

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA QUIMICA



FRACCIONAMIENTO DE RESINAS I Y DE RESINAS II y CARACTERIZACIÓN MOLECULAR

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la **Br. Virginia Lorenzo Parada**,
para optar al título de Licenciado en Química.

Tutores: Dra. María Antonieta Ranaudo
Msc. Lola De Lima

Caracas, Mayo de 2010

Yo, Profesora María Antonieta Ranaudo, Investigadora del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Lola De Lima, Investigadora del Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Fraccionamiento de Resinas I y de Resinas II y Caracterización Molecular”

Que presenta la Br. Virginia Lorenzo, para aspirar al título de Licenciado en Química, he sido realizado en el Laboratorio o Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2010

Dra. María Antonieta Ranaudo

(Tutor)

Msc. Lola De Lima

(Tutor)

ACTA

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“FRACCIONAMIENTO DE RESINAS I Y DE RESINAS II y CARACTERIZACIÓN MOLECULAR”**. Presentado por la Br. Virginia Lorenzo Parada, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. María Antonieta Ranaudo
(Director)

Msc. Lola De Lima
(Director)

Dr. Sócrates Acevedo
(Jurado)

Dr. Manuel Martínez
(Jurado)

RESUMEN

El estudio de los asfaltenos se ha incrementado en los últimos años debido a su fenómeno de precipitación, el cual se manifiesta en prácticamente todas las etapas de la industria petrolera. Los asfaltenos se encuentran en el crudo como una suspensión coloidal gracias a la participación de otra fracción importante del crudo como son las resinas. Muchos investigadores afirman que las resinas son las responsables de mantener dispersos a los coloides asfálténicos, sin embargo las características moleculares de los compuestos de esta fracción no se conocen completamente.

Algunos de los argumentos empleados para explicar el papel de las resinas en los mecanismos de dispersión coloidal de asfaltenos, se fundamentan en las características estructurales de las resinas y en la existencia de 2 tipos de resinas en los crudos, siendo la resina I aquella fracción que coprecipita con los asfaltenos y la resina II la remanente en los maltenos.

Este trabajo reporta el fraccionamiento de resinas I y II, basado en las diferencias de adsorción sobre gel de sílice y la posterior caracterización molecular de las subfracciones, con la idea de establecer relaciones entre estructura-actividad dispersante de asfaltenos en crudos. Para esto, se empleó la espectroscopia de infrarrojo empleando métodos cuantitativos de análisis mediante integraciones en los espectros de IR de las señales más resaltantes, como bandas representativas de compuestos aromáticos, alifáticos, carbonílicos y sulfóxidos. Resultando de la información espectroscópica diferencias de aromaticidad en algunas fracciones y un mayor contenido de compuestos carbonílicos y sulfóxidos en las fracciones más polares de las resinas, separadas por adsorción en silica gel. Además se encontró que las resinas II y los crudos estables presentaron el mayor porcentaje de carbonilos, por lo que se presume que estos grupos funcionales son los responsables de fuertes interacciones con grupos básicos de los asfaltenos, inhibiendo entonces su agregación.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme del privilegio de tener una hermosa familia, brindarme de buena salud para lograr lo que me he propuesto y por darme la fortaleza que necesito en los momentos difíciles.

A mis padres, Teresa y José, quienes con su amor y apoyo han logrado que yo pudiera seguir adelante a pesar de las dificultades, por ser tan incondicionales y por confiar en mí. ¡Los quiero mucho!

A mi hermana, Noelia, que se que desde el cielo, ha estado conmigo en todos los momentos de mi vida. ¡Te extraño mucho desde que te fuiste!

A mi hermano, Nicolás, quien a pesar de todos sus problemas, me ha brindado la ayuda y comprensión que siempre he necesitado. ¡Te adoro!

A la Universidad Central de Venezuela, nuestra magna casa de estudio, por recibirme y brindarme una formación académica y humana y por permitirme conocer a personas inolvidables.

A mis tutoras, las profesoras María Antonieta Ranaudo y Lola De Lima, a quienes admiro y respeto por su dedicación al trabajo y a la familia, por recibirme en su grupo de trabajo y dedicarme el tiempo necesario para llevar a cabo este proyecto. ¡Muchísimas gracias!

Al grupo de F.Q.H, Betty, Edgardo, Francia, Alexandra y Virginia, por sus útiles consejos y ayuda para la culminación de este proyecto.

A mi madrina, esposo e hijos, Nirza, Oscar, Danny, Lennin y Nitzaida, quienes siempre han estado pendientes de mí y ahí presentes para lo que necesito.

A Evelyn Bestilleiro, por ser la amiga especial que es, por estar conmigo en las buenas y en las malas y por todas esas experiencias inolvidables que vivimos juntas. ¡Te quiero!

A Maribel Hernández, por toda la ayuda que me brindó en la parte académica y en especial por la amistad tan bella que formamos en el transcurso de nuestra carrera. ¡Te quiero!

Al barrio de Matemáticas, en especial a Jesús, Leo, Gari, Daniella, Jackdin, Gaby, Natasha y Ricardo, por todos los momentos compartidos.

A mis amigos, Juan, Jeniree, María José, Leonardo, Andrea, Claudia, Karla, Manuel y Rafa, por darme el apoyo y por los momentos inolvidables que hemos vividos juntos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Páginas
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.- El petróleo.....	3
2.2.- Naturaleza Coloidal de los Asfaltenos.....	10
2.3.- Precipitación de los Asfaltenos.....	12
2.4.- Resinas como estabilizadores de coloides de asfaltenos en crudo.....	16
2.5.- Resinas I y Resinas II.....	18
2.6.- Adsorción de Resinas en sustratos orgánicos e inorgánicos.....	26
2.7.- Caracterización molecular.....	35
3.- JUSTIFICACIÓN.....	39
4.- OBJETIVOS.....	40
4.1.- General.....	40
4.2.- Específicos.....	40
5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	41
5.1.- Materiales.....	41
5.1.1.- Reactivo y solventes.....	41
5.1.2.- Crudos.....	41
5.2.- Procedimiento Experimental.....	42

5.2.1.- Obtención de muestras.....	42
a) Precipitación de asfaltenos.....	42
b) Obtención de Resinas I.....	43
c) Obtención de Resinas II.....	45
d) Fraccionamiento de Resinas I y Resinas II.....	45
5.2.2.- Caracterización Molecular de las sub-fracciones de las Resinas I y de las Resinas II.....	47
a) Espectroscopia de Infrarrojo.....	47
b) Análisis Elemental de C,N, H y S.....	47
c) Osmometría de presión de vapor (VPO).....	47
d) Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹³ C.....	49
6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
6.1. Obtención de muestras.....	50
6.1.1.- Obtención de Resinas I.....	50
6.1.2.- Obtención de Resinas II.....	52
6.1.3.- Fraccionamiento de Resinas I por medio de su adsorción en Sílica gel.....	53
6.1.4.- Fraccionamiento de Resinas II por medio de su adsorción en Sílica gel.....	55
6.2.- Caracterización Molecular de las sub-fracciones de las Resinas I y las Resinas II.....	56
6.2.1.- Osmometría de Presión de Vapor.....	56
6.2.2.- Análisis Elemental.....	61
6.2.3.- Espectroscopía de Infrarrojo.....	66
a) Análisis Cualitativo.....	66
b) Análisis Cuantitativo.....	72

6.2.4.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C	96
7.- CONCLUSIONES.....	99
8.- RECOMENDACIONES.....	101
9.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
10.- APÉNDICE.....	106
10.1.- Ecuaciones utilizadas para la propagación de errores.....	106
10.2.- Obtención de muestras.....	106
10.3.- Fraccionamiento de las Resinas I por medio de su adsorción en la Sílica gel.....	107
10.4.- Fraccionamiento de las Resinas II por medio de su adsorción en la Sílica gel.....	108
10.5.- Osmometría de Presión de Vapor.....	109
10.6.- Pruebas Estadísticas.....	115
10.7.- Análisis Elemental. Relación H/C y Factor de Aromaticidad.....	115
10.8.- Análisis cuantitativo de Infrarrojo.....	116
11.- ANEXOS.....	117
11.1.- Espectros de Infrarrojo.....	117

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Representación esquemática de una molécula de resina.....	5
Figura 2. Estructura propuesta para una molécula de resina de un crudo venezolano.....	5
Figura 3. Representación esquemática de una molécula de asfaltenos.....	6
Figura 4. Estructuras propuestas para el crudo Pao.....	7
Figura 5. Estructura propuesta para una molécula de asfaleno de un crudo venezolano.....	8
Figura 6. Modelo estructural promedio para cada uno de los asfaltenos estudiados por León y colaboradores.....	9
Figura 7. Representación partícula resina-asfaleno.....	11
Figura 8. Cantidad de asfaltenos producidos en función del número de átomos de carbono del solvente parafínico utilizado.....	12
Figura 9. Representación esquemática de los agregados asfalténicos.....	13
Figura 10. Proceso de precipitación de asfaltenos.....	14
Figura 11. Precipitación de asfaltenos con cambios en relación resina/asfaleno.....	17
Figura 12. Punto de floculación de asfaltenos en crudo Hamaca expresados en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función del porcentaje de resinas añadido.....	19
Figura 13. Punto de floculación de asfaleno Hamaca expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función de la relación resinas/asfaltenos en solución.....	20
Figura 14. Punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla (base) y mezclado con resinas I.....	21

Figura 15. Estructura propuesta para las resinas I del crudo Castilla. Vista frontal y lateral.....	22
Figura 16. Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista frontal y lateral.....	23
Figura 17. Adsorción de resinas Ceuta en asfaltenos (a) y asfaltenos calentados (b). Solvente Heptano, Temperatura 26°C.....	27
Figura 18. Isotermas de adsorción de resinas de Hamaca (rombo) y de resinas Furrial (cuadrado) en solución con tolueno sobre gel de sílice.....	28
Figura 19. Isotermas de adsorción de resinas de Hamaca (rombo) y de resinas Furrial (cuadrado) en solución con heptano sobre gel de sílice.....	29
Figura 20. Espectro infrarrojo de las fracciones I y fracciones II obtenidas por cromatografía de fase reversa.....	31
Figura 21. Espectro infrarrojo de las fracciones obtenidas por cromatografía de fase normal.....	33
Figura 22. Método empleado para la obtención de resinas I.....	44
Figura 23. Fraccionamiento de resinas I y resinas II.....	46
Figura 24. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.....	66
Figura 25. Ampliación de la zona desde 1750 hasta 1560 cm^{-1} de los espectros de IR de la fracción sobrenadante de resinas I y resinas II.....	69
Figura 26. Ampliación de la zona desde 1750 hasta 1560 cm^{-1} de los espectros de IR de la fracción adsorbida eluida con heptano-isopropanol (70-30)% de resinas I y resinas II.....	70
Figura 27. Espectro de IR integrado de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.....	74
Figura 28. Índices de Aromaticidad para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	80
Figura 29. Índices de Alifáticos para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas	

de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	82
Figura 30. Índices de Ramificaciones para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	83
Figura 31. Índices de Carbonilo para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	84
Figura 32. Índices de Sulfóxido para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	86
Figura 33. Deconvolución de las bandas 2927 y 2957 cm^{-1} del espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.....	88
Figura 34. Relación A_{2927}/A_{2957} de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	91
Figura 35. Deconvolución de las bandas en la región entre 915-852 y 760- 730 cm^{-1} del espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Cerro Negro.....	92
Figura 36. Relación $A_{915-852}/A_{760-730}$ de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	95
Figura 37. Espectros de RMN de ^{13}C para las fracciones sobrenadante y eluida con heptano de resinas I del crudo Ceuta.....	96
Figura 38. Espectros de RMN de ^{13}C para las fracciones sobrenadante y adsorbida eluida con heptano de resinas I del crudo Cerro Negro...	97
Figura 39. Curva de calibración con Bencilo.....	110
Figura 40. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina I del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.....	110
Figura 41. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina I del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.....	111
Figura 42. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción	

sobrenadante de resina I del crudo Furrial en o- diclorobenceno.....	111
Figura 43. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina I del crudo Hamaca en o-diclorobenceno.....	112
Figura 44. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.....	112
Figura 45. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II del crudo Hamaca en o-diclorobenceno.....	113
Figura 46. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.....	113
Figura 47. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II del crudo Furrial en o-diclorobenceno.....	114
Figura 48. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción eluida con heptano- isopropanol (70-30) de resina I del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.....	114
Figura 49. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) de resina II del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.....	115
Figura 50. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Hamaca.....	117

Figura 51. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Hamaca.....	118
Figura 52. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano- isopropanol de resinas I del crudo Hamaca.....	119
Figura 53. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Hamaca.....	120
Figura 54. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Hamaca.....	121
Figura 55. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas II del crudo Hamaca.....	122
Figura 56. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Cerro Negro.....	123
Figura 57. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Cerro Negro.....	124
Figura 58. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano- isopropanol de resinas I del crudo Cerro Negro.....	125
Figura 59. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.....	126
Figura 60. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Cerro Negro.....	127
Figura 61. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano- isopropanol de resinas II del crudo Cerro Negro.....	128
Figura 62. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Ceuta.....	129
Figura 63. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Ceuta.....	130
Figura 64. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de	

resinas I del crudo Ceuta.....	131
Figura 65. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Ceuta.....	132
Figura 66. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Ceuta.....	133
Figura 67. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas II del crudo Ceuta.....	134
Figura 68. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Furrial.....	135
Figura 69. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Furrial.....	136
Figura 70. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano- isopropanol de resinas I del crudo Furrial.....	137
Figura 71. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Furrial.....	138
Figura 72. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Furrial.....	139
Figura 73. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas II del crudo Furrial.....	140

ÍNDICE DE TABLAS

	Páginas
Tabla 1. Propiedades y características de los crudos empleados.....	42
Tabla 2. Porcentaje en peso de resinas I, asfaltenos, y relación resina I/asfaltenos de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	51
Tabla 3. Porcentajes en peso de saturados más aromáticos, resinas II, y relación resina II/ asfaltenos de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial..	52
Tabla 4. Porcentaje en peso de las fracciones adsorbidas y sobrenadantes de las resinas I.....	54
Tabla 5. Porcentaje en peso de las fracciones adsorbidas y sobrenadantes de las resinas II.....	55
Tabla 6. Masa molar promedio de las fracciones sobrenadantes de resinas I y resinas II.....	58
Tabla 7. Pruebas Estadísticas (95% de confianza) para la masa molar promedio de las fracciones sobrenadantes de resinas I y resinas II sobrenadantes..	59
Tabla 8. Masa molar promedio de las fracciones eluidas con heptanol-Isopropanol de resinas I y resinas II	60
Tabla 9. Pruebas Estadísticas (95% de confianza) para las masas molares de resinas I y resinas II eluidas con heptano-isopropanol (70-30).....	60
Tabla 10. Contenido de C, N, H y S en cada muestra, obtenidos a través del análisis elemental.....	62
Tabla 11. Relación H/C de cada muestra, calculados de la masa atómica de cada elemento.....	64
Tabla 12. Factor de aromaticidad de cada muestra.....	64
Tabla 13. Señales características generales de los espectros de IR para las fracciones de resinas.....	67
Tabla 14. Señales integradas de los espectros de IR para las fracciones de resinas	73

Tabla 15. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones obtenidas del crudo Hamaca.....	76
Tabla 16. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Hamaca.....	76
Tabla 17. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones obtenidas del crudo Cerro Negro.....	77
Tabla 18. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Cerro Negro.....	77
Tabla 19. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones obtenidas del crudo Ceuta.....	78
Tabla 20. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Ceuta.....	78
Tabla 21. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones obtenidas del crudo Furrial.....	79
Tabla 22. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Furrial.....	79
Tabla 23. Relación A_{2927}/A_{2957} de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	89
Tabla 24. Relación $A_{915-852}/A_{760-730}$ de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.....	93
Tabla 25. Datos para la determinación del porcentaje peso/peso de saturados+ aromáticos, resinas I, resinas II, asfaltenos, relación resinas I/asfaltenos y resinas II/asfaltenos en cada crudo.....	106
Tabla 26. Datos para la determinación del porcentaje promedio peso/peso de las fracciones sobrenadantes y adsorbidas de resinas I en cada crudo.....	107
Tabla 27. Datos para la determinación del porcentaje promedio peso/peso de las fracciones sobrenadantes y adsorbidas de resinas II en cada crudo.....	108

1.- INTRODUCCIÓN

El petróleo es una sustancia combustible, viscosa, de color oscuro aunque en diversas tonalidades. Está constituido por una mezcla muy compleja de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno, nitrógeno y metales. El petróleo está compuesto por tres fases: el gas natural (fracción gaseosa), el crudo (fracción líquida) y el bitumen (fracción sólida). El crudo es una de las principales fuentes de energía, que luego de ser procesado genera diversos productos de alto valor agregado, que posteriormente son usados como combustibles y materia prima para la industria petroquímica.

Las características y propiedades físicas y químicas dependen del origen y evolución del crudo. La densidad, la gravedad específica o los grados API (API es la abreviatura de American Petroleum Institute) denotan la relación correspondiente de peso y de fluidez de los crudos con respecto al agua. En general, es posible agrupar los constituyentes del crudo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

Venezuela posee una de las reservas más grandes de crudo actualmente. Sin embargo, casi en su totalidad son crudos pesados y extrapesados, los cuales se caracterizan por poseer alta viscosidad, disminuyendo su fluidez y requiriendo de técnicas más elaboradas para su manipulación. Adicionalmente, presentan problemas por la formación de depósitos orgánicos, constituidos principalmente por asfaltenos, y a la presencia de compuestos con azufre y metales como vanadio y níquel.

El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a este fenómeno de precipitación, el cual se manifiesta, en mayor o menor grado, en prácticamente todas las etapas asociadas a la producción, transporte y

procesamiento de crudo y, en algunos casos, puede constituirse en un verdadero problema, ya que puede ocasionar daños y taponamiento de pozos, equipos, accesorios de superficie y columnas de separación, además del bloqueo de líneas de producción y transporte y la desactivación de catalizadores.

Debido a que las causas y mecanismos a través de los cuales ocurre la precipitación de los asfaltenos no se han comprendido en su totalidad, la industria petrolera invierte una cantidad elevada anual de dinero en la investigación de la naturaleza y comportamiento de esta fracción pesada. Se presume que los asfaltenos se encuentran en una suspensión coloidal en el crudo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas se encuentran rodeadas por moléculas solubles en el medio, que por co-solubilidad los mantienen dispersos. Estas moléculas son denominadas resinas y por ello muchos investigadores afirman que las resinas son las responsables de mantener dispersos a los coloides asfálticos.

Algunos de los argumentos empleados para explicar el papel de las resinas en los mecanismos de dispersión coloidal de asfaltenos, se fundamentan en las características estructurales de las resinas. Al ser una fracción del crudo constituida por una mezcla de compuestos que cumplen con la definición que por solubilidad tienen, su caracterización molecular resulta engorrosa, llegando a propuestas promedio de sus estructuras.

Este trabajo propone emplear un fraccionamiento físico de resina, basado en las diferencias de adsorción sobre gel de sílice y realizar la caracterización molecular de las sub-fracciones, con la idea de establecer relaciones entre estructura-procedencia y estructura-actividad dispersante de asfaltenos en crudos.

2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.- El petróleo

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes ^[1]. La clasificación de crudos por rango de gravedad °API utilizada en la industria venezolana de los hidrocarburos, a 15,5 °C es como sigue:

- Extrapesados, menos de 16 °API
- Pesados, menos de 21,9 °API
- Medianos 22,0 – 29,9 °API
- Livianos 30 °API y más

En general, es posible agrupar a los constituyentes del petróleo en dos grandes grupos: fracción volátil C6- y la relativamente no volátil C6+. La fracción C6- incluye especies que contienen hasta cinco átomos de carbono y los diferentes isómeros que éstas pueden formar. La fracción C6+ está constituida por especies de seis átomos de carbono en adelante y es mucho más compleja que la anterior, debido a la cantidad de isómeros posibles de cada una de éstas a medida que se incrementa la longitud de las cadenas carbonadas. Este grupo de componentes es clasificado como: Parafinas (P), Naftenos (N), Aromáticos (A), Resinas (R) y Asfaltenos (A). La combinación de Parafinas y Naftenos es también llamada fracción Saturada. Esta clasificación es denominada SARA por las siglas de sus componentes, en donde la polaridad de ellos crece en el siguiente orden: Saturados < Aromáticos < Resinas < Asfaltenos.

Saturados

Esta fracción consiste en compuestos no polares y en alcanos lineales, alcanos ramificados y cicloalcanos.

Aromáticos:

Son hidrocarburos química y físicamente diferentes de las parafinas y naftenos. Ellos contienen uno o más anillos aromáticos y los átomos son conectados por dobles enlaces conjugados.^[2]

Resinas:

Son definidas como la fracción insoluble en álcalis y ácidos, y es completamente miscible con el crudo.^[3] Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas y de peso molecular alto. Se considera que las resinas son un producto intermedio originado en la transformación del crudo en asfaltenos, proceso que ocurre por tratamiento directo con oxígeno y azufre. Se considera que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo. En la figura 1 se representa un esquema de una molécula de resina, en donde puede observarse un grupo polar y otro apolar.^[4]

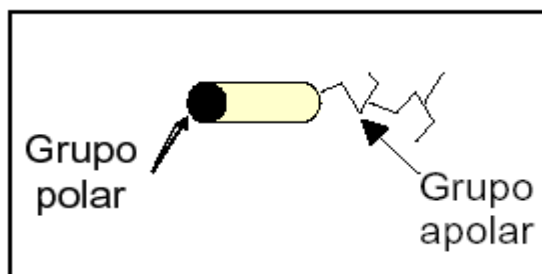


Figura 1. Representación esquemática de una molécula de resina ^[4]

Las resinas incluyen una menor cantidad de ácido y ésteres que los asfaltenos, sin embargo presentan una estructura molecular similar, aunque con menor aromaticidad.^[5]

En 1995, Murgich y colaboradores ^[6] propusieron un modelo molecular de resinas extraídas de un crudo venezolano. En este trabajo se concluye que la interacción de las resinas con los asfaltenos es proporcionada por la atracción entre sus planos aromáticos. En la figura 2 se observa que la estructura propuesta está compuesta por anillos aromáticos condensados, con sustituyentes alquílicos y heteroátomos como oxígeno, azufre y nitrógeno.

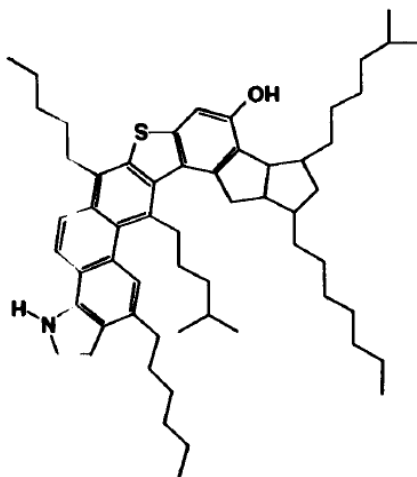


Figura 2. Estructura propuesta para una molécula de resina de un crudo venezolano ^[6]

Asfaltenos:

Los asfaltenos típicamente son definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno. Otra definición considera que los asfaltenos son moléculas planas, poli-aromáticas y poli-cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas; no son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se piensa que son poli-dispersos^[4]. La cantidad de anillos condensados en los asfaltenos es mucho mayor que en las resinas, por lo que en general los asfaltenos son de mayor peso molecular. En la figura 3 se observa un esquema para una molécula de asfaleno, donde se representan la parte alifática y aromática.

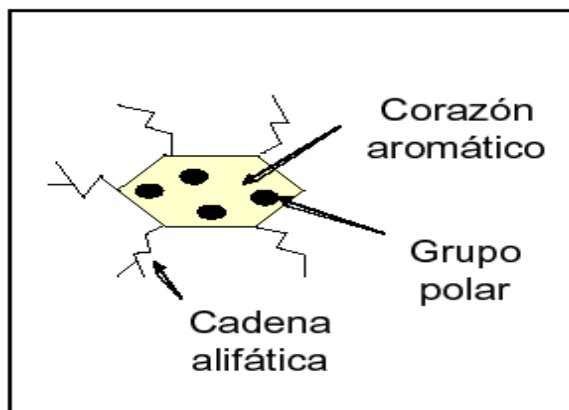


Figura 3. Representación esquemática de una molécula de asfaltenos^[4].

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. El alto contenido de heteroátomos de estas moléculas permite establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos y el kerógeno (producto de la degradación de la materia orgánica por microorganismos) hasta el punto que una de las hipótesis que intentan explicar el origen de los asfaltenos los presentan como un estado de maduración intermedio entre el kerógeno y los hidrocarburos livianos^[7].

En 1982, Acevedo y colaboradores ^[8] en el estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco, propusieron dos estructuras moleculares promedio, los cuales se presentan en la figura 4, donde se observa la presencia de anillos aromáticos condensados con sustituyentes alquílicos y heteroátomos. En dicho trabajo, ellos concluyeron que el peso molecular de los asfaltenos depende de la polaridad del solvente.

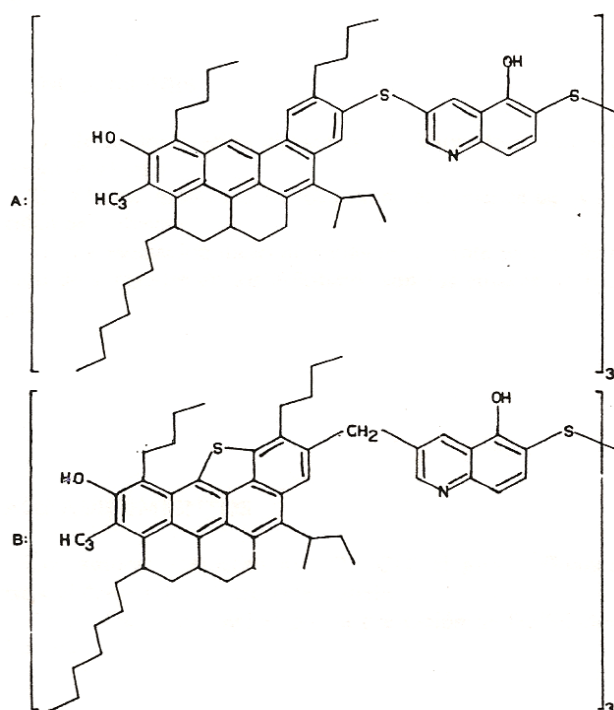


Figura 4. Estructuras propuestas para el crudo Pao. ^[8]

Luego para el año de 1995, Murgich y colaboradores ^[6] propusieron un modelo molecular para los asfaltenos de un crudo venezolano, en el cual también se observa la presencia de anillos aromáticos y heteroátomos, esto puede observarse en la figura 5.

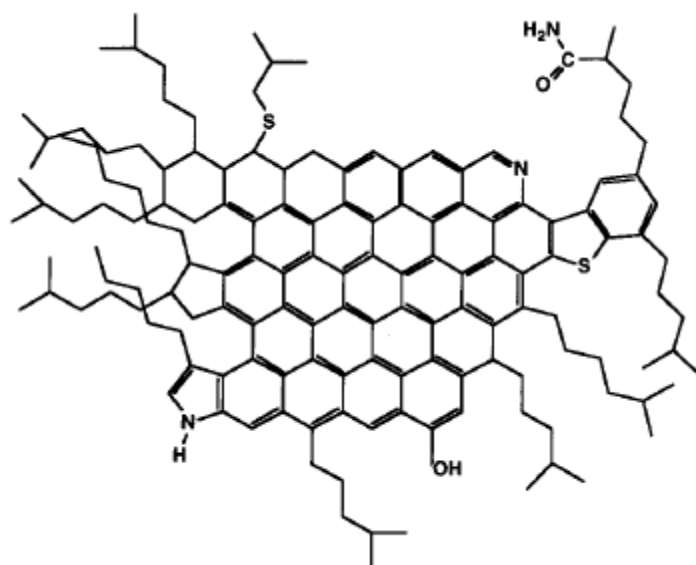


Figura 5. Estructura propuesta para una molécula de asfalteno de un crudo venezolano. ^[6]

En el año 2000, León y colaboradores^[9] demostraron que los asfaltenos extraídos de crudos inestables exhiben una deficiencia de hidrógeno, mayor aromaticidad y mayor cantidad de anillos aromáticos comparado con los asfaltenos extraídos de crudos estables. En la figura 6 se muestran los modelos de estructuras para asfaltenos provenientes de crudos con diferente estabilidad.

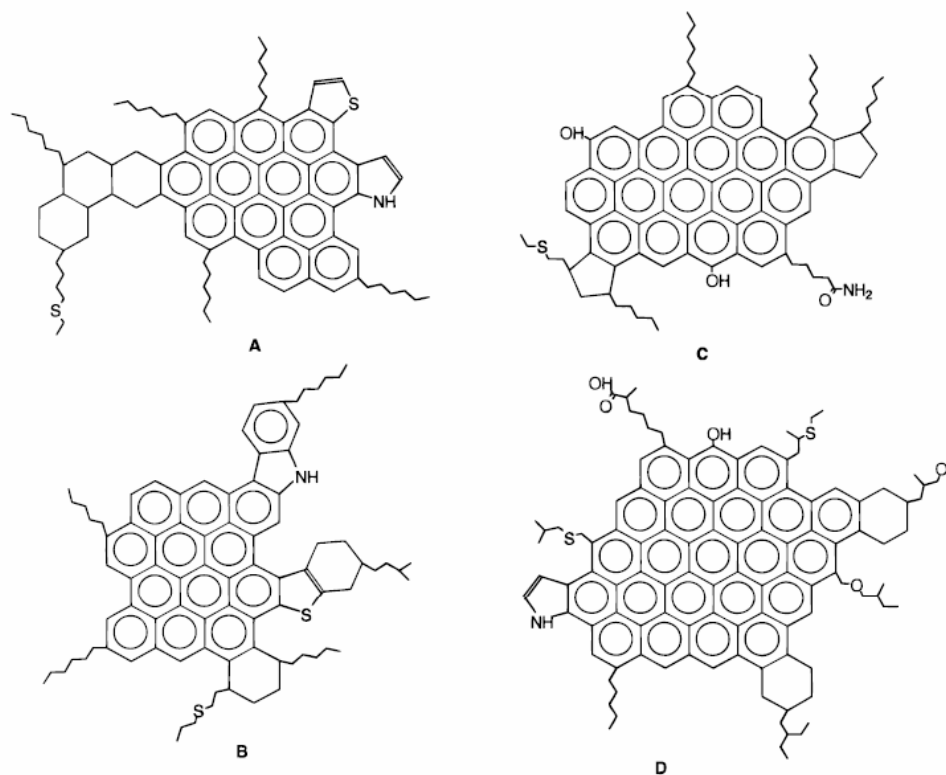


Figura 6. Modelo estructural promedio para cada uno de los asfaltenos estudiados por León y colaboradores. (A) Y (B) corresponden a asfaltenos de crudos estables, (C) y (D) a asfaltenos de crudos inestables ^[9].

Dentro de las características de los asfaltenos ^[10,11] se puede mencionar:

- Son sólidos de color marrón y negro
- Constituyen del 0% al 20% de la masa total del crudo
- Poseen una relación H/C promedio de 1,15
- Poseen alto peso molecular
- Son poli-dispersos ($M_w/M_n > 1$); su peso molecular promedio en masa es mayor que el peso molecular en número
- Poseen una naturaleza coloidal, lo que indica que tienden a formar agregados en solución.

2.2.- Naturaleza Coloidal de los Asfaltenos

Para el mejor entendimiento de la naturaleza coloidal de los asfaltenos es necesario comprender lo que es un coloide. Un coloide es un sistema físico-químico compuesto por dos fases: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas; por lo general sólidas, de tamaño mesoscópico (a medio camino entre los mundos macroscópico y microscópico). Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que cualquier molécula.

Se presume que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, siendo éstos la fase dispersa, y los maltenos la fase continua; debido a que la superficie de las partículas asfálticas se encuentra totalmente rodeada de resinas. Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano. Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal se le incorpora un solvente de poca afinidad (como n-pentano) o existe alguna perturbación físico-química, se provoca que la fracción de resinas abandonen al agregado asfáltico, alterando su estabilidad.^[1]

En 1980, Murzakov y colaboradores^[12], en su trabajo sobre la influencia de las resinas en la estabilidad del sistema coloidal de los asfaltenos dispersos en el crudo, prueban que el efecto estabilizante de las resinas en el sistema disperso asfalteno/n-heptano es más pronunciado con el incremento de la concentración de resinas. Ellos explican que las resinas manifiestan una polaridad y una superficie activa que son adsorbidas en la superficie de las partículas de asfaltenos.

En 1993, Hsienjen y colaboradores^[13], en sus estudios de peptización de asfaltenos y parámetros de solubilidad, concluyen que las resinas son el mejor agente peptizante en los sistemas coloidales de los asfaltenos debido a su alto peso molecular y alta aromaticidad, porción nafténica y grupos hidroxilo.

En el trabajo de Murgich y colaboradores ^[6], en el año 1995, se propone una representación tridimensional de una partícula resina-asfaleno, en el cual explican que las interacciones principales entre moléculas de resinas y asfalenos que forman los coloides, son entre sus planos aromáticos, seguida del efecto combinado de las repulsiones estéricas y las fuerzas de atracción van der Waals. Esta representación puede ser observada en la figura 7.

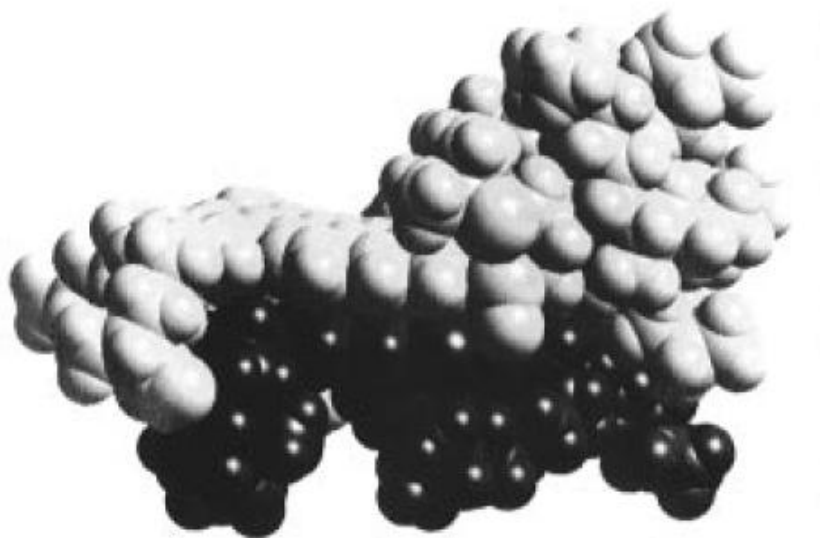


Figura 7. Representación partícula resina-asfaleno. La figura oscura corresponde a la molécula de resina, y la más clara a la de asfaleno. ^[6]

León y colaboradores, en el 2002 ^[14], proponen un modelo para describir el proceso de estabilización de los asfalenos por las resinas, el cual consiste en: 1) formación de una capa de resinas sobre la superficie de los asfalenos. 2) penetración de las resinas en los microporos de las estructuras de asfalenos. 3) rompimiento de los microporos de los asfalenos promovido por las resinas y 4) difusión de las partículas resina-asfaleno en el solvente (maltenos).

2.3.- Precipitación de asfaltenos.

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual el petróleo, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición y régimen de flujo, se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y en una fase insoluble, de menor tamaño, constituida principalmente por los asfaltenos.

Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye el número de carbonos del agente precipitante. La cantidad de precipitado usando n-pentano puede ser dos y hasta tres veces mayor que la cantidad precipitada cuando se utiliza n-heptano. En la figura 8 se observa que a partir del n-heptano la cantidad precipitada permanece prácticamente constante, por lo que se señala que sólo los componentes más polares y, por lo tanto, más insolubles, precipitan con n-heptano. ^[4]

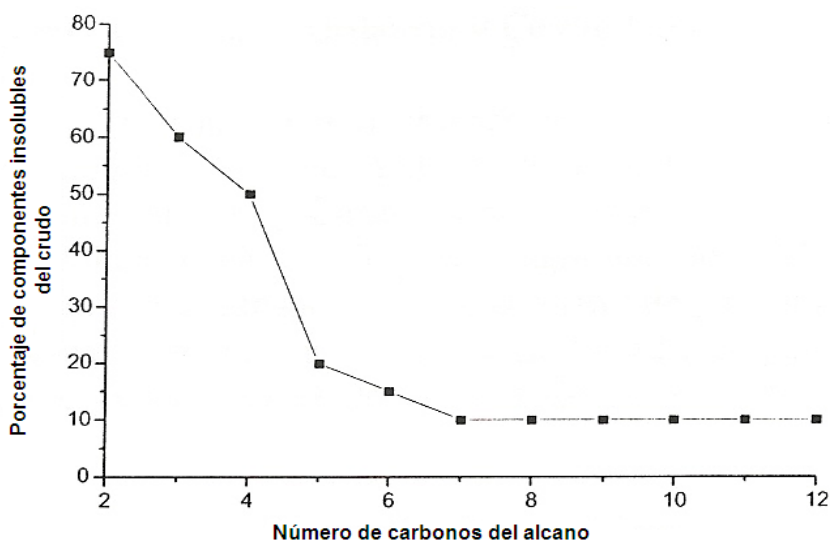


Figura 8. Cantidad de asfaltenos producidos en función del número de átomos de carbono del solvente parafínico utilizado. ^[4]

En el año 2004, Rogel y colaboradores^[15], describen a los agregados asfálténicos como un núcleo aromático rodeados por cadenas alifáticas. Según este modelo, los núcleos aromáticos están compuestos por anillos apilados, a distancias repetidas de algunos 3,5 a 3,7 Å. La atracción de las moléculas de asfaltenos es atribuida a las interacciones π - π entre las estructuras aromáticas. Por otro lado, las cadenas alifáticas inducen una repulsión estérica entre los anillos y previenen la floculación de los agregados. El balance entre la atracción y la repulsión ha sido sugerido como el origen del comportamiento del complejo coloidal de los asfaltenos. Tres diferentes formas son consideradas para los agregados asfálténicos: cilindro, esfera y disco, los cuales son representados en la figura 9.

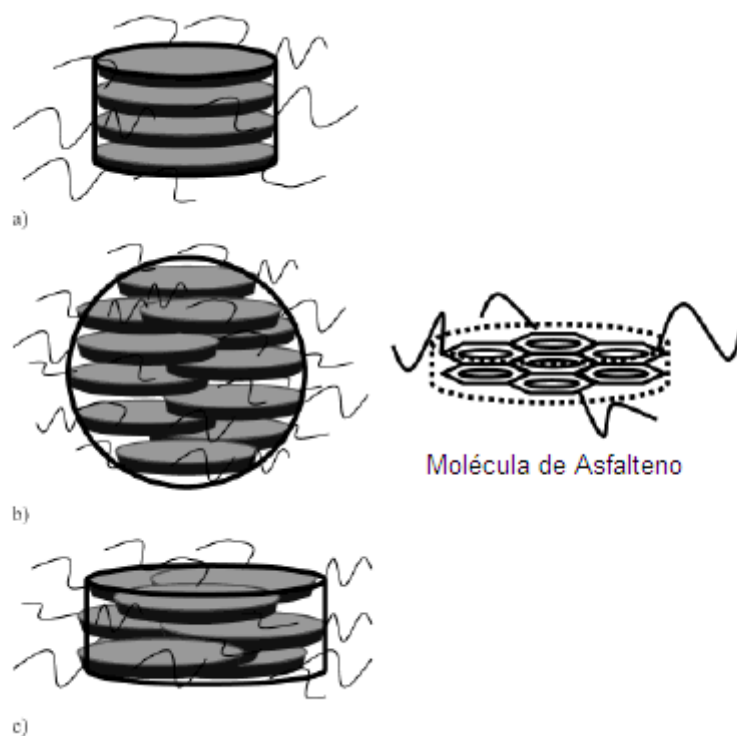


Figura 9. Representación esquemática de los agregados asfálténicos. a) Forma cilíndrica, b) forma esférica y c) forma de discos^[15]

En las conclusiones de este trabajo, predicen que la forma cilíndrica es la preferida sobre la esférica y forma de discos de diferentes longitudes.

Se ha propuesto que el fenómeno de precipitación de los asfaltenos puede ser descrito como un proceso en varias etapas que van desde la asociación de asfaltenos para formar pequeños agregados o “pseudo-micelas”, pasando por el crecimiento de éstos para conducir a agregados más grandes, los cuales pueden alcanzar tamaños lo suficientemente grandes como para precipitar. ^[4] Este proceso es descrito en la figura 10.

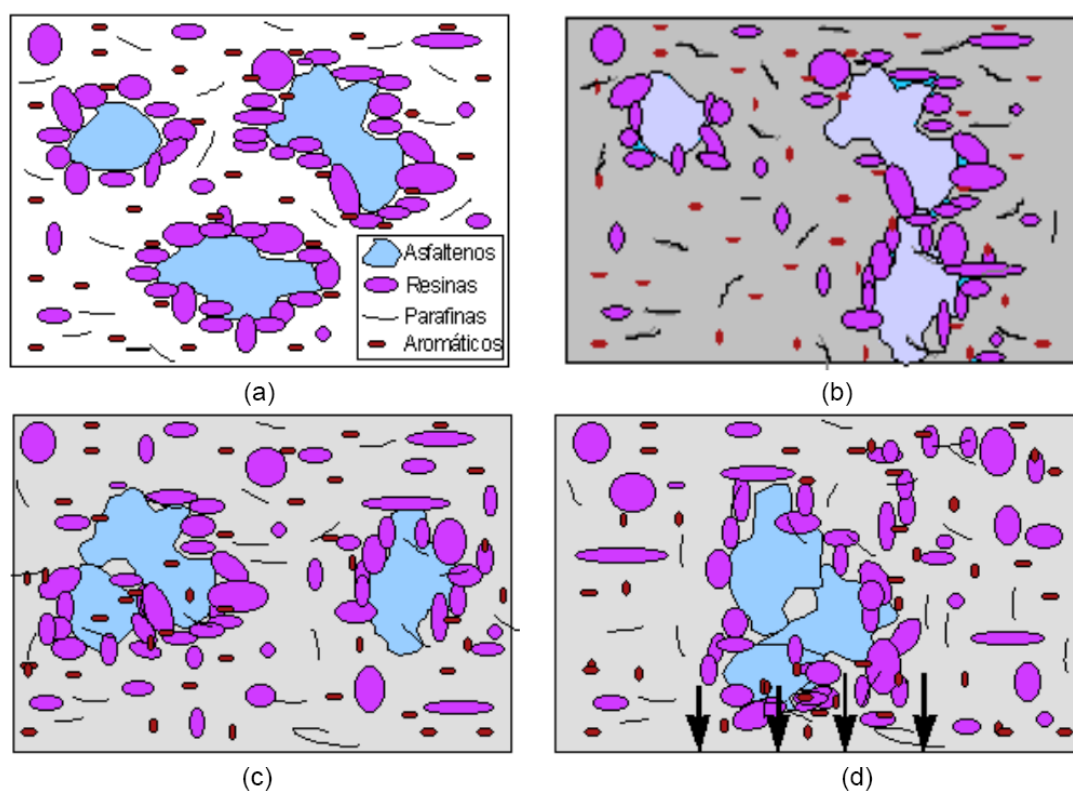


Figura 10. Proceso de precipitación de asfaltenos. (a) Asfaltenos en forma de coloides estabilizados por las resinas, (b) Formación de agregados asfálténicos, (c) Floculación de los agregados, y (d) Precipitación de los asfaltenos. ^[1]

Los parámetros que gobiernan la agregación de asfaltenos son: la composición, la temperatura y la presión en la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en agregación y floculación de asfaltenos, dando lugar a la formación de un material insoluble en el crudo. De esta manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores:

- a) Efecto de la temperatura: cuando la temperatura del crudo disminuye, el poder de solubilización de los demás componentes, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Por lo tanto, agregados resina-asfaleno se desestabilizan y agregan entre ellas formando grandes cúmulos.
- b) Efecto de la presión: bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión provoca la disminución de la densidad del fluido y por ende la disminución de la solubilidad, lo que provoca la separación entre las fases.^[4]
- c) Efecto de la composición: la dilución de crudo con una parafina, como n-pentano, produce un aumento en la afinidad entre resinas, lo que induce al desequilibrio del sistema. Entonces algunas resinas son removidas del agregado resina-asfaleno, dando lugar al fenómeno de agregación entre asfaltenos.^[1]

En los parámetros mencionados está implícito el papel de las resinas en el sistema coloidal del crudo y su efecto sobre la precipitación de asfaltenos.

