

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“DETERMINACIÓN DE LA IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS ATRAPADOS
EN LAS PROPIEDADES DE LOS ASFALTENOS”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la ilustre Universidad Central de Venezuela
por la **Br. Karina Sandoval Venegas** para
optar al título de Licenciada en Química.

Caracas, Octubre 2011

Yo, Profesor Sócrates Acevedo, investigador del Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente de Trabajo Especial de Grado titulado:

**“DETERMINACIÓN DE LA IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS ATRAPADOS
EN LAS PROPIEDADES DE LOS ASFALTENOS”**

Que presenta la Br. Karina Sandoval Venegas, para aspirar al título de Licenciada en Química, se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2010 y 2011, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Octubre de 2010

Sócrates Acevedo

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“DETERMINACIÓN DE LA IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS ATRAPADOS EN LAS PROPIEDADES DE LOS ASFALTENOS”**, presentado por la Br. Karina Sandoval Venegas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Sócrates Acevedo
Tutor

Dr. Manuel Martínez
Jurado

Dra. Ma. Antonieta Ranaudo
Jurado

AGRADECIMIENTOS

¡A mi Mamá! Por apoyarme en cada paso para cumplir mis metas, por facilitarme tanto la vida, por tenerme tanta paciencia y enseñarme que con dedicación y esfuerzo todo se puede lograr. Eres una mujer admirable!

A mi Papá, por enseñarme el valor de aprender y enseñar y motivarme a cultivar constantemente el conocimiento y la cultura.

A mis hermanas, Gladys y Romina, quienes a pesar de la distancia, siempre han estado a mi lado.

A mi Tía Gladys, Hollmito y Cotty, con quienes puedo contar siempre.

Al Pegos (Adriana), mi amiga del alma, por soportarme hasta cuando soy insoportable. Por siempre escucharme, apoyarme en todo, estar en las buenas y en las malas. Y por ser la única amiga que nunca llega tarde a ningún lado :D .

A mis amiguis del colegio: Chriss, Yoa, Maru y Chaini (y la Sra. Susy también) por ser seres tan especiales y por siempre estar en los momentos importantes. Son como mi familia.

A mis grandes amigos de la Uni: Beldry, Carmen, Palmita, Daniel, Manuel, Simon (Yúpurus), Claudina, Kharla, Lucesita, Rohonald, LuisDa, Alvaro (El Compa), Romelly (Karotíña), Carla y muchos más... Todos han dejado una huella en mí y han hecho mi pasada por la universidad inolvidable. Son grandes personas y no pude haber pedido mejores amigos!

A mi tutor, Sócrates Acevedo, por darme la oportunidad de aprender de él, un gran profesor, y por permitirme llevar a cabo este trabajo de investigación bajo su guía.

A la Prof. María Lupe Márquez, a quien considero una excelente persona, por estar dispuesta a ayudar y enseñar en todo momento, y por la amistad brindada.

A Betty, por las tardes amenas y sus educativas charlas. A Edgardo y Omar por ayudarme y guiarme siempre en el laboratorio durante la realización de este trabajo.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, mi Alma Mater, por haberme dado el privilegio de estudiar en sus aulas y brindarme una carrera sin pedir nada a cambio. Por hacerme vivir los momentos más maravillosos de mi vida en todos sus espacios. Por dejarme conocer gente tan diversa y única. Por haberme hecho crecer como persona. Por ser la casa que vence las sombras.

RESUMEN

Los asfaltenos son un conjunto de macromoléculas de alta polaridad, masa molar y aromaticidad. Estas características les atribuyen una serie de propiedades como la tendencia a asociarse, formar agregados y precipitar, por lo que representan un problema para la industria petrolera. De aquí la importancia de su estudio y caracterización.

El presente trabajo se basa en la hipótesis de que los asfaltenos se encuentran en solución como un coloide, donde la fracción A1 se encuentra rodeada por la fracción A2, la cual actúa como agente dispersante. La fracción A2 es de tipo archipiélago y la fracción A1 es de tipo continental, por lo que tiene mayor tendencia de agregación que la primera. Las moléculas tipo A2, al ser plegables, pueden atrapar compuestos de menor tamaño, que al encontrarse allí en la superficie coloidal entre A1 y A2, han permanecido fuera de contacto con el medio y por lo tanto tienen características distintas a los asfaltenos y a las resinas.

Se realizó un estudio de los asfaltenos del crudo Furrial, de sus fracciones A1, A2 y de los compuestos atrapados (CA), con el fin de determinar la importancia de estos últimos sobre las propiedades de los asfaltenos. Para ello, fue necesario el fraccionamiento de los asfaltenos y posterior obtención de los CA, utilizando el método de p-nitrofenol (PNF) ⁽¹⁾, el cual fue modificado a fin de optimizar el tiempo. Una vez aisladas las muestras (asfaltenos, A1, A2 y CA) se procedió a determinar las masas molares medias en número y a realizarle análisis elemental a cada una. Adicionalmente, se realizó un espectro IR de CA, con el fin de compararlo con asfaltenos y resinas.

Las masas molares fueron determinadas a través de Osmometría de Presión de Vapor (VPO) en o-diclorobenceno a 120 °C, arrojando los siguientes resultados:

Asfaltenos = (1150 ± 60) g/mol; A1 = (1640 ± 143) g/mol; A2 = (1020 ± 30) g/mol; CA = (810 ± 9) g/mol. Los análisis elementales expresan una menor relación H/C para A1 y una mayor para CA, indicando que la fracción A1 es la más aromática. También se obtuvo que los CA no poseen un contenido significativo de oxígeno, lo cual sustenta la hipótesis de que se encuentran aislados. El espectro IR mostró que los CA no tienen presencia de grupos carbonilo, a diferencia de asfaltenos y resinas, lo cual es congruente con la ausencia de oxígeno.

Todos los resultados anteriores respaldan estudios previos, en los que se halló que A1 tiene la masa molar más alta, seguida de asfaltenos y por último A2, encontrándose todas las masas molares alrededor de los 1000 g/mol. Esto corrobora que A1 tiene mayor tendencia de agregación que A2, debido a que tiene mayores interacciones intermoleculares. Finalmente, se concluyó que los CA no tienen un efecto significativo sobre la masa molar de los asfaltenos, y que se asemejan más a moléculas de asfaltenos que a moléculas de resinas.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	x
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ANTECEDENTES	4
2.1. El petróleo	4
2.2. SARA	4
2.3. Asfaltenos	5
2.3.1. El problema de los asfaltenos	6
2.3.2. Comportamiento coloidal y estabilidad de los asfaltenos	7
2.3.3. Floculación y precipitación	9
2.3.4. Composición	12
2.3.5. Masa molar	13
2.3.6. Estructura	16
2.3.7. Compuestos atrapados	21
3. HIPÓTESIS	24
4. OBJETIVOS	25
4.1. Objetivo general	25
4.2. Objetivos específicos	25
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
5.1. Solventes y reactivos	26
5.2. Precipitación y obtención de los asfaltenos	26
5.3. Remoción de los surfactantes naturales (SN)	26
5.4. Fraccionamiento de los asfaltenos con PNF	29
5.5. Extracción del PNF y aislamiento de las muestras	30

5.6.	Determinación de la masa molar media en número de los asfaltenos, sus fracciones A1 y A2 y de los compuestos atrapados.....	32
5.7.	Análisis Elemental de las muestras de asfaltenos, fracciones A1 y A2 y de los compuestos atrapados.....	32
5.8.	Espectroscopía de Infrarrojo	33
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
6.1.	Precipitación de los asfaltenos.....	34
6.2.	Remoción de los surfactantes naturales (SN)	34
6.3.	Fraccionamiento de los asfaltenos, extracción del PNF y aislamiento de las muestras	35
6.4.	Determinación de la masa molar media en número de los asfaltenos, sus fracciones A1 y A2 y de los compuestos atrapados.....	37
6.5.	Análisis Elemental de las muestras.....	41
6.6.	Espectroscopía de infrarrojo de CA.....	43
7.	CONCLUSIONES	47
8.	RECOMENDACIONES.....	49
9.	APÉNDICE	50
9.1.	Osmometría De Presión De Vapor.....	50
9.1.1.	Determinación de la constante del equipo	50
9.1.2.	Determinación de la masa molar media en número de las muestras	52
9.1.3.	M_n de los asfaltenos Furrial	53
9.1.4.	M_n de la fracción A1.....	54
9.1.5.	M_n de la fracción A2.....	55
9.1.6.	M_n de la fracción CA	56
9.2.	Análisis elemental e índice de insaturaciones.....	57
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación aproximada del campo de El Furrial	2
Figura 2. Modelos de la estructura física del petróleo. Clasificación SARA	5
Figura 3. Representación esquemática de (a) una molécula de asfalto, y (b) una molécula de resina	8
Figura 4. Proceso de agregación y precipitación de los asfaltenos	11
Figura 5. Características de los asfaltenos n-C ₅ y n-C ₇ . Muestra que los asfaltenos incluyen la fracción del crudo más alta en PM, aromaticidad y/o polaridad	13
Figura 6. Estructuras moleculares propuestas para los asfaltenos del crudo El Pao	16
Figura 7. Estructuras propuestas para asfaltenos: estables (a, b); e inestables (c, d) ...	18
Figura 8. Modelos estructurales propuestos para las fracciones (A) MTA1 y (B) MTA2.	19
Figura 9. Estructuras propuestas para la fracción A2. (a) Estructura flexible tipo rosario; (b) y (c) dos confórmers plegados del modelo (a)	20
Figura 10. Estructura condensada rígida que se esperaría encontrar en la fracción A1 de asfalto	21
Figura 11. Modelo estructural de la captura de una molécula de parafina	23
Figura 12. Sistema de extracción Soxhlet	27
Figura 13. Diagrama de flujo del procedimiento para aislar los asfaltenos	28
Figura 14. Diagrama de flujo del procedimiento para el fraccionamiento de los asfaltenos	30
Figura 15. Diagrama de flujo del procedimiento para la extracción de PNF y aislamiento de las muestras	31

Figura 16. Modelo Coloidal de los asfaltenos.....	36
Figura 17. Curvas obtenidas de $\Delta V/C$ en función de la concentración (C) de las muestras empleadas para la determinación de la masa molar utilizando el VPO.....	39
Figura 18. Espectro de IR de la muestra CA.....	43
Figura 19. Espectro de IR de la Resina tipo II del crudo Furrial	45
Figura 20. Espectro de IR de Asfaltenos Furrial.....	46
Figura 21. Curva de calibración. Pireno en o-diclorobenceno a 120 °C.....	51
Figura 22. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de asfaltenos en o-diclorobenceno a 120 °C... ..	53
Figura 23. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de A1 en o-diclorobenceno a 120 °C... ..	54
Figura 24. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de A2 en o-diclorobenceno a 120 °C... ..	56
Figura 25. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de A2 en o-diclorobenceno a 120 °C... ..	57

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es la fuente energética más importante de la sociedad actual. Representa el principal y más grande sustento económico para Venezuela, en donde se dispone de una de las mayores reservas a nivel mundial de crudos pesados y extrapesados.

Esta abundancia petrolera con la que cuenta el país hace necesario el estudio minucioso del recurso natural, con el fin de promover la creación de nuevas tecnologías para la industria, solventar problemas en el campo, generar una explotación eficaz, minimizar gastos y pérdidas, etc.

El petróleo venezolano se caracteriza por tener una alta viscosidad. Se clasifica de acuerdo a parámetros internacionales según su gravedad API (American Petroleum Institute), la cual denota su calidad como se muestra a continuación:

Extrapesado < 10° API

Pesado: de 10 a 22° API

Mediano: de 22 a 30° API

Liviano: de 30 a 40° API

A mayores grados API mejor es la calidad de un crudo, por lo que el petróleo liviano es el de mayor calidad.

Entre las principales complicaciones que se presentan en la industria petrolera se tiene el problema de la precipitación y sedimentación de los asfaltenos, que son la fracción más polar del crudo, que consiste de anillos poliaromáticos condensados, cadenas alifáticas cortas y heteroátomos en grupos funcionales polares. La tendencia que tienen los asfaltenos a asociarse y agregarse en solución, y a adsorberse en

superficies interfaciales causa significativos inconvenientes durante la producción, explotación, recuperación, transporte por tuberías y refinación del crudo.

En las últimas décadas, el estudio de los asfaltenos y resinas ha ido incrementándose, lo cual se debe principalmente a dos razones: el aumento de los precios del petróleo y por lo tanto la necesidad creciente de utilizar cada fracción de éste, y los problemas que ocasionan en el campo. Es por esto que se busca determinar las propiedades químicas y físicas que permitan caracterizar los asfaltenos, para poder predecir su comportamiento y encontrar soluciones convenientes ante problemas que puedan surgir.

Debido a la importancia del estudio y caracterización de los asfaltenos, se ha propuesto realizar un aporte a esta área determinando la masa molar media de asfaltenos venezolanos provenientes del crudo Furrial, encontrado en la Cuenca Oriental del país, Estado Monagas. Su ubicación geográfica aproximada se ilustra en la figura 1.



Figura 1. Ubicación aproximada del campo de El Furrial.

El crudo Furrial presenta las siguientes propiedades ⁽¹⁾:

Gravedad API	21,0
% Asfaltenos	7,6
% Carbono	85,5
% Hidrógeno	6,9
% Oxígeno	2,5
% Nitrógeno	1,7
% Azufre	3,4
Relación H/C	0,97

La determinación de la masa molar media da información importante acerca de la estructura y tendencia de agregación de los asfaltenos a estudiar. Los asfaltenos serán tratados de manera de eliminar tanto los surfactantes naturales que puedan tener adsorbidos, como los compuestos atrapados. Una vez libres de surfactantes y otros compuestos se fraccionan utilizando el método de formación de complejo con PNF ⁽¹⁾, obteniendo dos fracciones de distinta solubilidad en tolueno, la insoluble A1 y la soluble A2.

La masa molar media de asfaltenos de Furrial será determinada entonces con el fin de corroborar que la tendencia de agregación de la fracción A1 es significativamente mayor que la de A2, al igual que en el caso del crudo Cerro Negro reportado por Acevedo y colaboradores en 2009 ⁽²⁾, quienes también encontraron que la masa molar media de la fracción A2 está alrededor de los 1000 g/mol.

También se determinará la masa molar media de los compuestos atrapados extraídos de los asfaltenos con el fin de evaluar la importancia que tienen en las mediciones de la masa molar media de los asfaltenos.

Finalmente se pretende corroborar teorías en cuanto al papel de las fracciones A1 y A2 en la estabilidad de los asfaltenos.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ANTECEDENTES

2.1. El petróleo

El petróleo es una mezcla de estructuras orgánicas variadas con distintos pesos moleculares, conformadas predominantemente por carbono e hidrógeno, que se encuentran en la Tierra en forma gaseosa, líquida y sólida; además de sus productos refinados. Contiene también compuestos con heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno y elementos metálicos como níquel, vanadio y hierro en muy pequeñas cantidades.

Existen varios métodos para fraccionar el crudo, siendo uno de los más usados el método de separación SARA, el cual permite fraccionar el crudo en cuatro grandes grupos: saturados (S) – parafinas y naftenos –, aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A); por lo que es conocido como SARA.⁽³⁾

2.2. SARA

Los saturados son compuestos apolares como alcanos lineales (n-alcanos), ramificados (isoalcanos) y cicloalcanos (naftenos), los cuales constituyen la mayor fuente de hidrocarburos.

Los aromáticos son estructuras cíclicas con uno o varios anillos bencénicos, cuyos átomos están unidos por dobles enlaces conjugados que le dan el carácter aromático, por lo cual difieren mucho de los saturados en cuanto a su comportamiento químico y a sus propiedades.

Las resinas son compuestos solubles en el petróleo de estructura parecida a la de los asfaltenos pero con menor peso molecular, que estabilizan las partículas de

asfaltenos dispersas. Las resinas puras son líquidos pesados o sólidos amorfos de bajo punto de fusión.

Por último, los asfaltenos son la fracción del petróleo de mayor peso molecular e insoluble en éste, y que se encuentra dispersa en forma coloidal.

En la figura 2 se tienen dos representaciones del petróleo como un continuo desde los saturados más livianos hasta los asfaltenos más pesados.

