

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



Trabajo Especial de Grado

**“DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS UTILIZANDO SU
FRACCIÓN PLEGABLE A2”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la Br. Karina Guzmán Vegas para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Septiembre 2009

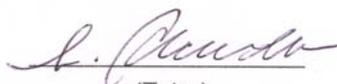
Yo, Profesor Sócrates Acevedo, Investigador del Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

“DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS UTILIZANDO SU FRACCIÓN PLEGABLE A2”.

Que presenta la Br. Karina Guzman Vegas, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Físicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizo su presentación.

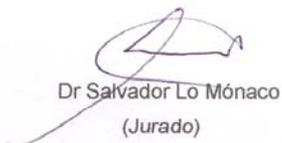
Caracas, 29 de septiembre del 2009


(Tutor)

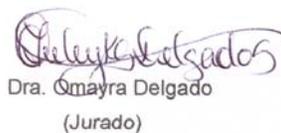
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Determinación de la masa molar de los asfaltenos utilizando su fracción plegable A2”**. Presentado por la Br. Karina Guzmán Vegas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dr. Sócrates Acevedo
(Tutor)



Dr. Salvador Lo Mónaco
(Jurado)



Dra. Omayra Delgado
(Jurado)

SIMBOLOGÍA

A1: Fracción de los asfaltenos insoluble en tolueno

A2: Fracción de los asfaltenos solubles en tolueno

API: Instituto Americano del Petróleo

MS-LDI: *Mass Spectrometry Laser Desorption Ionization* (Espectrometría de masas con ionización por desorción láser)

Mn: Masa molar promedio en número

Mw: Masa molar promedio en peso

PNF: p-nitrofenol (empleado en el proceso de fraccionamiento)

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

SEC: *Size Exclusion Chromatography* (Cromatografía de exclusión por tamaño)

S.A.R.A: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

THF: Tetrahidrofurano

VPO: *Vapour Pressure Osmometry* (Osmometría de Presión de Vapor)

CTM: Cromatografía de Tamiz Molecular

LDI-TOF-MS: Espectrometría de masas con ionización por desorción laser tiempo de vuelo

g/mol: Unidad de masa molecular (gramos/mol)

RESUMEN

Las investigaciones en torno a los asfaltenos se han visto incrementadas en los últimos años por los inconvenientes que causan a la industria petrolera. En este ámbito el cómo determinar la masa molar de los asfaltenos es una de las grandes dificultades que se presenta hoy en día. Esto se atribuye a la capacidad que tienen los asfaltenos para agregarse, debido a que los agregados en este estado de asociación, las moléculas que se forman poseen un valor de la masa molar por encima de su valor real.

Por lo antes expuesto, este trabajo se basa en la hipótesis que la fracción A2 de los asfaltenos tiene una menor tendencia a la agregación que la fracción A1 debido a la capacidad que posee su estructura de plegarse y desplegarse en sí misma; por lo tanto puede ser utilizada para determinar la masa molecular sin el riesgo de monitorear agregados de mayor tamaño. Cálculos sencillos de mecánica molecular demuestran que los confórmeros plegados son mucho más estables en comparación con los desplegados⁽¹²⁾; cuando los confórmeros plegados se aproximan entre sí, el número de átomos que interactúan entre las moléculas es menor que el máximo posible, y esto lleva a una interacción débil tipo van der Waals débil, por lo tanto en las moléculas de la fracción A2 no se espera agregación de este tipo.

Por el contrario para la fracción A1 se espera una alta tendencia a la agregación debido a que esta no posee capacidad de plegamiento, es decir, que cuando se aproxima una molécula de un modelo A1 a otra del mismo tipo, existe una fuerte interacción de van der Waals (la llamada interacción co-facial). Por lo tanto en esta fracción si se espera agregación.

Para iniciar el estudio, fue necesario llevar a cabo el fraccionamiento de los asfaltenos mediante el método p-nitrofenol (PNF)⁽³⁾, obteniéndose de esta manera las dos fracciones A1 y A2 (insoluble y soluble en tolueno respectivamente).

Adicionalmente, se determinó la masa molecular promedio en número de los asfaltenos provenientes del crudo Carabobo y sus respectivas fracciones A1 y A2 a tres diferentes temperaturas (80, 100 y 125°C) usando la técnica de Osmometría de Presión de Vapor (VPO). Los valores arrojados para los asfaltenos a las tres temperaturas fue de $(1580 \pm 150) \text{ g mol}^{-1}$; $(1450 \pm 200) \text{ g mol}^{-1}$ y $(1540 \pm 340) \text{ g mol}^{-1}$ respectivamente. Mientras que para el caso de la fracción A1 a 80°C se obtuvo una masa molar de $(3190 \pm 540) \text{ g mol}^{-1}$; a 100°C $(2970 \pm 570) \text{ g mol}^{-1}$ y a 125°C el valor obtenido fue de $(2600 \pm 520) \text{ g mol}^{-1}$. Finalmente para la fracción A2 a 80°C arrojó un valor de $(1020 \pm 55) \text{ g mol}^{-1}$; a 100°C $(1200 \pm 190) \text{ g mol}^{-1}$ y por último a 125°C $(1060 \pm 140) \text{ g mol}^{-1}$. Siendo la fracción A2 quien presentó el menor valor en la determinación de la masa molar y manteniendo un valor relativamente constante al variar la temperatura y la concentración, se demuestra que la fracción A2 tiene una menor tendencia a la agregación que la fracción A1, que por el contrario dicha fracción al disminuir la temperatura aumenta el valor de la masa molar lo que nos indica su agregación.

En el caso de los asfaltenos al variar la temperatura no presenta variación con la temperatura, esto se atribuye a que los asfaltenos son una mezcla de la fracción A1 y la fracción A2 en un estado de agregación desconocido y muy difícil de anticipar, como también es desconocido su comportamiento al variar la temperatura.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido estar donde estoy, por darme la fortaleza y la sabiduría necesaria para continuar los estudios y darme la fuerza para culminarla. Dios eres el instrumento que guía e ilumina mi vida.

A mis padres quienes tuvieron fe en mí, por el espíritu de lucha perseverante que me han inculcado, por ser mi luz y mi guía. Por enseñarme a lograr el éxito. Sin ustedes no lo hubiese logrado, son mi más fiel ejemplo a seguir. A mis hermanos por ser parte de mí y darme sus consejos con sus palabras en los momentos difíciles. Los amo más que a mi vida y la palabra gracias queda corta ante unos padres y hermanos tan maravillosos. Este triunfo también es de ustedes.

A mi abuelita Herminia por ser mi ángel de la guarda, desde el cielo fuiste mi protección y mi consuelo en los momentos difíciles.

A Juan Carlos Díaz por haberme apoyado en todas las decisiones que tome a lo largo de la carrera, por ser tan incondicional y acompañarme en cada momento. Por ser una persona tan especial y llenar de dulzura mis días, eres capaz en muchos momentos de cambiarme una lagrima por una sonrisa. Te amo!

A mis amigas Palmi, Mariaka, María (mi gemela), Narlha, Joa, Osmi y Carla porque la sinceridad de sus palabras y de su apoyo me llenaron de ánimo cuando necesite un empuje para seguir adelante, por ser verdaderas amigas y darme su apoyo incondicional, así como también por haber compartidos tantos momentos y tantos sueños, amigas como ustedes son difícil de encontrar. A Luis Da, Chucho, Neo, Simón, Virginia, Joel por tantos momentos compartidos y por cada experiencia vivida. A todos los ad

A mi tutor el Prof. Sócrates Acevedo por darme la oportunidad de realizar este proyecto, por ser una persona incondicional, prestarme su ayuda y por confiar en mí. Gracias por todos los conocimientos impartidos, por su orientación y ayuda. Es una persona especial y digna de admirar.

A mis jurados Omayra Delgado y al Prof. Salvador Lo Mónaco por sus excelentes sugerencias que ayudaron a la realización de este trabajo de investigación, así como también en la presentación del mismo.

A todo el grupo del Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos por haberme permitido ser parte de esta familia, por enseñarme tantas cosas y por cada momento compartido. Le agradezco en especial a la profe María Antonieta por su ayuda y consejos, a Betty por tantas cosas que me enseñó en esos almuerzos interesantes, a Omar por haberme instruido y orientado en la parte experimental, a Francia, Alex, Virginia, Joel, María, Rohanny, Ronald, Virginia Lorenzo y Edgardo gracias por esos momentos agradables que pase realizando este trabajo de investigación.

A la Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras por haber sido el centro de mi formación como profesional. Por darme la oportunidad de tener una excelente educación desarrollándome como un ser humano integral.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS.....	10
2.2 FUERZAS DE INTERACCIÓN INTERMOLECULARES EN LAS MOLÉCULAS DE ASFALTENOS.....	18
2.3 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS.....	22
3. OBJETIVOS.....	31
3.1 OBJETIVO GENERAL	
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
4.1 MATERIALES.....	32
4.2 PRECIPITACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS ASFALTENOS.....	33
4.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS CON PNF.....	36
4.4 EXTRACCIÓN DE PNF DE LAS FRACCIONES A1 Y A2.....	37
4.5 INSTRUMENTO A UTILIZAR PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS Y SUS FRACCIONES A1 Y A2.....	39
4.6 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR MEDIA EN NÚMERO DE LOS ASFALTENOS Y SUS RESPECTIVAS FRACCIONES A1 Y A2 MEDIANTE OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR (VPO).....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
5.1 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS.....	43

5.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO PNF.....	43
5.3 EXTRACCIÓN DEL PNF DE LAS FRACCIONES A1 Y A2.....	45
5.4 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR MEDIA EN NÚMERO (Mn) POR OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR (VPO).....	46
6. CONCLUSIONES.....	53
7. RECOMENDACIONES.....	54
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
9. ANEXOS.....	59
9.1 ANEXO 1.....	59
9.2 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS, FRACCIÓN A1 Y A2 MEDIANTE VPO A 125°C.....	60
9.3 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS , FRACCIÓN A1 Y A2 MEDIANTE VPO A 100°C.....	71
9.4 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS, FRACCIÓN A1 Y A2 MEDIANTE VPO A 80°C.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una molécula de asfaltenos ⁽⁶⁾	6
Figura 2. Representación esquemática de una molécula de resinas ⁽⁶⁾	7
Figura 3. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, donde se encuentran estabilizados por resinas ⁽⁹⁾	8
Figura 4. Agregación y precipitación de asfaltenos. (A) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por las resinas. (B) Por modificaciones fisicoquímicas las resinas comienzan abandonar al asfalteno. (C) Agregación de asfaltenos. (D) Precipitación de los asfaltenos ⁽⁶⁾	9
Figura 5. Estructuras moleculares promedio propuesta para los asfaltenos del Pao ⁽¹⁰⁾	12
Figura 6. Modelo molecular promedio del asfalteno del residuo a 510°C de un crudo venezolano ⁽¹¹⁾	13
Figura 7. Estructura molecular promedio propuesta para los asfaltenos Athabasca ⁽¹³⁾	14
Figura 8. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de la muestra de asfaltenos (A) fracción A1 y (B) fracción A2 ⁽⁴⁾	16

Figura 9. Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción A2 ⁽¹⁴⁾	17
Figura 10. Representación esquemática (a) de un dipolo y los diferentes tipos de interacciones intermoleculares: (b) dipolo-dipolo (c) dispersión de London y (d) puente de hidrógeno.....	21
Figura 11. Datos de Osmometría de Presión de Vapor de los asfaltenos proveniente de crudos pesados de Arabia ⁽²⁾	26
Figura 12. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de los asfaltenos (A) fracción A1 y (B) fracción A2 provenientes del crudo Cerro Negro ⁽²³⁾	29
Figura 13. Modelo esquemático del procedimiento que se aplicó para la precipitación y obtención de asfaltenos.....	35
Figura 14. Modelo esquemático del procedimiento que se aplicó para el fraccionamiento de los asfaltenos.....	37
Figura 15. Modelo esquemático del procedimiento que se aplicó para la extracción de PNF en las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos.....	38
Figura 16. Fotografías del Osmómetro de Presión de Vapor empleado.....	40
Figura 17. Mecanismos involucrados en la extracción ácido-base.....	45

Figura 18. Representación gráfica de las curvas obtenidas producto de la medición por VPO de las soluciones de pireno, asfaltenos, A1 y A2 provenientes del crudo Carabobo a una temperatura de 80°C.....48

Figura 19. Representación gráfica de las curvas obtenidas producto de la medición por VPO de las soluciones de pireno, asfaltenos, A1 y A2 provenientes del crudo Carabobo a una temperatura de 100°C.....49

Figura 20. Representación gráfica de las curvas obtenidas producto de la medición por VPO de las soluciones de pireno, asfaltenos, A1 y A2 provenientes del crudo Carabobo a una temperatura de 125°C.....49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes y masa molar de las muestras estudiadas ⁽²³⁾	28
Tabla 2. Reactivos y solventes empleados en la precipitación, fraccionamiento y análisis de los asfaltenos.....	32
Tabla 3. Características relevantes presentes en el crudo Carabobo (Cerro Negro) ⁽²⁴⁾	32
Tabla 4. Propiedades del solvente utilizado para la determinación de la masa molar de las especies en estudio.....	33
Tabla 5. Resumen de la masa molar en número para los asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 determinados por VPO a las temperaturas de operación de 125, 100 y 80°C.....	47

1. INTRODUCCIÓN

Venezuela cuenta con una de las reservas más grandes del mundo de crudos pesados y extrapesados, las cuales presentan numerosas dificultades tanto en su estudio como para su procesamiento en forma directa, debido al gran contenido de asfaltenos. Los asfaltenos son la fracción del crudo insoluble en n-heptano pero parcialmente soluble en solventes aromáticos como benceno y tolueno. Se conoce que los asfaltenos tienden a asociarse entre sí para formar agregados, luego estos agregados continúan la asociación hasta formar flóculos que posteriormente pueden precipitar. Este precipitado de asfaltenos es uno de los grandes problemas con el cual se tiene que enfrentar la industria petrolera en el tratamiento y manipulación del crudo.

Durante la producción de petróleo, por ejemplo, los asfaltenos pueden ocasionar el taponamiento del pozo, esto se debe a que forman depósitos al precipitar cuando ocurre una disminución de la presión del yacimiento. En el transporte, puede ocurrir la precipitación en las tuberías y en el interior de los tanqueros, así como también pueden adherirse a la superficie interna de los oleoductos. Además, en los procesos de refinación los asfaltenos pueden precipitar y envenenar los catalizadores que se utilizan, aunque su mayor problema es que representan la fracción de más difícil conversión. Estos inconvenientes ocasionan gastos y retrasos en los procesos de la industria petrolera, así como limitaciones de mercado, en comparación con crudos livianos y medianos. Cada día las inversiones que la industria petrolera a nivel mundial realiza para solucionar los problemas ocasionados por los asfaltenos son mayores, por lo tanto, existen numerosas investigaciones que aún continúan llevándose a cabo para solventar los inconvenientes que representan los asfaltenos.

Basados en lo antes expuesto, se puede deducir la importancia que representa la caracterización de éstos, a fin de poder comprender y predecir su comportamiento en fenómenos tales como la agregación, floculación y precipitación, y poder así sugerir o encontrar soluciones a los problemas ocasionados.

Parte importante de la caracterización de los asfaltenos es la determinación de su masa molar promedio, la cual puede aportar datos importantes acerca de su estructura y su tendencia a la asociación para formar agregados. Esto presenta un interesante desafío debido a la complejidad de la muestra y a la presencia de multicomponentes. La masa molar promedio de los asfaltenos, así como también su distribución de masas molares se determina experimentalmente con diferentes técnicas⁽¹⁾, entre ellas la osmometría de presión de vapor (VPO)⁽²⁾ ha sido empleada satisfactoriamente para obtener valores de la masa molar promedio en número.

Los asfaltenos se han fraccionado utilizando el método del PNF⁽³⁾ con la intención de aportar información estructural de los componentes de la muestra. Con esta metodología se obtienen dos fracciones de diferente solubilidad en tolueno, se llama A1 a la fracción insoluble y A2 a la fracción soluble. En base a resultados experimentales de masas molares, análisis elemental, RMN ¹H y ¹³C, y modelaje con mecánica molecular, se han reportado en la literatura estructuras promedio para estas fracciones ⁽⁴⁾, donde se indica que la principal característica a resaltar y que se debe tomar en cuenta para justificar su comportamiento de solubilidad, es la diferencia en la movilidad de las estructuras correspondientes. La fracción A1 se describe como una estructura rígida con anillos aromáticos y nafténicos condensados entre sí, mientras que A2 se representa con una estructura que tiene posibilidad de plegarse debido a las cadenas alifáticas que conectan entre si grupos de anillos nafteno – aromáticos.

Este trabajo de grado se enfoca en la determinación de la masa molar de los asfaltenos mediante VPO, para estudiar la influencia de factores como la temperatura y la naturaleza del solvente en el grado de asociación de la muestra para de esta forma validar la hipótesis de que la fracción A2 tiende a agregarse menos que la fracción A1, debido a las diferencias estructurales que se han mencionado.

A partir de lo antes expuesto, se buscó contribuir con el estudio del comportamiento y propiedades fisicoquímicas de las moléculas de asfaltenos, aportando de esta manera una pequeña porción, que cimiente las bases para posteriores estudios y ayude a comprender aún más el problema de los asfaltenos en la industria petrolera, sobre todo para nuestro país, que contamos con grandes reservas de crudos pesados y extrapesados, y cuya economía se basa principalmente en el petróleo. El trabajo de investigación que se presenta es un aporte teórico-experimental para la caracterización de este sistema complejo conocido como asfaltenos.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El petróleo, se puede definir como una mezcla constituida principalmente de hidrocarburos con cantidades menores de oxígeno, nitrógeno, azufre y elementos metálicos como vanadio y níquel.

El petróleo, tal como se extrae del yacimiento, tiene un menor valor comercial que sus derivados que tienen mayor utilidad y por ende mayor valor agregado y debido a esto es importante que sea sometido a una serie de procesos como: separación, conversión y tratamiento en la etapa de refinación; con el fin de obtener los productos derivados, entre los que se mencionan; los gases ligeros, como el propano y el butano, las fracciones intermedias en masa molecular como gasolinas, el gasoil, los aceites lubricantes, entre otros, hasta fracciones pesadas, como los asfaltos.

Del petróleo se dice que es el energético más importante de la historia de la humanidad; es el recurso no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo.

El término petróleo hace referencia a todas las formas en que se presenta en forma sólida (bitumen), líquida (crudo) y gaseosa (gas natural).

Los crudos varían en su composición química y debido a que están conformados por mezclas de miles de hidrocarburos, sus propiedades físicas como color, densidad y viscosidad varían ampliamente, todos no provienen del mismo ancestro común, sino que existen ciertas diferencias en el tipo de materia orgánica que les dio origen, los ambientes sedimentarios, procesos de transformación, condiciones fisicoquímicas para el momento de la generación de los hidrocarburos y durante las etapas de migración del crudo.

Existen parámetros internacionales, como los del Instituto Americano del Petróleo (API) que diferencian la calidad de los crudos y, por tanto, su valor. Así, entre más grados API tenga un petróleo, mejor es su calidad. El mismo se determina a 60F (15,6°C) ⁽⁵⁾ y abarca las siguientes categorías:

Extrapesado < 10° API

Pesado: de 10 a 22° API

Mediano: de 22 a 30° API

Liviano: de 30 a 40° API

De dichas categorías, el petróleo de mejor calidad es aquel que se clasifica como "liviano" y/o "suave", porque está constituido mayoritariamente de compuestos de baja masa molar que conforman a su vez gran parte de los productos destilables de bajo punto de ebullición.

Adicionalmente, en una clasificación general, conocida como S.A.R.A (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) los componentes del crudo se dividen en cuatro clases: los saturados son aquellos hidrocarburos como alcanos lineales, ramificados y cicloalcanos; los aromáticos, son hidrocarburos que son química y físicamente diferentes de la parafina y naftenos y que contiene una o más estructuras de anillos similares al benceno; las resinas que comprenden aquella fracción del crudo que se disuelve en n-alcanos, como n- heptano; y los asfaltenos se definen como la fracción del crudo insoluble en n-heptano, pero mayormente soluble en solventes aromáticos, como tolueno. Estos últimos (resinas y asfaltenos) son los componentes más pesados del crudo.

El estudio de la fracción de asfaltenos ha aumentado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión.