2.4.- Resinas como estabilizadores de coloides de asfaltenos en crudo.

El papel de las resinas en la peptización de asfaltenos ha sido de amplio interés en los últimos años. Este mecanismo consiste en la solubilidad de los asfaltenos mediante su solvatación con las resinas, por medio de las interacciones con los grupos aromáticos y polares. Se han desarrollado varias investigaciones para determinar una relación resina-asfaleno óptima, permitiendo así cuantificar, para cada crudo en particular, la cantidad de resina a utilizar para inhibir la floculación.

Dávila y Alayón ^[4] demostraron que la adición de resinas de un crudo específico a otros crudos, pueden tanto, retardar como acelerar el proceso de precipitación de asfaltenos, lo que permite afirmar que la compatibilidad entre resinas y asfaltenos es factor primordial en la estabilización o en el proceso de precipitación de éstos.

Mediante el método de la mancha se puede cuantificar la cantidad de alcano necesario para provocar la floculación de los asfaltenos de un crudo en presencia de aditivos, como las resinas. El principio de este método consiste en la observación de las manchas hechas por una gota de la mezcla depositada sobre un papel de filtro. Al caer, el líquido difusa a través del papel para formar una mancha redonda. Si los asfaltenos han floculado, los agregados difusan más lentamente en el papel y, la mancha exhibe una aureola central más nítida, denominando esto como punto de floculación.

En la figura 11 se representa la variación del punto de floculación de asfaltenos con la relación resina/asfaleno, en donde es notorio que la relación óptima para inhibir la floculación de ese crudo en estudio, en función de la máxima cantidad de heptano, es aproximadamente 4^[4].

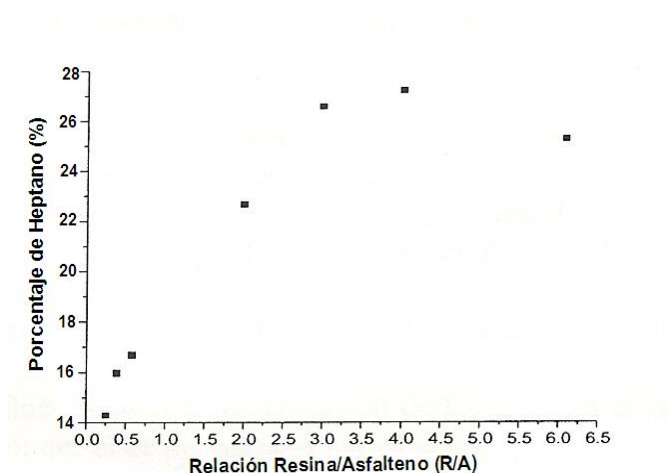


Figura 11. Precipitación de asfaltenos con cambios en relación resina/asfalto.^[4]

En el año 2002, León y colaboradores ^[14], demostraron que las resinas de crudos que no presentan problemas de precipitación de asfaltenos (crudos estables) tienen mayor actividad estabilizadora de asfaltenos, en comparación a aquellas resinas de crudos que si presentan precipitación (inestables). En este trabajo se justifica este comportamiento a una mayor aromaticidad de las resinas del crudo estable y a una menor aromaticidad de las resinas de crudos inestables, lo que permite mayor interacción entre las primeras resinas y asfaltenos, inhibiendo entonces la precipitación de los segundos.

Sin embargo, Peña D. ^[16], en su trabajo especial de grado, demostró que las resinas provenientes de crudos estables no necesariamente estabilizan de manera más efectiva a los asfaltenos de crudos inestables, sino que dependen de la afinidad que pueda existir entre ambas fracciones.

En el estudio de peptización de asfalto y parámetros de solubilidad, realizado en 1993 por Hsienjen L. ^[13], se determinó que la eficiencia de diferentes surfactantes para las pruebas de peptización incrementa en el orden de hexadecilamina, ácido esteárico y nonilfenol. Sin embargo, el nonilfenol fue comparado con resinas para

determinar cuál surfactante era mejor agente peptizante y encontraron que las resinas tenían un mejor efecto peptizante que el nonilfenol.

Para el año 2001, Al-Sahhaf y colaboradores ^[17] estudiaron el efecto inhibidor en la precipitación de asfaltenos por la adición de tolueno, resinas, maltenos y surfactantes. Se encontró que el efecto inhibidor de la precipitación decrece de la siguiente manera: dodecilresorcinol, ácido dodecilbencensulfónico, nonilfenol, resinas, tolueno y maltenos. Estos resultados muestran que el orden es relacionado con la mayor acidez de los surfactantes y con el incremento de la polaridad del solvente.

Todos estos estudios mencionados demuestran la actividad de las resinas en el efecto inhibidor de la precipitación de los asfaltenos.

2.5.- Resinas I y resinas II.

Existe una variedad de opiniones acerca de la similitud de las resinas I y las resinas II. Muchos investigadores aceptan la idea que ambos tipos de resinas son las mismas y que sólo una fracción de ellas co-precipita con los asfaltenos por quedar ocluidas o atrapadas en los microporos de éstos. Sin embargo, otros investigadores optan por la idea que son diferentes resinas y por ello unas co-precipitan y otras quedan remanentes en los maltenos.

En 1999 Carnahan ^[18], en su trabajo sobre las propiedades de resinas extraídas del crudo Boscán y su efecto sobre la estabilidad de asfaltenos de crudo Hamaca y Boscán, determinó que para una mezcla de crudo Hamaca y xileno, el efecto de estabilización de las resinas II es mayor que el de las resinas I, demostrando así que existe una dependencia de la estabilización de asfaltenos con las características estructurales de las resinas. Este efecto puede ser observado en la figura 12, en donde

se representan los puntos de floculación en función con los porcentajes de las diferentes resinas.

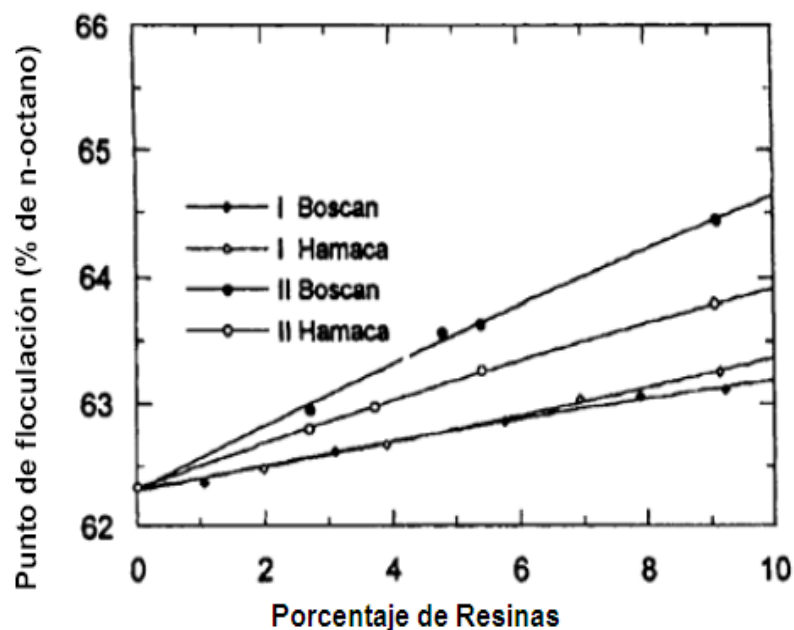


Figura12. Punto de floculación de asfaltenos en crudo Hamaca expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función del porcentaje de resinas añadido (t contacto= 0 h. Crudo: Xileno 60:40).^[18]

En este mismo trabajo, se observó que el efecto de estabilización de las resinas II en asfaltenos Hamaca es mayor para el caso de resinas del crudo Boscán que las resinas de su mismo crudo, tal y como se observa en la figura 13.

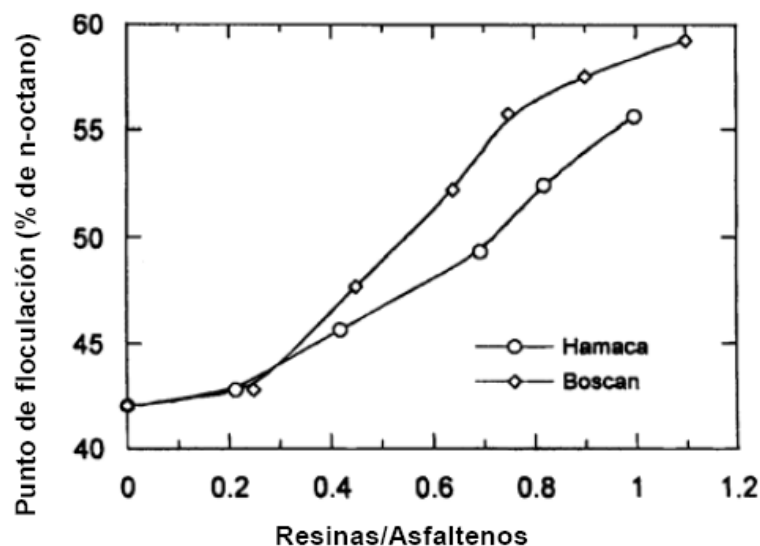


Figura 13. Punto de floculación de asfaltenos Hamaca expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función de la relación resinas/asfaltenos en solución. (Resinas II; contacto=12 h. concentración total de xileno= 10%). ^[18]

En el año 2004, Navarro L. y colaboradores ^[19], en su estudio de la separación y caracterización de las resinas y asfaltenos del crudo Castilla, encontraron que al incrementar la concentración de las resinas I en soluciones del crudo original éstas retardan la formación de flóculos de asfaltenos. Esto puede ser observado en la figura 14, en donde a medida que incrementa la concentración de resinas I se requiere de mayor volumen de titulante para que ocurra la floculación.

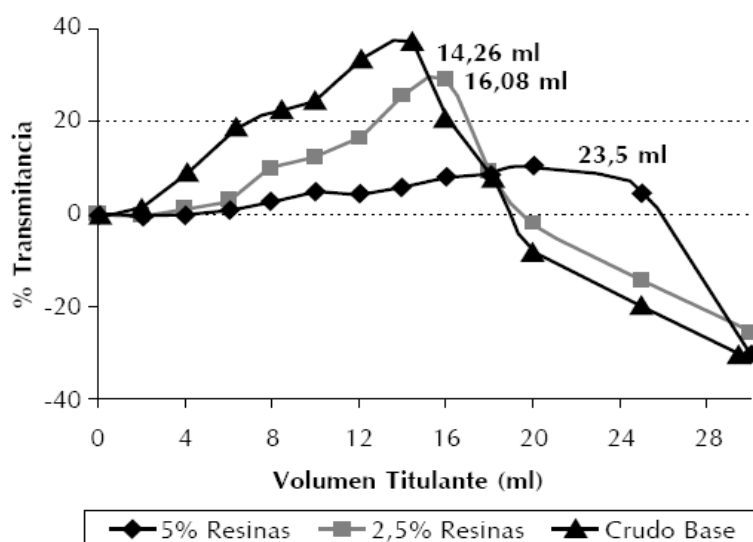


Figura 14. Punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla (base) y mezclado con resinas I. ^[19]

En dicho trabajo se realizó la caracterización molecular de las resinas I y resinas II por medio de Análisis Elemental, Difracción de Rayos X, Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , Peso Molecular por Cromatografía de Permeación por Gel (CPG) y Osmometría de Presión de Vapor (VPO), lo cual se tratará con más detalle posteriormente.

De estos resultados proponen estructuras promedio para resinas I y resinas II, las cuales se muestran en las figuras 15 y 16. Se observa en la figura 15 que las resinas I tienen un centro rígido formado por un conjunto de estructuras aromáticas, rodeado de cadenas alifáticas. Sin embargo, en la figura 16, es notorio que la condensación de las resinas II es menor que la observada en las resinas I, teniendo entonces una estructura menos rígida.

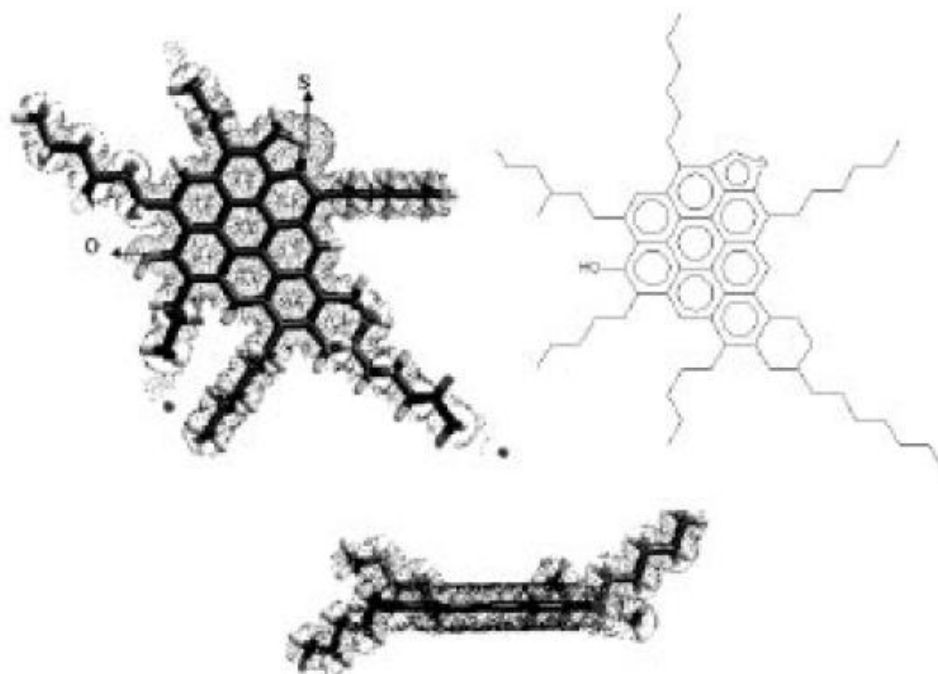


Figura 15. Estructura propuesta para las resinas I del crudo Castilla. Vista frontal y lateral.^[19]

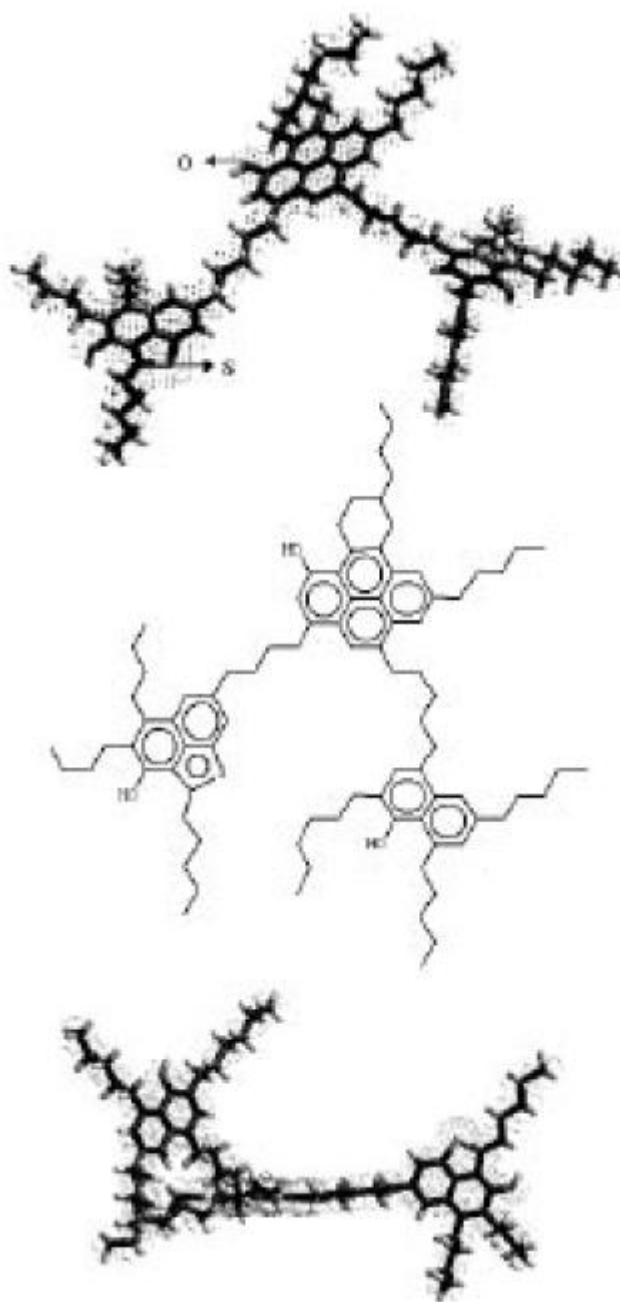


Figura 16. Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista Frontal y Lateral. ^[19]

Comparando los resultados obtenidos para las resinas I y las resinas II ellos concluyen que:

- Las resinas I tienen un peso molecular promedio que oscila entre 500 y 900 Daltons, y las resinas II entre 700 y 1300 Daltons.
- Los espectros de Infrarrojo de ambas resinas, presentaron las mismas bandas características de grupos funcionales. Entre estas bandas están las características de enlaces alifáticos, aromáticos, puentes de hidrógeno, cetonas y vibraciones de funciones oxigenadas como esteres, ácidos o alcoholes.
- Ambas resinas presentan un mismo contenido de Azufre, sin embargo las resinas II presentan el doble contenido de Nitrógeno, Oxígeno y metales (Níquel y Vanadio).
- Las resinas I presentan una estructura aromática más condensada, lo que le da la característica de una mayor estabilidad e interacción con las moléculas de asfaltenos.
- Las resinas II presentan un mayor número de carbonos asociados a cadenas alquílicas.

Es evidente que las resinas I y resinas II poseen diferencias en sus estructuras moleculares. Por medio de la mayor condensación de las resinas I, se explica su capacidad para co-precipitar con los asfaltenos debido a su mayor interacción con éstos. Sin embargo al presentar las resinas II cadenas alquílicas más largas, éstas le

proporcionan una estructura más flexible permitiendo su mejor interacción con los maltenos.

En un estudio más reciente, realizado por Valbuena^[20] como trabajo especial de grado, se reportaron resultados muy similares a los del trabajo de Navarro. Valbuena determinó el peso molecular por VPO de las resinas I y resinas II de crudos venezolanos de diferentes estabilidad operacional y realizó análisis elemental de C, N, H, S y O, infrarrojo y RMN de protones y ^{13}C de estas fracciones del crudo. Concluyendo en este trabajo que:

- Las resinas II tienen un mayor peso molecular que las Resinas I.
- Las resinas de crudos estables presentan mayor peso molecular que aquellas de crudos inestables.
- El contenido de oxígeno y azufre es mayor para las resinas II.
- La relación H/C es menor para las resinas I, lo que le indica un carácter más aromático que para las resinas II.
- Las bandas características en el espectro infrarrojo son las mismas para ambas resinas.
- Los crudos estables contienen grupos carbonilos correspondientes a ácidos, en cambio los crudos inestables contienen grupos carbonilos correspondientes a cetonas conjugadas.
- Las resinas II contienen cadenas alquílicas más largas.

Justificando ella entonces que, las resinas I por ser más pequeñas y presentar estructuras más aromáticas y menos sustituidas, son capaces de establecer interacciones más efectivas con los asfaltenos, penetrando en sus microporos y coprecipitando con los mismos. Por otra parte, las resinas II al ser moléculas más grandes, presentar estructuras menos aromáticas con presencia de mayor cantidad de sustituyentes alquílicos y esqueletos más largos, tienden a establecer interacciones con la matriz del crudo. Esta característica convierte a las resinas II en dispersantes de las partículas asfálticas, ya que la longitud y cantidad de cadenas alquílicas representan un impedimento estérico para el acercamiento de los asfaltenos.

Además propone que la presencia de ácidos carboxílicos en las resinas de los crudos estables es probablemente la razón por la cual éstos presentan menos problemas de precipitación de asfaltenos que los crudos inestables, ya que las interacciones tipo puente de hidrógeno que se forman entre los grupos carboxilos de dichas resinas con los grupos básicos de los asfaltenos, representan interacciones difíciles de romper cuando se modifica alguno de los parámetros que gobiernan la agregación y posterior precipitación de los asfaltenos.

2.6.- Adsorción de resinas en sustratos orgánicos e inorgánicos.

En el año 1994, Acevedo S. y colaboradores ^[21] estudiaron la adsorción de las resinas de varios crudos venezolanos sobre sustratos orgánicos, como asfaltenos, y en sustratos inorgánicos como gel de Sílice. En este trabajo se observó que la adsorción de resinas, disueltas en tolueno, sobre el sustrato inorgánico fue insignificante con relación a la compatibilidad de éstas con el solvente. Sin embargo, se demostró que las resinas son capaces de la formación de multicapas en la superficie de un sustrato orgánico, en este caso asfalteno.

En la figura 17, se observa una comparación realizada por los autores entre la adsorción de las resinas sobre asfaltenos y sobre asfaltenos insolubles en tolueno. Ambas curvas indican una adsorción en multicapas, siendo mayor la adsorción de resinas sobre asfaltenos insolubles.

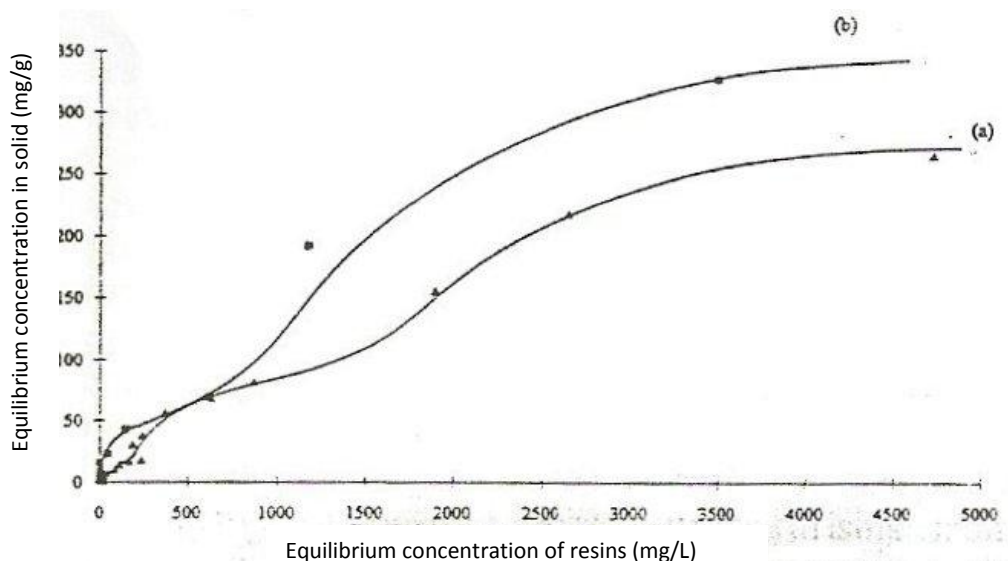


Figura 17. Adsorción de resinas Ceuta en asfaltenos (a) y asfaltenos calentados (b). Solvente Heptano, Temperatura 26°C. ^[21]

Los resultados de este trabajo hacen concluir a los autores que los asfaltenos son adsorbidos en la superficie de un material orgánico, guiados por la formación de multicapas. Las resinas son luego adsorbidas en los asfaltenos, originando flóculos, los cuales son dispersados o precipitados dependiendo de las interacciones de las resinas adsorbidas con los maltenos.

En el año 2006, Ranaudo ^[22], en su trabajo sobre agregación de asfaltenos, participación de las resinas en el estado coloidal, obtuvo resinas de dos formas

distintas, definiéndolas como: La Resina I es la fracción que co-precipita con los asfaltenos y es obtenida por extracción “soxhlet” y la Resina II es la fracción remanente en los maltenos y separada por cromatografía de adsorción empleando gel de sílice.

En este trabajo se estudió la adsorción de resinas Hamaca y Furrial sobre superficie inorgánica muy activa, como gel de sílice, en solución con tolueno. Esto fue realizado con el objetivo de estudiar la asociación entre resinas en un solvente que modele al medio del crudo. Se observó una clara diferencia en los valores de adsorción de resinas obtenidas de los crudos estudiados, siendo mayor para las obtenidas a partir del crudo Hamaca, lo que puede atribuirse a la mayor capacidad de interacción entre las resinas de Hamaca, lo que puede estar asociado a la estabilidad de este crudo. En la figura 18 pueden observarse estos resultados.

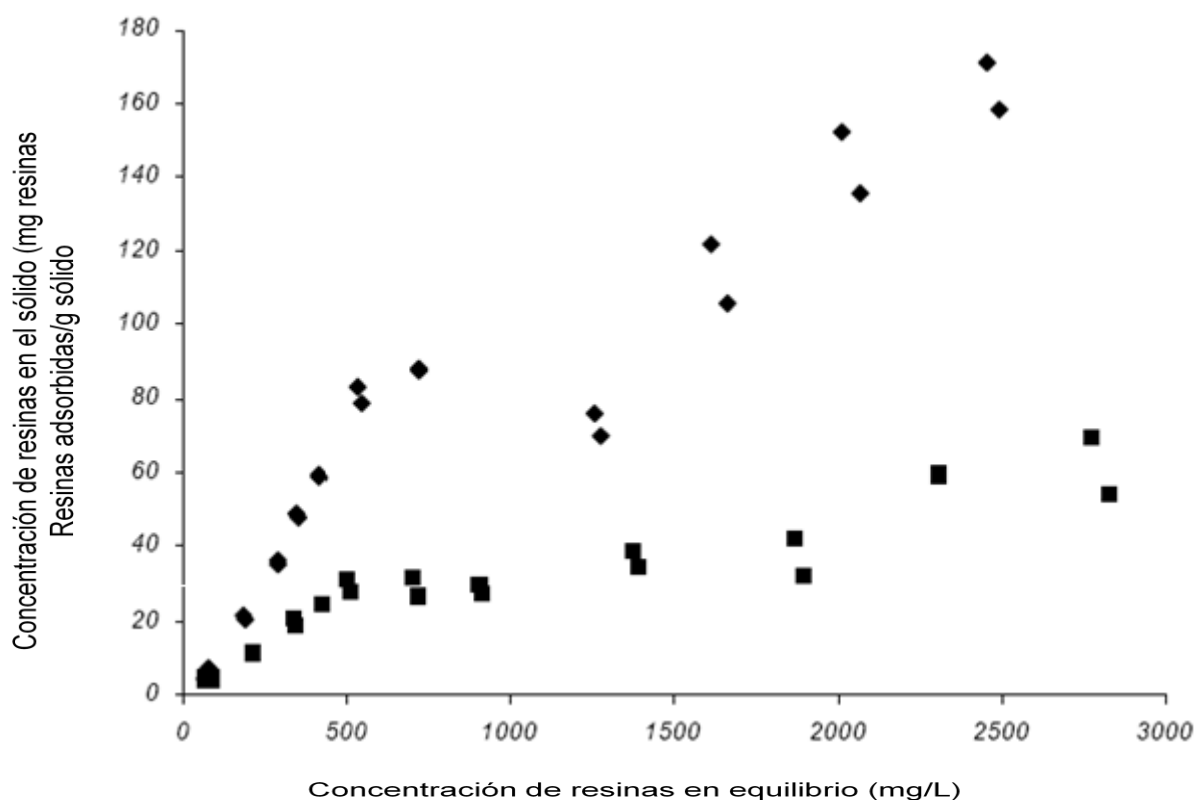


Figura 18. Isotermas de adsorción de resinas de Hamaca (rombo) y de resinas Furrial (cuadrado) en solución con tolueno sobre gel de sílice ^[22]

Con el fin de conocer la adsorción de resinas en el solvente empleado para la precipitación de asfaltenos del crudo, dicha autora realizó isoterma de adsorción sobre gel de sílice en solución de heptano, las cuales se observan en la figura 19. No se encontraron diferencias en la adsorción entre las diferentes resinas estudiadas, sin embargo, se aprecia una gran interacción existente por la superficie y entre las especies en un solvente de menor polaridad como el heptano, pudiéndose interpretar que las asociaciones o posibles interacciones entre resinas son más favorables en solventes parafínicos que comúnmente se emplean como agentes floculantes o precipitantes.

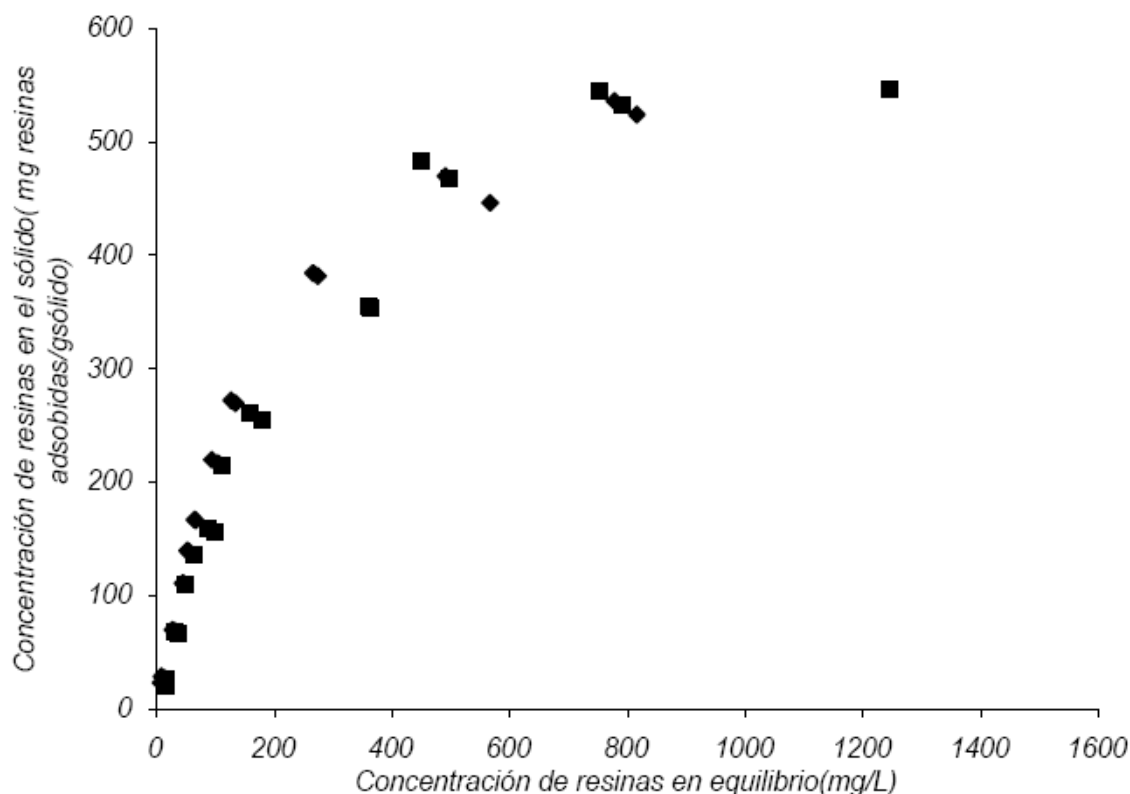


Figura 19. Isotermas de adsorción de resinas de Hamaca (rombo) y de resinas Furrial (cuadrado) en solución con heptano sobre gel de sílice ^[22]

Otro de los estudios realizados en dicho trabajo consistió en la adsorción de dichas resinas sobre asfaltenos, observándose que para resinas Hamacas se encuentran valores altos de adsorción en sus asfaltenos, lo que permite confirmar que no solo existen interacciones superficiales, sino que la superficie de estos asfaltenos es lo suficientemente porosa para la incorporación de resinas en el sólido hasta niveles de provocar la dispersión de pequeñas cantidades de asfaltenos.

Islas-Flores y colaboradores^[23] en el 2006, fraccionaron resinas de dos crudos mexicanos usando una cromatografía de fase reversa y una cromatografía de fase normal. La cromatografía de fase reversa consistió en una fase estacionaria de sílica modificada con dimetiloctadecilsileno y una fase móvil de mezclas de acetona y diclorometano. En la cromatografía de fase normal se utilizó una fase estacionaria de sílica modificada con una amina y una fase móvil de mezclas de ciclohexano, diclorometano y acetona. Como resultados de este estudio se obtuvieron dos diferentes fracciones, una con características más aromáticas y polares que la otra fracción, para el caso de la cromatografía en fase reversa. Para la cromatografía de fase normal, se obtuvieron cuatro fracciones diferentes de resinas.

En la cromatografía de fase reversa, las diferencias entre las dos fracciones están basadas en la afinidad de éstas con respecto a los dos solventes utilizados (acetona y diclorometano). La acetona es la causante de eluir hidrocarburos polares de bajo peso molecular y con bajo contenido alifático. En el espectro infrarrojo realizado para las dos fracciones obtenidas se pueden observar que las bandas para grupos funcionales, tales como sulfóxido, carbonilo de cetona, aldehído o ácido y aromáticos, son más intensos para la fracción eluida con acetona que para la fracción eluida con diclorometano. En la figura 20 se muestran comparativamente los espectros de IR de las fracciones de acetona y diclorometano de resinas.

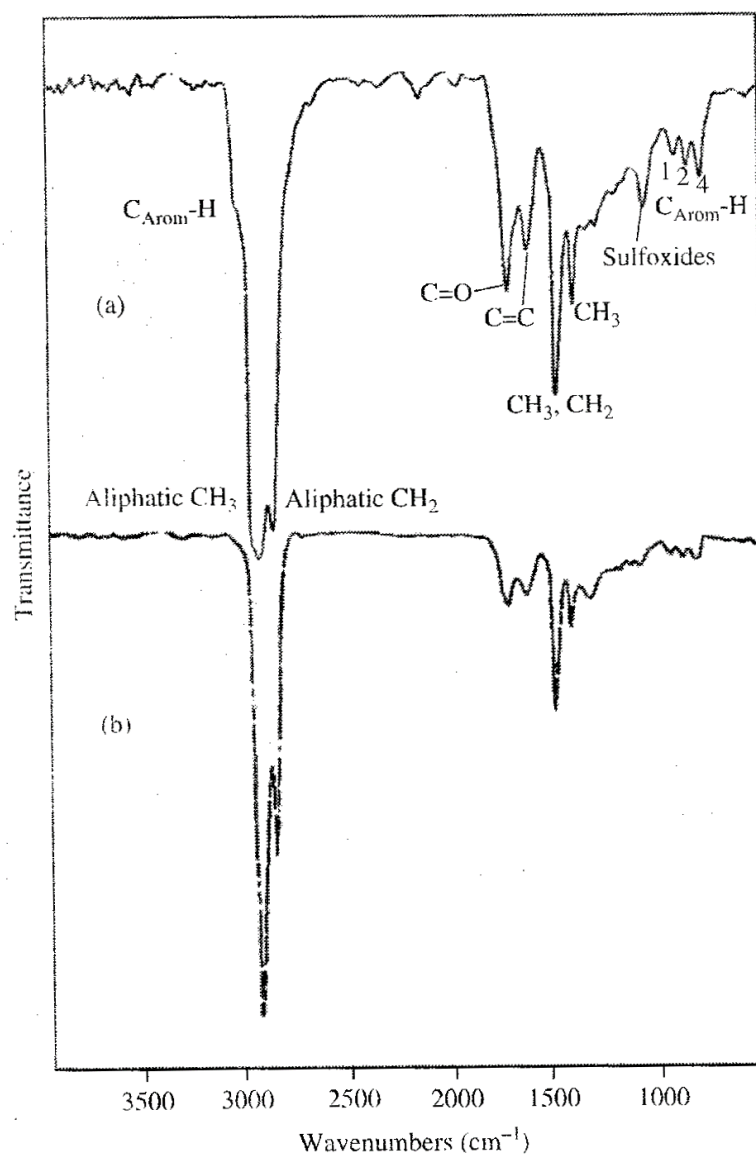


Figura 20. Espectro infrarrojo de las fracciones I y fracciones II obtenidas por cromatografía de fase reversa a) fracción eluida con acetona b) fracción eluida con diclorometano ^[23]

Comparando los espectros, se observan bandas características de grupos funcionales polares para la fracción I, que no se encuentran presentes o en menor intensidad para la fracción II. Entre estas bandas se pueden citar: las relacionadas con

el grupo sulfóxido (1030 cm^{-1}) y grupo carbonilo de cetona, aldehído o ácido ($1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$). Las bandas relacionadas con grupos aromáticos (3060 , 1600 y $870\text{-}743\text{ cm}^{-1}$) también son más intensas para la fracción eluida con acetona que para la eluida con diclorometano. La banda correspondiente a la deformación asimétrica de $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ (1465 cm^{-1}) y la de estiramiento del CH_3 ($2980\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$) están presente en ambos espectros, sin embargo se encuentran más intensas en la fracción I.

En la cromatografía de fase normal, la elusión puede relacionarse con el peso molecular de las especies, indicando que las especies de mayor peso molecular o mayor polaridad tienen una interacción más fuerte con la sílica. En el estudio de los espectros de infrarrojo se observa una mayor intensidad en las bandas aromáticas (3030 cm^{-1}) para los espectros de la fracción I obtenida (menor interacción con la sílica). Sin embargo, la intensidad en las bandas correspondientes al carbonilo de aldehído, cetona y puente de hidrógeno de ácido ($1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$) y la banda de sulfóxido (1030 cm^{-1}) es menor para la primera fracción obtenida, y ésta se incrementa a lo largo de las tres fracciones restantes. De esto pueden obtenerse dos características obvias: a) las moléculas de las resinas que pueden eluirse con ciclohexano son moléculas que combinan una naturaleza aromática con poca polaridad y b) mientras la polaridad de la fase móvil incrementa la polaridad de las fracciones también se incrementan. Sin embargo, para las últimas tres fracciones no se encuentran grandes diferencias en la aromaticidad en comparación con la primera fracción. En la figura 21 se muestran los espectros infrarrojo obtenidos para las cuatro fracciones.

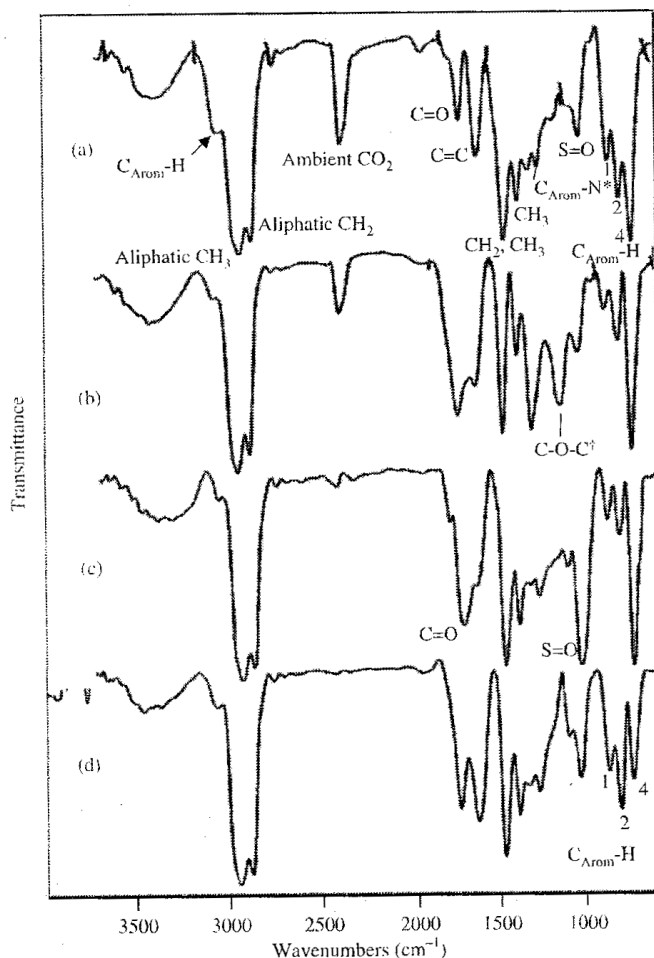


Figura 21. Espectro infrarrojo de las fracciones obtenida por cromatografía de fase normal a) fracción I b) fracción II c) fracción III d) fracción IV ^[23]

Como referencia de caracterización molecular de resinas se encuentra el trabajo de Navarro y colaboradores^[19], citado anteriormente. En éste, caracterizaron resinas I y resinas II del crudo Castilla por: Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Análisis Elemental (C,H,N,S), FT-IR y peso molecular promedio por Osmometría de Presión de Vapor (VPO). Los autores encontraron como resultados en el análisis elemental, que

las dos resinas tienen un contenido de azufre muy similar (entre 3,56 y 3,76%), mientras que las resinas II presentan el doble del contenido de nitrógeno (1,04%) y de oxígeno (3,9%). En el análisis para la determinación del peso molecular promedio encontraron que el peso para las resinas I oscila entre 500 y 900 Daltons, y las resinas II entre 700 y 1300 Daltons.

Para la espectroscopía de infrarrojo de ambas fracciones se observaron bandas típicas para los hidrocarburos: vibraciones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlaces C-H aromáticos ($3057\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), estiramiento simétrico y asimétrico de enlaces alifáticos ($2922\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$), bandas de deformación de los grupos metilo y metileno ($1375\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$ y $1460\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$), las deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos ($870\text{-}860\text{ cm}^{-1}$, $800\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ y $760\text{-}740\text{ cm}^{-1}$) y la vibración de deformación de cuatro grupos metilo ($722\text{-}727\text{ cm}^{-1}$). La presencia de una banda entre 1698 y 1695 cm^{-1} , corresponde a vibración de grupos carbonilo y carboxilo y la banda entre $1658\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$, puede atribuirse a vibraciones de funciones oxigenadas en la muestra, como cetonas o funciones ácido. Una vibración entre $1300\text{-}1308$ puede corresponder a esteres, ácidos o alcoholes, al igual que la banda entre 1301 y 1000 cm^{-1} , atribuida a vibraciones de estiramiento de alcoholes y éteres. Los autores explican que para asignar estas bandas a un grupo funcional determinado, se recomienda un estudio más profundo realizando reacciones químicas específicas para cada grupo funcional.

