debido a la presencia de un neutrón impar que le confiere la propiedad espín magnético, con una abundancia en la tierra de 1.1% se requiere de un aumento en el tiempo y mayor muestra para poder ser analizados en RMN. El acoplamiento espín-espín entre los núcleos ^{13}C - ^1H desdobra las señales del ^{13}C en múltiples señales que se superponen dificultando la interpretación del espectro, por ende, se introduce la técnica de desacoplamiento heteronuclear que busca la eliminación del acoplamiento entre los espines por medio de un pulso de saturación.

La aplicación de un rango amplio de pulsos (señal de radiofrecuencia de banda ancha que cubre toda la región espectral de ^1H) a través de un campo B_1 con energías relativamente bajas

(frecuencias bajas), denominados CPD (por sus siglas en inglés Composite Pulse Decoupling), elimina el acoplamiento ^{13}C - ^1H (eliminación de la magnetización neta de los protones) y por medio de un pulso corto y poderoso se excitan todos los núcleos ^{13}C que origina una señal en el espectro para cada carbono (esto en ausencia de núcleos como ^2H , ^{31}P , ^{19}F).

Las señales en los espectros de RMN de ^{13}C son distribuidas en rangos de desplazamiento químico más grande que las señales de un espectro de ^1H (rondan en los 220 ppm) y son de 15 a 20 veces mayor que las del protón (debido a la unión directa a los átomos apantallantes), en compuestos con alto peso molecular es posible visualizar las señales de resonancia individuales de cada átomo de carbono y en los análisis espectrales no se observan el acoplamiento homonuclear espín-espín debido a la baja abundancia del ^{13}C (es baja la posibilidad de que dos ^{13}C estén adyacentes), es decir, la integración de las señales no corresponde al número de carbonos (Silverstein, Webster, y David, 2005).

Posterior al desacoplamiento de protones, las señales de ^{13}C aumentan en una relación mayor a la que se esperaría debido al colapso de las estructuras múltiples (formación de líneas sencillas); el anterior efecto es consecuencia del efecto nuclear de overhauser (NOE por sus siglas en inglés - nuclear Overhauser effect) dado por el proceso de desacoplamiento. El efecto es originado por el acoplamiento magnético directo entre un protón desacoplado y un núcleo ^{13}C vecino, generando el aumento en la población del estado de menor energía del ^{13}C más alto de lo previsto por la ecuación de Boltzmann (NOE se acumula en ^{13}C con protones vecinos) (Skoog, Holler, y Crouch, 2008). El efecto NOE puede ser moderadamente suprimido con la aplicación de un agente relajante paramagnético como $\text{Cr}(\text{acac})_3$ o con técnicas aplicadas durante la eliminación del acoplamiento heteronuclear (aplicar tiempos de espera entre los pulsos 180° y 90°) (Poveda Jaramillo, 2000). RMN de ^{13}C permite determinar la relación entre carbonos aromáticos y alifáticos de una muestra,

cuantificar los carbonos alifáticos (C_{quat} , CH, CH_2 y CH_3) y aromáticos, factor de aromaticidad (f_a), índice de condensación (ϕ) y relación entre H/C de alifáticos y aromáticos.

Bajo la técnica de RMN - ^{13}C y 1H se puede determinar la relación estructural de los carbonos e hidrógenos y es posible hallar la relación entre los grupos estructurales presentes en las moléculas (mediante la integración de áreas). El estudio de moléculas con alto peso molecular y con sistemas aromáticos muy condensados, requiere del cálculo de parámetros moleculares promedios AMP's (por sus siglas en inglés average molecular parameters) a través de la integración de ciertas regiones del espectro correspondientes a estructuras de grupos funcionales con átomos de carbono e hidrógeno, por ende, se requiere de una asignación estructural para cada región de RMN - ^{13}C y 1H , como se observan en la tabla 2 (Poveda y Molina, 2012).

Tabla 2.

Corrimiento químico para 1H y ^{13}C de acuerdo a su entorno electro magnetico o grupos funcionales.

	Región (ppm)	Termino	Grupo químico y Ecuación	Clase de 1H y de ^{13}C
1H-RMN	9.0-12.0	H ₁	$H_{Ald} + H_{Car} = H_1 * H$	Hidrógenos Aldehídos y Carboxílicos
	7.2-9.0	H ₂	$H_{Ar}^{pa} = H_2 * H$	Hidrógenos aromáticos unidos a carbonos de anillos di o poliaromáticos
	6.0-7.2	H ₃	$H_{AR}^{ma} = H_3 * H$	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos
	4.5-6.0	H ₄	$H_{Ole} = H_4 * H$	Hidrógenos oleofínicos
	2.0-4.5	H ₅	$(H_{Par}^{\alpha-Ar} + H_{Nap}^{\alpha-Ar} + H_{OH} + H_{SH}) = H_5 * H$	Hidrógenos parafínicos y nafténicos que se encuentran unidos a sistemas aromáticos en posición α , hidrógenos de tipo CH, CH_2 y CH_3 . En esta región

Región (ppm)	Termino	Grupo químico y Ecuación	Clase de ¹ H y de ¹³ C
			aparecen los hidrógenos de –OH y –SH presentes en cadenas parafínicas.
1.5-2.0	H ₆	$H_{Nap-CH_2}^{\beta-Ar} = H_6 * H$	Hidrógenos nafténicos de tipo CH ₂ en posición β a sistemas aromáticos
1.0-1.5	H ₇	$H_{Par-CH_3}^{\beta-Ar} - H_{Par-CH_2}^{\beta-Ar} = H_7 * H$	Hidrógenos parafínicos en posición β a sistemas aromáticos, terminación alquil.
0.1-1.0	H ₈	$H_{Par-CH_3}^{\gamma-Ar} = H_8 * H$	Hidrógenos parafínicos tipo CH ₃ , en posición γ o más a un sistema aromático (terminación de grupos alquílicos)
13C-RMN	190-220	$C_{Ald} + C_{cet} = C_1 * C$	Carbonos aldehídicos y cetónicos
	178-190	$C_{Qui} = C_2 * C$	Carbonos quinolíticos
	160-178	$C_{car} = C_3 * C$	Carbono carboxílico
	137-160	$C_{Ar-sat} = C_4 * C$	Carbonos aromáticos no protonados
	154-157	$C_{Ar}^{\alpha-O} = C_4^O * C$	Carbonos aromáticos tipo benzo y dibenzo, α a átomos de oxígeno.
	137-140.5	$C_{Ar}^{\alpha-S,N} = C_4^{SN} * C$	Carbono en posición α a átomos azufre o nitrógeno en estructuras tipo benzo, dibenzotiofeno y benzopirideno.
	129.2-137	$C_{Ar-sat}^{\alpha-CH_3} + C_{Ar}^{AA} = C_5 * C$	Carbonos aromáticos enlazados a un grupo metilo y cabeza de puente entre dos anillos aromáticos
	129.7-131.7	$C_{Ar}^{AA} = C_5^1 * C$	Carbonos aromáticos puente entre dos anillos aromáticos o Carbonos catacondensados.

Región (ppm)	Termino	Grupo químico y Ecuación	Clase de ¹ H y de ¹³ C
85-129.2	C ₆	$(C_{Ar-H} + C_{Ar}^{AAA} + C_{Ole}) = C_6 * C$	Carbonos aromáticos protonados, carbonos oleofínicos en anillos benzonafténicos y cadenas alquílicas, carbonos puente de tres anillos aromáticos
60-78	C ₇	$C_{Par}^{\alpha-OH} = C_7 * C$	Carbonos nafténicos y parafínicos en posición alfa a OH
50-60	C ₈	$C_{Par-CH} + C_{Par-C} = C_8 * C$	Carbonos parafínicos terciarios y cuaternarios
21.5-50	C ₉	$(C_{Par-CH_2} + C_{Par-CH} + C_{Nap-CH_2} + C_{Nap-CH}) = C_9 * C$	Carbonos parafínicos y nafténicos de tipo CH ₂ y CH
18.5-21.5	C ₁₀	$C_{Par-CH_3}^{\alpha-Ar} = C_{10} * C$	Carbonos metilo en posición alfa de anillos aromáticos
3.0-18.5	C ₁₁	$C_{Par-CH_3} = C_{11} * C$	Carbonos tipo CH ₃

Nota: los términos *H* y *C*, son el numero promedio de átomos de hidrogeno y carbono en los asfaltenos. Tomado de Poveda, J. C., y Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84–85, 1-7.

Los AMP's son calculados con la masa molecular promedio, el análisis elemental y con las áreas normalizadas de las regiones integradas del espectro de RMN. En la tabla 3 se puede ver otros parámetros moleculares calculados por RMN.

Tabla 3.

Parámetros Moleculares determinadas con la técnica RMN.

AMP's	Definición	Ecuación
C_{Ole}	Carbonos Oleofinicos	$H_4 * H$
H_{Ald}	Número de Protones Aldehídicos	$H_{Ald} + H_{Car} - C_{Car}$
C_{Par-CH_3}	Número de Grupo Metilo	$[C_{11} + C_{10}] * C$
C_{ket}	Número de Átomos Cetónicos	$C_1 * C - H_{Ald}$
C_{Ar}^{AAA}	Carbonos Aromáticos Pericondensados	$\left\{ C_6 - C_4^0 - C_4^{N,S} * \left[\frac{N}{S + N} \right] \right\} * C$ $- [H_2 + H_3 + H_4] * H$
n_{CH_3}	Longitud Promedio de la Cadena	$\frac{C_8 + C_9^{0-4} + C_{10} + C_{11}}{C_{10} + C_{11}}$
f_a	Factor de Aromaticidad	$\frac{C_{Ar}}{C_T}$
R_N	Número de Anillos Nafténicos	$\frac{C_{Nap} + C_{Ole}}{4.0}$
R_A	Número de anillos Aromáticos	$\frac{C_{Ar} + C_{Ar-sat} + C_{Ar-H}}{2} + 1$
R_T	Número de Anillos Total	$R_A + R_N$
η	Número de Centros Condensados	$C_{CH_2}^{Ar-Ar} + 1$
ϕ	Índice de Condensación Aromática	$\frac{C_{Ar}^{AA} + C_{Ar}^{AAA}}{C_{Ar}}$
ξ	Grado de Condensación Aromática	$\frac{C_{Ar}^{AAA}}{C_{Ar}^{AA}}$

Nota: tomado de Poveda, J. C., y Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84–85, 1-7.

2.6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos. RMN de estado líquido y RMN de estado sólido se diferencian por el grado de movilidad molecular que debe tener una muestra; la rotación

molecular es muy importante para la toma de medidas en RMN debido a que esta cualidad promedia a cero interacciones que tienen dependencia orientacional.

En RMN las interacciones poseen dos clases de componentes, uno de ellos no depende de la orientación del campo magnético conocido como isotrópico y el otro tiene una dependencia en la orientación del campo magnético llamado como anisotrópico.

En las muestras en estado líquido, las moléculas tienen un grado de libertad para realizar movimientos de rotación y traslación isotrópicamente, esto hace que las medidas de propiedades físicas no dependan de la dirección en que son determinadas (se obtienen iguales resultados). En cambio, las muestras en estado sólido, las moléculas mantienen la mayoría de las interacciones anisotrópicas porque tienen movimientos rotacionales restringidos, por ejemplo, las muestra en polvo conformadas por pequeños cristales, cada uno con una orientación angular distinta, al ser analizados por RMN de sólidos se obtienen líneas espectrales anchas debido a las diferentes interacciones anisotrópicas que dependen de $3\cos^2\theta - 1$.

Para obtener una alta resolución en RMN de estado sólido es necesario reproducir los procesos de promediación que se dan en muestras líquidas, por ello, se hace rotar la muestra con un ángulo de $54,7^\circ$, conocido como ángulo mágico, en dirección z del campo B_0 . Este giro o rotación permite disminuir el ancho de las líneas espectrales en las muestras sólidas; la técnica es conocida como MAS (por sus siglas en inglés Magic Angle Spinning).

El experimento MAS es exitoso debido a que las interacciones de corrimiento químico, dipolar y cuadrupolar de primer orden tienen la misma dependencia angular. En el caso de un tensor axial simétrico, la parte espacial es dependiente a la frecuencia del cristal expresada como $(1/2(3\cos^2\theta - 1))$, donde θ es el ángulo entre la dirección del tensor y el campo B_0 . Para cristales con $\theta = 54,7^\circ$ no tiene corrimiento de frecuencia anisotrópico, esto en una muestra estática.

De acuerdo con la figura 5, al rotar la muestra sobre un eje inclinado un ángulo θ_R con relación al campo aplicado, hace que θ (describe la inclinación del tensor de interacción fijo sobre una molécula en el interior de una muestra) cambie a través del tiempo a medida que la molécula rote con la muestra. Promediando $(3\cos^2 \theta_R - 1)$ donde

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta_R - 1)(3\cos^2 \beta - 1)$$

De acuerdo con la figura 5, el ángulo β se ubica en los ejes principales del tensor de interacción y el eje de rotación de la muestra; θ_R indica el ángulo comprendido entre el campo aplicado y el eje rotacional; y θ indica el ángulo dado por el eje z del tensor de interacción y el campo magnético aplicado.

Una muestra sólida posee un ángulo β fijo para un núcleo y puede tomar cualquier valor en una muestra en polvo, esto también sucede con θ . La variación externa de θ_R en una posición igual a $54,7$ hace el término $(3\cos^2 \theta_R - 1)$ igual a cero, al igual que el promedio $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$; la aplicación de una rotación sobre el sólido a una velocidad alta permite promediar θ rápidamente en comparación con la anisotropía de cualquier interacción (logrando mayor resolución).

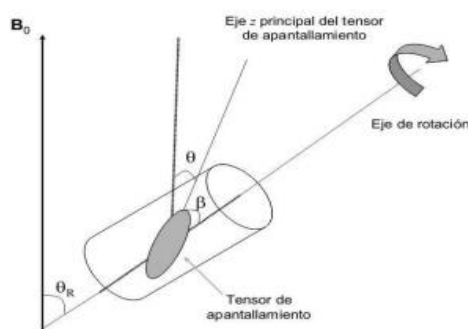


Figura 5. Representación del experimento MAS para una muestra sólida.

Nota. Tomado de Garro, Y. (2011). Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de nuevos compuestos farmacéuticos sólidos. Recuperado el 4 de Febrero de 2018, de http://www2.famaf.unc.edu.ar/publicaciones/documents/serie_d/DFis143.pdf

2.6.2 Aspectos fundamentales de Espectroscopía RAMAN. Un espectro RAMAN se origina al hacer incidir sobre una muestra radiación monocromática de rayos láser, la radiación del láser debe estar en el rango visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano. Esta radiación es difundida en la región visible e infrarrojo cercano. La muestra dispersa gran cantidad de la radiación a igual longitud de onda de la luz incidente, este fenómeno es llamado dispersión Rayleigh; y una pequeña parte es dispersada en una longitud de onda distinta, dispersión RAMAN (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

La técnica RAMAN se caracteriza por aplicar una longitud de onda que no genera una transición energética, es decir, las moléculas no son excitadas a un nivel electrónico mayor; pero si hay un cambio en el estado vibracional, figura 6, afectando un estado virtual (Jiménez, 2014).

