

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE RESINAS TIPO I Y
RESINAS TIPO II DE CRUDOS VENEZOLANOS”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Virginia E.
Valbuena S. para optar al título de
Licenciado en Química.

Tutores: Dra. M^a Antonieta Ranaudo.
Msc. Lola De Lima.

Caracas, Octubre, 2009.

Yo Profesora María Antonieta Ranaudo, Investigadora del Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, y la Profesora Lola De Lima, Investigadora del Laboratorio de RMN de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE RESINAS TIPO I Y
RESINAS TIPO II DE CRUDOS VENEZOLANOS”.**

Que presenta la Br. Virginia E. Valbuena S., para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2009.

Dra. M^a Antonieta Ranaudo
(Tutora)

Msc. Lola De Lima
(Tutora)

RESUMEN

Debido a que experimentalmente se ha encontrado que las resinas tipo I y tipo II de los crudos poseen características dispersantes de los coloides asfálticos dentro de los mismos, actuando como surfactantes naturales, resulta interesante un estudio de caracterización molecular de dichas fracciones para crudos venezolanos de diferente estabilidad. En el presente trabajo de investigación se obtuvieron las resinas tipo I y tipo II de los crudos inestables Furrial y Ceuta, y los estables Cerro Negro y Hamaca, y a través de estudios de caracterización molecular como VPO, Análisis Elemental de C, N, H, S y O, IR y RMN de ^1H y ^{13}C , se encontraron diferencias en las características moleculares promedio de dichas fracciones.

En general se obtuvo que las resinas tipo II de todos los crudos son estructuras menos aromáticas de mayor tamaño, con presencia de mayor cantidad de sustituyentes alquílicos y heteroátomos como O y S que las resinas tipo I de un mismo crudo. Esto permite presumir que las resinas tipo I tienen mayor capacidad de establecer interacciones efectivas con los asfaltenos por lo que coprecipitan con ellos, mientras que las resinas tipo II por ser más sustituidas establecen interacciones más efectivas con las demás moléculas del crudo quedando en solución cuando ocurre dicha precipitación.

También se encontró que los grupos carbonilos presente en las resinas que provienen de crudos estables Cerro Negro y Hamaca están asociados a ácidos carboxílicos mientras que en las provenientes de crudos inestables Furrial y Ceuta se asocian a cetonas conjugadas. Las interacciones tipo puente de hidrógeno que se establecen entre los hidrógenos de los grupos carboxilos de las resinas de los crudos estables con los grupos básicos de sus asfaltenos, permiten justificar la estabilidad de los mismos en solución ya que son interacciones difíciles de romper ante cualquier perturbación del sistema del crudo.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes de jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos". Presentado por la Br. Virginia Elizabeth Valbuena Silva, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.

Dra. M^a Antonieta Ranaudo
(Director)

Msc. Lola De Lima
(Director)

Dr. Gustavo Cabrera
(Jurado)

Dr. Manuel Martínez
(Jurado)

INDICE GENERAL

Contenido	Página
1.- Introducción.....	1
2.- Revisión Bibliográfica.....	3
2.1.- El Petróleo.....	3
2.2.- Naturaleza coloidal de los asfaltenos es el crudo.....	7
2.3.- Precipitación de los asfaltenos.....	9
2.4.- Reversibilidad de la floculación.....	15
2.5.- Efecto de las resinas como inhibidoras de la floculación de asfaltenos.....	16
2.6.- Resinas tipo I y tipo II.....	19
2.7.- Caracterización molecular de resinas.....	26
3.- Objetivos.....	30
3.1.- Objetivo general.....	30

3.2.- Objetivos específicos.....	30
4.- Metodología Experimental.....	31
4.1.- Reactivos.....	31
4.2.- Descripción de los crudos a estudiar.....	31
4.3.- Precipitación de asfaltenos.....	32
4.4.- Obtención de resinas tipo I.....	34
4.5.- Obtención de resinas tipo II.....	35
4.6.- Caracterización molecular de las resinas.....	36
4.6.1.- Osmometría de Presión de Vapor.....	36
4.6.2.- Análisis Elemental de C, N, H, S y O.....	38
4.6.3.- Espectroscopía de Infrarrojo.....	38
4.6.4.- Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C	38
5.- Resultados y Discusiones.....	40

5.1.- Obtención de resinas tipo I.....	40
5.2.- Obtención de resinas tipo II.....	41
5.3.- Caracterización molecular de las resinas.....	43
5.3.1.- Osmometría de Presión de Vapor.....	43
5.3.2.- Análisis Elemental de C, N, H, S y O.....	45
5.3.3.- Espectroscopía de Infrarrojo.....	47
5.3.4.- Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C	55
5.3.5.- Cálculo de parámetros moleculares promedio a través de RMN de ^{13}C	60
6.- Conclusiones.....	69
7.- Recomendación.....	71
8.- Referencias Bibliográficas.....	72
9.- Apéndice.....	75
9.1.- Ecuaciones involucradas en las propagaciones de errores.....	75

9.2.- Obtención de muestras.....	75
9.3.- Osmometría de Presión de Vapor.....	76
9.4.- Análisis Elemental de C, N, H, S y O.....	81
10.- Anexos.....	82
10.1.- Espectros de IR.....	82
10.2.- Espectros de RMN de ^1H	90
10.3.- Espectros de RMN de ^{13}C	98

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Representación esquemática de una molécula de resina.....	5
Figura 2. Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de resina de un crudo venezolano.....	5
Figura 3. Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de asfaltenos de un crudo venezolano.....	6
Figura 4. Agregado resina-asfalteno.....	9
Figura 5. Representación esquemática de los agregados asfálticos.....	10
Figura 6. Proceso de precipitación de asfaltenos.....	11
Figura 7. Crecimiento de las partículas de asfaltenos en función del tiempo transcurrido a partir del momento en el que se le añadió el agente precipitante.	12
Figura 8. Cantidad de asfaltenos producidos en función del número de átomos de carbono del solvente parafínico utilizado.....	14
Figura 9. Precipitación de asfaltenos con cambios en relación resina/asfalteno	19

Figura 10. Punto de floculación de asfaltenos en crudo Hamaca expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función del porcentaje de resinas añadido (t contacto= 0 h. Crudo: Xileno 60:40).....	20
Figura 11. Punto de floculación de asfaltenos Hamaca expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función de la relación resinas/asfaltenos en solución. (Resinas II; contacto=12 h. concentración total de xileno= 10%).....	21
Figura 12. Estructura propuesta para las resinas I del crudo Castilla. Vista frontal y lateral.....	23
Figura 13. Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista Frontal y Lateral.....	24
Figura 14. Punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla (base) y mezclado con resinas I.....	25
Figura 15. Equipo de extracción Soxhlet para extracción continua de resinas tipo I.....	35
Figura 16. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Furrial.....	48
Figura 17. Ampliación de la zona desde 1800 hasta 1540 cm^{-1} de los espectros de IR de las resinas.....	51

Figura 18. Espectros de RMN de ^{13}C de las resinas tipo II provenientes de los crudos Ceuta, Furrial, Hamaca y Cerro Negro (CN). Ampliación de la región 210-170 ppm.....	54
Figura 19. Espectro de RMN ^1H de la resina tipo I del crudo Furrial.....	56
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Ceuta con ampliación entre 220 y 180 ppm.....	58
Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Cerro Negro con ampliación entre 220 y 180 ppm.	59

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Características de los crudos a estudiar.....	31
Tabla 2. Porcentaje en peso de resinas tipo I, asfaltenos, y relación resina tipo I/asfaltenos de los crudos Furrial, Ceuta, Cerro Negro y Hamaca.....	40
Tabla 3. Porcentajes en peso de saturados más aromáticos, resinas tipo II, y relación resinas tipo II/ asfaltenos presente en cada uno de los crudos estudiados.....	42
Tabla 4. Masa molar promedio determinada por VPO para cada una de las muestras analizadas.....	44
Tabla 5. Porcentajes de C, N, H, S y O en cada muestra, obtenidos a través del Análisis Elemental.....	45
Tabla 6. Números de átomos de C, N, H, S y O de cada muestra de resina, calculados a partir de sus masas molares promedio y la masa atómica de cada elemento, y relación H/C atómica de cada una de ellas.....	46
Tabla 7. Señales características de los espectros de IR de las resinas.....	49
Tabla 8. Porcentajes y números de átomos de hidrógenos aromáticos, alifáticos, alfa (α), beta (β) y gamma (γ) a un anillo aromático de cada resina.	57

Tabla 9. Asignación detallada de los espectros de RMN de ^{13}C de las resina.	61
Tabla 10. Porcentajes relativos de los grupos CH_n presentes en las resinas.	62
Tabla 11. Número de carbonos discriminados en grupos CH_n	62
Tabla 12. Ecuaciones y descripción de los parámetros moleculares promedio calculados para cada resina.....	64
Tabla 13. Valores de parámetros moleculares promedio para cada muestra de resina.....	65

INDICE DE FIGURAS EN EL APENDICE

Figura	Página
Figura 1. Curva de calibración con Pireno.....	76
Figura 2. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Furrial en o-diclorobenceno.....	77
Figura 3. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Furrial en o-diclorobenceno.....	77
Figura 4. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.....	78
Figura 5. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.....	78
Figura 6. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.....	79
Figura 7. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.....	79
Figura 8. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Hamaca en o-diclorobenceno.....	80

Figura 9. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Hamaca en *o*-diclorobenceno..... 80

INDICE DE FIGURAS EN EL ANEXO

Figura	Página
Figura 1. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Furrial.....	82
Figura 2. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Furrial.....	83
Figura 3. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Ceuta.....	84
Figura 4. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Ceuta.....	85
Figura 5. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Cerro Negro.....	86
Figura 6. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Cerro Negro.....	87
Figura 7. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Hamaca.....	88
Figura 8. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Hamaca.....	89
Figura 9. Espectro de RMN ¹ H de la resina tipo I del crudo Furrial.....	90
Figura 10. Espectro de RMN de ¹ H de la resina tipo II del crudo Furrial.....	91
Figura 11. Espectro de RMN de ¹ H de la resina tipo I del crudo Ceuta.....	92

Figura 12. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo II del crudo Ceuta.....	93
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo I del crudo Cerro Negro.....	94
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo II del crudo Cerro Negro.....	95
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo I del crudo Hamaca.	96
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo II del crudo Hamaca.	97
Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Furrial.....	98
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Furrial....	99
Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Ceuta.....	100
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Ceuta.....	101
Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Cerro Negro.....	102
Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Cerro Negro.....	103

Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Hamaca. 104

Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Hamaca. 105

1.- INTRODUCCION

El petróleo es un recurso natural no renovable que está compuesto de tres fracciones: el gas natural (fracción gaseosa), el crudo (fracción líquida) y el bitumen (fracción sólida). El crudo representa actualmente la principal fuente de energía a nivel mundial. Según su gravedad API el crudo se clasifica en:

- Crudo liviano o ligero, definido como el que tiene gravedades API mayores a 31,1 °API.
 - Crudo mediano o medio, definido como aquel que tiene gravedades API entre 22,3 y 31,1 °API.
 - Crudo pesado, aquel que tiene gravedades API entre 10 y 22,3 °API.
 - Crudo extrapesado, aquel que tiene gravedades API menores a 10 °API.
- A estos crudos también se les denomina *bitúmenes*.

El petróleo posee una fracción que ha sido denominada “asfaltenos”, a la cual se atribuye la mayoría de los problemas que afronta la industria petrolera. Dichos problemas se presentan en todas las etapas del tratamiento del petróleo y del crudo y acarrearán inversiones millonarias para tratar de solventarlos. Durante la etapa de producción, producen coagulación ocasionando taponamientos que reducen la cantidad de barriles producidos por día y pueden llegar a paralizar por completo la producción. En el almacenamiento de crudos, los coágulos o flóculos de asfaltenos, combinados con arena fina, producen sedimentación obstruyendo la salida del petróleo de los tanques de almacenamiento. En la etapa de transporte, se adhieren a las paredes de los oleoductos lo cual reduce su diámetro efectivo, provoca un aumento de la caída de presión, y disminuye el caudal del flujo y en refinación, entre otros males, promueven envenenamiento de los catalizadores y aumentan la producción de coke.

Las fuentes de crudo convencional han disminuido en las últimas dos décadas. Como resultado, la industria petrolera se ha dedicado a explorar, desarrollar y producir hidrocarburos líquidos provenientes de campos más complicados como áreas mar adentro del Golfo de México, el Oeste de África y la costa Este de Canadá. La producción en esas regiones se lleva a cabo bajo condiciones extremas donde la temperatura puede estar cerca del punto de congelación y hay grandes caídas de presión en el reservorio. Estas condiciones frecuentemente conducen a la precipitación y deposición de sólidos orgánicos, entre los que comúnmente se encuentran los asfaltenos.

Para tratar de solventar los problemas relacionados con los asfaltenos, es necesario entender las propiedades y el comportamiento de las fracciones pesadas del crudo. Es por ello que la comunidad científica ha invertido tantos esfuerzos en el estudio de las propiedades coloidales de los asfaltenos en el crudo y los distintos mecanismos de estabilización de los mismos. A pesar de todos los esfuerzos realizados, estos mecanismos aún no están bien dilucidados.

Uno de los mecanismos más aceptados en la comunidad científica, que explica la naturaleza coloidal de los asfaltenos en el crudo, consiste en la presencia de coloides asfálticos rodeados por moléculas solubles en el crudo, que por co-solubilidad los mantienen dispersos en ese medio. Estas moléculas son conocidas como resinas y en los últimos años también han sido motivo para el desarrollo de muchas investigaciones científicas.

Por todas las razones expuestas, y debido al furor con el que todavía se desarrollan estudios relacionados con los asfaltenos, éstos han sido llamados “El colesterol del petróleo” y algunos investigadores han resaltado que la importancia del estudio de los mismos para la industria petrolera, es similar a la que tiene para un médico cardiólogo el conocer los efectos del colesterol en la salud de sus pacientes.

2.- REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1.- El Petróleo

El petróleo es una mezcla que está compuesta principalmente por hidrocarburos, más compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como de compuestos que contienen elementos metálicos como hierro, níquel y vanadio.^[1]

En general, los constituyentes del petróleo se pueden clasificar en dos grandes grupos: fracción volátil C6- y la relativamente no volátil fracción C6+. El primero de ellos incluye especies que contienen hasta cinco átomos de carbono y los diferentes isómeros que éstas puedan formar. El segundo, representa a las especies que contienen desde seis átomos de carbono en adelante y es mucho más compleja que la anterior, ya que comprende mayor cantidad de isómeros para cada una de ellas a medida que aumenta la longitud de las cadenas carbonadas.

Este último grupo de componentes es a su vez clasificado en parafinas (P), naftenos (N), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A), y la combinación de las fracciones (P) y (N) es también llamada fracción saturada (S). En orden creciente de polaridad pueden ordenarse de la siguiente forma: S < Aromáticos < R < Asfaltenos. Esta clasificación ha sido denominada SARA por las siglas de sus componentes y se refiere a la obtención de dichas fracciones por la combinación de la precipitación de los asfaltenos inducida por la adición de un solvente, y la obtención de las demás a partir de los maltenos (especies que quedan en solución una vez precipitados los asfaltenos), mediante una cromatografía de adsorción con una columna empacada con gel de sílica, haciendo extracciones con solventes de diferentes polaridades.

Saturados:

Esta fracción está compuesta de especies no polares como alcanos lineales (n-parafinas), alcanos ramificados (iso-parafinas) y cicloalcanos (también conocidos como naftenos).

Aromáticos:

Los compuestos aromáticos son hidrocarburos química y físicamente muy diferentes a las parafinas y los naftenos, que contienen una o más estructuras de anillos similares al benceno, cuyos átomos de carbono están conectados a través de dobles enlaces conjugados.

Resinas:

Se piensa que son las precursoras moleculares de los asfaltenos ya que podrían convertirse en los mismos por oxidación. Se ha encontrado que las resinas son aquella fracción del crudo insoluble en álcalis y ácidos pero completamente soluble en el crudo, incluyendo fracciones livianas ^[2] y muchos estudios evidencian que existen fuertes interacciones entre las mismas y los asfaltenos. Tomando en cuenta dichas observaciones se piensa que las resinas podrían actuar como estabilizantes de las partículas de asfaltenos, rodeándolos con sus cabezas polares, manteniéndolos dispersos en el crudo.

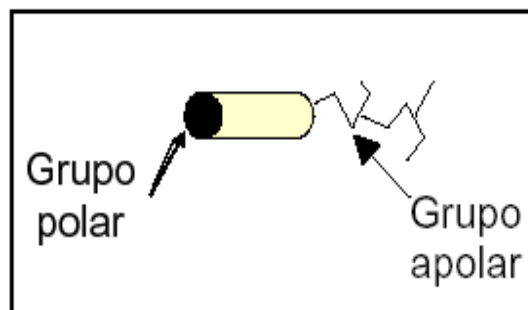


Figura 1. Representación esquemática de una molécula de resina. ^[3]

Murgich. y col. ^[4] propusieron un modelo molecular de las resinas extraídas de un crudo venezolano, donde se observa cierta cantidad de anillos aromáticos condensados con sustituyentes alquílicos y heteroátomos como Oxígeno, Azufre y Nitrógeno, el cual se muestra a continuación.

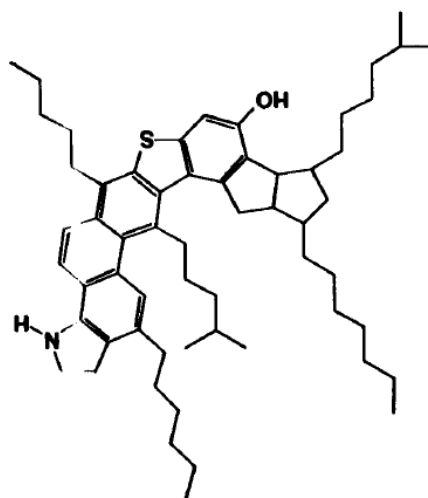


Figura 2. Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de resina de un crudo venezolano. ^[4]

Las resinas como tal pueden estar en forma de líquido viscoso o sólido pegajoso (amorfo) y son tan volátiles como los hidrocarburos del mismo peso molecular. Son oscuras y de pesos moleculares elevados.

Asfaltenos:

En términos de solubilidad, los asfaltenos están definidos como la fracción polar del crudo insoluble en parafinas de bajo peso molecular como el n-heptano, y soluble en solventes de cierta polaridad como tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF), diclorometano, entre otros. Estructuralmente se han encontrado evidencias de que existen formando policiclos aromáticos que pueden estar sustituidos con grupos alquílicos, y contienen heteroátomos como Azufre, Nitrógeno y Oxígeno y trazas de metales como Hierro, Níquel y Vanadio en forma de porfirinas. La cantidad de anillos condensados en los asfaltenos es mucho mayor que en las resinas, por lo que en general los asfaltenos son de mayor peso molecular que éstas.

Murgich y col. ^[4] también propusieron un modelo molecular para los asfaltenos de un crudo venezolano donde se evidencian las observaciones hechas anteriormente.

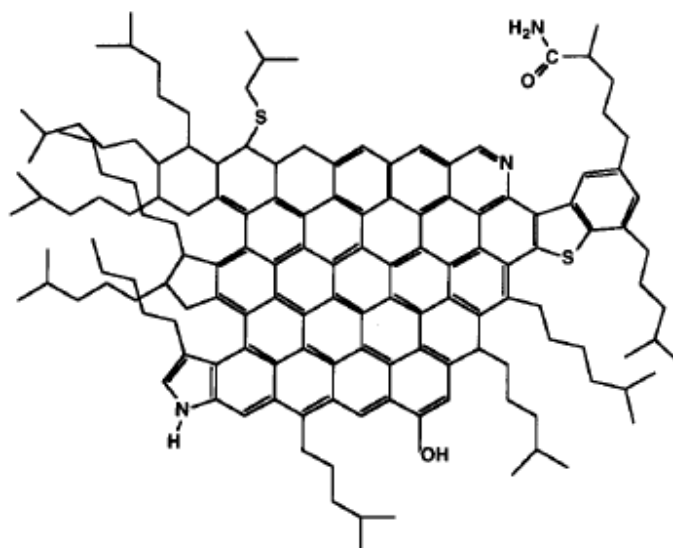


Figura 3. Estructura en dos dimensiones propuesta para una molécula de asfalteno de un crudo venezolano. ^[4]

Entre las características principales de los asfaltenos se encuentran:

- Son polidispersos ($M_w > M_n$).
- Poseen una relación H/C entre 1 y 1,2. ^[3]
- La Distribución de Pesos Moleculares (DPM) se encuentra entre 200 y 15000 g/mol. ^[5]
- Físicamente se encuentran en forma de sólido oscuro y amorfo.
- Tienen a descomponerse antes de fundirse.

2.2.- Naturaleza coloidal de los asfaltenos en el crudo.

Para describir las propiedades coloidales de los asfaltenos en el crudo, primero es pertinente definir qué es un coloide. Un coloide, suspensión coloidal o dispersión coloidal, es un sistema físico-químico compuesto por dos **fases**: una *continua*, normalmente fluida, y otra *dispersa* en forma de partículas; por lo general sólidas, de tamaño **mesoscópico** (a medio camino entre los mundos **macroscópico** y **microscópico**). Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que cualquier **molécula**.

Según éste concepto, una suspensión coloidal en el crudo debe estar constituida por una fase continua correspondiente a los maltenos (fluida), y otra dispersa en su seno que corresponde a los asfaltenos (sólida).

Debido a que los asfaltenos son insolubles dentro del crudo de petróleo, para proponer una suspensión coloidal en dicho sistema, es necesario considerar la presencia de un agente peptizante o dispersante, que los ayude a mantenerse en la suspensión. Dicho agente peptizante, según la estructura molecular de los asfaltenos, debe ser un hidrocarburo aromático de alto peso molecular capaz de

establecer interacciones tanto con las especies presentes en el crudo, como con la superficie de los asfaltenos. Murzakov y col. ^[6] en 1980 realizaron un estudio para determinar la influencia de las resinas del petróleo en la estabilidad coloidal de los asfaltenos contenidos en los sistemas dispersos, y encontraron que cuando se incrementa la concentración de resinas en dichos sistemas, éstos se vuelven más estables, es decir, que las resinas, las cuales tienen superficies considerablemente activas, estabilizan los sistemas dispersos de asfaltenos, y dicho efecto aumenta cuando se incrementa el contenido de resinas en el mismo.

En el año 2001, Acevedo S. ^[5] haciendo una analogía entre el papel dispersante de la fracción A_2 (soluble) sobre la fracción A_1 (insoluble) de los asfaltenos en tolueno, se refirió a que el papel estabilizante de las resinas sería la formación de un coloide poroso o de baja densidad, con una tensión interfacial muy baja que se disperse con facilidad. Esto supone que la resina no sólo debe adsorberse sobre la superficie de los asfaltenos, sino que además, debe penetrar su superficie con facilidad.

En el año 2002, León y col. ^[7] propusieron un modelo para describir el proceso de estabilización de los asfaltenos llevado a cabo por las resinas, que se compone de los siguientes pasos: (1) Formación de una capa de resinas sobre la superficie de los asfaltenos. (2) Penetración de las resinas en los microporos de las estructuras de los asfaltenos. (3) Rompimiento de las partículas de asfaltenos promovido por la penetración de las resinas en su estructura y (4) Difusión de las partículas resina-asfalteno en el solvente (maltenos).

Las interacciones principales entre las moléculas de resinas y asfaltenos en la formación de los coloides son las atracciones entre sus planos aromáticos, seguida del efecto combinado de las repulsiones estéricas y las fuerzas de atracción de van

der Walls ^[4]. A continuación se muestra una representación tridimensional de un dímero resina-asfalteno:

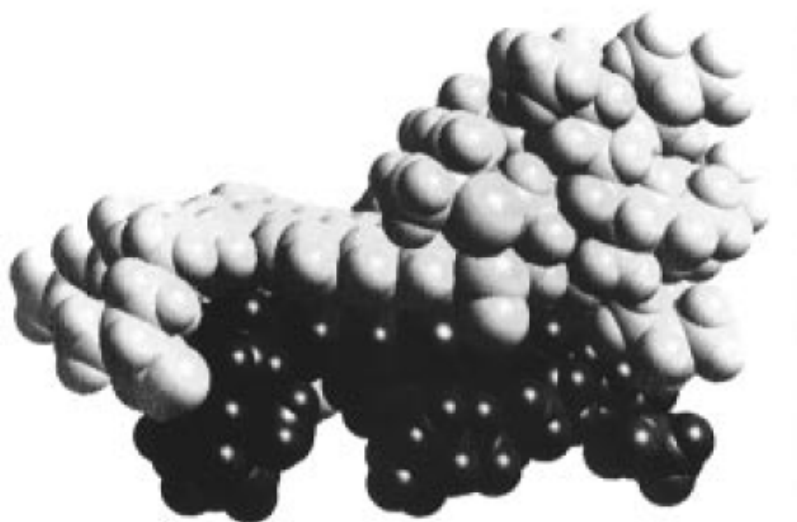


Figura 4. Agregado resina-asfalteno. La figura oscura corresponde a la molécula de resina, y la más clara a la de asfalteno. ^[4]

Como se puede observar en la figura 4, las interacciones principales entre ambas moléculas corresponden a las de sus planos aromáticos.

2.3.- Precipitación de los asfaltenos

Los coloides resinas-asfaltenos dispersos en el crudo de petróleo, se difunden a través de él siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano. Dicho sistema conserva su estabilidad mientras las resinas sean capaces de mantener separados a los asfaltenos evitando su agregación. Sin embargo, si se añade al sistema una parafina de bajo peso molecular como el n-heptano o el n-pentano, o si ocurre alguna perturbación de las condiciones físico-químicas del equilibrio, algunas resinas abandonarán la superficie de los asfaltenos en un intento de reestabilizar el equilibrio termodinámico precedente. El resultado de esta

desorción es que las partículas de asfaltenos, libres de resinas, y continuando con su movimiento Browniano, serán capaces de atraerse entre sí para formar agregados asfálticos. Entonces, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas de asfaltenos se adhieren a otras partículas o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan ^[8]. Se considera el primer paso del proceso de precipitación de los asfaltenos.

Rogel E. ^[9], en el año 2004 realizó un estudio para determinar el modelo termodinámico de la agregación de los asfaltenos en diferentes solventes, y encontró que al añadir un hidrocarburo como agente precipitante, la principal fuerza que promueve la agregación es la insolubilidad de los anillos poliaromáticos en el solvente (agente precipitante). También estableció que de los tres modelos de agregación propuestos, como lo son el de forma cilíndrica, esférica y de discos, el que más se ajusta a su modelo es el primero de éstos.

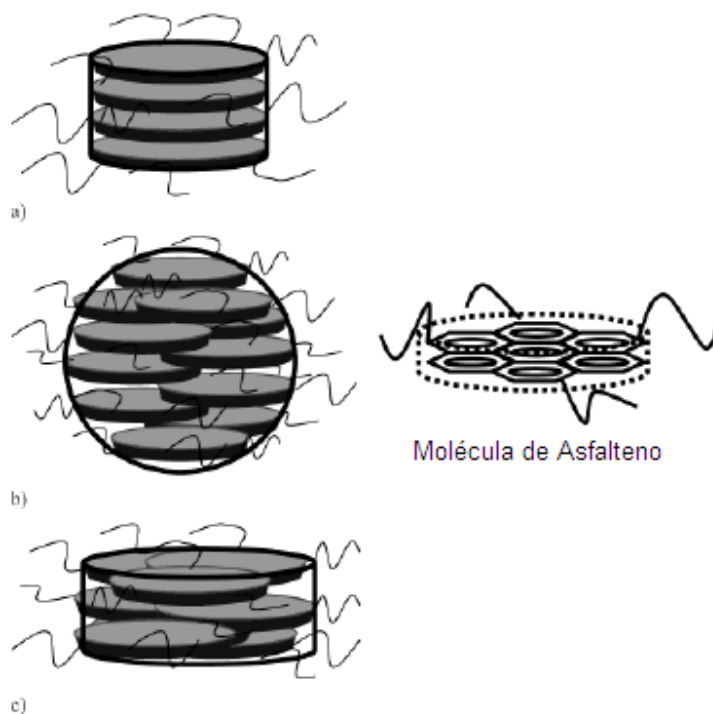


Figura 5. Representación esquemática de los agregados asfálticos. a) Forma cilíndrica, b) forma esférica y c) forma de discos. ^[9]

Una vez que ocurre el proceso de agregación de los asfaltenos, las posibilidades de que dichos agregados aumenten en tamaño son muy altas. El proceso que sigue a la formación de los agregados se conoce como floculación, y es la aglomeración de partículas inestables para formar flóculos (mayor tamaño que los agregados) que tienden a precipitar y a depositarse en el fondo de los recipientes que los contienen. Por lo tanto, la precipitación de los asfaltenos se define como el cambio de fase en el que éstos se separan en fase sólida de la fase líquida del crudo y su deposición como el crecimiento de una capa de sólido sobre una superficie.

