

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA



**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA SEPARACIÓN DE SUBFRACCIONES  
DEL CRUDO, APLICANDO LA CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA DE ALTA EFICIENCIA  
(CCFAE)**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Vicmary Valentina  
Vargas Añez, para optar por el título de  
Licenciado en Química.

Caracas, Mayo2012.

Nosotros, Profesora María Rodríguez, investigadora del Laboratorio de Productos Naturales de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Profesor Jimmy Castillo, investigador del Laboratorio de Espectroscopia Laser de la Escuela de Química de la Universidad central de Venezuela.

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

**“DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA SEPARACIÓN DE  
SUBFRACCIONES DEL CRUDO, APLICANDO LA CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA DE  
ALTA EFICIENCIA (CCFAE)”**

Que presenta la Br. Vicmary Valentina Vargas Añez, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Productos Naturales de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2011 y 2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo 2012

---

Dra. María Rodríguez

---

Dr. Jimmy Castillo

(Directores)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA SEPARACIÓN DE SUBFRACCIONES DEL CRUDO, APLICANDO LA CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA DE ALTA EFICIENCIA (CCFAE)”**. Presentado por la Br. Vicmary Valentina Vargas Añez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dra. María Rodríguez  
(Directora)

---

Dr. Jimmy Catillo  
(Director)

---

Dra. Liliana López  
(Jurado)

---

Dr. Luis Gómez  
(Jurado)

## Resumen

La cromatografía en capa fina de alta eficiencia (CCFAE) es una técnica sencilla y económica que se utiliza a menudo como un método cualitativo y cuantitativo. A través de la CCFAE se puede determinar el número de componentes de una mezcla, verificar la identidad de las sustancias, seguir el progreso de una reacción, o conocer la eficacia de una purificación <sup>[1]</sup>. En este trabajo se describe el desarrollo de una metodología para la separación e identificación de fracciones del crudo, haciendo uso de la CCF. El estudio de las heterogeneidades de los crudos requiere un método rápido para determinar la distribución horizontal y vertical de la composición del mismo, en términos de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Los métodos que se emplean tradicionalmente, después de la precipitación de asfaltenos, han sido la cromatografía líquida y la cuantificación por gravimetría. Para la separación y cuantificación, el uso del latroscan TLC-FID ha ofrecido alta precisión y exactitud, además de un análisis rápido aunque costoso. El método descrito en este trabajo permitió la separación y caracterización de componentes del crudo aplicando la cromatografía de capa fina (CCF) utilizando solventes de diferentes polaridades. Las imágenes digitales de los perfiles cromatograficos obtenidos permitieron realizar el procesamiento de estas mediante un software desarrollado en el laboratorio de Espectroscopia Laser con el programa MATLAB 7.5.0, obteniendo una curva de calibración para la cuantificación de asfaltenos y resinas presentes en el crudo furrrial. Se determino un  $(5.2 \pm 2)$  % de asfalteno y un  $(14 \pm 2)$  % de resinas en el crudo estudiado.

## **Agradecimiento**

En primer lugar quiero agradecer a Dios, por permitirme lograr una meta más en mi vida y darles el orgullo y la felicidad a mis padres por llegar hasta aquí, contando que siempre estará conmigo para los nuevos retos de la vida. A mis padres Nohelia, Sommer A. y María Antonieta por darme los valores, la fuerza, el apoyo y esas palabras de aliento cuando las necesite en el camino de mi formación como profesional, gracias a ustedes 3 por acompañarme y ser parte de esto. A mis hermanos Sommer Noe y Sommer Octavio y a toda mi familia hermosa por estar siempre pendiente de mí.

A mis tutores María Rodríguez y Jimmy Castillo, por permitirme no solo desarrollar este proyecto de investigación, sino también por apoyarme, brindarme la oportunidad de ser parte de sus laboratorios, abrirme nuevos caminos durante mi formación y estar a la disposición siempre que lo necesité. De verdad muy agradecida con ellos porque fueron más que mis tutores en este trabajo, siendo unos buenos amigos orientándome por el camino, haciendo que las dificultades se hicieran escalones alcanzables y superables.

A Luis De Freitas, por ser el mejor amigo, compañero de clase, de carrera, de pasantías, de laboratorio y de tesis, gracias a mi amigo por estar ahí siempre a pie de cañón, a cualquier hora y momento que lo necesite.

A Francisco Rodríguez, Reine Mendoza, Víctor Fernandes, María Moreno, Meira Ballesteros, Brian León, Loretta Cartaya, Gaetano Manzione, Norka Brazon, Jairo Bermúdez, Mauro Martínez, Edgardo Vásquez y a Miguel Romero; por estar siempre apoyándome y ayudándome en cada momento, por darme fuerzas y el empuje que en algunos momentos necesite, gracias a mis queridos amigos por estar a mi lado en este recorrido.

## Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Petróleo .....	1
1.2 Crudo.....	1
1.3 Cromatografía.....	4
1.4 Densitometría óptica.....	8
<b>2. Antecedentes.....</b>	<b>10</b>
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>15</b>
Objetivo general.....	15
Objetivos específicos .....	15
<b>4. Parte Experimental.....</b>	<b>16</b>
4.1 Materiales y reactivos.....	16
4.2 Metodología experimental.....	16
<b>5. Presentación y discusión de resultados.....</b>	<b>26</b>
6.1 Fundamentos del software para el procesamiento de imágenes.....	26
6.2 Desarrollo y escogencia del sistema de solvente para la separación de la muestra.....	27
6.3 Absorción de la radiación UV y la relación con la concentración del analito...30	
6.4 Reproducibilidad.....	32
6.5. Cuantificación SARA del crudo furrial por el método desarrollado.....	34
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>38</b>

<b>7. Recomendaciones.....</b>	<b>40</b>
<b>8. Bibliografía.....</b>	<b>41</b>
<b>9. Apéndice.....</b>	<b>45</b>

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Modelo de placa desarrollada en los ensayos de reproducibilidad y cuantificación del crudo Furrial y las fracciones de malteno y asfalteno.....	19
<b>Figura 2.</b> Montaje experimental para la toma de imágenes de las placas.....	20
<b>Figura 3.</b> Selección del perfil cromatográfico a analizar.....	21
<b>Figura 4.</b> Inversión de imagen de la foto correspondiente al perfil cromatográfico que se desea analizar.....	22
<b>Figura 5.</b> Selección de fondo para la disminución del error de fondo.....	23
<b>Figura 6.</b> Selección del recorrido cromatográfico y generación del perfil densitométrico.....	24
<b>Figura 7.</b> Selección del área bajo la curva para un perfil cromatográfico dado.....	25
<b>Figura 8.</b> Separación de la muestra de crudo Furrial utilizando el sistema de solventes 1: a. hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c.tolueno: metanol: diclorometano (92:2:6); d.metanol: dimetilformamida: acetoniilo (12:28:60).....	28
<b>Figura 9.</b> Separación de la muestra de crudo Furrial utilizando el sistema de solventes 2: a. heptano; b. heptano: tolueno (75:25);c. tolueno; d.tolueno: metanol (94:6); e. metanol: dimetilformamida: acetonitrilo (13,3: 26,7: 60).....	29
<b>Figura 10.a</b> Separación del crudo Furrial utilizando el sistema de solvente 4: Hexano; b.hexano: diclorometano (55:45); c.tolueno: metanol (96:4) /diclorometano:metanol (99,5: 0,5), (1:1); d. metanol: dimetilformamida: acetonitrilo (12:28:60). <b>10.b.</b> Separación utilizando el sistema de solvente 5: a. Hexano; b. Hexano: Diclorometano (55:45); c. Tolueno: Metanol : Diclorometano (90: 2 : 8); d. Metanol:Dimetilformamida:Acetonitrilo (12:28:60).....	30
<b>Figura 11.</b> Separación utilizando el sistema de solvente 3: a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c. diclorometano: metanol (99.5:0.5).	
<b>Figura 12.</b> Desarrollo cromatográfico para las muestras de crudo, maltenos y asfaltenos de Furrial. Placa utilizada para evaluar la reproducibilidad del método desarrollado para la cuantificación de los componentes en el crudo.....	36



<b>Figura 13.</b> Desarrollo cromatográfico de la muestra de asfalteno a diferentes concentraciones, desarrollada con el sistema de solvente 3: a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45);c. diclorometano: metanol (99,5: 0,5).....	37
<b>Figura 14.</b> Curva de calibración para la cuantificación de asfaltenos.....	39
<b>Figura 15:</b> Imágenes de las placas a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g)7, h) 8 y i) 9; donde se hizo el desarrollo cromatográfico para las muestras de crudo, maltenos y asfaltenos de Furrial. Placas utilizadas para evaluar la reproducibilidad del método desarrollado para la cuantificación de los componentes en el crudo. Izquierda: muestra y réplica del crudo. Centro: muestra y réplica de maltenos. Derecha: muestra y réplica de asfaltenos. Todas las placas expuestas a una longitud de onda $\lambda=254\text{nm}$ .....	49
<b>Figura 16:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.....	50
<b>Figura 17:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.....	51
<b>Figura 18:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	51
<b>Figura 19:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	52
<b>Figura 20:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. ....	52
<b>Figura 21:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	53

<b>Figura 22:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	53
<b>Figura 23:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	54
<b>Figura 24:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	54
<b>Figura 25:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	55
<b>Figura 26:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	55
<b>Figura 27:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	56
<b>Figura 28:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	56
<b>Figura 29:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	57
<b>Figura 30:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	57

<b>Figura 31:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	58
<b>Figura 32:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	58
<b>Figura 33:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	59
<b>Figura 34:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	59
<b>Figura 35:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	60
<b>Figura 36:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	60
<b>Figura 37:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	61
<b>Figura 38:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	61.
<b>Figura 39:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	62

<b>Figura 40:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	62
<b>Figura 41:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	63
<b>Figura 42:</b> Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.....	63
<b>Figura 43:</b> Imágenes de las placas a) 1, b) 2 y c) 3; donde se hizo el desarrollo cromatográfico para las muestras de asfaltenos Furrial, sembradas a diferentes concentraciones en la placa, utilizadas para la construcción de la curva de calibración para el análisis de los asfaltenos presentes en el crudo.....	70
<b>Figura 44:</b> Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno en las siguientes concentraciones: a) 500ppm; b) 1500ppm; c) 2500ppm; d) 3500ppm y e) 4500 ppm. Estas placas fueron empleadas para construir la curva de calibración.....	73
<b>Figura 45:</b> Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno en las siguientes concentraciones: a) 500ppm; b) 1500ppm; c) 2500ppm; d) 3500ppm y e) 4500 ppm. Estas placas fueron empleadas para construir la curva de calibración.....	76
<b>Figura 46:</b> Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno en las siguientes concentraciones: a) 500ppm; b) 1500ppm; c) 2500ppm; d) 3500ppm y e) 4500 ppm. Estas placas fueron empleadas para contruir la curva de calibración.....	79
<b>Figura 47:</b> Imágenes de las placas a) 1, b) 2 y c) 3; donde se hizo el desarrollo cromatográfico para las muestras de crudo Furrial, sembradas a diferentes concentraciones en la placa , utilizadas para la cuantificación de las sub-fracciones del crudo Furrial.....	82

**Figura 48:**Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo en las siguientes concentraciones: a) 5000ppm; b) 15000ppm; c) 25000ppm; d) 35000ppm y e) 45000 ppm. Estas placas fueron empleadas para cuantificar las sub-fracciones del crudo.....85

**Figura 49:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 2, donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo en las siguientes concentraciones: a) 5000ppm; b) 15000ppm; c) 25000ppm; d) 35000ppm y e) 45000 ppm. Estas placas fueron empleadas para cuantificar las sub-fracciones del crudo.....88

**Figura 50:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo en las siguientes concentraciones: a) 5000ppm; b) 15000ppm; c) 25000ppm; d) 35000ppm y e) 45000 ppm. Estas placas fueron empleadas para cuantificar las sub-fracciones del crudo.....91

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Tipos de Cromatografía.....	5
<b>Tabla 2.</b> Sistemas de solvente.....	17
<b>Tabla 3.</b> Coeficiente de variación (%) obtenido en los ensayo de reproducibilidad del método desarrollado para la cuantificación de las diferentes fracciones en el crudo Furrial.....	35
<b>Tabla 4.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	64
<b>Tabla 5.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	65
<b>Tabla 6.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	65
<b>Tabla 7.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	66
<b>Tabla 8.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	66
<b>Tabla 9.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	67
<b>Tabla 10.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	67

<b>Tabla 11.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	68
<b>Tabla 12.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	68
<b>Tabla 13.</b> Promedio y desviaciones estándar de datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.....	69
<b>Tabla 14.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de asfalteno Furrial, en la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de asfaltenos en el crudo.....	80
<b>Tabla 15.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de asfalteno Furrial, en la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de asfaltenos en el crudo.....	80
<b>Tabla 16.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de asfalteno Furrial, en la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de asfaltenos en el crudo.....	81
<b>Tabla 17.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de crudo Furrial, en la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la cuantificación de las sub- fracciones de crudo Furrial.....	92
<b>Tabla 18.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de crudo Furrial, en la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la cuantificación de las sub- fracciones de crudo Furrial.....	92

<b>Tabla 19.</b> Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de crudo Furrial, en la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la cuantificación de las sub- fracciones de crudo Furrial.....	93
<b>Tabla 20.</b> Cantidades de asfaltenos, en ppm, presentes en las muestras de crudo sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico.....	93
<b>Tabla 21.</b> Porcentaje de asfaltenos presentes en las muestras de crudo Furrial, sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico. ....	94
<b>Tabla 22.</b> Porcentaje de resinas presentes en las muestras de crudo Furrial, sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico.....	95



## 1. Introducción

### 1.1 Petróleo.

El petróleo en su estado natural, es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, que presentan diversas propiedades físicas y químicas <sup>[2]</sup>. El petróleo está constituido por material en estado gaseoso (gas natural), líquido (crudo), semi- sólido o sólido (asfalto) <sup>[3]</sup>.

### 1.2 Crudo.

El crudo se define como una mezcla de hidrocarburos (saturados y aromáticos) y de compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructuras complejas y de alto peso molecular (resinas y asfaltenos), que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno <sup>[3]</sup>.

Durante muchos años el estudio y caracterización del crudo ha generado la necesidad de obtener métodos de análisis y procesamiento acordes con la complejidad del mismo y considerando los productos que se desean obtener.

La variedad de este sistema hace que sea casi imposible el separar el crudo en sus componentes, de hecho, una clasificación en subgrupos de estos compuestos presenta un nivel de dificultad importante, por lo que a lo largo de los últimos años se ha aceptado el uso de una clasificación meramente operacional, basada en criterios de solubilidad. Esta clasificación operacional permite agrupar los constituyentes del crudo en cuatro grupos orgánicos bien definidos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA.

Los saturados son compuestos no polares que consisten básicamente en n-alcános, iso-alcános y cicloalcános. Generalmente, son la fuente de hidrocarburos del crudo <sup>[4]</sup>.

Los hidrocarburos aromáticos (HA) son los que presentan al menos un anillo aromático además de otros tipos de enlaces. Los HA, son polienos cíclicos conjugados que cumplen la Regla de Huckel, es decir, poseen un total de  $4n+2$  electrones  $\pi$  en el anillo y cumplen, al menos las siguientes premisas: los dobles enlaces resonantes de la molécula deben ser conjugados y presentan al menos dos formas resonantes equivalentes. La característica fundamental de este grupo de hidrocarburos, sin contar con su aromaticidad, es su gran estabilidad y la dificultad de romper los enlaces sigma entre sus carbonos.

Las resinas comprenden la fracción que se solubiliza cuando el crudo o bitumen se disuelve en un n-alcáno, pero se adsorbe en un material activo superficialmente (como tierra de Fuller). Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del precipitante empleado. Se considera que las resinas son un producto intermedio originado en la transformación del crudo en asfaltenos, proceso que ocurre tanto por oxidación como por tratamiento directo con oxígeno y azufre <sup>[5]</sup>.

Aunque se conoce que los asfaltenos conforman la fracción más pesada del crudo, la naturaleza física y química de éstos aun no es bien conocida y depende del tipo de crudo. A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir a los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n-alcáno (pentano o heptano) <sup>[6]</sup>, esta última propiedad es usada para la extracción de asfaltenos del crudo <sup>[7]</sup>.

Como se mencionó anteriormente, la estructura elemental de los asfaltenos se refiere a una estructura promedio y depende del crudo del cual provienen, el método de recuperación del crudo y la historia de extracción <sup>[8]</sup>. Los intentos en encontrar una correlación entre el gran número de datos sobre la estructura de asfaltenos y sus propiedades coloidales no han sido muy exitosos.

Los asfaltenos son compuestos con una variedad de grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40-60 %, con una relación atómica H/C de 1-1,2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas <sup>[9]</sup>.

Acevedo y colaboradores <sup>[10]</sup>, determinaron que todos los asfaltenos estudiados provenientes de diferentes crudos, poseían relaciones C/H y N/C similares sin importar el crudo de donde provenían, lo que sugiere que pueden tener una composición relativamente definida.

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos. <sup>[11]</sup>

Los heteroátomos encontrados mayormente en los asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra como parte de los conjuntos aromáticos y se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos tiofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto

en grupos sulfídicos. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílicos, carbonilos, carboxílicos, y éteres. Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las partículas de asfaltenos se aglomeran incluso en soluciones diluidas; <sup>[12]</sup> debido a esto, los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfaltenos son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Sin embargo, estudios realizados empleando técnicas de polarización fluorescente han demostrado que el peso molecular de una molécula de asfalteno se encuentra entre valores de 500 a 1000, y un diámetro de partícula que oscila entre 10 y 20 Å <sup>[13]</sup>.

Las proporciones de estos componentes en el crudo le dan características importantes al mismo. Propiedades fisicoquímicas como densidad, viscosidad y en general grados API, han sido relacionados con las proporciones de los componentes SARA en el crudo, de este hecho radica la importancia de conocer la composición del crudo con un importante grado de precisión. Adicionalmente, dada la problemática asociada al contenido de asfaltenos en el crudo y su tendencia a formar agregados, se hace imprescindible conocer el porcentaje de estos componentes en el crudo y los cambios que se producen en los diferentes procesos de mejoramiento.

### **1.3 Cromatografía**

La cromatografía es un método de análisis en el que una fase móvil transporta una mezcla de sustancias, que pasan a través de una fase estacionaria de tal manera que estas se separan en sus componentes <sup>[14]</sup>. El principio básico de la cromatografía consiste en una distribución desigual de un determinado compuesto entre las 2 fases, esto permite separar una mezcla en sus componentes de acuerdo a sus diferentes distribuciones en las fases mencionadas <sup>[15]</sup>. Existen varios tipos de cromatografía, los cuales se clasifican de acuerdo a los tipos de interacciones que operan entre soluto, solvente y adsorbente (tabla 1).

**Tabla 1. Tipos de Cromatografía**

<b>Tipo</b>	<b>Naturaleza del proceso</b>	<b>Unidades</b>
Adsorción	Adsorción sobre sólido	Coeficiente de adsorción
Partición	Distribución entre líquidos	Coeficiente de distribución
Intercambio iónico	Interacciones electroestáticas y difusión	Carga, cte. de disociación, radio iónico
Permeabilidad del gel	Difusión	Tamaño molecular efectivo

El término "cromatografía en capa fina", se utiliza para describir un proceso de separación cromatográfica en la que la fase estacionaria consiste en una capa delgada de gel de sílice u otro soporte, aplicada a un sustrato sólido o apoyo. Desde hace algunos años, la CCF también se utiliza para referirse a la cromatografía planar <sup>[12]</sup>. La cromatografía de capa fina es una técnica muy importante para la separación rápida y el análisis cualitativo de pequeñas cantidades de una muestra <sup>[16]</sup>. Este tipo de cromatografía es una variante de la cromatografía en columna o en papel, por lo que se aplican los mismos principios; la fase fija está formada por una capa uniforme de adsorbente que es la fase estacionaria en la cromatografía de adsorción, o que sirve como soporte de la fase estacionaria en la cromatografía de partición. Tiene como ventaja la rapidez del desarrollo y la versatilidad de las operaciones <sup>[14]</sup>.

Como se dijo anteriormente, la cromatografía de columna, la CCF es una técnica de separación sólido-líquido; sin embargo, la fase líquida asciende por una capa fina de adsorbente. En el desarrollo, se separan los distintos componentes de la mezcla

aplicada. La separación se basa en los muchos equilibrios y en la interacción de los componentes de la muestra en movimiento con la fase móvil a través de la fase estacionaria. Como en la cromatografía de columna, las sustancias menos polares avanzan más rápido que la mayoría de las sustancias polares, siempre y cuando el soporte sea sílica gel. Cuando las sustancias están presentes en una mezcla, cada una tiene características de solubilidad y propiedades de adsorción en función de los grupos funcionales presentes en su estructura y debido a esto, se da la separación. En general, la fase estacionaria es muy polar y se une fuertemente a las sustancias polares y la fase líquida en movimiento suele ser menos polar que el adsorbente y la mayoría de los compuestos no polares o poco polares, se disuelve fácilmente en ella. <sup>[15]</sup>.

Los análisis cuantitativos por CCF son típicos de CCFAE. Las placas de CCFAE poseen partículas más finas que las placas habituales de CCF y, en consecuencia, son más adecuadas para análisis cuantitativos, sin embargo son más costosas. Las muestras en CCFAE son sembradas en las placas utilizando aplicadores mecánicos (dosímetros) y analizadas con equipos automáticos, tales como un escáner de CCF <sup>[1]</sup>.

La cromatografía en capa fina de alta eficiencia (CCFAE) es una forma de cromatografía en capa fina (CCF) que proporciona una separación superior utilizando material de recubrimiento optimizado, nuevos procedimientos para la alimentación de la fase móvil, acondicionamiento de la capa, y mejora la aplicación de la muestra. Esto promueve una mayor eficiencia de separación, menor tiempo de análisis, menor cantidad de fase móvil, y una eficiente adquisición de datos. Los parámetros principales que influyen en la separación de los componentes dentro de una mezcla son la fase móvil, la fase estacionaria y la distancia de recorrido <sup>[17]</sup>. La fase estacionaria consiste en partículas, generalmente sólidas, pequeñas y con una superficie microporosa, de forma que presenta un amplio desarrollo superficial. Puede estar empaquetada en forma de columna o extendida en forma de capa, como es el caso de la CCF. La fase

móvil puede ser un líquido o un gas, y su función es transportar a los componentes de la mezcla a través del sistema cromatográfico<sup>[17]</sup>.

Existen parámetros que permiten evaluar la efectividad de una separación como lo son: el coeficiente de distribución, el factor de retención y el factor de capacidad.

En el proceso de separación se produce una competición entre la fase móvil y la fase estacionaria por el componente, y a este proceso se le denomina partición del componente distribuido entre las dos fases. Es decir, se establece un equilibrio entre la concentración del componente presente en la fase móvil y la concentración presente en la fase estacionaria<sup>[17]</sup>.

El coeficiente de distribución de un componente  $A$  se define como:

$$D_A = \frac{[A_{est.}]}{[A_{móv.}]} \text{ (ec. 1)}^{[17]}$$

Donde,  $D_A$  es el coeficiente de distribución del componente  $A$ , y  $[A_{est.}]$  y  $[A_{móv.}]$  son respectivamente las concentraciones del componente  $A$  en la fase estacionaria y en la fase móvil. El valor del coeficiente de distribución es característico de un componente para una fase estacionaria y una fase móvil determinadas<sup>[17]</sup>.