La definición más general y popular de los asfaltenos se refiere a la forma en cómo se obtienen del crudo, y en este sentido, los asfaltenos se definen operacionalmente como la fracción que se separa del crudo como un sólido por adición de una parafina líquida de baja masa molar, como por ejemplo n-heptano. La definición operacional de los asfaltenos es válida a nivel práctico. Sin embargo, se sabe que la composición de los asfaltenos depende del agente precipitante, el tipo de crudo, entre otros factores, por esta razón es primordial que se conozcan aspectos de su estructura. En cuanto a su estructura se sabe de forma general que son una mezcla compleja, de un número indeterminados de componentes, con presencia de anillos aromáticos, heteroaromáticos y nafténicos, conjuntamente de cadenas carbonadas alifáticas, presencia de heteroátomos mayoritarios como oxígeno (O), nitrógeno (N), azufre (S), en diversos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, esterres, amidas, éteres, sulfuros entre otros y que contienen algunos metales como níquel (Ni) y vanadio (V) en diversos compuestos órgano-metálicos, así como sales de sodio y potasio en ultratrazas. En la figura 1 se puede observar una representación general de una molécula de asfaletenos..

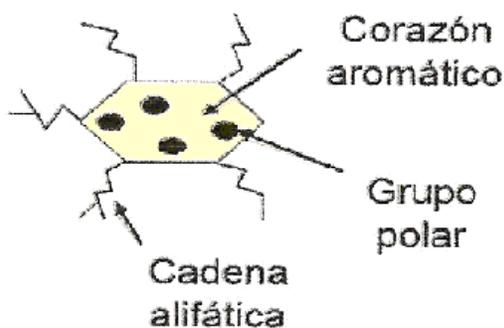


Figura 1. Representación esquemática de una molécula de asfaleno. ⁽⁶⁾

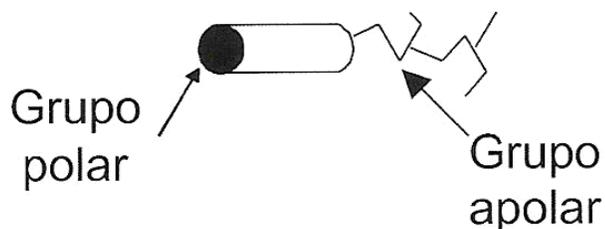


Figura 2. Representación esquemática de una molécula de resina ⁽⁶⁾

Al hacer referencia a los asfaltenos se hace necesario considerar a las resinas, ya que el comportamiento de los asfaltenos depende mucho de la presencia de estas.

Algunos investigadores como Hirschberg y colaboradores en el año 1982 ⁽⁷⁾, establecieron que las resinas son las principales responsables de la estabilización de los asfaltenos, debido a las fuertes interacciones que presentan las mismas con los asfaltenos. Por lo tanto la ausencia de las resinas producto de la separación de las mismas del crudo provocaría la precipitación de los asfaltenos.

Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo o bitumen se disuelve en n-alcano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente. Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de menor masa molar que los asfaltenos, contienen en su estructura un grupo polar y una parte apolar (Figura 2). Algunas investigaciones han demostrado que las resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo ⁽⁸⁾.

El comportamiento de los asfaltenos en solución ha sido tema de discusión durante muchos años, por lo que, ciertos investigadores han formulado hipótesis en las que los asfaltenos se mantienen en solución como partículas coloidales.

Esta hipótesis refleja que las moléculas de asfaltenos tienden a asociarse entre sí, para formar partículas coloidales, o agregados de moléculas. Los asfaltenos se encuentran dispersos en el crudo, como partículas muy pequeñas y están rodeadas por las resinas, que actúan como agente dispersante, estabilizando al asfalteno y manteniéndolo disperso en solución (Figura 3).

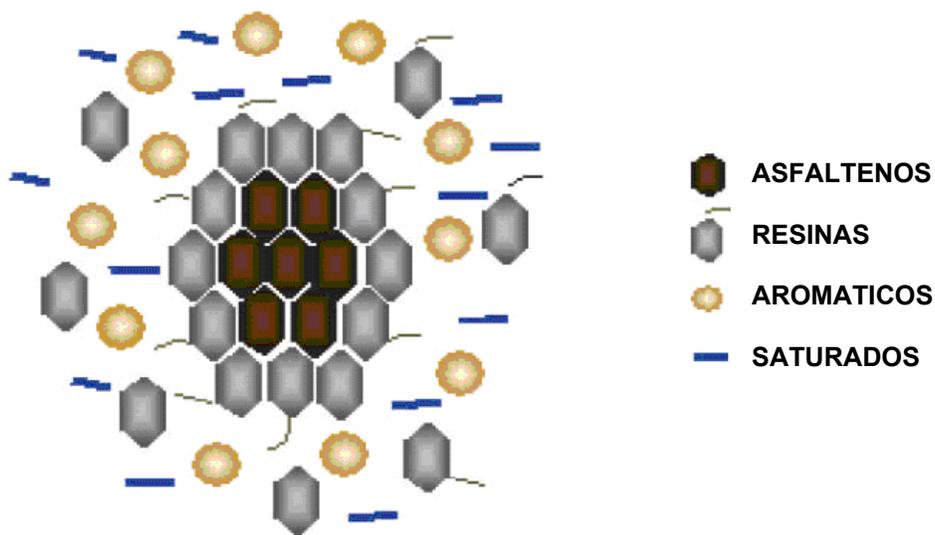


Figura 3. Esquema de la estructura coloidal de los asfaltenos en el crudo, donde se encuentran estabilizados por resinas. ⁽⁹⁾

Sin embargo al ocurrir cualquier cambio, perturbación o modificación fisicoquímica (como las que suceden en la producción de pozos) las resinas comienzan abandonar a los coloides de asfaltenos, que al quedar libres de resinas comienzan asociarse y formar agregados hasta flocular, y luego estos flóculos, pueden continuar la asociación, hasta alcanzar un tamaño suficientemente grande para precipitar, de modo

que se observe la separación de la fase sólida de la líquida. Tal comportamiento se ilustra en la figura 4.

Las observaciones experimentales indican que la estabilidad de los asfaltenos depende de varios factores. Algunos de estos parámetros que rigen la tendencia de agregación que poseen los asfaltenos son: la composición del petróleo, la temperatura y la presión en la que se encuentre el crudo. La variación de algunos de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traduce en agregación de asfaltenos y da lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

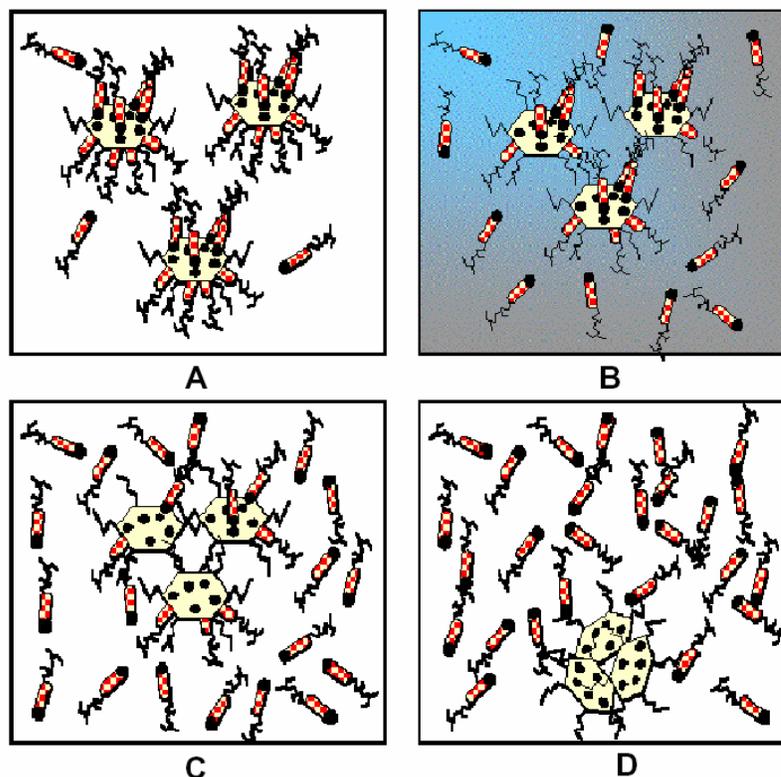


Figura 4. Agregación y precipitación de asfaltenos. (A) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por las resinas. (B) Por modificaciones fisicoquímicas las resinas comienzan a abandonar al asfalto. (C) Agregación de asfaltenos. (D) Precipitación de los asfaltenos⁽⁶⁾

2.1 ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS

La estructura de los asfaltenos ha sido un problema central en los estudios químicos del petróleo, a través de muchas décadas. Esto radica en que los asfaltenos constituyen la fracción más compleja del crudo y por ende genera grandes inconvenientes en la industria petrolera. Debido a la importancia que estos representan, es vital tratar de elucidar su estructura molecular, composición y propiedades fisicoquímicas con el propósito de entender el porqué de su inestabilidad y de su tendencia a precipitar, mediante la formación de agregados asfálticos. En química es elemental conocer los aspectos estructurales de una molécula para así explicar sus propiedades y justificar su comportamiento.

La caracterización de compuestos puros ha logrado un gran nivel en la actualidad, gracias a las eficaces técnicas de separación y de análisis que se dispone. En muchos casos, aunque sea difícil se puede obtener las estructuras de moléculas tan complejas como por ejemplo las provenientes de fuentes naturales, los componentes activos de plantas, entre otros. No obstante, en el caso de los asfaltenos, esta tarea ha sido sumamente difícil, debido a que los asfaltenos no corresponden a un compuesto específico, sino a una mezcla de un número indeterminados de compuestos, cuya composición depende de muchos factores operacionales que tienen que ver con el crudo. De modo que al referirnos a los asfaltenos, se habla de estructura molecular promedio, para referirnos a una estructura molecular que representa bien a la mezcla citada.

Por la razón descrita anteriormente el estudio de la estructura de los asfaltenos sigue siendo inspiración de numerosas investigaciones publicadas en la literatura actual, realizadas por diferentes autores. La intención de estos autores es tratar de proponer una estructura que esté de acuerdo con la mayor cantidad de datos

experimentales posibles, y la validez de esta dependerá de si es capaz o no de explicar el comportamiento observado de los mismos.

Para estudiar la estructura de los asfaltenos se deben realizar varios experimentos; como el análisis elemental, que proporciona información sobre la composición elemental de C (carbono), H (hidrógeno), N (nitrógeno), y S (azufre), y O (oxígeno) calculado por diferencia. Se emplean también técnicas espectroscópicas como infrarrojo IR y resonancia magnética nuclear de protones y carbono RMN ^1H y RMN ^{13}C , respectivamente. De igual manera se utilizan técnicas como espectrometría de masas con ionización por desorción láser (MS-LDI) y osmometría de presión de vapor (VPO) para determinar la masa molecular promedio de los asfaltenos. En base a toda la información experimental disponible, los investigadores pueden proponer una estructura molecular promedio.

En este sentido, en el año 1982 Acevedo y colaboradores propusieron una estructura para los asfaltenos de El Pao, basándose en reacciones de metilación y octilación de asfaltenos. También se realizaron mediciones de pesos moleculares de los productos obtenidos, así como la aplicación de métodos espectroscópicos ⁽¹⁰⁾.

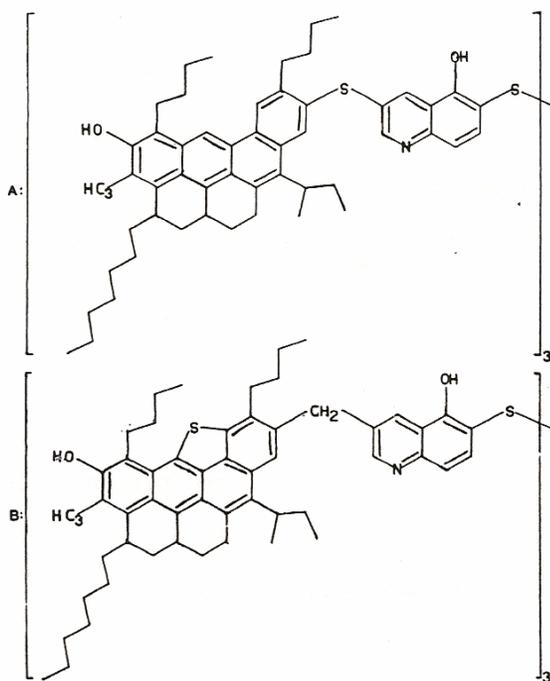


Figura 5. Estructuras moleculares promedio propuesta para los asfaltenos del Pao ⁽¹⁰⁾

Durante los primeros años el estudio de la estructura de los asfaltenos se creía que estaban representados por moléculas muy grandes, de masa molares altas (mayores a 3000 g/mol) y estaban constituidas por un gran número de anillos aromáticos policondensados, rodeados por anillos nafténicos y cadenas alifáticas. Este tipo de estructura se conoce con el nombre de “estructura de tipo continental” (figura 6) (11)

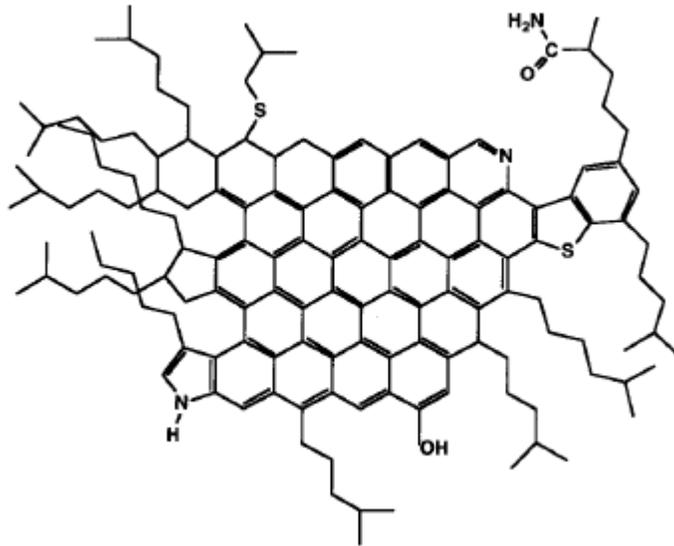


Figura 6. Modelo molecular promedio del asfalteno del residuo a 510°C de un crudo venezolano ⁽¹¹⁾

También Murgich y colaboradores en el año 2002, basándose en datos experimentales realizaron un trabajo⁽¹²⁾ mediante el cual aportaron un nuevo modelo de estructura para los asfaltenos, que indicaban que la estructura de los asfaltenos no poseen más de cinco anillos por grupo condensado, y las unidades cíclicas nafténicas y aromáticas, se encontraban conectadas entre sí por cadenas alifáticas carbonadas, proponiendo este tipo de estructura para los asfaltenos de Athabasca (figura 7) ⁽¹²⁾.

Adicionalmente el mismo autor utilizó programas de mecánica molecular para determinar cuáles eran las conformaciones de menor energía de la estructura de los asfaltenos de Athabasca⁽¹³⁾. Los análisis efectuados detectaron que la molécula posee una forma globular compleja con pequeñas cavidades internas. Siendo esta forma producto de la presencia de largos puentes metilénicos conectados a las regiones aromáticas, las cuales podrían servir como trampas moleculares, donde atraparían moléculas más pequeñas. Los resultados fueron sumamente significativos ya que

demuestran que las moléculas de asfaltenos, especialmente las moléculas grandes, no son necesariamente discos planos en dos dimensiones sino que ellas tienen la capacidad de doblarse sobre si mismas formando un confórmero globular tridimensional (13).

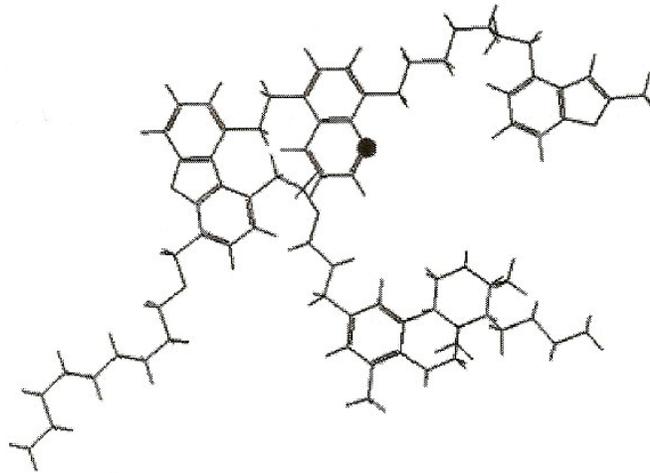


Figura 7. Estructura molecular promedio propuesta para los asfaltenos Athabasca ⁽¹³⁾

El modelo descrito anteriormente se conoce como estructura “archipiélago” o “estructura tipo rosario”, este modelo tiene gran utilidad en la actualidad porque con él se pueden explicar un gran número de propiedades conocidas para los asfaltenos que no se logran justificar con otras estructuras propuestas.

Para obtener mayor información del tipo estructural de los asfaltenos es conveniente la separación de sus componentes, esto se debe a la complejidad de tratar a la mezcla de asfaltenos como un todo.

Gutiérrez y colaboradores; en el año 2001 realizaron un estudio⁽³⁾ donde establecieron un método simple para el fraccionamiento de los asfaltenos en dos

fracciones debido a la diferencia de solubilidad que presentan las mismas; los autores de esta investigación realizaron un estudio donde separaron los asfaltenos de crudos venezolanos, como Boscan, DM-153, DM-22, C-148 y Furrial en base al contacto con p-nitrofenol (PNF), esta molécula forma complejos de transferencia de carga con compuestos aromáticos, así, que los distintos componentes de la mezcla interactúan de forma diferente con las moléculas de PNF y la muestra inicial del asfaltenos se separa en dos fracciones, una insoluble en tolueno denomina A1 y otra soluble en tolueno denominada A2.

La caracterización de las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos no arrojó diferencias significativas en propiedades como análisis elemental y masa molecular promedio; lo cual refleja que el comportamiento de solubilidad no se puede explicar por un factor estructural tipo primario, como polaridad o masa molecular, sino que la característica estructural que permite explicar la diferencia de solubilidad de las fracciones A1 y A2, es su diferencia de movilidad y la capacidad de plegarse o no.

Seguidamente en 2004, Acevedo y colaboradores llevaron a cabo las investigaciones enfocadas al análisis estructural de las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos provenientes del crudo Furrial⁽⁴⁾. Utilizando un programa de mecánica molecular, los autores construyeron un modelo para la fracción A1 que se caracteriza por una estructura rígida, donde sus anillos aromáticos y nafténicos están condensados en una gran estructura cíclica, con cadenas alifáticas pequeñas, conectadas hacia fuera del sistema rígido, por el contrario para la fracción A2 el modelo se representa por una estructura molecular donde pequeños anillos aromáticos y nafténicos condensados están conectados entre sí por cadenas carbonadas alifáticas que tienen posibilidad de libre rotación. (Figura 8).

Es de suma importancia destacar que la diferencia estructural entre las fracciones A1 y A2 se debe a la forma como se encuentran conectadas en cada una de

ellas las unidades cíclicas aromáticas y nafténicas; en el caso de A1 se encuentran condensadas entre ellas mismas; mientras que en el caso de la A2, están conectadas mediante cadenas alifáticas que pueden rotar libremente alrededor de sus enlaces sencillos carbono-carbono; esta característica le concede mayor movilidad al modelo estructural A2 en comparación con el modelo estructural A1.

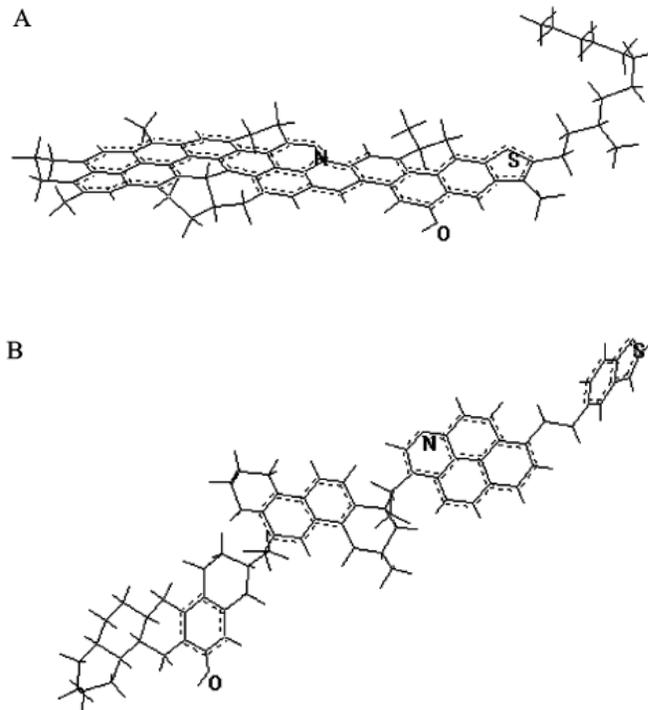


Figura 8. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de la muestra de asfaltenos A1 (A) y A2 (B)⁽⁴⁾.