La descripción anterior del proceso de precipitación de asfaltenos, se ilustra en la siguiente figura:

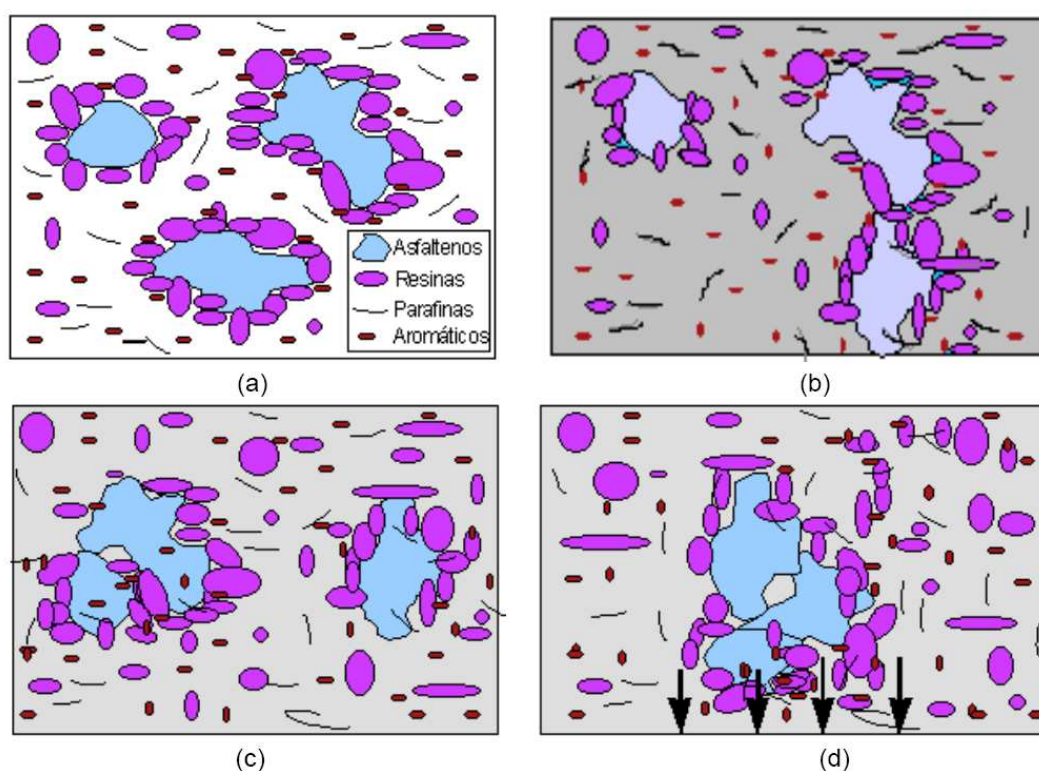


Figura 6. Proceso de precipitación de asfaltenos. (a) Asfaltenos en forma de coloides estabilizados por las resinas, (b) Formación de agregados asfálticos, (c) Floculación de los agregados, y (d) Precipitación de los asfaltenos. ^[8]

Rastegari K. y col. ^[10] en el año 2004 realizaron un estudio cinético de la floculación de los asfaltenos en el que se monitorearon el crecimiento de las partículas a partir del momento en el que se le añadió el agente precipitante, encontrando los siguientes resultados:

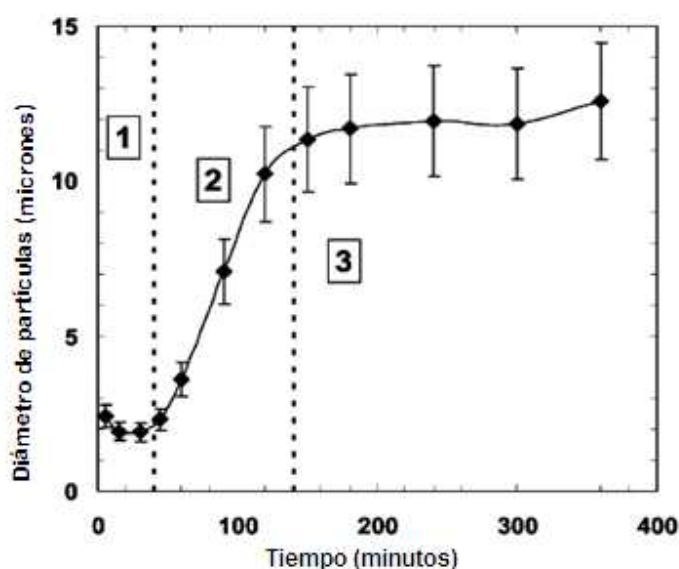


Figura 7. Crecimiento de las partículas de asfaltenos en función del tiempo transcurrido a partir del momento en el que se le añadió el agente precipitante. ^[10]

Como se puede observar en la figura anterior, el tamaño de las partículas puede dividirse en tres regiones: (1) crecimiento lento (primeros 30 minutos), (2) crecimiento rápido y (3) tamaño prácticamente constante. La interpretación física de estos resultados son explicados por el autor afirmando que mientras las partículas de asfaltenos son más grandes, crecen con mayor velocidad debido a que tienen mayores sitios de unión que cuando éstas son más pequeñas. También afirma que el

90% de las partículas de asfaltenos que precipitan tienen un tamaño superior a 10 μm de diámetro.

La agregación de los asfaltenos, y por lo tanto la precipitación de los mismos, está gobernada por los siguientes parámetros: la composición del crudo, la temperatura y la presión a la que se encuentra sometido.

Efecto de la temperatura:

Los cambios en el poder de solubilización de los componentes del crudo (sin incluir a los asfaltenos) que puede producir una variación de la temperatura a la que éste se encuentra sometido, es el principal efecto que ésta tiene sobre la agregación de los asfaltenos. Una disminución de la temperatura disminuye el poder solubilizante de los componentes del crudo, lo que conlleva a la desestabilización de los coloides resinas-asfaltenos, produciendo que éstos se agreguen para formar grandes cúmulos.

Efecto de la presión:

Cuando disminuye isotérmicamente la presión de un crudo, esto se asocia directamente con una disminución de su densidad. Si esto ocurre, la distancia entre las partículas de la fase líquida (maltenos) y las de la fase sólida (asfaltenos) de la dispersión coloidal será mayor, aumentando la probabilidad de que los coloides resina-asfalteno se agreguen formando grandes cúmulos que pudieran llegar a precipitar.

Efecto de la composición:

La adición de compuestos con moléculas que difieren en gran medida con las resinas y los asfaltenos en términos de tamaño y estructura, y por lo tanto, en el parámetro de solubilidad, desplaza el equilibrio que existe en la porción no-polar del crudo de petróleo. Por ejemplo, alcanos líquidos normales (como pentano, hexano o heptano) son frecuentemente añadidos al crudo de petróleo en un intento de reducir sus altas viscosidades. El resultado de esta introducción es una alteración total en las características del crudo, haciéndolo más ligero. Consecuentemente, las resinas empiezan a desorberse de la superficie de los asfaltenos, promoviendo su agregación y posterior precipitación.

La descripción precedente sugiere que la cantidad y el tipo de solvente que es añadido al crudo de petróleo pueden ser cruciales en la cantidad y características de los asfaltenos precipitados. Como se ilustra en la figura 8, la cantidad de asfaltenos obtenidos, disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono del n-alcano utilizado como agente precipitante.

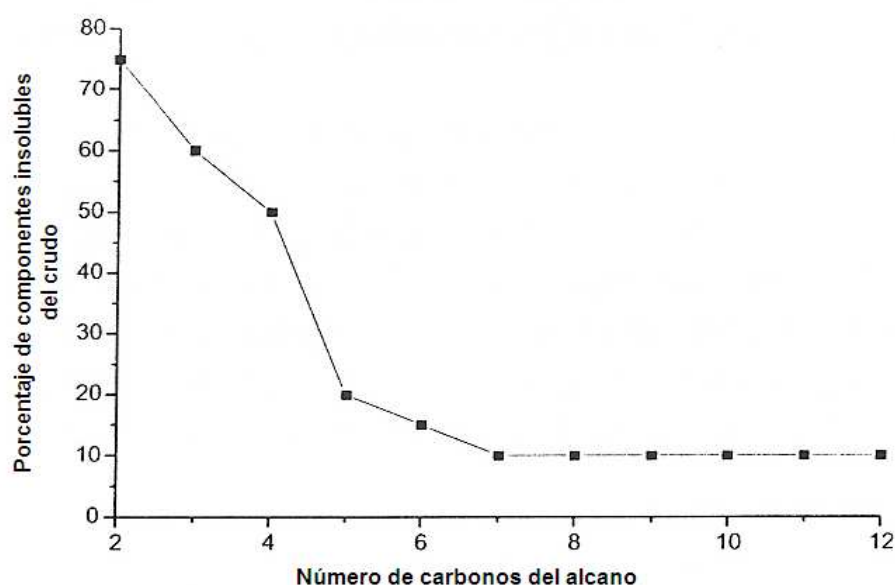


Figura 8. Cantidad de asfaltenos producidos en función del número de átomos de carbono del solvente parafínico utilizado. ^[3]

Adicionalmente, la textura de los asfaltenos también varía dependiendo del número de átomos de carbono del solvente empleado; mientras el tamaño de la cadena carbonada disminuye, la textura de los asfaltenos obtenidos es pegajosa y de mala calidad, pero cuando éste aumenta, los asfaltenos producidos lucen secos y en forma de polvillo ^[1]. Es evidente que cuando la precipitación de los asfaltenos es inducida con n-parafinas más cortas, componentes que no corresponden a asfaltenos coprecipitan con ellos y por ello la cantidad de sólido obtenido es mayor. El hecho de que dicha cantidad disminuya a medida que aumenta el tamaño de la cadena, significa que sólo los componentes más polares precipitan. Nótese también que a partir de 7 átomos de carbono en la cadena, la cantidad de sólido obtenido es prácticamente constante. Es por ello que en ocasiones, los asfaltenos son definidos como la fracción insoluble del crudo que precipita al añadir n-heptano.

2.4.- Reversibilidad de la floculación.

Los modelos de agregación/precipitación de los asfaltenos se pueden clasificar en dos tipos: reversibles e irreversibles. Los modelos reversibles están basados en un equilibrio termodinámico y constituyen la mayor cantidad de modelos existentes. Los irreversibles están típicamente basados en los mecanismos a través de los cuales las resinas actúan como estabilizadoras de los coloides de asfaltenos en el crudo. Todos los modelos pueden describir cualitativamente la desestabilización de los asfaltenos a través de despresurización o cambios composicionales. Sin embargo, sólo los modelos que contienen algunos elementos de reversibilidad pueden capturar la redisolución de los asfaltenos observada en muchos sistemas. Los modelos basados estrictamente en el equilibrio termodinámico siempre muestran

completa redisolución si el sistema es devuelto a sus condiciones iniciales de presión, temperatura y composición. Experimentalmente, esto no siempre es observado ya que la cinética de la redisolución es tan lenta que puede dificultar llegar a dichas condiciones en los experimentos de laboratorio.

Los modelos irreversibles asumen que los asfaltenos existen como partículas en suspensiones coloidales estabilizados por las resinas. Cuando cambia el potencial químico de las resinas en solución, la cantidad de ellas adsorbidas en la superficie de los asfaltenos también cambia. Más allá de un valor crítico, si existe una cantidad insuficiente de resinas en la superficie de los asfaltenos, podría ocurrir la aglomeración de las partículas de éstos últimos. Según estos modelos, el proceso de agregación es asumido como irreversible. Estos modelos son, sin embargo, bastante anticuados y menos populares que los que se han desarrollado recientemente.

En el año 2003, Porte G. y col. ^[11], desarrollaron una descripción de la asociación coloidal de los asfaltenos y su precipitación de forma reversible, aunque en estudios anteriores el modelo coloidal haya sido considerado incompatible con los requerimientos de la reversibilidad de la floculación. En su estudio lograron enmarcar las notables propiedades solubilizantes de las resinas dentro del contexto de la reversibilidad de la floculación, aunque fuese bien conocido el hecho de que ésta es reversible aún en ausencia de las resinas.

Adicionalmente, Rastegari K. y col. ^[10], desarrollaron un modelo cinético reversible, basado en una reacción de floculación controlada en la que los flóculos formados alcanzan una situación de equilibrio, es decir, la floculación no continúa indefinidamente. Afirman que la situación de equilibrio se alcanza a través de la desintegración. Observaron que al aumentar la velocidad de agitación de una muestra de crudo en la que ya había comenzado la floculación, el tamaño de los

flóculos disminuyó considerablemente. Estas observaciones los llevaron a concluir que la floculación es el proceso opuesto a algún mecanismo de desintegración.

2.5.- Efecto de las resinas como inhibidoras de la floculación de asfaltenos.

Las evidencias reportadas de que las resinas actúan como estabilizadoras de las suspensiones coloidales de los asfaltenos en el crudo, han llevado a muchos investigadores a desarrollar estudios para cuantificar el efecto que éstas tienen en la inhibición de su precipitación.

Dichos estudios se han basado en la adición de resinas a soluciones de asfaltenos para determinar el umbral de floculación, y luego compararlo con el obtenido para las mismas soluciones de asfaltenos en ausencia de las resinas. Esta diferencia determina la efectividad de las resinas como estabilizantes de los asfaltenos.

León y col. ^[7] realizaron un estudio para determinar la efectividad de algunas resinas sobre diferentes soluciones de asfaltenos y encontraron que, en general, aquellas extraídas de crudos que no muestran problemas de precipitación de asfaltenos en los procesos de producción (estables), presentan mayor actividad estabilizadora de asfaltenos en comparación con aquellas que son extraídas de crudos con problemas de precipitación de asfaltenos (inestables). Atribuyeron este hecho a que las primeras, presentan mayor carácter aromático que las segundas, por lo que establecen interacciones resinas-asfaltenos más efectivas, inhibiendo la precipitación de los mismos.

Sin embargo, Peña D. ^[12] en su trabajo especial de grado, encontró que esto no necesariamente ocurre en todos los casos. Estableció que este parámetro no

siempre está relacionado con la procedencia de las resinas, sino con las interacciones que éstas sean capaces de establecer con los diferentes tipos de asfaltenos. También encontró que, tanto en los crudos estables como en los inestables, independientemente de la manera en como las resinas sean incorporadas al coloide asfalténico, éstas presentan una gran capacidad para retardar su floculación.

En años recientes, son muchos los estudios que se han llevado a cabo con la finalidad de comparar el efecto peptizante de las resinas con el de otros surfactantes, entre los cuales se encuentran algunas discrepancias al respecto. Taher A. y col.^[13], determinaron la retardación de la precipitación de asfaltenos en presencia de tolueno (T), resinas (R), crudo desasfaltado (DO) y otros surfactantes como dodecilresorcinol (DR), ácido dodecilbencenosulfónico (DBSA) y nonilfenol (NP) cuando n-heptano es añadido al sistema, y encontraron que su efecto en dicha retardación está en el siguiente orden: DR > DBSA > NP > R > T > DO. Según estos resultados, concluyeron que las resinas tienen un efecto modesto en la inhibición de la precipitación de los asfaltenos con respecto a los surfactantes probados, y que en general, la efectividad de éstos agentes como inhibidores, se debe a la presencia de grupos acídicos y polares en su estructura. También afirman que comparado con los surfactantes, grandes cantidades de resinas son requeridas para producir el mismo efecto inhibidor.

Por otro lado, un estudio ^[14] en el que también se comparó el efecto inhibidor de la precipitación de los asfaltenos por parte de las resinas con respecto al de otros surfactantes, se encontró que éstas tienen mayor eficiencia en la peptización de los asfaltenos en el crudo que por ejemplo el nonilfenol. En dicho estudio se afirma que la efectividad de un agente peptizante está relacionada directamente con su estructura y por ello, la efectividad de las resinas como dispersantes de los

asfaltenos en el crudo se debe a su alto peso molecular y aromaticidad, y sus grupos hidroxilo.

Más recientemente ^[7], se estableció que si bien, en el mismo equilibrio de concentración, las resinas se adsorben en menor cantidad sobre la superficie de los asfaltenos que el nonilfenol, ambos presentan un efecto estabilizante comparable y además, las resinas exhiben un poder de disolución mayor de los asfaltenos.

A pesar de las discrepancias en ese sentido, está claramente demostrado que existen fuertes interacciones entre las resinas y los asfaltenos que permiten concebirlas como las responsables de su dispersión en el crudo formando un sistema coloidal, inhibiendo su agregación y posterior precipitación. La retardación del comienzo de la floculación de los asfaltenos depende entonces, de la capacidad de las resinas para establecer interacciones efectivas con los mismos.

Con respecto a la cantidad de resina necesaria para inhibir la floculación de asfaltenos, se han desarrollado varias investigaciones en las cuales se determina una relación óptima resina-asfalteno, permitiendo de esta forma para cada crudo en particular, cuantificar la cantidad de resina a utilizar para inhibir la floculación.

Como se puede observar en la figura 9, la relación óptima resina/asfalteno para inhibir la floculación de ese crudo, en función de la máxima cantidad de heptano utilizado es aproximadamente 4.

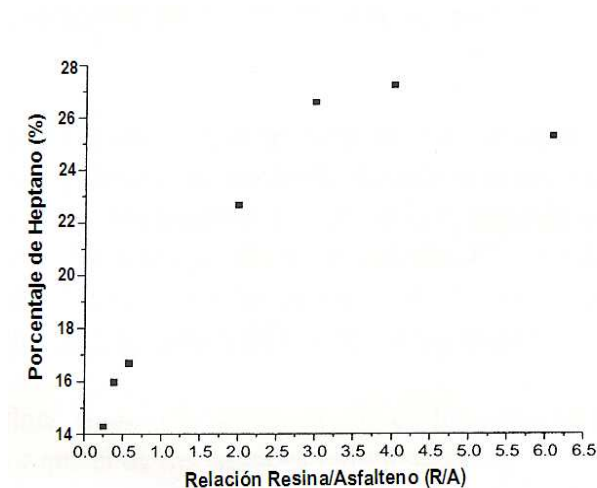


Figura 9. Precipitación de Asfaltenos con cambios en relación Resina/Asfalto.^[3]

2.6.- Resinas tipo I y tipo II.

La concepción de dos tipos de resinas se debe a que experimentalmente se ha encontrado que cuando ocurre la precipitación de los asfaltenos, si bien algunas resinas quedan en la solución remanente, otras coprecipitan con éstos. En el año 2006, Ranaudo M. ^[15] las definió operacionalmente de la siguiente manera: “La resina I es la fracción que co-precipita con los asfaltenos y es obtenida por extracción soxhlet, y la resina II se obtiene a partir de los maltenos mediante cromatografía de columna empleando gel de sílice como soporte, siendo la fracción retenida en la sílice la fracción denominada resina II”.

Este hecho ha provocado diversidad de opiniones con respecto a la similitud que puedan tener dichas resinas. Algunos investigadores piensan que no se trata sino de las mismas resinas y que una fracción de ellas co-precipitan con los asfaltenos debido a que quedan ocluidas en sus microporos, mientras que otros

piensan que son diferentes y por ello unas coprecipitan y otras quedan remanentes en la solución.

En 1999 Carnahan N. ^[16] estableció que las resinas I tienen un efecto positivo sobre la estabilización de los asfaltenos; sin embargo, dicho efecto es menor que el observado con las resinas II. Estos resultados se muestran en la siguiente figura:

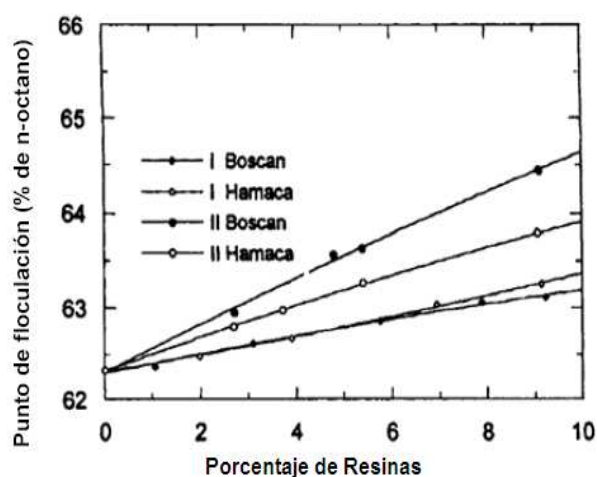


Figura 10. Punto de floculación de asfaltenos en crudo Hamaca expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función del porcentaje de resinas añadido (t contacto= 0 h. Crudo: Xileno 60:40). ^[16]

Como se puede observar en la figura anterior, tanto para el crudo Boscan como para el Hamaca, las resinas II presentan un mayor efecto inhibitorio de la floculación de los asfaltenos con respecto a las resinas I; esto se evidencia ya que para ambos crudos, la cantidad de agente precipitante necesaria para comenzar la floculación es mayor en presencia de las resinas II que en presencia de las resinas I.

En su estudio, Carnahan comprobó que al comparar el efecto inhibitorio de las resinas II de los crudos Hamaca y Boscan sobre los asfaltenos del crudo Hamaca, las resinas del crudo Boscan presentaron mayor efectividad que las del propio

Hamaca. La representación gráfica de los resultados de dicho experimento se muestra a continuación:

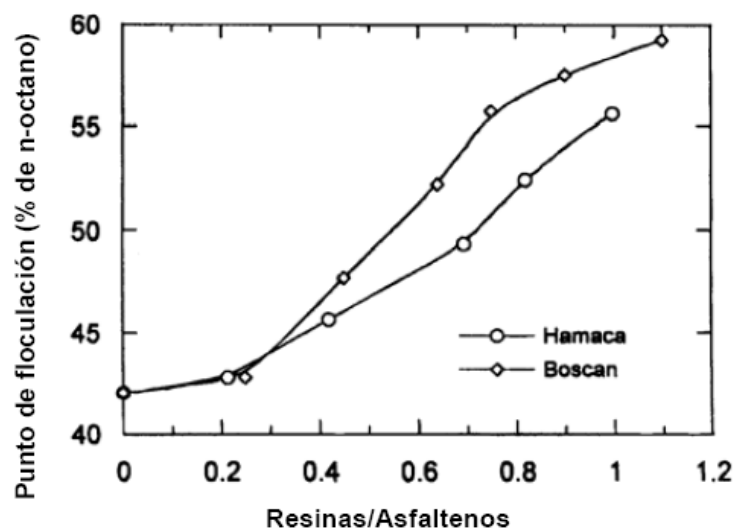


Figura 11. Punto de floculación de asfaltenos Hamaca expresado en % de n-octano necesario para producir la floculación de asfaltenos, en función de la relación Resinas/Asfaltenos en solución. (Resinas II; contacto=12 h. concentración total de xileno= 10%).^[16]

Posteriormente, en el año 2004 Navarro L. y col.^[17] realizaron un estudio en el que aislaron las resinas tipo I y tipo II del crudo Castilla para aplicarles análisis de caracterización molecular tales como: Análisis Elemental, Difracción de rayos X, IR, RMN ^1H y ^{13}C , Peso Molecular por Cromatografía de Permeación por Gel (CPG) y Osmometría de Presión Vapor (VPO), mediante los cuales establecieron los siguientes parámetros estructurales para cada una de ellas:

- Ambas resinas tienen un contenido de Azufre muy similar, mientras que las resinas II presentan el doble del contenido de Nitrógeno, Oxígeno y de metales (Ni-V), por lo que se concluye que ésta resina debe presentar un mayor número de centros polares.

- Las resinas I tienen un peso molecular promedio que oscila entre 500 y 900 daltons, y las resinas II entre 700 y 1300 daltons.
- En general, los espectros de IR de las resinas I y II, presentan las bandas características de los hidrocarburos y de grupos funcionales como carbonilo, carboxilo e hidroxilo.
- Las resinas I, a pesar de que tienen un menor factor de aromaticidad, tienen una estructura aromática más condensada, con sus anillos aromáticos totalmente asociados, característica que les da una mayor estabilidad y facilidad para interactuar con las moléculas de asfaltenos, formando agregados.
- La longitud de las cadenas alquílicas muestra que las resinas II tienen un mayor número de carbonos asociadas a ellas, es decir, una mayor longitud de las mismas.

Tomando en cuenta dichos parámetros estructurales, Navarro L. y colaboradores proponen las siguientes estructuras posibles para las resinas I y II:

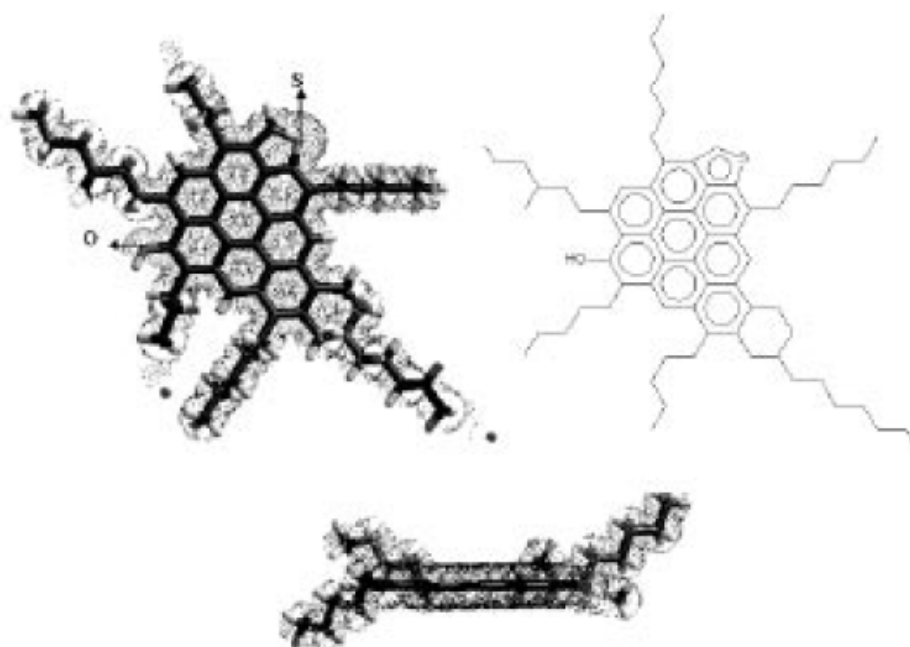


Figura 12. Estructura propuesta para las resinas I del crudo Castilla. Vista frontal y lateral.^[17]

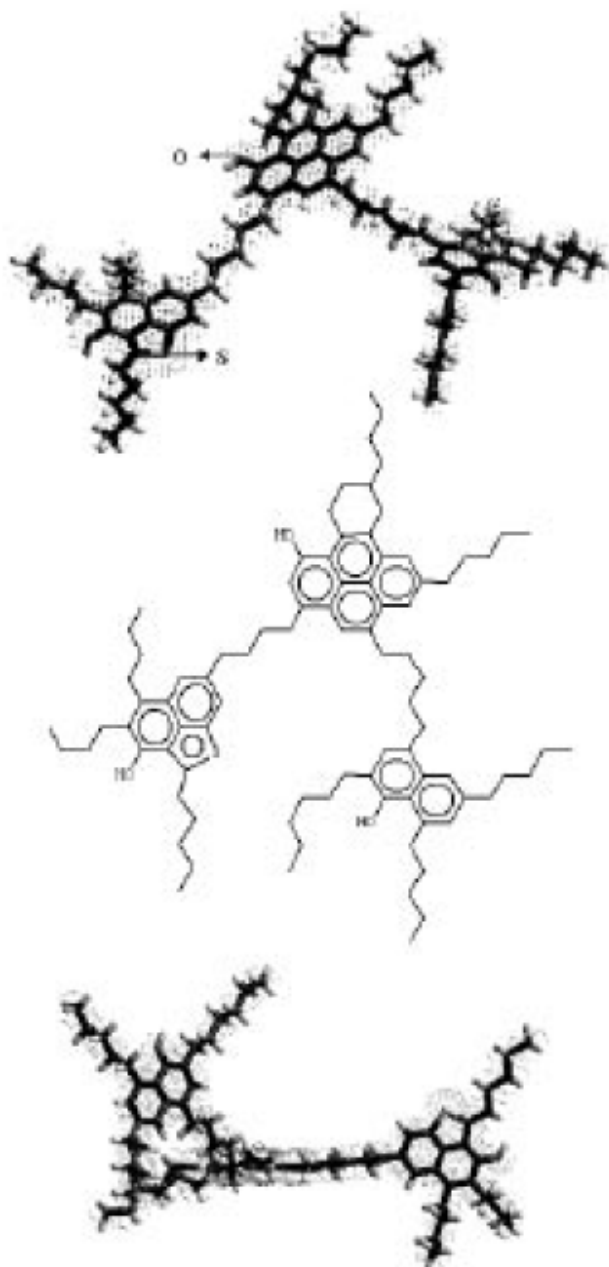


Figura 13. Estructura propuesta para las resinas II del crudo Castilla. Vista Frontal y Lateral. ^[17]

Según este análisis de caracterización molecular, existen claras diferencias entre las resinas I y II que explican la preferencia de las resinas I para precipitar con los asfaltenos del crudo, lo que puede atribuirse a su estructura planar. Las cadenas alquílicas y los heteroátomos presentes ayudan a generar las interacciones moleculares con los asfaltenos, formando de esta manera agregados, donde quedan atrapadas moléculas más livianas que inevitablemente son arrastradas durante la precipitación de estas fracciones.