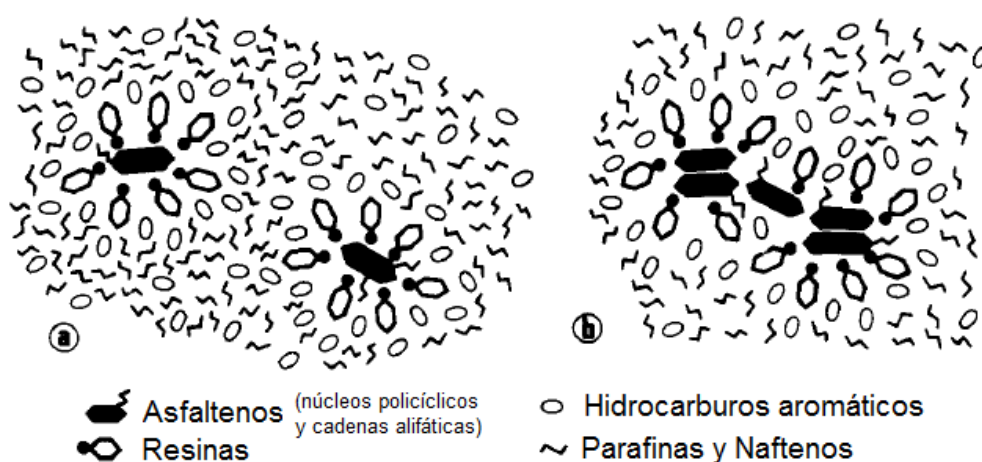


Figura 2. (a) y (b) Dos modelos de la estructura física del petróleo ⁽⁴⁾. Clasificación SARA.

2.3. Asfaltenos

Los asfaltenos son una mezcla compleja de compuestos orgánicos pesados que pueden precipitar del crudo durante su manejo. Su composición está principalmente determinada por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre, además de vanadio, níquel y hierro en el orden de los ppm y de trazas, formando macromoléculas de estructuras policíclicas aromáticas sustituidas con grupos alquílicos, en las que se encuentran diversos grupos funcionales como ésteres, ácidos carboxílicos, fenoles, aminas aromáticas, etc.

Los asfaltenos también tienen otras definiciones operacionales, en las que se clasifican como la parte del crudo que es (a) insoluble en n-pentano o n-heptano en una proporción de 40:1 alcano/crudo, y (b) soluble en tolueno.⁽⁵⁾ A las fracciones solubles en hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular también se les conoce como “maltenos”.

El estudio de las fracciones de asfaltenos ha aumentado en las últimas décadas debido a los grandes problemas que ocasionan estos precipitados en la industria de refinación y procesamiento del petróleo.

La estructura química real de los asfaltenos aun se encuentra en estudio, ya que es difícil de definir usando las técnicas analíticas actuales. Adicionalmente, la composición química y la cantidad de asfaltenos precipitados varían de acuerdo al crudo del cual provienen, al agente precipitante usado y a las condiciones en que se precipitó, entendiéndose presión y temperatura.

Los materiales sólidos que precipitan del crudo son por lo general una mezcla de diferentes compuestos de cada grupo descrito, entre los que se tiene resinas, asfaltenos y otros “compuestos atrapados”.

2.3.1. El problema de los asfaltenos

Como se ha mencionado, los asfaltenos pueden causar problemas en las etapas de producción, transporte, procesamiento y refinación del petróleo. El hecho de que causen problemas no está relacionado con la cantidad de asfaltenos que tenga éste. Lo que es importante es la estabilidad de los asfaltenos, la cual depende de las propiedades de la fracción y de qué tan buen solvente es el resto del crudo para dicha fracción de asfaltenos.

Se ha observado en la práctica, que los crudos livianos con pequeñas cantidades de asfaltenos, son más propensos a ocasionar problemas durante la producción que los crudos más pesados con mayores cantidades de asfaltenos. Los crudos más pesados contienen mayor cantidad de compuestos intermedios que son buenos solventes para los asfaltenos, mientras que los crudos más livianos contienen mayores cantidades de componentes parafínicos, los cuales se sabe que son malos disolventes para los asfaltenos. Los asfaltenos en los crudos pesados pueden llegar a ocasionar problemas si son desestabilizados al ser mezclados con otros crudos durante las etapas de procesamiento o transporte. ⁽⁵⁾

2.3.2. Comportamiento coloidal y estabilidad de los asfaltenos

Investigadores en el área han propuesto modelos en los que los asfaltenos se mantienen en solución como partículas coloidales, o sea, como una suspensión coloidal. Un coloide es un sólido formado por partículas cuyo diámetro es menor que 10^{-4} cm. ⁽⁶⁾ Una suspensión coloidal es un sistema heterogéneo en el que las partículas en fase dispersa se distribuyen de manera uniforme dentro de una fase continua o solvente. En ocasiones las partículas coloidales no tienden a sedimentar debido al movimiento browniano, ni se filtran con facilidad. ⁽⁶⁾

De acuerdo a la teoría coloidal las moléculas de asfalto se encuentran dispersas en el crudo rodeadas por moléculas de resinas, que hacen transición de asfaltenos altamente polares a crudo relativamente no polar, actuando como un agente peptizante. ⁽³⁾

El comportamiento de los asfaltenos en un determinado crudo está muy relacionado a la cantidad de resinas existentes en dicho crudo, que debido a las importantes interacciones que éstas presentan con los asfaltenos, tienen la capacidad de estabilizarlos y permitir que se encuentren suspendidos en el medio, es decir, en

estado coloidal. Es por esto que al diluir el crudo con n-alcenos se induce la precipitación de los asfaltenos, debido a la desorción de resinas de la superficie del coloide.

Siendo los asfaltenos estructuras de alto peso molecular, alta polaridad y alto carácter aromático, las resinas deben ser estructuras intermedias entre los asfaltenos y los saturados y aromáticos de menor tamaño. Es decir, son compuestos cuya estructura tiene una parte polar y una parte apolar o alifática (fig. 3b), donde la parte polar interacciona con los asfaltenos (fig. 3a) y la parte apolar con el medio donde se encuentran, como se ve en la figura 1; por lo tanto, evitan la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo, logrando así la estabilización de los asfaltenos, manteniéndolos en estado coloidal y previniendo que precipiten. Es por esto que un alto contenido de resinas hace que un crudo sea estable, ya que contribuyen a la calidad disolvente global del crudo con respecto a sus asfaltenos.

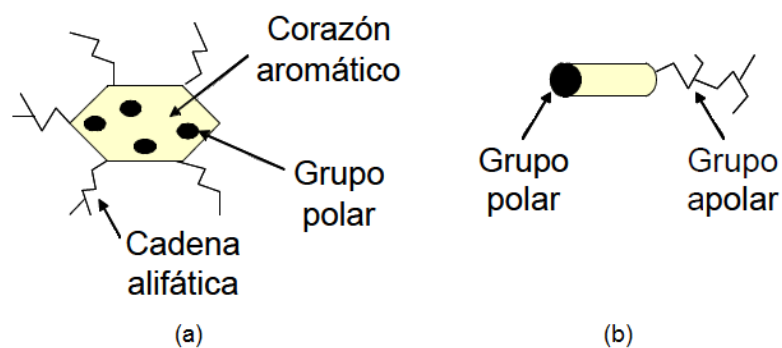


Figura 3. Representación esquemática de (a) una molécula de asfalto, y (b) una molécula de resina. ⁽⁷⁾

Las resinas, al igual que los asfaltenos, tienen una definición operacional, que establece que son la fracción del crudo que (a) es soluble en los alcanos normales de mayor peso molecular, como n-heptano; y (b) insoluble en alcanos de menor peso molecular, como propano. ⁽⁵⁾ Las resinas están compuestas del mismo tipo de

estructuras químicas que los asfaltenos pero con pesos moleculares más bajos, lo que hace que sean solubles en el petróleo.

Existen otras estructuras que contribuyen a la estabilidad y solubilidad de los asfaltenos en solventes orgánicos y son los llamados “surfactantes” (agentes activos de superficie). Los surfactantes son compuestos que poseen una actividad o acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir, sobre la energía libre de Gibbs. Esta acción causa necesariamente un descenso en la tensión superficial, aumentando la solubilidad o la estabilidad de la suspensión coloidal ⁽⁸⁾. La estructura molecular de los surfactantes consta de un grupo estructural que tiene una pequeña atracción por el solvente (liofóbico) junto con un grupo que tiene una atracción fuerte con el solvente (liofílico). Por lo general, cuando hay presencia de surfactantes en los asfaltenos, son compuestos como ácidos carboxílicos (grupo liofílico) con cadenas alifáticas largas (grupo liofóbico). Su estructura es parecida a la de las resinas (fig. 3b).

2.3.3. Floculación y precipitación

Se parte de la hipótesis de que los asfaltenos se encuentran en el crudo como una suspensión coloidal rodeados por resinas que actúan como agentes peptizantes. Como las resinas están provistas de grupos polares, que usualmente contienen heteroátomos como por ejemplo oxígeno, azufre y nitrógeno, son atraídas a las moléculas de asfaltenos por esta sección. Esta atracción es el resultado de interacciones tipo puentes de hidrógeno a través de los heteroátomos y tipo dipolo–dipolo. La parte oleofílica de las moléculas de resinas son como una cola (fig. 3b) que interactúa con el medio relativamente no polar. Los aromáticos, como el tolueno, son buenos solventes tanto para las resinas como para los asfaltenos.

El proceso de floculación y precipitación ocurre de la siguiente manera ^(3; 7; 9):

- Los asfaltenos en estado coloidal se difunden en el crudo con un movimiento browniano, rodeados por las resinas (fig. 4a), las cuales los mantienen separados debido a que las fuerzas de repulsión estéricas son mayores de las fuerzas de atracción de van der Waals.
- Si a este sistema en equilibrio se le hace alguna perturbación, ya sea la inyección de un solvente como n-heptano o tolueno, o cambios fisicoquímicos como los que ocurren durante la producción de petróleo, algunas resinas abandonan la superficie de las moléculas de asfaltenos, se desorben (fig. 4b), disminuyendo las fuerzas de repulsión y las moléculas de asfaltenos comienzan a acercarse y a adherirse unas con otras por interacciones π - π .
- Los puentes de hidrógeno y las interacciones dipolo-dipolo causan la formación de agregados (fig. 4c), los cuales luego se adhieren a otros agregados y van creciendo hasta flocular.
- Estos flóculos luego continúan la asociación hasta tener un mayor volumen y peso, que por factores externos como la gravedad, adsorción, etc., terminan precipitando (fig. 4d) y separándose como una fase sólida a partir de la fase líquida.
- Finalmente, este precipitado se va acumulando sobre una superficie – como por ejemplo las paredes internas de una tubería – formando una capa que va creciendo y conlleva a la sedimentación y formación de depósitos.

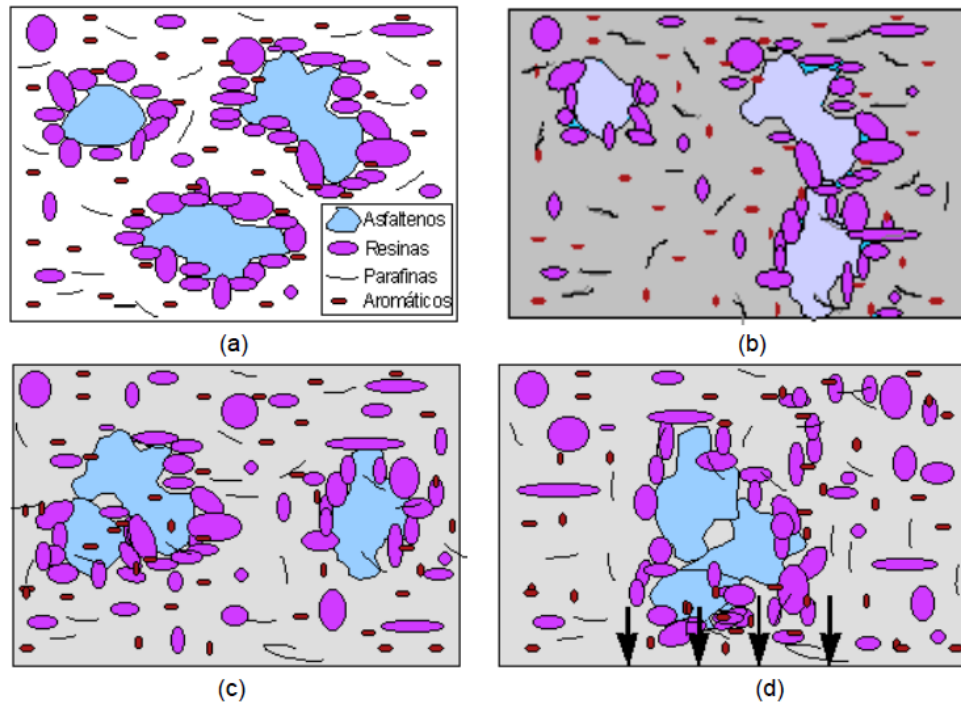


Figura 4. Proceso de agregación y precipitación de los asfaltenos. ⁽⁹⁾

De acuerdo a lo anterior, se denomina floculación a la aglomeración de los coloides en agregados que tienen un tamaño mucho mayor que el de los coloides individuales.

La agregación y el punto de floculación de los asfaltenos dependen de factores como la composición, presión y temperatura del crudo. La floculación de los asfaltenos se debe a su naturaleza coloidal.

En cuanto a la precipitación de los asfaltenos y al modelo de suspensión coloidal, se realizó un estudio en el año 2001 por Gutiérrez y colaboradores ⁽¹⁾. En éste presentan un método de separación de los asfaltenos en dos fracciones, A1 y A2, basándose en diferencias de solubilidad. Los autores utilizaron soluciones de asfaltenos en cumeno (isopropil benceno) en contacto con p-nitrofenol (PNF), el cual es sabido que forma complejos de transferencia de cargas con compuestos aromáticos, causando

su precipitación ⁽¹⁾. La muestra se separa en dos fracciones de distinta solubilidad en tolueno, siendo la insoluble llamada A1 y la soluble A2. Estos resultados muestran que los asfaltenos son una mezcla de compuestos con diferencias en solubilidad y sugieren que sus soluciones en solventes aromáticos están constituidas por una fase coloidal, en donde la fracción poco soluble A1 se encuentra dispersada por la fracción soluble A2. La diferencia en solubilidad de las fracciones A1 y A2 se debe a la movilidad de las moléculas y a la capacidad de plegarse o no.

2.3.4. Composición

La composición de los asfaltenos depende del crudo del cual provienen. Sin embargo, estudios realizados han indicado que asfaltenos de distintos crudos pueden tener una composición atómica definida dentro de ciertos márgenes, con un contenido de carbono e hidrógeno de aproximadamente 90% o más; mientras que los contenidos de azufre, oxígeno y nitrógeno son de alrededor de 5%, 2% y 1% respectivamente ⁽¹⁰⁾. El contenido de metales como vanadio y níquel se encuentra comprendido entre 0 y 1000 ppm aproximadamente.

Adicionalmente, la apariencia de los asfaltenos depende del agente precipitante utilizado para su obtención. Por ejemplo, los asfaltenos precipitados con n-pentano difieren en textura y color a los precipitados con n-heptano. La composición de estos dos varía en cuanto a sus relaciones elementales, siendo las relaciones N/C, O/C y S/C más altas para los asfaltenos precipitados con n-heptano, indicando una alta proporción de heteroátomos en esta fracción. ⁽⁹⁾

El nitrógeno se encuentra mayoritariamente como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en estructuras cíclicas o lineales. El azufre existe mas como heterociclos tiofénicos (65 a 85%) con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se encuentra en grupos pirrólicos

(mayoritario), piridínicos y quinólicos. El oxígeno se encuentra en grupos como el hidroxílico, carboxílico, carbonilo y éter. ⁽⁷⁾ Los elementos metálicos como vanadio y níquel han sido difíciles de integrar a las estructuras asfálticas, aunque se sabe que están en las porfirinas.

El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre un 40 y 60% y la relación atómica H/C va de 1 a 1,2. ⁽⁷⁾

En líneas generales, la fracción de asfaltenos es alta en una o varias de las siguientes propiedades: peso molecular, polaridad y/o aromaticidad, como se ilustra en la figura 5, con n-pentano y n-heptano como precipitantes.