El factor de retención  $R_f$  se expresa como la relación entre la distancia lineal desde el punto de aplicación hasta el punto donde aparece la mancha del analito y viene dado por la siguiente ecuación:

$$R_f = \frac{dr}{dm} \text{ (ec.2)}^{[17]}$$

El factor de capacidad es un parámetro ( $k$ ) que se utiliza para describir las velocidades de migración de los analitos en la fase estacionaria y se interpreta considerando que mientras mayor sea el valor de este factor menor es la velocidad de migración de los solutos en la fase estacionaria <sup>[18]</sup>. Viene expresada por la siguiente ecuación:

$$k = \frac{dm-dr}{dr} \quad (\text{ec. 3})^{[18]}$$

Donde,  $dm$  es la distancia que recorre la fase móvil y  $dr$  es la distancia donde aparece el soluto.

El factor de capacidad también puede expresarse en función del factor de retención al reescribir la ecuación 3 de la siguiente manera:

$$k = \frac{1-dr/dm}{dr/dm} = \frac{1-Rf}{Rf} \quad (\text{ec. 4})^{[18]}$$

La CCFAE es uno de los métodos comúnmente utilizados en el análisis fitoquímico, esto debido a sus numerosas ventajas: simplicidad, bajo costo, análisis paralelo de muestras, y la posibilidad de detección múltiple. En el caso de muestras complejas, el poder de resolución de la cromatografía unidimensional tradicional es generalmente insuficiente, por lo tanto, se requieren modos especiales de desarrollo, para análisis multidimensionales y multimodales donde se incluye el análisis en una dirección o en dos dimensiones <sup>[16]</sup>.



#### 1.4 Densitometría Óptica.

La densitometría óptica (DO) es una técnica que permite medir la cantidad de luz que absorbe un material. La DO se define como el logaritmo del cociente entre la intensidad de luz que incide sobre una imagen o una película translúcida ( $I_i$ ) y la intensidad de luz que se refleja de la imagen o que se transmite a través de dicha película (intensidad emergente  $I_e$ ). También se denomina absorbancia óptica ( $A$ ).

Existen dos tipos de densitómetros: de transmisión y de reflexión; los de reflexión se utilizan para medir la densidad óptica de una imagen impresa (por ejemplo, una fotografía convencional), los de transmisión, en cambio, se utilizan para medir la densidad óptica de una película fotográfica en positivo (una radiografía, por ejemplo). Los densitómetros funcionan de manera rápida y directa haciendo incidir un haz de luz con una intensidad conocida sobre la imagen o la película fotográfica y midiendo la cantidad de luz reflejada o transmitida por la imagen<sup>[19]</sup>.

En esta investigación, se desarrollo un método para la separación, detección y cuantificación de los componentes de una muestra de crudo Furrial utilizando la densitometría óptica. La iluminación procedió de la lámpara de UV que se hizo incidir, a una distancia fija, sobre la placa de desarrollo donde se encontraban los componentes del crudo. La imagen correspondiente a la luz reflejada en cada punto de la placa se captó mediante una cámara fotográfica. Se estimo la concentración relativa de asfalteno y resinas en el crudo, relacionando esta con la intensidad relativa del haz reflejado por la ley de Beer-Lambert a través de un software desarrollado en el laboratorio de Espectroscopia Laser con el programa MATLAB 7.5.0.

## 2. Antecedentes

En 1991, Karlsen y col. <sup>[20]</sup> utilizaron la cromatografía en capa fina y la detección por ionización a la llama (latroscan TLC-FID) en la cuantificación de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y fracciones de asfaltenos, en los extractos de crudos. Observaron que la técnica ofrecía mayor velocidad y precisión que el análisis convencional por MPLC de fracciones de crudo. Los investigadores indicaron que esta técnica resultaba útil para obtener directamente la discriminación preliminar de las composiciones del crudo y facilitar las correlaciones dentro de yacimientos y que por su exactitud y precisión podía utilizarse para cuantificar fracciones de crudo.

Cagniant y col. <sup>[21]</sup> realizaron modificaciones químicas de asfaltenos del crudo a través de la alquilación reductiva y evidenciaron los cambios por cromatografía en capa fina (TLC-FID) e IR. La reacción se llevó a cabo en THF con naftaleno como reactivo de transferencia de electrones, dando lugar a un polianión del carbono en la reacción de alquilación. Igualmente, se ensayó un método más drástico, por fusión directa de potasio metálico en vacío dinámico a 1208°C en ausencia de naftaleno. Ambos procedimientos se aplicaron para la alquilación reductiva de un carbón bituminoso. Este trabajo mostró la utilidad de la alquilación reductiva en el estudio estructural y la solubilidad de los asfaltenos del crudo.

En el año 2000, Mennickent y col. <sup>[22]</sup> desarrollaron y validaron un método para cuantificar ácido acetilsalicílico por cromatografía en capa fina de alta eficiencia (HPTLC). La cromatografía se realizó sobre placas HPTLC de sílica gel, y se evaluaron los sistema de solventes y las condiciones óptimas para el desarrollo cromatográfico. La validación se llevó a cabo según normas internacionales utilizando estimadores estadísticos apropiados. El método permitió la separación del ácido acetilsalicílico y del ácido salicílico con una resolución de 1,5; lo cual indico que bajo las condiciones establecidas, el método fue selectivo para el principio activo de estudio.

En 2002, Orea y col. <sup>[23]</sup> describieron un procedimiento alternativo para la elaboración de normas para el estudio de crudos y la calibración del latroscan mediante el análisis de los componentes SARA haciendo uso de estándares preparados a base de petróleo. La distribución SARA de crudos se comparó con los respectivos resultados por HPLC. Adicionalmente, realizaron análisis para comparar los resultados obtenidos al realizar SARA con TLC-FID y encontraron que las variaciones de respuesta del FID para moléculas orgánicas son consecuencia de sus características estructurales, por lo que estas tienen una influencia importante en la formación y estabilización de los iones orgánicos producidos en el detector a la llama. La mayoría de los iones estables fueron más abundantes y dieron una mejor respuesta. A pesar de que estas variaciones no se lograron eliminar del todo, se pudieron controlar o reducir para el uso de la mayoría de las normas adecuadas para la calibración del latroscan. En consecuencia, las curvas de calibración obtenidas se consideraron de uso universal y se pueden utilizar indistintamente para las determinaciones de SARA en los crudos livianos, medianos y pesados, residuos y destilados.

Fan y Buckley <sup>[24]</sup> examinaron la hipótesis de que los valores de composición de las fracciones SARA generadas por cualquiera de los métodos eran esencialmente intercambiables para crudos de gravedad media y métodos de análisis SARA por separación cromatográfica. Los resultados de una serie de seis muestras de petróleo mostraron que un importante volumen de material volátil que contenía ácidos grasos saturados y aromáticos se perdió en el análisis por TLC.

Las mediciones de las fracciones de SARA, fueron altamente dependientes de la metodología. Los resultados de los diferentes métodos no fueron comparables. La técnica de TLC-FID no resultó útil para probar crudos de gravedad media sin un análisis adicional. El reparto de alto peso molecular, material polar, aromáticos en asfaltenos y

resinas no se correspondieron con la medición de asfaltenos y las fracciones de la resina por el método ASTM.

En 2007, Irish <sup>[25]</sup> encontró que la fotografía digital tomada a una placa de cromatografía de capa fina permitía un análisis cuantitativo preciso a un costo mucho más bajo. DE-TLC fue la primera técnica que se utilizó con una cámara digital y software de análisis para separar los valores de brillo de color rojo, verde y azul en la imagen de una placa de TLC y crear así un análisis multiespectral. Para esto, se sembraron cantidades conocidas de soluciones a estudiar en placas de TLC, se realizó la separación cromatográfica y se capturó la imagen de esta iluminada con una luz UV de 254 nm (esta imagen fue tomada a una distancia previamente establecida durante todo el experimento); las imágenes obtenidas se analizaron por un software de computadora que permitió realizar curvas de calibración. Este estudio demostró que una cámara digital con exposición manual e iluminación fluorescente sobre placas de TLC permitía análisis cuantitativos y cualitativos con buena precisión. Los análisis cualitativos por TLC se mejoraron con DE-TLC. TLC Software Analyzer permitió crear rápidamente análisis multiespectrales que proporcionaron información útil, como la detección de fluorescencia, para ayudar a identificar los productos químicos en las placas de TLC.

En 2009, Binti <sup>[26]</sup> desarrolló un método para detectar las bandas de proteínas y estimar el tamaño de estas haciendo tratamiento de imágenes tomadas de placas de electroforesis en gel. El tratamiento se hizo en tres etapas, la primera etapa de pre-procesamiento, que implicó la conversión de la imagen RGB en una imagen en escala de grises. La segunda etapa que consistió en identificar el número de carriles en la imagen, incluyendo el carril para el marcador y también para distinguir entre el carril de marcador y las muestras de ADN desconocido. La etapa final fue la identificación de la longitud de las moléculas de ADN de cada grupo en el carril a partir de datos

proporcionados por el marcador de ADN. En general, basado en los lugares previstos para cada banda al referirse a la curva estándar, se describió que el método propuesto es capaz de definir y estimar los tamaños de las bandas desconocidas

En 2009, Wang y col. <sup>[2]</sup> desarrollaron un esquema analítico para la caracterización cualitativa y cuantitativa de muestras de crudo en el yacimiento petrolífero de Shengli. Las muestras del crudo fueron fraccionadas y analizadas por cromatografía de capa fina y detección a la llama (TLC-FID). La cuantificación por TLC se basó en el supuesto de que el área del pico tenía una dependencia lineal con la concentración de la sustancia analizada. La cuantificación de las fracciones del crudo por TLC-FID era aplicable en la práctica utilizando el método del estándar externo. Las separaciones TLC de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos fueron verificados con los materiales de referencia aislados a través del método de cromatografía de elución, y los cortes correspondientes a las fracciones de luz más intensas fueron identificados por GC-MS como metil-o hidroxí-derivados de cadena larga de hidrocarburos y compuestos aromáticos. Al comparar el análisis del crudo entre suelos contaminados, el método de TLC-FID resultó ser una alternativa al método de la cromatografía de elución.

Patel y col. <sup>[27]</sup> (2010), desarrollaron un método para la cuantificación simultánea de vasicina y piperina en Vasavaleha (formulación Ayurvédica a base de hierbas), utilizando HPTLC. En el método emplearon placas de TLC de aluminio recubiertas con gel de sílice 60 F254 como fase estacionaria. El sistema de solvente dioxano: tolueno: acetato de etilo: metanol: amoníaco (1.5:2:1:1:0.3% v/v) permitió obtener manchas compactas para vasicina y piperina a 285 nm. La regresión lineal para la curva de calibración fue de  $r^2 = 0.992$  y  $0.993$  para las áreas de los picos de vasicina y piperina, respectivamente, en el rango de concentración de 2-10  $\mu\text{g}$  por punto de sembrado. Estos investigadores indican que el método es uno de los primeros en desarrollarse para la estimación simultánea de vasicina y piperina en Vasavaleha. Además, afirman

que el método fue exacto, preciso, reproducible y que se puede utilizar para el control de calidad de las materias primas, así como las formulaciones.

### **3. Objetivos**

#### **3.1. Objetivo General:**

Desarrollar una metodología para la separación de subfracciones del crudo, aplicando la cromatografía de capa fina de alta eficiencia (CCFAE).

#### **3.2. Objetivos Específicos:**

- Establecer las condiciones óptimas de separación de las subfracciones del crudo por CCF.
- Desarrollar un sistema para la toma de las imágenes de las placas obtenidas y estudiar el comportamiento de las subfracciones separadas del crudo.
- Desarrollar una metodología que permita la cuantificación de las subfracciones del crudo.

## 4. Parte Experimental

### 4.1 Materiales y Reactivos:

Se emplearon los siguientes reactivos:

- Hexano p.a
- Metanol p.a
- Diclorometano p.a
- Cloroformo pa
- Tolueno p.a
- Dimetilformamida p.a
- Acetonitrilo p.a

Se emplearon los siguientes materiales:

- Placas de sílica gel 60F254, 20 x 20 cm, de 25 mm de espesor soportadas sobre aluminio de la casa Merck.
- Cámara de desarrollo.
- Cámara fotográfica digital Panasonic Lumix DMC-F2 de 10 MP.
- Lámpara UV a dos longitudes de onda: 254 y 366nm. Marca MINERALIGHT®, modelo UVGL-25.

### 4.2 Metodología Experimental:

- **Preparación de muestras y soluciones:** Se tomaron muestras de maltenos, asfaltenos y crudo Furrial, se pesaron y se trataron con cloroformo, a fin de preparar soluciones de diferentes concentraciones. Para el caso de las soluciones de crudo y maltenos se prepararon soluciones de 5000, 15000, 25000, 35000 y 45000 ppm,



aproximadamente. Para los asfaltenos se prepararon soluciones de 500, 1500, 2500, 3500 y 4500 ppm, aproximadamente. Con estas soluciones se realizaron las placas para evaluar la reproducibilidad y la cuantificación.

- **Desarrollo del sistema cromatográfico:** Luego de preparar las soluciones, se procedió a realizar la cromatografía en capa fina haciendo uso de placas de silica gel, de 15 cm de largo y 6 cm de ancho. Se sembraron alícuotas de 2  $\mu$ L de las concentraciones referidas anteriormente en la parte inferior de la placa y se realizaron corridas con diferentes sistemas de solventes en una cámara de desarrollo. Con el fin de separar las diferentes fracciones la placa cromatográfica fue corrida con cinco diferentes sistemas de solventes, cada uno de ellos conteniendo de cuatro a cinco mezclas de solventes diferentes. Los sistemas de solvente utilizados se encuentran ilustrados en la tabla 2.

**Tabla 2.** Sistemas de solvente

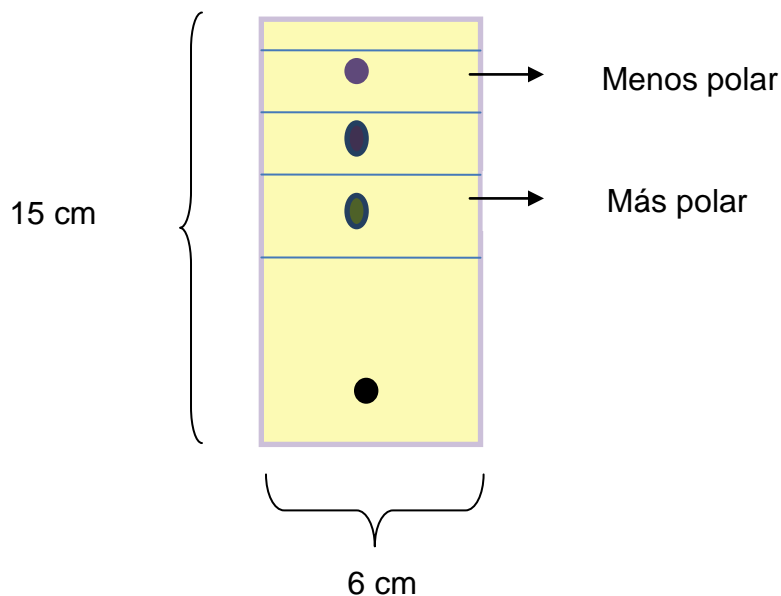
Sistema	Mezcla de solventes
1	a. hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c. tolueno: metanol: diclorometano (92:2:6); d. metanol: dimetilformamida: acetoniilo (12:28:60)
2	a. Heptano; b. heptano: tolueno (75:25); c. tolueno;

	d. tolueno: metanol (94:6); e. metanol: dimetilformamida: acetonitrilo (13,3: 26,7: 60)
3	a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c. diclorometano: metanol (99,5: 0,5)
4	a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c. tolueno: metanol (96:4) /diclorometano:metanol (99,5: 0,5), (1:1) d. metanol: dimetilformamida: acetonitrilo (12:28:60)
5	a. Hexano; b. Hexano: Diclorometano (55:45) c. Tolueno: Metanol : Diclorometano (90: 2 : 8) d. Metanol:Dimetilformamida:Acetonitrilo (12:28:60)

Se evaluó el poder de separación entre las sub-fracciones de crudo para cada uno de los sistemas descritos observando cada una de estas en el UV, a dos longitudes de onda 254 y 366nm, siendo el sistema de solventes 3, el que mostró la mejor separación.

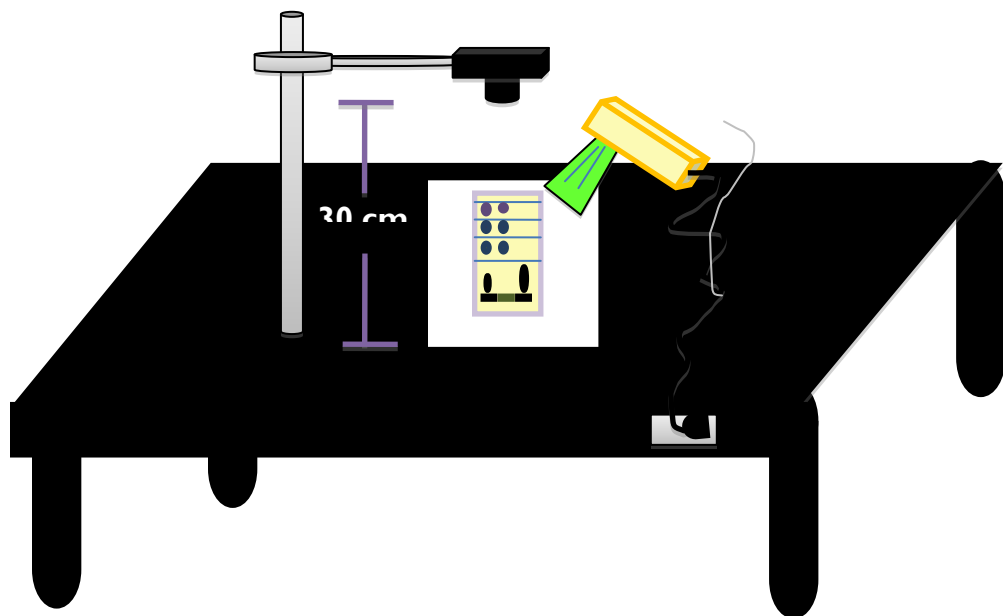
Luego de escoger el sistema de solvente óptimo, cada corrida correspondiente a los ensayos de reproducibilidad y cuantificación se realizaron de la siguiente manera: se desarrolló la placa con el solvente apolar (hexano) cinco veces hasta que el frente del solvente

alcanzó la parte superior de la placa, con el fin de garantizar que todos los compuestos no polares fuesen eluidos; posteriormente, y luego de secada la placa, se desarrolló 2 veces con la mezcla de solventes hexano: diclorometano, hasta una distancia menor a la anterior, aproximadamente a 10 cm del punto de aplicación, a fin de que esta fracción quedara separada de los componentes no polares; por último, se hizo una corrida con la mezcla diclorometano: metanol para separar los componentes más polares esta vez haciendo llegar el frente de solvente a 5 cm del punto de aplicación. De esta manera se obtuvieron 3 manchas separadas en las placas, mas una mancha retenida en el punto de aplicación, todas ellas separadas de acuerdo a su polaridad y comportamiento frente a los diferentes solventes empleados en cada corrida. En la figura 1 se ilustra un modelo de placa con la separación obtenida.



**Figura 1.** Modelo de placa desarrollada en los ensayos de reproducibilidad y cuantificación del crudo Furrial y las fracciones de maltenos y asfaltenos.

- **Toma de imágenes:** Una vez obtenidas las placas con la separación óptima entre sus componentes, se procedió a tomar las imágenes con una cámara fotográfica, exponiéndolas a las fuentes de luz UV de 254 y 365 nm, y luz blanca. Estas imágenes se tomaron con un montaje similar al que se ilustra en la figura 2.

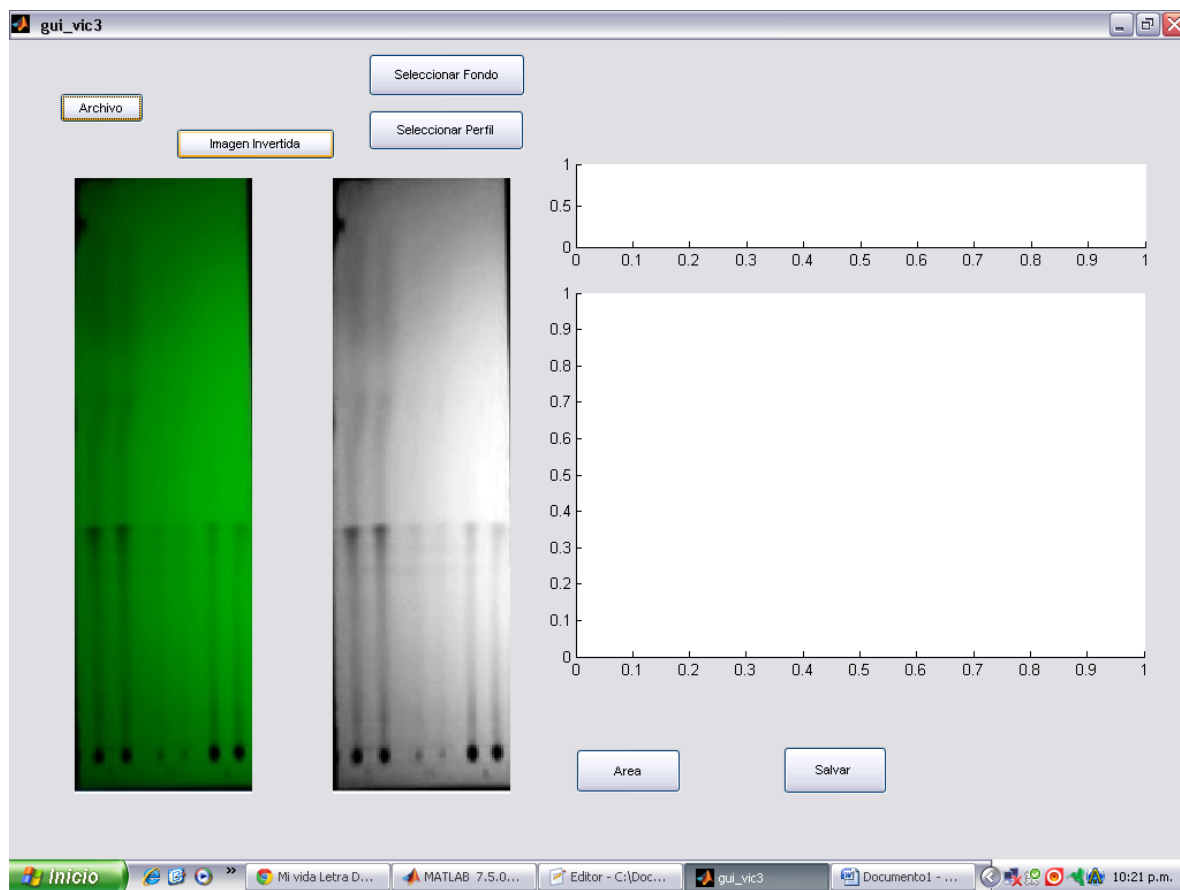


**Figura 2.** Montaje experimental para la toma de imágenes de las placas.

Con estas imágenes se estudió el comportamiento del crudo, comparándolo con las fracciones de maltenos y asfaltenos.