A propósito de estos resultados, en dicho trabajo también se determinó la influencia de las resinas I en el punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla y se encontró que éste se ve retardado al incrementar la concentración de las mismas en soluciones del crudo original, cuando se titula con Apiasol (solvente parafínico proveniente de la refinería Apiay).

Dichos resultados se muestran a continuación:

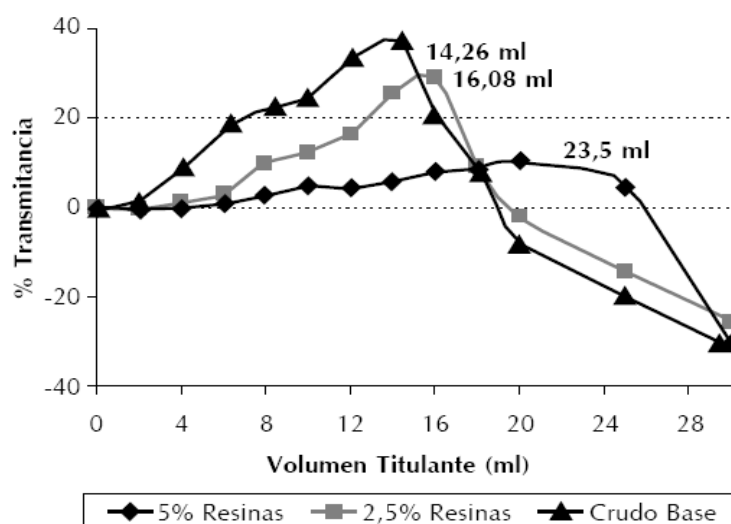


Figura 14. Punto de floculación de los asfaltenos del crudo Castilla (base) y mezclado con resinas I. ^[17]

Como se puede observar en la gráfica anterior, a medida que se incrementa la concentración de resinas I en una muestra del crudo original, el punto de floculación se ve retardado ya que se requiere mayor volumen de titulante para que comience. Este comportamiento puede atribuirse a la generación de interacciones entre las resinas I adicionadas y los agregados resina-asfaltenos presentes en el crudo, posiblemente por la formación de un agregado con una mayor cantidad de resina estabilizante.

Debido a que el volumen de agente precipitante se incrementa un 50% con el aumento en las concentraciones de resina evaluadas, los autores de este trabajo no descartan la posibilidad de que haya un porcentaje óptimo de resinas I para lograr un máximo en la inhibición de la precipitación de los asfaltenos, para lo cual se requeriría una cantidad mucho mayor de resinas.

El uso de los métodos de caracterización llevados a cabo en el trabajo mencionado anteriormente, son de mucha utilidad ya que a través de la información cualitativa y cuantitativa que proveen mediante sus resultados, es posible proponer estructuras promedio para moléculas de gran complejidad como lo son las resinas y los asfaltenos.

2.7.- Caracterización molecular de resinas.

La caracterización molecular de las muestras obtenidas en el presente trabajo se llevó a cabo mediante técnicas como la Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , Análisis Elemental de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S) y Osmometría de Presión de Vapor (VPO). Es por ello que a continuación se presenta una breve descripción del fundamento de cada una de ellas:

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

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

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

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

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

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

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

Donde K= constante del equipo.

C= concentración del soluto en la solución.

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

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

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

3.- OBJETIVOS

3.1.- Objetivo general:

- Obtener las resinas tipo I y tipo II provenientes de crudos venezolanos de diferente estabilidad como Furrial, Ceuta, Cerro Negro y Hamaca y realizar estudios de caracterización molecular mediante técnicas como Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , Análisis Elemental de carbono (C) hidrógeno (H), nitrógeno (N), oxígeno (O) y azufre (S) y Osmometría de Presión de Vapor (VPO).

3.2.- Objetivos específicos:

- Obtener las resinas I mediante su coprecipitación con asfaltenos de crudos venezolanos.
- Obtener las resinas II a partir de los maltenos de los crudos empleados, mediante cromatografía de adsorción por columna.
- Realizar estudios de caracterización molecular a las resinas I y II mediante IR, RMN ^1H y ^{13}C , Análisis Elemental y VPO.
- Establecer diferencias y/o semejanzas estructurales entre las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo.
- Comparar las características estructurales de resinas I y II obtenidas de los diferentes crudos empleados.
- Proponer, en base a los parámetros estructurales establecidos, la naturaleza de las interacciones de las resinas tipo I y tipo II por separado con los asfaltenos, y simultáneamente, el papel que cada una de éstas juega en su dispersión en el crudo.

4.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1.- Reactivos:

- n-Heptano (C₇H₁₆), Grado HPLC, Allied Signal.
- Tolueno (C₇H₈), Grado HPLC, Allied Signal.
- Cloroformo (CHCl₃), Grado HPLC, Allied Signal.
- Metanol (CH₃OH), Grado PA, Riedel-de Haën.
- Sílica gel para cromatografía. 60Å, 0,06-0,2 mm, Sharlau.
- o-diclorobenceno (C₆H₁₂Cl₂), Grado HPLC, Burdick and Jackson.
- Pireno (C₁₆H₁₀), 99,9 % pureza.

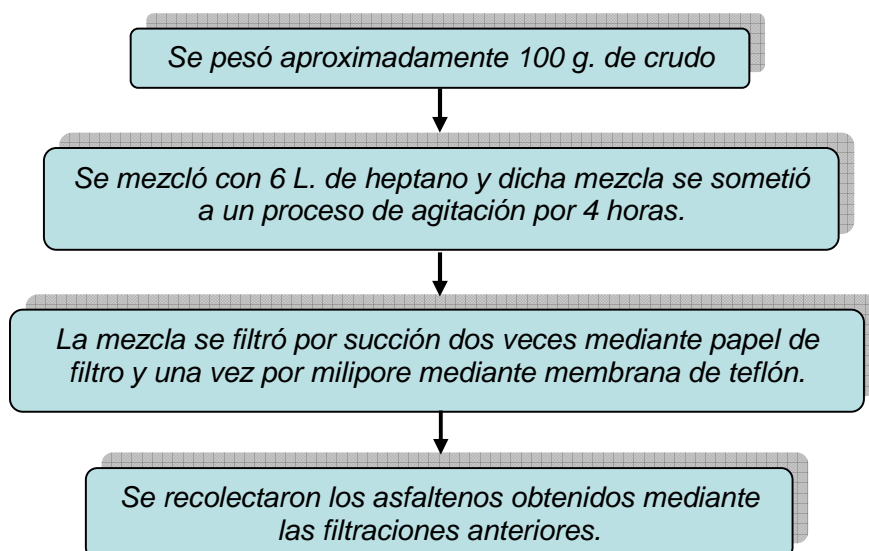
4.2- Descripción de los crudos a estudiar.

Tabla 1. Características de los crudos a estudiar. ^[12]

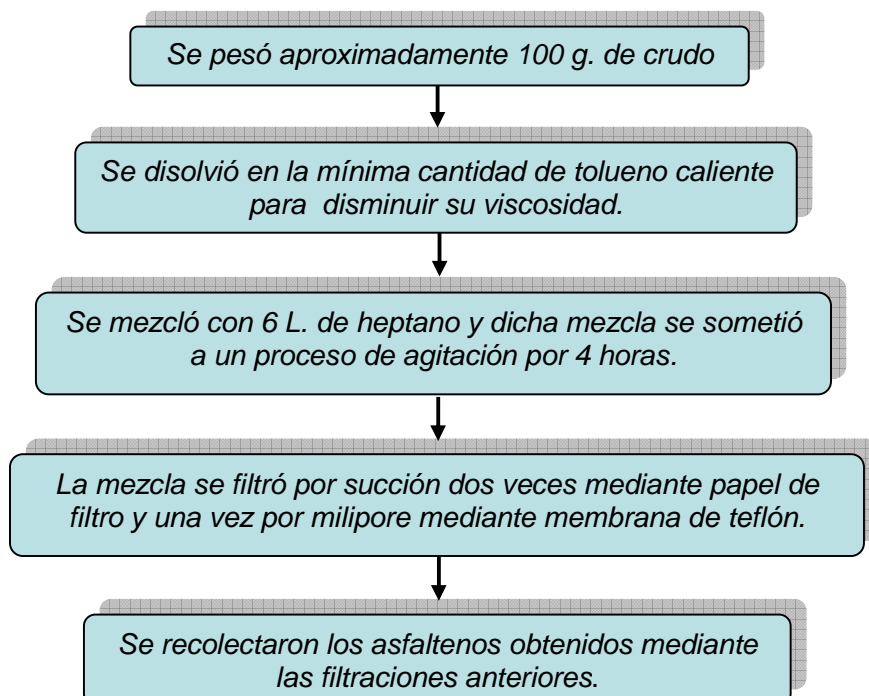
Crudo	Procedencia	°API	Estabilidad Operacional
Furrial	Norte Edo. Monagas	21	Inestable
Ceuta	Sur del Lago Edo. Zulia	21	Inestable
Cerro Negro	Faja Petrolífera del Orinoco	8	Estable
Hamaca	Faja Petrolífera del Orinoco	8	Estable

4.3.- Precipitación de Asfaltenos:

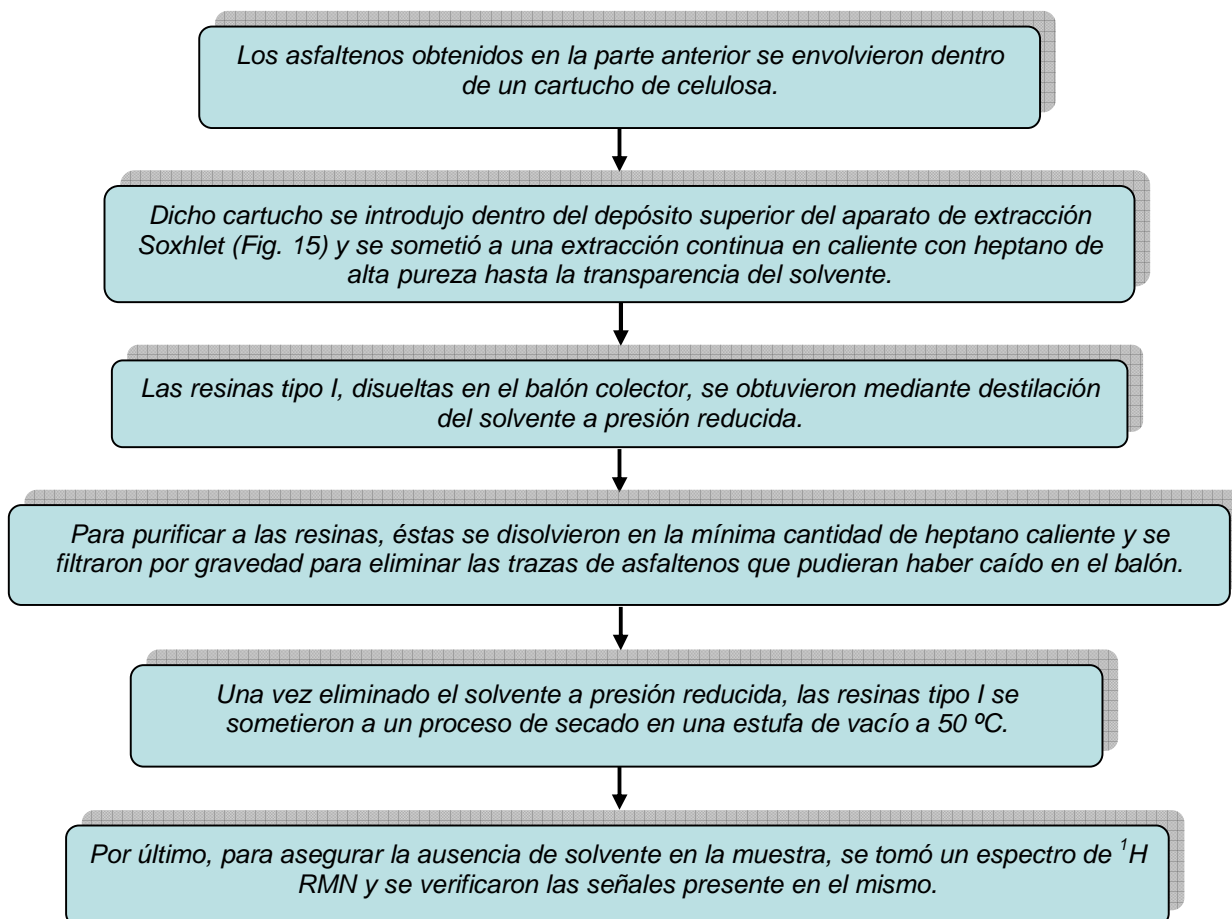
Para los crudos medianos Furrial y Ceuta se procedió de la siguiente manera:



Para los crudos extrapesados Cerro Negro y Hamaca:



4.4.- Obtención de Resinas tipo I:



NOTA: Para los cuatro crudos se siguió el mismo procedimiento experimental para la obtención de Resinas tipo I.

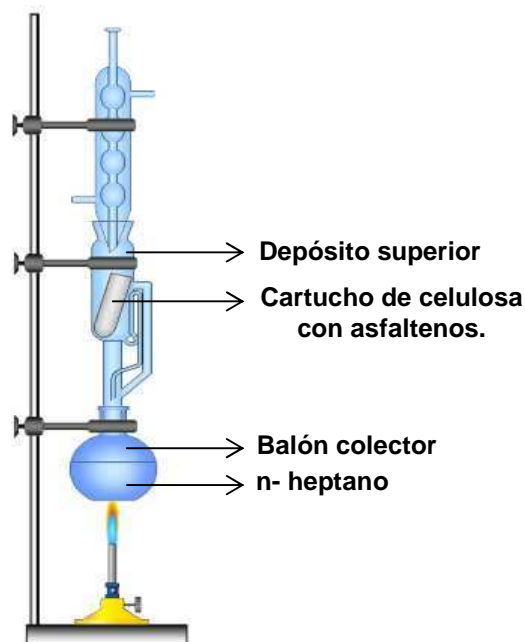


Figura 15. Equipo de extracción Soxhlet para extracción continua de resinas tipo I.

4.5- Obtención de Resinas tipo II:

Los maltenos obtenidos mediante las filtraciones del primer paso se sembraron en una columna cromatográfica rellena con gel de sílice guardando una relación 60:3, gel de sílice:maltenos.

Se hicieron eluciones sucesivas con 4 solventes de polaridad creciente como heptano, tolueno y una mezcla cloroformo-metanol obteniendo con cada uno de ellos respectivamente a los saturados, aromáticos y por último a las resinas tipo II.

Las resinas tipo II disueltas en la mezcla cloroformo-metanol, se filtraron por milipore mediante membrana de teflón para eliminar los restos de sílice provenientes de la columna cromatográfica y posteriormente se separaron de dicha mezcla de solventes mediante una destilación a presión reducida.

Luego de someter a las resinas tipo II a un proceso de secado en una estufa de vacío a 50 °C se tomó un espectro de ^1H RMN para descartar la presencia de solvente en las mismas.

NOTA: Para los cuatro crudos se siguió el mismo procedimiento experimental en la obtención de resinas tipo II.

4.6.- Caracterización molecular de las resinas.

Una vez obtenidas las muestras de interés, se procedió a realizar los análisis de caracterización molecular a través de las técnicas descritas previamente. A continuación se describe el procedimiento experimental detallado que se siguió en el desarrollo de cada uno de ellos.

4.6.1. Osmometría de Presión de Vapor:

Para medir la masa molar promedio de las resinas tipo I y tipo II de los diferentes crudos empleados, se utilizó un equipo de VPO marca Jupiter Instrument Co, modelo 833, el cual consta de dos termistor en donde se inyectan por separado un solvente puro y el mismo solvente con una cantidad conocida de un soluto. Dentro del equipo, la diferencia de presión de vapor entre ambas sustancias es transformada en una diferencia de voltaje ΔV , que se relaciona con la masa molar del soluto mediante la expresión 1.

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

- 1.- Se prepararon soluciones de 2, 3, 4, 5 y 6 g/L de Pireno en o-diclorobenceno.
- 2.- Se programó la temperatura del equipo a 80°C.
- 3.- Se procedió a medir el blanco de las soluciones por triplicado inyectando o-diclorobenceno puro en ambos termistor del equipo.

4.- Se midió el valor de ΔV de cada solución con respecto al o-diclorobenceno puro por triplicado para construir la representación gráfica $\Delta V/C$ en función de la concentración C de Pireno en o-diclorobenceno.

5.- Con el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita de Pireno en o-diclorobenceno y con el valor la masa molar del mismo, se procedió a calcular el valor de la constante K del equipo mediante la siguiente expresión:

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

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

- 1.- Se prepararon soluciones de 2, 3, 4, 5, y 6 g/L de cada muestra en o-diclorobenceno.
- 2.- Se programó la temperatura del equipo a 80°C.
- 3.- Se procedió a medir el blanco de las soluciones por triplicado inyectando o-diclorobenceno puro en ambos termistor del equipo.
- 4.- Se llevó a cabo la medida de ΔV de cada solución de las muestras con respecto al o-diclorobenceno puro por triplicado, y posteriormente se construyeron las representaciones gráficas de $\Delta V/C$ en función de la concentración (C) de cada una de ellas en o-diclorobenceno.
- 5.- Con el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita de cada muestra en o-diclorobenceno y el valor de la constante K obtenido mediante la curva de calibración con Pireno, se procedió a calcular la masa molar de las muestras mediante la expresión (1).

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

4.6.2. *Análisis Elemental de C, N, H, S y O.*

Las muestras se analizaron en un equipo de análisis elemental marca Thermo Scientific modelo Flash 2000, en cápsulas de estaño (Sn) para C, N, H y S y en cápsulas de plata (Ag) para O. Todas las muestras se corrieron al menos dos veces para estimar la reproducibilidad del equipo.

4.6.3. *Espectroscopía de Infrarrojo.*

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

4.6.4. *Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C .*

Los espectros de RMN de todas las muestras en estudio, se obtuvieron en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear marca JEOL modelo Eclipse 270, operando a una frecuencia de 270,16744 MHz para hidrógeno-1 y 67,9401 MHz para carbono-13.

Para la adquisición de los espectros de RMN de ^1H las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado. Los espectros se obtuvieron con una secuencia de un solo pulso, con un ancho de pulso de 45° a intervalos de 2 segundos.

Para la adquisición de los espectros de RMN de ^{13}C cuantitativos, las muestras fueron disueltas en una solución de acetilacetato de Cromo(III) en cloroformo deuterado 0.10 mol/L. Los espectros se obtuvieron utilizando una técnica de un solo pulso con un pulso de 75° y un tiempo entre pulsos de 3 s. Se acumularon un total

de pulsos entre 24000 y 36000 equivalentes a un tiempo de adquisición entre 36-48 horas. Se utilizó la técnica de desacoplamiento *Inverse Gated Decoupling* (IGD), la cual elimina el efecto Nuclear Overhauser (NOE) permitiendo obtener resultados cuantitativos.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para llevar a cabo la caracterización molecular de las resinas tipo I y tipo II de los crudos de interés, a fin de establecer si existen parámetros que permitan relacionar sus características estructurales con la estabilidad de los asfaltenos en el crudo, primero se llevó a cabo el proceso de obtención de muestras descrito anteriormente. Los resultados de dicho proceso se muestran a continuación:

5.1.- Obtención de Resinas tipo I:

El proceso de obtención de las resinas tipo I de los crudos empleados, en todos los casos, se inició a partir de la precipitación de sus asfaltenos, seguido del proceso de extracción Soxhlet mediante el cual éstas fueron removidas del precipitado. Una vez culminado este proceso, y habiendo obtenido los asfaltenos y las resinas tipo I de cada crudo por separado, se procedió a cuantificar dichas fracciones a fin de determinar los porcentajes peso/peso (% p/p) de cada una de ellas con respecto al crudo. Dichos resultados así como la relación en peso resina/asfalteno, se presentan en la tabla 2.

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

Crudo	% p/p Resinas I en crudo ^a (± 0,1) ^b	% p/p Asfaltenos en crudo ^a (± 0,1) ^b	Relación resinas tipo I /asfaltenos (g resinas/g asfaltenos) ^a
Furrial	1,5	5,3	0,3
Ceuta	0,8	1,9	0,4
Cerro Negro	0,9	9,6	0,1
Hamaca	4,2	13,6	0,3

^a Los datos involucrados en la determinación de dichos valores se encuentran especificados en la tabla 1 en el Apéndice y corresponden a los valores de una sola réplica para cada crudo.

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

Al evaluar los resultados que se presentan en la tabla 2 se observa que los crudos medianos Furrial y Ceuta poseen menor cantidad de asfaltenos que los crudos extrapesados Cerro Negro y Hamaca, lo cual era de esperarse ya que es precisamente la cantidad de asfaltenos lo que se relaciona con su viscosidad y les da el carácter de medianos y extrapesados respectivamente. En cuanto a los valores de porcentajes de resinas tipo I y relación resina tipo I/asfaltenos entre los cuatro crudos estudiados, no es posible establecer tendencias al respecto ya que en todos los casos se obtuvieron valores sin tendencia aparente.

Al comparar los valores de porcentaje en peso de resinas tipo I y asfaltenos en crudo presentados en la tabla 2 con los valores reportados por Peña y Marcano ^[12,18], se observan pequeñas diferencias que podrían ser atribuidas a las diferencias en el tiempo en que los mismos fueron lavados en el equipo de extracción Soxhlet, ya que de ello depende la cantidad de resinas tipo I que son removidas de su superficie, y por ende la masa de los asfaltenos al final del lavado. En éste trabajo el lavado de asfaltenos se llevó a cabo durante 5 días aproximadamente para cada crudo.

5.2.- Obtención de Resinas tipo II:

Las resinas tipo II se obtuvieron siguiendo el procedimiento experimental descrito en la sección 4.5, a través de la cromatografía de adsorción por columna. Debido a que en el transcurso de esta experiencia no sólo se obtuvieron las resinas tipo II de cada crudo sino que, adicionalmente, se obtuvieron las fracciones saturados y aromáticos de los mismos, en la tabla 3 se reportan los porcentajes en

peso de saturados y aromáticos como una sola, los porcentajes en peso de resinas tipo II, y la relación resinas tipo II /asfaltenos en cada crudo.

Tabla 3. Porcentajes en peso de saturados más aromáticos, resinas tipo II, y relación resinas tipo II/ asfaltenos presente en cada uno de los crudos estudiados.

Crudo	% p/p de Saturados+Aromáticos^a (± 0,1)^b	% p/p de Resinas tipo II^a (± 0,1)^b	Relación resinas tipo II /asfaltenos (g Resinas /g Asfaltenos)^a
Furrial	80,1	13,0	2,5
Ceuta	85,3	12,1	6,2
Cerro Negro	65,7	22,9	2,4
Hamaca	71,6	11,2	0,8

^a Los datos involucrados en la determinación de dichos valores se encuentran especificados en la tabla 1 en el Apéndice y corresponden a los valores de una sola réplica para cada crudo.

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

Como se puede observar en la tabla 3, los crudos medianos Furrial y Ceuta presentan mayor cantidad de saturados y aromáticos que los crudos extrapesados Cerro Negro y Hamaca, lo cual era de esperarse ya que los primeros son mucho menos viscosos. En cuanto a los valores de porcentajes de resinas tipo II y relación resinas tipo II/asfaltenos, mostrados en la tabla 3, al igual que en el caso de las resinas tipo I, no es posible establecer una tendencia al respecto ya que en todos los casos se obtuvieron valores diferentes.

5.3.- Caracterización Molecular de las Resinas.

A fin de realizar un estudio sistemático y completo que permita proponer las características estructurales en las resinas tipo I y tipo II de las muestras de crudos seleccionadas para este trabajo, se presentarán los resultados comenzando por la masa molar de cada muestra, seguido del análisis elemental y finalmente la información obtenida de la caracterización molecular por IR y RMN. Posteriormente con toda la data, se intentará proponer estructuras de las muestras analizadas o en su defecto indicar las principales diferencias entre ellas y su posible relación con la procedencia de las muestras.

Del procedimiento experimental descrito en la sección 4.6 se derivan los siguientes resultados:

5.3.1 Osmometría de Presión de Vapor.

Para hallar la masa molar promedio de las resinas, tal como se describió en la sección 4.6.1, primero se procedió a realizar la curva de calibración con Pireno para determinar el valor de la constante K del equipo (Figura 1 del Apéndice). Tomando en cuenta el valor de $\Delta V/C$ a dilución infinita como el correspondiente al punto de corte de la recta con el eje y como $(25 \pm 2) \text{ V} \cdot \text{L/g}$, y el valor de la masa molar del Pireno como 202,26 g/mol, se calculó la constante K del equipo mediante la expresión (2), obteniendo un valor de $(5057 \pm 405) \text{ V} \cdot \text{L/mol}$.

Una vez calculado el valor de la constante K del equipo, y habiendo medido el valor de ΔV de cada solución de las resinas en o-diclorobenceno por triplicado, se procedió a realizar las representaciones gráficas de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de cada una de ellas por separado, y a partir de los valores de $\Delta V/C$ a dilución infinita en cada caso, se calculó la masa molar promedio de cada resina mediante la expresión (1). Las gráficas correspondientes a cada resina se encuentran anexas en la sección 9.2.1 del apéndice y en la mayoría se observa un

buen coeficiente de correlación tomando en cuenta las fluctuaciones de las medidas que se obtienen en un equipo de VPO. Los resultados de la masa molar de cada una de las muestras estudiadas se presentan en la tabla 4.

NOTA: es importante destacar que todas las señales de ΔV de las muestras, con las cuales se construyeron las representaciones gráficas de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de Pireno y las muestras de resinas en o-diclorobenceno, fueron corregidas restándole la señal del blanco (solvente).

Tabla 4. Masa molar promedio determinada por VPO para cada una de las muestras analizadas.

Crudo	Muestra	(PM \pm Sx^a) g/mol
Furrial	Resina I	394 \pm 32
	Resina II	452 \pm 40
Ceuta	Resina I	460 \pm 38
	Resina II	562 \pm 49
Cerro Negro	Resina I	624 \pm 55
	Resina II	755 \pm 65
Hamaca	Resina I	506 \pm 42
	Resina II	648 \pm 58

^a Desviación calculada por propagación de errores.

De los resultados mostrados se destaca para todos los casos que las resinas tipo II presentan mayor peso molecular que las resinas tipo I del mismo crudo, así como las muestras de resinas de los crudos estables (Cerro Negro y Hamaca) presentaron mayor masa molar que las provenientes de los inestables.

5.3.2. Análisis Elemental de C, N, H, S y O.

Siguiendo la metodología experimental descrita en la sección 4.6.2, se obtuvieron los valores de los porcentajes de C, N, H y S en una corrida y los de O en otra, al menos por duplicado para cada resina. Los resultados de dichos porcentajes, así como el número de átomos de cada elemento calculado a partir sus masas atómicas y las masas molares de las resinas, se muestran en la tabla 5 y 6 respectivamente. La ecuación utilizada en dicha conversión se encuentra especificada en la sección 9.3 del apéndice.

Tabla 5. Contenido de C, N, H, S y O en cada muestra, obtenidos a través del análisis elemental.

	Furrial		Ceuta		Cerro Negro		Hamaca	
	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II
%C	85,23	79,36	83,62	80,72	82,06	81,14	80,84	77,96
%N	1,28	1,31	1,05	1,08	1,26	1,37	0,93	1,36
%H	9,47	9,74	9,81	9,53	9,31	9,81	9,89	9,23
%S	2,82	3,82	2,52	3,68	4,98	4,88	3,73	4,74
%O	2,24	3,94	2,34	3,99	2,32	3,78	1,83	3,22

Tabla 6. Números de átomos de C, N, H, S y O y la relación H/C de cada muestra, calculados a partir de su masa molar promedio y la masa atómica de cada elemento.

Furrial	Ceuta	Cerro Negro	Hamaca
---------	-------	-------------	--------

	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II
C_t	27,96	29,86	32,03	37,77	42,64	51,00	34,06	42,06
N_t	0,36	0,42	0,35	0,43	0,56	0,74	0,34	0,63
H_t	37,31	44,02	45,13	53,56	58,09	74,06	50,04	59,81
S_t	0,35	0,54	0,36	0,65	0,97	1,15	0,59	0,96
O_t	0,55	1,11	0,67	1,40	0,91	1,78	0,58	1,30
H/C	1,33	1,47	1,41	1,42	1,36	1,45	1,47	1,42

Al analizar detalladamente el contenido de heteroátomos en las resinas provenientes de un mismo crudo se observa que, en todos los casos, el contenido de oxígeno de las resinas tipo II es mayor que el de las tipo I. Para el azufre se observó el mismo comportamiento, con excepción del crudo Cerro Negro, el cual no mostró diferencias apreciables en el contenido de azufre entre las resinas tipo I y tipo II. Al analizar la variación del contenido de nitrógeno se encontró que no existen diferencias considerables, con excepción de las resinas provenientes del crudo Hamaca donde se observa un incremento del contenido de nitrógeno en las resinas II de aproximadamente 30%. Con respecto a la relación H/C de las muestras de resinas, a pesar de que las diferencias no son muy marcadas, se observa una tendencia que apunta a que las resinas tipo I presenten menores valores, es decir, tienen mayor carácter aromático que las resinas tipo II del mismo crudo.