En los trabajos recientes relacionados con factores estructurales Acevedo y colaboradores⁽¹⁴⁾, consideran como valido el modelo propuesto para la fracción A2, señalando además que éstas pueden adoptar varias conformaciones, una de la cuales es llamada conformación plegada, como se ilustra en la figura 9. Este plegamiento

sobre sí misma, reduce el número de átomos que podrían interactuar con otra molécula de asfalteno plegada, disminuyendo así su capacidad de asociarse con otras molécula y en consecuencia su tendencia a la formación de agregados, siendo este un factor suficiente para explicar su mayor solubilidad; por el contrario el modelo para la fracción A1 pertenece a una estructura cíclica rígida que tiene mayor energía de interacción con otra molécula del mismo tipo, en comparación con la interacción con el solvente, lo que favorece su tendencia a asociarse y formar agregados⁽¹⁴⁾.

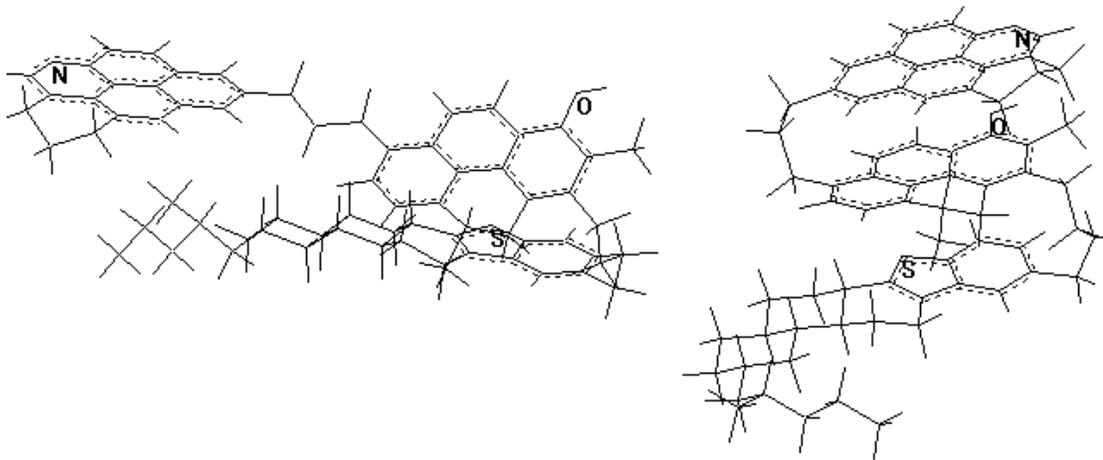


Figura 9. Confórmeros plegados de un modelo de asfaltenos con estructura tipo rosario, reportado para la fracción A2⁽¹⁴⁾

2.1 FUERZAS DE INTERACCIÓN INTERMOLECULARES EN LAS MOLÉCULAS DE ASFALTENOS.

Las fuerzas intermoleculares son las causantes de la existencia de los estados condensados de la materia. Todas las moléculas experimentan atracción intermolecular, aunque en algunos casos estas atracciones son muy débiles.

Al estar interesados en estudiar la agregación de los asfaltenos es necesario conocer las fuerzas de interacción intermoleculares, responsables de mantener asociadas las moléculas de asfaltenos entre sí, así como también las fuerzas de asociación que pueden actuar entre los asfaltenos y el solvente en el cual se encuentren en solución.

Las interacciones son las responsables de las agregaciones moleculares, al conocer que los asfaltenos son macromoléculas orgánicas constituidas principalmente por C, H y heteroátomos como O, N y S en diversos grupos funcionales, es de esperarse que las fuerzas intermoleculares que intervienen en el proceso de asociación entre moléculas de asfaltenos, sean las mismas, que mantienen unidas intermolecularmente, las moléculas de los compuestos orgánicos en general.

Para determinar las fuerzas que actúan en los asfaltenos, se realizó un análisis del origen de las interacciones intermoleculares de los asfaltenos⁽¹⁵⁾. El resultado mostró que las fuerzas presentes en los agregados de asfaltenos originan fuerzas intermoleculares en las cuales se destacan: la interacción tipo puente de hidrogeno, interacción dipolo-dipolo, transferencia de carga, interacción π - π y fuerzas de van der Waals⁽¹⁵⁾.

- **Fuerza dipolo-dipolo:**

Existe una fuerza dipolo-dipolo entre moléculas neutras polares, con presencia de algún átomo más electronegativo que carbono e hidrógeno. Las moléculas polares se atraen cuando un extremo parcialmente positivo de una de ellas está cerca del extremo negativo de otra, como se ilustra en la figura 10b.

- **Puente de hidrógeno:**

Este es un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar H-F, H-O o H-N, y un par de electrones no compartido en un átomo electronegativo cercano (usualmente un átomo de F, O, N de otra molécula) como se muestra en la figura 10d.

- **Fuerzas de dispersión de London:**

Son el tipo de fuerzas intermoleculares que pueden existir en todas las moléculas. Es claro que no puede haber fuerzas dipolo-dipolo, entre moléculas no polares, y en este caso también debe existir algún tipo de interacción de atracción entre moléculas o átomos de la sustancia que permita la existencia de una fase condensada, por ejemplo en el heptano. Este tipo de fuerza se asocia a que el movimiento natural de los electrones en un átomo o molécula, puede crear un momento dipolar instantáneo. En un momento dado, si se pudiera congelar la distribución de carga en un átomo o molécula, este momento dipolar instantáneo se podría observar como una zona con densidad de carga positiva y otra con densidad de carga negativa (figura 10c). Dado

que los electrones se repelen, los movimientos de los electrones en un átomo o molécula influirán en el movimiento de los electrones de sus vecinos cercanos. Así, el dipolo instantáneo de una especie puede inducir un dipolo similar en otra especie cercana y hacer que las especies se atraigan.

Cuando una molécula posee uno o más heteroátomos (átomos diferentes a carbono e hidrógeno), su sola presencia conduce a la formación de un dipolo permanente. Tales dipolos tienden a alinearse mediante atracciones de carácter electrostático. El conjunto de fuerzas bipolares y de dispersión de London se conoce como fuerzas de van der Waals (vdW) y a ellas nos referiremos con ese nombre de ahora en adelante.

- **Transferencia de carga:**

Es un efecto que puede considerarse parte de las fuerzas de inducción que actúan a corto enlace. El modelo de transferencia de carga es introducido en modelos que poseen un componente rico en electrones (dador) y otro que los atrae con mayor fuerza (aceptor).

- **Interacción π - π :**

Las interacciones intermoleculares π - π son causados por acumulación del orbital π conjugados en los sistemas, de modo que se vuelven más fuerte con el número de electrones π .

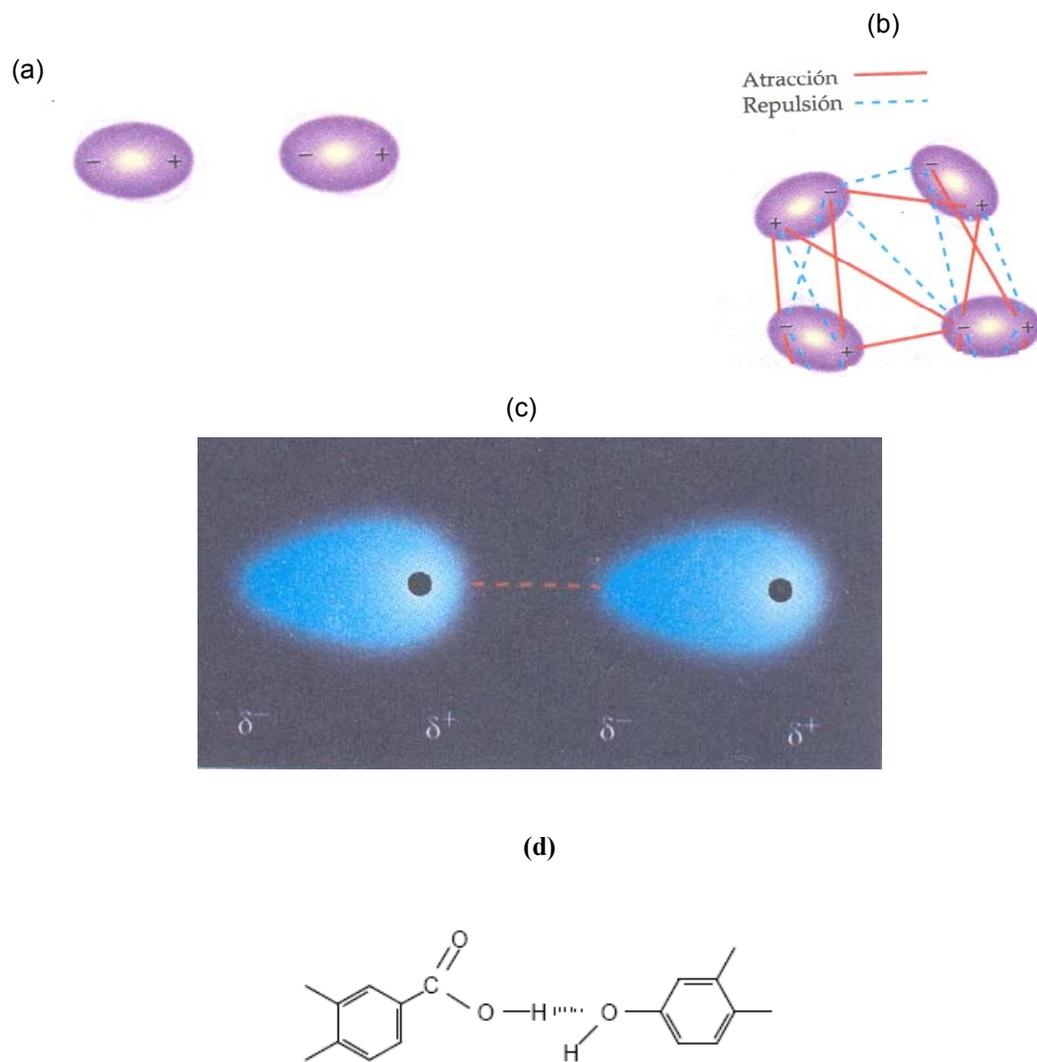


Figura 10. Representación esquemática de un dipolo (a) y los diferentes tipos de interacciones intermoleculares: (b) dipolo-dipolo (c) dispersión de london (d) puente de hidrógeno

No se tiene claro el proceso de agregación de las moléculas de asfaltenos, y de la contribución de cada una de las fuerzas intermoleculares en la asociación de sus moléculas. En base al comportamiento de los asfaltenos, es lógico pensar que el solvente juega un papel determinante en la geometría del agregado, ya que puede ser la diferencia entre disolución y floculación del asfaltenos. A escala molecular, la naturaleza del solvente (tipos de átomos presentes en la molécula de solvente y su estructura) puede influir en la asociación de las moléculas de asfaltenos, ya que dependiendo del balance en la interacción entre asfaleno-asfaleno y asfaleno-solvente, se puede aumentar la distancia entre moléculas del agregado de asfaleno, disociarlo y finalmente lograr la disolución.

2.2 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS

La más importante atribución de cualquier compuesto químico son sus constituyentes; desafortunadamente esto es incierto en el caso de los asfaltenos. La segunda atribución más importante es la estructura molecular, y un requisito para esta información es la masa molar. Sin embargo determinar esta propiedad es una de las grandes dificultades que se presenta hoy en día en el tema de los asfaltenos. Esto se atribuye a la capacidad que tienen los asfaltenos para agregarse, ya que los agregados de moléculas que se forman incrementaran el valor de la masa molar, por encima de su valor real; en una medida que depende del tipo de disolvente, de la temperatura y la concentración de muestra que se use para su medición.

La determinación de la masa molar de los asfaltenos involucra un paso de gran importancia en la caracterización de los mismos y por esta razón su estudio es uno de los aspectos que mayor atención ha tenido en la literatura.

Como los asfaltenos constituyen una familia de compuestos con una extensa gama de masas moleculares, que abarca desde 100 a 10000 g/mol aproximadamente, es necesario referirse a la masa molecular como un valor medio, existiendo varias formas de definir este valor medio. Entre estas formas se encuentran la masa molar media en número (M_n), y la masa molar media en peso (M_w).

Uno de los métodos más difundidos para la determinación de la masa molar de los asfaltenos corresponde a la Osmometría de Presión de Vapor (VPO), cuyos resultados dependen de parámetros como temperatura, tipo de solvente y concentración. Entre otros métodos tenemos la cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) y la espectrometría de masas con ionización por desorción láser (MS-LDI).

A continuación se describe la técnica de VPO, debido a que ésta fue la técnica utilizada en este trabajo de grado para determinar la masa molar de los asfaltenos y sus respectivas fracciones (A1 y A2)

La Osmometría de Presión de Vapor (VPO) es una técnica que ha sido ampliamente utilizada para determinar masas moleculares. Está basada en la medida de una señal como resultado de la diferencia en la presión de vapor de una solución que contiene el asfalteno, en relación a la presión de vapor del solvente puro. A través de esta técnica se puede determinar la masa molar promedio en número (M_n) de macromoléculas.

Acerca de la utilidad de la técnica VPO en la determinación de masas molares de los asfaltenos, en la literatura se encuentra que es recomendable elegir un solvente polar y una alta temperatura de operación, generalmente nitrobenzeno y 100 °C, respectivamente, para disminuir la agregación de los mismos a una extensión en que

sean reproducibles los valores determinados; más que intentar evitar la agregación, se asume un comportamiento ideal de los asfaltenos en solución, lo cual a pesar de ser bastante improbable, incluso a concentraciones diluidas, ha servido para obtener conclusiones importantes acerca de la asociación de los asfaltenos.

En 1.987 Mustafa y colaboradores realizaron un estudio sobre la tendencia a la agregación de los asfaltenos con VPO⁽¹⁶⁾. Este trabajo se enfocó en estudiar el promedio de masa molar en número de los asfaltenos utilizando benceno y THF como solventes a tres temperaturas diferentes (37°C, 45°C y 60°C). El grado de asociación en cada solvente y a cada temperatura se infirió a partir de la comparación de los valores relativos de M_n calculados, dando como resultado que el promedio de la masa molar depende de la temperatura y el solvente utilizado. Al medir en el VPO y aumentar la temperatura disminuye el grado de asociación de los asfaltenos y así como también cuando se utilizan solventes polares⁽¹⁶⁾.

Nali y colaboradores para el año de 1.995 realizaron un trabajo⁽¹⁷⁾ donde se determinó la masa molar de los asfaltenos utilizando dos de los métodos analíticos antes mencionados; SEC y VPO. Los resultados indican que el promedio de masa molar en número que se determinó para ambas técnicas siempre son diferentes. Se observó de la misma manera que la técnica VPO es mucho más fiable empleando mediciones a bajas concentraciones, alta polaridad del solvente (para aumentar la capacidad de disociación de agregados) y altas temperaturas. También se emplearon estas técnicas para estudiar el fenómeno de asociación de los asfaltenos en solución. Una correlación entre la estructura molecular y el grado de agregación indica que la aromaticidad es la principal contribución responsable de las fuerzas de interacción entre moléculas de asfaltenos⁽¹⁷⁾.

En el año 2001 Acevedo, indicó que empleando una combinación de métodos como espectroscopía de masas y VPO⁽¹⁸⁾, es posible obtener valores de M_n para asfaltenos entre 1400 g/mol y 2000 g/mol, con una distribución que abarca desde 200 hasta 2000 g/mol. Se tomó en consideración que cada molécula de asfaltenos se encontraba totalmente rodeada por el solvente y que las interacciones eran despreciables, pero esta condición solo se cumple cuando las soluciones son diluidas, ya que cuando el solvente no es lo suficientemente polar, la ausencia de agregados solo se puede garantizar en soluciones de elevadísima disolución⁽¹⁸⁾.

Más tarde, para el año 2006 Negrín realizó la caracterización de las moléculas de asfaltenos en diferentes crudos, como Cerro Negro; así como de las fracciones correspondientes de los asfaltenos separados por el método de PNF⁽¹⁹⁾. Se realizó la determinación de la masa molar en número por Osmometría de Presión de Vapor VPO y desorción láser (LDI), encontrando una buena correspondencia entre los valores obtenidos por VPO a través de un ajuste lineal y los obtenidos por LDI, solo se halló una discrepancia para una de las fracciones. Según el autor los valores de LDI salvo para una de las muestras son cercanos entre sí. Estos resultados arrojaron un valor medio de (1650 ± 180) g/mol, sin embargo el valor arrojado por el VPO fue de (1550 ± 560) g/mol, siendo este último el que dio un error superior⁽¹⁹⁾.

Wiehe en el 2007 realizó un estudio en defensa del VPO para la determinación de la masa molar de los asfaltenos pesados de Arabia⁽²⁾. En este trabajo el autor encontró que el VPO suministra consistentes mediciones de la masa molar de los asfaltenos en relación con otras fracciones del petróleo.

Las medidas de la masa molar promedio de los asfaltenos por VPO son fuertemente afectadas por la calidad del solvente, esto es crítico para determinar el mejor solvente para disminuir la tendencia de asociación de los asfaltenos. En este

trabajo ⁽²⁾ se utilizó como solvente o-diclorobenceno, a temperaturas de 70 °C y 130 °C, como resultado se observó que la masa molar promedio medida a 130° C es 3400 g/mol, mientras que cuando se utilizó la temperatura de 70° C la masa molar fue de 3380 g/mol. Estos resultados hicieron a los autores concluir que la combinación de el solvente o-diclorobenceno y una temperatura de 130° C suministro la mejor condición para las mediciones de la masa molar promedio con VPO ⁽²⁾.

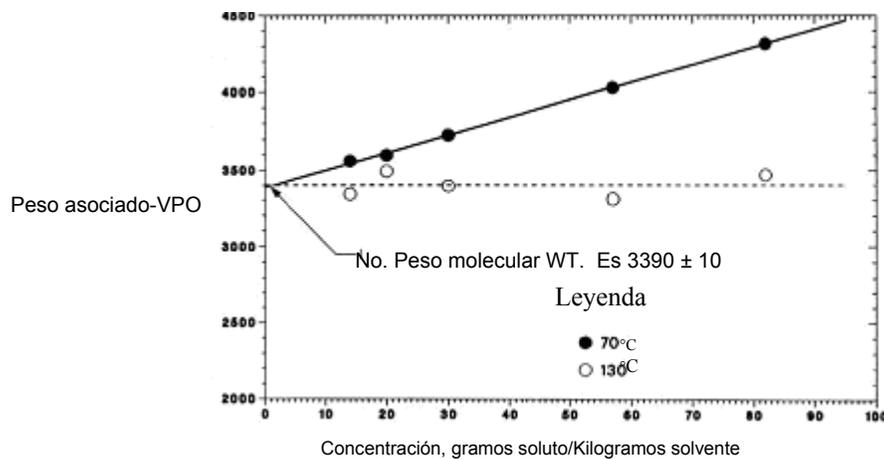


Figura 11. Datos de osmometría de presión de vapor (VPO) de los asfaltenos pesados de Arabia ⁽²⁾

El presente año Cordero realizó un trabajo ⁽²⁰⁾ donde logró determinar la masa molar de compuestos huéspedes extraídos del interior de los asfaltenos Cerro Negro, de igual manera se determinó las masas molares en número de dichos asfaltenos y sus correspondientes fracciones A1 y A2, con VPO. En este trabajo se obtuvieron los valores 1800, 2700 y 1700 g/mol respectivamente. El autor señala en base a sus resultados y en relación con los otros antecedentes, que es posible demostrar que la fracción A1 forma agregados, aún en presencia de un solvente polar como nitrobenzeno. En otras palabras, se debe tener presente que las condiciones utilizadas para medir la masa molar en número mediante la técnica VPO (nitrobenzeno, alta temperatura), los asfaltenos se agregan arrojando valores de M_n muy altos ⁽²⁰⁾.

Antes de finalizar la revisión bibliográfica relacionada con la determinación de la masa molar de los asfaltenos es necesario e importante resaltar las siguientes tres investigaciones las cuales son de gran ayuda para la realización de este trabajo de grado.

En el año 2005 Acevedo y colaboradores realizaron un estudio⁽²¹⁾ en el cual se determinó la masa molar de 7 muestras de asfaltenos venezolanos, comparando entre dos técnicas; espectrometría de masas y VPO. Se observó en dicho trabajo que la misma masa molar promedio en número (Mn) determinada por la técnica LDI-MS fueron validados por comparación con los valores observados mediante el VPO y se observó que los valores estaban en concordancia dentro de la desviación estándar promedio ($\pm 27\%$) de la masa molar⁽²¹⁾.