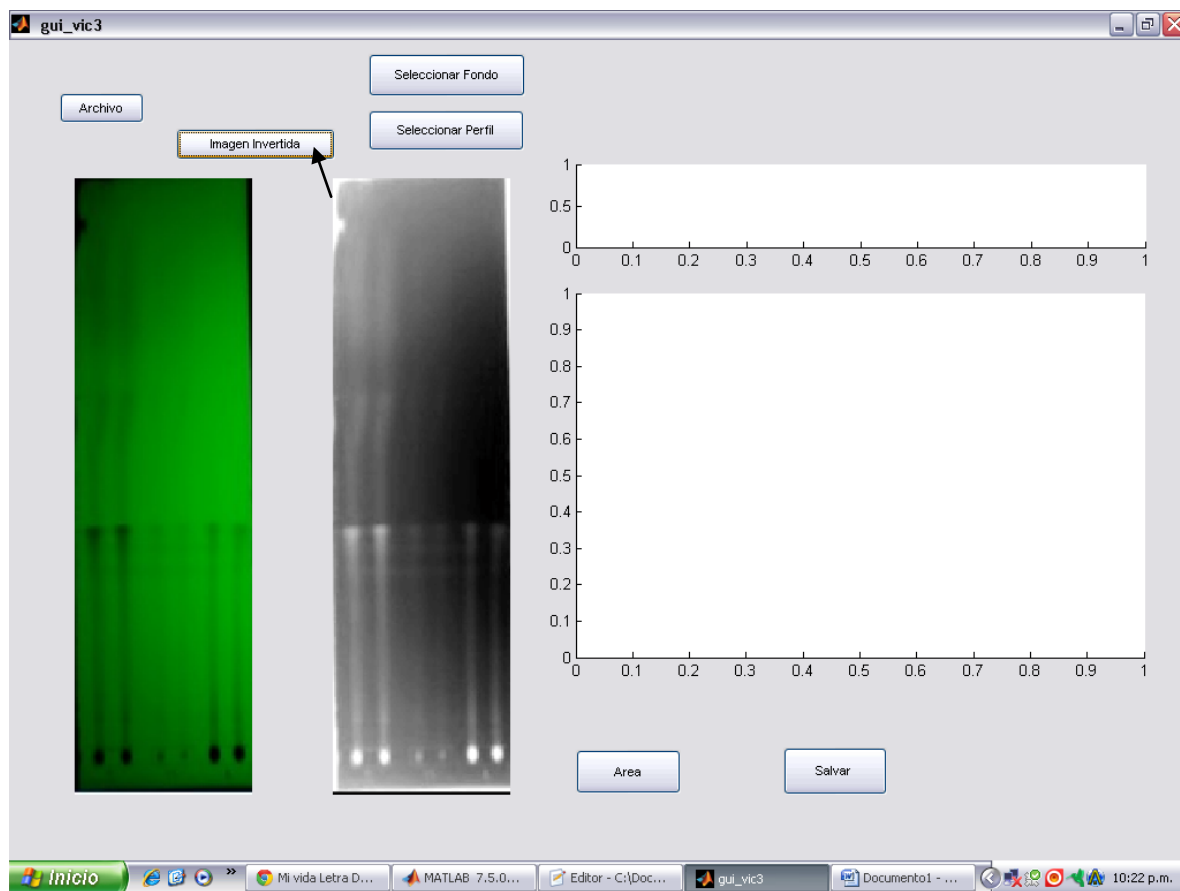
- **Procesamiento de imágenes:** una vez obtenidas las imágenes, estas fueron analizadas por un software desarrollado en el laboratorio de Espectroscopia Laser con el programa MATLAB 7.5.0 de la siguiente

manera: en un primer paso al abrir el programa se selecciono la foto del perfil cromatográfico que se deseaba estudiar, como se ilustra en la figura 3:



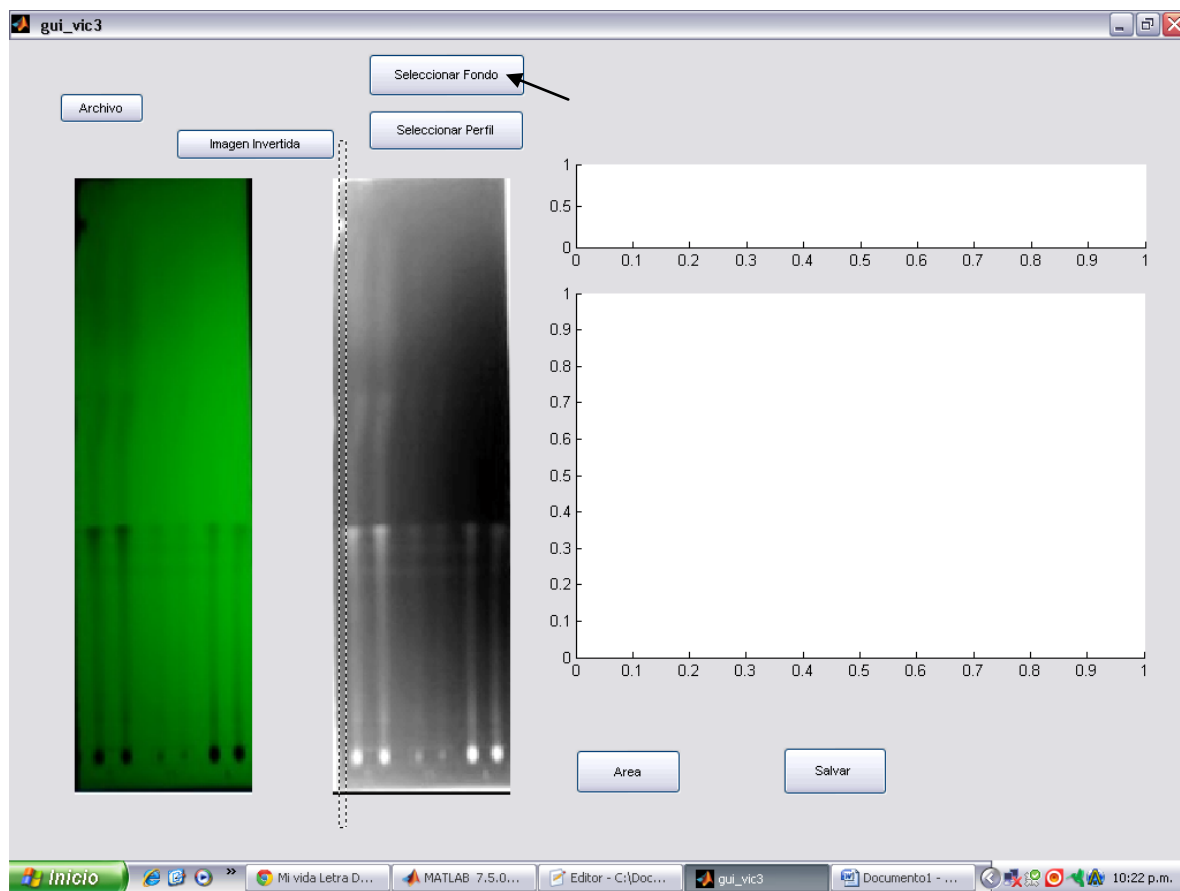
**Figura 3.** Selección del perfil cromatográfico a analizar.

Posteriormente, luego de seleccionar la imagen que se deseaba procesar, se invirtió la imagen a una escala de grises, oprimiendo el icono de imagen invertida (figura 4):



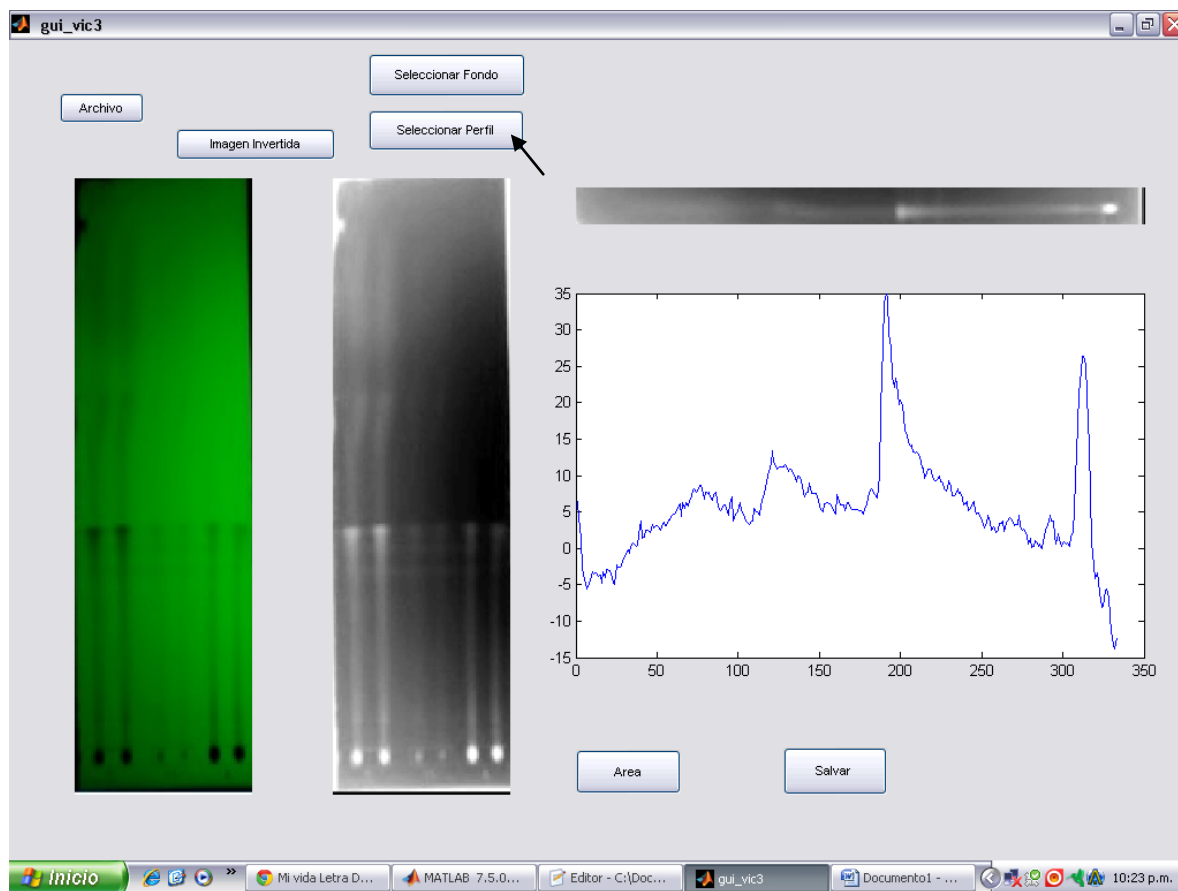
**Figura 4.** Inversión de imagen de la foto correspondiente al perfil cromatográfico que se desea analizar.

Luego, una vez que se tuvo la imagen invertida se oprimió el icono de “seleccionar fondo” y con el cursor se hizo una selección del fondo de la placa esto con el fin de restar el error de fondo característico de cada placa.



**Figura 5.** Selección de fondo para la disminución del error de fondo.

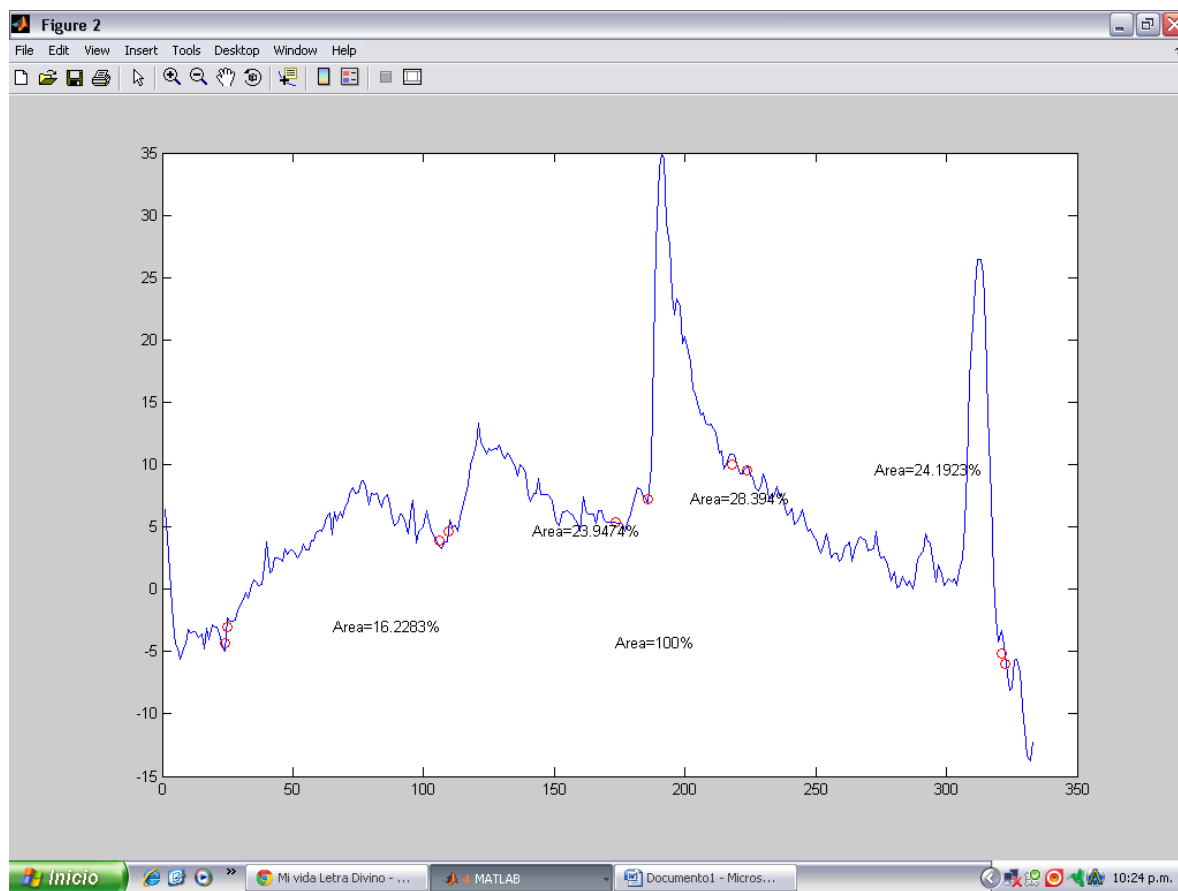
Posteriormente, con el icono de “seleccionar perfil” se seleccionó el recorrido comatográfico de cada uno de las muestras aplicadas en la placa cromatográfica, mostrando en la parte superior derecha el área seleccionada y generando en el cuadro inferior, un perfil de acuerdo a la intensidad de cada punto en la selección.



**Figura 6.** Selección del recorrido cromatográfico y generación del perfil densitométrico.

Por último, se oprimió el icono de área donde se abrió una nueva ventana cuyo contenido era el perfil generado. En esta ventana se obtuvo la opción de seleccionar el área total de este perfil y de cada uno de los picos de mayor intensidad, obteniendo con esto el área bajo la curva de cada uno de estos picos y una estimación de la concentración relativa de las fracciones del crudo que se estaba estudiando a las diferentes concentraciones de crudo empleadas para cada aplicación.





**Figura 7.** Selección del área bajo la curva para un perfil cromatográfico dado.

Se realizaron y analizaron por este método 9 placas, para evaluar la reproducibilidad y 9 placas para la cuantificación de las diferentes sub-fracciones del crudo, realizando con la información obtenida de los densitogramas y las concentraciones conocidas, curvas de calibración para el análisis de asfaltenos y resinas en el crudo.

## **5. Presentación y discusión de resultados**

A continuación se discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo del Trabajo Especial de Grado, abordando los siguientes aspectos: fundamentos con los cuales opera el software para el procesamiento de las imágenes; desarrollo y escogencia del sistema de solvente para la separación de la muestra; absorción de la radiación UV y la relación con la concentración del analito y reproducibilidad y cuantificación del método. Se discuten los resultados obtenidos de la cuantificación SARA de muestras de crudo Furrial.

### **5.1 Fundamentos del software para el procesamiento de imágenes**

Una imagen digital se compone de filas y columnas de “puntos” llamados píxeles. Cada píxel almacena información que representa las cantidades de rojo, verde y azul a través de un modelo conocido como RGB (Red (rojo), Green (Verde) y Blue (azul)). Cuando todos los números están en su valor máximo, el píxel es de color blanco. Cuando todos los números están en su valor mínimo, el píxel es negro. Las imágenes en blanco y negro están hechas de un promedio de los componentes rojos, verde y azul <sup>[1]</sup>. La intensidad de cada píxel se le denomina densidad óptica, donde el blanco corresponde con el valor de máxima densidad y el negro con el valor de mínima densidad <sup>[1]</sup>.

El software desarrollado para el procesamiento de imágenes se fundamenta en estos principios para crear los densitogramas de cada una de las placas de CCF. Al seleccionar la imagen que se desea estudiar se abre una ventana donde es posible invertir la imagen a blanco y negro, de esta manera el programa promedia los píxeles de los colores detectados en la imagen original obteniendo una imagen blanco y negro (véase figura 4), según sea conveniente.

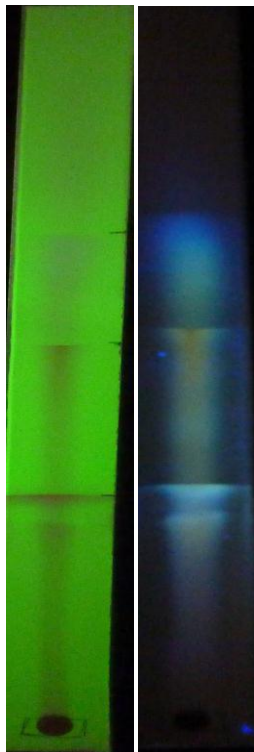
Al tener la imagen de esta manera se logró hacer el densitograma basándose en la densidad óptica de los puntos blancos que correspondían a las fracciones separadas. Para esto fue necesario, en primer lugar, restar los pixeles del fondo de la placa de manera de disminuir el error de fondo, seleccionando las zonas cercanas a cada una de las corridas cromatográficas (véase figura 5). Una vez hecho esto, se seleccionó el recorrido cromatográfico y el programa generó un densitograma donde se observan los picos con mayor o menos intensidad de acuerdo con la densidad óptica de cada una de las fracciones separadas (véase figura 7).

Luego de obtener el densitograma, se selecciona el área total de estudio y el software calcula mediante métodos de integración, los valores absolutos de área de cada pico con respecto al área total. Estos valores de área fueron utilizados para realizar las curvas de calibración y la cuantificación de las fracciones SARA separadas del crudo Furrial.

## **5.2 Desarrollo y escogencia del sistema de solvente para la separación de la muestra**

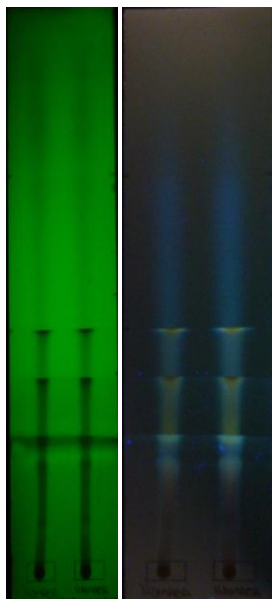
Los sistemas de solventes que se emplearon se muestran en la tabla 2. Para cada uno de estos sistemas se evaluó el poder de separación de los solventes utilizados.

- **Sistema de solvente 1:** Con este sistema se observa una separación parcial de las fracciones del crudo. Las manchas obtenidas son grandes y poco definidas lo que no permite tener una zona de concentración de la mancha adecuada para su cuantificación (figura 8).



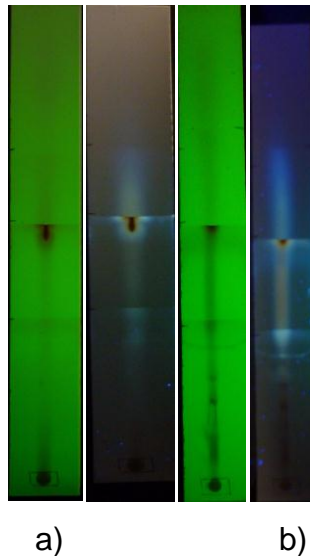
**Figura 8.** Separación de la muestra de crudo Furrrial utilizando el sistema de solventes 1: a. hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c.tolueno: metanol: diclorometano (92:2:6); d.metanol: dimetilformamida: acetoniilo (12:28:60). Foto izquierda: placa bajo luz UV 254 nm. Foto derecha: placa bajo luz UV 365 nm.

- **Sistema de solvente 2:** Al realizar el desarrollo de la muestra con el sistema 2, se obtuvo una mejor separación pues se observaron puntos definidos aunque se observó que algunos de los componentes separados corrieron con el frente de solvente lo que generaba una anchura en el pico del densitograma y menos resolución (véase Figura 9).



**Figura 9.** Separación de la muestra de crudo Furrial utilizando el sistema de solventes 2: a. heptano; b. heptano: tolueno (75:25); c. tolueno; d. tolueno: metanol (94:6); e. metanol: dimetilformamida: acetonitrilo (13,3: 26,7: 60). Foto izquierda: placa bajo luz UV 254 nm. Foto derecha: placa bajo luz UV 365 nm. Ambos puntos de sembrado corresponden a la muestra de crudo Furrial.

- **Sistema de solventes 4 y 5:** en estos sistemas se noto solo un punto separado bien definido, el resto de las fracciones se observan como manchas indefinidas.

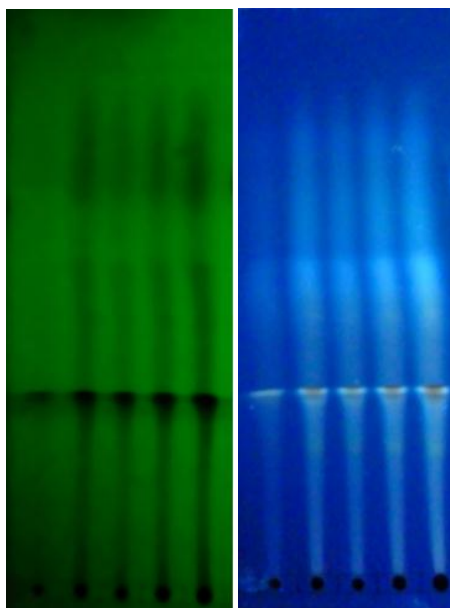


**Figura 10.a** Separación del crudo Furrrial utilizando el sistema de solvente 4:

a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c. tolueno: metanol (96:4) /diclorometano:metanol (99,5: 0,5), (1:1); d. metanol: dimetilformamida: acetonitrilo (12:28:60). **10.b.** Separación utilizando el sistema de solvente 5: a. Hexano; b. Hexano: Diclorometano (55:45); c. Tolueno: Metanol : Diclorometano (90: 2 : 8); d. Metanol:Dimetilformamida:Acetonitrilo (12:28:60). Foto izquierda a y b: placa bajo luz UV 254 nm. Foto derecha a y b: placa bajo luz UV 365 nm. Ambos puntos de sembrado corresponden a la muestra de crudo Furrrial.