Al comparar los parámetros estructurales para las resinas, obtenidos por Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C en dicho trabajo, se observa que la resina II tiene un mayor número de carbonos (89,4) y de hidrógenos (123,7) por molécula promedio que las resinas I (62,4 y 92,5 respectivamente). Sin embargo, la relación H/C es menor, lo cual indica su mayor grado de insaturación. El número de carbonos aromáticos por moléculas obtenidos fueron de un valor de 26,0 para las resinas I y de 35,6 para las resinas II, indicando que estas estructuras tienen mayor aromaticidad.

Por medio de los carbonos catacondensados o carbonos entre tres anillos, en donde las resinas I tienen un valor de 8,0 y las resinas II de 3,1, los autores concluyen, que a pesar que las resinas I tienen un menor factor de aromaticidad, tienen una estructura aromática más condensada, con sus anillos aromáticos totalmente asociados, característica que le da una mayor estabilidad y facilidad para interactuar con las moléculas de asfaltenos, formando agregados. Los carbonos en cadenas alquílicas lineales, originan un valor de 19,0 para las resinas II y de 13,6 para las resinas I, lo cual demuestra que las resinas II tienen una mayor longitud en sus cadenas alquílicas.

Como trabajos realizados, en donde se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo cuantitativo, pueden citarse dos. El primero es el elaborado, en el año 1998, por Boukir y colaboradores^[24], en el cual estudiaron el efecto de oxidación de los asfaltenos debida a la luz solar, mediante análisis elemental, IR y fluorescencia de UV; para el caso de los análisis de IR integraron bandas características, como de aromáticos, alifáticos y carbonilos, para obtener un aproximado de la composición.

El segundo trabajo, es el de Permanyer y colaboradores^[25] del año 2001, por medio del cual evaluaron la evolución geoquímica de diferentes crudos gracias a análisis de espectroscopia de IR y fluorescencia de UV, en donde utilizaron la integración en los espectros de IR para el cálculo de índices de porcentajes de aromáticos, alifáticos, grupos carbonilos y sulfóxidos.

2.7.- Caracterización molecular

La caracterización molecular puede realizarse por varias técnicas, entre las cuales se pueden mencionar espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C , y el análisis elemental de carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno.

La espectroscopia de infrarrojo comprende el espectro electromagnético desde la región visible hasta la región microondas. Para usos de los químicos orgánicos la región utilizada es entre 4000 y 400 cm^{-1} . La espectroscopia infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas, las cuales vibran a correspondientes niveles de energía. Generalmente, esta técnica es utilizada para conocer los grupos funcionales presentes en moléculas complejas.

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear constituye una de las técnicas analíticas más utilizadas en la actualidad para la elucidación estructural de moléculas, así como para llevar a cabo estudios de tipo dinámico, cinético y conformacional. Se trata de una técnica no destructiva cuyo campo de actuación no sólo se circunscribe a la Química, sino que encuentra cada vez más aplicaciones en la Biología y la Medicina.

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) permite el análisis molecular estructural de compuestos que contengan átomos con momento nuclear magnético de spin. Fundamentalmente se utiliza para la determinación de estructuras de compuestos orgánicos y organometálicos. RMN estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos en presencia de un campo magnético externo. La intensidad, forma y posición de las señales en el espectro de un núcleo determinado están íntimamente relacionadas con su estructura molecular, por lo que un análisis detallado del espectro proporciona valiosa información acerca de la estructura del compuesto que lo origina. Por ello, esta técnica resulta ser de las más eficientes y útiles para el estudio de la estructura y dinámica de moléculas en disolución.

La técnica de Análisis Elemental automatizado de C, H, N, O y S permite llevar a cabo la determinación cuantitativa de dichos elementos en muestras orgánicas con la mínima intervención del operador. Todos los instrumentos de análisis elemental de C, H, N, O y S se basan en la oxidación a elevadas temperaturas de los compuestos

orgánicos, que convierten a los elementos de interés en moléculas gaseosas. En algunos equipos los gases se separan en una columna cromatográfica y en otros las separaciones se basan en absorbentes específicos. En la mayoría de los instrumentos, las determinaciones se complementan mediante una detección por conductividad térmica. Dichas determinaciones cuantitativas son de gran importancia en la química orgánica ya que permiten calcular parámetros moleculares relacionados con la aromaticidad y polaridad de las muestras, que representan información esencial en el análisis de las mismas.

La Osmometría de Presión de Vapor (VPO) es una técnica útil para determinar la masa molar promedio en número de un polímero. Se fundamenta en la ley de Raoult que gobierna el cambio de la presión de vapor de una solución basada en la fracción molar del soluto. La diferencia de presión de vapor (ΔV) de un solvente puro con respecto a la del mismo solvente con cierta cantidad de un soluto, que es el valor que se obtiene a partir de los diferentes equipos de VPO, se relaciona con la masa molar del soluto mediante la siguiente expresión:

$$\Delta V = (K * C) / M_{n\text{SOLUTO}} \quad (1)$$

Donde K= constante del equipo.

C= concentración del soluto en la solución.

$M_{n\text{SOLUTO}}$ = masa molar del soluto.

Para hallar la constante K del equipo, se mide ΔV para diferentes concentraciones de un patrón de masa molar conocido, se grafica $\Delta V/C$ en función de la concentración C del patrón en el solvente, y utilizando el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita (punto de corte con el eje y) y la masa molar del patrón, se obtiene la constante K del equipo realizando un despeje en la expresión mostrada anteriormente.

Finalmente, para hallar la masa molar de una muestra, se mide el valor de ΔV para diferentes concentraciones de ésta en el mismo solvente donde se disolvió el patrón para hallar la constante K, posteriormente se grafica $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la muestra en el solvente, y mediante el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita y el valor de la constante K previamente calculado, se procede a hallar la masa molar de la muestra mediante la expresión (1).

En investigaciones previas la estabilidad de los asfaltenos en el crudo ha sido asociada con la tendencia que presentan las resinas de rodear e interactuar con los coloides de asfaltenos y así mantenerlos dispersos en el crudo, por lo que resulta importante su estudio para un mejor entendimiento de sus interacciones con los asfaltenos. Al igual que, debido al planteamiento acerca que existen o no diferencias en la estructura molecular de las resinas I y resinas II, es interesante su caracterización molecular. Sin embargo al ser éstas un conjunto de moléculas de gran complejidad, un fraccionamiento físico de ambas facilitaría la caracterización, obteniendo quizás espectros menos complejos y de fácil asignación de las señales más características.

Conociendo el conjunto de datos estructurales se busca proponer estructuras moleculares de resinas y su relación con el papel dispersante que ejercen frente a la floculación de asfaltenos en solución. Este trabajo incorporará un fraccionamiento de las resinas mediante su interacción con una superficie activa, como lo es el gel de sílice, para simplificar el análisis de caracterización molecular y establecer si existen fracciones de diferente polaridad en las resinas que permita explicar su participación en la estabilización coloidal de los asfaltenos.

3.- JUSTIFICACIÓN

Los mecanismos que han permitido justificar el papel de las resinas como estabilizadores coloidales de asfaltenos en crudos, están orientados en hipótesis termodinámicas que asumen una fuerte interacción resinas – asfaltenos, siendo las primeras una especie de interfase entre los asfaltenos y la matriz del crudo. También se encuentran en la literatura, algunas propuestas apoyadas en características estructurales, que permiten relacionarlas con la procedencia y estabilidad de crudos.

Como un aporte en la búsqueda del mecanismo mediante el cual las resinas ejercen su papel dispersante y la relación con la estabilidad de crudos venezolanos, en este trabajo se propone la caracterización molecular de fracciones de resinas I y II mediante técnicas espectroscópicas, para un grupo de muestras obtenidas a partir de varios crudos. Para esto, una vez obtenidas ambas fracciones de resinas, serán subfraccionadas empleando superficies activas a fin de simplificar su caracterización, partiendo del hecho que tendrán polaridades diferentes. Las diferencias o semejanzas estructurales encontradas contribuirán al entendimiento del papel de las resinas en la dispersión de los asfaltenos.

4.- OBJETIVOS

4.1.- General:

- Fraccionamiento y caracterización de resinas provenientes de crudos venezolanos y su contribución en el mecanismo de estabilización de asfaltenos en crudos.

4.2.- Específicos:

- Obtención de resinas I y resinas II a partir de muestras de crudos venezolanos con diferente estabilidad.
- Fraccionamiento de resinas I y resinas II, mediante su adsorción sobre sílica gel.
- Purificación de las sub-fracciones de las muestras de resinas I y II obtenidas.
- Caracterización molecular de las sub-fracciones de las muestras de resinas I y II obtenidas mediante IR, Análisis Elemental y Peso Molecular por VPO.
- Proponer estructuras acordes con la información espectroscópica a fin de establecer diferencias y/o semejanzas estructurales entre las sub-fracciones y su relación con la estabilidad de los crudos de procedencia.

5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1.- Materiales:

5.1.1.- Reactivos y solventes:

- n-Heptano (C_7H_{16}), Grado HPLC, Allied Signal.
- Tolueno (C_7H_8), Grado HPLC, Allied Signal.
- Cloroformo ($CHCl_3$), Grado HPLC, Allied Signal.
- Metanol (CH_3OH), Grado PA, Riedel-de Haën.
- Sílica gel para cromatografía. 60Å, 0,06-0,2 mm, Sharlau.
- Isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$).Grado PA, Fluka.

5.1.2.- Crudos:

Las muestras empleadas en la realización del presente trabajo consistieron en crudos venezolanos y sus respectivas resinas. En la tabla 1, se presentan algunas características de estos crudos.

Tabla 1. Propiedades y características de los crudos empleados.

Crudo	Estabilidad operacional	°API	% Asfaltenos ^a	Procedencia
Hamaca	Estable	8	10,1	Faja petrolífera del Orinoco
Cerro Negro	Estable	9	10,1	Faja petrolífera del Orinoco
Ceuta	Inestable	21	1,8	Sur del Lago, Edo. Zulia
Furrial	Inestable	21	3,9	Norte del Edo. Monagas

^a Determinado por gravimetría

5.2.- Procedimiento Experimental

5.2.1.- Obtención de muestras

a) Precipitación de asfaltenos:

Para la precipitación de asfaltenos se requirió añadir un solvente parafínico que permitiera la perturbación en el medio necesaria para la precipitación de los asfaltenos. Por ello se añadieron a 100 gramos de cada crudo 4 litros de heptano, agitándolo luego por 4 horas y dejándolo reposar por 24 horas. Es importante resaltar que, debido a la viscosidad de los crudos Hamaca y Cerro Negro, éstos fueron calentados a 40 °C previo a la adición de heptano. Los asfaltenos fueron removidos de los maltenos por medio de filtraciones por succión y filtraciones por millipore con membrana de teflón. Los maltenos fueron destilados a presión reducida para remover el n-heptano, y luego ser utilizados en la obtención de las resinas II.

b) Obtención de resinas I:

Como fue mencionado en la revisión bibliográfica, se conoce como resinas I aquellas que co-precipitan con los asfaltenos, por ende el medio de su obtención fue a través de un equipo soxhlet, en donde los asfaltenos son colocados en un papel de filtro en forma de sobre y mediante extracción continua en caliente con heptano se remueven las resinas.

Para la purificación de las resinas se procedió a destilar a presión reducida el heptano y a disolverlas en cloroformo para luego destilar nuevamente este último solvente. Luego se colocaron en una bomba de vacío por 6 horas para el completo secado de éstas.

En la figura 22 se muestra en forma esquemática la obtención de resinas I.

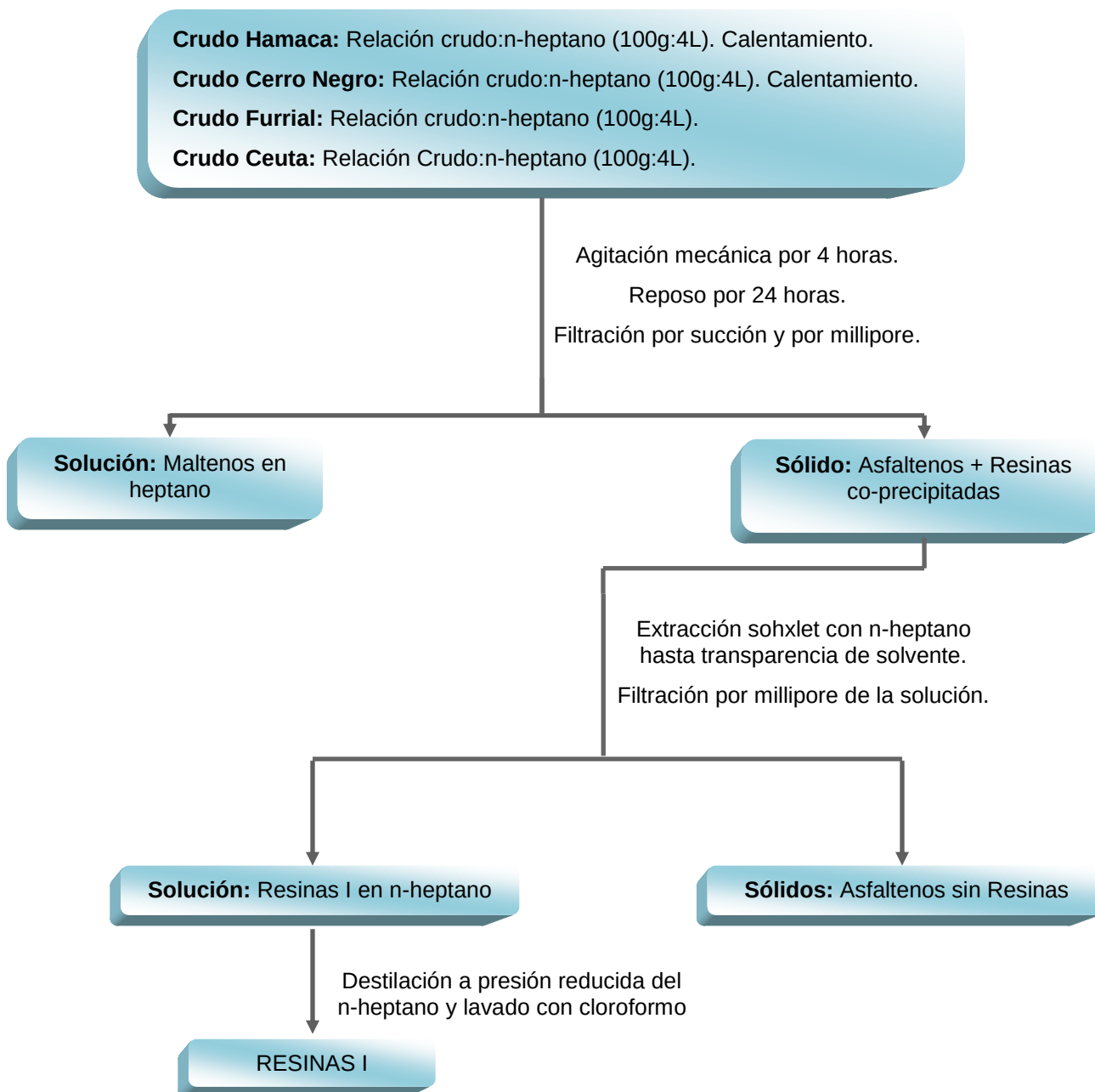


Figura 22. Método empleado para la obtención de resinas I.

c) Obtención de resinas II:

Los maltenos que se obtuvieron en la precipitación de los asfaltenos fueron tratados mediante cromatografía de adsorción con sílica gel, para la separación de los saturados, aromáticos y resinas. Se utilizó una relación 1:20 gramos de maltenos:gramos sílica gel, por lo cual se pesaron aproximadamente 10 gramos de maltenos de cada crudo con 200 gramos de sílica gel. Para la elución de los saturados se utilizó como solvente n-heptano, para la elución de los aromáticos se utilizó tolueno y para las resinas se utilizaron mezclas de cloroformo-metanol de concentraciones ascendentes en polaridad: (80%-20%), (50%-50%) y (20%-80%) respectivamente.

Cada fracción obtenida fue destilada a presión reducida para la remoción del solvente. Como método de purificación se procedió a disolverlas en cloroformo para luego remover dicho solvente y secarlas al vacío por 6 horas.

d) Fraccionamiento de resinas I y resinas II:

Para lograr uno de los objetivos de este trabajo y así obtener espectros más sencillos a la hora del análisis espectroscópico, se procedió a realizar un fraccionamiento de las resinas I y las resinas II por medio de su adsorción sobre sílica gel. Para ello fue necesario preparar soluciones de ambas fracciones del crudo de concentración de 10000 mg/L en heptano, las cuales fueron colocadas en contacto con sílica gel, en una relación 25 mL de solución-200 mg de sílica gel, y agitación por 5 días, para luego dejarlas en reposo por 1 día. La solución se separa de la sílica por medio de una filtración.

La solución sobrenadante es destilada a presión reducida para la obtención de la fracción de resina no adsorbida o sobrenadante (F_S). La sílica con la fracción de resinas adsorbidas fue tratada con heptano y una mezcla de heptano-isopropanol (70%-30%)

en un sistema de reflujo, a fin de remover los compuestos adsorbidos. Dicha fracción se denotará como F_{AD} , la cual fue destilada a presión reducida para la remoción del solvente. Para su mejor comprensión se esquematizó este procedimiento, el cual es observado en la figura 23.

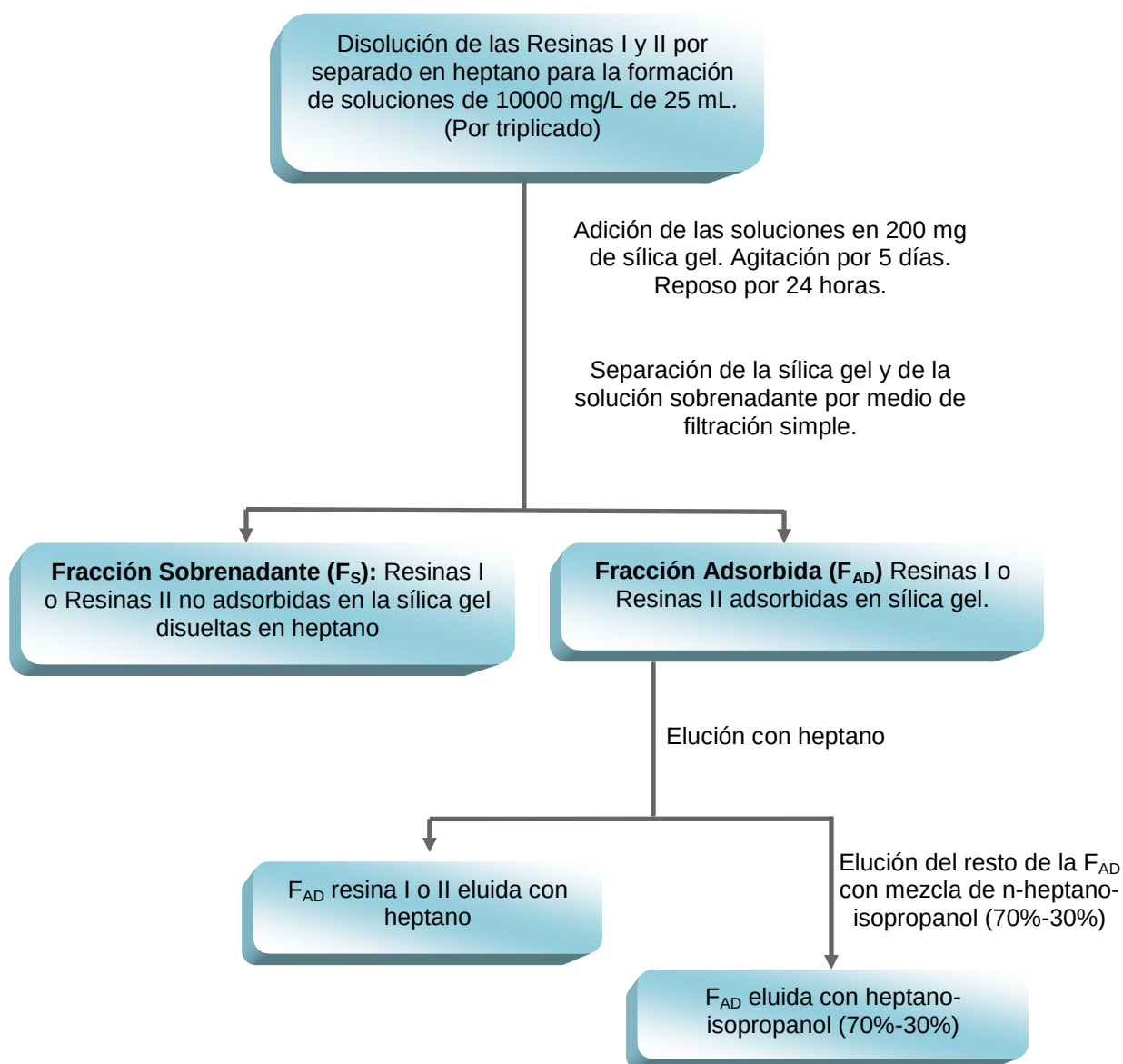


Figura 23. Fraccionamiento de resinas I y resinas II.

5.2.2.- Caracterización Molecular de las sub-fracciones de las resinas I y las resinas II.

Una vez obtenidas las sub-fracciones de las resinas I y las resinas II se procedió a analizarlas mediante las técnicas espectroscópicas mencionadas en los objetivos a fin de poder relacionar sus estructuras con el papel dispersante que ellas ejercen sobre los asfaltenos. A continuación se explica el procedimiento utilizado para cada uno de estos análisis.

a) Espectroscopia de Infrarrojo

Las muestras se analizaron en forma de película líquida entre celdas de Bromuro de Potasio (KBr). Los espectros infrarrojo se adquirieron en un instrumento marca Nicolet, modelo 380, operado en modo de transformada de Fourier. Se empleó un intervalo espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ y una resolución de 4 cm^{-1} .

b) Análisis Elemental de C, N, H, y S.

Las muestras se analizaron en un equipo de análisis elemental marca Thermo Scientific modelo Flash 2000, en cápsulas de estaño (Sn) para C, N, H y S.

c) Osmometría de presión de vapor (VPO)

Para medir la masa molar promedio de las resinas I y II de los diferentes crudos empleados, se utilizó un equipo de VPO marca Jupiter Instrument Co, modelo 833, el cual consta de dos termistor en donde se inyectan por separado un solvente puro y el mismo solvente con una cantidad conocida de un soluto. Dentro del equipo, la diferencia de presión de vapor entre ambas sustancias es transformada en una

diferencia de voltaje ΔV , que se relaciona con la masa molar del soluto mediante la expresión (1).

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

- 1.- Se prepararon soluciones de 2, 3, 4, 5 y 6 g/L de Bencilo en o-diclorobenceno.
- 2.- Se programó la temperatura del equipo a 100°C.
- 3.- Se procedió a medir el blanco de las soluciones por triplicado inyectando o-diclorobenceno puro en ambos termistor del equipo.
- 4.- Se midió el valor de ΔV de cada solución con respecto al o-diclorobenceno puro por triplicado para construir la representación gráfica $\Delta V/C$ en función de la concentración C de Bencilo en o-diclorobenceno.
- 5.- Con el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita de Bencilo en o-diclorobenceno y con el valor la masa molar del mismo, se procedió a calcular el valor de la constante K del equipo mediante la siguiente expresión:

$$K = (\Delta V/C) * PM_{\text{Bencilo}} \quad (2)^*$$

* Se deriva de la expresión (1) mediante un despeje simple.

Posteriormente, para hallar la masa molar de cada muestra se siguió el siguiente procedimiento individualmente:

- 1.- Se prepararon soluciones de 2, 3, 4, 5, y 6 g/L de cada muestra en o-diclorobenceno.
- 2.- Se programó la temperatura del equipo a 100°C.
- 3.- Se procedió a medir el blanco de las soluciones por triplicado inyectando o-diclorobenceno puro en ambos termistor del equipo.

4.- Se llevó a cabo la medida de ΔV de cada solución de las muestras con respecto al o-diclorobenceno puro por triplicado, y posteriormente se construyeron las representaciones gráficas de $\Delta V/C$ en función de la concentración (C) de cada una de ellas en o-diclorobenceno.

5.- Con el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita de cada muestra en o-diclorobenceno y el valor de la constante K obtenido mediante la curva de calibración con Bencilo, se procedió a calcular la masa molar de las muestras mediante la expresión (1).

d) Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C .

Los espectros de RMN de todas las muestras en estudio, se obtuvieron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear marca JEOL modelo Eclipse 270, operando a una frecuencia de 67,9401 MHz para carbono-13.

Para la adquisición de los espectros de RMN de ^{13}C cuantitativos, las muestras fueron disueltas en una solución de acetilacetato de Cromo(III) en cloroformo deuterado 0.10 mol/L. Los espectros se obtuvieron utilizando una técnica de un solo pulso con un pulso de 75° y un tiempo entre pulsos de 3 s. Se acumularon un total de pulsos entre 24000 y 36000 equivalentes a un tiempo de adquisición entre 36-48 horas. Se utilizó la técnica de desacoplamiento Inverse Gated Decoupling (IGD), la cual elimina el efecto Nuclear Overhauser (NOE) permitiendo obtener resultados cuantitativos.

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como el interés de este trabajo consiste en la caracterización de resinas por medio de sus fraccionamientos, con el fin de obtener espectros más sencillos y así de esta manera relacionar sus estructuras con su papel dispersante de los asfaltenos en el crudo, fue necesario realizar pasos previos de obtención de muestra cuyos resultados se muestran a continuación:

6.1. Obtención de muestras

En las secciones 6.1.1 a 6.1.4, se presentan los resultados de la obtención y posterior fraccionamiento de las resinas I y II provenientes de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

6.1.1- Obtención de resinas I

Una vez precipitado los asfaltenos y removidas las resinas I se procedió a cuantificar estas fracciones del crudo, las cuales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje en peso de resinas I, asfaltenos, y relación resina I/asfaltenos de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Crudo	% p/p de resinas I en crudo ^a ($\pm 0,1$) ^b	% p/p de asfaltenos en crudo ^a ($\pm 0,1$) ^b	Relación resina I/asfaltenos (g de resinas/g de asfaltenos) ^a ($\pm 0,1$) ^b
Hamaca	4,2	11,8	0,36
Cerro Negro	1,1	9,9	0,11
Ceuta	0,8	1,9	0,42
Furrial	1,6	6,3	0,25

^a Los datos involucrados en la determinación de dichos valores se encuentran especificados en la tabla 25 en el Apéndice y corresponden a los valores de una sola réplica para cada crudo.

^b Error aproximado del procedimiento experimental para la cuantificación de fracciones de crudo.

En la tabla 2 se muestra el porcentaje en peso de resinas I, asfaltenos, y la relación resina I/asfaltenos para cada crudo. Los resultados muestran que los crudos extrapesados Hamaca y Cerro Negro son los que presentan el mayor contenido de asfaltenos (>9,9% en peso), seguido por los crudos medianos Furrial (6,6%) y Ceuta (1,9%). Estos resultados están en concordancia con las viscosidades de los crudos, siendo los más viscosos los que presentan un mayor contenido de asfaltenos.

En relación al contenido de resinas I y la relación resina I / asfaltenos los resultados no muestran una relación que pudiera estar relacionada con alguna propiedad conocida de los crudos o con su estabilidad. Se encontró que el crudo Hamaca mostró el mayor porcentaje de resinas I (4,2%), seguido por el crudo Furrial (1,6%) y por último, los crudos Ceuta y Cerro Negro (aprox. 1%). La relación resina I / asfaltenos fue mayor para los crudos Ceuta (0,42) y Hamaca (0,36) y menor para lo crudo Furrial (0,25) y Cerro Negro (0,11).

6.1.2.- Obtención de resinas II

Como el procedimiento para la obtención de las resinas II, por medio de una cromatografía de columna, requiere la obtención de saturados y aromáticos, se mostrará en esta sección la cuantificación de cada una de estas fracciones.

En la tabla 3 se presentan los porcentajes en peso de los (saturados+aromáticos), de las resinas II y la relación resinas II/asfalteno para cada crudo.

Tabla 3. Porcentajes en peso de saturados más aromáticos, resinas II, y relación resina II/ asfaltenos de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Crudo	% p/p de saturados+aromáticos ^a (±0,1) ^b	% p/p de resinas II (±0,1) ^b	%p/p de pérdida ^c (±0,1) ^b	Relación resinasII/asfaltenos (g de resinas/g de asfaltenos) ^a (±0,1) ^b
Hamaca	58,1	17,1	8,7	1,44
Cerro Negro	60,9	21,1	3,0	1,38
Ceuta	72,7	11,3	13,2	5,95
Furrial	69,3	11,7	11,0	1,86

^a Los datos involucrados en la determinación de dichos valores se encuentran especificados en la tabla 25 en el Apéndice y corresponden a los valores de una sola réplica para cada crudo.

^b Error aproximado del procedimiento experimental para la cuantificación de fracciones de crudo.

^c Las pérdidas experimentales son relacionadas a la obtención de resinas I, asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas II.

Los resultados muestran que los crudos estables (Hamaca y Cerro Negro) son los que presentan menor contenido de (saturados+aromáticos) y mayor contenido de resinas II, respecto a los crudos inestables (Furrial y Ceuta). Adicionalmente, se

observa que la relación resinas II / Asfaltenos fue mayor para los crudos inestables Furrial (1,86) y Ceuta (5,95), respecto a los crudos estables donde Hamaca (1,44) y Cerro Negro (1,38). Estos resultados sugieren, basados en el principio de que las resinas estabilizan los asfaltenos, que no es únicamente importante la relación resinas/asfaltenos sino también sus características estructurales, por lo que se resalta la importancia de caracterización de dichas moléculas y por ende la realización de este trabajo.

6.1.3.- Fraccionamiento de resinas I por medio de su adsorción en sílica gel.

Debido a que se conoce que las resinas son moléculas muy complejas, se decidió fraccionarlas para la obtención de espectros más sencillos de analizar, por lo cual se procedió a adsorberlas sobre sílica gel, asumiendo que la fracción más polar será la adsorbida por dicho sólido (F_{AD}) y la fracción menos polar, denominada sobrenadante, permanecerá en el solvente (F_S)

Para ello se prepararon las soluciones de resina I en heptano, como se indicó en la metodología experimental, y se colocaron en contacto con sílica gel, para luego separar por filtración la fracción adsorbida (F_{ADRI}) y la solución sobrenadante (F_{SRI}). La F_{SRI} fue destilada a presión reducida y colocada en una bomba de vacío para retirar por completo el solvente. A la F_{ADRI} se le dejó evaporar el solvente. Teniendo ambas fracciones secas se procedió a su cuantificación, la cual es mostrada en la tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje en peso de las fracciones adsorbidas y sobrenadantes de las resinas I.

Crudo	% p/p de F_sRI^{ab}	%p/p de $F_{AD}RI^{ab}$	%p/p de pérdida ^d
Hamaca	$(56 \pm 2)^c$	$(24 \pm 2)^c$	$(20 \pm 3)^e$
Cerro Negro	(57 ± 4)	(21 ± 2)	(22 ± 4)
Ceuta	(57 ± 5)	(20 ± 1)	(23 ± 5)
Furrial	(60 ± 1)	(24 ± 1)	(16 ± 1)

^a Los datos involucrados en la determinación de dichos valores se encuentran especificados en la tabla 26 en el Apéndice y corresponden a los valores de tres réplicas para cada crudo.

^b Los porcentajes obtenidos son de acuerdo al peso de las resinas I colocados en la preparación de las soluciones.

^c Promedio y desviación estándar obtenido de las tres réplicas de cada crudo.

^d o adsorbido irreversiblemente en la Sílica gel.

^e Desviación calculada por propagación de errores.

Se puede observar en la tabla 4 que los porcentajes obtenidos tanto para las fracciones adsorbidas como las fracciones sobrenadantes de cada crudo poseen diferencias tan pequeñas que son debidas al error experimental, lo que indica que el fraccionamiento se logró gracias al poder de adsorción de la sílica llegando a su saturación. Sin embargo, queda alrededor del 20% del material inicial adsorbido irreversiblemente.

En la desorción de la $F_{AD}RI$ utilizando heptano y la mezcla isopropanol-heptano (70-30) no pudo cuantificarse debido a la poca cantidad de muestra obtenida.

6.1.4.- Fraccionamiento de resinas II por medio de su adsorción en sílica gel.

Para la adsorción de las resinas II en sílica gel se realizó el mismo procedimiento que para las resinas I, teniendo como porcentajes de las fracciones adsorbidas (F_{ADRII}) y las fracciones sobrenadantes (F_{SRII}) los indicados en la tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje en peso de las fracciones adsorbidas y sobrenadantes de las resinas II.

Crudo	% p/p de F_{SRII}^{ac}	%p/p de F_{ADRII}^{ac}	% p/p de pérdida ^d
Hamaca	$(57 \pm 2)^b$	$(29 \pm 3)^b$	$(14 \pm 3)^e$
Cerro Negro	(69 ± 1)	(23 ± 1)	(8 ± 4)
Ceuta	(67 ± 2)	(25 ± 3)	(8 ± 5)
Furrial	(68 ± 3)	(24 ± 1)	(8 ± 1)

^a Los datos involucrados en la determinación de dichos valores se encuentran especificados en la tabla 27 en el Apéndice y corresponden a los valores de tres réplicas para cada crudo.

^b Promedio y desviación estándar obtenido de las tres réplicas de cada crudo.

^c Los porcentajes obtenidos son de acuerdo al peso de las resinas II colocados en la preparación de las soluciones.

^d o adsorbido irreversiblemente en la Sílica gel.

^e Desviación calculada por propagación de errores.

En la tabla 5 se observa, al igual que en el fraccionamiento de resinas I, que las diferencias entre los pesos es debida al error experimental, por lo que se repite que el fraccionamiento se logró por medio del poder de adsorción de la sílica hasta su saturación.

Se destaca que en el fraccionamiento de resinas I se obtuvo pérdidas experimentales entre el 16 y 20% y en el fraccionamiento de resinas II entre el 8 y 16%, lo cual se observa en las tablas 4 y 5. Esto puede indicar que existe una fracción muy polar en las resinas I, que no se encuentra presente en resinas II o presenta diferente proporción, que quedó adsorbida en la sílica de forma irreversible.

La desorción se procedió de la misma manera como se realizó para las resinas I adsorbidas, y de igual forma no fue posible su cuantificación por la poca cantidad de muestra obtenida.

6.2.- Caracterización Molecular de las sub-fracciones de las resinas I y las resinas II.

Con el fin de un estudio sistemático y completo que permita proponer las características estructurales de las fracciones adsorbidas y sobrenadantes de las resinas I y resinas II, se presentarán a continuación los resultados obtenidos de la masa molar, análisis elemental y caracterización molecular por IR, realizados según lo explicado en la metodología experimental, sección 5.2.2.

6.2.1- Osmometría de Presión de Vapor

Para proceder a la determinación de la masa molar promedio de las fracciones de las resinas I y II se requirió determinar la constante del equipo de VPO. Esto se realizó mediante una curva de calibración con el Bencilo, cuyo peso molecular es 210,24 g/mol, obteniendo en dicha curva el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita, que no es más que el punto de corte con el eje y, un valor de $(20,3 \pm 0,6) \text{ V}^*\text{L/g}$, y despejando de la ecuación (1), se obtuvo un valor de K igual a $(4273 \pm 117) \text{ V}^*\text{L/mol}$.

Una vez obtenida la constante del equipo se procedió a medir los valores de ΔV de cada solución de las fracciones de resinas obtenidas en o-diclorobenceno por triplicado, para luego graficar $\Delta V/C$ en función de la concentración C de cada una de ellas por separado. Obteniendo entonces el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita de cada una de estas fracciones, pudo calcularse la masa molecular mediante la expresión (1). Las gráficas se encuentran anexas en la sección 10.5 del apéndice. Se puede observar en dichas gráficas que los coeficientes de correlación son sólo cercanos a uno, debido a que las fluctuaciones del equipo no permiten obtener una recta perfecta.

Sólo se pudo calcular la masa molar de las fracciones no adsorbidas en sílica gel de las resinas I y II (F_{SRI} y F_{SRII}), debido a que la cantidad de muestra obtenida de las eluciones de heptano y heptano-isopropanol (70-30) de las fracciones de resinas adsorbidas en la sílica fue muy poca, a excepción del crudo Ceuta que si se obtuvo la cantidad suficiente para hacer dicho análisis pero sólo para la elución con heptano-isopropanol (70-30) de las resinas I y II.

Se debe resaltar que todas las señales de ΔV de las muestras, con las cuales se construyeron las representaciones gráficas de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de Bencilo y las muestras de las fracciones de resinas en o-diclorobenceno, fueron corregidas restándole la señal del blanco (solvente).

Los valores de la masa molecular obtenida para las fracciones de resinas no adsorbidas en la sílica son mostradas en la tabla 6.

Tabla 6. Masa molar promedio de las fracciones sobrenadantes de resinas I y resinas II.

Crudo	Muestra	(PM $\pm$ Sx ^a) g/mol
Hamaca	F _s RI	497 $\pm$ 20
	F _s RII	638 $\pm$ 44
Cerro Negro	F _s RI	619 $\pm$ 20
	F _s RII	713 $\pm$ 34
Ceuta	F _s RI	427 $\pm$ 17
	F _s RII	555 $\pm$ 30
Furrial	F _s RI	570 $\pm$ 30
	F _s RII	668 $\pm$ 24

^a Desviación calculada por propagación de errores.

Debido a la cercanía entre los valores de los pesos moleculares entre las fracciones de resinas I y resinas II y a los errores asociados para cada determinación, se realizaron pruebas estadísticas para comprobar si difieren significativamente. Estas pruebas se realizaron para un 95% de confianza, en donde todas las muestras fueron medidas 4 veces, por lo que el $t_{\text{crítico}}$, indicado según la bibliografía de Miller^[26], tiene un valor de 2,45. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 7 y las ecuaciones utilizadas se encuentran en el apéndice en la sección 10.6.

Tabla 7. Pruebas Estadísticas (95% de confianza) para la masa molar promedio de las fracciones sobrenadantes de resinas I y resinas II.

Crudo	Hipótesis nula	$t_{\text{experimental}}$	Resultado
Hamaca	$F_{sRI} = F_{sRII}$	5,84	$F_{sRI} \neq F_{sRII}$
Cerro Negro	$F_{sRI} = F_{sRII}$	4,77	$F_{sRI} \neq F_{sRII}$
Ceuta	$F_{sRI} = F_{sRII}$	7,42	$F_{sRI} \neq F_{sRII}$
Furrial	$F_{sRI} = F_{sRII}$	5,10	$F_{sRI} \neq F_{sRII}$

Como se aprecia en la tabla 7, las pruebas estadísticas indican que los pesos moleculares de las fracciones de resinas I difieren significativamente de las fracciones de resinas II para todos los crudos. Ahora bien, de la tabla 6 puede destacarse que todas las F_{sRI} poseen un peso molecular menor que las F_{sRII} , lo cual concuerda con los resultados reportados en el trabajo de Valbuena^[20], debido a que sus pesos moleculares mayores pertenecían a las resinas II. Sin embargo, en dicho trabajo las resinas de los crudos más estables (Cerro Negro y Hamaca) presentaron mayor peso molecular que la de los crudos menos estables, lo cual no es observado en la tabla anterior, ya que el crudo Furrial presentó un peso mayor que el crudo Hamaca para ambas fracciones.

Comparando los pesos moleculares de las resinas I y las resinas II de cada crudo reportados por Valbuena^[20] con los obtenidos para las F_{sRI} y F_{sRII} , se observa que ambas fracciones de los crudos Hamaca, Cerro Negro y Ceuta presentaron pesos moleculares menores, pero que aun entran en el rango de error de los de las resinas. Aunque para el crudo Furrial, ambas fracciones representan un peso mayor que no entran en el rango de error reportado para las resinas I y II en dicho trabajo.

A modo de comparación entre las fracciones sobrenadantes y las fracciones adsorbidas, se pudo realizar sólo el peso molecular de la $F_{AD}RI$ y $F_{AD}RII$ para el crudo Ceuta eluido con heptano-isopropanol (70-30), cuyos resultados son mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Masa molar promedio de las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) de resinas I y resinas II.

Crudo	Muestra	(PM $\pm$ Sx ^a) g/mol
Ceuta	$F_{AD}RI$ eluido con heptano-isopropanol	486 $\pm$ 27
	$F_{AD}RII$ eluido con heptano-isopropanol	570 $\pm$ 40

^a Desviación calculada por propagación de errores.

Las pruebas estadísticas realizadas para los pesos moleculares indicados en la tabla 8 son mostradas en la tabla 9, las cuales fueron realizadas con el mismo porcentaje de confianza y las mismas condiciones que para los pesos moleculares de las fracciones sobrenadantes.

Tabla 9. Pruebas Estadísticas (95% de confianza) para las masas molares de fracciones eluidas con heptano-isopropanol de resinas I y resinas II.

Crudo	Hipótesis nula	$t_{\text{experimental}}$	Resultado
Ceuta	$F_{AD}RI = F_{AD}RII$	3,48	$F_{AD}RI \neq F_{AD}RII$
	$F_SRI = F_{AD}RI$	3,71	$F_SRI \neq F_{AD}RI$
	$F_SRII = F_{AD}RII$	0,6	$F_SRII = F_{AD}RII$

De las pruebas estadísticas se concluye que los pesos moleculares de la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) y la fracción sobrenadante de las resinas I

difieren significativamente, al igual que los pesos moleculares de las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) de las resinas I y resinas II. Sin embargo, la fracción sobrenadante y la fracción adsorbida de resinas II no difieren significativamente.

Al observar la tabla 8, se destaca que las fracciones eluidas con heptano para ambas resinas presentan un peso molecular sólo un poco mayor o de igual magnitud que las fracciones sobrenadantes. Comparándolas con los pesos moleculares reportados en el trabajo de Valbuena^[20], representan un valor un poco mayor, pero entran en el rango de error.

6.2.2.- Análisis Elemental

El análisis elemental se realizó según lo explicado en la sección 5.2.2 de la metodología experimental, obteniendo los valores de los porcentajes de C, N, H y S en una corrida al menos por duplicado para cada fracción de resina. Los resultados de dichos porcentajes, al igual que la relación H/C y factor de aromaticidad calculados, se muestran en las tablas 10, 11 y 12 respectivamente. Las ecuaciones utilizadas para la relación H/C y factor de aromaticidad se encuentran en la sección 10.7 del apéndice.

Tabla 10. Contenido de C, N, H y S en cada muestra, obtenidos a través del análisis elemental.