Seguido de esto Castro realizó un trabajo⁽²²⁾ donde se utilizó la técnica de cromatografía de tamiz molecular (CTM) para determinar la masa molar de los asfaltenos. Los resultados se interpretaron en base a la naturaleza del solvente (THF) y modelos moleculares tipo rosario para representar las estructuras de los asfaltenos. En este trabajo la fase móvil polar favorece las estructuras desplegadas y por ende la liberación de compuestos atrapados, lo cual es consistente con la distribución de masas moleculares bimodal que usualmente presentan los asfaltenos. En dicho estudio se observó que dentro de un pequeño margen de error, los tiempos de retención de los asfaltenos y de sus fracciones A1 y A2 determinados mediante CTM resultaron iguales. Este resultado fue consistente con los reportados⁽²⁰⁾ mediante la técnica de masas LDI donde no se encontraron diferencias significativas ni en la distribución de masa molar ni en los valores de masa molar en peso y en número⁽²²⁾.

Recientemente (2008) Acevedo y colaboradores publicaron un trabajo ⁽²³⁾ donde se determinaron la masa molar de los asfaltenos y sus respectivas fracciones A1 y A2 mediante la técnica VPO y LDI-TOF-MS. En dicho trabajo observaron que la determinación de la masa molar de los asfaltenos realizada por espectrometría de masas LDI-LOF, presentan valores cercanos entre sí, en especial para las fracciones A1 y A2, ya que mediante esta técnica se evitan problemas de agregación en solución, que suelen presentarse en este tipo de muestras, al llevar a cabo la determinación de masa molar por otra técnica como lo es VPO, donde los valores de masa molar en número es mayor para la fracción A1 con respecto al reportado para la fracción A2 e incluso para los asfaltenos (Tabla 1), los autores proponen que esto se debe a la alta tendencia de agregación por parte de la fracción A1 con respecto a las demás muestras ⁽²³⁾.

Tabla 1. Porcentajes y masa molar ^(A) de las muestras estudiadas. ⁽²³⁾.

MUESTRA	PORCENTAJE^B	Mn(VPO)^C	MS^D	Mw^D
Asfaltenos	—	1800	1500	2600
A1	57	2700	1800	3000
A2	35	1700	1800	3000

A: en g mol^{-1} con errores de 10%, B: respecto para asfaltenos; C: en nitrobenzeno a 100°C; D: mediciones usando LDI TOF MS.

En base a la revisión bibliográfica que se ha descrito hasta ahora, en relación a la determinación de la masa molar de los asfaltenos y a la diferencia de movilidad de la fracción A1 y A2, nos lleva a plantear la hipótesis de que la fracción A2 de los asfaltenos tiene una menor tendencia a la agregación que la fracción A1.

Este planteamiento surge en base a las características estructurales que han sido reportadas para los modelos de las fracciones A1 y A2 ⁽²³⁾, el modelo A2 con su estructura tipo rosario, tiene la capacidad de plegarse y desplegarse, debido a la presencia de cadenas alifáticas flexibles que conectan los grupos de anillos naftenos-aromáticos entre sí, ésta posibilidad de plegamiento y desplegamiento no es posible en el caso de estructuras tipo A1, porque son anillos aromáticos y nafténicos condensados entre sí, sin cadenas alifáticas entre grupos de anillos (figura 12).

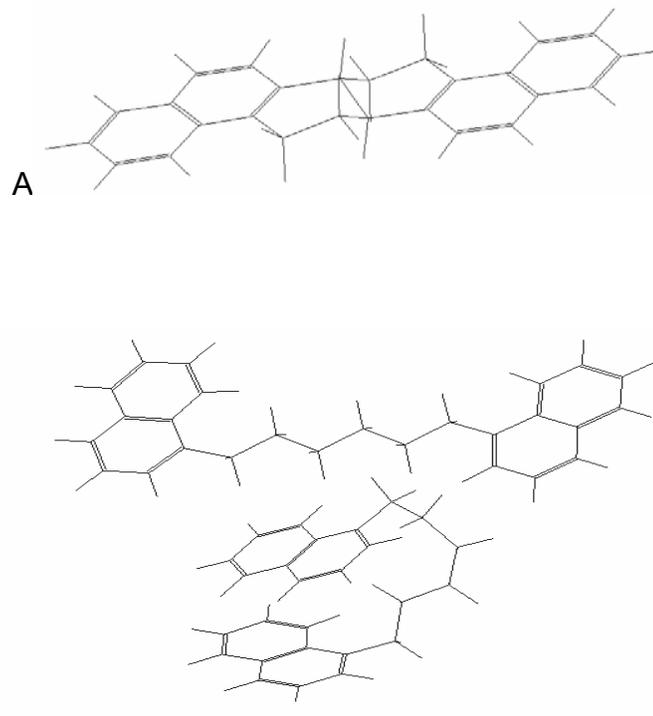


Figura12. Modelos obtenidos con mecánica molecular que representan las fracciones de asfaltenos (A) fracción A1 y (B) fracción A2 provenientes del crudo Cerro Negro ⁽²³⁾

Cuando se aproxima una molécula de un modelo A1 a otra del mismo tipo, se espera una fuerte interacción de van der Waals (la llamada interacción co-facial) y por lo tanto agregación con este tipo de estructuras.

En el caso de A2 se espera menor tendencia a la agregación por la posibilidad de plegamiento de su estructura tipo rosario. Cálculos sencillos de mecánica molecular demuestran que los conformeros plegados son mucho más estables en comparación con los desplegados ⁽¹⁴⁾; cuando los conformeros plegados se aproximan entre sí el número de átomos que interactúan entre las moléculas es limitado, y esto debería llevar a una interacción de van der Waals débil. Así, en solventes apropiados, la agregación en moléculas tipo A2 no se espera.

Esta hipótesis la demostraremos determinando la masa molar promedio en número de los asfaltenos provenientes del crudo Carabobo (Cerro Negro) y sus fracciones, A1 y A2, con VPO, y variando parámetros tales como: solvente, temperatura y concentración.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general.

Estudiar la relación entre la masa molar y la estructura de la fracción A2 de los asfaltenos, a diferentes condiciones de solvente y temperatura

3.2 Objetivos específicos:

- Precipitar los asfaltenos provenientes del crudo Carabobo (Cerro Negro).
- Fraccionar los asfaltenos utilizando el método de p-nitrofenol (PNF).
- Extraer el p-nitrofenol (PNF) de las fracciones.
- Calibrar el VPO para la determinación de la constante del equipo en las diferentes condiciones de solvente y temperatura.
- Determinar la masa molar de las fracciones A1, A2 y de los asfaltenos en el solvente o-diclorobenceno.
- Determinar la masa molar de las fracciones A1, A2 y de los asfaltenos variando la temperatura mediante el VPO en un solvente fijo (o-diclorobenceno)

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES

→ Los reactivos y solventes que fueron utilizados para la precipitación, fraccionamiento y análisis de los asfaltenos son los siguientes:

Tabla 2. Procedencia de los reactivos y solventes empleados en la precipitación, fraccionamiento y análisis de los asfaltenos.

SOLVENTES/ REACTIVOS	CASA COMERCIAL
n-heptano	Burdick & Jackson
Tolueno	Riedel-de Haen
Cumeno	Aldrich
Cloroformo	Aldrich
p-nitrofenol (PNF)	Merck-Schuchardt
Hidróxido de sodio	Riedel-de Haen

Todos los solventes empleados presentaban grado analítico.

→ Los asfaltenos empleados para llevar a cabo el estudio fueron obtenidos a partir del crudo Carabobo (Cerro Negro), el cual proviene de la Faja Petrolifera del Orinoco.

Tabla 3. Características relevantes presentes en el crudo Carabobo (Cerro Negro) ⁽²⁴⁾

CLASIFICACIÓN	ASFALTENOS (%p)	GRAVEDAD °API	GRAVEDAD ESPECIFICA
Extrapesado	10,1	8,9	1,0078

→ El solvente que fue empleado para la determinación de la masa molar de los asfaltenos, así como sus respectivas fracciones fue o-diclorobenceno. En la siguiente tabla se presentan algunas de sus propiedades.

Tabla 4. Propiedades del solvente utilizado para la determinación de la masa molar de las especies en estudio.

SOLVENTE	CASA COMERCIAL	PUREZA %	PUNTO DE EBULLICIÓN	TOXICOLOGÍA⁽²⁶⁾
1,2-diclorobenceno	Aldrich	99.9	(180-183)°C	Nocivo por ingestión. Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias

El solvente con el que se trabajó se eligió por ser altamente polar, menos tóxico que los solventes que se han empleados en otros trabajos de investigación relacionados con la determinación de la masa molar de los asfaltenos y debido a su elevada solubilidad en éstos y sus respectivas fracciones, que se debe a la interacción π - π entre los grupos cloro y el anillo aromático.

El solvente utilizado fue de grado HPLC.

4.2 PRECIPITACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos que se analizaron fueron obtenidos por la metodología representada en la literatura⁽³⁾. Como los asfaltenos provienen de un crudo pesado como lo es el crudo Carabobo (Cerro Negro) previamente se dispersaron 100 mL de crudo en tolueno en una relación 1:1 v/v.

Una vez que se obtuvo el crudo disuelto en tolueno se traspasó a una fiola de 6 L y se le adicionó posteriormente 4 L de heptano (40 volúmenes). Se agitó la mezcla mecánicamente por 4 horas y se dejó en reposo por 24 horas. Luego esta solución fue filtrada por succión y de esta manera se obtuvieron los asfaltenos precipitados en el embudo. Este sólido se recuperó, tras el filtrado de la solución por duplicado.

Con el propósito de eliminar las resinas que co-precipitan los asfaltenos, fueron lavados con n-heptano a ebullición en un extractor Soxhlet durante 5 días. Posteriormente, los asfaltenos se filtraron por succión, se secaron al vacío por 4 horas y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno.

En la Figura 13 se presenta un esquema de la metodología experimental empleado para la precipitación y obtención de los asfaltenos.

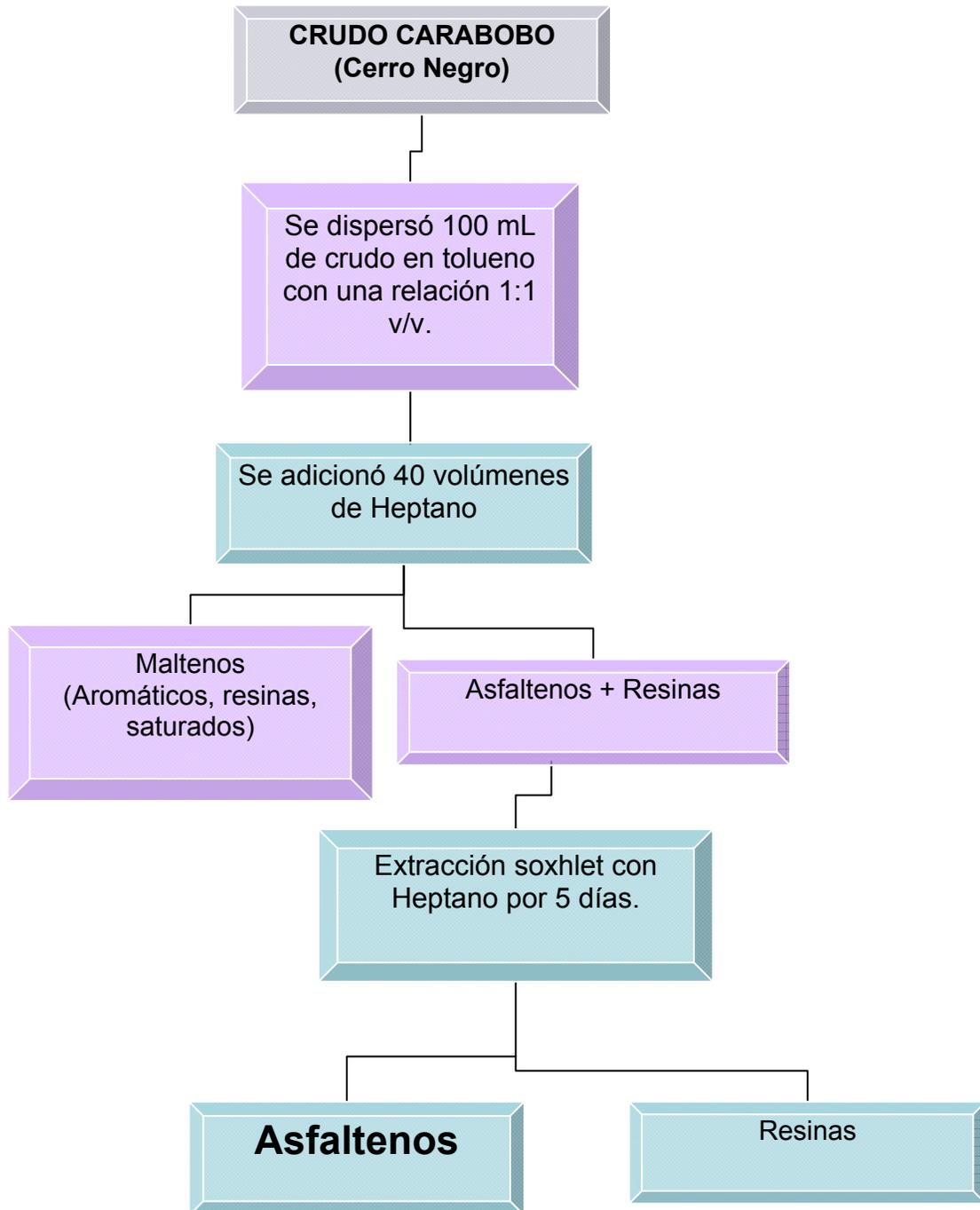


Figura 13. Modelo esquemático del procedimiento que se aplicó para la precipitación y obtención de asfaltenos.

4.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS CON PNF

Para lograr el fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del Crudo Carabobo (Cerro Negro), se empleó un procedimiento basado en la metodología reportada por Acevedo y col.⁽³⁾, con lo que se alcanzó separar los asfaltenos en dos fracciones, las cuales han sido denominadas A1 y A2.

Con esta intención, se preparó una solución de 8000 mg/L de asfaltenos en cumeno saturado con p-nitrofenol (PNF), la mezcla resultante se dejó reposar por 3 días para lograr la separación de los asfaltenos en una fracción insoluble (A1+PNF) y otra soluble (A2+PNF). Transcurrido este tiempo la mezcla se filtró por duplicado empleando un Milliporo, quedando un precipitado el cual corresponde a la fracción A1 + PNF y en solución se obtuvo la fracción A2 + PNF + cumeno, esta última solución fue rotaevaporada para así retirar el cumeno quedando entonces un sólido que corresponde a la fracción A2 + PNF.

En la Figura 14 se presenta un esquema de la metodología experimental que se llevó a cabo para el fraccionamiento de los asfaltenos.

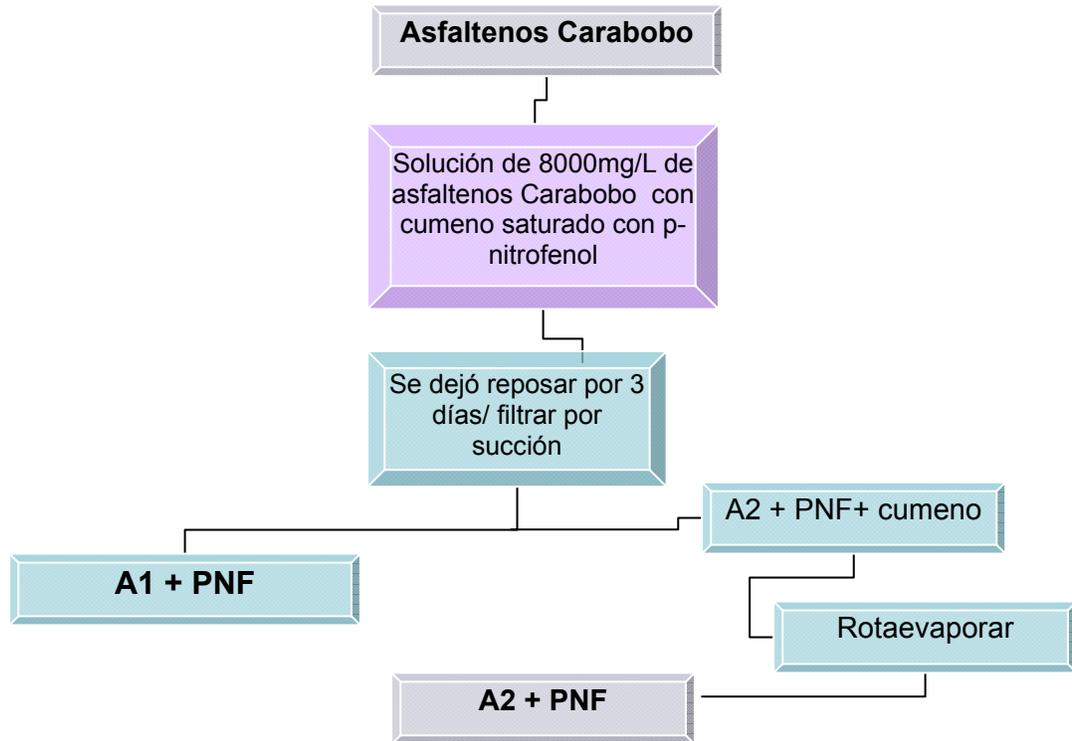


Figura 14. Modelo esquemático del procedimiento que se aplicó para el fraccionamiento de asfaltenos.

4.4 EXTRACCIÓN DE PNF DE LAS FRACCIONES A1 Y A2

Las fracciones A1 y A2 obtenidas en el paso anterior corresponden a sólidos que contienen A1+PNF y A2+PNF, el exceso de PNF tuvo que ser extraído.

La extracción de PNF se realizó con el siguiente procedimiento ácido-base. Se tomó una porción considerable de cada fracción y se disolvió en la mínima cantidad de cloroformo, posteriormente se realizaron extracciones sucesivas con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5% p/v hasta que se observó una coloración amarilla muy clara en la fase acuosa, seguido de esto se hicieron extracciones sucesivas con

agua destilada para lavar la fase orgánica y de esta manera no tener ningún exceso de PNF. Cuando el pH fue igual a 7 se dejó de realizar las extracciones. Para eliminar las trazas de agua en la fase orgánica, se empleó sulfato de magnesio.

Una vez extraído el PNF, se evaporó el cloroformo bajo vacío y la fracción se dejó secar, luego esta fue almacenada en atmósfera inerte de nitrógeno. Este procedimiento se realizó para las dos fracciones tanto A1 como A2 y de esta manera se obtuvieron las dos fracciones libres de PNF.

En la siguiente figura, se presenta un esquema de la metodología experimental que se empleó para la extracción de PNF de las fracciones A1 Y A2 de los asfaltenos.

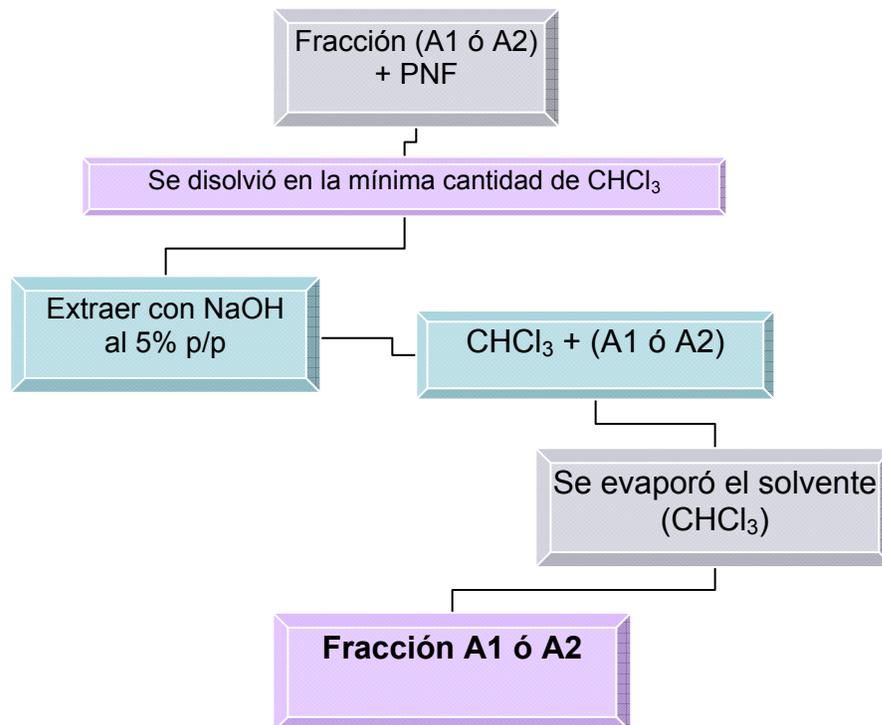


Figura 15. Modelo esquemático del procedimiento que se aplicó para la extracción de PNF en las fracciones A1 Y A2 de asfaltenos.