Es importante resaltar que no se observa ninguna relación entre el contenido de heteroátomos y la estabilidad del crudo del cual fueron obtenidas las muestras. Sin embargo, el hecho que las resinas tipo II presenten mayor cantidad de heteroátomos (O y S) sugiere que éstas poseen más centros polares y por ende presentan mayor capacidad para establecer interacciones tipo puente de hidrógeno con los centros básicos de los asfaltenos, inhibiendo su agregación.

En general, a través de los resultados del Análisis Elemental descritos anteriormente, se puede inferir que las resinas tipo I y tipo II difieren en la aromaticidad y contenido de heteroátomos.

5.3.3. Espectroscopía de Infrarrojo.

Para obtener los espectros de IR de cada muestra se siguió el procedimiento experimental descrito en la sección 4.6.3, y debido a la similitud de los mismos, en la figura 16 se muestra un espectro de IR típico correspondiente a la resina tipo II del crudo Furrial a manera de ejemplo. En el Anexo 10.1 se muestran los espectros de IR de cada una de las muestras de resinas estudiadas.

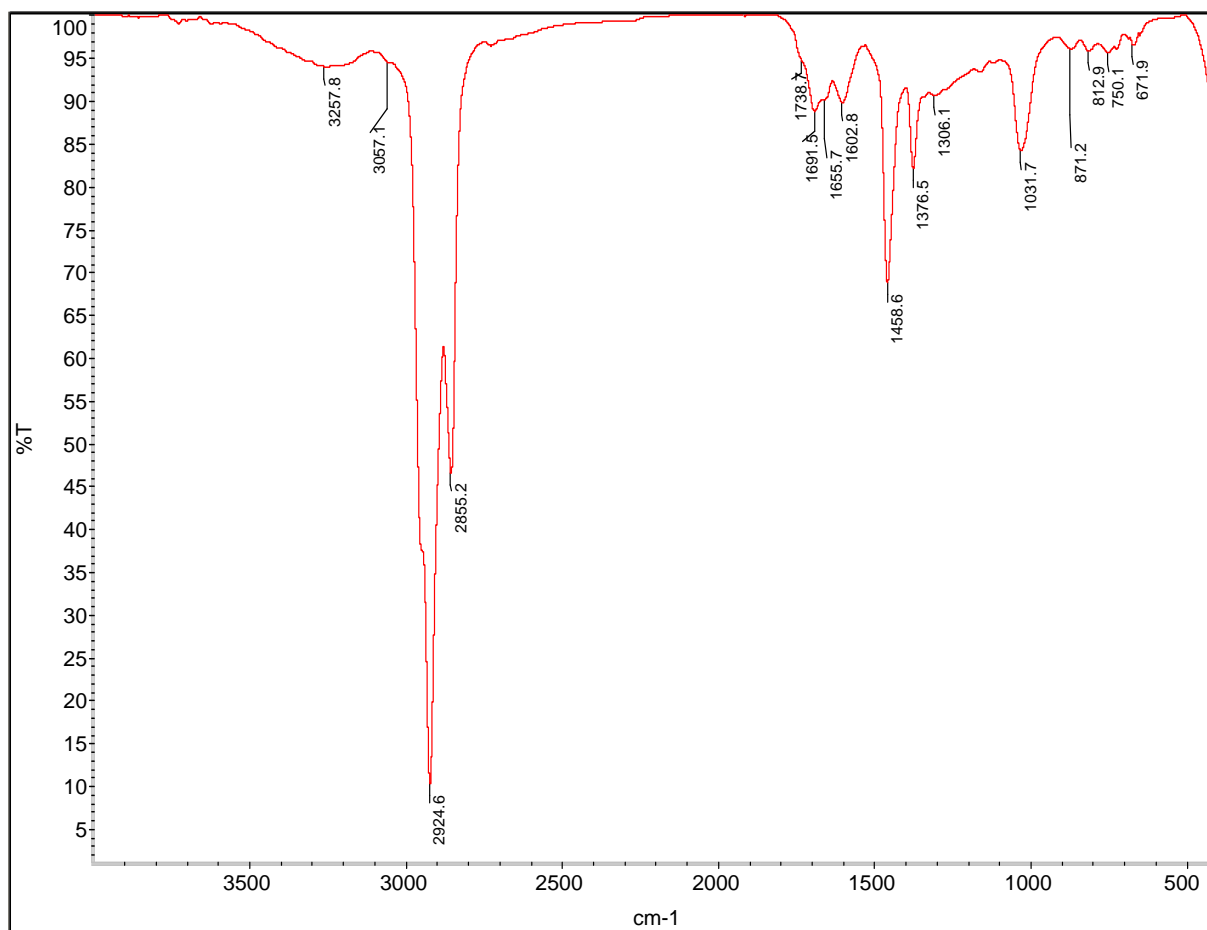


Figura 16. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Furrial.

Como se puede observar en la figura 16, el espectro presenta la superposición muchas de señales correspondientes a las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces. Sin embargo, se asignan las señales más importantes a fin de complementar la información molecular de las muestras estudiadas. En la tabla 7, se resumen las asignaciones de las señales que se observan en todos los espectros de IR de las resinas para el análisis propuesto, y se señalan los intervalos de las frecuencias en los que aparecen.

Tabla 7. Señales características generales de los espectros de IR de las resinas.

Frecuencias (cm^{-1})	Asignación
3500-2500	ν O-H ácidos carboxílicos formando puentes de hidrógeno intermoleculares.
3500-3100	ν O-H fenoles, aminas y/o amidas.
3150-3000	ν C-H de aromáticos.
2954-2926-2850	ν C-H alifático de grupos CH_2 y CH_3 .
1740-1650	ν C=O de grupos ácidos, cetonas y/o amidas.
1603	ν C=C asociado a sistemas aromáticos.
1465	δ C-H asimétrica de CH_3 .
1377	δ C-H tipo tijereteo de CH_2 .
1311-1160	Serie de bandas indicativas de vibraciones de tensión de éteres, ácidos aromáticos y/o fenoles.
1031	ν S=O perteneciente a grupos sulfóxidos.
869, 812, 747	δ C-H fuera del plano perteneciente a sistemas aromáticos condensados. Presencia de anillos de ciclohexano, tiofeno y/o ciclopentadieno

Como se puede apreciar en la tabla 7, en general, en los espectros de IR se evidencian bandas características de hidrocarburos asociadas a las frecuencias de estiramiento simétrico y asimétrico (ν_S y ν_{AS}) de los enlaces C-H del grupo metilo alrededor de 2850 y 2954 cm^{-1} respectivamente, las frecuencias de deformación simétrica y asimétrica (δ_S y δ_{AS}) del grupo metilo alrededor de 1377 y 1465 cm^{-1} , las frecuencias de ν_S sobre 2853 cm^{-1} y ν_{AS} alrededor de 2926 cm^{-1} del enlace C-H del grupo metileno y su frecuencia de δ_S sobre 1465 cm^{-1} , que en general se solapa con la señal de δ_{AS} del grupo metilo. También se observan bandas características de

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

Adicionalmente se observan bandas asociadas al $\nu C=O$ del grupo carbonilo entre 1740 y 1650 cm^{-1} y bandas entre 1311 y 1160 cm^{-1} correspondientes al $\nu C-O$ de los fenoles, éteres y ácidos aromáticos. Cercana a esa región se observa una señal sobre 1031 cm^{-1} asociada al $\nu S=O$ de los sulfóxidos. También se observa en todos los espectros una banda ancha entre 3500 y 3100 cm^{-1} que podría corresponder al $\nu O-H$ de alcoholes o ácidos carboxílicos, o $\nu N-H$ de aminas o amidas secundarias. Alrededor de 600 y 900 cm^{-1} se observa una serie de bandas que podrían corresponder a la $\delta N-H$, y la señal correspondiente a la vibración de $\nu C-N$ de las posibles aminas o amidas presentes en las muestras podría encontrarse entre 1100 y 1340 solapada con otras señales presentes en los espectros.

Las principales diferencias observadas en los espectros de IR medio de las resinas estudiadas se encontraron en la región comprendida entre 1710 y 1650 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones de tensión de los enlaces $C=O$ de grupos ácidos, cetonas, ésteres y/o amidas. En la figura 17 se muestra una ampliación de esta región espectral para cada una de las resinas analizadas.

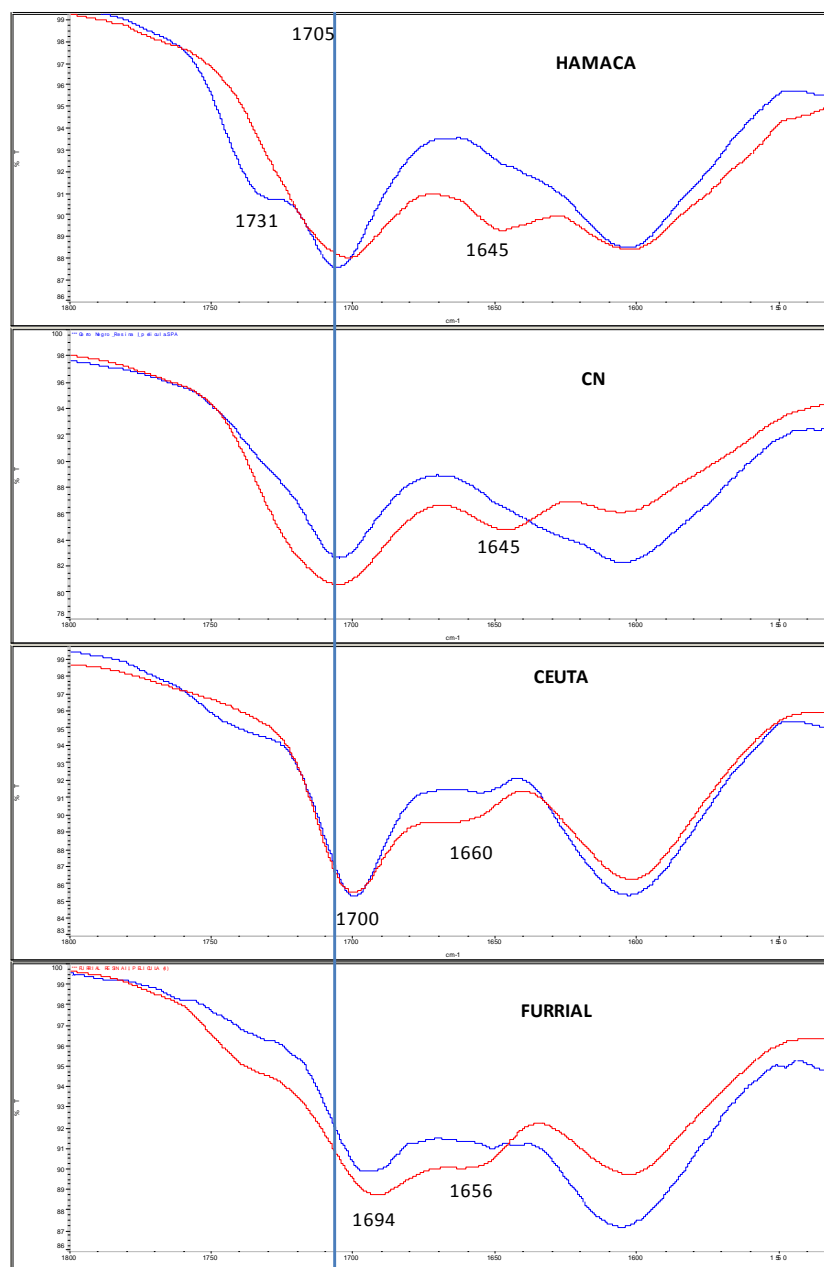


Figura 17. Ampliación de la zona desde 1800 hasta 1540 cm⁻¹ de los espectros de IR de las resinas, siendo las líneas azules las correspondientes a las señales de las resinas tipo I y las líneas rojas las correspondientes a las señales de las resinas tipo II.

Al comparar los espectros de las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo, se encontró que:

1. En el caso de las resinas obtenidas del crudo Hamaca, los espectros muestran que ambas resinas presentan una señal centrada a 1705 cm^{-1} . Para la resina tipo I se observó una señal adicional a 1731 cm^{-1} y para la resina tipo II una a 1645 cm^{-1} .
2. Para las resinas provenientes del crudo Cerro Negro, en ambos casos se encuentra una señal centrada a 1705 cm^{-1} y una señal adicional a 1645 cm^{-1} para la resina tipo II.
3. Para las resinas provenientes de los crudos Furrial y Ceuta, se encontró que la señal más intensa aparece a 1694 y 1700 cm^{-1} , respectivamente. En ambos casos, al igual que para los crudos Cerro Negro y Hamaca, se observó una señal adicional a aproximadamente 1660 cm^{-1} .

Las señales centradas entre $1694\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$ sugieren la presencia de grupos ácidos ($-\text{COOH}$) y/o cetonas conjugadas, la señal a 1731 cm^{-1} la presencia de posibles grupos ésteres ($-\text{COOR}$) y las señales ubicadas entre $1645\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ a grupos amidas ($-\text{RCON}-$). En resumen, los espectros de las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo muestran señales a las mismas frecuencias de vibración. En todos los casos, se observa la aparición de una señal adicional en las resinas tipo II, entre $1650\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$, la cual muy probablemente esté asociada a grupos amidas.

Si bien esta técnica no permite hacer una asignación inequívoca, el desplazamiento observado de las señales de 1705 cm^{-1} (para las resinas provenientes de crudos estables) a 1695 cm^{-1} (para las resinas asociadas a crudos inestables), indica que los grupos $\text{C}=\text{O}$ a 1695 cm^{-1} corresponden a estructuras moleculares más conjugadas que los $\text{C}=\text{O}$ a 1705 cm^{-1} , y/o a la presencia de grupos funcionales diferentes. A fin de poder definir a qué se deben estas diferencias, se

decidió hacer un estudio detallado mediante la técnica de RMN de ^{13}C de la región comprendida entre 170-210 ppm.

En la Figura 18 se presenta una ampliación de la región del espectro de RMN de ^{13}C comprendida entre 170 y 210 ppm de las resinas tipo II de los crudos en estudio. Al comparar las señales de los grupos carbonilo en los espectros de ^{13}C se observa que en el caso de las resinas provenientes de los crudos estables, Cerro Negro y Hamaca, las señales aparecen entre 182 -177 ppm, las cuales corresponden a grupos carbonilos de ácidos carboxílicos. Por el contrario, en las resinas de crudos inestables, Furrial y Ceuta, las señales aparecen entre 190 y 200 ppm, los cuales corresponden a grupos carbonilos asociados a cetonas conjugadas.

En los últimos años, a través de diversas investigaciones ^{[7],[18]}, se ha demostrado que la capacidad estabilizante de especies, con grupos ácidos, sobre la floculación de asfaltenos, es mucho mayor que la de aquellas que no los poseen. Este hecho se justifica mediante la formación de interacciones tipo puente de hidrógeno entre los grupos ácidos (-COOH) y los grupos potencialmente básicos de los asfaltenos (RCON-, RNHR'-, RNR'R'').

Recientemente, Medina ^[19], al hacer una comparación del efecto estabilizante de las resinas de los crudos Cerro Negro (estable) y Furrial (inestable) sobre la floculación de los asfaltenos del crudo Furrial en solución, encontró que ambas resinas del crudo Cerro Negro presentan mayor efecto estabilizante que las resinas del crudo Furrial, sobre sus respectivos asfaltenos y sobre los asfaltenos de Furrial, ya que requieren de mayores volúmenes de agente precipitante para inducir la floculación de los asfaltenos. Tomando en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, esto probablemente se deba a que las resinas del crudo Cerro Negro, poseen grupos como ácidos carboxílicos que no se encuentran

en las del crudo Furrial, que les confieren mayor capacidad para interactuar con las moléculas de asfaltenos, inhibiendo su agregación.

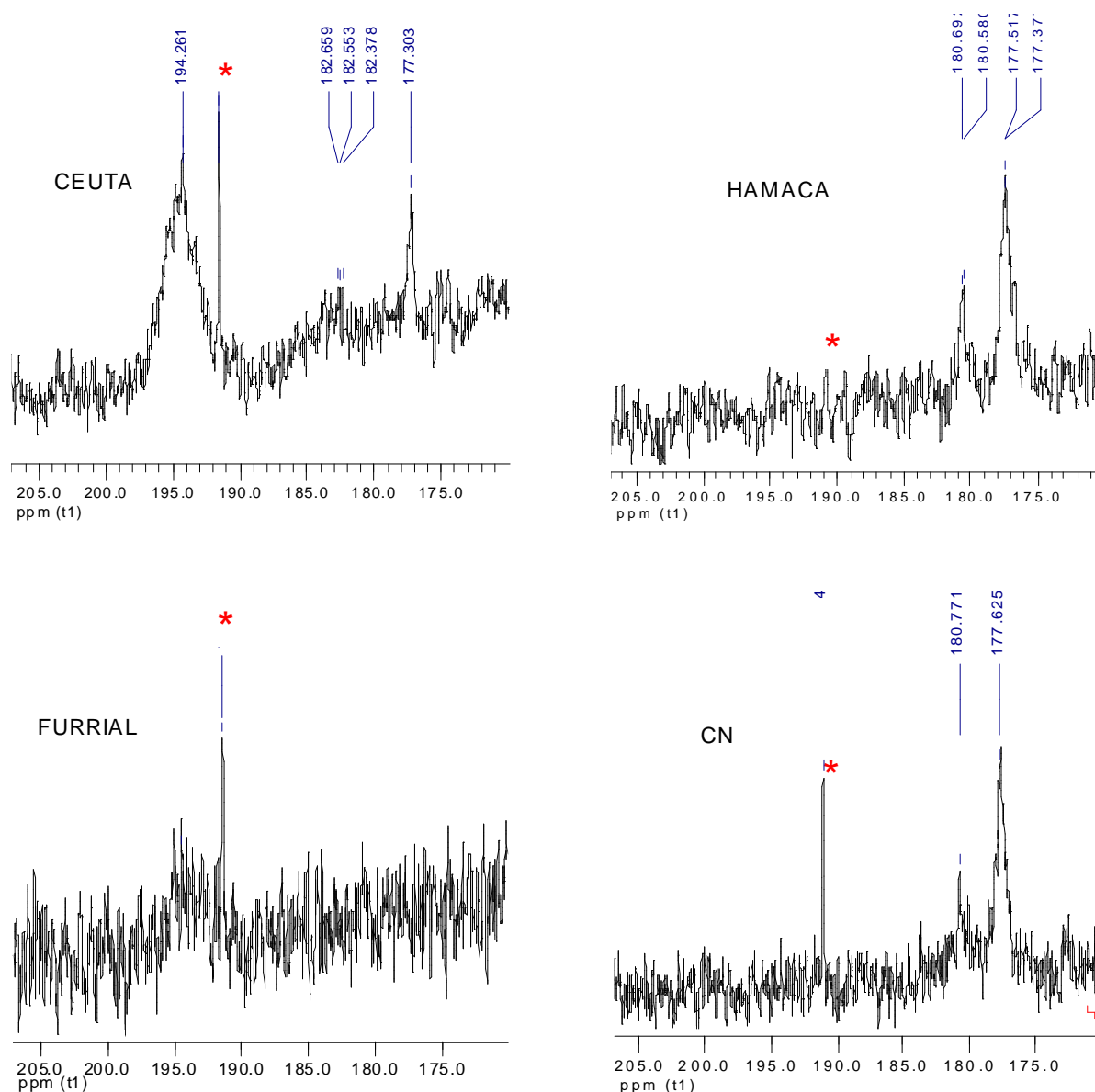


Figura 18. Espectros de RMN de ^{13}C de las resinas tipo II provenientes de los crudos Ceuta, Furrial, Hamaca y Cerro Negro (CN). Ampliación de la región 210-170 ppm. (* Señal asociada al AcAcCr(III)).

5.3.4. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

El análisis de espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de productos de petróleo es un procedimiento complejo y tedioso. La razón es que tales muestras contienen una gran variedad de compuestos con estructuras químicas similares y por lo tanto espectros de RMN similares. La consecuencia directa de esto es que los espectros presentan señales ensanchadas poco resueltas, impidiendo en muchos casos una asignación detallada del espectro. El problema es aún mayor en el caso de la RMN de ^1H , debido a que el rango espectral es pequeño, en nuestro caso de aproximadamente 12 ppm. Por lo contrario, a pesar que los espectros de ^{13}C también son altamente complejos, el grado de superposición es mucho menor que el caso de protones (220 ppm), por lo que este estudio se basará principalmente en parámetros estructurales promedios obtenidos a partir los espectros de ^{13}C . Los espectros de protones serán mostrados a manera de referencia.

La Figura 19 muestra un espectro RMN de ^1H típico de las resinas analizadas. Estos pueden ser divididos en cuatro zonas; la zona donde absorben los hidrógenos aromáticos (6-10 ppm) y las zonas donde absorben los hidrógenos alfa (2,2 – 4,6 ppm), beta (1,1 – 2,2 ppm) y gamma (0,1 – 1,1 ppm) a un anillo aromático. El resto de los espectros de RMN de ^1H se encuentran en la sección 10.2 del Anexo.

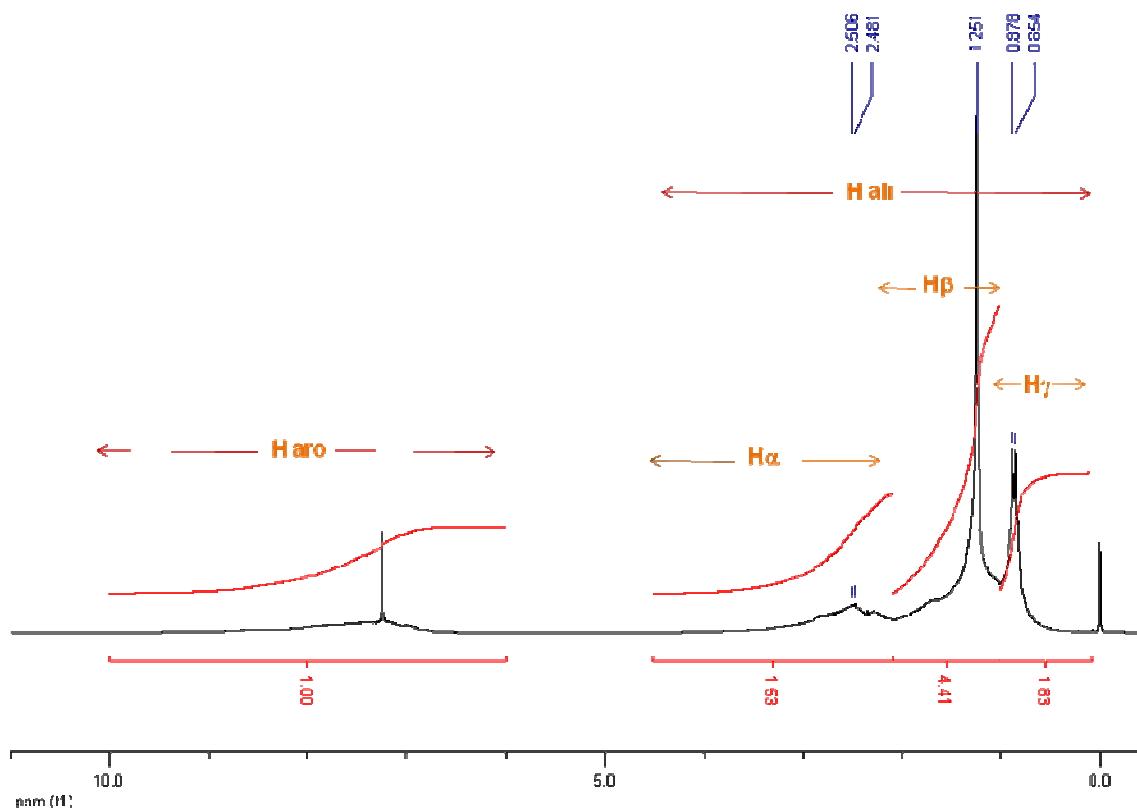


Figura 19. Espectro de RMN ^1H de la resina tipo I del crudo Furrial.

En la tabla 8 se muestran los resultados de los porcentajes de los hidrógenos descritos anteriormente para cada resina determinados a través de la normalización de las áreas, y adicionalmente el número de átomos de hidrógenos de cada uno de ellos, calculados a partir del número de átomos de hidrógenos totales determinados por análisis elemental. Cabe destacar que la zona donde absorben los hidrógenos aromáticos coincide con la zona donde absorbe el solvente utilizado (CDCl_3), por lo que las señales se superponen y al integrar dicha área se arrastra un pequeño error.

Tabla 8. Porcentajes y números de átomos de hidrógenos aromáticos, alifáticos, alfa (α), beta (β) y gamma (γ) a un anillo aromático de cada resina, calculados a partir de los espectros de RMN de ^1H .

	Furrial		Ceuta		Cerro Negro		Hamaca	
	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II
% Haro	11,40	7,09	8,74	7,74	8,72	5,83	8,13	5,46
% Hali	88,60	92,91	91,26	92,25	91,28	94,17	91,87	94,54
% H α	17,45	14,82	12,59	15,03	17,79	16,16	16,02	15,90
% H β	50,29	54,47	57,17	56,24	51,00	54,90	50,71	56,23
% H γ	20,87	23,62	21,50	20,99	22,49	23,10	24,15	22,40
Haro*	4,25	3,12	3,94	4,15	5,07	4,32	4,07	3,27
Hali*	33,05	40,90	41,19	49,41	53,02	69,74	45,97	56,54
H α *	6,51	6,52	5,68	8,05	10,33	11,97	8,02	9,51
H β *	18,76	23,98	25,80	30,12	29,63	40,66	25,38	33,63
H γ *	7,79	10,40	9,70	11,24	13,06	17,11	12,08	13,40

*Valores calculados a partir del porcentaje total de hidrógeno de cada muestra.

Como se puede observar en la tabla 8, todas las muestras presentan mayor cantidad de hidrógenos alifáticos que de hidrógenos aromáticos, es decir que en todas ellas la mayoría de los hidrógenos se encuentran formando parte de cadenas alquílicas y/o anillos nafténicos. Al comparar los valores en la tabla anterior, entre las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo, se observa que las tipo II poseen mayor cantidad de hidrógenos alifáticos. Esto puede estar asociado a un incremento en el grado de condensación y/o incremento del número de sustituyentes alquílicos y/o nafténicos.

A partir del análisis espectroscópico realizado por IR y por RMN de ^1H se destaca principalmente la gran similitud estructural entre las muestras analizadas, por lo que se espera de sus espectros de RMN de ^{13}C también resulten similares

entre sí. En las figuras 20 y 21 se muestran los espectros de RMN de ^{13}C típicos de dos de las resinas de los crudos estudiados, los cuales corresponden, respectivamente, a la resina tipo II del crudo Ceuta (inestable) y a la resina tipo I del crudo Cerro Negro (estable). Los demás espectros de RMN de ^{13}C se encuentran en la sección 10.3 del Anexo.

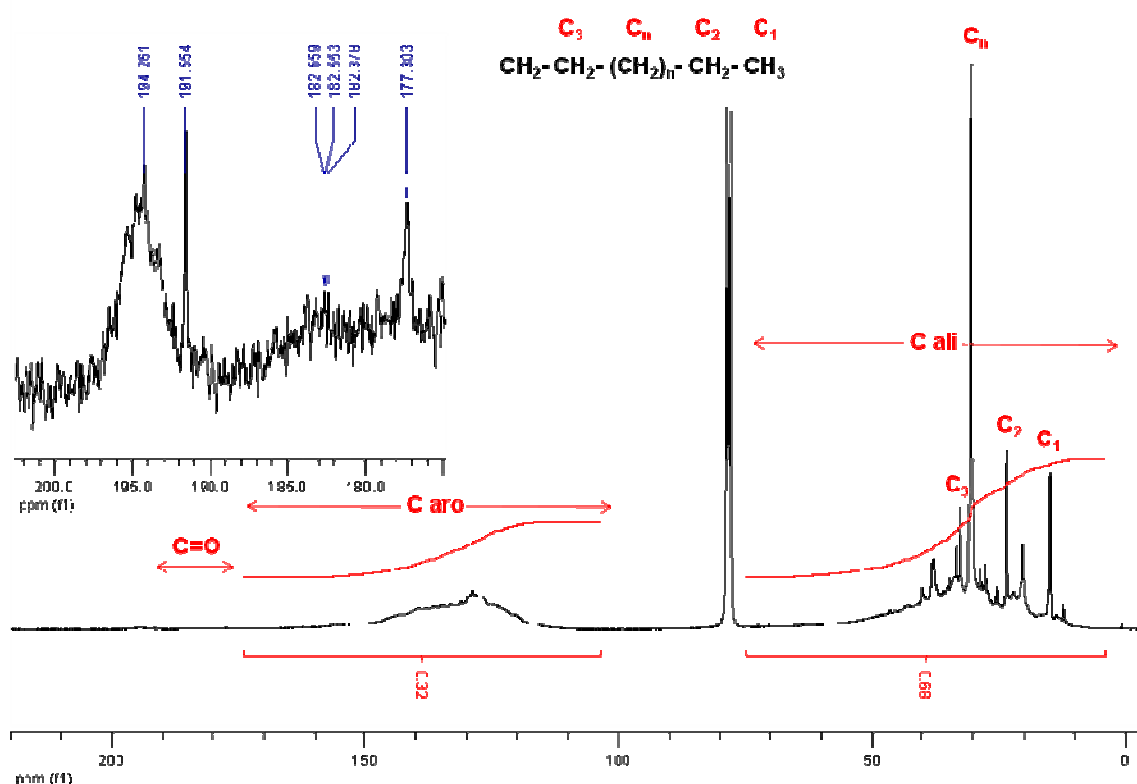


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Ceuta con ampliación entre 220 y 180 ppm.