Crudo	Muestra	(%C±Sx ^a)	(%N±Sx ^a)	(%H±Sx ^a)	(%S±Sx ^a)
Hamaca	F _S RI	84,6 ± 0,3	0,6 ± 0,1	10,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1
	F _{AD} RI eluida con heptano	70,7 ± 0,6	0,8 ± 0,1	8,1 ± 0,2	2,9 ± 0,1
	F _{AD} RI eluida con heptano- isopropanol	80,0 ± 0,8	1,0 ± 0,1	9,8 ± 0,1	5,1 ± 0,1
	F _S RII	80,8 ± 0,2	1,0 ± 0,1	10,0 ± 0,1	4,1 ± 0,1
	F _{AD} RII eluida con heptano	81,0 ± 0,9	1,1 ± 0,1	10,1 ± 0,1	3,9 ± 0,1
	F _{AD} RII eluida con heptano- isopropanol	78,0 ± 0,5	0,9 ± 0,1	9,7 ± 0,1	6,0 ± 0,1
Cerro Negro	F _S RI	84,2 ± 0,2	0,7 ± 0,1	10,2 ± 0,1	3,9 ± 0,1
	F _{AD} RI eluida con heptano	79,1 ± 0,1	1,3 ± 0,1	9,5 ± 0,1	4,0 ± 0,1
	F _{AD} RI eluida con heptano- isopropanol	79,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	8,9 ± 0,1	5,6 ± 0,1
	F _S RII	81,3 ± 0,7	1,2 ± 0,1	10,1 ± 0,1	3,9 ± 0,3
	F _{AD} RII eluida con heptano	81,6 ± 0,6	1,2 ± 0,1	10,1 ± 0,1	3,7 ± 0,1
	F _{AD} RII eluida con heptano- isopropanol	76,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	9,2 ± 0,1	5,8 ± 0,1

Continuación Tabla 10.

Ceuta	F _s RI	81,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	9,7 ± 0,2	1,5 ± 0,1
	F _{AD} RI eluida con heptano	82,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	9,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1
	F _{AD} RI eluida con heptano- isopropanol	80,2 ± 0,2	1,0 ± 0,1	9,4 ± 0,1	5,0 ± 0,1
	F _s RII	83,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	10,4 ± 0,3	3,4 ± 0,1
	F _{AD} RII eluida con heptano	80,4 ± 0,5	0,8 ± 0,1	10,0 ± 0,1	5,1 ± 0,2
	F _{AD} RII eluida con heptano- isopropanol	80,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	9,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Furrial	F _s RI	83,5 ± 0,6	1,1 ± 0,1	9,8 ± 0,1	1,1 ± 0,2
	F _{AD} RI eluida con heptano	80,1 ± 0,2	1,4 ± 0,1	8,9 ± 0,2	4,0 ± 0,1
	F _{AD} RI eluida con heptano- isopropanol	81,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	9,4 ± 0,1	3,7 ± 0,1
	F _s RII	86,1 ± 0,4	1,3 ± 0,1	10,6 ± 0,4	3,0 ± 0,2
	F _{AD} RII eluida con heptano	81,2 ± 0,2	1,1 ± 0,1	10,6 ± 0,1	4,2 ± 0,1
	F _{AD} RII eluida con heptano- isopropanol	83,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	10,4 ± 0,2	4,1 ± 0,1

^a Promedio y desviación estándar obtenido de dos réplicas de cada muestra.

Tabla 11. Relación H/C de cada muestra, calculados de la masa atómica de cada elemento.

Crudo	FsRI	F _{AD} RI eluida con heptano	F _{AD} RI eluida heptano- isopropanol	FsRII	F _{AD} RII eluida con heptano	F _{AD} RII eluida heptano- isopropanol
Hamaca	1,45 ± 0,01 ^a	1,38 ± 0,03 ^a	1,47 ± 0,02 ^a	1,49 ± 0,01 ^a	1,50 ± 0,02 ^a	1,49 ± 0,02 ^a
Cerro Negro	1,45 ± 0,01	1,44 ± 0,01	1,45 ± 0,01	1,49 ± 0,02	1,48 ± 0,02	1,45 ± 0,01
Ceuta	1,43 ± 0,02	1,34 ± 0,01	1,41 ± 0,01	1,50 ± 0,03	1,50 ± 0,02	1,49 ± 0,01
Furrial	1,41 ± 0,02	1,33 ± 0,02	1,39 ± 0,01	1,48 ± 0,04	1,57 ± 0,01	1,50 ± 0,03

^a Desviación calculada por propagación de errores.

Tabla 12. Factor de aromaticidad de cada muestra.

Crudo	FsRI	F _{AD} RI eluida con heptano	F _{AD} RI eluida heptano- isopropanol	FsRII	F _{AD} RII eluida con heptano	F _{AD} RII eluida heptano- isopropanol
Hamaca	0,32 ± 0,01 ^a	0,36 ± 0,03 ^a	0,31 ± 0,02 ^a	0,30 ± 0,01 ^a	0,29 ± 0,02 ^a	0,30 ± 0,02 ^a
Cerro Negro	0,32 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,32 ± 0,01
Ceuta	0,33 ± 0,02	0,38 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,29 ± 0,02	0,30 ± 0,01
Furrial	0,34 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,35 ± 0,01	0,30 ± 0,04	0,25 ± 0,01	0,29 ± 0,03

Si analizamos la tabla 10, lo primero que resalta es la diferencia de porcentajes de Azufre en las distintas fracciones, obteniendo que para las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) presenta el mayor porcentaje para las resinas I y II de todos los crudos, excepto en el caso del crudo Furrial, donde el porcentaje de azufre es el mismo para ambas fracciones eluidas. Estos resultados afirman que la fracción más polar, fue la más adsorbida por la sílica

Al analizar los porcentajes de nitrógeno, se observa que para el caso de las fracciones de resinas I, las eluidas con heptano-isopropanol (70-30) son las que tienden a presentar un mayor porcentaje de nitrógeno. Por el contrario, en el caso de las resinas II el contenido de nitrógeno es similar en todas las fracciones obtenidas.

Comparando los valores de Azufre y Nitrógeno de todas las fracciones obtenidas de resinas I con todas las fracciones obtenidas de resinas II de cada crudo, se observa, generalmente, mayores valores en los porcentajes de las fracciones de resinas II, lo cual puede indicar una mejor interacción de los grupos polares con los asfaltenos, inhibiendo su precipitación.

Con respecto a la relación H/C o factor de aromaticidad, se observa una tendencia para las fracciones de resinas I obtenidas, que indica que las fracciones eluidas con heptano de todos los crudos presentan una mayor aromaticidad (a menor relación H/C, mayor aromaticidad). Para las fracciones de resinas II obtenidas no se encontró tendencia alguna debido a la similitud de los valores de H/C y del factor de aromaticidad.

En general, por medio de los resultados de análisis elemental, puede notarse que se logró un fraccionamiento de las resinas I y II por diferencia de polaridad, obteniendo las fracciones con mayor cantidad de heteroátomos y mayor aromaticidad, adsorbidas en la sílica.

6.2.3.- Espectroscopía de Infrarrojo

a) Análisis Cualitativo

Para obtener los espectros de IR de cada muestra se siguió el procedimiento experimental descrito en la sección 5.2.2, y debido a la similitud de los mismos en la figura 24 se muestra, a manera de ejemplo, el espectro de IR medio de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro. En la tabla 13, se presenta la asignación detallada del mismo y en el Anexo 11.1 se muestran los espectros de IR de cada una de las muestras de resina estudiadas.

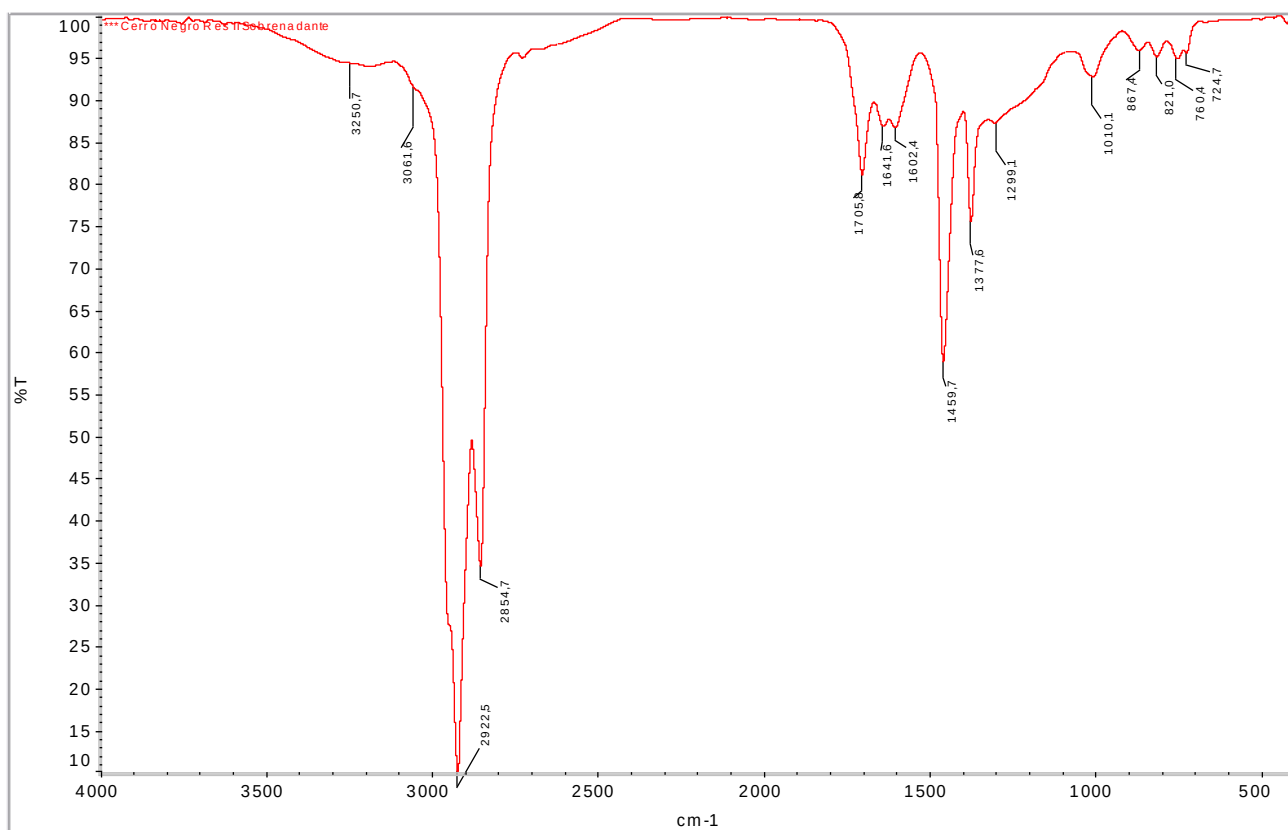


Figura 24. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.

Tabla 13. Señales características generales de los espectros de IR para las fracciones de resinas.

Frecuencias (cm^{-1})	Asignación
3500-2500	ν O-H ácidos carboxílicos formando puentes de hidrógeno intermoleculares.
3500-3100	ν O-H fenoles, aminas y/o amidas.
3150-3000	ν C-H de aromáticos.
2957-2926-2850	ν C-H alifático de grupos CH_2 y CH_3 .
1740-1650	ν C=O de grupos ácidos, cetonas y/o amidas.
1603	ν C=C asociado a sistemas aromáticos.
1465	δ C-H asimétrica de CH_3 .
1377	δ C-H tipo tijereteo de CH_2 .
1311-1160	δ C-H simétrica de CH_3 .
1031	Serie de bandas indicativas de vibraciones de tensión de éteres, ácidos aromáticos y/o fenoles.
869, 812, 747	ν S=O perteneciente a grupos sulfóxidos.
	δ C-H fuera del plano perteneciente a sistemas aromáticos condensados.
	Presencia de anillos de ciclohexano, tiofeno y/o ciclopentadieno

Como se muestra en la tabla 13, en general, los espectros de IR evidencian bandas características de hidrocarburos correspondientes a las frecuencias de estiramiento simétrico y asimétrico (ν_S y ν_{AS}) de los enlaces C-H del grupo metilo alrededor de 2850 y 2954 cm^{-1} respectivamente, las frecuencias de deformación simétrica y asimétrica (δ_S y δ_{AS}) del grupo metilo alrededor de 1377 y 1465 cm^{-1} , las frecuencias de estiramiento simétrico (ν_S) sobre 2853 cm^{-1} y estiramiento asimétrico (ν_{AS}) alrededor de 2926 cm^{-1} del enlace C-H del grupo metileno y su frecuencia de deformación simétrica (δ_S) sobre 1465 cm^{-1} , que suelen solaparse con la señal de δ_{AS} del grupo metilo. Se observan bandas características de hidrocarburos aromáticos

asociadas a la frecuencia de estiramiento $\nu=\text{C-H}$ alrededor de $3150\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, la frecuencia de $\nu\text{C}=\text{C}$ sobre 1603 cm^{-1} y la frecuencia de deformación fuera del plano (δ_{oop}) de los enlaces $=\text{C-H}$ de un esqueleto aromático desde 675 hasta 900 cm^{-1} , solapadas con las señales que indican la presencia de anillos de especies como ciclohexano, tiofeno y/o ciclopentadieno.

También pueden observarse las bandas asociadas al $\nu\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo entre 1740 y 1650 cm^{-1} y bandas entre 1311 y 1160 cm^{-1} correspondientes al $\nu\text{C-O}$ de los fenoles, éteres y ácidos aromáticos. La señal del grupo sulfóxido ($\nu\text{S}=\text{O}$) se observa sobre 1031 cm^{-1} . En todos los espectros existe una banda ancha entre 3500 y 3100 cm^{-1} que podría corresponder al $\nu\text{O-H}$ de alcoholes o ácidos carboxílicos, o $\nu\text{N-H}$ de amidas o aminas secundarias. Por la región de 600 a 900 cm^{-1} se observa una serie de bandas que podría evidenciar la $\delta\text{N-H}$, y la señal de la vibración de $\nu\text{C-N}$ de las posibles aminas o amidas presentes en las muestras suelen encontrarse entre 1100 y 1340 cm^{-1} solapadas con otras señales presentes en los espectros.

Las diferencias más resaltantes de los espectros obtenidos para todas las fracciones de resinas, se encontraron en la región correspondiente al grupo carbonilo entre 1710 y 1650 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones de tensión de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ de grupos de ácidos, cetonas, ésteres y/o amidas. Dichas diferencias se observan entre las fracciones de resinas I y las fracciones de resinas II. Para su mejor visualización se amplió el espectro en dicha región, de las fracciones sobrenadantes y las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) de resinas I y resinas II, mostrados en las figuras 25 y 26. La fracción eluida con heptano no se incluyó en estas ampliaciones debido a que sus bandas son las mismas que las correspondientes a la fracción sobrenadante.

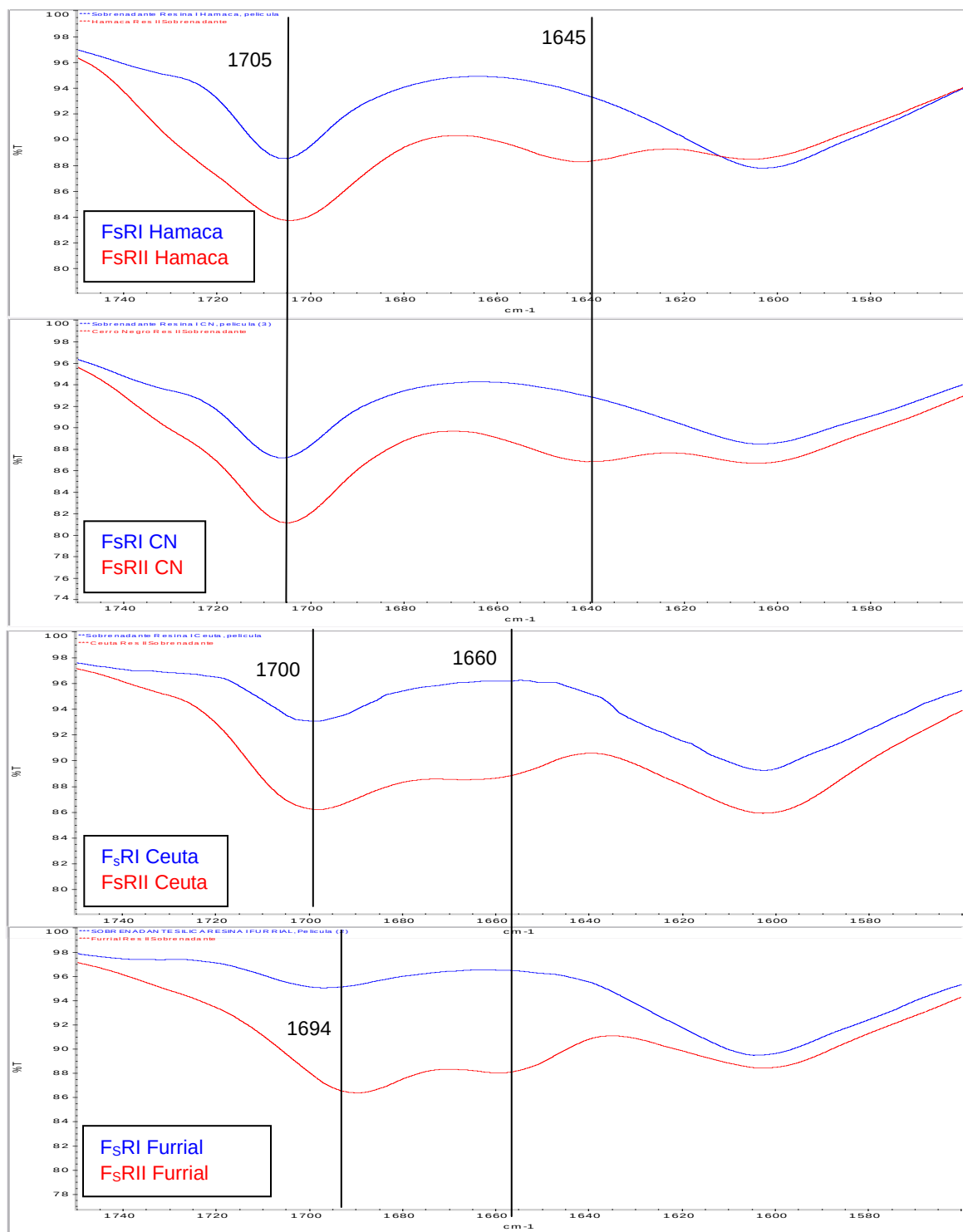


Figura 25. Ampliación de la zona desde 1750 hasta 1560 cm^{-1} de los espectros de IR de la fracción sobrenadante de resinas I y resinas II.

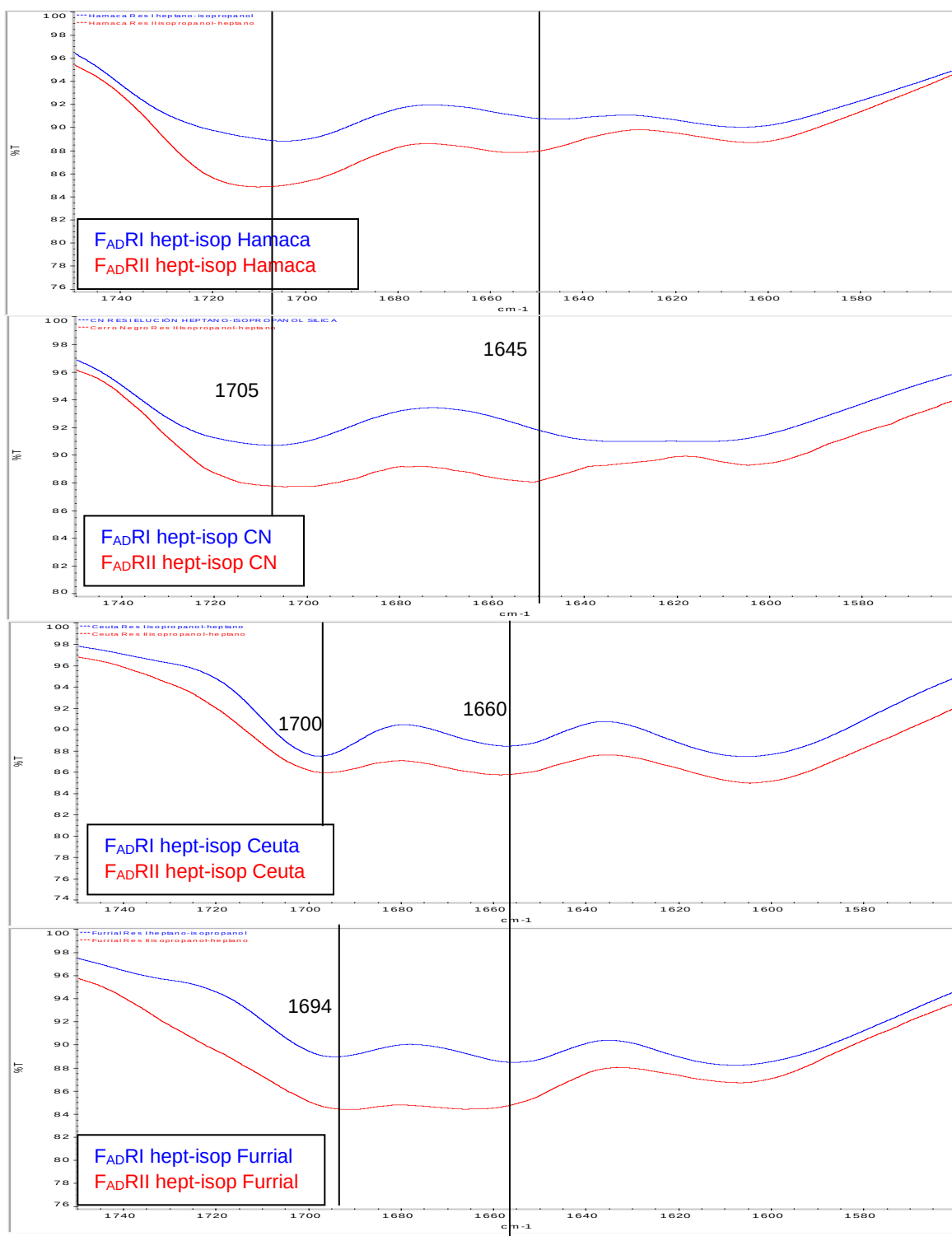


Figura 26. Ampliación de la zona desde 1750 hasta 1560 cm^{-1} de los espectros de IR de la fracción adsorbida eluida con heptano-isopropanol (70-30) de resinas I y resinas II.

Comparando entonces, los espectros de la fracción sobrenadante de las resinas I con las sobrenadantes de resinas II, se observa que:

1. Para el caso del crudo Hamaca y Cerro Negro, los espectros de ambas resinas presentan una señal en 1705 cm^{-1} . Sin embargo, en ambos crudos se observa una señal adicional para la fracción de resina II a 1645 cm^{-1} .
2. Para la fracción de los crudos Ceuta y Furrial, se observa una señal en 1700 y 1694 cm^{-1} respectivamente, tanto para las resinas I como para las resinas II. Sin embargo, al igual que los crudos Hamaca y Cerro Negro, se encuentra una señal adicional en 1660 cm^{-1} para las resinas II.

En los espectros de la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30), se encontró que:

1. Al igual que en la fracción sobrenadante de los crudos Hamaca y Cerro Negro, los espectros muestran una señal en 1705 cm^{-1} para las resinas I y resinas II. Sin embargo, sólo para el crudo Hamaca se refleja la señal de 1645 cm^{-1} en ambas resinas, pero para el crudo Cerro Negro no se observa en las resinas I.
2. En los crudos Ceuta y Furrial, la señal característica de 1700 y 1694 cm^{-1} aparece al igual que en la fracción sobrenadante, pero la señal de 1660 cm^{-1} se observa en ambas resinas, lo cual no se observó para el caso de la fracción sobrenadante.

Las señales entre $1694 - 1705\text{ cm}^{-1}$ sugieren la presencia de grupos ácidos (-COOH) y/o cetonas conjugadas y las señales entre $1645 - 1660\text{ cm}^{-1}$ a posibles amidas (-RCON). Por lo que puede decirse que, las fracciones sobrenadantes y las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) de todos los crudos muestran la presencia de ácidos o cetonas conjugadas para las resinas I y II, y que la presencia de

posibles amidas se observan en las resinas II de ambas fracciones, pero sólo en la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) de las resinas I.

Debido a que el interés de este trabajo es la comparación entre todas las fracciones obtenidas de resinas I y resinas II, no sólo a nivel cualitativo, sino también la observación de los cambios en la cantidad de grupos funcionales, aromaticidad y cadenas alquílicas en la separación de las fracciones, se procedió a la realización de un análisis cuantitativo de infrarrojo.

b) Análisis Cuantitativo.

A manera de comparación cuantitativa entre las fracciones obtenidas de resinas I y resinas II, se realizaron integraciones en los espectros de IR de las señales más resaltantes, tomando como guía el trabajo realizado por Permanyer y colaboradores ^[25] en el año 2002.

En la tabla 14, se presentan las asignaciones de las señales integradas de los espectros de IR para las fracciones de resinas, señalando los intervalos de frecuencias en que aparecen.

Tabla 14. Señales integradas de los espectros de IR para las fracciones de resinas.

Frecuencias (cm^{-1})	Asignación
2957-2926-2850	ν C-H alifático de grupos CH_2 y CH_3 .
1740-1650	ν C=O de grupos ácidos, cetonas y/o amidas.
1603	ν C=C asociado a sistemas aromáticos.
1465	δ C-H asimétrica de CH_3 .
	δ C-H tipo tijereteo de CH_2 .
1377	δ C-H simétrica de CH_3 .
1031	ν S=O perteneciente a grupos sulfóxidos.
869	ν C-H asociado a sistemas aromáticos con 1 C-H aislado
812	ν C-H asociado a sistemas aromáticos con 2 C-H adyacentes
747	ν C-H asociado a sistemas aromáticos con 4 o 5 CH adyacentes
720	$r(\text{CH}_2)_n$ con $n \geq 4$

En la figura 27, se muestra el espectro integrado de la fracción sobrenadante de resinas II para el crudo Cerro Negro a manera de ejemplo.

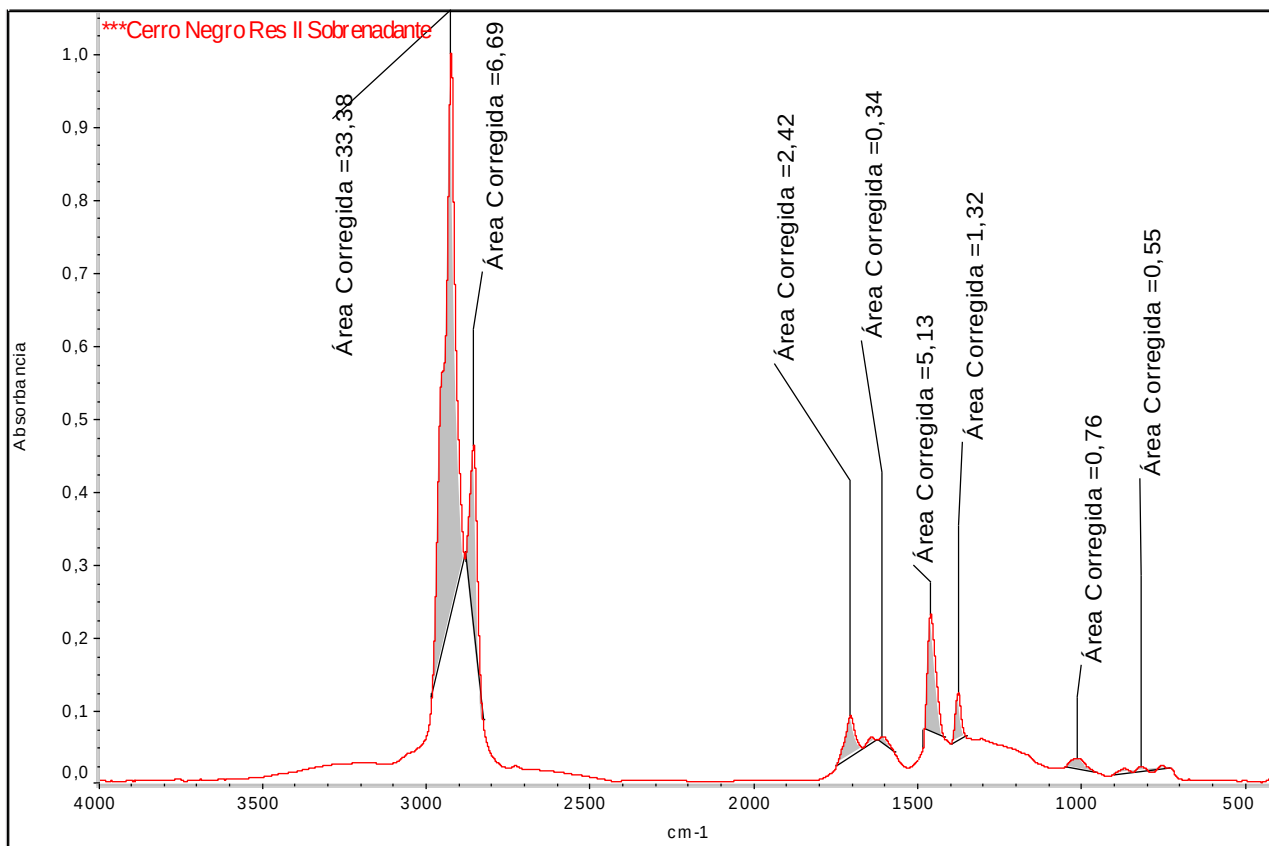


Figura 27. Espectro de IR integrado de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.

Para la realización de este análisis se tomaron en cuenta las áreas de las bandas, en vez de los picos, debido a que varias vibraciones del mismo tipo son tomadas simultáneamente. Estas áreas permiten calcular diversos índices, en forma comparativa de las diferentes composiciones de las fracciones obtenidas. A continuación se explica cada uno de los índices calculados:

- *Índice de aromaticidad:* es una medida del contenido de estructuras aromáticas. Para su cálculo se suman la señal de 1603 cm^{-1} y la señal entre $869\text{-}747\text{ cm}^{-1}$, para luego dividirlo entre la suma de todas las áreas.

- *Índice de alifáticos*: es una medida del contenido de cadenas alifáticas presentes en la muestra. Para su cálculo se suman las áreas de las señales a 1465 y 1377 cm^{-1} , y se divide entre la suma de todas las áreas.
- *Índice de ramificaciones*: es una medida del contenido de estructuras alifáticas ramificadas en la muestra. Se calcula dividiendo el área de la señal correspondiente a la $\delta\text{C-H}$ simétrica de CH_3 (1377 cm^{-1}) entre la suma de las áreas de las señales a 1465 y 1377 cm^{-1} .
- *Índice del carbonilo*: es una medida del contenido de grupos carbonilo en la muestra. Se calcula dividiendo el área de la señal a 1700 cm^{-1} entre el área total.
- *Índice del sulfóxido*: es una medida del contenido de grupos sulfóxido en la muestra. Se calcula dividiendo el área de la señal correspondiente al $\nu\text{S=O}$ en 1031 cm^{-1} entre el área total.

Es importante resaltar, que en un espectro de infrarrojo la intensidad de las señales no está asociada directamente al número de enlaces presentes, ya que la intensidad de las señales depende de la magnitud del cambio del momento dipolar instantáneo que ocurre en el proceso de absorción de energía. Es por ello, que la intensidad de las señales en el espectro tiene una fuerte dependencia con la diferencia de electronegatividad de los átomos involucrados en los enlaces y de la simetría de la molécula. Por lo tanto, en este trabajo los índices calculados serán utilizados únicamente para hacer un análisis comparativo.

En las tablas 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 y 22 se muestran los índices calculados para las fracciones de resinas I y resinas II de cada crudo, y en la sección 10.8 del apéndice las fórmulas utilizadas. Además, se muestran los índices calculados para las resinas I y II obtenidos de los espectros de IR del trabajo de Valbuena ^[20].

Tabla 15. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones obtenidas del crudo Hamaca.

Índices	Resina I	FsRI	F _{AD} RI eluida con heptano	F _{AD} RI eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	5,00	5,03	7,48	2,93
Alifáticos	13,05	13,73	12,37	13,21
Ramificaciones	21,18	21,82	20,68	17,63
Carbonilos	5,49	1,99	7,29	8,31
Sulfóxido	1,66	0,44	0,69	4,72

Tabla 16. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Hamaca.

Índices	Resina II	FsRII	F _{AD} RII eluida con heptano	F _{AD} RII eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	2,38	1,38	1,55	1,69
Alifáticos	12,15	11,64	12,69	12,78
Ramificaciones	17,01	19,76	16,80	18,59
Carbonilos	9,00	8,29	11,9	7,55
Sulfóxido	4,46	3,01	4,94	9,30

Tabla 17. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones obtenidas del crudo Cerro Negro.

Índices	Resina I	FsRI	F _{AD} RI eluida con heptano	F _{AD} RI eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	7,06	6,14	6,83	6,57
Alifáticos	13,48	15,76	15,36	12,18
Ramificaciones	19,81	19,04	15,74	17,78
Carbonilos	7,42	3,58	9,31	11,67
Sulfóxido	2,87	0,81	0,74	4,56

Tabla 18. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Cerro Negro.

Índices	Resina II	FsRII	F _{AD} RII eluida con heptano	F _{AD} RII eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	1,32	1,75	1,55	1,08
Alifáticos	13,34	12,71	15,14	11,84
Ramificaciones	19,07	20,47	19,68	18,84
Carbonilos	14,04	9,99	16,53	10,39
Sulfóxido	4,59	1,50	6,90	7,75

Tabla 19. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones del crudo Ceuta.

Índices	Resina I	FsRI	F _{AD} RI eluida con heptano	F _{AD} RI eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	6,49	3,22	17,75	6,17
Alifáticos	13,32	14,90	14,09	11,00
Ramificaciones	17,93	15,07	18,00	19,14
Carbonilos	3,85	1,27	7,77	9,19
Sulfóxido	3,23	0,38	1,74	7,76

Tabla 20. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Ceuta.

Índices	Resina II	FsRII	F _{AD} RII eluida con heptano	F _{AD} RII eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	4,06	3,04	3,91	3,79
Alifáticos	12,47	11,94	15,21	12,87
Ramificaciones	17,71	20,32	17,77	22,24
Carbonilos	5,25	6,13	11,96	8,39
Sulfóxido	5,49	5,05	11,99	4,97

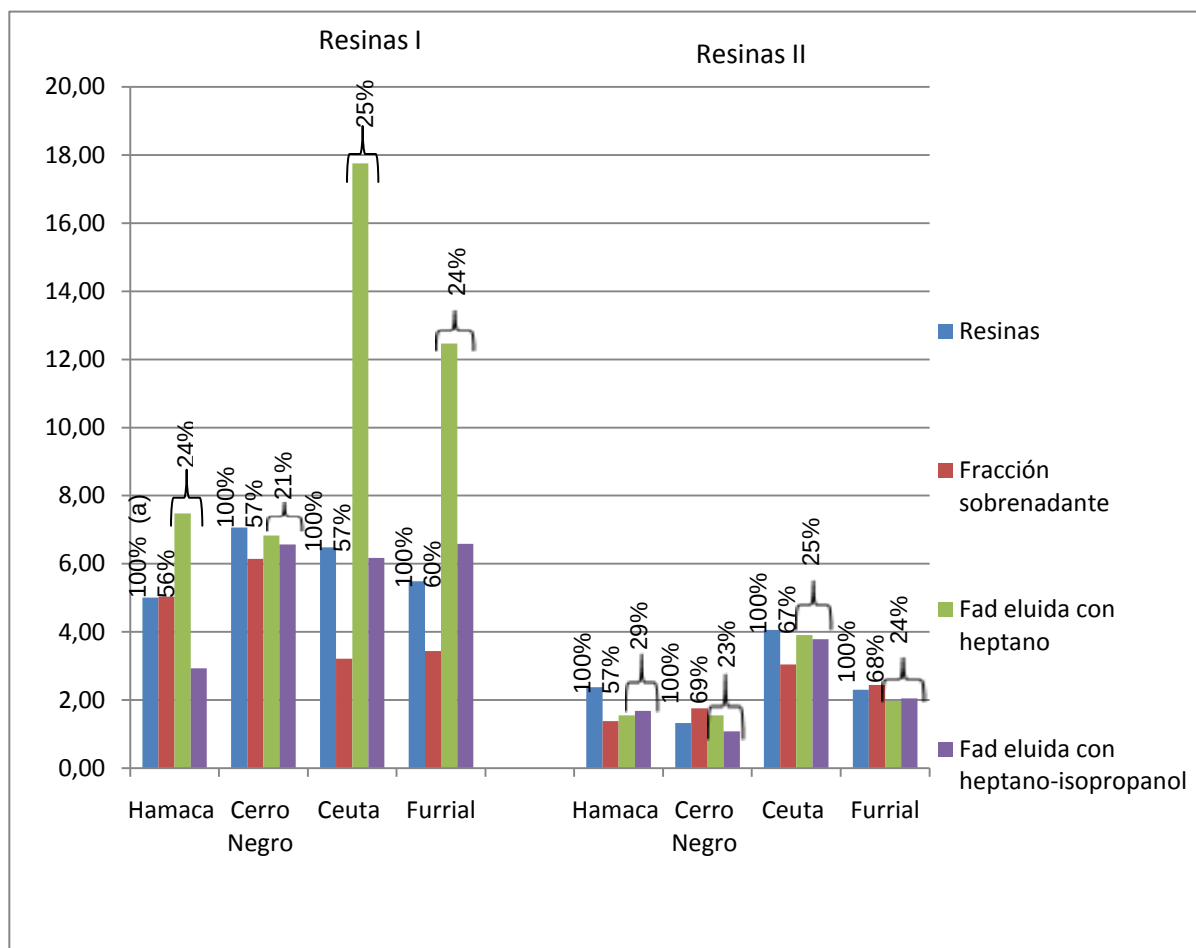
Tabla 21. Índices calculados para las resinas I y sus fracciones obtenidas del crudo Furrial.

Índices	Resina I	FsRI	F _{AD} RI eluida con heptano	F _{AD} RI eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	5,49	3,44	12,47	6,58
Alifáticos	11,49	10,41	14,87	11,82
Ramificaciones	19,35	20,55	18,35	18,57
Carbonilos	4,42	1,58	6,17	9,63
Sulfóxido	3,92	0,27	1,06	6,33

Tabla 22. Índices calculados para las resinas II y sus fracciones obtenidas del crudo Furrial.

Índices	Resina II	FsRII	F _{AD} RII eluida con heptano	F _{AD} RII eluida heptano-isopropanol
Aromáticos	2,31	2,45	1,98	2,05
Alifáticos	11,06	10,92	17,61	13,93
Ramificaciones	19,23	18,58	22,89	33,29
Carbonilos	7,09	7,84	11,30	7,13
Sulfóxido	7,55	6,72	10,32	10,63

A modo de una mejor visualización de las diferencias resultantes entre todas las fracciones de resinas, los índices calculados fueron graficados por separados. Obteniendo en la figura 28 los índices de aromaticidad correspondientes a todas las fracciones de los crudos estudiados de las resinas I y resinas II.



(a) Porcentajes p/p del fraccionamiento.

Figura 28. Índices de Aromaticidad para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Se puede observar en la figura 28, que los índices de aromaticidad correspondientes a todas las fracciones de resinas I de los crudos estudiados muestran, en todo los casos, una mayor aromaticidad en las fracciones eluidas con heptano respecto al resto de la fracciones, siendo la diferencia más significativa en el caso de los crudos inestables Furrial y Ceuta, en concordancia con los resultados de análisis elemental (relación H/C y factor de aromaticidad). En relación a la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) los cambio son menos importantes, observándose una

tendencia de mayor aromaticidad en comparación con la fracción sobrenadante para todos los crudos, excepto para el crudo Hamaca, donde el índice de aromaticidad disminuye a aproximadamente la mitad.

Para el caso de las resinas II, las variaciones de aromaticidad son pequeñas y aleatorias, al igual que la relación H/C calculada. Sin embargo, es de hacer notar que los crudos inestables Ceuta y Furrial presentan, en todos los casos, mayor índice de aromaticidad que los crudos estables. Estos resultados evidencian la mayor aromaticidad de la resina II de crudos inestables respecto a los crudos estables Hamaca y Cerro Negro.

Al comparar las resinas I con las resinas II de todos los crudos evaluados, se observa que las resinas I, presentan en todos los casos un índice de aromaticidad mayor al de las resinas II, evidenciando la mayor aromaticidad de las resinas I. Este resultado concuerda con los análisis realizados por Valbuena^[20] mediante la técnica de RMN de ^{13}C , pudiendo relacionar que debido a la mayor aromaticidad de las resinas I son capaces de establecer interacciones más efectivas con los asfaltenos.

Los índices de alifáticos también fueron graficados para su mejor comparación. Estos se encuentran en la figura 29.

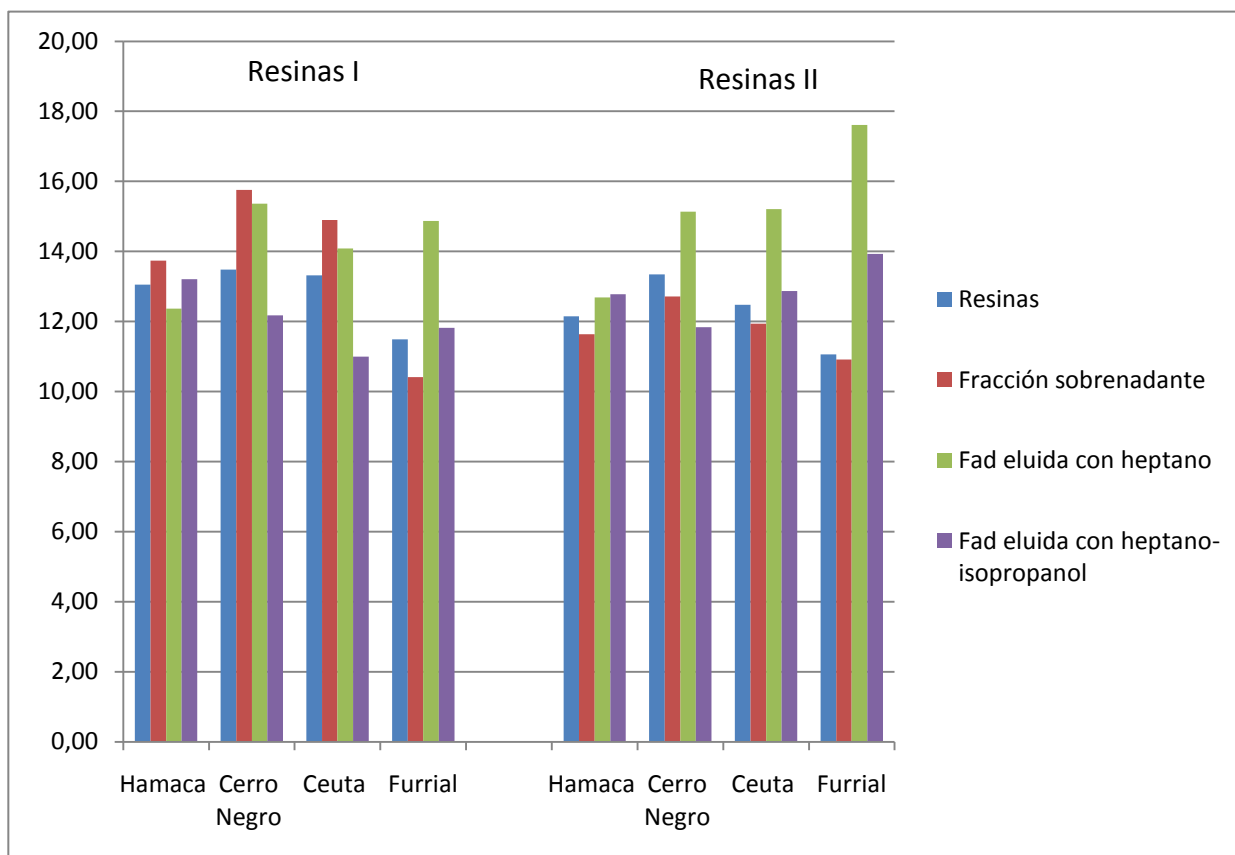


Figura 29. Índices de Alifáticos para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Se observa que el índice de alifáticos es mayor en la fracción sobrenadante para los crudos Hamaca, Cerro Negro y Ceuta en el fraccionamiento de resinas I en comparación con el resto de las fracciones, pero el crudo Furrial presentó un mayor índice de alifáticos en la fracción eluida con heptano. Sin embargo, estas diferencias entre las fracciones no son muy grandes.