4.5 INSTRUMENTO UTILIZADO PARA DETERMINAR LA MASA MOLAR DE LOS ASFALTENOS Y SUS RESPECTIVAS FRACCIONES A1 Y A2

Para llevar a cabo la determinación de la masa molar promedio de los asfaltenos y sus respectivas fracciones A1 Y A2 provenientes del crudo Carabobo (Cerro Negro), se utilizó un osmómetro de presión de vapor, marca Júpiter Instrument Co modelo 833.

El equipo de Osmometría de Presión de Vapor esta constituido por:

- Una celda donde se encuentran los dos termistores
- Un reservorio para el solvente y desechos
- Dos inyectoras conectadas a dos tuberías de pequeño diámetro que permiten la llegada del solvente y muestra a los dos termistores
- Un soporte que mantiene a las inyectoras y su contenido a la temperatura de operación
- Detector
- Un regulador de voltaje

Con este fin, los análisis se realizaron a varias temperaturas (80, 100 y 125)°C, empleando como solvente o-diclorobenceno.

Para obtener la constante del equipo se utilizó como patrón de calibración pireno, el cual contiene una masa molar de 202,26 g/mol utilizando el mismo solvente.

Las soluciones analizadas (asfaltenos, fracción A1 y fracción A2) fueron preparadas en un intervalo de 1-6 g/L.



Figura 16. Fotografías del Osmómetro de Presión de Vapor empleado

4.6 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR MEDIA EN NÚMERO DE LOS ASFALTENOS Y SUS RESPECTIVAS FRACCIONES, MEDIANTE OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR (VPO)

La masa molar de las especies en estudio (asfaltenos, A1 y A2) fue el aspecto a considerar para lograr la caracterización de dichas especies.

En primera instancia, fue necesario elegir tanto el solvente a utilizar como el compuesto patrón con que se hallaría la constante del equipo, K (ver apéndice). Con este fin se utilizó el o-diclorobenceno como solvente y pireno como compuesto patrón. Se emplearon soluciones entre 1 y 6 g/L de pireno en o-diclorobenceno, cuyas señales fueron determinadas en el equipo a diferentes temperaturas, las cuales fueron 80, 100 y 125°C. Una vez obtenida las señales (ΔV) correspondientes a cada concentración de pireno se corrigió la señal obtenida para el solvente. Tomando en cuenta que la constante K obedece a la ecuación (1) y siendo M_n la masa molar del pireno y $\Delta V/C$ la relación señal/concentración a dilución infinita, se llevo a cabo la representación gráfica de la relación $\Delta V/C$ en función de la concentración de pireno, obteniéndose por extrapolación el valor de la relación $\Delta V/C$ disolución infinita. Con lo que fue posible obtener la constante del equipo.

$$\frac{K}{M_n} = \frac{\Delta V}{C} \quad (1)$$

Una vez conocido el valor de K, se llevo a cabo la determinación de la masa molar en número de las especies en estudio (asfaltenos, A1 y A2), para lo cual fue

necesario la preparación de soluciones de cada una de las muestras estudiadas en o-diclorobenceno con concentraciones comprendidas entre 1-6 g/L, cada muestra antes de ser enrasada se colocaron en el ultrasonido alrededor de 5 minutos cada una para asegurar la dilución total. Luego de preparar las soluciones, estas se dejaron en reposo por 24 horas como mínimo, para posteriormente llevar a cabo la medición de estas soluciones en el equipo a las diferentes temperaturas (80, 100 y 125) °C. Al igual que el caso anterior las señales arrojadas por el equipo fueron corregidas, al restarle a cada señal obtenida, la señal del solvente. Tomando nuevamente en consideración la ecuación (1), se procedió a graficar la relación $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la especie a la cual se le realizará la determinación. Obteniéndose mediante extrapolación a $C=0$, se obtuvo la relación $\Delta V/C$ a dilución infinita, la cual al ser colocada en la ecuación (1) conjuntamente con la constante del equipo previamente determinada, fue posible conocer el valor de la masa molar en número para los asfaltenos y sus respectivas fracciones. Para más detalles ver apéndice

Es importante destacar que para cada temperatura fue necesaria la calibración del equipo para obtener así el valor de la constante del equipo (K) y de esta manera poder determinar la masa molar de las especies a cada temperatura

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS

El estudio se inició con la separación de los asfaltenos de los demás componentes del crudo, con la finalidad de alcanzar los objetivos planteados en este trabajo de grado, tomando como base la definición de los asfaltenos que establece que estos son la fracción del crudo insoluble en n-heptano pero parcialmente soluble en solventes aromáticos como tolueno.

Mediante la dispersión del crudo y la adición de un volumen preestablecido de n-heptano se obtuvo una solución, la cual se dejó en reposo para lograr así la sedimentación de los asfaltenos. No obstante, debido a que la precipitación se caracteriza por ser un proceso brusco, cierta cantidad de resina co-precipita con los asfaltenos, por lo tanto, se llevó a cabo una extracción Soxhlet teniendo como fundamento la solubilidad que presentan las resinas en n-heptano.

De esta manera, se logró obtener los asfaltenos que actuaron como materia prima para el estudio de la peculiar propiedad que tienen estas especies en agregarse.

5.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS MEDIANTE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO PNF

Uno de los inconvenientes que se presentan en el estudio de los asfaltenos es su complejidad por ser altamente polidispersos, y cuya característica explica en parte su comportamiento coloidal. Por esta razón, los investigadores se han visto en la

necesidad de acudir a métodos que permitan su fraccionamiento para poder así estudiarlos con mayor facilidad.

Los procesos de fraccionamiento desarrollados por varios investigadores, se basan en el contacto de los asfaltenos con algunos solventes, lo cual es posible al considerar que los asfaltenos están constituidos por una mezcla compleja de diversos compuestos, y que éstos debido a su composición deben presentar diferentes estructuras, lo que conduce a diferentes comportamientos de solubilidad permitiendo así la separación de los mismos.

El proceso de fraccionamiento de los asfaltenos provenientes del crudo Carabobo (Cerro Negro), fue llevado a cabo a través del método PNF reportado en la literatura por Acevedo y col.⁽³⁾. En este, los asfaltenos se ponen en contacto con un solvente como cumeno saturado con p-nitrofenol (PNF). De este proceso fue posible obtener dos fracciones denominadas A1 y A2 con diferentes solubilidades, presentando la primera una baja solubilidad en cumeno (≈ 90 mg/L a temperatura ambiente) mientras que la segunda presenta una alta solubilidad en dicho solvente (59 g/L)⁽¹⁸⁾.

Aunque se desconoce en detalle el mecanismo mediante el cual el PNF reacciona con los asfaltenos, se presume que pudiera ser la formación de puente de hidrógeno. Así mismo, se presume que debido a la estructura propuesta para A1, rígida y de considerable capacidad para auto-agregarse, favorece la interacción entre moléculas A1-PNF al punto de provocar su precipitación, como se observa en la reacción ejemplo:



No obstante, debido a la estructura del PNF, no puede descartarse la formación de complejos de transferencia de carga con los asfaltenos.

5.3 EXTRACCIÓN DEL PNF DE LAS FRACCIONES A1 Y A2

Para la eliminación del PNF de todas las especies involucradas en el estudio (fracciones A1 y A2) se realizó un proceso de extracción del PNF de la fase orgánica basado principalmente en una reacción ácido-base, utilizando para ello una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5 %p/v; esta solución permite el desarrollo de la reacción del PNF con el hidróxido de sodio, siendo esta la que generó el fenolato de sodio, una especie de color amarilla que se caracteriza por su adsorción de radiación. Los equilibrios involucrados en la extracción son los siguientes (Figura 17):

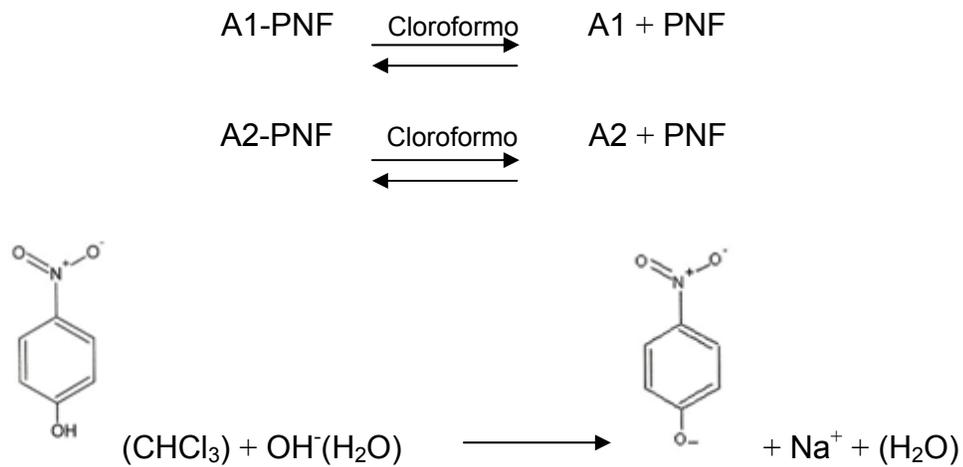


Figura 17. Mecanismos involucrados en la extracción ácido base.

La casi nula solubilidad del fenolato de sodio en cloroformo garantiza la remoción completa del PNF de las muestras A1 y A2.

Es importante destacar, que visualmente se podían detectar las diferencias en las concentraciones de fenolato de sodio en los diversos extractos acuosos, debido a que la intensidad de la coloración amarilla disminuía progresivamente, siendo tenue en

los últimos extractos, y por ello se evidenció la desaparición consecutiva del PNF de ambas fracciones (A1 y A2). Durante todo el proceso también se evidenció la formación de emulsiones complejas que eran difíciles de romper, lo cual era de esperarse ya que los asfaltenos poseen en su estructura grupo funcionales susceptibles a la base utilizada.

Una vez obtenidas las fracciones, la investigación se enfocó en el manejo de la fracción A2, tomando como fundamento la hipótesis de que la misma por presentar una estructura flexible la cual permite un plegamiento y desplegado disminuye la tendencia a la agregación. Esta hipótesis se substanció determinando la masa molar media en número (M_n) de las especies en estudio (asfaltenos, A1 Y A2) a diferentes temperaturas (80, 100 y 125)°C en o-diclorobenceno.

5.4 DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLAR MEDIA EN NÚMERO (M_n) POR OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR (VPO)

La determinación de la masa molar media en número correspondiente a los asfaltenos y sus respectivas fracciones (A1 y A2) que conforman el crudo Carabobo fue llevada a cabo a través del análisis de dichas especies con el osmómetro de presión de vapor (VPO). Se empleó como solvente o-diclorobenceno y se trabajó a diferentes temperaturas, midiendo cada especie a 80, 100 y 125 °C. Las soluciones se prepararon abarcando un rango de concentraciones de 1 a 6 g/L.

En la Tabla 5 se presentan los valores obtenidos de la masa molar media en número (M_n) medidos en este trabajo. Se utilizó como solvente o-diclorobenceno y pireno como patrón para realizar las medidas. En dicha tabla se presentan los valores obtenidos a las tres temperaturas de operación (80, 100 y 125)°C, donde estos valores

se midieron mediante extrapolación a disolución infinita. De igual manera se presenta la relación MnA1/MnA2, así como también la constante del equipo determinada a cada temperatura.

En cuanto a los errores obtenidos para la determinación de la masa molar media en número (Mn) de las especies en estudio (asfaltenos, fracción A1 y A2) están alrededor de 5 y 20% dentro del error experimental, estos resultados concuerdan con los reportados por Acevedo y col. ⁽²¹⁾ donde los errores obtenidos en las mediciones de la masa molar media en número mediante la técnica VPO estaban entre 10 y 20%.

Tabla 5. Resumen de la masa molar en número para los asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 determinados por VPO a las temperatura de operación de 125, 100 y 80 °C. ^a

Temperatura	K ^b	Mn ^c			MnA1/MnA2
		Asfaltenos	A1	A2	
80°C	(400 ± 35)×10	(158 ± 15)×10	(319 ± 54) ×10	(102 ± 5)×10	3,1
100°C	(338 ± 31)×10	(145 ± 20)×10	(297 ± 57)×10	(120 ± 19)×10	2,5
125°C	(315 ± 10)×10	(154 ± 34)×10	(260 ± 52)×10	(106 ± 14)×10	2,5

a. Se empleo o-diclorobenceno como solvente, pireno como patrón y los valores corresponden a la extrapolación a disolución infinita.

b. Voltios L mol⁻¹.

c. g mol⁻¹

K: Constante del equipo.

Las Figuras 18, 19 y 20 corresponden a la determinación experimental de los valores de la masa molar media en número, en cada caso mediante la gráfica $\Delta V/C$ en función de C , donde C es la concentración del soluto g/L.

Lo más notorio de estas gráficas es la diferencia en los puntos de corte para la fracción A1 y la fracción A2. El punto de corte representa la ecuación (2)

$$(\Delta V/C)_{C=0} = K/Mn \quad (2)$$

En todos los casos observados la diferencia del punto de corte es mucho mayor que el error experimental, de modo que las diferencias de masa molar media en número observadas entre A1 y A2 son significativas a todas las temperaturas medidas.

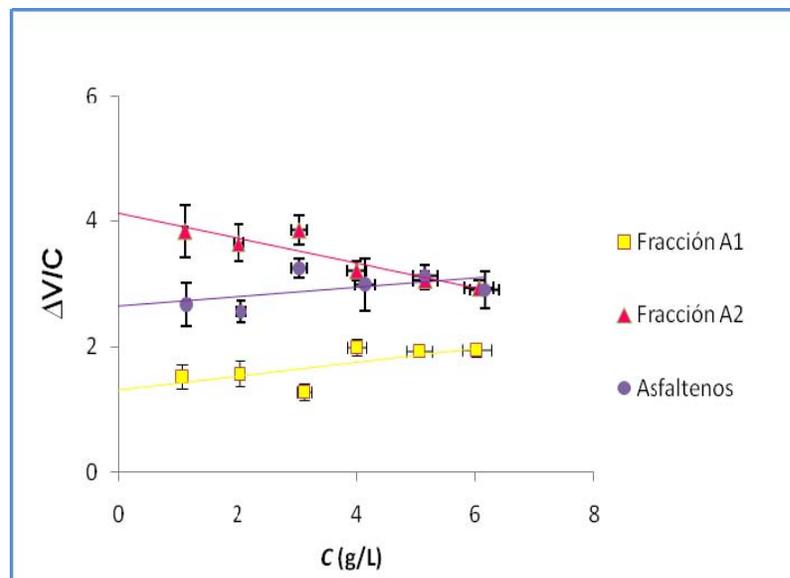


Figura 18. Representación gráfica de las curvas obtenidas producto de la medición por VPO de las soluciones de pireno, asfaltenos, A1 y A2 provenientes del crudo Carabobo a una temperatura de 80°C.

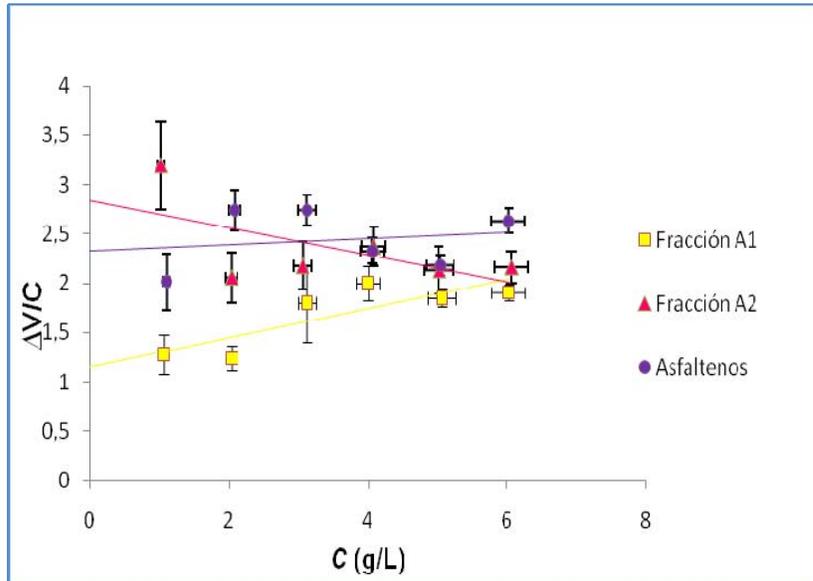


Figura 19. Representación gráfica de las curvas obtenidas producto de la medición por VPO de las soluciones de pireno, asfaltenos, A1 y A2 provenientes del crudo Carabobo a una temperatura de 100°

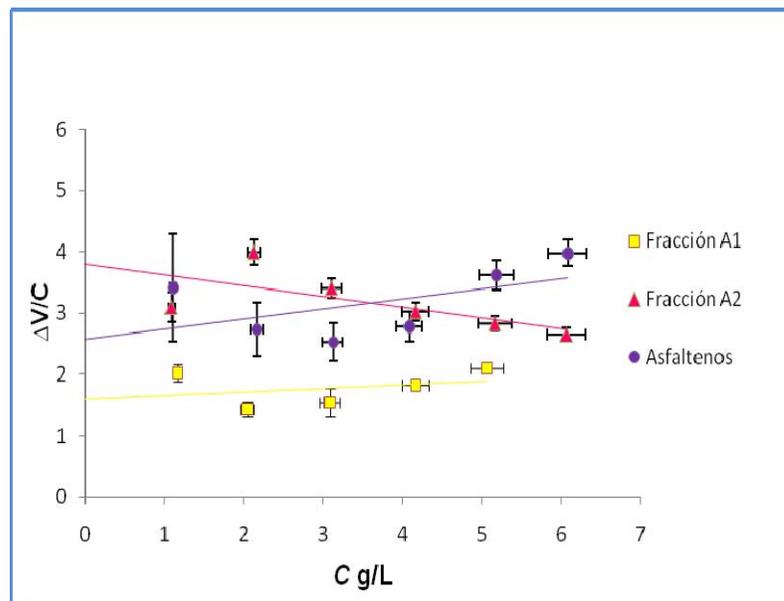


Figura 20. Representación gráfica de las curvas obtenidas producto de la medición por VPO de las soluciones de pireno, asfaltenos, A1 y A2 provenientes del crudo Carabobo a una temperatura de 125°C.

El primer aspecto a considerar de estos resultados como se puede observar en la Tabla 5 y en las Figuras 18, 19 y 20 es que tanto los valores que provienen de la extrapolación a disolución infinita ($C = 0$) como los valores medidos son siempre mayor en la fracción A1 que en la fracción A2 a cualquier temperatura y a cualquier concentración. Estos resultados son consistentes con la hipótesis planteada, referida a las estructuras de cada fracción. La fracción A1 corresponde a una estructura rígida mientras que la fracción A2 corresponde a una estructura flexible.

De la misma manera podemos observar en la Tabla 5, la relación $MnA1/MnA2$ donde siempre la fracción A1 es alrededor de 3 veces mayor que la fracción A2; esto se puede atribuir a la tendencia de agregación que posee A1. También se observa que al aumentar la temperatura de operación los valores obtenidos de masa molar media en número (Mn) de la fracción A1 disminuyen significativamente. Esto se debe a que disminuye la tendencia de agregación que presenta dicha fracción por su carencia de desplegamiento, ya que está compuesta por anillos nafteno-aromáticos condensados entre sí, sin cadenas alifáticas entre grupos de anillos. Esta estructura rígida tiene mayor energía de interacción con otra molécula del mismo tipo lo que favorece su tendencia a asociarse y formar agregados. Sin embargo, al aumentar la temperatura existe mayor energía para romper las interacciones presentes en dicha asociación, por lo que es lógico que la masa molar media en número también disminuya.

En la fracción A2 no se observan diferencias significativas al aumentar la temperatura (Tabla 5). Dicha fracción presenta una mejor interacción con el solvente que con las moléculas de su misma naturaleza, lo cual es justificable por la estructura propuesta para esta fracción, conformadas por cadenas alifáticas flexibles que conectan grupos de anillos nafteno-aromáticos entre sí, permitiendo que en su estructura exista un desplegamiento, dando así una menor tendencia a la agregación. Estos resultados y los anteriores de igual forma concuerdan con la hipótesis planteada.

Como se observa en la Tabla 5 la masa molar media en número obtenida para el caso de los asfaltenos no presenta variación con la temperatura. Esto se puede atribuir a que los asfaltenos son una mezcla de la fracción A1 y la fracción A2 en un estado de agregación desconocido y muy difícil de anticipar, como también es desconocido su comportamiento al variar la temperatura. No obstante, es importante resaltar que la masa molar media en número de los asfaltenos siempre es mayor que la masa molar media en número de la fracción A2 (Tabla 5). Además la diferencia entre ellos es significativa, lo que indica la presencia de agregados en los asfaltenos.