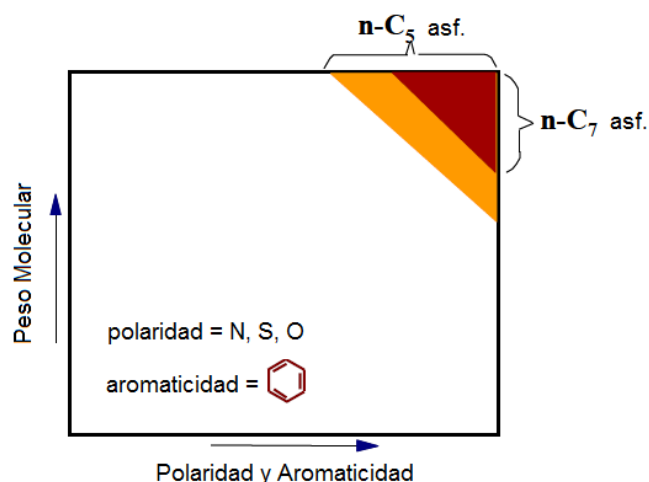


Figura 5. Características de los asfaltenos precipitados con n-pentano ($n\text{-C}_5$) y n-heptano ($n\text{-C}_7$). Muestra que los asfaltenos incluyen la fracción del crudo más alta en peso molecular, aromaticidad y/o polaridad. ⁽⁵⁾

2.3.5. Masa molar

La caracterización de un compuesto químico se basa principalmente en la determinación de los elementos que lo constituyen y de su estructura molecular, para la cual es necesario conocer la masa molecular del compuesto. La masa molar de los

asfaltenos ha sido un tema muy discutido en el área, ya que varía mucho de un laboratorio a otro, generando retrasos en el desarrollo de la ciencia de los asfaltenos. Es una propiedad difícil de determinar debido a la tendencia a agregarse de los asfaltenos incluso en soluciones diluidas, lo que eleva los valores por encima de los reales.

Estudios realizados empleando técnicas de depolarización fluorescente han demostrado que la masa molar de una molécula de asfalteno se encuentra entre valores de 500 a 1000 g/mol. Las mediciones de masa molar sugieren que la asociación de asfaltenos depende de la polaridad del solvente, de la concentración de asfaltenos en el crudo y de la temperatura a la que se hacen las mediciones.⁽⁹⁾

La masa molar de los asfaltenos reportada por distintos investigadores corresponde a un valor medio, ya que están constituidos por muchos compuestos con masas molares variadas. Existen varias formas de definir estos valores medios, dos de los cuales son la masa molar media en número (M_n) y la masa molar media en peso (M_w). Entre los métodos utilizados para realizar estas determinaciones se encuentran la osmometría de presión de vapor (VPO), la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y la espectrometría de masas con ionización por desorción laser (MS-LDI).

En el año 1987, Mustafa et al.⁽¹¹⁾, realizaron mediciones de la masa molar de asfaltenos utilizando la técnica de VPO. Encontraron una clara dependencia de los valores de la masa molar media en número, M_n , con la naturaleza del solvente usado y la temperatura a la que se hacen las mediciones. Utilizaron tetrahidrofurano (THF) y benceno como solventes, a las temperaturas de 37, 45 y 60 °C para cada solvente. Los resultados variaron considerablemente entre unas condiciones y otras, obteniendo valores de M_n entre 6300 y 16840 g/mol, lo cual indica que se debe a la asociación de moléculas de asfaltenos a distintas temperaturas en distintos solventes. Estas asociaciones llevan a resultados erróneos muy altos de M_n .

En el año 2001, Acevedo y colaboradores ⁽¹²⁾ determinaron la M_n de asfaltenos usando una combinación de métodos de espectroscopía de masas y VPO, encontrando valores entre 1400 y 2000 g/mol. Se tomó en consideración que cada molécula de asfaleno se encontraba rodeada por el solvente y que las interacciones eran despreciables; condición que solo se cumple cuando las soluciones son muy diluidas.

En el mismo año, Castillo et al. ⁽¹³⁾, realizaron medidas de M_n con VPO, usando una nueva técnica, para asfaltenos de cuatro crudos venezolanos (Furrial, DM-153, VLA-711 y ALT-17), obteniendo valores de 780 a 1150 g/mol. La tendencia de agregación fue muy notoria particularmente en los asfaltenos del crudo de Furrial, el cual se sabe tiene problemas de precipitación por ser inestable. Los autores llegaron a la importante conclusión de que el M_n de los asfaltenos debe encontrarse alrededor de los 1000 g/mol o por debajo.

En el año 2008, Pomerantz y col. ⁽¹⁴⁾, utilizaron una novedosa técnica que llamaron L^2MS por sus siglas en ingles (Two-Step Laser Mass Spectrometry), en la que se elimina el potencial de agregación y fragmentación de las moléculas de asfaltenos en la fase de plasma, obteniendo una masa molar de alrededor de 600 g/mol.

Un estudio más reciente, en el año 2009, realizado por Acevedo y colaboradores ⁽²⁾, muestra la tendencia de agregación de la fracción A2 para distintos crudos en solventes y temperaturas diferentes. Usaron la técnica de VPO para determinar la M_n en tolueno y o-diclorobenceno (ODB), encontrando valores alrededor de los 1000 g/mol para la fracción A2. La tendencia de agregación de A2 fue menor que la de A1, es decir, la relación $M_{n,A1} / M_{n,A2}$ se halló mayor que 1 en todos los solventes usados (ODB, $CHCl_3$ y tolueno) y a todas las temperaturas ensayadas (30 – 125 °C). En tolueno la relación $M_{n,Asf} / M_{n,A2}$ es aproximadamente 4. Encontraron también que el ODB es el mejor solvente para VPO, dando valores constantes de M_n cuando se realizaron cambios de temperatura – de 80 a 125 °C. Este estudio corrobora los resultados obtenidos en años recientes por distintos investigadores.

2.3.6. Estructura

En hidrocarburos fósiles, al ir aumentando el peso molecular también incrementa la aromaticidad y el número de heteroátomos. Esto lleva a considerar en un inicio, que una molécula de asfaleno consta de una serie de núcleos aromáticos condensados con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos dentro de dichas cadenas. Posteriormente, los investigadores llegan a plantear dos modelos principalmente, las estructuras tipo continental y las estructuras tipo archipiélago, las cuales serán explicadas mas adelante.

Debido a que los asfaltenos tienen una alta complejidad macromolecular, solo se conocen sus estructuras químicas promedio.

A lo largo de varias décadas, se han propuesto distintos modelos estructurales para tratar de explicar el comportamiento químico y propiedades físicas encontradas para los asfaltenos, de manera que haya una congruencia entre dichas estructuras y los datos experimentales obtenidos.

En 1982, Acevedo y colaboradores ⁽¹⁵⁾ plantearon dos estructuras moleculares promedio para los asfaltenos del crudo El Pao, que sostienen que las moléculas de asfaltenos son de tipo poliméricas, como se muestra en la figura 6. Estos resultados fueron obtenidos a través de análisis elemental, determinación de pesos moleculares y métodos espectroscópicos.

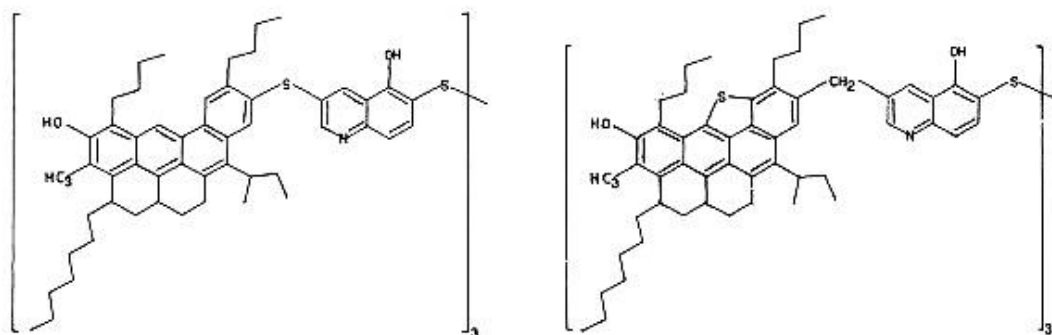


Figura 6. Estructuras moleculares propuestas para los asfaltenos del crudo El Pao.

Inicialmente se creía que los asfaltenos tenían estructuras con hasta 20 anillos bencénicos policondensados en el núcleo aromático, rodeados por anillos nafténicos y cadenas alquílicas (parecidas a la estructura vista en la figura 7c). Estas son conocidas como “estructuras tipo continental”; ^(9; 16) mientras que otros resultados sugieren que tienen de 4 a 10 anillos. ⁽⁹⁾ El alto porcentaje de anillos aromáticos conectados en la estructura de los asfaltenos, hace que estas moléculas presenten formas aplanadas.

Murgich y colaboradores ⁽¹⁷⁾, en el año 1999, trabajaron con programas de mecánica molecular y propusieron un nuevo tipo de estructuras para los asfaltenos de Athabasca, cuya forma es globular compleja con cavidades internas que sirven como trampas moleculares donde atraparían moléculas más pequeñas. Dicha forma se debe a largos puentes metilénicos conectados a las regiones aromáticas, por lo que tienen la capacidad de plegarse sobre sí mismas formando un confórmero globular tridimensional. A este tipo de estructuras se les conoce como “estructuras tipo archipiélago” o “estructuras tipo rosario”. Fueron un importante aporte al estudio de los asfaltenos ya que se adaptan mejor a muchas de las propiedades observadas. ⁽¹⁸⁾

En el año 2000, León y colaboradores ⁽¹⁹⁾, reportaron estructuras para resinas y asfaltenos provenientes de dos crudos con problemas de precipitación (inestables) y dos crudos estables. Sus resultados reflejan una baja relación H/C y por ende alta aromaticidad y alta condensación de anillos para los crudos inestables. En la figura 7 se muestran las estructuras propuestas para los asfaltenos provenientes de cada crudo.

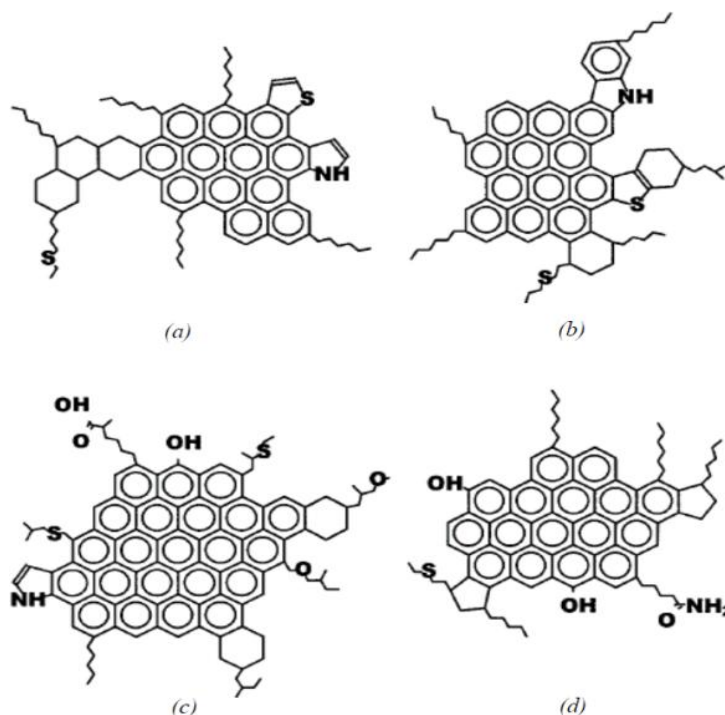


Figura 7 ⁽¹⁹⁾. Estructuras propuestas para asfaltenos: estables (a), (b); e inestables (c), (d).

Unos años después, en 2004, Acevedo y colaboradores ⁽²⁰⁾ realizaron estudios de caracterización de las fracciones A1 y A2 del crudo Furrial; para ese fin utilizaron un programa de mecánica molecular para construir modelos para ambas fracciones. La estructura propuesta para A1 (MTA1: moléculas tipo A1, fig. 8A) es rígida y plana, con anillos aromáticos y nafténicos condensados en un gran núcleo cíclico y con pequeñas cadenas alifáticas en los alrededores. La fracción A2 (fig. 8B) consta de núcleos más pequeños de anillos aromáticos y nafténicos fusionados, conectados entre sí por cadenas alifáticas con rotación libre. Esto le da mayor flexibilidad a la fracción A2 sobre la fracción A1, y se esperaría una mayor solubilidad de la fracción A2 también.

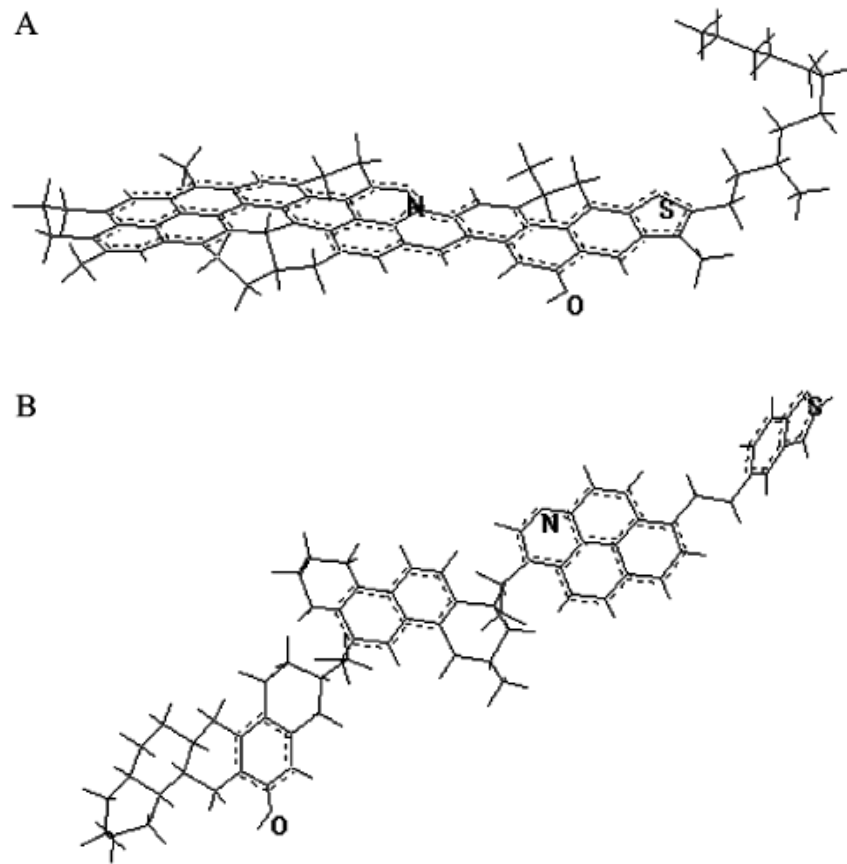


Figura 8. Modelos estructurales propuestos para las fracciones (A) MTA1 y (B) MTA2. ⁽²⁰⁾

Estos estudios explican que la diferencia de solubilidad en tolueno de las fracciones A1 y A2 se debe a parámetros estructurales y no a las pequeñas diferencias encontradas en cuanto al peso molecular o contenido de heteroátomos. También proponen un mecanismo de dispersión de A1 por A2 para explicar la solubilidad de los asfaltenos en solventes orgánicos.

Continuando con los estudios estructurales de las fracciones A1 y A2, Acevedo y colaboradores, en el año 2007 ⁽¹⁸⁾, verificaron la congruencia entre los modelos estructurales propuestos y las propiedades y comportamiento observado de éstas. Encontraron además que debido a su flexibilidad, la fracción A2 puede adoptar varias

conformaciones, entre las que se tienen las de menor energía llamadas conformaciones plegadas, donde la molécula se dobla sobre sí misma (fig. 9b y 9c), reduciendo así el número de átomos que interactúan con otras moléculas de asfalto (interacciones de van der Waals débiles), evitando la agregación y aumentando su solubilidad. Este tipo de confórmeros puede atrapar otras moléculas más pequeñas al plegarse.

