

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“SOLUBILIDAD Y ESTRUCTURA COLOIDAL DE ASFALTENOS EN TÉRMINOS DE
SUS FRACCIONES A₁, A₂ Y SUS COMPUESTOS ATRAPADOS”**

TESIS DOCTORAL, presentada ante
la ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Lic. Hasblady
Gisella Alfonso Jiménez, para optar
al título de Doctor en Ciencias,
Mención Química.

Tutores: Dr. Sócrates Acevedo
Dr. Juan Negrín

Caracas, Abril 2017



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



Comisión de Estudios
de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **TESIS DOCTORAL** presentada por: **HASBLADY GISELLA ALFONSO JIMÉNEZ**, Cédula de identidad N° 20.824.797, bajo el título "SOLUBILIDAD Y ESTRUCTURA COLOIDAL DE ASFALTENOS EN TERMINOS DE SUS FRACCIONES A₁ Y A₂ Y SUS COMPUESTOS ATRAPADOS", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

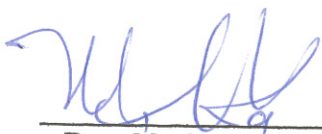
1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 07 de Abril de 2017 a la 9:00 PM., para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en el Salón Imulsión 2° Piso, Escuela de Química, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con las ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para dar este veredicto, el jurado estimó que el presente trabajo de investigación contribuye al esclarecimiento de las estructuras promedios de las fracciones de asfaltenos y la importancia de los compuestos atrapados en el comportamiento coloidal de éstos.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 07 días del mes de Abril del año 2017. Conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinador del jurado el Dr. Sócrates Acevedo.

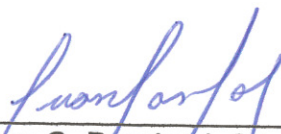
El presente trabajo fue realizado bajo la dirección de los Doctores Sócrates Acevedo y Juan Negrín.



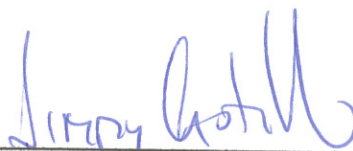
Dra. Maria Ranaudo / C.I. 6.211.661
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



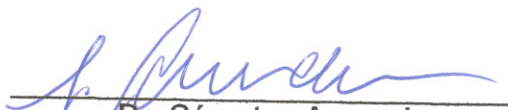
Dr. Carlos Canelón / C.I. 12.851.881
PDVSA- INTEVEP
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dr. Juan C. Pereira / C.I. 11.183.899
Universidad de Carabobo
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Jimmy Castillo / C.I. 6.879.018
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Sócrates Acevedo
Tutor/ CI. 2.943.787
UCV

MR/CC/JCP/JC/ba.-

RESUMEN

Proponer estructuras para las moléculas de asfaltenos consistentes con sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento en el seno del crudo, ha sido un reto para la ciencia y un tema que ha cobrado el interés de muchos investigadores. En el pasado se plantearon hipótesis que permitieron proponer el modelo tipo archipiélago que para la época resultaba coherente con los resultados experimentales, pero que en la actualidad no permite explicar por qué existen diferencias tan grandes en solubilidad entre fracciones como A_1 y A_2 cuando por ejemplo, sus masas moleculares son prácticamente idénticas. Lo anterior es inconsistente con diferencias marcadas en estructura y al contrario sugiere que tales diferencias son pequeñas pero con un gran impacto en la solubilidad y en propiedades como por ejemplo punto de ebullición y densidad.

En este trabajo se diseñó una metodología experimental basada en el fraccionamiento y caracterización de los asfaltenos provenientes de un RV Carabobo y sus fracciones, por técnicas como RMN de ^{13}C y ^1H , AE, IR, UV-visible, Contenido de vanadio y níquel por ICP, SIMDIS, TGA, CC, Densimetría Digital, HPLC - MS y SEC, con el objetivo de justificar diferencias estructurales entre los asfaltenos y sus fracciones que puedan explicar el comportamiento de solubilidad descrito.

La *similitud* entre los resultados obtenidos para los asfaltenos del RVC y sus fracciones durante la caracterización espectroscópica realizada por las técnicas de RMN de ^1H , IR, Uv-visible y HPLC-MS y a través de la determinación de sus PS y las *diferencias* observadas por RMN de ^{13}C , AE, SIMDIS, TGA, CC, Densimetría Digital, SEC y en los valores RED obtenidos partiendo del estudio de sus solubilidades en 66 solventes, resultaron consistentes con la hipótesis planteada en relación a la existencia de pequeñas diferencias estructurales entre las fracciones con la presencia de cadenas cerradas mayoritariamente en A_1 y de cadenas abiertas en A_2 , siendo esta última la responsable de la solubilización del asfaleno en la matriz del crudo. La caracterización fue extendida a los Compuestos Atrapados lográndose confirmar la capacidad que

tienen los asfaltenos para actuar como trampas moleculares, enjaulando estos constituyentes del crudo, que participan efectivamente obstaculizando la formación de agregados y que de acuerdo con la caracterización realizada están constituidos por componentes solubles en n-heptano, más fácilmente convertibles, estructuralmente de menor aromaticidad o con mayor proporción de cadenas alifáticas abiertas y con contenido de metales predominantemente del tipo metaloporfirínico.

La presencia de una mayor proporción de cadenas abiertas en A_2 se evidenció a través del AE donde la relación H/C resultó menor para A_1 (1,084) en comparación con A_2 (1,185). Los resultados de SIMDIS son consistentes con la hipótesis planteada obteniéndose un IBP menor para A_2 (528, 6°C) en comparación con A_1 (543,6°C) como consecuencia de la presencia mayoritaria de cadenas cerradas en esta última. Los porcentajes de destilado (35% en A_2 y 25% en A_1) también son un reflejo del planteamiento previo. Los estudios realizados por TGA y CC reflejan las diferencias estructurales consideradas con un porcentaje de residuo para A_1 (51,69%) mayor que para A_2 (42,14%) al igual que. las densidades obtenidas para las fracciones A_1 (1214 kg/m³) y A_2 (1202 kg/m³) que sugieren una mayor capacidad de apilamiento en A_1 como consecuencia de su estructura. Finalmente los resultados de PS, más específicamente de la componente δ_P , dan evidencia de mayor polarizabilidad como consecuencia de la aromaticidad y alto volumen molar en A_1 ($\delta_P = 8,5 \text{ MPa}^{1/2}$) en comparación con A_2 ($\delta_P = 5,0 \text{ MPa}^{1/2}$).

Se observó una buena correlación entre los resultados de la caracterización de las fracciones A_1 y AICHX y A_2 y ASCHX, consistente con similitudes estructurales entre cada par.

La estimación de los PS de los asfaltenos del RVC y las resinas, en conjunto con la determinación de los valores RED y de la caracterización realizada, permitieron sugerir que durante la destilación al vacío del crudo Carabobo para obtener el correspondiente RV, ocurrieron cambios en la composición del crudo que afectaron su solubilidad, producto de pequeños cambios estructurales en las muestras.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE GENERAL DE FIGURAS	vi
ÍNDICE GENERAL DE TABLAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
A. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
B. OBJETIVOS	13
B.1 Objetivo General	13
B.1 Objetivos Específicos	13
C. CAPÍTULO I CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL RESIDUO DE VACÍO CARABOBO Y DE SUS FRACCIONES A₁, A₂, SOLUBLES E INSOLUBLES EN CICLOHEXANO, RESINAS Y COMPUESTOS ATRAPADOS	15
C.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	16
C.1.1 Características estructurales y propiedades coloidales de los asfaltenos	16
C.1.1.1 Fraccionamiento de los asfaltenos	16
C.1.1.2 Asfaltenos como trampas moleculares	17
C.1.1.3 Técnicas analíticas aplicadas al estudio de los asfaltenos	23
C.1.1.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	23
C.1.1.3.2 Espectroscopía infrarroja (IR)	25
C.1.1.3.3 Espectroscopía ultravioleta – visible (UV – vis)	27
C.1.1.3.4 Destilación simulada (SIMDIS)	28
C.1.1.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)	31
C.1.1.3.6 Densidad	35
C.1.1.3.7 Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS)	37
C.1.1.3.8 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC del inglés Size-exclusion Chromatography)	40

C.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
C.2.1 Materiales	44
C.2.2 Reactivos y solventes	44
C.2.3 Separación de los asfaltenos y resinas del residuo de vacío Carabobo (RVC) y su posterior fraccionamiento con ciclohexano	45
C.2.4 Fraccionamiento con p-nitrofenol (PNF) para la obtención de las fracciones A₁, A₂ y compuestos atrapados (CA)	46
C.2.5 Caracterización de los asfaltenos provenientes del RVC y sus fracciones	48
C.2.5.1 Resonancia Magnética Nuclear ¹³ C-RMN y ¹ H-RMN	48
C.2.5.2 Análisis Elemental (AE)	48
C.2.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	49
C.2.5.4 Espectroscopía Ultravioleta (UV – Vis)	49
C.2.5.5 Contenido de Vanadio y Níquel	49
C.2.5.6 Destilación simulada (SIMDIS)	49
C.2.5.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
C.2.5.8 Contenido de Carbón Conradson (CC)	50
C.2.5.9 Densidad por densimetría digital	50
C.2.5.10 Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS)	50
C.2.5.11 Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)	50
C.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
C.3.1 Hipótesis estructural	51
C.3.2 Obtención del residuo de vacío proveniente del crudo Carabobo	53
C.3.3 Fraccionamiento de los asfaltenos	54
C.3.4 Caracterización de los asfaltenos proveniente del RVC y sus fracciones	57
C.3.4.1 Resonancia Magnética Nuclear ¹³ C (RMN ¹³ C)	57
C.3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear ¹ H (¹ H RMN)	62
C.3.4.3 Análisis Elemental (AE)	67
C.3.4.4 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	70

C.3.4.5 Espectroscopía Ultravioleta (UV-Vis) y contenido de vanadio y níquel	75
C.3.4.6 Destilación Simulada (SIMDIS)	78
C.3.4.7 Análisis Termogravimétrico (TGA) y contenido de Carbón Conradson (CC)	86
C.3.4.8 Densidad por densimetría digital	93
C.3.4.9 Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS)	100
C.3.4.10 Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)	107
C.3.5 Modelos Moleculares para A₁ y A₂ consistentes con la caracterización realizada	111
C.4 CONCLUSIONES	113
D. CAPÍTULO II DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD POR EL MÉTODO DE HANSEN (HSP) DE LOS ASFALTENOS, RESINAS Y FRACCIONES A₁ Y A₂ PROVENIENTES DE UN RESIDUO DE VACÍO DEL CRUDO CARABOBO	114
D.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	115
D1.1 Parámetro de solubilidad	115
D.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	127
D.2.1 Materiales	127
D.2.2 Reactivos y solventes	127
D.2.3 Determinación del parámetro de solubilidad (HSP) de los asfaltenos del RVC, fracción A₁ , fracción A₂ y resinas	127
D.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	130
D.4 CONCLUSIONES	143
E. CONCLUSIONES GENERALES	145
F. RECOMENDACIONES	147
G. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
ANEXOS	155

ÍNDICE GENERAL DE FIGURAS

Figura 1	Modelos de moléculas de asfaltenos a) continental y b) archipiélago ¹⁰	4
Figura 2	Estructura molecular de las fracciones de asfaltenos. Fracción A ₁ (A), Fracción A ₂ (B) ¹²	5
Figura 3	LDI – MS para la fracción A ₁ ¹³	6
Figura 4	LDI – MS para la fracción A ₂ ¹³	7
Figura 5	Modelo modificado de Yen ¹⁹	10
Figura 6	Estructuras moleculares predominantes presentes en los asfaltenos y utilizadas en el modelo modificado de Yen ¹⁹	10
Figura 7	LDI-MS para los asfaltenos, A ₁ , A ₂ y CA en un rango de 100-10000 uma ¹³	21
Figura 8	Expansión de 100-800 uma correspondiente al espectro obtenido para los compuestos atrapados mostrado en la Figura 7 ¹³	21
Figura 9	Formación de conglomerados a partir de la remoción de los compuestos atrapados ³⁰	22
Figura 10	Región aromática del espectro de H ¹ RMN correspondientes a: (a) complejo A ₁ -PNF, (b) A ₁ y (c) PNF ¹¹	25
Figura 11	Espectro IR del Asfalteno (LMAL), fracción soluble en NMP (LMNS) y fracción insoluble (LMNI) ³²	26
Figura 12	Espectro de absorción del Asfalteno (W) (60mg/L) y sus fracciones (19.2mg/L) en benceno ³⁴	28
Figura 13	Destilación Simulada de alta temperatura para bitúmenes de Athabasca. Figura A. Muestras vírgenes, Figura B. Residuo (VR) + Productos de viscoreducción (VB) identificados por sus respectivos niveles de conversión ³⁷	29
Figura 14	Destilación Simulada de alta temperatura para alimentaciones de Athabasca (VR) y fracciones pesadas provenientes del proceso de viscoreducción (VB) ³⁸	30
Figura 15	Perdida de peso en porcentaje de material sólido, para los asfaltenos provenientes de los residuos atmosféricos, donde CC es el porcentaje de coque en la muestra y CAS el de Asfaltenos. Los coeficientes de correlación se calcularon asumiendo una cinética de primer orden ⁴⁰	32
Figura 16	Termogramas del asfalteno del residuo Hamaca (RH) y sus fracciones A ₁ y A ₂ utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 100 mL/min ⁴¹	33
Figura 17	Termogramas del asfalteno proveniente del crudo Boscán y sus fracciones A ₁ y A ₂ utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min y un flujo de nitrógeno de 100 mL/min ³⁰	34
Figura 18	Espectro de masas obtenido con APCI para fracción de asfaltenos provenientes de crudo mexicano. La línea roja	39

cercana a $m/z = 140$ representa el extremo inferior de la MWD, la línea morada cercana a $m/z = 510$ denota el centro y la línea verde cercana a $m/z = 1090$ indica el extremo más pesado. El círculo rojo denota una contaminación ocasionada por la degradación de la fase estacionaria⁴⁵

Figura 19	Distribución de masas moleculares (MWD) para cada fracción con el inicio (rojo), promedio (morado) y fin (verde) de la distribución para cada fracción ⁴⁵	40
Figura 20	Perfiles SEC en THF para asfaltenos provenientes de productos hidrotratados de un crudo Maya. (A) Efecto de la presión, (B) Efecto de la Temperatura y (C) efecto de la velocidad espacial ⁴⁷	42
Figura 21	Esquema de separación de asfaltenos y resinas y fraccionamiento en solubles e insolubles en ciclohexano	46
Figura 22	Fraccionamiento con PNF	47
Figura 23	Modelos de moléculas de cadena cerrada (A) y de cadena abierta (B)	52
Figura 24	Cromatograma obtenido para el residuo de vacío Carabobo 489 ⁺	53
Figura 25	Procedimiento alternativo utilizado para obtener los CA a partir de la fracción de asfaltenos soluble en ciclohexano	56
Figura 26	Espectros de ¹³ C-RMN para (a) Asfaltenos del RVC, (b) A ₁ (c) A ₂	59
Figura 27	Espectros de ¹³ C-RMN para (a) Asfaltenos del RVC, (b) ASCHX y (c) AICHX	60
Figura 28	Espectros de ¹³ C-RMN para (a) Asfaltenos del RVC, (b) Resinas y (c) CA	61
Figura 29	Espectros de ¹ H-RMN en CD ₂ Cl ₂ para (a) Asfaltenos RVCN, (b) A ₁ (c) A ₂	64
Figura 30	Espectros de ¹ H-RMN en CD ₂ Cl ₂ para (a) Asfaltenos RVCN, (b) ASCHX y (c) AICHX	65
Figura 31	Espectros de ¹ H-RMN en CD ₂ Cl ₂ para (a) Asfaltenos RVCN, (b) CA y (c) Resinas	66
Figura 32	Espectros de ¹ H-RMN para ciclohexano puro	67
Figura 33	Espectros IR de (a) asfalteno RVC, (b) A ₁ (c) A ₂	72
Figura 34	Espectros IR de (a) asfalteno RVC, (b) ASCHX (c) AICHX	73
Figura 35	Espectros IR de (a) asfalteno RVC, (b) Resinas y (c) CA	74
Figura 36	Espectros de absorción UV-visible del asfalteno de RVC, A ₁ y A ₂	75
Figura 37	Espectros de absorción UV-visible del asfalteno de RVC, ASCHX y AICHX	76
Figura 38	Espectros de absorción UV-visible del asfalteno RVC, Resinas y CA	77
Figura 39	Cromatograma del asfalteno del residuo Carabobo	79
Figura 40	Cromatograma del asfalteno del residuo Hamaca ⁴¹	79
Figura 41	Cromatograma del residuo de vacío Carabobo (RVC) 489 ⁺	80
Figura 42	SIMDIS para los asfaltenos del RVC, A ₁ y A ₂	81

Figura 43	SIMDIS para los asfaltenos del RVC, ASCHX y AICHX	82
Figura 44	SIMDIS para los asfaltenos del RVC, las resinas y los compuestos atrapados	84
Figura 45	Termogramas obtenidos para el asfaltano del RVC, A ₁ y A ₂	86
Figura 46	Termogramas obtenidos para el asfaltano del RVC, ASCHX y AICHX	86
Figura 47	Modelo para ilustrar la generación de coque	88
Figura 48	Modelos para ilustrar las diferencias en la generación de coque entre A ₁ y A ₂	90
Figura 49	Termograma obtenido para los compuestos atrapados	91
Figura 50	Termogramas obtenidos para asfaltenos, resinas y sedimentos provenientes de un crudo pesado mexicano ⁵⁵	93
Figura 51	Determinación del intercepto (I) y la pendiente (S). (Arriba) para el asfaltano del RVC y (Abajo) para las resinas en cloroformo a 20°C	97
Figura 52	Determinación del intercepto (I) y la pendiente (S). (Arriba) para el asfaltano del RVC y (Abajo) para las resinas en cloroformo a 20°C	98
Figura 53	Determinación del intercepto (I) y la pendiente (S). (Arriba) para la fracción A ₁ y (Abajo) para A ₂ en cloroformo a 20°C	99
Figura 54	Densidad en función de la relación H/C	100
Figura 55	Cromatogramas obtenidos con detector UV-visible. (a) Asfaltano del RVC, (b) A ₁ y (c) A ₂	103
Figura 56	Cromatogramas obtenidos con APCI - MS (a) Asfaltano del RVC, (b) A ₁ y (c) A ₂	104
Figura 57	Espectros de masas para (a) Asfaltano del RVC, (b) A ₁ y (c) A ₂	105
Figura 58	Espectros de masas para (a) Asfaltano del RVC, (b) ASCHX y (c) AICHX	106
Figura 59	Cromatogramas obtenidos para (a) Asfaltano del RVC, (b) A ₁ y (c) A ₂	109
Figura 60	Cromatogramas obtenidos para (a) Asfaltano del RVC, (b) ASCHX y (c) ASCHX	110
Figura 61	Cromatograma obtenido para las Resinas	111
Figura 62	Modelos moleculares representativos de las fracciones A ₁ y A ₂	112
Figura 63	Esfera de solubilidad obtenida con el uso del programa Sphere para los asfaltenos Hamaca ²	121
Figura 64	Espacio de solubilidad de Hansen para (A) Asfaltenos de Canadá y (B) Asfaltenos del Medio Oriente ⁶⁵	123
Figura 65	Comparación entre los valores de RED de todas las fracciones en los disolventes desde el 21 al 40 (orden de la Tabla 24)	136
Figura 66	Comparación entre δ_T de los asfaltenos del RVC y sus fracciones con los reportados en la bibliografía provenientes de crudos venezolanos	140

ÍNDICE GENERAL DE TABLAS

Tabla 1	Densidad de asfaltenos provenientes de crudos Canadienses ⁴²	36
Tabla 2	Reactivos y solventes utilizados	44
Tabla 3	Resultados del balance para la destilación Potstill del crudo Carabobo	53
Tabla 4	Porcentaje de rendimiento (%Off) y Puntos de ebullición correspondiente al residuo de vacío Carabobo 489 ⁺	54
Tabla 5	Rendimientos obtenidos durante el fraccionamiento con PNF	54
Tabla 6	Rendimientos obtenidos durante el fraccionamiento con CHX	56
Tabla 7	Porcentajes de carbonos alifáticos y aromáticos obtenidos para el asfalteno del RVC y sus fracciones	58
Tabla 8	Porcentajes de átomos de hidrógeno unidos a carbonos aromáticos y alifáticos presentes en los asfaltenos y sus fracciones	62
Tabla 9	Porcentajes de elementos, relaciones atómicas respecto al carbono y DBE para las muestras provenientes del RVC, del crudo Carabobo ^{13, 53} y para las resinas del crudo Zuata ⁵³ y Hamaca ⁵³	68
Tabla 10	Contenido de vanadio y níquel en el asfalteno del RVC y sus fracciones	77
Tabla 11	Calibración con n-parafinas desde C ₃ hasta C ₁₀₀	81
Tabla 12	Puntos de ebullición iniciales y finales y % de rendimiento del asfalteno RVC, A ₁ y A ₂	83
Tabla 13	Puntos de ebullición y % Off para los compuestos atrapados	85
Tabla 14	Porcentaje de pérdidas de peso por etapas y pérdida total	87
Tabla 15	Porcentaje de residuo obtenido por TGA y por Contenido de Carbón Conradson (CC)	89
Tabla 16	Porcentaje de residuo carbonoso obtenidos por Castro. A. para asfaltenos provenientes de un residuo Hamaca ⁴¹	89
Tabla 17	Comparación de resultados de TGA con ¹³ C - RMN	90
Tabla 18	Densidades del asfalteno del RVC, A ₁ , A ₂ y Resinas, a 20 °C	95
Tabla 19	Densidades y contenido de hidrógeno para las muestras en estudio	96
Tabla 20	Masa molecular promedio en número (M _n), en masa (M _w) y Polidispersidad de las muestras caracterizadas	108
Tabla 21	Parámetros de solubilidad para los asfaltenos Hamaca (AsH), Resinas y fracciones A ₁ y A ₂ ²	121
Tabla 22	Componentes δ _D , δ _P y δ _H , análisis elemental y relación H/C de	122

	las muestras estudiadas por Takashi S. y col. ⁶⁵	
Tabla 23	Rangos del PS de crudos y asfaltenos determinados por microcalorimetría y UV-visible	126
Tabla 24	Componentes δD , δP , δH de los solventes utilizados y valores de S, utilizados para calcular los RED y los HSP de los asfaltenos del RVC	131
Tabla 25	Comparación de los valores de RED para el asfalto del RVC y sus fracciones en 18 solventes seleccionados por su estructura	134
Tabla 26	Parámetro de solubilidad de las muestras estudiadas y comparación con otros resultados encontrados en la bibliografía ^{2,30, 63}	137
Tabla 27	Solubilidad mutua entre las muestras	141

LISTA DE ABREVIATURAS

PS	Parámetro de solubilidad
HSP	Parámetro de solubilidad de Hansen
δ_D	Parámetro de solubilidad de la componente de dispersión
δ_P	Parámetro de solubilidad de la componente polar
δ_H	Parámetro de solubilidad de la componente de puente de hidrogeno
δ_T	Parámetro de solubilidad total
R_a	Distancia entre la muestra y el disolvente
R_0	Radio de la esfera de solubilidad
ASCHX	Asfaltenos solubles en ciclohexano
AICHX	Asfaltenos insolubles en ciclohexano
RED	Diferencia de energía relativa
AE	Análisis elemental
RMN	Resonancia magnética nuclear
DBE	Equivalentes de dobles enlaces
FPO	Faja Petrolífera del Orinoco
IR	Infrarrojo
FTIR	Espectroscopía Infrarrojo con transformada de Fourier
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
PAH	Sistema de anillos aromáticos policíclico
UV-visible	Espectroscopía ultravioleta - visible
XANES	Espectroscopia de absorción de rayos-X cerca del borde de absorción
ICP	Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado
SIMDIS	Destilación Simulada
TGA	Análisis Termogravimétrico
HPLC - MS	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas

MM	Masas Moleculares
PNF	p-nitrofenol
CA	Compuestos atrapados
SANS	Dispersión de neutrones de ángulo pequeño
LDI-TOF-MS	Ionización por desorción láser acoplado a un analizador de masas de tiempo de vuelo
NMP	n-metil-2-pirrolidona
TBP	Punto de ebullición verdadero
FID	Detector de ionización a la llama
B	Bitumen
VGO	Gasóleo de Vacío
IBP	Punto inicial de ebullición
DRX	Difracción de rayos x
RVC	Residuo de vacío Carabobo
APCI	Ionización Química a Presión Atmosférica
MWD	Distribución de masas moleculares
THF	Tetrahidrofurano
CHX	Ciclohexano
IBP	Punto inicial de ebullición
FBP	Punto final de ebullición
PE	Punto de ebullición
CC	Carbón Conradson
FD-MS	Ionización por Desorción por Campo
ESI-MS	Ionización con Electrospray
M_n	Masa molecular promedio en número
M_w	Masa molecular promedio en peso
FIT	Ajuste
AsH	Asfaltenos Hamaca

INTRODUCCIÓN GENERAL

El crecimiento en los requerimientos energéticos a nivel mundial y la inminente disminución de las reservas de crudos livianos y medianos, han obligado a los países productores de petróleo, a desviar su atención hacia la explotación de crudos pesados y extrapesados invirtiendo en la búsqueda de tecnologías que permitan aumentar su producción, facilitar su transporte y mejorar su refinación al menor costo posible.

Venezuela no es ajena a esta problemática mundial, porque además de ser un país productor que depende significativamente de los ingresos procedentes del negocio petrolero, posee grandes reservas de crudos pesados y extrapesados estimadas en el orden de los 299 mil millones de barriles¹, resultando evidente su interés en encontrar alternativas que permitan obtener el mayor provecho de estos recursos a corto, mediano y largo plazo.

Estas consideraciones permiten suponer el importante rol que juegan los crudos pesados y extrapesados en el presente y futuro de la industria petrolera y justifican la atención de muchos países a incrementar su producción, revisar las estimaciones de reservas, comprobar las nuevas tecnologías e invertir en infraestructura, para asegurarse de no dejar atrás estos recursos.

Es bien conocido que los crudos pesados y extrapesados tienen menor valor a la hora de comercializarse, debido a la dificultad que implica su procesamiento producto de su alta densidad, viscosidad, contenido de metales y azufre, aunado a la complejidad de los componentes que los constituyen. Uno de los componentes del crudo que tiene mayor incidencia en las características ya mencionadas y que por ende genera mayores problemas a nivel operacional, unido a su tendencia a ser altamente refractarios frente a los procesos de refinación, es la fracción de asfaltenos. Es por ello, que profundizar en el conocimiento de esta compleja fracción, resulta imprescindible a la hora de intentar buscar alternativas que permitan evitar su precipitación como consecuencia de las variaciones en su solubilidad cuando son sometidos a diferentes condiciones operacionales en los procesos de producción, transporte, almacenamiento y refinación.

En vista de la existencia de metodologías de separación eficientes basadas en su solubilidad, ha resultado conveniente definir operacionalmente a los asfaltenos como un grupo de constituyentes del petróleo con polaridad relativamente alta, que son insolubles en alcanos ligeros y solubles en tolueno. Están compuestos por sistemas policíclicos aromáticos variablemente sustituidos con grupos alquílicos y con contenido de heteroátomos (N, S, O) y trazas de metales (Ni, V, Fe).

Las observaciones experimentales indican que la inestabilidad de los asfaltenos depende de factores como por ejemplo, variaciones en la composición del crudo y cambios en la temperatura y presión a la que se encuentran, trayendo como consecuencia la formación de agregados con la posterior floculación y separación de un material insoluble en el seno del crudo.

El fenómeno de agregación de los asfaltenos, surge como consecuencia principalmente, de las fuerzas intermoleculares que pueden presentar estas partículas producto del tipo de estructura que éstos posean, lo cual a su vez es responsable de su solubilidad en un medio determinado.

Con el objetivo de profundizar un poco más en esta dirección, resulta imprescindible definir y comentar algunos aspectos relacionados con el concepto de parámetro de solubilidad (PS) cuyo uso permite relacionar o medir las fuerzas intermoleculares responsables de la solubilidad de los asfaltenos independientemente del caso, la naturaleza y la magnitud.

El parámetro de solubilidad, también conocido como parámetro de cohesión, describe la interacción entre moléculas en una fase condensada y parte de la hipótesis de que existe una correlación entre la densidad de energía cohesiva (energía por unidad de volumen) y la solubilidad mutua entre un soluto y un disolvente².

Es un concepto originalmente desarrollado por Hildebrand y Scatchard³ y extendido por Hansen⁴, que ha sido ampliamente utilizado en el estudio de interacciones moleculares, porque permite predecir la solubilidad o afinidad mutua entre los componentes de estas fracciones y el medio en el que se encuentran, con muy

buenos resultados en materiales tales como polímeros, asfaltos, crudos y sus fracciones en diferentes solventes.

El parámetro de solubilidad de Hansen (HSP por sus siglas en inglés), separa el parámetro de solubilidad en las tres componentes que más contribuyen en las interacciones en materiales orgánicos, las fuerzas de dispersión (δ_D), las polares (δ_P) y las de puente de hidrógeno (δ_H). Éstos resultados al relacionarse con las posibles estructuras moleculares de algunos materiales han permitido realizar muy buenas predicciones aún en sistemas tan complejos como los asfaltenos.

Resulta claro entonces que el conocimiento fisicoquímico del sistema permitirá comprender el mecanismo por el cual precipitan los asfaltenos además de que los modelos estructurales propuestos a partir de esta información, estarán orientados a explicar el comportamiento experimental observado.

Con miras a alcanzar este objetivo, diversos estudios experimentales han logrado agrupar ciertas propiedades de los asfaltenos que revelan mucha información acerca de su estructura molecular y su tendencia a la agregación.

Por ejemplo, el análisis elemental (AE) de esta fracción ha permitido determinar que están constituidos predominantemente por carbono e hidrógeno con una relación atómica H/C cercana a 1,15⁵; por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de carbono e hidrógeno así como por Infrarrojo (IR), se ha demostrado que ~40% de los átomos de carbono son aromáticos y ~90% de los átomos de hidrógeno están sobre carbonos saturados, principalmente en grupos metileno y algunos grupos metílicos⁶⁻⁷; por XPS⁸ (del inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy) se ha observado que los heteroátomos como el azufre se encuentran formando parte de anillos aromáticos (tiofenos, benzotiofenos, etc.), o conformando sulfuros alifáticos y sulfóxidos en menores cantidades y resultados de XANES⁹ (del inglés X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) han mostrado que el nitrógeno se encuentra en los asfaltenos en anillos pirrólicos y piridínicos.

En cuanto a las estructuras moleculares propuestas para los asfaltenos, dos modelos han sido planteados, basados en el hecho de que el número y el grado de

condensación de los anillos aromáticos en la molécula influye significativamente en sus propiedades, el primero de ellos denominado “continental” corresponde a moléculas que se caracterizan por tener un gran centro aromático con cadenas alifáticas en posiciones terminales y heteroátomos distribuidos en la periferia de la estructura (Figura 1a), y el segundo denominado “archipiélago” en el cual las moléculas son representadas por unidades policíclicas interconectadas entre sí por cadenas alquílicas (Figura 1b) ¹⁰.

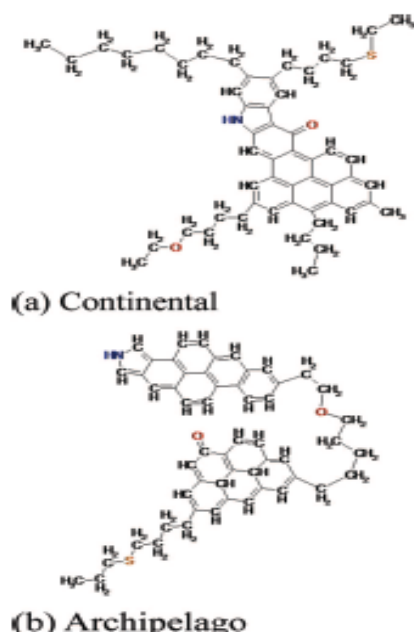


Figura 1. Modelos de moléculas de asfaltenos a) continental y b) archipiélago ¹⁰

Tomando en cuenta la complejidad de los asfaltenos y la necesidad indiscutible de conocerlos en detalle, algunos investigadores han considerado la posibilidad de fraccionarlos, como una estrategia para facilitar su estudio, subdividiéndolos en fracciones relativamente más simples que faciliten su caracterización desde el punto de vista estructural.

Muchos esfuerzos se han venido realizando para lograr este objetivo. Algunos autores han llevado a cabo la separación, basándose en las diferencias de solubilidad de los componentes de la fracción asfáltica y otros se han valido de las diferencias en

interacción de algunos componentes de los asfaltenos con determinados compuestos, para producir variaciones en su solubilidad con la consiguiente separación física.

Ejemplo de este último tipo de fraccionamiento que además ha servido de punto de partida para la elaboración de este trabajo, es el realizado por Gutiérrez L. y colaboradores¹¹ (2001), quienes subfraccionaron asfaltenos provenientes de crudos venezolanos, induciendo la formación de complejos de transferencia de carga con p-nitrofenol, para obtener dos nuevas fracciones con propiedades de solubilidad muy distintas que fueron denominadas como A₁ (con una solubilidad en tolueno muy baja $\approx$ 90 mg/L a temperatura ambiente) y A₂ (con solubilidad superior a 50 g/L en tolueno a temperatura ambiente).

Con el propósito de profundizar en el estudio de éstas nuevas fracciones, Acevedo S. y col.¹² (2004), caracterizaron A₁ y A₂ a través de análisis elemental, determinación de masa molecular por VPO (del inglés Vapour Pressure Osmometry), SEC (del inglés Size Exclusion Chromatographic) y LDMS (del inglés Laser Desorption Mass Spectroscopy) y RMN (¹H y ¹³C) proponiendo las estructuras mostradas en la Figura 2.

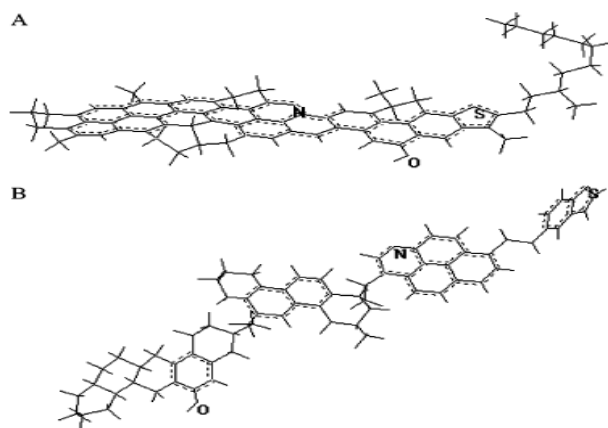


Figura 2. Estructura molecular de las fracciones de asfaltenos. Fracción A₁ (A), Fracción A₂ (B)¹²

Los resultados más relevantes obtenidos del trabajo radicarón en las diferencias en la proporción de átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono aromáticos, el

alto contenido de hidrógeno enlazado a carbonos alifáticos en ambas fracciones y las diferencias en aromaticidad del carbono.

La similitud encontrada en los resultados obtenidos para A_1 y A_2 en cuanto a la masa molecular y el contenido de heteroátomos, permitieron a los autores sugerir que estos parámetros juegan un rol insignificante en la diferencia de solubilidad de las fracciones.

Mas adelante, Acevedo y col.¹³ (2009) determinaron las MM para A_1 y A_2 correspondientes a los asfaltenos de Cerro Negro (actualmente Carabobo) utilizando la técnica LDI-MS (del inglés Laser Desorption Ionization Mass Spectroscopy) obteniendo resultados prácticamente idénticos para ambas fracciones (ver Figura 3 y 4). Resultados similares se obtuvieron en este trabajo (ver sección C.3.3.9).

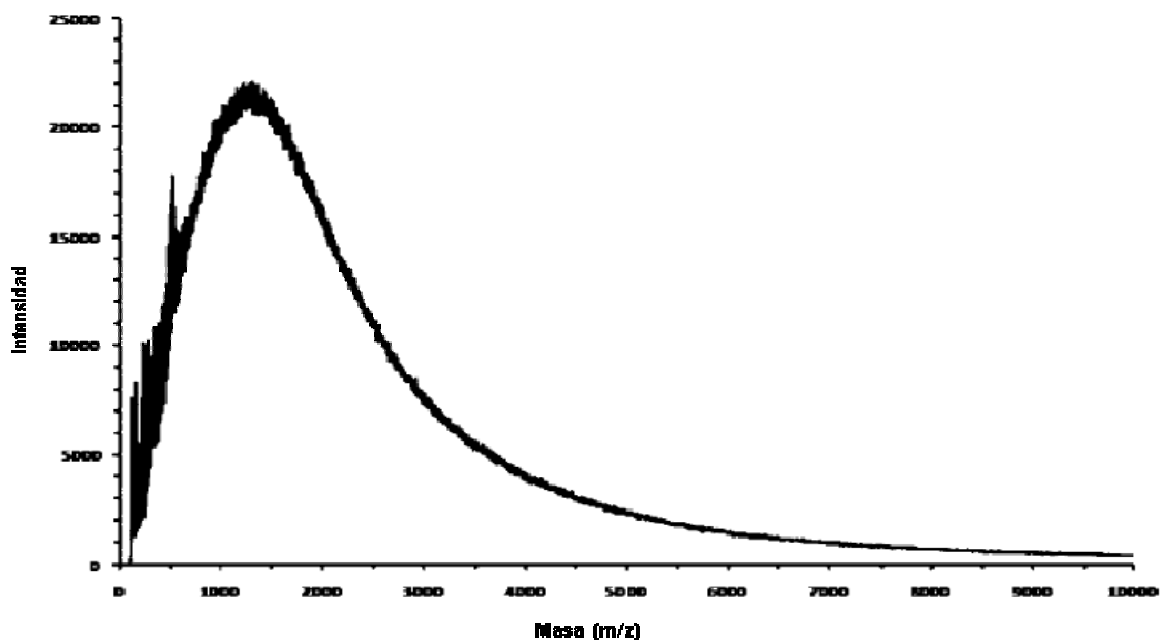


Figura 3. LDI – MS para la fracción A_1 ¹³

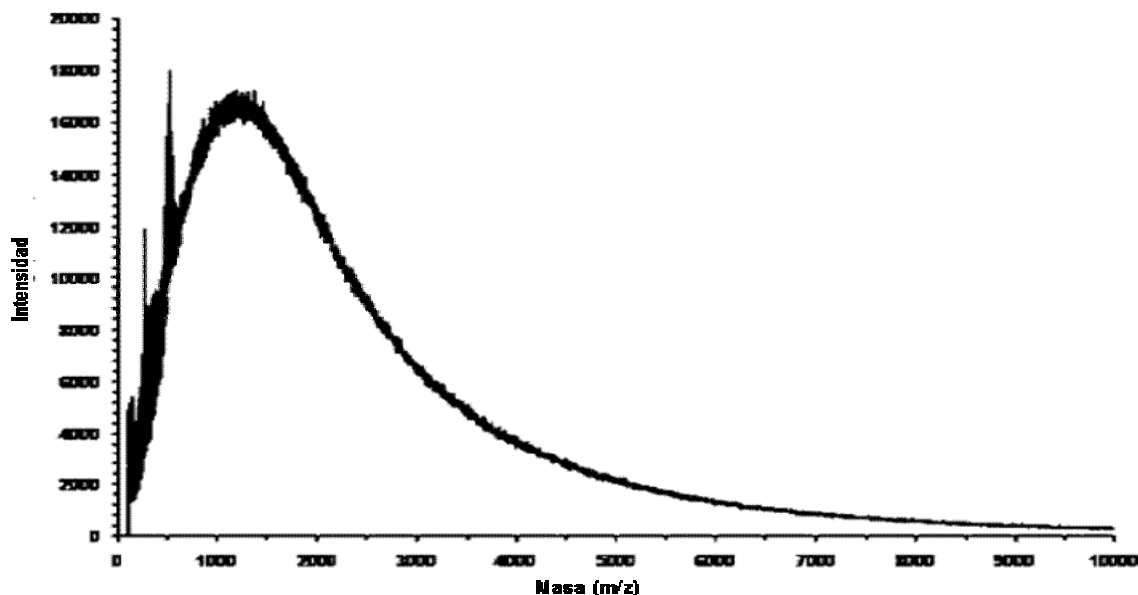


Figura 4. LDI – MS para la fracción A_2 ¹³

Aunque para la época, las estructuras tipo archipiélago eran coherentes con los resultados experimentales, hoy las hipótesis sobre el particular han cambiado. Entonces, las masas moleculares (MM) de los asfaltenos se estimaban entre 2000 y 3000 Da mientras que en la actualidad se ha demostrado que están entre 500 – 700 Da.

Lo anterior resulta inconsistente con diferencias marcadas en estructura y al contrario sugiere que tales diferencias son pequeñas pero con un gran impacto en la solubilidad (ver Capítulo II).

Otra característica muy interesante e importante de los agregados de asfalto que también está relacionada con su estructura, es su capacidad de actuar como trampas moleculares, siendo las moléculas tipo A_2 las principales responsables de este fenómeno.²²

Se ha propuesto, que una interacción termodinámicamente favorable entre n-alcenos y los asfaltenos es indicativo de que algunas otras fracciones puedan estar constantemente ocluidas dentro de los agregados de asfaltenos, por lo tanto, algunos biomarcadores generados en etapas tempranas de conversión pueden estar

entrampados dentro de los agregados de asfaltenos preservándose a lo largo de escalas de tiempo geológicas en vista de la eficiente protección por parte de las estructuras macromoleculares de los asfaltenos¹⁴.

Trabajos previos^{15,16} han demostrado la presencia de radicales libres y de porfirinas formando parte del conglomerado de los asfaltenos. Como se discute en la literatura, estas especies, independientemente de su naturaleza, son de reactividad muy alta y su existencia en el crudo sólo es posible si están muy bien aislados del medio circundante. Los autores indicaron que este fenómeno era muy interesante porque debían existir condiciones bien particulares para que este tipo de especies existan, una de ellas podría ser un efecto de enjaulamiento por parte de los asfaltenos otorgándoles el papel de “protectores” de estos radicales.

En adición, bajo las condiciones que prevalecen en el yacimiento, tal captura posee un alto carácter irreversible. De otra forma, el equilibrio resultante de la reversibilidad, los consumiría y no podrían permanecer por tiempos geológicos en el yacimiento. Similares consideraciones aplican en el caso de las porfirinas metálicas.

Behar y colaboradores¹⁷ en el año 2008 reportaron que el craqueo primario del kerógeno genera una gran cantidad de compuestos con heteroátomos como el nitrógeno, azufre, oxígeno, entre otros y que la generación de hidrocarburos se lleva a cabo principalmente a partir del craqueo secundario de éstos compuestos nitrogenados, azufrados y oxigenados. Visto desde esta perspectiva, pareciera que el fenómeno de oclusión dentro de los agregados de asfaleno podría tener lugar durante este primer craqueo antes de que los asfaltenos se separaran del kerógeno.

Considerando éstos antecedentes, resulta evidente que caracterizar los compuestos atrapados es muy importante porque permitiría obtener datos geoquímicos, principalmente para crudos como los biodegradados en donde la información de origen ha sido mermada casi completamente.

Así como la caracterización molecular de los asfaltenos es importante, la posibilidad de construir modelos que permitan comprender su naturaleza coloidal y que justifiquen su comportamiento en la matriz del crudo también lo es. Este interés no es

nuevo, y ya en el año 1967, el profesor Teh Fu Yen y colaboradores¹⁸ construyeron un modelo de la macroestructura del material asfáltico que permitió en su momento, explicar los resultados de masa molecular obtenidos por técnicas como difracción de rayos x, espectrometría de masas, cromatografía de exclusión por tamaño, osmometría de presión de vapor y microscopía electrónica. Sin embargo, para el momento en que el modelo de Yen fue formulado, existía mucha incertidumbre en los órdenes de magnitud en la ciencia de los asfaltenos que impidieron el establecimiento de una relación función – estructura y que convirtieron este modelo en algo fenomenológico.

Años después, con el avance de la ciencia del petróleo y de la técnicas de caracterización, se han logrado proponer modelos más ajustados pero que en esencia siguen los preceptos del Profesor Yen, tal es el caso del “modelo modificado de Yen” propuesto por Mullins O.¹⁹ en el año 2010, que ha tenido éxito para explicar los fenómenos interfaciales en los que intervienen los asfaltenos; según el autor, aún cuando este modelo es una construcción simple, ha impulsado significativamente la producción y además, esta sirviendo de cimiento en futuros desarrollos en la ciencia del petróleo y en el estudio de los asfaltenos.

La Figura 5 muestra el modelo Yen - Mullins¹⁹, que toma como punto de partida a las estructuras principales o jerárquicas de los asfaltenos y considera las propiedades manifestadas por ellos. La arquitectura molecular predominante de los asfaltenos es construida como un sistema de anillos aromáticos policíclico (PAH por sus siglas en inglés) de tamaño moderado con sustituyentes alquílicos en posiciones periféricas o terminales (ver Figura 6 y a la izquierda en la Figura 5). En las estructuras propuestas, también han sido considerados los heteroátomos, con presencia de nitrógeno en forma pirrólica y piridínica en menor proporción, azufre tipo tiofeno y oxígeno probablemente en forma fenólica en poca cantidad.

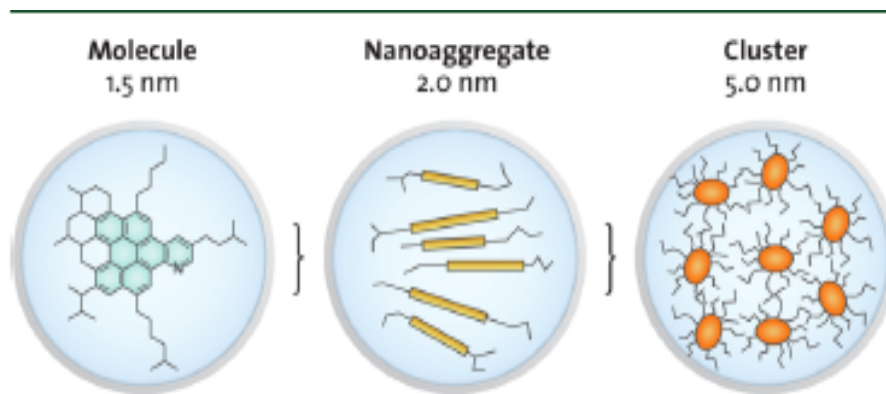


Figura 5. Modelo de Yen – Mullins⁵⁷

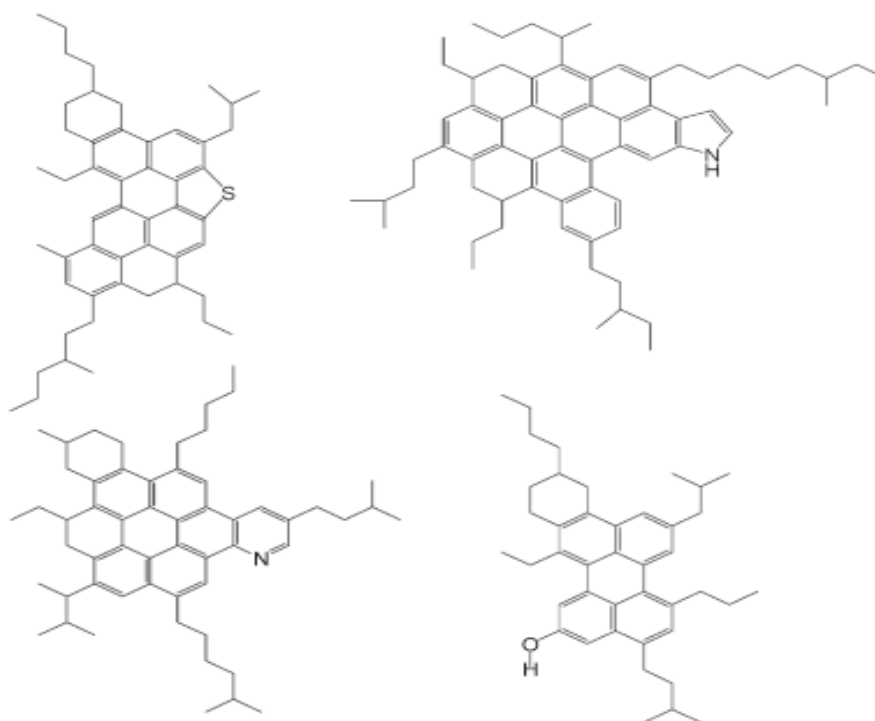


Figura 6. Estructuras moleculares predominantes presentes en los asfaltenos y utilizadas en el modelo Yen - Mullins¹⁹

Estas moléculas forman nanoagregados de asfalto, en los cuales las moléculas individuales se apilan de forma desordenada (en el centro de la Figura 5). El exterior del nanoagregado está constituido predominantemente por sustituyentes alquílicos. Estos nanoagregados pueden a su vez agregarse para formar “cúmulos” de nanoagregados cuyo tamaño no es mucho mayor que el del nanoagregado de partida (a la derecha de la Figura 5).