En el fraccionamiento de las resinas II, se observa el mayor índice de alifáticos para las fracciones eluidas con heptano para todos los crudos, sin embargo estas diferencias tampoco son representativas.

Comparando el índice de alifáticos de todas las fracciones de resinas I con todas las fracciones de resinas II pueden observarse valores muy similares entre ellas.

Los índices de ramificaciones para las fracciones de resinas I y resinas II se observan en la figura 30.

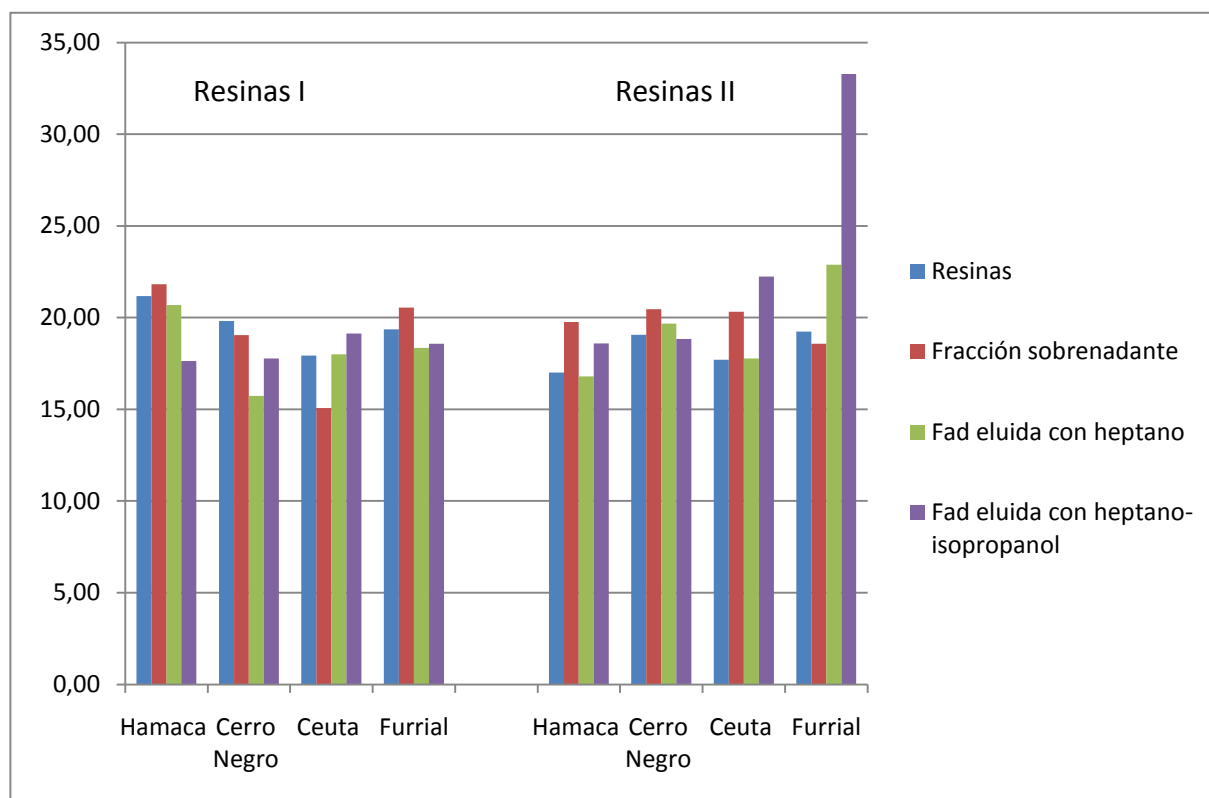


Figura 30. Índices de Ramificaciones para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial

Las diferencias en los índices de ramificaciones entre todas las fracciones obtenidas de resinas I son muy pequeñas, por lo que se dice que las fracciones tienen una composición de ramificaciones muy similar. Lo mismo ocurre con las fracciones de resinas II. Sin embargo, se destaca que para el crudo Furrial la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) de resinas II presenta un índice bastante alto de

ramificaciones. Además, puede compararse también que las resinas I y resinas II sin fraccionar presentan similar contenido de ramificaciones.

Sólo observando los valores de los índices de carbonilo para las fracciones de resinas I y fracciones de resinas II, se evidencian diferencias interesantes. En la figura 31, se muestran los índices de carbonilo para las fracciones de resinas I y resinas II.

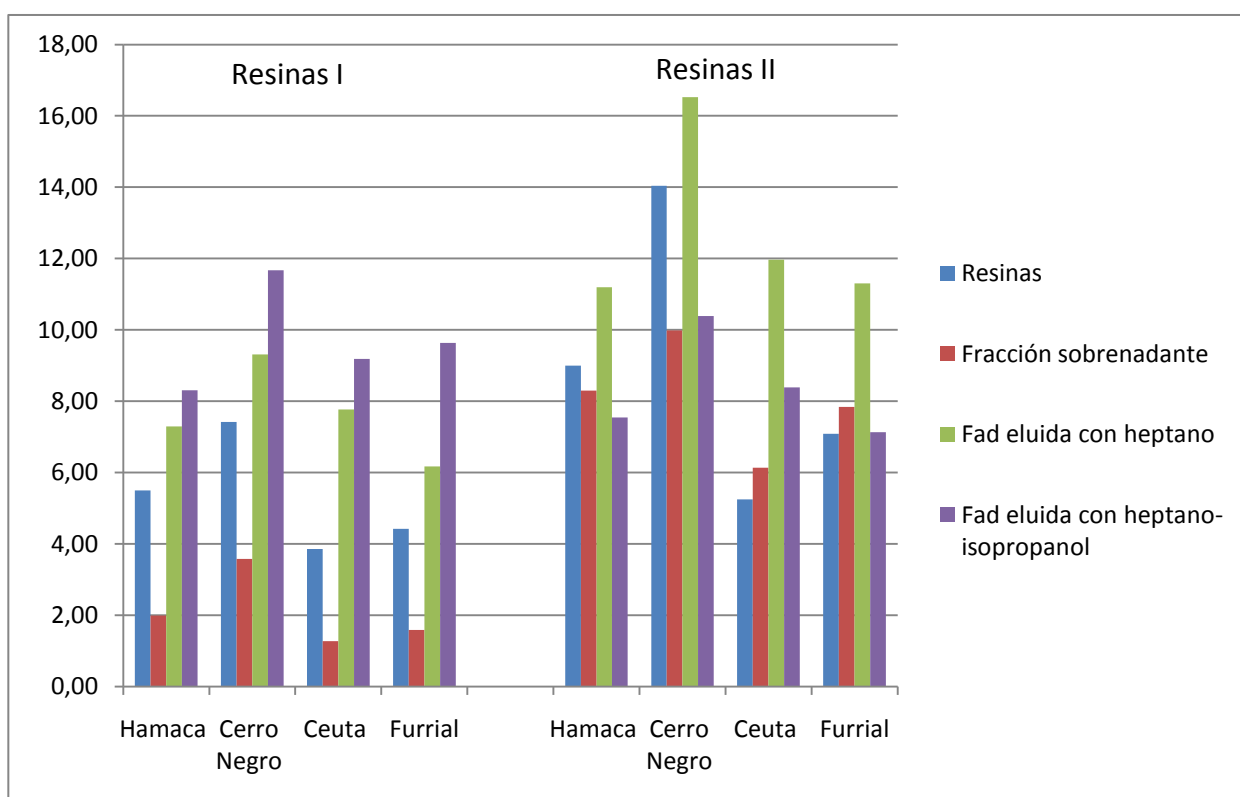


Figura 31. Índices de Carbonilo para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial

Es notable, en la figura 31, que en el fraccionamiento de resinas I, la mayor composición de grupos carbonilos es para la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) en todos los crudos, y además la fracción eluida con heptano presenta mayores índices que la fracción sobrenadante, lo cual indica, que para todos los crudos existe

una fuerte retención de compuestos carbonílicos por la sílica gel. Se observa también, que los crudos estables presentan mayor cantidad de carbonilos que los crudos inestables.

En el fraccionamiento de resinas II, la fracción eluida con heptano presenta una mayor composición de compuestos carbonílicos con respecto a las fracciones restantes. Igual que para las resinas I, es notable un mayor índice para los crudos estables de grupos carbonilos comparados con los crudos inestables.

Es importante resaltar la diferencia en distribución relativa de compuestos carbonílicos, al someter al fraccionamiento mediante adsorción, entre resinas I y resinas II. Para el primer caso resultó la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) más rica en compuestos carbonílicos, que la fracción eluida con heptano. Para el caso de resinas II esta distribución resultó inversa. Es muy probable, y tomando en cuenta que las resinas II son aquellas remanentes en los maltenos luego de la precipitación de los asfaltenos, que sean éstos los que cumplan con mayor efectividad la dispersión de los asfaltenos en el crudo.

Comparando las resinas I con las resinas II, el gráfico indica que las resinas II presentan mayor cantidad de compuestos carbonílicos que las resinas I.

Finalmente se presentaran los índices de sulfóxido calculados, mostrados gráficamente en la figura 32. Gracias al análisis elemental, reportado en la tabla 10, es posible observar que el mayor contenido de azufre lo poseen las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) para ambas resinas.

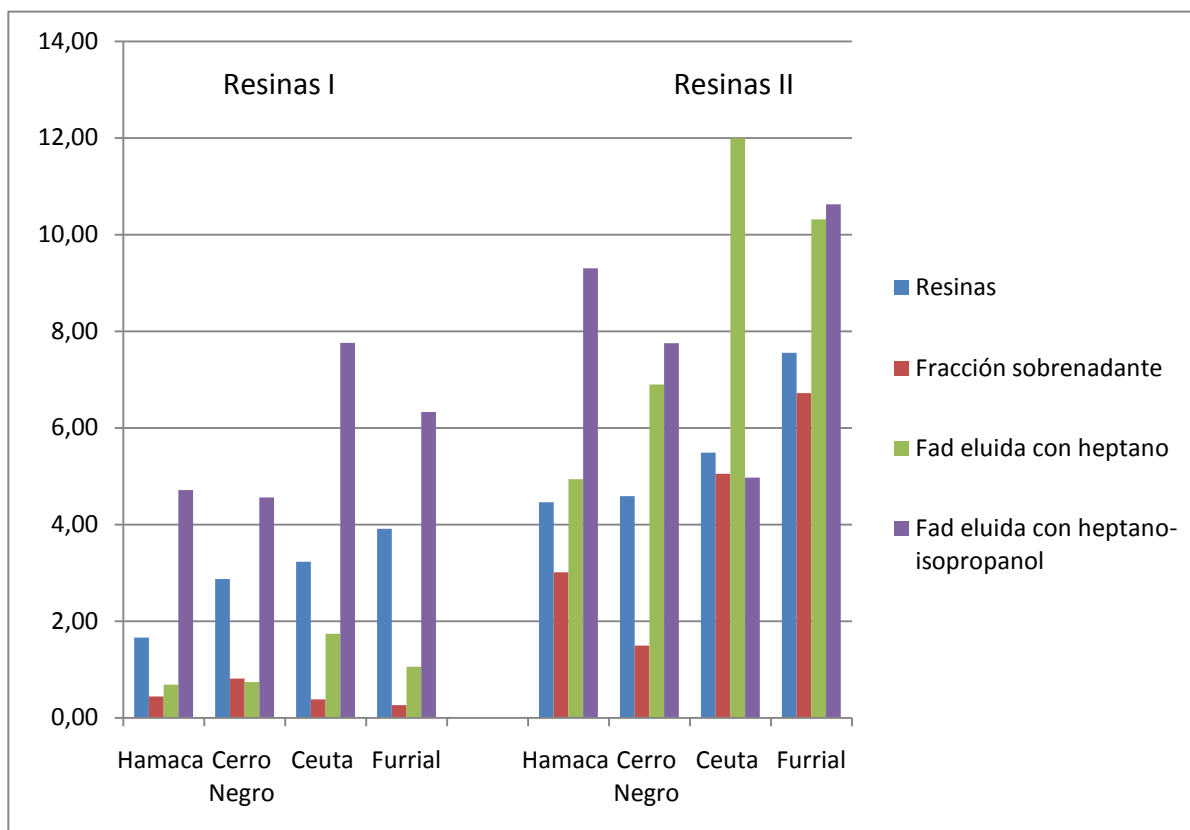


Figura 32. Índices de Sulfóxido para resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial

Es notable que el grupo sulfóxido incrementa su índice a medida que fueron obteniéndose las fracciones, siendo el menor valor para las fracciones sobrenadantes y el mayor para las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30), tanto para las resinas I como para las resinas II. Aunque, las resinas II del crudo Ceuta presenta un alto índice de sulfóxido en la fracción eluida con heptano. Además, puede observarse que los crudos estables presentan una menor composición de sulfóxido que los crudos inestables, tanto en resinas I como en resinas II.

Para una estimación de la longitud de las cadenas alifáticas, se procedió a utilizar el área del espectro ubicado entre 2957 y 2850 cm^{-1} correspondientes a la ν C-H alifático de grupos CH_2 y CH_3 . En el trabajo realizado por Rodrigues Coelho y colaboradores ^[27], estiman la longitud de cadenas alquílicas por la relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$, la cual consiste en correlacionar las intensidades de absorción del grupo metileno y del grupo metilo del espectro de IR. Autores anteriores, citados en ese trabajo, encontraron una linealidad de la relación de $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ con la relación de las intensidades: I_{2927}/I_{2957} de compuestos conocidos. La razón por la cual se utilizan estas señales es debida a la ausencia de solapamientos correspondientes a otros grupos en esa región del espectro. Para una mejor determinación del área de estas bandas es utilizado el método de deconvolución.

En la figura 33, se muestra como ejemplo la deconvolución de las bandas 2927 y 2957 cm^{-1} para el espectro de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro, y en la tabla 23 se reportan los valores de la relación de A_{2927}/A_{2957} de cada una de las fracciones de resinas I y resinas II, además que se incorporan los valores de resinas I y resinas II sin fraccionar, obtenidos de los espectros del trabajo de Valbuena^[20].

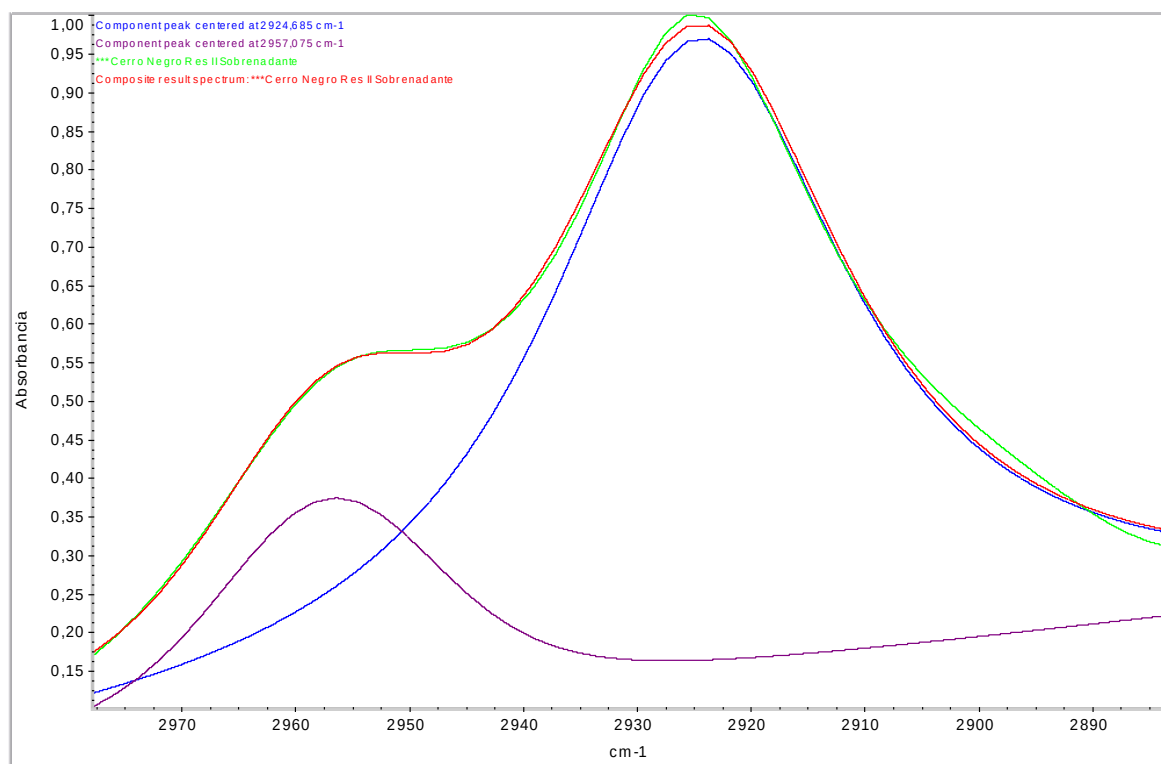


Figura 33. Deconvolución de las bandas 2927 y 2957 cm^{-1} del espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.

Tabla 23. Relación A_{2927}/A_{2957} de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Crudo	Fracción de resina	Relación de A_{2927}/A_{2957}
Hamaca	Resina I	2,04
	F _S RI	1,52
	F _{AD} RI eluida con heptano	1,65
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	2,61
	Resina II	3,27
	F _S RII	2,22
	F _{AD} RII eluida con heptano	3,58
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	4,35
Cerro Negro	Resina I	1,86
	F _S RI	1,59
	F _{AD} RI eluida con heptano	2,53
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	2,64
	Resina II	3,19
	F _S RII	2,14
	F _{AD} RII eluida con heptano	1,68
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	2,54

Continuación Tabla 23.

Ceuta	Resina I	2,12
	F _S RI	1,99
	F _{AD} RI eluida con heptano	1,69
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	2,42
	Resina II	2,51
	F _S RII	2,42
	F _{AD} RII eluida con heptano	1,65
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	2,93
Furrial	Resina I	2,26
	F _S RI	2,02
	F _{AD} RI eluida con heptano	1,99
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	2,36
	Resina II	2,53
	F _S RII	2,41
	F _{AD} RII eluida con heptano	1,51
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	2,73

Estos valores fueron graficados, a manera de una comparación más sencilla. En la figura 34, se encuentran los valores de las fracciones de resinas I y resinas II de los crudos en estudio.

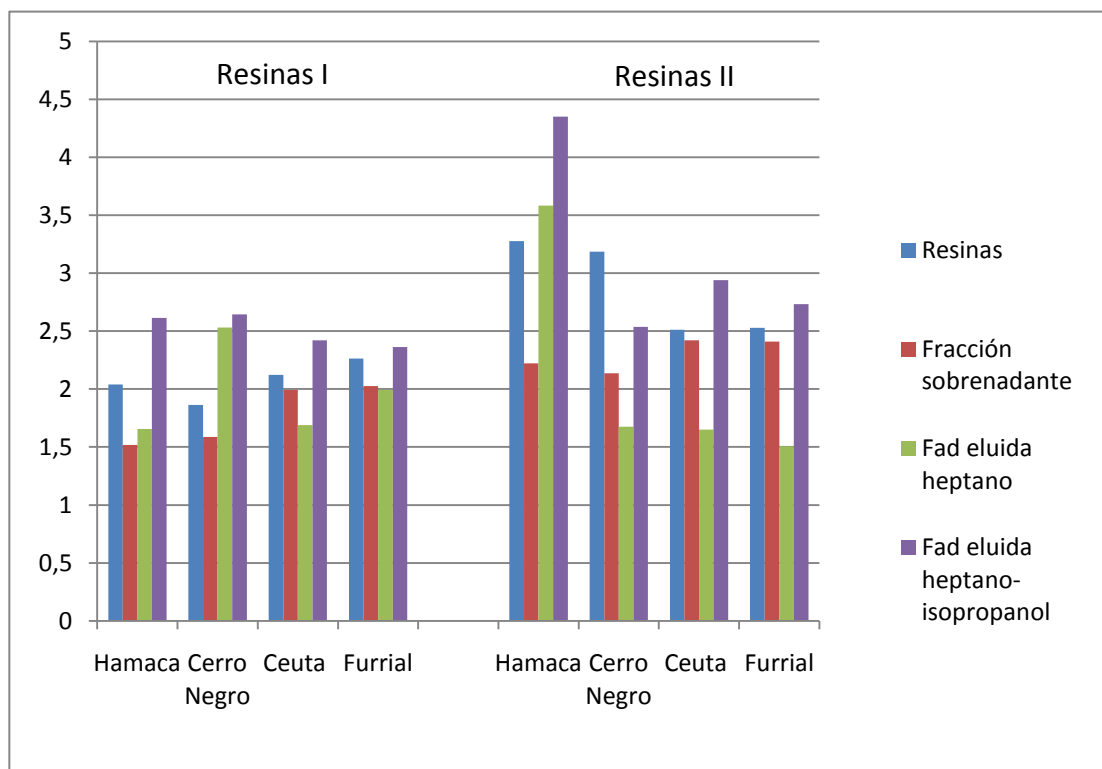


Figura 34. Relación A_{2927}/A_{2957} de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Como se observa, para el fraccionamiento de resinas I y de resinas II, la fracción con mayor longitud en sus cadenas alquílicas es la eluida con heptano-isopropanol (70-30) para todos los crudos, pero para el resto de las fracciones se observan cambios aleatorios.

Comparando las resinas I con las resinas II, se evidencia, que las resinas II presentan mayor longitud en sus cadenas alquílicas, siendo más predominante esta diferencia al comparar muestras de crudos estables con las de crudos inestables. Este resultado permite presumir que las resinas II, debido al efecto estérico de estas largas cadenas alquílicas, no permiten la agregación de las partículas asfálticas, inhibiendo así su precipitación.

Por medio de las señales presentes entre 915-852 y 760-730 cm^{-1} , representativas de las vibraciones de los enlaces C-H de sistemas aromáticos con 1 C-H adyacente y sistemas aromáticos con 4 o 5 C-H adyacentes respectivamente, pudo estimarse la condensación aromática para la comparación de las fracciones de resinas I y resinas II. Según la bibliografía de Mallins^[28], se indica que esto puede realizarse según la relación de las intensidades, $I_{915-852}/I_{760-730}$, en un espectro infrarrojo, obteniendo dichos valores por medio de deconvolución.

En la figura 35, se muestra una deconvolución de la zona de estudio para la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Cerro Negro, a manera de ejemplo.

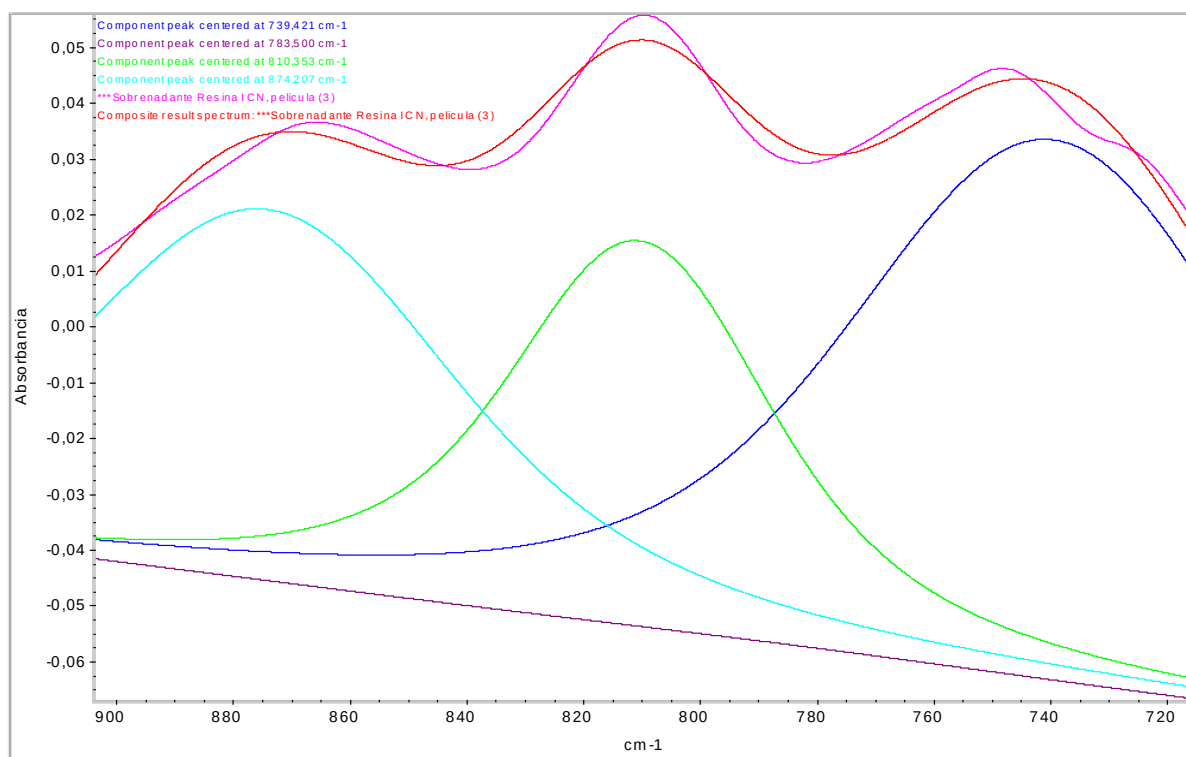


Figura 35. Deconvolución de las bandas en la región entre 915-852 y 760-730 cm^{-1} del espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Cerro Negro.

Las relaciones calculadas para la condensación aromática se encuentran en la tabla 24, indicando cada una de las relaciones $A_{915-852}/A_{760-730}$ de las fracciones de resinas I y II en estudio.

Tabla 24. Relación $A_{915-852}/A_{760-730}$ de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Crudo	Fracción de resina	Relación de $A_{915-852}/A_{760-730}$
Hamaca	Resina I	1,24
	F _S RI	1,07
	F _{AD} RI eluida con heptano	0,87
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	0,82
	Resina II	1,15
	F _S RII	1,09
	F _{AD} RII eluida con heptano	0,71
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	0,31
Cerro Negro	Resina I	0,99
	F _S RI	0,88
	F _{AD} RI eluida con heptano	0,78
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	0,39
	Resina II	0,94
	F _S RII	0,74
	F _{AD} RII eluida con heptano	0,81
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	0,22

Continuación Tabla 24.

Ceuta	Resina I	0,60
	F _S RI	0,49
	F _{AD} RI eluida con heptano	0,69
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	0,54
	Resina II	0,56
	F _S RII	0,49
	F _{AD} RII eluida con heptano	0,42
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	0,40
Furrial	Resina I	0,65
	F _S RI	0,58
	F _{AD} RI eluida con heptano	0,64
	F _{AD} RI eluida con heptano-isopropanol	0,78
	Resina II	0,52
	F _S RII	0,54
	F _{AD} RII eluida con heptano	0,95
	F _{AD} RII eluida con heptano-isopropanol	0,43

Como se ha realizado, con todos los datos anteriores de análisis de infrarrojo cuantitativo, se graficaron dichos valores para su comparación, lo cual se presenta en la figura 36.

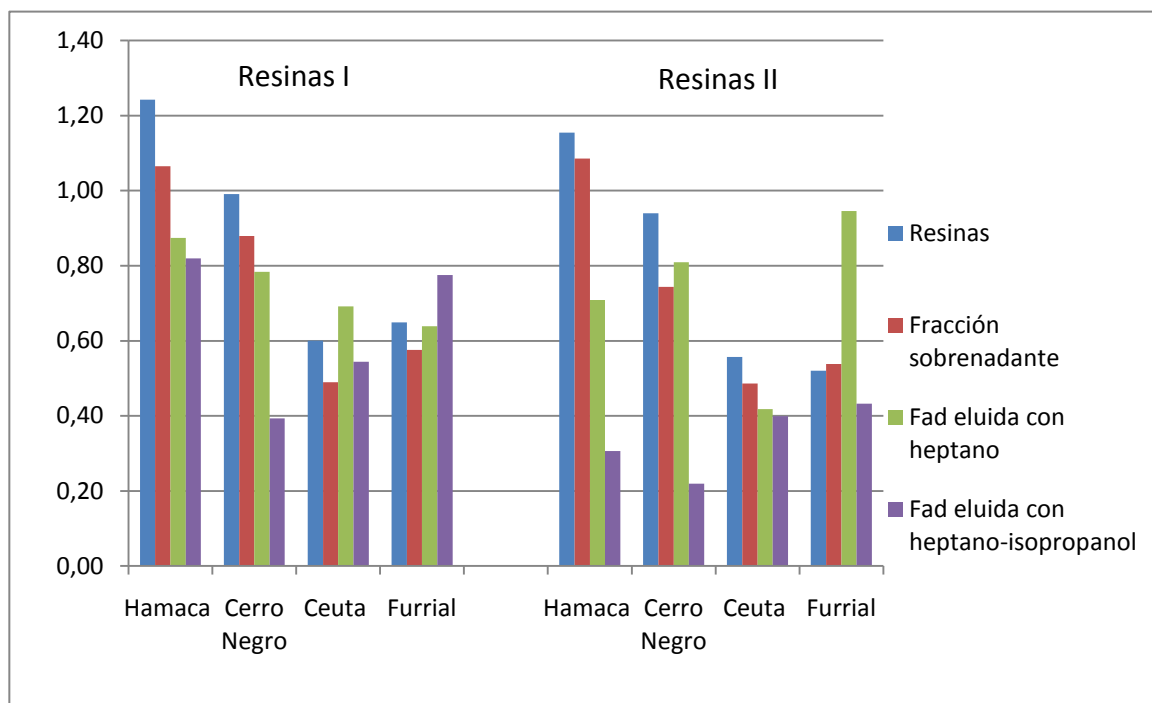


Figura 36. Relación $A_{915-852}/A_{760-730}$ de resinas I, resinas II y sus fracciones obtenidas de los crudos Hamaca, Cerro Negro, Ceuta y Furrial.

Para las de resinas I, es posible observar una mayor relación de áreas en las fracciones sobrenadantes de crudos estables, lo que significa que presentan una mayor condensación aromática. Aunque, para los crudos inestables esta mayor condensación es obtenida para las fracciones adsorbidas por la sílica gel.

En cambio, para el fraccionamiento de resinas II, las variaciones de áreas son aleatorias en todas las fracciones, por lo que no se puede relacionar con ninguna propiedad ni estabilidad de los crudos estudiados.

Con respecto a la condensación aromática de resinas I y resinas II, pueden observarse mayores valores de relación de áreas para el caso de resinas I de todos los

crudos, indicando que las resinas I son estructuras aromáticas más condensadas que las resinas II.

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

No fue posible alcanzar a realizar los análisis de RMN de todas las fracciones obtenidas, sin embargo a manera de apoyo para los análisis realizados, se pudo obtener sólo los espectros de RMN de ^{13}C de la fracción sobrenadante y la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Ceuta y del crudo Cerro Negro, los cuales se muestran en las figuras 39 y 40.

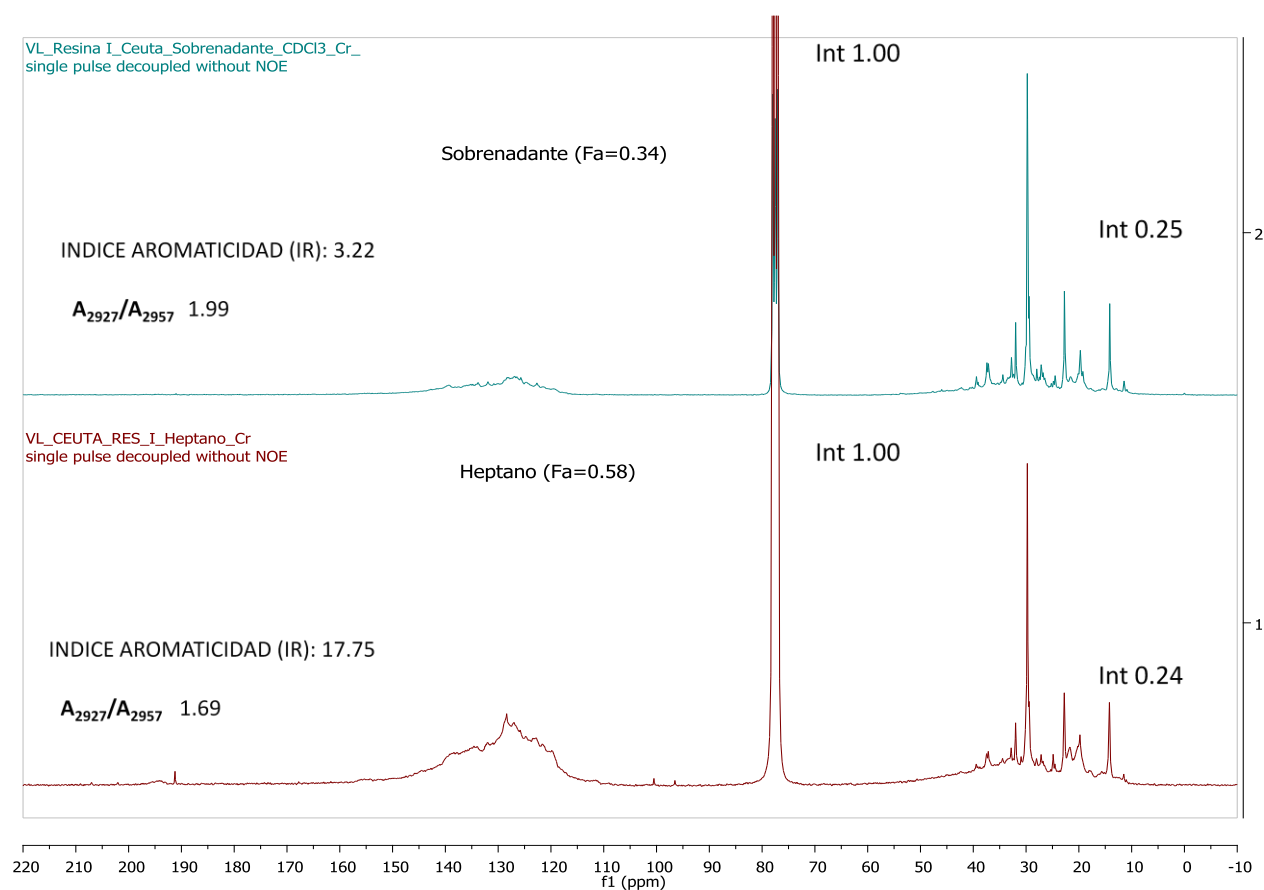


Figura 37. Espectros de RMN de ^{13}C para las fracciones sobrenadante y eluida con heptano de resinas I del crudo Ceuta.

En estos espectros es evidente para la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Ceuta un cambio brusco en el contenido de carbonos aromáticos comparados con la fracción sobrenadante, al igual que se reportó en el factor de aromaticidad y en los análisis de Infrarrojo. Además, se observa que la relación de cadenas alquílicas logradas por la integración de la señal de RMN reporta una similar magnitud entre las dos fracciones, lo que apoya de forma inequívoca la relación de A_{2927}/A_{2957} mencionada anteriormente, calculada por IR.

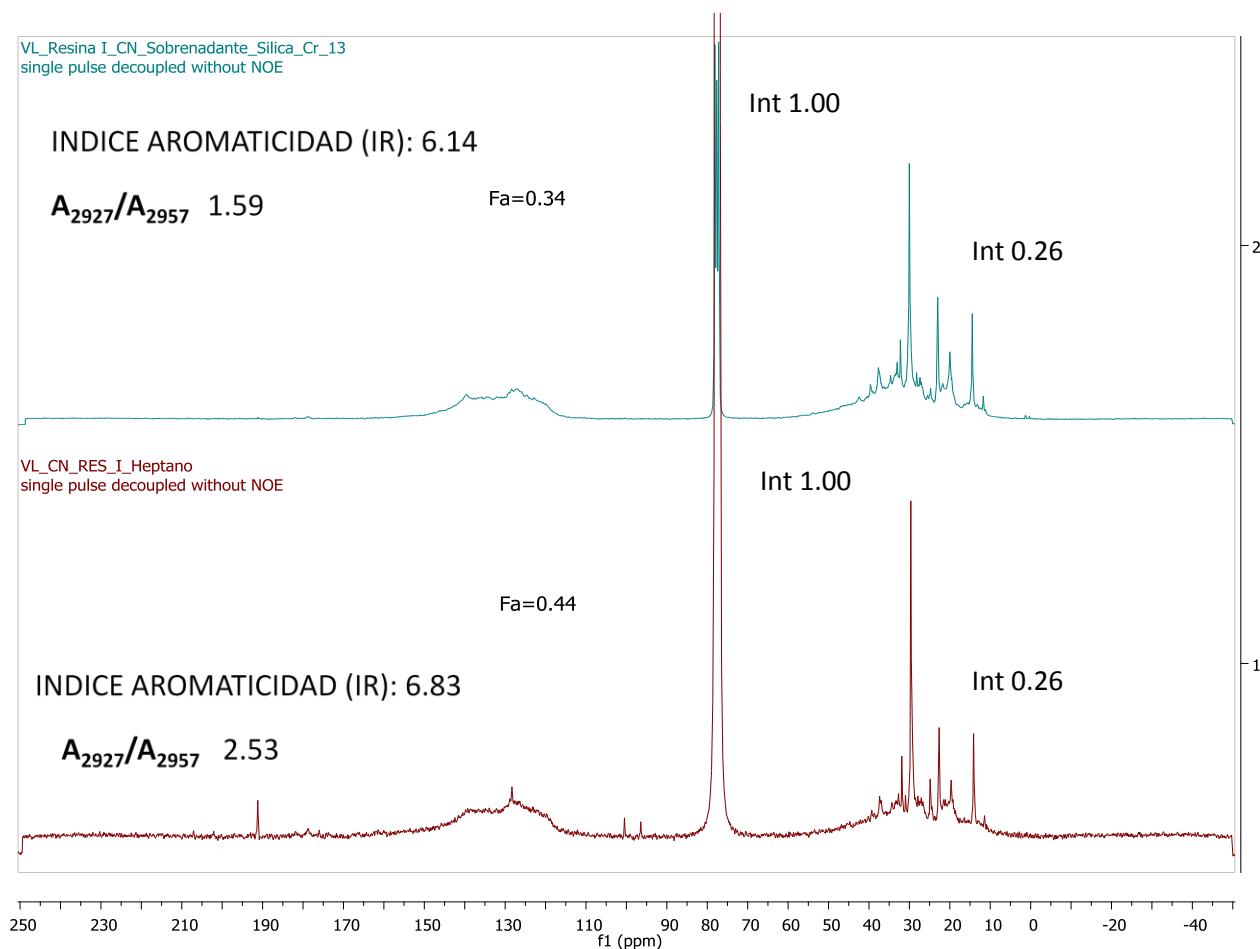


Figura 38. Espectros de RMN de ^{13}C para las fracciones sobrenadante y eluida con heptano de resinas I del crudo Cerro Negro.

Para el caso del crudo Cerro Negro, se observa un cambio de aromaticidad sin embargo no tan marcada como en el caso del crudo Ceuta, entre las fracciones sobrenadantes y eluida con heptano de resinas I, lo cual coincide con los análisis de infrarrojo y análisis elemental ya realizados. Las cadenas alquílicas reportan en este espectro de RMN similares longitudes para ambas fracciones, sin embargo para la relación de A_{2927}/A_{2957} muestran pequeñas diferencias que posiblemente no fueron detectadas en la última técnica empleada.

En general puede decirse que, por medio del fraccionamiento, se pudo obtener una fracción enriquecida de grupos aromáticos para la fracción eluida con heptano de las resinas I. Se encontró la mayor longitud de las cadenas alquílicas para las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) de resinas I y resinas II. Además, lo más resaltante es que se pudo obtener fracciones muy polares, con alto contenido de grupos carbonilos y sulfóxidos, por medio del fraccionamiento mediante adsorción con sílica gel.

7.- CONCLUSIONES

- Para todos los crudos evaluados, las fracciones sobrenadantes de resinas II (F_{SRII}) presentan un peso molecular mayor que las fracciones sobrenadantes de resinas I (F_{SRI}).
- Las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) del crudo Ceuta presentaron un ligero aumento (aproximadamente del 13%) del peso molecular con respecto a las fracciones sobrenadantes de dicho crudo.
- Las fracciones obtenidas de acuerdo a la metodología propuesta presentan cambios apreciables en aromaticidad, contenido de heteroátomos (N y S) y cantidad de grupos funcionales, como compuestos carbonílicos y sulfóxidos, indicando que su fraccionamiento fue logrado debido a diferencias de polaridad de los componentes que las constituyen.
- En el fraccionamiento de las resinas I de todos los crudos evaluados se encontró que la fracción eluida con heptano presenta una aromaticidad mayor que las fracciones sobrenadantes. Esta variación en aromaticidad es más pronunciada en el caso de los crudos inestables, evidenciado por la relación H/C del análisis elemental, Infrarrojo y RMN.
- En el fraccionamiento de resinas I, la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) es más rica en compuestos carbonílicos que la fracción eluida con heptano. Para el fraccionamiento de resinas II esta distribución es inversa, probablemente estos compuestos cumplan la mayor efectividad de dispersión de los asfaltenos en el crudo.

- Se obtuvo una mayor retención de los compuestos sulfóxido en la sílica gel mediante el fraccionamiento.
- Las fracciones eluidas con heptano-isopropanol (70-30) de ambas resinas presentan una mayor longitud de cadenas alquílicas que el resto de las fracciones.
- Las resinas I presentan mayor aromaticidad que las resinas II, por lo que se presume que éstas coprecipitan gracias a una mejor interacción con los asfaltenos debido a sus anillos aromáticos.
- El índice de carbonilo de las resinas II de todos los crudos evaluados fueron mayores que los de las resinas I.
- Las resinas I y resinas II de crudos estables presentan mayor cantidad de grupos carbonilos que las de los crudos inestables.
- Las resinas II presentan una mayor longitud de cadenas alquílicas que las resinas I, se puede afirmar que dichas cadenas representan un impedimento estérico para el acercamiento de los asfaltenos, estabilizando a sus agregados.