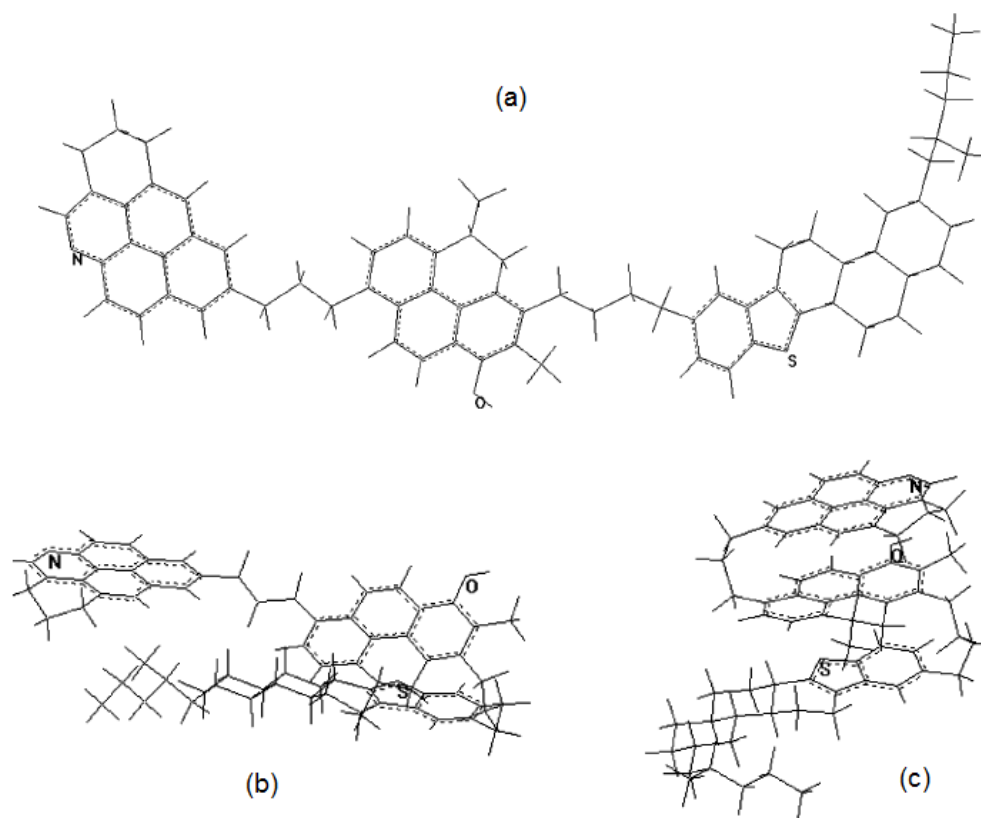


Figura 9. Estructuras propuestas para la fracción A2. (a) Estructura flexible tipo rosario; (b) y (c) dos confórmeros plegados del modelo (a).⁽¹⁸⁾

Para la fracción A1 también están de acuerdo con los modelos rígidos y planos propuestos. Construyen otro modelo hipotético de molécula de A1 (fig. 10) y explican que al ser una estructura rígida y plana tiene mejor y mayor interacción con otras

moléculas del mismo tipo (interacciones tipo van der Waals) que con moléculas de solvente; lo cual favorece su tendencia a asociarse y formar agregados.

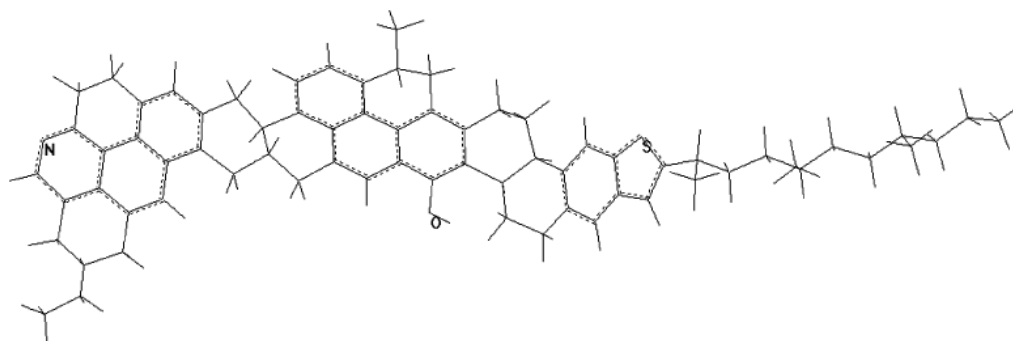


Figura 10. Estructura condensada rígida que se esperaría encontrar en la fracción A1 de asfalto. ⁽¹⁸⁾

2.3.7. Compuestos atrapados

Recientemente se ha probado que los asfaltenos atrapan una cantidad de sustancias que convenientemente se bautizaron como compuestos atrapados (CA) ⁽²¹⁾. Por su solubilidad en n-heptano, se sabe que no son asfaltenos y su caracterización mediante LDI-MS (Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry) ha mostrado la presencia de n-alcenos y de compuestos similares a las resinas. No obstante la comparación de las composiciones atómicas de CA y resinas muestran grandes diferencias como se observa en la siguiente tabla.

Tabla 1. Relaciones atómicas e índices de condensación de asfaltenos, resinas y CA ⁽²²⁾

Muestra ^a	Composición			
	H/C	N/C	O/C	I ^b
Resinas	1,405	0,009	0,016	31
CA	1,239	0,017	0,003	40
Asfaltenos	1,080	0,018	0,024	48

a: Hamaca; b: índice de insaturaciones por cada 100 átomos de C.

Según estos resultados, aun no publicados, los CA solubles en n-heptano estarían más cercanos a los asfaltenos que a las resinas. Tales CA constituyen una novedad, pues hasta donde se sabe no hay reportes al respecto.

La captura de distintos tipos de compuestos por los asfaltenos constituye un fenómeno importante y relevante para muchas propiedades de los asfaltenos, tales como su estructura, aumento de volumen, captura de solvente, impacto geoquímico, captura de porfirinas metálicas, de radicales libres, de resinas y otros compuestos como parafinas.⁽²¹⁾

Acevedo y colaboradores⁽²¹⁾, propusieron que ciertos componentes del crudo pueden quedar atrapados en la superficie del coloide entre las MTA1 y MTA2, y lograron remover dichos CA de los asfaltenos luego del fraccionamiento de éstos en A1 y A2. Obtuvieron valores de M_n para los CA de 900 g/mol (VPO) y 1500 g/mol (LDI-MS). Esta diferencia en los M_n se la atribuyeron a la posible dimerización durante las mediciones con LDI. Plantearon un modelo estructural de MTA1 y MTA2 (fig. 11) en el que ocurre la captura de una molécula de parafina (heptadecano en este caso). Señalaron que la estructura en cuestión podría interactuar con otras moléculas de A1 y A2, conduciendo a la formación de agregados en los que la parafina quedaría atrapada en una especie de red de la que sería difícil escapar.

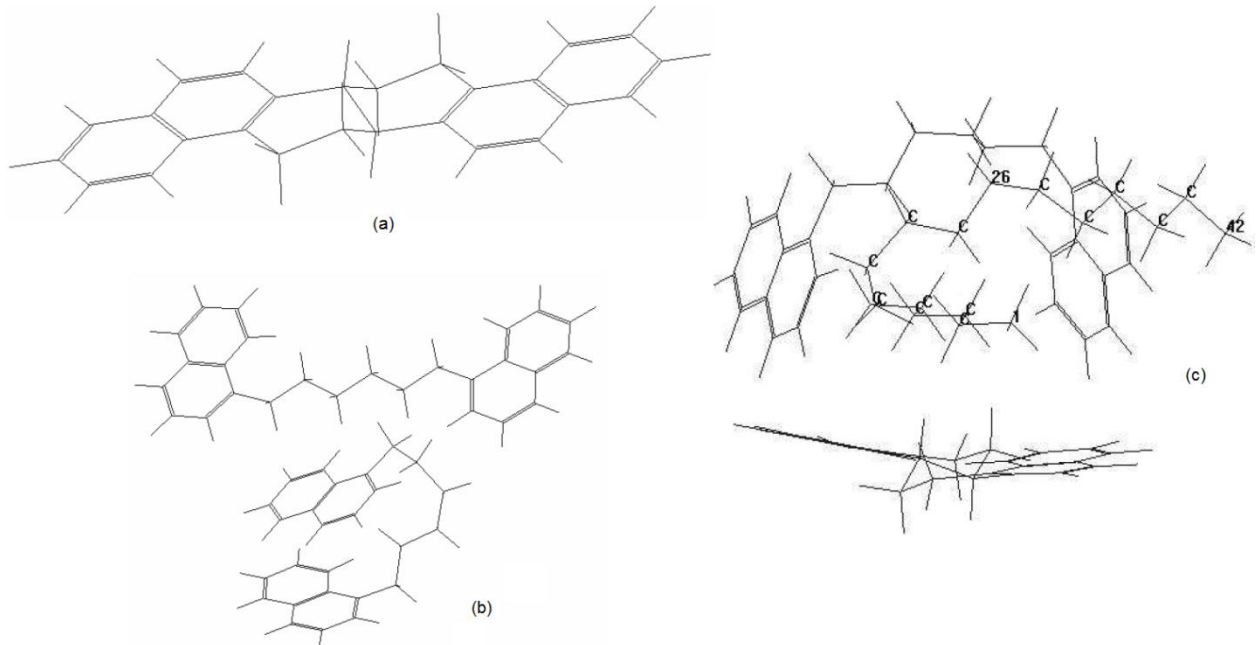


Figura 11 (21). Modelo estructural de la captura de una molécula de parafina. (a) Modelo simple de MTA1; (b) Modelo de dos confórmeros de MTA2: arriba el confórmero desplegado y abajo el plegado; (c) Modelo molecular ilustrando la captura de heptadecano por MTA1 y MTA2. En la figura 11c se tiene la MTA2 en la parte superior y la MTA1 en la parte inferior. Los carbonos marcados con C pertenecen al heptadecano.

3. HIPÓTESIS

El presente proyecto está circunscrito a una línea de investigación que persigue encontrar tanta evidencia como sea posible para corroborar las hipótesis mencionadas anteriormente en cuanto a las estructuras tipo continental para A1 y tipo archipiélago para A2.

Por las razones expuestas, se debe esperar una mayor interacción intermolecular entre moléculas tipo A1 (MTA1) y una menor entre MTA2. Así mismo, la masa molar de los asfaltenos debe ser el resultado de las masas molares de sus distintos componentes, tanto de A1, de A2, como de los compuestos atrapados. Por tal motivo el presente trabajo tiene como objetivos los que se mencionan en la siguiente sección.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

- ✓ Determinar el impacto que sobre la masa molar y otras propiedades de los asfaltenos tienen los compuestos atrapados.

4.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar la masa molar de los asfaltenos de Furrial, de sus fracciones A1 y A2 y de los compuestos atrapados.
- ✓ Determinar la masa molar media en número (M_n) de las muestras en ODB a 120 °C mediante VPO, con el fin de corroborar tendencias de agregación.
- ✓ Caracterizar los compuestos atrapados (AE, IR) y comparar con asfaltenos y resinas.
- ✓ Modificar la marcha de fraccionamiento de los asfaltenos.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. Solventes y reactivos

- n-Heptano
- Cloroformo
- Ciclohexano
- Cumeno
- p-nitrofenol (PNF)
- Tolueno
- Hidróxido de sodio
- Ácido clorhídrico
- o-diclorobenceno (ODB)
- Crudo Furrial

5.2. Precipitación y obtención de los asfaltenos

Los asfaltenos fueron obtenidos siguiendo la metodología reportada en la literatura ⁽²³⁾ con algunas modificaciones. Se tomó 1 volumen de crudo Furrial y se adicionaron 40 volúmenes de n-heptano. Esta mezcla se mantuvo bajo agitación mecánica por un lapso de 4 horas y luego en reposo por 24 horas. El precipitado fue filtrado por succión por duplicado. El precipitado consta de asfaltenos y resinas que coprecipitan, de manera que fue lavado exhaustivamente con n-heptano a ebullición en un extractor Soxhlet durante 5 días (fig. 12).

5.3. Remoción de los surfactantes naturales (SN)

Una vez removidas las resinas, se disolvieron los asfaltenos en la mínima cantidad de cloroformo y se procedió a realizar una extracción ácido-base con hidróxido de sodio al 5%. La capa orgánica se lavó con ácido clorhídrico al 0,01 M y luego con agua. La capa acuosa se neutralizó con el mismo ácido y se unió con los demás lavados acuosos. Esta capa acuosa fue a su vez lavada con cloroformo para extraer los surfactantes naturales y se dejó secar el solvente. A la primera capa orgánica se le

evaporó el cloroformo y así se obtuvieron los asfaltenos libres de surfactantes naturales.

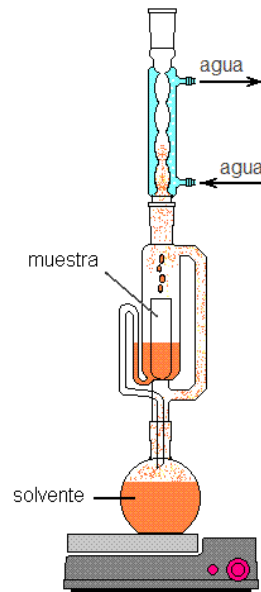


Figura 12. Sistema de extracción Soxhlet.

En la figura 13 se observa un esquema de la metodología experimental seguida para la precipitación y obtención de los asfaltenos libres de surfactantes naturales.

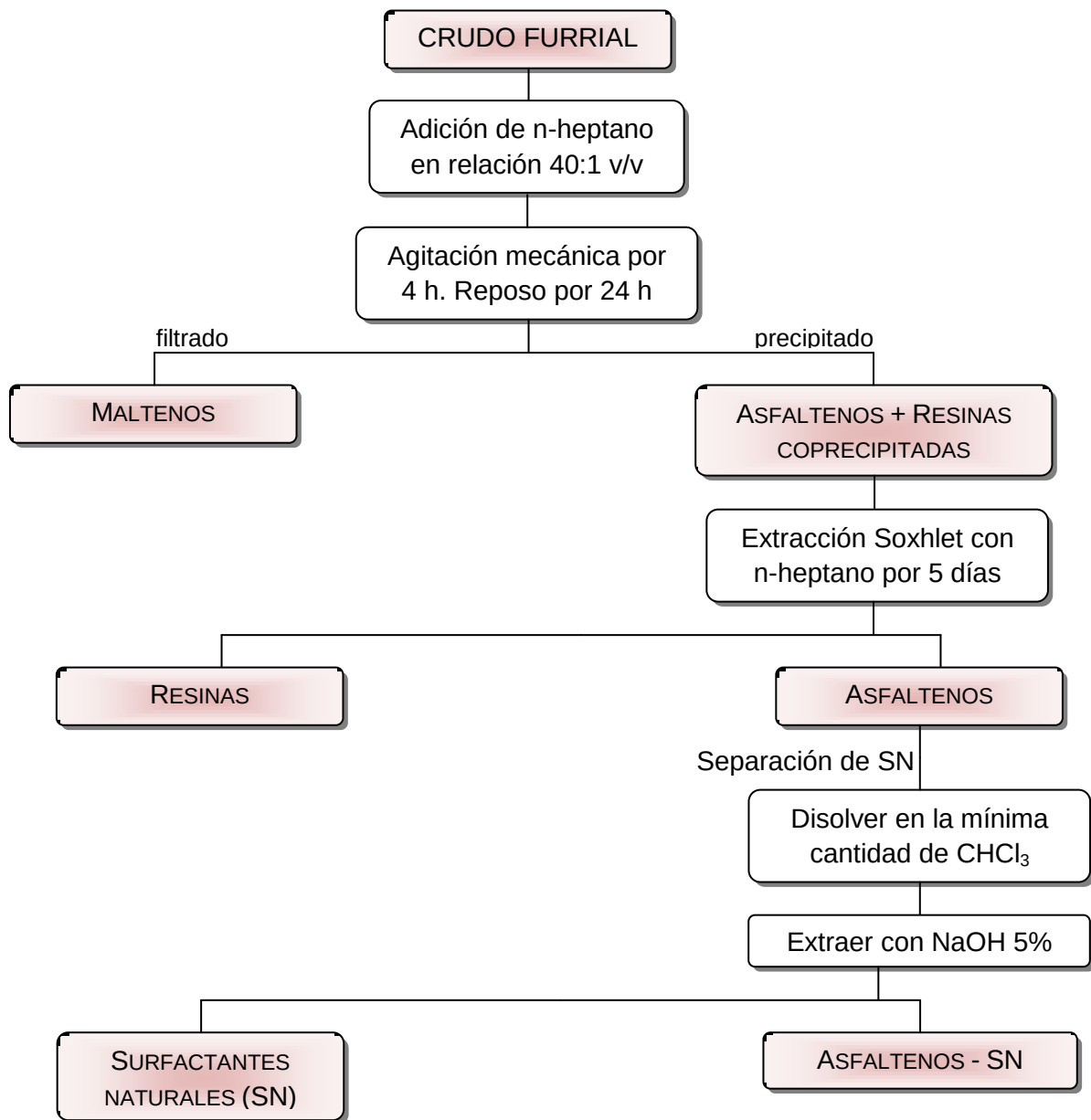


Figura 13. Diagrama de flujo del procedimiento para aislar los asfaltenos.