En los hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentran los principales sitios de atracción intermolecular y además son polarizables, por lo tanto, en los PAH se dan interacciones del tipo dipolo inducido – dipolo inducido que en gran medida, crecen monotónicamente con el número de anillos fusionado. Además, los PAH poseen un grado de separación de carga asociado principalmente a la presencia de heteroátomos que a su vez dan lugar a la formación de puentes de hidrógeno e interacciones dipolo – dipolo. Consecuentemente, la bien conocida tendencia a la agregación que muestran los asfaltos esta dada por los PAH. A pesar de esto, la energía de la interacción dipolo – dipolo y dipolo inducido – dipolo inducido, decrece con la distancia de separación entre las moléculas de manera que las interacciones atractivas de los asfaltos se dan en poca proporción. En contraste, los sustituyentes periféricos son predominantemente alcanos (incluyendo los cicloalcanos). Estos grupos crean un impedimento estérico que evita un acercamiento excesivo entre los PAH presentes en el interior de las moléculas de asfalto, lo que en resumen indica que debe existir un balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas en las moléculas de asfalto

El tamaño de los nanoagregados de asfalto se ha estimado en ~2 nm, mientras que el tipo más pequeño de los clusters que se asume, tienen un comportamiento tipo fractal, se ha estimado en ~5 nm. Estos clusters son fuertemente afectados por variaciones en la temperatura, concentración y en las propiedades en fase líquida. Sin embargo, pueden permanecer suspendidos establemente en el crudo por tiempos geológicos hasta ser desestabilizados con la consecuente floculación y sucesiva separación de fases.

Basados en lo antes expuesto, resulta claro que reduciendo los problemas de inestabilidad de los asfaltenos, muchos de los problemas que aquejan a la industria petrolera podrían ser resueltos, para ello, el conocimiento y comprensión del mecanismo que gobierna su estabilidad basados en resultados experimentales, constituirían un gran aporte.

El presente trabajo constituye un aporte al conocimiento de la estructura coloidal de los asfaltenos, del rol que en ella tienen A_1 , A_2 y los compuestos atrapados y de como las diferencias estructurales entre A_1 y A_2 son responsables de la diferencia en su solubilidad.

B. OBJETIVOS

B. 1 Objetivo General:

Comparar la caracterización de los asfaltenos provenientes de un residuo de vacío del crudo Carabobo, con aquella correspondiente a sus fracciones A₁ y A₂, así como también, con la obtenida para la fracción soluble e insoluble en ciclohexano, para con esa información proponer diferencias estructurales consistentes con la información recabada en esta tesis y en la literatura.

B. 2 Objetivos Específicos:

1. Caracterizar todas las muestras de interés por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹³C y ¹H, Análisis Elemental (AE), Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Espectroscopía ultravioleta (UV-visible), Contenido de vanadio y níquel por la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP), Destilación Simulada (SIMDIS), Análisis Termogravimétrico (TGA), Contenido de Carbón Conradson, Densimetría Digital, Cromatografía Líquida acoplada a Espectrometría de Masas (HPLC – MS) y Cromatografía de Exclusión por tamaños (SEC).
2. Utilizar la caracterización realizada como sustento para proponer modelos moleculares que ilustren los conceptos estructurales coherentes con esa caracterización.
3. Aislar y extender la caracterización a los compuestos atrapados y las resinas a los fines de comparar expectativas con las reportadas en la literatura.
4. Determinar el parámetro de solubilidad de Hansen (HSP) de los asfaltenos y resinas provenientes de un residuo de vacío del crudo Carabobo y sus fracciones A₁ y A₂, a partir de la estimación de su solubilidad en 66 solventes,

para obtener información que sustente la simulación estructural de interacciones a nivel del nanoagregado (puente de hidrógeno y dipolo – dipolo) y del cluster (con énfasis en la dispersión).

C. CAPÍTULO I

CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS PROVENIENTES DEL RESIDUO
DE VACÍO CARABOBO Y DE SUS FRACCIONES A₁, A₂, SOLUBLES E INSOLUBLES
EN CICLOHEXANO, RESINAS Y COMPUESTOS ATRAPADOS

C.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

C.1.1 Características estructurales y propiedades coloidales de los asfaltenos

C.1.1.1 Fraccionamiento de los asfaltenos

El fraccionamiento de los asfaltenos, representa una estrategia que permite el estudio de esta mezcla tan compleja, dividiéndola en subfracciones relativamente más simples. En general, las metodologías de separación utilizadas para lograr este objetivo, están basadas en: 1) diferencias de solubilidad de los componentes de la fracción asfáltica, 2) diferencias en polaridad y 3) diferencias en interacción de algunos componentes de la fracción asfáltica con determinados compuestos, lo cual produce variaciones en su solubilidad con la consiguiente separación física.

Buenrostro E., y colaboradores²⁰ en el año 2002, fraccionaron asfaltenos provenientes de un crudo Maya, por su solubilidad en solventes precipitantes polares (acetona) y no polares (n-heptano). Las dos fracciones así obtenidas, fueron caracterizadas a través de técnicas como SEC, análisis elemental, ¹H-RMN, entre otras. De los resultados obtenidos en este trabajo se concluyó que la solubilidad de los asfaltenos esta más estrechamente relacionada con su aromaticidad, alifaticidad y polaridad que con sus dimensiones.

Wattana P. y colaboradores²¹ en el 2005, fraccionaron asfaltenos que fueron extraídos de crudos inestables, estables y de depósitos sólidos orgánicos, basándose en sus diferencias en polaridad. Estas subfracciones fueron caracterizadas para determinar los parámetros que afectan la estabilidad de estos asfaltenos. Los resultados mostraron que los asfaltenos provenientes de crudos inestables y de depósitos sólidos contienen mayor cantidad de compuestos altamente polares que aquellos provenientes de crudos sin problemas de deposición de asfaltenos en el yacimiento. A través de experimentos de floculación, solubilidad y constante dieléctrica observaron que estas fracciones altamente polares tienen tendencia a formar agregados, concluyendo así que la presencia de asfaltenos con alta polaridad juega un rol importante en su inestabilidad en los crudos. En adición, los experimentos de

floculación hechos sobre la mezcla de las fracciones de mayor y menor polaridad, mostraron que la fracción de baja polaridad puede incrementar la estabilidad de la fracción de alta polaridad en un solvente dado.

En el año 2001, Acevedo y colaboradores¹¹ desarrollaron una metodología para el fraccionamiento de los asfaltenos por tratamiento con p-nitrofenol (PNF), con la obtención de dos fracciones con grandes diferencias de solubilidad en tolueno, que denominaron A₁ y A₂.

Posteriormente esta metodología fue mejorada o extendida¹³ (2009), para la obtención de los denominados compuestos atrapados (CA) que surgen como resultado de investigaciones realizadas por el mismo grupo en el año 2007²², quienes adicionaron un exceso de n-heptano a la fracción A₂ disuelta en cloroformo, promoviendo la difusión de los CA hacia el solvente en exceso con la consiguiente precipitación de A₂ insoluble en el alcano.

En este trabajo, se partirá de este último fraccionamiento, cuyo detalle será descrito en la parte experimental, para obtener las fracciones A₁, A₂ y CA provenientes de los asfaltenos de un residuo de vacío Carabobo que luego serán caracterizadas estructuralmente con el uso de las técnicas que se describirán más adelante.

Además se realizará un fraccionamiento por diferencias en solubilidad en ciclohexano con fines comparativos.

C.1.1.2 Asfaltenos como trampas moleculares

Un aspecto muy interesante que está directamente relacionado con la estructura de los asfaltenos y que ya ha sido comentado en la introducción, tiene que ver con su capacidad para atrapar o enjaular de manera muy eficiente compuestos de menor tamaño. Este “enjaulamiento” resulta tan efectivo, que incluso se ha determinado la presencia de especies tan reactivas como los radicales libres¹⁶; desde el punto de vista geoquímico esta información resulta muy valiosa, prueba de ello está evidenciada en los trabajos realizados por Liao Z. y colaboradores^{14,23} quienes utilizando H₂O₂/CH₃COOH lograron extraer e identificar los compuestos ocluidos en los asfaltenos representativos de materiales generados a partir de kerógeno en una fase temprana de

generación del hidrocarburo. Los autores sugieren que la presencia de una serie de biomarcadores tales como ésteres y algunos terpenos, encontrados dentro de los agregados de asfaleno considerados como provenientes del crudo original, dan evidencia de que la estructura supramolecular (ESM) de los asfalenos ha protegido estos compuestos de las alteraciones físicas y químicas que se producen bajo las condiciones del yacimiento, permitiéndoles mantenerse inalterados por largos períodos geológicos.

Estos resultados sugieren que tales ESM no están en equilibrio con sus componentes en el resto del crudo. Al menos algunos de tales componentes estarían ocluidos permanentemente. Una ESM es aquella que además de asfalenos contiene componentes como porfirinas, resinas, parafinas, etc., que no son asfalenos. Esto resulta consistente con factores entrópicos que impiden la salida de la trampa. Es decir que una vez atrapados en los entresijos de la ESM su salida es muy poco probable.

En el año 1985²⁴, Acevedo S. y colaboradores lograron estimar que los asfalenos constituyen tan sólo el 52% del volumen total ocupado por la muestra precipitada del crudo promovida por la adición de n-heptano, estando el resto constituido por resinas (aproximadamente 40%) y cerca de un 8% son compuestos atrapados.¹³ Tal precipitado, o coagulado, se forma luego de la floculación coloidal de donde se infiere que el coloide ya contiene a las resinas antes de que ocurra la coagulación. Para comprender esto último es necesario introducir la noción de fractales aplicada a los agregados de asfalenos.²⁵

Un fractal, es un objeto semigeométrico cuya estructura básica, fragmentada o irregular, se repite a diferentes escalas.²⁶ Los fractales encontrados en la naturaleza son aproximados o estadísticos y su autosimilitud (en inglés self –similarity) se extiende sólo a un rango de escalas. Un objeto es autosimilar o autosemejante si sus partes tienen la misma forma o estructura que el todo, aunque pueden presentarse a diferente escala y estar ligeramente deformadas. De manera que un fractal es un cuerpo incapaz de ocupar todo el volumen en el cual se halla inmerso.²⁷

Su aplicación al caso de los asfaltenos es posible gracias a varios factores fundamentales tales como: presencia de una gran diversidad de moléculas a la vez similares (alta masa molar, polaridad y aromaticidad) y diferentes (distribución de los grupos funcionales y grado de condensación de los anillos aromáticos); por ser similares, se agregan en disolución y por ser diferentes, los agregados se forman siguiendo un empaquetamiento irregular dando origen a cavidades o huecos que son ocupados por el medio disolvente. Es en tales cavidades donde se alojan tanto los CA, como las resinas.

Acevedo S. y colaboradores en el año 2012²⁸, analizaron el comportamiento coloidal de los asfaltenos en términos de su carácter fractal e indicaron que la oclusión o atrapamiento de moléculas resulta como consecuencia de ello. Tomando en cuenta la propiedad de los fractales que considera que estos cuerpos no pueden ocupar todo el espacio en el que están inmersos, es decir, que contienen huecos o vacíos, la posibilidad de que éstos espacios sean ocupados por los denominados compuestos atrapados, no resulta descartable y además permite explicar, la coprecipitación de los asfaltenos en conjunto con algunas resinas y compuestos atrapados cuando son separados del crudo.

Por otro lado, los autores consideraron otra propiedad de los fractales que implica que su estructura es independiente de la escala, de forma tal que los huecos o vacíos se distribuyen a lo largo del fractal de forma aleatoria tanto a gran escala (flóculos) como a pequeña escala (agregados, nanoagregados). Esto explicaría, el empaquetamiento irregular o aleatorio de las moléculas para formar los nanoagregados.

En el año 2013, Hoepfner M. y colaboradores²⁹ utilizando la técnica de dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS por sus siglas en inglés) encontraron que tanto la fracción de asfaltenos soluble en tolueno como la insoluble forman fractales en el crudo y la dimensión fractal que es un exponente que da cuenta de cuán completamente parece llenar un fractal el espacio, conforme se amplía el primero hacia escalas más y más finas, resultó mayor en el caso de los asfaltenos insolubles que en el caso de los solubles. Los resultados refuerzan la idea de que no hay una envolvente

de fases bien definida para la estabilidad de los asfaltenos y la naturaleza polidispersa de asfaltenos permite la desestabilización de pequeñas fracciones de asfaltenos aún a bajas concentraciones de agente precipitante y por lo tanto, el punto de iniciación de la separación de fases de los asfaltenos como una función de la temperatura, presión o composición no puede ser determinado tan fácilmente.

En el año 2009, Acevedo S. y colaboradores¹³, caracterizaron los compuestos atrapados extraídos del crudo Cerro Negro (actualmente Carabobo) a través del fraccionamiento con PNF por la técnica de ionización por desorción láser acoplado a un analizador de masas de tiempo de vuelo (LDI-TOF-MS) en el rango de masas moleculares de 100-10000 Dalton. La Figura 7, muestra los espectros obtenidos para los asfaltenos, A₁, A₂ y CA. En ella se puede observar una notoria diferencia entre los MS obtenidos para los CA y los de las demás muestras, confirmando que los CA no son asfaltenos siendo además insolubles en n-heptano. La naturaleza bimodal presente en los asfaltenos no aparece en los espectros de A₁ y A₂, indicativo de que la remoción de componentes de bajo peso molecular correspondiente a los compuestos atrapados por los asfaltenos fue llevada a cabo. La expansión en el rango de masas de (100-800) Da para los compuestos atrapados es mostrada en la Figura 8 en donde se puede observar una serie homóloga de parafinas encontradas en los compuestos atrapados.

Los estudios realizados permitieron proponer que los CA se ubican entre la médula del coloide constituido mayoritariamente por moléculas tipo A₁ y la periferia constituida por moléculas tipo A₂ contribuyendo a la estabilización de los coloides de asfalto en el crudo.

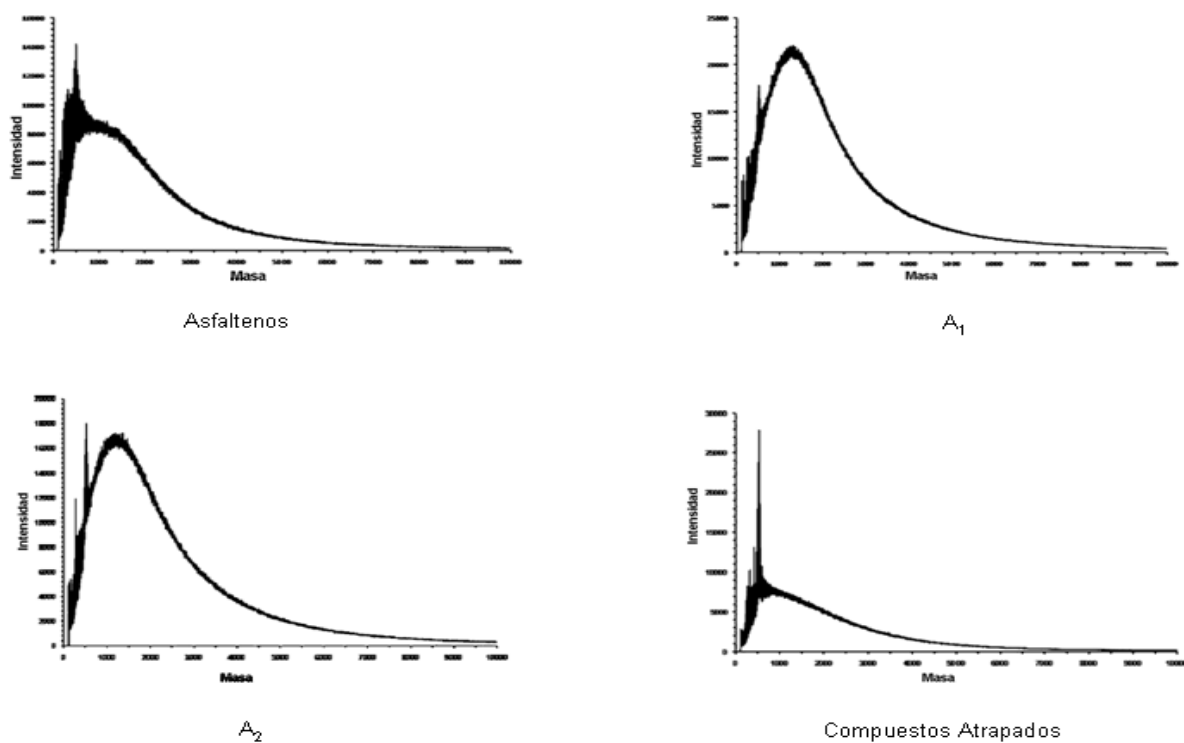


Figura 7. LDI-MS para los asfaltenos, A₁, A₂ y CA en un rango de 100-10000 uma¹³

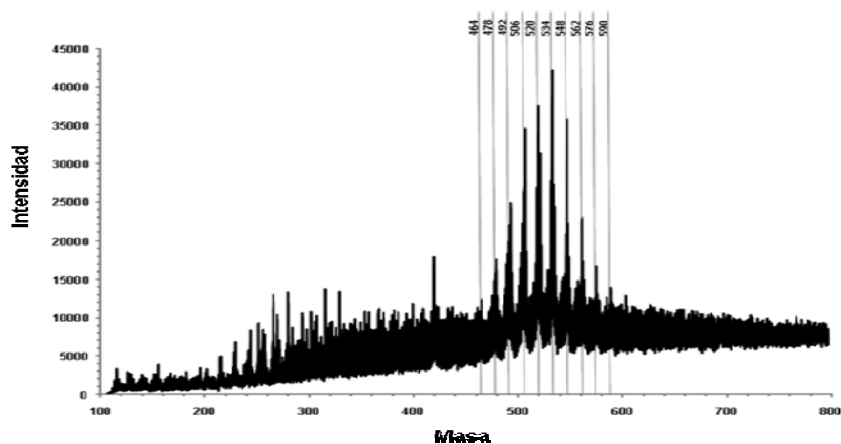


Figura 8. Expansión de 100-800 uma correspondiente al espectro obtenido para los compuestos atrapados mostrado en la Figura 7¹³

En la tesis doctoral realizada por Guzmán K.³⁰ (2014), se propone que la remoción de los CA con disolventes polares promueve la formación de agregados de mayor tamaño que fueron denominados conglomerados. Aparentemente, los CA así separados se encuentran entre los agregados asfálticos y se enlazan mediante interacciones tipo puente de hidrógeno a sitios ácidos y básicos encontrados en los asfaltenos, obstaculizando de esta manera, los puntos de agregación. Sin embargo, es probable que durante el calentamiento en el proceso de fraccionamiento de las muestras (A_1 y A_2), el PNF desplace a los CA y luego con la posterior extracción del PNF, los sitios ácidos y básicos queden disponibles para enlazarse y por consiguiente formar éstos conglomerados. Lo descrito anteriormente se puede observar en la Figura 9.

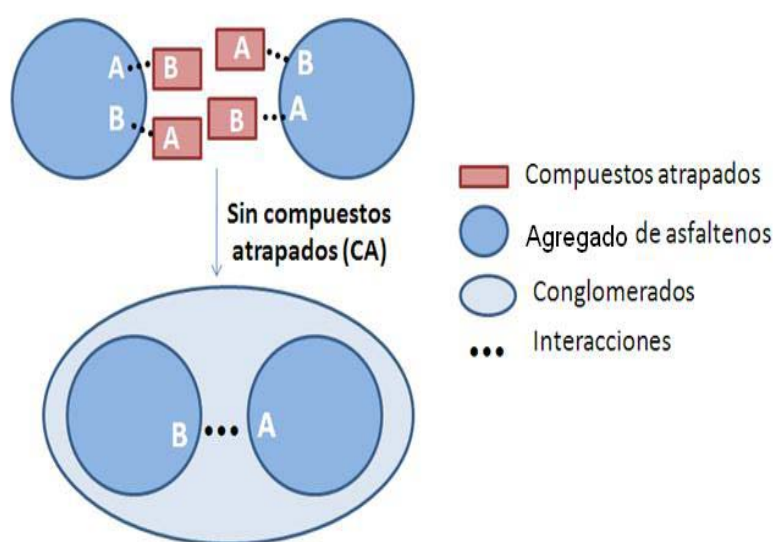


Figura 9. Formación de conglomerados a partir de la remoción de los compuestos atrapados³⁰

La autora sugirió que el coloide asfáltico es un cuerpo sinérgico, en donde el comportamiento del conjunto difiere del comportamiento de sus partes por separado. Considerando lo antes expuesto, es posible explicar el comportamiento de solubilidad en tolueno de la subfracción A_1 , la cual una vez aislada del crudo es insoluble.

Uno de los objetivos de este trabajo es caracterizar a los compuestos atrapados extraídos de los asfaltenos provenientes de un residuo de vacío, que resultan luego de someter el crudo a dos diferentes procesos de destilación, la atmosférica y la destilación al vacío, para luego compararlos con los obtenidos directamente del crudo, como ya se ha realizado previamente.^{13,30}

Además en nuestro trabajo, intentaremos evaluar si existe algún efecto de la temperatura en la estructura y propiedades de los asfaltenos y fracciones, obtenidos partiendo del residuo de vacío. Esto resulta muy interesante porque los procesos de destilación son ampliamente utilizados en la industria petrolera tanto en el área de refinación como en la de mejoramiento de crudos. Sin embargo, se desconoce si el comportamiento y estructura de los asfaltenos presentes en estas cargas es igual o diferente al de los obtenidos directamente de los crudos, considerando que en los procesos de destilación atmosférica, el crudo es sometido a temperaturas de hasta 340°C y luego durante la destilación al vacío, se alcanzan temperaturas equivalentes en condiciones atmosféricas que van desde 560°C a 580°C, dependiendo del vacío que logre alcanzarse.³¹

C.1.1.3 Técnicas analíticas aplicadas al estudio de los asfaltenos

El interés por conocer en detalle a los asfaltenos aunado a la disponibilidad de técnicas analíticas cada vez más potentes, ha permitido a los investigadores profundizar en el estudio de esta fracción tan compleja. En nuestro trabajo aprovecharemos estas herramientas analíticas para cumplir con los objetivos planteados. A modo ilustrativo y con el objetivo de entender cómo utilizar algunas de estas técnicas en el estudio de los asfaltenos, presentaremos algunos trabajos con aplicaciones en este tipo de matrices.

C.1.1.3.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

El alcance de la técnica de RMN en el estudio de asfaltenos va desde el monitoreo del fraccionamiento de asfaltenos con el objetivo de determinar la presencia de contaminantes, hasta la cuantificación del tipo de carbonos e hidrógenos presentes

en la muestra con la consecuente determinación de la relación entre los carbonos alifáticos y aromáticos así como la distribución de los hidrógenos enlazados a los carbonos antes mencionados y finalmente la relación H/C que permite tener una idea del grado de condensación aromática de la estructura asfáltica.

Un ejemplo de su aplicación para evaluar la presencia de contaminantes durante el fraccionamiento de asfaltenos fue llevado a cabo por Gutiérrez L. y colaboradores¹¹ en el año 2001, quienes fraccionaron asfaltenos por el método del PNF y monitorearon la presencia de PNF en A₁ por H¹ RMN. La Figura 10 muestra los espectros tomados para el complejo A₁-PNF, A₁ y el PNF. Al comparar los espectros (b) y (c), se puede observar que se le logró eliminar todo el PNF de la fracción A₁ evidenciado en la desaparición en el espectro (b) de los dos dobletes característicos de los compuestos aromáticos p-sustituídos. Adicionalmente es de notar que los desplazamientos químicos de las bandas obtenidas para el complejo (a) son muy diferentes a los obtenidos en (c).

Para ilustrar otra aplicación de la técnica de RMN en el estudio de los asfaltenos se muestra el trabajo realizado por Acevedo S. y colaboradores¹² en el año 2004 quienes realizaron un análisis estructural de las fracciones de asfalto solubles e insolubles en tolueno obtenidas a través del fraccionamiento con PNF. En este trabajo, los resultados de ¹H-RMN se utilizaron para identificar y cuantificar los protones tipo α , β y γ a un núcleo aromático y los resultados de ¹³C-RMN para identificar y cuantificar cada tipo de átomo de carbono presente en las muestras.

En el presente trabajo esta técnica será utilizada para determinar el tipo y porcentaje de átomos de carbono e hidrógeno presentes en todas las fracciones obtenidas a fin de establecer posibles diferencias y/o similitudes estructurales, en lo concerniente a la aromaticidad total y al grado de condensación aromática presente.

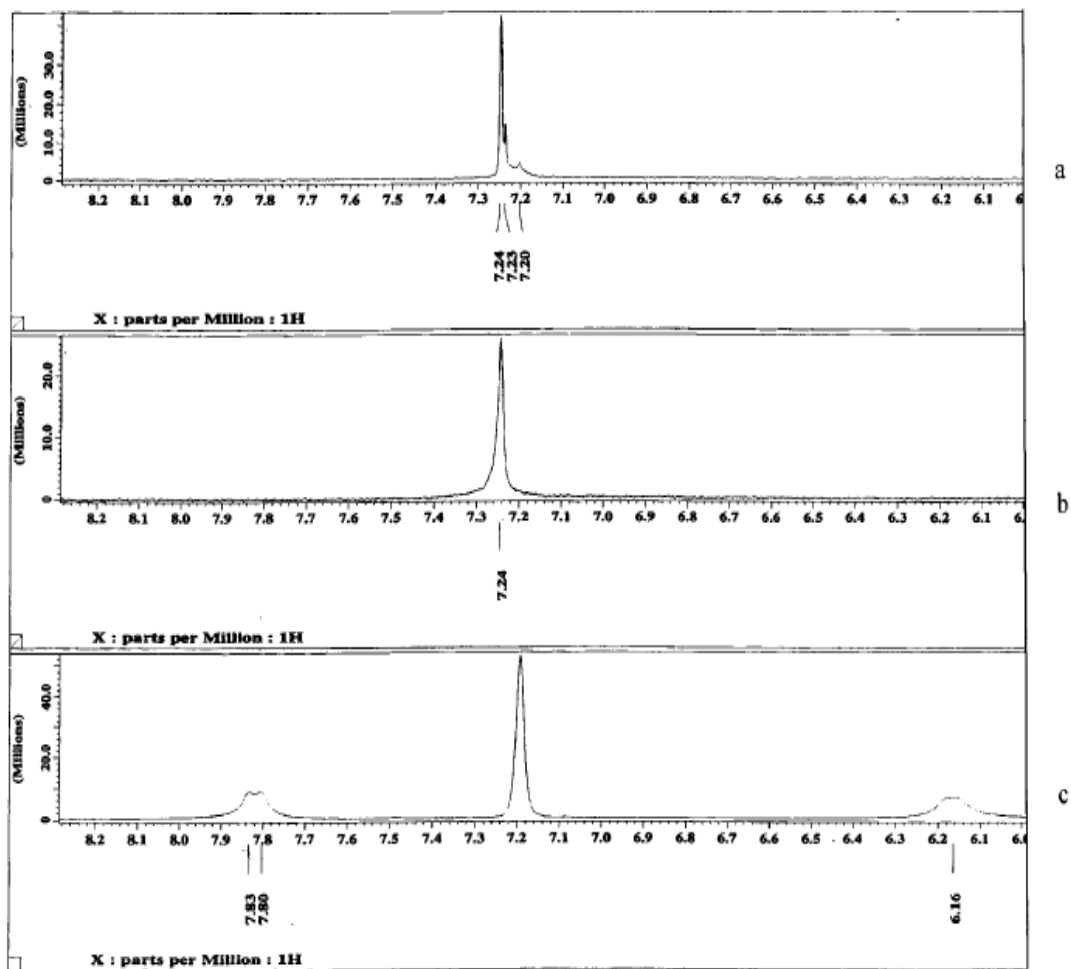


Figura 10. Región aromática del espectro de H^1 RMN correspondientes a: (a) complejo A₁-PNF, (b) A₁ y (c) PNF¹¹

C.1.1.3.2 Espectroscopía infrarroja (IR)

Esta técnica puede ser utilizada en la caracterización de asfaltenos con el fin de elucidar los grupos funcionales presentes en las muestras bajo estudio. Ascanius B. y colaboradores³² en el 2004; caracterizaron asfaltenos y sus fracciones solubles e insolubles en N-metil-2-pirrolidona (NMP) utilizando espectroscopía infrarroja. La Figura 11 muestra los espectros obtenidos para las tres muestras, LMAL (Asfaleno), LMNS (fracción soluble en NMP) y LMNI (fracción insoluble en NMP).

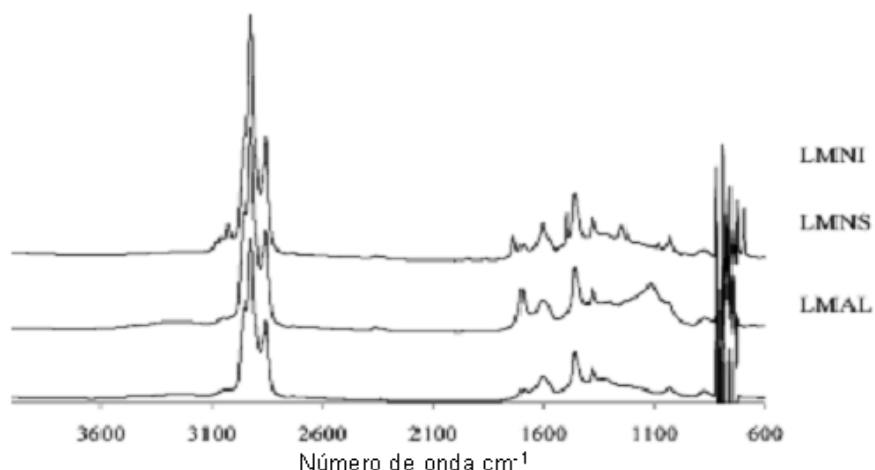


Figura 11. Espectro IR del Asfalteno (LMAL), fracción soluble en NMP (LMNS) y fracción insoluble (LMNI) ³²

Los autores indicaron que la región entre $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ se encuentra afectada por el solvente utilizado. Además observaron mayor resolución en las fracciones que en el asfalteno (LMAL). La estructura alifática siempre predomina en los espectros IR de materiales relacionados con crudo y derivados, a causa de un alto coeficiente de absorción en comparación con los compuestos aromáticos entre $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. La relación de $\text{CH}_3 / \text{CH}_2$ resultó aparentemente más baja en la fracción insoluble, esto concuerda con la señal a 1455 cm^{-1} característica de estiramientos de los enlaces CH_3 . En ambas fracciones se observaron grupos funcionales que contienen oxígeno pero con distribuciones diferentes. En la fracción LMNI el pico fue observado a 1739 cm^{-1} y fue asignado a ésteres o ácidos carboxílicos mientras que para la fracción LMNS, un pico dominante se presenta a 1695 cm^{-1} y se atribuyó a aldehídos o cetonas. Sobre la base de los resultados de IR los autores indicaron que la fracción insoluble en NMP contiene menos componentes oxigenados en comparación con la fracción soluble.

Entre otras cosas, por esta técnica se han identificado grupos funcionales con presencia de azufre tiofénico, sulfhídrico y sulfóxido, nitrógeno del tipo pirrólico, piridínico y tipo quinolina y oxígeno en grupos carbonilos, hidroxilos y carboxílicos.

En este trabajo se espera, a partir de la información obtenida de los espectros de infrarrojo, identificar la presencia o ausencia de algunos grupos funcionales que permitan establecer o no diferencias entre los asfaltenos y sus fracciones.

C.1.1.3.3 Espectroscopía ultravioleta – visible (UV – Vis)

En vista de la abundante presencia de centros cromóforos y de estructuras del tipo porfirínico en los asfaltenos, por espectroscopía UV – Vis., se observa una amplia absorbancia a longitudes de onda entre (200-300) nm y otra entre (400-450) nm característica de la absorción de las porfirinas³³.

Strausz y colaboradores³⁴ en el año 2009 publicaron los espectros de absorción de los asfaltenos y de sus fracciones obtenidos por cromatografía de permeación de gel. Los resultados se muestran en la Figura 12 donde puede notarse en todos los casos la presencia de una banda ancha de absorción entre 270-300 nm y la banda característica de las porfirinas a longitudes de onda entre 400-450 nm que resultó mucho más intensa en el caso del asfalteno y de la fracción 5; según los autores, esta fracción surge como resultado de un equilibrio de equipartición entre el asfalteno en solución y el precipitado. En las demás fracciones esta banda esta presente pero con una menor intensidad.

Como resultado de la utilización de esta técnica en la caracterización de los asfaltenos y sus fracciones, esperamos observar posibles similitudes y diferencias entre los espectros UV obtenidos contribuyendo al estudio estructural que es objetivo de este trabajo.

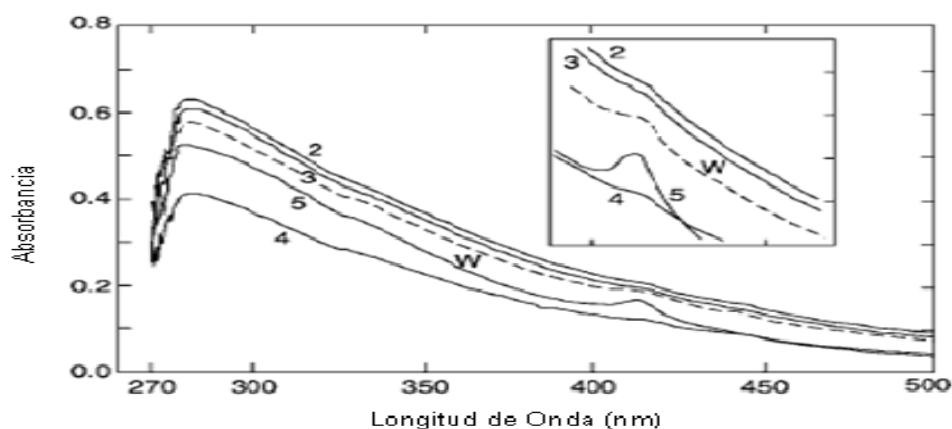


Figura 12. Espectro de absorción del Asfalteno (W) (60mg/L) y sus fracciones (19.2mg/L) en benceno³⁴

C.1.1.3.4 Destilación simulada (SIMDIS)

La destilación simulada, es una técnica que utiliza la cromatografía de gases como herramienta para lograr la separación de los componentes de una mezcla de hidrocarburos de acuerdo a sus puntos de ebullición. Con esta técnica se logra simular el tiempo que consume a escala de laboratorio una destilación física, conocida como TBP (del inglés True Boiling Point).

Para llevar a cabo la separación, el equipo está provisto de una columna capilar no-polar y un detector de ionización a la llama (FID por sus siglas en inglés); como resultado del análisis se obtiene un rendimiento cuantitativo conocido como porcentaje Off que se correlaciona con los porcentajes en peso o volumen de la mezcla en función del punto de ebullición del hidrocarburo componente de la muestra. Los tiempos de retención cromatográfica de los hidrocarburos son calibrados al punto de ebullición equivalente atmosférico de parafinas usadas como material de referencia.

El método normalizado ASTM D2887³⁵ cubre el rango de ebullición de (55 - 538) °C que abarca n-parafinas desde n-C5 hasta n-C44 y el método de destilación simulada a alta temperatura ASTM D7169³⁶ permite obtener la distribución de puntos de ebullición hasta 720°C, temperatura que corresponde a la elución de la parafina n-C100.

La utilización de la destilación simulada en el estudio de asfaltenos ha ido creciendo en los últimos años, en vista de que su aplicación en la caracterización de residuos de vacío ha generado muy buenos resultados.^{37,38}

En la Figura 13³⁷, se muestran las curvas de destilación simulada obtenidas por Carbognani L. y colaboradores en el año 2007, para bitúmenes de Athabasca (gasóleos de vacío, residuos de vacío y productos de viscoreducción) siguiendo la Norma ASTM D-7169.³⁶

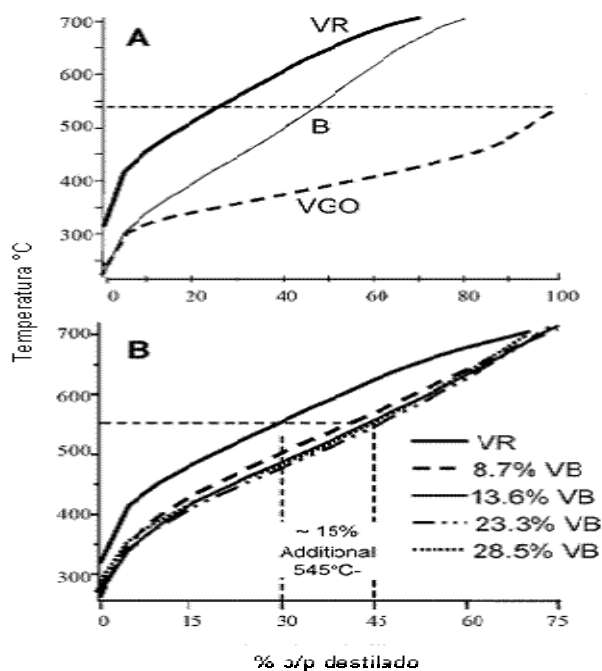


Figura 13. Destilación Simulada de alta temperatura para bitúmenes de Athabasca. Figura A. Muestras vírgenes, Figura B. Residuo (VR) + Productos de viscoreducción (VB) identificados por sus respectivos niveles de conversión³⁷

La Figura 13A, permite comparar las muestras vírgenes, (Bitumen (B), Gasóleo de Vacío (VGO) y Residuo de Vacío (VR)). El bitumen, resulta una típica muestra que contiene ~50% p/p de residuo de vacío. El marcador común establecido para dividir los productos destilables del residuo de vacío es n-C44 (Punto de ebullición de 545°C de acuerdo a la norma ASTM de referencia). Las tres muestras comparadas son muy diferentes desde el punto de vista de la destilación, lo cual es importante porque fueron

seleccionadas con fines de calibración. La Figura 13B⁴², muestra las curvas de destilación para el residuo de vacío y sus productos de viscorreducción (VB). Las muestras de VB son componentes pesados que permanecen después de que la reacción de viscorreducción ha terminado. Los rendimientos mostrados representan la cantidad de productos ligeros que ya se han removido del reactor.

De los resultados mostrados, es notable que los productos de VB son muy similares y que todos contienen más destilados ligeros (~15% mas) a 545°C que la alimentación original.

Más adelante, los mismos autores³⁸ caracterizaron la alimentación y los productos de viscoreducción por destilación simulada de alta temperatura, encontrando distribuciones cromatográficas bimodales y monomodales. En la Figura 14 se presentan los cromatogramas obtenidos por Carbognani y colaboradores para las muestras en estudio.

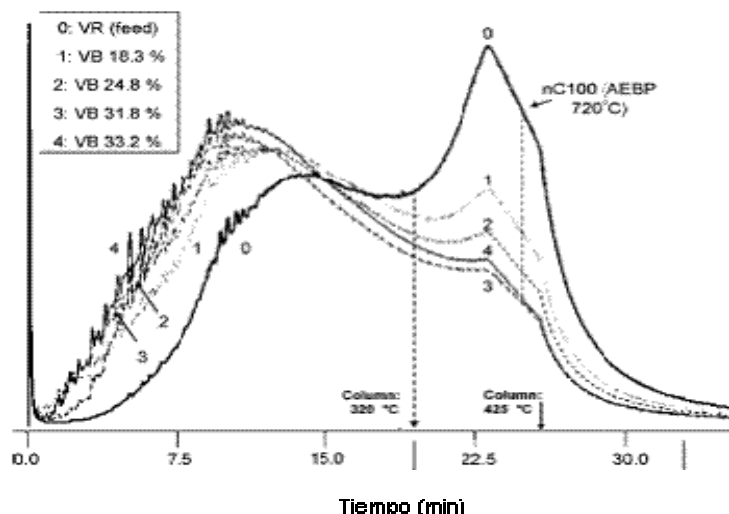


Figura 14. Destilación Simulada de alta temperatura para alimentaciones de Athabasca (VR) y fracciones pesadas provenientes del proceso de viscoreducción (VB)³⁸

Podemos observar claramente dos regiones, la primera que va desde el inicio del análisis hasta aproximadamente 18,5 min correspondiente a los productos ligeros y la segunda, correspondiente a los destilados más pesados que termina a los 35 min.

Según los autores, este segundo modo cromatográfico de alta temperatura, surge de la abundancia relativa en la muestra de resinas y asfaltenos.

En el año 2015, Rogel E. y colaboradores³⁹ caracterizaron fracciones de asfaltenos extraídas por diferencias de solubilidad en una mezcla de solventes (diclorometano / n-heptano) en diferentes proporciones, con el objetivo de establecer correlaciones entre sus propiedades físicas y químicas e identificar aquellas características químicas y moleculares que promueven la precipitación de los asfaltenos. Para llevar a cabo la destilación simulada se utilizó la norma ASTM D 7169 y los resultados mostraron que el material destilado varía entre 4% y 30%. Además, basados en los resultados obtenidos con la aplicación de los parámetros de solubilidad, los investigadores observaron que la solubilidad resulta menor, en aquellas fracciones en las que el punto inicial de ebullición es mayor y además poseen las densidades más altas.

En nuestro trabajo se utilizará la SIMDIS entre otras cosas, para examinar la diferencia que pueda haber entre los puntos de ebullición de los asfaltenos y sus fracciones. Considerando las estructuras propuestas en la literatura para A_1 y A_2 , se maneja la hipótesis de que esta última posea un punto inicial de ebullición (IBP del inglés Initial Boiling Point) menor que A_1 . Además se espera obtener información que permita caracterizar estructuralmente a los compuestos atrapados.

C.1.1.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), se basa en la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada, debida a pérdidas por descomposición térmica.

Esta técnica ha sido utilizada en el estudio de la estabilidad térmica de los asfaltenos por la tendencia de esta fracción a producir altos rendimientos de coque durante el procesamiento de crudos y residuos, ocasionando entre otras cosas, la desactivación de los catalizadores utilizados en los procesos de conversión.

Hauser A. y colaboradores⁴⁰ en el año 2008 degradaron térmicamente asfaltenos provenientes de residuos atmosféricos de tres alimentaciones llamadas: crudo para exportación de Kuwait (KEC), crudo pesado de Kuwait (KHC) y Eoceno (EOC) y los caracterizaron a través de análisis termogravimétrico, análisis elemental, RMN ¹³C y difracción de rayos X (DRX). Los autores indicaron que durante el hidroprocesamiento de los crudos, las resinas y los asfaltenos son procesados a una velocidad similar; sin embargo, los asfaltenos no procesados, tienden a precipitar debido a la incompatibilidad entre las entidades asfálticas refractarias y la matriz del crudo hidroprocesada. Los resultados de pérdida de peso en función del tiempo son mostrados en la Figura 15.

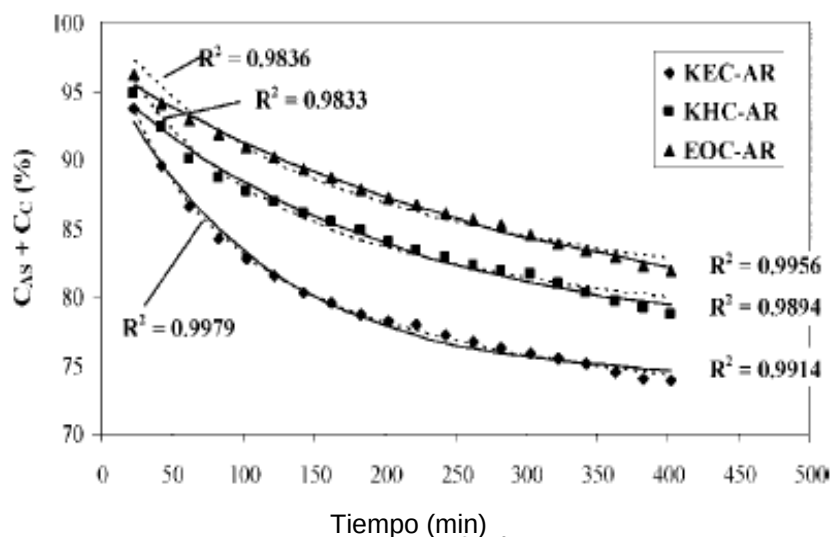


Figura 15. Pérdida de peso en porcentaje de material sólido, para los asfaltenos provenientes de los residuos atmosféricos, donde C_C es el porcentaje de coque en la muestra y C_{AS} el de Asfaltenos. Los coeficientes de correlación se calcularon asumiendo una cinética de primer orden⁴⁰

Los resultados del análisis termogravimétrico se relacionaron con el impacto que tienen estos residuos sobre el tiempo de vida del sistema catalítico típicamente utilizado en un proceso de desulfuración del residuo atmosférico. Durante el TGA, la muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta 412°C a razón de 10 °C/min bajo

atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL/min. Una vez alcanzada esta temperatura la muestra se mantuvo a temperatura constante por un período de 7h.

Desde el punto de vista de los autores, los resultados revelaron que hay una fracción de asfaltenos refractarios térmicamente estables y hay otras entidades que son más fácilmente convertibles. Dependiendo del origen del asfalto, la relación entre ambos componentes varía. Experiencias en plantas piloto demostraron, que efectivamente las alimentaciones de residuos atmosféricos con alto contenido de asfaltenos refractarios, desactivaron los sistemas catalíticos utilizados industrialmente.

En el año 2011, Castro A.⁴¹, caracterizó asfaltenos provenientes del residuo de vacío del crudo Hamaca (actual Ayacucho) y sus fracciones A₁ y A₂ por TGA. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 16.

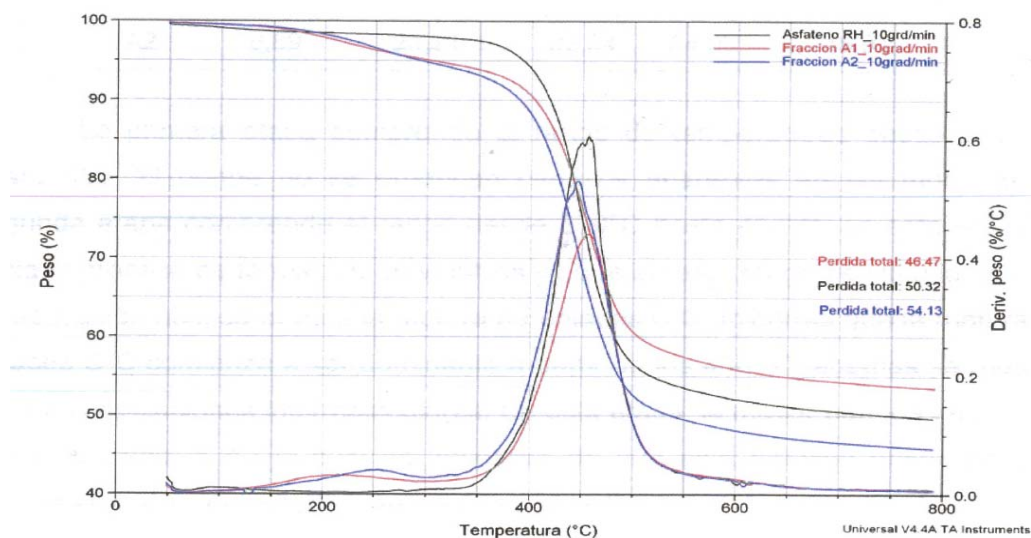


Figura 16. Termogramas del asfalto del residuo Hamaca (RH) y sus fracciones A₁ y A₂ utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 100 mL/min⁴¹

Según la autora, en el caso del asfalto, no se apreciaron cambios de peso sino a partir de los 350°C, donde comienzan los procesos de ruptura de enlaces, descomposición y posiblemente combinación de fragmentos para originar nuevas estructuras. El comportamiento térmico fue similar en el caso de A₁ y A₂. La aplicación de la primera derivada de los porcentajes en peso en función de la temperatura, mostró

que la mayor pérdida para las tres muestras ocurre a temperaturas muy similares y cercanas a los 450°C.

De todo el proceso térmico, la fracción A₁ generó el mayor porcentaje de residuo carbonoso mientras que la fracción A₂ el menor, lo que se traduce en una diferencia de un 8%.

Como puede observarse, es posible a través del TGA establecer similitudes y/o diferencias entre las fracciones y los asfaltenos.

Años más tarde, Guzmán K.³⁰ caracterizó asfaltenos provenientes del crudo Boscán y las fracciones A₁ y A₂ por TGA. En la Figura 17, se muestran los termogramas obtenidos representados como el porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura.

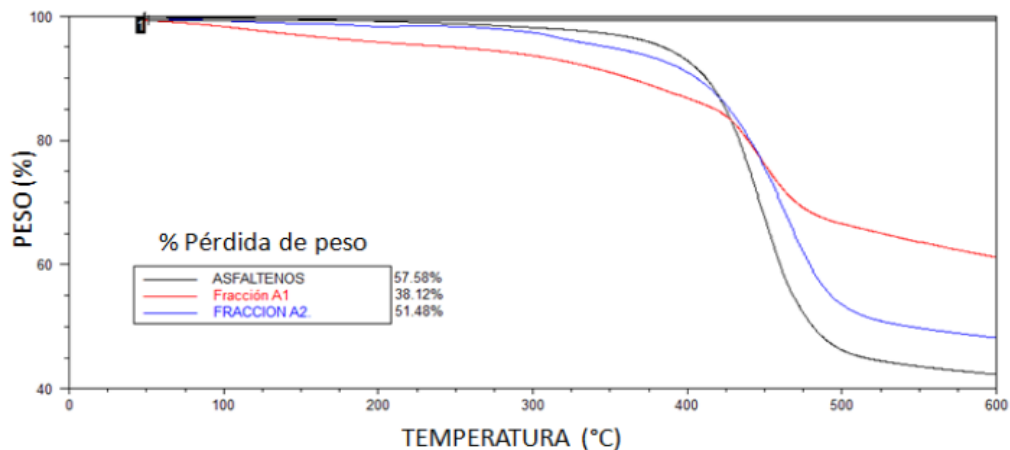


Figura 17. Termogramas del asfalteno proveniente del crudo Boscán y sus fracciones A₁ y A₂ utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min y un flujo de nitrógeno de 100 mL/min³⁰

Como podemos observar, la fracción A₁ generó el mayor porcentaje de residuo mientras que los asfaltenos el menor, lo que se traduce en una diferencia de un 19 %. Pero al igual que en el caso de Castro, A.,⁴⁶ al comparar las fracción A₁ con A₂, la tendencia se mantiene A₁ genera mayor % de residuo que A₂ (A₁ > A₂)

Estudios como los anteriores revelan que efectivamente dependiendo del origen del asfalteno, habrá especies más o menos convertibles lo cual dependerá de su

estabilidad térmica y de las diferencias estructurales como por ejemplo el mayor o menor grado de condensación aromática y presencia de entidades alquílicas.