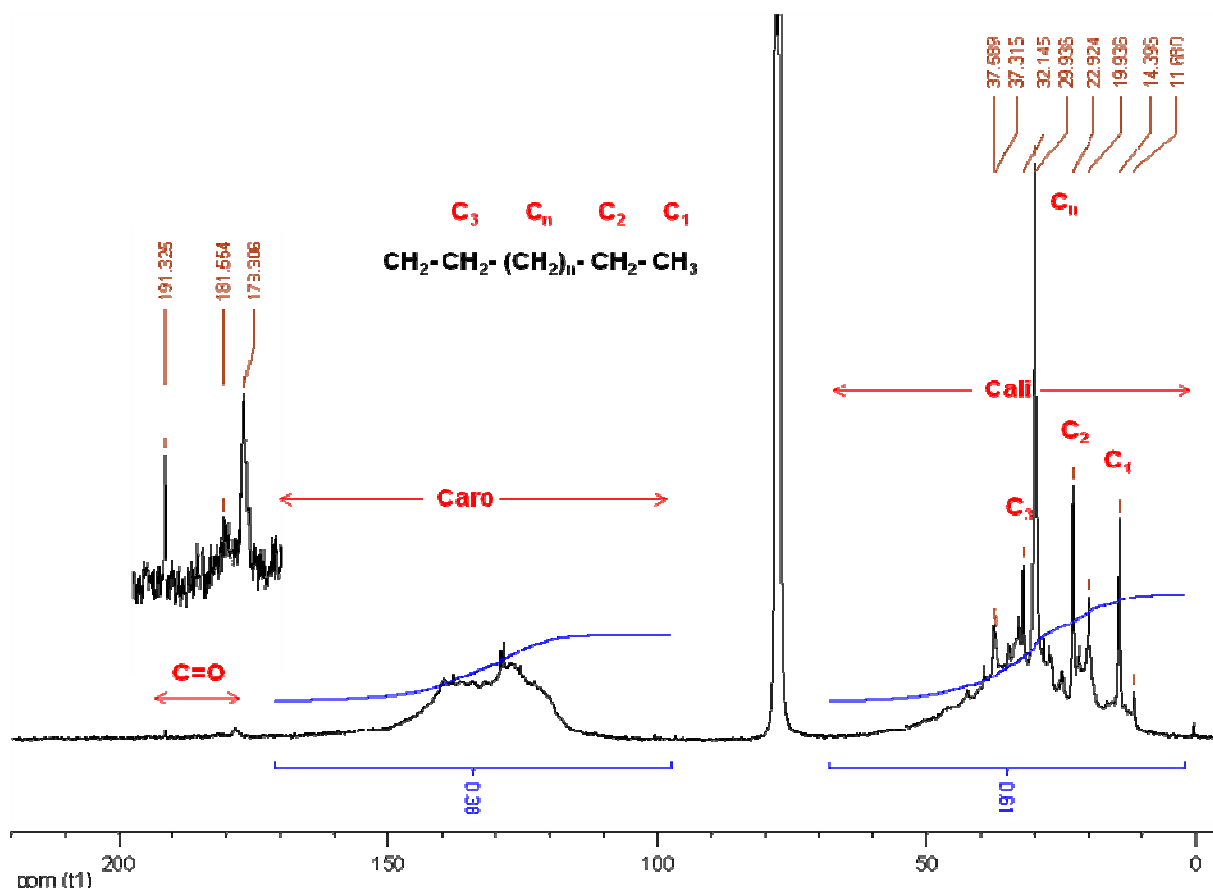


Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Cerro Negro con ampliación entre 220 y 180 ppm.

Debido a la complejidad de los espectros y a fin de facilitar su estudio, éstos fueron divididos en tres zonas que resultan las más representativas de la estructura en carbonos. Esta zonas son: señales entre 10 y 55 ppm, en la cual absorben los carbonos alifáticos, la comprendida entre 115 y 155 ppm, que se corresponde a los carbonos aromáticos, y la zona entre 176 y 195 ppm que es donde absorben los carbonos carbonílicos.

Desde el punto de vista cualitativo, los espectros de resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo, presentan características muy parecidas salvo por la intensidad de las

señales asociadas a los carbonos alifáticos C_n y C_1 que se muestran en las figuras 20 y 21. En las resinas tipo I se observa que la relación C_n/C_1 de los carbonos de cadenas alquílicas es menor que en las resinas tipo II, es decir que cualitativamente se puede apreciar que las resinas tipo II presentan cadenas alquílicas más largas que las resinas tipo I en todas las muestras evaluadas. Dichas observaciones se pueden apreciar al comparar los espectros de RMN de ^{13}C de resinas de un mismo crudo que se muestran en el Anexo 10.3.

5.3.5. Cálculo de parámetros moleculares promedio a través de RMN de ^{13}C .

Para el análisis cuantitativo de los espectros de RMN de ^{13}C , en la tabla 9 se definen los intervalos de integración reportados en la literatura ^{[20],[21]}, en los que fueron divididas las tres zonas características antes mencionadas, a fin de identificar la cantidad y los tipos de carbonos alifáticos y aromáticos presentes en las moléculas de resinas. Los porcentajes de los grupos CH_n descritos en la tabla 9, así como los números de átomos de carbono discriminados en cada uno de ellos para cada resina, se muestran en las tablas 10 y 11 respectivamente. Cabe destacar que los valores mostrados en la tabla 11 se calcularon a partir de los porcentajes mostrados en la tabla 10, y los números de carbonos totales de cada resina obtenidos a partir del análisis elemental.

Tabla 9. Asignación detallada de los espectros de RMN de ^{13}C de las resinas.

Tipo de Carbono	δ (ppm)	Notación	Asignación
Alifáticos	10,0-55,0	C _{ali}	Carbonos alifáticos.
	10,0-18,6	CH ₃	Grupos metilos terminales en cadenas alifáticas.
	18,6-23,0	CH _{3n}	Grupos metilos en ramificaciones α a un anillo aromático o nafténico. Grupos metilos en isoparafinas terminales.
	23,0-32,5	CH ₂	Grupos metilenos de cadenas alquílicas. Grupos metilenos de anillos nafténicos.
	32,5-42,7	CH CH _{2n}	Grupos metinos en cadenas alquílicas. Grupos metilenos de ramificaciones en posición α o β de un anillo aromático o en posición α de un anillo nafténico.
	42,7-55,0	CH _n	Grupos metinos de anillos nafténicos.
	Aromáticos	115-155,0	C _{aro}
115,0-129,3		CH _{aro}	Carbonos aromáticos protonados.
129,3-137,1		C _{qp}	Carbonos aromáticos cuaternarios puente.
137,1-155,0		C _{qs}	Carbonos aromáticos cuaternarios sustituidos.
155,0-160,0		C _{qsh}	Carbonos aromáticos cuaternarios sustituidos heteroátomos (fenoles).
176,0-195,0		C=O	Grupos carbonilos de cetonas conjugadas, amidas, ácidos carboxílicos y ésteres.

Tabla 10. Porcentajes relativos de los grupos CH_n presentes en las resinas, calculados a partir de los espectros de RMN de ¹³C.

Asignación	Furrial		Ceuta		Cerro Negro		Hamaca	
	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II
CH ₃	6,67	7,67	6,59	6,55	7,16	7,54	7,03	5,63
CH _{3n}	6,99	7,37	6,76	6,64	6,95	7,00	7,29	6,05
CH ₂	24,94	29,78	30,55	29,36	24,60	30,14	26,30	28,24
CH, CH _{2n}	13,21	15,27	13,91	15,91	14,94	17,46	17,45	18,47
CH _n	6,48	7,67	5,68	8,51	6,95	8,87	8,68	10,62
C_{alif}	58,29	67,77	63,49	66,98	60,60	71,01	66,75	69,00
CH _{aro}	18,72	11,67	16,24	13,87	16,33	11,08	14,58	14,12
C _{qp}	10,69	7,60	9,26	8,60	9,94	7,09	8,59	7,75
C _{qs}	9,78	9,21	8,80	8,85	10,56	8,60	8,59	7,64
C _{qsh}	1,55	2,23	1,42	1,19	1,39	1,24	0,87	0,74
C=O	0,97	1,53	0,80	0,51	1,18	0,98	0,61	0,74
C_{aro}	40,74	30,70	35,72	32,51	38,22	28,01	32,64	30,25

Tabla 11. Número de carbonos discriminados en grupos CH_n.

Asignación	Furrial		Ceuta		Cerro Negro		Hamaca	
	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II
CH ₃	1,87	2,29	2,11	2,48	3,05	3,84	2,39	2,37
CH _{3n}	1,96	2,20	2,16	2,51	2,96	3,57	2,48	2,55
CH ₂	6,97	8,89	9,78	11,09	10,49	15,38	8,96	11,88
CH, CH _{2n}	3,69	4,56	4,46	6,01	6,37	8,91	5,94	7,77
CH _n	1,81	2,29	1,82	3,21	2,96	4,52	2,96	4,47
C_{ali}	16,30	20,24	20,34	25,30	25,84	36,22	22,74	29,02
CH _{aro}	5,23	3,48	5,20	5,24	6,96	5,65	4,97	5,94
C _{qp}	2,99	2,27	2,96	3,25	4,24	3,62	2,93	3,26
C _{qs}	2,73	2,75	2,82	3,34	4,50	4,39	2,93	3,21
C _{qsh}	0,43	0,66	0,45	0,45	0,59	0,63	0,30	0,31
C=O	0,27	0,46	0,26	0,19	0,50	0,50	0,21	0,31
C_{aro}	11,39	9,17	11,44	12,28	16,30	14,29	11,12	12,72

Recordando que el objetivo principal de la evaluación de los parámetros que se muestran en la tabla 11 apunta a la comparación de las características estructurales de las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo y entre crudos de diferente

estabilidad, a continuación se enumeran las observaciones más importantes que permiten proponer las siguientes tendencias:

1. La cantidad de carbonos alifáticos presente en las resinas tipo II es mayor que en las resinas tipo I en todos los crudos.
2. La cantidad de grupos metilos (CH_3), metilenos (CH_2) y metinos (CH) presente tanto en cadenas alquílicas como en anillos nafténicos, así como la cantidad de grupos metilos en isoparafinas terminales (CH_{3n}) es mayor en las resinas tipo II que en las resinas tipo I en todos los casos.
3. No se observa ninguna relación en cuanto a la cantidad de átomos de C en los grupos CH_n y la estabilidad de los crudos de procedencia de las resinas.

A partir de las observaciones anteriores es posible establecer que la cantidad, longitud y ramificaciones de las cadenas alquílicas presentes en las resinas tipo II de los cuatro crudos estudiados, es mayor que en las resinas tipo I.

De los valores presentados en la tabla 11 es posible obtener ciertos parámetros moleculares importantes para la determinación de estructuras promedio de muestras complejas de hidrocarburos. En la tabla 12 se presentan las ecuaciones y descripción de los parámetros moleculares promedio reportados en la literatura ^[21], y en la tabla 13 los resultados encontrados para las ocho muestras de resinas estudiadas.

Tabla 12. Ecuaciones y descripción de los parámetros moleculares promedio calculados para cada resina.

Notación	Ecuación	Descripción
Ct	$C_{\text{ali}}+C_{\text{aro}}$	Número total de carbonos.
Rs	C_{qs}	Número de sustituyentes alquílicos por molécula promedio.
n(13C)	$C_{\text{ali}}/C_{\text{qs}}$	Número promedio de átomos de carbono por sustituyente alquílico.
f	$12C_{\text{ali}}/(3\text{CH}_3+2\text{CH}_2+\text{CH})$	Relación C/H en sustituyentes alquílicos.
r	$n (1 -6/f)+ 0.5$	Número de anillos nafténicos por sustituyente alquílico
Rn	$r C_{\text{qs}}$	Número de anillos nafténicos por molécula promedio.
Ca	C_{aro}	Número de carbonos aromáticos por molécula promedio.
Fa	$C_{\text{aro}} / C_{\text{t}}$	Factor de aromaticidad.
Ra	$0.25 (C_{\text{aro}}-1)$	Número de anillos aromáticos por molécula promedio.
Canp	$\text{CH}_{\text{aro}}+C_{\text{qs}}$	Número de átomos de carbono en anillos aromáticos no-puente por molécula promedio.
σ (13C)	$C_{\text{qs}}/(C_{\text{aro}} - C_{\text{qp}})$	Grado de sustitución de carbonos aromáticos.

Tabla 13. Valores de parámetros moleculares promedio para cada muestra de resina.

Notación	Furrial		Ceuta		Cerro Negro		Hamaca	
	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II	Resina I	Resina II
Ct	27,96	29,87	32,03	37,77	42,64	51,01	34,06	42,06
Rs	2,73	2,75	2,82	3,34	4,50	4,39	2,93	3,21
n (13C)	5,96	7,36	7,21	7,57	5,74	8,26	7,77	9,03
F	5,92	5,94	5,93	6,15	5,85	6,24	5,94	6,17
R	0,43	0,44	0,42	0,65	0,37	0,72	0,44	0,66
Rn	4,23	3,24	4,45	5,95	6,05	6,70	5,90	9,73
Ca	11,39	9,17	11,44	12,28	16,30	14,29	11,12	12,73
Fa	0,41	0,31	0,36	0,33	0,38	0,28	0,33	0,30
Ra	2,60	2,04	2,61	2,82	3,82	3,32	2,53	2,93
Canp	7,97	6,23	8,02	8,58	11,47	10,04	7,89	9,15
σ^{13C}	1,22	2,26	1,26	1,68	1,65	2,16	1,43	1,20

Al evaluar los parámetros mostrados en la tabla 13, no se encuentran diferencias entre las resinas de crudos de diferente estabilidad. Sin embargo, es posible establecer ciertas diferencias entre las características estructurales de las resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo, las cuales se numeran a continuación:

1. El número de sustituyentes alquílicos por molécula promedio (Rs) es mayor en las resinas II que en las resinas tipo I.
2. El número promedio de átomos de carbono por sustituyente alquílico (n13C) siempre es mayor en las resinas tipo II.
3. El número de anillos nafténicos por sustituyente alquílico (r) es menor en las resinas tipo I que en las resinas tipo II.
4. En las resinas tipo I hay menor cantidad de anillos nafténicos por molécula promedio (Rn) que en las resinas tipo II.
5. Las resinas tipo I de todos los crudos son más aromáticas (fa) que las resinas tipo II.

6. No se encontró una tendencia en cuanto al número de anillos aromáticos (Ra) y de átomos de carbono en anillos aromáticos no puente por molécula promedio (C_{anp}), entre resinas de un mismo crudo.
7. El grado de sustitución de los anillos aromáticos (σ (¹³C)) es mayor en las resinas tipo II que en las resinas tipo I para todos los crudos evaluados excepto el crudo Hamaca.

Mediante las observaciones anteriores, es posible establecer que las moléculas de resinas tipo II en todos los crudos poseen estructuras menos aromáticas que las correspondientes resinas I, que no sólo presentan mayor cantidad de sustituyentes alquílicos y nafténicos, sino que además presentan cadenas alquílicas más largas que las correspondientes moléculas de resinas tipo I.

Habiendo realizado dicha diferenciación entre las características estructurales de las resinas tipo I y tipo II de los crudos Furrial, Ceuta, Cerro Negro y Hamaca, es posible justificar su comportamiento dentro de la matriz del crudo asumiendo que las resinas tipo I, por ser más pequeñas y presentar estructuras más aromáticas y menos sustituidas, son capaces de establecer interacciones más efectivas con los asfaltenos, penetrando en sus microporos, lo cual justifica que coprecipiten con los mismos, al tratar al crudo con un exceso de n-heptano, siendo posiblemente menos solubles en la matriz del crudo que las resinas II.

Por otra parte, las resinas tipo II al ser moléculas más grandes, presentar estructuras menos aromáticas con presencia de mayor cantidad de sustituyentes alquílicos y esqueletos más largos, tienden a establecer interacciones más eficientes con la matriz del crudo cuando éste es tratado con altos volúmenes de parafina de bajo peso molecular. Esta característica estructural común en las resinas tipo II las convierte tentativamente en dispersantes de las partículas asfálticas, ya que la longitud y cantidad de cadenas alquílicas representan un impedimento estérico para

el acercamiento de otras partículas de asfaltenos una vez que éstas logran ubicarse en la periferia de las partículas coloidales de asfaltenos, inhibiendo así su agregación y posterior precipitación. También es posible asumir el hecho que las resinas tipo II, al poseer mayor cantidad de sustituyentes alquílicos y nafténicos, presentan mayor capacidad para establecer interacciones efectivas con las demás moléculas presentes en la matriz del crudo, lo cual justifica que permanezcan en la solución formando parte de los maltenos cuando ocurre la precipitación de los asfaltenos.

Al hacer una correlación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo con los obtenidos por Navarro y col. en el año 2004, se puede observar que se obtuvieron resultados similares en cuanto al contenido de heteroátomos, aromaticidad, y el grado de condensación y sustitución de los anillos aromáticos de las muestras de resinas. En ambos se llegó a la conclusión de que las resinas tipo II son moléculas menos aromáticas, más sustituidas, y con mayor cantidad de centros polares que las resinas tipo I. Sin embargo, la diferencia entre ambos trabajos radica en que en el presente, se pudo establecer diferencias entre las resinas provenientes de crudos de diferente procedencia, que permiten justificar la estabilidad de sus asfaltenos.

La presencia de ácidos carboxílicos en las resinas de los crudos estables Cerro Negro y Hamaca es probablemente la razón por la cual éstos presentan menos problemas de precipitación de asfaltenos que los crudos Furrial y Ceuta, ya que las interacciones tipo puente de hidrógeno que se forman entre los grupos carboxilos de dichas resinas con los grupos básicos de los asfaltenos, representan interacciones difíciles de romper cuando se modifica alguno de los parámetros que gobiernan la agregación y posterior precipitación de los asfaltenos. Este hallazgo representa el principal aporte del presente trabajo de investigación, ya que además de ser el primero que se realiza para crudos venezolanos, permitió establecer claras diferencias entre las características estructurales de las resinas provenientes de

crudos de diferente estabilidad, evidenciando que existe una íntima relación entre dichas características con la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

6.- CONCLUSIONES

- Las resinas tipo II de todos los crudos estudiados presentan mayor masa molar promedio que las resinas tipo I, con valores entre (452 ± 40) y (755 ± 65) g/mol para las resinas tipo II y (394 ± 32) y (624 ± 55) g/mol para las resinas tipo I.
- No se encontraron diferencias en cuanto al contenido de N entre las muestras de resinas tipo I y tipo II de un mismo crudo, a excepción del crudo Hamaca que presentó un incremento del 30% en la resina tipo II.
- Las resinas tipo II, de todos los crudos estudiados, presentan mayor contenido de O y S que las tipo I, con excepción de las resinas del crudo Cerro Negro que no presentaron diferencias en el contenido de S. Esto sugiere que las resinas tipo II presentan mayor cantidad de centros polares que las resinas tipo I.
- A través de la información extraída de los espectros de IR y RMN de ^{13}C , se puede concluir que las señales de los grupos carbonilo de resinas de un mismo crudo difieren en la aparición de una nueva señal asociada a probables amidas en las resinas tipo II.
- Las resinas de los crudos estables Cerro Negro y Hamaca presentan señales asociadas a grupos carbonilo de ácidos carboxílicos, mientras que las resinas de los crudos inestables Furrial y Ceuta presentan señales que se asocian a cetonas conjugadas.
- Mediante la información suministrada por los estudios de caracterización molecular descritos en el texto, se presume que la razón por la cual las resinas tipo I coprecipitan con los asfaltenos, es que al ser más pequeñas y más aromáticas que las resinas tipo II, éstas presentan mayor capacidad para establecer interacciones con los asfaltenos penetrando en sus microporos.

- En el caso de las resinas tipo II, la información espectroscópica recolectada permite presumir que éstas funcionan como las responsables de la dispersión de las partículas de asfaltenos en la matriz del crudo, ya que la cantidad y longitud de sus sustituyentes alquílicos y/o nafténicos, representan un impedimento estérico entre ellas, inhibiendo su agregación y posterior precipitación.
- Las características estructurales encontradas en este trabajo, permiten afirmar que las resinas tipo II permanecen en los maltenos, al precipitar a los asfaltenos dado que poseen mayor cantidad y longitud de sustituyentes alquílicos y/o nafténicos que las resinas tipo I, lo que las hacen mas soluble en el exceso de n-heptano empleado para la obtención de los asfaltenos del crudo.

7.- RECOMENDACIÓN.

- Idear una metodología experimental para el fraccionamiento de las resinas tipo I y tipo II de crudos de diferente estabilidad, con la finalidad de obtener espectros más sencillos que permitan llegar a características moleculares más específicas para dichas fracciones de crudo.

8.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1.- Mullins O., Sheu E., Hammami A., Masshall A. "Asphaltenes Heavy Oils, and Petroleomics". 2007 Springer Science + Business Media. LLC. 233 Spring Street, New York, Capítulo 23, páginas 617-651.

2.- G. Ali Mansoori. "Principles of Nanotechnology. Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small Systems". University of Illinois at Chicago, USA. Marzo 2005.

3.- Alayon M. "Asfaltenos, Ocurrencia y Floculación" Cuaderno FIRP S369-PP. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela (2004).

4.- Murgich J., Rodríguez J., Aray Y. "Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins". Energy and Fuels. 1996, 10, 68-76.

5.- Acevedo S. "Peso Molecular, Solubilidad y Propiedades Coloidales de los Asfaltenos". Revista de la SOCIEDAD VENEZOLANA DE QUÍMICA, Volumen 24 N° 3, Julio-Septiembre 2001.

6.- Murzakov R., Sabanenkov S. y Syunyaev Z. "Influence of Petroleum Resins on Colloidal Stability of Asphaltene-Containing Disperse Systems". Chemistry and Technology of Fuel and Oils. Volumen 16, N° 10, 674-677. Octubre 1980

7.- León O., Contreras E., Rogel E., Dambakli G., Acevedo S., Carbognani L. y Espidel J. "Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity". Langmuir 2002, 18, 5106-5112.

8.- Delgado J. "Asfaltenos, Composición, Agregados, Precipitación". Cuaderno FIRP S369-A. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela. 2006. Versión N° 1.

9.- Rogel E. "Thermodynamic Modeling of Asphaltene Aggregation". Langmuir 2004, 20, 1003-1012.

10.- Rastegari K., Svrcek W. y Yarranton H. "Kinetics of Asphaltene Flocculation" Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 6861-6870.

11.- Porte G., Zhou H. y Lazzeri V. "Reversible Description of Asphaltene Colloidal Association and Precipitation". Langmuir 2003, 19, 40-47.

12.- Peña D. "Estudio del papel de las resinas como inhibidores de la floculación de asfaltenos". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos. Mayo 2007.

13.- Taher A. Al-Sahhaf, Mohammed A. Fahim y Amal S. Elkilani. "Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, Deasphalted Oil and Surfactants". Fluid Phase Equilibria 194-197 (2002), 1045-1057.

14.- Hsienjen Lian, Jiuun-Ren Lin y Teh Fu Yen. "Peptization Studies of Asphaltene and Solubility parameter Spectra". Fuel 1994, Volumen 73, N° 3, 423-427.

15.- Ranaudo M. A. "Estudio de agregación de asfaltenos, participación de las resinas en el estado coloidal" Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos. Junio 2006.

16.- Carnahan N. "Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils". Energy and Fuels 1999, 13, 309-314.

17.- Navarro L. "Separation and Characterization of Resins and Asphaltenes from Castilla Crude Oil. Evaluation of its Molecular Interaction". Ciencia, Tecnología y Futuro 2004, 2, (5), 53-68.

18.- Marcano F. "Efecto de ácidos grasos como modificadores de floculación de Asfaltenos provenientes de crudos venezolanos". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, Mayo 2007.

19.- Medina E. "Estudio del efecto de resinas I y II como estabilizantes de asfaltenos en solución". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Fisicoquímica de Hidrocarburos, Octubre 2009.

20.- Netzel. D. A. 1987. Quantitation of carbon types using DEPT/QUAT NMR puls sequences: Application to fósil-fuel-derived oils. Anal. Chem., 59:1775-1779.

21.- Altgelt K., Boduszynski M., "Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions". Chevron Research and Technology Company Richmond, California. 1994.

9.- APENDICE

9.1.- Ecuaciones involucradas en las propagaciones de errores.

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

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

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

9.2.- Obtención de muestras.

Tabla 14. Datos involucrados en la determinación del porcentaje peso/peso de saturados, aromáticos, resinas tipo I, resinas tipo II y asfaltenos, y relación resinas tipo I/ asfaltenos y resinas tipo II/asfaltenos en cada crudo.

Crudo	Masa Crudo ($\pm 0,0001$) ^a	Masa Saturados ($\pm 0,001$) ^b	Masa Aromáticos ($\pm 0,001$) ^b	Masa Resinas tipo I ($\pm 0,0001$) ^a	Masa Resinas tipo II ($\pm 0,001$) ^b	Masa Asfaltenos ($\pm 0,0001$) ^a
Furrial	96,9705	67,147	10,666	1,4473	12,606	5,1044
Ceuta	100,4779	77,729	7,907	0,7569	12,127	1,9572
Cerro Negro	107,0900	37,766	32,578	1,0220	24,525	10,3099
Hamaca	141,7409	68,163	33,248	5,1162	15,940	19,2738

^a Error de la pesada en balanza analítica.

^b Error calculado por propagación.

9.2.- Osmometría de Presión de Vapor.

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

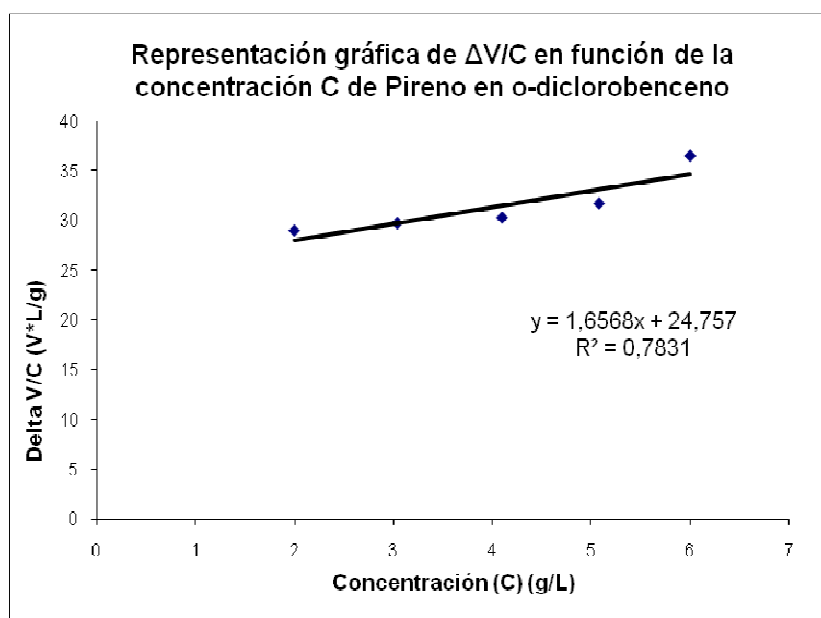


Figura 1. Curva de calibración con Pireno.