5.4. Fraccionamiento de los asfaltenos con PNF

Los asfaltenos obtenidos se fraccionaron en A1 y A2 siguiendo la metodología reportada por Gutiérrez y colaboradores ⁽¹⁾. Para ello se preparó una solución de 8 g/L de asfaltenos en cumeno saturado con PNF (~10 g/L). Se dejó en reposo a temperatura ambiente por 3 días y transcurrido este tiempo se obtuvo una fracción insoluble (A1 + PNF) y otra soluble (A2). Se filtró el contenido dos veces consecutivas utilizando una membrana de teflón de 0,45 μm (millipore). El “precipitado 1” corresponde al complejo de A1 con PNF, mientras que el “filtrado 1” contiene la fracción A2 con PNF y cumeno. En la figura 14 se observa dicho procedimiento.



Figura 14. Diagrama de flujo del procedimiento para el fraccionamiento de los asfaltenos.

Llegado este punto se modificó la marcha para la eliminación del PNF de las subfracciones.

5.5. Extracción del PNF y aislamiento de las muestras

El complejo con PNF (precipitado 1) se pulverizó bien en un mortero y se reflujo con 100 mL agua alcalinizada (~ 3 g NaOH / 1 L H_2O) unos 4 días, renovando el agua alcalinizada cada día, para eliminar el PNF en forma de fenolato. Luego se filtró, se secó y se disolvió en la mínima cantidad de cloroformo para realizar una última extracción ácido-base con hidróxido de sodio al 2%. La capa orgánica así obtenida se lavó con ácido clorhídrico 0,01 M y posteriormente con agua destilada hasta pH neutro para eliminar cualquier exceso de fenolato. Esta solución de cloroformo se secó con sulfato de magnesio, se filtró y evaporó el solvente a presión reducida para obtener la fracción A1.

Al “filtrado 1”, que contiene A2 con PNF y cumeno, se le evaporó el solvente a presión reducida hasta que quedaron unos 10 – 20 mL de cumeno. Luego se agregaron 50 mL de n-heptano con agitación lenta primero y luego más rápida, durante 4 horas, se dejó en reposo 48 horas y se filtró. El “precipitado 2” consta de la fracción A2 con PNF y el “filtrado 2” es n-heptano, cumeno y los compuestos atrapados (CA) disueltos.

El “precipitado 2” (A2 + PNF) se reflujo con agua alcalinizada (~ 3 g NaOH / 1 L H_2O) y se trató como se describió para la fracción A1.

El “filtrado 2” (solución oscura) se evaporó a sequedad, quedando una resina contaminada con PNF, por lo que se reflujo con agua alcalinizada (~ 3 g NaOH / 1 L H_2O) y se trató de igual forma que las fracciones A1 y A2, obteniendo así los compuestos atrapados (CA).

En la figura 15 se presenta un esquema del procedimiento utilizado.

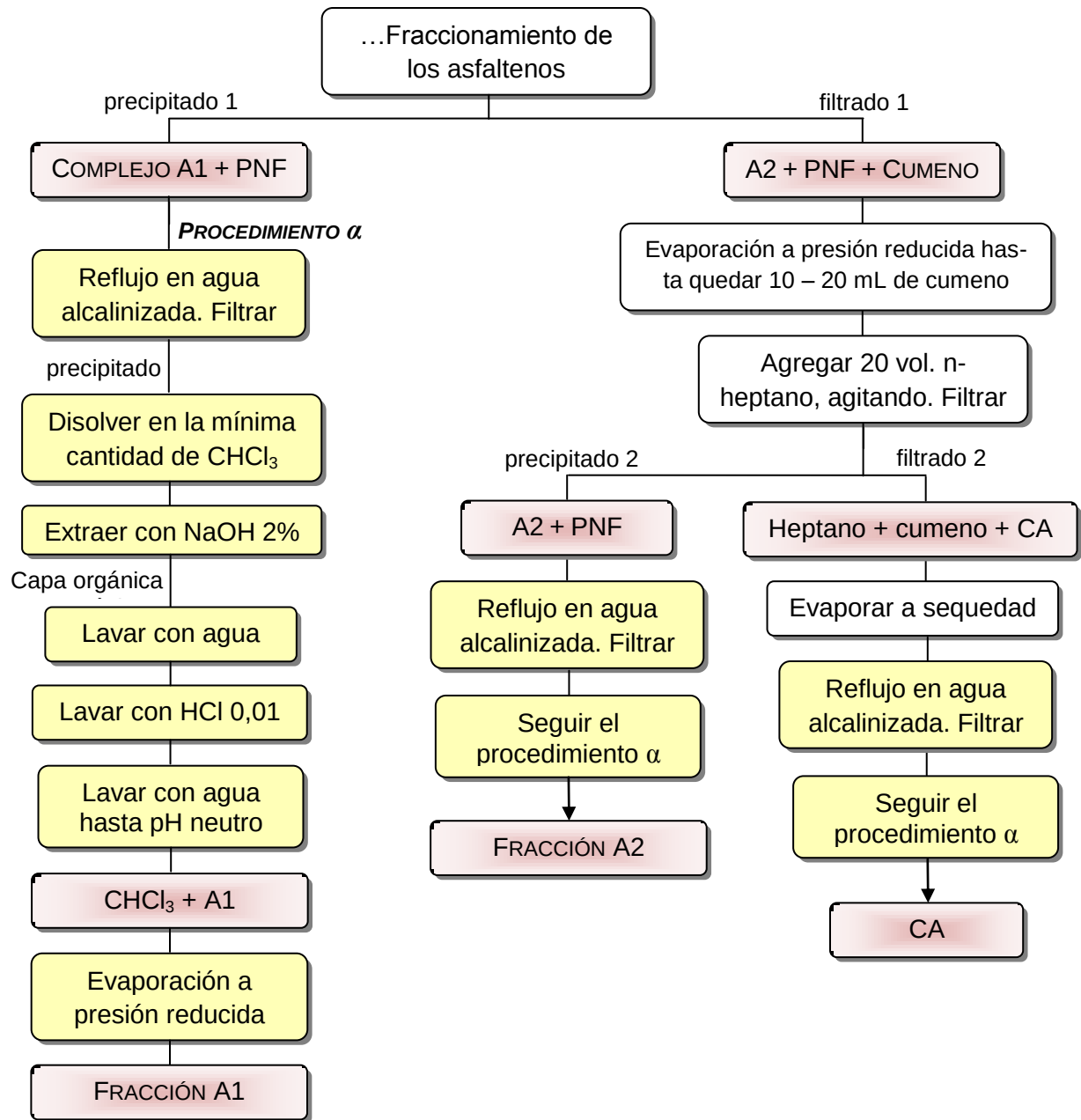


Figura 15. Diagrama de flujo del procedimiento para la extracción de PNF y aislamiento de las muestras.

5.6. Determinación de la masa molar media en número de los asfaltenos, sus fracciones A1 y A2 y de los compuestos atrapados

Para la medición del M_n se utilizó un osmómetro de presión de vapor (VPO) marca Jupiter Instruments Company, USA, modelo 833. Las mediciones se realizaron en o-diclorobenceno (ODB) como solvente a una temperatura de 120 °C. La constante del equipo (K_E) se calculó utilizando pireno como patrón de calibración, el cual tiene una masa molar de 202,26 g/mol utilizando el mismo solvente. Las soluciones analizadas se prepararon en un intervalo de 1 a 6 g/L.

La constante K_E obedece la ecuación [1], donde M_n es la masa molar del pireno y $\Delta V/C$ es la relación señal/concentración a dilución infinita.

$$\frac{K_E}{M_n} = \left(\frac{\Delta V}{C} \right)_{C=0} \quad [1]$$

Se grafica la relación $\Delta V/C$ vs. concentración de pireno, obteniéndose el valor de $\Delta V/C$ por extrapolación a dilución infinita.

Una vez conocida la K_E , se grafica de nuevo $\Delta V/C$ vs. C de la muestra. Se obtiene la relación $\Delta V/C$ a dilución infinita por extrapolación, la cual se sustituye en la ecuación [1] junto con el valor de K_E calculado, y se obtiene el valor de M_n para las muestras de asfaltenos, A1, A2 y compuestos atrapados.

5.7. Análisis Elemental de las muestras de asfaltenos, fracciones A1 y A2 y de los compuestos atrapados

Se utilizó un Analizador Elemental marca Thermo Scientific modelo Flash 2000 y cápsulas de estaño para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y cápsulas de plata para la determinación de oxígeno. Todas las muestras se analizaron por duplicado.

5.8. Espectroscopía de Infrarrojo

Se analizó la muestra de CA en forma de película líquida sobre celdas de Bromuro de Potasio (KBr). En un equipo marca Nicolet, modelo 380, operado en modo de transformada de Fourier. Se empleó un intervalo espectral de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ y una resolución de 4 cm^{-1} .

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

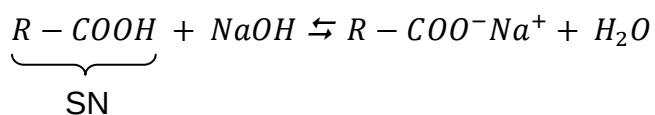
6.1. Precipitación de los asfaltenos

Una vez precipitados los asfaltenos utilizando la metodología de Gutiérrez y colaboradores ⁽¹⁾ se les hizo un lavado exhaustivo con n-heptano para garantizar la ausencia de las resinas que coprecipitan con los asfaltenos debido a la naturaleza brusca de esta precipitación; por lo cual se dejaron en ebullición por un lapso de 5 días en el extractor Soxhlet. Esto se fundamenta en la solubilidad que presentan las resinas en dicho solvente.

Se obtuvo una proporción de 7,20% en peso de asfaltenos del Crudo Furrial.

6.2. Remoción de los surfactantes naturales (SN)

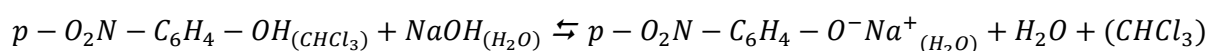
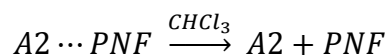
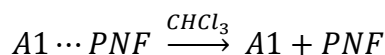
Como se mencionó con anterioridad en la revisión bibliográfica, generalmente los surfactantes naturales presentes en los asfaltenos son compuestos como ácidos carboxílicos con cadenas alifáticas largas, que contribuyen con la solubilidad de los asfaltenos en solventes orgánicos o con la estabilidad de la suspensión coloidal. Así, la remoción de estos surfactantes naturales se realizó a través de una extracción ácido-base común con hidróxido de sodio y luego se neutralizó la capa acuosa con ácido clorhídrico.



La cantidad de surfactantes naturales obtenida fue mínima, de manera que no se pudo pesar.

6.3. Fraccionamiento de los asfaltenos, extracción del PNF y aislamiento de las muestras

Siguiendo el método descrito por Gutiérrez y colaboradores ⁽¹⁾ se obtuvieron dos sub-fracciones de asfaltenos de diferente solubilidad denominadas A1 y A2, siendo A1 “insoluble” en tolueno (~90 mg/L a temperatura ambiente ⁽¹⁾) y A2 soluble en tolueno (59 g/L a temperatura ambiente ⁽¹⁾). Luego se realizó la extracción ácido-base para eliminar el PNF de ambas fracciones utilizando hidróxido de sodio y generando la especie iónica p-nitrofenolato de sodio, cuya solubilidad en cloroformo es casi nula. Esta especie de color amarillo intenso, se podía observar que se iba extrayendo ya que el color iba disminuyendo a medida que se realizaban las extracciones sucesivas hasta casi desaparecer en los últimos extractos acuosos. Las reacciones implicadas en este proceso fueron las siguientes:



El mecanismo exacto de las reacciones de A1 y A2 con PNF se desconoce, aunque se sabe que el PNF forma complejos de transferencia de carga con compuestos orgánicos. Por esto se puede suponer que en esta precipitación existe la formación de complejos de este tipo de muy baja solubilidad.

Los resultados de balances de masas obtenidos se muestran a continuación:

Tabla 2. Balances de masa en % p/p calculados para el crudo Furrial.

Crudo Furrial			
Asfaltenos	A1*	A2*	CA*
7,20	44,70	34,20	3,52

*Con respecto a los asfaltenos

Observando la tabla 2 es evidente que hubo pérdidas de muestra a lo largo del proceso de obtención, por lo que la suma no completa la totalidad de 100%. Sin embargo, la proporción de A1 con respecto a A2 es mayor, lo cual coincide con resultados reportados en estudios anteriores. Las pérdidas se produjeron en los múltiples procesos de filtración, extracciones ácido-base y principalmente en los reflujos.

La obtención de dos fracciones de distinta solubilidad en tolueno se puede explicar asumiendo que los asfaltenos se encuentran en solución como un coloide, en el que la fracción A2 tiene un efecto dispersante sobre la fracción A1.

Acevedo y colaboradores han propuesto un Modelo Coloidal como se muestra en la figura 16. En ella se ilustran las estructuras coloidales de una molécula de asfalto hipotética con y sin los surfactantes naturales, rodeadas por el solvente, otras moléculas o agregados de A2 y mínimas cantidades de A1.

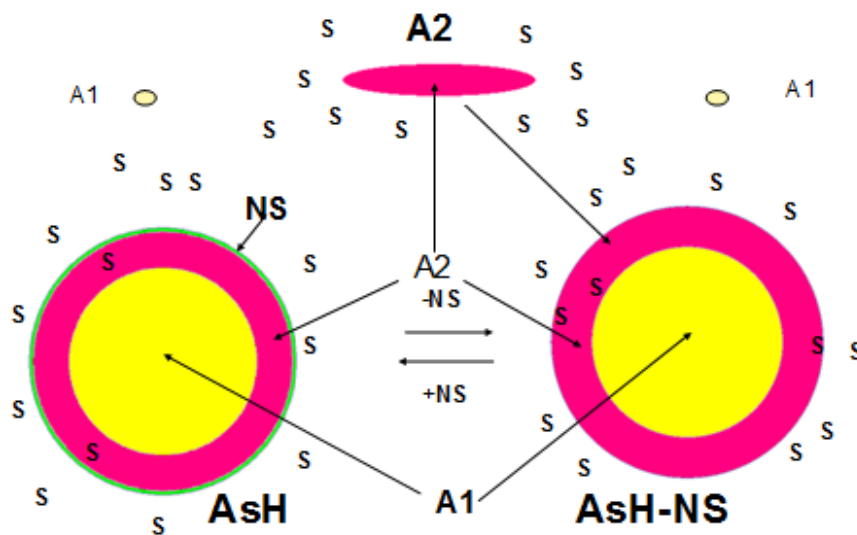


Figura 16. Modelo Coloidal de los asfaltenos⁽²⁴⁾. Explica el comportamiento de solubilidad de los asfaltenos, en donde: S: solvente; NS: Surfactantes Naturales; AsH: molécula de asfalto hipotética.

En la figura 16 se pueden observar los siguientes aspectos:

- A1 se encuentra en el sector medular, es decir, tiene un mínimo contacto con el medio.
- A2 se encuentra en el sector periférico, impidiendo el contacto masivo de A1 con el medio. Sirve de puente entre A1 y el medio, o en otras palabras, está en equilibrio dinámico con el medio.
- Los surfactantes naturales se encuentran en la periferia del coloide AsH. Impiden conexión entre sitios polares presentes tanto en A1 como en A2. Aunque se encuentren en muy pequeñas cantidades su remoción (AsH-NS) tiene efectos importantes debido a su posición periférica y funcionalidad (ácidos carboxílicos).

Por otra parte, los compuestos atrapados (CA), son compuestos que sin ser asfaltenos, están atrapados en tejidos moleculares creados entre A1 y A2 y que son liberados, o bien mediante buenos disolventes, o bien durante la separación de A1 y A2. Estos CA se encontraban en el filtrado 1, ya que son solubles en cumeno. Al agregar el n-heptano, se forzó la precipitación de la fracción A2, ya que no es soluble en éste, y los CA permanecieron en la solución de cumeno y n-heptano (filtrado 2). Al evaporar dicha solución y eliminar los restos de PNF, se obtuvieron los CA.

Una vez obtenidas las muestras (asfaltenos, A1, A2 y CA) se comenzó el estudio de éstas, que se basó en la determinación de las masas molares y los respectivos análisis elementales.

6.4. Determinación de la masa molar media en número de los asfaltenos, sus fracciones A1 y A2 y de los compuestos atrapados

La determinación de las masas molares medias en número de las muestras fueron realizadas en o-diclorobeneceno a una temperatura de 120 °C. Mediante determinaciones de parámetros de solubilidad se llegó a la conclusión de que el ODB

es uno de los mejores disolventes de asfaltenos ⁽²⁴⁾. Éste es un solvente dispersante debido a su polaridad y arroja resultados constantes. La temperatura de 120 °C (alta) ayuda a que no haya formación de agregados o que sea mínima al menos, ya que a altas temperaturas disminuyen las interacciones físicas entre las moléculas.