Es importante destacar que se busco reducir el efecto de agregación de los asfaltenos a través del uso de un solvente disgregante como lo es o-diclorobenceno, debido a su polaridad, además de buscar emplear temperaturas altas capaces de disminuir las interacciones físicas.

La tendencia a la agregación de A1 en un disolvente polar como o-diclorobenceno ya discutida anteriormente es consistente con lo sugerido en la literatura por algunos autores ⁽²⁰⁾ donde se ha propuesto que A1 forma agregados en disolvente polares como nitrobenzeno.

En experimentos previos ⁽¹⁴⁾ la determinación de la masa molar de los asfaltenos, A1 y A2, se ha hecho utilizando la técnica de tamiz molecular. Se encontró que la masa molar de esos compuestos eran muy parecidas, lo que sugiere que cuando las condiciones de medida promueven la disociación total de los asfaltenos se encuentran que sus masas molares son prácticamente iguales.

En el caso de tamiz molecular, la concentración de muestra para realizar la medida fue menor de 50 mg L^{-1} en THF. Bajo esas condiciones los asfaltenos deben estar totalmente disociados, pues ese es el caso observado en tolueno ⁽²⁵⁾.

Según lo anterior la masa molar de los asfaltenos debe ser cercana a la de A2, la cual según este trabajo de grado corresponde a $(1090 \pm 130) \text{ g mol}^{-1}$.

6. CONCLUSIONES

- La fracción A2 corresponde a una molécula libre de agregación por lo tanto la masa molar de los asfaltenos se aproxima a $(1090 \pm 130) \text{ g mol}^{-1}$.
- La fracción A2 proveniente de los asfaltenos Carabobo presenta mayor interacción con el solvente (o-diclorobenceno) a todas las temperaturas de estudio (80, 100 y 125)°C.
- Se demostró categóricamente que la fracción A1 forma agregados, aun en presencia de un solvente polar como el o-diclorobenceno.
- El o-diclorobenceno resulto ser un buen solvente a utilizar gracias a la elevada solubilidad en las especies en estudio (asfaltenos, fracción A1 y A2), su polaridad, que es posible trabajar a altas temperaturas y por ser menos tóxico.
- La masa molar media en número determinada para la fracción A1 siempre fue mayor que la masa molar en número de la fracción A2, por la capacidad de agregación que presenta A1.
- El fraccionamiento de los asfaltenos por medio del método del PNF resultó ser un método experimental efectivo, que permitió obtener dos fracciones A1 y A2, con diferentes solubilidades.

7. RECOMENDACIONES

- Aplicar la metodología desarrollada para los asfaltenos y su fracción A2 provenientes de otros crudos, de manera de determinar si los resultados experimentales obtenidos para el crudo Carabobo pueden generalizarse.
- Utilizar otras técnicas para la determinación de la masa molar de los asfaltenos y sus respectivas fracciones (A1 y A2) para comparar con los valores obtenidos en este trabajo de grado.
- Medir la masa molar media en número de asfaltenos, fracción A1 y fracción A2 en diferentes solventes polares como cloroformo y nitrobenzeno.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Sato. S., Takanohashi. T. "Molecular weight calibration of asphaltenes using Gel Permeation Chromatography / Mass Spectrometry". Energy & Fuels; **2005**, 19, 1991-1994
2. Wiehe. I.A. "In defense of Vapor Pressure Osmometry for measuring molecular weight". Journal of Dispersion Science and Technology, **2007**, 28, 431-435.
3. Gutiérrez L. B.; Ranaudo M. A.; Méndez B.; Acevedo S. "Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids". Energy & Fuels, **2001**, 15, 624-628.
4. Acevedo S.; Escobar O.; Echevarría L.; Gutiérrez L.B., Méndez B. "Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility". Energy & Fuels, **2004**, 18, 305-311.
5. López, L. "Geoquímica Orgánica". Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. UCV. **2005**
6. Alayon, M. Módulo de enseñanza en Fenómenos interfaciales "Asfaltenos Ocurrencia y Floculación". Cuaderno Firp S369-pp. ULA. Mérida, Venezuela **2004**.
7. Hirschberg, A. Jong, L. Schipper, B. y Meyers, J. "Influence of temperature and pressure an asphaltene flocculation". Paper, 11202. SEP Annual Technical Meeting and Exhibition, New Orleans, **1982**, 26-29.

8. Pfeiffer, J. Ph., Saal, R.N. "Asphaltic bitumen as colloid system". J. Phys. Chem., **1940**, 44, 139-149.
9. Mullins, O; Sheu, E; "Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics", Springer Science + Business Media LLC. **2007**, 626.
10. Acevedo, S ; Gutiérrez, L. "Estudio de la estructura molecular de los asfalstenos de la Faja Petrolifera del Orinoco", **1982** Acta Científica Venezolana 33, 440.
11. Murgich J., Rodríguez J., Aray Y. "Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins". Energy & Fuels, **1996**, 10, 68-76.
12. Murgich J., Merino-García D., Andersen S. I., Del Río J.M., Lira Galeana C. "Molecular mechanics and microcalorimetric investigations of the effects of molecular water on the aggregation of asphaltenes in solutions. Langmuir", 2002, 18, 9080-9086.
13. Murgich J., Abanero J., Strausz O. "Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resins molecules from the athabasca oil sand". Energy & Fuels, **1999**, 13, 278-286.
14. Acevedo S., Castro A., Negrín J. G., Fernández A., Escobar G. Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G. "Relations between asphaltene structure and their physical and chemical properties. The Rosary Type Structure". Energy & Fuels, **2007** ASAP Section

15. Murgich. J. "Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins". Petroleum science and technology. **2002**, 20, 083-997.
16. Mustafa M.F., Al. J and Apikian. R. "Investigation of asphaltenes association by a Vapour Pressure Osmometric method". J.Chem. Tech. Biotechnol. **1987**, 39,231-236.
17. Nali. M and Manclossi. A. "Size exclusion chromatography and Vapor Pressure Osmometry in the determination of asphaltene molecular weight". **1995**, 13, 1251-1264.
18. Acevedo, S. "Peso molecular, solubilidad y propiedades coloidales de los asfaltenos". Sociedad Venezolana de Química, **2001**. Vol 24,Nº 3, 33-43.
19. Negrín, J. G." Estudio sistemático de la estructura coloidal de los asfaltenos en solución". Tesis doctoral. **2006**. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, U.C.V. Venezuela.
20. Cordero. J.M. "Separación y caracterización de compuestos huéspedes de la fracción A2 de los asfaltenos de Cerro Negro". Tesis de grado. **2008**. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. U.C.V.
21. Acevedo S., Gutiérrez L., Negrin G., Pereira J.C., Mendez B., Delolme F., Dessalces G. and Broseta D. "Molecular weight of petroleum asphaltenes: A

- comparison between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry".
Energy & Fuels, **2005**, 19, 1548-1560
22. Castro A. "Caracterización de asfaltenos como trampas moleculares". Tesis de grado. **2006**. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. U.C.V.
23. Acevedo S., Cordero J.M., Carrier H., Bouyssiére B., Lobinski R. "Trapping of paraffin and other compounds by asphaltenes detected by LDI TOF MS. Role of A1 and A2 asphaltenes fractions in this trapping" Submitted to Energy & Fuels. **2008**
24. Acevedo S., Borges. R., "Caracterización estructural de distintas fracciones aisladas del crudo extrapesado Carabobo". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. **2007**; 27, 83-94.
25. Acevedo, S., Ranaudo, M.A., Pereira, J.C., Castillo, J., Fernández, A., Pérez, P., and Caetano, M. "Thermo-optical studies of asphaltene solutions: Evidence for solvent-solute aggregate formation" Fuel, 78, 997-1003, 1999.
26. <http://www.panreac.com/new/esp/fds/ESP/X361892.htm>.

9. ANEXOS

9.1. ANEXO 1

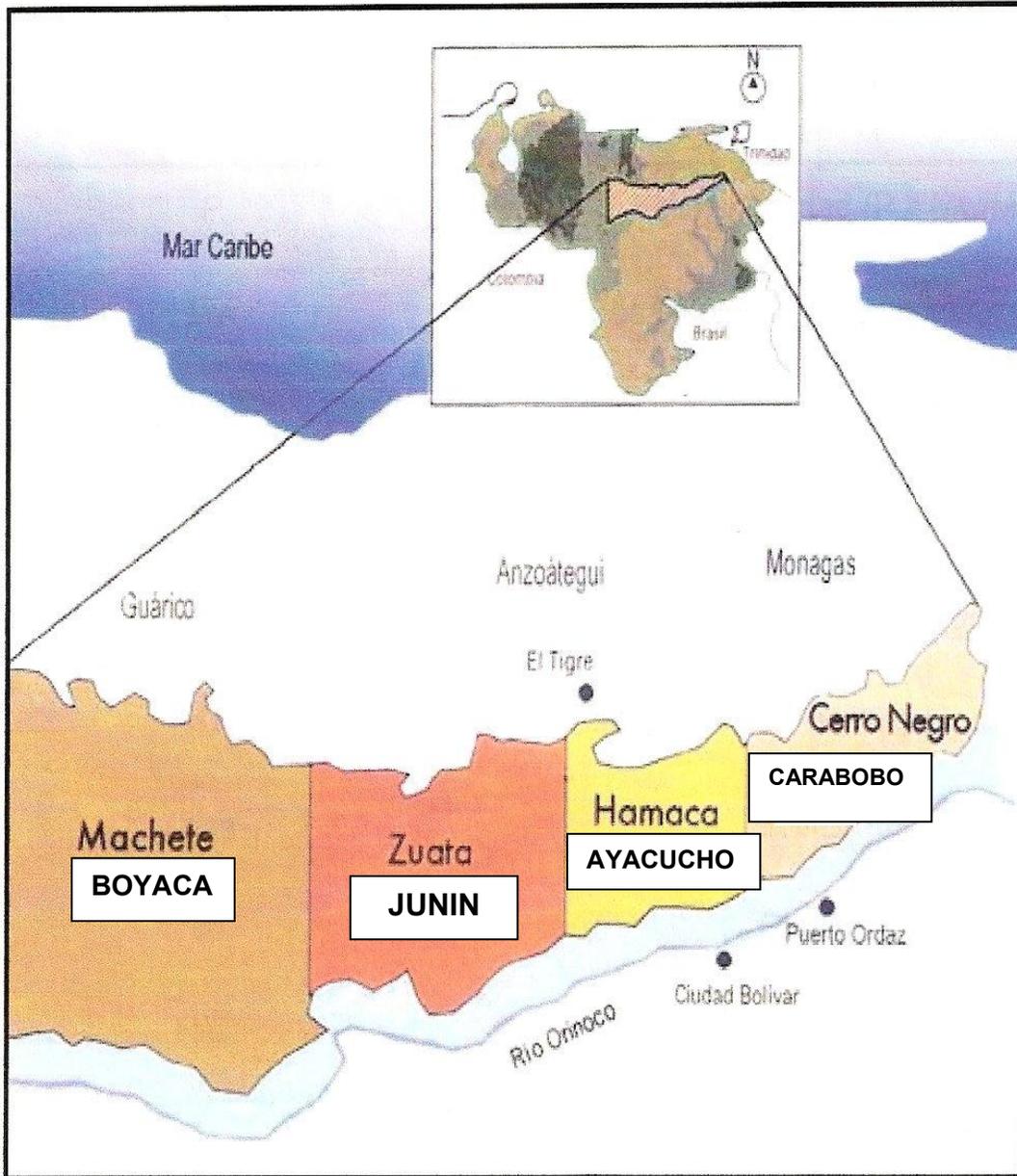


Figura A-1. Ubicación del crudo Carabobo (Cerro Negro) en la Faja petrolífera del Orinoc

9.2. Determinación de la masa molar de los asfaltenos, fracción A1 y A2 mediante Osmometría de Presión de Vapor (VPO) a 125°C.

9.2.1 Determinación de la constante del equipo.

Una vez elegido el solvente y la temperatura de operación, se procedió a calcular la constante del equipo, para esto fue necesario elegir una sustancia estándar de masa molecular conocida, tal que presentara las siguientes características:

- La sustancia a emplear debe ser soluble en el solvente seleccionado.
- Su presión de vapor no debe ser más de 1% superior al solvente a emplear.
- Debe poseer una pureza adecuada, preferiblemente 99,9%.

En este trabajo de grado se seleccionó como sustancia estándar pireno, el cual tiene una masa molar de 202,26 g/mol. Se prepararon soluciones de pireno en o-diclorobenceno con concentraciones comprendidas entre 1 y 6 g/L.

Al establecer las condiciones del equipo las cuales fueron para este caso 2 de rango y 50 de corriente se procedió a medir el cero del equipo en un valor medio entre 1 y 10, se determinó la señal promedio de cada una de las soluciones, las cual fue corregida restando el valor de cero antes hallado, obteniendo de esta forma los siguientes datos:

Tabla A-1. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 y 6 g/L, empleada para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T:125°C.

Concentración de pireno (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5		
0,00 ± 0,00	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,3 ± 0,1	
2,02 ± 0,08	41,9	41,8	41,6	41,9	41,9	41,8 ± 0,1	39,5 ± 0,2
3,0 ± 0,1	61,9	61,9	61,8	61,7	61,7	61,8 ± 0,1	59,5 ± 0,2
4,1 ± 0,2	81,6	81,6	81,4	81,7	91,3	81,5 ± 0,2	79,2 ± 0,2
5,1 ± 0,2	101,8	101,7	101,1	101,8	100,9	101,4 ± 0,4	99,2 ± 0,4
6,0 ± 0,2	119,0	118,0	118,0	118,0	119,0	118 ± 1	116 ± 1

Se tomo en consideración la ecuación (A) para hallar el valor de de K, por lo que se graficaron los valores de $\Delta V/C$ determinados para cada solución (Tabla A-2) en función de la concentración (Tabla A-1) para determinar mediante extrapolación el valor de $\Delta V/C$ para concentración cero, siendo este 16,7.

$$\frac{K}{Mn} = \frac{\Delta V}{C} \quad (A)$$

Donde $\Delta V/C$ corresponde a la relación entre la señal corregida y la concentración de las muestras en estudio, K a la constante del equipo y Mn a la masa molar de la muestra en estudio.

Tabla A-2. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 125°C.

Concentración de pireno (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
2,02 \pm 0,08	19,6 \pm 0,8
3,0 \pm 0,1	19,7 \pm 0,7
4,1 \pm 0,2	19,5 \pm 0,8
5,1 \pm 0,2	19,5 \pm 0,8
6,0 \pm 0,2	19,2 \pm 0,8

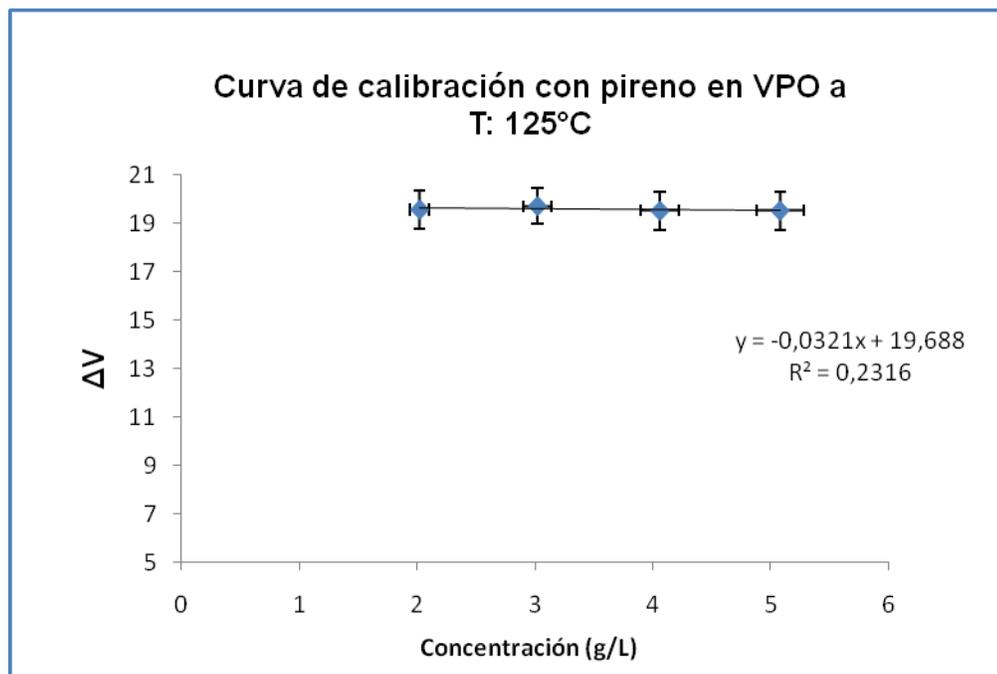


Figura A-2. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de pireno empleadas para la determinación de la constante del VPO a T: 125°C.

Tabla A-3. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de pireno.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$-(0,03 \pm 0,04)$	$(19,7 \pm 0,2)$

Al sustituir el valor encontrado por la extrapolación de $\Delta V/C$ (Tabla A-3) y la masa molar del pireno en la ecuación (A), fue posible conocer el valor asociado a la constante del equipo.

$$\mathbf{K: 3999 \pm 353}$$

9.2.2. Determinación de la masa molar de los asfaltenos a 125°C.

La determinación de la masa molar de todas las muestras en estudio mediante el uso de VPO, se inició con la preparación de soluciones de cada muestra con concentraciones comprendidas entre 1 y 6 g/L, usando como solvente o-diclorobenceno, el cual fue el solvente elegido para realizar las mediciones. Para garantizar la completa disolución de las muestras en o-diclorobenceno, las soluciones fueron dejadas en reposo por un espacio de al menos 24 horas, en contacto con la superficie del equipo, la cual se encontraba a la temperatura de trabajo.

Una vez transcurrido el tiempo establecido, se procedió a establecer el cero del equipo en un valor medio entre 1 y 10, para luego iniciar la medición de las soluciones de una de las muestras. En este apartado, se colocaran los valores encontrados para

los asfaltenos provenientes del crudo Carabobo para ejemplificar el procedimiento (Tabla A-4)

Tabla A-4. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de asfaltenos del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:125°C.

Concentración de Asfaltenos (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
0,00 ± 0,00	2,4	0,6	0,4	0,1	0,5	0,8 ± 0,9	
1,10 ± 0,04	4,6	4,3	4,2	4,1	3,8	4,2 ± 0,3	3,4 ± 0,9
2,16 ± 0,08	6,5	6,2	6,4	6,5	6,1	6,3 ± 0,2	5,5 ± 0,9
3,1 ± 0,1	8,2	8,4	8,6	8,2	8,2	13,0 ± 0,2	7,5 ± 0,9
4,1 ± 0,2	11,8	11,7	11,8	11,7	11,9	11,8 ± 0,1	11,0 ± 0,9
5,2 ± 0,2	19,7	19,3	19,3	18,8	18,9	19,2 ± 0,5	18 ± 1
6,1 ± 0,2	24,6	24,8	24,7	24,5	24,5	24,6 ± 0,1	23,8 ± 0,9

Como se pudo observar en la tabla A-4, una vez obtenidos los valores arrojados por el equipo para cada solución, estos se promediaron y se corrigieron al restarle el valor encontrado para concentración cero. Posteriormente, se determinó la relación $\Delta V/C$ para cada concentración (Tabla A-5), la cual fue graficada en función de la concentración de los asfaltenos (figura A-3). Obteniéndose por extrapolación el valor correspondiente a $\Delta V/C$ para concentración cero, una vez realizada la regresión lineal de la curva.