- **Sistema de solvente 3:** Con el sistema de solventes 3: a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c. diclorometano: metanol (99.5:0.5) se observaron manchas definidas que podían relacionarse con los diferentes componentes del crudo. Aunque es posible observar colas asociadas a cada mancha, este sistema permitió analizar la placa con el software, obtener densitogramas y cuantificar las fracciones de resinas y asfaltenos. Basándose en la polaridad de cada uno de los solventes se logró estimar

las zonas donde se encontraban los componentes SARA del crudo estudiado y con ello su cuantificación.



**Figura 11.** Separación utilizando el sistema de solvente 3.

a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45); c. diclorometano: metanol (99.5:0.5). Foto izquierda: placa bajo luz UV 254 nm. Foto derecha: placa bajo luz UV 365 nm. Ambos puntos de sembrado corresponden a la muestra de crudo Furrial.

Basados en el resultado anterior el sistema 3 fue escogido como el sistema de solvente para los ensayos de reproducibilidad y cuantificación del crudo Furrial.

### 5.3 Absorción de la radiación UV y la relación con la concentración del analito.

La relación entre la absorción de luz por una solución diluida y la concentración de la fase absorbente a través de un camino óptico viene dada por la ley de Lambert- Beer<sup>[28]</sup>. Con esta ley se logra relacionar la densidad óptica con la concentración de una sustancia (ec. 5)

$$D(\nu) = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \varepsilon(\nu) \cdot b \cdot c \quad (\text{ec. 5})^{[30]}$$

donde  $I_0(\nu)$  e  $I(\nu)$  son las intensidades de la radiación de frecuencia  $\nu$ , incidente y transmitida respectivamente, sobre la capa de fase estacionaria de espesor  $b$ , en la que está contenida la sustancia a la concentración  $c$ ;  $\varepsilon(\nu)$  es el llamado coeficiente de absortividad molar, característico de cada sustancia, y  $D(\nu)$  la absorbancia o densidad óptica<sup>[30]</sup>. La ley de Beer-Lambert muestra que la densidad óptica de la mancha tiene una relación lineal con la cantidad de muestra en la placa cromatográfica<sup>[11]</sup>.

Los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores <sup>[29]</sup>. La mayoría de las aplicaciones de espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos se basa en transiciones de electrones  $n$  y  $\pi$  al estado excitado  $\pi^*$  pues la energía requerida para estos procesos lleva las bandas de absorción hacia la región ultravioleta-visible (200 a 700 nm). Ambas transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , requieren la presencia de un grupo funcional no saturado que aporte orbitales  $\pi$  (dobles o triples enlaces, aislados o en conjugación, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos). A las moléculas



que contienen dichos grupos funcionales y son capaces de absorber la radiación UV- visible, se les denomina cromóforos <sup>[30]</sup>.

Debido a que los compuestos saturados no poseen grupos cromóforos, estos no absorben radiación en el UV-visible, con lo que no se logran apreciar de manera significativa, apareciendo en la placa como una estela de color negra a  $\lambda = 254$  y blanca a  $\lambda = 366$  nm, ambas estelas poco intensas. Por otra parte, los compuestos aromáticos fueron observados en ambas longitudes de onda, como manchas de color negro a 254 nm y blanco a 366 nm. Las resinas, por su parte, fueron detectadas a ambas longitudes de onda como una mancha negra bien definida, a 254 nm, y naranja a 366nm. Por último, los asfaltenos que fueron retenidos en el punto de aplicación, se observaron como un punto negro bien definido en ambas longitudes de onda (véase figura 11).

Como las subfracciones de crudo separadas, se observaron mejor a 254nm, se utilizaron estas imágenes para evaluar la reproducibilidad y cuantificar los diferentes componentes. Las imágenes a 366nm fueron utilizadas para observar el comportamiento de estos componentes separados frente a los sistemas de solventes utilizados.

#### **5.4. Reproducibilidad**

Para evaluar la reproducibilidad de los resultados se utiliza el término precisión, el cual se puede definir como la concordancia que existe entre los valores numéricos de dos o más mediciones que se han realizado de manera idéntica <sup>[30]</sup>. La precisión indica la medida del error aleatorio o indeterminado de un análisis. Los parámetros de calidad de la precisión son la desviación estándar absoluta, la desviación estándar relativa, el coeficiente de variación y la varianza

[30]. En este trabajo de investigación se evaluó la reproducibilidad del método haciendo uso del coeficiente de varianza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100(\text{ec. 6})^{[30]}$$

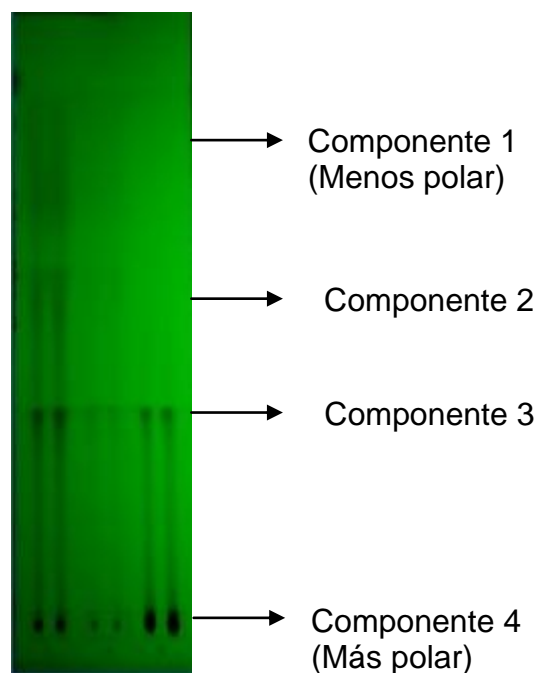
donde S es la desviación estándar absoluta y  $\bar{X}$  la media de las medidas [30].

Se desarrollaron 9 placas donde se sembraron por duplicado alícuotas de crudo y maltenos a una concentración de 35000 ppm y alícuotas de asfaltenos a una concentración de 3500 ppm, estas placas fueron desarrolladas con el sistema de solvente escogido y al obtener el densitograma para cada corrida se obtuvieron los valores correspondientes a cada una de las fracciones estudiadas. En el apéndice 1, 2 y 3 se encuentran las imágenes de las placas utilizadas para evaluar la reproducibilidad del método, así como los densitogramas y los valores tabulados para cada caso. En la tabla 3, se muestran los valores de coeficiente de varianza para las placas y fracciones separadas en cada caso.

**Tabla 3. Coeficiente de variación (%) obtenido en los ensayo de reproducibilidad del método desarrollado para la cuantificación de las diferentes fracciones en el crudo Furrial.**

	Coeficiente de variación (%)		
	Crudo	Maltenos	Asfaltenos
Componente 1 (menos polar)	6.3	-	-
Componente 2	4.8	3.3	4.3
Componente 3	3.7	3.3	4.1
Componente 4 (más polar)	5	4.8	4.9

Los valores señalados en la tabla anterior fueron determinados a partir de los datos proporcionados por los picos de los densitogramas, las áreas obtenidas correspondientes a los picos de los componentes separados, se promediaron y se calcularon sus desviaciones estándar, con estos valores utilizando la ecuación 6, se determinaron los diferentes coeficientes de varianza. Son variaciones calculadas con 18 replicas de la muestra, es decir, 9 placas, por lo que esa variación incluye tanto la variabilidad en la muestra como en el procesado de la imagen. Un coeficiente de variación alrededor de 5% indica que el método es reproducible en las condiciones experimentales seleccionadas. En las replicas de asfaltenos y maltenos no se observó señal en la zona donde correspondía a la menor polaridad. La figura 12 muestra una de las placas utilizadas para evaluar la reproducibilidad del método.



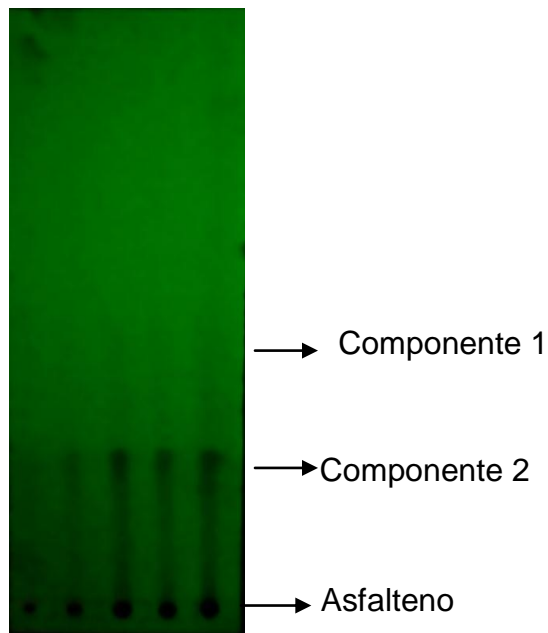
**Figura 12.** Desarrollo cromatográfico para las muestras de crudo, maltenos y asfaltenos de Furrial. Placa utilizada para evaluar la reproducibilidad del método desarrollado para la cuantificación de los componentes en el crudo. Izquierda: muestra y réplica del crudo. Centro: muestra y réplica de maltenos. Derecha: muestra y réplica de asfaltenos (el resto de las imágenes se encuentran en el apéndice 1).

### 5.5. Cuantificación SARA por CCFAE del crudo Furrial.

Para la cuantificación del contenido SARA en el crudo Furrial por CCF se utilizaron nueve placas, tres para crudos, tres para maltenos y tres para asfaltenos, en cada placa se sembraron alícuotas de 2  $\mu\text{L}$  a diferentes concentraciones desarrollándose en el sistema de solvente seleccionado.

Al desarrollar las placas que contenían las alícuotas de maltenos, se observaron cada unas de las fracciones separadas como una estela bastante débil, razón por la cual estas placas no fueron utilizadas para la cuantificación.

Con respecto a los asfatenos, se desarrollaron las placas con alícuotas de diferentes concentraciones de esta muestra en un rango de 500 a 4500 ppm. Al tratarlas con el sistema de solvente 3, se observo la separación de dos manchas mayoritarias (véase figura 13).



**Figura 13.** Desarrollo cromatográfico de la muestra de asfalteno a diferentes concentraciones (punto 1: 500 ppm; punto 2: 1500ppm; punto 3: 2500ppm; puntos 4: 3500ppm y punto 5: 4500ppm), desarrollada con el sistema de solvente3: a. Hexano; b. hexano: diclorometano (55:45);c. diclorometano: metanol (99,5: 0,5).

El componente 1 (menos polar) correspondía a una mancha tenue mientras que el componente 2 mostraba una mancha intensa que generó una densidad óptica significativa. La mancha del componente 2 y la fracción de asfalteno en el punto de aplicación, que se observan en la figura 13, corresponden a dos subfracciones de asfaltenos, una subfracción con un comportamiento muy parecido al de las resinas y una segunda subfracción totalmente insoluble en tolueno. Al analizar las imágenes tomadas de las placas a una longitud de onda de 254 nm, se obtuvieron los densitogramas correspondientes (véase apéndice 5), obteniendo los valores de las áreas de cada pico (véase apéndice 6). Debido a la naturaleza polar de los asfaltenos, se esperaba que toda la muestra quedara retenida en el punto de aplicación, por lo que al obtener la mancha en el punto 2 es necesario sumar las áreas de ambos puntos para realizar la curva de calibración (véase apéndice 6). A partir de los datos obtenidos se construyó una curva de calibración área vs concentración, para cada placa y una curva de curva de calibración promedio de las tres placas para cuantificar los asfaltenos contenidos en el crudo Furrial. La curva de calibración para esta cuantificación se muestra en la figura 14.

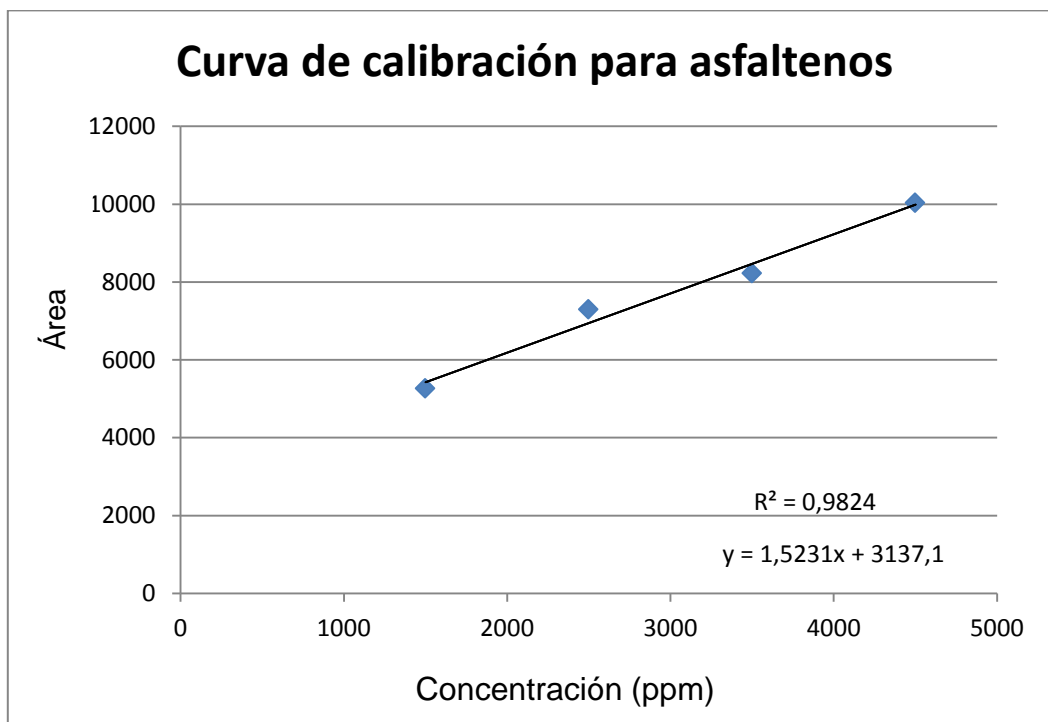


Figura 14. Curva de calibración para la cuantificación de asfaltenos.

Por último, se tomaron tres placas donde se sembraron alícuotas de crudo a diferentes concentraciones en un rango de concentración de 5000 a 45000 ppm y se desarrollaron según las condiciones descritas anteriormente. Al observar los densitogramas, solo se observaron dos picos bien definidos para cada una de las corridas cromatográficas, el pico que correspondía a las resinas y el pico más polar correspondiente a los asfaltenos. Como ya se mencionó anteriormente los saturados no absorben radiación en el UV- visible por lo que solo se notaron como una cola bastante débil, que no generó una señal detectable en el densitograma. Por otra parte los aromáticos, que absorben radiación a esta longitud de onda, fueron observados en la placa como mancha difusa y alargada, con una densidad óptica significativa en una zona, pero que

generaba un pico poco definido en el densitograma. Por esta razón, no fue posible cuantificar el contenido de saturados y aromáticos en el crudo Furrial.

Con los datos de asfaltenos proporcionados por los densitogramas de los crudos y haciendo uso de la curva de calibración (véase figura 14), se logró estimar la cantidad de asfaltenos presente en el crudo en ppm obteniendo un valor promedio de 5,2 % de esta fracción en la muestra de crudo Furrial (los densitogramas y las tablas de datos se encuentran en los apéndices 7-11). Vale la pena acotar que en las placas de asfaltenos se notó un comportamiento cromatográfico similar al mostrado por las resinas, pues los valores de  $R_f$  del componente 2 que se separaba en las placas de asfaltenos (véase figura 13), resultaron muy cercanos a los observados para las resinas al hacer pasar el mismo sistema de solvente, por lo que se puede decir que una fracción de estos asfaltenos se comporta, en términos de polaridad, como resinas.

Para finalizar, la estimación del contenido de resinas en el crudo se realizó a partir de los resultados obtenidos con los asfaltenos a través de los datos proporcionados por los densitogramas, determinándose que el contenido de resinas en el crudo es de 14% (véase apéndice 12).



## 6. Conclusiones

Luego de analizar los resultados obtenidos durante este trabajo de investigación, se puede concluir lo siguiente:

Las placas de sílica gel 60F<sub>254</sub>, la distancia de recorrido de 15 cm y las mezclas de solventes empleadas como fase móvil: hexano; hexano: diclorometano (55:45); y diclorometano: metanol (99.5:0.5), proporcionaron las condiciones optimas para el desarrollo y separación cromatográfica de las muestras de maltenos, asfaltenos y crudo Furrial.

El montaje experimental diseñado colocando la cámara fotográfica a una distancia focal de 30 cm aproximadamente, permitió la toma de imágenes de igual manera para todas las placas analizadas. Con estas imágenes se logró estudiar el comportamiento que presento cada una de las subfracciones de crudo Furrial separadas, frente al sistema de solvente empleado, así como las placas que contenían las muestras de maltenos y asfaltenos.

Se demostró que la metodología desarrollada es precisa, ya que los análisis de reproducibilidad arrojaron coeficientes de varianza menores al 5% de error.

Con esta metodología fue posible determinar que el contenido de asfaltenos y de resinas en el crudo Furrial es de 5,2% y 14%, respectivamente.

Esta metodología no permitió la cuantificación de los saturados y los aromáticos pero si su separación.

El método desarrollado permite separar de una manera fácil, rápida los componentes del crudo, permitiendo con esta separación observar el comportamiento de las fracciones separadas y estimar la cantidad de resinas y asfaltenos presentes en el.

## 7. Recomendaciones

- Aplicar el método desarrollado para cuantificación SARA en otros tipos de crudo como Cerro Negro, Hamaca, entre otros.
- Utilizar el método para cuantificar crudos empleando radiación UV a longitudes de onda diferentes a 254nm.
- Determinar la aplicabilidad del método para cuantificar los componentes en otras mezclas complejas, como en pesticidas, tintes, medicamentos, entre otros.

## 8. Bibliografía

- [1] Irish A. (2007). Digitally Enhanced Thin-Layer Chromatography: An Inexpensive, New Technique for Qualitative and Quantitative Analysis. *Journal of Chemical Education*, 84, 842-847.
- [2] Wang S., Guo G., Yan Z., Lu G, Wang Q, Li F. (2009). The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Journal of chromatography A*, 1217, 368-374.
- [3] Tissot, B., y Welte, D., (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlang. New York, USA, 699.
- [4] Speight, J. G. (1991). *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Segunda edición. Marcel Dekkar Inc., New York. USA.
- [5] Mc Cain, W. D. Jr. (1990). *The Properties of Petroleum Fluids*, Segunda edición. Pen Well Publishing Co., Oklahoma, USA.
- [6] Heinemann J., (1994). *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, Marcel Dekker, INC, New York, USA, 22-39.
- [7] Yen, T.F. (1998). Asphaltenes: Types and sources. In: O.C. Mullins and E.Y. Sheu (eds.). *Structure and Dynamic of Asphaltenes*. Plenum, New York, USA.
- [8] Groenzin, H. and Mullins,O. (2000). Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources.*EnergyFuels*, 14, 677–684.

---

[9] Alayon M., (2004). Asfaltenos ocurrencia y floculación, Cuaderno FIRP Laboratorio. 369

[10] Acevedo S., Méndez B., Rojas A., Layrisse I., Rivas H., (1985) Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin, Fuel, 64, 1741-1747.

[11] Speight J. G., (1980). The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker, New York, USA. 401 – 471.

[12] Moschopedis S.E., Fryer J.f. y Speight J.G., (1976) Investigation of asphaltene molecular weights Fuel, 55, 227-232.

[13] Groenzin H., Mullins O., (1999). Asphaltene Molecular Size and Structure J. Phys. Chem. A., 103, 11237.

[14] Hahn- Deinstrop, E. (2007) Applied Thin-Layer Chromatography. Wiley VCH. Segunda edición. 1-3.

[15] Marcano D., Hasegawa M., (2002) Fitoquímica Orgánica. Torino. Segunda edición. 61-62.

[16] Pavia D., Lampman G., Kriz G., (1998). Organic Laboratory Techniques. Harcourt. Primera edición. 792-795.

[17] Skoog D., Holler F. y Crouch S. (2008). Principios de Análisis Instrumental. Sexta edición, Mexico, 850-851.

---

[18] Guia de Cromatografía (2008). Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instrumental Analítico. 4-7.

[19] Lopez E. Las técnicas de análisis de imagen tienen aplicaciones en astronomía, teledetección, y también en neurociencias.1-3.

[20] Karlsen D, Larter S. (1991) Analysis of petroleum fractions by TLC- FID: applications to petroleum reservoir description. *Org. Geochem*, 17, 603-617

[21] Cagniant D., Nosyrev I., Cebolla V., Vela J., Membrado L., Gruber R. (2000) Structural modifications of petroleum asphaltenes by reductive alkylation investigated by TLC-FID. *Fuel*, 80, 107- 115.

[22] Mennickent S., Vega S., Godoy G., Yates T, (2000). Desarrollo de un método por cromatografía en capa fina instrumental para análisis cuantitativo de ácido acetilsalicílico. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 45, 4.

[23] Orea M., Alberdi M., Ruggiero A., Colaizzo S., (2002). Alternative calibration and standardization procedure of iatroscan TLC-FID for SARA hydrocarbon class quantification: application to TAR-MAT zone identification. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47, 652.

[24] Fan T y Buckley J., (2002). Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils. *Energy Fuels*, 16, 1571–1575.

[25] Irish A. (2007). Digitally Enhanced Thin-Layer Chromatography: An Inexpensive, New Technique for Qualitative and Quantitative Analysis. *Journal of Chemical Education*, 84, 842-847.

---

[26] Binti N. (2009). A Digital signal processing approach to analyze gel electrophoresis image. A project report submitted in partial fulfilment of the requirements for the award of the degree of Master of Engineering (Electrical - Mechatronics and Automatic Control). Faculty of Electrical Engineering Universiti Teknologi Malaysia.2-73

[27] Patel R., Kanani R., Patel V. and Patel M. (2010). Development and Validation of HPTLC Method for Simultaneous Quantification of Vasicine and Piperine in Vasavaleha. International Journal of Pharmaceutical Research, 2, 14-17.

[28] Walton H. y Reyes J. Análisis químico e instrumental moderno. Edición en español, España, 146.

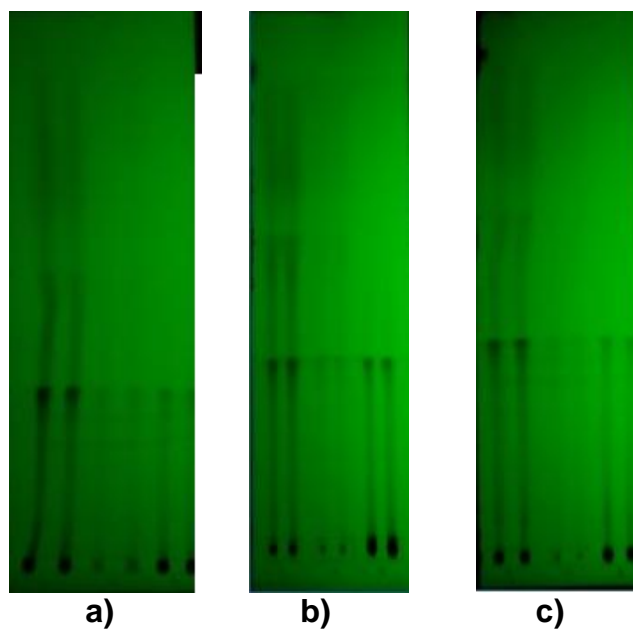
[29] Skoog D., Holler F. y Crouch S. (2008). Principios de Análisis Instrumental. Sexta edición, Mexico, 367-370.