Un espectro RAMAN se basa en emisiones a baja frecuencia denominadas difusión de Stokes y en emisiones a alta frecuencia conocidas como difusión anti-Stokes. Las moléculas incididas con radiación RAMAN presentan una deformación en la nube electrónica, generando una excitación a un estado virtual de energía (menor a las transiciones electrónicas). En la figura 6 se observa la dispersión RAMAN, las frecuencias de las líneas Stokes y anti-Stokes es la diferencia y suma entre la frecuencia incidida por el láser y las frecuencias de la molécula permitidas, respectivamente.

El efecto Stokes es la pérdida de energía en la luz dispersada igual a la energía de las vibraciones moleculares; por el contrario, para que se dé el efecto anti Stokes la molécula debe estar en un estado rotacional o vibracional excitado y de esta forma la luz dispersada posea mayor energía que la aplicada (como condición el sistema debe decaer a un nivel de energía menor al inicial). La intensidad de las líneas Stokes son mayores que las líneas anti-Stokes debido al alto número de población en el nivel energético fundamental.

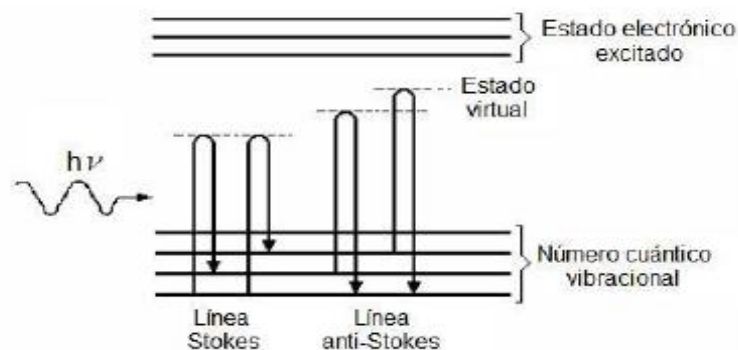


Figura 6. Esquema de energías en una molécula y el fenómeno RAMAN.

Nota. Tomado de Jiménez, K. A. (2014). Caracterización Estructural de Asfaltenos del Campo Colorado (COL-55 y COL-76) a través de Técnicas Espectroscópicas y Oxidación Catalizada por Iones Rutenio (RICO). Bucaramanga, Colombia.

La aplicación de la espectroscopia RAMAN para la caracterización de los asfaltenos da información sobre diámetro promedio de la hoja aromática, en los espectros se identifica la banda G y la banda D1; la banda G se origina por las vibraciones de tipo tensión (estiramiento) en los átomos de carbono sp^2 localizados en la hoja aromática y/o cadenas alifáticas, la banda D1 es debida a los modos vibracionales de carbonos sp^2 ubicados en el anillo aromático perturbados por heteroátomos y por defectos en el plano. La ecuación 1 desarrollada por Tuinstra y Koenig utiliza las áreas de las bandas G (ubicada alrededor de 1580 cm^{-1}) y D1 (ubicada alrededor de 1350 cm^{-1}) para calcular el diámetro promedio de la lámina aromática en los asfaltenos.

$$La\ (nm) = 4,4 \frac{I_G}{I_{D1}} \quad (1)$$

2.6.3 Aspectos fundamentales de Espectrometría de Masas. La espectrometría de masas es una técnica analítica que consiste en bombardear con electrones moléculas orgánicas, esto transfiere la energía suficiente para retirar un electrón de la molécula formando un catión radical

(ion molecular). La aplicación de electrones con energías de 70 eV también proporciona la suficiente energía para los iones moleculares (formación de fragmentos cargados), los cuales son separados de acuerdo a su razón m/z . Un espectrómetro de masas está conformado por un sistema de entrada de muestra, fuente de iones o ionización, analizador de masas y un detector.

El análisis con el espectrómetro de masas se basa en la detección de iones moleculares e iones fragmentos; por ello, se han desarrollado diferentes métodos de ionización acorde a las propiedades fisicoquímicas de muestras. De acuerdo con las fuentes de ionización, MALDI es una técnica implementada en muestras sólidas, se fundamenta en formar una matriz sólida donde esta disuelta la muestra, capaz de absorber radiación UV.

En la ionización con MALDI, sobre la matriz se hacen incidir pulsos cortos de radiación láser, donde las moléculas que conforman la matriz absorben la energía para luego ser transferida a las moléculas de la muestra en estudio (analito), esto genera especies monocargadas y durante el proceso se desorben los iones del analito.

La espectrometría de masas con desorción/ionización con láser asistida por una matriz es utilizada para calcular la masa molecular promedio en número (M_n) y la masa molecular promedio en peso (M_w) en los asfaltenos empleando las ecuaciones 2 y 3.

$$M_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} \quad (2)$$

$$M_w = \frac{\sum I_i M_i^2}{\sum I_i M_i} \quad (3)$$

2.6.4 Aspectos fundamentales de Difracción de Rayos X (DRX). Los rayos X son radiación de longitud de onda generada cuando los electrones realizan transiciones a los orbitales internos de los átomos o por la desaceleración de electrones de alta energía. La dispersión de los rayos X por una muestra está determinada por el orden estructural del cristal (distribución regular), en el

caso de los asfaltenos el apilamiento de las hojas aromáticas le otorga esta característica. El principio de DRX son las interferencias ópticas ocasionadas a la radiación monocromática cuando atraviesa los planos cristalográficos del material.

Las distancias entre los átomos que conforman la estructura cristalina de una molécula son del orden de Angstroms, al igual que los rayos X; al hacer incidir los rayos X sobre una muestra estos se difractan a ciertos ángulos dependientes de las distancias interatómicas.

La técnica de DRX en polvo se basa en aplicar rayos X sobre una muestra constituida por muchos cristales ubicados al azar en varias direcciones, el fenómeno de difracción es estudiado con la ley de Bragg descrita por la formula $n\lambda = 2d\sin\theta$, donde d es la distancia interplanar del cristal.

A partir de DRX se obtiene información de los parámetros moleculares de los agregados de asfalto, en los difractogramas es posible ver dos bandas principales llamadas γ que esta alrededor de 20° de 2θ y 002 que se encuentra alrededor de 25° de 2θ , las cuales son producto de reflexiones de estructuras parafínicas y aromáticas del material; también es posible observa dos bandas alrededor de 43° y 78° de 2θ originadas por reflexiones en los planos 10 y 11 (Poveda J. *et al.*, 2004).

El uso de las áreas bajo las bandas, el ancho de la banda a la mitad de su altura máxima ($B_{1/2}$) y los ángulos de las bandas γ y 002, permiten el cálculo de la aromaticidad y los parámetros estructurales de los asfaltenos, tabla 4 (Yen, Erdman, y Pollack, 1961).

Tabla 4.

Parámetros de aromaticidad y cristalinidad determinados con la técnica DRX.

Parámetros de aromaticidad y cristalinidad	Símbolo	Formula
Factor de aromaticidad	fa	$A_{\text{grafeno}} / (A_{\text{grafeno}} + A_{\gamma})$
Distancia entre las láminas aromáticas (máximo del grafeno)	dm, Å	$\lambda / (2 \text{sen} \theta)$
Distancia entre las porciones saturadas	dy, Å	$5\lambda / (8 \text{sen} \theta)$
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	La, Å	$0,92/B_{1/2}$
Altura promedio de la pila de láminas aromáticas	Lc, Å	$0,45/B_{1/2}$
Número de hojas aromáticas en un "clúster"	M	$(Lc/dm)+1$

Nota: Tomado de Poveda, J., Molina, D., Martínez, H., Flórez, O., & Campillo, B. (2004).

Molecular Changes in Asphaltenes within H2 Plasma. *Energy & Fuels*, 28, 735-744.

Los parámetros definidos en la tabla 4, están en el modelo de asfaltenos de la figura 7, donde la distribución en zigzag son cadenas de carbonos saturadas o anillos nafténicos y las líneas planas son los núcleos aromáticos condensados.

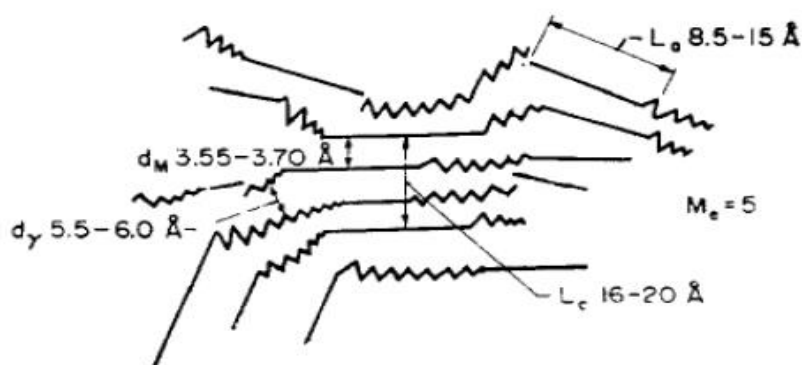


Figura 7. Representación de los parámetros moleculares en los asfaltenos.

Nota. Tomado de Yen, T. F., Erdman, J., & Pollack, S. (1961). Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Analytical Chemistry*, 33(11), 1587-1594.

3. Metodología

Las muestras de asfaltitas utilizadas para la extracción de asfaltenos fueron colectadas en diferentes zonas. La muestra 1 fue tomada de la mina Don Concio ubicada en la vereda La Tigra, Hacienda Campo Alegre, Rionegro, Santander; la muestra 2 fue tomada de la mina El Loco Elías ubicada en la vereda Campo Alegre, sobre la vía que conduce de La Esperanza a Sabana de Torres, La Esperanza, Norte de Santander. En la Figura 8 se muestra el diseño experimental que se llevó a cabo durante el desarrollo del proyecto.

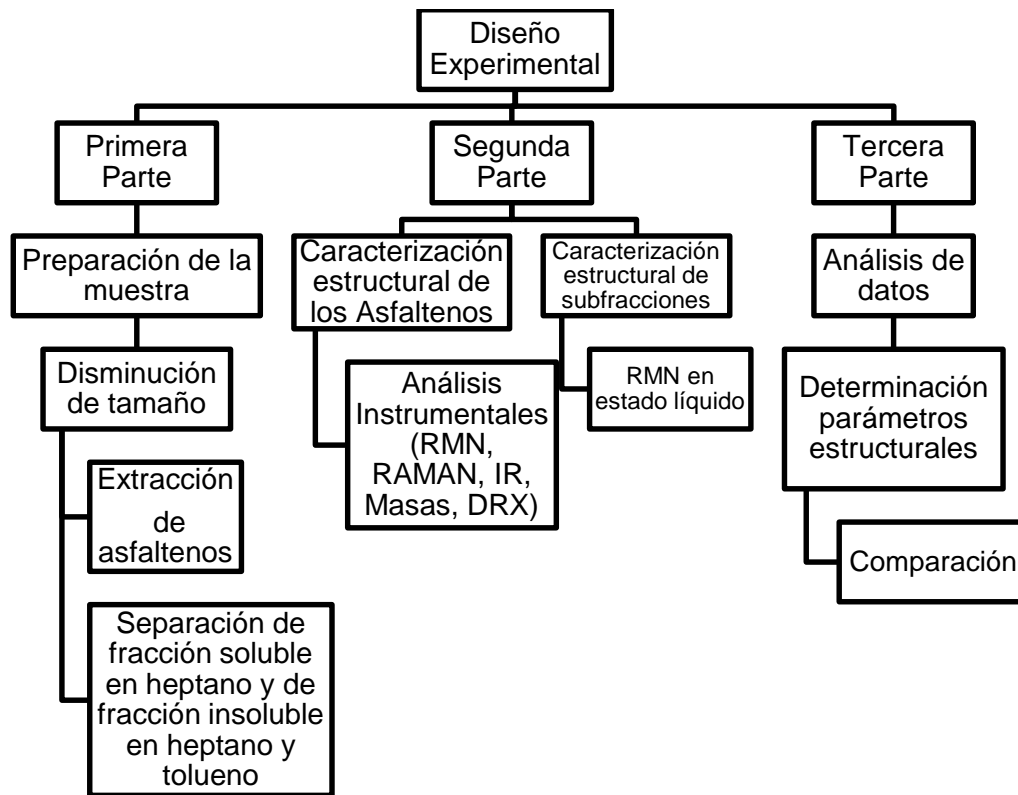


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso experimental.

3.1 Preparación y Extracción de la Muestra

Las muestras de asfaltitas (sólidas) fueron maceradas y sometidas al proceso de extracción. En la extracción de los asfaltenos se utilizó la norma ASTM D6560-12; una cantidad estimada de muestra se mezcló con un volumen determinado de *n*-heptano a una relación asfaltita/solvente de 1:25 (g/mL), la mezcla se calentó a reflujo por dos horas (precipitación de los asfaltenos, sustancias cerosas y materiales inorgánicas), seguidamente se dejó en reposo por 24 horas. Posteriormente se separaron los maltenos de los asfaltenos por medio de la extracción soxhlet, para ello, se usó un dedal donde quedaron depositados los asfaltenos, sustancias cerosas y material inorgánico; luego, se eliminó las sustancias cerosas lavando el dedal con *n*-heptano caliente en el extractor. Posteriormente, los asfaltenos fueron sometidos a una segunda extracción soxhlet, donde se disolvieron en tolueno caliente (separación del material inorgánico), de esta manera se obtuvieron los asfaltenos al rotovaporar por completo el tolueno y al secarlos al vacío a temperatura ambiente por 24 horas. Finalmente, para cada una de las muestras se obtuvieron: una fracción de compuestos solubles en *n*-heptano, una de asfaltenos solubles en tolueno, una fracción de insolubles en tolueno y material inorgánico.

3.2 Caracterización Estructural de los Asfaltenos

3.2.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Se empleó el equipo BRUKER Advance III 9.4T. Los espectros de ^1H y ^{13}C en estado líquido; se midieron a 400.15 y 100.5 MHz, respectivamente, las muestras fueron diluidas en cloroformo deuterado CDCl_3 (99.8% D) a una concentración de 4% w y 10% w (respectivamente). Se usó el CDCl_3 como referencia

para la asignación de la escala (el CDCl_3 que se utilizó para la obtención del espectro de ^{13}C contenía $\text{Cr}(\text{acac})_3$ usado como reactivo de relajación paramagnética y con concentración 0,05M). En el registro de cada espectro se utilizó una sonda de 5 mm a una temperatura de 298,15 K.