Para la determinación de la constante del equipo se utilizó pireno como patrón ya que es un compuesto estable, no higroscópico y no volátil, cuya masa molar es conocida con exactitud. El pireno es una sustancia estándar que cumple con las siguientes características:

- Es soluble en el solvente seleccionado (ODB en este caso).
- Su presión de vapor no debe ser más de 1% superior al solvente a emplear.
- Debe poseer una pureza adecuada, preferiblemente 99,9%.

Las soluciones de las muestras fueron preparadas en un intervalo de 2 a 6 g/L ya que es un rango en el que hay un comportamiento lineal, óptimo.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para las masas molares, el valor de la constante del equipo y la relación $M_{n,A1} / M_{n,A2}$. Para los cálculos detallados de la constante del equipo y las masas molares ver el apéndice.

Tabla 3. Valores de las masas molares medias en número de las muestras, medidas por VPO en o-diclorobenceno a 120 °C, y comparación con Resinas (de estudios anteriores).

Muestra	K_E (voltios.L/mol)	M_n (g/mol)	$M_{n,A1} / M_{n,A2}$
Asfaltenos	3762 ± 40	1340 ± 60	1,6
A1		1640 ± 143	
A2		1020 ± 30	
CA		810 ± 9	
Resinas*		452 ± 40	

*Tomado de TEG Valbuena, V. (Ref. (25)). Resinas Furrial.

Una vez conocida la constante del equipo, se realizaron las mediciones de ΔV a las distintas concentraciones molares de las muestras, obteniendo los gráficos presentados en la figura 17, donde se extrapoló a dilución infinita para conocer el valor $\Delta V/C$ que sería sustituido en la ecuación [1]:

$$\frac{K_E}{M_n} = \left(\frac{\Delta V}{C} \right)_{C=0} \quad [1]$$

El valor $\Delta V/C$ a dilución infinita ($C=0$) corresponde al punto de corte de las curvas con el eje y. Luego se despejó el valor de M_n y de esta forma se calcularon los valores de las masas molares medias en número.

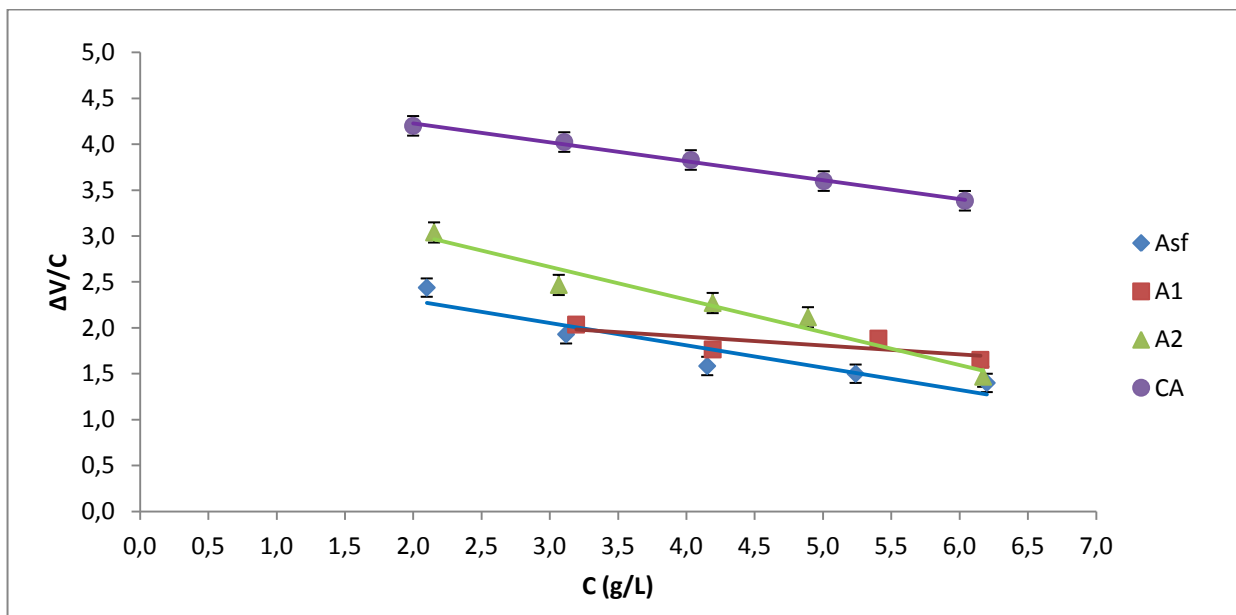


Figura 17. Curvas obtenidas de $\Delta V/C$ en función de la concentración (C) de las muestras empleadas para la determinación de la masa molar utilizando el VPO.

Como se observa en la tabla 3, el valor experimental de M_n para la fracción A1 fue el mayor de todas las muestras analizadas. La relación $M_{n,A1} / M_{n,A2}$ es mayor a 1, lo

cual quiere decir que la tendencia de agregación de A1 es mayor que la de A2 y que la del resto de las muestras. Las moléculas de A1 son de tipo continental, por lo que tienden a tener más interacciones unas con otras llevando a la agregación; mientras que las moléculas de A2 son de tipo archipiélago, lo cual disminuye su tendencia de agregación.

El valor de M_n hallado para los asfaltenos se encuentra entre los valores de A1 y A2, ya que la masa molar de los asfaltenos es un promedio de las masas molares de las distintas moléculas que los conforman. También se puede notar, tanto en estos resultados como en resultados de otras investigaciones, que las medidas de M_n de los asfaltenos siempre son mayores que las de la fracción A2, debido a que en los asfaltenos hay mayor formación de agregados.

Con estos resultados se puede observar que no hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados en otras investigaciones, por lo que se asume que los CA no tienen un efecto importante sobre la masa molar de los asfaltenos y sus subfracciones A1 y A2.

Los CA presentaron el valor más bajo de M_n , siendo 810 g/mol, ya que son moléculas más pequeñas que quedaron atrapadas entre el coloide formado por A1 y A2. Este resultado se acerca al hallado en un estudio anterior⁽²¹⁾, en el que se obtuvo un valor de 900 g/mol utilizando la misma técnica para CA de asfaltenos de otro crudo.

En la tabla 3 también se observan los valores de M_n reportados para las resinas en una investigación previa⁽²⁵⁾, notándose que la masa molar de las moléculas de CA son mucho más cercanas a las de los asfaltenos, por lo que deben parecerse más a estos.

En cuanto a los errores de las medidas de M_n conseguidas, las desviaciones estándar relativas de las mediciones son menores al 10% en todos los casos, indicando una buena precisión.

6.5. Análisis elemental de las muestras

Utilizando el analizador elemental descrito en la sección 5.8. se determinó el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre presente en los asfaltenos, A1, A2 y CA. Con estos porcentajes fue posible calcular la cantidad de átomos de cada elemento y las relaciones H/C, N/C, O/C y S/C. Los resultados se encuentran en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Porcentajes de C, H, N, O y S hallados en el análisis elemental de asfaltenos, A1, A2 y CA.

	Asfaltenos	A1	A2	CA
% C	82 ± 1	81,7 ± 0,6	83,28 ± 0,04	81,0 ± 0,5
% H	6,7 ± 0,2	6,3 ± 0,1	6,98 ± 0,02	7,8 ± 0,1
% N	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,33 ± 0,02	0,97 ± 0,01
% O	1,7 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,2 ± 0,3	0,3 ± 0,03
% S	2,34 ± 0,08	1,92 ± 0,02	2,17 ± 0,04	2,5 ± 0,8
Sumatoria	93,94	93,62	95,96	92,52

En la tabla 4 se puede observar que los balances de masa correspondientes a cada muestra no suman un 100%, lo cual puede deberse a que las muestras no estaban totalmente limpias y podrían haber tenido cierta cantidad de arena, la cual no es medida por el detector.

Tabla 5. Relaciones atómicas de las muestras con respecto al carbono e índice de insaturaciones. Comparación con valores de Resinas encontrados en la literatura ⁽²⁵⁾.

	H/C	N/C	S/C	O/C	I^b
Asfaltenos	0,980	0,013	0,011	0,016	53
A1	0,925	0,013	0,009	0,023	55
A2	1,006	0,014	0,010	0,020	51
CA	1,156	0,010	0,012	0,003	44
Resinas^a	1,474	0,014	0,018	0,037	26

a: Tomado de TEG Valbuena, V. (Ref. (25)). Resinas Furrial.

b: Índice de insaturaciones por cada 100 C

Nota: las ecuaciones utilizadas para los cálculos presentados en la tabla 5 se encuentran en el apéndice, sección 9.2.

La fracción A1 es la que presenta el mayor índice de insaturaciones (55) y la menor relación H/C, es decir, es la fracción con más carácter aromático. Los compuestos atrapados tienen un índice de insaturaciones menor que los asfaltenos, A1 y A2, lo cual podría explicar su diferencia en comportamiento de solubilidad.

Las relaciones de H/C encontradas concuerdan con reportes de trabajos previos (ref. (1)) en donde se evidencia que los asfaltenos del crudo Furrial son los que presentan la menor relación hidrógeno – carbono, indicando que tienen el mayor carácter aromático y polar.

Hay un considerable contenido de heteroátomos, siendo el de azufre el más alto, encontrándose entre 1,92 y 2,5% para las muestras estudiadas. La proporción de oxígeno es mayor que la de nitrógeno para los asfaltenos, A1 y A2, lo cual también es esperado de acuerdo a reportes en estudios anteriores. La relación O/C es la más alta para la fracción A1, indicando una alta polaridad debido a la fuerte electronegatividad del oxígeno, aumentando así las interacciones intermoleculares entre moléculas tipo A1 y por lo tanto aumentando la agregación.

El aspecto más resaltante y de mayor importancia en el análisis elemental, es el contenido de oxígeno encontrado en los CA, siendo de 0,3%, prácticamente despreciable. Este resultado soporta la hipótesis que los CA se encuentran en la superficie coloidal entre A1 y A2 (fig. 16), y por ende, no tienen contacto con el medio que los rodea, sea crudo, solvente o el mismo aire, por lo que su contenido de oxígeno se ha podido mantener en un mínimo. Otro aspecto que es de notar, y que diferencia los CA de resinas y de asfaltenos, es que la relación H/C de los CA es más alta que la de asfaltenos y más baja que la resinas, queriendo decir que los CA son menos aromáticos que los asfaltenos, pero más aromáticos que las resinas, encontrándose más cerca de los asfaltenos.

6.6. Espectroscopía de infrarrojo de CA

En la figura 18 se presenta el espectro FTIR de la muestra de CA. En ella se pueden apreciar una serie de picos que son característicos de los espectros de asfaltenos y resinas también, señalando su similitud en cuanto a grupos funcionales presentes.

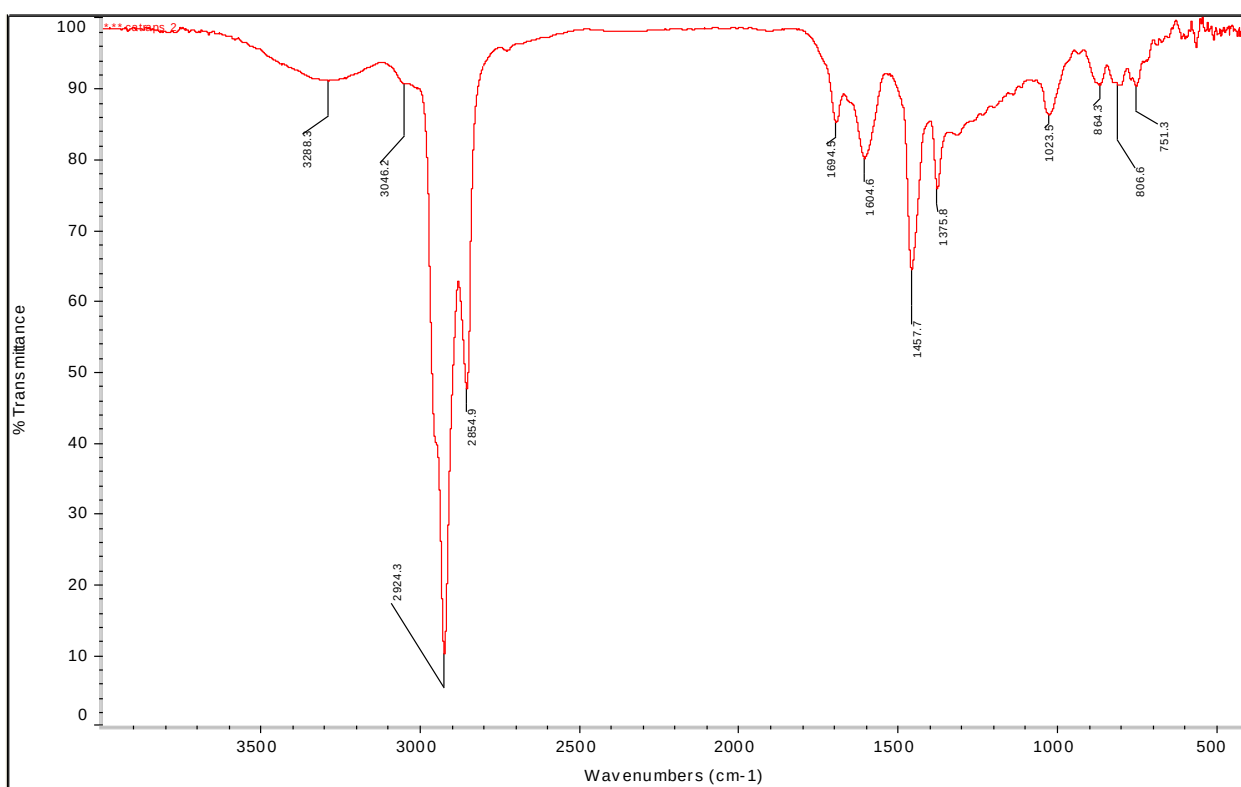


Figura 18. Espectro de IR de la muestra CA.

En el espectro se observan bandas típicas de hidrocarburos:

- Vibraciones de estiramiento de enlaces C-H de aromáticos, hetroaromáticos, alquinos y alquenos. Este tipo se puede asignar al pico visto a 3288,3 cm⁻¹. la forma

ancha e intensidad débil de este pico también puede sugerir humedad en la muestra.

- Vibraciones de estiramiento de enlaces C-H aromáticos, C-H de cicloalcanos, atribuibles al pico $3046,2\text{ cm}^{-1}$.
- Vibraciones de estiramiento de C-H alifáticos, específicamente de metilenos (CH_2). Este tipo se asigna a los picos de $2924,3\text{ cm}^{-1}$ para estiramiento asimétrico, y $2854,9\text{ cm}^{-1}$ para estiramiento simétrico. La intensa señal de estas bandas indica que hay un considerable contenido de grupos metileno, por lo tanto indica la presencia de cadenas alifáticas largas.
- Los picos de $1694,5$ y $1604,6\text{ cm}^{-1}$ pueden ser atribuibles a vibraciones de C-H de grupos aromáticos, alquenos.
- Deformación de los enlaces C-H de grupos metilo, aromáticos y metilenos. El pico a $1457,7\text{ cm}^{-1}$ puede indicar doblamiento asimétrico de estos enlaces C-H y también de C-H cíclicos. El pico $1375,7\text{ cm}^{-1}$ indica el doblamiento simétrico de los enlaces C-H de metilos unidos a otros átomos de carbono; la señal entre mediana y débil, indica que no hay un gran número de este tipo de grupo.
- Estiramiento del esqueleto C-C en alcanos, atribuible a los picos entre $1023,5$ y $806,6\text{ cm}^{-1}$.
- Deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos: picos $864,3$ y $806,6\text{ cm}^{-1}$. Este último también se puede deber a vibraciones de enlaces C-H de compuestos aromáticos polinucleares.
- Doblamiento fuera del plano de enlaces C-H de alquenos: picos $806,6\text{ cm}^{-1}$ y $751,3\text{ cm}^{-1}$.

Las bandas débiles en la región de $1150 - 1350\text{ cm}^{-1}$ indican un poco de absorción debido a la deformación de grupos metileno. También se puede observar que no hay evidencia de dobles enlaces C-C no conjugados.

Las bandas entre 1300 y 1460 cm^{-1} podrían indicar también la presencia de grupos $-\text{NO}_2$ unidos a sistemas aromáticos. Y las bandas entre 1600 y 1700 cm^{-1} podrían indicar la conjugación de un grupo carbonilo con otros grupos $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{G}$, donde G: $-\text{NH}_2$ o $-\text{SR}$. Sin embargo, no se puede afirmar debido a las intensidades bajas de estas señales.