8- RECOMENDACIONES

- Continuar con los análisis espectroscópicos de RMN de las fracciones obtenidas, para lograr una mejor y más completa caracterización de las fracciones.
- Obtención de mayor cantidad de muestras de las fracciones eluidas con heptano y heptano-isopropanol para la determinación del peso molecular, por la técnica de VPO, que permitan hacer un estudio más completo con parámetros moleculares.

9.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Delgado J. G. “Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación”. Cuaderno FIRP S369-A. ULA. Mérida, Venezuela.2006.
- [2] Mullins O., Sheu E., Hammami A., Marshall A. “Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics” 2007 Springer Science+Business Media. LLC. New York. Capítulo 23. Pág. (621-622)
- [3] Mansoori Ali. “Principles of Nanotechnology. Molecular- Based Study of Condensed Matter in Small Systems”. University of Illinois at Chicago, USA. 2005
- [4] Alayon Mario. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Asfaltenos: Ocurrencia y floculación.” Cuaderno FIRP S369-PP. ULA. Mérida, Venezuela. 2004
- [5] González Gaspar., Guilherme B. M. Neves, Sandra M. Saraiva. “Electrokinetic Characterization of Asphaltenes and the Asphaltenes-Resins Interaction” Energy and Fuels. 2003, 17, 879-886
- [6] Murgich J., Rodriguez J., Aray Y. “Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins”. Energy and Fuels. 1996, 10, 68-76
- [7] Dávila A., “Floculación de Asfaltenos Parte III”, Tesis de Pregrado, Universidad de los Andes, 1997.

- [8] Acevedo S., Escobar G. "Estudio de la Estructura Molecular de Asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco". Acta Científica Venezolana 33: 440-444, 1982.
- [9] León O.; Contreras E., Rogel, E., Espidel J. and Torres, G. "Asphaltenes: Structural characterization, self-association, and stability behavior". Energy & Fuels. 2000; 14; 6.
- [10] Hasan M U., Ali M., Bukhari A., "Structural Characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by RMN Spectroscopy", Fuel, 1983, 62, 581.
- [11] Snyder L.R., "Determination of asphalt molecular weight distributions by gel permeation chromatography". Analytical Chemistry, 1969, 14, 1223.
- [12] Murzakov R. M, Sabanenkoy S. A., Syunyaev Z. I., "Influence of petroleum resins on colloidal stability of asphaltene-containing disperse systems". Chemistry and Technology of Fuel and Oils. Volumen 16 N° 10, 674-677. Octubre 1980
- [13] Hsienjen Lian, Jiunn-Ren Lin y Teh Fu Yen. "Peptization Studies of Asphaltene and Solubility parameter Spectra". Fuel 1994, Volumen 73, N° 3, 423-427.
- [14] León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Acevedo S., Carbognani L. y Espidel J. "Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity". Langmuir 2002, 18, 5106-5112.
- [15] Rogel E. "Thermodynamic Modeling of Asphaltene Aggregation". Langmuir 2004, 20, 1003-1012.

•[16] Peña D. “Estudio del papel de las resinas como inhibidores de la floculación de asfaltenos”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos. Mayo 2007.

•[17] Al-Sahhaf, T; Fahim, M.; Elkilani, A. “Retardation of Asphaltene Precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants”. Fluid Phase Equilibria. 2002; 194-197; 1045-1057

•[18] Carnahan N. “Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils”. Energy and Fuels 1999, 13, 309-314.

•[19] Navarro L. “Separation and Characterization of Resins and Asphaltenes from Castilla Crude Oil. Evaluation of its Molecular Interaction”. Ciencia, Tecnología y Futuro 2004, 2, (5), 53-68.

•[20] Valbuena V. “Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos. Octubre 2009.

•[21] Acevedo S., Ranaudo M.A., Escobar G., Gutierrez L. y Ortega Pedro. “Adsorption of asphaltenes and resins on organic and inorganic substrates and their correlation with precipitation on problems in production well tubing” Fuel 1995, Volumen 74, N° 4, 595-598.

- [22] Ranaudo M. A. "Estudio de agregación de asfaltenos, participación de las resinas en el estado coloidal". Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos. Junio 2006.
- [23] Islas-Flores C., Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C. "Fractionation of petroleum resins by normal and reverse phase liquid chromatography". Fuel 2006, 85, 1842-1850.
- [24] Boukir A., Guiliano M., Asia L., Halloui A., Mille G. "A fraction to fraction study of photo-oxidation of BAL 150 crude oil asphaltenes". Analisis, 1998, 26, 358-364.
- [25] Permanyer A., Douifi L., Lahcini A., Lamontagne J., Kister J. "FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results". Fuel 2002, 81, 861-866.
- [26] Miller J., Miller J. "Estadística y Quimiometría para Química Analítica". 4ta Edición. Prentice Hall. Madrid 2002.
- [27] Rodrigues R., Hovell I., Mello M., Middea A., Lopes A. "Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modeling and FTIR techniques". Fuel Processing Technology 2006, 87, 325-333.
- [28] Mallins O. y Sheu E. "Structures and Dynamics of Asphaltenes" Plenum Press. Estados Unidos 1998.

10.- APÉNDICE

10.1.- Ecuaciones utilizadas para la propagación de errores:

Siendo los números: $(a \pm S_a)$ y $(b \pm S_b)$, se utilizaron las siguientes ecuaciones para calcular el error asociado a las diferentes operaciones matemáticas, siendo x el resultado de las mismas:

Para sumas y restas: $S_x = [S_a^2 + S_b^2]^{1/2}$

Para multiplicaciones y divisiones: $S_x = x[(S_a/a)^2 + (S_b/b)^2]^{1/2}$

10.2.- Obtención de muestras

Tabla 25. Datos para la determinación del porcentaje peso/peso de saturados+aromáticos, resinas I, resinas II, asfaltenos, relación resinas I/ asfaltenos y resinas II/asfaltenos en cada crudo.

Crudo	Masa crudo ($\pm 0,0001g$) ^a	Masa asfaltenos ($\pm 0,0001g$) ^a	Masa saturados ($\pm 0,001g$) ^b	Masa aromáticos ($\pm 0,001g$) ^b	Masa resinas I ($\pm 0,0001g$) ^a	Masa resinas II ($\pm 0,001g$) ^b
Hamaca	130,4182	15,4177	47,101	28,698	5,5281	22,358
Cerro Negro	105,1428	10,4489	39,084	29,312	1,1414	21,958
Ceuta	103,1011	1,9987	54,502	20,481	0,8789	11,672
Furrial	99,3107	6,3101	56,469	12,368	1,6384	11,617

^a Error de la pesada en balanza analítica.

^b Error calculado por propagación.

10.3.- Fraccionamiento de las resinas I por medio de su adsorción en sílica gel.

Tabla 26. Datos para la determinación del porcentaje promedio peso/peso de las fracciones sobrenadantes y adsorbidas de resinas I en cada crudo.

Crudo	Peso resinas I en la solución ($\pm 0,1$ mg) ^a	Peso de sílica ($\pm 0,1$ mg) ^a	Peso de F _S RI ($\pm 0,1$ mg) ^a	Peso de F _{AD} RI ($\pm 0,1$ mg) ^a
Hamaca	285,9	204,4	155,5	64,2
	262,5	203,0	141,1	67,9
	289,4	203,8	169,5	67,0
Cerro Negro	291,2	207,6	183,7	52,4
	284,2	205,0	155,8	61,5
	268,7	203,2	143,3	64,7
Ceuta	285,9	208,9	171,0	55,9
	287,3	208,1	144,4	54,5
	278,8	208,6	167,8	60,3
Furrial	270,9	203,2	160,8	61,2
	238,9	200,0	147,2	57,7
	238,6	203,7	141,4	62,1

Crudo	% p/p de F _S RI ($\pm 0,1$) ^b	% p/p de F _{AD} RI ($\pm 0,1$) ^b	% p/p Promedio de F _S RI	% p/p Promedio de F _{AD} RI
Hamaca	54,4	22,5	$(55,6 \pm 2,1)^c$	$(23,8 \pm 1,5)^c$
	53,8	25,9		
	58,6	23,1		
Cerro Negro	63,1	18,0	$(57,1 \pm 4,3)$	$(21,2 \pm 2,5)$
	54,8	21,6		
	53,3	24,1		
Ceuta	59,8	19,6	$(56,8 \pm 4,6)$	$(20,1 \pm 1,1)$
	50,3	19,0		

	60,2	21,6		
	59,4	22,6		
Furrial	61,6	24,2	(60,1 ± 1,0)	(24,3 ± 1,4)
	59,3	26,0		

^a Error de la pesada en balanza analítica

^b Error calculado por propagación

^c Promedio y desviación estándar obtenido de las tres réplicas de cada crudo.

10.4.- Fraccionamiento de las resinas II por medio de su adsorción en sílica gel.

Tabla 27. Datos para la determinación del porcentaje promedio peso/peso de las fracciones sobrenadantes y adsorbidas de resinas II en cada crudo.

Crudo	Peso resinas II en la solución (±0,1 mg) ^a	Peso de sílica (±0,1 mg) ^a	Peso de F _S RII (±0,1 mg) ^a	Peso de F _{AD} RII (±0,1 mg) ^a
Hamaca	256,5	208,1	140,6	82,9
	292,7	216,7	168,5	85,1
	234,2	210,6	136,5	60,3
Cerro Negro	260,1	220,9	178,3	59,4
	267,1	216,8	187,9	58,0
	278,3	225,1	191,4	67,2
Ceuta	299,3	203,4	202,9	67,9
	265,3	226,1	169,7	74,6
	278,5	236,4	189,3	69,4
Furrial	294,1	207,8	199,8	69,2
	255,0	203,1	165,6	60,4
	267,1	223,7	189,3	65,1

Crudo	% p/p de F _S RII ($\pm 0,1$) ^b	% p/p de F _{AD} RII ($\pm 0,1$) ^b	% p/p Promedio de F _S RII	% p/p Promedio F _{AD} RII
Hamaca	54,8	32,3		
	57,6	29,1	(56,9 $\pm$ 1,9) ^c	(29,0 $\pm$ 3,3) ^c
	58,3	25,7		
Cerro Negro	68,6	22,8		
	70,3	21,7	(69,2 $\pm$ 0,9)	(22,9 $\pm$ 1,2)
	68,8	24,2		
Ceuta	67,8	22,7		
	64,0	28,1	(66,6 $\pm$ 2,2)	(25,0 $\pm$ 2,8)
	67,9	24,1		
Furrial	67,9	23,5		
	64,9	23,7	(67,9 $\pm$ 3,0)	(23,9 $\pm$ 0,5)
	70,9	24,4		

^a Error de la pesada en balanza analítica.

^b Error calculado por propagación

^c Promedio y desviación estándar obtenido de las tres réplicas de cada crudo.

10.5.- Osmometría de Presión de Vapor

A continuación se presentan las representaciones gráficas construidas a partir de las señales de ΔV corregidas de Bencilo y las muestras de fracciones de resina en o-diclorobenceno y sus respectivas concentraciones.

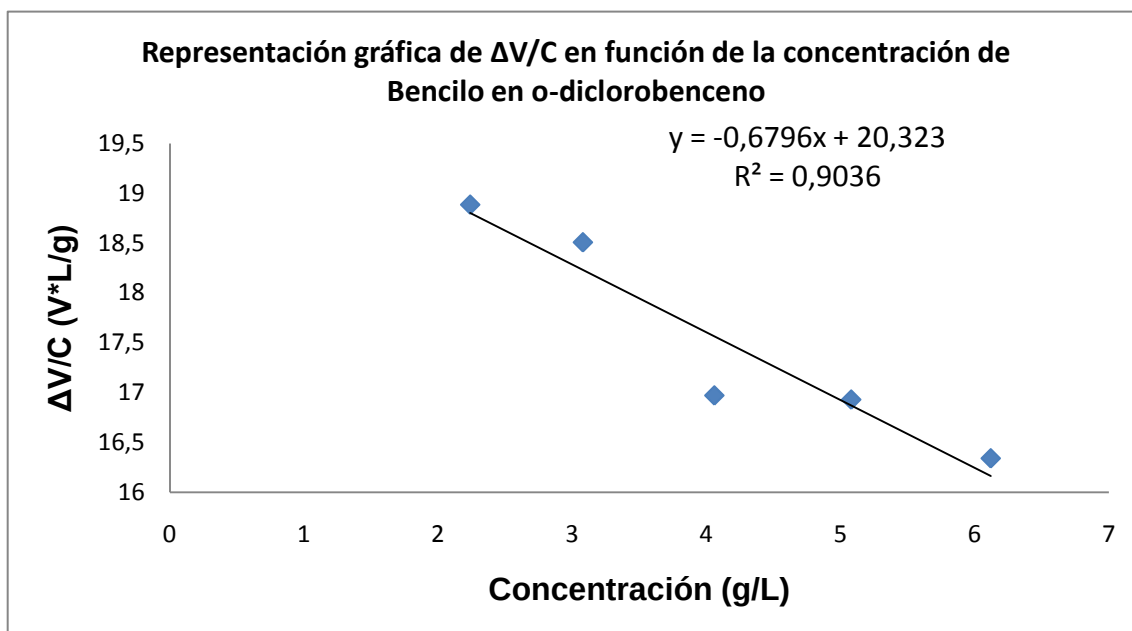


Figura 39. Curva de calibración con Bencilo.

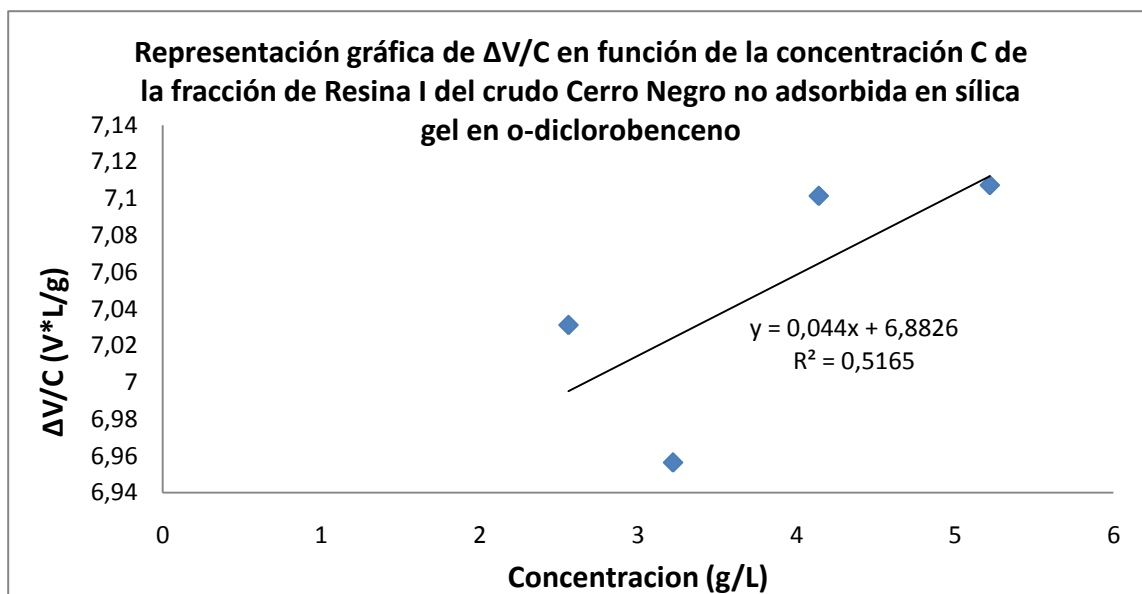


Figura 40. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina I del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.

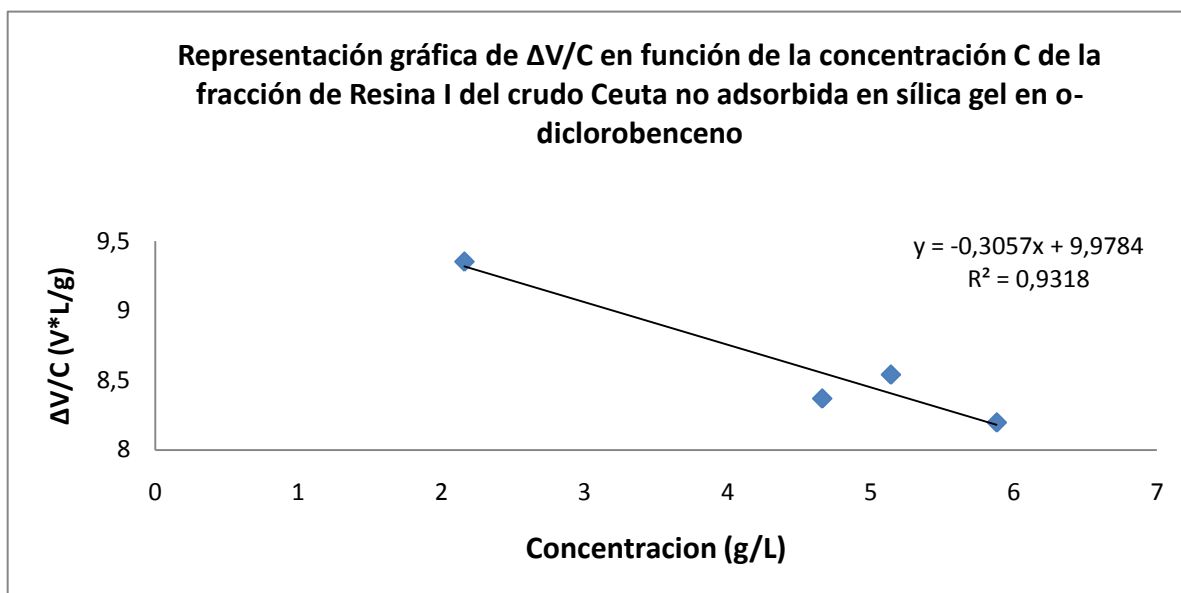


Figura 41. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina I del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.

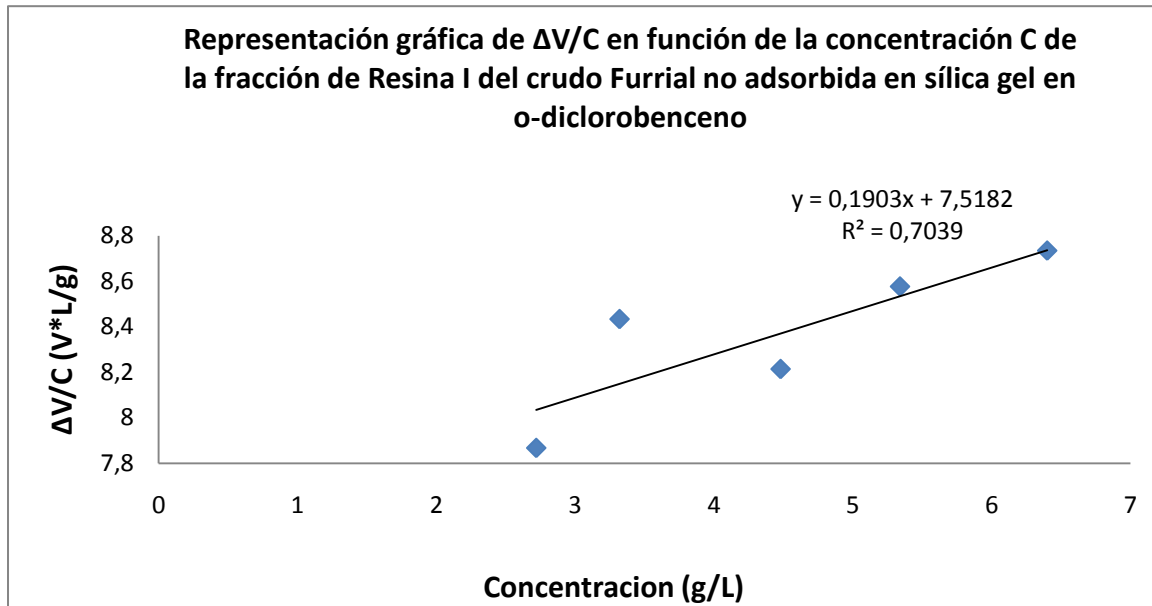


Figura 42. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina I del crudo Furrial en o-diclorobenceno.

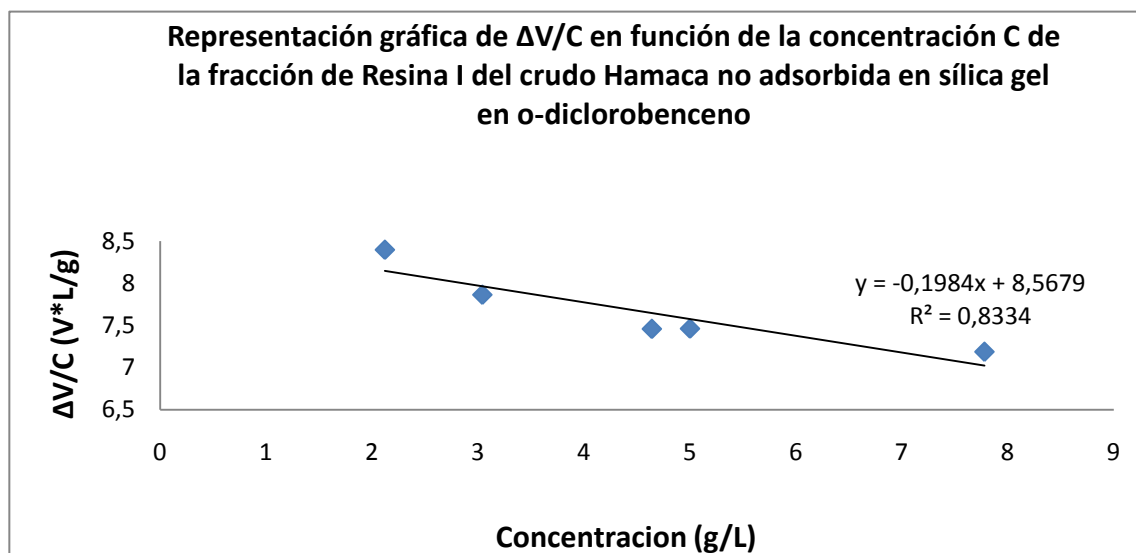


Figura 43. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina I del crudo Hamaca en o-diclorobenceno.

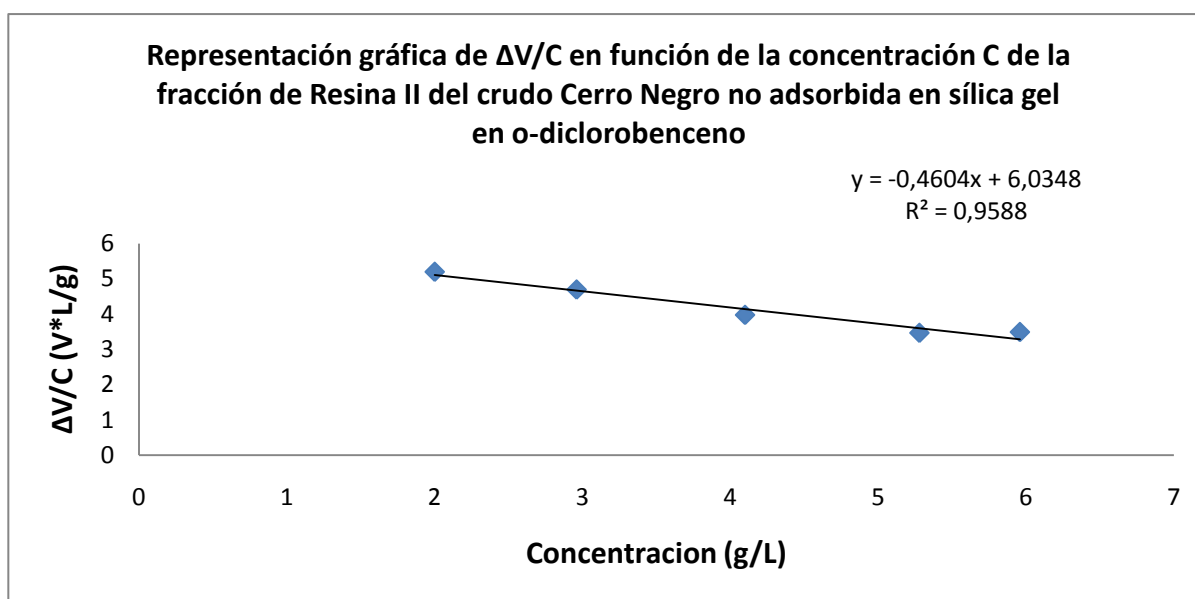


Figura 44. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.

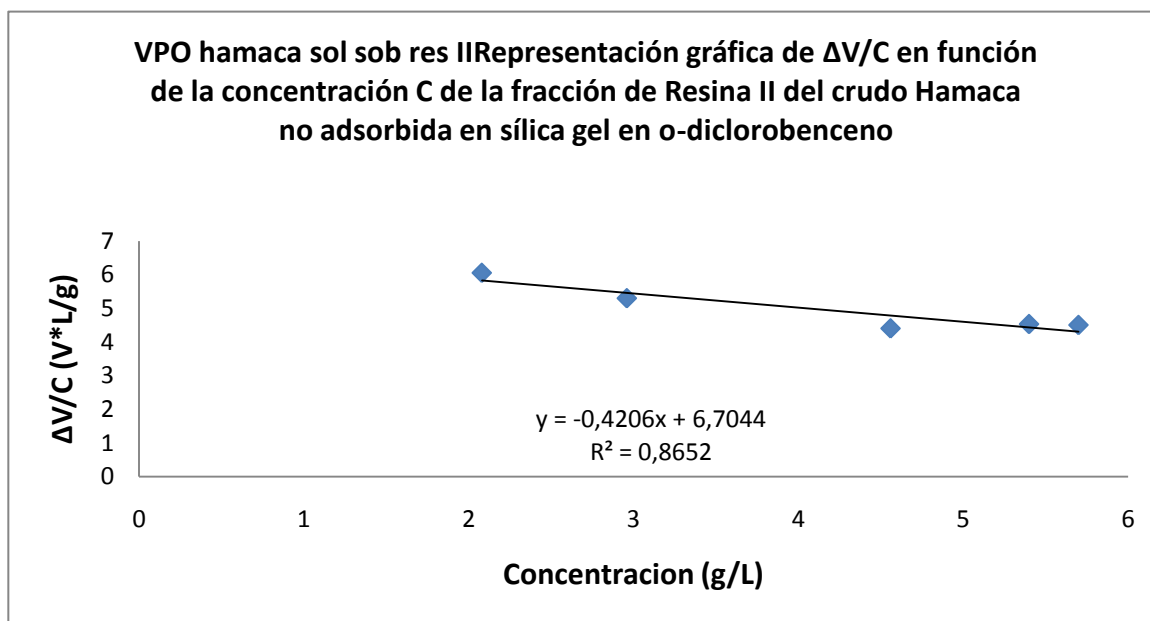


Figura 45. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II en o-diclorobenceno.

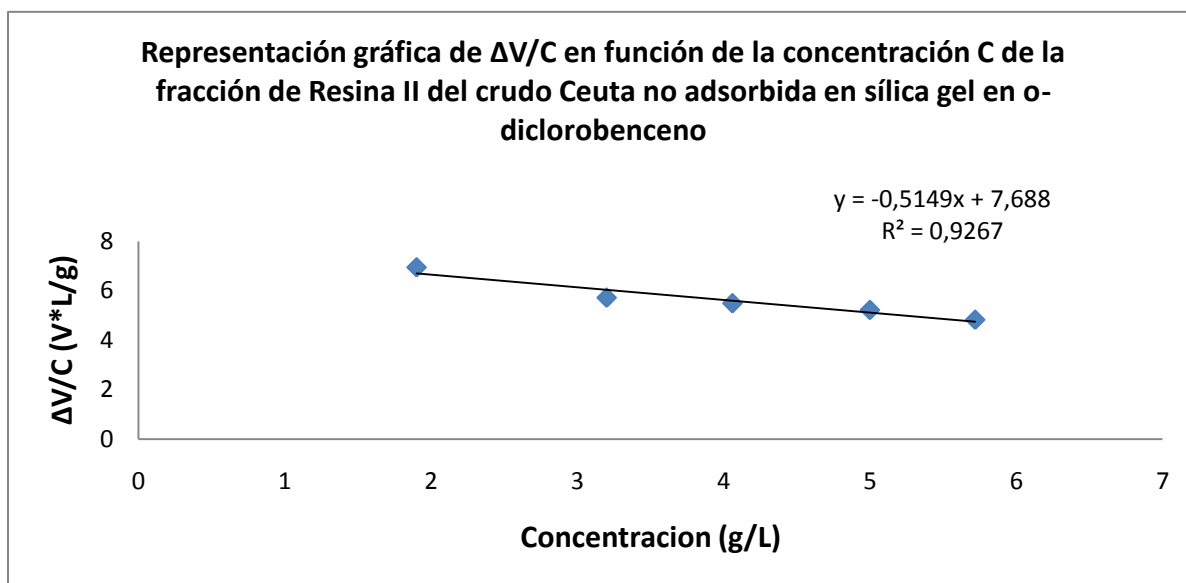


Figura 46. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.

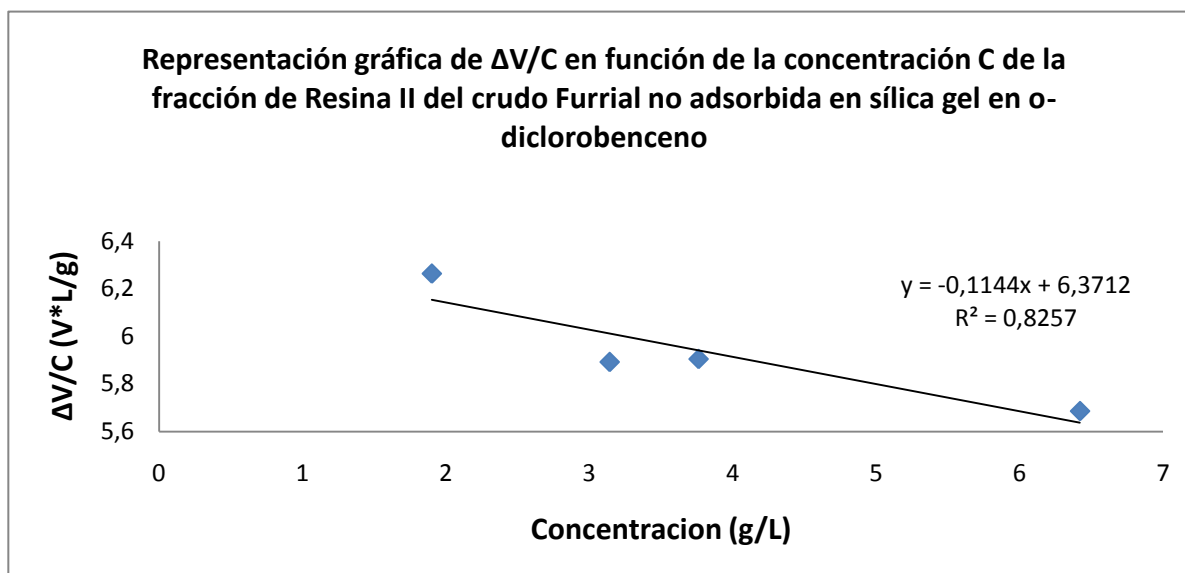


Figura 47. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción sobrenadante de resina II del crudo Furrial en o-diclorobenceno.

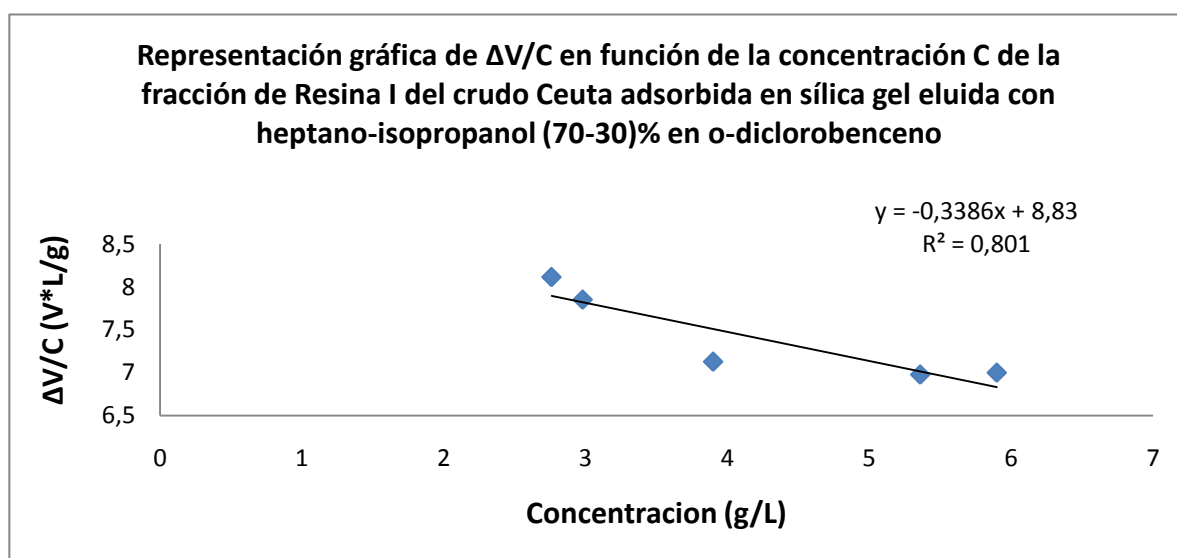


Figura 48. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) de resina I del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.

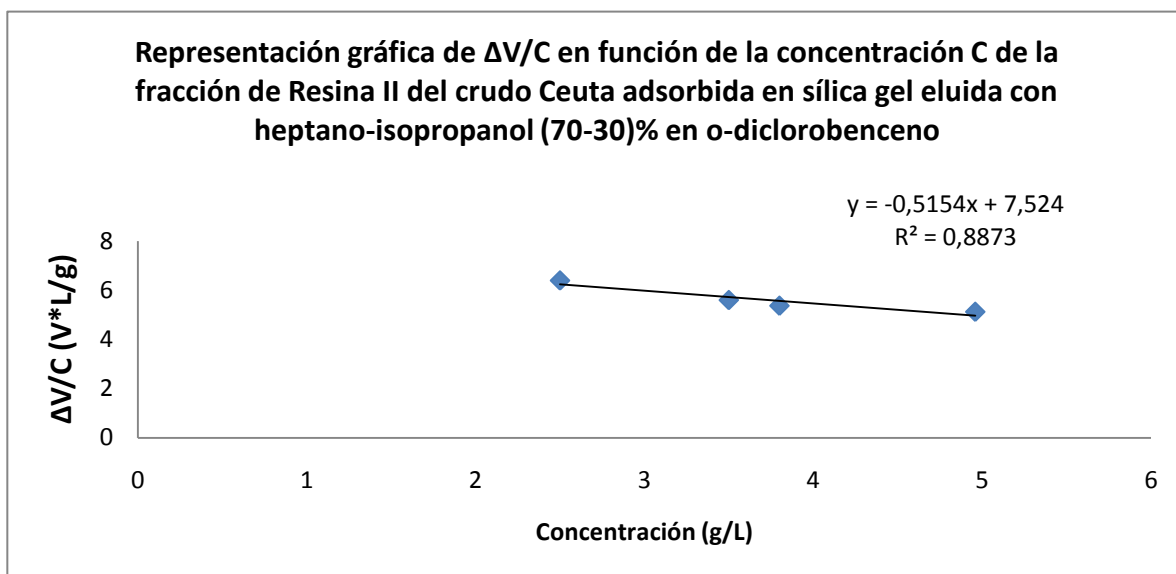


Figura 49. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la fracción eluida con heptano-isopropanol (70-30) de resina II del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.

10.6.- Pruebas Estadísticas.

Ecuaciones utilizadas para la realización de las pruebas estadísticas F y t:

$$S = \sqrt{\frac{(Na-1)Sa^2 + (Nb-1)Sb^2}{(Na+Nb-2)}} \quad t = \frac{|xa-xb|}{s\sqrt{\left(\frac{1}{Na}\right) + \left(\frac{1}{Nb}\right)}}$$

10.7.- Análisis Elemental. Relación H/C y Factor de Aromaticidad.

Ecuación mediante la cual se realizaron las conversiones de porcentajes de carbono e hidrógeno a la relación H/C

$$\text{Relación } \frac{H}{C} = \frac{\frac{\%H}{PmH}}{\frac{\%C}{PmC}}$$

Donde, %H: porcentaje de hidrógeno obtenido a partir del análisis elemental.

%C: porcentaje de carbono obtenido a partir del análisis elemental.

PmH: masa atómica de hidrógeno

PmC: masa atómica de carbono

Ecuación mediante la cual se calcularon los factores de aromaticidad.

$$Fa = 1,132 - \left(0,560 * \frac{H}{C} \right)$$

10.8.- Análisis cuantitativo de Infrarrojo

Para el cálculo de los índices utilizados en el análisis cuantitativo se utilizaron las siguientes fórmulas:

$$\text{Índice de Aromaticidad} = \frac{A_{1603} + A_{869-747}}{\Sigma A}$$

$$\text{Índice de Alifáticos} = \frac{A_{1465} + A_{1377}}{\Sigma A}$$

$$\text{Índice de Ramificaciones} = \frac{A_{1377}}{(A_{1465} + A_{1377})}$$

$$\text{Índice del carbonilo} = \frac{A_{1705}}{\Sigma A}$$

$$\text{Índice del sulfóxido} = \frac{A_{1031}}{\Sigma A}$$

$$\text{Área total } \Sigma A = A_{1700} + A_{1603} + A_{1465} + A_{1377} + A_{1031} + A_{869-747} + A_{(2954-2926-2850)}$$

11.- ANEXOS

11.1.- Espectros de Infrarrojo

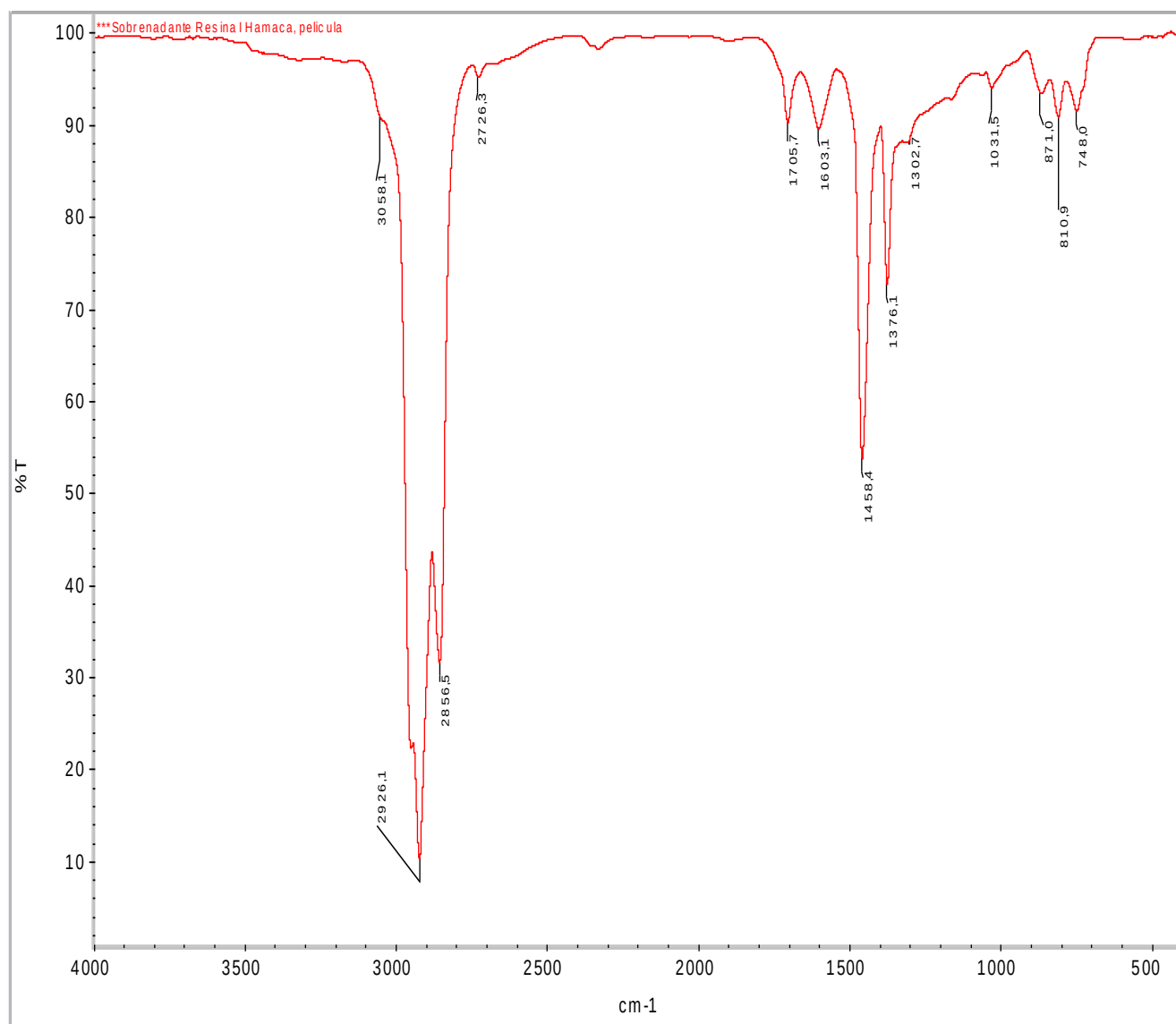


Figura 50. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Hamaca.