[30] Skoog D. y West D., (1980). Introducción a la química analítica. Edición en español, España, 39.

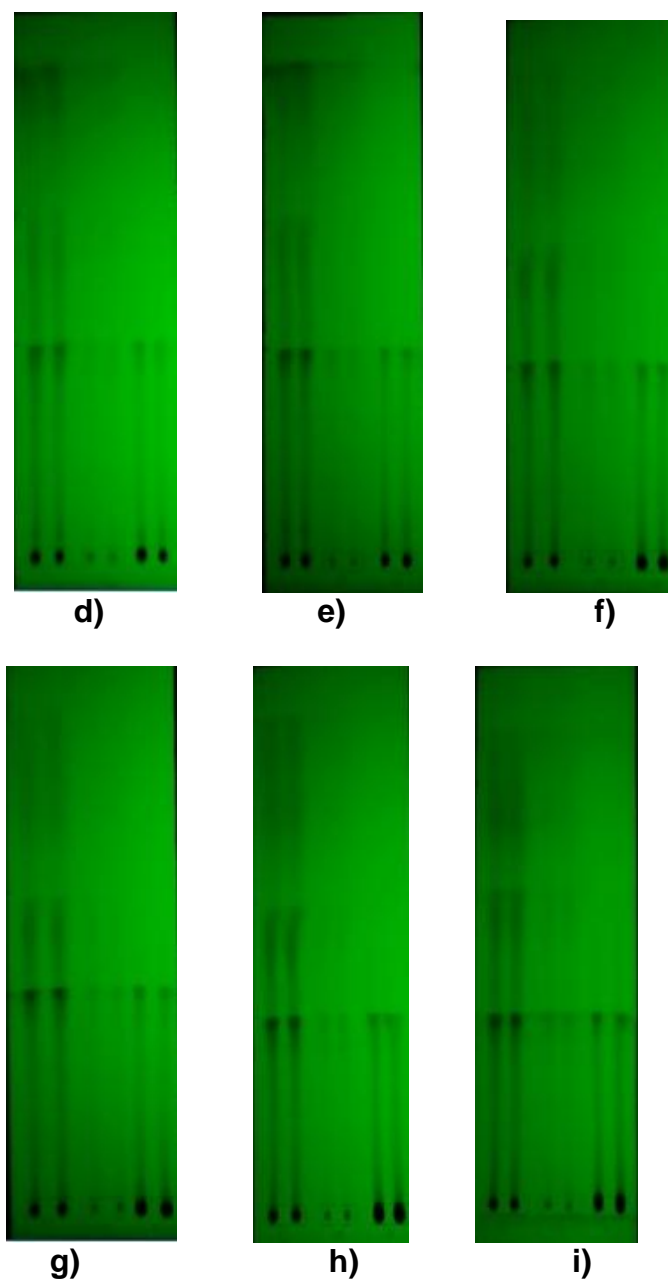
---

## 9. Apéndice

**Apéndice 1:** Imágenes de placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, malteno y asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.





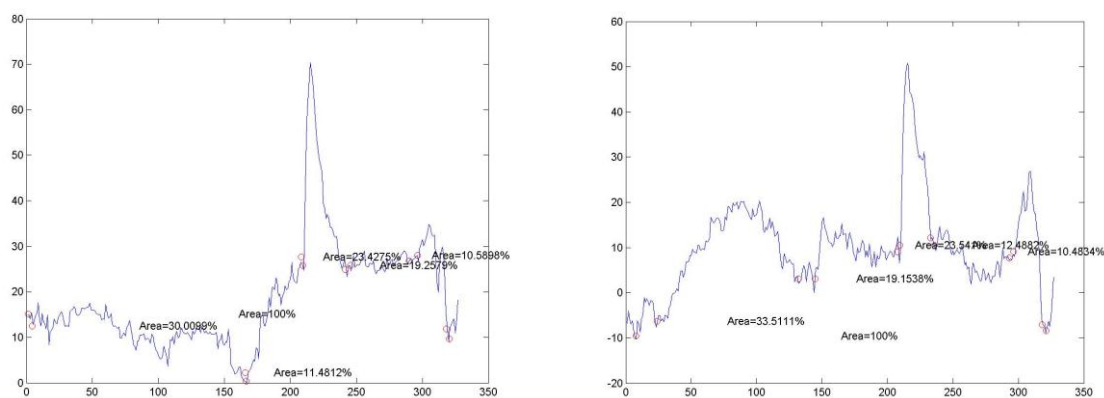


**Figura 15:** Imágenes de las placas a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g)7, h) 8 y i) 9; donde se hizo el desarrollo cromatográfico para las muestras de crudo, maltenos y asfaltenos de Furrial. Placas utilizadas para evaluar la reproducibilidad del método desarrollado para la cuantificación de los componentes en el crudo. Izquierda: muestra y réplica del

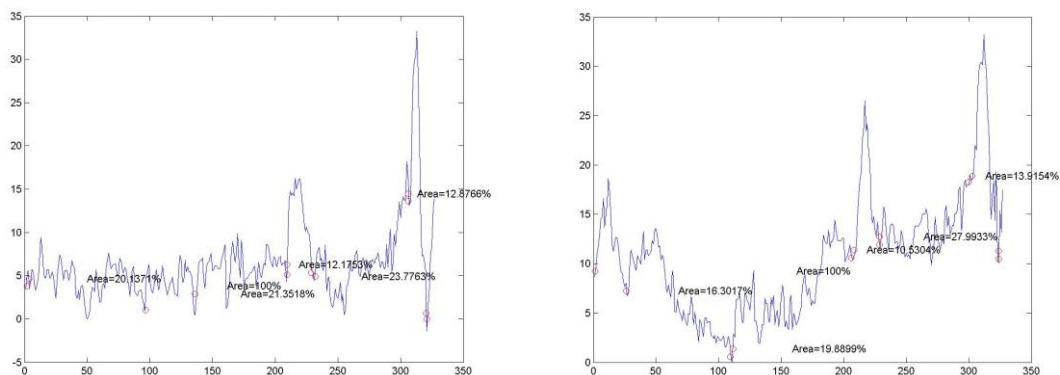
crudo. Centro: muestra y réplica de maltenos. Derecha: muestra y réplica de asfaltenos. Todas las placas expuestas a una longitud de onda  $\lambda=254\text{nm}$ .

**Apéndice 2:** Densitogramas del análisis de las imágenes de las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, malteno y asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método.

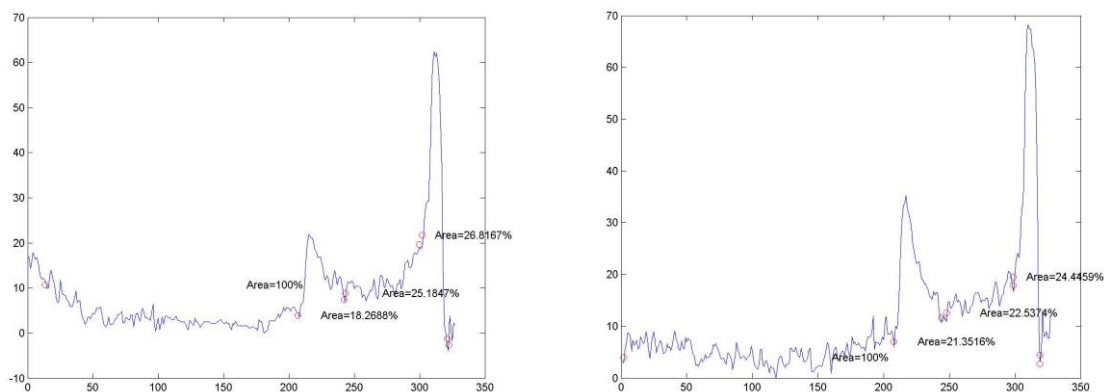
➤ **Placa 1:**



**Figura 16:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.

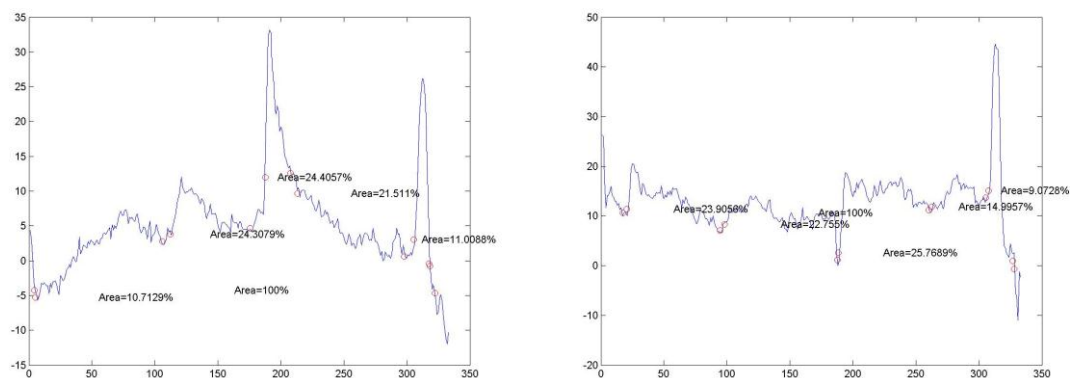


**Figura 17:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.

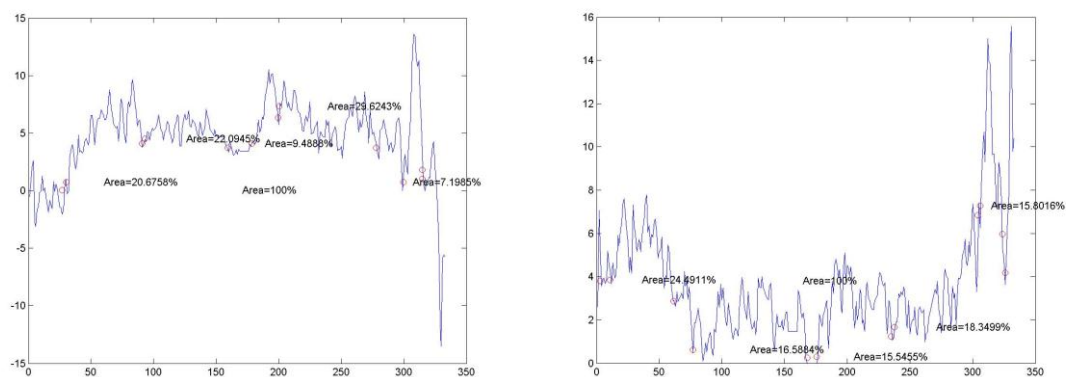


**Figura 18:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalteno. Derecha: replica de muestra de asfalteno.

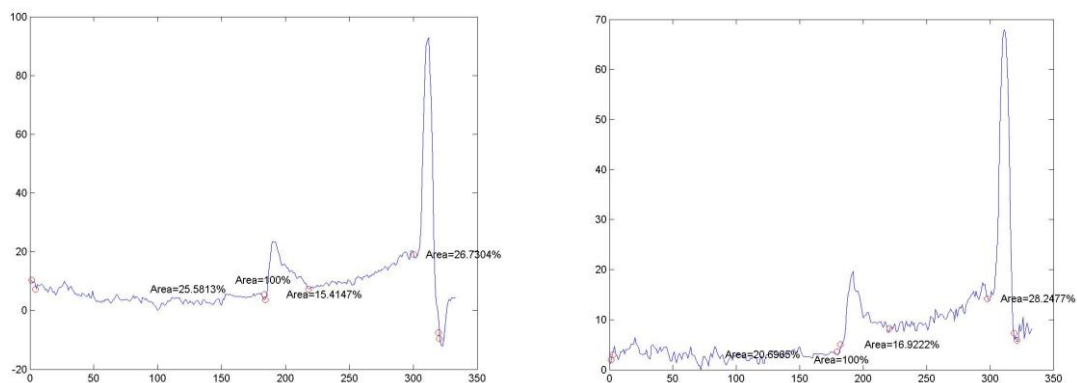
➤ **Placa 2:**



**Figura 19:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.

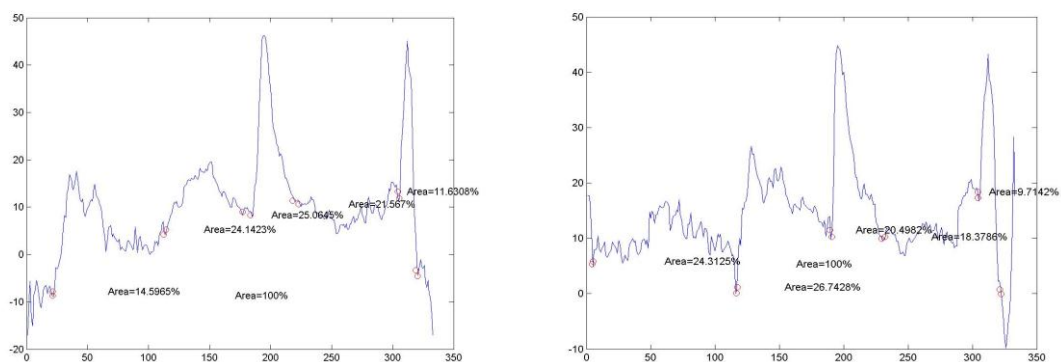


**Figura 20:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.

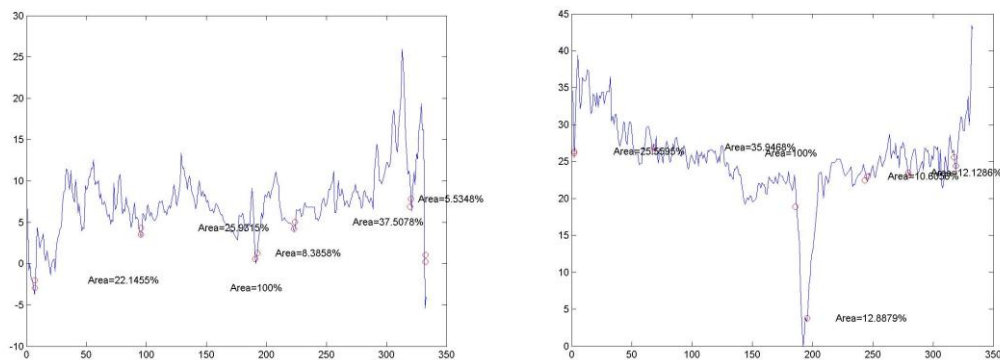


**Figura 21:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalteno. Derecha: replica de muestra de asfalteno.

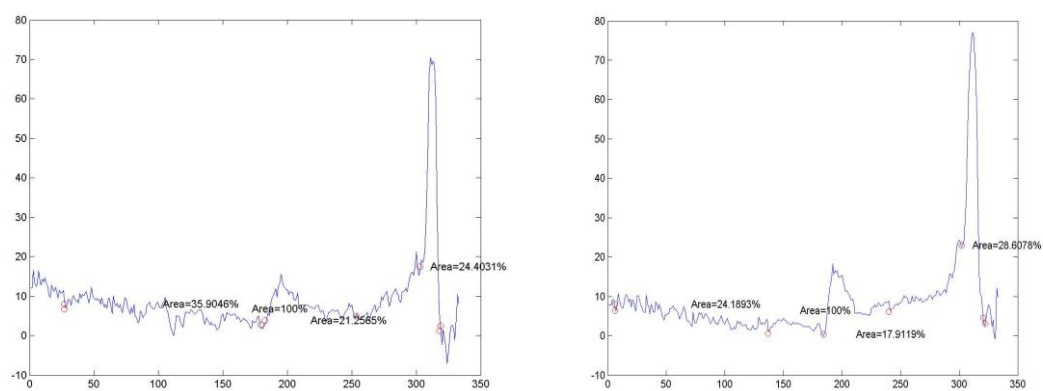
➤ **Placa 3:**



**Figura 22:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.

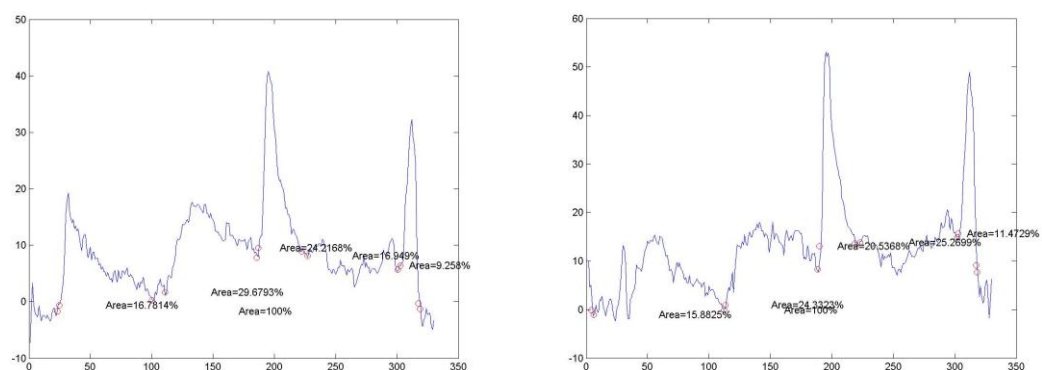


**Figura 23:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.

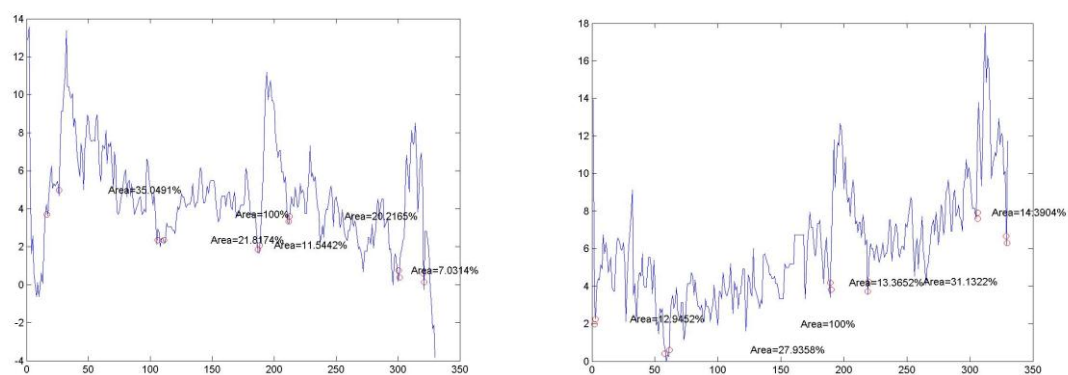


**Figura 24:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalteno. Derecha: replica de muestra de asfalteno.

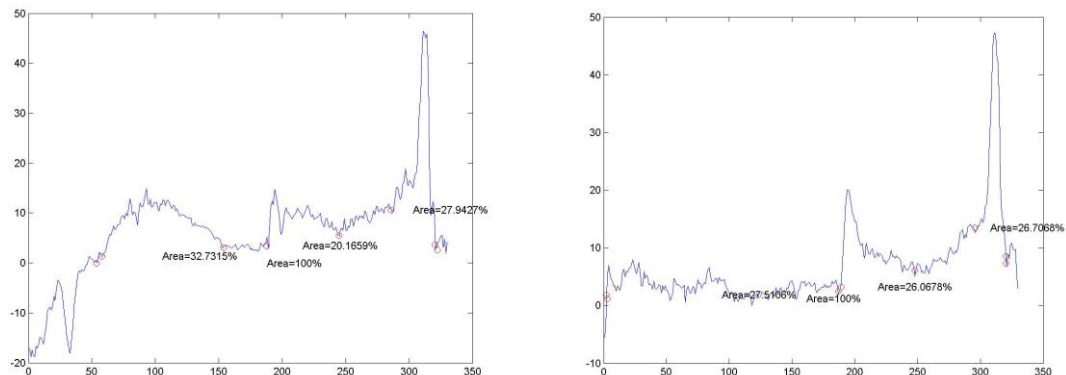
➤ **Placa 4:**



**Figura 25:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.

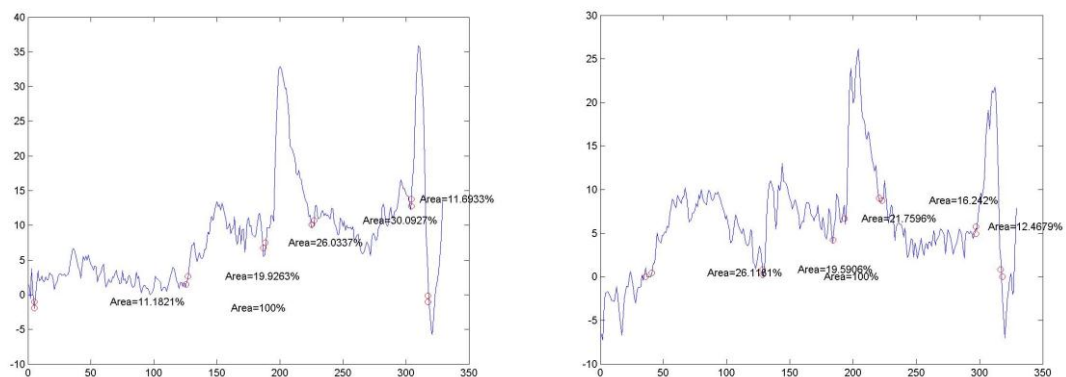


**Figura 26:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.



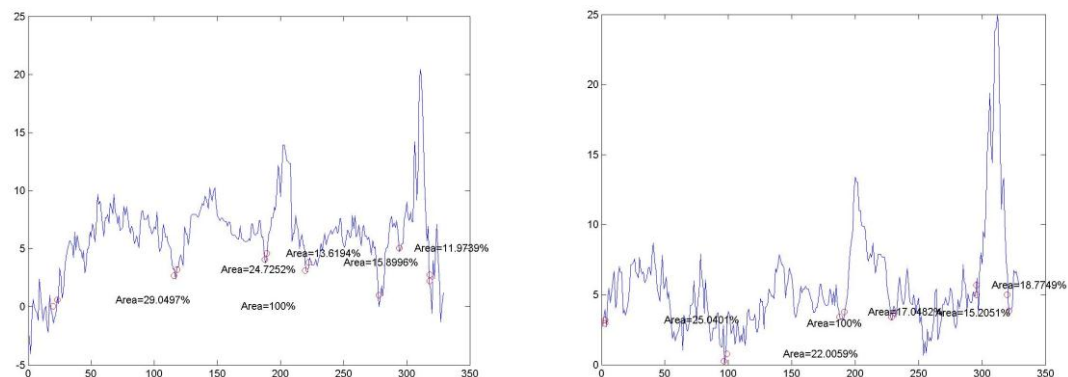
**Figura 27:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalto, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalto. Derecha: replica de muestra de asfalto.