A continuación se presentan un espectro típico de Resinas tipo II de crudo de Furrial y un espectro de Asfaltenos del mismo crudo. Se puede observar la gran similitud con el espectro obtenido para los CA.

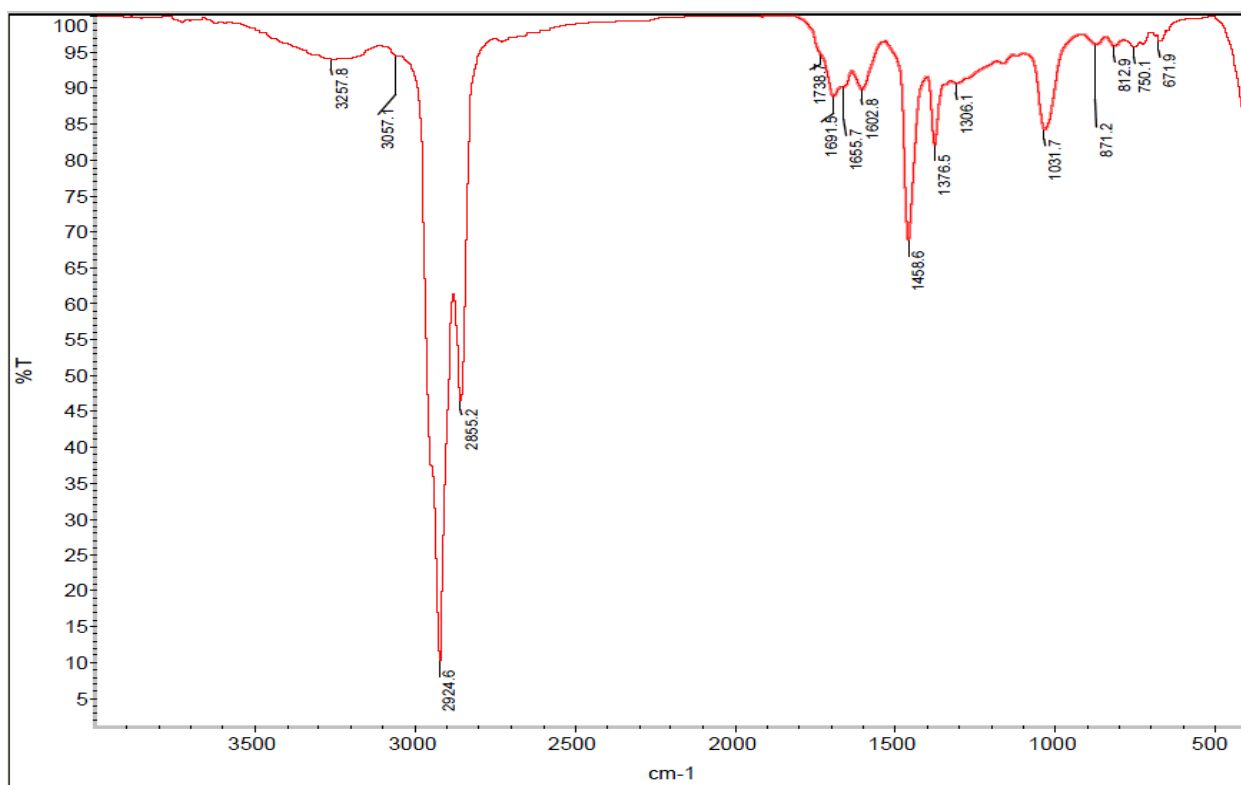


Figura 19. Espectro de IR de la Resina tipo II del Crudo Furrial ⁽²⁵⁾.

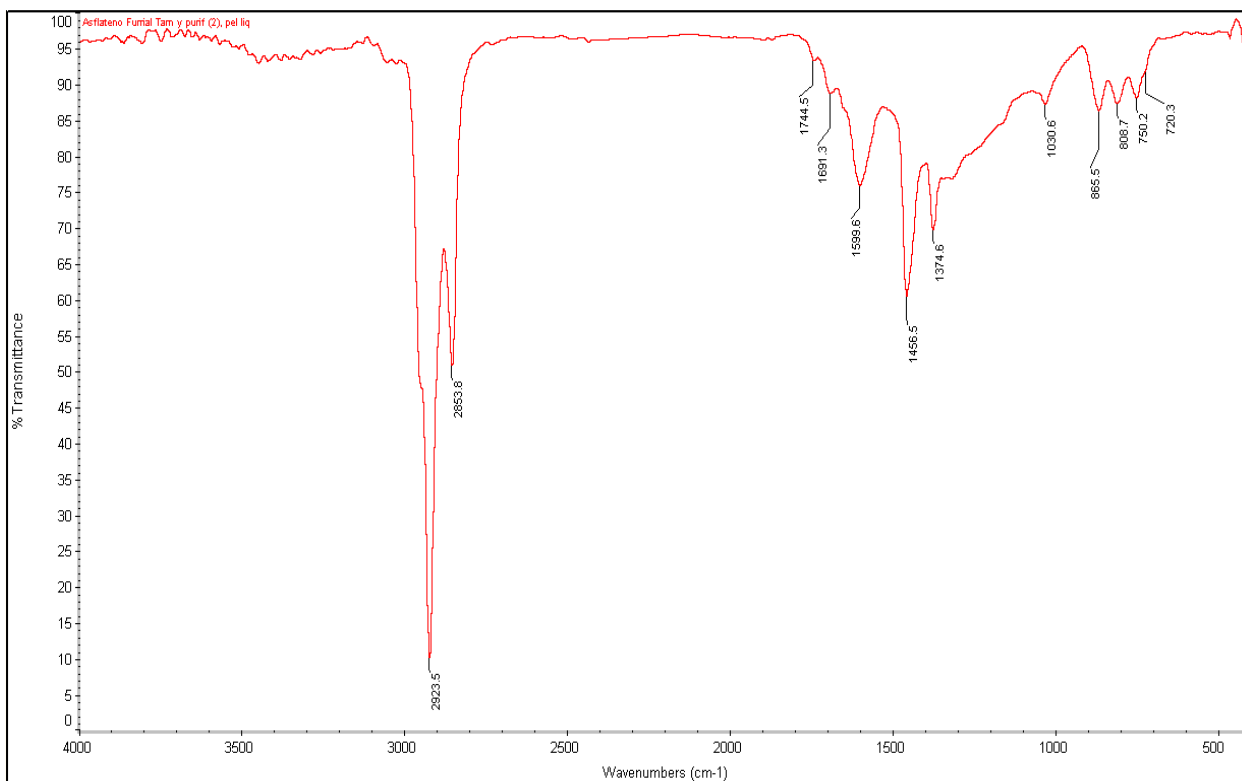


Figura 20. Espectro de IR de Asfaltos Furrial.

En los espectros de resinas y asfaltos se puede observar una señal a 1738,7 y 1744,5 cm^{-1} respectivamente, los cuales indican la presencia de grupos carbonilo, mientras que esta señal no se encuentra en el espectro de los CA. Esto es congruente con el planteamiento de que los compuestos atrapados no tienen presencia de oxígeno, ya que se encuentran aislados del medio.

7. CONCLUSIONES

- ✓ Se halló que la masa molar de A1 es de (1640 ± 143) g/mol, siendo más alta que la de A2, CA y asfaltenos gracias a su tendencia de asociación y agregación debida a su estructura tipo continental.
- ✓ La fracción A2, al ser moléculas tipo archipiélago, tiene menor tendencia a agregarse, lo que corresponde con la masa molar obtenida de (1020 ± 30) g/mol.
- ✓ Las muestras forman agregados aun en presencia de un buen solvente como el o-diclorobenceno y a altas temperaturas (120 °C).
- ✓ Los compuestos atrapados no tienen oxígeno debido a que al estar encapsulados entre moléculas tipo A1 y A2 de los asfaltenos, no han sido expuestos al medio ambiente.
- ✓ Los compuestos atrapados no tienen un efecto significativo sobre la masa molar de los asfaltenos, posiblemente porque no contienen suficientes heteroátomos y no pueden formar puentes con moléculas de asfaltenos.
- ✓ Los compuestos atrapados tienen menos insaturaciones que los asfaltenos, pero se parecen más a los asfaltenos que a las resinas. La diferencia en cuanto a las insaturaciones podría explicar su diferencia en el comportamiento de solubilidad en n-heptano.
- ✓ Los asfaltenos del crudo Furrial tienen un contenido de surfactantes naturales mínimo y una relación H/C baja también, lo que contribuye a la conocida inestabilidad de este crudo.

- ✓ El espectro IR de los compuestos atrapados indica que no hay presencia del grupo funcional carbonilo, mientras que en asfaltenos y resinas si se encuentra presente.
- ✓ La modificación de la marcha de fraccionamiento y extracción del PNF de las muestras resultó ser igualmente efectiva que la propuesta por Gutiérrez y col. ⁽¹⁾. Tiene la ventaja de reducir al menos a la mitad el tiempo requerido para realizar dicha extracción y la desventaja de ocasionar mayores pérdidas de muestra en el proceso.

8. RECOMENDACIONES

- Realizar las mediciones de la masa molar media en número de los compuestos atrapados mediante otra técnica, para comparar con los resultados obtenidos.
- Realizar un estudio más profundo de caracterización espectroscópica de los compuestos atrapados en este y otros crudos.
- Optimizar el método de extracción de PNF de manera que se minimicen las pérdidas de muestra.

9. APÉNDICE

9.1. Osmometría De Presión De Vapor

9.1.1. Determinación de la constante del equipo

El VPO consta de dos termistores en donde se inyectan por separado un solvente puro y el mismo solvente con una cantidad conocida de un soluto. Dentro del equipo, la diferencia de presión de vapor entre ambas sustancias es transformada en una diferencia de voltaje ΔV , que se relaciona con la masa molar del soluto mediante la expresión 1.

$$\frac{K_E}{M_n} = \left(\frac{\Delta V}{C} \right)_{C=0} \quad [1]$$

Para hallar el valor de la constante K_E del equipo se siguió la siguiente metodología experimental:

- Se prepararon soluciones de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 g/L de Pireno en o-diclorobenceno.
- Se programó la temperatura del equipo a 120 °C.
- Se colocó el cero del equipo en un valor entre 1 y 10.
- Se procedió a medir el blanco inyectando o-diclorobenceno puro en ambos termistores del equipo.
- Se midió el valor de ΔV de cada solución con respecto al o-diclorobenceno puro para construir la representación gráfica $\Delta V/C$ en función de la concentración C de pireno en o-diclorobenceno. Se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla 6. Datos recolectados en el VPO y señales promedio corregidas para cada solución de pireno, empleadas para la determinación del valor de K_E .

Concentración (g/L)	Señal ($\Delta V \pm 10\%$)					Promedio ΔV	ΔV^{corr}
solvente	2.1	2.2	2.2	2.1	1.7	2.1 ± 0.2	
1.13 ± 0.06	23.1	23.4	23.4	23.3	22.7	23.2 ± 0.3	21.1 ± 0.3
2.1 ± 0.2	41.8	41.5	41.7	41.3	40.6	41.4 ± 0.5	39.3 ± 0.5
3.09 ± 0.06	64.0	63.8	63.6	63.5	64.3	63.8 ± 0.3	61.8 ± 0.3
4.27 ± 0.06	85.8	85.5	85.4	85.7	80.0	84 ± 3	82 ± 3
5.05 ± 0.06	102.2	102.7	102.6	102.0	103.2	102.5 ± 0.5	100.5 ± 0.5

f. Se dividieron los valores de ΔV^{corr} entre C y se graficaron contra C, obteniendo:

Tabla 7. Relaciones de $\Delta V/C$ para cada solución de pireno, empleadas para la determinación de la K_E .

Concentración (g/L)	$\Delta V/C$
1.13 ± 0.06	18.7 ± 1.0
2.1 ± 0.2	18.7 ± 1.8
3.09 ± 0.06	20.0 ± 0.4
4.27 ± 0.06	19.3 ± 0.6
5.05 ± 0.06	19.9 ± 0.3

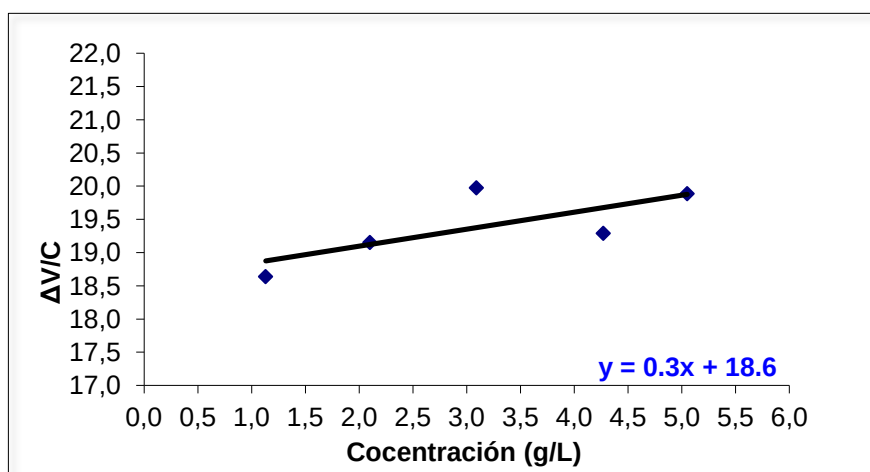


Figura 21. Curva de calibración 1. Pireno en o-diclorobenceno a 120 °C.

Del gráfico de la figura 21 se tiene que:

$$b = 0,3 \pm 0,2$$

$$a = 18,6 \pm 0,4$$

- g. Se extrapola $\Delta V/C$ a dilución infinita y con ese valor y el de la masa molar del pireno, se procedió a calcular el valor de la constante K_E del equipo mediante la expresión [1], obteniendo:

$$K_E = (3762 \pm 40) \text{ V.L/mol}$$

9.1.2. Determinación de la masa molar media en número de las muestras

- Se prepararon soluciones de 2, 3, 4, 5 y 6 g/L de cada muestra en o-diclorobenceno. Se dejaron en agitación durante 24 horas y finalmente se les aplicó ultrasonido justo antes de usarlas en el VPO. Esto se hizo para romper cualquier agregado que se pudo haber formado.
- Se colocó el cero del equipo en un valor entre 1 y 10.
- Se procedió a medir el blanco inyectando o-diclorobenceno puro en ambos termistores del equipo.
- Se midió el valor de ΔV de cada solución de cada muestra con respecto al o-diclorobenceno puro para construir la representación gráfica $\Delta V/C$ en función de la concentración C de cada muestra en o-diclorobenceno.
- Se dividieron los valores de ΔV^{corr} entre C y se graficaron contra C .
- Se extrapoló $\Delta V/C$ a dilución infinita y con ese valor y el de la K_E , se procedió a calcular el valor de M_n de cada muestra mediante la expresión [1].

9.1.3. M_n de los asfaltenos Furrial

Tabla 8. Datos recolectados en el VPO y señales promedio corregidas para las soluciones de asfaltenos, empleadas para la determinación del valor de M_n .

Concentración (g/L)	Señal ($\Delta V \pm 10\%$)					Promedio ΔV	ΔV^{corr}
Solvente	4.0	4.0	4.0	4.1	4.1	4.04 ± 0.05	
2.1 ± 0.2	9.0	9.7	9.0	9.0	9.1	9.2 ± 0.3	5.1 ± 0.4
3.1 ± 0.1	10.1	10.1	10.1	9.9	10.1	10.06 ± 0.09	6.0 ± 0.1
4.2 ± 0.2	10.5	10.6	10.5	10.7	10.8	10.6 ± 0.1	6.6 ± 0.2
5.2 ± 0.2	12.0	11.9	11.9	11.9	11.8	11.90 ± 0.07	7.9 ± 0.2
6.2 ± 0.1	12.8	12.7	12.6	12.7	12.8	12.72 ± 0.08	8.7 ± 0.1

Tabla 9. Relaciones de $\Delta V/C$ para las soluciones de asfaltenos, empleadas para la determinación de M_n .