Para la toma de medidas del espectro ^{13}C en estado sólido de los asfaltenos bituminosos se empleó el equipo Bruker Avance III 400 de campo magnético 9.4T con sonda de 3 canales $^1\text{H}/\text{X}/\text{Y}$ con velocidad máxima de giro de 15 KHz y rotores de zirconio (porta muestra) de 4mm de diámetro. En este experimento las muestras no requieren de un tratamiento.

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX). Se utilizó el equipo de difracción de rayos X BRUKER modelo D8ADVANCE con geometría DaVinci y detector Lineal (LynxEye) que se encuentra en la sede tecnológica de Guatiguará. El equipo se caracteriza por poseer una rendija de Divergencia de 0.6 mm, rendijas Soller Primario de 2.5° , radiación $\text{CuK}\alpha 1$ a 40 (kV) con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, corriente de 40 (mA), filtro de Níquel como monocromador, tipo de barrido a pasos y un rango de medición de $3.5\text{-}70^\circ$ 2-theta. Para realizar los análisis las muestras debieron ser cuidadosamente pulverizadas (para no modificar su estructura) en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño de $38 \mu\text{m}$, seguidamente, las muestras fueron puestas en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

3.2.3 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR). Se empleó el equipo de infrarrojo con transformada de Fourier BRUKER modelo Tensor II FTIR, con un rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . Los análisis se realizaron por medio de una celda Bruker ATR que tiene un cristal de diamante; las señales fueron detectadas con un detector DigitecTM ADC delta-sigma de doble canal. El equipo

se encuentra en la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander. Las muestras no requirieron de un tratamiento previo a la toma de medidas.

3.2.4 Análisis Elemental. El análisis se realizó en el equipo Elemental vario EL cube que se encuentra en la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander. El método analítico implementado en el equipo Elemental está conformado por un proceso de combustión catalítica, separación de gases extraños, separación de los componentes de medición deseados y detección de conductividad térmica. Para llevar acabo los análisis el equipo implementa una balanza analítica, los gases oxígeno y helio (para la combustión y separación del analito), una columna de adsorción (cromatográfica) y un detector de conductividad térmica. Las muestras no requirieron de un tratamiento específico y debieron ser empaquetadas o envueltas en estaño.

3.2.5 Espectroscopia RAMAN. Se empleó el espectrómetro Raman LabRAM HR Evolution marca Horiba Scientific que se encuentra en el parque tecnológico de Guatiguará; los análisis se realizaron en un rango de $550 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, con un láser de longitud de onda 532nm, tipo de lente objetivo de 50x, energía de 1%25 con una potencia de 18 mW, 5 acumulaciones, tiempo de adquisición 10s, 50s de integración y 600 de grating. Para estos análisis la muestra no requirió de un tratamiento previo.

3.2.6 Espectrometría de masas (MS). Los análisis se realizaron con el espectrómetro de masas Bruker Ultraflex Extreme MALDI Tandem TOF (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight*), ubicado en el laboratorio de espectrometría de masas de la sede tecnológica de Guatiguará. El espectro de masas para los asfaltenos fue adquirido en modo reflectron y con

detección de iones positivos. Se implementó como fuente de radiación un láser Nd:YAG (355nm) al 50% de su potencia, el espectro se obtuvo a 3000 scans. Para el análisis con el espectrómetro de masas, 10 mg de cada muestra debió ser disuelta en 500 μ L de una solución saturada de antraceno disuelto en tolueno (matriz).

4. Análisis e Interpretación de Resultados

4.1 Caracterización Estructural de los Asfaltenos

La extracción con la norma ASTM D6560-12, permitió recuperar un 36% de asfaltenos para la muestra 1 y 39% para la muestra 2. En la tabla 5 se observa el análisis elemental determinado con el equipo Analizador Elemental “Elementar Vario El Cube”.

Los resultados de análisis elemental permiten identificar los heteroátomos oxígeno, nitrógeno y azufre, los cuales aportan a la polaridad de los asfaltenos bituminosos; también es posible afirmar que la posible estructura de los asfaltenos está conformada por los átomos de C, H, S y N. El porcentaje de azufre indica la presencia significativa de compuestos azufrados, este heteroátomo tiene una densidad electrónica favorable para la formación de sitios con alta densidad de carga y de dipolos permanentes en las moléculas de asfaltenos. En caso de implementar las asfaltitas en un proceso de refinación o transformación de productos pesados a livianos utilizando catalizadores, se debe tener en cuenta el porcentaje elevado de azufre debido al envenenamiento de catalizadores.

Los datos obtenidos de análisis elemental y el peso molecular promedio, permitieron determinar la relación atómica haciendo uso de la ecuación $A = Mw * \%A * \frac{1}{100} * \frac{1}{p.a.e}$; donde A es el número promedio del átomo de interés, Mw es el peso molecular promedio en g/mol, %A es el porcentaje en peso del elemento y p.a.e. es el peso atómico del elemento en g/mol.

El número promedio de cada átomo en los asfaltenos se observa en la tabla 5, estos resultados fueron utilizados para calcular la formula molecular promedio para la muestra 1 $C_{88}H_{102}N_2O_2S_2$ y para la muestra 2 $C_{83}H_{98}N_2O_3S_1$.

Tabla 5.

Composición elemental de los asfaltenos muestras 1 y 2.

	% Recuperación	% Composición elemental					Mw (g/mol)	Mn	# átomos / molécula promedio					H/C	
		C	H	N	S	O			C	H	N	S	O		
Asfaltenos	Muestra 1	36	83,01	8,07	1,93	4,11	2,88	1270,0	824,7	87,7	101,	1,7	1,6	2,2	1,17
			8	68	5	3	9								
	Muestra 2	39	81,79	8,05	1,86	3,90	4,40	1224,0	731,9	83,3	97,7	1,6	1,4	3,3	1,18
			6	5	3	9	7								

Nota: El porcentaje de oxígeno en la muestra se determinó por diferencia de peso.

4.1.1 Caracterización IR-TF. Las señales características de los grupos funcionales presentes en las muestras fueron determinados con la técnica IR-TF, en los espectros de la figura 9 se visualizan dos bandas alrededor de los 2920 y 2850 cm^{-1} debidas a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces (C-H) alifáticos δCH_2-CH_3 (las bandas 2920 y 2956 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de CH_2 y al estiramiento asimétrico de CH_3), de igual forma los grupos metilo δCH_3 y metileno γCH_3-CH_2 presentan bandas de deformación a 1450 y 1370 cm^{-1} .

¹, respectivamente. En ambos espectros se observa una banda en 1594 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de enlace tipo $\text{C}=\text{C}$ presente en un anillo aromático; igualmente se identificó dos bandas alrededor de 860 y 800 cm^{-1} que corresponden a flexiones de carbonos aromáticos disustituídos $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2}$ y se observó una banda alrededor de 730 cm^{-1} propias de vibraciones de balanceo de los grupos $(\text{CH}_2)_n$ con $n > 2$.

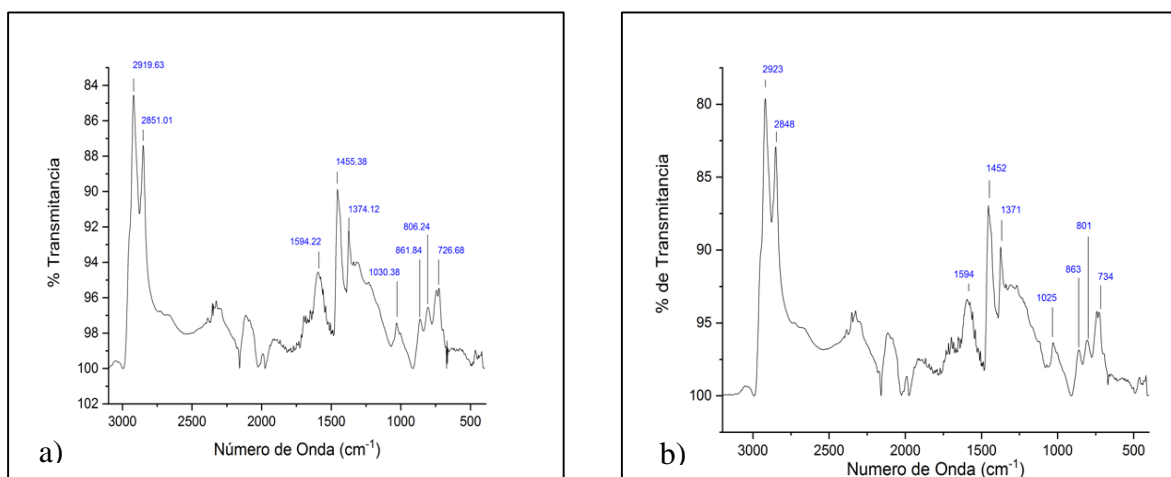


Figura 9. Espectro IR de asfaltenos (a) Muestra 1 y (b) Muestra 2.

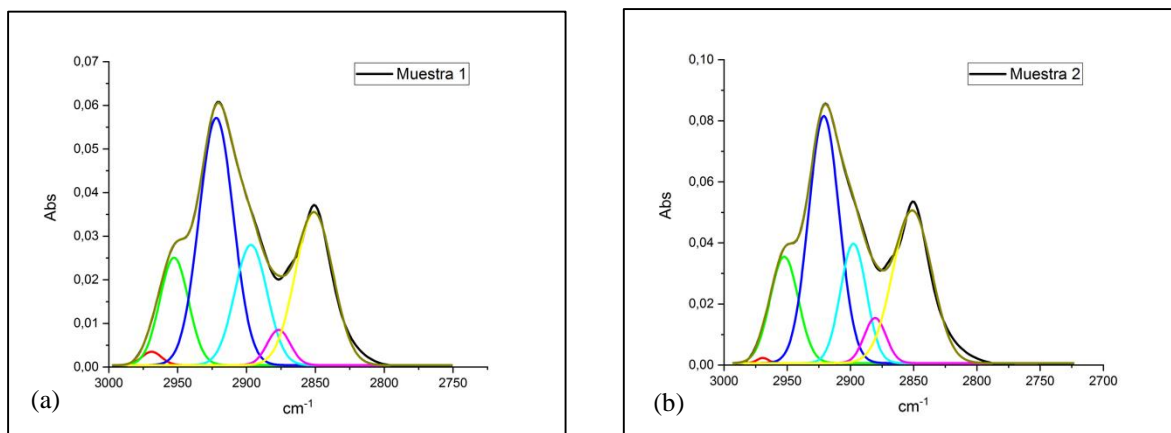


Figura 10. Deconvolución de Asfaltenos (a) Muestra 1 y (b) Muestra 2 para la determinación de $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$.

También se realizó la deconvolución de las bandas ubicadas en la región de 2700 a 3000 cm^{-1} , figura 10, para calcular las áreas de ciertos grupos químicos, tabla 6. Los valores de las áreas se usaron para calcular la relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$.

Tabla 6.

Datos obtenidos para la muestras 1 y 2.

Grupo Químico	cm-1		Área	
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
CH2 est. Sim.	2850,9	2851,1	1,1988	1,9248
CH2 est. Sim.	2922,0	2921,0	1,7710	2,4623
CH3 est. Asi.	2952,6	2952,4	0,6426	0,9700

Nota: la deconvolución fue realizada con el software OriginPro 2017.

La relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ se calculó con las áreas de las señales alrededor de 2850, 2921 y 2952 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones causadas por los grupos $\text{CH}_3(\text{asim})$, $\text{CH}_2(\text{asim})$, $\text{CH}_3(\text{sim})$, $\text{CH}_2(\text{sim})$ y CH, usando la ecuación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3 (A_{2850} + A_{2921} / A_{2952})$, tabla 7; esta relación mide la longitud por número de las cadenas alquílicas (a mayor valor, más larga es la cadena) (Calemma, Iwanski, Nali, Scotti, & Montanari, 1995).

Tabla 7.

Relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ de los asfaltenos 1 y 2.

		$n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$
Asfaltenos	Muestra 1	4,62
	Muestra 2	4,52

Nota: relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ calculada con la expresión $(A_{2850} + A_{2921} / A_{2952})$.

Los resultados obtenidos se pueden ver en la tabla 7, estos datos indican que la longitud de las cadenas alquílicas en la muestra 1 están conformadas en un promedio por 5 grupos (-CH₂) por cada (-CH₃) terminal y para la muestra 2 las cadenas están constituidas en un promedio de 4 (-CH₂) por cada grupo (-CH₃) terminal. Se concluye que las cadenas alifáticas de la muestra 1 son más larga que las cadenas alifáticas de la muestra 2.

4.1.2 Caracterización Espectrometría de Masas. La determinación de peso molecular promedio (M_w) de las muestras, se realizó por medio de la técnica masas MALDI-TOF; en la figura 11 se puede ver los espectros de los asfaltenos.

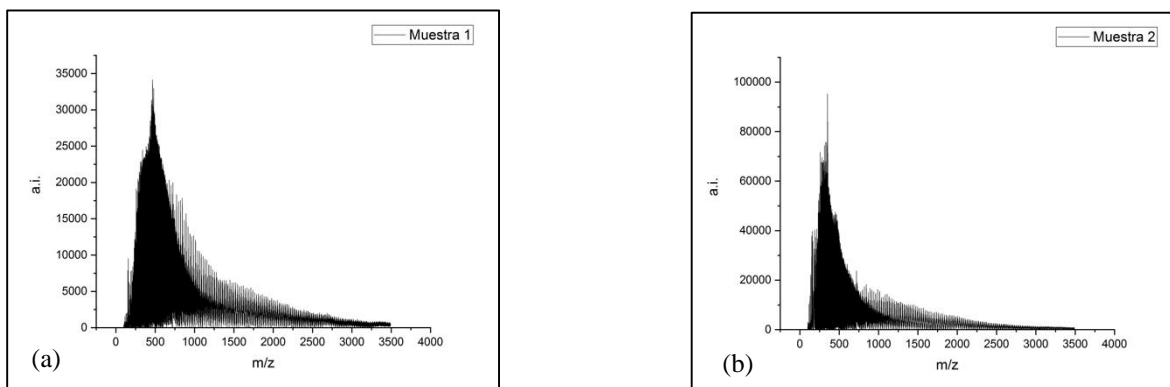


Figura 11. Espectro de masas de las muestras (a) Muestra 1 y (b) Muestra 2.

La masa molecular promedio (M_w) y el número de átomos promedio (M_n) fue determinado de acuerdo a lo reportado por Qian et al. (2007), los resultados se observan en la tabla 8.

Tabla 8.

Masa molecular y número de átomos promedio para muestras 1 y 2.