En este trabajo, se harán curvas (TGA) comparativas del asfalteno del RVC y sus fracciones. Se maneja como hipótesis que A₁ genere la mayor cantidad de residuo y los compuestos atrapados la menor.

C.1.1.3.6 Densidad

En el estudio de asfaltenos, la estimación de la densidad resulta muy interesante por ser una propiedad física que está estrechamente relacionada con otras como el punto de fusión y la solubilidad.

Recientemente algunos autores⁴² han logrado estimarla de manera indirecta, partiendo de la densidad de sus soluciones en tolueno y asumiendo que la mezcla de asfaltenos y solvente constituyen una solución regular; éstas soluciones son aquellas consideradas como no ideales, como consecuencia de las fuerzas de atracción de van der Waals, que en el caso de los asfaltenos son unas de las de mayor importancia.

Bajo estas premisas, la densidad de la solución esta dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\rho_{mezcla}} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}$$

Ec. (1)

Donde ρ es la densidad (en kg/m^3), w es la fracción en masa y los subíndices (*mezcla*, 1 y 2) denotan la mezcla, el solvente y los asfaltenos respectivamente. La densidad de los asfaltenos puede ser determinada indirectamente, a través de un gráfico del volumen específico (el inverso de la densidad de la mezcla) versus la fracción en masa de asfalteno según:

$$\rho_2 = \frac{1}{S + I}$$

Ec. (2)

Donde I corresponde al intercepto y S a la pendiente en el gráfico de volumen específico.

La Tabla 1 muestra las densidades obtenidas por Barrera, D. R., y colaboradores⁴² para diferentes muestras de asfaltenos provenientes de crudos canadienses, determinadas en tolueno a 20°C.

El equipo utilizado para determinar la densidad de estas soluciones fue un densímetro digital que utiliza agua tratada por ósmosis inversa y aire para llevar a cabo la calibración y cuenta con una precisión de $\pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$.

Tabla 1. Densidad de asfaltenos provenientes de crudos Canadienses⁴²

Muestra	Densidad (kg/m^3)
HT92L	1078,4
HT77L	1137,9
HT60L	1162,1
HT92H	1184,3
HT77H	1187,1
HT60H	1189,6

En este trabajo, los autores indicaron que las densidades obtenidas son los valores típicos para asfaltenos y que dependiendo del origen, van desde 1130 – 1200 kg/m^3 . Al igual que en los otros tipos de moléculas presentes en la matriz del crudo, las moléculas de asfalto tienen una distribución de densidades, tal que la densidad en el extremo inferior, tiende a parecerse mucho a la densidad de las moléculas de resinas, por ejemplo, la densidad más baja obtenida para los asfaltenos en la muestra HT92L fue de 1078 kg/m^3 (ver Tabla 1) mientras que la densidad determinada para las resinas utilizando el mismo procedimiento resultó ser de 1075 kg/m^3 .

Es posible suponer que los agregados de asfaltenos, podrían estar formados por moléculas con diferentes densidades y la densidad del agregado se aproximará a la densidad promedio de los monómeros. Como la densidad no cambia significativamente

en función de la fracción en masa del agregado entonces esta constituye una propiedad promedio de los asfaltenos.

En nuestro trabajo intentaremos determinar la densidad de los asfaltenos y de las fracciones A_1 y A_2 con el objetivo de obtener información que contribuya a la caracterización estructural de éstas fracciones. Se plantea como hipótesis que la densidad de A_1 resulte mayor que la de A_2 .

C.1.1.3.7 Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS)

La cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas HPLC – MS (del inglés High Performance Liquid Chromatography / Mass Spectrometry) es una técnica analítica que combina el poder de resolución de la cromatografía líquida (HPLC) con la especificidad de detección otorgada por la espectrometría de masas (MS). Esta técnica ha sido utilizada en el análisis de compuestos de gran tamaño, compuestos polares, iónicos, compuestos con volatilidad muy baja, entre otros.

Durante los experimentos de espectrometría de masas con filtros de masas de trampas de iones o similares, las moléculas del analito son ionizadas, los iones de interés son aislados y sometidos a colisiones con un gas inerte que induce su fragmentación para posteriormente ser detectados. La estructura del ión original podría deducirse, sobre la base de los fragmentos de iones producidos. Sin embargo, la complejidad de la fracción de asfaltenos dificulta en gran medida la interpretación de los resultados, porque pueden contener hasta 244 moléculas con la misma masa molecular nominal.⁴³ Por lo tanto, durante la MS, múltiples iones fragmentados presentan idénticas relaciones m/z complicando los espectros resultantes. Es en este punto, en donde la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) comienza a jugar un rol importante, porque representa una buena alternativa para separar mezclas de moléculas de gran tamaño con presencia de heteroátomos como lo son los asfaltenos.

La utilización de fuentes de ionización a presión atmosférica como interfase entre HPLC y MS, ha mejorado la eficiencia de esta técnica en el estudio de moléculas

orgánicas como los asfaltenos, siendo la interfase más comúnmente utilizada en el análisis de este tipo de compuestos, la Ionización Química a Presión Atmosférica (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI por sus siglas en inglés). Como su nombre lo indica, en este tipo de interfase, la formación de iones ocurre en fase gas a presión atmosférica en el interior de la fuente de ionización del espectrómetro, con requerimientos muy altos de energía térmica. En tal sentido, esta interfase resulta conveniente para compuestos térmicamente estables. APCI también es denominada ionización química a través de un solvente y esto es así, porque los solventes de HPLC pueden actuar como los reactivos de ionización química. Estos solventes ionizados, actúan como donadores/aceptores de protones en fase gas promoviendo la ionización química a través de reacciones ácido – base⁴⁴.

En el año 2012, Loegel T. y colaboradores⁴⁵, caracterizaron asfaltenos de origen mexicano por HPLC y MS (sin acoplamiento) utilizando APCI como fuente de ionización. El análisis de los asfaltenos no se realizó de manera directa, fracciones de asfaltenos fueron obtenidas a través de un montaje de HPLC preparativo variando las proporciones de THF, acetonitrilo y N-metil-Pirrolidona en la fase móvil y luego cada fracción fue introducida en la fuente de ionización APCI del espectrómetro de masas de trampa de iones. La Figura 18 muestra el espectro de masas obtenido para una de las fracciones de asfaleno estudiadas por los autores y que representa el comportamiento general obtenido en todos los casos; en ella podemos diferenciar tres zonas, la primera de ellas que corresponde a los compuestos de menor tamaño (línea roja) con relaciones m/z cercanas a 140, luego la zona intermedia en donde se encuentra la mayoría de los constituyentes de la mezcla (línea morada) con una relación m/z cercana a 510 y finalmente la región que corresponde a los compuestos de mayor tamaño (línea verde) con relaciones m/z de hasta 1090.

Por otro lado la Figura 19, contiene una representación gráfica que esboza la distribución de masas moleculares (MWD del inglés Molecular Weight Distribution) para cada fracción de asfaltenos obtenida y analizada por la misma técnica. Podemos observar, que el límite superior de la MWD (de mayor masa molecular) varía entre $m/z=$

(800 – 1100) para todas las fracciones, pero lo más resaltante de esta Figura es que no se observa una tendencia hacia la presencia de mayores masas para las fracciones que eluyen más tarde (desde P1 hasta V4), lo que según los autores, es indicativo de que los asfaltenos no se están separando por su tamaño sino mas bien, por su polaridad. Mientras que tanto el límite inferior como el centro de la distribución es similar para la mayoría de las fracciones.

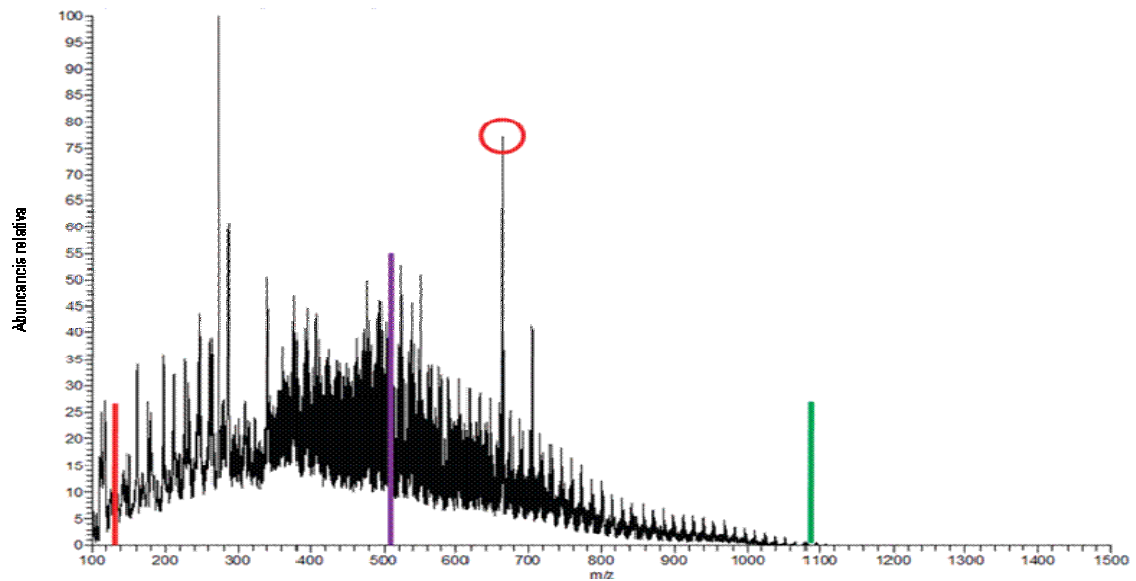


Figura 18. Espectro de masas obtenido con APCI para fracción de asfaltenos provenientes de crudo mexicano. La línea roja cercana a $m/z = 140$ representa el extremo inferior de la MWD, la línea morada cercana a $m/z = 510$ denota el centro y la línea verde cercana a $m/z = 1090$ indica el extremo más pesado. El círculo rojo denota una contaminación ocasionada por la degradación de la fase estacionaria⁴⁵

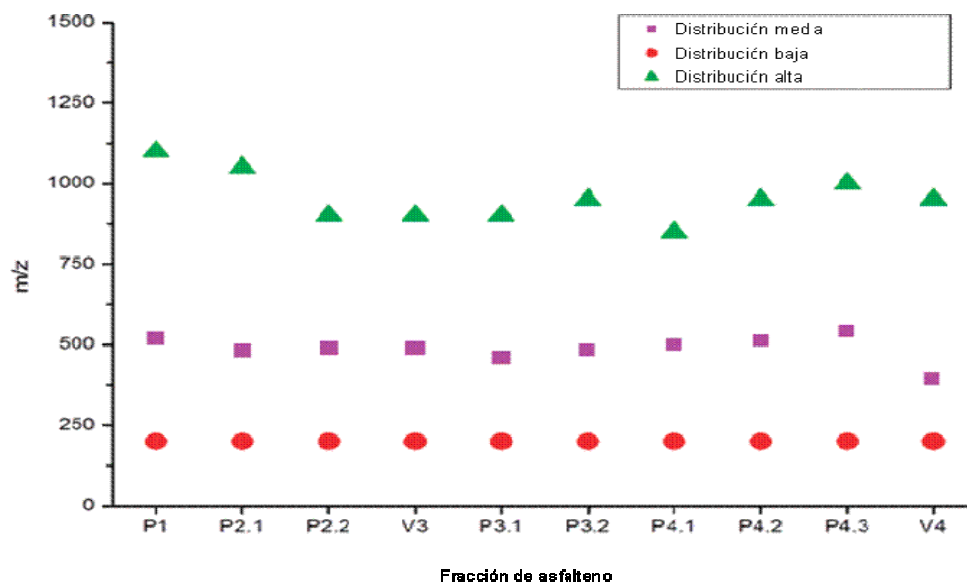


Figura 19. Distribución de masas moleculares (MWD) para cada fracción con el inicio (rojo), promedio (morado) y fin (verde) de la distribución para cada fracción⁴⁵

En nuestro trabajo, nosotros utilizaremos esta técnica a fin de establecer diferencias o similitudes entre las masas moleculares de los asfaltos y sus fracciones o en su tamaño molecular.

C.1.1.3.8 Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC del inglés Size-exclusion Chromatography)

La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) es un tipo de cromatografía líquida, que ha sido ampliamente utilizada en la determinación de la distribución de masas moleculares de mezclas complejas con un amplio rango de tamaños moleculares. Este tipo de cromatografía utiliza como principio de separación el volumen hidrodinámico, es decir, el espacio que ocupa una molécula particular cuando se encuentra en solución y a diferencia de otros tipos de cromatografía, no existe ningún tipo de interacción entre la fase estacionaria y el analito. Las moléculas mas grandes son excluidas con mayor rapidez del lecho empaquetado y son las primeras que eluyen en el volumen muerto mientras que las moléculas más pequeñas penetran en los poros

en diverso grado, en función de su tamaño, siendo las más pequeñas las que más se difunden en la estructura del poro y las últimas en salir.

Las diferentes fases móviles pueden afectar la retención debido a los cambios de tamaño en disolución del analito correspondiente. Considerando lo antes expuesto, resulta claro que uno de las principales inconvenientes que se presentan durante la caracterización de asfaltenos a través de esta técnica, es la selección de la fase móvil; aquellos solventes que promuevan el fenómeno de agregación de los asfaltenos serán inadecuados para el análisis. Los asfaltenos se agregan en todos los disolventes polares y no polares ensayados hasta ahora pero la selección de solventes polares evita que el asfalteno se adsorba en la fase estacionaria.

Otro aspecto a considerar en la interpretación de los resultados obtenidos por esta herramienta analítica, es que las curvas de calibración utilizadas en la determinación de las masas moleculares son elaboradas con polímeros de masas moleculares conocidas tipo poliestireno y éstas especies no tienen similitudes estructurales ni se comportan igual a los asfaltenos, lo que representa una limitante en el análisis. A pesar de estos inconvenientes, son varios los investigadores que han utilizado este análisis en el estudio de asfaltenos^{46,47} reportando valores promedios obtenidos a partir de una curva con distribución gaussiana producto de la contribución de las masas moleculares de todas las moléculas que constituyen la fracción de asfaltenos.

Trejo F. y colaboradores⁴⁷ hidrotrataron un crudo Maya a diferentes condiciones de severidad y precipitaron los asfaltenos partiendo de los productos hidrotratados. Los asfaltenos así obtenidos fueron caracterizados por SEC para evaluar las diferencias en la distribución de masas moleculares. La Figura 20 muestra los cromatogramas obtenidos en las diferentes condiciones de hidrotratamiento utilizadas pudiéndose notar el efecto en las distribuciones de masas moleculares por cambios en la presión (A), temperatura (B) y velocidad espacial (C).

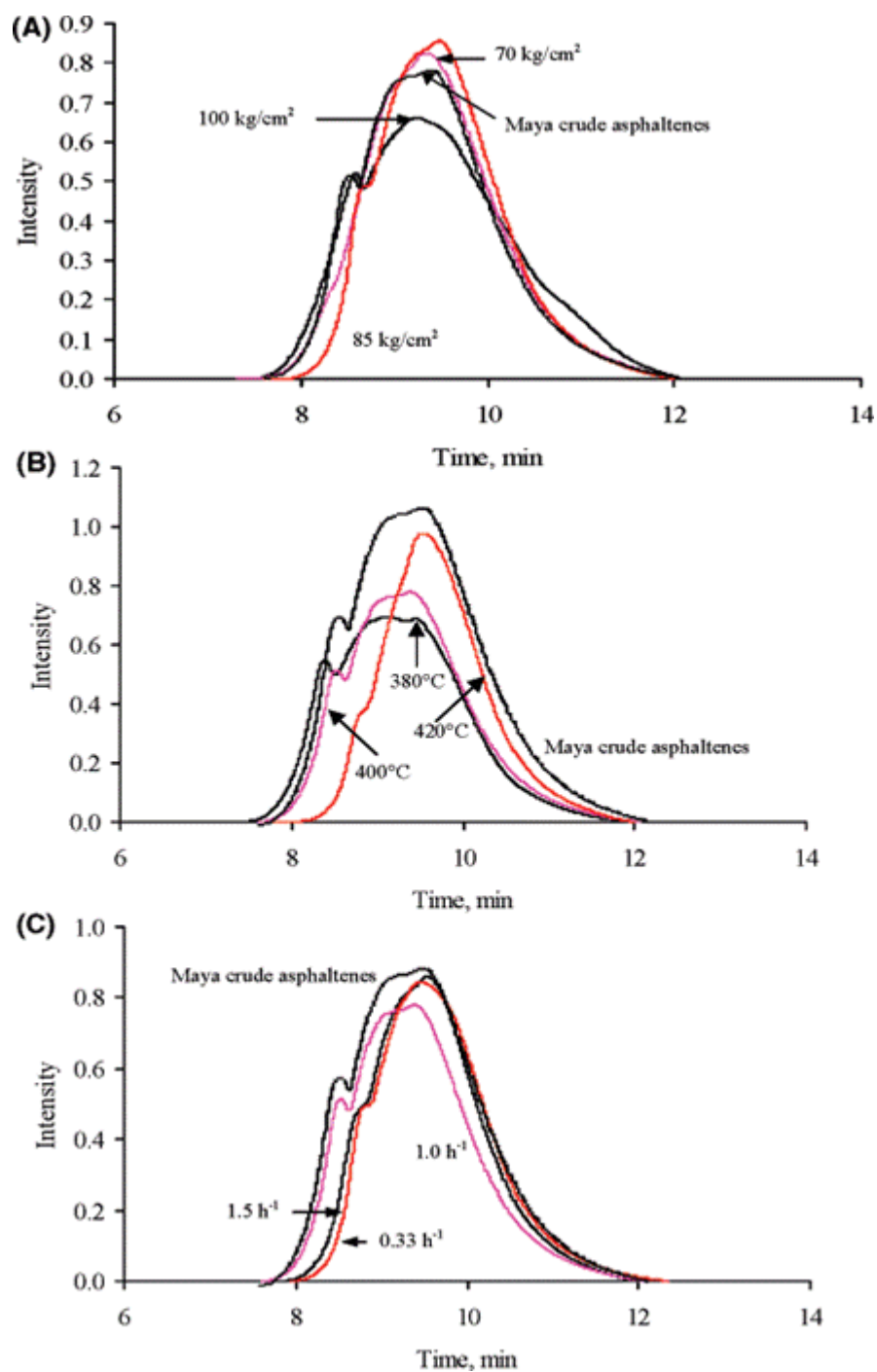


Figura 20. Perfiles SEC en THF para asfaltenos provenientes de productos hidrotratados de un crudo Maya. (A) Efecto de la presión, (B) Efecto de la Temperatura y (C) efecto de la velocidad espacial⁴⁷

Según los autores, no se observaron variaciones en las distribuciones de masas moleculares para los asfaltenos obtenidos partiendo de los productos de reacción cuando se realizaron cambios en la presión o en la velocidad espacial durante el proceso de hidrotratamiento (Figuras 20A y 20C respectivamente). El cambio principal se presentó al variar la temperatura, con diferencias significativas entre las MWD obtenidas a las diferentes temperaturas ensayadas (Figura 20B).

Los investigadores sugieren que estas diferencias son consecuencia de una disminución en los componentes de altas masas moleculares producto del proceso de hidrogenación que ocurre predominantemente a bajas temperaturas y de reacciones de craqueo que son favorecidas a altas temperaturas; ambos tipos de reacciones son dependientes de la naturaleza de la alimentación, el catalizador y las condiciones de reacción. Además los autores suponen que el cambio en la proporción de los picos podría ser evidencia de cambios estructurales en los asfaltenos a causa del proceso de conversión.

En este trabajo y para propósitos de caracterización, esta técnica será utilizada para establecer similitudes o diferencias entre las fracciones relacionadas con la hipótesis de este trabajo.

C.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

C.2.1 Materiales

Los asfaltenos utilizados en este trabajo se obtuvieron del residuo de vacío 489⁺ producto de la destilación Potstill (ASTM D 5236)⁴⁸ del crudo extrapesado Carabobo.

C.2.2 Reactivos y solventes

Los reactivos y solventes utilizados para el fraccionamiento de los asfaltenos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Reactivos y solventes utilizados

Reactivo	Pureza (%)	Casa comercial
Tolueno	99,7	Sigma - Aldrich
Ciclohexano	99,9	Sigma - Aldrich
n-heptano	99,3	Merck
Cumeno	98,0	Sigma - Aldrich
p-nitrofenol	99,5	Fluka Analytical
Cloroformo	99,9	Fisher Scientific
Hidróxido de sodio	99,0	Riedel - delHaën

C.2.3 Separación de los asfaltenos y resinas del residuo de vacío Carabobo (RVC) y su posterior fraccionamiento con ciclohexano

Para llevar a cabo la separación de los asfaltenos y las resinas del RVC, este fue calentado a una temperatura de aproximadamente 70 °C y dispersado en tolueno con agitación constante, utilizando una relación 1:1 en volumen, hasta obtener una mezcla homogénea del residuo y el tolueno. Posteriormente se adicionó el n-heptano en una relación de volumen 20:1. La mezcla resultante se agitó por 24h y se dejó en reposo por tres días. El precipitado así obtenido, corresponde a la co-precipitación de los asfaltenos con las resinas.

Con el fin de separar las resinas que co-precipitan con los asfaltenos y que también constituyen una fracción de interés en este trabajo, la mezcla se filtró y el sólido resultante fue lavado con n-heptano caliente en un sistema tipo Soxhlet hasta que la apariencia del solvente resultó muy clara (sin coloración); este proceso llevó al menos 5 días. El sólido resultante correspondiente a los asfaltenos, se secó al vacío durante 24 horas, mientras que las resinas en solución, se obtuvieron por destilación a presión reducida del n-heptano. Este procedimiento se llevó a cabo para cada extracción de resinas y/o asfaltenos que fue necesaria.

Para la obtención de las fracciones de asfalto solubles e insolubles en ciclohexano, los asfaltenos se trataron con ciclohexano caliente en un sistema tipo Soxhlet hasta que la apariencia del solvente resultó muy clara (sin coloración); este proceso llevó al menos 8 días. El sólido resultante corresponde a los asfaltenos insolubles en ciclohexano mientras que la fracción soluble se obtuvo luego de la destilación a presión reducida del ciclohexano.

El esquema mostrado en la Figura 21 resume el procedimiento descrito previamente.

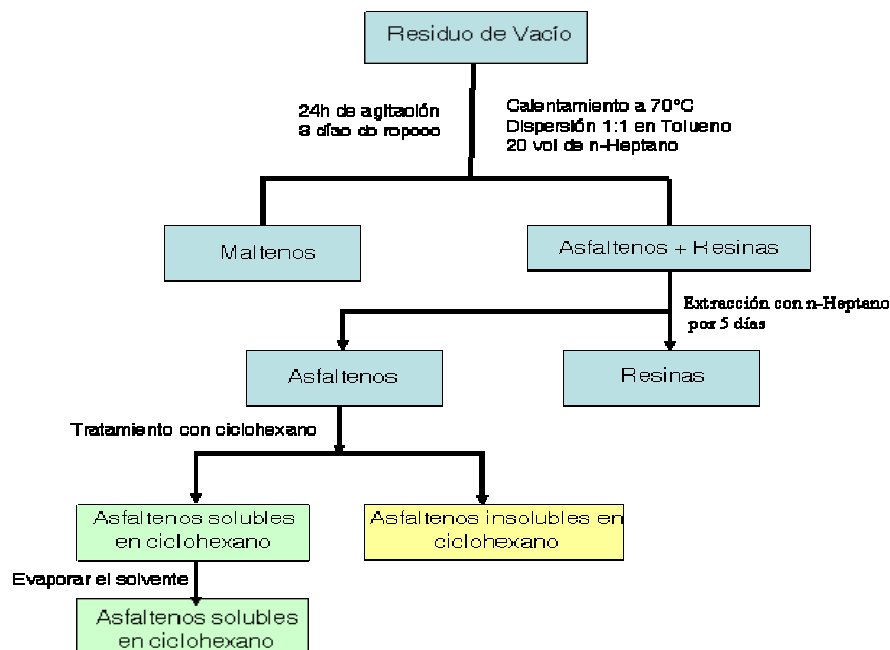


Figura 21. Esquema de separación de asfaltenos y resinas y fraccionamiento en solubles e insolubles en ciclohexano

C.2.4 Fraccionamiento con p-nitrofenol (PNF) para la obtención de las fracciones A₁, A₂ y compuestos atrapados (CA)

Para la obtención de las fracciones A₁, A₂ y compuestos atrapados (CA) se utilizó el método de fraccionamiento con p-nitrofenol (PNF) basado en la metodología reportada por Acevedo y colaboradores¹¹ en el año 2001. La Figura 22 esquematiza el procedimiento descrito a continuación.

Se preparó una solución de 8000 ppm de asfaltenos en cumeno saturado con PNF. La mezcla resultante se llevó a reflujo por tres días, con el fin de separar las fracciones A₁ y A₂. La mezcla resultante se centrifugó, obteniéndose la fracción A₁ insoluble en cumeno y la fracción A₂ soluble en cumeno, ambas acomplejadas con PNF. El cumeno presente en la fracción A₂ fue destilado a presión reducida. Seguidamente, ambas fracciones se disolvieron en cloroformo y fueron extraídas con

NaOH al 5% utilizando un embudo de separación con el fin de eliminar el PNF como fenolato de sodio. La mezcla fue centrifugada para facilitar la separación de fases. Este procedimiento se repitió todas las veces necesarias hasta que la coloración amarilla presente en la fase acuosa desapareció completamente.

Culminadas las extracciones, la fase orgánica se lavó varias veces con agua para eliminar el NaOH remanente, luego con HCl diluido hasta pH neutro y finalmente con agua. El cloroformo fue destilado a presión reducida.

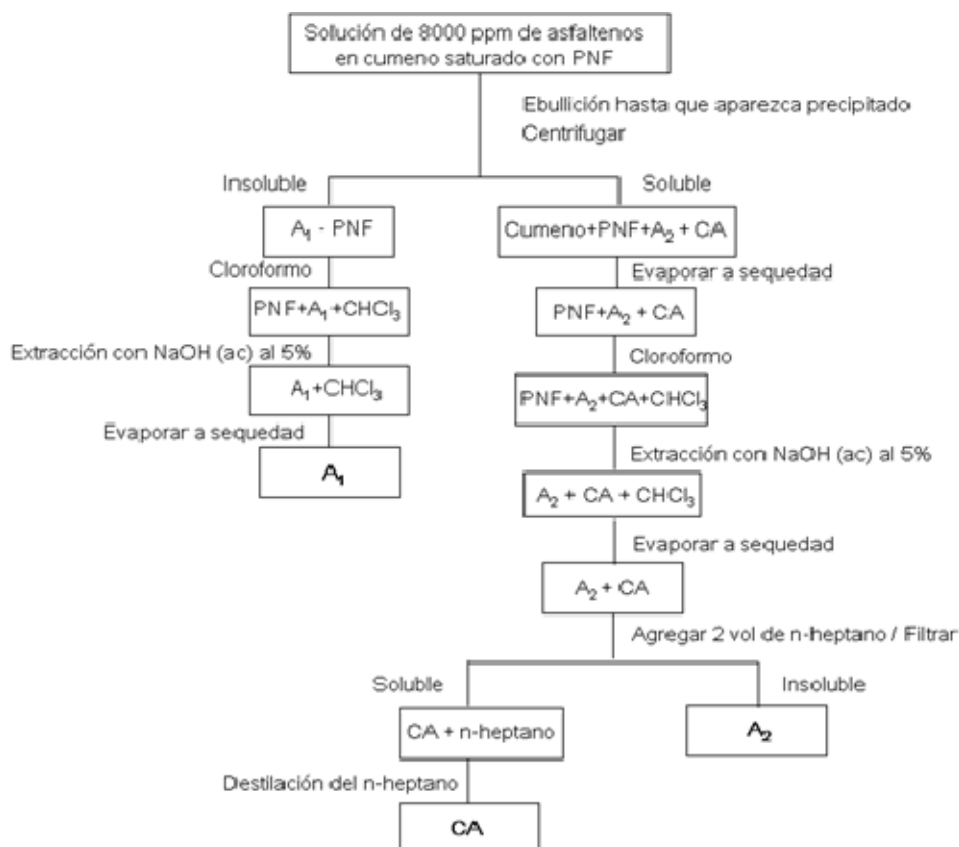


Figura 22. Fraccionamiento con PNF

Durante el fraccionamiento de los asfaltenos con p-nitrofenol, la fracción de compuestos atrapados se obtuvo en conjunto con A_2 . De manera que para extraerlos, la fracción A_2 se disolvió en la mínima cantidad de cloroformo y se procedió a agregar 2 volúmenes de n-heptano. La mezcla se colocó en agitación mecánica por 6 horas y la

solución resultante se filtró. El sólido obtenido corresponde a la fracción A₂ mientras que en solución se encuentran los CA, el n-heptano fue eliminado por destilación a presión reducida. Todas las fracciones se secaron al vacío y se almacenaron en atmósfera inerte. (Ver Figura 22).

C.2.5 Caracterización de los asfaltenos provenientes del RVC y sus fracciones

Los asfaltenos provenientes del RVC y sus fracciones fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

C.2.5.1 Resonancia Magnética Nuclear ¹³C-RMN y ¹H-RMN

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C de las muestras se obtuvieron con un espectrómetro Bruker de 400 MHz, equipado con una Consola Avance 400, operando a las frecuencias de 400 y 100 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Las muestras fueron analizadas en tubos de RMN de borosilicato de 10 mm de diámetro, en una sonda Dual ¹H/¹³C/X.

En el caso del análisis de ¹³C-RMN se prepararon soluciones de 100 mg de la muestra en 2 mL de cloroformo deuterado (CDCl₃), y como agente relajante se utilizó acetilacetato de cromo (III), mientras que para los ensayos de ¹H-RMN el solvente utilizado fue diclorometano deuterado (CD₂Cl₂) y las soluciones se prepararon utilizando 20 mg de la muestra en 2 mL del solvente.

C.2.5.2 Análisis Elemental (AE)

La determinación del porcentaje elemental de carbono, hidrógeno y azufre se realizó en un analizador elemental marca LECO CHNS-932. Se utilizó Helio como gas de arrastre, utilizando un reactor de oxidación con un relleno de CuO actuando como agente reductor y Cu como agente oxidante. El equipo está provisto de un detector IR para C, H y S y se alcanzaron temperaturas hasta 950°C.

C.2.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

El equipo utilizado para tomar los espectros fue un espectrómetro marca Perkin Elmer 1600. Se utilizó la técnica de película líquida en cloroformo sobre celdas de KBR.

C.2.5.4 Espectroscopía Ultravioleta (UV – Vis)

Los espectros de absorción se tomaron en un espectrómetro UV-visible marca Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz. Partiendo de soluciones de 25 ppm de la muestra en cloroformo (CHCl_3) entre (200 -700) nm

C.2.5.5 Contenido de Vanadio y Níquel

Para la determinación del contenido de vanadio y níquel se utilizó un espectrómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado marca VARIAN VISTA-PRO.

C.2.5.6 Destilación simulada (SIMDIS)

Para el análisis se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890N provisto de un detector con ionización a la llama (FID). Como estándar se utilizó una mezcla de parafinas que va desde C_5 hasta C_{100} . La data cromatográfica fue analizada con el software SimDist Expert v.8 de Separation Systems. Las metodologías utilizadas están descritas en las normas ASTM D 2887³⁵ y ASTM D 7169³⁶ según sea el caso. Para la ejecución de este ensayo, la muestra fue disuelta en disulfuro de carbono (CS_2), pesando aproximadamente 200mg de muestra y 12,5g de solvente.

C.2.5.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue realizado en un equipo TA Instrument. Para cada análisis se utilizaron entre 5-10 mg de muestra con N_2 como gas de arrastre a un flujo de 100 mL/min y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un rango de 50-1000°C.

C.2.5.8 Contenido de Carbón Conradson (CC)

La determinación del contenido de residuo de carbón se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D 4530⁴⁹ en un equipo TANAKA SCIENTIFIC modelo ACR-M3.

C.2.5.9 Densidad por densimetría digital

Las determinaciones de densidad, se llevaron a cabo en un equipo marca Anton Paar modelo DMA 4500 a 20°C que utiliza agua bidestilada y aire para llevar a cabo la calibración y cuenta con una precisión de $\pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$. Los ensayos se realizaron utilizando tolueno y cloroformo como disolventes.

C.2.5.10 Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS)

El análisis de HPLC – MS fue llevado a cabo en un cromatógrafo líquido marca Thermo Scientific modelo Surveyor provisto de un detector UV- visible con arreglo de diodos acoplado a un espectrómetro de masas modelo LCQ Fleet (EMS) que utiliza una interfase APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization). Para ello se utilizó como fase estacionaria una columna PL gel MIXED marca Varian con un rango lineal de $M_w = 200 - 400000$ y dimensiones de 300 x 7,5m y cloroformo como fase móvil.

C.2.5.11 Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo líquido marca Thermo Scientific modelo Surveyor provisto de un detector de índice de refracción. Para ello se utilizó cloroformo como fase móvil con un flujo de 1mL/min y como fase estacionaria una columna PL gel MIXED marca Varian con un rango lineal de $M_w = 200 - 400000$ y dimensiones de 300 x 7,5m.

C.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

C.3.1 Hipótesis estructural

Proponer estructuras para las moléculas de asfalto consistentes con sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento en el seno del crudo ha sido un reto para la ciencia y un tema que ha cobrado el interés de muchos investigadores. En el pasado se plantearon hipótesis que permitieron proponer el modelo tipo archipiélago que para la época resultaba coherente con los resultados experimentales, pero que en la actualidad no permite explicar por qué existen diferencias tan grandes en solubilidad^{30,41} (independientemente del origen de las fracciones Ayacucho⁴¹, Boscán³⁰, Carabobo) entre fracciones como A₁ y A₂ cuando por ejemplo, sus masas moleculares son prácticamente idénticas¹³ (resultados similares se encontraron en este trabajo ver sección C.3.3.9 y Capítulo II). Lo anterior es inconsistente con diferencias marcadas en estructura y al contrario sugiere que tales diferencias son pequeñas pero con un gran impacto en la solubilidad y en propiedades como por ejemplo punto de ebullición y densidad.

Para poder explicar en términos estructurales las pequeñas diferencias a las que nos referimos y que constituyen la hipótesis de este trabajo, debemos introducir la noción de cadenas cerradas y abiertas ilustradas en los modelos que se muestran en la Figura 23. Estos modelos representan dos moléculas con similitudes entre sus masas moleculares pero con diferencias muy marcadas en propiedades como punto de ebullición (PE), punto de fusión (PF) y densidad.

La presencia de fragmentos de este tipo formando parte de la arquitectura molecular del asfalto, con cadenas abierta presentes mayoritariamente en la fracción A₂, conduce a moléculas más volátiles, de mayor solubilidad, menor punto de fusión y menor densidad y a su vez justifica una mayor relación H/C para A₂ cuando se compara con A₁ en donde la presencia de cadenas cerradas es predominante.

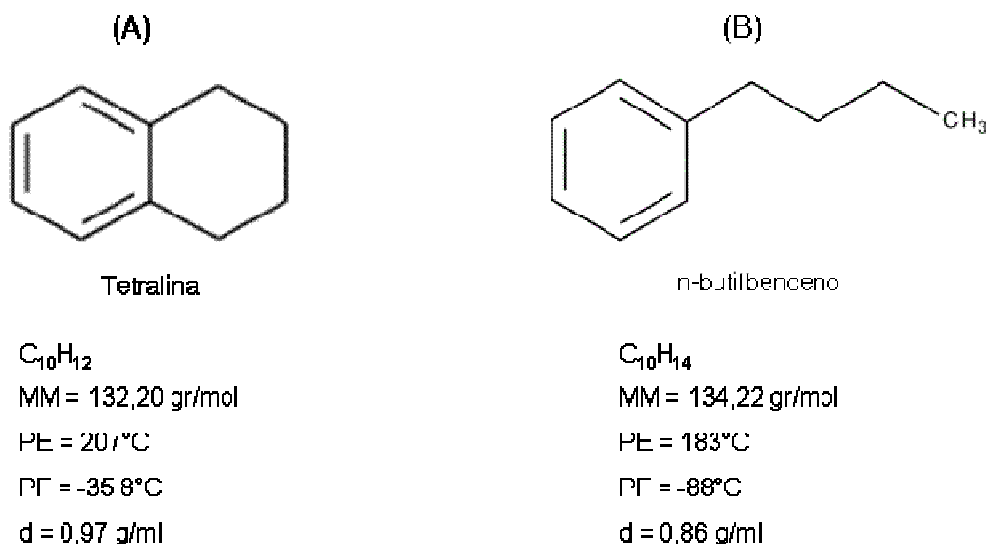


Figura 23. Modelos de moléculas de cadena cerrada (A) y de cadena abierta (B)

La interacción con el resto del crudo resulta favorable en presencia de cadenas abiertas presentes mayoritariamente en A_2 de manera que A_1 se mantiene en solución porque A_2 forma parte del nanoagregado.

Los resultados presentados en este trabajo están orientados a justificar la hipótesis planteada que resulta innovadora y contribuye al conocimiento estructural de los asfaltenos.

C.3.2 Obtención del residuo de vacío proveniente del crudo Carabobo

Los resultados obtenidos durante la destilación Potstill para la obtención del residuo de vacío se resumen en la Tabla 3. Como se observa, se obtuvieron 6057,2 g de residuo de vacío 489⁺ con una gravedad API de 1,1. Del balance en masa realizado se observa que un 33,8% (36,2% en volumen) de la muestra destila hasta 489°C mientras que 66,2% en masa (63,8% en volumen) corresponde a residuo de vacío 489⁺.

Tabla 3. Resultados del balance para la destilación Potstill del crudo Carabobo

Temperatura (°C)	% Masa acumulado		Masa del corte ^a (g)	Volumen del corte ^b (mL)	% Volumen acumulado		Gravedad °API ^c
IBP- 489	--	33,8	3099,8	3268,1	--	36,2	17,3
RES 489 ⁺	66,2	100,0	6057,2	5680,5	63,8	100,0	1,1

^a Partiendo de 9157 gr de crudo Carabobo, ^b Volumen obtenido partiendo de 9020,8 mL, ^c Determinada por la ASTM D 1298⁵⁰

En Figura 24 y Tabla 4, se presentan los resultados obtenidos por SIMDIS para el residuo de vacío 489⁺.

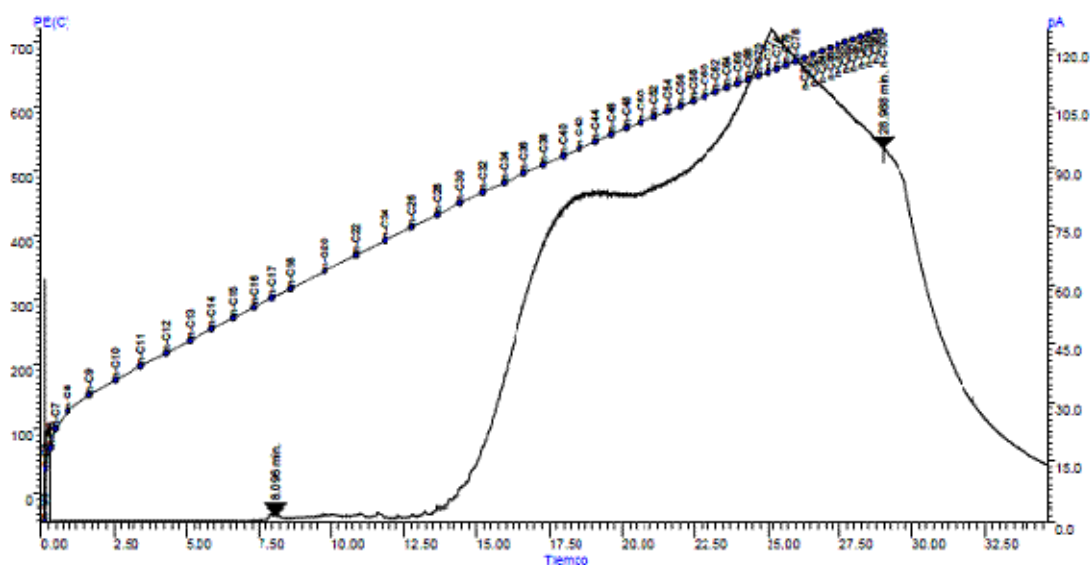


Figura 24. Cromatograma obtenido para el residuo de vacío Carabobo 489⁺

Se puede observar que sólo un 3% de la muestra destila a temperaturas por debajo de 489 °C encontrándose dentro del error del método (5%) y que probablemente estos componentes son los responsables de la pequeña señal que se perfila a los 8,096 min de destilación del residuo, para luego observar el comportamiento y distribución esperada para un residuo de este tipo.³⁸

Tabla 4. Porcentaje de rendimiento (%Off) y Puntos de ebullición correspondiente al residuo de vacío Carabobo 489⁺

<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>	<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>	<u>%Off</u>	<u>PE(C)</u>
IBP	444.3	24.00	589.2	48.00	665.8
1.00	464.4	25.00	593.1	49.00	668.9
2.00	479.9	26.00	596.9	50.00	671.7
3.00	489.8	27.00	600.7	51.00	674.3
4.00	497.4	28.00	604.6	52.00	677.5
5.00	503.3	29.00	608.4	53.00	680.9
6.00	508.7	30.00	612.1	54.00	683.8
7.00	513.9	31.00	615.7	55.00	686.7
8.00	518.8	32.00	619.4	56.00	689.7
9.00	523.6	33.00	622.9	57.00	692.4
10.00	528.4	34.00	626.3	58.00	694.8
11.00	533.1	35.00	629.5	59.00	698.0
12.00	537.6	36.00	632.6	60.00	701.1
13.00	542.0	37.00	635.6	61.00	703.8
14.00	546.5	38.00	638.6	62.00	706.5
15.00	551.1	39.00	641.6	63.00	709.5
16.00	555.7	40.00	644.5	64.00	712.7
17.00	560.1	41.00	647.3	65.00	715.9
18.00	564.5	42.00	649.9	66.00	718.8
19.00	568.7	43.00	652.4		
20.00	572.8	44.00	654.8		
21.00	576.9	45.00	657.0		
22.00	581.1	46.00	659.8		
23.00	585.2	47.00	662.7		

C.3.3 Fraccionamiento de los asfaltenos

La Tabla 5 muestra la composición de los asfaltenos del RVC en cuanto al contenido de las fracciones A₁, A₂ y compuestos atrapados, separados a través del fraccionamiento con p-nitrofenol (PNF).

Tabla 5. Rendimientos obtenidos durante el fraccionamiento con PNF

	(A ₁ ± 5) %	(A ₂ ± 5) %	(CA ± 5)%	% Pérdidas
Asfalteno del RVC	59	29	6	6

Con el objetivo de facilitar la separación de fases para eliminar el PNF de las fracciones A_1 y $(A_2 + CA)$ se utilizó la técnica de centrifugación que ayudó a disminuir considerablemente el tiempo de purificación de las muestras.

Durante el fraccionamiento por esta vía, se logró una recuperación de la muestra cercana al 94% como puede observarse en la Tabla 5.

El mecanismo para la separación por esta vía, parece ser la formación de puente de hidrógeno entre el PNF actuando como dador y un grupo funcional básico del asfalto como la piridina. La formación del par $A_1 - \text{PNF}$ o $A_2 - \text{PNF}$ conduce a dipolos y multipolos que a su vez conducen a la formación de multímeros. En el caso de A_2 las cadenas alifáticas abiertas son suficientes para mantener el multímero en solución. Con A_1 ello no es así y los multímeros floculan dando lugar a la precipitación del complejo. En vista que la presencia de A_2 es lo que permite la solubilización del asfalto en cumeno, luego de eliminar el PNF de A_1 , este no se disuelve ni en cumeno ni en tolueno, ni en otros disolventes aromáticos como xileno, benceno y etilbenceno (ver Capítulo II).

La Tabla 6 muestra los rendimientos obtenidos durante el fraccionamiento de los asfaltos del RVC por diferencias de solubilidad en ciclohexano. Este tipo de fraccionamiento se llevó a cabo con fines comparativos y porque inicialmente se planteó la posibilidad de extraer los compuestos atrapados partiendo de la fracción de asfaltos soluble en ciclohexano a través del esquema mostrado en la Figura 25. Esta metodología resultó muy efectiva y mucho menos laboriosa, sin embargo, con el objetivo de poder comparar los compuestos atrapados extraídos en este trabajo con los reportados en la literatura para otros crudos, se decidió obtener los CA a través del fraccionamiento con PNF como se describe en el apartado C.2.4 y se observa en la Figura 22.

Tabla 6. Rendimientos obtenidos durante el fraccionamiento con CHX

	(Solubles en CHX $\pm$ 5) %	(Insolubles en CHX 5) %
Asf alteno del RVC	39	61
Asfaleno proveniente del crudo Carabobo¹	40	60

¹ Resultados obtenidos por Juan Negrín⁵¹

Resultados similares en cuanto a los rendimientos en ciclohexano, fueron obtenidos por Negrín J.⁵¹ en su tesis doctoral, a pesar que en su trabajo los asfaltenos de origen provenían del crudo Carabobo y no del residuo de vacío como lo es en este caso.

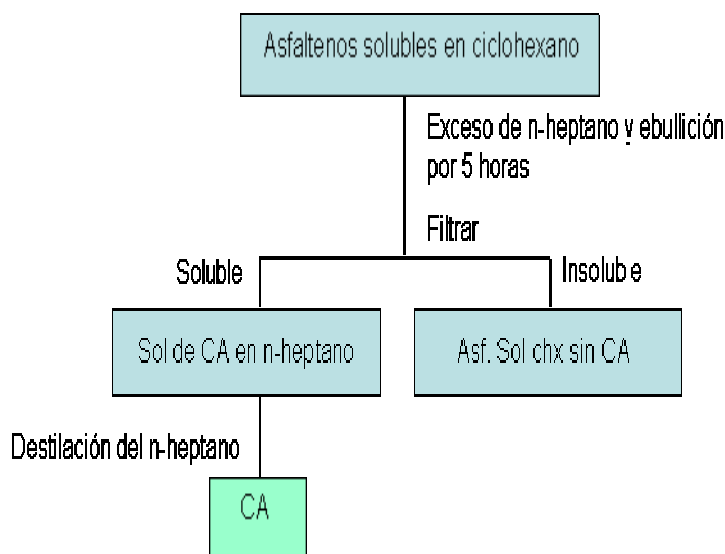


Figura 25. Procedimiento alternativo utilizado para obtener los CA a partir de la fracción de asfaltenos soluble en ciclohexano

C.3.4 Caracterización de los asfaltenos proveniente del RVC y sus fracciones

C.3.4.1 Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C (^{13}C -RMN)

La Figura 26 muestra los espectros de resonancia magnética nuclear ^{13}C del asfalto del RVC y sus fracciones A_1 y A_2 . La Figura 27, los obtenidos para las fracciones soluble (ASCHX) e insoluble en ciclohexano (AICHX) en conjunto con el obtenido para el asfalto del RVC y la Figura 28 los espectros de los compuestos atrapados, las resinas y los asfaltenos del RVC, con fines comparativos. En todos los casos la concentración utilizada fue similar.

En general, se observa la región aromática con una banda ancha entre en (100 - 160) ppm, la región alifática entre (0 - 70) ppm y una banda localizada a 77,6 ppm atribuida al cloroformo deuterado, solvente en el que se realizó el análisis; las integraciones de cada región se indican en la parte inferior de cada espectro.

En la Tabla 7 se encuentran los porcentajes de carbonos alifáticos y aromáticos para cada una de las muestras. El error de estas determinaciones se ha estimado en $\pm 2\%$ de modo que el porcentaje de carbono alifáticos, resulta ligeramente mayor en el caso de A_2 al compararlo con A_1 y con el asfalto de RVC y el de carbonos aromáticos menor.

Al observar las Figuras 26 y 27 se notan pequeñas pero significativas diferencias en los espectros obtenidos para cada una de las muestra tanto en la zona alifática como aromática. Aunque la concentración de las muestras es igual en todos los casos, ello no se refleja en la apariencia de los espectros donde para A_1 y AICHX las zonas alifáticas y aromáticas son apenas visibles. En estos casos, la adición de agente relajante no fue suficiente para mejorar el espectro. Es conocido⁵² que tales efectos son causados por la movilidad de la muestra en solución, en el caso de A_1 y de la fracción AICHX la presencia de anillos alifáticos o cadenas cerradas causan rigidez o baja movilidad en las estructuras que se observan en los espectros tomados.

Tabla 7. Porcentajes de carbonos alifáticos y aromáticos obtenidos para el asfalteno del RVC y sus fracciones

Muestra	% (C alifáticos ± 2)	%(C aromáticos ± 2)
Asf. del RVC	51	49
A ₁	49	51
A ₂	54	46
ASCHX	52	48
AICHX	50	50
Resinas	62	38
CA	61	39

La diferencia en abundancia según el tipo de átomo de carbono entre los asfaltenos del RVC, las resinas y los compuestos atrapados así como en sus espectros (Figura 28) resulta evidente.

Como era de esperarse, en el caso de los asfaltenos del RVC, el porcentaje de carbonos alifáticos resulta mucho menor que en el caso de las resinas y los compuestos atrapados, ambas fracciones una vez separadas del asfalteno, son altamente solubles en n-heptano lo que resulta concordante con la mayor abundancia en átomos de carbono del tipo alifático observada. En cuanto al porcentaje de átomos de carbono del tipo aromático, si bien evidentemente resultó mayor en el caso del asfalteno del RVC, se observa un porcentaje nada despreciable de átomos de carbono aromático para las resinas y los compuestos atrapados, (38 y 39% respectivamente). Considerando el error de la técnica, estos resultados podrían considerarse similares, pero sabemos que estructuralmente estas fracciones son diferentes. Recordemos que los CA se mantienen con los asfaltenos aún después de ser tratados con n-heptano caliente, como consecuencia de la capacidad de los asfaltenos para actuar como trampas moleculares, mientras que las resinas que coprecipitan con los asfaltenos son separadas por esta vía.