Concentración (g/L)	$\Delta V/C$
2.1 ± 0.2	2.4 ± 0.3
3.1 ± 0.1	1.93 ± 0.08
4.2 ± 0.2	1.58 ± 0.08
5.2 ± 0.2	1.50 ± 0.06
6.2 ± 0.1	1.40 ± 0.03

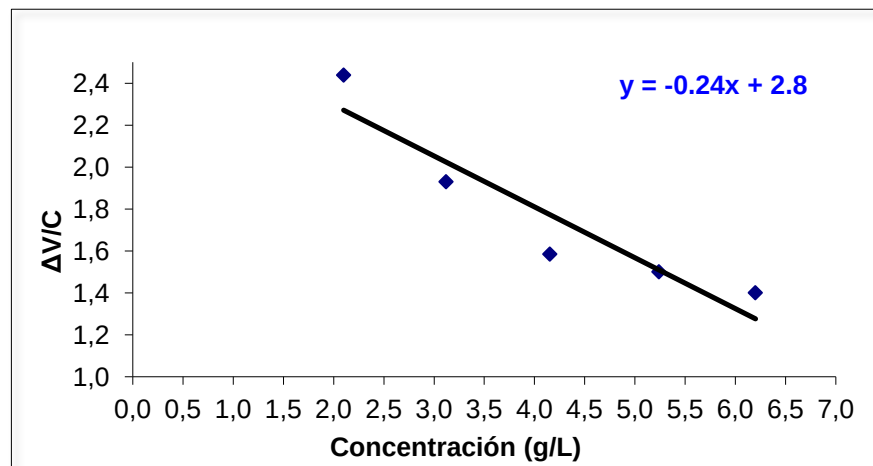


Figura 22. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de asfaltenos en o-diclorobenceno a 120 °C.

Del gráfico de la figura 22 se tiene que:

$$b = -0,24 \pm 0,06$$

$$a = 2,8 \pm 0,1$$

$$M_{n,Asf} = (1150 \pm 60) \text{ g/mol}$$

9.1.4. M_n de la fracción A1

Tabla 10. Datos recolectados en el VPO y señales promedio corregidas para las soluciones de A1, empleadas para la determinación del valor de M_n .

Concentración (g/L)	Señal ($\Delta V \pm 10\%$)					Promedio ΔV	ΔV^{corr}
solvente	3.1	3.3	3.3	2.8	2.8	3.1 ± 0.3	
3.19 ± 0.06	9.7	9.7	9.5	9.6	9.3	9.6 ± 0.2	6.5 ± 0.2
4.19 ± 0.06	10.6	10.8	10.2	10.3	10.4	10.5 ± 0.2	7.4 ± 0.2
5.41 ± 0.06	13.2	13.2	13.4	13.2	13.2	13.24 ± 0.09	10.18 ± 0.11
6.15 ± 0.06	13.1	13.1	13.2	13.3	13.4	13.2 ± 0.1	10.2 ± 0.1

Tabla 11. Relaciones de $\Delta V/C$ para las soluciones de A1, empleadas para la determinación de M_n .

Concentración (g/L)	$\Delta V/C$
3.19 ± 0.06	2.04 ± 0.07
4.19 ± 0.06	1.76 ± 0.06
5.41 ± 0.06	1.88 ± 0.03
6.15 ± 0.06	1.65 ± 0.03

Nota: la solución de 2 g/mol se perdió.

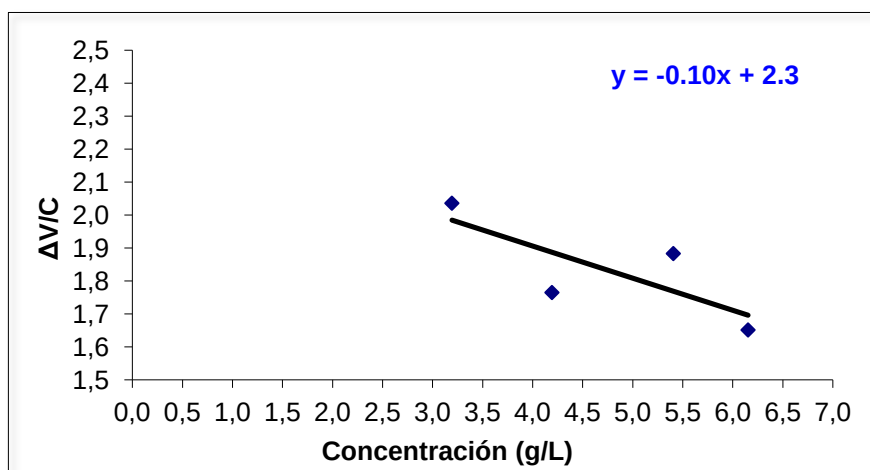


Figura 23. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de A1 en o-diclorobenceno a 120 °C.

Del gráfico de la figura 23 se tiene que:

$$b = -0,10 \pm 0,09$$

$$a = 2,3 \pm 0,2$$

$$M_{n,A1} = (1640 \pm 143) \text{ g/mol}$$

9.1.5. M_n de la fracción A2

Tabla 12. Datos recolectados en el VPO y señales promedio corregidas para las soluciones de A2, empleadas para la determinación del valor de M_n .

Concentración (g/L)	Señal ($\Delta V \pm 10\%$)					Promedio ΔV	ΔV^{corr}
solvente	3.7	3.7	3.7	3.6	3.6	3.66 ± 0.05	
2.15 ± 0.06	10.3	10.3	10.3	10.0	10.3	10.2 ± 0.1	6.5 ± 0.1
3.07 ± 0.06	11.2	11.2	11.3	11.3	11.2	11.23 ± 0.07	7.57 ± 0.09
4.19 ± 0.06	13.3	13.0	13.2	13.3	13.3	13.2 ± 0.1	9.5 ± 0.1
4.89 ± 0.06	14.0	14.0	14.0	14.2	13.9	14.0 ± 0.1	10.3 ± 0.1
6.17 ± 0.06	12.7	12.8	12.8	12.8	12.7	12.72 ± 0.05	9.06 ± 0.08

Tabla 13. Relaciones de $\Delta V/C$ para las soluciones de A2, empleadas para la determinación de M_n .

Concentración (g/L)	$\Delta V/C$
2.15 ± 0.06	3.04 ± 0.11
3.07 ± 0.06	2.47 ± 0.05
4.19 ± 0.06	2.47 ± 0.05
5.41 ± 0.06	2.11 ± 0.04
6.15 ± 0.06	1.47 ± 0.02

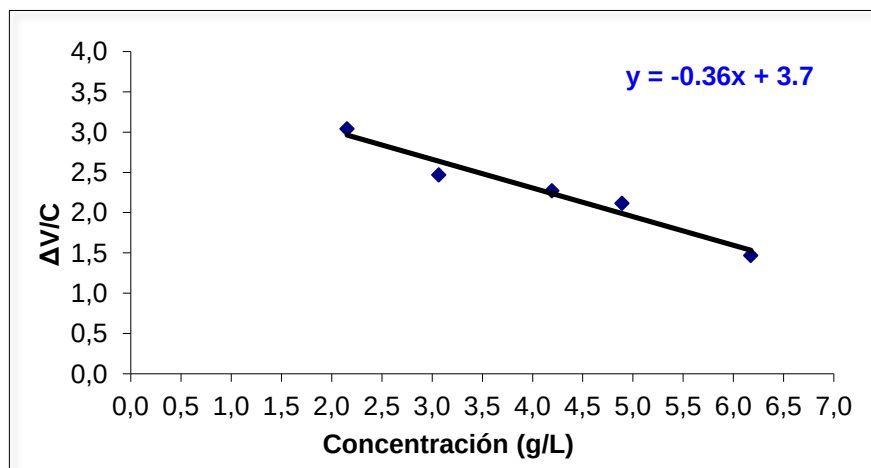


Figura 24. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de A2 en o-diclorobenceno a 120 °C.

Del gráfico de la figura 24 se tiene que:

$$b = -0,36 \pm 0,06$$

$$a = 3,7 \pm 0,1$$

$$M_{n,A2} = (1020 \pm 30) \text{ g/mol}$$

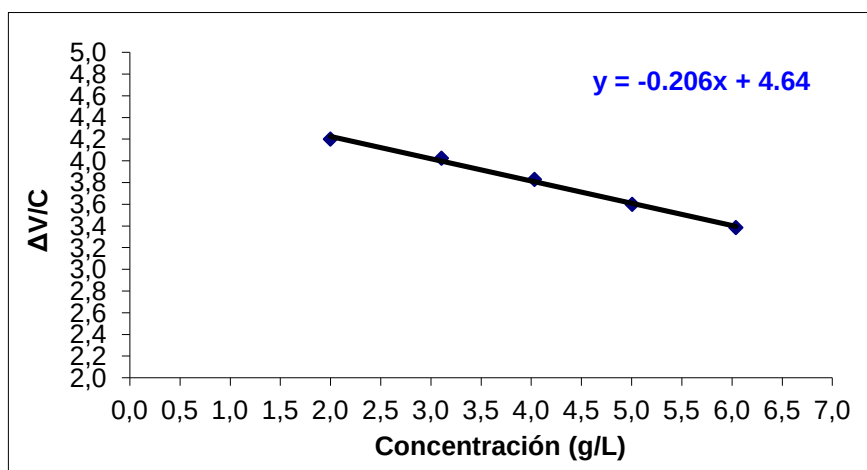
9.1.6. M_n de la fracción CA

Tabla 14. Datos recolectados en el VPO y señales promedio corregidas para las soluciones de CA, empleadas para la determinación del valor de M_n .

Concentración (g/L)	Señal ($\Delta V \pm 10\%$)					Promedio ΔV	ΔV^{corr}
solvente	2.4	2.4	2.4	2.3	2.4	2.38 ± 0.04	
2.00 ± 0.06	10.8	10.7	10.8	10.9	10.7	10.78 ± 0.08	8.4 ± 0.1
3.11 ± 0.06	14.9	15.0	14.8	14.9	14.9	14.9 ± 0.1	12.5 ± 0.1
4.03 ± 0.06	17.7	17.9	17.9	18.0	17.6	17.8 ± 0.2	15.4 ± 0.2
5.01 ± 0.06	20.4	20.3	20.6	20.3	20.4	20.4 ± 0.1	18.0 ± 0.1
6.0 ± 0.1	22.8	22.9	23.0	22.7	22.7	22.8 ± 0.1	20.4 ± 0.2

Tabla 15. Relaciones de $\Delta V/C$ para las soluciones de CA, empleadas para la determinación del M_n .

Concentración (g/L)	$\Delta V/C$
2.00 $\pm$ 0.06	4.2 $\pm$ 0.1
3.11 $\pm$ 0.06	4.02 $\pm$ 0.08
4.03 $\pm$ 0.06	3.83 $\pm$ 0.07
5.01 $\pm$ 0.06	3.60 $\pm$ 0.05
6.0 $\pm$ 0.1	3.38 $\pm$ 0.07

Figura 25. Curva de $\Delta V/C$ vs. C para las soluciones de A2 en o-diclorobenceno a 120 °C.

Del gráfico de la figura 25 se tiene que:

$$b = -0,206 \pm 0,009$$

$$a = 4,64 \pm 0,02$$

$$M_{n,CA} = (810 \pm 9) \text{ g/mol}$$

9.2. Análisis elemental e índice de insaturaciones

Ecuaciones mediante las cuales se calcularon el número de insaturaciones y se hicieron las conversiones de porcentajes a números de átomos de cada elemento en las diferentes muestras.

$$n_A = \frac{\% \times 10}{Pat_A} \quad ; \quad I = \frac{202 - 100 \left(\frac{H}{C} + \frac{N}{C} \right)}{2}$$

10. BIBLIOGRAFÍA

1. **Gutiérrez L.B.; Ranaudo M.A.; Méndez B.; Acevedo S.** “*Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids*”. Energy & Fuels, 2001, Vol. 15, págs. 624-628.
2. **Acevedo S.; Guzmán K.; Ocanto O.** “*Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (Mn) using their soluble A2 fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) technique*”. Energy & Fuels, 2009.
3. **Mullins O.C.; Sheu E.; Hammami A.; Marshall A.** “Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics”. Springer, New York, 2007. Capítulo 23.
4. **Pelet R.; Behar F.; Monin J.C.** “*Resins and Asphaltenes in the Generation and Migration of Petroleum*”. Advances in Organic Geochemistry, 1986, Vol. 10, págs. 481-498.
5. <http://baervan.nmt.edu/Petrophysics/group/intro-2-asphaltenes.pdf>
6. **Skoog D.; West D.; Holler F.J.; Crouch S.R.** “*Química Analítica*”. 7a Edición. McGraw-Hill. México, 2001. Págs. 187-194.
7. **Alayon M.** *Módulo de enseñanza en fenomenos interfaciales. “Asfaltenos: ocurrencia y floculación*”. Universidad de Los Andes. Cuadernos FIRP. Mérida, 2004.
8. **Salager J.L.** *Módulo de enseñanza en fenomenos interfaciales. “Surfactantes: Tipos y Usos*”. Universidad de Los Andes. Cuadernos FIRP. Mérida, 2002.

9. **Delgado J.G.** *Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. "Asfaltenos: composición, agregación, precipitación"*. Universidad de Los Andes. Cuadernos FIRP. Mérida, 2006.
10. **Acevedo S.; Borges B.; Quintero F.; Piscitelly V.; Gutiérrez L.B.** *"Asphaltenes and other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/Toluene Interface: Film formation and hydrophobic effects"*. Energy & Fuels, 2005, Vol. 19, págs. 1948-1953.
11. **Mustafa M.F.; Jarrah A.; Apikian R.L.** *"Investigation of Asphaltene Association by a Vapour Pressure Osmometric Method"*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1987, Vol. 39, págs. 231-236.
12. **Acevedo S.** *"Peso Molecular, Solubilidad y Propiedades Coloidales de los Asfaltenos"*. Revista de Sociedad Venezolana de Química, 2001, Vol. 24, págs. 33-43.
13. **Castillo J. y otros.** *"New Techniques and Methods for the Study of Aggregation, Adsorption and Solubility of Asphaltenes. Impact of these properties on Colloidal Structure and Flocculation"*. Petroleum Science and Technology, 2001, Vol. 19, págs. 75-106.
14. **Pomerantz A.E.; Hammond M.R.; Morrow A.L.; Mullins O.C.; Zare R.N.** *"Two-Step Laser Mass Spectrometry of Asphaltenes"*. Journal of The American Chemical Society, 2008, Vol. 130, No. 23, págs. 7216-7217.
15. **Acevedo S.; Gutiérrez L.B.; Escobar G.** *"Estudio de la estructura molecular de los asfaltenos de la faja petrolífera del Orinoco"*. Acta Científica Venezolana, 1982, págs. 440-444.

16. **Murgich J.; Merino D.; Andersen S.I.; Del Río J.M.; Lira C.** *“Molecular mechanics and microcalorimetric investigations of the effects of molecular water on the aggregation of asphaltenes in solutions”*. Langmuir, 2002, Vol. 18, págs. 9080-9086.
17. **Murgich J.; Abanero J.; Strausz O.** *“Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resins molecules from the Athabasca Oil Sand”*. Energy & Fuels, 1999, Vol. 13, págs. 278-286.
18. **Acevedo S.; Castro A.; Negrín J.G.; Fernández A.; Escobar G.; Piscitelli V.** *“Relations between Asphaltene Structures and their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure”*. Energy & Fuels, 2007, Vol. 21, págs. 2165-2175.
19. **León O.; Contreras E.; Rogel E.; Spidel J.; Torres G.** *“Asphaltenes: structural characterization, self-association and stability behavior”*. Energy & Fuels, 2000, Vol. 14.
20. **Acevedo S. y otros.** *“Structural Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Asphaltenes Isolated Using the PNP Method. Relation between Asphaltene Structure and Solubility”*. Energy & Fuels, 2004, Vol. 18, págs. 305-311.
21. **Acevedo S.; Cordero J.M.** *“Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by LDI TOF MS. Role of A1 and A2 Asphaltene Fractions in this Trapping”*. Energy & Fuels, 2008.
22. **Castro A.** *“Contribución al Estudio de las Propiedades Físico Químicas y Estructurales de los Asfaltenos”*. Tesis Doctoral. Caracas, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, 2010.

23. **Acevedo S.; Layrisse I.; Méndez B.; Rivas H.; Rojas A.** *“Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin”*. Fuel, 1985, Vol. 64, págs. 1741-1747.
24. **Acevedo S.; Castro A.; Vásquez E.; Marcano F.; Ranaudo M.** *“Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A1 and A2”*. Energy & Fuels, 2010, 24, 5921-5933.
25. **Valbuena V.** *“Obtención y Caracterización Molecular de Resinas Tipo I y II”*. Trabajo Especial de Grado. Caracas, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, 2009.
26. **Guzmán K.** *“Determinación de la masa molar de los asfaltenos utilizando su fracción plegable A2”*. Trabajo Especial de Grado. Caracas, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, 2009.
27. **Silverstein R.; Webster F.X.; Keimle D.** *“Spectrometric Identification of Organic Compounds”*. New York. John Wiley & Sons, Inc., 2005.