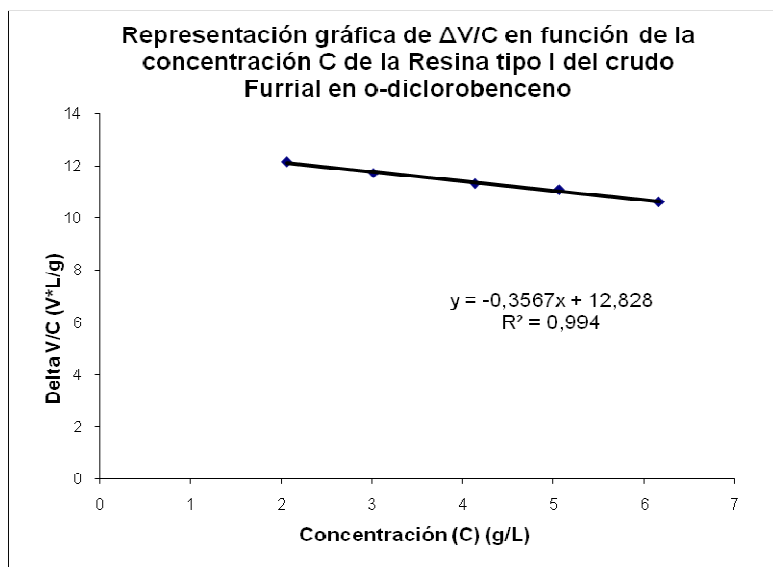


Figura 2. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Furrial en o-diclorobenceno.

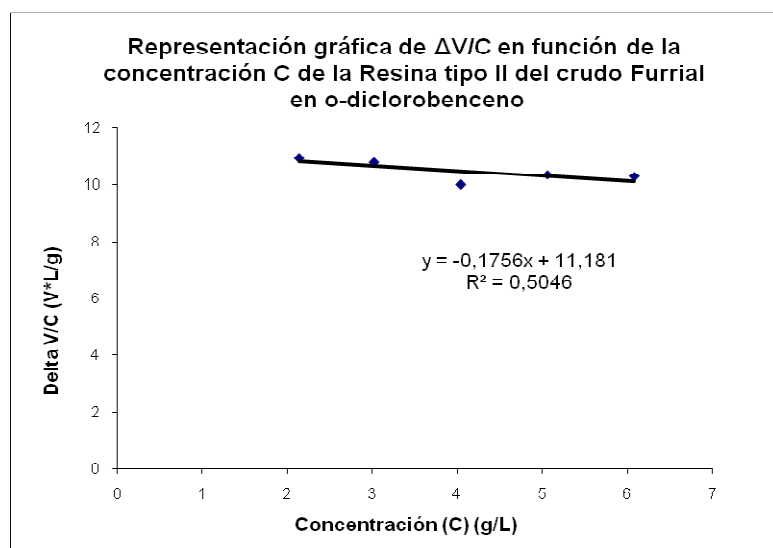


Figura 3. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Furrial en o-diclorobenceno.

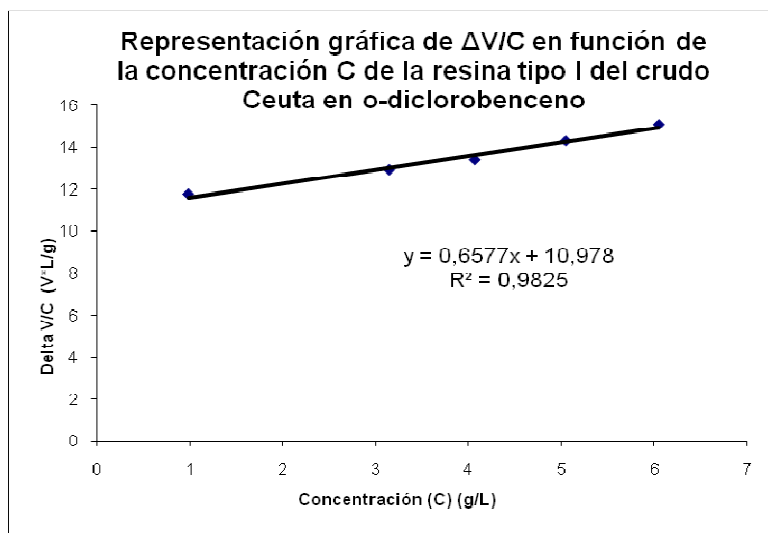


Figura 4. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.

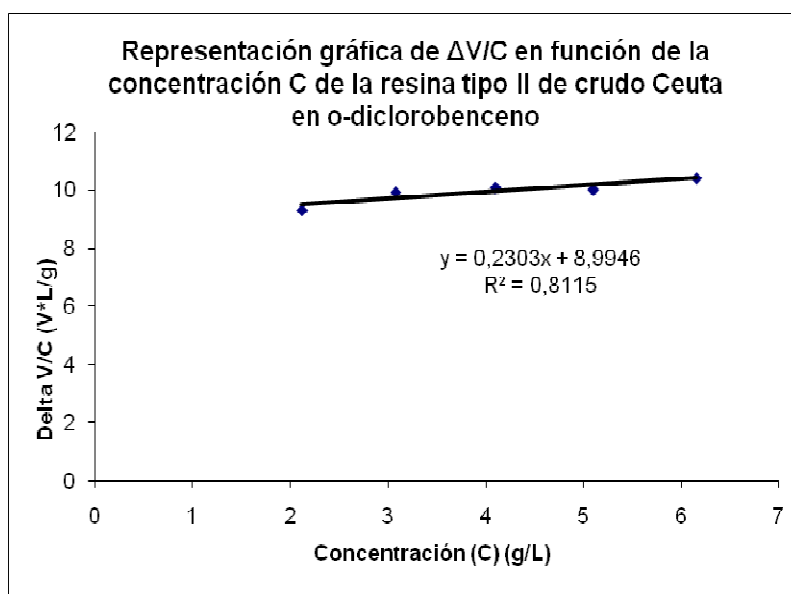


Figura 5. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Ceuta en o-diclorobenceno.

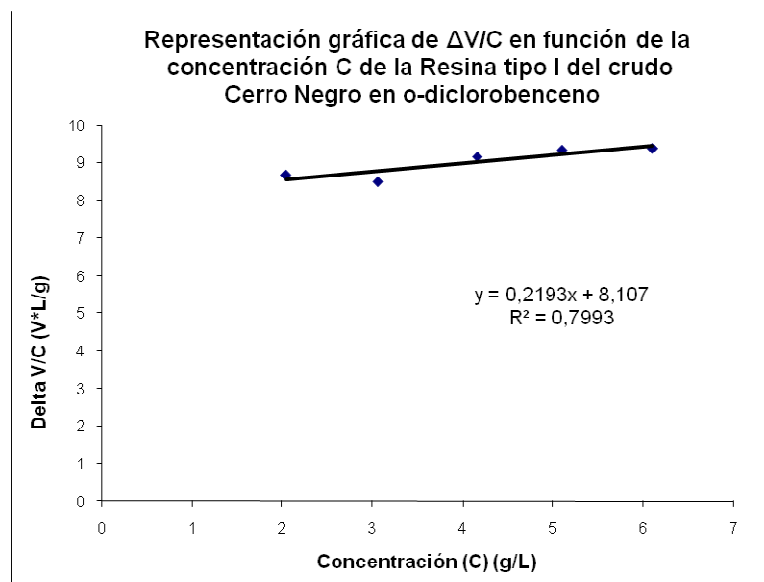


Figura 6. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.

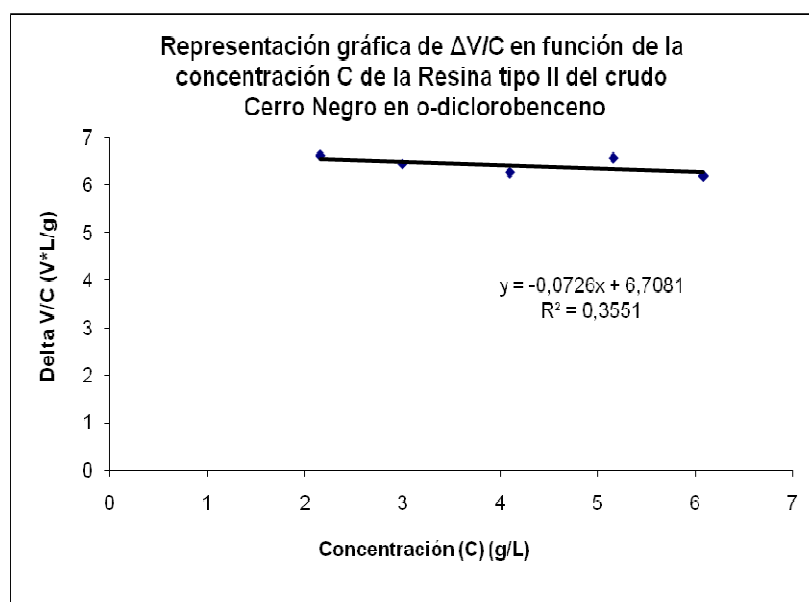


Figura 7. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Cerro Negro en o-diclorobenceno.

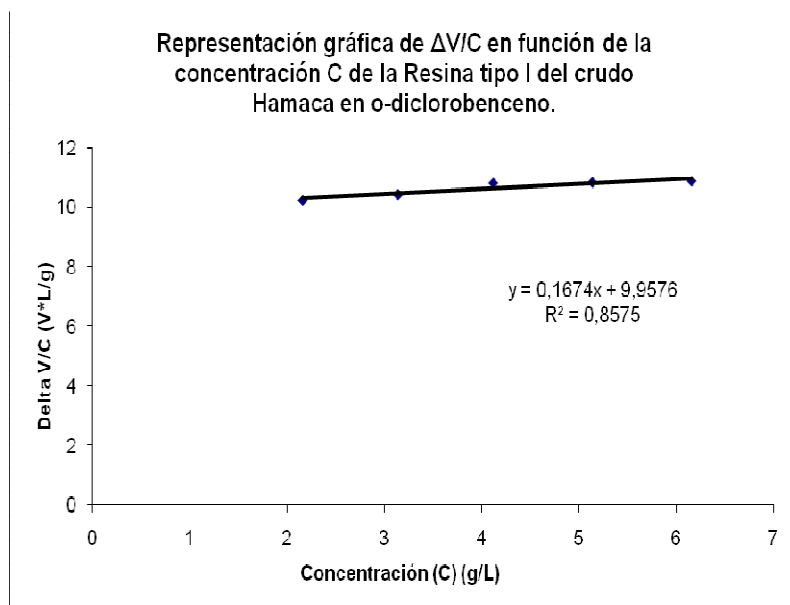


Figura 8. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo I del crudo Hamaca en o-diclorobenceno.

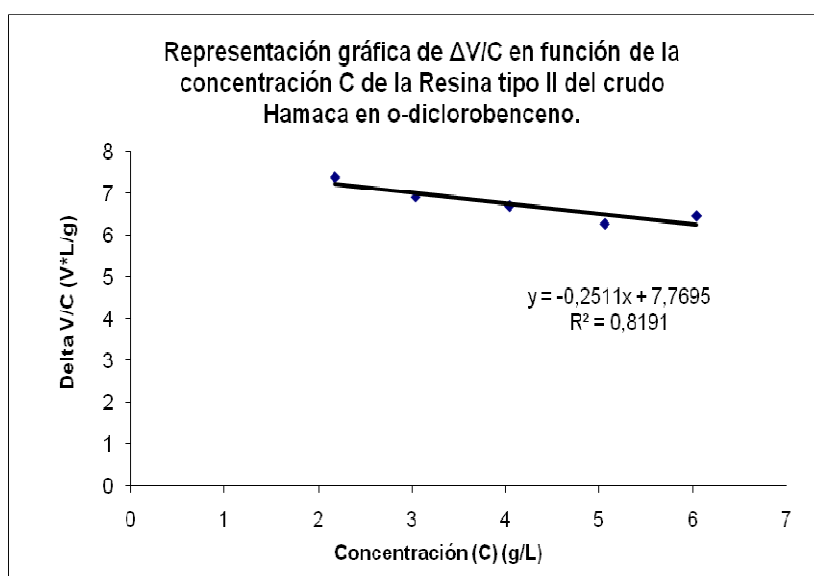


Figura 9. Gráfica de $\Delta V/C$ en función de la concentración C de la resina tipo II del crudo Hamaca en o-diclorobenceno.

9.4.- Análisis Elemental de C, N, H, S y O.

Ecuación mediante la cual se hicieron las conversiones de porcentajes a números de átomos de cada elemento en las diferentes muestras de resina:

$$n_{\text{ELEMENTO}} = \frac{\%_{\text{ELEMENTO}} \times 10^{-2} \times M_{\text{RESINA}}}{M_{\text{ELEMENTO}}}$$

Donde, n_{ELEMENTO} : número de átomos del elemento.

$\%_{\text{ELEMENTO}}$: porcentaje del elemento obtenido a partir del análisis elemental.

M_{RESINA} : masa molar de la resina calculada por VPO.

M_{ELEMENTO} : masa atómica del elemento.

10.- ANEXOS

10.1.- Espectros de Infrarrojo

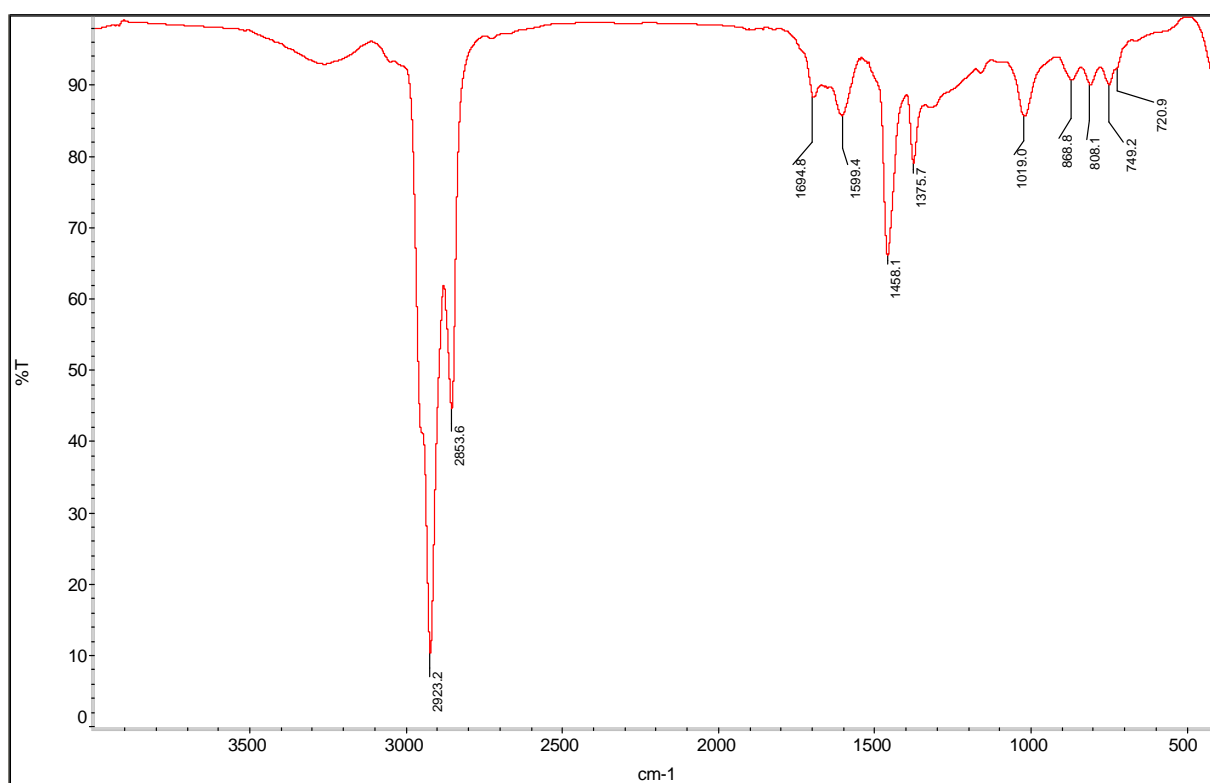


Figura 1. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Furrial.

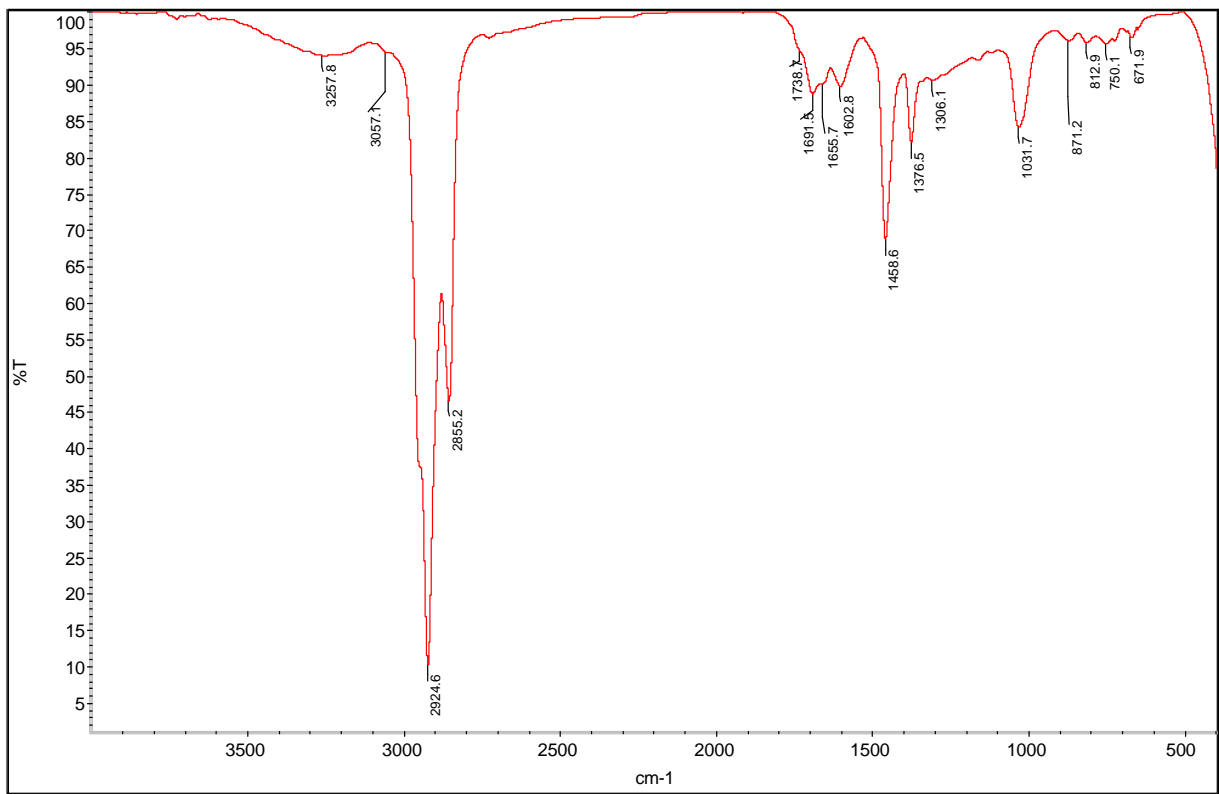


Figura 2. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Furrial.

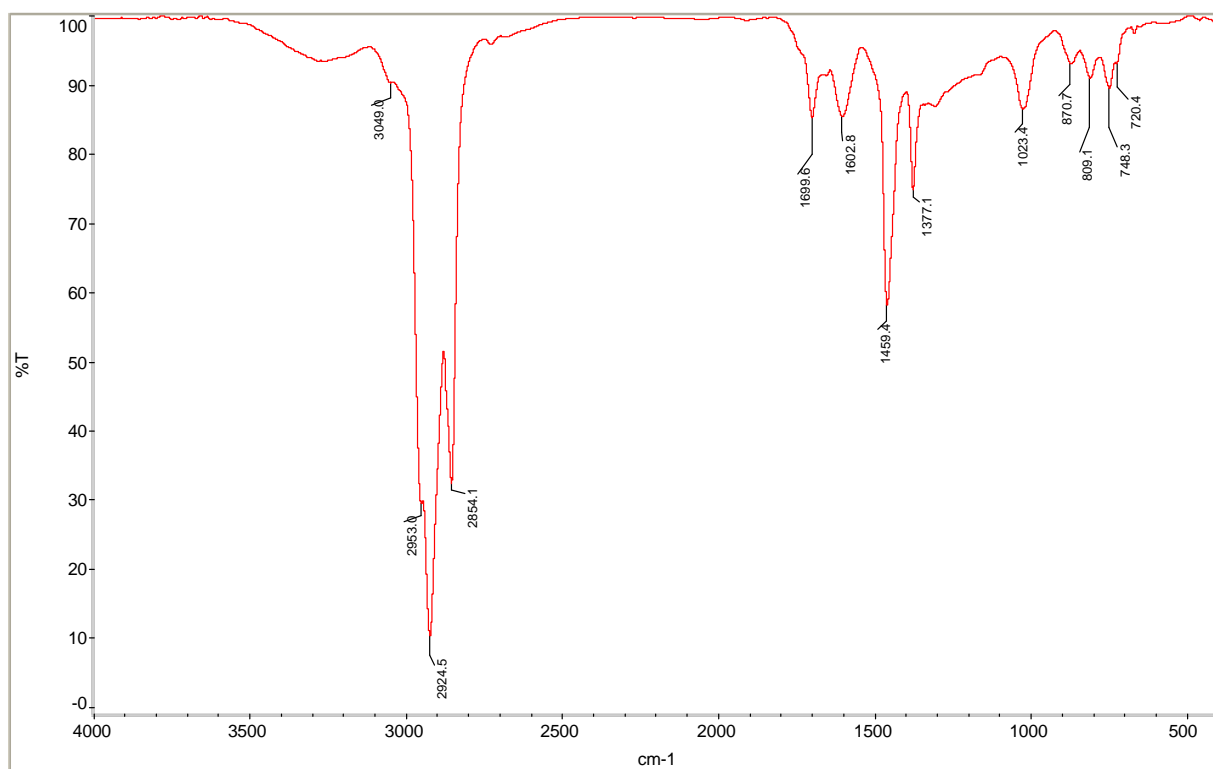


Figura 3. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Ceuta.

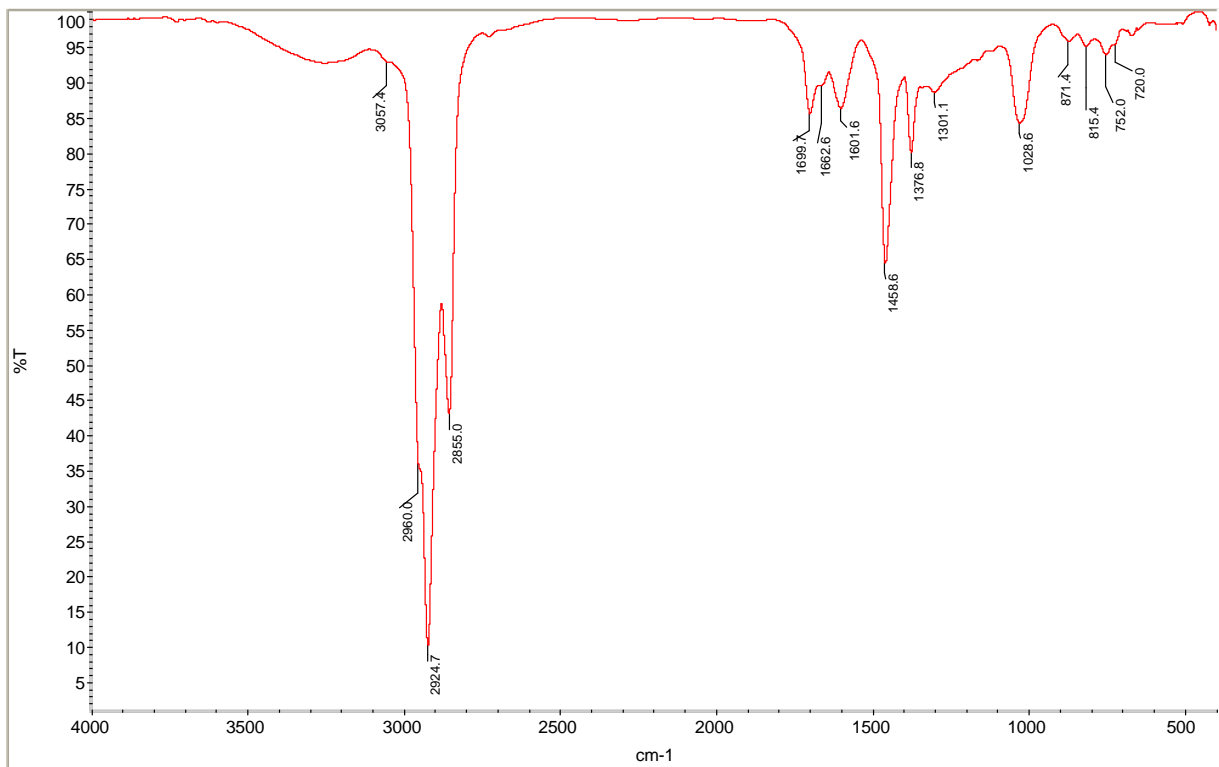


Figura 4. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Ceuta.

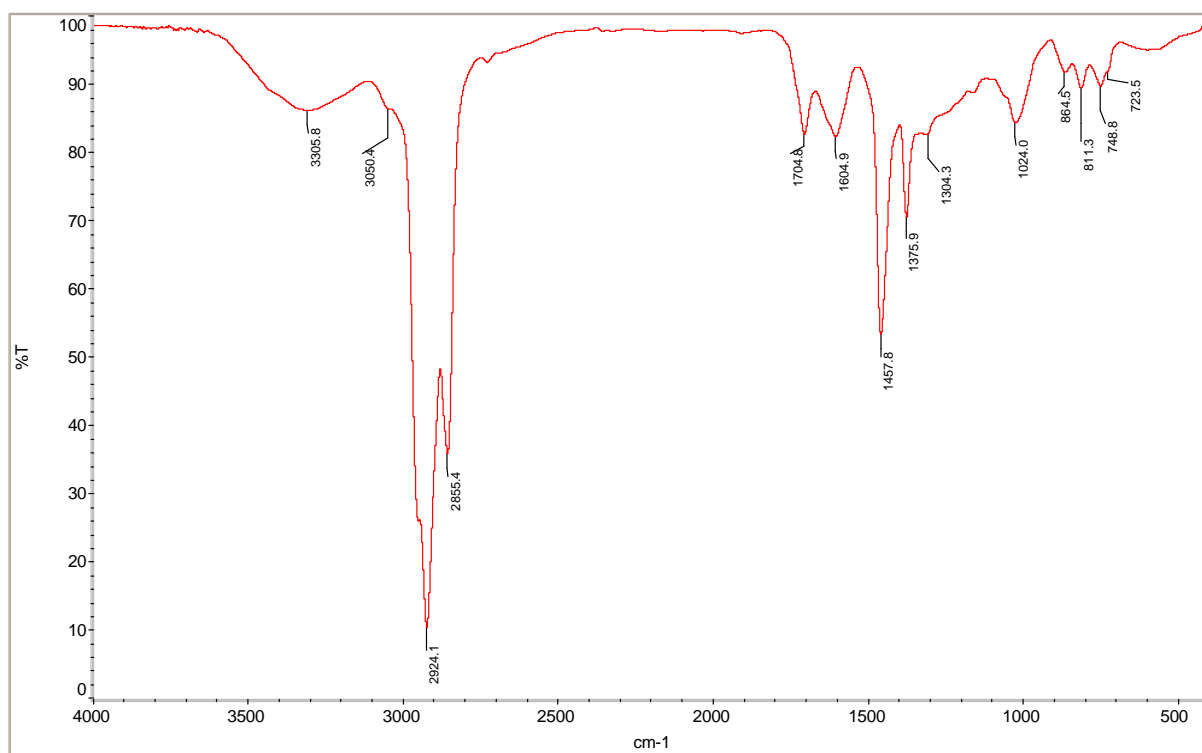


Figura 5. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Cerro Negro.