		Mw	Mn
Asfaltenos	Muestra 1	1270,0	824,7
	Muestra 2	1224,0	731,9

Nota: los datos obtenidos para las muestras por masas MALDI-TOF, se les corrigió la línea base con el software OriginPro 2017.

4.1.3 Caracterización Espectroscopía RAMAN. La espectroscopia RAMAN da información relacionada con las transiciones de vibración y de rotación a bajas frecuencias. Esta técnica permitió determinar el diámetro de las láminas aromáticas (L_a) de las muestras, haciendo uso de la expresión ($L_a(nm) = 4,4 \frac{I_G}{I_{D_1}}$) (Abdallah y Yang, 2012). En la figura 12 se puede ver los espectros RAMAN, en ambas muestras las bandas D₁, G y D₂ se encuentran alrededor de las frecuencias 1345, 1583 y 1610 cm⁻¹, respectivamente.

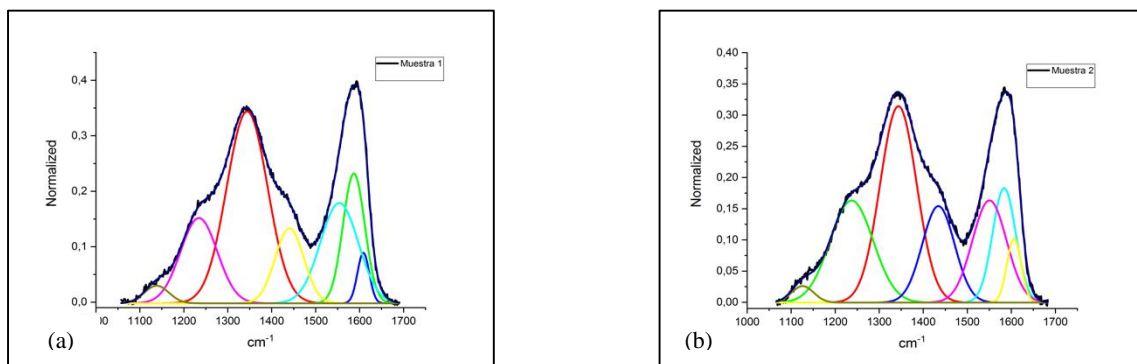


Figura 12. Espectros RAMAN (a) muestra 1 y (b) muestra 2.

La banda G se debe a la vibración de los átomos de carbono sp^2 ubicados dentro de la hoja hexagonal aromática y también es producto de las vibraciones de los átomos sp^2 en las cadenas; la banda D_1 corresponde a la estructura ordenada de los asfaltenos. Los valores obtenidos a partir de la deconvolución se observan en la tabla 9.

Tabla 9.

Diámetro de la hoja aromática muestras 1 y 2

	Área	
	Muestra 1	Muestra 2
<i>G</i>	14,54	12,13
<i>D1</i>	40,36	32,71
<i>La</i> (Å)	15,9	16,3

Nota: las áreas se calcularon por una deconvolución del espectro con el software OriginPro 2017.

Se observa que los asfaltenos de la muestra 2 poseen un mayor L_a que los asfaltenos presentes en la muestra 1, esto indica que posiblemente la muestra 2 está conformada por una mayor cantidad de anillos condensados aromáticos.

4.1.4 Caracterización DRX. El estudio realizado con la técnica DRX permite determinar la cristalinidad y aromaticidad en los asfaltenos de las muestras, para tal fin, el ajuste Gaussiano del Difractograma en las bandas γ , 002 y 10, permitió hallar los términos posición, FWHM y las áreas, figura 13.

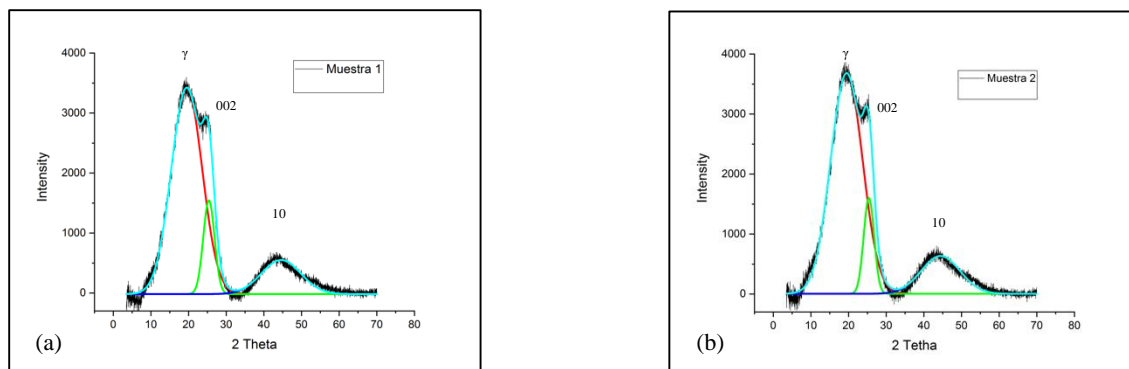


Figura 13. Difractograma de los asfaltenos presentes en la (a) muestra 1 y (b) muestra 2.

En los difractogramas de las muestras se observan las bandas γ , 002 y 10, alrededor de 20, 25 y 44 de 2Theta, respectivamente; el ancho de las bandas de ambos difractogramas posiblemente es debido al ordenamiento molecular tan disperso de los asfaltenos. Los parámetros calculados a partir de la información de DRX se reportan en las tablas 10.

Tabla 10.

Parámetros moleculares de muestra 1 y 2.

Parámetros de aromaticidad y cristalinidad	Símbolo	Formula	Valor	
			Muestra 1	Muestra 2
Factor de aromaticidad	fa	Agrafeno/(Agrafeno + A γ)	0,14	0,12
Distancia entre las láminas aromáticas (máximo del grafeno)	$dm, \text{Å}$	$\lambda/(2\text{sen}\theta)$	3,50	3,50
Distancia entre las porciones saturadas	$dy, \text{Å}$	$5\lambda/(8\text{sen}\theta)$	5,68	5,69
Diámetro promedio de las láminas aromáticas	$La, \text{Å}$	$0,92/B1/2$	14,24	14,42

Parámetros de aromaticidad y cristalinidad	Símbolo	Formula	Valor	
			Muestra 1	Muestra 2
Altura promedio de la pila de láminas aromáticas	$L_c, \text{Å}$	$0,45/B1/2$	23,01	25,02
Número de hojas aromáticas en un "cluster"	M	$(L_c/dm)+1$	7,57	8,15

Nota: la toma de medidas se realizó con radiación Cu ka ($\lambda=1.5406 \text{ Å}$), los análisis fueron realizados con el software OriginPro 2017.

Teniendo en cuenta los valores L_a obtenidos con la técnica RAMAN reportados en la tabla 9, estos no coinciden con los calculados con DRX, pero si se observa como tendencia que el diámetro promedio de la lámina aromática es mayor en los asfaltenos de la muestra 2.

4.1.5 Caracterización por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear. El análisis de las muestras con la técnica RMN permitió determinar la distribución y el entorno magnético de los átomos de hidrogeno y carbono en los asfaltenos. En la figura 14 y 15 se observa los espectros de RMN ^1H de las muestras 1 y 2, respectivamente.

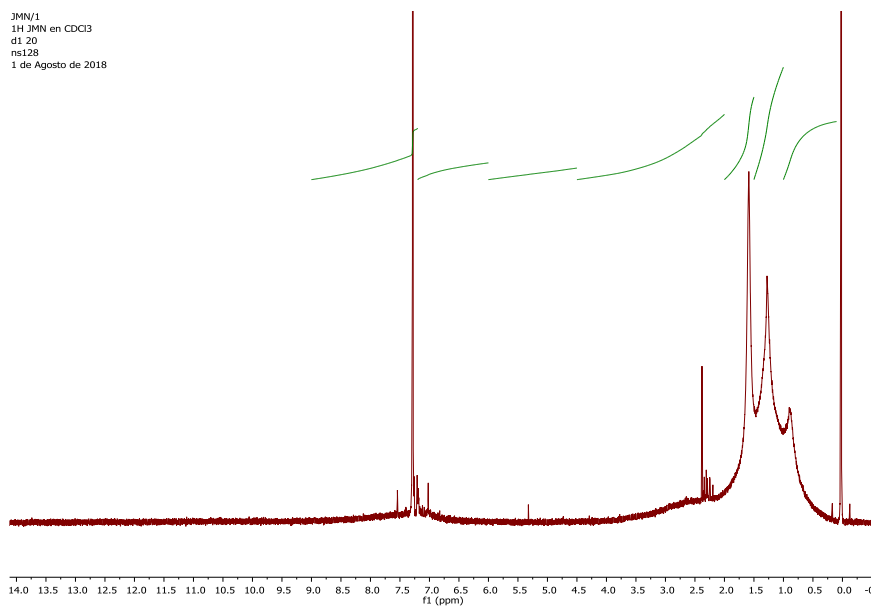


Figura 14. Espectro de RMN ^1H de la muestra 1.

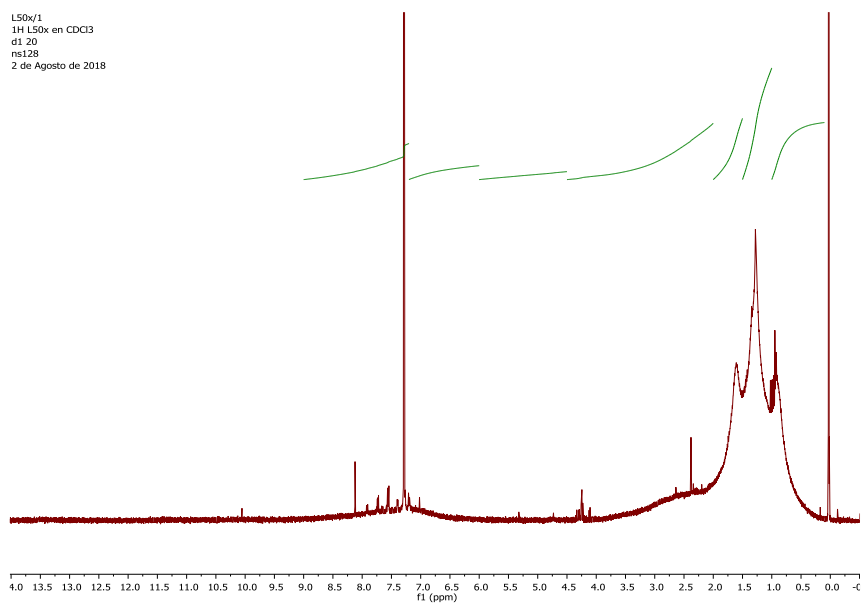


Figura 15. Espectro RMN ^1H de la muestra 2.

La integración de cada espectro fue normalizada, las zonas de integración y la determinación de los parámetros moleculares promedio se realizó de acuerdo a lo propuesto por Poveda y Molina, 2012, tabla 2.

La región comprendida entre 9.0 y 6.0 ppm corresponde a las señales generadas por protones aromáticos y entre 4.5 y 0.1 ppm hace presencia las señales originadas por protones alifáticos.

En la tabla 11 se observa los parámetros calculados con RMN ¹H, se puede ver que los hidrógenos parafínicos en posición β a sistemas aromáticos, terminación alquilo tienen un mayor número y la diferencia para este parámetro entre las dos muestras no es significativa.

Tabla 11.

Parámetros moleculares promedio RHM ¹H de asfaltenos bituminosos.

Región (ppm)	AMP's	Grupo Químico	Áreas Integradas		#H/Molécula Promedio	
			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
7.2-9.0	H ₂	Hidrógenos aromáticos unidos a carbonos de anillos di o poliaromáticos	12,06	9,56	12,26	9,34
6.0-7.2	H ₃	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos	4,15	3,73	4,22	3,65
4.5-6.0	H ₄	Hidrógenos oleofínicos	2,63	2,18	2,67	2,13
2.0-4.5	H ₅	Hidrógenos parafínicos y nafténicos que se encuentran unidos a sistemas aromáticos en posición α, hidrógenos de tipo CH, CH ₂ y CH ₃ . En esta región aparecen los hidrógenos de -OH y -SH presentes en cadenas parafínicas.	15,99	16,28	16,26	15,91
1.5-2.0	H ₆	Hidrógenos nafténicos de tipo CH ₂ en posición β a sistemas aromáticos	20,12	16,89	20,46	16,51

Región (ppm)	AMP's	Grupo Químico	Áreas Integradas		#H/Molécula Promedio	
			Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
1.0-1.5	H ₇	Hidrógenos parafínicos en posición β a sistemas aromáticos, terminación alquilo.	29,14	32,33	29,63	31,60
0.1-1.0	H ₈	Hidrógenos parafínicos tipo CH ₃ , en posición γ o más a un sistema aromático (terminación de grupos alquílicos)	15,92	19,03	16,19	18,60

Nota: los análisis fueron realizados con el software MestReNova 9.0, las áreas fueron normalizadas y asignadas según lo propuesto por Poveda y Molina, 2012.

En la figura 16 y 17, se puede observar los espectros de RMN ¹³C de la muestra 1 y 2, respectivamente. Los espectros fueron adquiridos por RMN de sólidos.

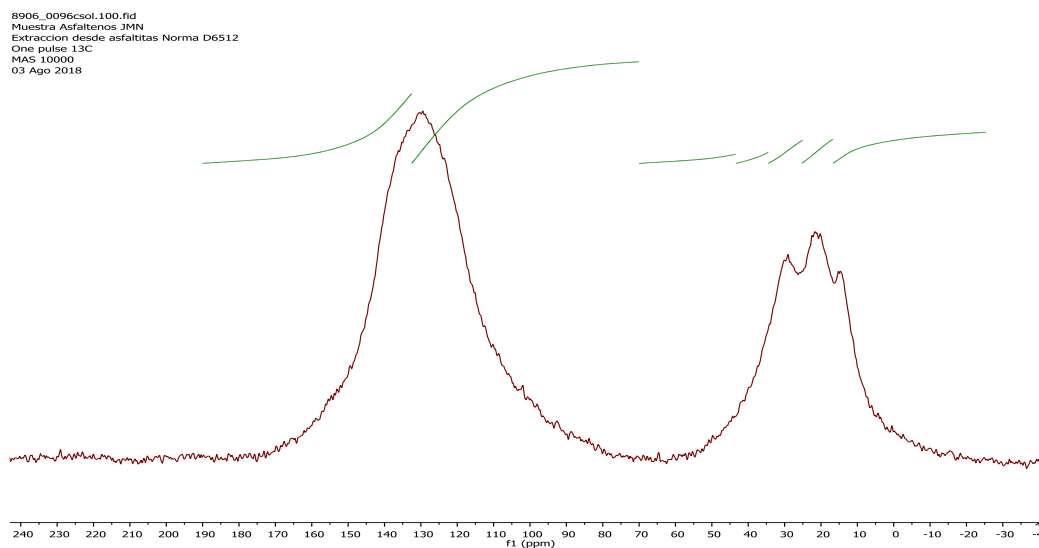


Figura 16. Espectro RMN ¹³C de la muestra 1.