Tabla A-5. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de asfaltenos, en un rango de concentración comprendido entre 1 a 6 g/L, empleadas para la determinación de la masa molar de dicha especie de VPO a T: 125°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,10 \pm 0,04	3,1 \pm 0,9
2,16 \pm 0,08	2,6 \pm 0,4
3,1 \pm 0,1	2,4 \pm 0,3
4,1 \pm 0,2	2,7 \pm 0,2
5,2 \pm 0,2	3,5 \pm 0,2
6,1 \pm 0,2	3,9 \pm 0,2

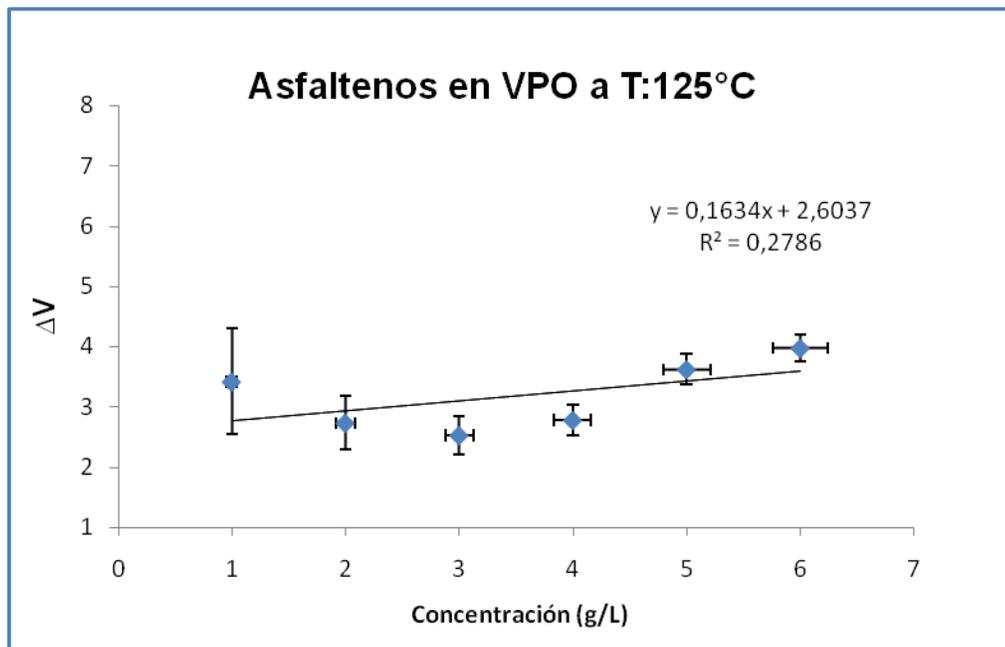


Figura A-3. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de asfaltenos empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 125°C.

Tabla A-6. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de asfaltenos.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$(0,2 \pm 0,1)$	$(2,6 \pm 0,5)$

Al sustituir en la ecuación (A), tanto el valor de la intersección (correspondiente al valor de $\Delta V/C$ a concentración cero) dado para la recta (Tabla A-6) como el valor de la constante del equipo, fue posible obtener la masa molar de cada una de las muestras en estudio, siendo en este caso el referente a los asfaltenos provenientes del crudo Carabobo a 125°C.

$$M_n = (1537 \pm 342) \text{ g mol}^{-1}$$

Una vez conocido el procedimiento a seguir se muestran las graficas obtenidas para $\Delta V/C$ en función de la concentración de cada una de las muestras en estudio conjuntamente con su regresión lineal.

9.2.3 Determinación de la masa molar de la fracción A2

Tabla A-7. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de la fracción A2 del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:125°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
0,00 ± 0,00	2,1	2,6	2,3	2,6	2,5	2,4 ± 0,2	
1,08 ± 0,04	5,8	5,7	5,8	5,7	5,8	5,8 ± 0,1	3,3 ± 0,2
2,12 ± 0,08	10,6	10,9	11,0	11,0	10,9	10,9 ± 0,2	8,5 ± 0,3
3,1 ± 0,1	12,9	12,8	12,9	13,1	13,2	13,0 ± 0,2	10,6 ± 0,3
4,2 ± 0,2	14,8	14,8	14,9	15,1	15,4	15,0 ± 0,3	12,6 ± 0,3
5,2 ± 0,2	17,3	17,0	16,9	17,1	16,7	17,0 ± 0,2	14,6 ± 0,3
6,1 ± 0,2	18,7	18,6	18,2	18,6	18,2	18,5 ± 0,2	16,0 ± 0,3

Tabla A-8. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 125°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) ± error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,08 ± 0,04	3,1 ± 0,2
2,12 ± 0,08	4,0 ± 0,2
3,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1
4,2 ± 0,2	3,0 ± 0,1
5,2 ± 0,2	2,9 ± 0,1
6,1 ± 0,2	2,6 ± 0,1

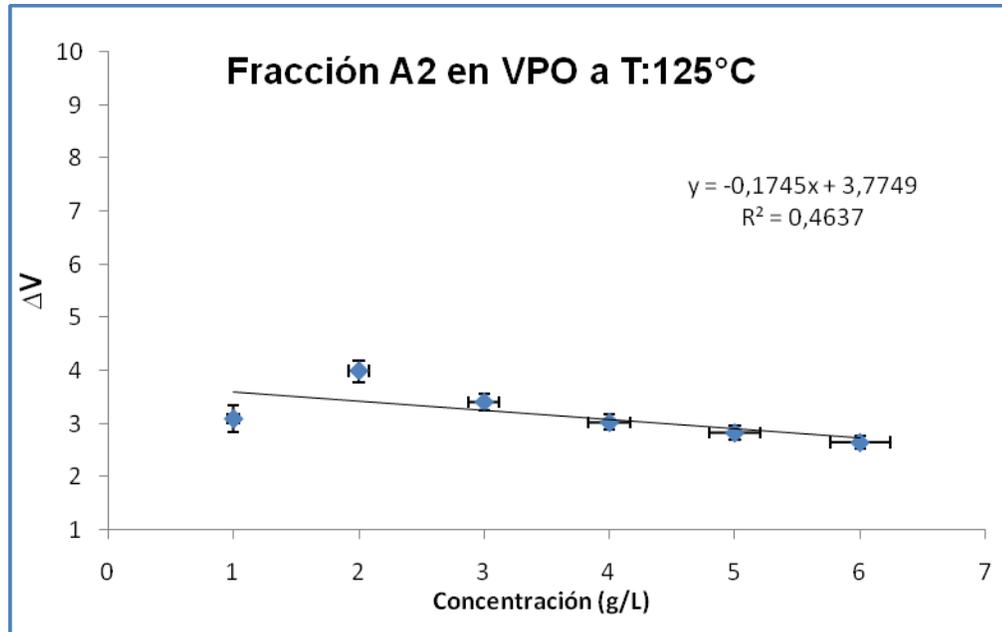


Figura A-4. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de la fracción A2 empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 125°C.

Tabla A-9. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de la fracción A2.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$-(0,17 \pm 0,09)$	$(3,8 \pm 0,4)$

$$M_n: (1059 \pm 141) \text{ g mol}^{-1}$$

9.2.4 Determinación de la masa molar de la fracción A1

Tabla A-10. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de la fracción A1 del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:125°C.

Concentración de Fracción A1 (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida ΔV± error
0,00 ± 0,00	1,8	1,8			1,,9	1,8 ± 0,1	
1,16 ± 0,04	4,1	4,3	4,4	4,1	4,0	4,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1
0,00 ± 0,00	2,8	2,6			2,9	2,8 ± 0,1	
2,04 ± 0,08	5,8	5,9	5,7	5,5	5,5	5,7 ± 0,1	2,9 ± 0,2
0,00 ± 0,00	2,5	2,5			2,4	2,5 ± 0,1	
3,1 ± 0,1	7,8	7,4	7,2	7,0	6,7	7,2 ± 0,7	4,7 ± 0,7
0,00 ± 0,00	3,6	3,9			3,6	3,7 ± 0,2	
4,2 ± 0,2	11,5	11,6	11,2	11,1	11,2	11,3 ± 0,2	7,6 ± 0,2
0,00 ± 0,00	2,9	2,8			2,9	2,9 ± 0,1	
5,1 ± 0,2	13,3	13,4	13,3	13,8	13,7	13,5 ± 0,2	10,6 ± 0,2
0,00 ± 0,00	3,5	3,9			3,9	3,8 ± 0,2	
6,0 ± 0,2	16,4	16,4	16,9	16,9	16,5	16,6 ± 0,3	12,8 ± 0,3

Tabla A-11. Relación ΔV/C determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 125°C.

Concentración de Fracción A1 (g/L) ± error	Relación ΔV/C ± error
1,16 ± 0,04	2,0 ± 0,1
2,04 ± 0,08	1,4 ± 0,1
3,1 ± 0,1	1,5 ± 0,2
4,2 ± 0,2	1,8 ± 0,1
5,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1
6,0 ± 0,2	2,1 ± 0,1

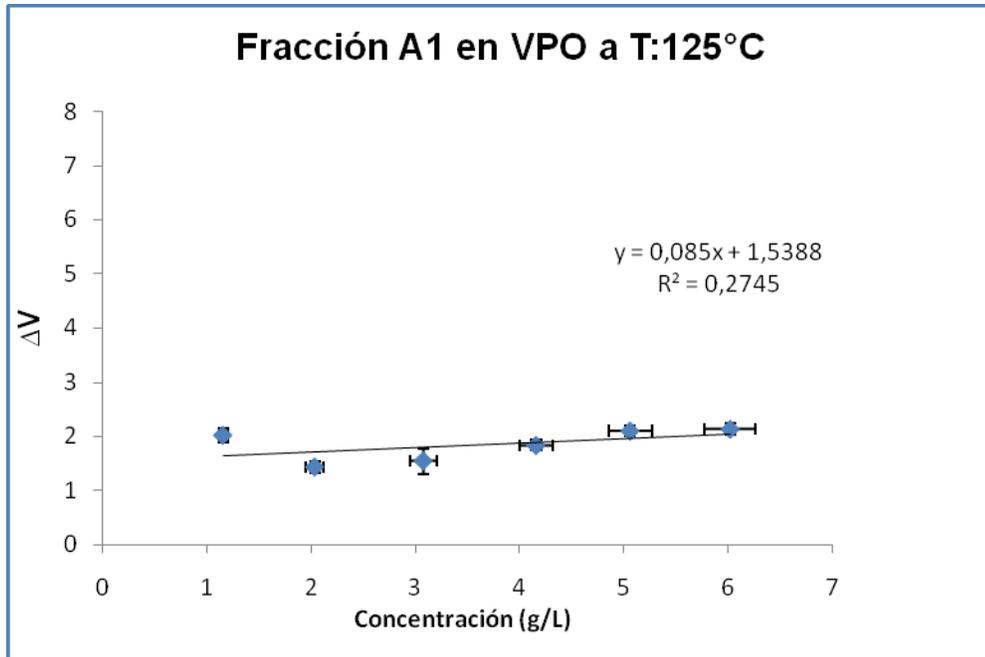


Figura A-5. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de la fracción A1 empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 125°C.

Tabla A-12. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de la fracción A1.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
(0,09 \pm 0,06)	(1,5 \pm 0,3)

$$\text{Mn: } (2598 \pm 516) \text{ g mol}^{-1}$$

9.3 Determinación de la masa molar de los asfaltenos, fracción A1 y A2 mediante osmometría de presión de vapor (VPO) a 100°C.

Condiciones del equipo:

Rango:2

Corriente: 50

9.3.1 Determinación de la constante del equipo

Tabla A-13. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T:100°C.

Concentración de pireno (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
0,00 ± 0,00	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3 ± 0,1	
1,02 ± 0,04	16,6	16,6	16,3	16,8	16,6	16,6 ± 0,2	16,3 ± 0,2
2,02 ± 0,08	36,3	36,2	36,1	36,5	36,3	36,3 ± 0,1	36,0 ± 0,2
3,1 ± 0,1	53,8	53,5	53,3	53,1	53,1	53,4 ± 0,3	53,1 ± 0,3
4,0 ± 0,2	83,7	83,3	83,2	83,0	83,2	83,9 ± 0,3	83,1 ± 0,3
5,1 ± 0,2	87,0	87,8	87,2	87,5	87,2	87,3 ± 0,4	87,1 ± 0,4
6,0 ± 0,2	106,9	107,0	106,7	106,8	106,6	106,8 ± 0,1	106,5 ± 0,1

Tabla A-14. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 100°C.

Concentración de pireno (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,02 \pm 0,04	16,0 \pm 0,7
2,02 \pm 0,08	17,8 \pm 0,7
3,1 \pm 0,1	17,1 \pm 0,7
4,0 \pm 0,2	20,6 \pm 0,8
5,1 \pm 0,2	17,1 \pm 0,7
6,0 \pm 0,2	17,7 \pm 0,7

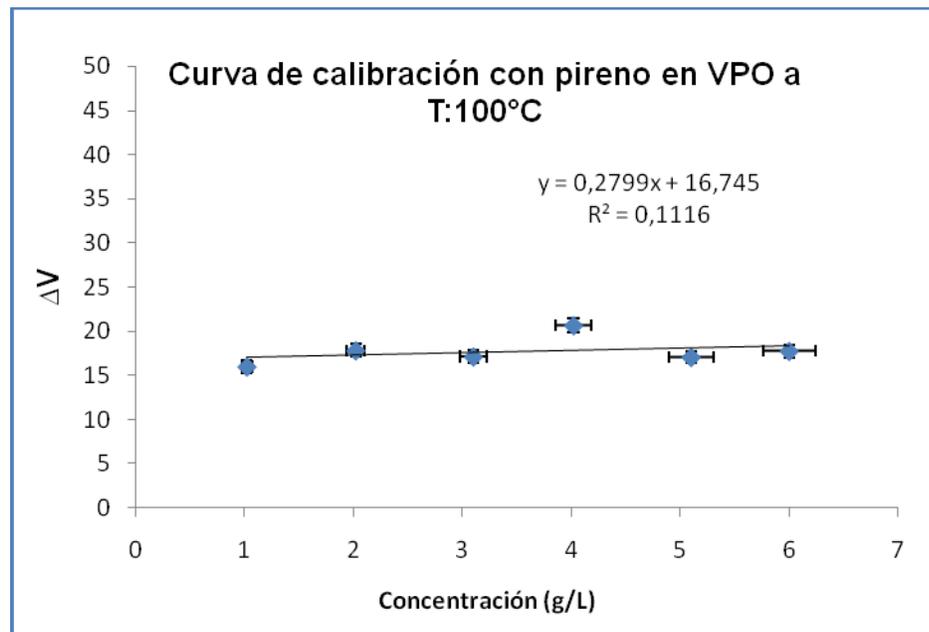


Figura A-6. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de pireno empleadas para la determinación de la constante del VPO a T: 100°C.

Tabla A-15. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de pireno.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$(0,3 \pm 0,4)$	(17 ± 2)

K: (3382 ± 314)

9.3.2. Determinación de la masa molar de la fracción A2 a 100°C.

Tabla A-16. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de la fracción A2 del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:100°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) \pm error	Señal $\pm 10\%$					Señal promedio \pm error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
0,00 \pm 0,00	2,4	1,7	2,5	1,8	2,4	2,2 \pm 0,4	
1,02 \pm 0,04	5,5	5,1	5,4	5,6	5,5	5,4 \pm 0,2	3,3 \pm 0,4
2,04 \pm 0,08	6,2	6,6	6,2	6,7	6,9	6,5 \pm 0,3	4,4 \pm 0,5
3,1 \pm 0,1	9,5	9,7	8,7	8,4	8,6	9,0 \pm 0,6	6,8 \pm 0,7
4,1 \pm 0,2	12,9	12,0	12,1	11,8	11,2	12,0 \pm 0,6	9,8 \pm 0,7
5,0 \pm 0,2	13,6	13,4	13,1	12,4	12,6	13 \pm 1	11 \pm 1
6,1 \pm 0,2	16,1	15,5	15,3	15,1	15,1	15,4 \pm 0,7	13,3 \pm 0,8

Tabla A-17. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 100°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,02 \pm 0,04	3,2 \pm 0,4
2,04 \pm 0,08	2,1 \pm 0,2
3,1 \pm 0,1	2,2 \pm 0,2
4,1 \pm 0,2	2,4 \pm 0,2
5,0 \pm 0,2	2,2 \pm 0,2
6,1 \pm 0,2	2,2 \pm 0,1

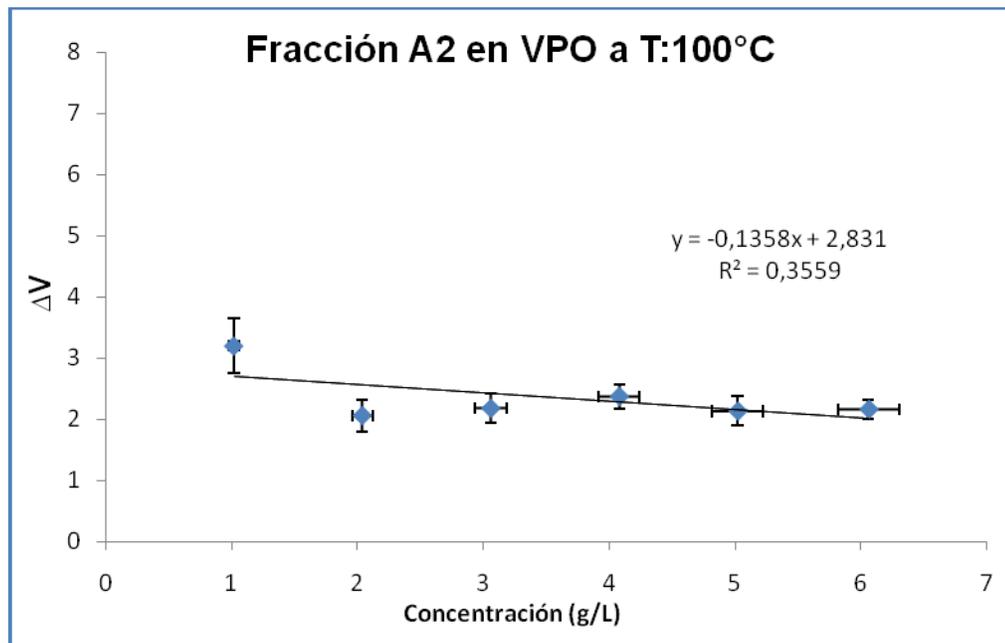


Figura A-7. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de la fracción A2 empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 100°C.

Tabla A-18. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de la fracción A2.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$-(0,14 \pm 0,09)$	$(2,8 \pm 0,4)$

Mn: $(1195 \pm 188) \text{ g mol}^{-1}$

9.3.3 Determinación de la masa molar de la fracción A1 a 100°C.

Tabla A-19. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de la fracción A1 del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:100°C.

Concentración de Fracción A1 (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida ΔV± error
0,00 ± 0,00	4,3	4,4	4,4	4,8	4,7	4,5 ± 0,2	
1,06 ± 0,04	5,7	5,8	6,0	6,0	5,9	6,0 ± 0,1	1,4 ± 0,2
2,04 ± 0,08	7,0	6,9	7,2	7,3	6,9	7,1 ± 0,1	2,5 ± 0,2
3,1 ± 0,1	9,5	9,7	10,2	10,7	10,6	10 ± 1	6 ± 1
4,0 ± 0,2	12,5	12,2	12,1	12,9	12,9	12,5 ± 0,6	8,0 ± 0,2
5,1 ± 0,2	13,7	13,8	13,9	14,0	14,1	13,9 ± 0,1	9,4 ± 0,2
0,00 ± 0,00	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,8 ± 0,1	
6,0 ± 0,2	12,2	12,6	12,1	12,0	12,3	12,2 ± 0,2	11,5 ± 0,2

Tabla A-20. Relación ΔV/C determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 100°C.

Concentración de Fracción A1 (g/L) ± error	Relación ΔV/C ± error
1,06 ± 0,04	1,3 ± 0,2
2,04 ± 0,08	1,2 ± 0,1
3,1 ± 0,1	1,8 ± 0,4
4,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2
5,1 ± 0,2	1,8 ± 0,1
6,0 ± 0,2	1,9 ± 0,1

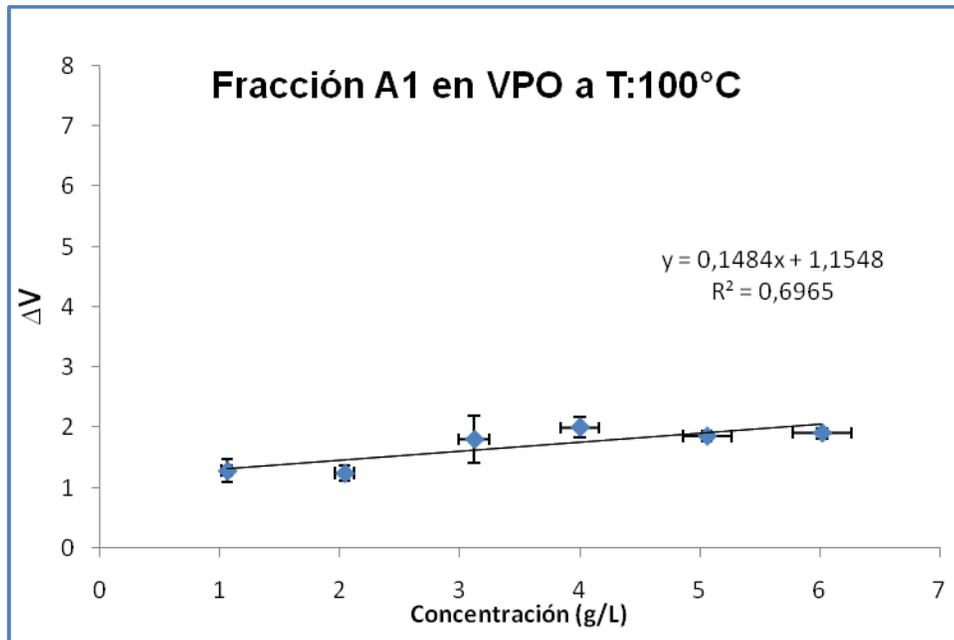


Figura A-8. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de la fracción A1 empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 100°C.