➤ **Placa 5:**

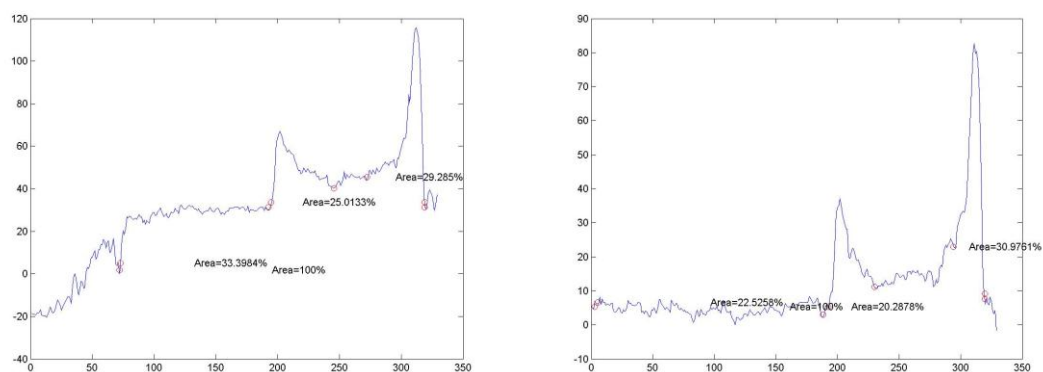


**Figura 28:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.



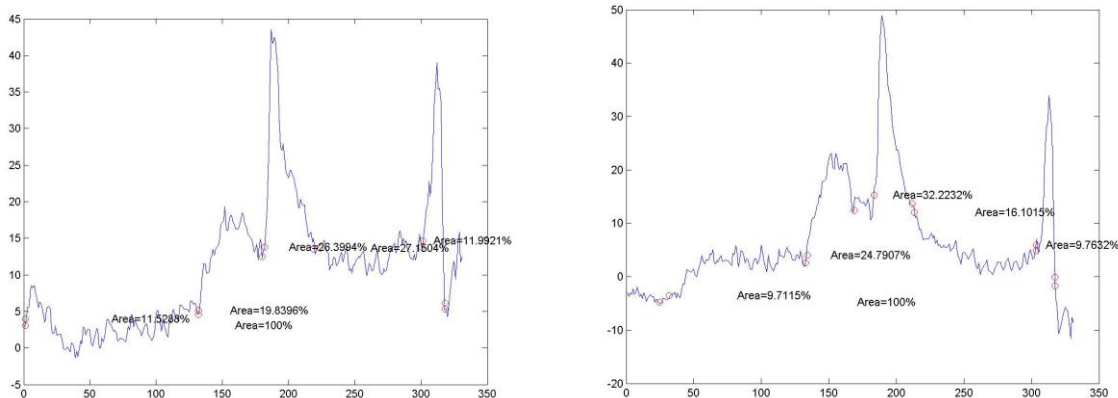


**Figura 29:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.

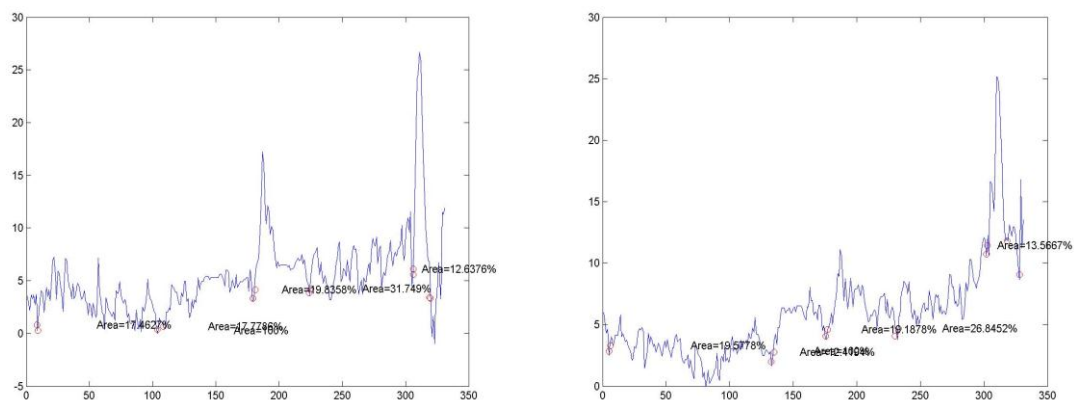


**Figura 30:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalteno. Derecha: replica de muestra de asfalteno.

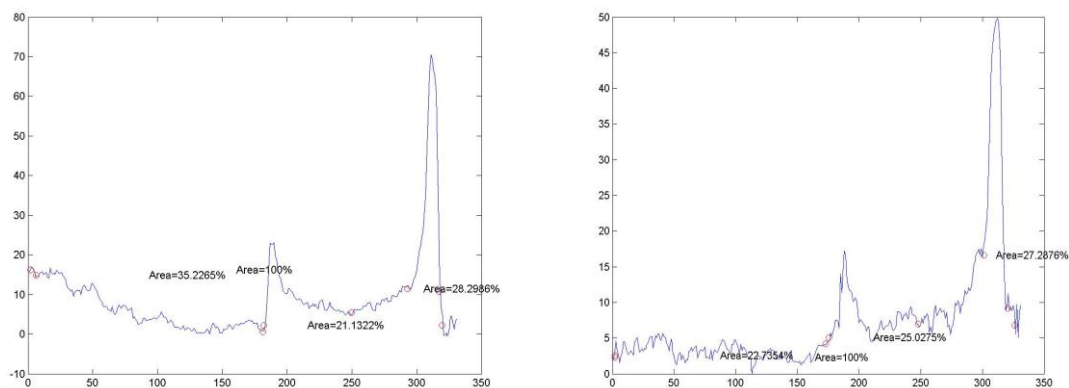
➤ **Placa 6:**



**Figura 31:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.

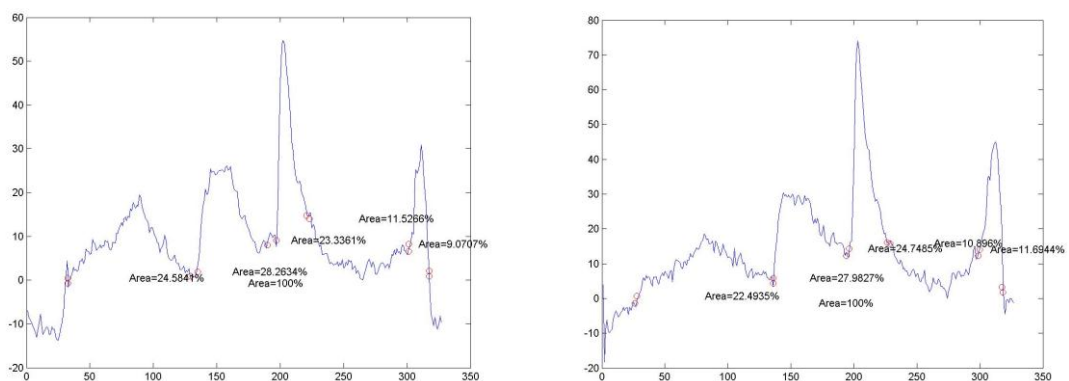


**Figura 32:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.

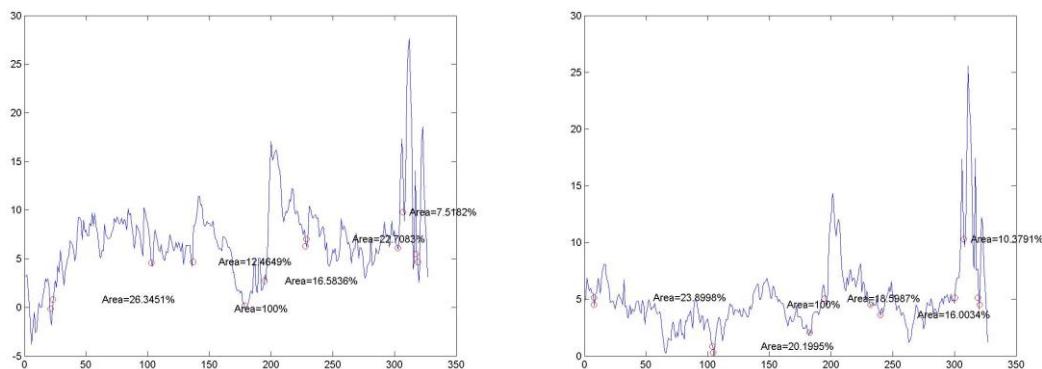


**Figura 33:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalteno. Derecha: replica de muestra de asfalteno.

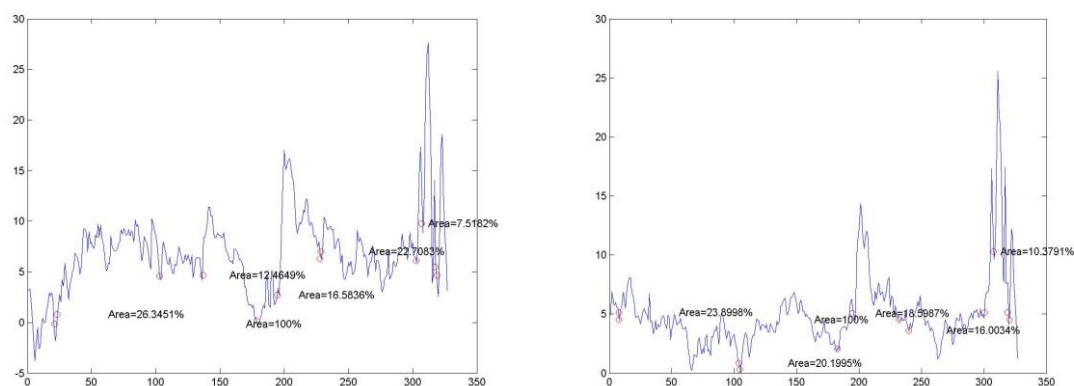
➤ **Placa7:**



**Figura 34:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.

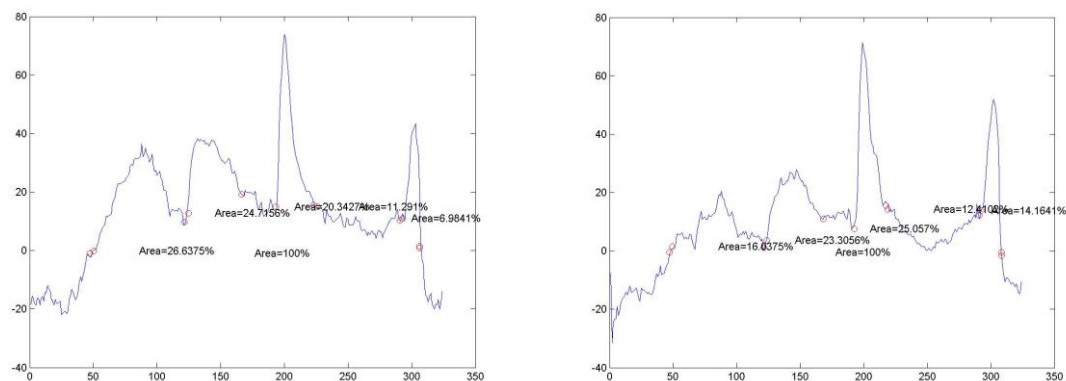


**Figura 35:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.

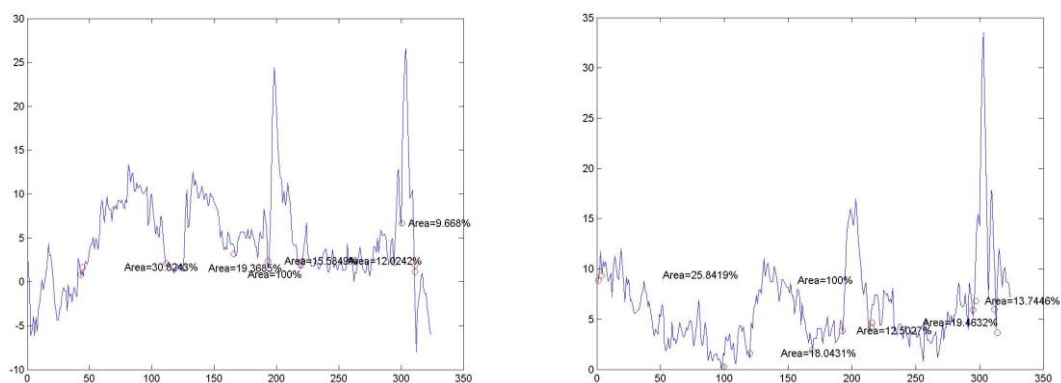


**Figura 36:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalteno. Derecha: replica de muestra de asfalteno.

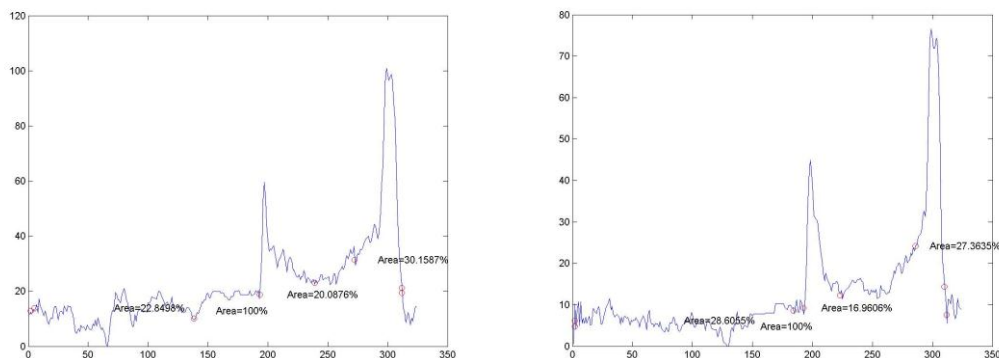
➤ **Placa 8:**



**Figura 37:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.

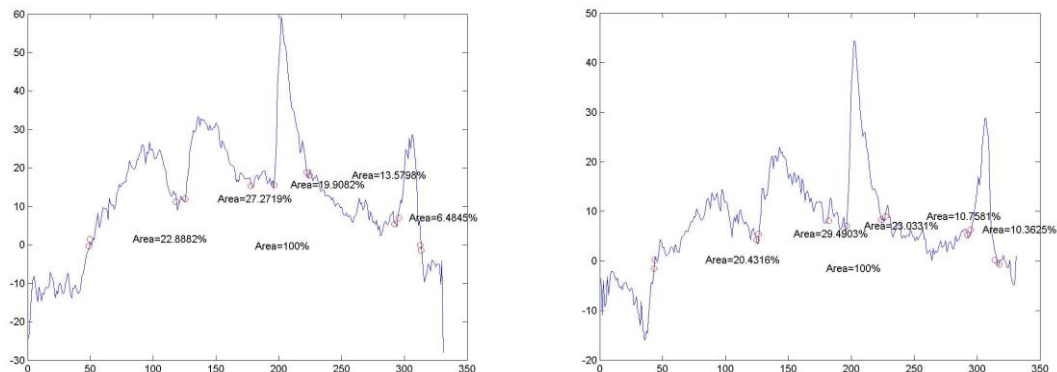


**Figura 38:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.

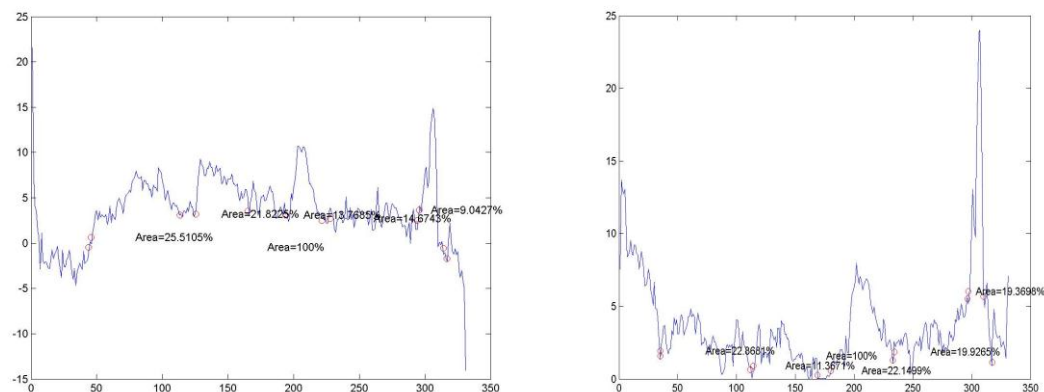


**Figura 39:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalto, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalto. Derecha: replica de muestra de asfalto.

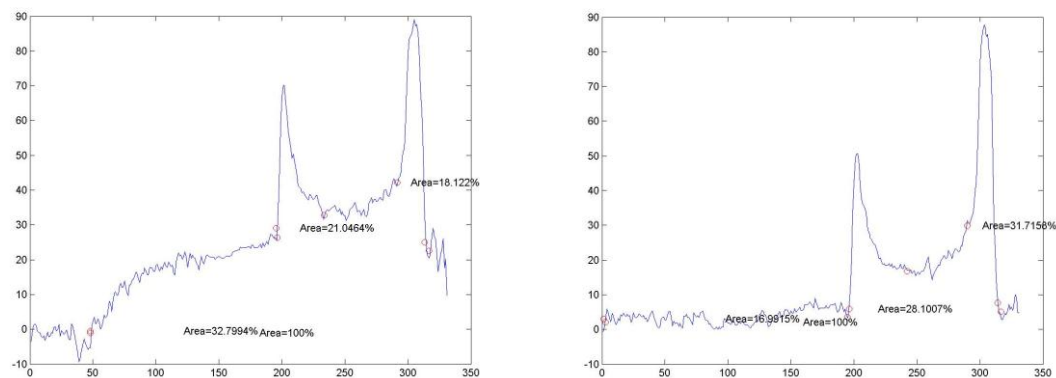
➤ **Placa 9:**



**Figura 40:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de crudo. Derecha: replica de muestra de crudo.



**Figura 41:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de malteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de malteno. Derecha: replica de muestra de malteno.



**Figura 42:** Densitogramas del análisis de la imagen de la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, a fin de evaluar la reproducibilidad del método. Izquierda: muestra de asfalteno. Derecha: replica de muestra de asfalteno.

---

**Apéndice 3:** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

➤ **Placa 1:**

**Tabla 4.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 1	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área
1	33,5111	30,0099	16,3017	20,1371	21,3516	18,2688
2	19,1538	11,4812	19,8899	21,3518	22,5374	25,1847
3	23,5410	23,4275	10,5304	12,1753	24,4459	26,8167
4	10,4834	10,5898	13,9154	12,8766	-	-



➤ **Placa 2:**

**Tabla 5.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 2	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área
1	23,9056	10,7129	24,4911	20,6758	20,6965	25,5813
2	22,755	24,3079	16,5884	22,0945	16,9222	15,4147
3	25,7689	24,4057	15,5455	9,4888	28,2477	26,7304
4	9,0728	11,0088	15,8016	7,1985	-	-

➤ **Placa 3:**

**Tabla 6.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 3	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área
1	24,3125	14,5965	25,5595	22,1455	24,1893	35,9046
2	26,7428	24,1423	35,9468	25,9315	17,9119	21,2565
3	20,4982	25,0645	12,8879	8,3858	28,6078	24,4031
4	9,7142	11,6308	12,1286	5,5348	-	-

➤ **Placa 4:**

**Tabla 7.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 4 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 4	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área
1	15,8825	16,7814	12,9452	35,0491	27,5106	32,7315
2	24,3323	29,6793	27,9358	21,8174	26,0678	20,1659
3	20,5368	24,2168	13,3652	11,5442	26,7068	27,9427
4	11,4729	9,258	14,3904	7,0314	-	-

➤ **Placa 5:**

**Tabla 8.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 5 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 5	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área	% Área
1	26,1181	11,1821	25,0401	29,0497	22,5258	33,3984
2	19,5906	19,9263	22,0059	24,7252	20,2878	25,0133
3	21,7596	26,0337	17,0482	13,6194	30,9761	29,285
4	12,4679	11,6933	18,7749	11,9739	-	-

➤ **Placa 6:**

**Tabla 9.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 6 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 6	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area
1	9,7115	11,5288	19,5778	17,4627	22,7354	35,2265
2	24,7907	19,8396	12,4094	17,7786	25,0275	21,1322
3	32,2232	26,3994	19,1878	19,8358	27,2876	28,2986
4	9,7632	11,9921	13,5667	12,6376	-	-

➤ **Placa 7:**

**Tabla 10.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 7 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 7	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area
1	22,4935	24,5841	23,8998	26,3451	18,7812	16,8552
2	27,9827	28,2634	20,1995	12,4649	27,3223	26,9507
3	24,7485	23,3361	18,5987	16,5836	34,1495	32,3672
4	11,6944	9,0707	10,3791	7,5182	-	-

➤ **Placa 8:**

**Tabla 11.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 8 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Placa 8	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area
1	16,0375	26,6375	25,8419	30,8243	28,6055	22,8498
2	23,3056	24,7156	18,0431	19,3685	16,9606	20,0876
3	25,0570	20,3427	12,5027	15,5849	27,3635	30,1587
4	14,164	6,9841	13,7446	9,668	-	-

➤ **Placa 9:**

**Tabla 12.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en la placa 9 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

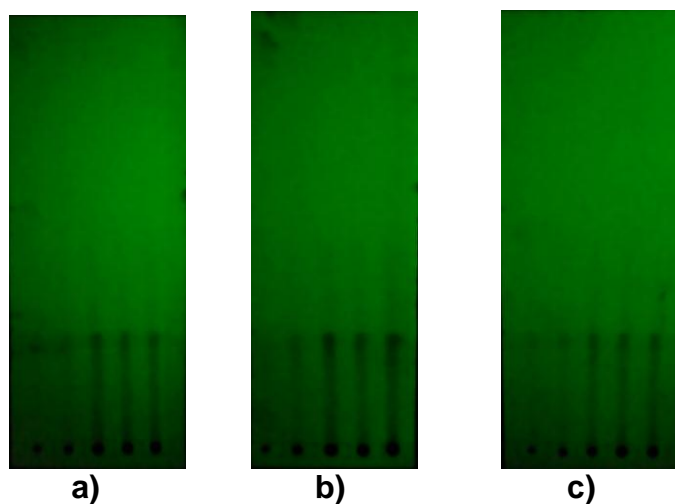
Placa 9	Crudo 1	Crudo2	Malteno 1	Malteno2	Asfalteno1	Asfalteno2
Componente	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area	% Area
1	20,4316	22,8882	22,8681	25,5105	16,9915	32,7994
2	29,4903	27,2719	11,3671	21,8225	28,1007	21,0464
3	23,0331	19,9082	22,1499	13,7685	31,7158	18,122
4	10,3625	6,4845	19,3698	9,0427	-	-

- 
- **Promedio y desviaciones estándar de datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.**
  - **Tabla 13.** Promedio y desviaciones estándar de datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para evaluar la reproducibilidad del método con alícuotas de crudo y malteno a 35000 ppm y asfalteno a 3500 ppm.