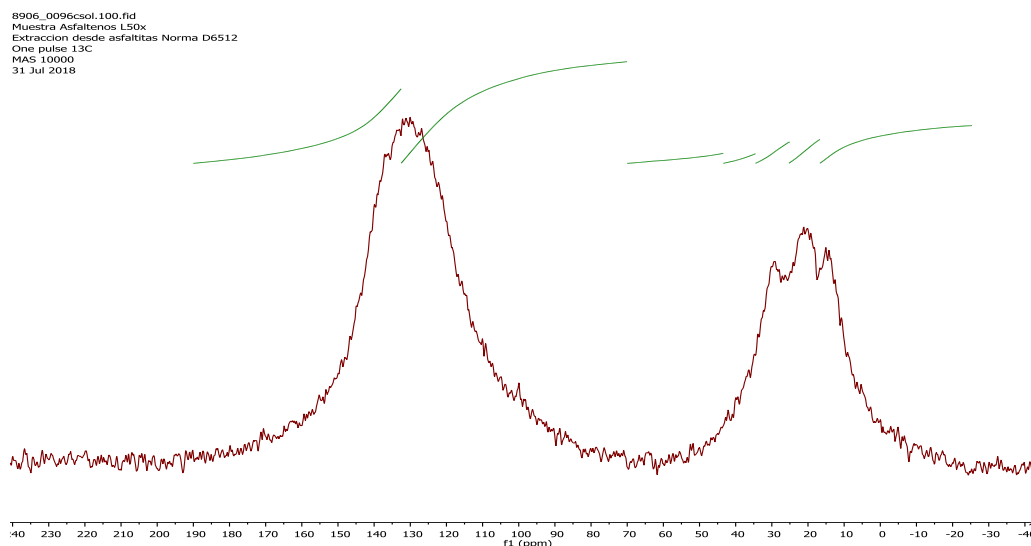


Figura 17. Espectro RMN ^{13}C de la muestra 2.

La tabla 12 muestra los resultados de RMN obtenidos para los diferentes tipos de carbonos, las señales en la región del espectro comprendida entre 0-70.0 ppm corresponden a carbonos alifáticos y las señales entre 100-190 ppm son debidas a los carbonos aromáticos.

Las zonas de integración para RMN ^{13}C fueron definidas según lo propuesto por Poveda y Molina, 2012. De acuerdo con los resultados el mayor número de carbono promedio esta en la región C_3 , la muestra 1 obtuvo un número de carbonos promedio de 32,31 y la muestra 2 un número de carbonos promedio de 30,34; en esta zona generan señal los carbonos aromáticos enlazados a un grupo metilo, cabeza de puente entre dos anillos aromáticos, carbonos aromáticos protonados, carbonos oleofínicos en anillos benzonafténicos, carbonos puente de tres anillos aromáticos. El segundo grupo de carbono que posee un número elevado son los carbonos aromáticos no protonados.

Tabla 12.

Parámetros moleculares promedio RMN 13C de los asfaltenos bituminosos.

Región (ppm)	AMP's	Grupo Químico	Áreas Integradas		#C/Molécula Promedio	
			Muestra	Muestra	Muestra	Muestra
			1	2	1	2
132.5-190	C ₂	Carbonos aromáticos sustituidos alifáticamente, Carbonos cabeza de puente entre dos anillos aromáticos.	26,2	26,2	22,97	21,80
70-132.5	C ₃	Carbonos aromáticos protonados, carbonos oleofínicos en anillos benzonafténicos, carbonos puente de tres anillos aromáticos	36,8	36,4	32,31	30,34
43.4-70	C ₄	Carbonos nafténicos y parafínicos, Carbonos parafínicos terciarios y cuaternarios	3,3	3,8	2,92	3,19
34.5-43.4	C ₅	Carbonos metileno alfa a dos anillos aromáticos, puente biaromático	3,8	3,7	3,36	3,09
25.27-34.5	C ₆	Carbonos alifáticos o parafínicos (C _{par-CH2})	8,3	7,8	7,29	6,51
16.7-25.27	C ₇	Carbonos metilo en posición alfa de anillos aromáticos	9,2	8,7	8,05	7,24
0-16.7	C ₈	Carbonos tipo CH ₃	12,4	13,4	10,86	11,19

Nota: los análisis fueron realizados con el software MestReNova 9.0, las áreas fueron normalizadas y asignadas según lo propuesto por Poveda y Molina, 2012.

4.1.6 Parámetros Moleculares Promedio. El cálculo de los parámetros se realizó con los análisis de RMN, elemental y masas. Los AMP's determinados se encuentran en la tabla 3, donde

se observa las ecuaciones y la asignación de cada parámetro. La tabla 13 muestra los AMP's determinados para cada muestra de asfalto.

Tabla 13.

Parámetros moleculares promedio de asfaltos bituminosos.

AMP's	Símbolo	Datos	
		Muestra 1	Muestra 2
Número de Hidrógenos aromáticos	H_{ar}	16,48	12,99
Número de Hidrógenos alifáticos	H_{al}	82,53	82,63
Número de Carbonos aromáticos	C_{ar}	52,61	50,01
Número de Carbonos alifáticos	C_{al}	32,49	31,22
Número de carbonos nafténicos	C_{naf}	13,58	12,79
Número de carbonos en cadenas alquílicas lineales	C_{al}	18,91	18,43
Número de carbonos aromáticos protonados	C_{Ar}^H	16,48	12,99
Número de carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados	C_{Ar}^S	6,40	6,01
Número de carbonos aromáticos sustituidos por grupos aromáticos	C_{Ar}^{AS}	5,26	2,68
Número de carbonos periféricos en agrupaciones de anillos aromáticos	C_{Ar}^P	22,88	19,00
Número de Carbonos Aromáticos Pericondensados	C_{Ar}^{AAA}	13,16	15,22
Número de Carbonos Aromáticos Catacondensados	C_{Ar}^{AA}	11,31	13,11
Número de carbonos por cadena alquílica incluyendo grupos nafténicos	n	5,08	5,19
Factor de Aromaticidad	f_a	0,60	0,60
Número de anillos Aromáticos	R_A	15,86	16,50
Número de anillos Nafténicos	R_N	4,06	3,73
Número de Anillos Total	R_T	19,93	20,23
Índice de Condensación Aromática	ϕ	0,47	0,57

Nota: Parámetros moleculares promedio calculados a partir de los resultados RMN 1H y ^{13}C .

En la tabla 13 se observa números elevados de hidrógenos alifáticos, para la muestra 1 se obtiene un valor de 82,53 y para la muestra 2 se da un valor de 82,63; esto comparado con los datos de los hidrógenos aromáticos en las muestras 1 y 2 con valores de 16,48 y 12,99; respectivamente. Por otro lado, la comparación de los carbonos aromáticos con los alifáticos, los primeros presentan un número mayor, en las muestras 1 y 2 se obtuvo un valor de 52,61 y 50,01; respectivamente. El número de carbonos e hidrógenos aromáticos promedio puede indicar la posible presencia en mayor proporción de anillos aromáticos que grupos saturados en las dos muestras.

La relación entre los carbonos aromáticos y el número total de carbonos representa el factor de aromaticidad f_a de los asfaltenos; y la caracterización de la estructura carbonada aromática está dada por el índice de condensación ϕ . Bajo estos dos parámetros es posible determinar el nivel de condensación en los asfaltenos; por ende, a mayor número de carbonos aromáticos el factor de aromaticidad es mayor, como se observa en la tabla 13, las muestras presentan un f_a de 0,60. El número elevado de carbonos aromáticos indica la presencia de anillos aromáticos conformando en mayor proporción la estructura de los asfaltenos, por ende, aumenta el nivel de condensación ϕ en la estructura; de acuerdo con los resultados, la muestra 2 presenta un mayor nivel de condensación que la muestra 1.

El factor de aromaticidad (f_a) calculado por DRX para las muestras de asfaltenos 1 y 2, dio valores de 0,14 y 0,12, respectivamente; esto comparado con los valores reportados en literatura y con los valores obtenidos por RMN (0,60) se observa una gran variación en los resultados, debido a esto, se mejoró la deconvolución de las bandas γ y 002 de los difractogramas vistos en la figura 13.

En la figura 18 se observa la deconvolución resultante del ajuste con una función Gaussiana aplicada en la zona de interés, se puede ver que en la región hay presencia de tres bandas más (no observadas inicialmente). Este refinamiento permitió calcular nuevamente el valor de f_a , dando para la muestra 1 un f_a de 0,41 y para la muestra 2 un valor de 0,38. Se debe tener en cuenta que DRX solo mide la parte cristalina de una molécula, esto puede afectar mucho las medidas de los asfaltenos debido a que no tienen una forma ordenada y son moléculas amorfas (no tienen una cristalinidad específica) por ende el resultado de f_a calculado por DRX es más impreciso; el ensanchamiento de las bandas γ y 002 puede ser debido al ordenamiento espacial muy disperso de las moléculas de asfaltenos.

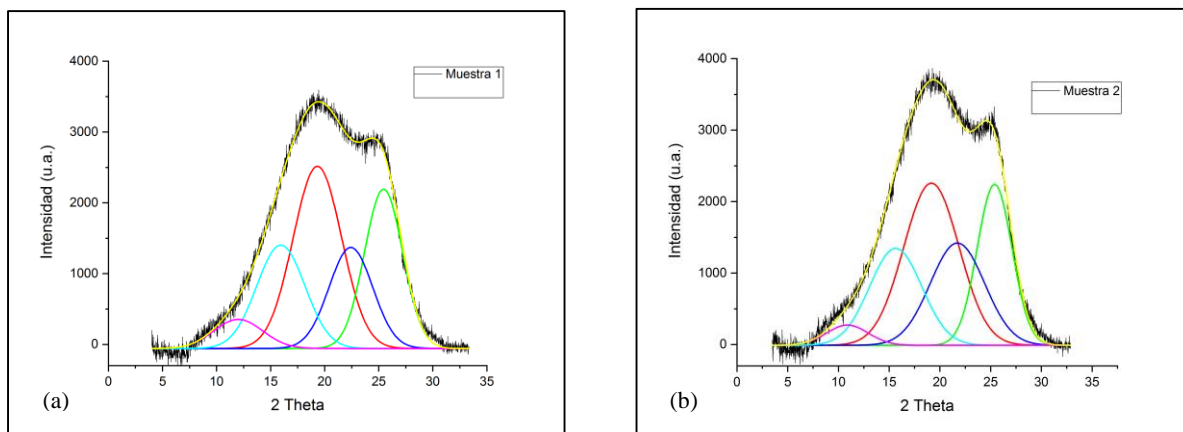


Figura 18. Ajuste de las bandas γ y 002 de los difractogramas (a) muestra 1 y (b) muestra 2.

Con relación a la longitud de las cadenas alifáticas, los resultados obtenidos por IR reportaron valores de 4,62 para la muestra 1 y un valor de 4,52 para la muestra 2; esto comparado con la longitud de las cadenas alifáticas determinada por RMN donde la muestra 1 tiene una longitud de 5,08 y la muestra 2 tiene una longitud de 5,19; se puede decir, que los valores determinados para este parámetro usando los datos obtenidos en las dos técnicas analíticas son cercanos.

El diseño de las estructuras moleculares promedio para las dos muestras de asfaltenos, se realizó por medio del programa ChemDraw Ultra 12.0; las estructuras propuestas están basadas en los AMP's de carbonos catacondensados, carbonos pericondensados, numero de anillos aromáticos y nafténicos, numero de carbonos en cadenas alquílicas y numero de carbono tipo metilo. Bajo estos parámetros se visualiza de manera general una posible conformación del núcleo aromático y de la parte alifática en los asfaltenos de las muestras 1 y 2.

La figura 19 y 20, se puede observar una posible estructura para cada asfalteno. De acuerdo con los parámetros moleculares promedio los asfaltenos en la muestra 1 y 2 tienen un modelo isla (continental).

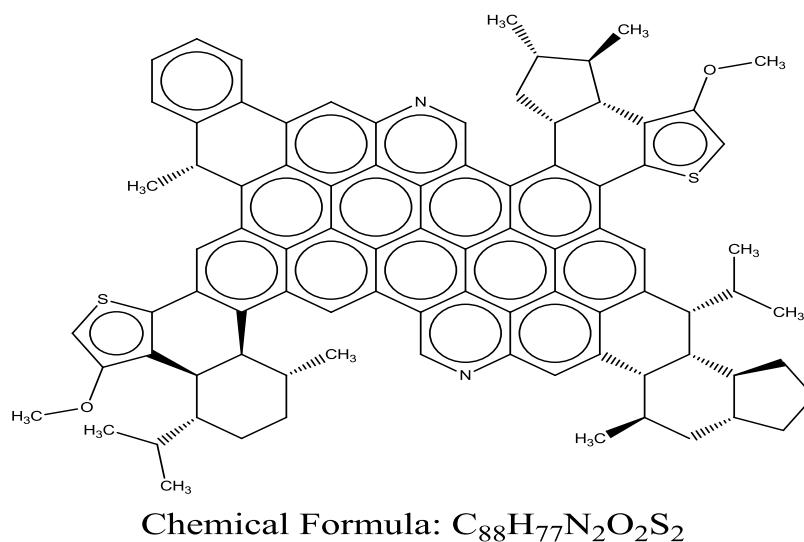


Figura 19. Estructura representativa para los asfaltenos en la muestra 1.

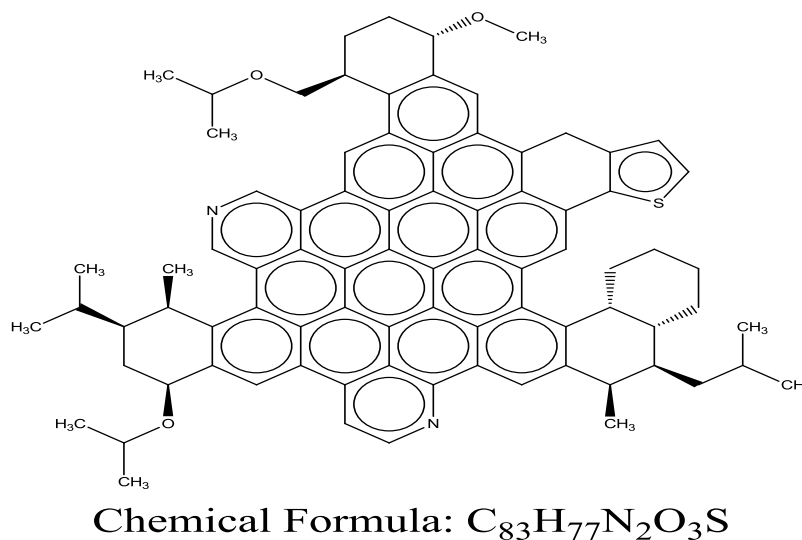


Figura 20. Estructura representativa para los asfaltenos en la muestra 2.