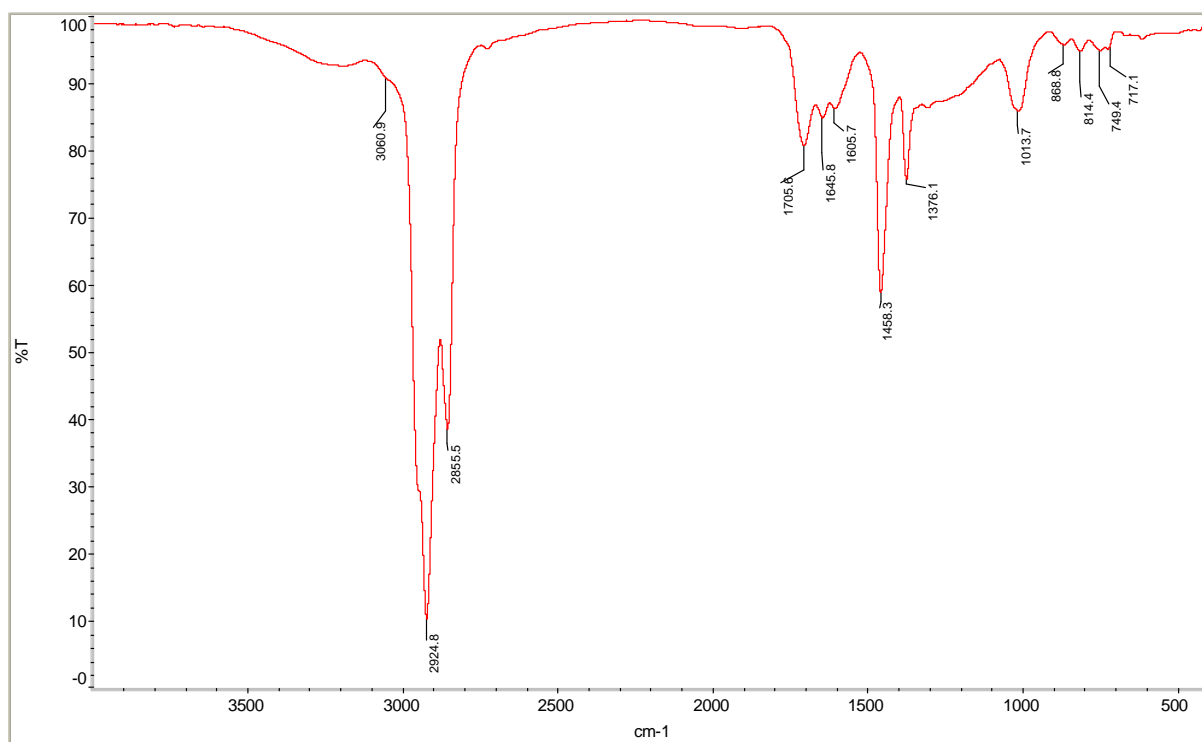


Figura 6. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Cerro Negro.

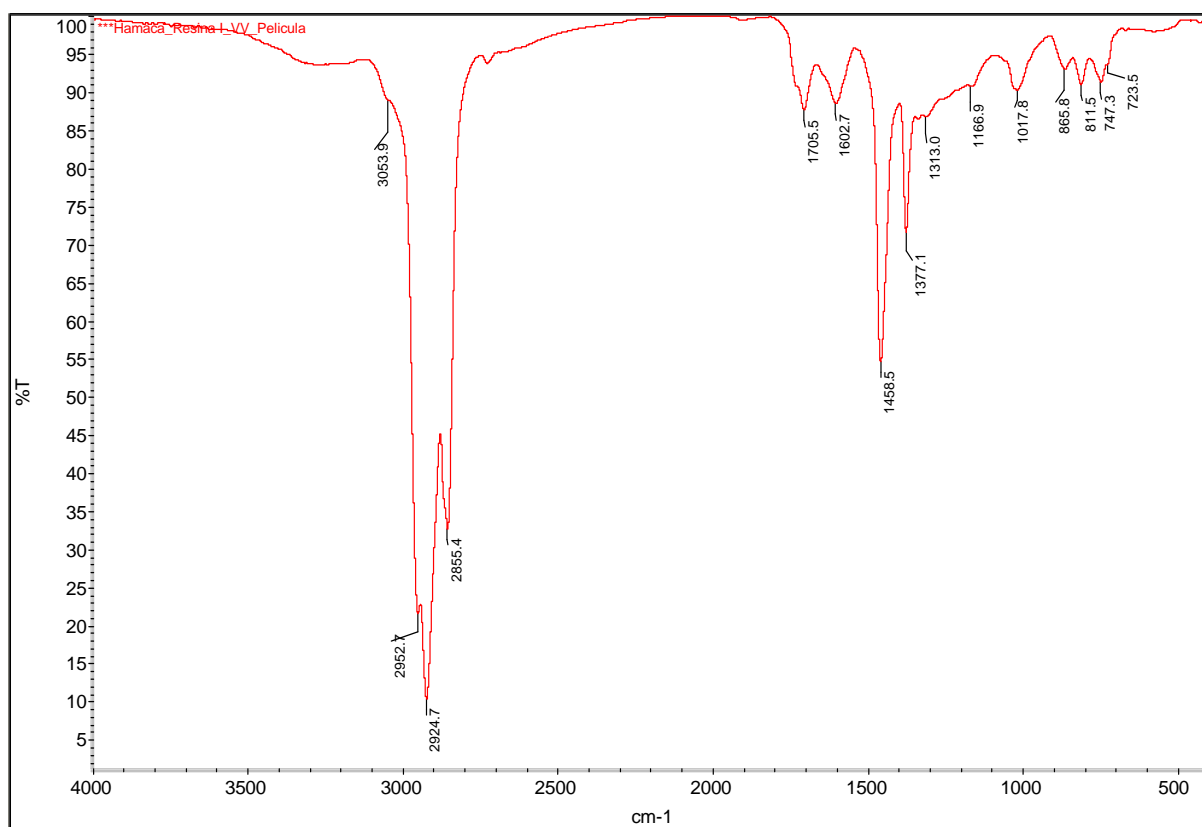


Figura 7. Espectro de IR de la resina tipo I del crudo Hamaca.

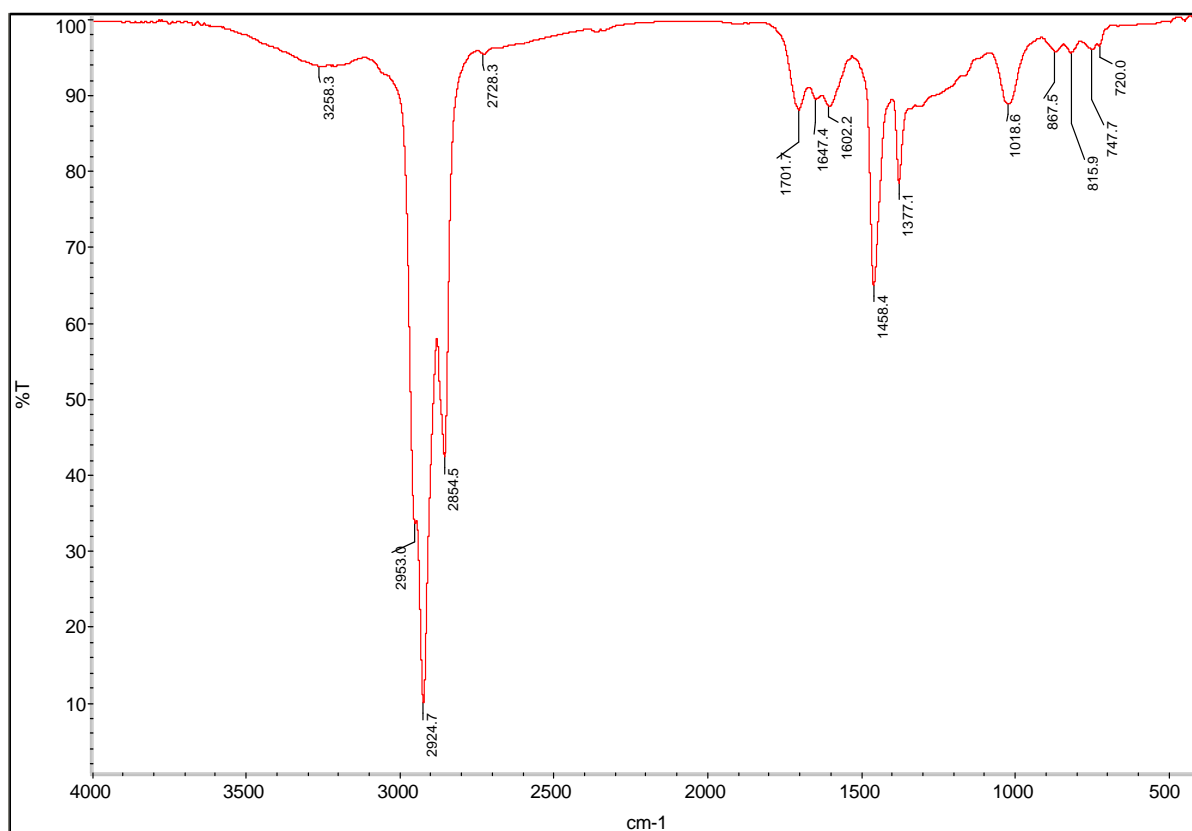


Figura 8. Espectro de IR de la resina tipo II del crudo Hamaca.

10.2. Espectros de RMN de ^1H .

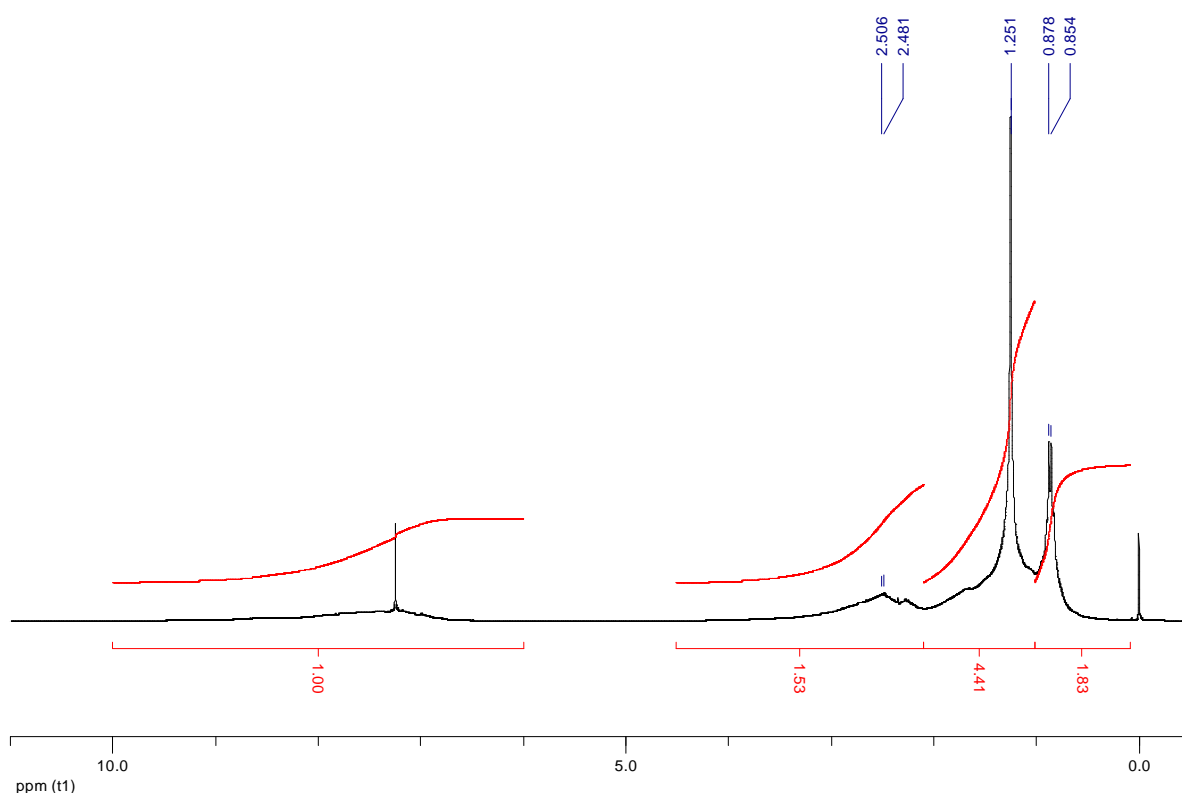


Figura 9. Espectro de RMN ^1H de la resina tipo I del crudo Furril.

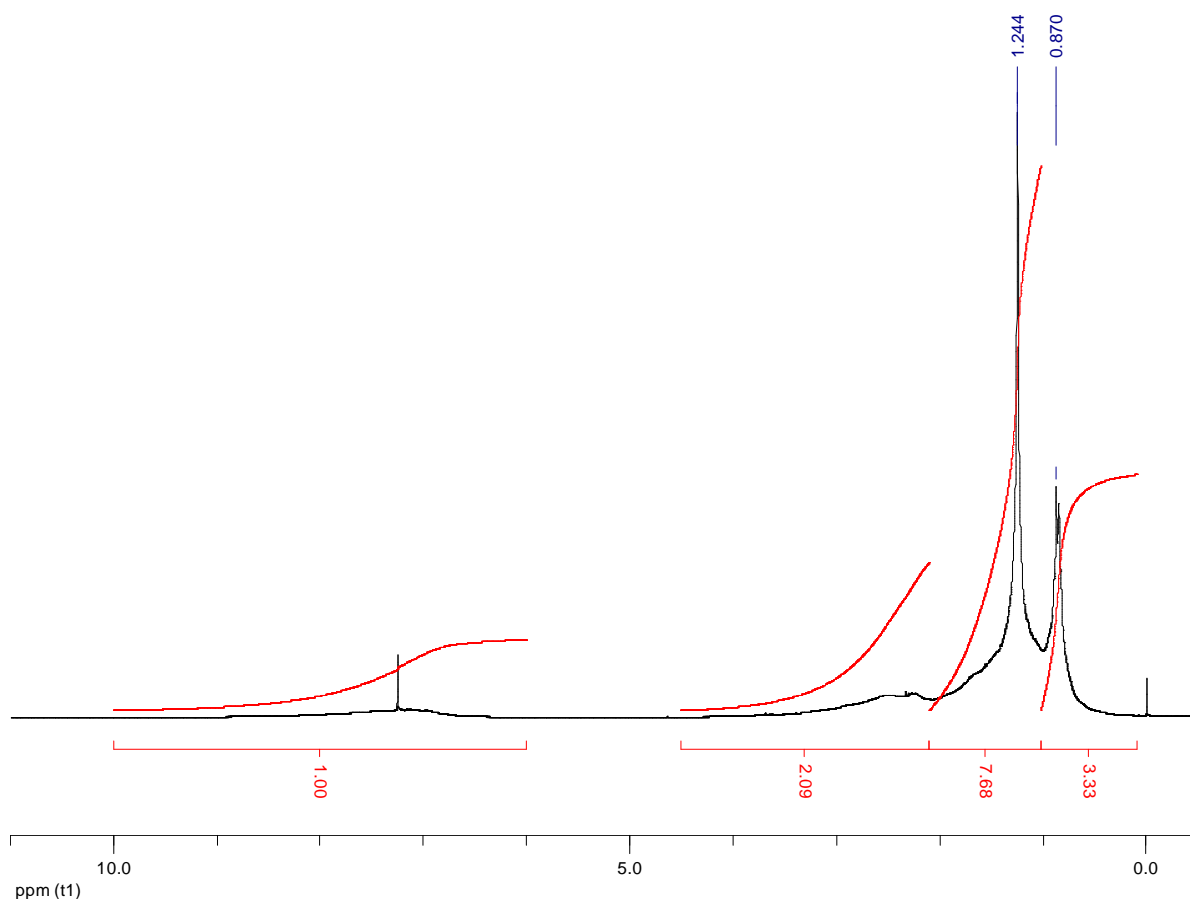


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo II del crudo Furril.

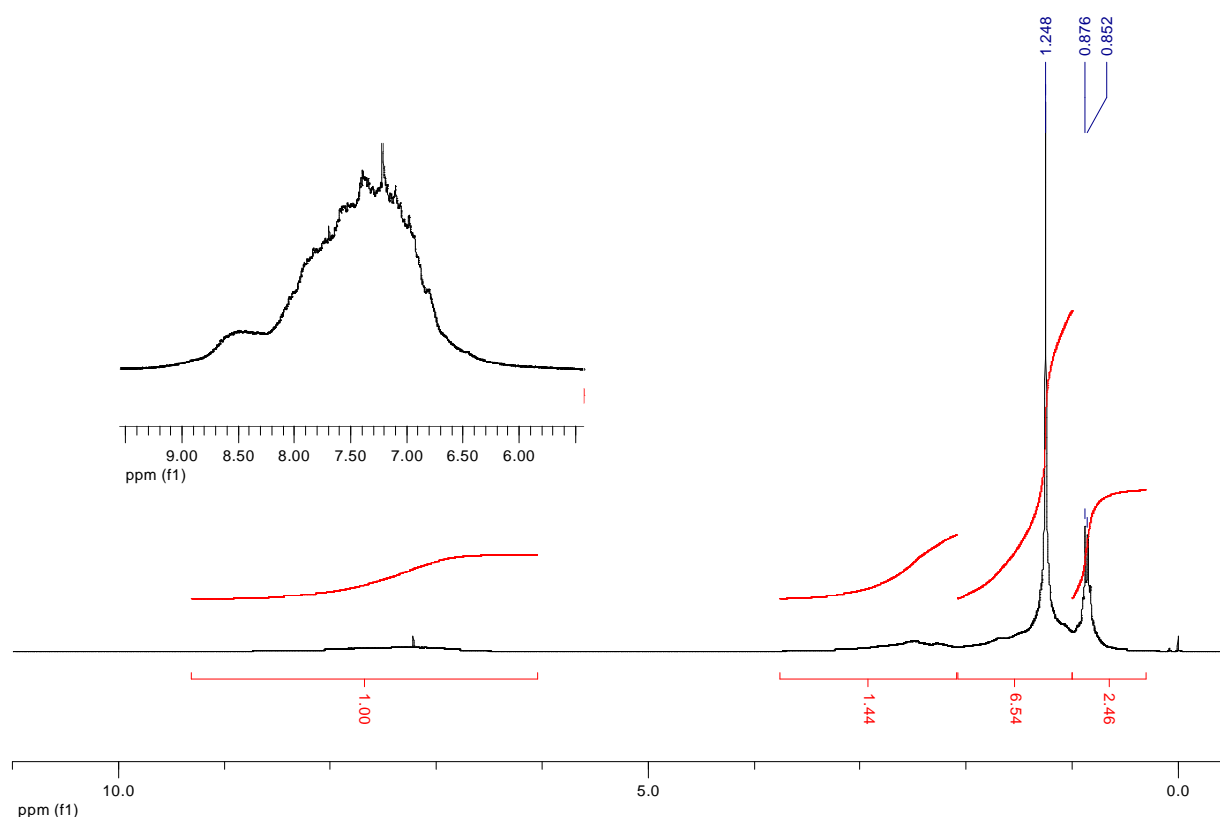


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo I del crudo Ceuta.

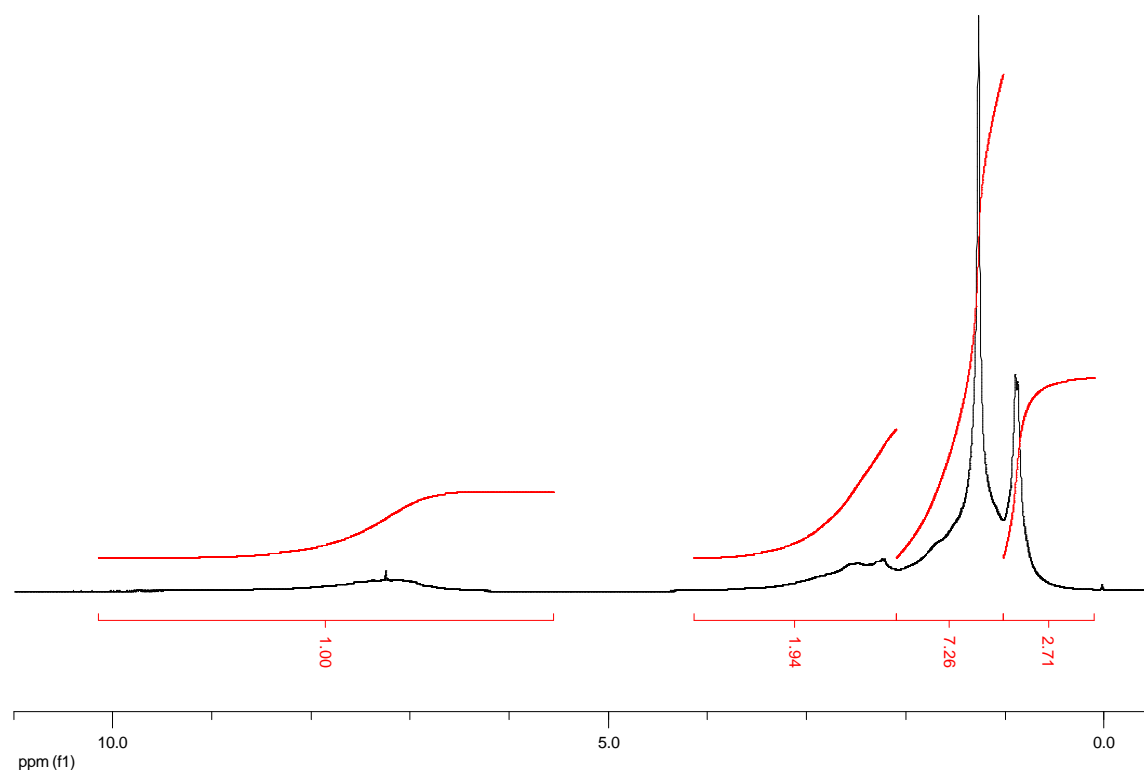


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo II del crudo Ceuta.

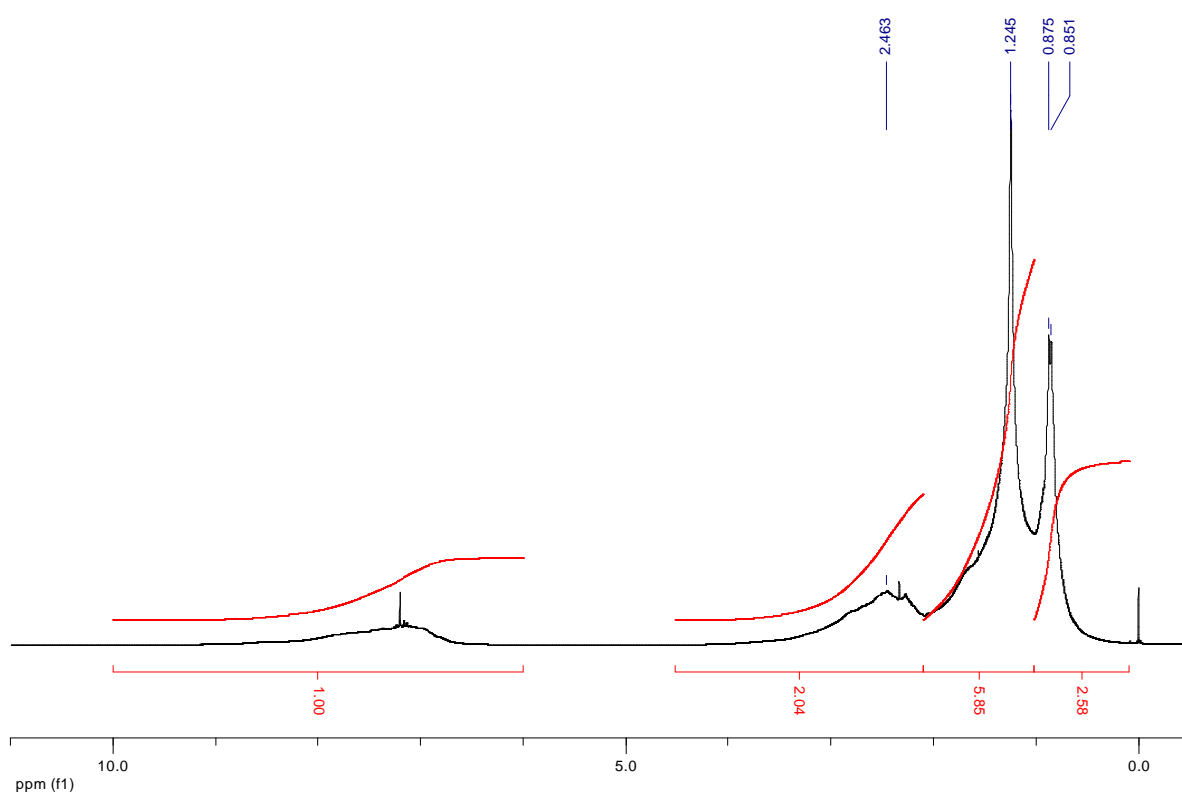


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo I del crudo Cerro Negro.

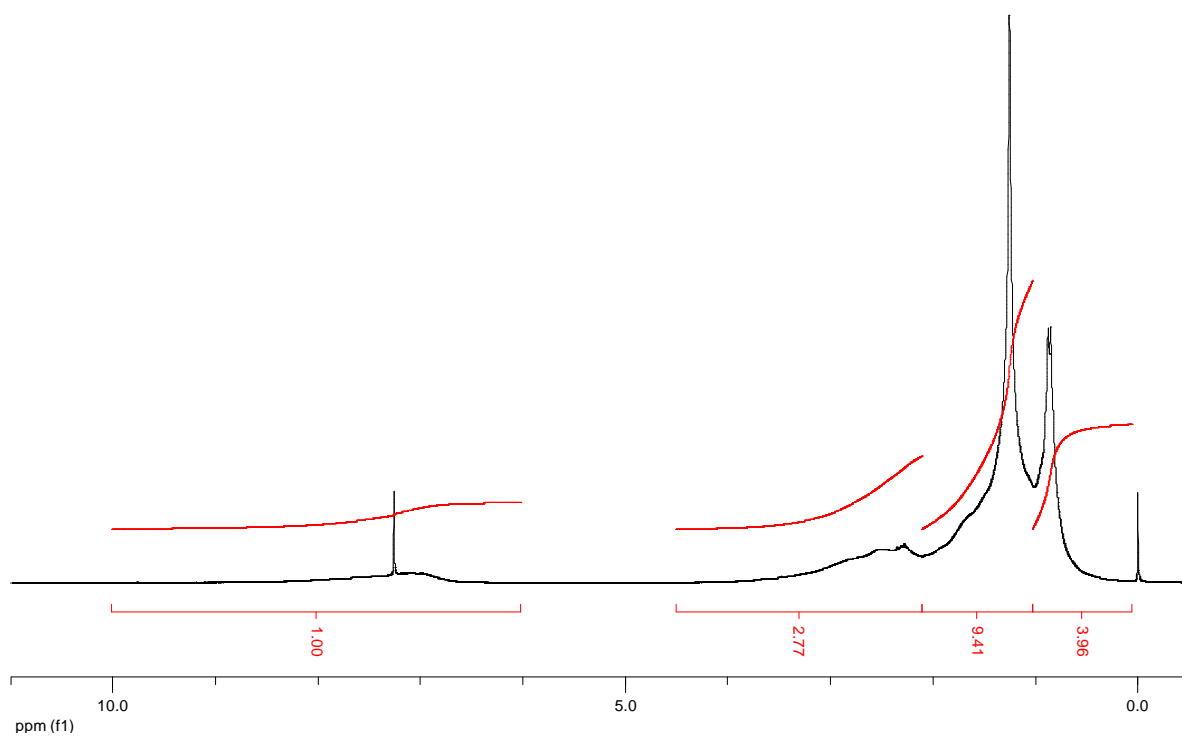


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo II del crudo Cerro Negro.

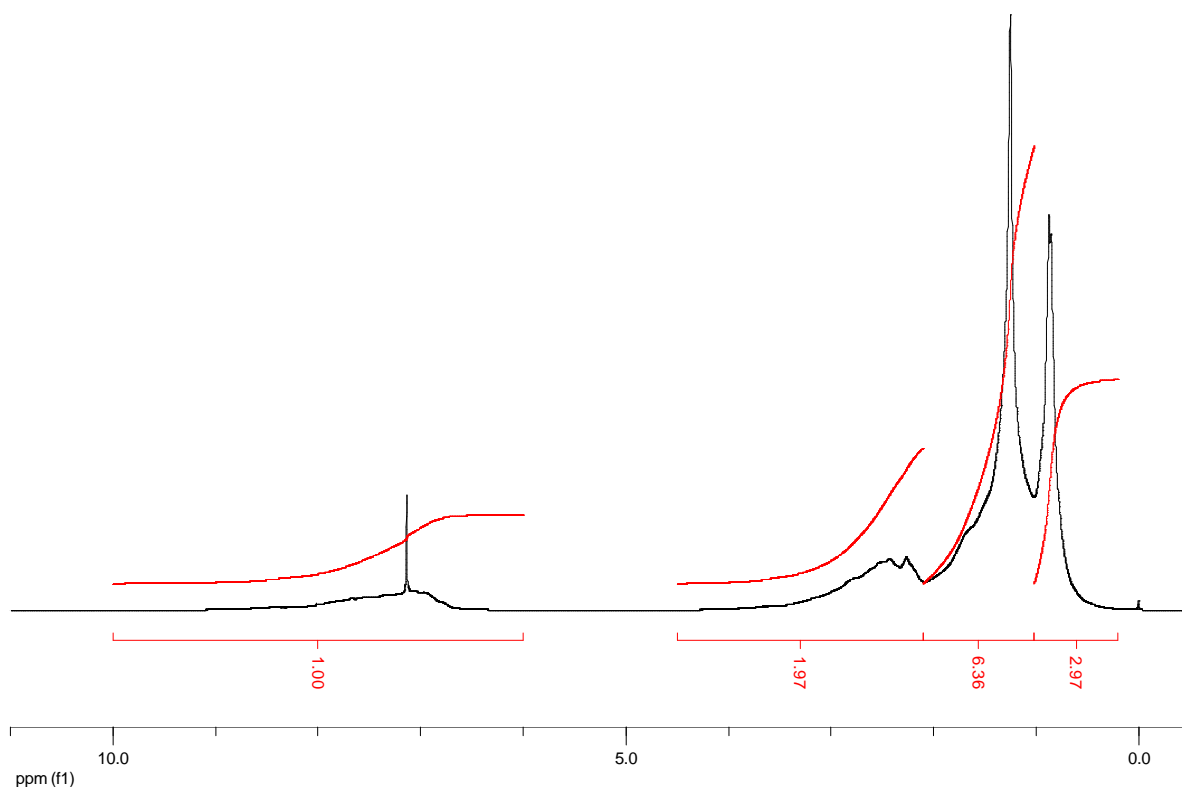


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo I del crudo Hamaca.