Tabla A-21. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de la fracción A1.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
(0,15 \pm 0,05)	(1,1 \pm 0,2)

Mn: (2968 \pm 567) gmol⁻¹

9.3.4 Determinación de la masa molar de los asfaltenos a 100°C.

Tabla A-22. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de asfaltenos del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:100°C.

Concentración de Asfaltenos (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida ΔV± error
0,00 ± 0,00	2,8	2,7	3,0	3,1	2,5	2,8 ± 0,2	
1,10 ± 0,04	5,1	5,2	4,8	5,2	4,9	5,0 ± 0,2	2,2 ± 0,3
2,08 ± 0,08	8,6	8,7	8,2	8,3	8,8	8,5 ± 0,2	5,7 ± 0,3
3,1 ± 0,1	11,1	11,5	11,2	11,7	11,3	11,3 ± 0,2	8,5 ± 0,3
4,1 ± 0,2	12,3	12,2	12,7	12,2	11,9	12,3 ± 0,3	9,4 ± 0,4
5,0 ± 0,2	13,9	13,7	13,8	14,1	13,6	13,8 ± 0,1	11,0 ± 0,0
6,0 ± 0,2	18,9	18,7	18,6	18,2	18,9	18,6 ± 0,3	15,8 ± 0,4

Tabla A-23. Relación ΔV/C determinada para cada una de las soluciones de asfaltenos, en un rango de concentración comprendido entre 1 a 6 g/L, empleadas para la determinación de la masa molar de dicha especie de VPO a T: 100°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) ± error	Relación ΔV/C ± error
1,10 ± 0,04	2,0 ± 0,3
2,08 ± 0,08	2,7 ± 0,2
3,1 ± 0,1	2,7 ± 0,1
4,1 ± 0,2	2,3 ± 0,1
5,0 ± 0,2	2,2 ± 0,1
6,0 ± 0,2	2,6 ± 0,1

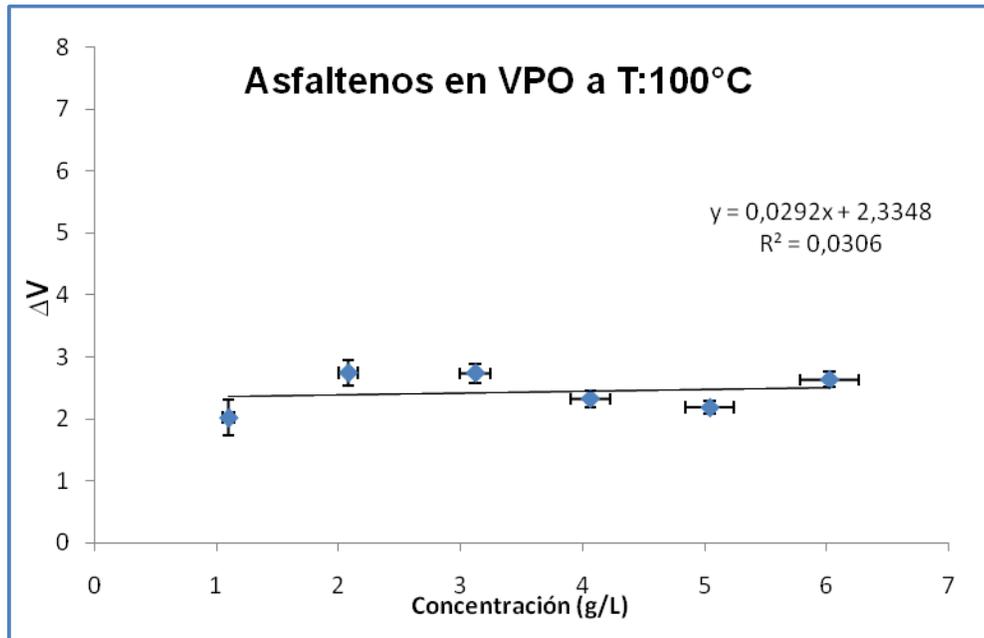


Figura A-9. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de asfaltenos empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 100°C.

Tabla A-24. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de asfaltenos.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
(0,03 \pm 0,08)	(2,3 \pm 0,3)

$$M_n: (1448 \pm 203) \text{ g mol}^{-1}$$

9.4 Determinación de la masa molar de los asfaltenos, fracción A1 y A2 mediante osmometría de presión de vapor (VPO) a 80°C.

Condiciones del equipo:

Rango:2

Corriente: 50

9.4.1 Determinación de la constante del equipo

Tabla A-25. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 80°C.

Concentración de pireno (g/L) ± error	Señal ±10%					Señal promedio ± error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
0,00 ± 0,00	0,5	0,6	0,7	0,5	0,4	0,5 ± 0,1	
1,04 ± 0,04	16,5	17,0	16,8	17,1	17,3	16,9 ± 0,3	16,4 ± 0,3
2,14 ± 0,08	29,8	30,5	30,2	30,5	30,8	30,4 ± 0,4	29,8 ± 0,4
3,0 ± 0,1	42,1	41,9	42,0	41,9	42,2	42,0 ± 0,1	41,5 ± 0,2
4,0 ± 0,2	56,3	56,7	56,6	56,6	56,6	56,6 ± 0,1	56,0 ± 0,3
5,0 ± 0,2	66,0	66,5	66,3	66,9	66,7	66,5 ± 0,5	65,9 ± 0,5
6,0 ± 0,2	78,9	78,9	79,1	78,4	78,4	78,9 ± 0,5	78,4 ± 0,5

Tabla A-26. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 80°C.

Concentración de pireno (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,04 \pm 0,04	15,8 \pm 0,7
2,14 \pm 0,08	13,9 \pm 0,6
3,0 \pm 0,1	13,7 \pm 0,5
4,0 \pm 0,2	13,9 \pm 0,5
5,0 \pm 0,2	13,1 \pm 0,5
6,0 \pm 0,2	13,0 \pm 0,5

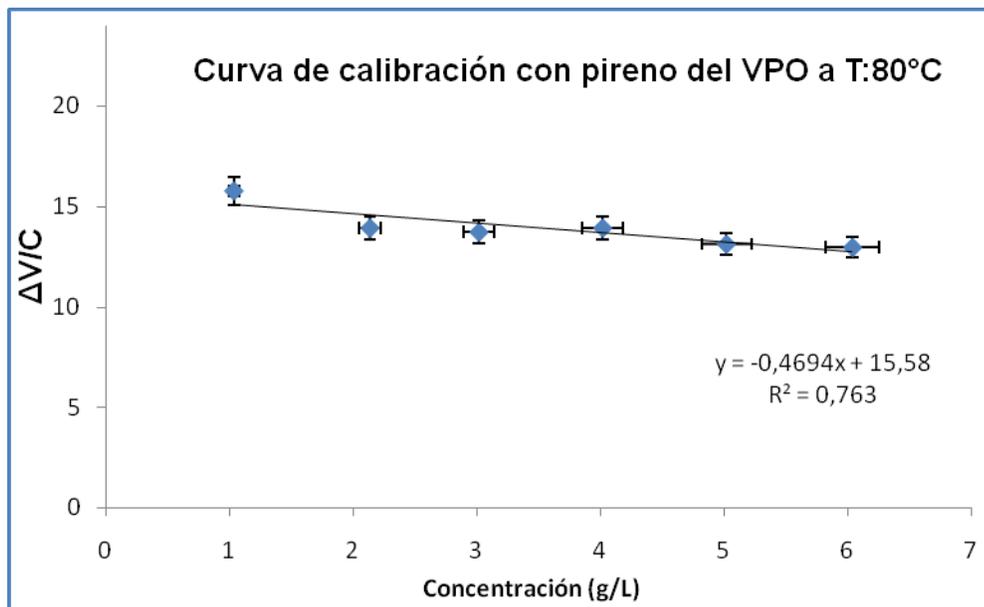


Figura A-10. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de pireno empleadas para la determinación de la constante del VPO a T: 80°C.

Tabla A-27. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de pireno.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$-(0,5 \pm 0,1)$	$(15,6 \pm 0,1)$

K: (3147 ± 104)

9.4.2 Determinación de la masa molar de la fracción A2 a 80°C.

Tabla A-28. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de la fracción A2 del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:80°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) \pm error	Señal $\pm 10\%$					Señal promedio \pm error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
$0,00 \pm 0,00$	2,0	2,0	2,2	1,7	2,4	$2,1 \pm 0,3$	
$1,12 \pm 0,04$	6,2	6,9	6,5	6,0	6,2	$6,4 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,4$
$2,02 \pm 0,08$	9,2	9,9	9,9	9,1	9,0	$9,4 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,5$
$3,0 \pm 0,1$	13,9	14,1	13,9	13,0	14,0	$13,8 \pm 0,4$	$11,7 \pm 0,5$
$4,0 \pm 0,2$	14,9	14,6	15,1	14,7	15,1	$14,9 \pm 0,3$	$12,8 \pm 0,4$
$5,2 \pm 0,2$	17,9	17,7	18,1	18,0	17,5	$17,8 \pm 0,2$	$15,8 \pm 0,3$
$6,1 \pm 0,2$	19,5	20,1	20,0	19,8	19,8	$19,8 \pm 0,2$	$17,8 \pm 0,3$

Tabla A-29. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 100°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,12 \pm 0,04	3,8 \pm 0,4
2,02 \pm 0,08	3,6 \pm 0,3
3,0 \pm 0,1	3,8 \pm 0,2
4,0 \pm 0,2	3,2 \pm 0,1
5,2 \pm 0,2	3,0 \pm 0,1
6,1 \pm 0,2	2,9 \pm 0,1

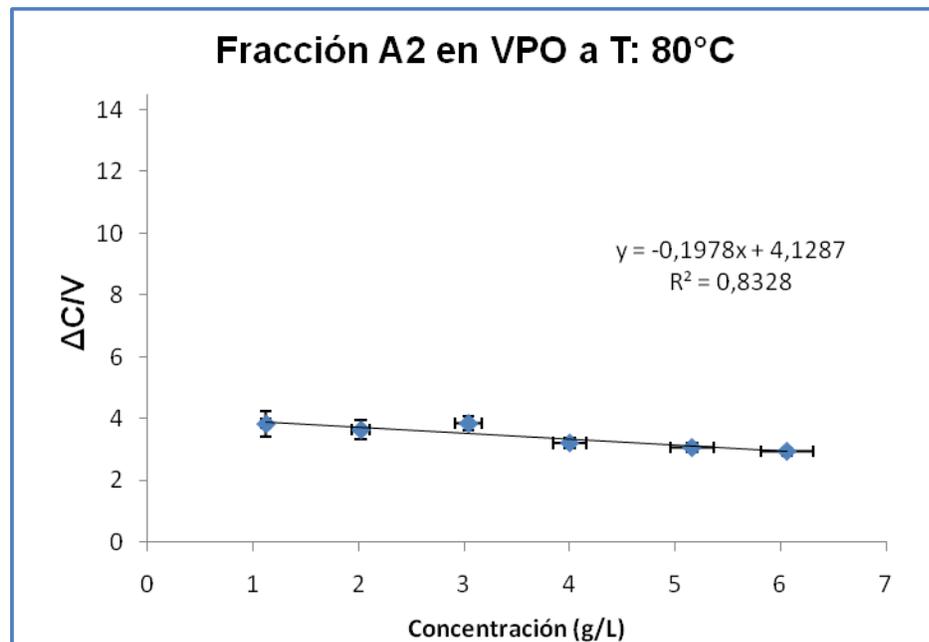


Figura A-11. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de la fracción A2 empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 80°C.

Tabla A-30. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de la fracción A2.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$-(0,20 \pm 0,04)$	$(4,1 \pm 0,2)$

Mn: $(1017 \pm 55) \text{ gmol}^{-1}$

9.4.3 Determinación de masa molar de la fracción A1a 80°C

Tabla A-31. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de la fracción A1 del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:80°C.

Concentración de Fracción A1 (g/L) \pm error	Señal $\pm 10\%$					Señal promedio \pm error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
0,00 \pm 0,00	4,5	4,3	4,4	4,3	4,2	4,3 \pm 0,1	
1,06 \pm 0,04	6,0	5,9	5,8	5,9	6,2	6,0 \pm 0,1	1,6 \pm 0,2
2,04 \pm 0,08	7,7	7,8	7,0	7,3	7,9	7,5 \pm 0,4	3,2 \pm 0,4
3,1 \pm 0,1	8,2	8,0	8,1	8,6	8,8	8,3 \pm 0,3	4,0 \pm 0,3
4,0 \pm 0,2	12,0	12,3	12,7	12,6	12,0	12,3 \pm 0,4	8,0 \pm 0,4
5,1 \pm 0,2	14,2	14,0	14,1	14,0	14,2	14,1 \pm 0,1	9,8 \pm 0,1
6,0 \pm 0,2	16,8	16,3	16,2	16,9	16,5	16,5 \pm 0,4	12,2 \pm 0,4

Tabla A-32. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de pireno, en un rango de concentración comprendido entre 2 a 6 g/L, empleadas para la determinación del valor de K en un equipo de VPO a T: 80°C.

Concentración de Fracción A1 (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,06 \pm 0,04	1,5 \pm 0,2
2,04 \pm 0,08	1,6 \pm 0,2
3,1 \pm 0,1	1,3 \pm 0,1
4,0 \pm 0,2	2,0 \pm 0,1
5,1 \pm 0,2	1,9 \pm 0,1
6,0 \pm 0,2	2,0 \pm 0,1

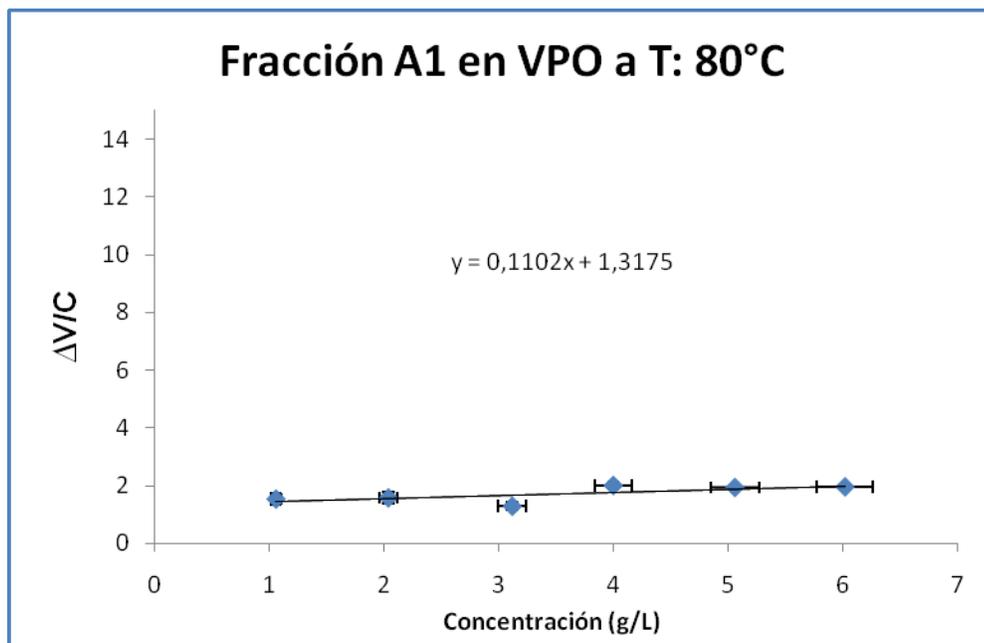


Figura A-12. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de la fracción A1 empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 80°C

Tabla A-33. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de la fracción A1.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
$(0,11 \pm 0,05)$	$(1,3 \pm 0,2)$

$$Mn: (3187 \pm 539) \text{ g mol}^{-1}$$

9.4.4 Determinación de la masa molar de los asfaltenos a 80°C

Tabla A-34. Señal corregida promedio para cada una de las soluciones de asfaltenos del crudo proveniente Carabobo, en un rango de concentración comprendido entre 1 y 6 g/L, empleada para la determinación de la masa molar de dicha especie en un equipo de VPO a T:80°C.

Concentración de Asfaltenos (g/L) \pm error	Señal $\pm 10\%$					Señal promedio \pm error	Señal corregida $\Delta V \pm$ error
$0,00 \pm 0,00$	2,4	1,9	2,3	2,4	2,5	$2,3 \pm 0,2$	
$1,14 \pm 0,04$	5,7	5,4	5,5	5,1	5,0	$5,3 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$
$2,06 \pm 0,08$	7,4	7,5	7,7	7,5	7,8	$7,6 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,3$
$3,0 \pm 0,1$	12,2	12,2	12,1	12,3	12,1	$12,2 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,2$
$4,1 \pm 0,2$	15,5	14,0	14,3	14,4	15,2	15 ± 2	12 ± 2
$5,2 \pm 0,2$	18,9	18,7	18,1	18,0	18,5	$18,4 \pm 0,6$	$16,1 \pm 0,6$
$6,2 \pm 0,2$	19,6	20,8	20,1	20,9	19,5	20 ± 2	18 ± 2

Tabla A-35. Relación $\Delta V/C$ determinada para cada una de las soluciones de asfaltenos, en un rango de concentración comprendido entre 1 a 6 g/L, empleadas para la determinación de la masa molar de dicha especie de VPO a T: 80°C.

Concentración de Fracción A2 (g/L) \pm error	Relación $\Delta V/C \pm$ error
1,14 \pm 0,04	2,7 \pm 0,3
2,06 \pm 0,08	2,6 \pm 0,2
3,0 \pm 0,1	3,2 \pm 0,1
4,1 \pm 0,2	3,0 \pm 0,4
5,2 \pm 0,2	3,1 \pm 0,2
6,2 \pm 0,2	2,9 \pm 0,3

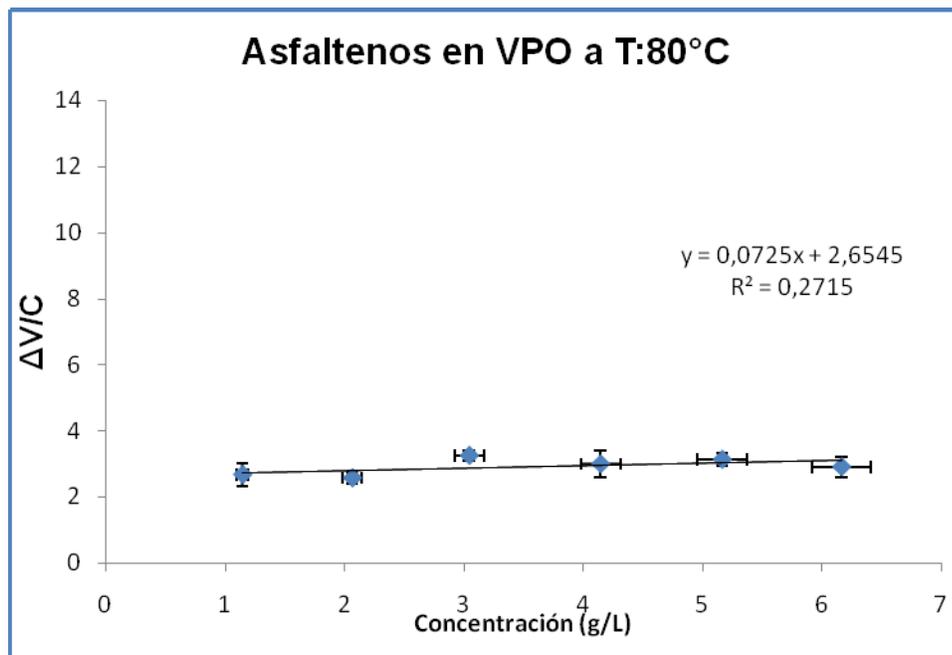


Figura A-13. Gráfica de $\Delta V/C$, en función de la concentración de las soluciones de asfaltenos empleadas para la determinación de la masa molar del VPO a T: 80°C.

Tabla A-36. Determinación del valor de $\Delta V/C$ a concentración cero, mediante regresión lineal de la curva obtenida para $\Delta V/C$ en función de la concentración de asfaltenos.

Pendiente \pm error	Intersección \pm error
(0,07250529 \pm 0,05939129)	(2,65454187 \pm 0,23817757)

Mn: (1582 \pm 151) g/mol