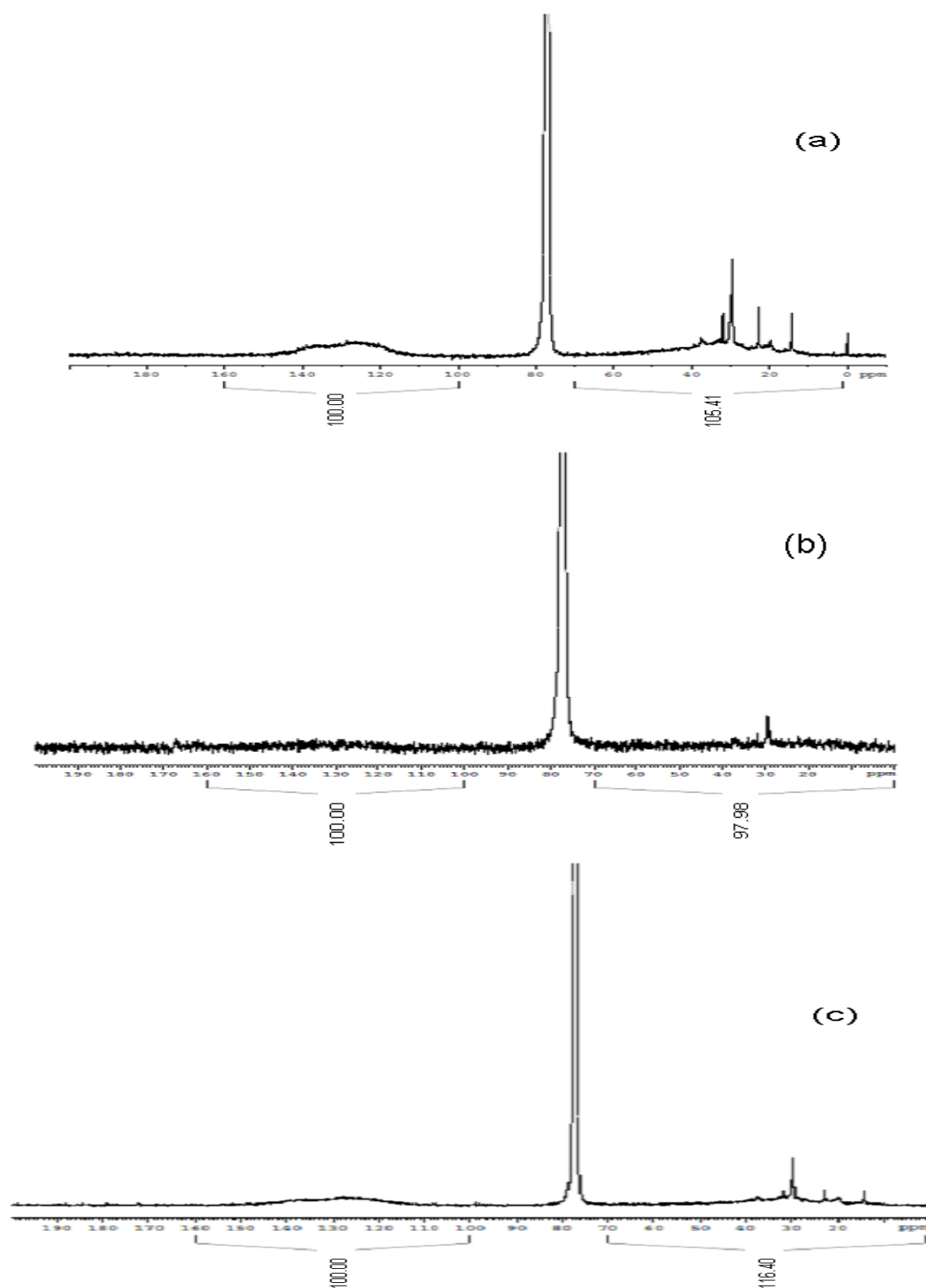


Figura 26. Espectros de ^{13}C -RMN para (a) Asfaltos del RVC, (b) A₁ (c) A₂

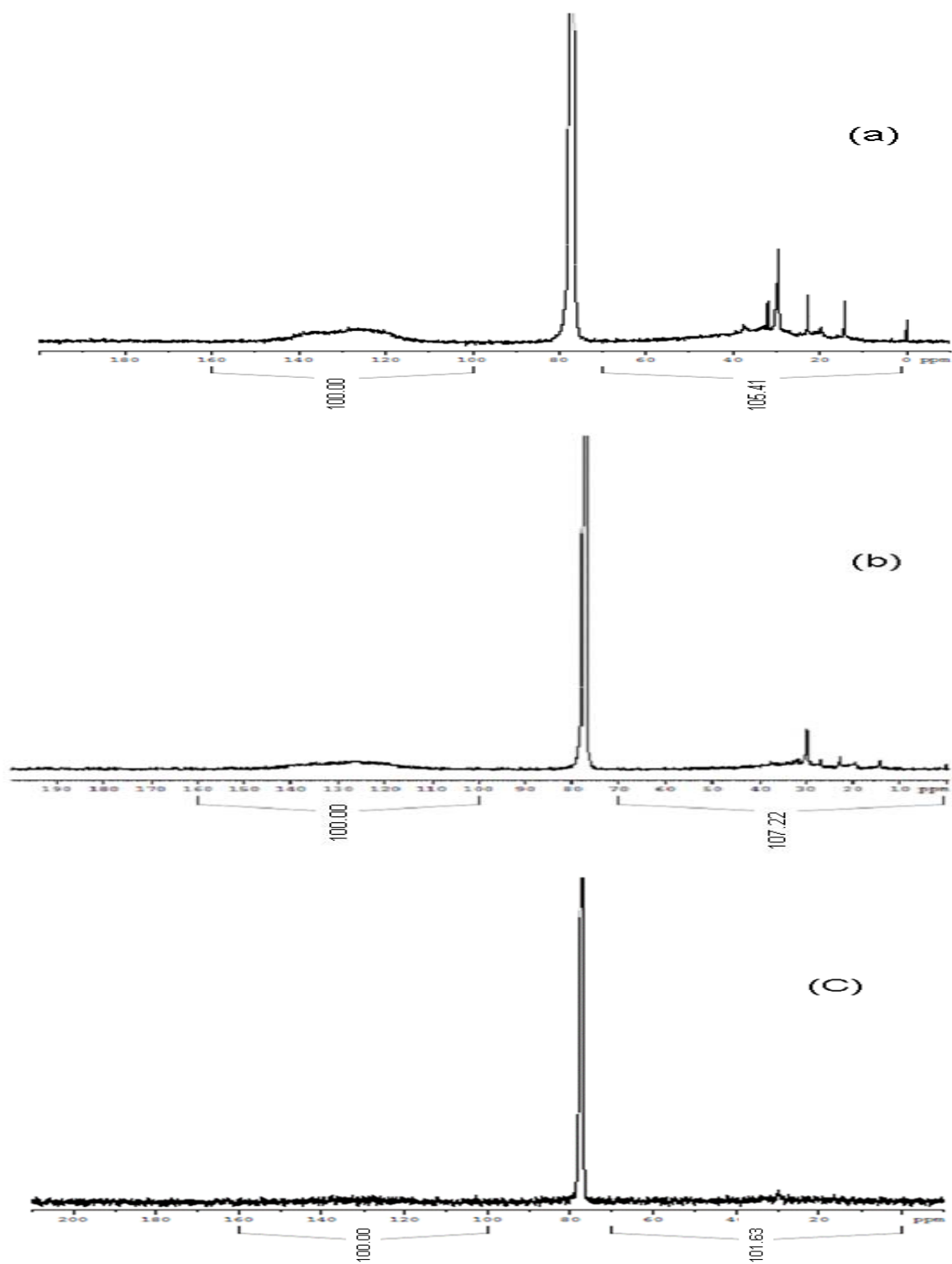


Figura 27. Espectros de ^{13}C -RMN para (a) Asfaltenos del RVC, (b) ASCHX y (c) AICHX

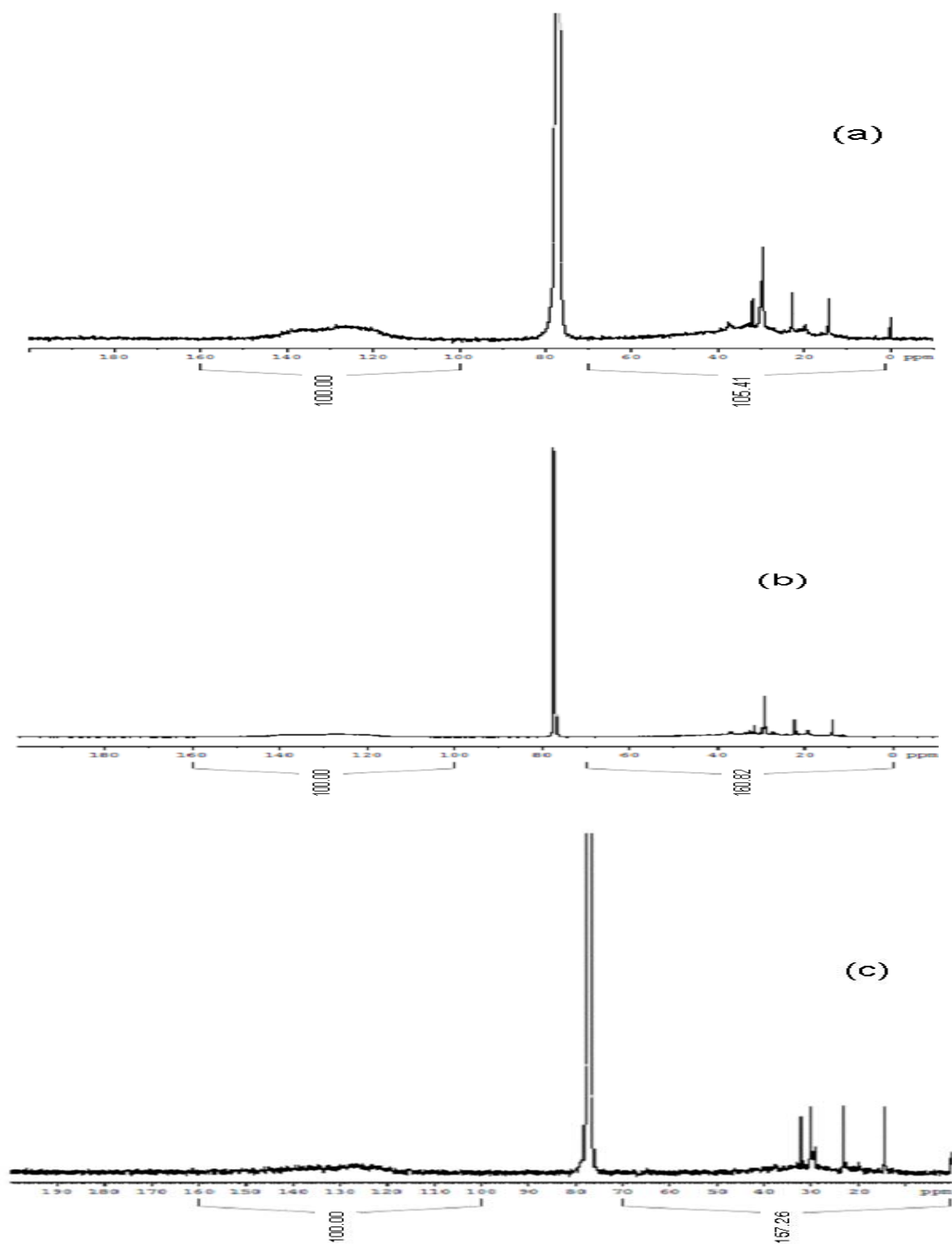


Figura 28. Espectros de ^{13}C -RMN para (a) Asfaltenos del RVC, (b) Resinas y (c) CA

C.3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear ^1H (^1H RMN)

La Figura 29 muestra los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H (^1H RMN) del asfalto del RVC y sus fracciones A_1 y A_2 . La Figura 30, los obtenidos para las fracciones soluble e insoluble en ciclohexano (CHX) junto con el obtenido para asfalto del RVC y la Figura 31 los espectros de los compuestos atrapados, las resinas y los asfaltos del RVC, con fines comparativos.

La Tabla 8 muestra los % de H unidos a carbonos aromáticos y alifáticos en cada caso, no observándose diferencias significativas entre las muestras estudiadas

Tabla 8. Porcentajes de átomos de hidrógeno unidos a carbonos aromáticos y alifáticos presentes en los asfaltos y sus fracciones

Muestra	% H alifáticos	% H aromáticos
Asf. delRVC	91	9
A_1	90	10
A_2	91	9
ASCHX	92	8
AICHX	91	9
Resinas	91	9
CA	91	9

En general, en los espectros se observan dos zonas claramente distinguibles (0 - 5) ppm la región correspondiente a los protones “alifáticos” y de (6 - 10) ppm la correspondiente a los protones “aromáticos”. Adicionalmente se observa una señal en

5,3 ppm atribuida al solvente utilizado (CD_2Cl_2), esta señal no fue incluida en el proceso de integración. En el caso del espectro obtenido para A_1 (Figura 29b) se pueden distinguir pequeñas señales características de trazas de PNF afectando ligeramente los valores correspondientes a los protones aromáticos en esta fracción.

La señal que aparece en 1,4 ppm en el caso de las fracciones solubles e insolubles en ciclohexano corresponde a la presencia de solvente remanente que no pudo ser retirado en su totalidad de la fracción (ver Figura 30b y 30c), afectando ligeramente los valores correspondientes a los protones alifáticos en estas fracciones. En la Figura 32 se muestra el espectro ^1H RMN del ciclohexano puro.

Los resultados del estudio ^1H -RMN no permitieron establecer similitudes o diferencias estructurales. Estos aspectos se irán estableciendo en la medida en que la caracterización se profundiza.

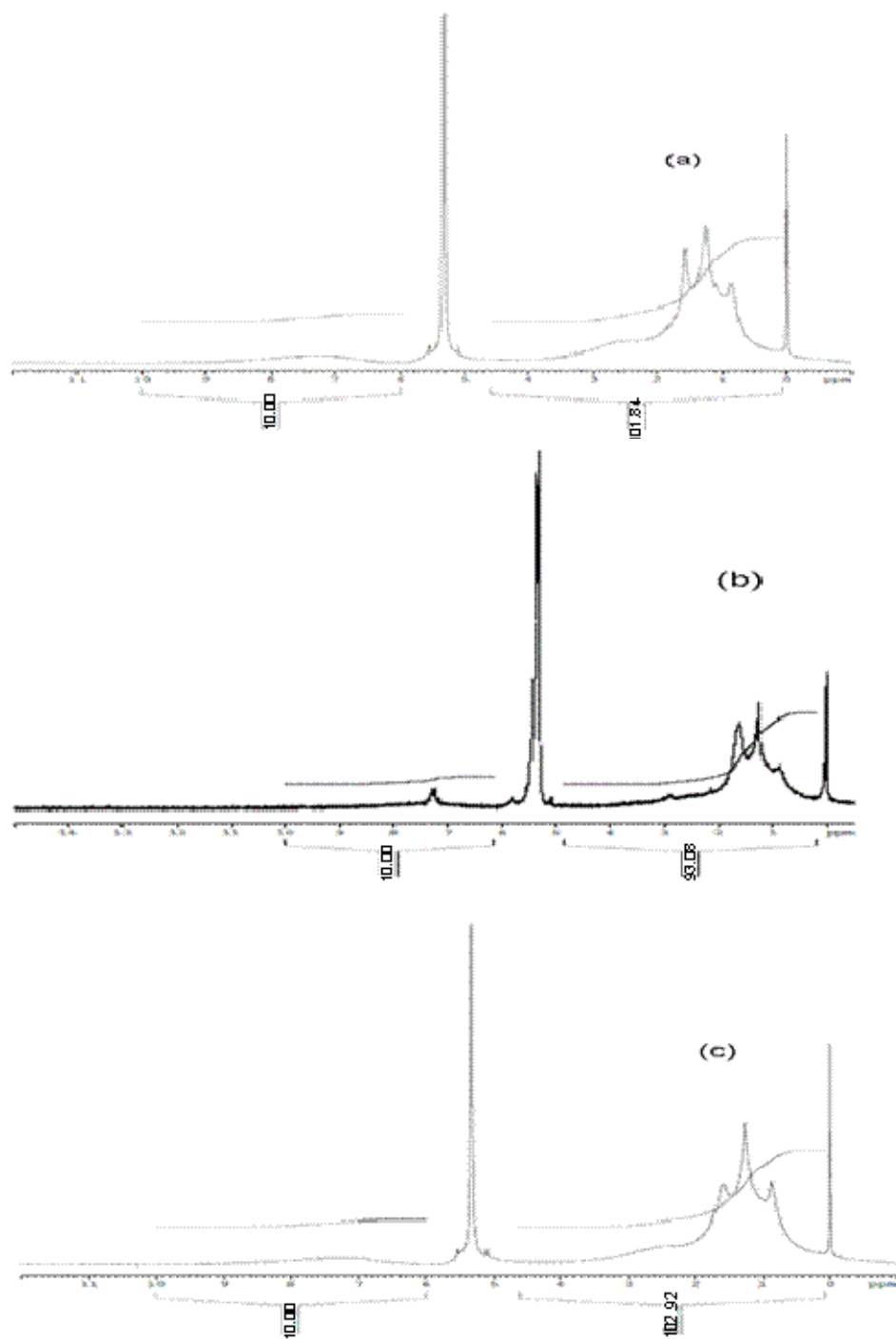


Figura 29. Espectros de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 para (a) Asfaltenos RVC, (b) A_1 (c) A_2

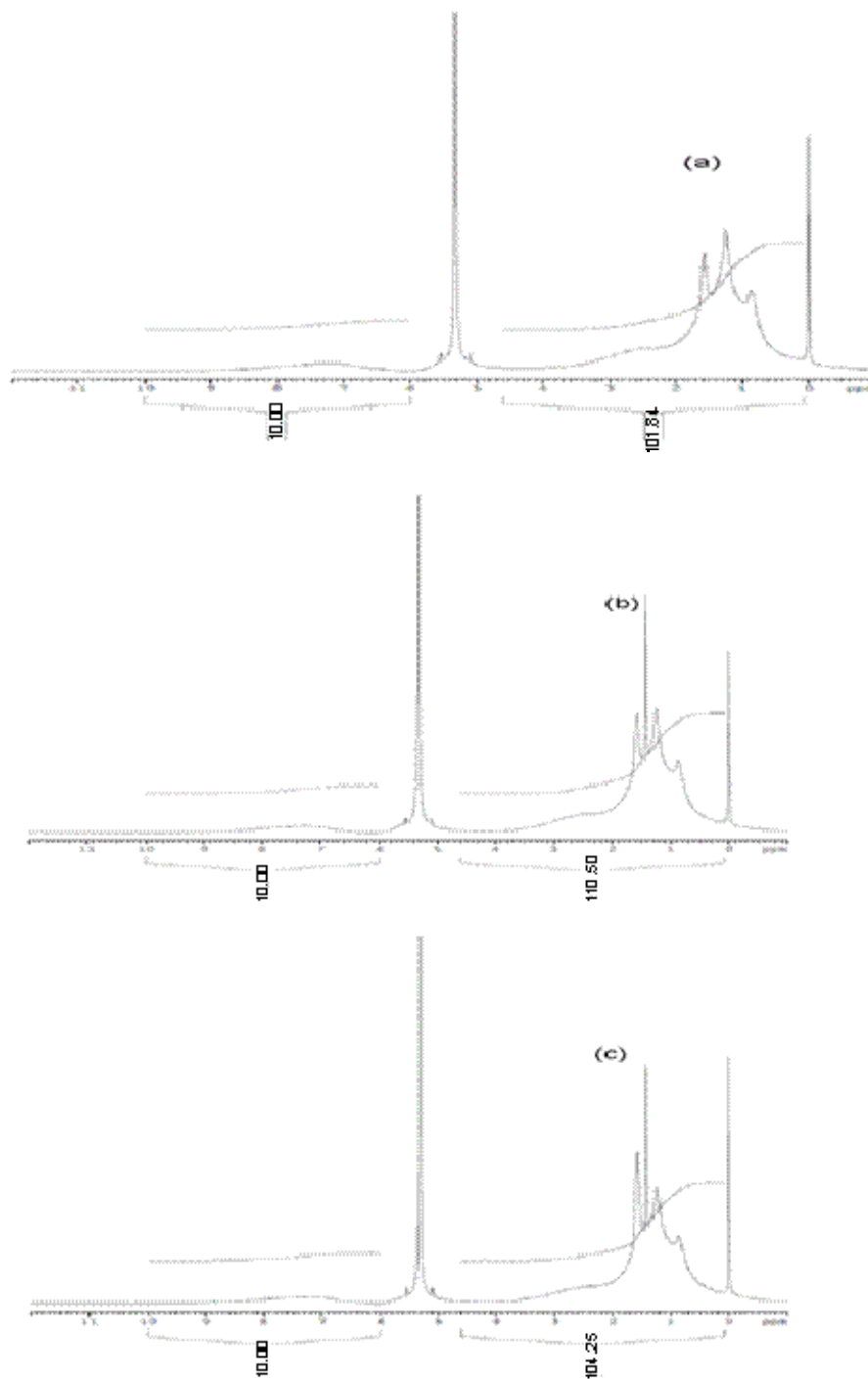


Figura 30. Espectros de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 para (a) Asfaltos RVCN, (b) ASCHX y (c) AICHX

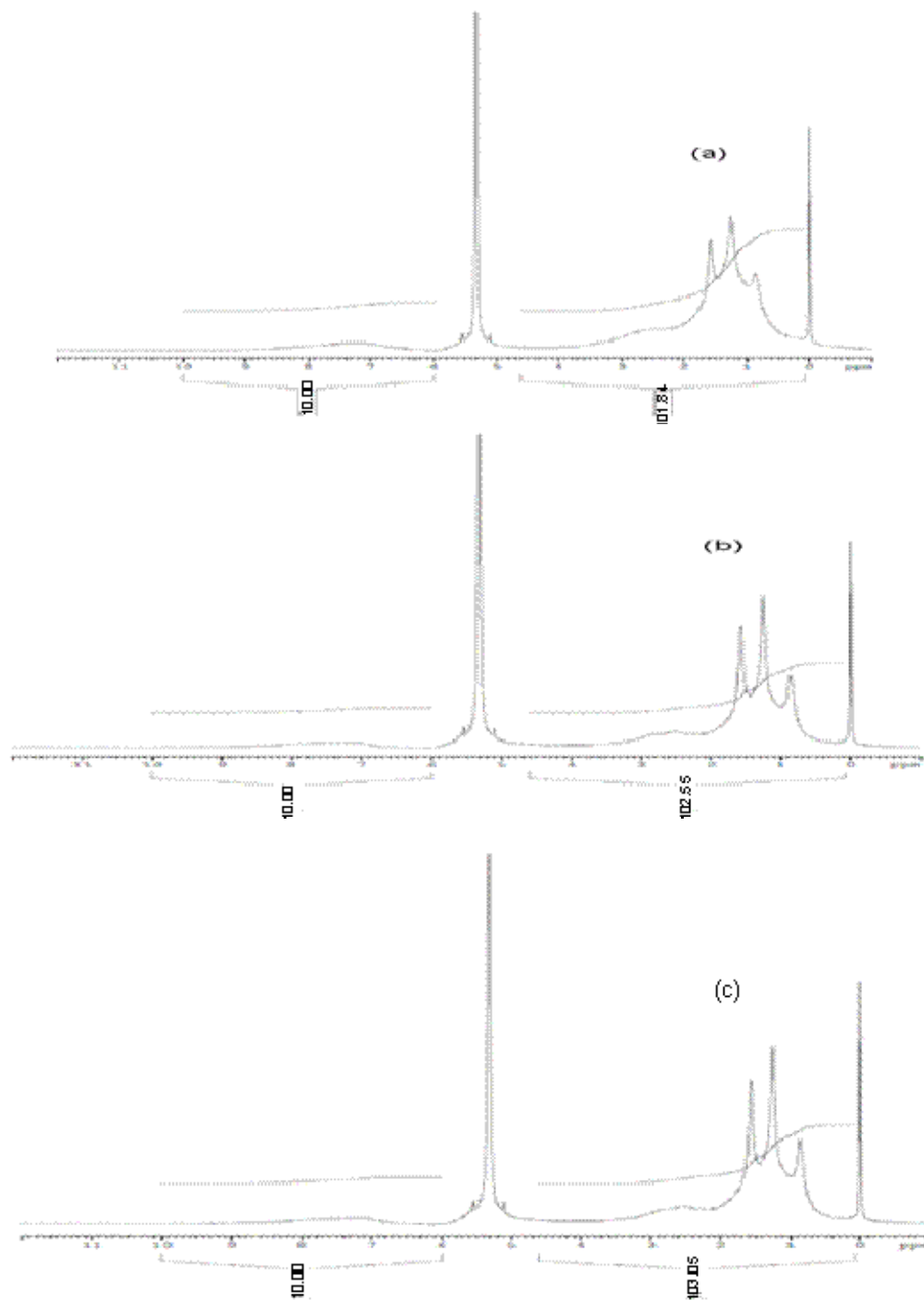


Figura 31. Espectros de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 para (a) Asfaltos RVCN, (b) CA y (c) Resinas

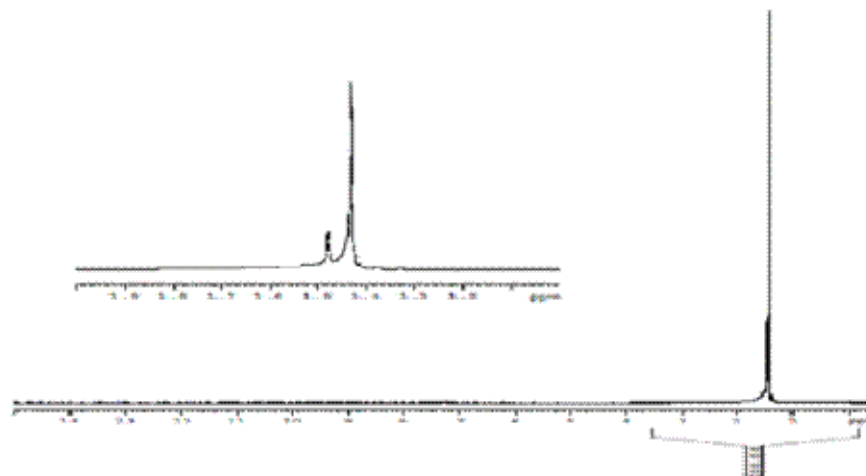


Figura 32. Espectros de ^1H -RMN para ciclohexano puro

C.3.4.3 Análisis Elemental (AE)

Los porcentajes totales de átomos de carbono, hidrógeno y azufre obtenidos por análisis elemental para las muestras en estudio son mostrados en la Tabla 9. Se incluyen con fines comparativos los resultados para muestras provenientes directamente del crudo Carabobo^{13,53} y para las resinas de los crudos Zuata⁵³ y Hamaca⁵³.

Los resultados expresan un mayor grado de instauración (DBE) en el caso de la fracción A_1 tanto para aquella obtenida partiendo del RVC como para la que se obtiene partiendo directamente del crudo, asociado a la presencia de cadenas cerradas mayoritariamente en A_1 con una relación H/C que sigue la siguiente tendencia en el caso de las muestras provenientes del RVC: $A_1 < \text{Asfalteno insoluble CHX} < \text{Asfalteno RVC} < \text{Asfalteno soluble en CHX} < A_2 < CA < \text{Resinas}$.

Al comparar las fracciones solubles e insolubles en CHX con el asfalteno del RVC vemos que la relación H/C resulta mayor en el caso de la fracción soluble, que a su vez es comparable con la obtenida para la fracción A_2 . Este aspecto confirma los resultados discutidos en C.3.2 (fraccionamiento de los asfaltenos), en relación a la posibilidad de obtener los compuestos atrapados partiendo de la fracción soluble en

CHX y es que pareciera que efectivamente así como los compuestos atrapados se separan junto con A₂ por el método de fraccionamiento con PNF, durante el fraccionamiento con ciclohexano, estas especies (CA) se mantienen junto con la fracción soluble en CHX.

Tabla 9. Porcentajes de elementos, relaciones atómicas respecto al carbono y DBE para las muestras provenientes del RVC, del crudo Carabobo^{13, 53} y para las resinas del crudo Zuata⁵³ y Hamaca⁵³

Muestra	% C	% H	% S	H/C	S/C	DBE ^a
Asf. del RVC	80,76	7,54	5,55	1,120	0,026	45
A ₁	81,15	7,33	5,34	1,084	0,025	47
A ₂	80,29	7,93	5,55	1,185	0,026	42
ASCHX	81,48	8,01	5,52	1,180	0,025	42
AICHX	80,98	7,53	5,30	1,116	0,024	45
CA	81,79	8,77	5,60	1,287	0,026	37
Resinas	82,00	8,87	4,74	1,298	0,022	36
Asfaltenos del Crudo Carabobo ¹³	81,23	7,72	5,50	1,140	0,025	44
A ₁ ¹³	80,74	6,88	5,19	1,023	0,024	50
A ₂ ¹³	80,60	7,40	4,92	1,102	0,023	46
CA ¹³	80,44	8,10	4,56	1,208	0,021	41
Resinas Crudo Carabobo ⁵³	82,1	9,9	4,1	1,45	0,01	29
Resinas Zuata ⁵³	83,1	10,1	1,1	1,46	0,02	28
Resinas Hamaca ⁵³	82,0	9,4	3,9	1,38	0,02	32

¹³ Acevedo S., Cordero J., Carrier H., Bouyssiere B. and Lobinski R., *Energy & Fuel*, 23, 842, (2009)

⁵³ Acevedo S., Méndez B., Rojas A., Rivas H., *Fuel*, 64, 1741, (1985)

^a Equivalentes de Dobles Enlaces (DBE del inglés Double-Bond Equivalent) por 100 átomos de Carbono

La relación H/C (1,287) resulta alta para los CA, al ser comparada con la obtenida para los asfaltenos (1,120) y muy cercana a la de las resinas (1,298), evidencia de menor número de insaturaciones.

Por otro lado, vemos que la relación H/C de las resinas (1,298) es mayor que la de los asfaltenos (1,120), resultados consistentes con su mayor afinidad en el seno del crudo.

Al comparar la relación H/C (alrededor de 1,4) de tres muestras de resinas provenientes de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco⁵³ (FPO) con la obtenida para las resinas provenientes del RVC (alrededor de 1,3), se encuentran valores más pequeños de DBE en todos los casos. Ello sugiere que durante la obtención del residuo de vacío una parte importante de las resinas fue evaporada y que ahora esa fracción, o bien contiene mas aromáticos o menos cadenas alifáticas abiertas.

En cuanto a la relación S/C los resultados no son muy diferentes entre las muestras provenientes del RVC excepto en el caso de las resinas en donde la relación S/C es menor.

Acevedo S. y colaboradores en el año 2009¹³ separaron los CA de los asfaltenos extraídos del crudo Cerro Negro (Carabobo) y reportaron una relación H/C para esta fracción de 1,208, relativamente más baja que la obtenida en este trabajo para la misma fracción (CA), proveniente del residuo de vacío 489⁺ (1,287). Estos resultados sugieren menos insaturaciones o más cadenas alifáticas abiertas en los CA provenientes del RVC.

La tendencia observada para la relación H/C en los dos casos, se resume como sigue:

1. Para las muestras provenientes del RVC:

$A_1 < \text{Asfalteno RVC} < A_2 < \text{CA} < \text{Resinas}$

2. Para las muestras provenientes Del CC^{13,53}

$A_1 < A_2 < \text{Asfalteno Crudo Carabobo} < \text{CA} < \text{Resinas}$

Como se ve, además de diferencias observadas con las resinas ya se están empezando a notar cambios en las fracciones según el origen de las muestras.

Los resultados del análisis elemental (Tabla 9) se correlacionan con el concepto discutido de la presencia de cadenas abiertas y cerradas en las moléculas de asfalteno. Una molécula de asfalteno de contenga más cadenas abiertas debe tener una relación

H/C mayor como sucede cuando comparamos entre sí las fracciones A_2 con A_1 ($H/C A_2 > H/C A_1$) y las fracciones ASCHX con AICHX ($H/C ASCHX > H/C AICHX$). Estas diferencias estructurales tienen un efecto en la solubilidad de las fracciones. En el Capítulo II del presente trabajo se revisará en detalle cómo estas pequeñas diferencias estructurales tienen un marcado efecto en la solubilidad de las fracciones, pero anticipando se esperaría que A_2 sea más soluble en solventes aromáticos que A_1 .

C.3.4.4 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Con el objetivo de conocer el tipo de grupos funcionales presentes en el asfalteno del RVC y sus fracciones, se utilizó la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La Figura 33, muestra los espectros FTIR obtenidos el asfalteno RVC, A_1 y A_2 , la Figura 34, los obtenidos para el asfalteno RVC, solubles e insolubles en CHX con fines comparativos y la Figura 35 compara el espectro del asfalteno RVC con el de las resinas y los compuestos atrapados.

En general, los espectros de IR de los asfaltenos y sus fracciones presentan las mismas bandas, por lo que la interpretación de los resultados será similar en todos los casos, entiéndase, asfalteno del RVC, A_1 , A_2 , ASCHX, AICHX. El espectro obtenido para las resinas resulta diferente al de las demás fracciones sobretodo si se observa la zona de huella digital desde aproximadamente $(1800 - 600) \text{ cm}^{-1}$ lo que se traduce en diferencias estructurales importantes entre esta fracción y los asfaltenos del RVC (ver Figura 35).

En todos los casos, se puede observar la presencia de las siguientes frecuencias de vibración:

- Bandas correspondientes a las frecuencias de estiramiento del enlace C-H alquílico de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ entre $(2800 - 3000) \text{ cm}^{-1}$.
- La frecuencia de deformación del enlace C-H de grupos metilos $-\text{CH}_3$ a 1373 cm^{-1} y metilenos $(-\text{CH}_2-)$ a 1457 cm^{-1} .

- Frecuencias de estiramiento del enlace C-H de aromáticos con poca intensidad en todas las muestras entre (3000 – 3057) cm^{-1} .
- La tensión de los enlaces C=C de los anillos aromáticos entre (1594 – 1601) cm^{-1} .
- La frecuencia de estiramiento del tipo C-O presentes en alcoholes, esterres, éteres y ácidos carboxílicos entre (1213 – 1217) cm^{-1} .
- La banda entre (1026 – 1031) cm^{-1} atribuida a vibraciones de grupos sulfóxidos
- La absorción correspondientes a las frecuencias vibracionales correspondientes a la sustitución de los anillos aromáticos monosustituídos se observa alrededor de 862 cm^{-1} , bisustituídos 809 cm^{-1} y tri y tetrasustituídos cercana a 755 cm^{-1} . En las resinas esta última banda no se observa por lo que se infiere la ausencia de núcleos aromáticos de este tipo.

En general, los espectros de FTIR no mostraron diferencias importantes en los grupos funcionales presentes en cada una de las muestras por lo desde el punto de vista estructural sólo se lograron establecer diferencias entre las resinas y las demás fracciones.

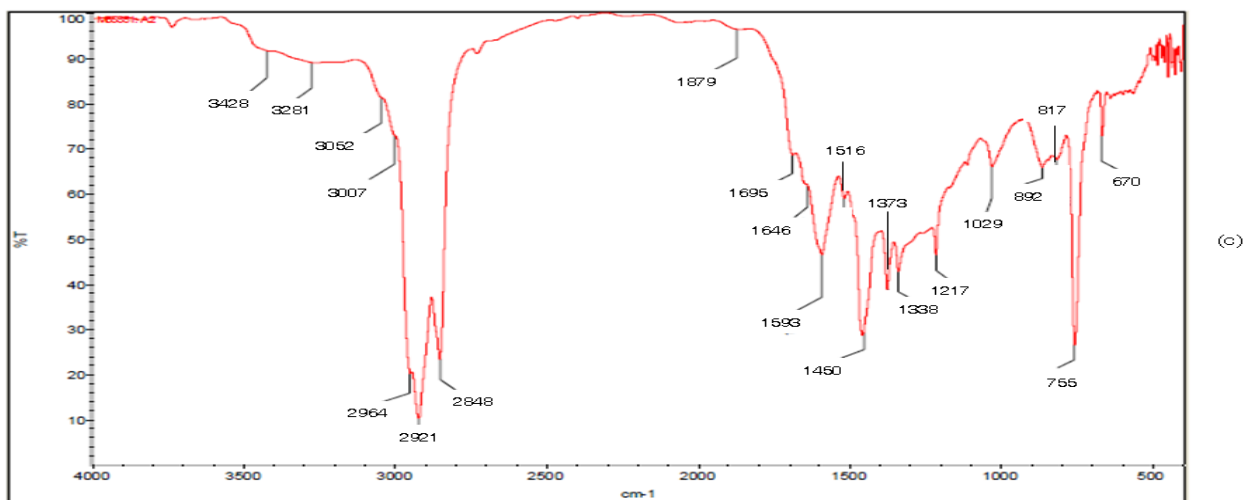
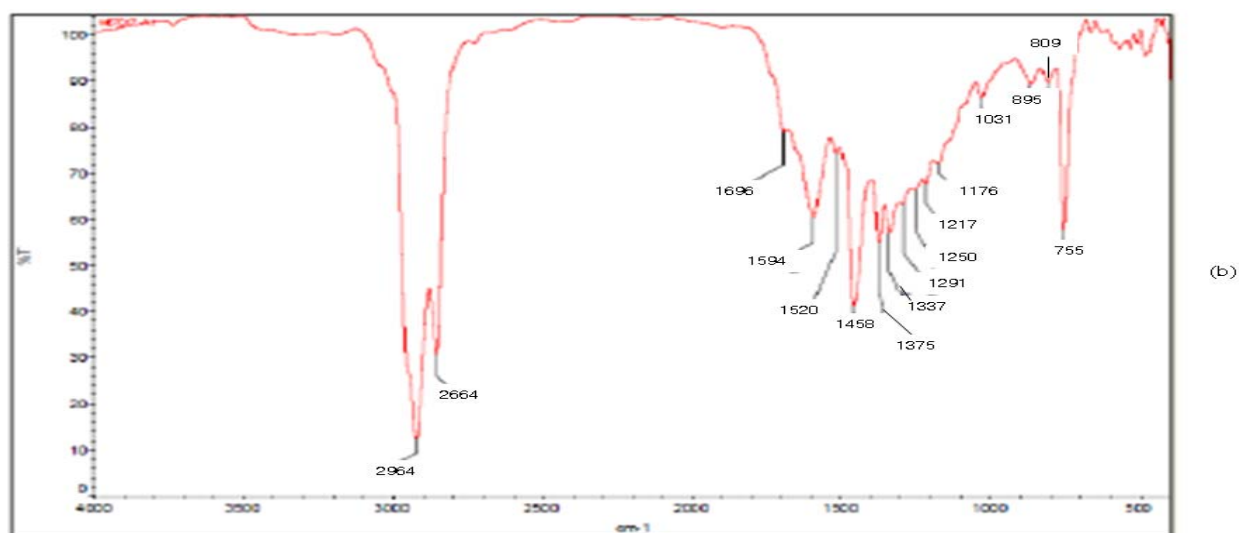
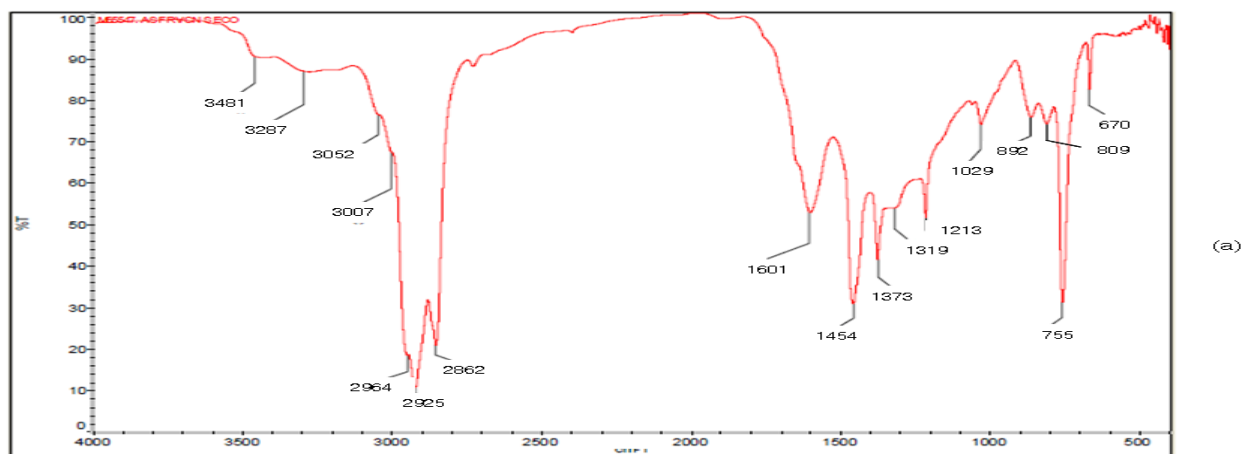
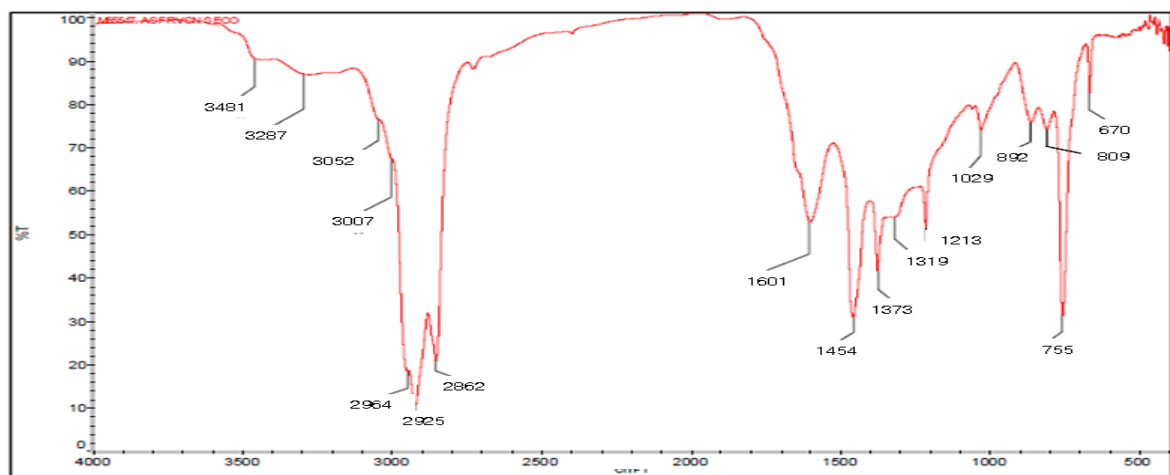
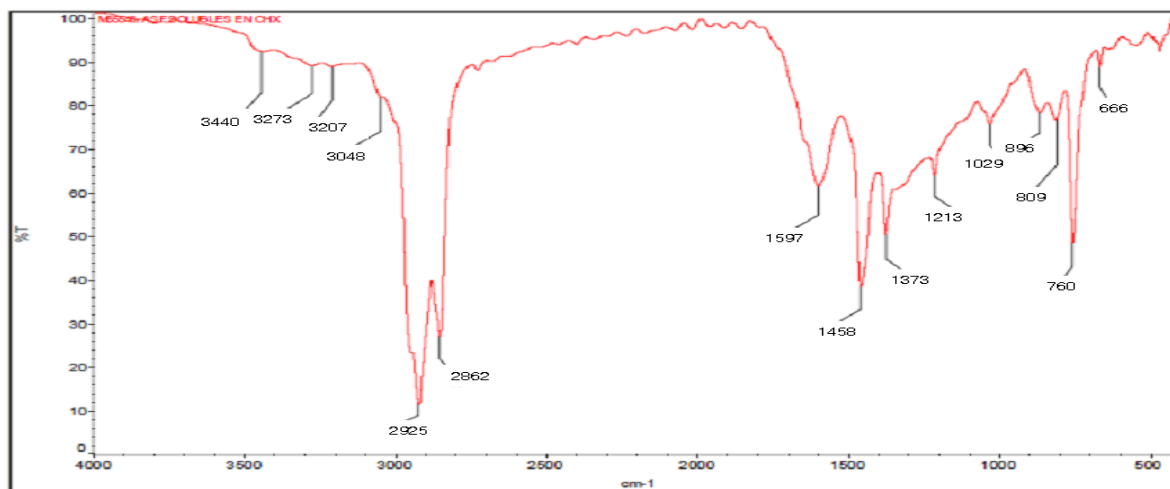


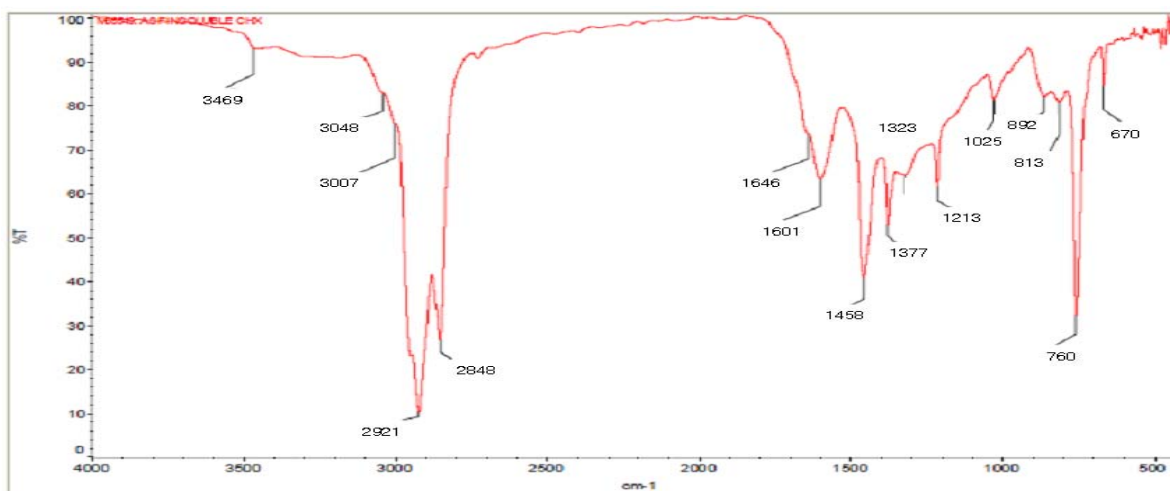
Figura 33. Espectros IR de (a) asfalteno del RVC, (b) A₁ (c) A₂



(a)

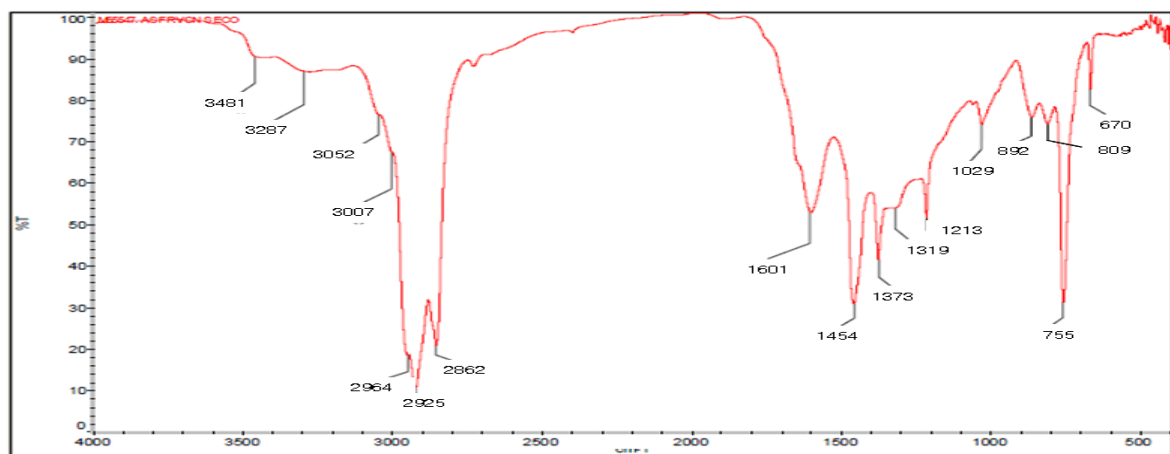


(b)

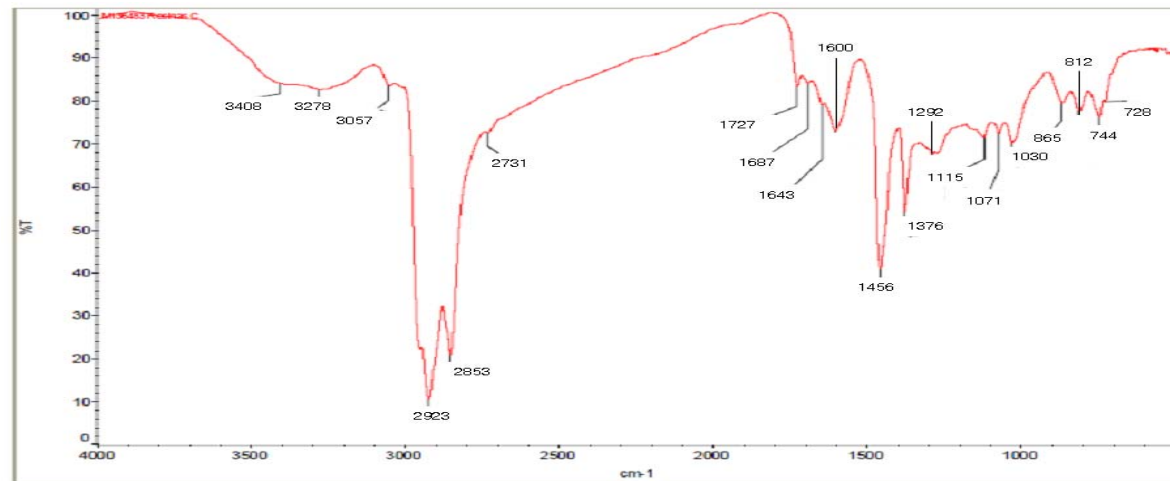


(c)

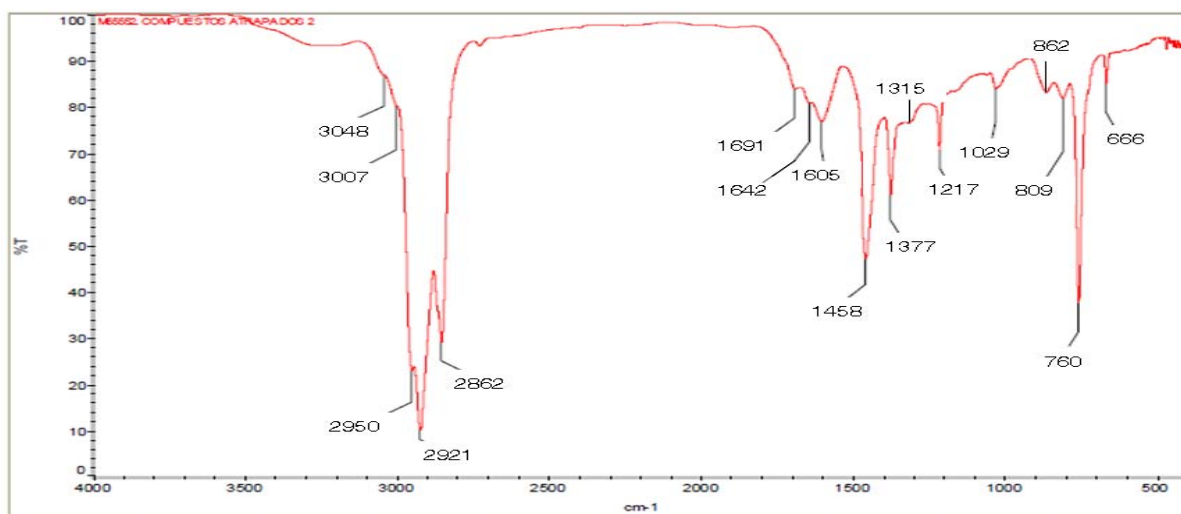
Figura 34. Espectros IR de (a) asfalto RVC, (b) ASCHX (c) AICHX



(a)



(b)



(c)

Figura 35. Espectros IR de (a) asfalteno RVC, (b) Resinas y (c) CA

C.3.4.5 Espectroscopía Ultravioleta (UV-Vis) y contenido de vanadio y níquel

La Figura 36 muestra los espectros de absorción obtenidos para el asfalteno del RVC y sus fracciones A₁ y A₂, partiendo de soluciones de 25 ppm de la muestra en cloroformo en un rango de 200-700 nm.