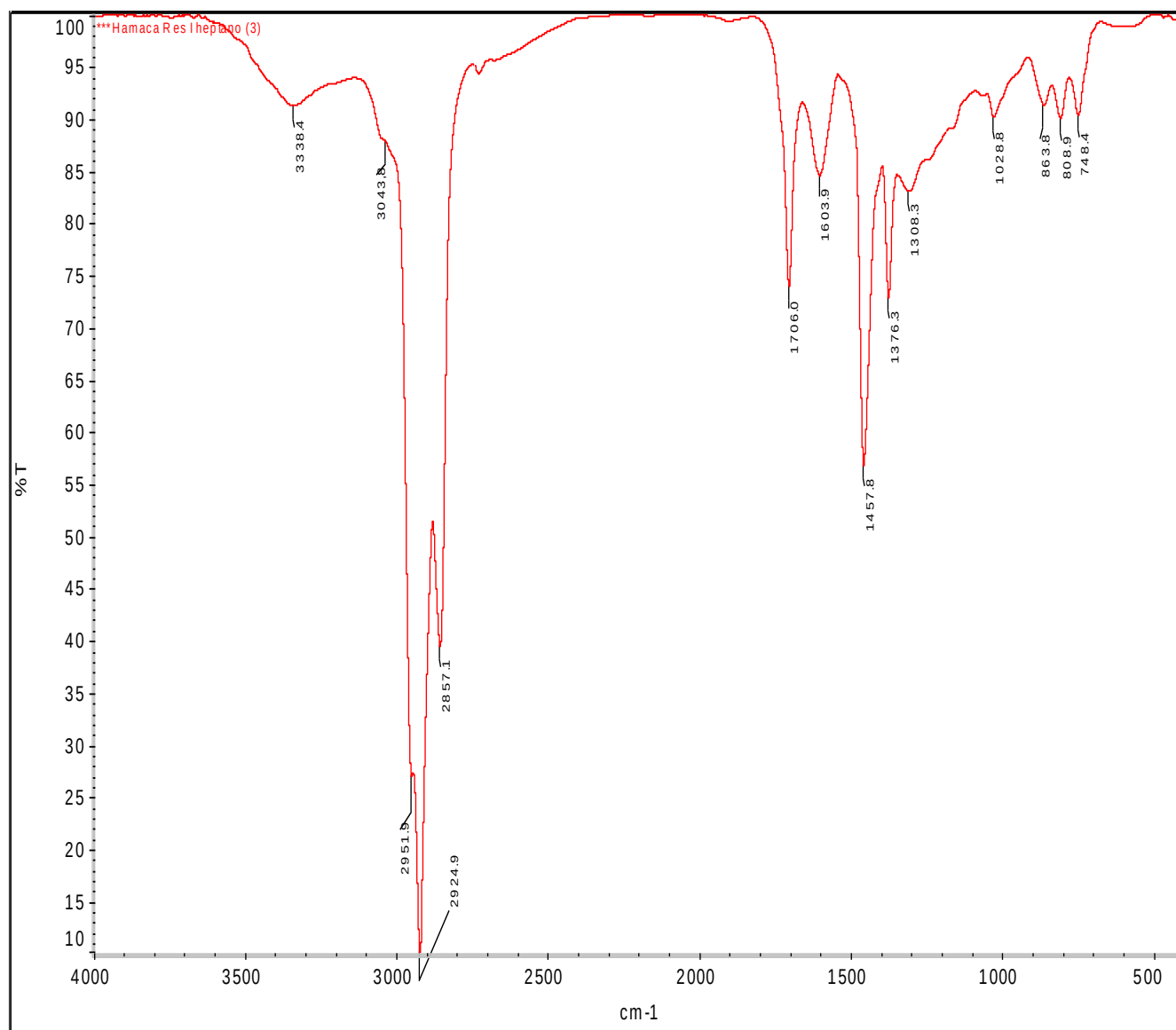


Figura 51. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Hamaca.

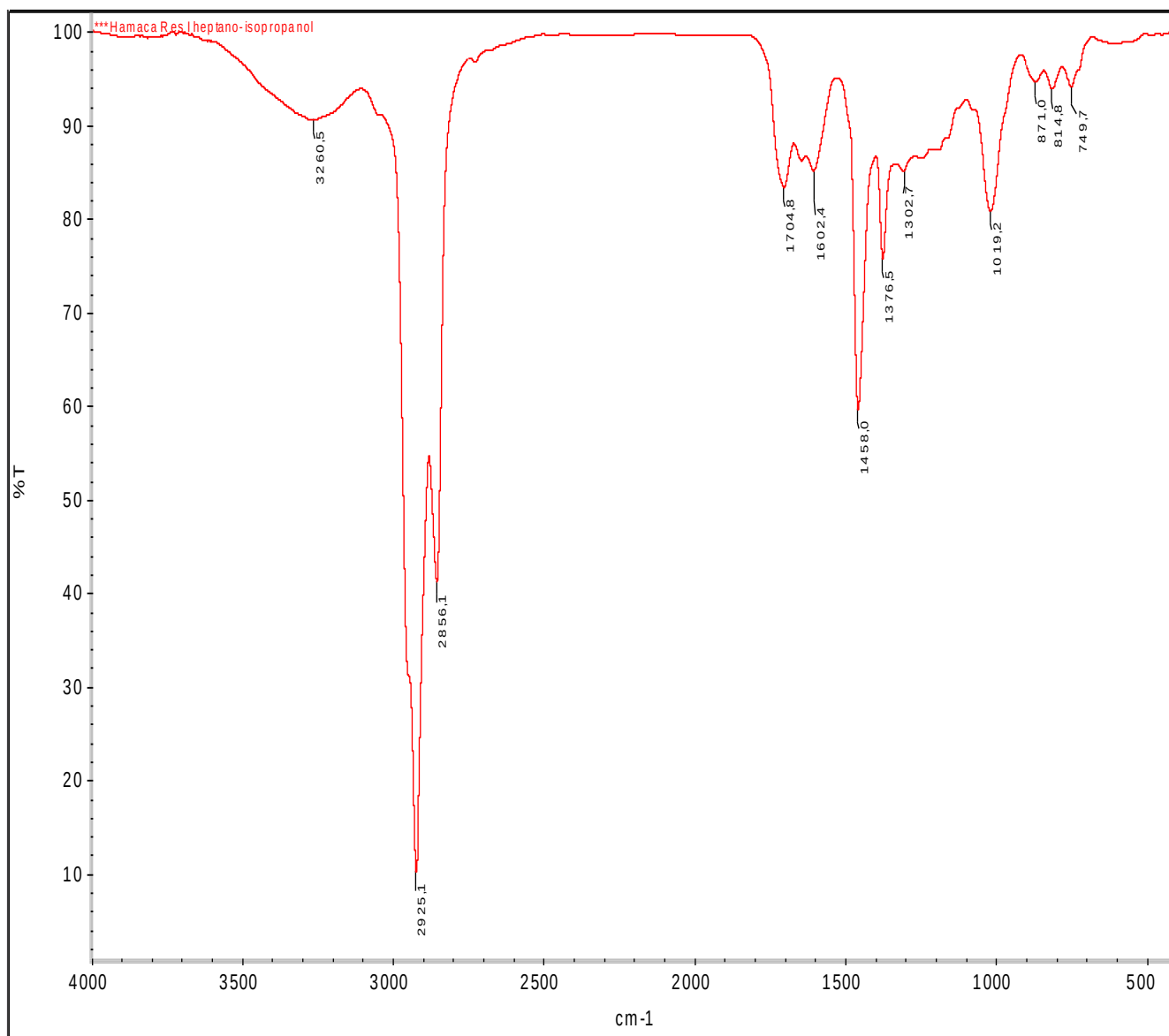


Figura 52. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas I del crudo Hamaca.

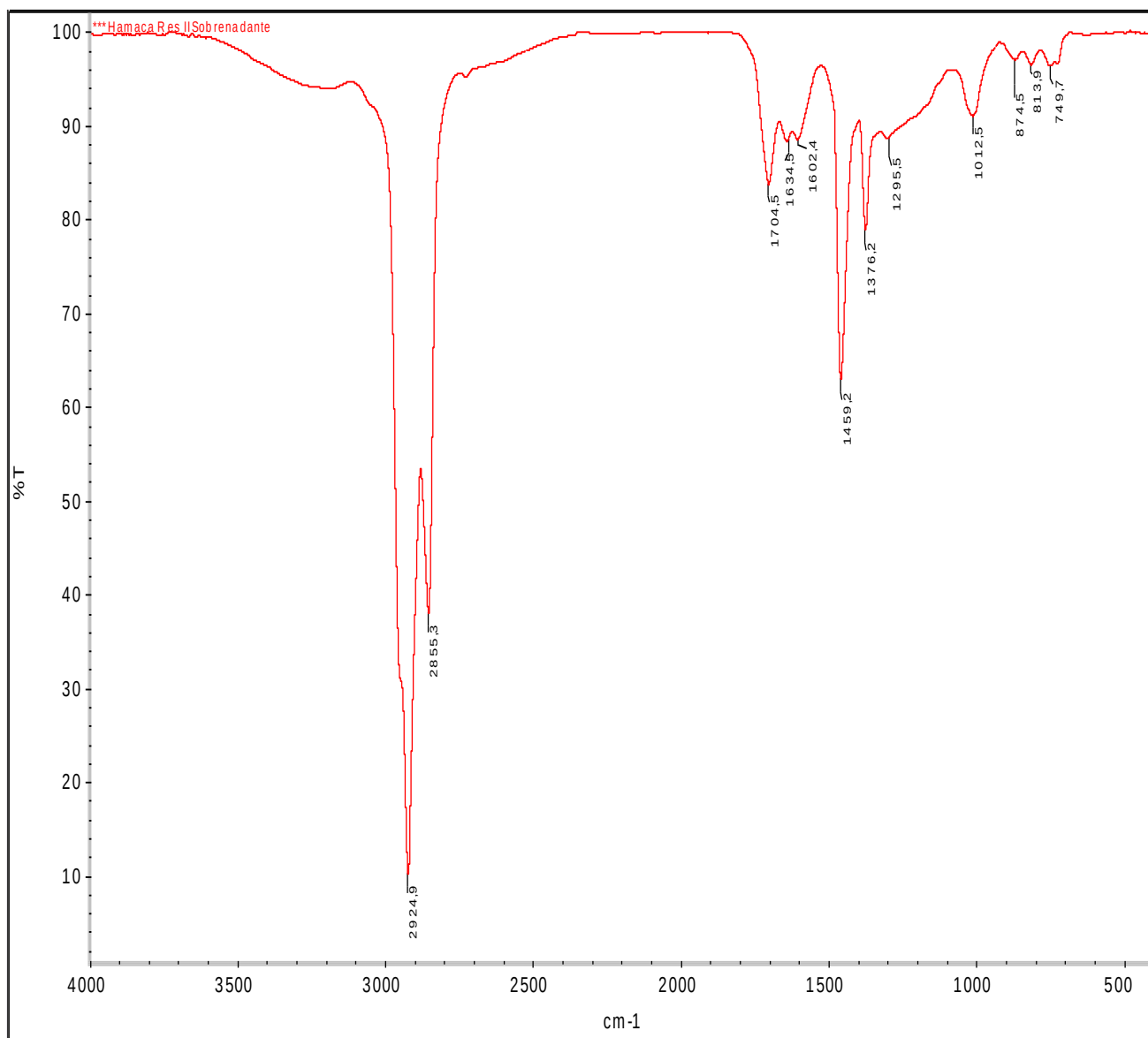


Figura 53. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Hamaca.

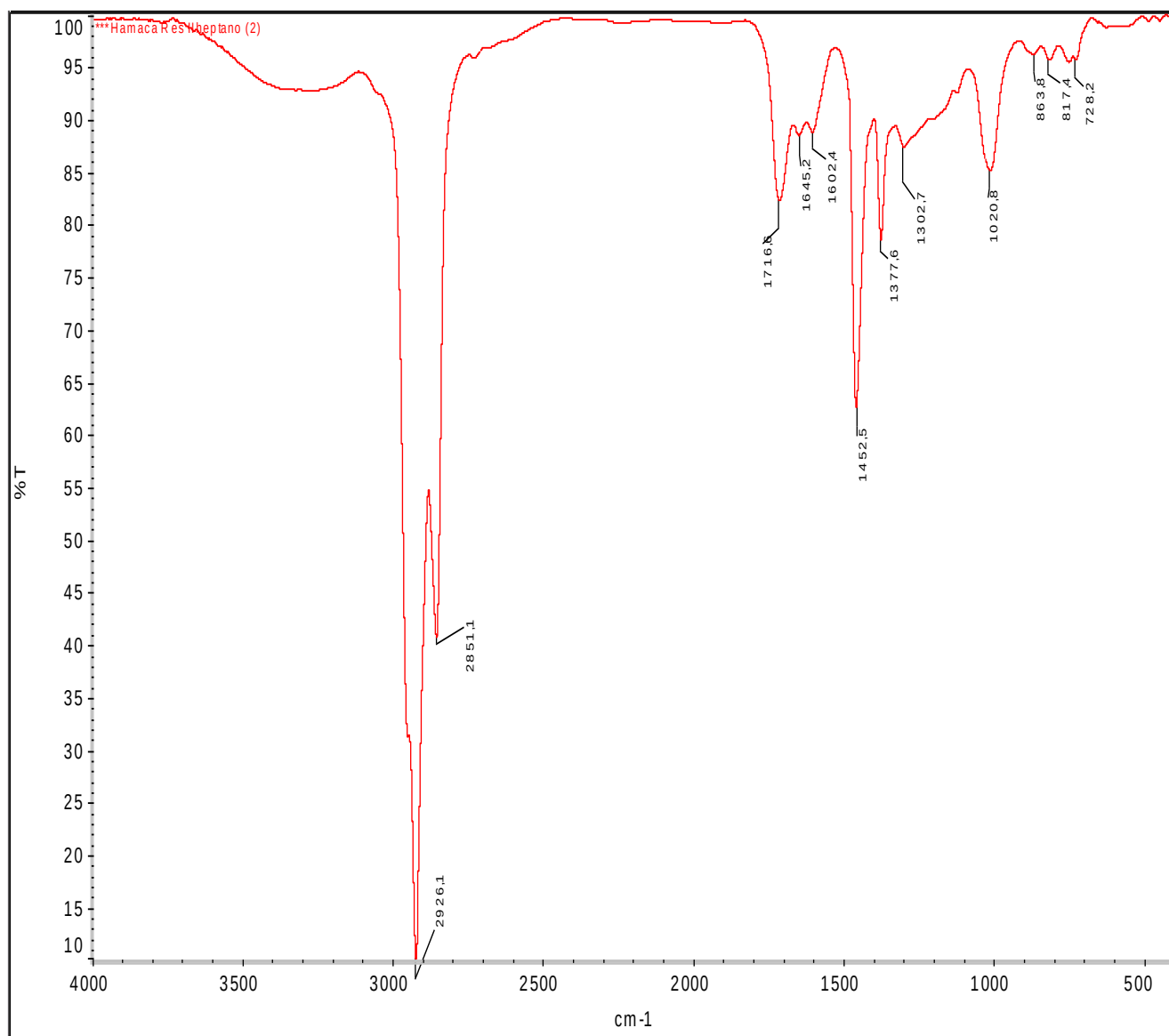


Figura 54. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Hamaca.

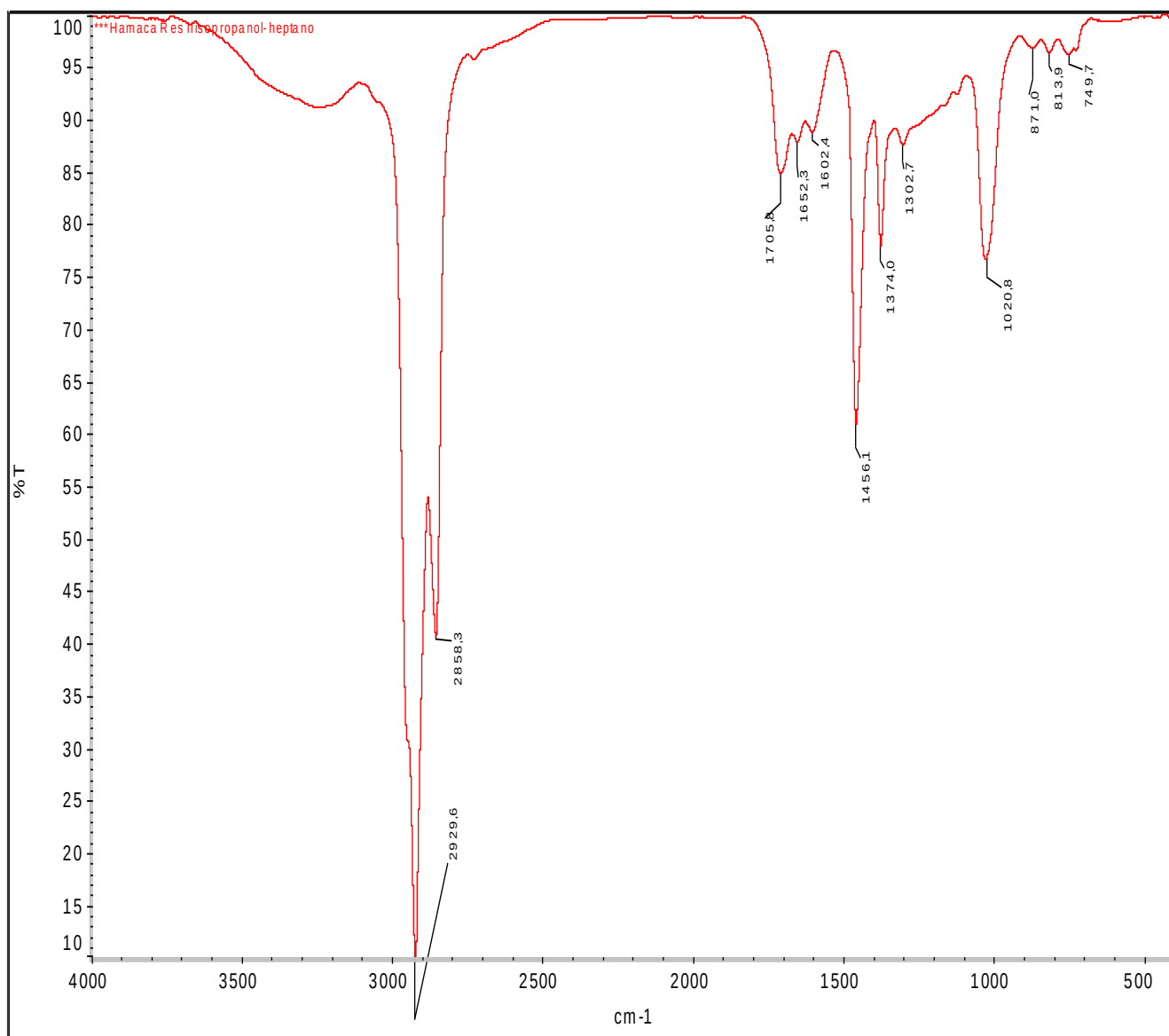


Figura 55. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas II del crudo Hamaca.

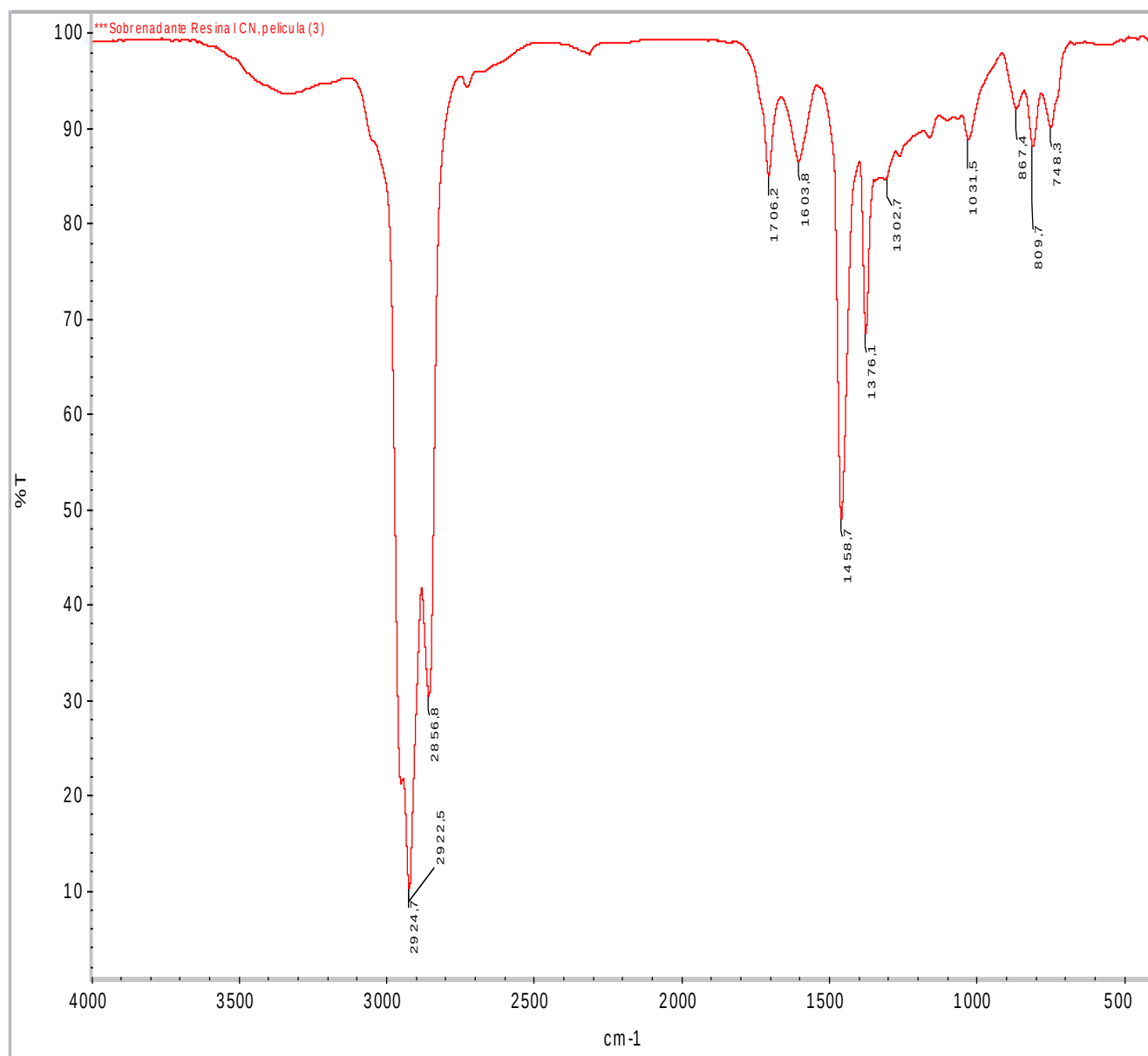


Figura 56. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Cerro Negro.

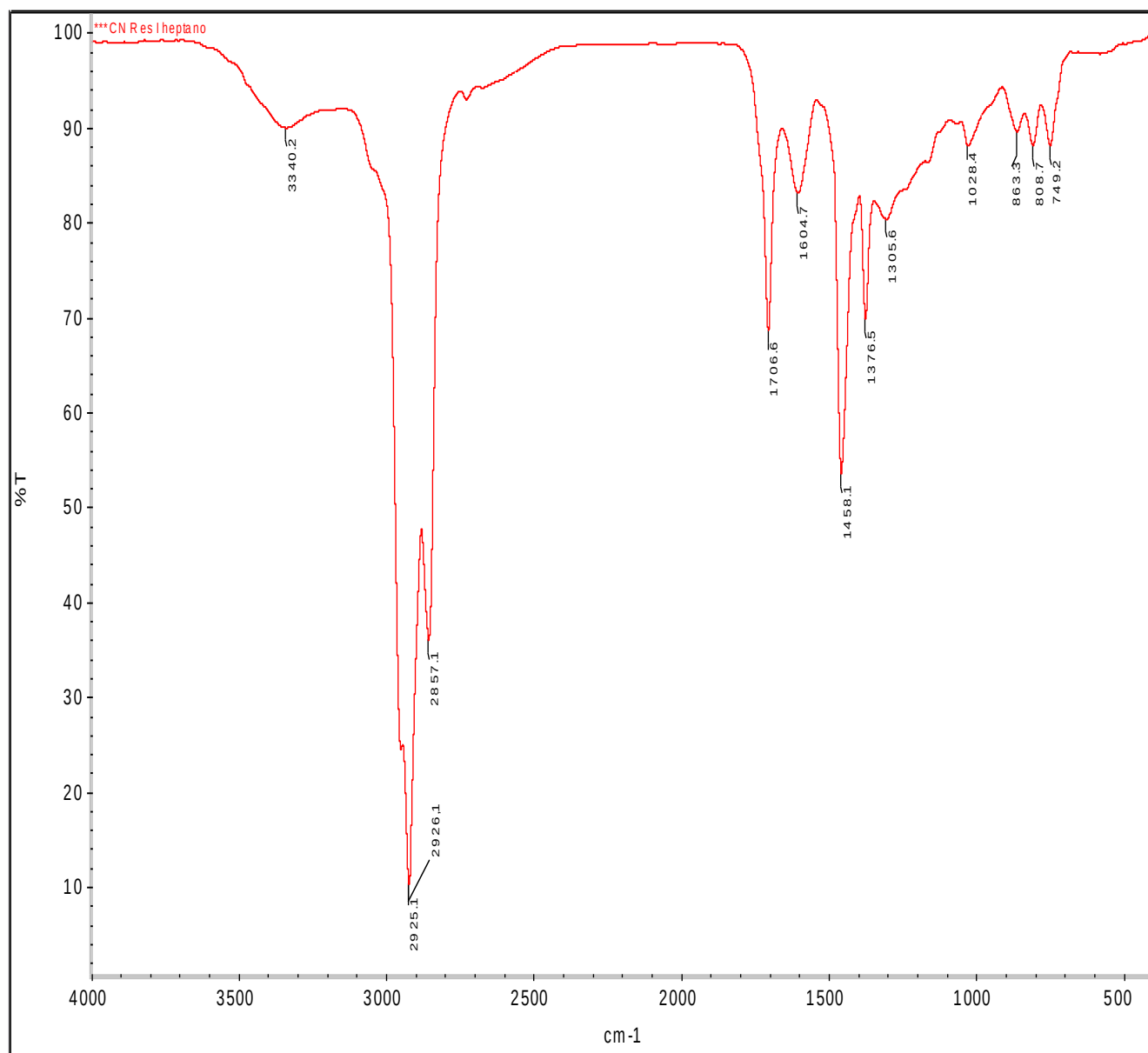


Figura 57. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Cerro Negro.

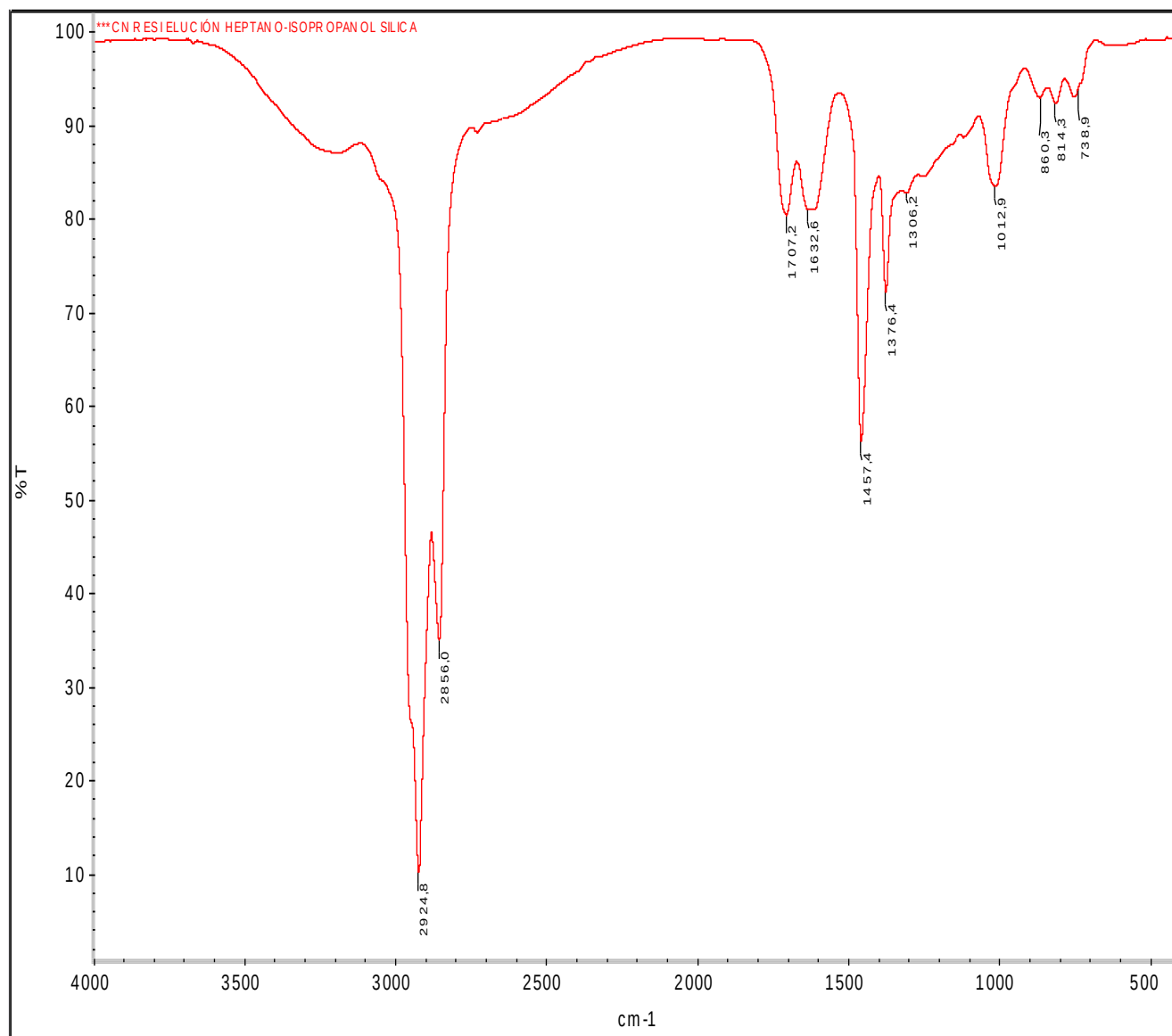


Figura 58. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas I del crudo Cerro Negro.

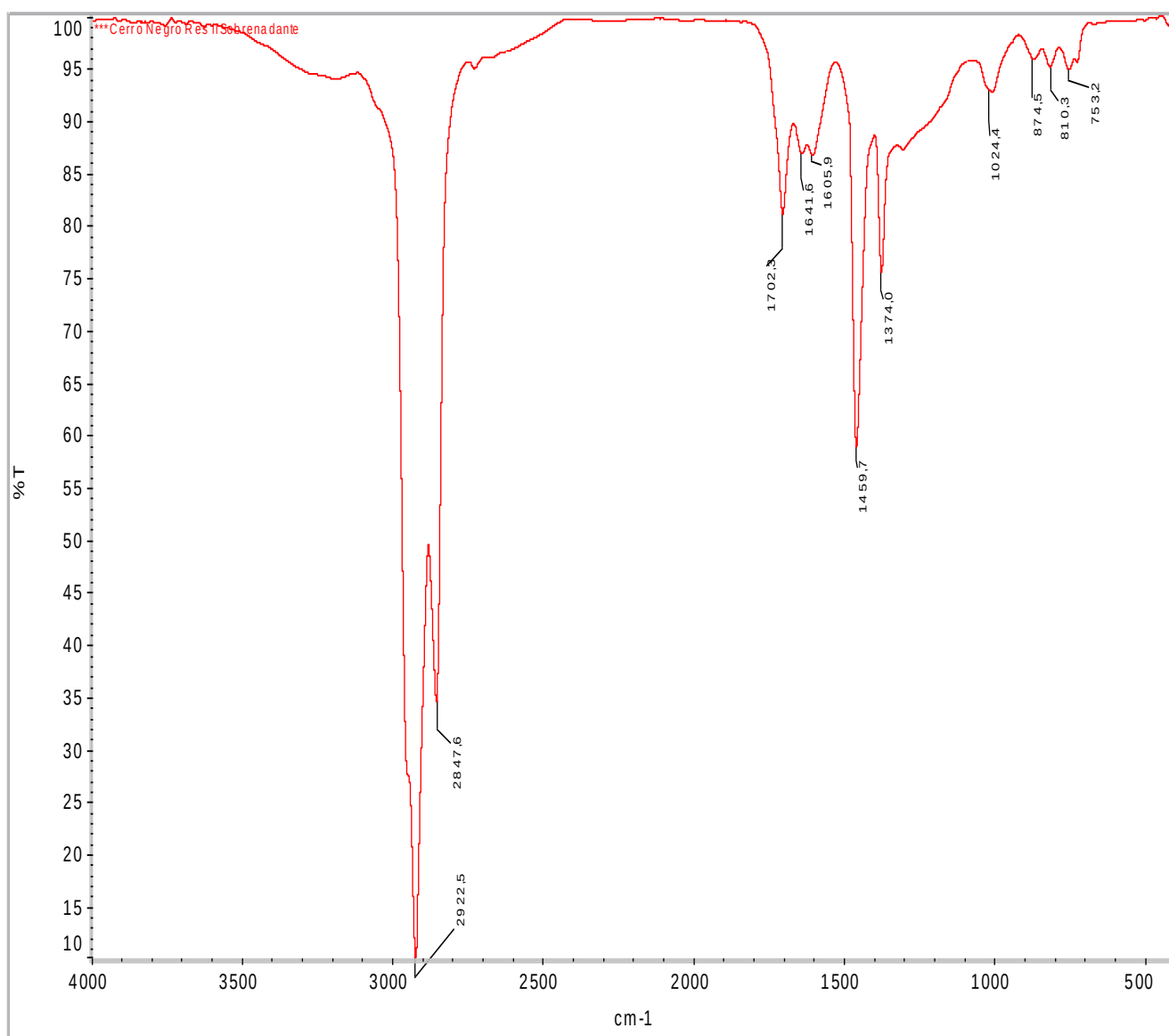


Figura 59. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Cerro Negro.

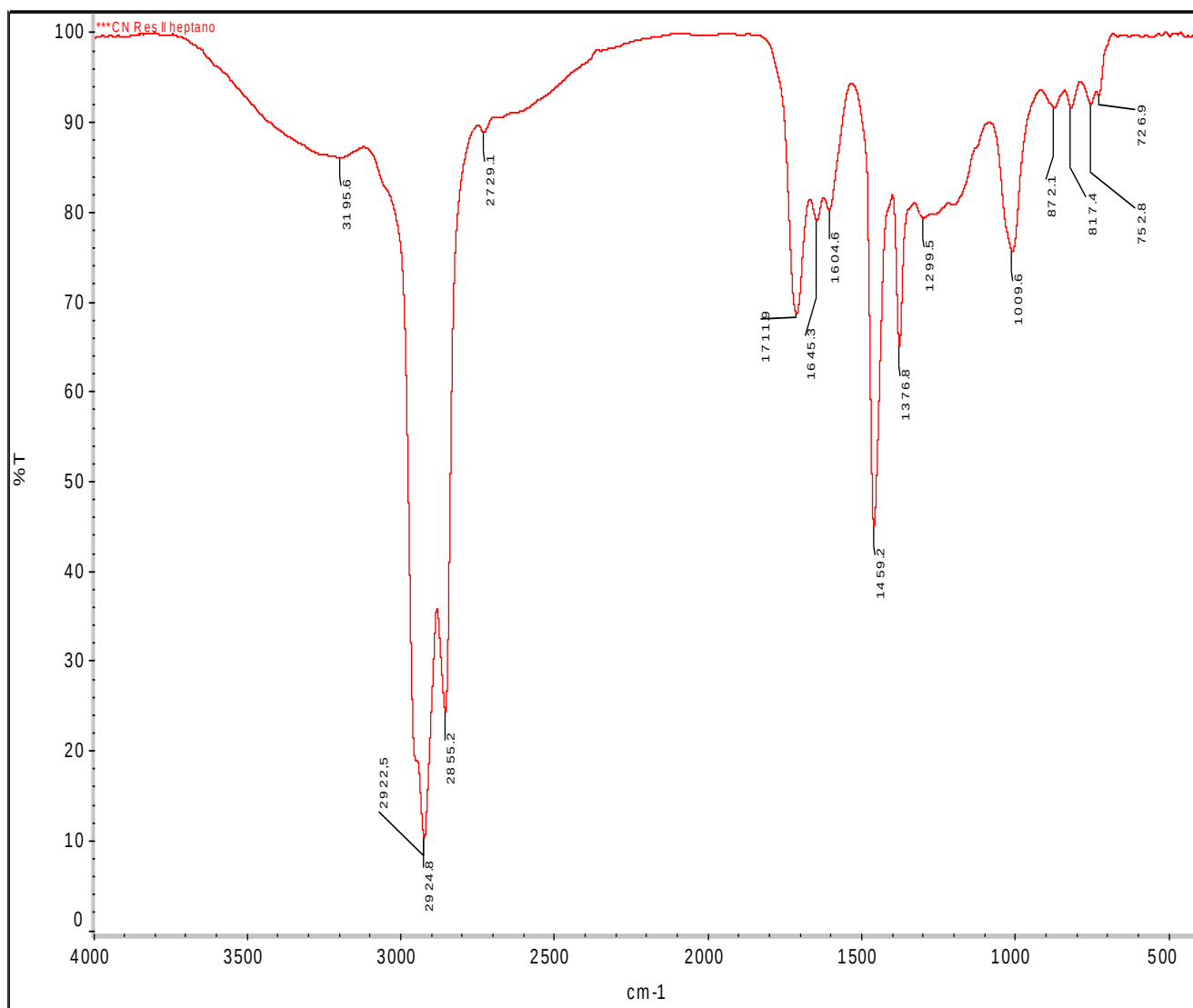


Figura 60. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Cerro Negro.

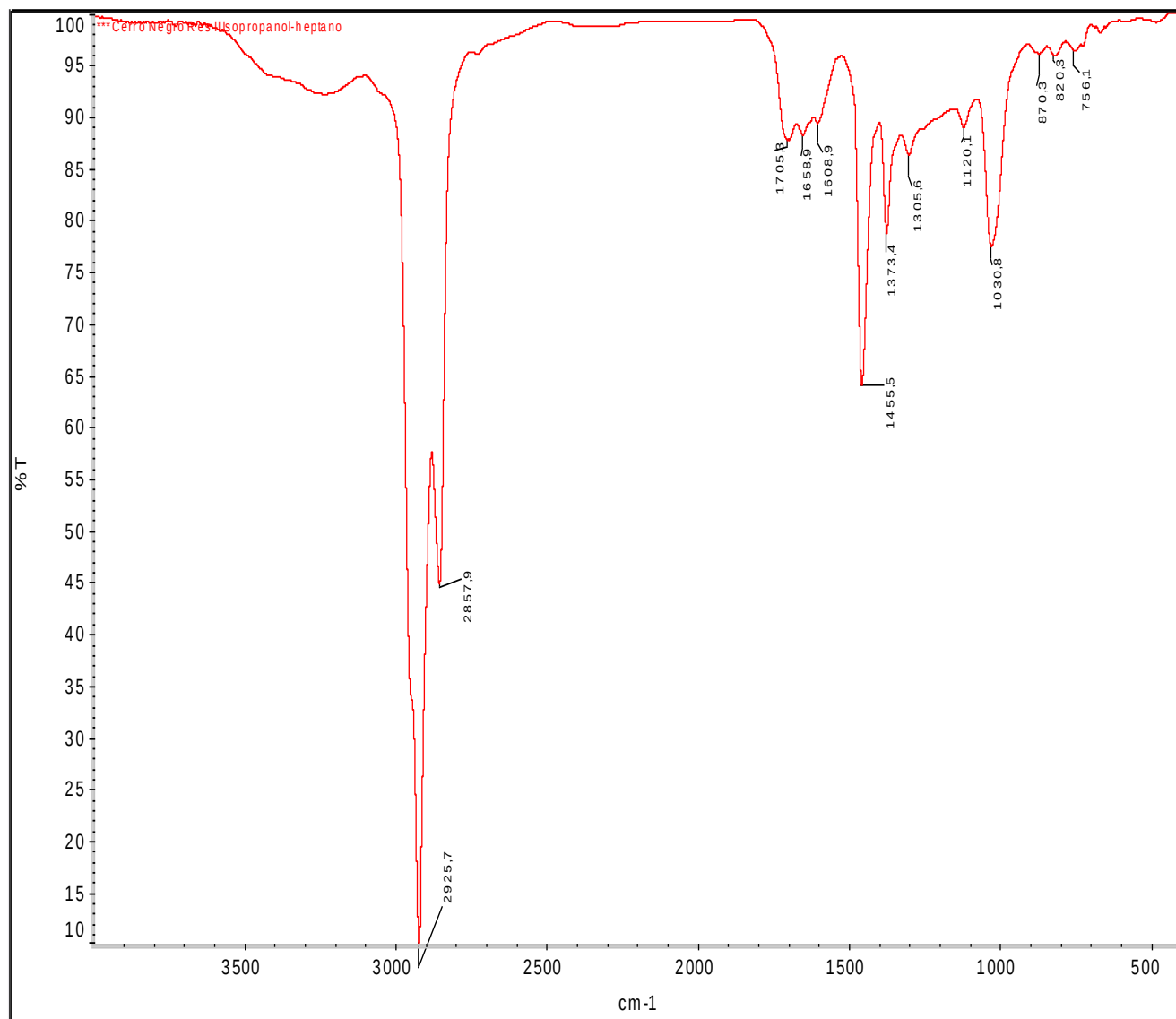


Figura 61. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas II del crudo Cerro Negro.