Las estructuras fueron diseñadas teniendo en cuenta su mayor aproximación con la fórmula molecular promedio determinadas por análisis elemental. Las estructuras propuestas son similares a las reportadas en literatura, según al número de anillos aromáticos; (León, Rogel, Espidel, & Torres, 2000), reportan asfaltenos con 10-23 anillos aromáticos. Se debe tener presente que los parámetros moleculares promedio varían de acuerdo con la procedencia de los asfaltenos, el método de extracción, solventes implementados, métodos de análisis implementados, etc.

4.2 Comparación Molecular de los Asfaltenos Extraídos de Asfaltitas con Datos Obtenidos para Asfaltenos de Crudo Pesado Colombiano

Los datos obtenidos en esta investigación para las muestras 1 y 2, se compararon con los datos de los asfaltenos proveniente de un crudo pesado colombiano extraído de la formación San Fernando en los Llanos Orientales (Morantes Perico, 2014), los datos de los asfaltenos extraídos del crudo pesado colombiano del campo Chichimene en los Llanos Orientales (Cárdenas Alvarez, 2016) y

los datos registrados para los asfaltenos extraídos del crudo pesado del campo Castilla en los Llanos Orientales (Navarro, Álvarez, Grosso, & Navarro, 2004).

4.2.1 Comparación de los Asfaltenos con el Contenido y Análisis Elemental. En la tabla 14 se puede ver el contenido de asfaltenos en los crudos de la formación San Fernando (FSF), del Campo Chichimene (CCH) y del campo Castilla, en esta tabla, se observa el alto contenido de asfaltenos en el material bituminoso asphaltita.

Tabla 14.

Contenido de asfaltenos en crudos pesados colombianos y Asphaltitas.

		%Recuperación
Asfaltenos	Muestra 1	36%
	Muestra 2	39%
	FSF	15%
	CCH	13%
	Castilla	17%

Nota: comparación de los asfaltenos en estudios con los resultados reportados en literatura para muestra de crudo pesado colombiano

La comparación del análisis elemental de las muestras 1 y 2 con los resultados obtenidos para el CCH y Castilla, tabla 15, se pueden ver porcentajes aproximados en los elementos, con excepción del oxígeno donde CCH no tiene presencia de este. En las muestras 1 y 2 se puede observar una mayor cantidad de H, reflejándose una relación H/C mayor que en CCH y Castilla. La relación H/C para las muestras 1 y 2 está dentro del rango reportado para Castilla y CCH, se

puede decir que el rango de insaturación y el contenido de anillos aromáticos para las muestras en estudio están dentro de los valores dados en la literatura.

Tabla 15.

Comparación del análisis elemental.

		% Composición Elemental					
		C	H	N	S	O	H/C
Asfaltenos	Muestra 1	83,01	8,07	1,93	4,11	2,88	1,17
	Muestra 2	81,79	8,05	1,86	3,90	4,40	1,18
	CCH	85,65	7,83	1,82	4,70	0	1,09
	Castilla	84,40	8,00	1,46	4,51	1,40	1,14

Nota: comparación de los asfaltenos en estudios con los resultados reportados en literatura para muestra de crudo pesado colombiano.

4.2.2 Comparación de los Asfaltenos con los Resultados de nCH_2/mCH_3 . La relación nCH_2/mCH_3 obtenida con la técnica IR, es comparada en la tabla 16.

Tabla 16.

Comparación de la relación nCH_2/mCH_3 .

		nCH_2/mCH_3
Asfaltenos	Muestra 1	4,62
	Muestra 2	4,52
	FSF	6,59
	CCH	4,97

Nota: comparación de los asfaltenos en estudios con los resultados reportados en literatura para muestra de crudo pesado colombiano.

Las muestras estudiadas en esta investigación presentan una relación aproximada al estudio realizado en los asfaltenos del CCH; en el caso de los asfaltenos de FSF, se puede decir que estos tienen una mayor longitud en las cadenas alquílicas debido a que sus cadenas presentan en promedio 7 CH₂ por cada CH₃ terminal.

4.2.3. Comparación de los Asfaltenos por Espectrometría de Masas. Los resultados de las muestras 1 y 2 son comparados con el resultado de la FSF, como se ve en la tabla 17.

Tabla 17.

Comparación de los asfaltenos por Espectrometría de Masas.

		Mw (g/mol)	Técnica
Asfaltenos	Muestra 1	1270	MALDI-TOF
	Muestra 2	1224	MALDI-TOF
	FSF	797	MALDI-TOF

Nota: comparación de los asfaltenos en estudios con los resultados reportados en literatura para muestra de crudo pesado colombiano.

La masa molecular promedio de los asfaltenos en esta investigación es mayor al resultado obtenido para los asfaltenos de la formación de San Fernando (FSF), esto puede ser debido a la procedencia de los asfaltenos, en el caso de los asfaltenos de origen bituminoso, pueden estar en un medio donde hay mayor interacción entre moléculas generando más aglomeración de asfaltenos.

4.2.4. Comparación de los Asfaltenos por RAMAN. Los datos obtenidos en este estudio son comparados con los datos de los asfaltenos CCH, de acuerdo con la tabla 18.

Tabla 18.

Comparación de asfaltenos por RAMAN.

		La (Å)
Asfaltenos	Muestra 1	15,9
	Muestra 2	16,3
	CCH	39,1

Nota: comparación de los asfaltenos en estudios con los resultados reportados en literatura para muestra de crudo pesado colombiano.

Las muestras 1 y 2 presentan valores muy cercanos en el diámetro de la hoja aromática, pero al comparar estas con CCH se observa una variación significativa en el diámetro, donde se puede deducir que CCH tiene mayor cantidad de núcleos aromáticos. Los asfaltenos CCH también tienen mayor posibilidad de interaccionar con otras moléculas debido al tamaño de la hoja.

4.2.5. Comparación de los Asfaltenos por DRX. Las muestras 1 y 2 son comparadas con los resultados de DRX para los estudios de FSF y Castilla, como se ve en la tabla 19.

De acuerdo con los datos se puede deducir que los resultados del análisis DRX para las muestras 1 y 2 se encuentran en un rango cercano a los datos del estudio para los asfaltenos FSF y Castilla.

Tabla 19.

Comparación de los Asfaltenos por DRX.

		<i>fa</i>	dm, Å	dy, Å	La, Å	Lc, Å	M
Asfaltenos	Muestra 1	0,14	3,50	5,68	14,24	23,01	7,57
	Muestra 2	0,12	3,50	5,69	14,42	25,02	8,15
	Castilla	0,50	3,50	5,20	12,50	8,60	2,50

Nota: comparación de los asfaltenos en estudios con los resultados reportados en literatura para muestra de crudo pesado colombiano.

Parámetros moleculares como el factor de aromaticidad en las muestras 1 y 2 son menores al factor reportado para FSF y Castilla, pero parámetros como la distancia entre las láminas aromáticas (dm), el diámetro promedio de las láminas aromáticas (La) y la distancia entre las porciones saturadas (dy) son similares.

4.2.6 Comparación de los Asfaltenos por RMN. Los asfaltenos presentes en las muestras 1 y 2 se comparan con los resultados de algunos AMP's de los estudios realizados en asfaltenos de CCH y Castilla, de acuerdo con la tabla 20.

Tabla 20.

Comparación de los asfaltenos por RMN.

		<i>Car</i>	<i>Cal</i>	<i>Har</i>	<i>Hal</i>	<i>fa</i>
Asfaltenos	Muestra 1	52,61	32,49	16,48	82,53	0,60
	Muestra 2	50,01	31,22	12,99	82,63	0,60
	CCH	49,09	16,12	7,50	98,96	0,50
	Castilla	79,80	21,30	15,90	143,40	0,57

Nota: comparación de los asfaltenos en estudios con los resultados reportados en literatura para muestra de crudo pesado colombiano.

En relación con los átomos de carbonos las muestras en estudio presentan algunas variaciones de acuerdo a lo reportado en la literatura, para el caso de los carbonos aromáticos los asfaltenos bituminosos no presentan una variación significativa con los carbonos aromáticos de asfaltenos provenientes de campo Chichimene (CCH) pero si se observa una gran diferencia con los carbonos aromáticos de Castilla. En los carbonos alifáticos, los asfaltenos bituminosos presentan valores cercanos al reportado para los asfaltenos de castilla y tienen una variación significativa con el valor reportado para los asfaltenos del campo Chichimene (CCH).

En las dos muestras de asfaltenos los átomos de hidrógeno tanto alifático como aromático, presentan variaciones significativas con los valores reportados en literatura. El factor de aromaticidad si presenta valores cercanos a lo reportado para CCH y Castilla.

4.3 Caracterización de las subfracciones

Las subfracciones hacen referencia a las fracciones recolectadas durante el proceso de extracción de los asfaltenos, la primera fracción corresponde a sustancias solubles en heptano conocidas como maltenos y la segunda fracción son las sustancias insolubles en heptano y tolueno.

Las sustancias solubles en heptano se caracterizaron por RMN, en la figura 21 y 22 se observa el espectro de RMN ^1H para los maltenos obtenidos de la muestra 1 y la muestra 2, respectivamente; la señales alrededor de 7,5 y 2,34 corresponde al solvente de extracción tolueno (contaminante). El análisis del espectro se realizó bajo las mismas condiciones utilizadas para las muestras de asfaltenos.

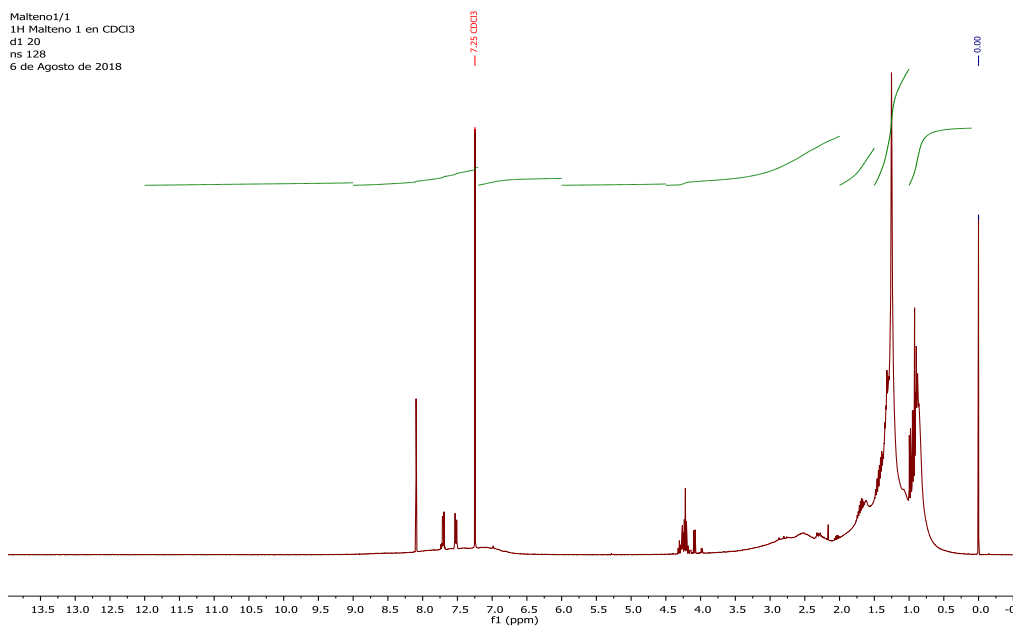


Figura 21. Espectro de RMN ¹H maltenos muestra 1.

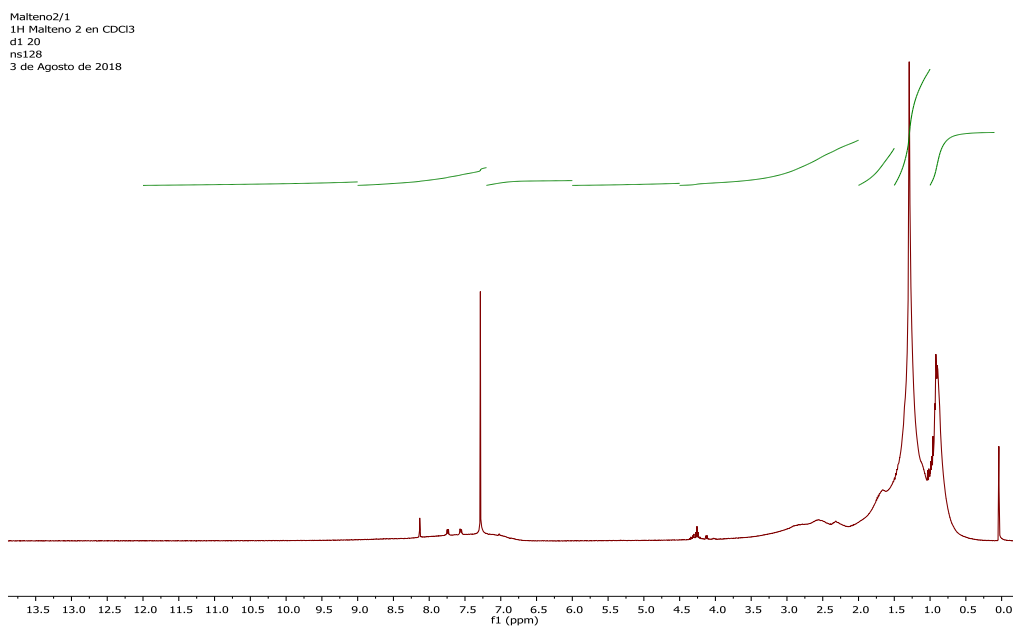


Figura 22. Espectro de RMN ¹H maltenos muestra 2.

Los datos reportados en la tabla 21 corresponden a las áreas normalizadas de las zonas de integración. Teniendo en cuenta que las asfaltitas se originan a partir del crudo, durante la

formación de este bitumen muchos compuestos volátiles son evaporizados, por ello, es posible que la fracción soluble en heptano (maltenos) este conformada principalmente por resinas.

De acuerdo con el análisis de RMN ^1H , la fracción de maltenos muestras 1 y 2 está constituida en un 90,02% y 89,93% de hidrógenos alifáticos; y en un 8,66% y 8,07% de hidrógenos aromáticos, respectivamente.

Teniendo en cuenta la cantidad de hidrógenos alifáticos presente en ambas fracciones, es posible decir que la estructura está constituida mayoritariamente por fragmentos saturados.

Tabla 21.

Áreas normalizadas de las regiones RMN ^1H .