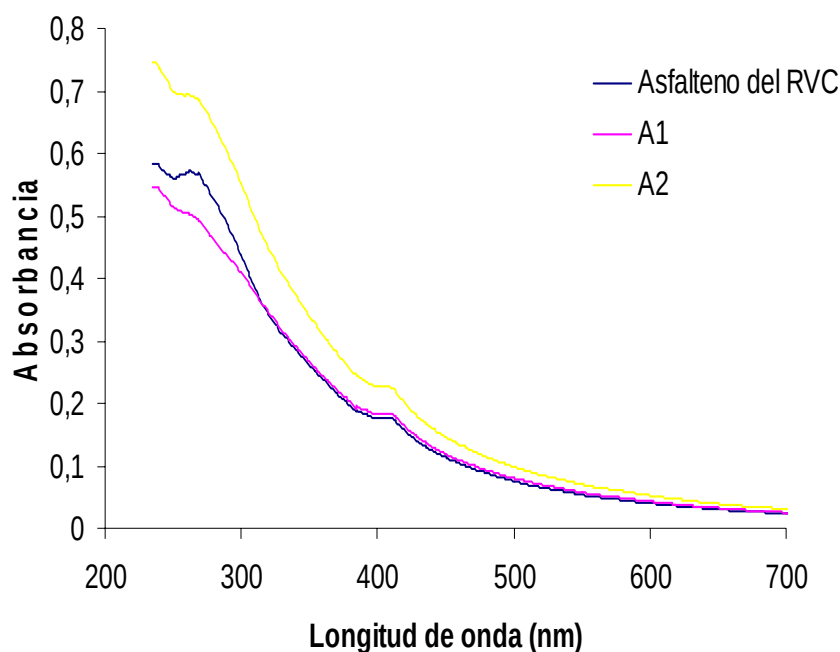


Figura 36. Espectros de absorción UV-visible del asfalteno de RVC, A₁ y A₂

En los tres casos se distinguen dos señales, la primera cercana a los 250 nm que se atribuye transiciones electrónicas en aromáticos conjugados o poliaromáticos y/o a la posible presencia de grupos cromóforos como tioles, sulfuros y disulfuros.⁷³ y la segunda, que se observa entre 400-450 nm conocida como banda Soret característica de la absorción de las porfirinas.⁵⁴ Es importante mencionar que la banda Soret solo es un reflejo del contenido de metales del tipo porfirínico.

El mismo comportamiento fue obtenido en el caso de las fracciones soluble e insoluble en CHX. La Figura 37 muestra los espectros de absorción obtenidos para

estas muestras en conjunto con el de los asfaltenos del RVC identificándose claramente las dos bandas descritas previamente.

La intensidad de la banda Soret, resultó muy similar en casi todas las muestras. Con fines comparativos, se llevó a cabo la determinación del contenido de vanadio y níquel utilizando la técnica de plasma inductivamente acoplado (ICP) para todas las fracciones. Los resultados son mostrados en la Tabla 10 donde se pueden observar pequeñas diferencias en el contenido de vanadio y níquel entre el asfalteno del RVC y sus fracciones, con excepción de las resinas y los compuestos atrapados en donde el contenido de ambas especies resultó mucho menor.

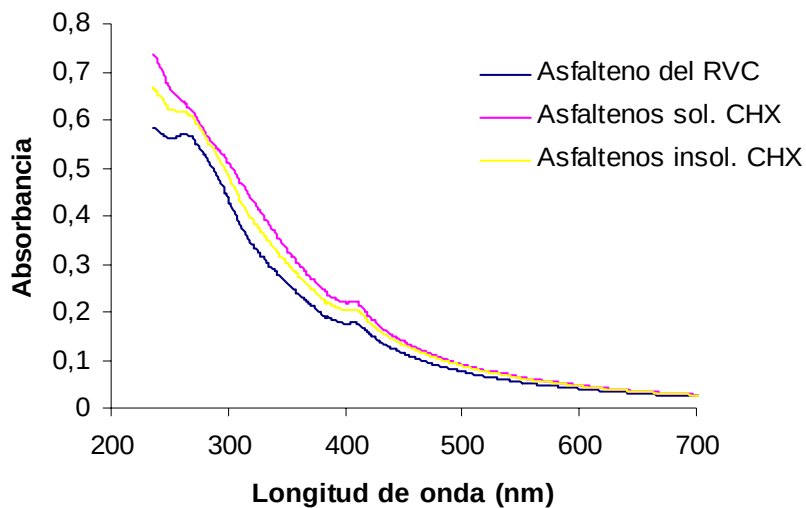


Figura 37. Espectros de absorción UV-visible del asfalteno de RVC, ASCHX y AICHX

Tabla 10. Contenido de vanadio y níquel en el asfalteno del RVC y sus fracciones

Muestra	Vanadio (ppm) ± 5	Níquel (ppm) ± 5
Asfalteno del RVC	2056	358
A ₁	2292	452
A ₂	2292	353
ASCHX	2009	373
AICHX	2231	354
Resinas	485	185
CA	284	107

La Figura 38 compara los espectros de absorción obtenidos para el asfalteno del RVC, las resinas y los compuestos atrapados.

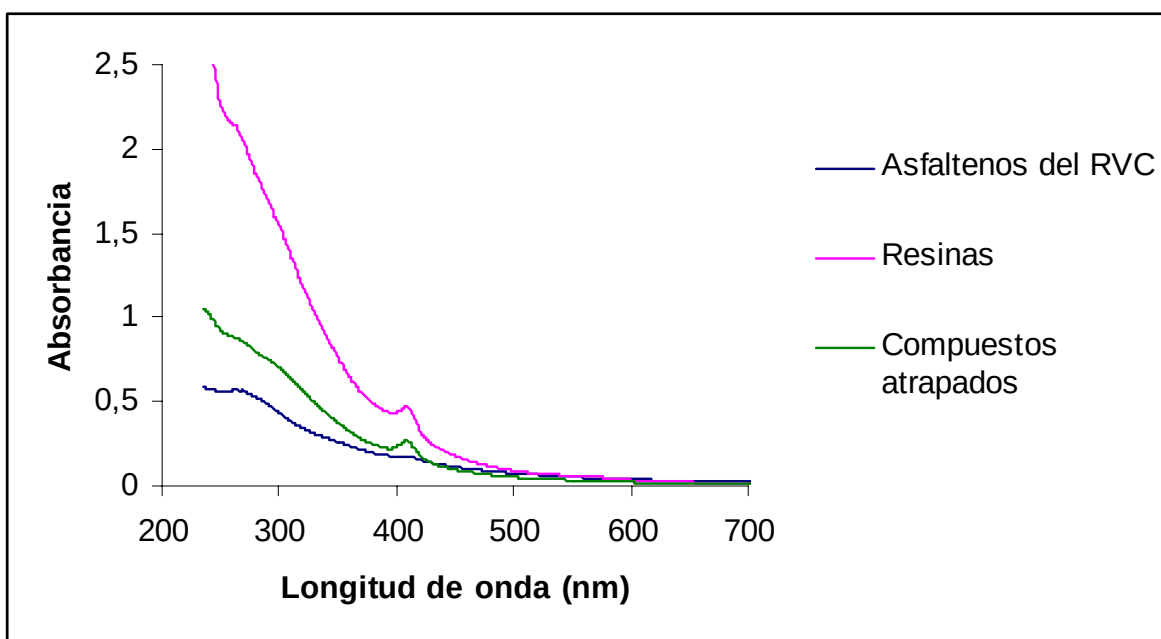


Figura 38. Espectros de absorción UV-visible del asfalteno RVC, Resinas y CA

Como se puede observar en la Figura 38, la intensidad de la banda Soret, resultó ligeramente mayor en el caso de las resinas y los compuestos atrapados al compararla

con la de los asfaltenos del RVC. Se ha reportado⁵⁴ la presencia de metales del tipo no porfirínico en la fracción de asfaltenos por lo que es posible que parte de los metales presentes en el asfalto del RVC sean de este tipo, mientras que en el caso de las resinas y los compuestos atrapados, la presencia de metaloporfirinas predominaría aunque no es descartable que también contenga estructuras con metales del tipo no porfirínico pero en menor proporción.

En la Tabla 10 se puede observar que el asfalto del RVC presentó mayor contenido de vanadio y níquel al compararlo con las resinas y los compuestos atrapados. Se ha reportado⁵⁴ que la mayoría de las vanadil porfirinas se encuentran en los asfaltenos por lo que no es sorprendente el alto contenido de metales en esta muestra.

En términos generales, los resultados obtenidos por UV-visible no mostraron diferencias significativas que aporten en la identificación de diferencias estructurales entre las muestras.

C.3.4.6 Destilación Simulada (SIMDIS)

En este trabajo haciendo uso de la SIMDIS, se lograron establecer diferencias entre el asfalto y sus fracciones consistentes con la hipótesis de cadenas abiertas y cerradas. A continuación se discutirán en detalle los resultados obtenidos de esta caracterización.

El cromatograma típico obtenido para el asfalto RVC expresado como el punto de ebullición de los componentes en función del tiempo, es mostrado en la Figura 39; En la parte superior del cromatograma, podemos notar la curva de calibración utilizada que permite correlacionar las temperaturas de ebullición con la masa molecular (según C_nH_{2n+2}) construida con n-parafinas desde C_3 hasta C_{100} .

En general se observa un patrón monomodal similar al reportado para asfaltenos por otros autores,⁴¹ en donde las propiedades de elución son muy particulares bajo las condiciones estandarizadas de la ASTM D-7169³⁶ de alta temperatura.

En la Figura 40 se muestra el cromatograma obtenido por Castro, A.⁴¹ para asfaltenos provenientes de un residuo de vacío pero en este caso del crudo Hamaca (Ayacucho). Podemos notar similitud entre los perfiles cromatográficos a pesar de que la fuente de origen es distinta.

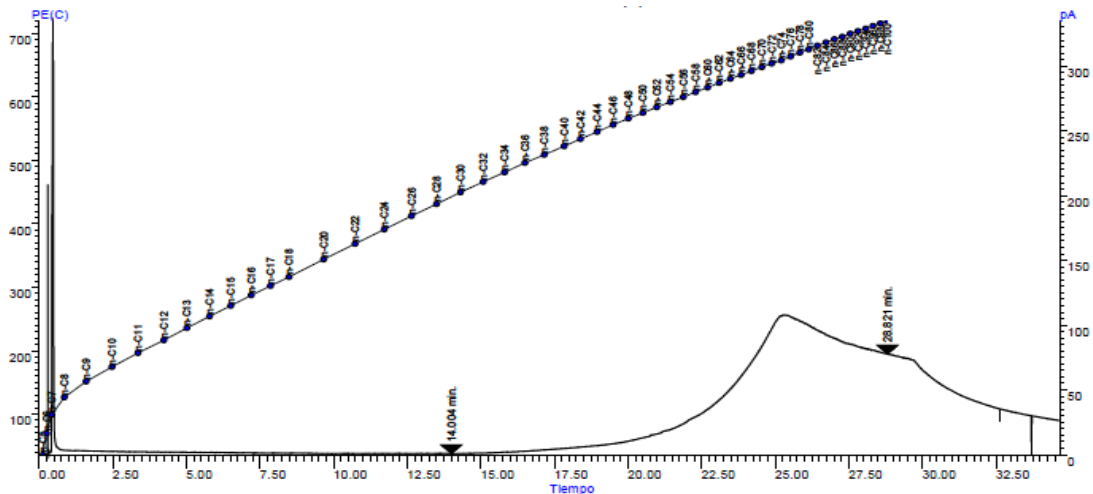


Figura 39. Cromatograma del asfalteno del residuo Carabobo

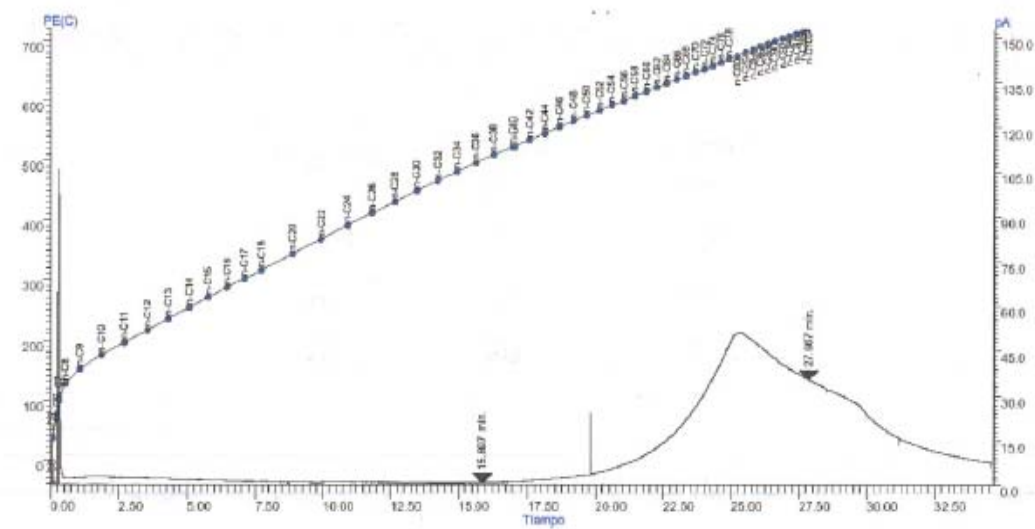


Figura 40. Cromatograma del asfalteno del residuo Hamaca⁴¹

Si se compara el cromatograma obtenido para el asfalteno del RVC (Figura 39) bajo las mismas condiciones con el del residuo de vacío a partir del cual se aislaron estos asfaltenos (Figura 41), se ve la destilación temprana de los compuestos más livianos (primeros 20 min) y luego los más pesados, obteniendo finalmente un comportamiento bimodal, que permite corroborar la ausencia en el asfalteno de los componentes más livianos presentes en el residuo de vacío.

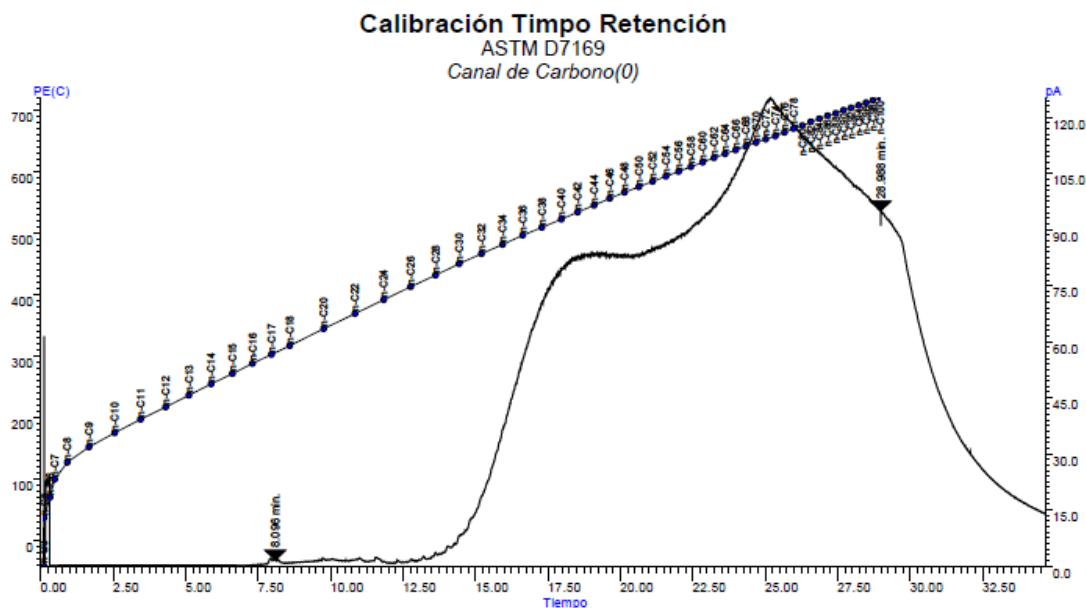


Figura 41. Cromatograma del residuo de vacío Carabobo (RVC) 489⁺

La Tabla 11 muestra la información que se puede tomar de la calibración con las n-parafinas. Es importante aclarar que en vista que esta curva es construida utilizando n-parafinas y no compuestos aromáticos como los presentes en los asfaltenos y conocido que el punto de ebullición de un compuesto aromático será mayor que el de su contraparte parafínica con igual número de átomos de carbono, la discusión que se genere en lo sucesivo partiendo de esta data se realizará sólo con fines comparativos.

Tabla 11. Calibración con n-parafinas desde C₃ hasta C₁₀₀

N° de átomos	Masa molecular C _n H _{2n+2}	Temp. De Ebullición (°C)	N° de átomos	Peso molecular C _n H _{2n+2}	Temp. De Ebullición (°C)
3	44	42,2	52	730	583,8
4	58	0,2	54	758	591,1
6	86	68,8	56	786	600,0
8	114	126,1	58	814	607,7
10	142	173,8	60	842	615,0
12	170	216,1	62	870	622,2
14	198	253,8	64	898	628,8
16	226	287,2	66	926	635,0
18	254	316,1	68	954	641,1
20	282	343,8	70	982	647,2
22	310	368,8	72	1010	652,7
24	338	391,1	74	1038	657,7
26	366	412,2	76	1066	663,8
28	394	431,1	78	1094	670,0
30	422	448,8	80	1122	675,0
32	450	466,1	82	1150	681,1
34	478	481,1	84	1178	686,1
36	506	496,1	86	1206	691,1
38	534	508,9	88	1234	695,0
40	562	522,2	90	1262	700,0
42	590	533,8	92	1290	703,8
44	618	545,0	94	1318	707,7
46	646	556,1	96	1346	712,2
48	674	566,1	98	1374	716,1
50	702	575,0	100	1402	720,0

La Figura 42 muestra el gráfico del punto de ebullición en función del porcentaje de destilado para el asfalto RVC y sus fracciones A₁ y A₂, la Figura 43 para el asfalto RVC y sus fracciones ASCHX y AICHX y la Tabla 12 los puntos iniciales y finales de ebullición (IBP del inglés Initial Boiling Point) y (FBP del inglés Final Boiling Point) respectivamente, en conjunto con los porcentajes de destilado y residuo para todas las muestras ensayadas.

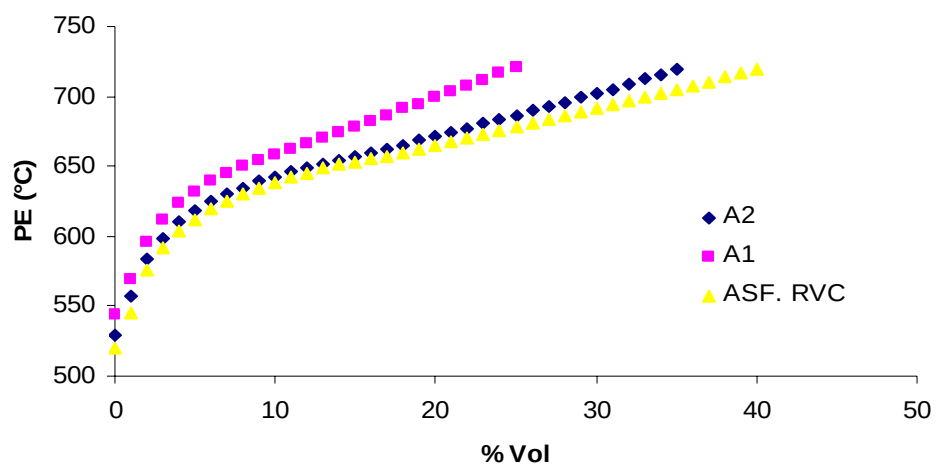


Figura 42. SIMDIS para los asfaltenos del RVC, A₁ y A₂

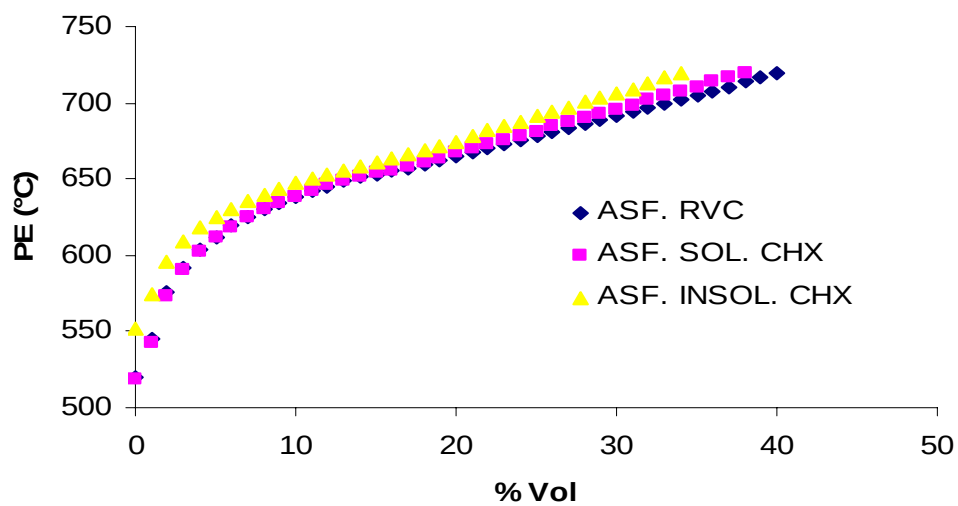


Figura 43. SIMDIS para los asfaltenos del RVC, ASCHX y AICHX

Tabla 12. Puntos de ebullición iniciales y finales y % de rendimiento del asfalto
RVC, A₁ y A₂

Muestra	IBP (°C)	FBP (°C)	% Destilado	% Residuo
Asf. del RVC	519,8	719,3	40	60
A ₁	543,6	720,8	25	75
A ₂	528,6	719,3	35	65
ASCHX	519,1	719,9	38	62
AICHX	551,6	719,5	34	66
Resinas	458,4	718,2	68	32
CA	294,2	714,1	78	22

Como se observa en la Tabla 12, la Figura 42 y Figura 43, el asfalto del RVC, la fracción A₂ y la fracción soluble en CHX comienzan a destilar a temperaturas más bajas que las fracciones A₁ e insoluble en CHX. Estos resultados al igual que el análisis elemental, son consistentes con pequeñas diferencias estructurales basadas en el concepto de cadenas abiertas y cerradas que se ha venido planteando. Propiedades como el punto de ebullición se ven afectadas con la presencia de cadenas cerradas mayoritariamente en A₁ y en AICHX que ocasionan un incremento en su temperatura de ebullición contrario a lo que se observa para A₂ y la fracción ASCHX donde la presencia de cadenas abiertas pareciera ser predominante.

Si ahora se observan los porcentajes de residuo y destilado (Tabla 12), se nota que efectivamente la fracción que tiene constituyentes menos volátiles y que por lo tanto deja más residuo corresponde a A₁ con un porcentaje de residuo de 75%.

En cuanto al punto final de ebullición (FBP) no existen grandes diferencias entre el asfalto del RVC y sus fracciones.

Finalmente en la Figura 44 se representa gráficamente el punto de ebullición (PE) versus el porcentaje de volumen para el asfalto RVC, las resinas y los compuestos atrapados.

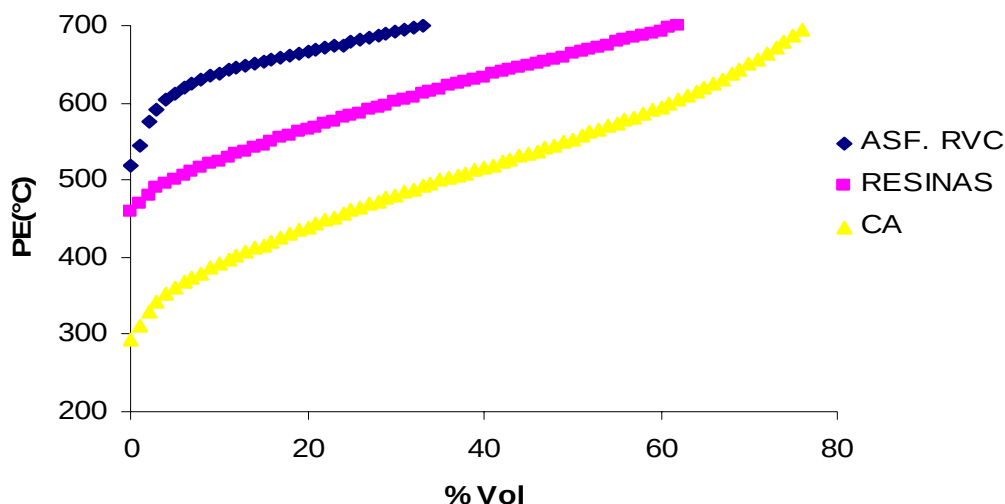


Figura 44. SIMDIS para los asfaltenos del RVC, las resinas y los compuestos atrapados

Diferencias significativas son notables entre las SIMDIS obtenidas para los asfaltenos del RVC, las resinas y los compuestos atrapados. Estos resultados son esperados porque si la fracción de compuestos atrapados es la que deja menor cantidad de residuo y además la temperatura inicial de ebullición es la más baja (294,2 °C ver Tabla 12), representa entonces una fracción constituida por componentes más livianos y también por constituyentes más fácilmente convertibles con un estimado en masa molecular según la curva de calibración de aproximadamente 226 g/mol.

La Tabla 13 muestra los resultados de punto de ebullición y porcentaje Off obtenidos para los compuestos atrapados.

Como se puede apreciar a 519,8°C temperatura a la cual se inicia la destilación del asfaltenos RVC (Tabla 12) ya ha destilado aproximadamente el 41% de los compuestos atrapados. De manera que se puede considerar una diferencia estructural

importante entre los constituyentes de la fracción de compuestos atrapados y el asfalteno RVC.

Tabla 13. Puntos de ebullición y % Off para los compuestos atrapados

%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)	%Off	PE(C)
IBP	294.2	24.00	456.4	48.00	545.5	72.00	663.6
1.00	311.2	25.00	460.5	49.00	549.5	73.00	671.4
2.00	330.8	26.00	464.6	50.00	553.5	74.00	679.8
3.00	343.3	27.00	468.6	51.00	557.6	75.00	688.0
4.00	352.7	28.00	472.4	52.00	561.5	76.00	695.9
5.00	360.4	29.00	476.3	53.00	565.6	77.00	704.5
6.00	367.2	30.00	480.2	54.00	569.4	78.00	714.1
7.00	373.6	31.00	484.1	55.00	573.3		
8.00	379.6	32.00	488.1	56.00	577.4		
9.00	385.4	33.00	492.1	57.00	581.6		
10.00	390.9	34.00	495.9	58.00	585.9		
11.00	396.4	35.00	499.4	59.00	590.3		
12.00	401.4	36.00	502.8	60.00	594.7		
13.00	406.6	37.00	506.2	61.00	599.2		
14.00	411.5	38.00	509.5	62.00	604.0		
15.00	416.3	39.00	512.8	63.00	609.0		
16.00	420.8	40.00	516.2	64.00	614.1		
17.00	425.5	41.00	519.6	65.00	619.6		
18.00	429.9	42.00	523.1	66.00	625.3		
19.00	434.5	43.00	526.8	67.00	631.0		
20.00	439.0	44.00	530.6	68.00	636.9		
21.00	443.5	45.00	534.4	69.00	643.2		
22.00	448.0	46.00	538.0	70.00	649.8		
23.00	452.3	47.00	541.7	71.00	656.1		

Grandes diferencias se observaron en el IBP obtenido para el asfalteno del RVC, las resinas y los compuestos atrapados (Tabla 12 y Figura 44) confirmando una vez más, que los asfaltenos están constituidos por moléculas con mayor aromaticidad y rigidez que las de las resinas y estas a su vez mayor que las de los compuestos atrapados.

Estos resultados pueden relacionarse con la solubilidad de las fracciones y por lo tanto con diferencias estructurales porque sabemos que los compuestos atrapados a diferencia de los asfaltenos son altamente solubles en n-heptano y que las resinas caracterizadas en este trabajo, que corresponden a aquellas que coprecipitan con los asfaltenos, mostraron un IBP (458,4°C) mayor al de los CA (294,2°C), lo que sugiere una menor solubilidad en n-heptano comparada con los CA.

C.3.4.7 Análisis Termogravimétrico (TGA) y contenido de Carbón Conradson (CC)

Los resultados obtenidos de la caracterización por TGA para los asfaltenos del RVC, A₁, A₂ y las fracciones ASCHX y AICHX, son mostrados en las Figuras 45 y 46 representados como el porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura.

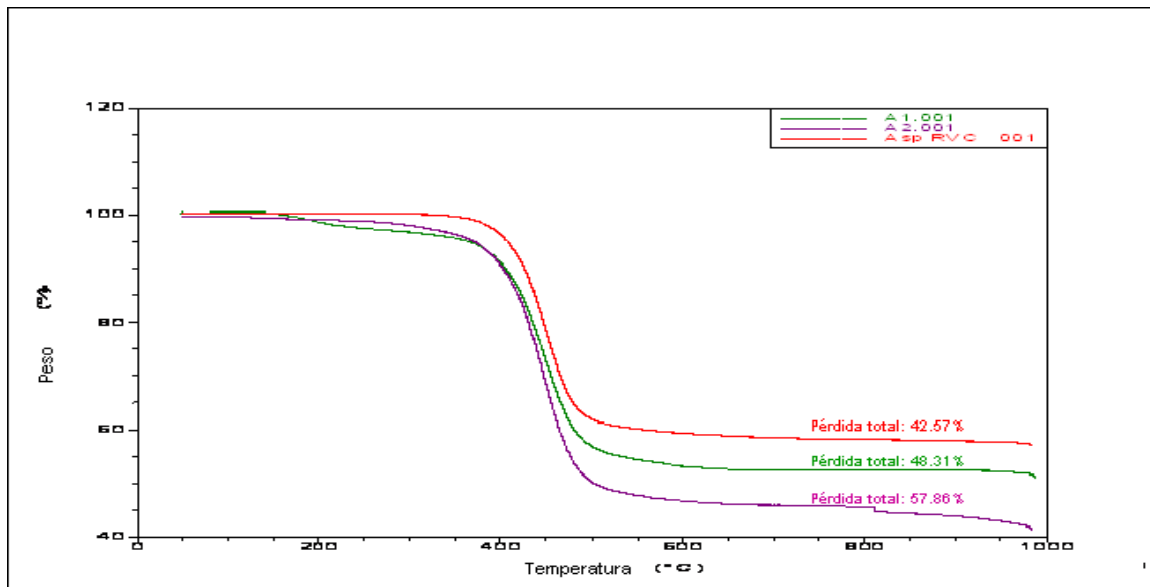


Figura 45. Termogramas obtenidos para el asfalteno del RVC, A₁ y A₂

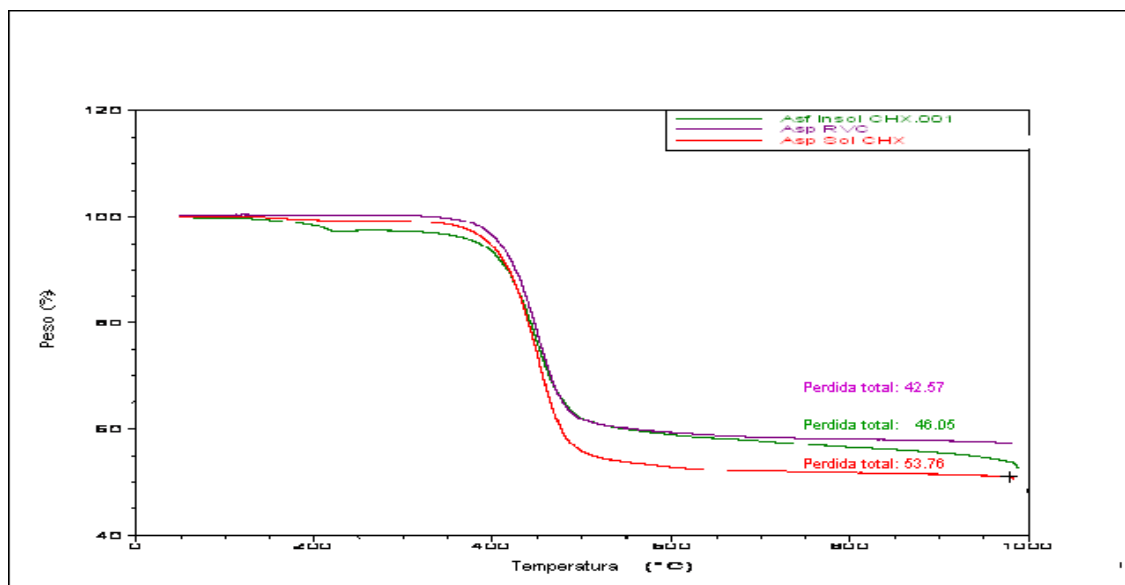


Figura 46. Termogramas obtenidos para el asfalteno del RVC, ASCHX y AICHX

En la Tabla 14, se presentan los porcentajes de pérdida de peso en cada etapa y la pérdida total.

Tabla 14. Porcentaje de pérdidas de peso por etapas y pérdida total

Muestra	Porcentaje de pérdida de peso por etapas			% Pérdida Total
	(T _i - 320)°C	(320 - 550)°C	(550 -1000)°C	
Asf. del RVC	0,11	39,99	2,47	42,57
A ₁	4,00	42,03	2,28	48,31
A ₂	2,36	49,78	5,72	57,86
ASCHX	0,06	52,31	1,39	53,76
AICHX	2,92	37,17	5,96	46,05
Resinas	7,06	72,56	3,61	83,23
CA	18,76	56,18	2,60	77,54

Se puede notar que en el caso del asfalteno del RVC y de los asfaltenos solubles en ciclohexano, no se observa ninguna pérdida apreciable desde la temperatura inicial, hasta 320 °C. En el caso de las fracciones A₁, A₂ y AICHX, hay una pequeña pérdida de peso que pudiera atribuirse a la vaporización de algún solvente remanente en las muestras. La discusión de los resultados para las resinas y los CA se realizará más adelante.

En todos los casos, el rango de temperaturas en el que se observa la mayor pérdida de peso, es entre (320 – 550)°C, donde se lleva a cabo la ruptura de enlaces del tipo C-S y además del tipo C-C de grupos alquílicos localizados en sitios periféricos del asfalteno y sus fracciones. En esta etapa toda la parte alifática de la muestra es fragmentada y evaporada y el residuo (~50%) por ¹³C-RMN en el caso de los asfaltenos (Tabla 7), estaría constituido por radicales libres poliaromáticos promotores de coque, como se esquematiza en el ejemplo mostrado en la Figura 47.

Por encima de 550 °C, el asfalteno y sus fracciones son sometidos a condiciones muy severas que promueven el rompimiento de enlaces fuertes sin incluir los correspondientes a la estructura aromática que como consecuencia de su alta

estabilización no sufre craqueo. Además se producen reacciones de condensación para finalmente generar coque como residuo final.

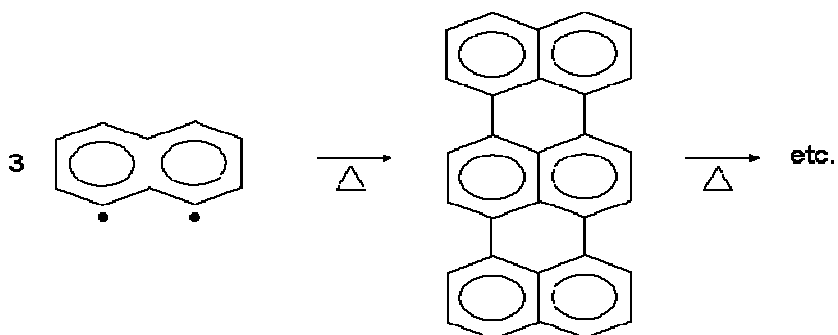


Figura 47. Modelo para ilustrar la generación de coque

Como se puede apreciar en la Tabla 15 que muestra los porcentajes de residuo obtenidos por TGA y por CC con fines comparativos, el porcentaje de residuo obtenido para el asfalto del RVC por TGA fue mayor de lo previsto (57,43%). Se esperaba una tendencia similar a la obtenida por Castro, A.⁴¹ para asfaltenos provenientes de un residuo Hamaca (Tabla 16). Con un porcentaje de residuo para la fracción A₁ mayor que para el asfalto. Lamentablemente por fallas técnicas en el equipo no se pudo repetir esta prueba pero en todo caso, se presume que durante el tratamiento térmico para la obtención de residuo de vacío, pudo haber cambios en la composición de los asfaltenos.

Con fines comparativos, se determinó el contenido de Carbón Conradson para todas las muestras. Los resultados pueden verse en la Tabla 15 en donde se puede apreciar una tendencia similar a la obtenida por TGA. El mayor porcentaje de residuo obtenido por CC está relacionado con que la temperatura que se alcanza en este ensayo es 500 °C a diferencia del TGA en donde se alcanzan temperaturas de hasta 1000°C.

Tabla 15. Porcentaje de residuo obtenido por TGA y por Contenido de Carbón Conradson (CC)

Muestra	% de residuo por TGA (Tamb - 1000) °C	% de residuo por CC (Tamb - 500) °C
Asf. del RVC	57,43	61,03
A ₁	51,69	53,70
A ₂	42,14	47,15
ASCHX	46,24	50,26
AICHX	53,95	55,86
Resinas	16,77	17,35
CA	22,46	23,44

Tabla 16. Porcentaje de residuo carbonoso obtenidos por Castro. A. para asfaltenos provenientes de un residuo Hamaca⁴¹

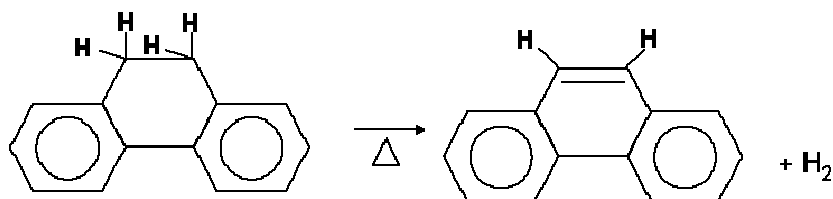
Muestra	Residuo Carbonoso (%)
AsH	49,67
A ₁	53,53
A ₂	45,91

Las diferencias observadas en los porcentajes de residuo (Tabla 15) para las fracciones A₁ y A₂ así como para ASCHX y AICHX son consistentes con lo obtenido por ¹³C-RMN (ver Tabla 17) considerando que durante el tratamiento térmico es la parte alifática la que se pierde. Estas diferencias tienen su origen en la noción de cadenas abiertas y cerradas que se ha venido discutiendo a lo largo del capítulo.

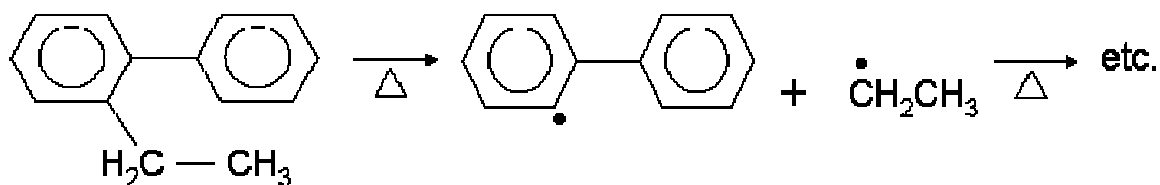
Tabla 17. Comparación de resultados de TGA con ^{13}C - RMN

Muestra	% Pérdida Total (TGA)	% C alifáticos (^{13}C -RMN)
Asf. del RVC	42,57	51
A ₁	48,31	49
A ₂	57,86	54
ASCHX	53,76	52
AICHX	46,05	50
Resinas	83,23	62
CA	77,54	61

En los ejemplos ilustrados en la Figura 48 se nota que de acuerdo a lo postulado, el modelo de cadena cerrada (Figura 48A) representativo de las fracciones A₁ y AICHX, conduce a más residuo en comparación con el modelo B de cadena abierta propuesto como parte de la estructura en las fracciones A₂ y ASCHX.



(A) Modelo de cadena cerrada



(B) Modelo de cadena abierta

Figura 48. Modelos para ilustrar las diferencias en la generación de coque entre A₁ y A₂

La Figura 49 muestra el termograma y la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura para los compuestos atrapados. Se puede observar que a

diferencia de las demás muestras (Tabla 14), en la primera etapa desde la temperatura inicial hasta 320°C, hubo un porcentaje de pérdida significativo de 18,76%. Si se comparan estos resultados con el de los asfaltenos del RVC se nota que ellos pierden poco o nada en esta etapa, lo que significa que los CA están tan bien enjaulados en los asfaltenos que los fragmentos formados en su descomposición a estas temperaturas o bien no pueden salir de la trampa molecular o reaccionan en su interior.

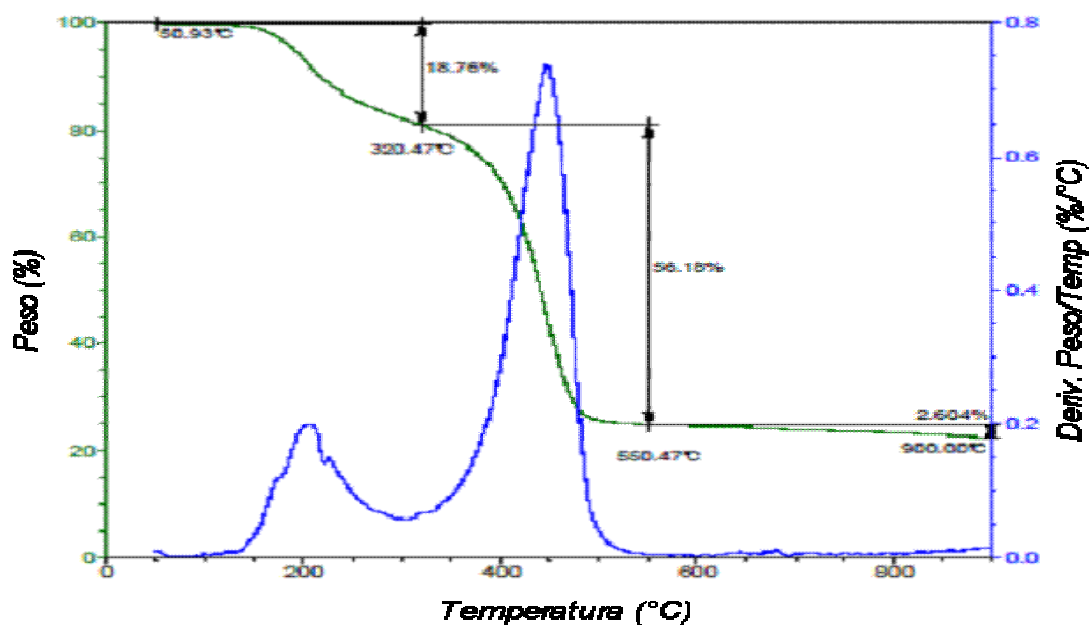


Figura 49. Termograma obtenido para los compuestos atrapados

Otra interesante posibilidad es que la matriz de asfalto disipe el calor impidiendo la fragmentación. En cualquier caso la trampa molecular es muy efectiva y consistente con la gran dificultad que se presenta al intentar extraer porfirinas de su interior.

La diferencia estructural existente entre las resinas y los CA también pudo evidenciarse por esta técnica. Se ve una diferencia importante en el porcentaje de pérdida en las dos primeras etapas (Tabla 14) además de un porcentaje de pérdida total mayor en el caso de las resinas (83,23%) al compararlo con el obtenido para los CA (77,54%). Si se observa en detalle los porcentajes de pérdida por etapa se nota que

entre ($T_i - 320$)°C ya se ha perdido 18,76 % de la muestra de CA, mientras que en el caso de las resinas solo 7,06%. Estos resultados sugieren que los CA en comparación con las Resinas, están en parte conformados por arreglos moleculares que requieren menores energías de activación para provocar el rompimiento de enlaces. Por otro lado, en el rango de temperaturas de (320 – 550)°C, son las resinas las que experimentan una mayor pérdida (72,56%), estos resultados se correlacionan con lo obtenido por SIMDIS (ver Tabla 12) en donde se vio que el IBP (458,4°C) de las resinas resultó mayor que el de los CA (294,2°C). Estas diferencias estructurales se traducen en diferencias en solubilidad y como se ha propuesto de acuerdo a los resultados obtenidos, las resinas serían menos solubles en n-heptano que los CA.

En cuanto al porcentaje de residuo obtenido para los compuestos atrapados y las resinas por Contenido de Carbón Conradson (Tabla 15), se ve que sigue la misma tendencia que por TGA.

Resultados similares a los obtenidos para los asfaltenos del RVC y para las resinas fueron publicados por Trejo F. y colaboradores⁵⁵ quienes realizaron TGA para asfaltenos, resinas y sedimentos obtenidos a partir de un crudo pesado mexicano. El estudio fue realizado en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL/min, en un rango de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 900°C y con una rampa de calentamiento de 4 °C/min. Los termogramas de las muestras en estudio se pueden observar en la Figura 50 en donde resalta la diferencia entre los resultados para las resinas y los asfaltenos. Se nota que los asfaltenos generan un residuo de ~ 50% mientras que las resinas sólo un aproximado del 10%.

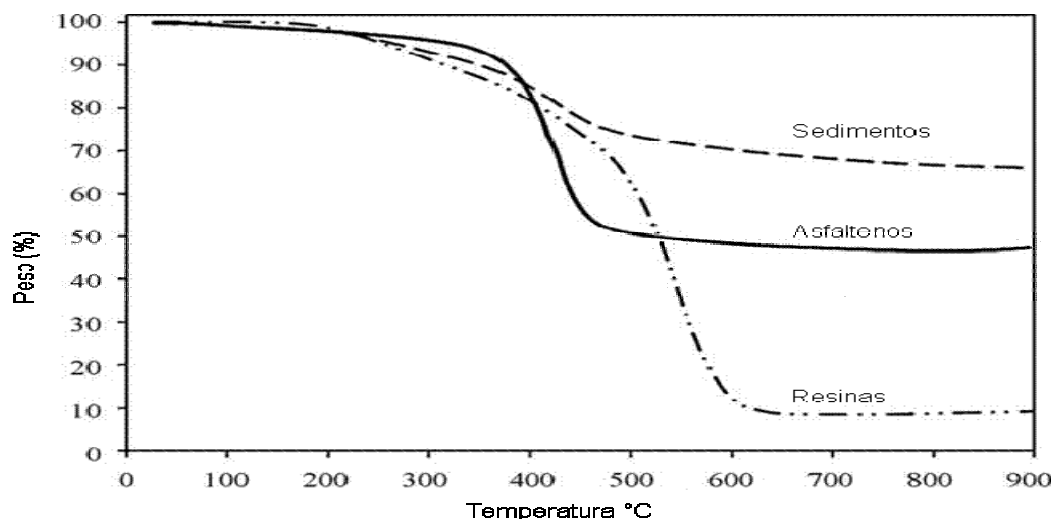


Figura 50. Termogramas obtenidos para asfaltenos, resinas y sedimentos provenientes de un crudo pesado mexicano⁵⁵

C.3.4.8 Densidad por densimetría digital

La densidad, constituye una propiedad física que está estrechamente relacionada con la solubilidad, incluso se ha reportado una buena correlación entre ambas y también con la relación H/C en productos sólidos provenientes de crudos procesados y no procesados.⁵⁶

Partiendo de la relación ya expresada que existe entre la solubilidad y la densidad y las grandes diferencias de solubilidad mostradas por las fracciones A_1 y A_2 provenientes de asfaltenos extraídos de los crudos Hamaca (Ayacucho) y Boscán^{2,30,41} en diferentes solventes, y que se determinaron en este trabajo para Carabobo (Capítulo II), resultó interesante estimar la densidad de los asfaltenos del RVC, A_1 , A_2 y las resinas, partiendo de sus soluciones en cloroformo y en tolueno. El cloroformo fue seleccionado porque a diferencia del tolueno logra solubilizar todas las muestras a las concentraciones de trabajo (0 - 9) %m/m y el tolueno con fines comparativos.