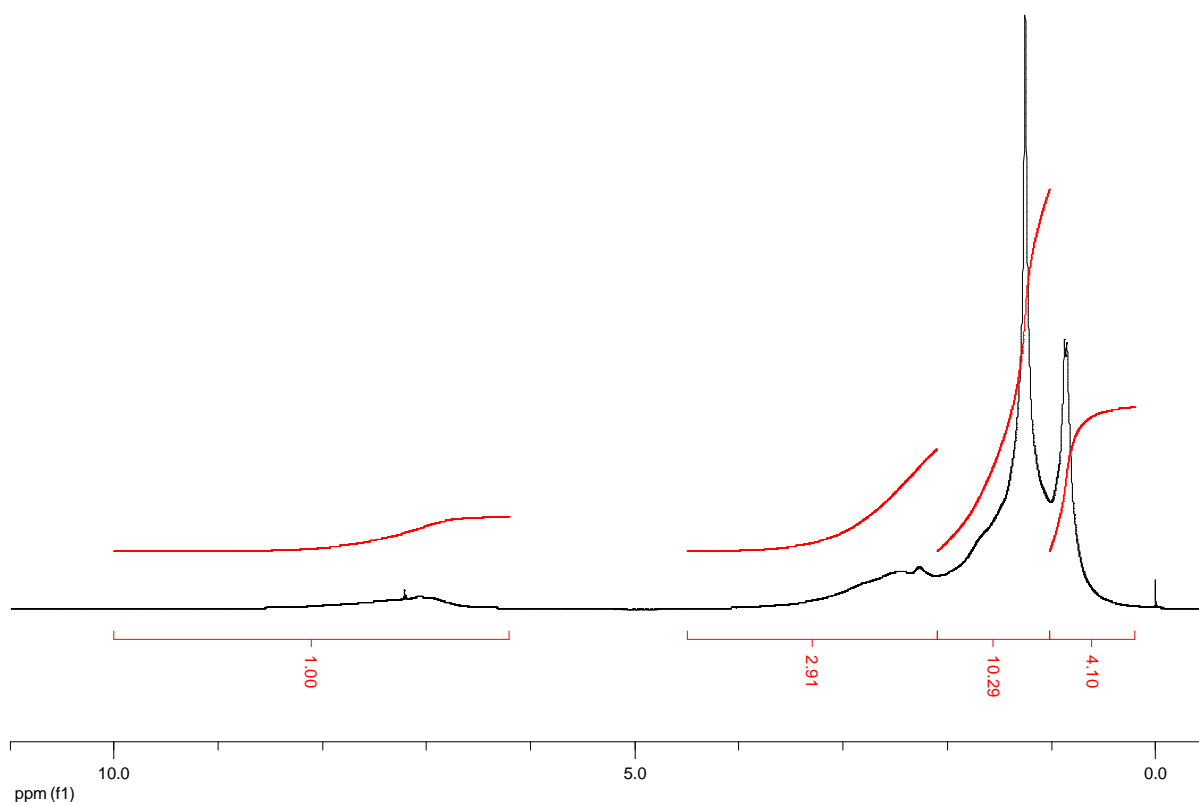


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H de la resina tipo II del crudo Hamaca.

10.3. Espectros de RMN de ^{13}C .

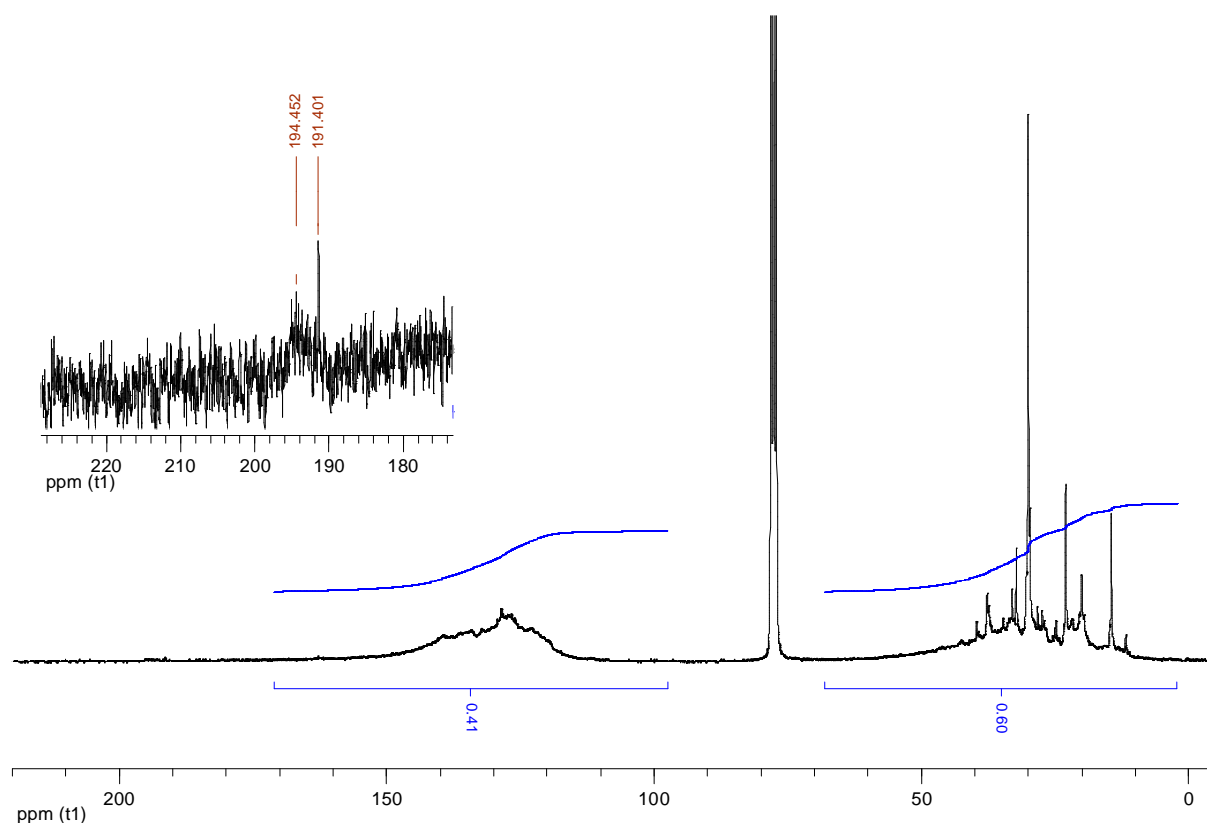


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Furryal.

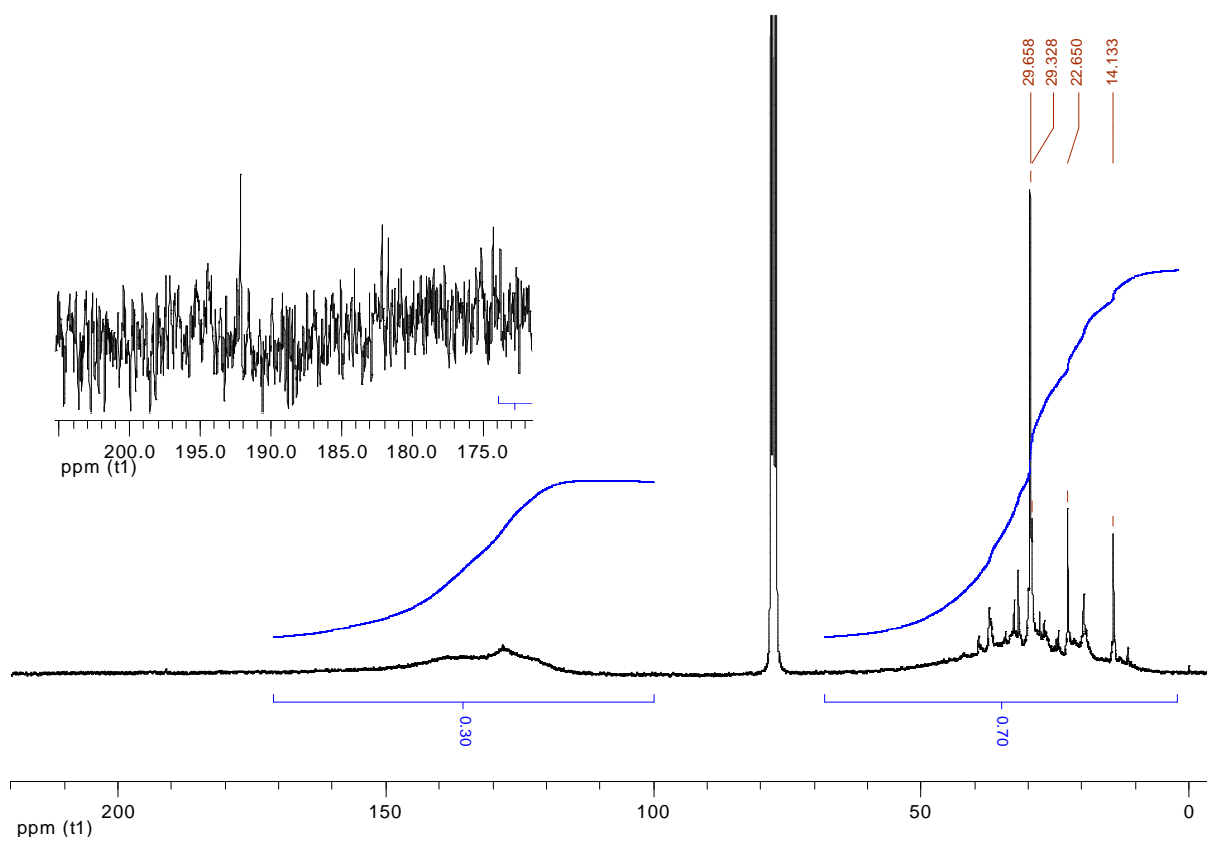


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Furrial.

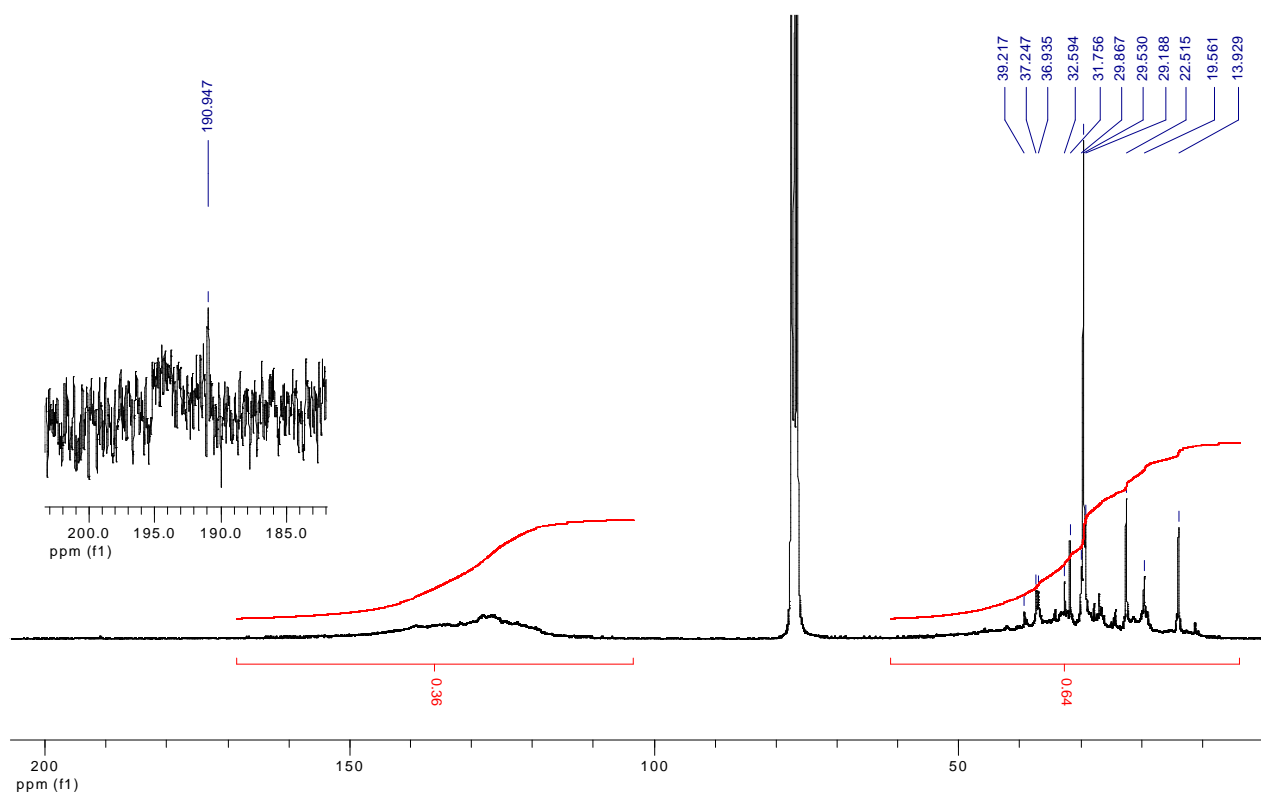


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Ceuta.

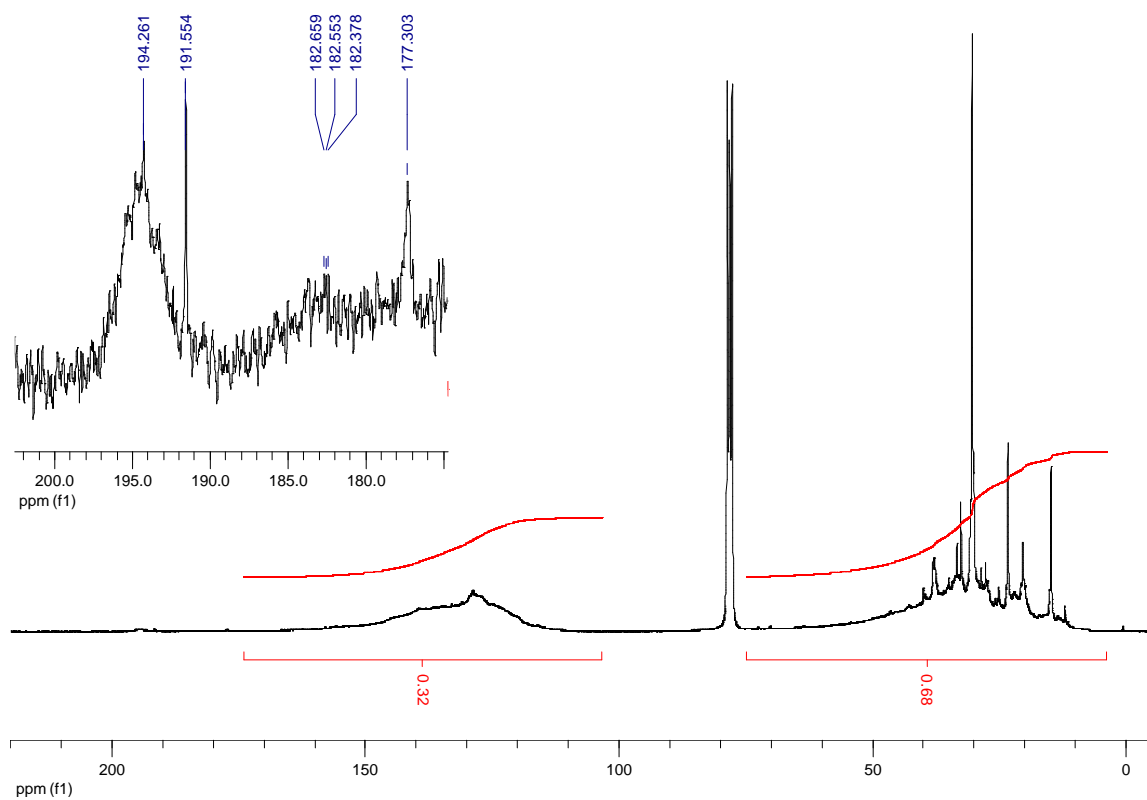


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Ceuta.

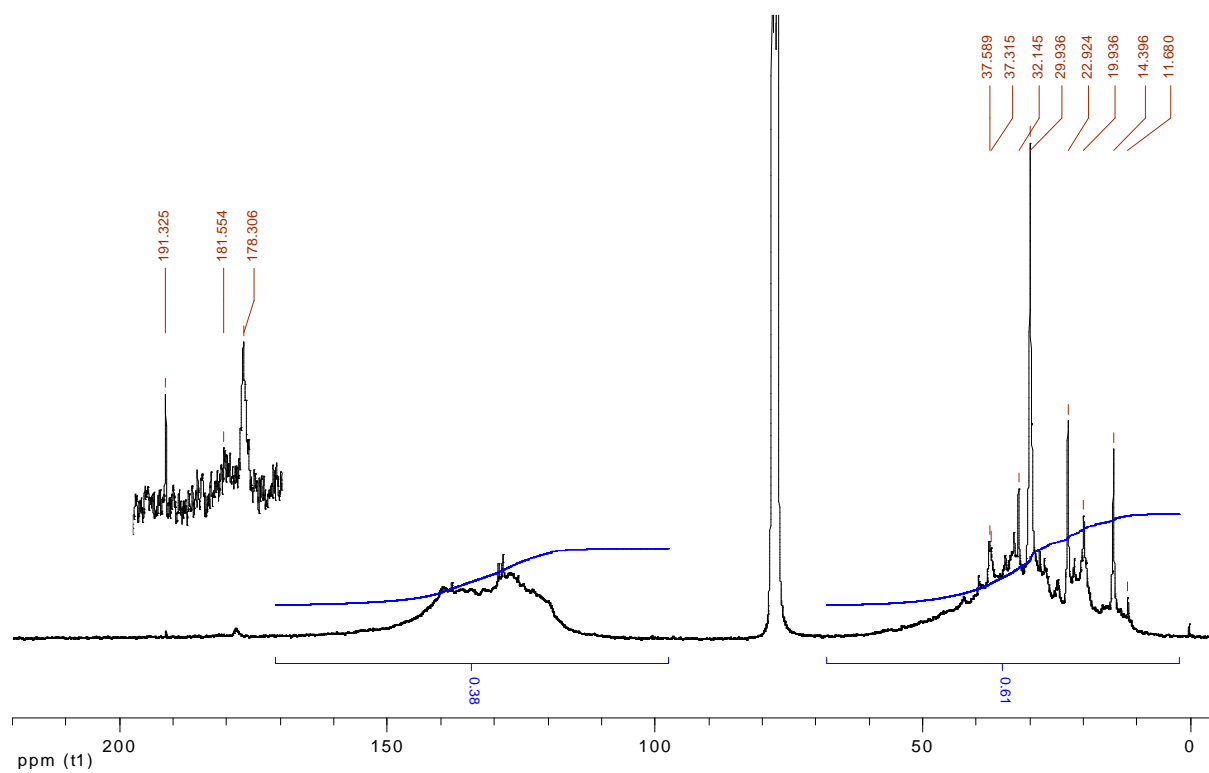


Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Cerro Negro.

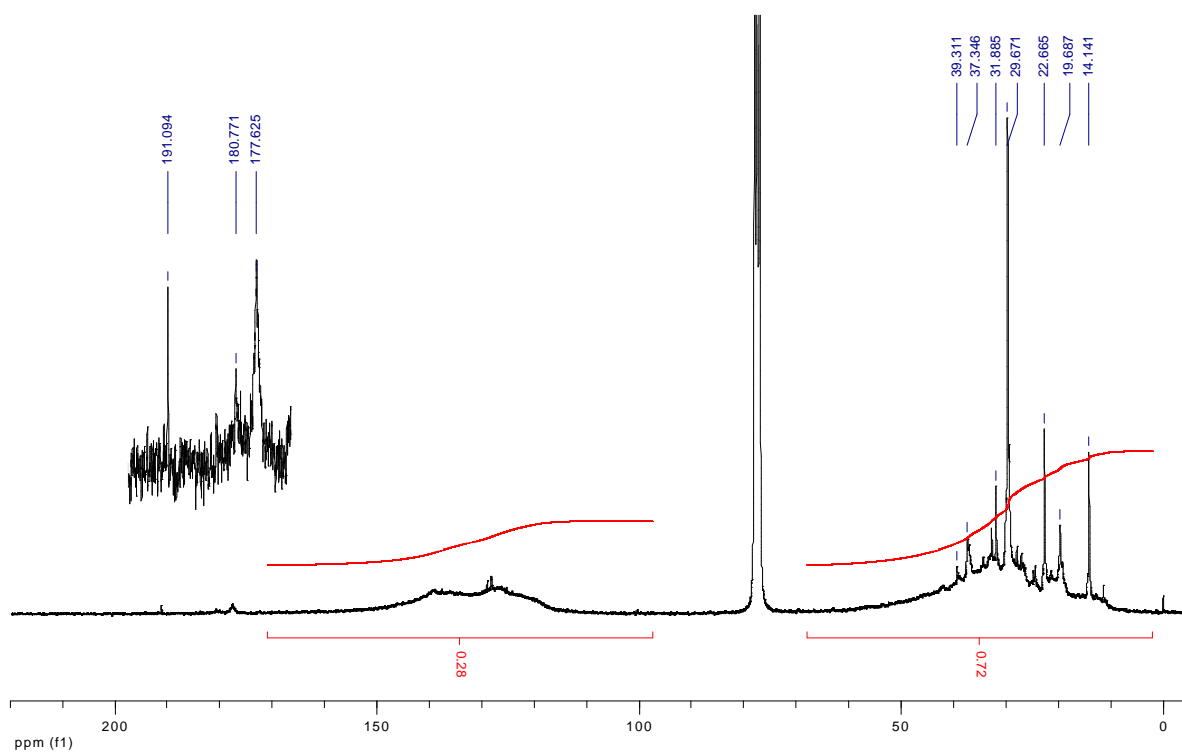


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Cerro Negro.

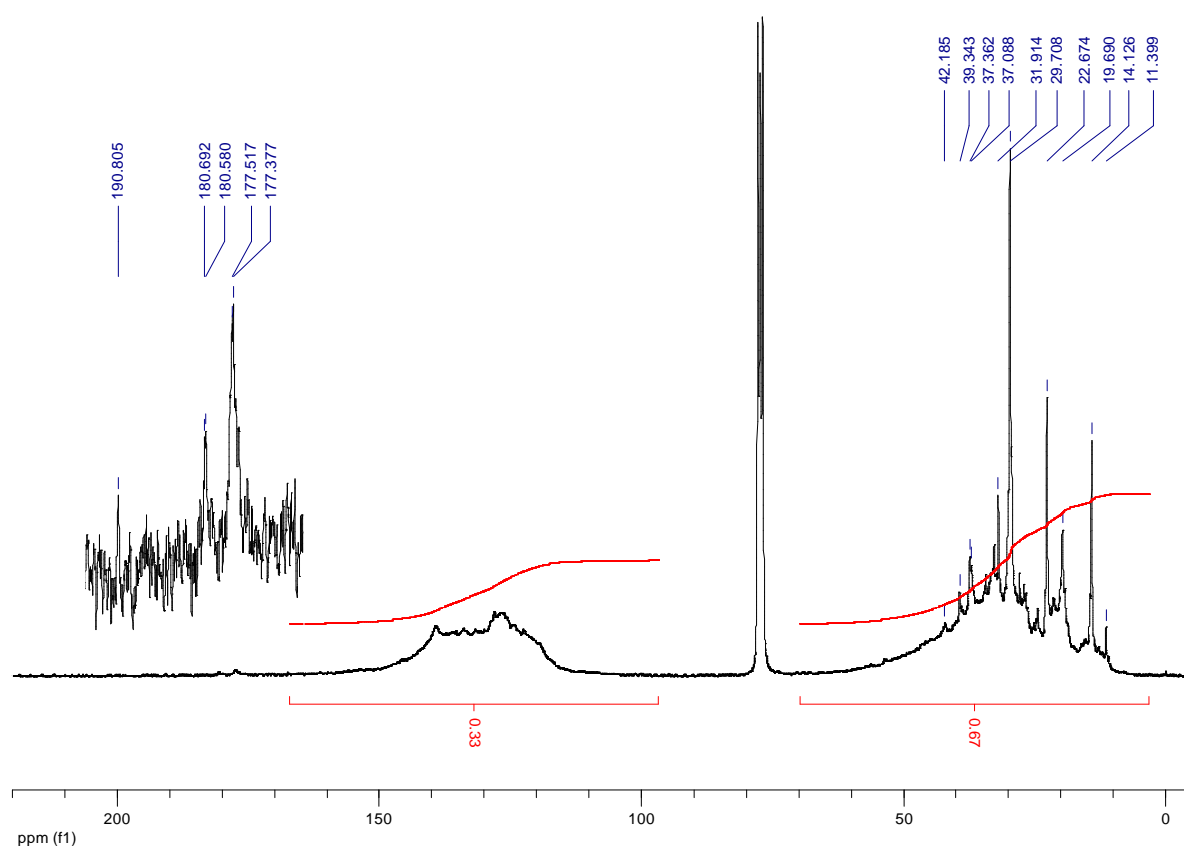


Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo I del crudo Hamaca.

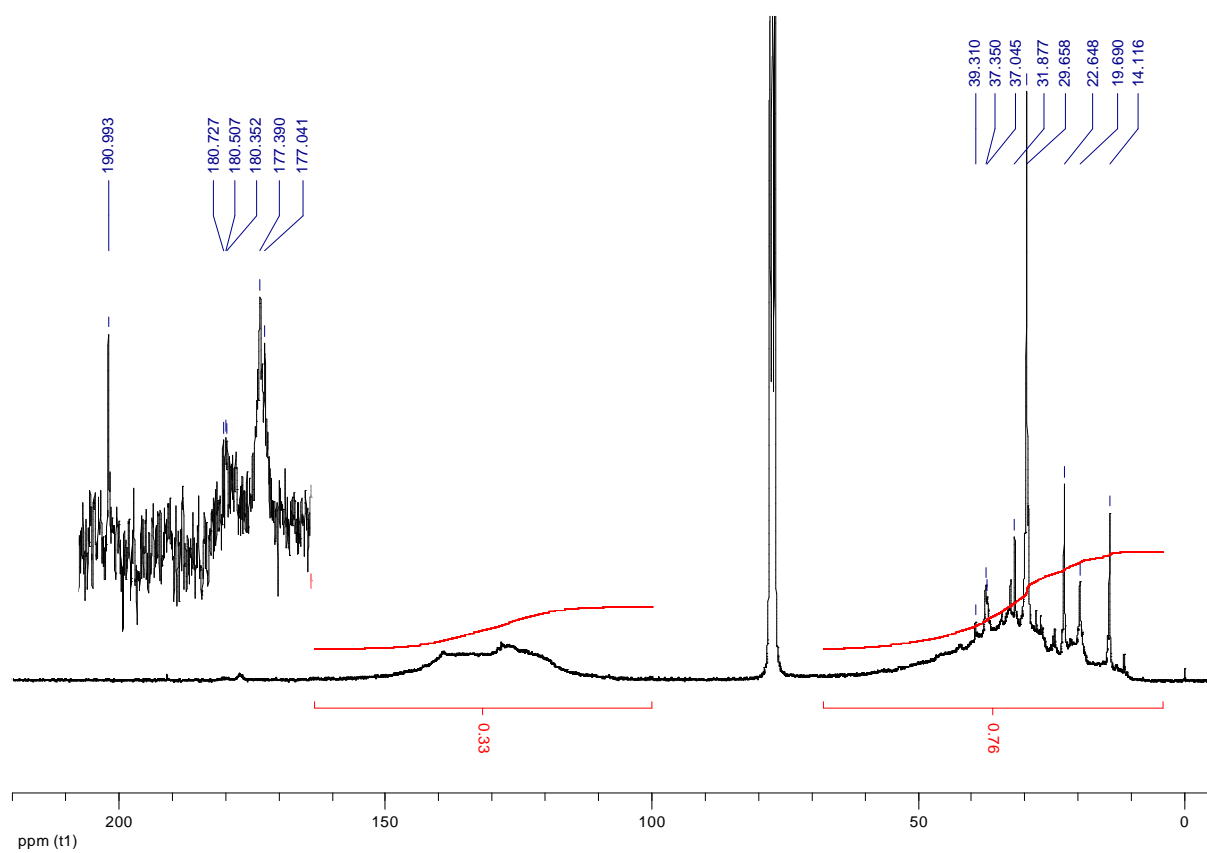


Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C de la resina tipo II del crudo Hamaca.