Región (ppm)	AMP's	Grupo Químico	Áreas Normalizadas	
			Maltenos 1	Maltenos 2
9.0-12.0	H ₁	Hidrógenos Aldehídos y Carboxílicos	0,87	1,25
7.2-9.0	H ₂	Hidrógenos aromáticos unidos a carbonos de anillos di o poliaromáticos	6,28	6,36
6.0-7.2	H ₃	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos	2,38	1,71
4.5-6.0	H ₄	Hidrógenos oleofínicos	0,45	0,75
2.0-4.5	H ₅	Hidrógenos parafínicos y nafténicos que se encuentran unidos a sistemas aromáticos en posición α , hidrógenos de tipo CH, CH ₂ y CH ₃ . En esta región aparecen los hidrógenos de -OH y -SH presentes en cadenas parafínicas.	17,04	16,19
1.5-2.0	H ₆	Hidrógenos nafténicos de tipo CH ₂ en posición β a sistemas aromáticos	12,86	13,27

Región (ppm)	AMP's	Grupo Químico	Áreas Normalizadas	
			Maltenos 1	Maltenos 2
1.0-1.5	H ₇	Hidrógenos parafínicos en posición β a sistemas aromáticos, terminación alquilo.	40,31	41,55
0.1-1.0	H ₈	Hidrógenos parafínicos tipo CH ₃ , en posición γ o más a un sistema aromático (terminación de grupos alquílicos)	19,81	18,92

Nota: los análisis fueron realizados con el software MestReNova 9.0, las áreas fueron normalizadas y asignadas según lo propuesto por Poveda y Molina, 2012.

En las figuras 23 y 24 se observan los espectros de RMN ¹³C de la fracción de maltenos 1 y 2, respectivamente. Los espectros fueron tomados con el equipo de RMN de líquidos, implementado para caracterizar los diferentes tipos de carbonos presentes en las muestras de maltenos. Las señales intensas alrededor de 14, 22, 29 y 31 ppm corresponden a los carbonos del solvente-extracción heptano (no retirado completamente), las señales intensas alrededor de 130 ppm corresponden a los carbonos del solvente tolueno (contaminante).

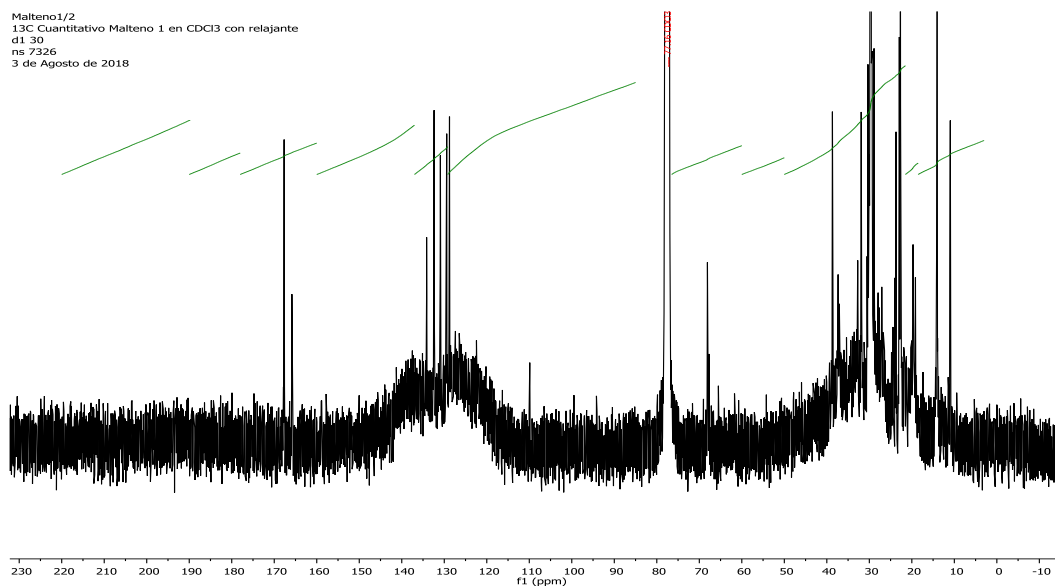


Figura 23. Espectro de RMN ¹³C maltenos muestra 1.

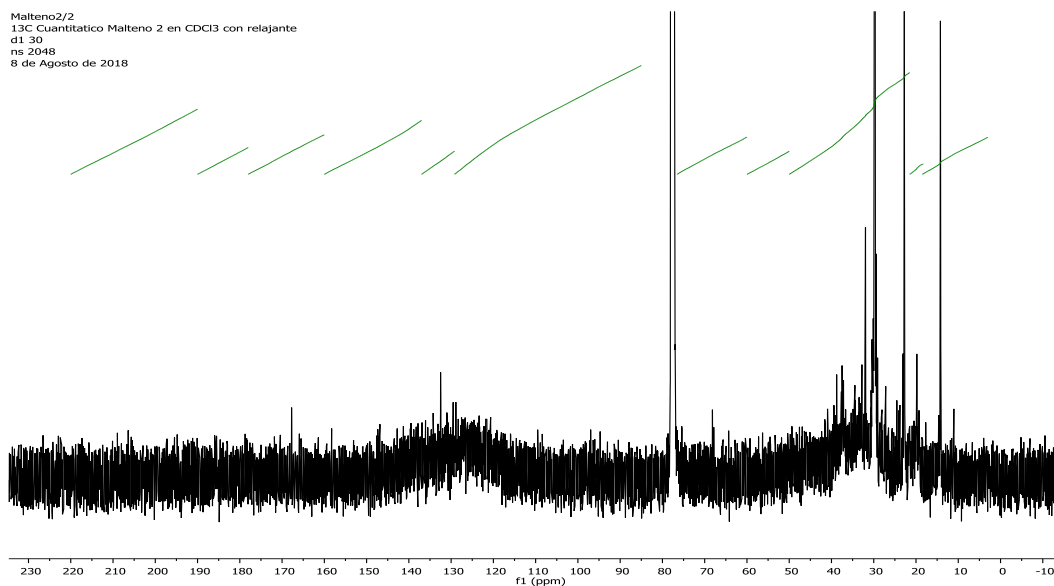


Figura 24. Espectro de RMN ¹³C maltenos muestra 2.

En la tabla 22 se puede ver las áreas normalizadas del espectro, con relación a los datos, los carbonos parafínicos y nafténicos de tipo CH₂ y CH en los maltenos 1 presentan mayor porcentaje; y los carbonos aromáticos protonados, carbonos oleofínicos en anillos benzonafténicos y cadenas alquílicas, carbonos puente de tres anillos aromáticos en los maltenos 2 son los que poseen mayor porcentaje.

Tabla 22.

Áreas normalizadas de las regiones RMN ¹³C.

Región (ppm)	AMP's	Grupo Químico	Áreas Normalizadas	
			Maltenos 1	Maltenos 2
190-220	C ₁	Carbonos Aldehídicos y Cetónicos	11,35	12,37
178-190	C ₂	Carbonos quinolícos	4,51	5,10
160-178	C ₃	Carbono carboxílico	6,60	7,50
137-160	C ₄	Carbonos aromáticos no protonados	10,36	10,23

Región (ppm)	AMP's	Grupo Químico	Áreas Normalizadas	
			Maltenos 1	Maltenos 2
129.2- 137	C ₅	Carbonos aromáticos enlazados a un grupo metilo y cabeza de puente entre dos anillos aromáticos	5,85	4,42
85-129.2	C ₆	Carbonos aromáticos protonados, carbonos oleofínicos en anillos benzonafténicos y cadenas alquílicas, carbonos puente de tres anillos aromáticos	19,34	20,64
60-78	C ₇	Carbonos nafténicos y parafínicos en posición alfa a OH	6,06	7,07
50-60	C ₈	Carbonos parafínicos terciarios y cuaternarios	3,52	4,39
21.5-50	C ₉	Carbonos parafínicos y nafténicos de tipo CH ₂ y CH	22,87	19,31
18.5- 21.5	C ₁₀	Carbonos metilo en posición alfa de anillos aromáticos	2,39	1,93
3.0-18.5	C ₁₁	Carbonos tipo CH ₃	7,16	7,03

Nota: los análisis fueron realizados con el software MestReNova 9.0, las áreas fueron normalizadas y asignadas según lo mn por Poveda y Molina, 2012.

De acuerdo con el análisis de ¹³C, la fracción de maltenos muestras 1 y 2 está constituida en un 42% y 39,73% de carbonos alifáticos; y en un 35,10% y 34,54% de carbonos aromáticos, respectivamente.

Las fracciones insolubles en heptano y tolueno fueron caracterizadas cualitativamente con el espectrómetro de microfluorescencia PICOFOX™, ubicado en el laboratorio de análisis instrumental de la Universidad Industrial de Santander.

Para los datos obtenidos se tiene en cuenta la presencia de Si aportado por el material del portamuestra (cuarzo), Ar detectado del aire y de Mo aportado por el rayo de la lámpara (ánodo de molibdeno).

En las fracciones insolubles para las muestras 1 y 2, se determinaron los elementos Na, S, K, Ca, Ti, V y Fe. La tabla de resultados y los espectros se puede ver en el apéndice A y B.

5. Conclusiones

La extracción de los asfaltenos bituminosos con la norma ASTM D6560-12 permitió obtener un porcentaje elevado de asfaltenos, en la muestra 1 se obtuvo un 36% y en la muestra 2 un 39% de asfaltenos. Los valores reportados en literatura para crudo pesado constatan la elevada concentración de asfaltenos en el bitumen asfaltita.

La caracterización elemental permitió determinar variaciones en la concentración de los heteroátomo de oxígeno y azufre, en la muestra 1 el azufre presentó mayor concentración 4,11% y en la muestra 2 el oxígeno presentó una mayor concentración 4,40%.

Las técnicas de caracterización IR, RAMAN, DRX, Elemental y Masas permiten analizar la composición y distribución atómica de los asfaltenos bituminosos, los datos obtenidos se implementaron para calcular algunos parámetros moleculares y fueron importantes en la comparación de los AMP's obtenidos con RMN ^1H y ^{13}C .

El parámetro molecular promedio del factor de aromaticidad (f_a) determinados por DRX y RMN, no presenta una relación directa. El estudio de hojas aromáticas policondensadas con una estructura cristalina no definida puede afectar las medidas por DRX.

Por medio de los AMP's fue posible proponer dos estructuras moleculares promedio que permitieron visualizar de manera general la distribución de los átomos en los asfaltenos bituminosos, las muestra 1 y 2 tiene una conformación continental.

La comparación de los AMP's de los asfaltenos bituminosos con los AMP's de los asfaltenos de crudos pesados, permite determinar similitudes en su conformación estructural.

Referencias Bibliográficas

- Abdallah, W., & Yang, Y. (2012). Raman Spectrum of Asphaltene. *Energy & Fuels*, 26, 6888-6896.
- Abraham, H. (1 de 1913). The Classification of Bituminous and Resinous Substances. (A. C. Society, Ed.) *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 5(1), 11-15.
- Abraham, H. (1938). *Asphalts and Allien Substances*. Recuperado el 25 de Mayo de 2017, de <https://archive.org/stream/asphaltsandallie031010mbp#page/n7/mode/2up>
- Ábrego, P. (2000). *Rocas y minerales industriales de Iberoamérica*. Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., & Zhang, D. (s.f.). *Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2017, de https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p22_43.pdf
- Andrews, A., Edwards, J., Pomerantz, A., Mullins, O., Nordlund, D., & Norinaga, K. (2011). Comparison of coal-derived and petroleum asphaltenes by ¹³C nuclear magnetic resonance, DEPT, and XRS. *Energy and Fuels*, 25(7), 3068-3076.
- Aydin , I., Aydin, F., Kilinc, E., & Hamamci, C. (2010). DETERMINATION OF VANADIUM IN TURKISH ASPHALTITES. *Oil Shale*, 27(4), 331–338.
- Bohorquez Toledo, N. (2010). *Caracterización de asfaltenos de petróleos Colombianos a partir de grupos funcionales (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

- Bonilla, D., & Fajardo, J. (1978). *Estudio Cualitativo-cuantitativo de la Asfaltita y Posible Aprovechamiento de los Productos de Destilación y sus Residuos (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Bouhadda, Y., Bormann, D., Sheu, E., Bendedouch, D., Krallafa, A., & Daaou, M. (2007). Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction. *Fuel*, 86(12-13), 1855-1864.
- Cadena Caicedo, A. (2014). *Caracterización y comparación estructural de asfaltenos del campo colorado, COL-59 y COL-25 (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., & Montanari, L. (1995). Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy & Fuels*, 225-230.
- Cárdenas Alvarez, A. F. (2016). *Extracción, Fraccionamiento y Caracterización Estructural de Asfaltenos de Crudos Pesados Colombianos por Medio de Técnicas Espectroscópicas (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Cornelius, C. D. (1987). Classification of Natural Bitumen: A Physical and Chemical Approach: Section II. Characterization, Maturation, and Degradation. En R. F. Meyer (Ed.), *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen* (págs. 165-174). American Association of Petroleum Geologists.
- Danyluk, M. D., Galbraith, B. E., & Omana, a. R. (1984). Toward definitions for heavy crude oil and tar sands, in *The future of heavy crude and tar sands. 2nd International Conference: New York* (págs. 3-6). New York: McGraw-Hill.
- Durand, E., Clemancey, M., Lancelin, J., Verstraete, J., Espinat, D., & Quoineaud, A. (2010). Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy Fuels*, 24 (2), 1051–1062.
- Eraso, C., & Suárez, D. (2014). *Determinación del Peso Molecular Promedio de Asfaltenos y Resinas en Crudos Colombianos Aplicando Espectrometría de Masa Ionización Desorción Láser (LDI-TOF/TOF) y Métodos Quimiométricos (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

- Eschrich, H. (1980). *Properties and long-term behaviour of bitumen and radioactive waste-bitumen mixtures*. Recuperado el 2 de Junio de 2017, de http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/12/602/12602651.pdf
- Gafanhao, M., Iglesias, E., & Delgado, J. (2008). Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 29(3), 225-232.
- Garavito Jimenez, K. A. (2014). *CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE ASFALTENOS DEL CAMPO COLORADO (COL-55 Y COL-76) A TRAVES DE TECNICAS ESPECTROSCOPICAS Y OXIDACION CATALIZADA POR IONES RUTENIO (RICO) (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Groenzin, H., & Mullins, O. (1999). Asphaltene Molecular Size and Structure. *J. Phys. Chem. A*, 103 (50), 11237–11245.
- Groenzin, H., & Mullins, O. (2000). Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy & Fuels*, 14(3), 677-684.
- Hellmuth, K.-H. (1989). *Natural analogues of bitumen and bituminized radioactive waste*. Recuperado el 2 de Junio de 2017, de http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/21/027/21027187.pdf
- Helmsa, J., Kong, X., Salmon, E., Hatcher, P., Schmidt-Rohr, K., & Mao, J. (2012). Structural characterization of gilsonite bitumen by advanced nuclear magnetic resonance spectroscopy and ultrahigh resolution mass spectrometry revealing pyrrolic and aromatic rings substituted with aliphatic chains. (E. Ltd, Ed.) *Organic Geochemistry*, 44, 21-36.
- Hunt, J. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: Freeman.
- Jacob, H. (1989). Classification, Structure, Genesis and Practical Importance of Natural Solid Oil Bitumen (“Migrabitumen”). *International Journal of Coal Geology*, 11(1), 65-79.
- Jiménez, K. A. (2014). *Caracterización Estructural de Asfaltenos del Campo Colorado (COL-55 y COL-76) a través de Técnicas Espectroscópicas y Oxidación Catalizada por Iones Rutenio (RICO) (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