Barrera D. y colaboradores⁴² realizaron determinaciones de densidad utilizando un método indirecto que parte de la densidad de las soluciones de las muestras a bajas

concentraciones y asume como soluciones regulares a las mezclas de la fracción de interés en el solvente seleccionado que en su caso fue el tolueno.

Utilizando el método indirecto para determinar la densidad, propuesto por Barrera D. y colaboradores en el año 2013⁴² y descrito en detalle en la revisión bibliográfica, se determinaron las densidades de los asfaltenos del RVC, A_1 , A_2 y las resinas, partiendo de las densidades de sus soluciones en cloroformo. Para establecer comparaciones con la literatura y validar el método, también se determinaron las densidades del asfalto del RVC y de las resinas en tolueno.

La Figura 51 contiene el gráfico del volumen específico en función de la fracción en masa, necesario para determinar las variables I (intercepto) y S (pendiente) requeridas en el cálculo de la densidad de acuerdo con la ecuación (2), para los asfaltenos del RVC y las resinas en tolueno y la Figura 52 en cloroformo. Gráficos y cálculos similares se realizaron para A_1 y A_2 en cloroformo. Los resultados se pueden apreciar en la Figura 53. Todas las determinaciones se llevaron a cabo a 20°C.

En la Tabla 18 se presentan los resultados de densidad obtenidos para las muestras en estudio y se comparan con lo reportado por Akbarzadeh K. y colaboradores⁵⁶ para asfaltenos provenientes de crudos venezolanos. Los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango típico reportado para asfaltenos que desde luego depende de su origen.

Una limitación del método que puede ser observada en la Tabla 18, es que la densidad obtenida depende del solvente utilizado. Considerando que en tolueno la disolución se aproxima mejor a una solución regular, el correspondiente valor se acerca más al “verdadero” que en cloroformo. Se ve que tanto en el caso de las resinas como en el de los asfaltenos del RVC la densidad en tolueno resulta más alta que en cloroformo.

La tendencia en densidad observada para las determinaciones realizadas en cloroformo es la siguiente: $A_1 > A_2 > \text{asfalto del RVC} > \text{resinas}$.

Tabla 18. Densidades del asfalteno del RVC, A₁, A₂ y Resinas, a 20 °C

Muestra	Solvente	(Densidad ± 10) kg/m³
Asfalteno del RVC	Cloroformo	1074
A ₁	Cloroformo	1214
A ₂	Cloroformo	1202
Resinas	Cloroformo	932
Asfalteno del RVC	Tolueno	1112
Resinas	Tolueno	946
Asfalteno Venezuela N°1 ^a	Tolueno	1186
Asfalteno Venezuela N°2 ^a	Tolueno	1193

^a Reportado para asfaltenos provenientes de crudos venezolanos por Akbarzadeh, K. y col⁵⁶. (2004) en tolueno a 20°C

La variación de la densidad en función de la relación H/C puede observarse en la Figura 54 donde se ve que la fracción menos soluble (A₁) que tiene la relación H/C más baja presenta la densidad más alta.

Estos resultados apoyan la hipótesis planteada en relación a la existencia de pequeñas diferencias estructurales entre A₁ y A₂ con la presencia de cadenas abiertas mayoritariamente en A₂ (H/C mayor) y de cadenas cerradas en A₁ (H/C menor) consistentes con una mayor capacidad de apilamiento en el caso de A₁ que se traduce en una mayor densidad. La determinación del parámetro de solubilidad ayudará a dar soporte a los resultados hasta ahora encontrados, que en resumen sugieren que aquellas fracciones con contenido de hidrógeno más bajo, exhibirán menor solubilidad en un solvente determinado, tendrán el punto de ebullición más alto (ver Tabla 12), generarán mayor cantidad de residuo en procesos que involucren altas temperaturas (ver Tabla 15) y además presentaran mayores densidades (ver Tabla 18).

Lo que si pareciera estar muy claro, es que aquellos asfaltenos más propensos a la precipitación son aquellos con mayor deficiencia de hidrógeno y además, la relación entre la densidad y el contenido de hidrógeno, sugiere que fuerzas intermoleculares más fuertes existen en la medida en que el contenido de hidrógeno es menor.

Estas afirmaciones están además soportadas por el modelo modificado de Yen¹⁹ propuesto por Mullins O., quien indica que en los hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentran los principales sitios de atracción intermolecular y que éstos crecen en la medida en que el número de anillos fusionados se incrementa.

La variación de la densidad con el contenido de hidrógeno fue evaluada por Rogel E. y colaboradores.³⁹ Ellos observaron que la deficiencia de hidrógeno juega un rol importante en la determinación de la fuerza de las interacciones intermoleculares y por lo tanto en la estabilidad del asfaleno porque densidades muy altas se corresponden con parámetros de solubilidad altos y bajo contenido de hidrógeno y este comportamiento define una baja solubilidad en el seno del crudo. Si se evalúa este comportamiento con los resultados de este trabajo, (Tabla 19) se ve que efectivamente A₁ corresponde a la fracción con la densidad más alta y el contenido de hidrógeno más bajo, que en ausencia de otros constituyentes del crudo como por ejemplo A₂ ó los compuestos atrapados como lo propuso Guzmán K.³⁰ en su tesis doctoral, estaría propensa a formar agregados con la consecuente precipitación.

Tabla 19. Densidades y contenido de hidrógeno para las muestras en estudio

Muestra	Densidad (kg/m³) a 20°C	% H
Asfaleno del RVC	1074	7,54
A ₁	1214	7,33
A ₂	1202	7,93
Resinas	932	8,87

La noción de cadenas abiertas y cerradas es coherente con los resultados obtenidos. Las cadenas abiertas laterales promueven la separación entre agregados disminuyendo la densidad mientras que las cadenas cerradas promueven su acercamiento haciéndolas más densas.

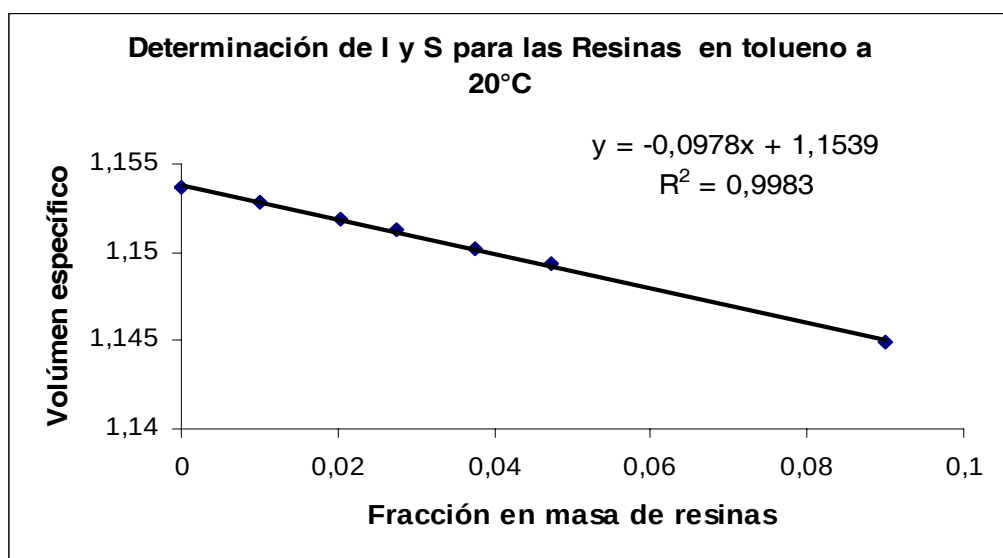
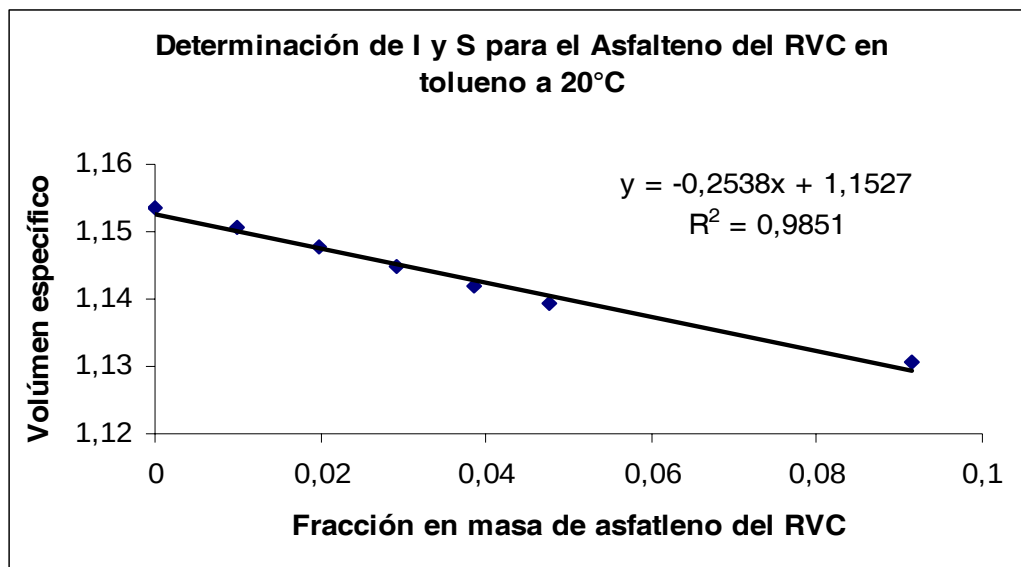


Figura 51. Determinación del intercepto (I) y la pendiente (S). (Arriba) para el asfalteno del RVC y (Abajo) para las resinas en tolueno a 20°C

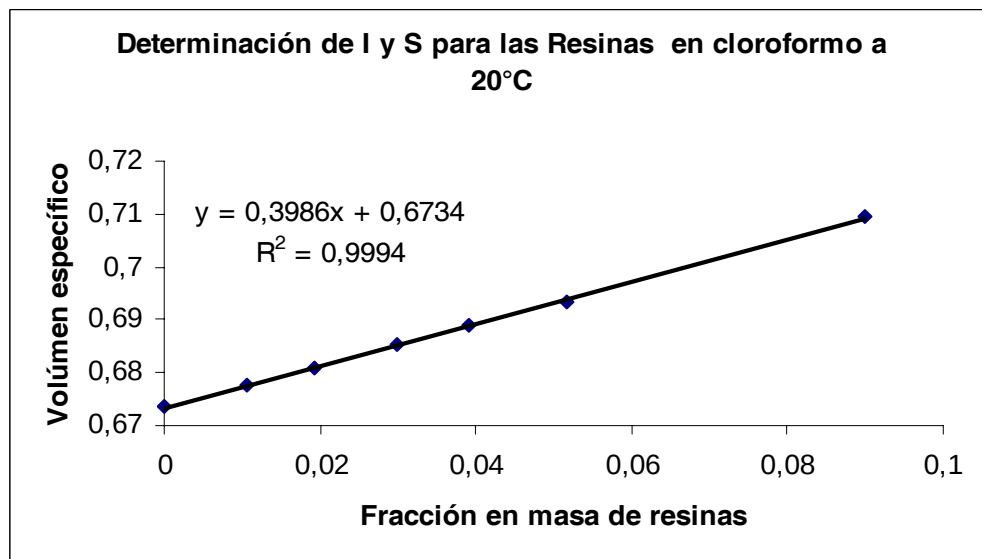
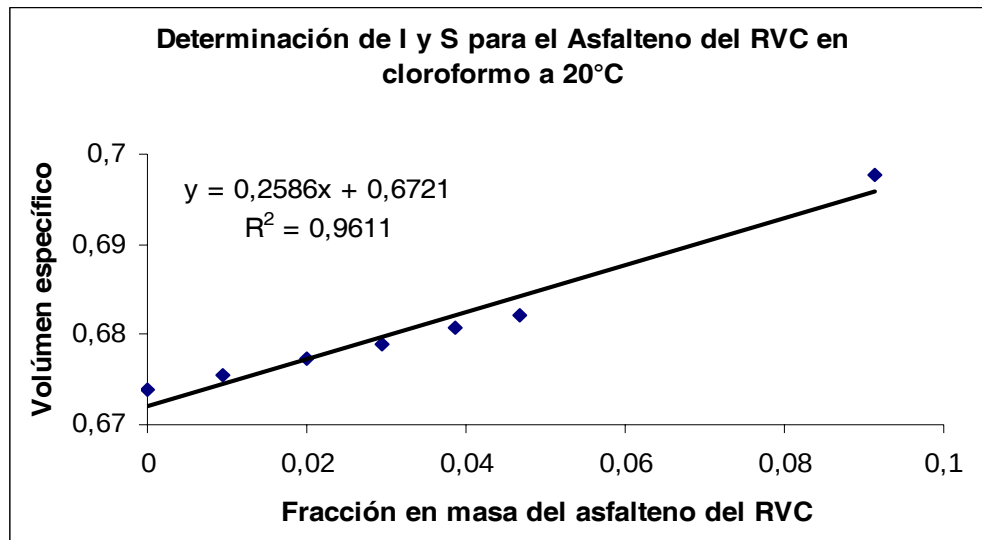


Figura 52. Determinación del intercepto (I) y la pendiente (S). (Arriba) para el asfalto del RVC y (Abajo) para las resinas en cloroformo a 20°C

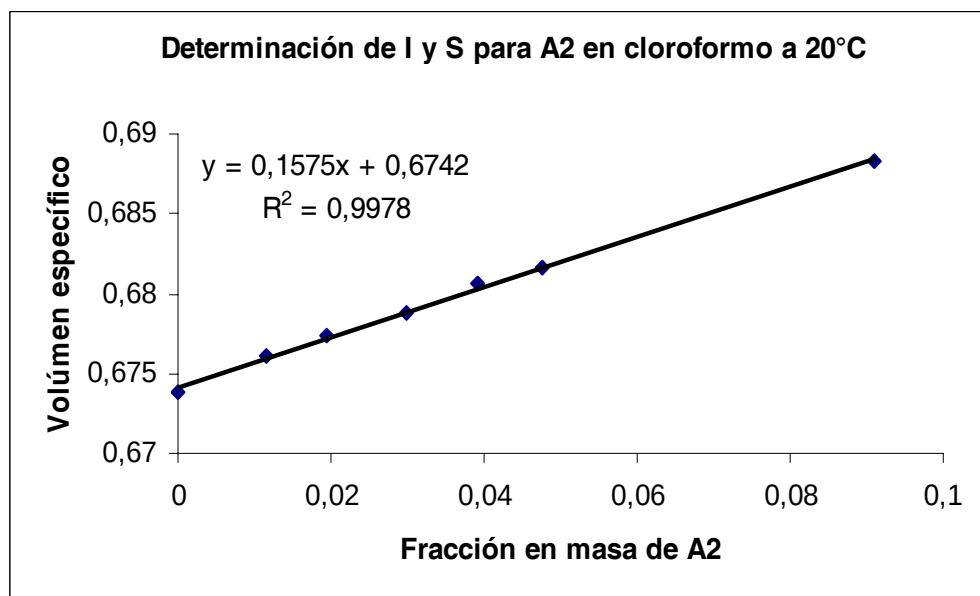
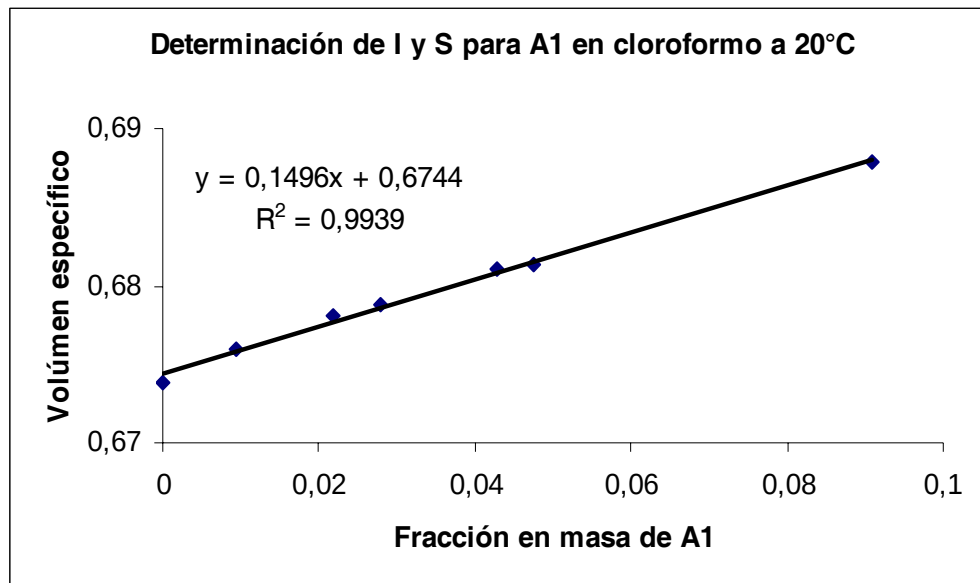


Figura 53. Determinación del intercepto (I) y la pendiente (S). (Arriba) para la fracción A₁ y (Abajo) para A₂ en cloroformo a 20°C

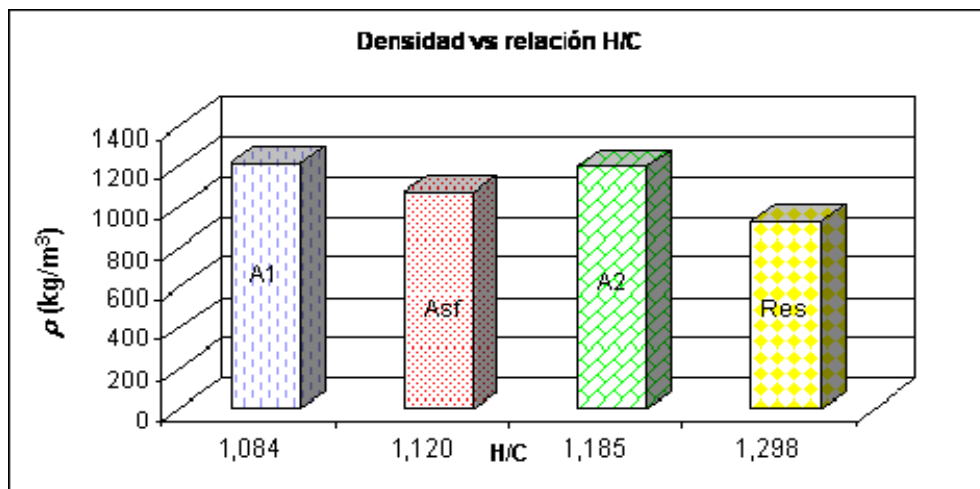


Figura 54. Densidad en función de la relación H/C

C.3.4.9 Cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (HPLC – MS)

Como se ha comentado, durante los experimentos de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas, la fase móvil que transporta los analitos a través de la columna cromatográfica, al llegar a la interfase es finalmente nebulizada y los asfaltenos son ionizados (en este caso por ionización química a presión atmosférica, APCI por sus siglas en inglés), los iones de interés son enviados al filtro de masas consistente en una trampa de iones donde en este caso se busca minimizar la fragmentación, para posteriormente ser detectados. En este modo de análisis la complejidad de la muestra original repercutirá en los espectros resultantes.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización por la técnica HPLC – MS para los asfaltenos del RVC, A₁ y A₂. La Figura 55 contiene los cromatogramas obtenidos con el uso de un detector UV-Visible con arreglo de diodos, en ella podemos observar dos bandas, la primera de mayor intensidad entre 15-23 min y la segunda menos intensa entre 23-26 min. Con un patrón similar para todas las muestras analizadas. Castro A.⁴¹ sugiere que este segundo pico corresponde a asfaltano retenido en la columna.

Por su parte, los cromatogramas resultantes de utilizar como detector un espectrómetro de masas con una interfase APCI, son mostrados en la Figura 56. Se observa una alta intensidad de ruido de fondo, afectando tanto la línea base como los picos cromatográficos, posible indicativo de la baja sensibilidad del detector de masas a las condiciones de trabajo aplicadas, A pesar de ello se observa en todos los casos una banda intensa entre 15-23 min. y en el caso de A₂, algunas señales a tiempos menores.

Finalmente en la Figura 57, se muestran los espectros de masas para los asfaltenos del RVC, A₁ y A₂ extraídos en cada caso de la banda intensa arriba mencionada, representados como intensidad en función de la relación m/z. Los espectros comprenden una amplia y asimétrica envolvente de distribución de masas moleculares, ligeramente bimodal, que se inicia cerca de m/z= 200 continuando con dos máximos, el primero cercano a 700 y el segundo alrededor de 1160 en donde se encuentran la mayor parte de los constituyentes de la muestra que se extiende hasta m/z= 2000.

Las fracciones solubles e insolubles en ciclohexano mostraron una tendencia similar, (Figura 58) con un carácter bimodal ligeramente más definido.

En todas las muestras analizadas la ausencia de señales de intensidad importante a masas menores a 400 m/z, indica que bajo las condiciones experimentales aplicadas se logró evitar la fragmentación extensiva de la muestra. Pero de ocurrir fragmentación, seguida por la recombinación de radicales libres, en ambos casos se obtendría la misma distribución de masas moleculares para moléculas tipo A₁ y tipo A₂ independientemente de la presencia de cadenas abiertas o cerradas.

Por otra parte, el valor medio obtenido (~1160 Da) muy cercano para todas las muestras, resulta mayor al esperado (~600 Da)^{19,57}; esto se debe posiblemente a la formación de dímeros de la muestra en la fuente de ionización del espectrómetro de masas. Estos resultados de masa molecular son menores a los reportados por Acevedo S. y colaboradores¹³ (~1800 Da) quienes en esa oportunidad caracterizaron los asfaltenos provenientes del crudo Cerro Negro (actualmente Carabobo) y sus

correspondientes fracciones A_1 y A_2 por la técnica la técnica LDI-TOF-MS (del inglés Laser Desorption Ionization- Time of Flight - Mass Spectrometry). Independientemente de la técnica de ionización utilizada, los resultados de masa molecular entre A_1 y A_2 son similares. Bien sea que provengan del crudo virgen o de su residuo de vacío.

Grandes controversias existen en relación a las medidas analíticas de masa molecular de asfaltenos y esto se debe en gran parte a su tendencia a formar agregados, su baja volatilidad y solubilidad, la alta polidispersidad observada en sus distribuciones de masa molecular y las variaciones que existen en la eficiencia de la ionización de estas muestras como consecuencia de su compleja composición química. A pesar de ello, la distribución de masas moleculares obtenidas es similar a la reportada por otros investigadores utilizando otras técnicas de ionización, como por ejemplo, ionización por Desorción por Campo (FD-MS) o ionización con Electrospray (ESI-MS).⁵⁸

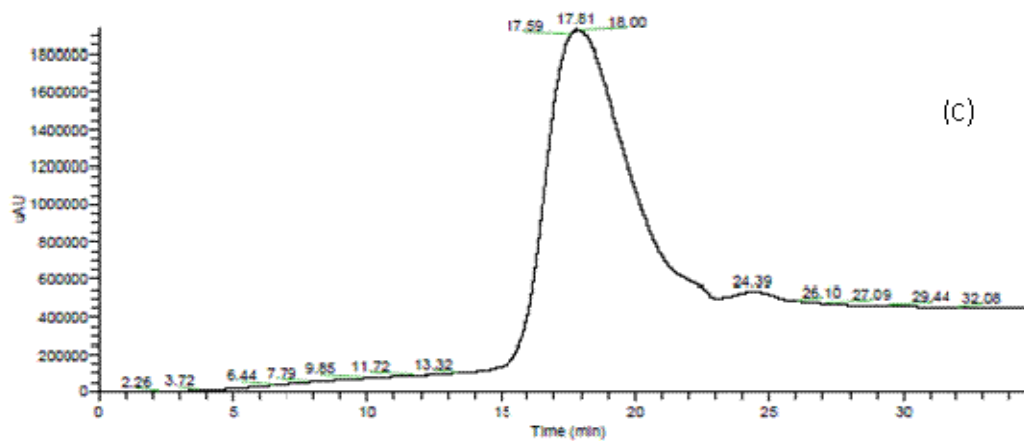
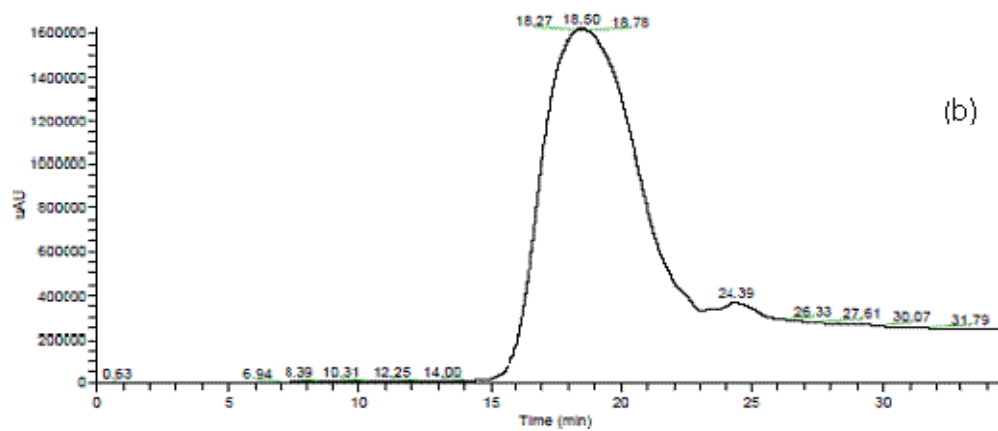
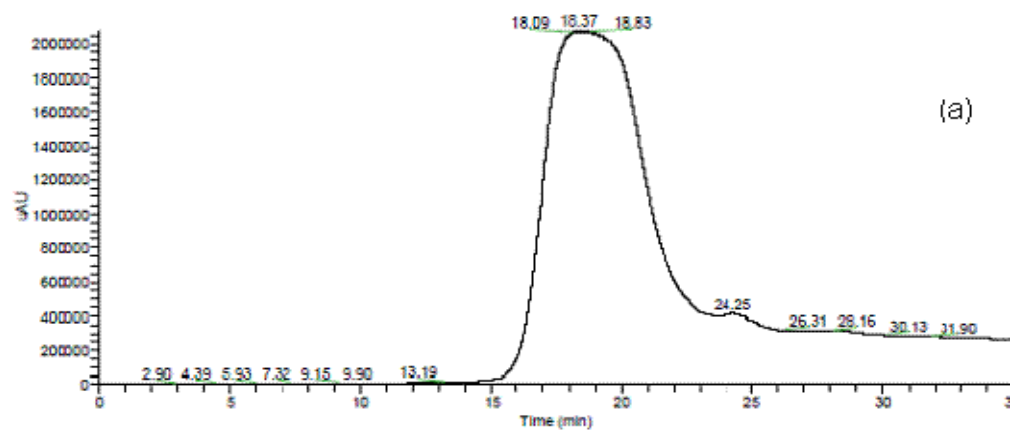


Figura 55. Cromatogramas obtenidos con detector UV-visible. (a) Asfalteno del RVC, (b) A₁ y (c) A₂

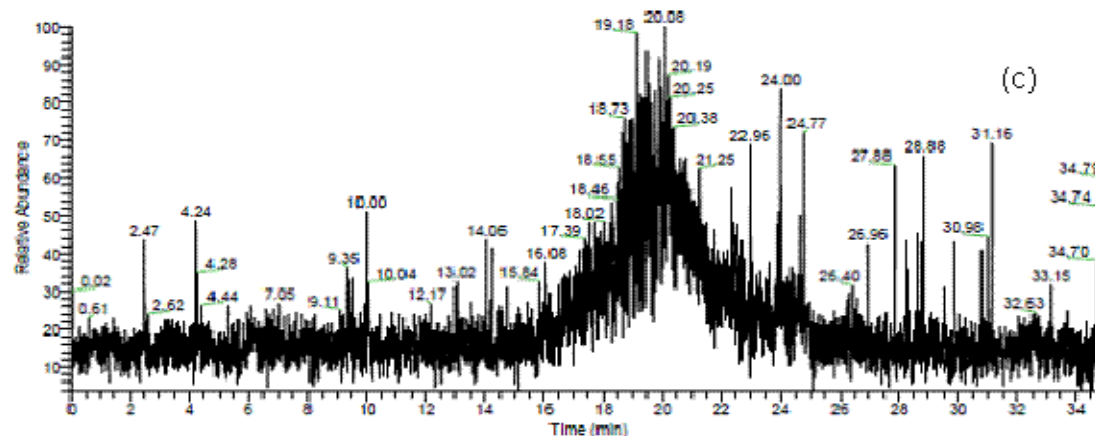
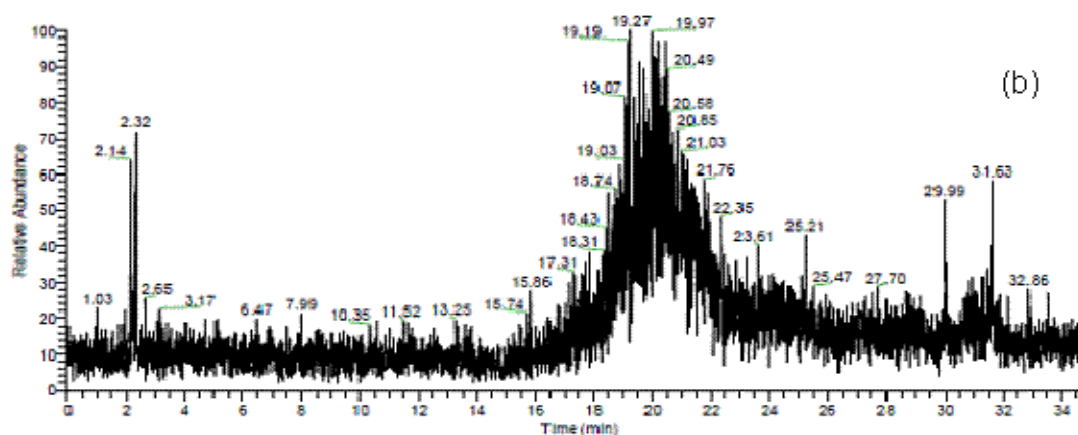
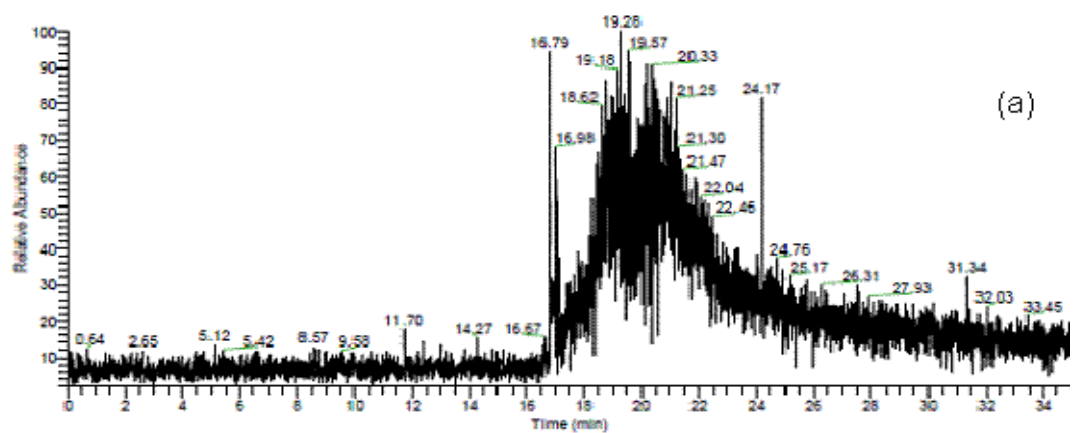
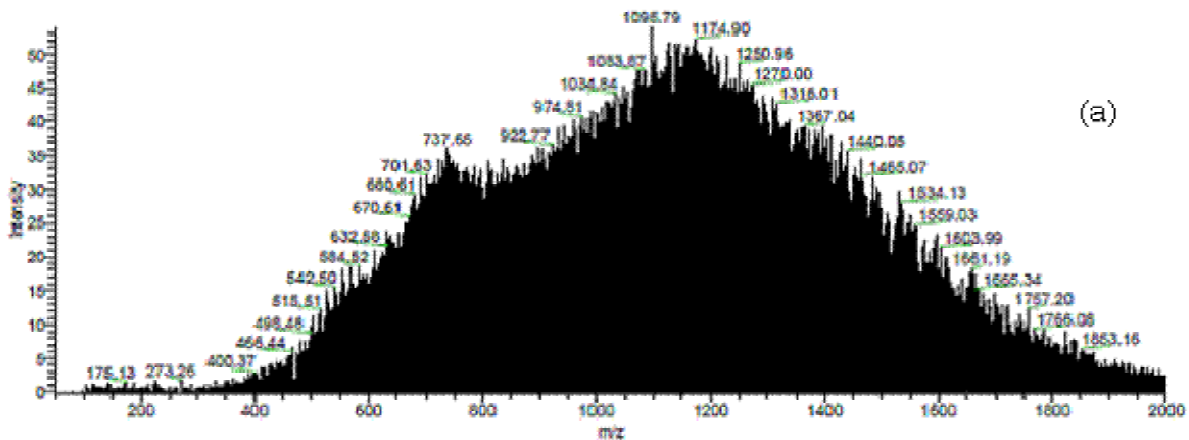
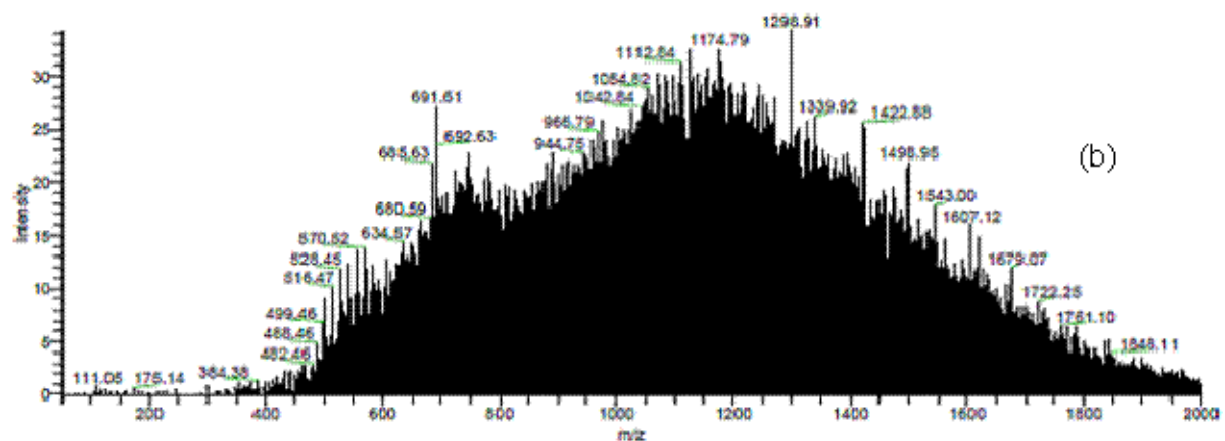


Figura 56. Cromatogramas obtenidos con APCI - MS (a) Asfalto del RVC, (b) A₁ y (c)

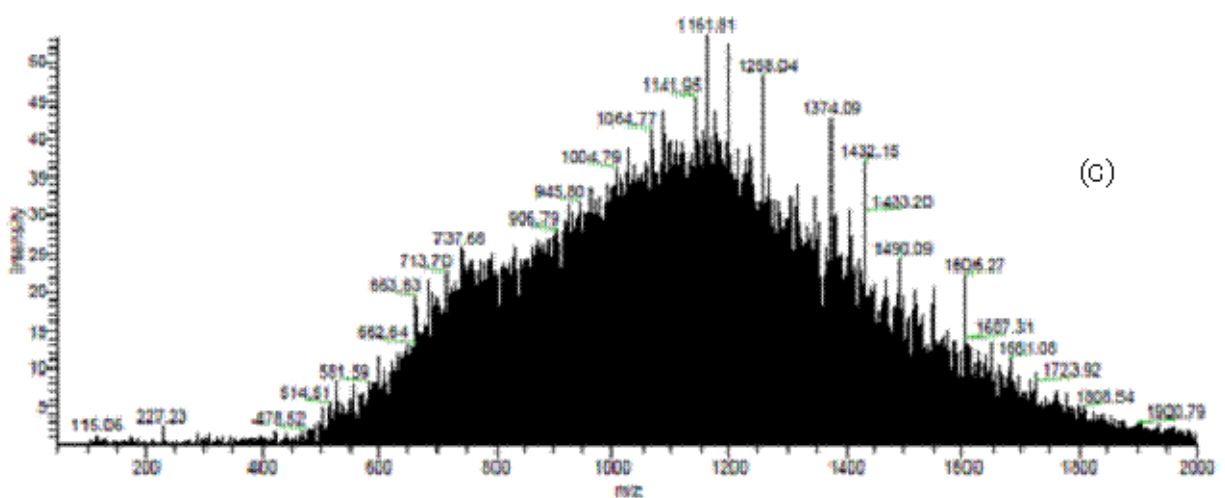
A₂



(a)



(b)



(c)

Figura 57. Espectros de masas para (a) Asfalteno del RVC, (b) A₁ y (c) A₂

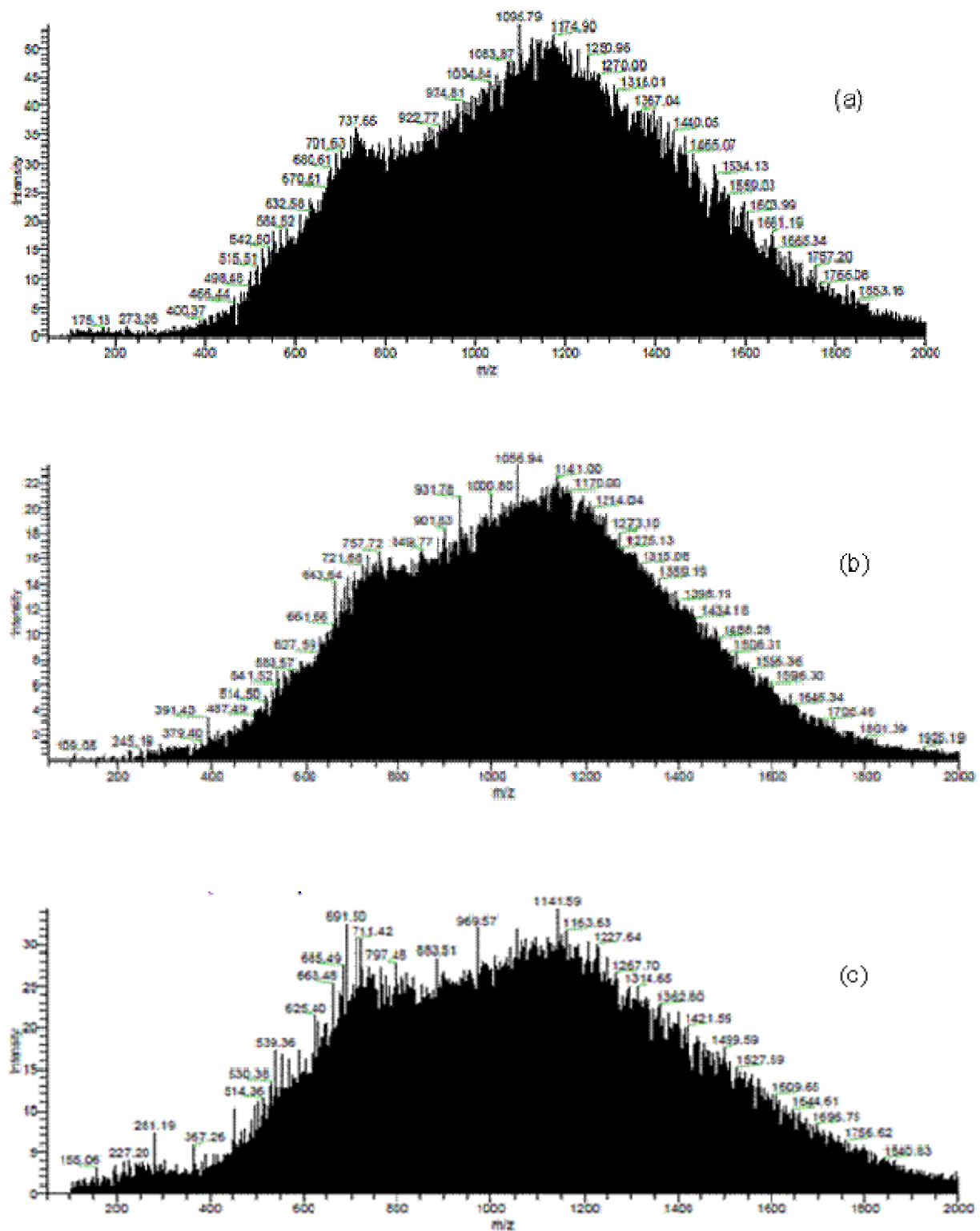


Figura 58. Espectros de masas para (a) Asfalteno del RVC, (b) ASCHX y (c) AICHX

C.3.4.10 Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)

En la Figura 59, 60 y 61 se presentan los cromatogramas obtenidos para el asfalto del RVC y sus fracciones, utilizando la técnica cromatográfica de exclusión por tamaños (SEC) y en la Tabla 20 se resumen los resultados de masa molecular promedio en número (M_n), correspondiente a la media aritmética simple, es decir a la masa total de todas las moléculas asfálticas contenidas en una muestra entre el número total de moléculas y la masa molecular promedio en masa (M_w), determinada a partir de la masa de cada molécula multiplicada por la fracción en masa total de la muestra.

La fase móvil utilizada fue cloroformo que a diferencia del tetrahidrofurano (THF)³⁰ permitió establecer diferencias en los valores de M_n y M_w entre los asfaltos y sus fracciones consistentes con los planteamientos previos.

Los cromatogramas obtenidos para el asfalto del RVC, para A_2 y para la fracción ASCHX (Figura 59 (a) y (c) y 60 (b)), respectivamente, son muy similares entre sí, con una banda intensa que presenta un máximo alrededor de los 20 mL además de un pequeño hombro cercano a 22,0 mL.

También se observa similitud entre los perfiles cromatográficos obtenidos para A_1 y la fracción AICHX (Figura 59 (b) y 60(c) respectivamente), la banda intensa se desplaza un poco a volúmenes menores (~19,0 mL) y el hombro que apenas se observaba en los asfaltos, A_2 y en la fracción ASCHX se resuelve mucho mejor con un máximo cercano a los 22 mL.

Desde un punto de vista cualitativo, en todos los casos excepto en el cromatograma obtenido para A_1 se observa una primera banda a un volumen de elución cercano a los 15,0 mL que podría atribuirse a la presencia de algún contaminante en las muestras.

La banda intensa presente en todas las muestras situada entre (19,0 – 20,0) mL, es atribuida a la presencia de nanoagregados de asfalto con valores de M_n y M_w que siguen la siguiente tendencia (Tabla 20): $A_1 > AICHX > \text{asfalto del RVC} > A_2 > ASCHX$.

La tendencia a la formación de nanoagregados en el caso de A₁ por la presencia mayoritaria de cadenas cerradas que conducen a un empaquetamiento más efectivo, se corresponde con los mayores valores de M_n y M_w obtenidos en comparación con los resultantes para A₂.

La polidispersidad, que refleja como se distribuyen las masas moleculares en el asfalto, no resultó muy diferente entre las muestras analizadas.

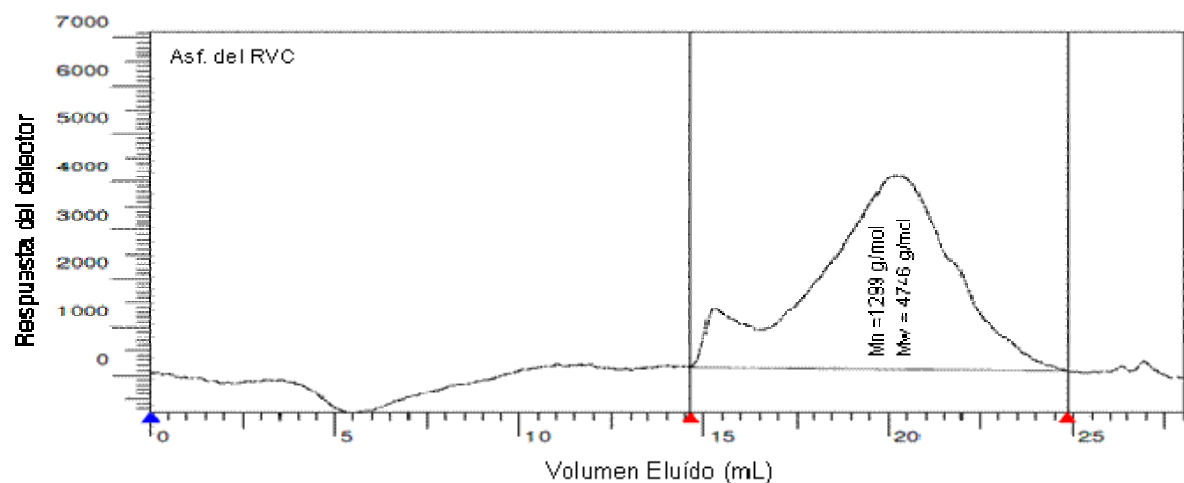
Tabla 20. Masa molecular promedio en número (M_n), en masa (M_w) y Polidispersidad de las muestras caracterizadas

Muestra	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	D^a
Asf. del RVC	1299	4746	3,6
A ₁	1677	6053	3,6
A ₂	1275	4415	3,5
Asf. sol. CHX	1058	3920	3,7
Asf. Insol. CHX	1635	5712	3,5
Resinas	620	2663	3,2

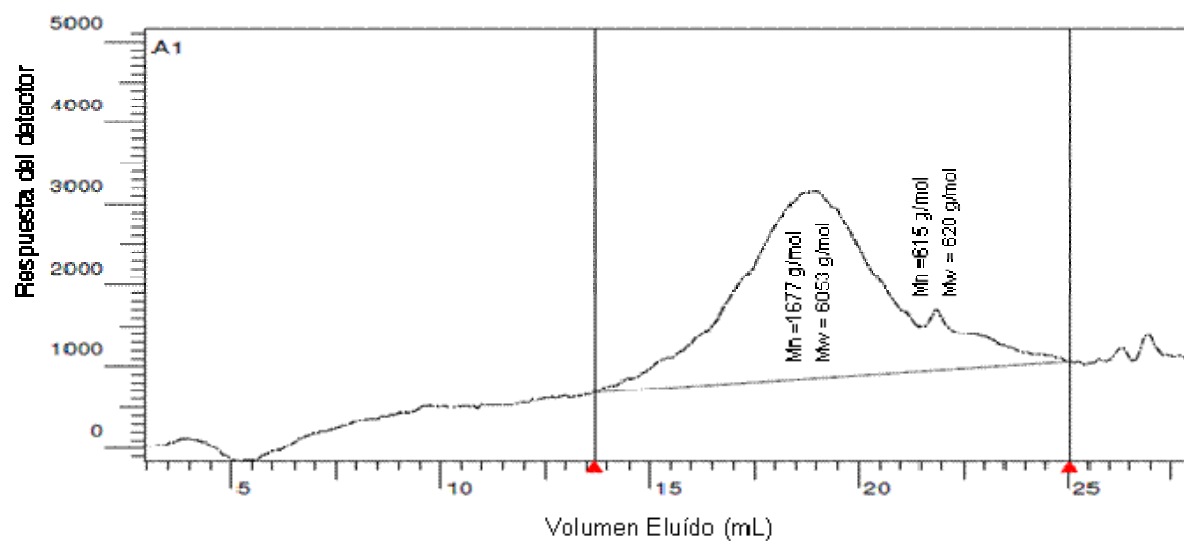
^aD = M_w / M_n Polidispersidad de las muestras

Por otro lado, el pequeño hombro que ya se ha mencionado y que apenas se observa a un volumen de aproximadamente 22 mL en el Asf. del RVC en A₂ y en la fracción ASCHX y que se define mucho mejor en el caso de A₁ y de la fracción AICHX, se presume que podría corresponder a moléculas de asfalto que permanecen mayor tiempo en la fase estacionaria pero sin que exista ningún tipo de interacción con valores de Mn entre (615 y 618) g/mol y de Mw entre (620 y 624) g/mol.