Componentes	Prom. Crudos	desv.	Prom. Maltenos	desv.	Prom. Asfaltenos	desv.
1	24,4	1,5	25,2	0,8	22,0	1,0
2	24,4	1,2	21,5	0,7	20,9	0,9
3	24,3	0,9	13,1	0,6	26,1	1,3
4	10,8	0,5	13,2	0,9	-	-

---

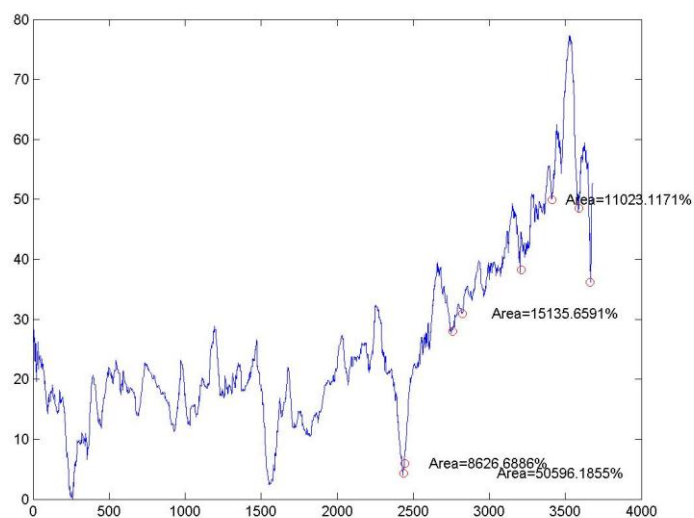
**Apéndice 4:** Imágenes de placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalteno, utilizadas para construir la curva de calibración.



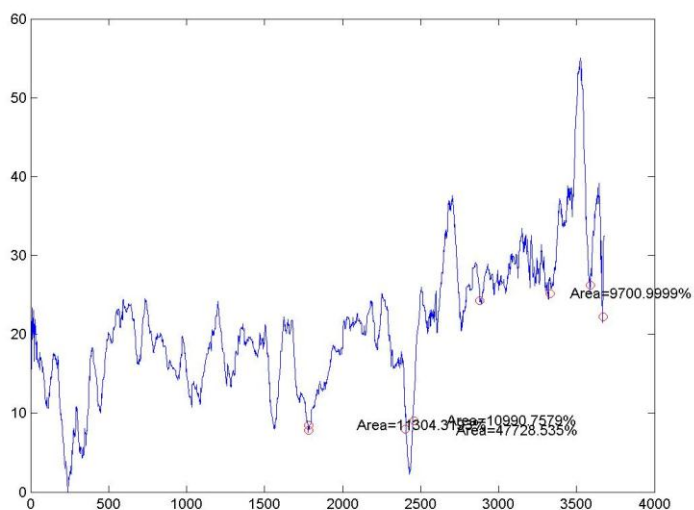
**Figura 43:** Imágenes de las placas a) 1, b) 2 y c) 3; donde se hizo el desarrollo cromatográfico para las muestras de asfaltenos Furrial, sembradas a diferentes concentraciones en la placa (punto 1 solución asfalteno 500pmm, punto 2 solución asfalteno 1500pmm, punto 3 solución asfalteno 2500pmm, punto 4 solución asfalteno 3500pmm y punto 5 solución asfalteno 4500pmm). Placas utilizadas para la construcción de la curva de calibración para el análisis de los asfaltenos presentes en el crudo.

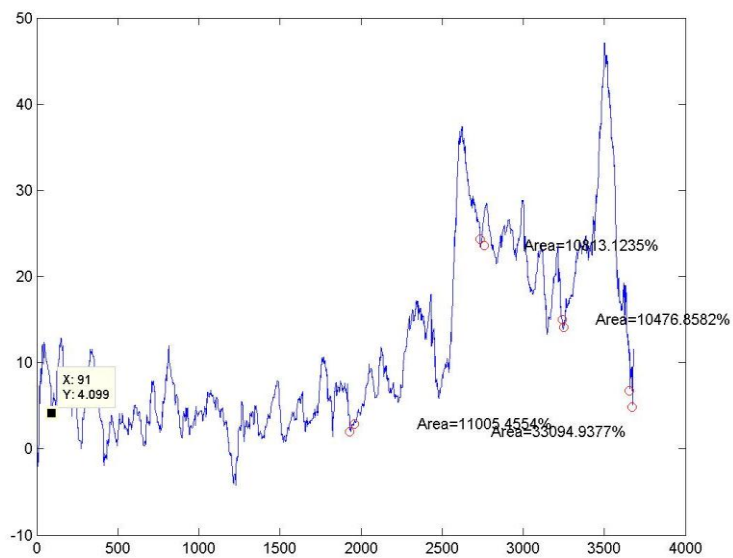
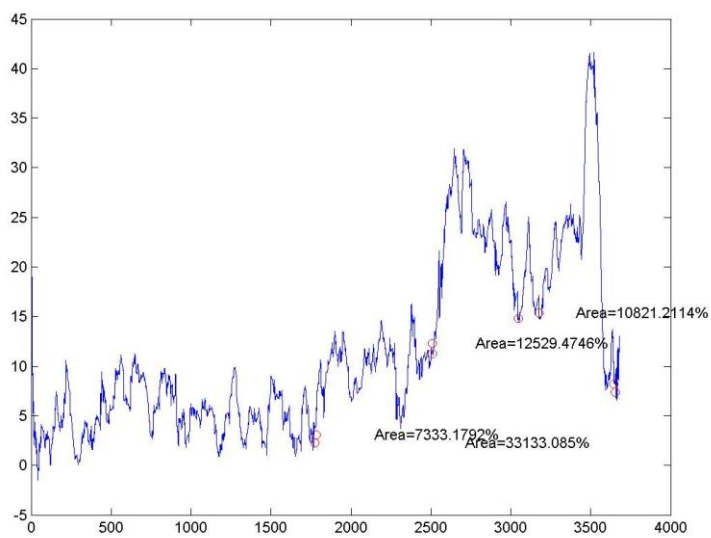
**Apéndice 5:** Densitogramas del análisis de las imágenes de las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalto en las siguientes concentraciones: 500; 1500; 2500; 3500 y 4500 ppm.

➤ **Placa 1:**

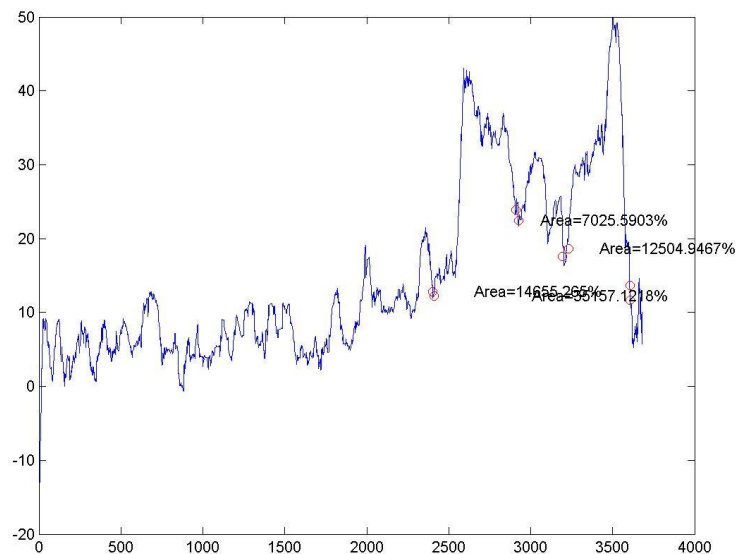


a)



**b)****c)****d)**

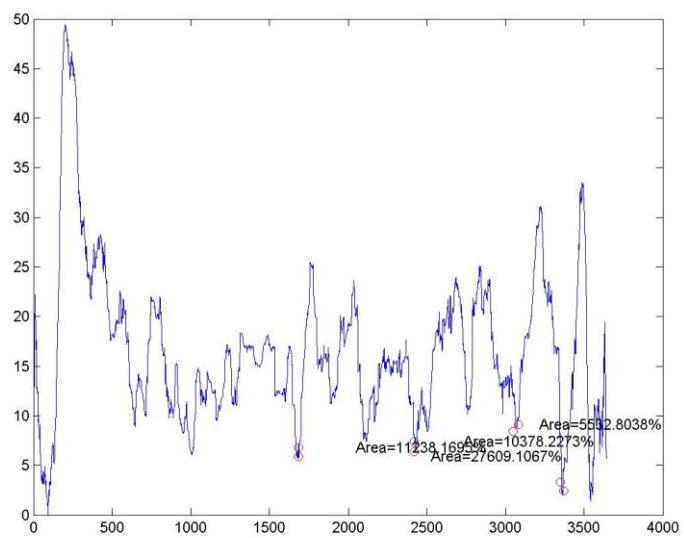




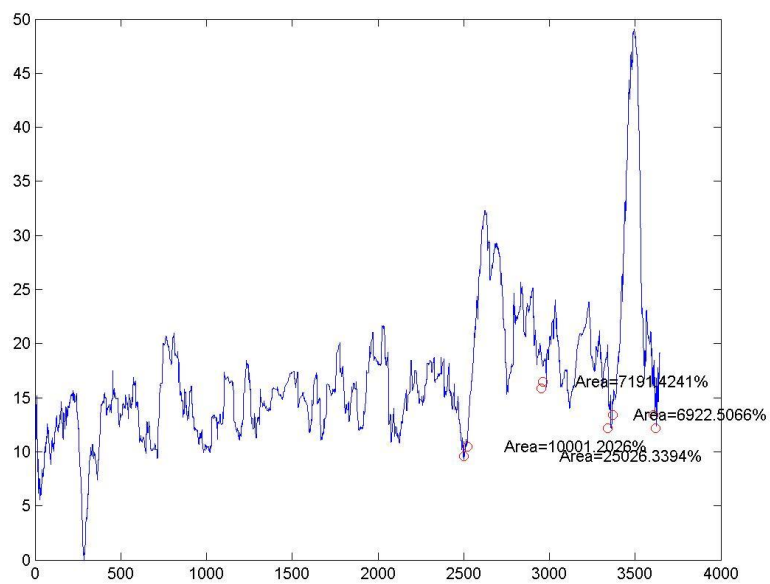
e)

**Figura 44:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalto en las siguientes concentraciones: a) 500ppm; b) 1500ppm; c) 2500ppm; d) 3500ppm y e) 4500 ppm. Estas placas fueron empleadas para contruir la curva de calibración.

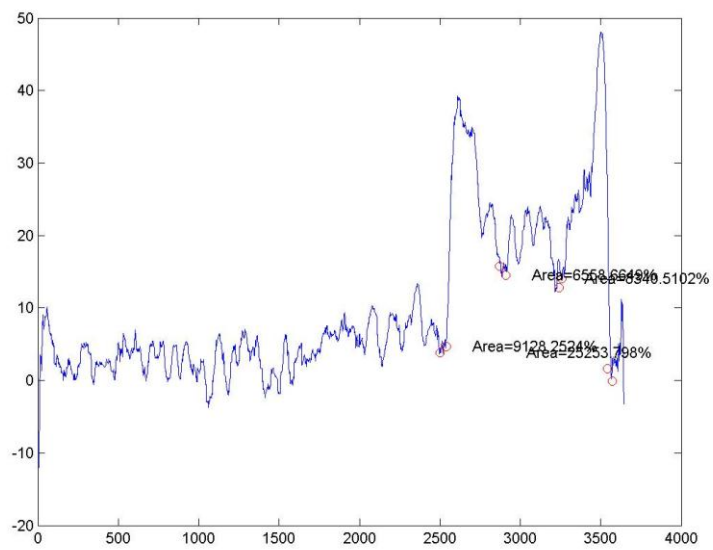
➤ Placa 2:



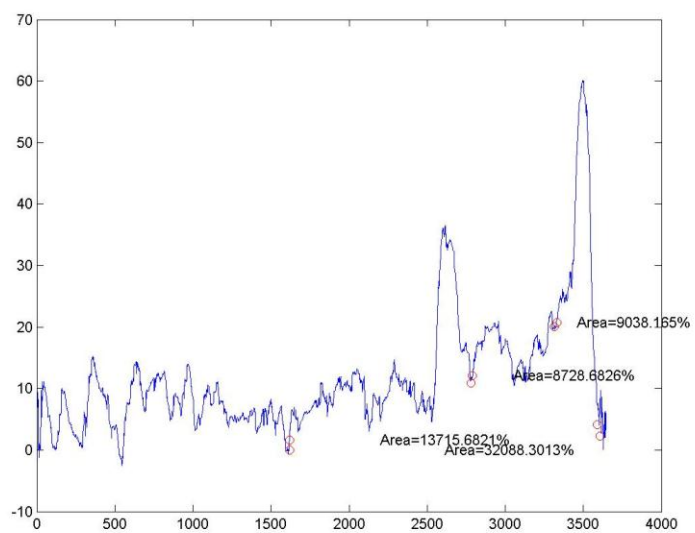
a)



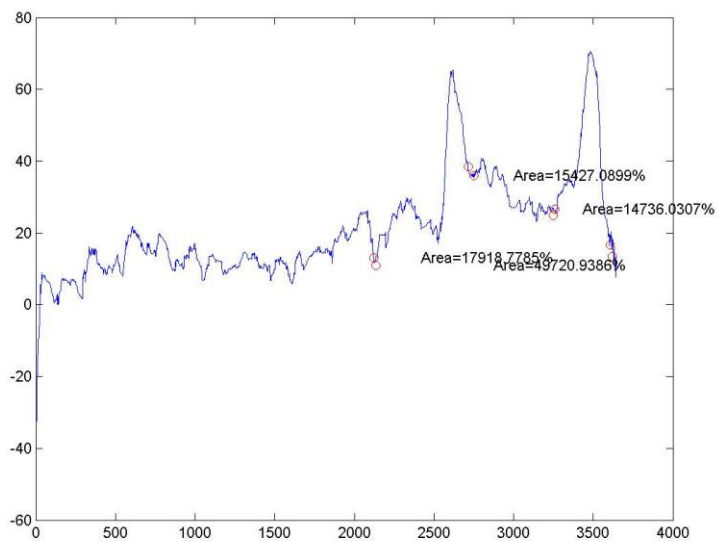
b)



c)



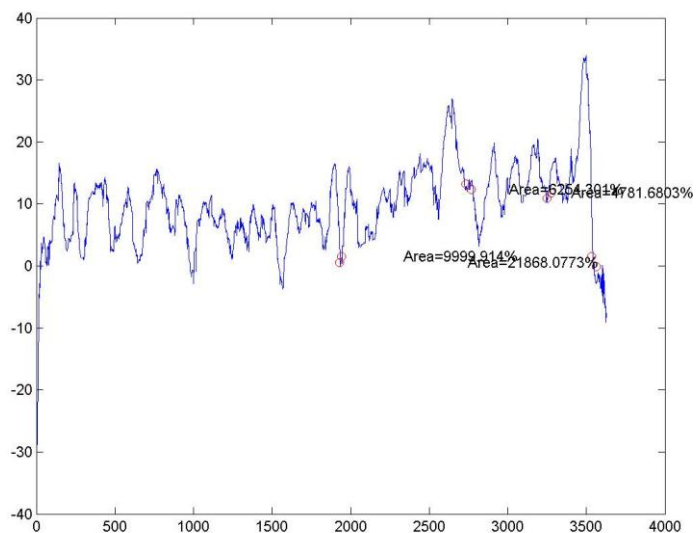
d)



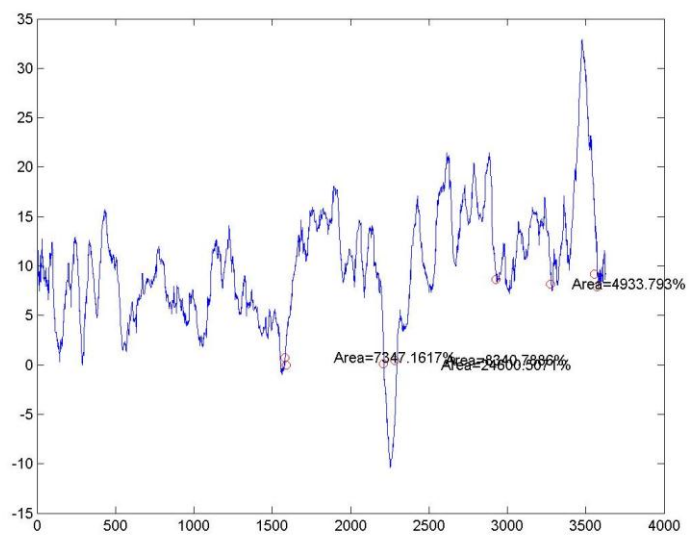
e)

**Figura 45:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalto en las siguientes concentraciones: a) 500ppm; b) 1500ppm; c) 2500ppm; d) 3500ppm y e) 4500 ppm. Estas placas fueron empleadas para contruir la curva de calibración.

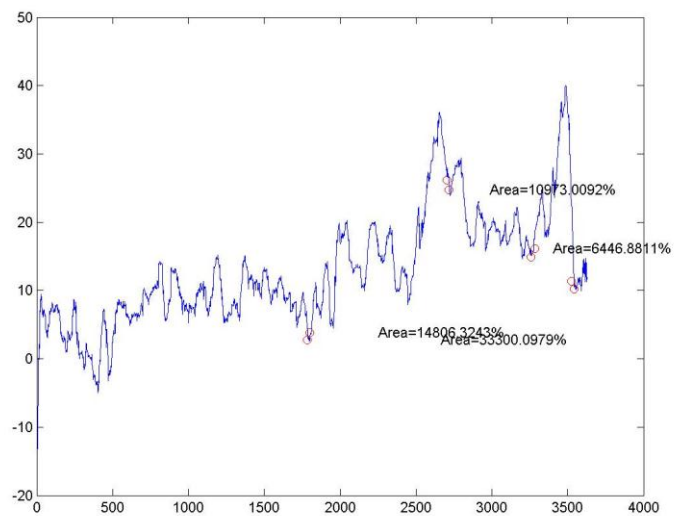
## ➤ Placa 3:



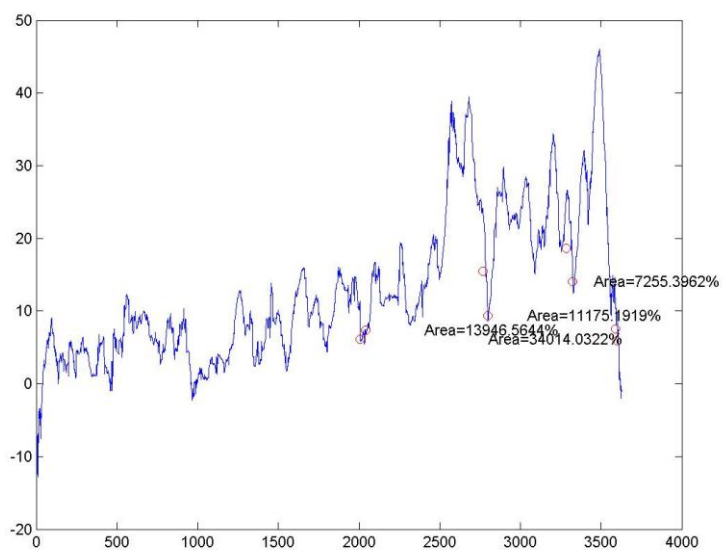
a)



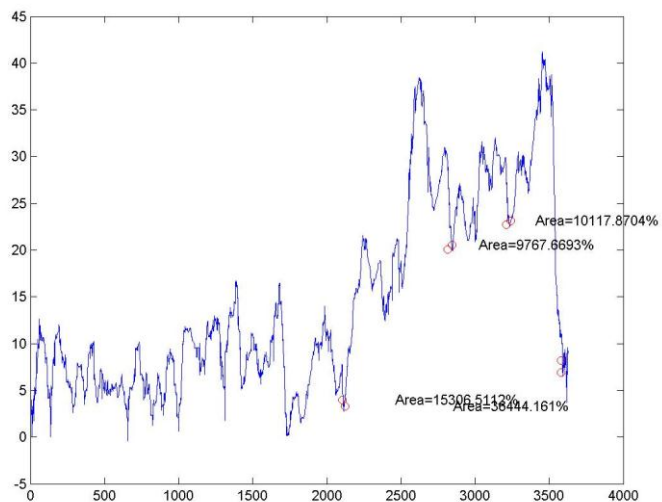
b)



c)



d)



e)

**Figura 46:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de asfalto en las siguientes concentraciones: a) 500ppm; b) 1500ppm; c) 2500ppm; d) 3500ppm y e) 4500 ppm. Estas placas fueron empleadas para contruir la curva de calibración.

---

**Apéndice 6:** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de asfalto Furril, en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de asfaltos en el crudo.

➤ **Placa 1:**

**Tabla 14.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de asfalto Furril, en la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de asfaltos en el crudo.

ppm	5000	15000	25000	35000	45000
Componente 1	6008,8193	7272,3376	9457,4554	7333,1792	8571,265
Componente 2	7344,2579	13461,1101	9853,1235	12529,4746	7025,5903
Componente 3	7507	10315,9111	9666	10821,2114	12504,9467

➤ **Placa 2:**

**Tabla 15.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de asfalto Furril, en la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de asfaltos en el crudo.



---

ppm	5000	15000	25000	35000	45000
Componente 1	6241,6395	6501,2026	9128,2524	13715,6821	12778,7785
Componente 2	6115,8813	5113,4241	6558,6649	8728,6826	10945,0899
Componente 3	4960,8038	4921,5066	8340,5102	9038,165	11496,0307

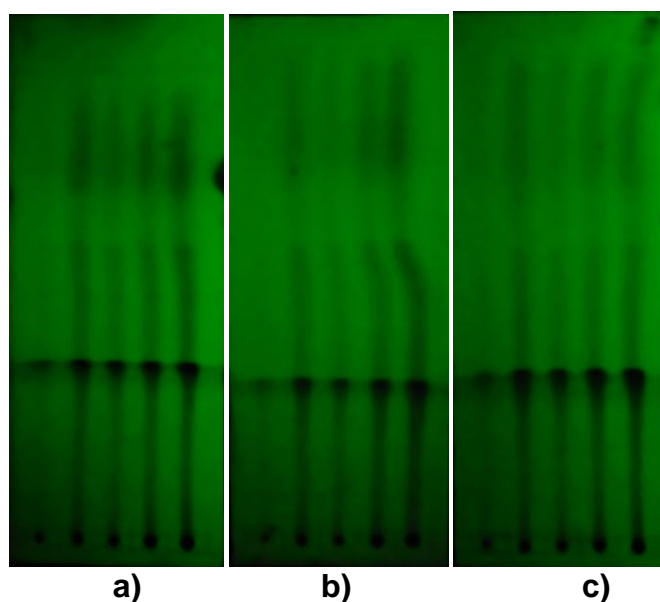
➤ **Placa 3:**

**Tabla 16.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de asfalto Furrial, en la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de asfaltenos en el crudo.

ppm	5000	15000	25000	35000	45000
Componente 1	7347,1617	9999,914	11194,3243	12488,5644	13230,5112
Componente 2	8340,7886	6254,3019	8797,0092	9219,1919	9142,6693
Componente 3	4933,793	4781,6803	5490,8811	5920,3962	9094,8704

---

**Apéndice 7:** Imágenes de placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo, utilizadas para la cuantificación de las sub-fracciones del crudo Furrial.