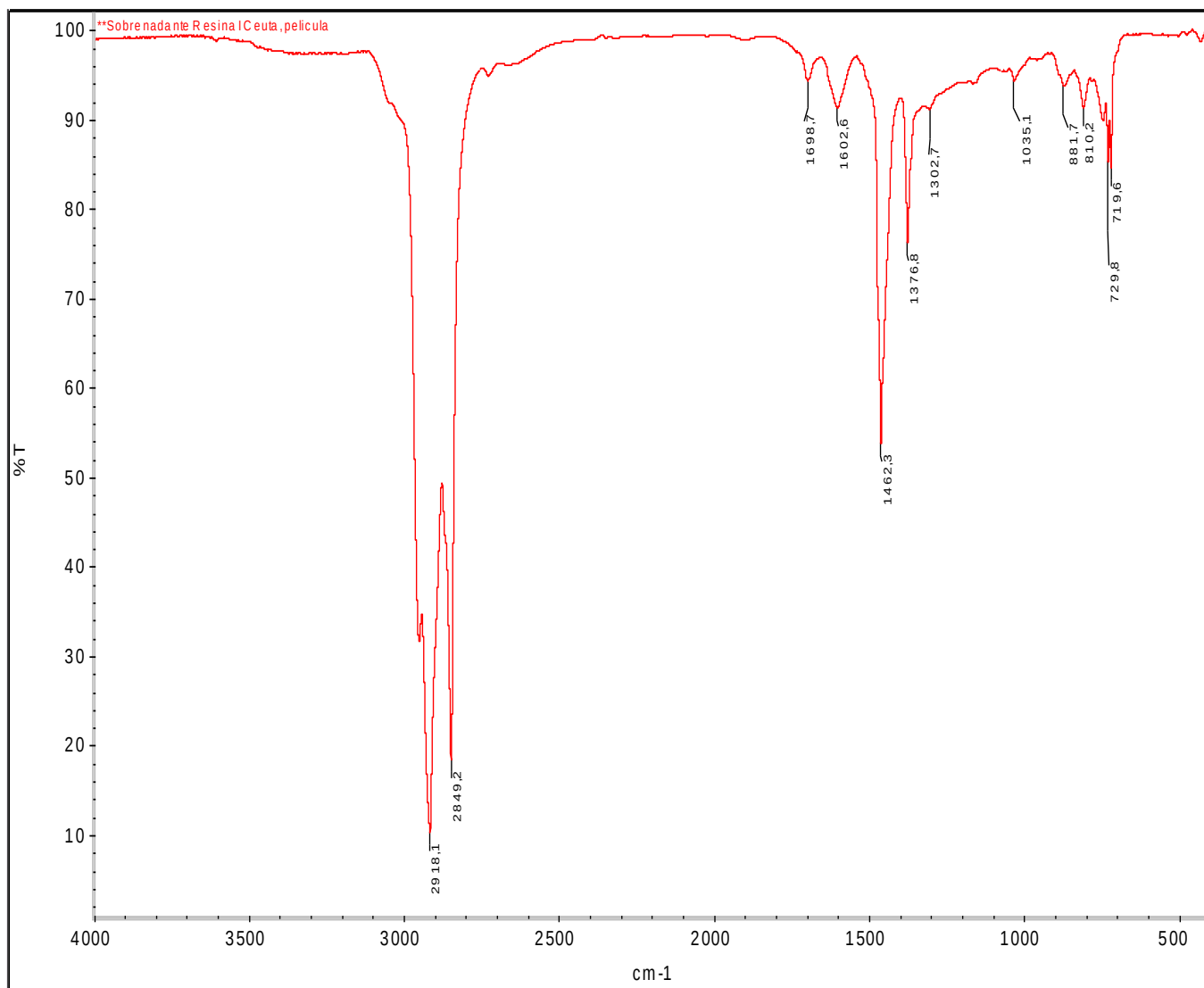


Figura 62. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Ceuta

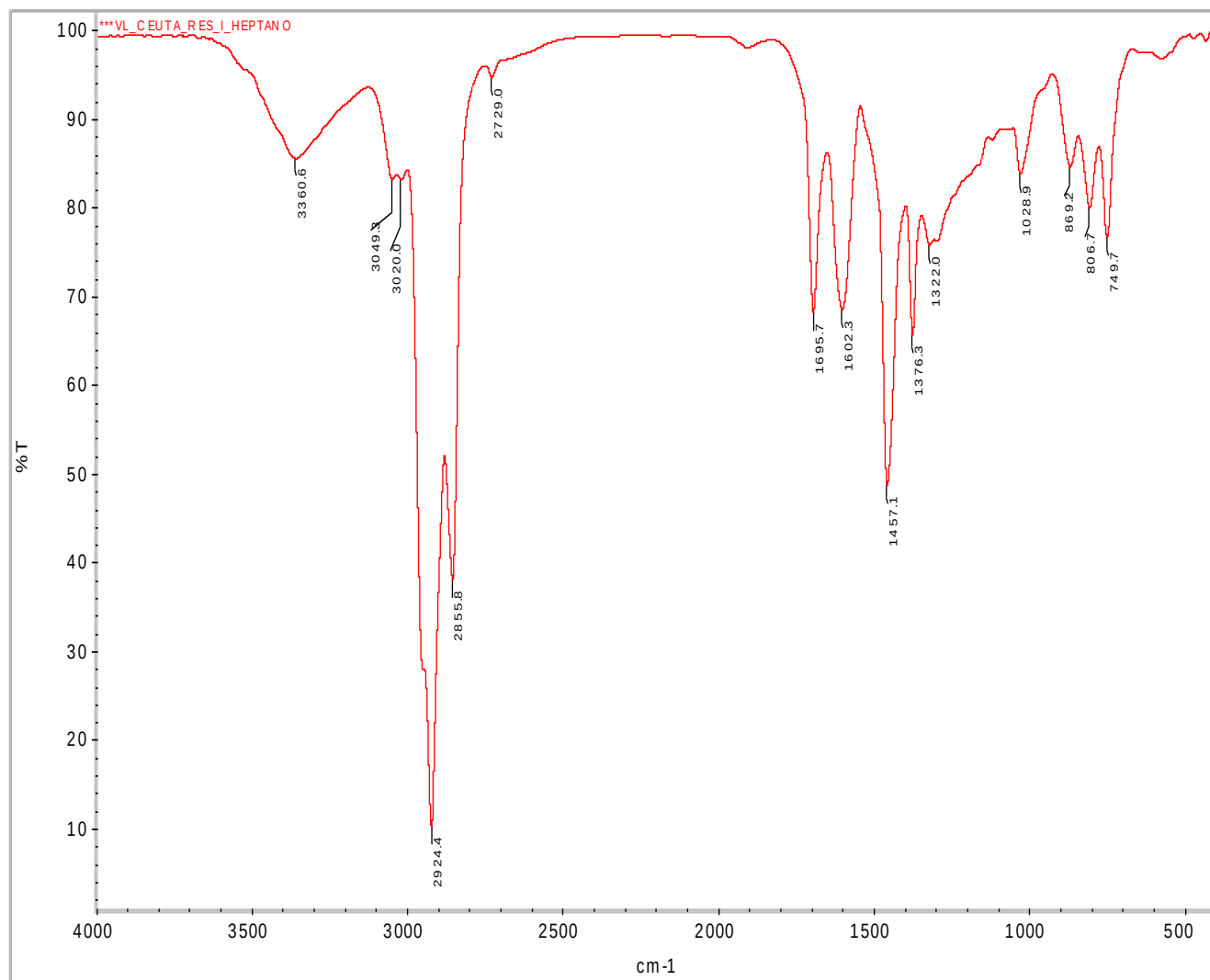


Figura 63. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Ceuta

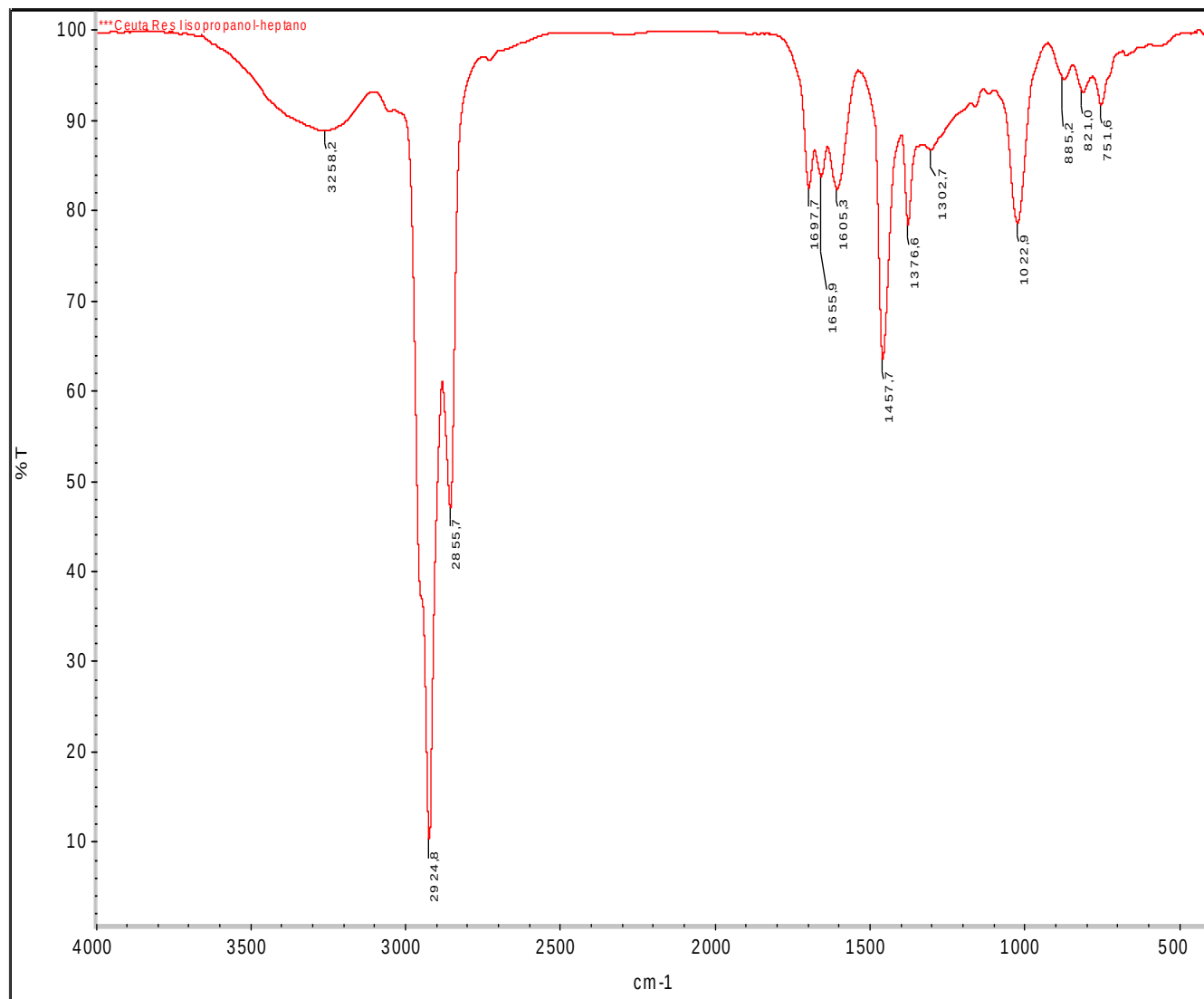


Figura 64. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas I del crudo Ceuta

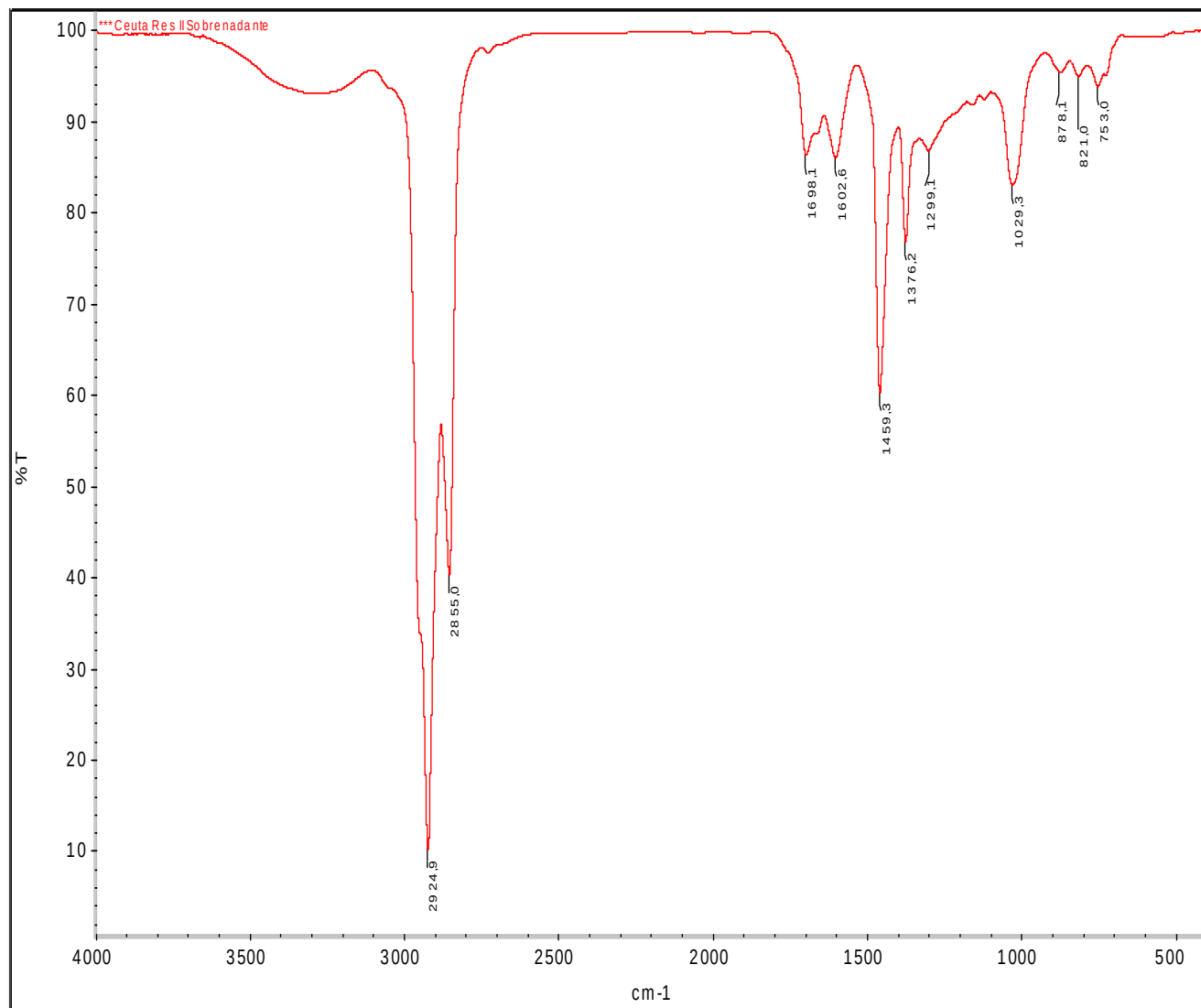


Figura 65. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Ceuta

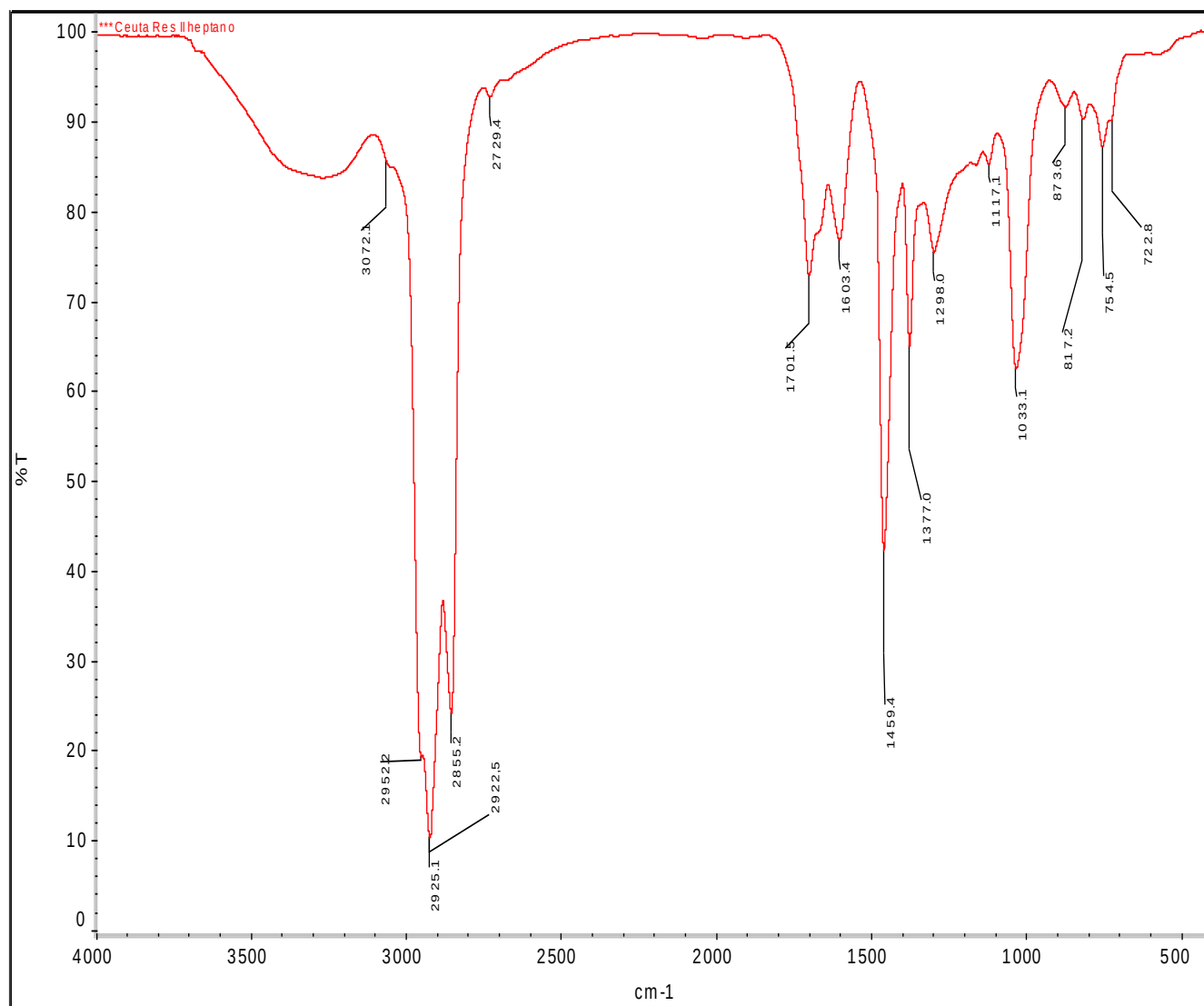


Figura 66. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Ceuta

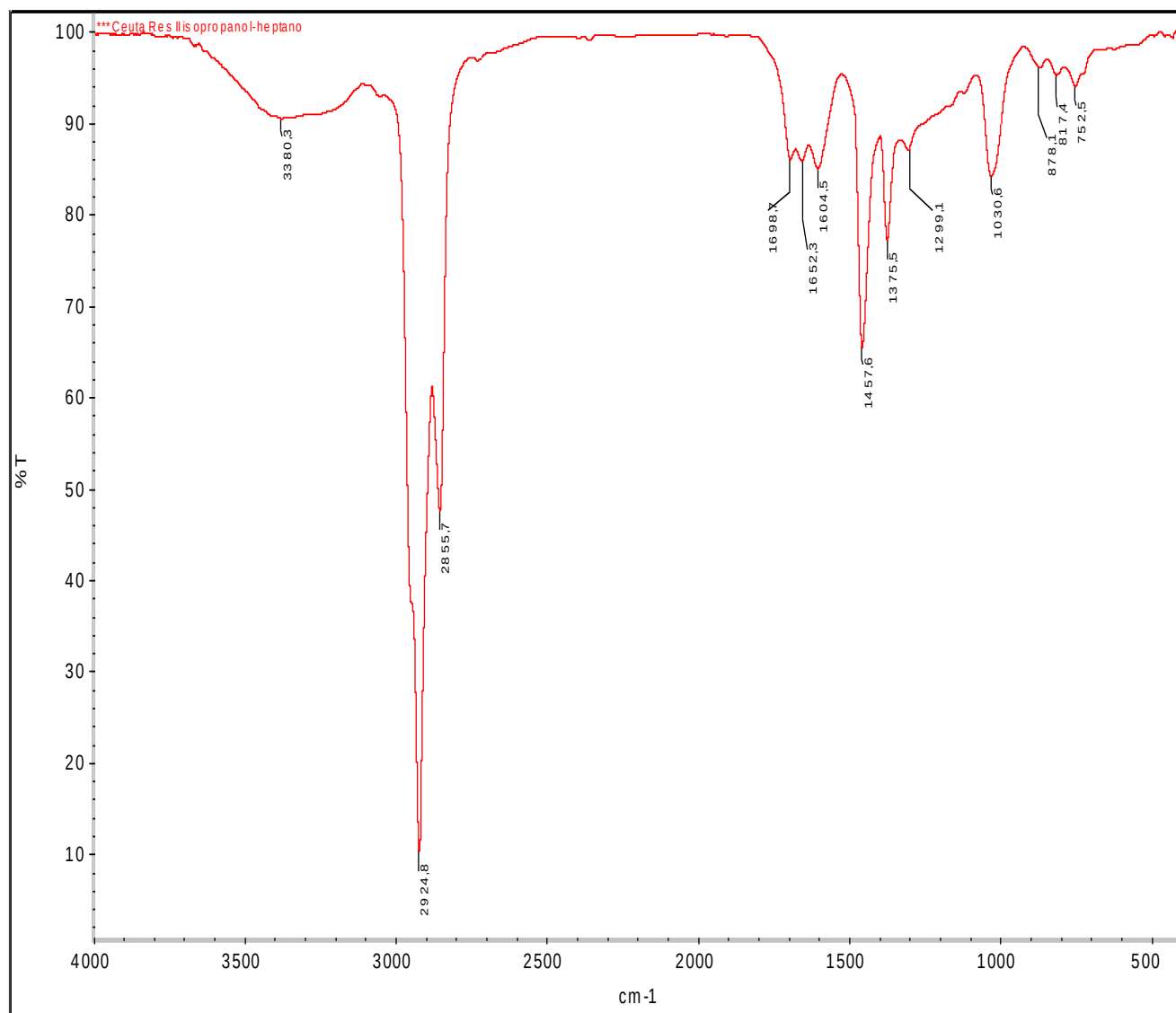


Figura 67. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas II del crudo Ceuta

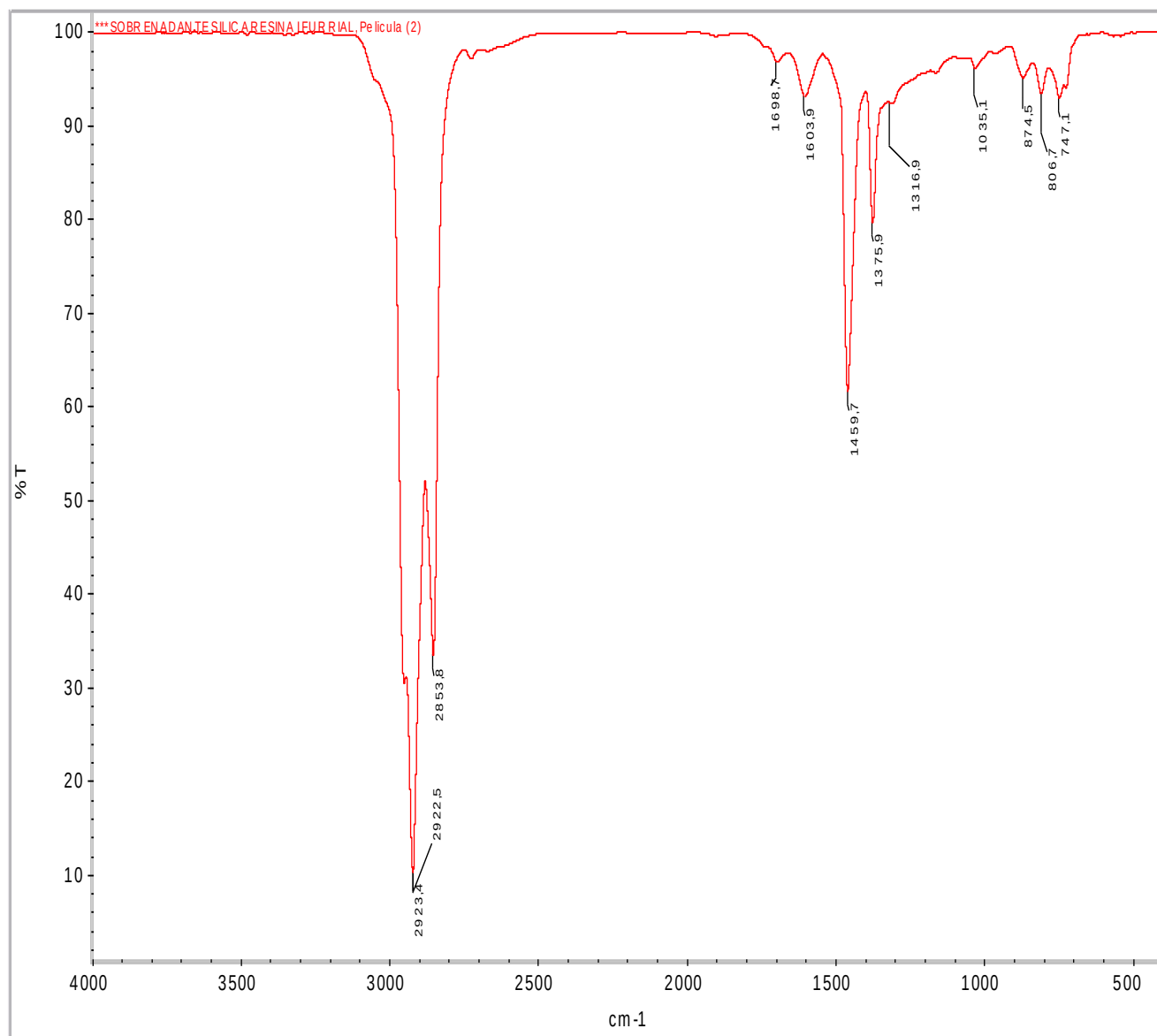


Figura 68. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas I del crudo Furrial.

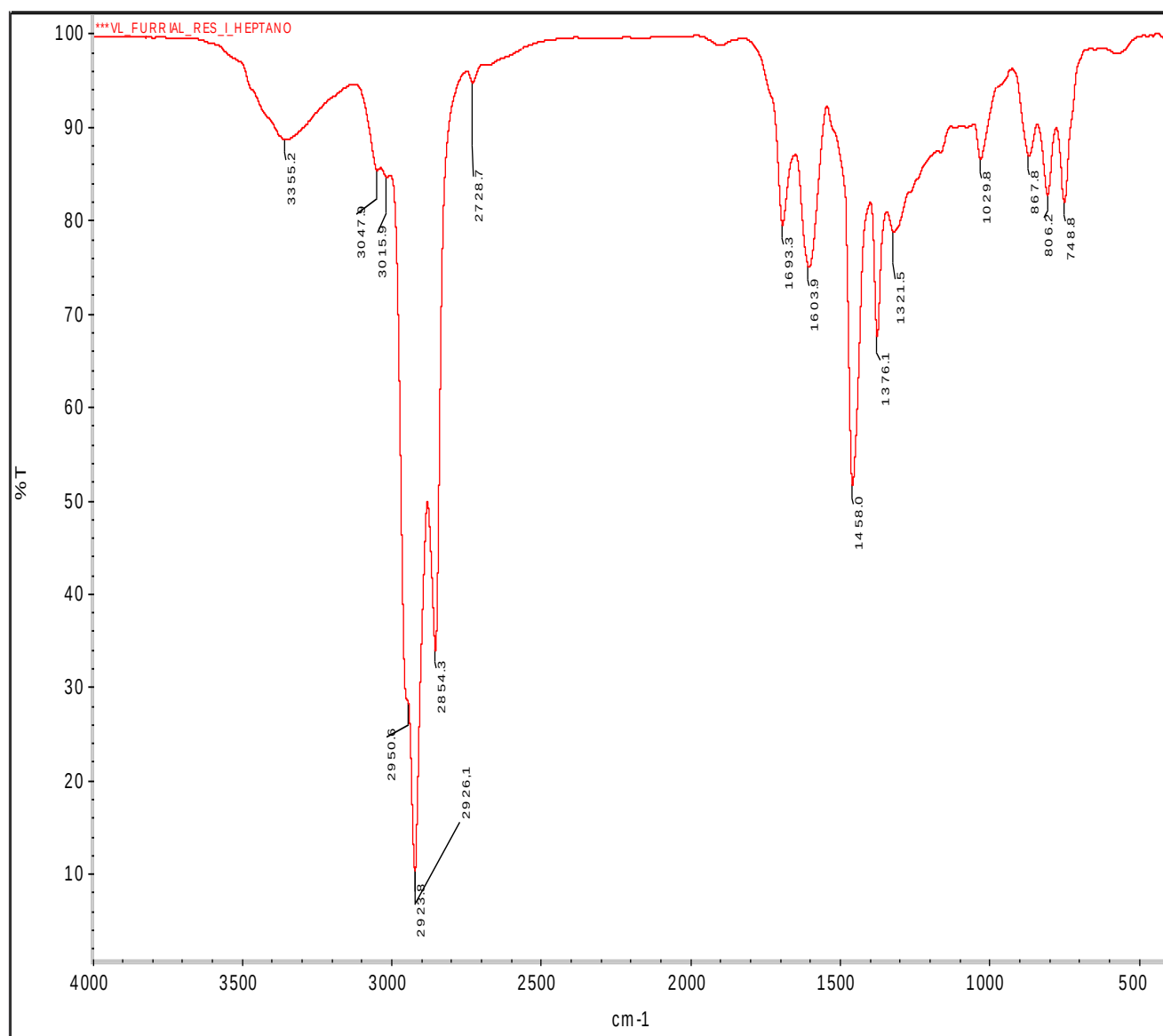


Figura 69. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas I del crudo Furrial.

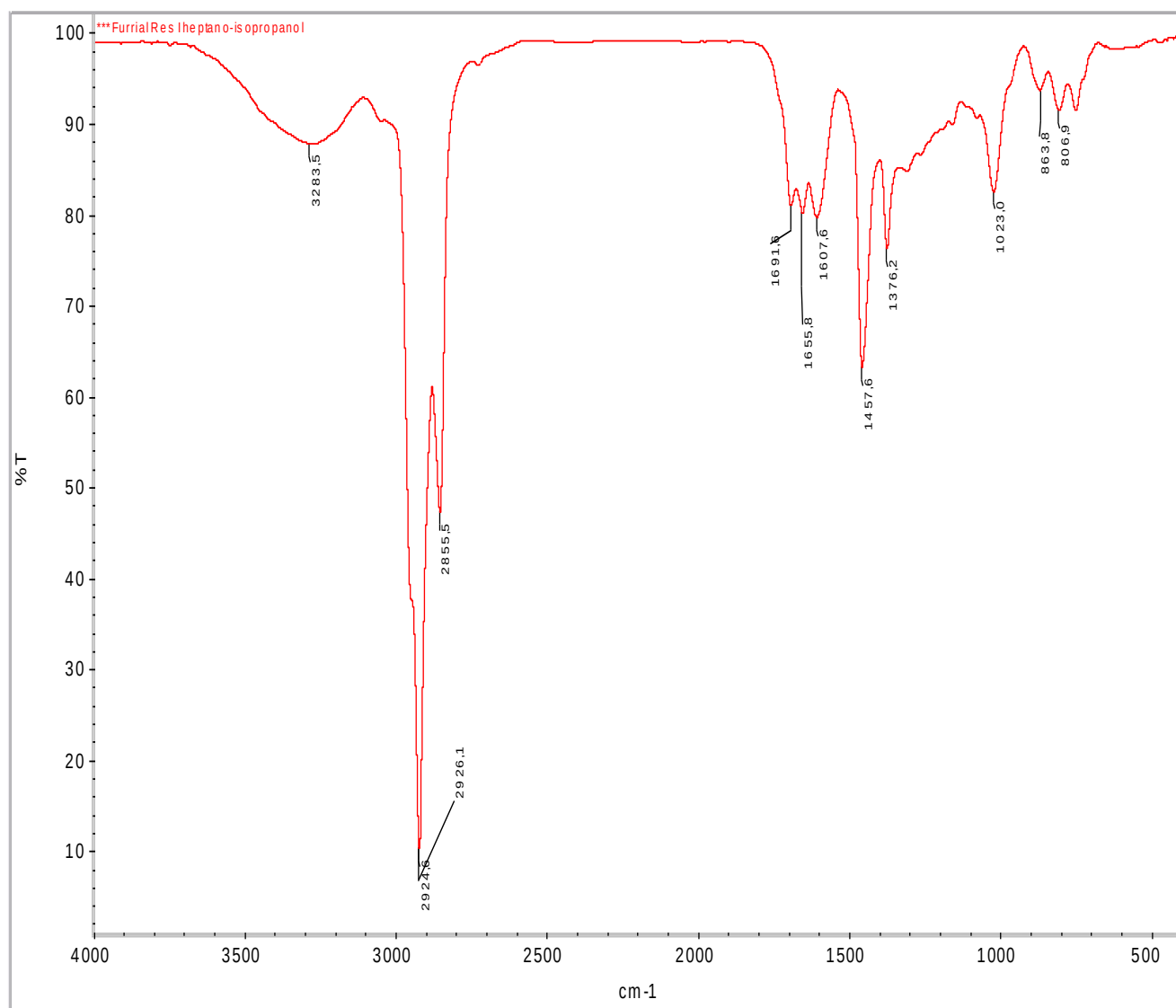


Figura 70. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas I del crudo Furrial.

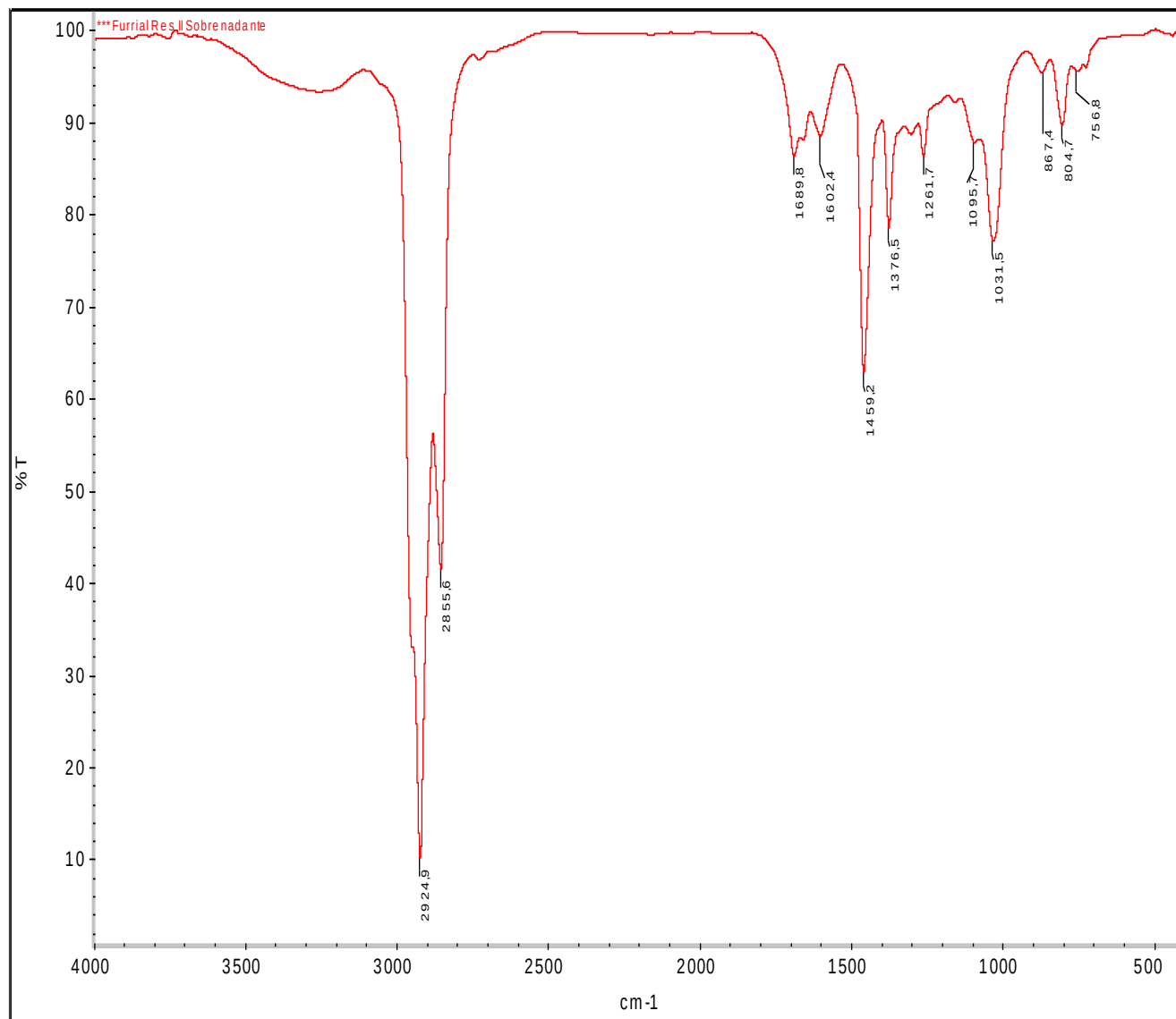


Figura 71. Espectro de IR de la fracción sobrenadante de resinas II del crudo Furrial.

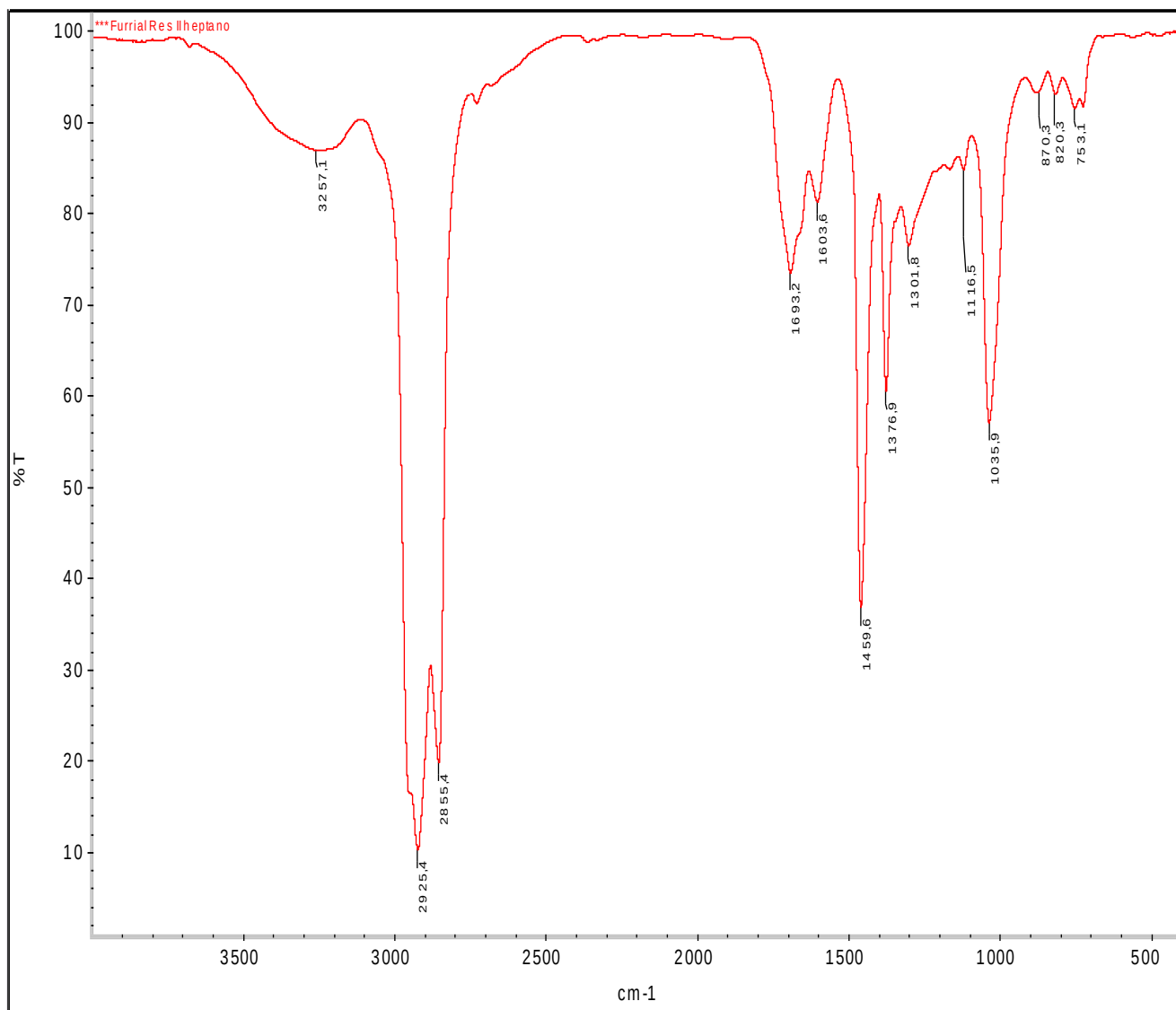


Figura 72. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano de resinas II del crudo Furrial.

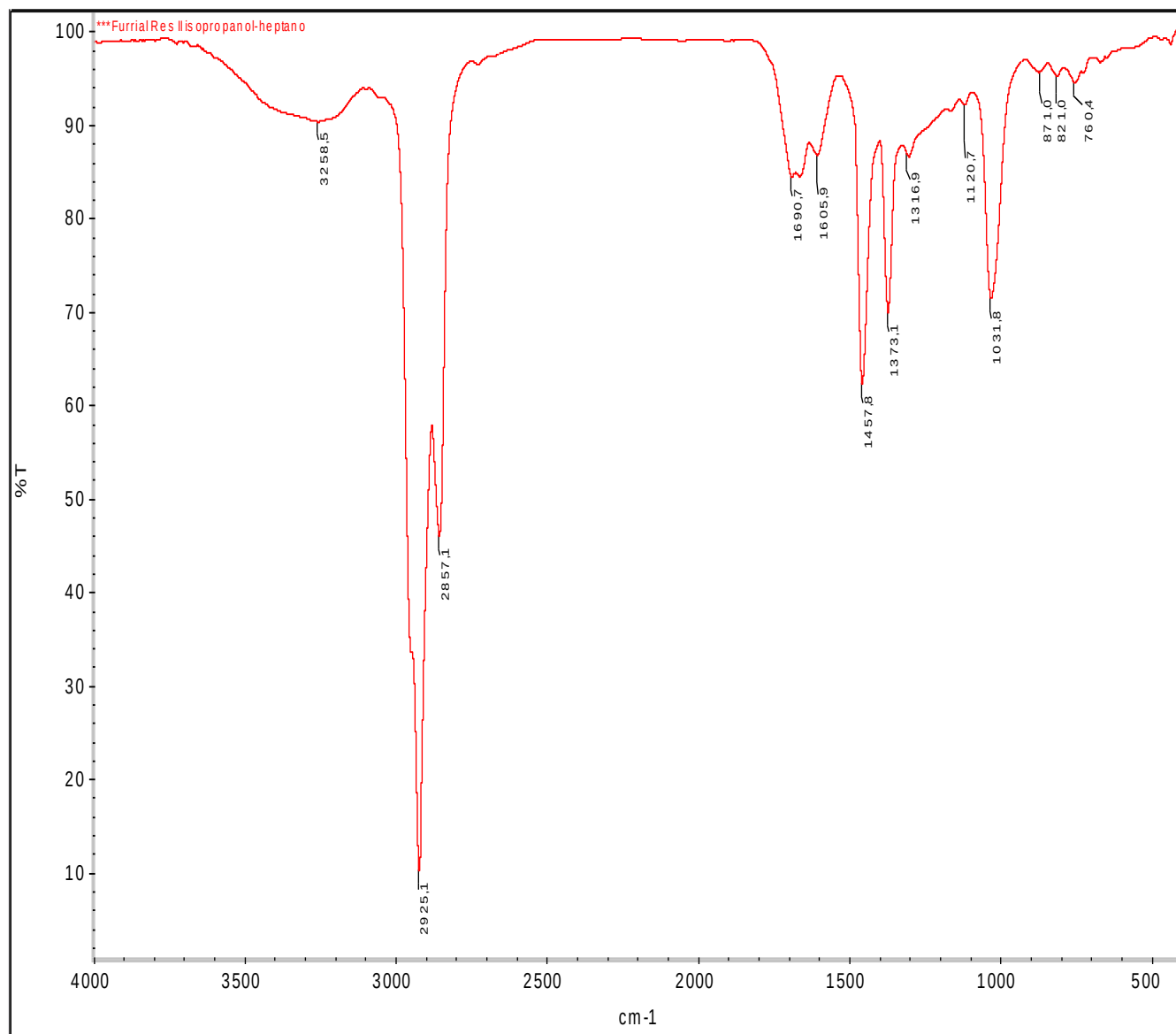


Figura 73. Espectro de IR de la fracción eluida con heptano-isopropanol de resinas II del crudo Furrial.