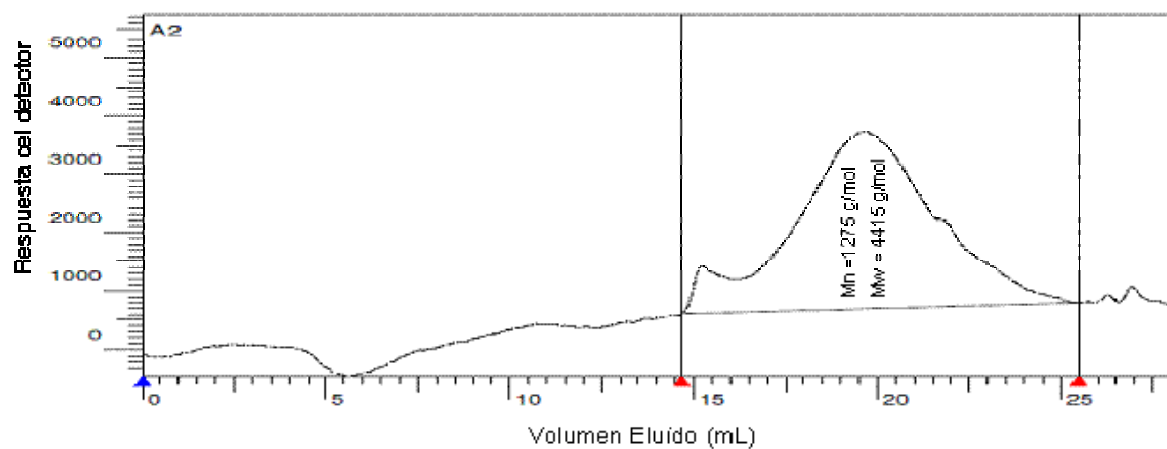
El cromatograma obtenido para las resinas puede observarse en la Figura 61 en donde puede notarse una banda ancha con resultados de Mn y Mw mucho menores que los obtenidos para las demás fracciones y que se corresponde con lo esperado para esta fracción.



(a)

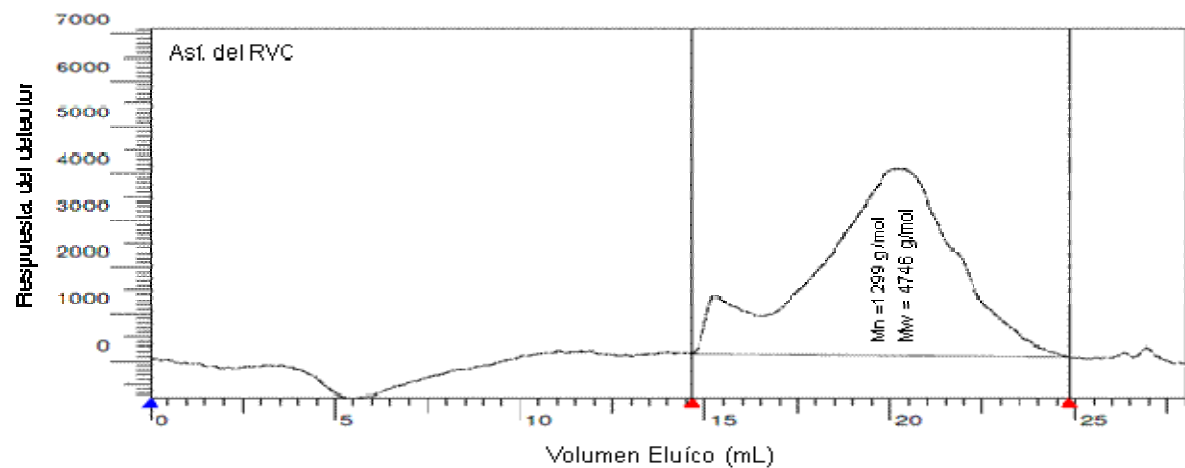


(b)

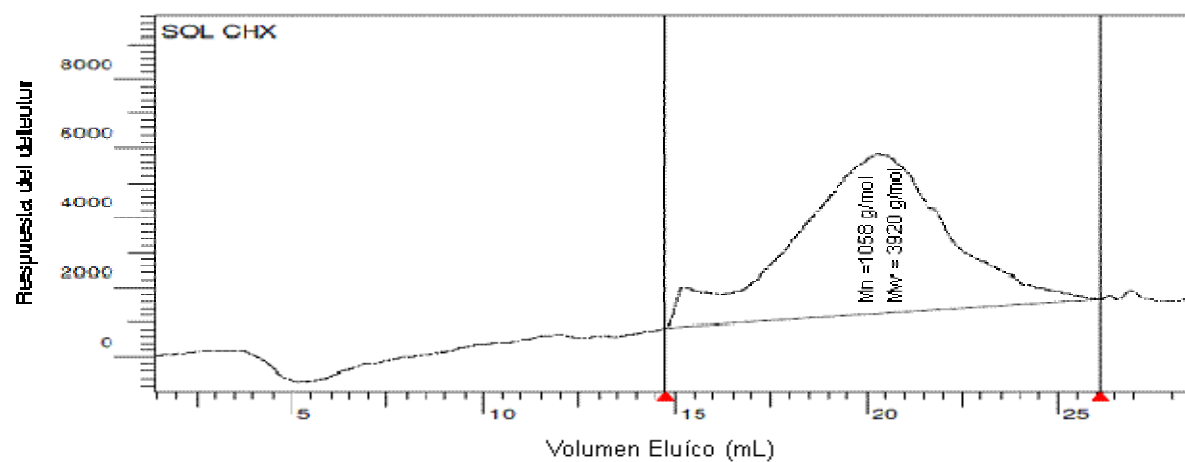


(c)

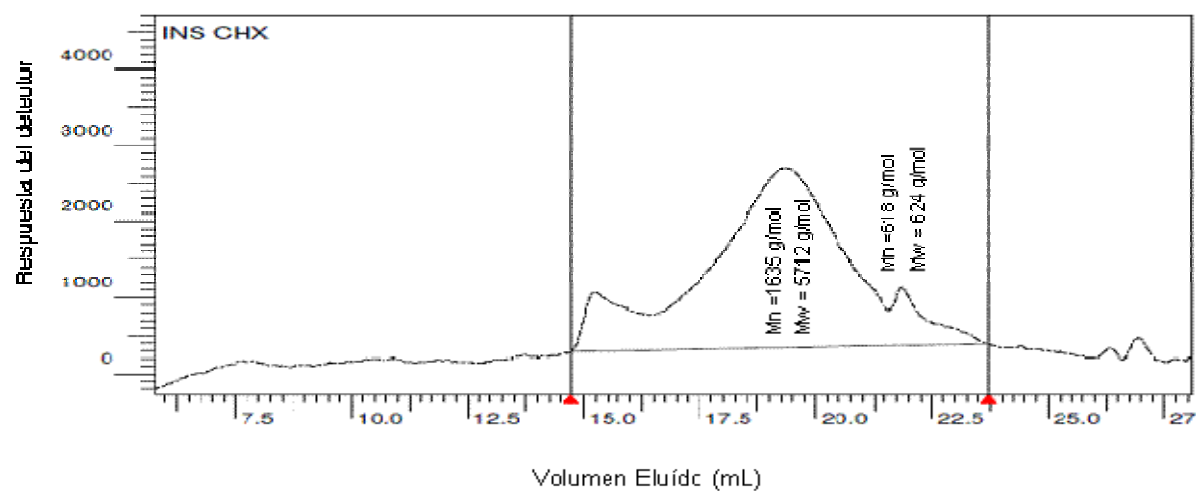
Figura 59. Cromatogramas obtenidos para (a) Asfalteno del RVC, (b) A₁ y (c) A₂



(a)



(b)



(c)

Figura 60. Cromatogramas obtenidos para (a) Asfalto del RVC, (b) ASCHX y (c) ASCHX

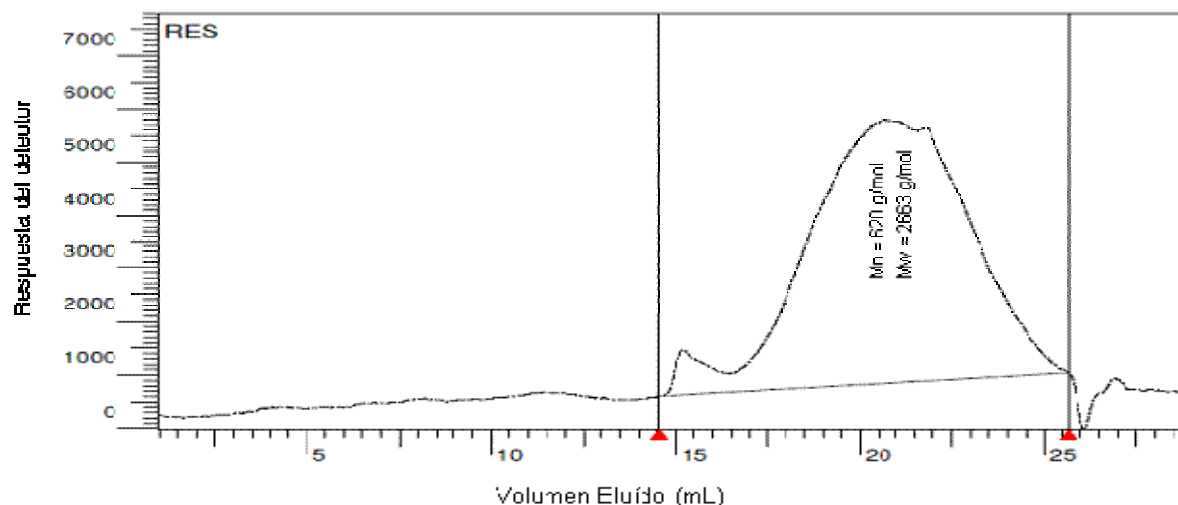


Figura 61. Cromatograma obtenido para las Resinas

C.3.5 Modelos Moleculares para A_1 y A_2 consistentes con la caracterización realizada

La Figura 62 muestra dos modelos moleculares propuestos para las moléculas tipo A_1 y A_2 consistentes con la caracterización realizada. En ellos los heteroátomos se colocaron de forma arbitraria y en ningún momento se propone la existencia de moléculas idénticas en las fracciones; los modelos son sólo ilustrativos y se crearon basados en la hipótesis del trabajo y en las similitudes y diferencias observadas para A_1 y A_2 durante la caracterización realizada.

Podemos notar que a pesar que el modelo propuesto para A_1 contiene cuatro cadenas cerradas y dos cadenas abiertas y A_2 dos cerradas y tres abiertas, las masas moleculares en ambos casos son similares. Aún así, estas pequeñas diferencias conducen a relaciones H/C más bajas para A_1 vs A_2 (1,07 vs 1,17).

La mayor capacidad de apilamiento en A_1 consecuencia de la mayor proporción de cadenas cerradas en esta fracción conduce a mayores energías cohesivas que se traducen en densidades más altas, puntos de ebullición más altos y mayor rigidez. A su vez, la presencia mayoritaria de cadenas abiertas en A_2 y de mayor tamaño, son las

responsables de mayor porcentaje de pérdidas cuando esta fracción es sometida a procesos térmicos como los llevados a cabo por TGA ó CC.

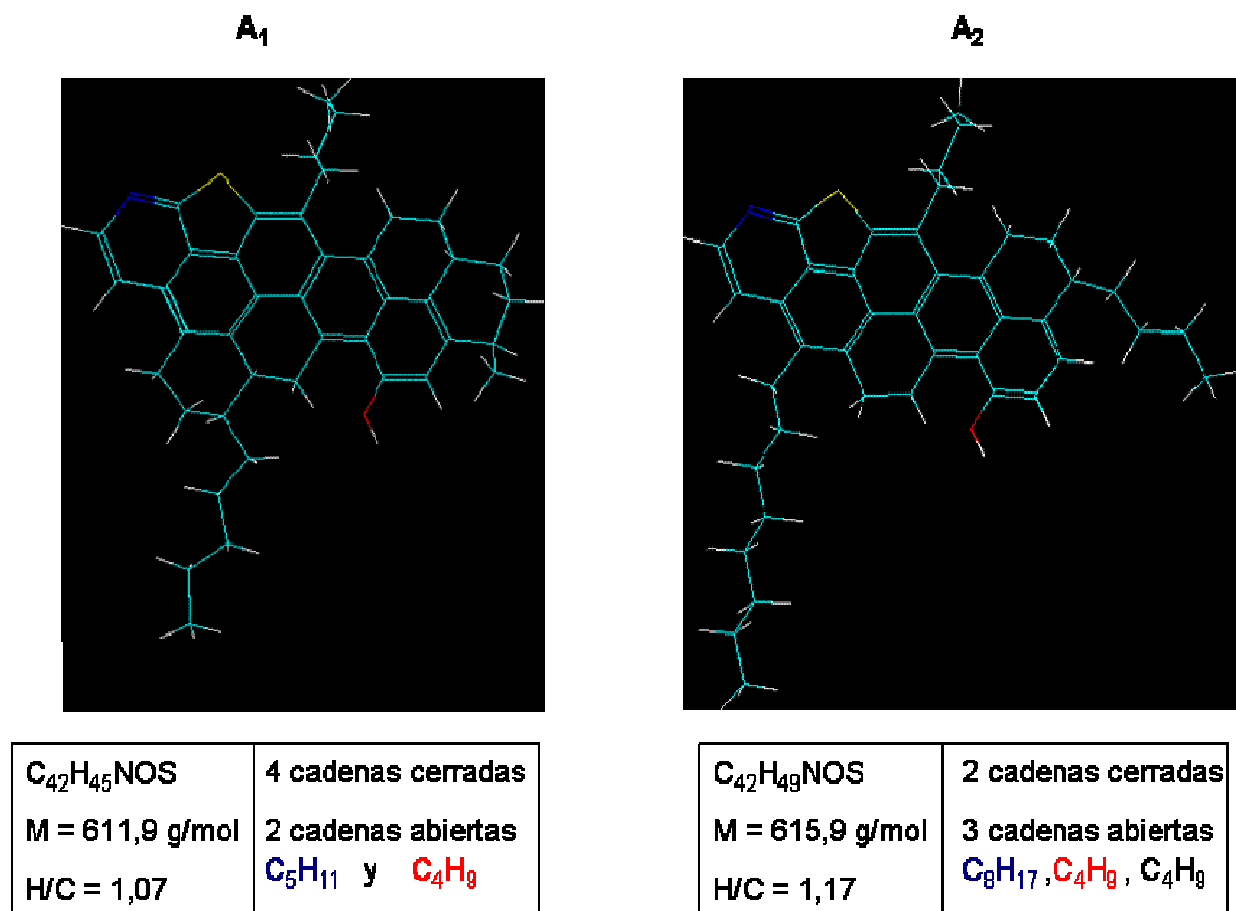


Figura 62. Modelos moleculares representativos de las fracciones A₁ y A₂

C.4 CONCLUSIONES

- La similitud entre los resultados obtenidos para los asfaltenos del RVC y sus fracciones durante la caracterización realizada por las técnicas de RMN de ^1H , IR, Uv-visible y HPLC-MS y las diferencias encontradas por RMN de ^{13}C , Análisis Elemental, SIMDIS, TGA, CC, Densidad y SEC, resultaron consistentes con la hipótesis planteada en relación a la existencia de pequeñas diferencias estructurales entre las fracciones, con la presencia de cadenas cerradas mayoritariamente en A_1 y de cadenas abiertas en A_2 siendo la fracción A_2 la responsable de la solubilización del asfalto en la matriz del crudo.
- Aparentemente la destilación del crudo Carabobo para obtener el respectivo residuo de vacío, ocasionó cambios en su composición afectando la relación H/C de las resinas, como consecuencia de una mayor proporción de aromáticos o una disminución en el contenido de cadenas alifáticas abiertas en esta fracción.
- Los resultados de la caracterización permitieron demostrar la capacidad que tienen los asfaltenos para actuar como trampas moleculares, enjaulando constituyentes del crudo denominados compuestos atrapados, constituidos por componentes solubles en n-heptano, más fácilmente convertibles que los asfaltenos, estructuralmente de menor aromaticidad o con mayor proporción de cadenas alifáticas abiertas y con contenido de metales predominantemente del tipo metaloporfirínico.
- Se observó una buena correlación entre los resultados durante la caracterización de las fracciones A_1 y AICHX así como de A_2 y ASCHX, estos resultados sugieren similitudes estructurales entre cada par.

D. CAPÍTULO II

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD POR EL MÉTODO DE
HANSEN (HSP) DE LOS ASFALTENOS, RESINAS Y FRACCIONES A_1 Y A_2
PROVENIENTES DE UN RESIDUO DE VACÍO DEL CRUDO CARABOBO

D.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

D1.1 Parámetro de solubilidad.

El parámetro de solubilidad, también conocido como parámetro de cohesión, describe la interacción entre moléculas en una fase condensada². Es un concepto originalmente desarrollado por Hildebrand y Scatchard³ y extendido por Hansen⁴, que ha sido ampliamente utilizado en el estudio de interacciones moleculares en materiales tales como asfaltos, crudos y sus fracciones, porque permite predecir la solubilidad o afinidad mutua entre los componentes de estas fracciones y el medio en el que se encuentren.

El parámetro de solubilidad está directamente relacionado con la densidad de energía cohesiva porque se obtiene a partir de la energía requerida para vaporizar 1 mol del líquido en estudio⁵⁹. La relación entre estas dos variables caracteriza la intensidad de las interacciones moleculares en un material puro y es mostrada en la siguiente expresión:

$$\delta = \left(-\frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2}$$

Ec. (3)

Donde δ es el parámetro de solubilidad, E_{coh} es la energía cohesiva, V es el volumen molar, ΔH es el calor de vaporización, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Visto de esta manera, δ^2 representa la densidad de energía (Joules / m³ = N / m² = Pa) y dado que los volúmenes molares se expresan en cm³ y 1m³= 10⁶ cm³ entonces la unidad utilizada es MPa^{1/2}.

El parámetro de solubilidad, a través de la energía molecular cohesiva está relacionado con la presión interna que se genera en el seno de un material como consecuencia de las interacciones atractivas que se establecen entre las moléculas que lo constituyen. En el caso del parámetro de solubilidad de Hildebrand, esta energía considera únicamente las interacciones de dispersión.

Basados en el conocimiento de los componentes individuales, se puede predecir el comportamiento de solubilidad de dos componentes a través de la derivación de Scatchard quien definió el parámetro de interacción α_{12} en término de los dos componentes de la disolución como:

$$\alpha_{12} = \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2$$

Ec. (4)

donde ΔE_1 y ΔE_2 son las energías molares de vaporización de cada disolvente mientras que V_1 y V_2 corresponden a los volúmenes molares de los componentes puros.

La energía cohesiva característica de los estados condensados combina tres modos de interacción entre las moléculas:

1. Las fuerzas de dispersión o fuerzas de London, también llamadas fuerzas de van der Waals debidas a la interacción entre osciladores electrónicos virtuales⁶⁰, se dan en todo tipo de moléculas y provienen de formación de dipolos transitorios como resultado de las fluctuaciones de las posiciones instantáneas de los electrones (E_d).
2. Las interacciones polares, que resultan de una distribución de carga no uniforme y pueden ser de dos tipos: 1) dipolo – dipolo permanente, que en el caso de fluidos, se dan entre moléculas polares en rotación, que posean un momento dipolar eléctrico permanente, debido a las cargas parciales de los átomos de la molécula generadas por diferencias de electronegatividad u otras características del enlace y 2) dipolo- dipolo inducido que se generan cuando una molécula polar induce electrostáticamente un dipolo en una molécula polarizable vecina (E_p).
3. Las interacciones del tipo “Puente de Hidrógeno”, que es una interacción atractiva entre dos especies, generada por la formación de una unión del tipo A –

H....B, en donde A y B son elementos altamente electronegativos y a su vez B posee un par de electrones no compartidos en un orbital espacialmente disponible. Dado que el enlace de hidrógeno depende del solapamiento de los orbitales, es virtualmente una interacción de contacto que se genera cuando A – H se pone en contacto con B pero que desaparece cuando se rompe ese contacto. Este tipo de interacción, predomina sobre cualquiera de las otras interacciones moleculares (E_h).⁶¹

Las interacciones de dispersión son universales, en el sentido de que están presentes en todo tipo de moléculas, tengan o no heteroátomos, mientras que las interacciones polares y de puente de hidrógeno, requieren de la presencia de heteroátomos.

La energía de interacción atractiva total entre las moléculas en rotación, es la suma de las tres contribuciones descritas anteriormente.

Estos modos de interacción fueron considerados por Hansen quien dividió la energía cohesiva del parámetro de solubilidad de Hildebrand en tres términos:

$$E = E_D + E_p + E_H$$

Ec. (5)

Dividiendo el cuadrado de estas energías entre el cuadrado del volumen molar, se obtiene el cuadrado del parámetro de solubilidad total dado por la siguiente ecuación:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

Ec. (6)

La determinación del parámetro de solubilidad de Hansen (PSH) a partir de la solubilidad de la muestra en distintos solventes se fundamenta en la utilización de un espacio de solubilidad tridimensional para identificar el material de interés en donde los ejes x, y, z representen las componentes dispersivas, polares y de puente de hidrógeno

respectivamente. El método de Hansen ubica dichas componentes del parámetro de solubilidad en un sistema de referencia conocido como el espacio de Hansen⁴ que fue representado con una esfera; la muestra en estudio puede ser visualizada en el centro de la esfera (δ_D , δ_P , δ_H) de radio R_0 .

El parámetro de solubilidad (PS) de la muestra se ubica en el centro de la esfera. Los buenos disolventes se representan mediante puntos dentro de la esfera y los malos fuera de ella. La diferencia entre las componentes del parámetro de solubilidad de la muestra y de cualquier disolvente se toma igual al vector distancia entre la muestra o centro de la esfera y el disolvente o puntos ubicados dentro o fuera del espacio tridimensional considerado. Esto puede ser descrito mediante la ecuación 7, en donde la inclusión del factor de 4 en el primer término del lado derecho, se introduce por razones de carácter geométrico para poder considerar R_a como un vector independiente de la dirección. En otras palabras, R_a es la distancia entre la muestra ubicada en el centro y los disolventes ubicados dentro o fuera de la esfera.

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2$$

Ec. (7)

Por otro lado, el radio de la esfera de solubilidad obtenido para la sustancia de interés es denotado como R_0 . La solubilidad o alta afinidad implica que R_a sea menor que R_0 . La relación existente entre R_a y R_0 es conocida como *RED* (Diferencia Relativa de Energía) y se describe en la ecuación 8.

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

Ec. (8)

Un valor pequeño de R_a para un par soluto-solvente indica que tendrá alta solubilidad en el solvente porque las fuerzas de interacción que están actuando entre las moléculas del soluto y entre las moléculas del solvente son similares. Caso contrario

ocurre para valores grandes de R_a , que indican que el soluto tendrá una solubilidad muy baja en el solvente.

El parámetro RED es muy importante porque permite catalogar a los solventes como buenos (Good) o malos (Bad). Basados en lo descrito anteriormente, un valor de RED menor a uno indica entonces que la muestra se disuelve en el solvente con una solubilidad mayor al 5%. Cuando este valor es mayor a uno entonces la solubilidad de la muestra es menor al 5%.

Los cálculos requeridos para la determinación del parámetro de solubilidad son usualmente llevados a cabo utilizando un software que evalúa la data de entrada (ubicación en el espacio de Hansen de cada solvente y la solubilidad de la muestra en estudio) realizando un ajuste apropiado basado en el espacio de solubilidad tridimensional ya descrito. Los resultados de salida del programa esencialmente corresponden al parámetro de solubilidad de Hansen de la muestra, el radio de la esfera de solubilidad (R_0) y el parámetro RED.

Aun cuando las muestras de crudo y sus fracciones son de alta complejidad, varios investigadores han determinado el PSH para este tipo de matrices, ejemplo de ello son Redelius y Levin^{59,62-64}, quienes determinaron el parámetro de solubilidad de Hansen para asfaltenos y maltenos provenientes de un bitumen venezolano, aceites minerales nafténicos e inhibidores de corrosión, utilizando un programa computacional denominado “sp3D” similar al utilizado en este trabajo, en donde en líneas generales y como se mencionó anteriormente, las esferas obtenidas mostraron un espacio contentivo de los solventes que mostraron una interacción favorable con la muestra, quedando fuera del espacio generado aquellos solventes con una interacción menos favorecida.

Otro aspecto que es importante destacar del trabajo de éstos autores, es que lograron demostrar la versatilidad que tiene el conocimiento de los parámetros de solubilidad, al utilizar esta información para comprobar que la solubilidad de los inhibidores de corrosión tiene un gran impacto en sus propiedades finales.

Acevedo S. y col.² en el año 2010, utilizaron el método “Sphere” desarrollado por Hansen para calcular los componentes δ_D , δ_P y δ_H del parámetro de solubilidad (PS) para asfaltenos, resinas y las fracciones A₁ y A₂ provenientes del crudo venezolano Hamaca (Ayacucho). Según los investigadores, el método resultó consistente con todas las propiedades de solubilidad conocidas para los asfaltenos y confirmó el comportamiento de solubilidad esperado para A₁ y A₂ siendo A₁ la fracción menos soluble en todos los solventes utilizados. Tal y como fue pronosticado, se observó una excelente afinidad entre las muestras examinadas, que resultó coherente con el modelo coloidal propuesto para el momento según el cual, la fracción A₁ no está en contacto con el disolvente porque se encuentra dentro de un núcleo protegido del medio por una periferia constituida por la fracción A₂ y surfactantes naturales acídicos.

La Tabla 21 muestra los PS obtenidos por Acevedo y colaboradores,² para las componentes de dispersión, polar y de puente de hidrógeno en conjunto con los valores del parámetro de solubilidad total (δ_T), que con fines comparativos se calcula a través de la ecuación 9, el radio de la esfera de solubilidad obtenido para la sustancia de interés R_0 y el ajuste (*FIT*), a través del cual el programa denota alguna de las siguientes condiciones: que algunos buenos disolventes quedan fuera de la esfera o que algunos malos disolventes quedan dentro (solventes atípicos u *Out-liers*); cuando el número de los solventes atípicos tiende a cero, el ajuste de los datos o *FIT*, tiende a 1.

$$\delta_T = \sqrt{\delta_D^2 + \frac{\delta_P^2 + \delta_H^2}{4}}$$

Ec. (9)

El rango total de los PSH obtenidos para los asfaltenos Hamaca y sus fracciones se encuentra entre 19,8 – 21,3 MPa^{1/2}. Otro aspecto resaltante en la Tabla 21, tiene que ver con la componente de puente de hidrógeno que en el caso de A₁, resultó significativamente mayor que para las demás muestras estudiadas, lo que hizo suponer que A₁ tiene mayor tendencia a la formación de puentes de hidrógeno.

Tabla 21. Parámetros de solubilidad para los asfaltenos Hamaca (AsH), Resinas y fracciones A₁ y A₂²

Muestra	PS ^b (MP ^{0.5})			δ_T (MP ^{0.5})	R ₀ (MP ^{0.5})	FIT
	D	P	H			
AsH	19,5 ± 0,1	4,7 ± 0,2	4,9 ± 0,1	19,8 ± 0,15	7,3 ± 0,1	1,000
A2	19,6 ± 0,1	5,8 ± 0,1	4,4 ± 0,2	20,0 ± 0,2	7,9 ± 0,1	1,000
A1	20,9 ± 0,2	5,6 ± 0,3	6,8 ± 0,2	21,3 ± 0,3	7,8 ± 0,6	0,98
Resinas	18,6 ± 0,2	3,6 ± 0,3	3,2 ± 0,3	18,7 ± 0,5	9,7 ± 0,1	1,000

En la Figura 63 se puede observar un ejemplo del espacio tridimensional ya descrito, obtenido con el uso del programa Sphere, donde los puntos azules corresponden a los buenos solventes ubicados dentro de la esfera y los puntos rojos a los malos solventes ubicados fuera de ella y el centro de la esfera corresponde al PS de los asfaltenos o de la muestra en estudio.

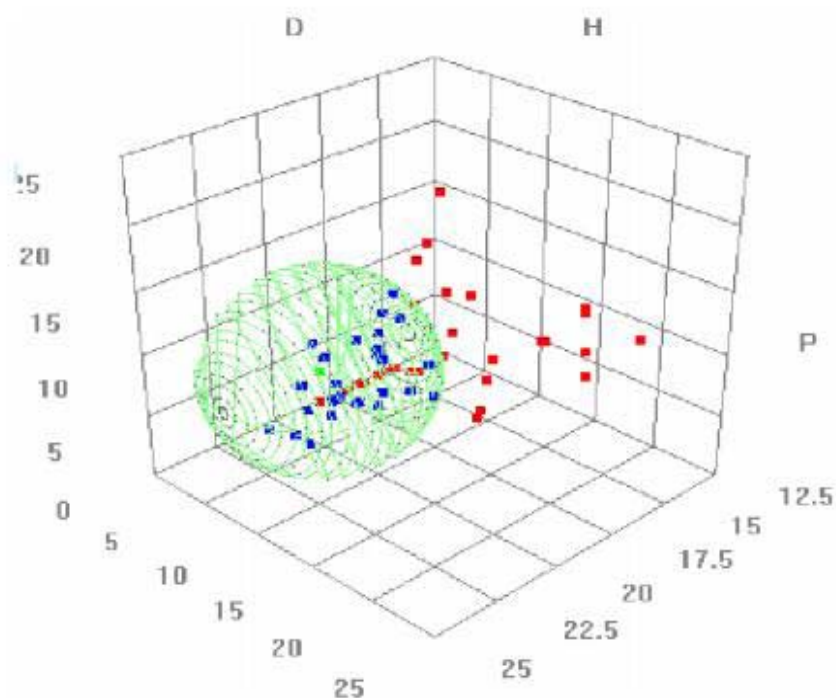


Figura 63. Esfera de solubilidad obtenida con el uso del programa Sphere para los asfaltenos Hamaca²

Takashi S. y col.⁶⁵ en el 2014 publicaron un trabajo en el que determinan los parámetros de solubilidad de Hansen a través del método Sphere, para asfaltenos provenientes de un bitumen producido en Athabasca, Canadá y de una fracción de residuo de vacío producido en el Medio Oriente

Las solubilidades de los asfaltenos fueron determinadas utilizando un método de dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés), por disolución de los asfaltenos en varios solventes y medidas de distribución de tamaño de partícula. Los resultados obtenidos permitieron demostrar que los asfaltenos que difieren en su composición elemental (relación H/C y contenido de oxígeno), tienen diferentes componentes δ_D , δ_P y δ_H (ver Tabla 22).

Tabla 22. Componentes δ_D , δ_P y δ_H , análisis elemental y relación H/C de las muestras estudiadas por Takashi S. y col.⁶⁵

Asfalteno	C (% peso)	H (% peso)	O (% peso)	H/C	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})
CaAS ^a	81,3	7,2	1,5	1,05	19,1 ±0.1	4,2 ±0.1	4,4 ±0.1
ArAS ^b	82,5	7,0	1,0	1,01	19,4 ±0.1	3,4 ±0.1	4,2 ±0.1

^a Asfalteno proveniente de Canadá, ^b Asfalteno Del Médio Oriente

Los resultados mostrados en la Tabla 22, permitieron sugerir, que hay un incremento en δ_D cuando la relación H/C es menor; una relación H/C más baja es indicativo de un mayor grado de insaturaciones, como consecuencia de una mayor proporción de dobles enlaces y de anillos alicíclicos y aromáticos.

Los autores también señalaron, que el contenido de oxígeno parece tener gran influencia en los resultados obtenidos para δ_P y δ_H pero indican que se necesita profundizar en el efecto que tienen los elementos constituyentes de la muestra en los PSH obtenidos, sin embargo, esto resulta lógico puesto que para tener contribución polar y formación de puentes de hidrógeno se requiere de la presencia de heteroátomos electronegativos como lo es el oxígeno.

La Figura 64 muestra el espacio de solubilidad de Hansen para los asfaltenos estudiados, en donde los puntos azules representan los buenos solventes y los rojos los malos.

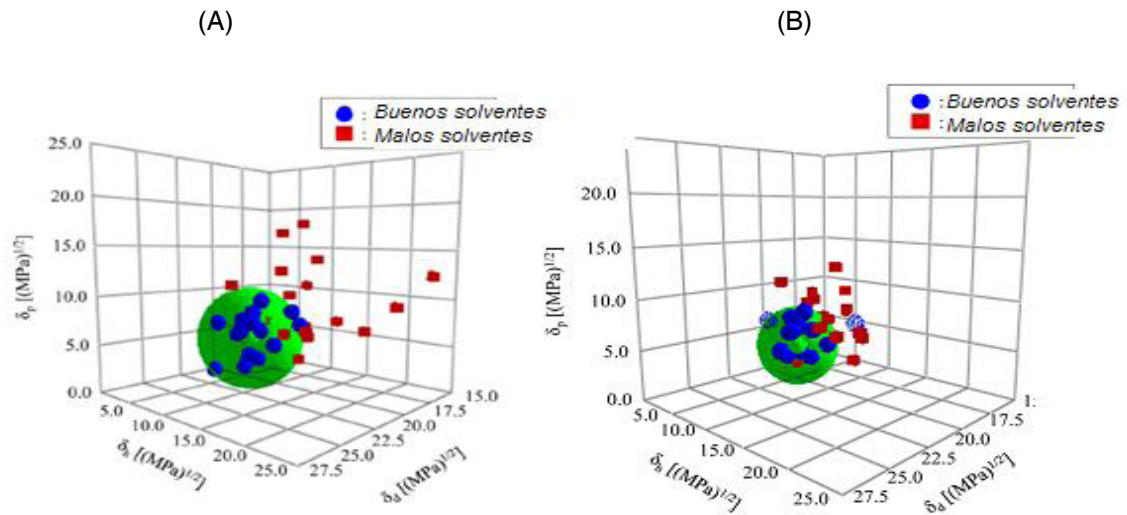


Figura 64. Espacio de solubilidad de Hansen para (A) Asfaltenos de Canadá y (B) Asfaltenos del Medio Oriente⁶⁵

En la bibliografía, se reportan otras vías para la determinación de los parámetros de solubilidad de las sustancias de interés. Acevedo S. y col.¹² en el año 2004, construyeron estructuras modelo utilizando un programa basado en mecánica molecular, para las fracciones A₁ (insoluble en tolueno) y A₂ (soluble en tolueno), obtenidas de asfaltenos provenientes del crudo venezolano Furrial utilizando como datos de insumo, resultados experimentales de AE, solubilidad, ¹H - RMN y masa molecular a través de las técnicas de VPO, SEC y LDMS. Posteriormente, utilizando las energías de formación de dímeros ó trímeros estimadas para las moléculas modelo propuestas a través de un programa de mecánica molecular de HyperChem, se calcularon teóricamente sus parámetros de solubilidad utilizando la siguiente ecuación:

$$\delta = \left(\frac{-\Delta E}{V} \right)^{1/2}$$

Ec. (10)

Donde ΔE podría definirse como la energía requerida para vaporizar un dímero o trímero al vacío a 0 K. Los PS así obtenidos resultaron consonantes con las grandes diferencias de solubilidad mostradas por A_1 y A_2 sugiriendo que estas diferencias están relacionadas con diferencias estructurales entre las fracciones.

En el año 1997, Rogel E.,⁶⁶ estimó teóricamente las distribuciones del parámetro de solubilidad de asfaltenos, resinas y crudos provenientes de la cuenca del Orinoco, con la utilización de un programa basado en la generación de una distribución aleatoria de moléculas y un método de adición de grupos previamente desarrollado por Fedors⁶⁷. En este tipo de estimación, se asume que el parámetro de solubilidad de un líquido puede determinarse por la suma de las contribuciones del efecto de los átomos o grupos estructurales particulares de átomos. Aunque se considera que el método de grupos de Fedors es menos exacto en la estimación de la energía cohesiva que otros métodos, este fue seleccionado, porque incluye un gran número de los diferentes grupos y sobre todo porque con este método es posible calcular el parámetro de solubilidad de compuestos cíclicos a partir de las propiedades de los compuestos lineales que tienen la misma estructura por medio de un incremento en la ciclización. El parámetro de solubilidad para los asfaltenos resultó mayor que para las resinas y el resto de las muestras estudiadas oscilando entre 20,0 – 23,1 MPa^{1/2}.

Posteriormente en el año 2000, Rogel E.,⁶⁸ realizó cálculos de dinámica molecular utilizando estructuras moleculares promedio de resinas y asfaltenos en diferentes solventes con el fin de estudiar las fuerzas intermoleculares que determinan la estabilidad de los agregados de asfaleno. Aunque el uso de modelos estructurales promedio es controversial por su inherente ambigüedad, en este trabajo esta limitación no se consideró relevante porque se seleccionaron fracciones con comportamientos de estabilidad de asfaltenos en un amplio rango. Las fracciones seleccionadas, además poseen diferencias estructurales y de masa molecular, que contribuyeron de manera efectiva en la determinación de la relación entre la energía de interacción y las características estructurales de las fracciones. Los resultados del trabajo permitieron

sugerir que la estabilización de los agregados de asfaltenos y resinas es causada principalmente por las interacciones del tipo van der Waals entre las moléculas en el agregado y que muy pocos cambios estructurales ocurren en las moléculas como consecuencia del fenómeno de agregación.

Aguiar, J. y col.⁶⁹ desarrollaron una metodología basada en la técnica de microcalorimetría para determinar los parámetros de solubilidad de crudos y asfaltenos provenientes de yacimientos brasileños y compararon los resultados así obtenidos con aquellos que resultan de utilizar la técnica de espectroscopía UV – visible. Según los investigadores, la elección de la técnica de microcalorimetría surgió porque esta resulta capaz de medir pequeñas cantidades de calor debido a la alta sensibilidad (en el rango de microwatts) que pueden detectar los sensores de flujo de calor desarrollados.

Para determinar los PS por microcalorimetría, se utilizó un equipo que cuenta con dos celdas interconectadas durante el análisis, una de referencia que se mantuvo vacía durante la prueba y la con la muestra de interés. Se colocó 1mg de asfaltenos en el compartimiento inferior de la celda y 100 μ L de la mezcla de solventes, en proporciones similares a las utilizadas en los experimentos por Uv-vis, en el compartimiento superior. Los resultados fueron representados en un gráfico de la entalpía de interacción (J/g) versus el parámetro de solubilidad del sistema de solventes partiendo desde 14,9 MPa^{1/2} (para n-hexano puro) hasta 26,2 MPa^{1/2} (para etanol puro).

Para la determinación de los parámetros de solubilidad utilizando espectroscopía UV-vis, se prepararon porciones de 0,010 g de asfaltenos en 5 mL de mezcla de solventes (n-hexano / tolueno y tolueno / etanol en diferentes proporciones). Estas soluciones se trataron para eliminar las partículas precipitadas y posteriormente el sobrenadante se midió en un espectrofotómetro a 850 nm. El parámetro de solubilidad fue determinado, bajo el principio de que una mayor intensidad de absorción se obtiene en la medida en que la interacción entre el soluto y el solvente es mayor.

La Tabla 23 presenta los rangos de parámetro de solubilidad determinados por ambas técnicas.

Tabla 23. Rangos del PS de crudos y asfaltenos determinados por microcalorimetría y UV-visible

Sample	Solubility parameter, δ (MPa ^{1/2})			
	Microcalorimetry		UV - Vis	
	LI ^(a)	LS ^(b)	LI ^(a)	LS ^(b)
Asphaltenes-C7B	17.9	22.3	17.1	19.8
Asphaltenes-C5B	17.5	23.0	16.4	20.2
Oil B	17.5	24.6	16.6	24.0
Asphaltenes-C7A	19.1	23.8	16.9	20.4
Asphaltenes-C5A	17.9	23.8	16.5	21.0
Oil A	17.9	-	15.9	21.7
Asphaltenes-C7AR	18.2	22.5	17.2	19.0

^(a) Límite Inferior del rango del PS y ^(b) Límite Superior del rango del PS

Según los autores, los resultados obtenidos por ambas técnicas se correlacionaron muy bien y el rango de parámetro de solubilidad más amplio obtenido por microcalorimetría se debe a la mayor sensibilidad de la técnica al compararla con Uv-vis. Ellos sugieren que considerando que los asfaltenos constituyen una familia de moléculas con diferentes masas molares, estructuras y contenido de heteroátomos, es lógico pensar en rangos de PS y no en valores absolutos.

D.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

D.2.1 Materiales

Para el desarrollo de las pruebas de solubilidad que se presentaran en este capítulo, se utilizaron las siguientes muestras:

1. Los asfaltenos provenientes de un residuo de vacío Carabobo 489⁺ (asfaltenos del RVC)
2. La fracción A₁
3. La fracción A₂
4. Las resinas que coprecipitan con los asfaltenos

Los detalles acerca de la obtención de cada una de las muestras antes descritas se pueden revisar a partir de la sección C.2.3 del Capítulo I de este trabajo.

D.2.2 Reactivos y solventes

Los solventes utilizados en las pruebas de solubilidad se presentan en el Anexo A.

D.2.3 Determinación del parámetro de solubilidad (HSP) de los asfaltenos del RVC, fracción A₁, fracción A₂ y resinas

Para la determinación de los parámetros de solubilidad se utilizó el programa Sphere basado en el método desarrollado por Hansen⁴. Como se comentó previamente, el objetivo del programa es construir una esfera de solubilidad para la sustancia de interés con radio R_0 , partiendo de los resultados de las pruebas de solubilidad de las muestras en los diferentes solventes seleccionados. El centro de la esfera (δ_D , δ_P , δ_H) corresponde al parámetro de solubilidad (HSP) de la muestra en estudio y a partir de ese valor, el programa determina los valores de RED (Ec. 8).

La información requerida por el programa es la siguiente:

1. Las componentes del parámetro de solubilidad de dispersión (δ_D), polar (δ_P) y de puente de hidrógeno (δ_H) de todos los solventes utilizados.
2. Los resultados cualitativos de solubilidad.

Las componentes δ_D , δ_P y δ_H de todos los solventes, se tomaron de las tablas de Hansen⁷⁰ mientras que, los resultados cualitativos de solubilidad, se determinaron experimentalmente y se definieron utilizando el factor S que permite clasificar los solventes como buenos (Good) o malos (Bad). Cuando el solvente disuelve la muestra, es decir, es un buen solvente, $S = 1$; si en caso contrario, no la disuelve, $S = 0$ y el solvente se considera malo.

Las pruebas cualitativas de solubilidad de las muestras en estudio (asfaltenos, resinas, A_1 y A_2) fueron realizadas para un total de 66 solventes. Para ello, se prepararon soluciones de cada muestra en todos los solventes (264 pruebas de solubilidad) a una concentración mínima de 5% p/v.

Con el fin de lograr mayor eficiencia en la interacción soluto – solvente, todas las soluciones se sometieron a tratamiento ultrasónico por 10 minutos a temperatura ambiente. En los casos en que la coloración de la solución dificultó definir el factor “S”, se utilizó una versión simplificada de la prueba de la mancha tomando una alícuota de la solución con el uso de una pipeta Pasteur y colocando una gota en papel del filtro. La formación de un anillo alrededor del punto de aplicación fue tomada como evidencia de que la muestra no era soluble en el solvente utilizado. Si por el contrario, la solución se dispersaba en el papel de forma continua sin la formación del anillo antes señalado, entonces la muestra era considerada como soluble.

El parámetro RED, que está relacionado con la solubilidad de una muestra en los diferentes solventes, viene dado por la relación entre R_a y R_0 y permite predecir en principio la condición de solvente bueno ($RED < 1$) o malo ($RED > 1$) para una muestra dada con un R_0 determinado. En la medida en que RED se aproxima a cero, el solvente

es muy bueno y viceversa. Los solventes con un RED ~ 1 , indicativo de que $R_a = R_0$ son muy importantes porque permiten validar el valor de R_0 .

Con el objetivo de poder comparar los resultados de este trabajo con los reportados en la literatura, se determinó el parámetro de solubilidad total a través de la Ecuación 9.

Para el mismo grupo de datos, el programa podría dar diferentes resultados en función del número y calidad de los solventes utilizados. En la medida en que el número de solventes buenos o malos utilizados es mayor, la varianza en cada componente δ_D , δ_P y δ_H decrece. Ha sido recomendado en la literatura² la utilización de al menos 40 solventes con el fin de obtener resultados satisfactorios. Es por ello que en este trabajo se utilizaron tantos solventes como fue posible según la disponibilidad y calidad de los mismos.

D.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 24 muestra los datos de las componentes del parámetro de solubilidad de dispersión (δ_D), polar (δ_P) y de puente de hidrógeno (δ_H) de todos los solventes utilizados, los resultados cualitativos de solubilidad obtenidos para los asfaltenos del RVC, descritos a través del uso del parámetro S y los valores de RED ordenados de forma creciente, equivalente a una disminución de la solubilidad de la muestra en estudio.

Como se mencionó en la revisión bibliográfica, los solventes con RED ~ 1 son importantes para calcular el valor correcto de R_0 ; este tipo de solventes están identificados con un superíndice (b) en la Tabla 24.

Los valores de RED y los resultados cualitativos de solubilidad descritos a través del parámetro S para todas las muestras estudiadas son presentados en el Anexo B y C respectivamente.

En líneas generales, los valores de RED son consistentes con las propiedades de solubilidad conocidas para los asfaltenos.

Considerando que la solubilidad disminuye en la medida en que RED aumenta, el mejor solvente resultó ser el 3- bromotolueno y el peor el glicerol. Resultados similares fueron obtenidos por Acevedo y colaboradores² en el año 2010, quienes encontraron que el glicerol también fue el peor solvente para los asfaltenos Hamaca (actualmente Ayacucho) mientras que la quinolina fue el mejor.

Valores bajos de RED fueron estimados para solventes como el nitrobenzeno, o-diclorobenzeno y quinolina. Algunos de éstos solventes han sido utilizados para la determinación de masas moleculares promedio en número de asfaltenos por VPO.

Tabla 24. Componentes δ_D , δ_P , δ_H de los solventes utilizados y valores de S, utilizados para calcular los RED y los HSP de los asfaltenos del RVC

Nº	Solvente	δ_D (Mpa) ^{1/2}	δ_P (Mpa) ^{1/2}	δ_H (Mpa) ^{1/2}	S	RED ^a
1	3- bromotolueno	19,3	6,8	4,1	1	0,135
2	o - diclorobenceno	19,2	6,3	3,3	1	0,155
3	p - clorotolueno	19,1	6,2	2,5	1	0,219
4	nitrobenceno	20,0	8,6	4,1	1	0,235
5	1- cloronaftaleno	19,9	4,9	2,5	1	0,254
6	quinolina	19,8	5,6	5,7	1	0,289
7	fluorobenceno	18,7	6,1	2,0	1	0,330
8	p- nitrotolueno	20,1	9,6	3,9	1	0,350
9	1,4 - diclorobutano	18,3	7,7	2,8	1	0,386
10	clorobenceno	19,0	4,3	2,0	1	0,394
11	piridina	19,0	8,8	5,9	1	0,417
12	1- bromonaftaleno	20,3	3,1	4,1	1	0,454
13	diclorometano	18,2	6,3	6,1	1	0,489
14	ciclohexanona	17,8	6,3	5,1	1	0,513
15	benzoato de etilo	17,9	6,2	6,0	1	0,541
16	2- metilciclohexanona	17,6	6,3	4,7	1	0,544
17	cloroformo	17,8	3,1	5,7	1	0,692
18	1- metilnaftaleno	20,6	0,8	4,7	1	0,745
19	1,4 dioxano	19,0	1,8	7,4	0	0,769
20	Tolueno	18,0	1,4	2,0	1	0,789
21	1,2 dicloroetano	16,5	7,8	3,0	1	0,799
22	cumeno	18,1	1,2	1,2	1	0,823
23	o- xileno	17,8	1,0	3,1	1	0,835
24	2- bromobutano	16,3	7,7	4,4	1	0,847
25	xileno	17,6	1,0	3,1	1	0,863
26	1,1,2,2 - tetrabromoetano	22,6	5,1	8,2	1	0,888
27	benceno	18,4	0	2,0	1	0,888
28	1- clorobutano	16,2	5,5	2	1	0,889
29	disulfuro de carbono	20,5	0	0,6	1	0,892
30	tetrahidrofurano	16,8	5,7	8	1	0,897
31	n- metilpirrolidona	18	12,3	7,2	1	0,900
32	etilbenceno	17,8	0,6	1,4	1	0,909
33	metiletilcetona ^b	16	9	5,1	0	0,962
34	tetracloruro de carbono ^b	17,8	0	0,6	1	0,997
35	decalina ^b	18	0	0	1	1,004
36	ácido tricloroacético ^b	18,3	5,8	11,4	1	1,006
37	acetato de etilo	15,8	5,3	7,2	0	1,060

38	ácido oleico	16	2,8	6,2	0	1,060
39	acetato de n-butilo	15,8	3,7	6,3	0	1,066
40	ciclohexano	16,8	0	0,2	0	1,070
41	ciclopentano	16,4	0	1,8	0	1,070
42	acetona	15,5	10,4	7	0	1,146
43	metilciclohexano	16	0	1	0	1,146
44	n-tetradecano	16,2	0	0	0	1,159
45	n- decano	15,7	0	0	0	1,186
46	1- heptanol	16	5,3	11,7	0	1,247
47	ciclohexanol	17,4	4,1	13,5	0	1,248
48	dietil éter	14,5	2,9	5,1	0	1,333
49	n- octano	15,5	0	0	0	1,337
50	1- hexeno	14,7	1,1	3	0	1,351
51	n- heptano	15,3	0	0	0	1,355
52	fenol	18	5,9	14,9	0	1,368
53	1- hexanol	15,9	5,8	12,5	0	1,389
54	dimetil sulfóxido	18,4	16,4	10,2	0	1,404
55	1 -pentanol	15,9	5,9	13,9	0	1,420
56	n- hexano	14,9	0	0	0	1,417
57	n- pentano	14,5	0	0	0	1,435
58	ácido propiónico	14,7	5,3	12,4	0	1,545
59	acetonitrilo	15,3	18	6,1	0	1,478
60	ácido acético	14,5	8	13,5	0	1,554
61	1-propanol	16	6,8	17,4	0	1,616
62	dietilenglicol	16,6	12	20,7	0	1,616
63	metanol	15,1	12,3	22,3	0	1,616
64	etanol	15,8	8,8	19,4	0	1,880
65	p- nitrofenol	20,4	20,9	15,1	0	1,880
66	glicerol	17,4	12,1	29,3	0	1,880

^a Valores de RED ordenados de forma creciente y calculados utilizando la ecuación 8, ^b solventes de borde

Acevedo S. y colaboradores⁷¹ determinaron las masas moleculares promedio en número para los asfaltenos Carabobo y las fracciones A₁ y A₂ en nitrobenzono, tolueno, o-diclorobenceno y cloroformo. Los resultados de este trabajo mostraron que el o-diclorobenceno resultó ser un buen solvente en el caso de A₂, disminuyendo los problemas de agregación en solución y permitiendo determinaciones de masa molecular promedio cercanas a 1000 g/mol.