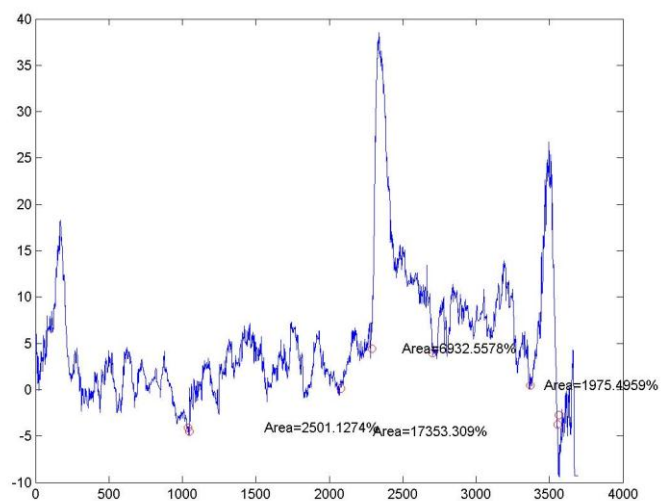


**Figura 47:** Imágenes de las placas a) 1, b) 2 y c) 3; donde se hizo el desarrollo cromatográfico para las muestras de crudo Furrial, sembradas a diferentes concentraciones en la placa (punto 1 solución crudo 5000pmm, punto 2 solución crudo 15000pmm, punto 3 solución crudo 25000pmm, punto 4 solución crudo 35000pmm y punto 5 solución crudo 45000pmm). Placas utilizadas para la cuantificación de las sub-fracciones del crudo Furrial.

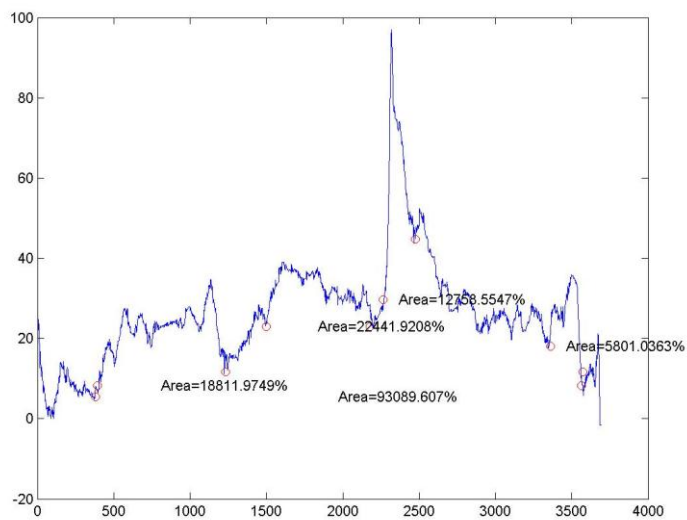
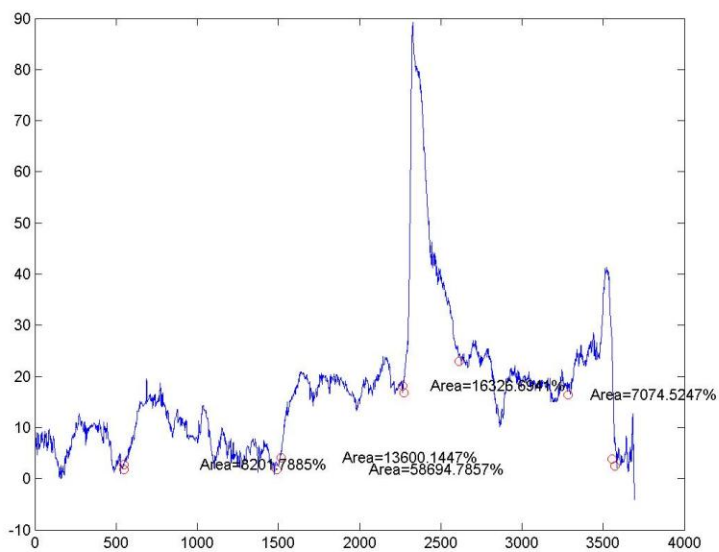
---

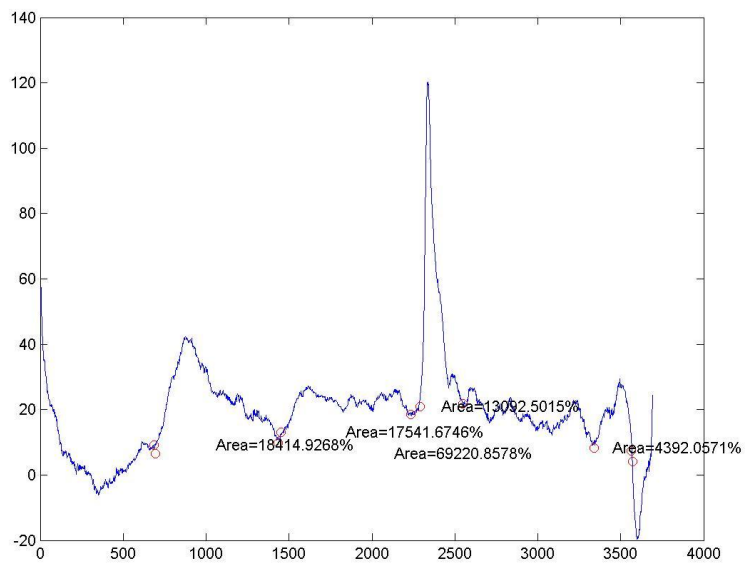
**Apéndice 8:** Densitogramas del análisis de las imágenes de las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo en las siguientes concentraciones: 5000; 15000; 25000; 35000 y 45000 ppm.

➤ **Placa 1:**

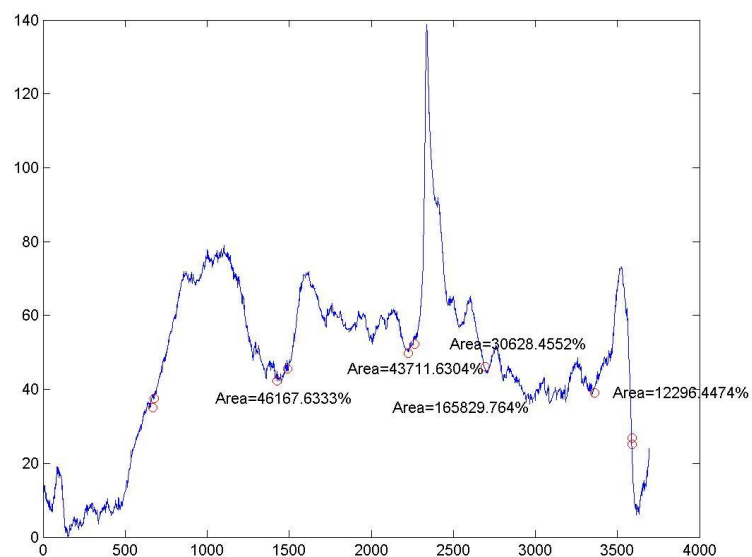


a)

**b)****c)**



d)



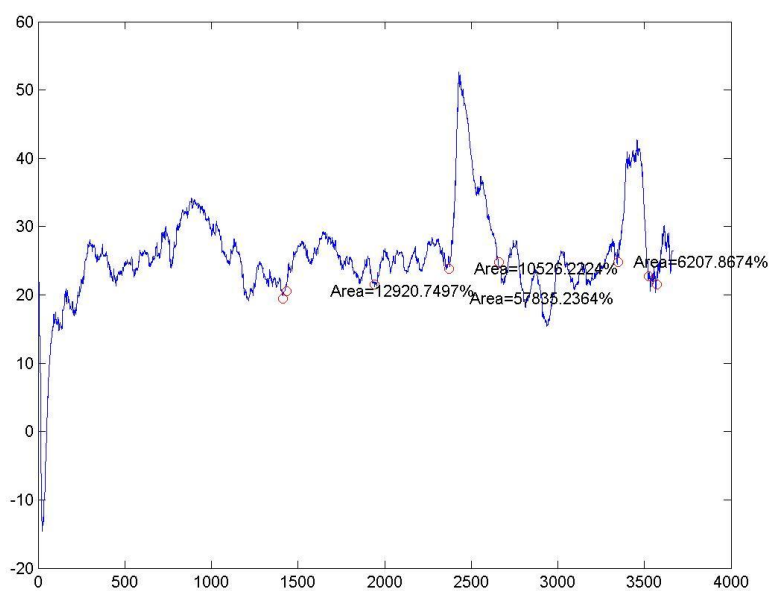
e)

**Figura 48:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo en las siguientes concentraciones: a) 5000ppm; b) 15000ppm; c) 25000ppm; d) 35000ppm y e)

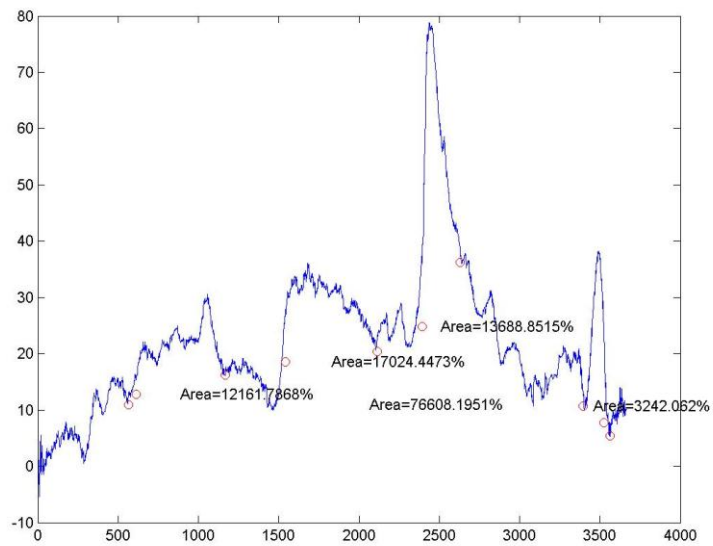
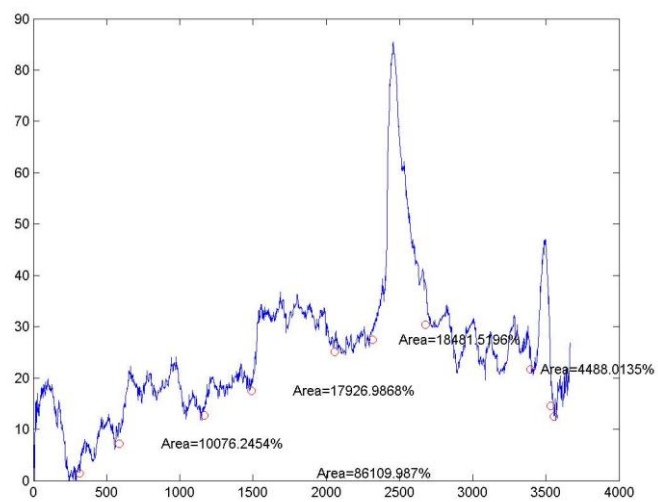
---

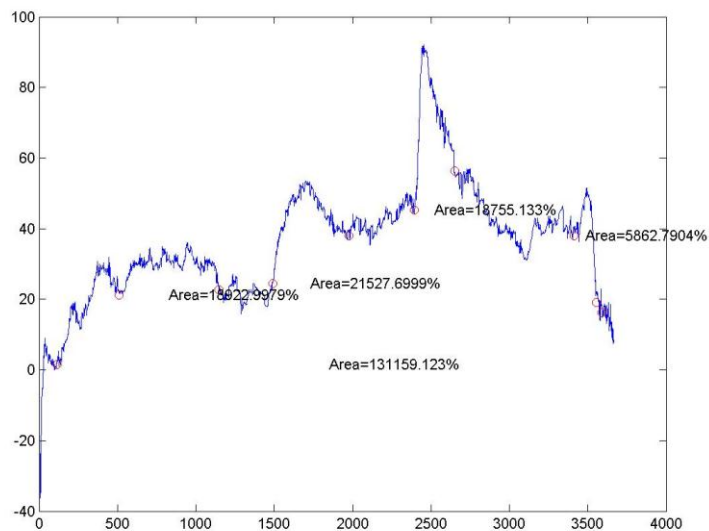
45000 ppm. Estas placas fueron empleadas para cuantificar las sub-fracciones del crudo.

➤ **Placa 2:**

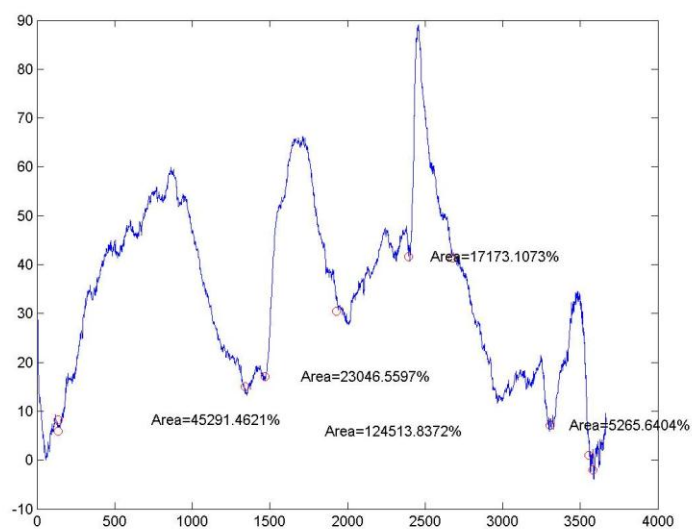


a)

**b)****c)**



d)



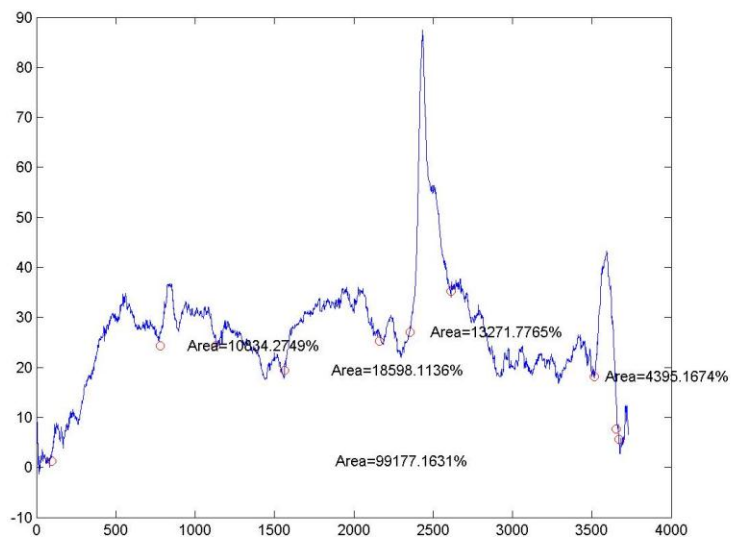
e)

**Figura 49:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 2, donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo en las siguientes concentraciones: a) 5000ppm; b) 15000ppm; c) 25000ppm; d) 35000ppm y e)

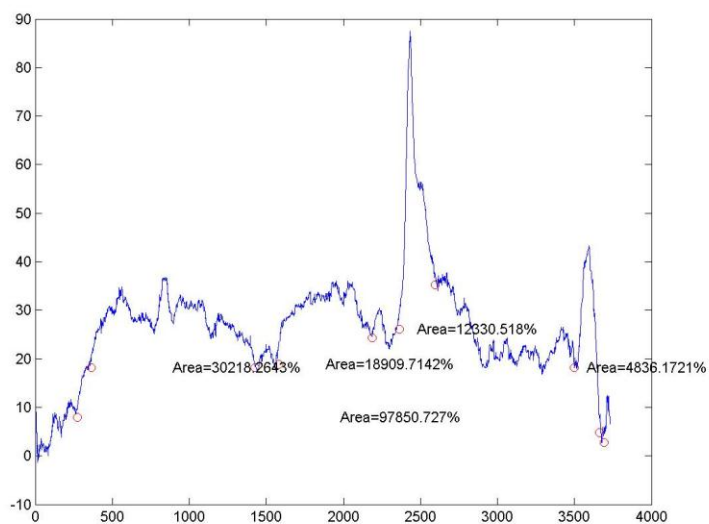


45000 ppm. Estas placas fueron empleadas para cuantificar las sub-fracciones del crudo.

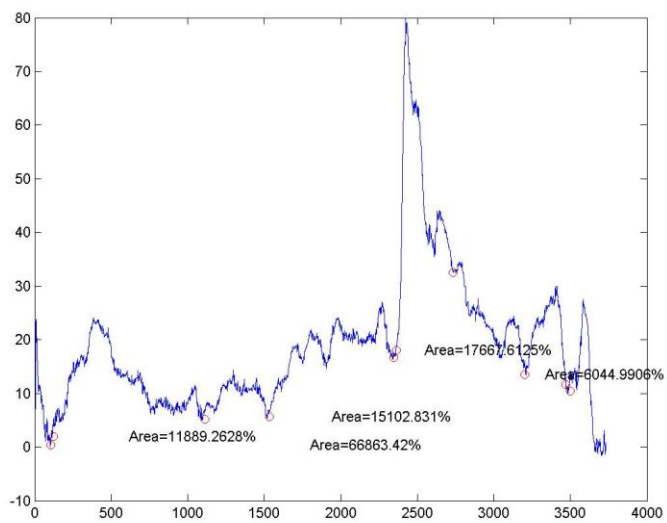
➤ **Placa 3:**



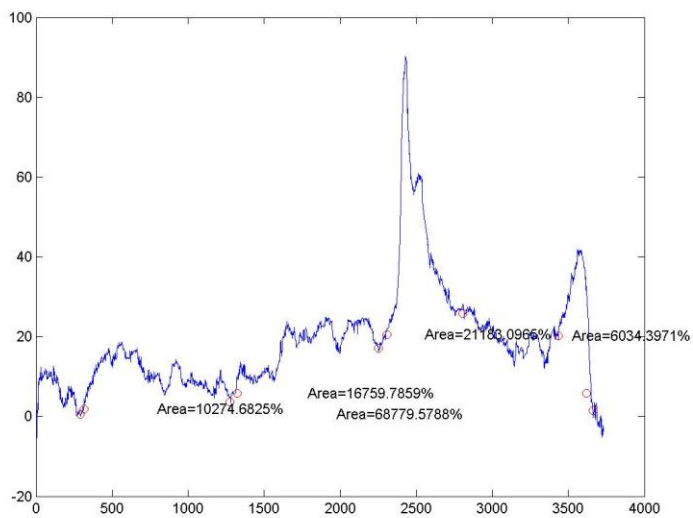
**a)**



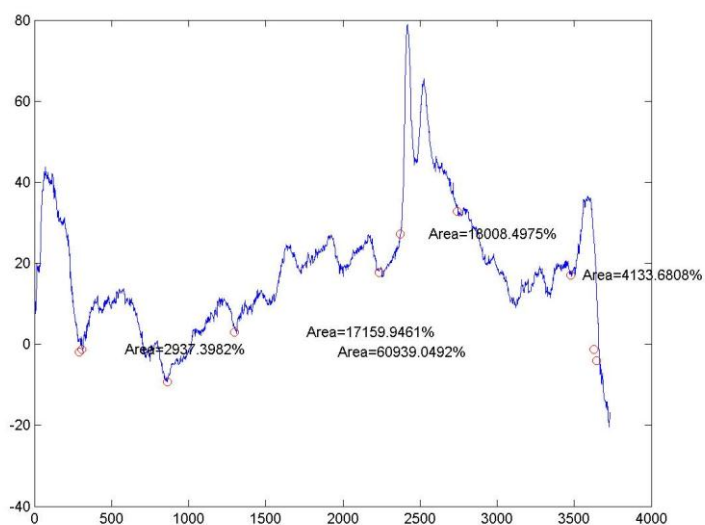
**b)**



c)



d)



e)

**Figura 50:** Densitogramas del análisis de las imágenes de la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico para muestras de crudo en las siguientes concentraciones: a) 5000ppm; b) 15000ppm; c) 25000ppm; d) 35000ppm y e) 45000 ppm. Estas placas fueron empleadas para cuantificar las sub-fracciones del crudo.

---

**Apéndice 9:** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de crudo Furrial, en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la cuantificación de las sub- fracciones de crudo Furrial.

➤ **Placa 1:**

**Tabla 17.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de crudo Furrial, en la placa 1 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la cuantificación de las sub- fracciones de crudo Furrial.

<b>ppm</b>	<b>5000</b>	<b>15000</b>	<b>25000</b>	<b>35000</b>	<b>45000</b>
Saturados		14621,9749	8201,7885	18414,9268	20022,6333
Aromaticos	2501,1274	19031,9208	13600,1447	17541,6746	17881,6304
Resinas	6932,5578	11698,5547	16326,6941	13092,5015	14178,4552
Asfaltenos	1975,4959	4741,0363	7074,5247	4392,0571	7496,4474

➤ **Placa2:**

**Tabla 18.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de crudo Furrial, en la placa 2 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la cuantificación de las sub- fracciones de crudo Furrial.

ppm	5000	15000	25000	35000	45000
Saturados		12161,7868	10076,2454	18922,9979	45291,4621
Aromaticos	2780,7497	17024,4473	17926,9868	21527,6999	23046,5597
Resinas	5626,2224	13688,8515	18481,5196	18755,133	17173,1073
Asfaltenos	3707,8674	3242,062	4488,0135	5862,7904	5265,6404

➤ **Placa 3:**

**Tabla 19.** Datos de las áreas proporcionadas por los densitogramas y concentraciones de las soluciones de crudo Furrial, en la placa 3 donde se realizó el desarrollo cromatográfico, para la cuantificación de las sub- fracciones de crudo Furrial.

ppm	5000	15000	25000	35000	45000
Saturados		10834,2749	11889,2628	10274,6825	2937,3982
Aromaticos	3423,7265	18598,1136	15102,831	16759,5788	17159,9461
Resinas	5155,068	13271,7765	17667,6125	21183,0965	18008,4975
Asfaltenos	3645,6007	4395,1674	6044,9906	6034,3971	4133,6808

---

**Apéndice 10:** Cantidades de asfaltenos, en ppm, presentes en las muestras de crudo sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico. Estas cantidades determinadas mediante la curva de calibración y el área de los picos correspondiente a los asfaltenos en lo densitogramas obtenidos.

**Tabla 20.** Cantidades de asfaltenos, en ppm, presentes en las muestras de crudo sembradas en las placas donde se realizo el desarrollo cromatográfico.

	X (ppm)	X (ppm)	X (ppm)	X (ppm)	X (ppm)
placa 1	-762,642219	1053,20834	2585,37406	824,069009	2862,40801
placa 2	374,83086	68,983585	887,073867	1789,75076	1397,66277
placa 3	333,946619	826,111228	1909,38319	1902,42751	654,419435

**Apéndice 11:** Porcentaje de asfaltenos presentes en las muestras de crudo Furrial, sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico; determinadas en cada placa de acuerdo con la concentración de la muestra sembrada.

**Tabla 21.** Porcentaje de asfaltenos presentes en las muestras de crudo Furrial, sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico.

	% en 5000 ppm	% en 15000 ppm	% en 25000 ppm	% en 35000 ppm	% en 45000 ppm
placa 1	-15,25	7,02	10,34	2,35	6,36
placa 2	7,50	0,46	3,55	5,11	3,11
placa 3	6,68	5,51	7,64	5,44	1,45
				Promedio	5,2
				Desv.	2,2

**Apéndice 12:** Porcentaje de resinas presentes en las muestras de crudo Furrial, sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico; determinadas en cada placa de acuerdo con la concentración de la muestra sembrada.

**Tabla 22.** Porcentaje de resinas presentes en las muestras de crudo Furrial, sembradas en las placas donde se realizó el desarrollo cromatográfico.

ppm	5000	15000	25000	35000	45000
señal promedio	5904,61607	12886,3942	17491,9421	17676,9103	16453,35333
% resina en crudo	10,6338845	15,6157509	14,9015307	16,2778362	14,60722539
				Promedio	14,41
				Desv.	2,2