- Ju, B., Luan, Z., Wu, Z., & Lu, G. (2001). *A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches*. (S. o. Engineers, Ed.) Recuperado el 22 de Enero de 2018, de <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-68752-MS?id=conference-paper%2FSPE-68752-MS>
- Karayigit , A. I., & Querol, X. (2002). Mineralogy and Elemental Contents of the Sirnak Asphaltite, Southeast Turkey. *Energy Sources*, 24(8), 703-713.
- Kavak, O. (2011). Organic geochemical comparison of asphaltites of Şirnak area with the oils of the Raman and Dinçer fields in Southeastern Turkey. (E. Ltd, Ed.) *Fuel*, 90(4), 1575-1583.
- Kavak, O., Connan, J., Erik, N. Y., & Yalçın, M. N. (2010). Organic geochemical characteristics of şirnak asphaltites in southeast anatolia, Turkey. *Oil Shale*, 27(1), 58-83.
- Landis, C., & Castaño, J. (1995). Maturation and bulk chemical properties of a suite of solid hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 22(1), 137-149.
- León, O., Rogel, E., Espidel, J., & Torres, G. (2000). Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy & Fuels*, 14, 6-10.
- Leyva, C., Ancheyta, J., Berrueco, C., & Millán, M. (2013). Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. (E. B.V., Ed.) *Fuel Processing Technology*, 106, 734-738.
- Mao, J., & Helms, J. (2010). *Elucidating the structure of gilsonite bitumen by advanced Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Recuperado el 11 de Agosto de 2017, de <https://goldschmidtabstracts.info/2010/666.pdf>
- Martín-Alfonso, M. J., Partal, P., Navarro, F. J., García-Morales , M., & Gallegos, C. (9 de 2008). Role of Water in the Development of New Isocyanate-Based Bituminous Products. (A. C. Society, Ed.) *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(18), 6933-6940.
- Meyer, R. F., Attanas, E. D., & Freeman, P. A. (2007). *Heavy Oil and Natural Bitumen Resources in*. Recuperado el 29 de Mayo de 2017, de <https://pubs.usgs.gov/of/2007/1084/OF2007-1084v1.pdf>

- Morantes Perico, L. R. (2014). *Estudio Estructural de Agregados de Asfaltenos Empleando Técnicas de Dispersión de Radiación y Espectroscopia Difusional (tesis de maestría)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Morgan, T., Alvarez-Rodriguez, P., George, A., Herod, A., & Kandiyoti, R. (2010). Characterization of maya crude oil maltenes and asphaltenes in terms of structural parameters calculated from nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and laser desorption-mass spectroscopy (LD-MS). *Energy and Fuels*, 24(7), 3977-3989.
- Murgich, J., Abanero, J., & Strausz, O. (1999). Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy Fuels*, 13(2), 278–286.
- Navarro, L., Álvarez, M., Grosso, J. L., & Navarro, U. (17 de Septiembre de 2004). *Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. evaluación de su interacción molecular*. Recuperado el 6 de Agosto de 2018, de <http://www.scielo.org.co/pdf/ctyf/v2n5/v2n5a3.pdf>
- Nciri, N., Song, S., Kim, N., & Cho, N. (2014). Chemical Characterization of Gilsonite Bitumen. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, 5(5).
- Orhun, F. (1969). *Characteristic properties of the asphaltic substances in southeastern Turkey, their degree of metamorphosis and their classification problems*. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration Institute of Turkey*. Recuperado el 29 de Mayo de 2017, de <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/44327>
- Padilla Grey, D., & Watt Ayola, K. (s.f.). *Precipitación de asfaltenos: Técnicas de predicción y control*. Recuperado el 22 de Enero de 2018, de http://bibliotecadigital.usb.edu.co/bitstream/10819/2612/1/Precipitaci%C3%B3n%20de%20asfaltenos_Dina%20Padilla_USBCTG_2015.pdf
- Polacov, F. D. (2013). *NMR_CORE: Un modelo de datos para representar experimentos de resonancia magnética nuclear de baja resolución*. Recuperado el 30 de Enero de 2018, de <http://www2.famaf.unc.edu.ar/institucional/biblioteca/trabajos/638/17029.pdf>
- Poveda Jaramillo, J. C. (2000). *Caracterización y Cuantificación de las Especies Tiofénicas Presentes en Aceite Liviano de Ciclo (ALC) del Crudo Orito Colombia por RMN-1H y 13C (tesis de pregrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

- Poveda Jaramillo, J. C. (2003). *Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas (tesis de posgrado)*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- Poveda, J. C., & Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84–85, 1-7.
- Poveda, J., Molina, D., Martínez, H., Flórez, O., & Campillo, B. (2004). Molecular Changes in Asphaltenes within H2 Plasma. *Energy & Fuels*, 28, 735-744.
- Qian, K., Edwards, K., Siskin, M., Olmstead, W., Mennito, A., Dechert, G., & Hoosain, N. (2007). Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. *Energy & Fuels*, 21, 1042-1047.
- Ramos Carpio, M. A. (1997). *Refino de petróleo, gas natural y petroquímica*. Madrid, España: Fundación Fomento Innovación Industrial.
- Riazi, M. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions* (Primera ed.). Philadelphia, U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Ruiz Morales, Y., & Mullins, O. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Asphaltenes Analyzed by Molecular Orbital Calculations with Optical Spectroscopy. *Energy Fuels*, 21 (1), 256–265.
- Saltoğlu, T., Akyüz, T., & Alparslan, E. (1977). *Quantitative determination of Molybdenum, Nickel, Vanadium and Titanium in the asphaltites and asphaltite ashes by XRF-Spectroscopy*. Recuperado el 8 de Junio de 2017, de <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.612.3028&rep=rep1&type=pdf>
- Savel'ev, V., Golovko, A., Gorbunova, L., Kam'yanov, V., & Galvalizi, C. (4 de 2007). High-sulfur asphaltites of Argentina. (Nauka/Interperiodica, Ed.) *Solid Fuel Chemistry*, 41(2), 90-96.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & David, J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: JOHN WILEY & SONS, INC.

- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental* (Sexta ed.). México, D.F: Cengage Learning Editores.
- Takhar, S., Ravenscroft, P., & Nicoll, D. (1995). *Prediction of Asphaltene Deposition During Production - Model description and Experimental Details*. Recuperado el 22 de Enero de 2018, de <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-30108-MS?id=conference-paper%2FSPE-30108-MS>
- Tanaka, R., Sato, S., Takanohashi, T., Hunt, J., & Winans, R. (2004). Analysis of the molecular weight distribution of petroleum asphaltenes using laser desorption-mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 18(5), 1405-1413.
- Tsyntsarski, B., Marinov, S., Budinova, T., Ferhat, M., & Petrov, N. (2013). Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites. *Fuel Processing Technology*, 116, 346-349.
- Wauquier, J. P. (2004). *El refinado del petróleo : petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Madrid, España : Ediciones Díaz de Santos.
- Wu, Z., Peng, P., Fu, J., Sheng, G., & Liu, D. (2000). Chapter 15 Bitumen Associated with Petroleum Formation, Evolution and Alteration-Review and Case Studies in China. *Developments in Petroleum Science (Vol. 40)*. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70)
- Yen, T. F. (1973). Chemical aspects of interfuel conversion. *Energy Sources*, 1(1), 117-136.
- Yen, T. F., Erdman, J., & Pollack, S. (1961). Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Analytical Chemistry*, 33(11), 1587-1594.

Apéndices

Apéndice A. Datos y espectro obtenidos por microfluorescencia para la fracción insoluble en heptano y tolueno de la muestra 1.



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 01/08/2018 16:38:34

User: Administrator

Sample:

Quant. type: Standardless

Spectrum: IJMN

Meas.date: 26/07/2018 10:07:24

Live time: 100 s

Count rate: 6076 cps

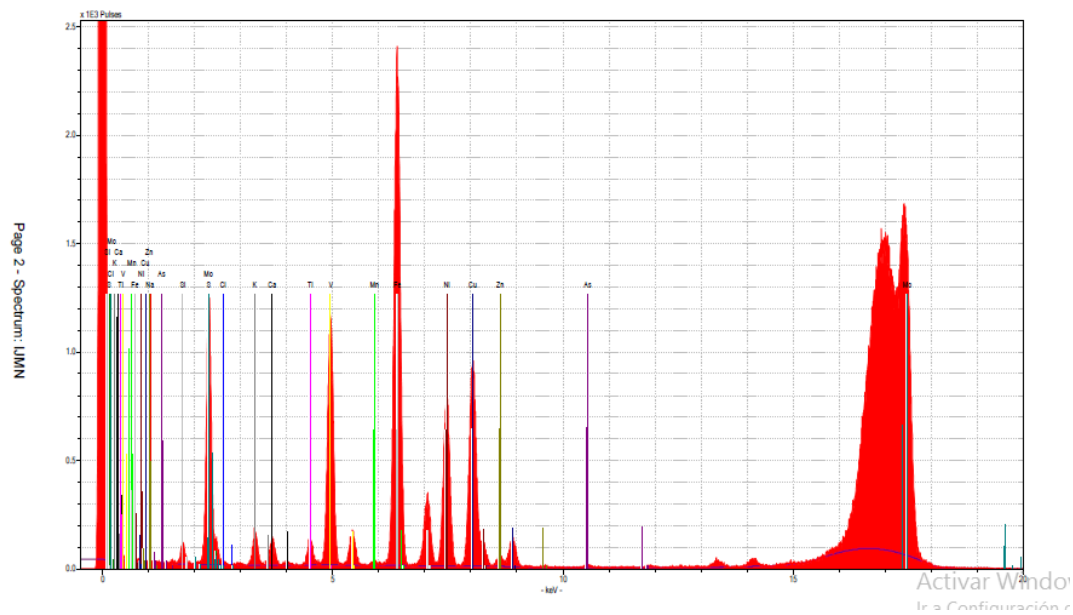
Voltage: 50 kV

Current: 604 µA

Excitation: Mo K radiation

Method: Standard (Profile bayes normal fit)

Element	Line	Conc./ ppm	Net area	Chi
Na	K12	136000	183	1.61
Si	K12	69100	2021	1.23
S	K12	221400	24229	1.84
Cl	K12	1330	236	1.13
K	K12	8990	3815	0.80
Ca	K12	4530	2860	1.19
Ti	K12	2972	3194	1.10
V	K12	24370	32720	1.19
Mn	K12	127	268	1.36
Fe	K12	27600	74131	4.37
Ni	K12	6451	25184	2.82
Cu	K12	7274	31896	2.31
Zn	K12	231	1180	1.70
As	K12	64.4	460	2.50
Mo	L1	489500	4853	1.95



Apéndice B. Datos y espectro obtenidos por microfluorescencia para la fracción insoluble en heptano y tolueno de la muestra 2.



S2 PICOFOX - TRACE ELEMENT ANALYSIS

Listed at 01/08/2018 16:39:56

User: Administrator

Quant. type: Standardless

Meas.date: 26/07/2018 09:50:29

Count rate: 7285 cps

Current: 604 μ A

Method: Standard (Profile bayes normal fit)

Sample:

Spectrum: IL50x

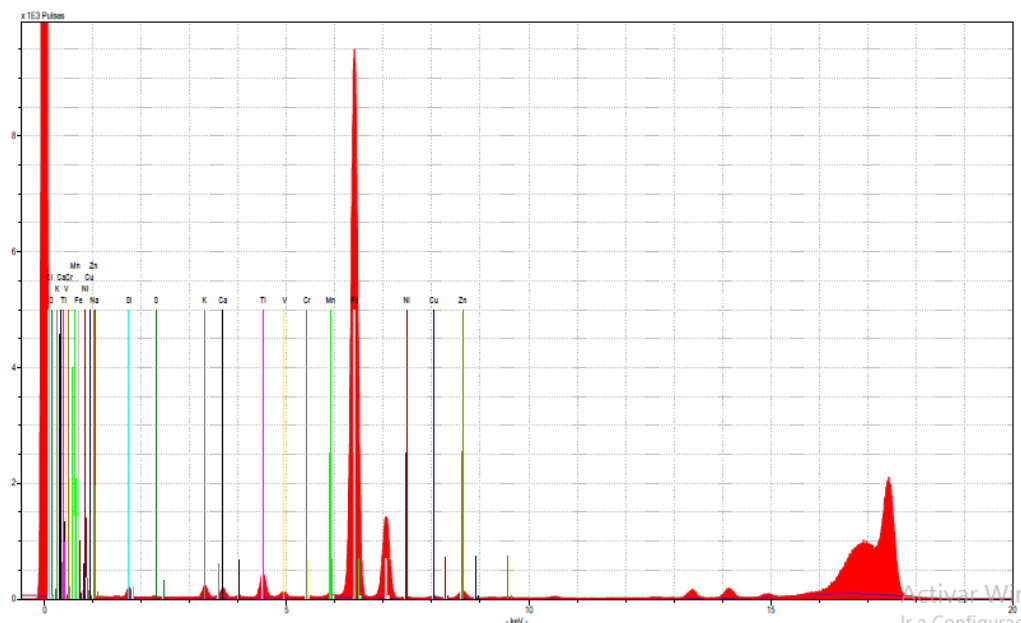
Live time: 100 s

Voltage: 50 kV

Excitation: Mo K radiation

Element	Line	Conc./ ppm	Net area	Chi
Na	K12	260000	130	2.08
Si	K12	344600	3785	2.18
S	K12	12100	498	0.44
K	K12	31670	5050	1.17
Ca	K12	15470	3670	1.16
Ti	K12	28230	11396	1.47
V	K12	1890	953	0.95
Cr	K12	577	377	1.22
Mn	K12	1973	1568	0.74
Fe	K12	303410	306107	11.06
Ni	K12	424	622	0.87
Cu	K12	787	1296	0.85
Zn	K12	2487	4761	2.16

Page 2 - Spectrum: IL50x



Activar Window
Ir a Configuración de