Los solventes polares y en particular aquellos incapaces de formar puentes de hidrógeno entre sí, como el o-diclorobenceno, la quinolina, la piridina, etc. que abundan entre los primeros treinta de la Tabla 24, son capaces de alterar los nanoagregados y sus cúmulos durante la disolución. Por ejemplo la quinolina y la piridina pueden romper los puentes de hidrógeno del nanoagregado reduciendo sus tamaños.

Entre otros factores, el carácter cíclico del disolvente es importante y abunda entre los buenos solventes porque favorece la penetración del cúmulo y su disolución. Un ejemplo de ellos es la ciclohexanona ($RED = 0,513$) que resulta un buen solvente para los asfaltenos en comparación con las cetonas de cadena abierta (por ejemplo, la acetona y la metiletilcetona) que no son buenos disolventes de asfaltenos. En el caso de disolventes de cadena abierta, la reducción de la entropía conformacional que debe ocurrir al penetrar el cúmulo, reduce su poder de disolvente, como sucede por ejemplo con el tetrahidrofurano versus el dietil éter.

Como consecuencia de su carácter aromático, los asfaltenos resultaron solubles en solventes como por ejemplo el benceno, tolueno, xileno, cumeno entre otros.

En vista de las fuertes interacciones de tipo puente de hidrógeno que establecen los alcoholes lineales entre sí, los asfaltenos resultaron insolubles en solventes como el 1-heptanol, 1-hexanol, 1-pentanol, 1-propanol, etanol, metanol y glicerol.

En el caso de solventes como el n-tetradecano, decano, octano, heptano, pentano, entre otros, los asfaltenos resultaron insolubles, como era de esperarse de su definición operacional.

Con fines comparativos y para ilustrar estas consideraciones, la Tabla 25 muestra los valores de RED para los asfaltenos de RVC y sus fracciones en 18 solventes seleccionados según sus estructuras.

Tabla 25. Comparación de los valores de RED para el asfalto del RVC y sus fracciones en 18 solventes seleccionados por su estructura

N°	Muestras	Solventes	RED
1	Asf. RVC	3-bromotolueno	0,135
	A ₁		0,330
	A ₂		0,337
	Resinas		0,422
2	Asf. RVC	Quinolina	0,289
	A ₁		0,389
	A ₂		0,216
	Resinas		0,420
3	Asf. RVC	Ciclohexanona	0,489
	A ₁		0,542
	A ₂		0,597
	Resinas		0,578
4	Asf. RVC	Benzoato de etilo	0,541
	A ₁		0,607
	A ₂		0,660
	Resinas		0,598
5	Asf. RVC	Cloroformo	0,692
	A ₁		0,875
	A ₂		0,700
	Resinas		0,518
6	Asf. RVC	Tolueno	0,789
	A ₁		1,075
	A ₂		0,812
	Resinas		0,375
7	Asf. RVC	Cumeno	0,823
	A ₁		1,122
	A ₂		0,856
	Resinas		0,366
8	Asf. RVC	THF	0,897
	A ₁		0,957
	A ₂		1,017
	Resinas		0,813
9	Asf. RVC	Ciclopentano	1,070
	A ₁		1,441
	A ₂		1,197
	Resinas		0,831

N°	Muestras	Solventes	RED
10	Asf. RVC	Acetona	1,146
	A ₁		1,176
	A ₂		1,240
	Resinas		0,619
11	Asf. RVC	Decanol	1,186
	A ₁		1,625
	A ₂		1,467
	Resinas		1,109
12	Asf. RVC	Ciclohexanol	1,248
	A ₁		1,387
	A ₂		1,362
	Resinas		0,735
13	Asf. RVC	Heptano	1,355
	A ₁		1,693
	A ₂		1,528
	Resinas		0,992
14	Asf. RVC	Ácido Acético	1,554
	A ₁		1,765
	A ₂		1,737
	Resinas		0,988
15	Asf. RVC	Dietilenglicol	1,736
	A ₁		2,235
	A ₂		1,959
	Resinas		1,449
16	Asf. RVC	Metanol	1,736
	A ₁		2,583
	A ₂		1,959
	Resinas		1,449
17	Asf. RVC	Glicerol	1,880
	A ₁		3,210
	A ₂		2,050
	Resinas		1,541
18	Asf. RVC	Resinas	0,377
	A ₁		0,551
	A ₂		0,299
	-		-

Al final de la Tabla 25, se muestran los valores de RED para las interacciones A_2 - resinas (RED=0,299), Asfalteno del RVC - resinas (RED = 0,377), y A_1 - resinas (RED=0,551). Como vemos las resinas se perfilan como buenos solventes para los asfaltenos con valores de RED < 1. La tendencia en su capacidad como disolvente es la siguiente: $A_2 >$ asfalteno del RVC > A_1 . Estos resultados son consistentes con la noción de cadenas abiertas y cerradas planteadas en la hipótesis del presente trabajo dejando en manifiesto que la afinidad que existe entre la fracción A_2 y las resinas es mayor como consecuencia de la presencia mayoritaria de cadenas abiertas en esta fracción en comparación con la fracción A_1 que de presentarlas, estarían en menor proporción.

En la Figura 65 se comparan gráficamente los valores de RED de todas las fracciones en los disolventes desde el 21 al 40 según el orden mostrado en la Tabla 24, es decir que para los asfaltenos los valores de RED se encuentran ordenados de forma creciente. Como podemos ver, aún cuando en algunos solventes como cumeno y el xileno el valor de RED es más alto para A_1 , en otros como el 1,2 dicloroetano y el 2-bromobutano, el valor de RED es mayor para A_2 . Estos resultados sugieren que efectivamente la destilación al vacío del crudo ocasionó cambios en su composición original afectando estructuralmente a las fracciones obtenidas incidiendo de forma directa en sus PS.

Castro A.² y Guzmán K.³⁰ determinaron los valores de RED para asfaltenos provenientes de los crudos Hamaca y Boscán respectivamente, siguiendo la misma metodología y utilizando el mismo método para estimar los PSH; en ambos casos la fuente de origen de los asfaltenos y sus fracciones fueron los crudos y no el RV como en nuestro trabajo. Ellos observaron que para todos los solventes utilizados, la fracción A_1 tuvo los valores de RED más altos. Estos resultados en conjunto con la extensa caracterización realizada y presentada en el Capítulo I de este trabajo, confirman que las muestras varían desde el punto de vista estructural según su origen (crudos o RV), de manera que no se deben considerarse similares ni utilizarse indiferentemente.

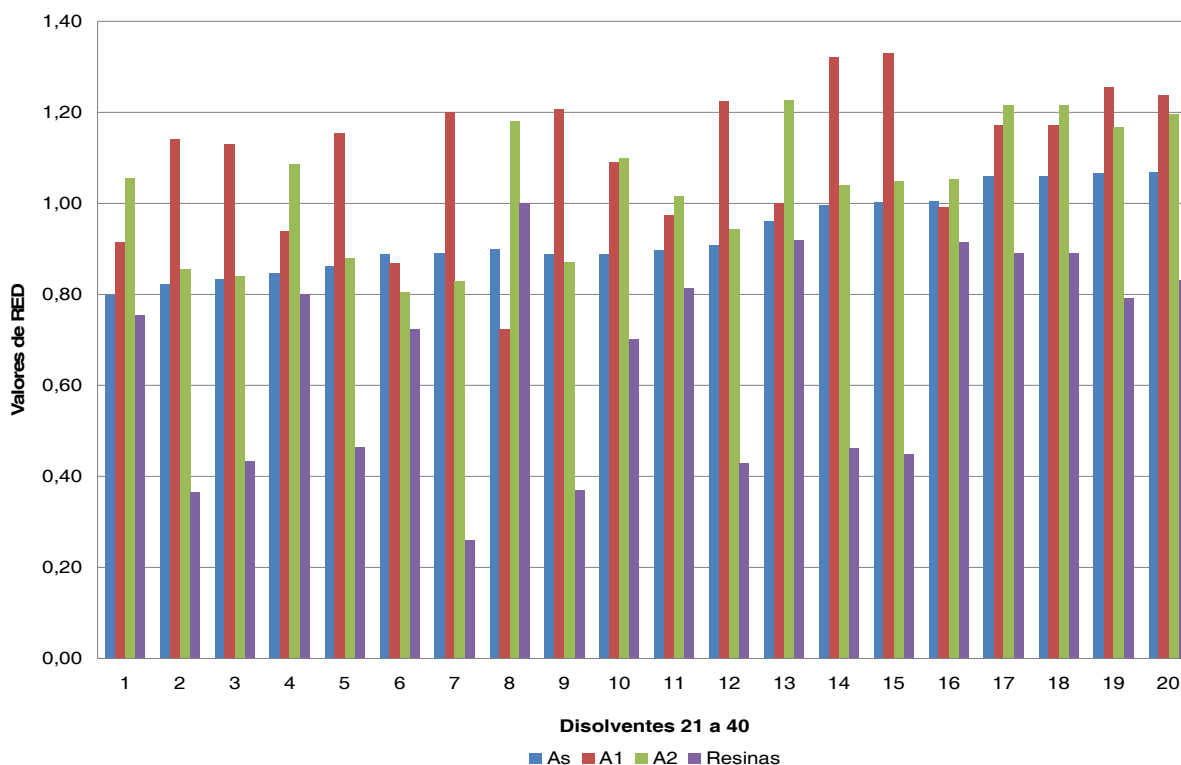


Figura 65. Comparación entre los valores de RED de todas las fracciones en los disolventes desde el 21 al 40 (orden de la Tabla 24)

1. 1,2 dicloroetano, 2. Cumeno, 3. o-xileno, 4. 2-bromobutano, 5. Xileno, 6. 1,1,2,2- tetrabromoetano, 7. Benceno, 8. 1-clorobutano, 9. Disulfuro de carbono, 10. THF, 11. n-metilpirrolidona, 12. Etilbenceno, 13. Metiletilcetona 14. Tetracloruro de carbono, 15. Decalina, 16. Acido tricloroacético, 17. Acetato de etilo, 18. Acido oléico, 19. Acetato de n-butilo, 20. Ciclohexano

Para profundizar en la discusión, en la Tabla 26 se muestran los parámetros de solubilidad de los asfaltenos de RVC y de sus fracciones en conjunto con los resultados de PS obtenidos por algunos investigadores para asfaltenos provenientes de otros crudos venezolanos.^{2,30,63} En todos los casos los errores en los PS y en R_0 fueron pequeños ($\leq \pm 0,3$), indicativo de que los cálculos mediante este método son confiables.

Se puede ver que existen diferencias relativamente pequeñas entre los PS obtenidos para las muestras estudiadas a excepción de las resinas. El PS es por definición una propiedad de la sustancia y no tiene que ver con el disolvente. Los disolventes son sólo el medio que se utiliza para medirlos. Considerando esta afirmación, los resultados sugieren como hemos venido discutiendo, que las diferencias estructurales que deben existir entre las muestras son pequeñas pero son las responsables de las diferencias en solubilidad observadas en los diferentes solventes.

Tabla 26. Parámetro de solubilidad de las muestras estudiadas y comparación con otros resultados encontrados en la bibliografía ^{2,30, 63}

Muestras	δ_D	δ_P	δ_H	$^*\delta_T$ (Mpa) ^{1/2}	R_0 (Mpa) ^{1/2}
	(Mpa) ^{1/2}				
Asfaltenos del RCV	19,8 ± 0,1	6,7 ± 0,2	3,6 ± 0,1	20,2 ± 0,2	8,4 ± 0,1
A ₁	19,9 ± 0,2	8,5 ± 0,3	4,7 ± 0,2	20,5 ± 0,3	7,9 ± 0,3
A ₂	20,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,4 ± 0,2	20,5 ± 0,2	7,6 ± 0,1
Resinas	20,1 ± 0,2	2,7 ± 0,3	1,7 ± 0,3	20,2 ± 0,2	11,8 ± 0,1
Referencia 2					
Asfaltenos Hamaca	19,5	4,7	4,9	19,8	7,3
A ₁	20,9	5,6	6,8	21,3	7,8
A ₂	19,6	5,8	4,4	20,0	7,9
Resinas	18,6	3,6	3,2	18,7	9,7
Referencia 30					
Asfaltenos Boscán	19,9	7,3	4,0	20,3	8,2
A ₁	19,9	7,4	8,5	20,7	6,2
A ₂	20,1	7,9	4,1	20,6	8,3
Referencia 63					
Asfaltenos de Redelius	19,6	3,4	4,4	20,0	5,3

* Determinados utilizando la ecuación 9

Takashi S. y col.⁶⁵ indicaron que todos los componentes orgánicos que constituyen una molécula de asfalteno, tienen influencia considerable sobre su PS y Rogel E. y col.³⁹ sugirieron que estas pequeñas moléculas intervienen en la estabilización del coloide de asfalteno en el medio, porque actúan como intermediarios entre ambos. La pérdida de alguno (s) de éstos constituyentes, constituiría en sí, una variación en las estructuras originales de los asfaltenos con un gran efecto en sus propiedades interfaciales pero también en su solubilidad que según como lo describe Acevedo, S. en documentos no publicados, la solubilidad definida a presión y temperatura constante (P y T constantes) y para un sistema de dos componentes es invariante y por ello es una propiedad de ese sistema pero a pesar de su sencilla definición práctica y termodinámica, depende de factores estructurales complicados y por ello es muy difícil de predecir, aun en sistemas simples.

Además Oliver Mullins,¹⁹ indica que los hidrocarburos policíclicos aromáticos poseen un grado de separación de carga asociado principalmente a la presencia de heteroátomos, la pérdida de éstas especies disminuiría la distancia de separación entre las moléculas con incrementos en la energía de interacción dipolo – dipolo y dipolo inducido – dipolo inducido y el consecuente aumento en las interacciones atractivas, con un indiscutible efecto en la solubilidad.

La componente δ_D resultó muy similar en todos los casos; sabemos que las fuerzas de dispersión aumentan con el número de átomos y en el caso de los asfaltenos y sus fracciones son las más grandes, por ello son las que contribuyen mayormente a los parámetros de solubilidad totales en las muestras, pero dada su similitud, no es posible utilizar los resultados de esta componente para establecer diferencias o similitudes entre los asfaltenos y sus fracciones.

La diferencia observada en la componente polar (δ_P) entre A_1 y A_2 ($A_1 > A_2$), deja en manifiesto una mayor polarizabilidad en A_1 que conduce a mayores interacciones del tipo y dipolo inducido – dipolo inducido. En el caso de A_2 , la presencia mayoritaria de

cadenas abiertas hace que estas interacciones se den en menor proporción porque obstaculizan el acercamiento.

Se puede observar la siguiente tendencia para la componente de puente de hidrógeno (δ_H), $A_1 > A_2 > \text{asfalteno del RVC} > \text{resinas}$, aunque en general los resultados son muy similares para A_1 y A_2 dentro del error del método; éstos resultados confirman la capacidad que tiene la fracción A_1 para formar puentes de hidrógeno con moléculas del mismo tipo y aún cuando los asfaltenos así como la fracción A_2 también son capaces de formar puentes de hidrógeno entre sí, su tendencia es menor comparada con A_1 según el concepto de cadena abierta y cadena cerrada ya discutido.

Es notable, la diferencia entre las componentes polar (δ_P) y de puente de hidrógeno (δ_H) en el caso de las resinas Carabobo y Hamaca. En el Capítulo I apartado C.3.4.3 comparamos la relación H/C (alrededor de 1,4) de tres muestras de resinas provenientes de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco⁵³ (FPO) con la obtenida para las resinas provenientes del RVC (alrededor de 1,3) con una diferencia significativa en el DBE en todos los casos. Estos resultados en conjunto con la disminución de δ_P y δ_H en las resinas Carabobo, sugieren la remoción de compuestos polares durante la destilación del crudo, con cambios muy significativos en los parámetros de solubilidad.

Las variaciones en el valor de R_0 dependen del programa utilizado, y las mismas no tienen impacto final en los parámetros de solubilidad ni en los valores RED obtenidos. Sin embargo, la similitud observada entre los valores de R_0 cuando se comparan nuestros resultados con los reportados en la bibliografía para otros crudos venezolanos, permite corroborar que el método utilizado es confiable y puede utilizarse para estimar las solubilidades de las muestras.

El intervalo obtenido de δ_T para los asfaltenos del RVC y sus fracciones A_1 y A_2 es muy cercano entre sí (20,2 – 20,5) MPa^{1/2} y no resulta muy diferente de los obtenidos para asfaltenos provenientes de otros crudos venezolanos (19,9 – 21,3) MPa^{1/2}.

La Figura 66 permite comparar los resultados de δ_T de los asfaltenos del RVC y sus fracciones con las reportadas en la bibliografía para asfaltenos provenientes de los crudos Hamaca², Boscán³⁰ y de un bitumen venezolano caracterizados por Redelius.⁶³

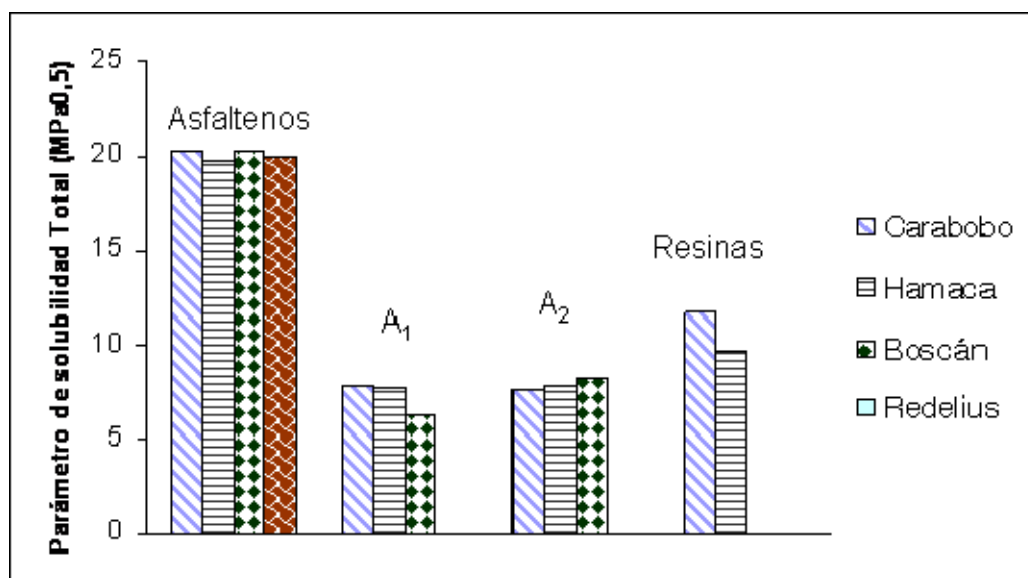


Figura 66. Comparación entre δ_T de los asfaltenos del RVC y sus fracciones con los reportados en la bibliografía provenientes de crudos venezolanos

A pesar de las variaciones en el origen y en el conjunto y cantidad de solventes ensayados, los δ_T de los asfaltenos, A₁ y A₂ son muy cercanos entre sí. Sin embargo en el caso de las resinas, el efecto de la destilación al vacío sobre el δ_T es evidente.

La Tabla 27 presenta los resultados de RED tomando en cuenta las muestras estudiadas como soluto y/o solvente. Estos resultados permiten anticipar la solubilidad mutua entre unos componentes con otros.

Tabla 27. Solubilidad mutua entre las muestras

Soluto	Solvente	RED
A ₁	Asf. del RVC	0,251
A ₂		0,249
Resinas		0,529
Asf. del RVC	A ₁	0,267
A ₂		0,451
Resinas		0,823
Asf. del RVC	A ₂	0,275
A ₁		0,469
Resinas		0,464
Asf. del RVC	Resinas	0,377
A ₁		0,551
A ₂		0,299

Como podemos apreciar, los valores de RED en todos los casos son menores que 1 lo que en general indica una buena afinidad entre las muestras. La mayor afinidad se observa en el par Soluto / Solvente, A₂ / Asf. del RVC (RED = 0,249) muy cercana al par A₁ / Asf. del RVC (RED = 0,251).

La menor afinidad se presenta en el par Resinas / A₁ (RED = 0,823) donde A₁ se perfila como un mal solvente para las resinas con un valor de RED cercano al límite de solubilidad. Mientras que el par Resinas / A₂ muestra una buena afinidad (RED = 0,464) incluso mayor que la existente entre Resinas / Asf. del RVC (RED = 0,529). Estos resultados suponen una buena interacción entre las Resinas y A₂ posiblemente facilitada por la presencia de cadenas abiertas, lo que se asocia con un incremento en la entropía molar del sistema como consecuencia de un incremento en el grado de aleatoriedad,⁷² mientras que en el par Resinas / A₁, la interacción entre moléculas tipo A₁ con otras tipo A₁, se ve favorecida por la presencia de cadenas cerradas, promoviendo el fenómeno de agregación con un decrecimiento en la entropía del sistema consecuencia de la pérdida de grados de libertad.

El valor de RED obtenido para los pares A_1 / A_2 (RED = 0,469) y A_2 / A_1 (RED = 0,451) anticipa la solubilidad de esta mezcla en solventes en donde A_1 no es soluble o es poco soluble.

D.4 CONCLUSIONES

- La similitud entre los resultados obtenidos durante el estudio de solubilidad de los asfaltenos del RVC y sus fracciones, mediante la estimación de las componentes del parámetro de solubilidad, permitió demostrar que las diferencias estructurales entre las fracciones A_1 y A_2 son pocas y podrían estar relacionadas con la presencia de cadenas cerradas mayoritariamente en A_1 y abiertas en A_2 .
- La diferencia observada en la componente polar (δ_P) entre A_1 y A_2 ($A_1 > A_2$), deja en manifiesto una mayor polarizabilidad en A_1 que conduce a mayores interacciones del tipo y dipolo inducido – dipolo inducido. En el caso de A_2 , la presencia mayoritaria de cadenas abiertas hace que estas interacciones se den en menor proporción porque obstaculizan el acercamiento.
- La estimación del parámetro RED confirma que aún cuando las diferencias estructurales entre A_1 y A_2 son pequeñas, tienen un efecto importante en la diferencia de solubilidad que presentan estas fracciones en diferentes solventes y en el crudo.
- Las diferencias observadas entre las componentes polar (δ_P) y de puente de hidrógeno (δ_H) en el caso de las resinas Carabobo y Hamaca sugieren la remoción de compuestos polares durante la destilación del crudo, con cambios muy significativos en sus parámetros de solubilidad.
- La estimación de la solubilidad mutua entre los asfaltenos del RVC y sus fracciones permitió demostrar que la afinidad entre estas muestras es favorable. En el caso de la fracción A_1 y las resinas, vemos que estas últimas se perfilan como un mal solvente para A_1 con un valor de RED cercano al límite de solubilidad. Asimismo, el valor de RED obtenido para los pares A_1 / A_2 y A_2 / A_1 anticipa la solubilidad de esta mezcla en solventes en donde A_1 no es soluble o es poco soluble.
- Los resultados obtenidos durante el estudio de solubilidad permitieron demostrar que en general, existen diferencias estructurales importantes entre las fracciones

que se obtienen partiendo del crudo y aquellas provenientes del residuo de vacío.

E. CONCLUSIONES GENERALES

- 1) El trabajo experimental realizado permitió demostrar que las diferencias estructurales entre A_1 y A_2 son pequeñas y se resumen en la presencia de cadenas cerradas mayoritariamente en A_1 y de cadenas abiertas en A_2 siendo A_2 la responsable de la solubilización del asfalteno en la matriz del crudo. Estas diferencias resultaron consistentes con toda la evidencia experimental recabada.
- 2) Las determinaciones de densidad, nunca antes estimadas para las fracciones A_1 y A_2 , dejan en manifiesto que a consecuencia de su estructura, las interacciones atractivas entre las moléculas que constituyen la fracción A_1 se dan en mayor proporción, contribuyendo a un mejor ordenamiento y apilamiento que hace a esta fracción más densa en comparación con la fracción A_2 en donde la presencia mayoritaria de cadenas abiertas conduce a densidades más bajas. Estos resultados fueron consistentes con las relaciones H/C obtenidas para ambas fracciones.
- 3) La aleatoriedad en el apilamiento en la fracción A_2 producto de su estructura, conduce a la formación de huecos o espacios vacíos que pueden ser ocupados por los compuestos atrapados. La caracterización realizada permitió demostrar la capacidad que tienen los asfaltenos para actuar como trampas moleculares y dejó evidencia de que éstos constituyentes del crudo están constituidos por componentes solubles en n-heptano, más fácilmente convertibles que los asfaltenos, estructuralmente de menor aromaticidad o con mayor proporción de cadenas alifáticas abiertas y con contenido de metales predominantemente del tipo metaloporfirínico.
- 4) La estimación de las solubilidades a través de la determinación de los PS y del valor de RED, permitió evidenciar claramente grandes diferencias de solubilidad entre A_1 y A_2 . Estas pueden ser asociada a las pequeñas diferencias estructurales arriba planteadas.
- 5) La información recabada en este trabajo a través de la caracterización y el estudio de solubilidades de las resinas y los asfaltenos del RVC, en conjunto con

la tomada de la literatura, permitieron demostrar que las solubilidades de las muestras se ven afectadas por cambios en su composición, producto de la remoción de pequeñas cantidades de compuestos, durante la destilación al vacío realizada para obtener el respectivo RV.



F. RECOMENDACIONES

- 1) En vista de la estrecha relación que existe entre la solubilidad y el punto de fusión se sugiere en futuros trabajos, determinar esta propiedad para las fracciones A_1 y A_2 . De acuerdo a la hipótesis planteada en este trabajo se esperaría que el $Pf A_2 < Pf A_1$.
- 2) Para confirmar los resultados obtenidos en este trabajo que contribuyen en gran medida en el estudio estructural de los asfaltenos se recomienda reproducir estos resultados partiendo de muestras de asfaltenos de otras fuentes.
- 3) Se recomienda realizar la caracterización simultánea de muestras de asfaltenos y sus fracciones, provenientes de crudos y de sus RV, para confirmar las posibles diferencias estructurales entre las muestras resultantes.

G. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Informe de gestión anual de PDVSA 2014.
2. Acevedo, S., Castro, A., Vásquez, E., Marcano, F.; Ranaudo, M. A., *Investigation of Physical Chemistry Properties of Asphaltenes Using Solubility Parameters of Asphaltenes and Their Fractions A₁ and A₂*, Energy & Fuel, 24, 5921, (2010).
3. Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M., Scott, T. L., *Regular Solutions*, Van Nostrand – Reinhold Co.: New York, (1970).
4. Barton, A. F. M., *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Pres, Inc.: Boca Raton, FL, (1983).
5. Groenzin, H., Mullins, O., *Resonant Fluorescence Quenching of Aromatic Hydrocarbons by Carbon Disulfide*, J. Phys. Chem. A., 103 (50), 11237, (1999).
6. Tissot, B., Welte, D., *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer – Verlag: Berlín, (1984).
7. Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L., *Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins*, Energy & Fuels, 9(2), 225, (1995).
8. Kelemen, S., George, G., Gorbaty, M., *Direct Determination and Quantification of Sulphur Forms in Heavy Petroleum and Coals: 1. The x-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Approach*, Fuel, 69(8), 939, (1990).
9. Mitra-Kirtley, S., Mullins, O., Van Elp, J., George, S., Chen, J., Cramer, S., *Determination of the Nitrogen Chemical Structures in Petroleum Asphaltenes using XANES Spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc., 115(1), 252, (1993).
10. Kuznicki, T., Masliyah, J., Bhattacharjee, S., *Molecular Dynamics Study of Model Resembling Asphaltene-Like Structures in Aqueous Organic Solvent Systems*, Energy & Fuel, 22, 2379, (2008).
11. Gutierrez, L., Ranaudo, M., 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, 15(3), 624, (2001).
12. Acevedo, S., Escobar, O., Echevarria, L., Gutiérrez, L., Méndez, B., *Structural Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Asphaltenes Isolated Using the PNP*

Method. Relation between Asphaltene structure and Solubility, Energy & Fuels, 18 (2), 305, (2004).

13. Acevedo, S., Cordero, J., Carrier, H., Bouyssiére, B. and Lobinski, R., *Trapping of Paraffin and Other Compounds by Asphaltenes Detected by Laser Desorption Ionization – Time of Flight Mass Spectrometry (LDI-TOF MS): Role of A₁ and A₂ Asphaltene Fractions in this Trapping*, Energy & Fuel, 23, 842, (2009).

14. Yang, C., Liao, Z., Zhang, L., Creux, P., *Some Biogenic-Related Compounds Occluded inside Asphaltene Aggregates*, Energy & Fuel, 23, 820, (2009).

15. Mujica, V., Nieto, P., Puerta, L., Acevedo, S., *Caging of Molecules by Asphaltenes. Model for Free Radical Preservation in Crude Oils*, Energy & Fuel, 14, 632, (2000).

16. Acevedo, A., Escobar, G., Ranaudo, M. A., Piñate, J., Amorín, A., Díaz, M., Silva, P., *Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization*, Energy & Fuel, 11, 774, (1997).

17. Behar, F., Lorant, F., Lewan, M., *Role of NSO compounds during primary cracking of a Type II kerogen and a Type III lignite*, Organic Geochemistry, 39, 1, 1, (2008).

18. Yen, T., Dickie, J., *Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods*, Analytical Chemistry, 39, 1847, (1967).

19. Mullins, O., *The modified Yen model*, Energy & Fuel, 24, 2179, (2010).

20. Buenrostro-Gonzalez, E., Groenzin, H., Lira-Galeana, C., Mullins, O., *The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes*, Energy & Fuel, 15, 972, (2001).

21. Wattana, P., Scott Fogler, H., Yen, A., García, M., Carbognani, L., *Characterization of Polarity-Based Asphaltene Subfractions*, Energy & Fuel, 19 (1), 101, (2005).

22. Acevedo, S., Castro, A., Negrín, J., Fernandez, A., Escobar, G., Piscitelli, V., Delolme F., Dessalces, G., *Relation between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties: The Rosary-Type Structure*, Energy & Fuel, 21(4), 2165, (2007).

23. Liao, Z., Zhou, H., Garcia, A., Chrostowska, A., Creux, P., Geng, A., *Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils*, Organic Geochemistry, 37, 291, (2006).
24. Acevedo, S., Méndez, B., Rojas, A., Layrisse, I. and Rivas, H., *Asphaltenes and resins from the Orinoco basin*, Energy & Fuel, 64, 1741, (1985).
25. Sheu, E.Y. and Mullins, O. C., *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*, Plenum Press, Chapter 1, (1995).
26. Benoit M., *La Geometría Fractal de la Naturaleza*, Tusquets, ISBN 84-8310-549-7, (1997).
27. Vicsek, T., *Fractal Grow Phenomena*, World Scientific Publishing, Chapter 2, (1992).
28. Acevedo, S., Guzmán, K., Labrador, H., Carrier, H., Bouyssiere, B., *Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study*, Energy & Fuel , 26, 4968, (2012).
29. Hoepfner, M., Vilas Boñas Fañero, C., Nasim Haji-Akbari, and Scott Fogler, H., *The Fractal Aggregation of Asphaltenes*, Langmuir, 29, 8799, (2013).
30. Guzmán, K., *Factores moleculares y coloidales de los asfaltenos. Su estudio mediante parámetro de solubilidad, captura de porfirinas metálicas y punto de fusión*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV, (2014).
31. Lluch Urpí, J., *Tecnología y margen del refino del petróleo*, Ediciones Díaz de Santos, España, 7, (2008).
32. Ascanius, B.E., Garcia, D. M., Andersen S., *Analysis of Asphaltenes Subfractionated by N-Methyl-2-pyrrolidone*, Energy & Fuel, 18, 1827, (2004).
33. Hurtado, P., Gámez, F., Martinez-Haya, B., *One- and Two-Step Ultraviolet and Infrared Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry of Asphaltenes*, Energy & Fuel, 24, 6067, (2010).
34. Strausz, O., Safarik, I., Lown, E., *Cause of Asphaltene Fluorescence Intensity Variation with Molecular Weight and Its Ramifications for Laser Ionization Mass Spectrometry*, Energy & Fuel, 23, 1555, (2009).

35. ASTM D 2887. *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*. ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (2006).
36. ASTM D 7169. *Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues such as Crude Oils and Atmospheric Residues by High Temperature Gas Chromatography*. ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (2005).
37. Carbognani, L., Gonzalez, M., Pereira-Almao, P., *Characterization of Athabasca Vacuum Residue and Its Visbroken Products. Stability and Fast Hydrocarbon Group-Type Distributions*, Energy & Fuel, 21, 1631, (2007).
38. Carbognani, L., Lubkowitz, J., Gonzalez, M., Pereira-Almao, P., *High Temperature Simulated Distillation of Athabasca Vacuum Residue Fractions. Bimodal Distributions and Evidence for Secondary "On-Column" Cracking of Heavy Hydrocarbons*, Energy & Fuel, 21, 2831, (2007).
39. Rogel, E., Roye, M., Vien, J., Miao, T., *Characterization of Asphaltene Fractions: Distribution, Chemical Characteristics, and Solubility Behavior*, Energy & Fuel, 29, 2143, (2015).
40. Hauser, A., Bahzad, D., Stanislaus, A., Behbahani, M., *Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil*, Energy & Fuel, 22, 449, (2008).
41. Castro, A., *Contribución al estudio de las propiedades físico químicas y estructurales de los asfaltenos*, Tesis Doctoral, UCV, (2011).
42. Barrera, D., Ortiz, D., Yarranton, H., *Molecular Weight and Density Distributions of Asphaltenes from Crude Oils*, Energy & Fuel, 27, 2474, (2013).
43. Hortal, R. A., Hurtado, P., Martinez-Haya, B., Mullins, O. C., *Molecular-Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments*, Energy & Fuel, 21, 2863, (2007)
44. www.sepscience.com

45. Loegel, T., Danielson, N., Borton, D., Hurt, M., Kenttämaa, H., *Separation of Asphaltenes by Reversed-Phase Liquid Chromatography with Fraction Characterization*, Energy & Fuel, 26 (5), 2850, (2012).
46. Castro, A., *Caracterización de asfaltenos como trampas moleculares*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (2006).
47. Trejo, F., Ancheyta, J., Morgan, T., Herod, A., Kandiyoti, R., *Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD*, Energy & Fuel, 21, 2121, (2007).
48. ASTM D 5236. *Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)*. ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. (2007).
49. ASTM D 4530 *Determination of Carbon Residue (Micro Method)*. ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. (2007).
50. ASTM D 1298. *Standard Test Method for Density, Relative Density or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA. (2012).
51. Negrín, J. “*Estudio sistemático de la estructura molecular y coloidal de los asfaltenos*”, Tesis Doctoral, UCV, (2006).
52. Pekerar, S., Lehmann, T., Méndez, B., Acevedo, S., *Mobility of Asphaltene Samples Studied by ^{13}C NMR Spectroscopy*, Energy & Fuel, 13, 305, (1999).
53. Acevedo, S., Méndez, B., Rojas, A., Rivas, H., *Asphaltenes and resins from the Orinoco basin*, Fuel, 64, 1741, (1985).
54. Dechaine, G., Gray, M., *Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal*, Energy & Fuel, 24(5), 2795, (2010).

55. Trejo, F., Rana, M., Ancheyta, J., *Thermogravimetric determination of Coke from Asphaltenes, Resins and Sediments and Coking Kinetics of Heavy Crude Asphaltenes, Catalysis Today*, 150, 272, (2010).
56. Akbarzadeh, K., Dhillon, A., Syrczek, W., Yarranton, H., *Methodology for the Characterization and Modeling of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils Diluted with n- Alkanes, Energy & Fuel*, 18, 1434, (2004).
57. Mullins, O., Seifert, D., Zuo, J., Zeybek, M., *Clusters of Asphaltene Nanoaggregates Observed in Oilfield Reservoirs, Energy & Fuel*, 27(4), 1752, (2013).
58. Qian, K., Edwards, K., Siskin, M., Olmstead, W., Mennito, A., Dechert, G., Hoosain, N., *Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions, Energy & Fuel*, 21, 1042, (2007).
59. Levin, M., Redelius, P., *Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils, Energy & Fuel*, 22, 3395, (2008).
60. London, F. *On Centers of van der Waals Attraction. J. Phys. Chem.*, 46 (2), 305, (1942).
61. Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 6th Edición, 661, (1998).
62. Redelius, P., *Solubility parameters and bitumen, Fuel*, 79, 27, (2000).
63. Redelius, P.; *Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter, Energy & Fuel*, 18, 1087, (2004).
64. Levin, M., Redelius, P., *Determining the Hansen Solubility Parameter of Three Corrosion Inhibitors and the Correlation with Mineral Oil, Energy & Fuel*, 26, 7243, (2012).
65. Takashi, S., Yuzo, H., Sumikawa, M., Araki, S., Yamamoto, H., *Comparison of Hansen Solubility Parameter of Asphaltenes Extracted from Bitumen Produced in Different Geographical Regions, Energy & Fuel*, 28, 891, (2014).
66. Rogel, E., *Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils and Related Materials, Energy & Fuel*, 11, 920, (1997).

67. Fedors, R. F.; *Method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids*, Polymer Engineering Science, 14, 289, (1974).
68. Rogel, E., *Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates*, Energy & Fuel, 14, 566, (2000).
69. Aguiar, J., Garreto, M., Gonzalez, G., Lucas, E., Mansur, C., *Microcalorimetry as a New Technique for Experimental Study of Solubility Parameters of Crude Oil and Asphaltenes*, Energy & Fuels, 28, 409, (2014).
70. Hansen, C. M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press: Boca Raton, FL, ISBN: 0-8493-1525-5, (1999).
71. Acevedo, S., Guzmán, K., Ocanto, O., *Determination of the Number Average Molecular Mass of Asphaltenes (M_n) Using Their Soluble A_2 Fraction and the Vapor Pressure Osmometry (VPO) Technique*, Energy & Fuel, 24, 1809, (2010).
72. Ballesteros, P., Claramunt, R., Sanz del Castillo, D., Teso, E., *Química Orgánica Avanzada*, ISBN 978-84-362-6799-0, Madrid, (2013).
73. Chacón, S., Vesga, S., Blanco, C., Orrego, Jorge., Gómez, A., Combarizat, M., *Exploring occluded compounds and their interactions with asphaltene networks using High Resolution Mass Spectrometry*, Energy & Fuel, 30 (6), 4550, (2016).

ANEXOS

ANEXO A. Solventes utilizados en la determinación de parámetro de solubilidad

Nº	Solvente	% Pureza	Casa comercial
1	3- bromotolueno	99	Riedel – De Haën
2	o - diclorobenceno	99,9	Aldrich – Chemie
3	p - clorotolueno	99	Riedel – De Haën
4	nitrobenceno	98	Sigma - aldrich
5	1- cloronaftaleno	99	Riedel – De Haën
6	quinolina	99	Riedel – De Haën
7	fluorobenceno	99	Polysciences
8	p- nitrotolueno	99	Merck - Schuchardt
9	1,4 - diclorobutano	99	Riedel – De Haën
10	clorobenceno	99	Riedel – De Haën
11	piridina	99,8	Riedel – De Haën
12	1- bromonaftaleno	95	Sigma - aldrich
13	diclorometano	99,7	Riedel – De Haën
14	ciclohexanona	98	Riedel – De Haën
15	benzoato de etilo	99,8	Sigma - aldrich
16	2- metilciclohexanona	99,8	Sigma - aldrich
17	cloroformo	99,7	Sigma - aldrich
18	1- metilnaftaleno	99,7	Riedel – De Haën
19	1,4 dioxano	99,8	EM SCIENCE
20	Tolueno	99,8	EM SCIENCE
21	1,2 dicloroetano	99	Riedel – De Haën
22	cumeno	99,9	Sigma - aldrich
23	o- xileno	99	Sigma - aldrich
24	2- bromobutano	99,7	Sigma - aldrich
25	xileno	99,9	Riedel – De Haën
26	1,1,2,2 - tetrabromoetano	99	Sigma - aldrich
27	benceno	99,5	Riedel – De Haën
28	1- clorobutano	99,7	Aldrich - Chemie

29	disulfuro de carbono	99	Sigma - aldrich
30	tetrahidrofurano	99	Burdick & Jackson
31	n- metilpirrolidona	99	EM SCIENCE
32	etilbenceno	98	Sigma - aldrich
33	metiletilcetona	99	Sigma - aldrich
34	tetracloruro de carbono	99	Riedel – De Häen
35	decalina	99	Burdick & Jackson
36	ácido tricloroacético	99,5	Scharlau
37	acetato de etilo	98	Riedel – De Häen
38	ácido oleico	99	Aldrich - Chemie
39	acetato de n-butilo	99,8	EM SCIENCE
40	ciclohexano	99	Sigma - aldrich
41	ciclopentano	99,7	Scharlau
42	acetona	99,8	Fischer - Scientific
43	metilciclohexano	99,9	Sigma - aldrich
44	n-tetradecano	99	Riedel – De Häen
45	n- decano	99	Riedel – De Häen
46	1- heptanol	98	Riedel – De Häen
47	ciclohexanol	95	Sigma - aldrich
48	Dietil éter	98	Sigma - aldrich
49	n- octano	99	Sigma - aldrich
50	1- hexeno	99	Sigma - aldrich
51	n- heptano	98	Sigma - aldrich
52	fenol	99	Sigma - aldrich
53	1- hexanol	99	Riedel – De Häen
54	dimetil sulfóxido	99	Sigma - aldrich
55	1 -pentanol	99	Sigma - aldrich
56	n- hexano	99,9	Sigma - aldrich
57	n- pentano	99,8	Riedel – De Häen
58	ácido propiónico	99	Sigma - aldrich
59	acetonitrilo	98	Sigma - aldrich
60	ácido acético	99	Sigma - aldrich

61	1-propanol	99	Riedel – De Häen
62	dietilenglicol	99	Sigma - aldrich
63	metanol	99	Sigma - aldrich
64	etanol	99,9	Sigma - aldrich
65	p- nitrofenol	99,8	Riedel – De Häen
66	glicerol	99	Riedel – De Häen

ANEXO B. Valores de RED para todas las fracciones estudiadas

Nº	Solvente	RED Asf del RVC	RED A₁	RED A₂	RED Resinas
1	3- bromotolueno	0,135	0,274	0,337	0,422
2	o - diclorobenceno	0,155	0,375	0,346	0,364
3	p - clorotolueno	0,219	0,451	0,414	0,345
4	nitrobenceno	0,235	0,081	0,478	0,536
5	1- cloronaftaleno	0,254	0,534	0,262	0,198
6	quinolina	0,289	0,389	0,216	0,420
7	fluorobenceno	0,330	0,549	0,526	0,371
8	p- nitrotolueno	0,350	0,179	0,609	0,610
9	1,4 - diclorobutano	0,386	0,482	0,648	0,527
10	clorobenceno	0,394	0,672	0,456	0,230
11	piridina	0,417	0,276	0,623	0,652
12	1- bromonaftaleno	0,454	0,695	0,254	0,209
13	diclorometano	0,489	0,542	0,597	0,578
14	ciclohexanona	0,513	0,602	0,661	0,571
15	benzoato de etilo	0,541	0,607	0,660	0,598
16	2- metilciclohexanona	0,544	0,645	0,706	0,579
17	cloroformo	0,692	0,875	0,700	0,518
18	1- metilnaftaleno	0,745	0,991	0,564	0,316
19	1,4 dioxano	0,769	0,942	0,658	0,525
20	Tolueno	0,789	1,075	0,812	0,375
21	1,2 dicloroetano	0,799	0,892	1,057	0,754
22	cumeno	0,823	1,122	0,856	0,366
23	o- xileno	0,835	1,107	0,840	0,434
24	2- bromobutano	0,847	0,918	1,086	0,802
25	xileno	0,863	1,132	0,880	0,465
26	1,1,2,2 - tetrabromoetano	0,888	0,921	0,806	0,724
27	benceno	0,888	1,191	0,870	0,372
28	1- clorobutano	0,889	1,067	1,101	0,701
29	disulfuro de carbono	0,892	1,204	0,830	0,260

30	tetrahidrofurano	0,897	0,957	1,017	0,813
31	n- metilpirrolidona	0,900	0,750	1,180	1,000
32	etilbenceno	0,909	1,207	0,943	0,431
33	metiletilcetona	0,962	0,991	1,228	0,920
34	tetracloruro de carbono	0,997	1,308	1,040	0,463
35	decalina	1,004	1,320	1,050	0,449
36	ácido tricloroacético	1,006	1,000	1,053	0,915
37	acetato de etilo	1,060	1,158	1,216	0,892
38	ácido oleico	1,060	1,238	1,216	0,892
39	acetato de n-butilo	1,066	1,220	1,167	0,793
40	ciclohexano	1,070	1,448	1,197	0,831
41	ciclopentano	1,070	1,441	1,197	0,831
42	acetona	1,146	1,176	1,240	0,619
43	metilciclohexano	1,146	1,534	1,240	0,619
44	n-tetradecano	1,159	1,546	1,245	0,669
45	n- decano	1,186	1,625	1,467	1,109
46	1- heptanol	1,247	1,387	1,362	0,735
47	ciclohexanol	1,248	1,397	1,370	0,715
48	Dietil éter	1,333	1,541	1,473	0,794
49	n- octano	1,337	1,659	1,465	1,118
50	1- hexeno	1,351	1,630	1,411	1,106
51	n- heptano	1,355	1,693	1,528	0,992
52	fenol	1,368	1,417	1,516	0,826
53	1- hexanol	1,389	1,455	1,547	0,933
54	dimetil sulfóxido	1,404	1,276	1,559	0,858
55	1 -pentanol	1,420	1,578	1,503	1,205
56	n- hexano	1,417	1,765	1,558	1,189
57	n- pentano	1,435	1,839	1,748	1,393
58	ácido propiónico	1,545	1,687	1,690	1,284
59	acetonitrilo	1,478	1,683	1,647	0,923
60	ácido acético	1,554	1,765	1,737	0,988
61	1-propanol	1,616	1,899	1,790	1,307

62	dietilenglicol	1,616	2,235	1,790	1,307
63	metanol	1,616	2,583	1,790	1,307
64	etanol	1,880	2,131	2,050	1,541
65	p- nitrofenol	1,880	2,053	2,050	1,541
66	glicerol	1,880	3,210	2,050	1,541

ANEXO C. Solubilidad de todas las fracciones estudiadas en función de factor S

Nº	Solvente	S ASFALTENOS	S A ₁	S A ₂	S RESINAS
1	3- bromotolueno	1	1	1	1
2	o - diclorobenceno	1	1	1	1
3	p - clorotolueno	1	1	1	1
4	nitrobenceno	1	1	1	1
5	1- cloronaftaleno	1	1	1	1
6	quinolina	1	1	1	1
7	fluorobenceno	1	1	1	1
8	p- nitrotolueno	1	1	1	1
9	1,4 - diclorobutano	1	1	1	1
10	clorobenceno	1	1	1	1
11	piridina	1	1	1	1
12	1- bromonaftaleno	1	1	1	1
13	diclorometano	1	1	1	1
14	ciclohexanona	1	1	1	1
15	benzoato de etilo	1	1	1	1
16	2- metilciclohexanona	1	1	1	1
17	cloroformo	1	1	1	1
18	1- metilnaftaleno	1	1	1	1
19	1,4 dioxano	0	0	0	1
20	tolueno	1	0	1	1
21	1,2 dicloroetano	1	0	0	1
22	cumeno	1	0	1	1
23	o- xileno	1	0	1	1
24	2- bromobutano	1	1	1	1
25	xileno	1	0	1	1
26	1,1,2,2 - tetrabromoetano	1	1	1	1
27	benceno	1	0	1	1
28	1- clorobutano	1	0	0	1
29	disulfuro de carbono	1	1	1	1
30	tetrahidrofurano	1	1	1	1

31	n- metilpirrolidona	1	0	0	1
32	etilbenceno	1	0	1	1
33	metiletilcetona	0	0	0	0
34	tetracloruro de carbono	1	1	1	1
35	decalina	1	1	1	1
36	ácido tricloroacético	1	1	1	1
37	acetato de etilo	0	0	0	1
38	ácido oleico	0	0	0	1
39	acetato de n-butilo	0	0	0	1
40	ciclohexano	0	0	1	1
41	ciclopentano	0	0	1	1
42	acetona	0	0	0	0
43	metilciclohexano	0	0	0	1
44	n-tetradecano	0	0	0	1
45	n- decano	0	0	0	1
46	1- heptanol	0	0	0	0
47	ciclohexanol	0	0	0	0
48	Dietil éter	0	0	0	0
49	n- octano	0	0	0	1
50	1- hexeno	0	0	0	1
51	n- heptano	0	0	0	1
52	fenol	0	0	0	0
53	1- hexanol	0	0	0	0
54	dimetil sulfóxido	0	0	0	0
55	1 -pentanol	0	0	0	0
56	n- hexano	0	0	0	1
57	n- pentano	0	0	0	1
58	ácido propiónico	0	0	0	0
59	acetonitrilo	0	0	0	0
60	ácido acético	0	0	0	0
61	1-propanol	0	0	0	0
62	dietilenglicol	0	0	0	0

63	metanol	0	0	0	0
64	etanol	0	0	0	0
65	p- nitrofenol	0	0	0	0
66	glicerol	0	0	0	0